

CHIM103B – DS2 – L'uranium

L'uranium est un élément lourd, de numéro atomique $Z=92$, appartenant au groupe des actinides de la classification périodique.

1) La configuration électronique de l'atome d'uranium à l'état fondamental est :



Combien possède-t-il d'électrons de valence ? Quel est le nombre d'oxydation maximal de l'uranium ?

L'uranium possède 6 électrons de valence. Le nombre d'oxydation maximal de l'uranium est donc égal à 6.

2) L'hexafluorure d'uranium, UF_6 , est un composé utilisé dans le processus d'enrichissement de l'uranium. Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule AX_nE_m et schéma) pour cette molécule.

12 e⁻, 6 D, 6 liaisons simples U-F, 0 DNL, 6 volumes répartis selon un octaèdre, **AX_6 , molécule octaédrique.**

3) Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR (formule AX_nE_m et schéma) pour l'ion uranyl UO_2^{2+} et la molécule UOF_4 . Préciser les déformations éventuelles par rapport à la géométrie idéale.

UO_2^{2+} : 8 e⁻, 4 D, 2 liaisons doubles U-O, 0 DNL, 2 volumes répartis linéairement, **AX_2 , molécule linéaire.**

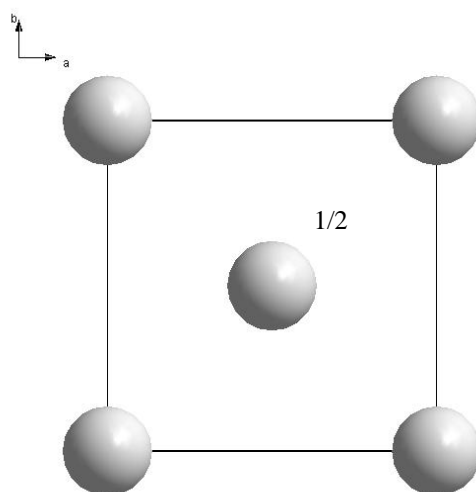
UOF_4 : 12 e⁻, 6 D, 4 liaisons simples U-F, 1 liaison double U-O, 0 DNL, 5 volumes répartis selon une bipyramide à base triangulaire, **AX_5 , molécule en forme de bipyramide à base triangulaire.** La double liaison U-O se trouve dans le plan de la base triangulaire. Il y a donc deux atomes de fluor dans le plan de la base triangulaire ($F_{\text{éq}}$) et deux atomes de fluor perpendiculaires à ce plan (F_{ax}). La double liaison U-O repousse les liaisons U-F. Les angles O-U- F_{ax} sont donc supérieurs à 90° et les angles O-U- $F_{\text{éq}}$ sont donc supérieurs à 120° . Les angles $F_{\text{éq}}$ -U- F_{ax} sont donc inférieurs à 90° et l'angle $F_{\text{éq}}$ -U- $F_{\text{éq}}$ est donc inférieur à 120° .

4) L'uranium possède trois variétés allotropiques entre la température ambiante et sa température de fusion (1132°C). La phase γ , stable pour des températures supérieures à 772°C , adopte une structure cubique centrée. Le paramètre de maille, a , est égal à $3,5335 \text{ \AA}$ à 787°C .

a) Quelles sont les coordonnées réduites des atomes d'uranium ?

0, 0, 0 et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

b) Représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .



c) Quel est le mode de réseau ?

I.

d) Déterminer la distance la plus courte entre deux atomes d'uranium dans cette structure. Combien un atome d'uranium a-t-il de plus proches voisins à cette distance ?

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 3,060 \text{ \AA}. \text{ Un atome d'uranium a 8 plus proches voisins à cette distance.}$$

e) En déduire la valeur de R , le rayon atomique de l'uranium (on supposera que les atomes sont des sphères indéformables).

$$2R = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 1,530 \text{ \AA}$$

f) Calculer la masse volumique et la compacité de la phase γ de l'uranium.

La masse volumique est donnée par $\rho = \frac{Z.M}{N.v}$ avec :

$Z=2$, le nombre de motifs formulaires (U) par maille,
 $M=238,03 \text{ g.mol}^{-1}$, la masse molaire de ce motif formulaire,
 $N=6,02252.10^{23} \text{ mole}^{-1}$, le nombre d'Avogadro,
 et v , le volume de la maille: $v = a^3$.

On obtient : $\rho = 17,92 \text{ g.cm}^{-3}$.

La compacité est le rapport du volume occupé au volume disponible : $\tau = \frac{Z \frac{4\pi r_U^3}{3}}{v}$ avec Z le nombre d'atomes

d'uranium par maille, r_U le rayon d'un atome d'uranium et v le volume de la maille. Donc, $\tau = \frac{2 \frac{4\pi r_U^3}{3}}{a^3} = 0,68$.

5) L'uranium forme avec le carbone des carbures d'uranium. Parmi ceux-ci figure le monocarbure d'uranium de formule UC. La maille est cubique et les positions atomiques sont les suivantes :

C : 0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 1/2 ; 0, 1/2, 1/2 ;

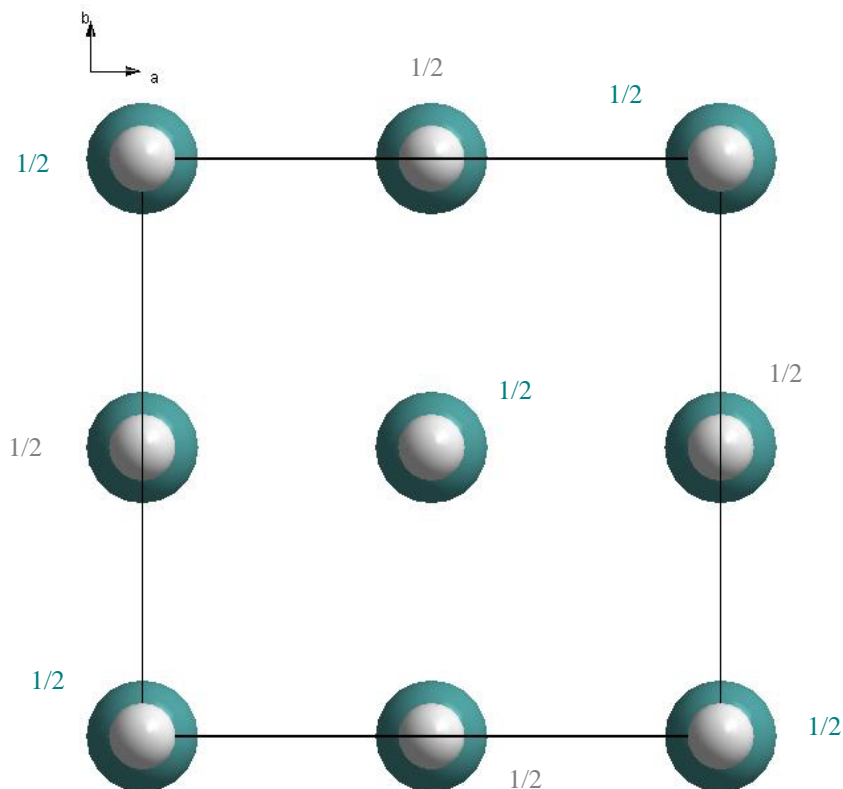
U : 1/2, 1/2, 1/2 ; 0, 0, 1/2 ; 0, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 0.

a) Quel est le mode de réseau ?

F.

b) Représenter la projection orthogonale de cette structure dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

Légende : C, U.



c) Quel est le type structural adopté par ce composé ?

NaCl.

Les ions carbure forment un réseau cubique toutes faces centrées.

d) Quelle est la nature des sites cristallographiques occupés par les ions uranium? Le sont-ils tous ?

La nature des sites cristallographiques occupés par les ions uranium est octaédrique. Ils sont tous occupés.

e) Quelle est la nature des sites cristallographiques vacants? Combien y en a t'il par maille ? Préciser leurs coordonnées.

La nature des sites cristallographiques vacants est tétraédrique. Il y a 8 sites tétraédriques par maille. Leurs coordonnées sont les suivantes : $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ + mode de réseau F et $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ + mode de réseau F.

Le paramètre de maille, a , du monocarbure d'uranium est égal à 4,961 Å.

f) Calculer la distance la plus courte entre ions de même nature et entre ions de natures différentes.

Distance la plus courte entre ions de même nature : $d_1 = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 3,51 \text{ \AA}$.

Distance la plus courte entre ions de natures différentes : $d_2 = \frac{a}{2} = 2,48 \text{ \AA}$.

g) En supposant que cette structure est ionique et constituée d'ions U^{4+} et C^{4-} , déterminer le rayon ionique de l'ion C^{4-} connaissant le rayon de l'ion U^{4+} (0,89 Å).

$$d_2 = r_{U^{4+}} + r_{C^{4-}}$$

$$r_{C^{4-}} = d_2 - r_{U^{4+}} = 1,59 \text{ \AA}$$

h) Calculer la masse volumique de ce composé.

La masse volumique est donnée par $\rho = \frac{Z \cdot M}{N \cdot v}$ avec :

$Z=4$, le nombre de motifs formulaires (UC) par maille,

$M=250,041 \text{ g.mol}^{-1}$, la masse molaire de ce motif formulaire,

$N=6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$, le nombre d'Avogadro,

et v , le volume de la maille: $v = a^3$.

On obtient : $\rho = 13,60 \text{ g.cm}^{-3}$.

Données :

Masses molaires (g.mol^{-1}) : $U : 238,03 ; C : 12,011$

Nombre d'Avogadro : $N=6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Annexe : tableau périodique

Hydrogène 1 H																Hélium 2 He	
Lithium 3 Li	Béryllium 4 Be											Bore 5 B	Carbone 6 C	Azote 7 N	Oxygène 8 O	Fluor 9 F	Néon 10 Ne
Sodium 11 Na	Magnésium 12 Mg											Aluminium 13 Al	Silicium 14 Si	Phosphore 15 P	Soufre 16 S	Chlore 17 Cl	Argon 18 Ar
Potassium 19 K	Calcium 20 Ca	Scandium 21 Sc	Titane 22 Ti	Vanadium 23 V	Chrome 24 Cr	Manganèse 25 Mn	Fer 26 Fe	Cobalt 27 Co	Nickel 28 Ni	Cuivre 29 Cu	Zinc 30 Zn	Gallium 31 Ga	Germanium 32 Ge	Arsenic 33 As	Sélénium 34 Se	Brome 35 Br	Krypton 36 Kr
Rubidium 37 Rb	Strontium 38 Sr	Yttrium 39 Y	Zirconium 40 Zr	Niobium 41 Nb	Molybdène 42 Mo	Technétium 43 Tc	Ruthénium 44 Ru	Rhodium 45 Rh	Palladium 46 Pd	Argent 47 Ag	Cadmium 48 Cd	Indium 49 In	Etain 50 Sn	Antimoine 51 Sb	Tellure 52 Te	Iode 53 I	Xénon 54 Xe
Césium 55 Cs	Baryum 56 Ba	Lutétium 71 Lu	Hafnium 72 Hf	Tantale 73 Ta	Tungstène 74 W	Rhénium 75 Re	Osmium 76 Os	Iridium 77 Ir	Platine 78 Pt	Or 79 Au	Mercure 80 Hg	Thallium 81 Tl	Plomb 82 Pb	Bismuth 83 Bi	Polonium 84 Po	Astate 85 At	Radon 86 Rn
Francium 87 Fr	Radium 88 Ra	Lawrencium 103 Lr	Rutherfordium 104 Rf	Dubnium 105 Db	Seaborgium 106 Sg	Bohrium 107 Bh	Hassium 108 Hs	Meinerium 109 Mt	Ununnilium 110 Uun	Ununium 111 Uuu	Ununbium 112 Uub						

Lanthane 57 La	Cérium 58 Ce	Praséodyme 59 Pr	Néodyme 60 Nd	Prométhium 61 Pm	Samarium 62 Sm	Europium 63 Eu	Gadolinium 64 Gd	Terbium 65 Tb	Dysprosium 66 Dy	Holmium 67 Ho	Erbium 68 Er	Thulium 69 Tm	Ytterbium 70 Yb
Actinium 89 Ac	Thorium 90 Th	Protactinium 91 Tc	Uranium 92 U	Neptunium 93 Np	Plutonium 94 Pu	Américium 95 A	Curium 96 Cm	Berkélium 97 Bk	Californium 98 Cf	Einsteinium 99 Es	Fermium 100 Fm	Mendélévium 101 Md	Nobélium 102 No