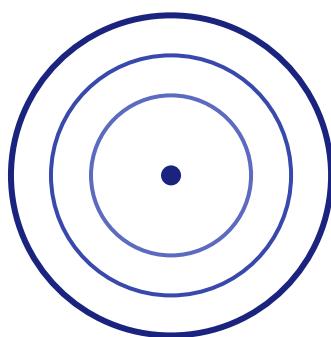


POLYCOPIÉ DE CHIMIE

GÉNÉRALE

Semaine 7 - Tendances Périodiques et Propriétés des Éléments



Dr. Arne Seitz

BioImaging & Optics Platform (BIOP)

École Polytechnique Fédérale de Lausanne

31 octobre 2025

Table des Matières

1. Thermodynamique et Énergie Libre de Gibbs
2. Tableau Périodique et Configuration Électronique
3. Tendances Périodiques des Propriétés Atomiques
4. Tendances Spécifiques au Bloc-d
5. Hydrures (Composés avec l'Hydrogène)
6. Oxydes (Composés avec l'Oxygène)
7. Propriétés Électriques des Solides
8. Théorie des Orbitales Moléculaires et Conduction
9. Semi-conducteurs
10. Supraconductivité
11. Formulaire Récapitulatif

1. THERMODYNAMIQUE ET ÉNERGIE LIBRE DE GIBBS

1.1 Entropie (S)

Définition : L'entropie est une mesure du désordre d'un système.

Notation et unités :

- S = Entropie ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
- Plus le désordre est grand, plus l'entropie est élevée
- Il faut toujours considérer l'entropie du système ET de l'environnement

1.2 Énergie Libre de Gibbs

Formule fondamentale :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Signification des symboles :

Symbol	Signification	Unités
ΔG	Variation d'énergie libre de Gibbs	J/mol ou kJ/mol
ΔH	Variation d'enthalpie	J/mol ou kJ/mol
T	Température absolue	K (Kelvin)
ΔS	Variation d'entropie	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Analyse dimensionnelle :

$$[\Delta G] = [\Delta H] - [T][\Delta S]$$

$$\text{J/mol} = \text{J/mol} - (K)(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$

$$\text{J/mol} = \text{J/mol} - \text{J/mol} \checkmark$$

Critère de spontanéité :

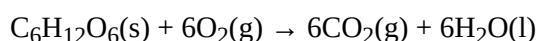
- $\Delta G < 0 \rightarrow$ réaction spontanée
- $\Delta G > 0 \rightarrow$ réaction non spontanée
- $\Delta G = 0 \rightarrow$ système à l'équilibre

1.3 Les Quatre Cas selon les Signes de ΔH et ΔS

ΔH	ΔS	Spontanéité	Condition
< 0	< 0	Spontané à basse T	À basse T, $-T\Delta S$ est petit
> 0	> 0	Spontané à haute T	À haute T, $-T\Delta S$ compense ΔH
> 0	< 0	Jamais spontané	Les deux termes sont positifs
< 0	> 0	Toujours spontané	Les deux termes sont négatifs

1.4 Application Biologique : Oxydation du Glucose

Réaction :



Données énergétiques :

- $\Delta G = -2879 \text{ kJ/mol}$ de glucose (180 g)
- Formation d'une liaison peptidique nécessite **17 kJ**
- Nombre de liaisons peptidiques formées = $2879/17 \approx 169 \text{ liaisons}$

Conclusion : Une protéine typique ayant plusieurs centaines de liaisons peptidiques, plusieurs molécules de glucose doivent être "sacrifiées" pour construire une seule protéine.

1.5 Le Rôle de l'ATP dans les Organismes Vivants

Hydrolyse de l'ATP :



Bilan énergétique :

- Restaurer ADP en ATP nécessite **+30 kJ**
- Combustion du glucose libère **2500 kJ/mol**
- Peut "recharger" environ **80 moles d'ADP** par mole de glucose

Concept fondamental : Les réactions non spontanées (construction de protéines, ADN) sont couplées à des réactions spontanées (hydrolyse de l'ATP) pour être conduites vers l'avant. C'est le principe du "poids et poulie" en biologie.

2. TABLEAU PÉRIODIQUE ET CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE

2.1 Les Blocs du Tableau Périodique

Bloc	Groupes	Orbitales	Caractéristiques
s-block	1-2	s	Métaux très réactifs (alcalins, alcalino-terreux)
p-block	13-18	p	Non-métaux, métalloïdes, gaz nobles
d-block	3-12	d	Métaux de transition (groupes 3-11)
f-block	-	f	Lanthanides (période 6), Actinides (période 7)

Éléments du groupe principal : Les blocs s et p sont appelés "main group elements" car ils présentent les tendances périodiques les plus régulières.

2.2 Principe de Construction (Aufbau)

Ordre de remplissage des orbitales :

1s → 2s → 2p → 3s → 3p → 4s → 3d → 4p → 5s → 4d → 5p → 6s → 4f → 5d → 6p → 7s → 5f → 6d → 7p

Règles importantes :

- **Principe de Pauli :** Maximum 2 électrons par orbitale (spins opposés)
- **Règle de Hund :** Les électrons occupent séparément les orbitales d'une même sous-couche avant de s'apparier
- **Principe d'Aufbau :** Remplissage par ordre d'énergie croissante

3. TENDANCES PÉRIODIQUES DES PROPRIÉTÉS ATOMIQUES

3.1 Charge Nucléaire Effective (Z_{eff})

Définition : La charge nucléaire effective est la charge nucléaire réelle ressentie par les électrons de valence après écrantage (shielding) par les électrons de cœur.

Tendances de Z_{eff} :

- ↑ **Augmente de gauche à droite** dans une période (plus de protons, écrantage similaire)
- ↓ **Diminue de haut en bas** dans un groupe (plus de couches, plus d'écrantage)

3.2 Rayon Atomique (r)

Unités :

- Picamètres (pm) : $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
- Angströms (Å) : $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$

Tendances du rayon atomique :

- **Diminue de gauche à droite** dans une période
→ Z_{eff} augmente → électrons attirés plus fortement
- **Augmente de haut en bas** dans un groupe
→ Nouvelles couches électroniques ajoutées

3.3 Rayon Ionique

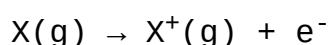
Type d'ion	Taille relative	Raison
Cations (X^+)	Plus petits que l'atome neutre	Perte d'électrons → moins de répulsion électron-électron
Anions (X^-)	Plus grands que l'atome neutre	Gain d'électrons → plus de répulsion électron-électron

Exemples :

- Na (186 pm) → Na^+ (102 pm)
- Cl (99 pm) → Cl^- (181 pm)

3.4 Énergie d'Ionisation (EI ou I)

Définition : Énergie nécessaire pour arracher un électron d'un atome gazeux.

Processus :

Unités : kJ/mol ou eV (electronvolts)

Tendances de l'énergie d'ionisation :

- **Augmente de gauche à droite** dans une période
→ Z_{eff} augmente → électrons plus difficiles à arracher
- **Diminue de haut en bas** dans un groupe
→ Électrons de valence plus éloignés du noyau

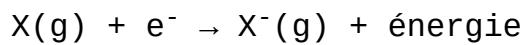
Valeurs typiques (première ionisation) :

- He : 2372 kJ/mol (la plus élevée)
- Li : 520 kJ/mol
- Na : 496 kJ/mol
- Cs : 376 kJ/mol (alcalin le plus bas)

3.5 Affinité Électronique (AE)

Définition : Énergie libérée quand un électron est ajouté à un atome gazeux pour former un anion.

Processus :



Unités : kJ/mol

Tendances de l'affinité électronique :

- Plus élevées en haut à droite du tableau périodique
- Les halogènes (Groupe 17) ont les affinités électroniques les plus élevées
- Z_{eff} élevée → accepte facilement des électrons

Attention : Les tendances de l'affinité électronique sont moins régulières que celles des autres propriétés atomiques.

3.6 Electronégativité (χ , chi)

Définition : Tendance d'un atome à attirer les électrons de liaison vers lui-même dans une molécule.

Échelle de Pauling :

- Sans unité (valeurs relatives)
- F (fluor) = 4.0 (la plus élevée)
- Cs (césium) ≈ 0.7 (la plus basse)

Tendances de l'électronégativité :

- Augmente de gauche à droite dans une période
- Diminue de haut en bas dans un groupe

Contexte d'utilisation :

- Prédire la polarité des liaisons
- Différence d'électronégativité < 0.5 → liaison covalente non polaire
- Différence 0.5-1.7 → liaison covalente polaire
- Différence > 1.7 → liaison ionique

3.7 Polarisabilité (α , alpha)

Définition : Facilité avec laquelle le nuage électronique d'un atome peut être déformé par un champ électrique externe.

Unités : Å³ ou C·m²·V⁻¹

Tendances de la polarisabilité :

- Diminue de gauche à droite dans une période
- Augmente de haut en bas dans un groupe
- Atomes lourds, riches en électrons → facilement polarisables

Atomes à haut pouvoir polarisant :

- Petits
- Hautement chargés
- Exemples : Li⁺, Mg²⁺, Al³⁺

4. TENDANCES SPÉCIFIQUES AU BLOC-D

4.1 Rayon Atomique des Éléments du Bloc-d

Particularité du bloc-d :

En traversant une période de gauche à droite :

1. Le rayon **diminue** d'abord
2. Puis **augmente** légèrement

Raison : Les orbitales d écrivent mal les électrons de valence (manque d'écrantage efficace)

Variation entre périodes :

Comparaison	Observation	Explication
Période 4 → 5	Augmentation normale	Ajout d'une couche électronique
Période 5 ≈ 6	Rayons similaires !	Contraction des lanthanides

4.2 Contraction des Lanthanides

Définition : Diminution progressive du rayon atomique lors du remplissage des orbitales 4f (lanthanides, période 6).

Mécanisme :

- Les orbitales 4f écrivent très mal les électrons de valence
- Z_{eff} augmente plus que prévu
- Électrons de valence attirés plus fortement
- Rayons atomiques plus petits que prévu en période 6

4.3 Conséquences de la Contraction des Lanthanides

Conséquence 1 : Densités élevées en période 6

Formule : $\rho = m/V$

[kg/m³] = [kg]/[m³]

- Rayon similaire à période 5 → Volume similaire
- Masse atomique beaucoup plus grande
- Résultat : Densité très élevée
- Exemples : Or (Au, $\rho = 19.3 \text{ g/cm}^3$), Platine (Pt, $\rho = 21.5 \text{ g/cm}^3$)

Conséquence 2 : Faible réactivité de l'or et de l'argent

- Électrons de valence fortement attirés par le noyau (Z_{eff} élevé)
- Difficile d'arracher les électrons
- Caractère "noble" des métaux précieux
- Résistance à l'oxydation et à la corrosion

4.4 États d'Oxydation des Éléments du Bloc-d

Caractéristiques :

- Perdent d'abord les électrons s **de valence**
- Puis peuvent perdre un nombre variable d'électrons **d**
- **Multiples états d'oxydation possibles**

Tendances dans le bloc-d :

- Éléments au **centre de chaque rangée** → plus grande variété d'états d'oxydation
- Rangées 2 et 3 (périodes 5-6) → atteignent des états d'oxydation plus élevés que rangée 1

Exemple avec le Chrome (Cr) :

Composé	État d'oxydation	Comportement acide-base
CrO	+2	Basique
Cr ₂ O ₃	+3	Amphotère
CrO ₃	+6	Acide

Règle générale : Plus l'état d'oxydation est élevé, plus le comportement est acide et oxydant.

Exemples d'agents oxydants puissants :

- MnO₄⁻ (Mn à +7) : permanganate, oxydant très fort
- Cr₂O₇²⁻ (Cr à +6) : dichromate, oxydant fort

Exemples d'agents réducteurs :

- Cr²⁺ (état d'oxydation faible) : réducteur puissant
- Fe²⁺ : peut être oxydé en Fe³⁺

5. HYDRURES (COMPOSÉS AVEC L'HYDROGÈNE)

Définition : Les hydrures sont des composés binaires formés entre l'hydrogène et un autre élément.

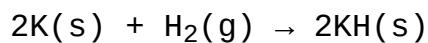
Formules reliées aux numéros de groupe :

- Carbone (Groupe 14/IV) forme CH₄
- Azote (Groupe 15/V) forme NH₃
- Oxygène (Groupe 16/VI) forme H₂O
- Fluor (Groupe 17/VII) forme HF

5.1 Hydrures Salines (Ioniques)

Formation : Groupes 1 et 2 (sauf Be)

Réaction de formation :



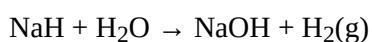
Analyse dimensionnelle :



Propriétés :

- Composés ioniques : K⁺H⁻
- Ion hydrure H⁻ (hydrogène avec électron supplémentaire)
- Solides cristallins, type sel
- Blancs ou incolores
- Réagissent violemment avec l'eau

Réaction avec l'eau :

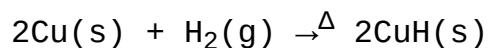


L'ion H⁻ est une base très forte

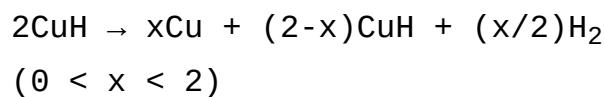
5.2 Hydrures Métalliques

Formation : Certains métaux du bloc-d (Cu, Pd, Ni, etc.)

Réaction de formation :



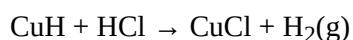
Décomposition thermique :



Propriétés :

- Solides **noirs**, poudreux
- **Conducteurs électriques**
- Composés non-stœchiométriques (formule variable)
- Libèrent H₂ quand chauffés ou traités avec acide

Réaction avec un acide :



Application technologique : Les hydrures métalliques sont étudiés comme moyen de stocker et transporter l'hydrogène pour les piles à combustible et véhicules à hydrogène.

5.3 Hydrures Moléculaires (Covalents)

Formation : Non-métaux

Exemples gazeux :

- NH₃ (ammoniac)
- HF, HCl, HBr, HI (halogénures d'hydrogène)
- CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ (hydrocarbures légers)

Exemples liquides :

- H₂O (eau)
- C₈H₁₈ (octane), C₆H₆ (benzène)

Propriétés :

- Liaisons covalentes
- Souvent volatils
- Certains sont des acides de Brønsted (donneurs de H⁺)
- Point d'ébullition généralement bas (sauf H₂O, NH₃, HF avec liaisons H)

5.4 Récapitulatif : Le Motif des Hydrures

Bloc	Type d'hydrure	Liaison	Exemples
s-block	Saline (ionique)	Ionique	NaH, CaH ₂
d-block	Métallique	Métallique	PdH, CuH
p-block	Moléculaire	Covalente	CH ₄ , NH ₃ , H ₂ O, HCl

6. OXYDES (COMPOSÉS AVEC L'OXYGÈNE)

Généralités : Tous les éléments du groupe principal, sauf les gaz nobles, réagissent avec l'oxygène pour former des oxydes. Les oxydes démontrent des tendances périodiques claires.

6.1 Oxydes Métalliques (Basiques)

Formation : Éléments métalliques à faible énergie d'ionisation (côté gauche du tableau)

Propriétés :

- **Oxydes basiques** : réagissent avec l'eau pour former des bases
- Groupes 1-2 : généralement solubles
- Début du bloc-p : insolubles
- Solides à point de fusion élevé
- Souvent ioniques

Exemples de réactions :



6.2 Oxydes Amphotères

Formation : Be, B, Al, et métalloïdes (éléments à énergie d'ionisation intermédiaire)

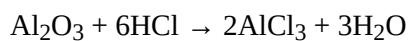
Définition "Amphotère" : Un composé amphotère peut réagir comme un acide OU comme une base selon les conditions.

Propriétés :

- Ne réagissent PAS avec l'eau pure
- Se dissolvent dans les solutions **acides**
- Se dissolvent dans les solutions **basiques**

Exemple avec Al_2O_3 :

Comportement basique (en milieu acide) :



Comportement acide (en milieu basique) :



6.3 Oxydes Moléculaires (Acides)

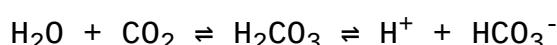
Formation : Non-métaux (côté droit du tableau périodique)

Exemples : CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 , P_4O_{10}

Propriétés :

- Composés moléculaires gazeux ou liquides
- Point de fusion bas
- Peuvent agir comme **acides de Lewis**
- Forment des solutions acides dans l'eau

Réaction avec l'eau (CO_2) :



Analyse dimensionnelle :

$[\text{H}_2\text{O}]$ = molécules

$[\text{CO}_2]$ = molécules

$[\text{H}_2\text{CO}_3]$ = molécules (acide carbonique)

6.3.1 Anhydrides d'Acide

Définition : Oxydes qui réagissent avec l'eau pour former des acides.

Exemples importants :

Anhydride sulfurique :



Anhydride nitrique :



Anhydride phosphorique :



6.3.2 Anhydrides Formels

Définition : Oxydes qui NE réagissent PAS avec l'eau, mais qui correspondent à la formule d'un acide moins H_2O .

Exemple :

CO ne réagit pas avec l'eau froide



Donc CO est l'anhydride formel de l'acide formique

7. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES SOLIDES

7.1 Types de Conduction Électrique

Courant électrique : Flux de charges électriques.

A. Conduction Électronique

Mécanisme :

- Charge portée par les **électrons**
- Type de conduction dans les métaux et le graphite
- Électrons délocalisés se déplacent librement

B. Conduction Ionique

Mécanisme :

- Charge portée par les **ions**
- Sels fondus, solutions électrolytiques
- La plupart des ions sont trop volumineux pour voyager facilement dans les solides

Électrolytes solides :

- Permettent aux ions de se déplacer dans leur réseau cristallin
- Application majeure : Batteries lithium-ion
- Les ions Li^+ se déplacent entre les électrodes à travers l'électrolyte solide

7.2 Classification selon la Résistance Électrique

Type	Comportement avec T	Résistance
Isolant	-	Très élevée, ne conduit pas
Conducteur métallique	Résistance ↑ quand T ↑	Faible
Semi-conducteur	Résistance ↓ quand T ↑	Intermédiaire
Supraconducteur	$R = 0$ si $T < T_c$	Zéro (sous T_c)

 T_c (Température critique) :

- Température en dessous de laquelle un matériau devient supraconducteur
- **Unité :** Kelvin (K)
- Varie selon le matériau