

POLYCOPIÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE



Semaine 7

Matériaux

Dr. Arne Seitz

BioImaging & Optics Platform (BIOP)
École Polytechnique Fédérale de Lausanne

31 octobre 2025

Table des Matières

1. Rappel de Thermodynamique	3
2. Énergie Libre et Vie	4
3. Tableau Périodique des Éléments	5
4. Tendances Périodiques	6
5. Propriétés Chimiques (Hydrures, Oxydes)	8
6. Classification Électrique des Solides	10
7. Théorie des Bandes	11
8. Semiconducteurs	12
9. Supraconducteurs	14
10. Formulaire Récapitulatif	15

1. RAPPEL DE THERMODYNAMIQUE

1.1 Entropie

Définition

L'entropie est une mesure du désordre d'un système. Pour qu'un processus soit spontané, l'entropie totale de l'univers (système + environs) doit augmenter.

Points clés

- L'entropie du système ET des environs doit être considérée
- Les processus spontanés augmentent l'entropie totale de l'univers
- L'entropie est une fonction d'état

1.2 Énergie Libre de Gibbs

Formule fondamentale

$$G = H - TS$$

Symbole	Signification	Unités
G	Variation d'énergie libre de Gibbs	J, kJ
H	Variation d'enthalpie	J, kJ
T	Température absolue	K
S	Variation d'entropie	J·K ⁻¹

Critère de Spontanéité

$$G = H - T S$$

G < 0
Spontané

G = 0
Équilibre

G > 0
Non spontané

Critère de spontanéité

G < 0 ' Réaction spontanée

G = 0 ' Équilibre

G > 0 ' Réaction non spontanée

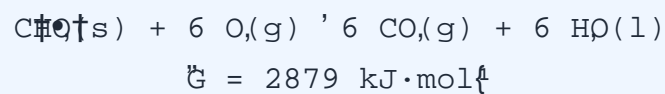
1.3 Effet de la Température

H	S	Spontanéité	Conditions
< 0	> 0	Toujours spontané	À toute température
< 0	< 0	Spontané à basse T	T doit être faible
> 0	> 0	Spontané à haute T	T doit être élevée
> 0	< 0	Jamais spontané	À aucune température

2. ÉNERGIE LIBRE ET VIE

2.1 Oxydation du Glucose

Réaction



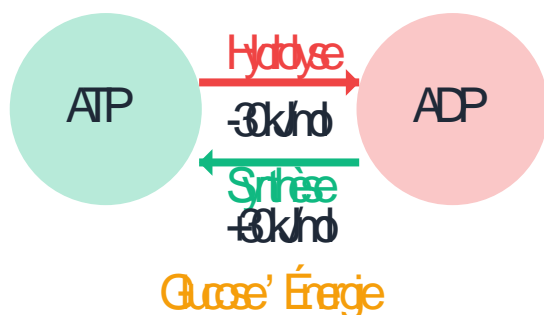
Application pratique

Construction de liens peptidiques : 17 kJ par mole

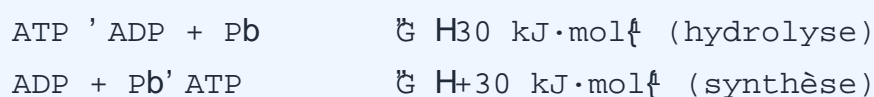
1 mole de glucose peut construire 170 moles de liens peptidiques

Plusieurs molécules de glucose sont nécessaires pour une protéine complète

2.2 ATP/ADP : La Monnaie Énergétique



Cycle ATP/ADP



Principe du couplage énergétique

- L'hydrolyse de l'ATP fournit l'énergie pour les réactions non spontanées
- La combustion du glucose "recharge" l'ADP en ATP
- 80 moles d'ADP peuvent être rechargées par mole de glucose

Analogie de la poulie

- Poids lourd (réaction spontanée) ' descend et fournit de l'énergie
- Poids léger (réaction non spontanée) ' monte grâce à l'énergie fournie
- Le couplage permet aux réactions non spontanées de se produire

3. TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

3.1 Principe de Construction

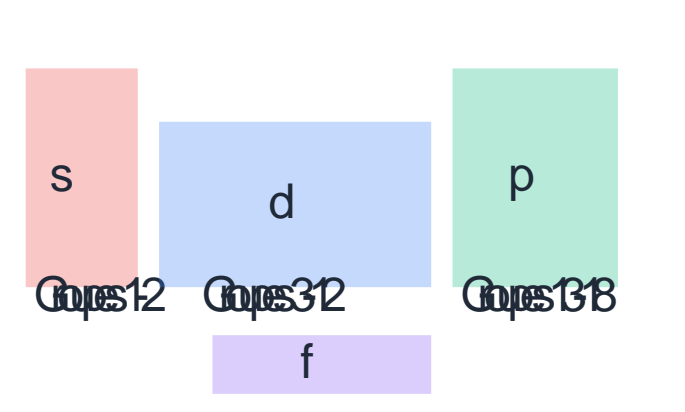
Ordre de remplissage des orbitales

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

Règles fondamentales

- 1. Principe d'Aufbau : remplissage par ordre d'énergie croissante
- 2. Principe d'exclusion de Pauli : max 2 électrons par orbitale
- 3. Règle de Hund : orbitales dégénérées remplies avec spins parallèles d'abord

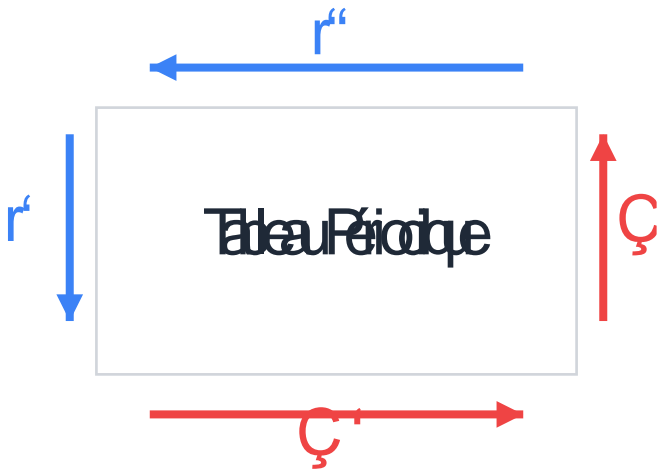
3.2 Blocs du Tableau Périodique



Bloc	Groupes	Configuration	Caractéristiques
s-block	1-2	ns ¹ ou ns ²	Métaux alcalins, très réactifs
p-block	13-18	ns ² np ¹⁻⁶	Métaux, métalloïdes, non-métaux

d-block	3-12	$(n-1)d^1\{^1pns^1\}^2$	Métaux de transition
f-block	-	$(n-2)f^1\{^1t$	Lanthanides et actinides

4. TENDANCES PÉRIODIQUES



4.1 Charge Nucléaire Effective (Z'_{ff})

Concept

- Les électrons de valence subissent une charge nucléaire réduite
- Les électrons de cœur "écrantent" la charge nucléaire
- Z'_{ff} augmente de gauche à droite dans une période
- Z'_{ff} diminue en descendant un groupe

4.2 Rayon Atomique

Tendances

Augmente "en descendant un groupe (plus de couches)
Diminue 'de gauche à droite (Z'_{ff} augmente)

Rayon ionique

- Cations : plus petits que l'atome neutre
- Anions : plus grands que l'atome neutre

4.3 Contraction Lanthanide

Définition et conséquences

Diminution progressive des rayons atomiques des lanthanides due au remplissage des orbitales 4f.

Conséquences importantes

- Les éléments des Périodes 5 et 6 ont des rayons similaires
- Densités plus élevées pour les éléments de Période 6
- Faible réactivité de l'or et de l'argent
- Exemple : Zr (Période 5, $r = 160 \text{ pm}$) Hf (Période 6, $r = 156 \text{ pm}$)

4.4 Énergie de Première Ionisation

Définition



Propriété	Gauche ' Droite	Haut ' Bas
Rayon atomique	Diminue	Augmente
Énergie d'ionisation	Augmente	Diminue
Électronégativité	Augmente	Diminue

Polarisabilité	Diminue	Augmente
----------------	---------	----------

4.5 Affinité Électronique

Définition

Énergie libérée quand un électron est ajouté à un atome gazeux.

Points clés

- Tendances moins régulières que pour l'énergie d'ionisation
- Affinités les plus élevées : haut à droite du tableau périodique
- Halogènes : affinités électroniques très élevées

4.6 Électronégativité

Définition (Échelle de Pauling)

Tendance d'un atome à attirer les électrons de liaison.

Élément	Électronégativité	Position
F (Fluor)	4.0	La plus élevée
O (Oxygène)	3.5	Très élevée
Cl (Chlore)	3.0	Élevée
Cs (Césium)	0.7	La plus faible

4.7 Polarisabilité

Définition

Facilité avec laquelle le nuage électronique d'un atome peut être déformé.

Tendances (opposées à l'électronégativité)

Polarisabilité diminue de gauche à droite
Polarisabilité augmente en descendant un groupe

Relation importante

- Atomes à haute polarisabilité : gros, riches en électrons
- Atomes à haute capacité polarisante : petits, fortement chargés

5. TENDANCES CHIMIQUES

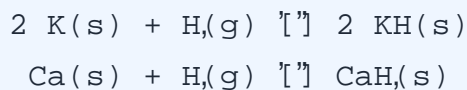
5.1 Hydrures

A. Hydrures Salin (Salt-like)

Caractéristiques

- Formés par les métaux des Groupes 1 et 2 (sauf Be)
- Composés ioniques M^+H^-
- Solides cristallins

Préparation



B. Hydrures Métalliques

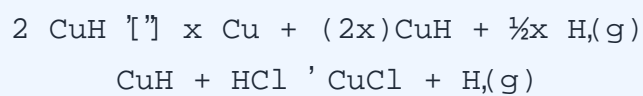
Caractéristiques

- Formés par certains métaux du bloc d
- Solides noirs, poudreux, conducteurs
- Formule non stœchiométrique

Applications

- Stockage et transport de l'hydrogène
- Libèrent H₂ par chauffage ou traitement acide

Réactions



C. Hydrures Moléculaires

Caractéristiques

- Formés par les non-métaux
- Composés covalents, souvent volatils

Groupe	Formule générale	Exemples
14 (IV)	CH ₄	Méthane
15 (V)	NH ₃	Ammoniac
16 (VI)	H ₂ O	Eau
17 (VII)	HF, HCl, HBr, HI	Halogénures d'hydrogène

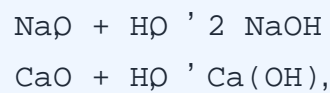
5.2 Oxydes

A. Oxydes Basiques

Caractéristiques

- Formés par les métaux à faible énergie d'ionisation
- Ioniques, souvent solubles
- Réagissent avec l'eau pour former des bases

Exemples

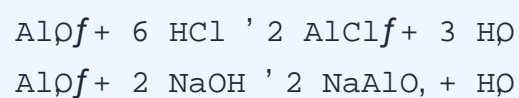


B. Oxydes Amphotères

Caractéristiques

- Formés par Be, Al, et les métalloïdes
- Ne réagissent pas avec l'eau
- Solubles en milieu acide ET basique

Exemples

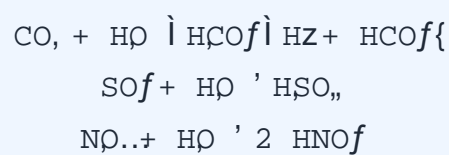


C. Oxydes Acides (Anhydrides)

Caractéristiques

- Formés par les non-métaux
- Moléculaires, souvent gazeux
- Forment des acides dans l'eau

Exemples



5.3 États d'Oxydation (Bloc d)

Règles générales

1. Perte des électrons s en premier
2. Puis perte variable d'électrons d
3. Plusieurs états d'oxydation possibles

Oxyde	État d'oxydation	Comportement
CrO	+2	Basique
Cr ₂ O ₃	+3	Amphotère
CrO ₃	+6	Acide

6. CLASSIFICATION ÉLECTRIQUE DES SOLIDES

6.1 Types de Conduction

A. Conduction Électronique

Caractéristiques

- Charge transportée par les électrons
- Type de conduction dans les métaux et le graphite
- Résistance augmente avec la température

B. Conduction Ionique

Caractéristiques

- Charge transportée par les ions
- Sels fondus ou solutions d'électrolytes
- Application : Batteries lithium-ion

6.2 Classification selon la Résistance

Type	Résistance vs T	Conductivité	Exemples
Conducteur	R augmente avec T	Élevée	Cu, Ag, Au
Semiconducteur			

R diminue avec T		Intermédiaire		Si, Ge, GaAs
Isolant	R très élevée	Très faible		Diamond, SiO ₂ ,
Supraconducteur	$R = 0$ si $T < T_c$	Infinie		YBa,Cu ₂ O ₇

Points clés

- Conducteurs : électrons de conduction mobiles
- Semiconducteurs : bande interdite petite (0.1-4 eV)
- Isolants : bande interdite large (> 4 eV)
- Supraconducteurs : résistance nulle en dessous de T_c

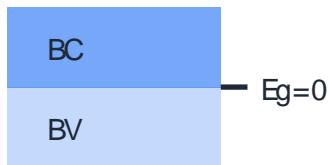
7. THÉORIE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES

7.1 Formation des Bandes

Principe fondamental

- N orbitales atomiques → N orbitales moléculaires
- Dans un solide, N $\sim 10^{23}$ (énorme !)
- Les OM sont si proches qu'elles forment une bande quasi-continue

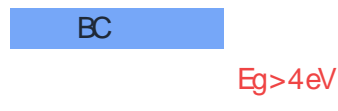
Conducteur



Semiconducteur



Isolant



7.2 Bande de Valence

Définition

Bande d'orbitales moléculaires remplie par les électrons de valence.

Caractéristiques

- Électrons liants
- Stabilise la structure
- Généralement remplie dans les isolants

7.3 Bande de Conduction

Définition

Bande d'orbitales moléculaires vide ou partiellement remplie.

Caractéristiques

- Électrons mobiles
- Permet la conductivité
- Partiellement remplie dans les métaux

7.4 Bande Interdite (Band Gap)

Définition

Écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction.

Matériau	E_g	Comportement
Conducteur	0 ou chevauchement	Conduction facile
Semiconducteur	0.1 - 4 eV	Conduction thermique
Isolant	> 4 eV	Pas de conduction

Exemples de band gap

- Si : $E_g = 1.1 \text{ eV}$ (semiconducteur)
- GaAs : $E_g = 1.4 \text{ eV}$ (semiconducteur)
- Diamond : $E_g = 5.5 \text{ eV}$ (isolant)
- SiO₂ : $E_g = 9 \text{ eV}$ (isolant)

8. SEMICONDUCTEURS

8.1 Semiconducteurs Intrinsèques

Définition

Semiconducteur pur où la conductivité provient uniquement de l'excitation thermique.

Mécanisme

Électron excité thermiquement :
Bande de valence ' Bande de conduction

Résultat

- Électron mobile dans la bande de conduction
- "Trou" (hole) mobile dans la bande de valence
- Conductivité augmente avec T

8.2 Semiconducteurs Extrinsèques (Dopés)

A. Semiconducteur de type n

Dopage

Élément du Groupe 15 (As, P, Sb) dans Si ou Ge

Exemple : Si dopé avec As

- Si : 4 électrons de valence
- As : 5 électrons de valence
- 1 électron "en trop" ' facilement excité vers BC
- Porteurs de charge : électrons (négatifs)

B. Semiconducteur de type p

Dopage

Élément du Groupe 13 (B, Al, Ga, In) dans Si ou Ge

Exemple : Si dopé avec In

- Si : 4 électrons de valence
- In : 3 électrons de valence
- 1 électron "manquant" ' crée un trou
- Porteurs de charge : trous (positifs)

Type	Dopage	Porteurs de charge	Exemple
Intrinsèque	Aucun	Électrons et trous (égaux)	Si pur
Type n	Groupe 15 (As, P)	Électrons (excès)	Si:As
Type p	Groupe 13 (B, In)	Trous (déficit)	Si:In

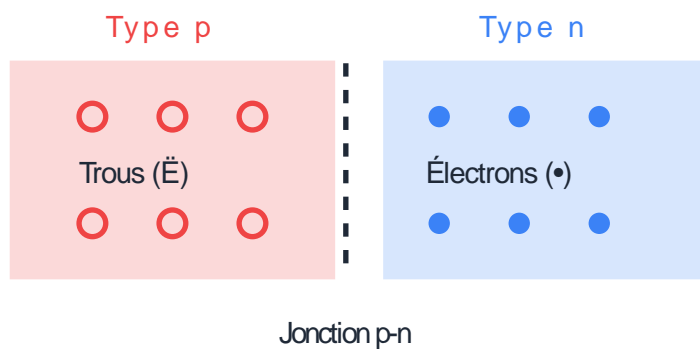
8.3 Jonction p-n

Définition

Interface entre un semiconducteur de type p et un de type n.

Propriété fondamentale

Le courant ne peut circuler que dans un sens (rectification).



A. Polarisation Inverse (Reverse Bias)

Configuration

- Type p connecté au pôle négatif
- Type n connecté au pôle positif

Résultat

Les trous migrent vers le pôle négatif (côté p)
Les électrons migrent vers le pôle positif (côté n)
La jonction s'élargit ' PAS DE COURANT

B. Polarisation Directe (Forward Bias)

Configuration

- Type p connecté au pôle positif
- Type n connecté au pôle négatif

Résultat

Les trous sont repoussés vers la jonction
Les électrons sont repoussés vers la jonction
Recombinaison électron-trou ' COURANT CIRCULE

8.4 Applications des Jonctions p-n

A. Diodes

Fonction

Rectification du courant (passage dans un seul sens)

B. LED (Light-Emitting Diode)

Principe

- Polarisation directe ' recombinaison électron-trou
- Énergie libérée sous forme de photon
- E_g détermine la couleur de la lumière

Relation énergie-couleur

$$E_g = h\nu = hc/\lambda$$

Matériau	E_g (eV)	Couleur
GaN	3.4	UV/Bleu
GaP	2.3	Vert
GaAs	1.4	Infrarouge

C. Cellules Solaires (Photovoltaïques)

Principe

- Photon absorbé → création paire électron-trou
- Champ électrique à la jonction sépare les charges
- Courant électrique généré

9. SUPRACONDUCTEURS

9.1 Supraconductivité

Définition

Perte totale de résistance électrique en dessous d'une température critique T_c .

Historique des records de T_c

- 1911 : Découverte (Hg, $T_c = 4$ K)
- 1988 : $T_c = 125$ K
- 2015 : $T_c = 138$ K
- 2020 : $T_c = 287$ K (mais à très haute pression)

9.2 Paires de Cooper

Mécanisme de formation

1. Un électron distord le réseau cationique
2. Distortion attire un deuxième électron
3. Formation d'une paire d'électrons faiblement liée
4. À basse T , vibrations du réseau réduites
5. Paires de Cooper ne sont pas séparées par les vibrations

Propriétés des paires de Cooper

- Liaison très faible entre les deux électrons
- Stable uniquement à basse température
- Permet un transport sans résistance

9.3 Applications

Avantages potentiels

- Transport d'électricité sans perte
- Aimants puissants (IRM, trains maglev)
- Dispositifs électroniques ultra-rapides
- Exemple : 25 kg de fil supraconducteur = 1800 kg de fil de cuivre

Défis actuels

- Températures critiques encore trop basses
- Matériaux fragiles
- Coût de refroidissement élevé

10. FORMULAIRE RÉCAPITULATIF

10.1 Thermodynamique

Fonction	Formule	Application
Énergie libre de Gibbs	$G = H - TS$	Critère de spontanéité
Spontanéité	$G < 0$	Réaction spontanée
Équilibre	$G = 0$	Système à l'équilibre

10.2 Tendances Périodiques

Propriété	Gauche → Droite	Haut → Bas
Rayon atomique	Diminue	Augmente
Énergie d'ionisation	Augmente	Diminue
Affinité électronique	Augmente (irrégulier)	Diminue
Électronégativité	Augmente	Diminue
Polarisabilité	Diminue	Augmente

10.3 Hydrures

Type	Éléments	Caractère	Exemples
Salin	Groupes 1, 2	Ionique M^+H^-	NaH, CaH ₂

Métallique	Métaux bloc d	Conducteur	TiH ₂ , PdH
Moléculaire	Non-métaux	Covalent	H ₂ O, NH ₃ , CH ₄

10.4 Oxydes

Type	Éléments	Comportement	Exemples
Basique	Métaux (faible IE)	Soluble, forme bases	Na ₂ O, CaO
Amphotère	Be, Al, métalloïdes	Soluble acide et base	Al ₂ O ₃ , ZnO
Acide	Non-métaux	Forme des acides	CO ₂ , SO ₂ , N ₂ O...

10.5 Classification Électrique

Type	Band Gap	R vs T	Exemples
Conducteur	0 ou chevauchement	R ↓ avec T	Cu, Ag, Au
Semiconducteur	0.1 - 4 eV	R ↓ avec T	Si, Ge, GaAs
Isolant	> 4 eV	R très élevée	Diamond, SiO ₂
Supraconducteur	-	R = 0 si T < T _c	YBaCuO _{7-x}

10.6 Semiconducteurs

Type	Dopage	Porteurs	Exemple
Intrinsèque	Aucun	e ⁻ et trous (égaux)	Si pur
Type n	Groupe 15 (As, P)	Électrons (excès)	Si:As

Type p

Groupe 13 (B, In)	Trous (déficit)	Si:In
-------------------	-----------------	-------

10.7 Constantes Importantes

Constante	Symbole	Valeur	Unités
Constante de Planck	h	6.626×10^{-34}	J·s
Vitesse de la lumière	c	3.00×10^8	m·s ⁻¹
Charge élémentaire	e	1.602×10^{-19}	C

CONSEILS POUR LA RÉOLUTION DE PROBLÈMES

Liste de Vérification

Pour la thermodynamique

- Identifier les signes de ΔH et ΔS
- Déterminer la plage de températures de spontanéité
- Vérifier les unités (J vs kJ, T en K)

Pour les tendances périodiques

- Repérer la position dans le tableau périodique
- Considérer Z_{eff} et le nombre de couches
- Attention aux exceptions (contraction lanthanide)

Pour les semiconducteurs

- Identifier le type de dopage (n ou p)
- Comprendre la direction du courant
- Vérifier la polarisation (directe ou inverse)

Erreurs Courantes

À éviter absolument

Confondre G et H pour le critère de spontanéité
Oublier que les tendances s'inversent pour les rayons ioniques
Mélanger les porteurs de charge dans les semiconducteurs n et p
Ignorer la contraction lanthanide pour les éléments de Période 6

Applications Pratiques

Exemples d'utilisation

1. Biochimie : Couplage ATP/ADP pour réactions non spontanées
2. Électronique : Diodes, LED, transistors (jonctions p-n)
3. Énergie : Cellules solaires (semiconducteurs)
4. Médecine : IRM (supraconducteurs)
5. Transport : Trains maglev (supraconducteurs)
6. Catalyse : Métaux de transition (états d'oxydation variables)