

STRUCTURE DE LA MATIERE

Introduction

La matière est tout ce qui possède une masse et occupe un espace. Tous les objets, l'air, l'eau, l'huile...sont de la matière, ce sont des corps. Ces corps peuvent exister sous différents aspects appelés états physiques : ils peuvent être solides, liquides, gazeux suivant la plus ou moins grande cohésion des molécules qui les constituent.

La matière est constituée d'atomes, eux-mêmes constitués d'un noyau entouré d'un nuage électronique (figure 1. et tableau 1.). Le noyau sphérique central est composé de A nucléons répartis en : Z protons (charge $q = + e$; masse m_p) et N neutrons (charge $q = 0$; masse m_n).

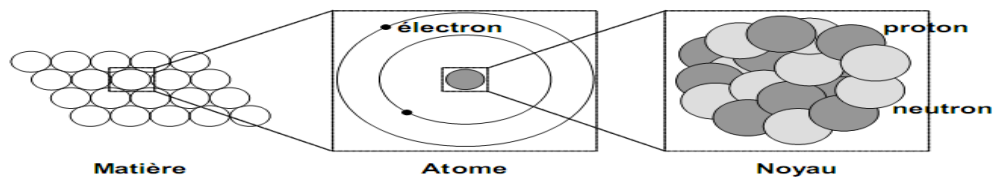


Fig.1. Vue schématique de la structure de la matière

Le nuage électronique d'un atome neutre est composé de Z électrons (charge $q=-e$; $m_e \ll m_p$ et m_n). La charge élémentaire, en coulomb, est $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Tableau I.1. Caractéristiques de quelques particules constituant la matière.

Particules	Charge	Masse
Neutron	0	$m_n = 1.6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Proton	+e	$m_p = 1.6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Electron	-e	$m_e = 9.1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Histoire de l'atome

Depuis l'antiquité, le problème de la nature (aspect) de la matière était posé, celle-ci est – elle continue ou discontinue ?

-5^{ème} siècle avant J-C. (Grèce) Démocrite imagine que la matière est constituée de petites particules indivisibles et insécables, qu'il appelle « atome ».

-4^{ème} siècle avant J-C. (Grèce) Aristote affirme que la matière est constituée de 4 éléments (le feu, l'air, la terre et l'eau). Cette théorie prévaudra pendant presque 20 siècles !

-En 1805 John Dalthon (Angleterre) Reprend l'idée des atomes, pour expliquer les proportions.

-J.J.THOMSON '1897 (Rayaume Uni) prouve que certains rayons sont constitués de particule chargées d'électricité négative, que l'on appellera »électrons ». Il mesure le rapport m/e et

donne le premier modèle de l'atome (l'atome serait une « pâte » chargée + contenant des grains (électrons) chargés -).

-Millikan (1908) il a pu déterminer la charge de l'électron, qui est de $e = -1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

-En 1910, Rutherford formula une nouvelle théorie sur la structure de l'atome. Selon lui, l'atome a une structure lacunaire, un noyau sphérique central (dense et compacte) de diamètre de l'ordre de 10^{-14} m , formé de particules de charges (+) : les protons, autour du noyau gravitent des particules de charges (-) : électrons, et confèrent à l'atome un diamètre de l'ordre de 10^{-10} m (modèle planétaire). Plus tard, le physicien J.Chadwick (1932) confirma l'existence d'une troisième particule : le neutron de charge neutre.

-En 1913, Bohr proposa un modèle atomique (en couches) qui permet d'expliquer le spectre de l'hydrogène.

-En 1925 SCHRODINGER, HEISENBERG et DE BROGLIE inventent (formulent) la théorie de mécanique quantique. Cette théorie établit que les électrons n'ont pas d'orbite définie, mais permet de déterminer leur « probabilité de présence » autour du noyau.

STRUCTURE ONDULATOIRE DE LA LUMIÈRE

La lumière est une onde plane électromagnétique progressive (champ électrique et champ magnétique dépendant de l'espace et du temps). Ces vecteurs, eux-mêmes orthogonaux, sont perpendiculaires à la direction de propagation (FIG. 1). Le rayonnement lumineux est caractérisé par :

– Son énergie E (en J)

– Sa longueur d'onde λ (en m). On utilise parallèlement le nombre d'onde σ , défini par :

$$\sigma = 1 / \lambda \text{ et exprimé en } \text{m}^{-1}.$$

– Sa période T (en s). On utilise parallèlement la fréquence ν de l'onde, définie par :

$$\nu = 1/T \text{ et exprimée en hertz (Hz) lorsque } T \text{ est exprimée en secondes.}$$

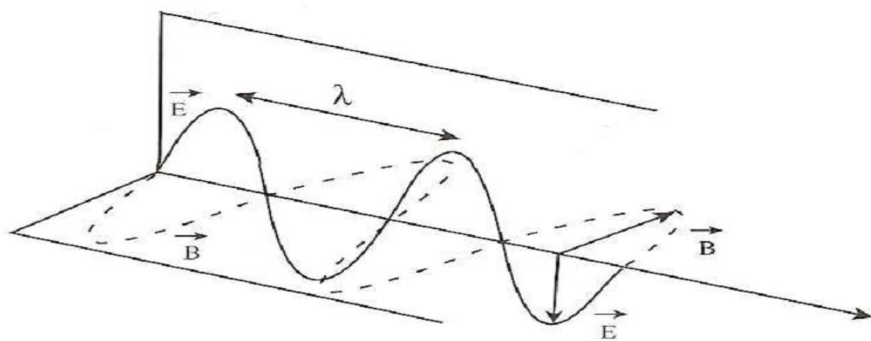
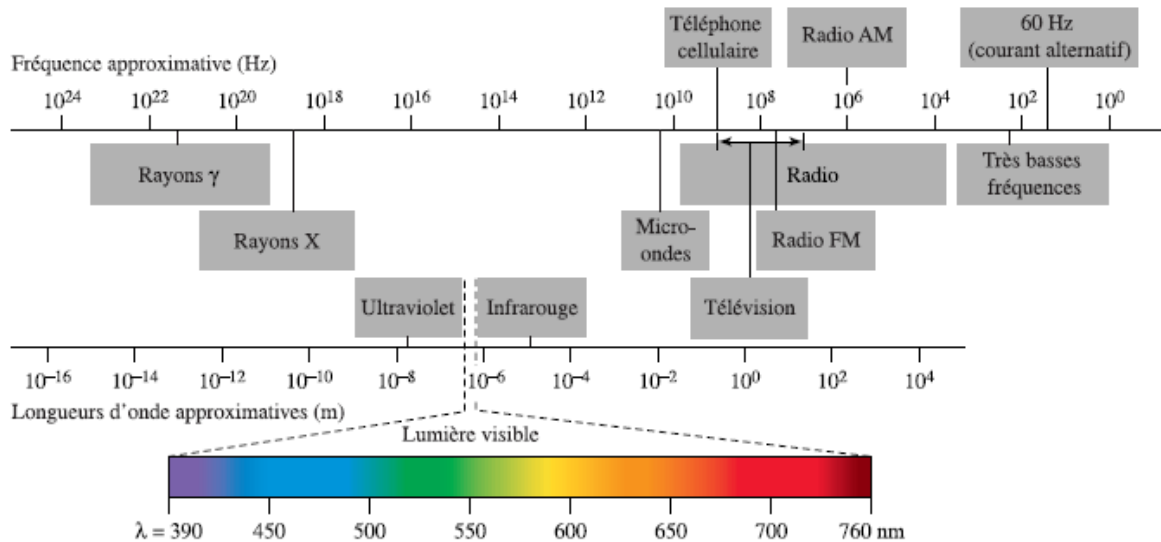


FIG. 1 : Caractère ondulatoire de la lumière

Retenons les relations suivantes, liant énergie d'un rayonnement lumineux, fréquence, période et longueur d'onde :

$$E = h \cdot \nu$$

$\lambda = c \cdot T = c / \nu$ par conséquent : $E = hc / \lambda$ h : constante de plank = $6.62 \cdot 10^{-34}$ J.S

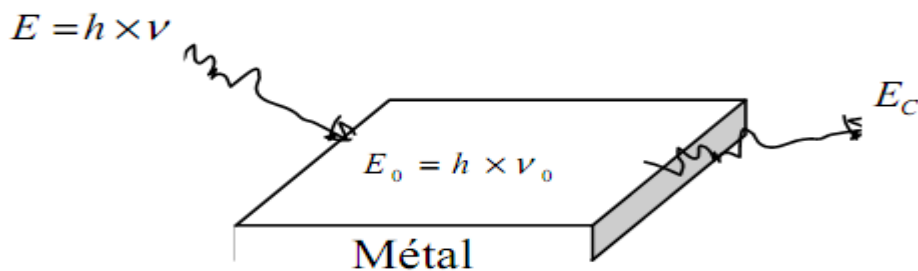


Domaines du spectre électromagnétique

EFFET PHOTOÉLECTRIQUE

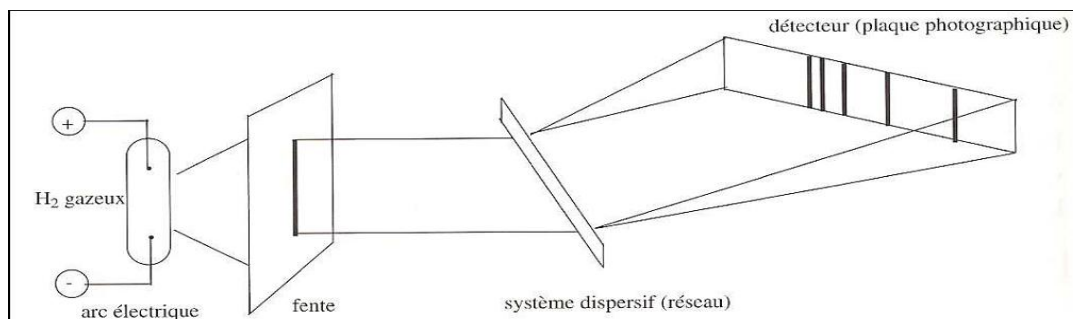
D'après EINSTEIN la lumière est porteuse de grains de matière, les « quanta », appelés aussi « photons », porteurs chacun d'une énergie E qui est égale au produit de deux termes : la constante de PLANCK et la fréquence de la radiation : $E = h \nu$.

Expérience : Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence ν supérieure à la fréquence seuil ν_0 , le surcroît d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h\nu_0$ est dissipée sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons. $E_C = E - E_0 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$



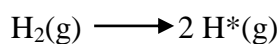
SPECTRE D'ÉMISSION DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

Expérience :

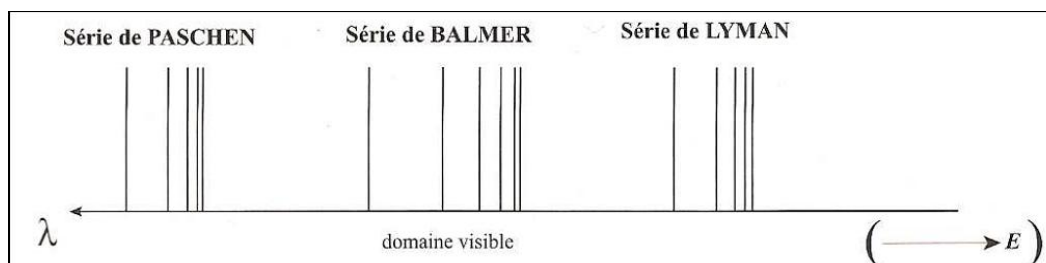


Dispositif expérimental pour le spectre de l'atome d'hydrogène

Pour obtenir le spectre d'émission des atomes d'hydrogène, un échantillon de molécules de dihydrogène gazeux excitées par des décharges électriques conduisant à la rupture de la liaison et à la formation d'atomes d'hydrogène dans un état excité, selon la réaction suivante :



On observe alors une émission de photons, dont on peut analyser le spectre (distribution des longueurs d'ondes émises), à l'aide d'un système optique dispersif (réseau, prisme) :



On observe alors des raies lumineuses dans le spectre d'émission qui se trouvent dans les domaines de l'ultraviolet (UV), du visible et de l'infrarouge (IR). On observe d'ailleurs uniquement 4 raies dans le visible ($n=2$; $n'=3, 4, 5$ ou 6). Ces séries de raies portent le nom de leur inventeur et sont caractérisées par leur nombre d'onde vérifiant :

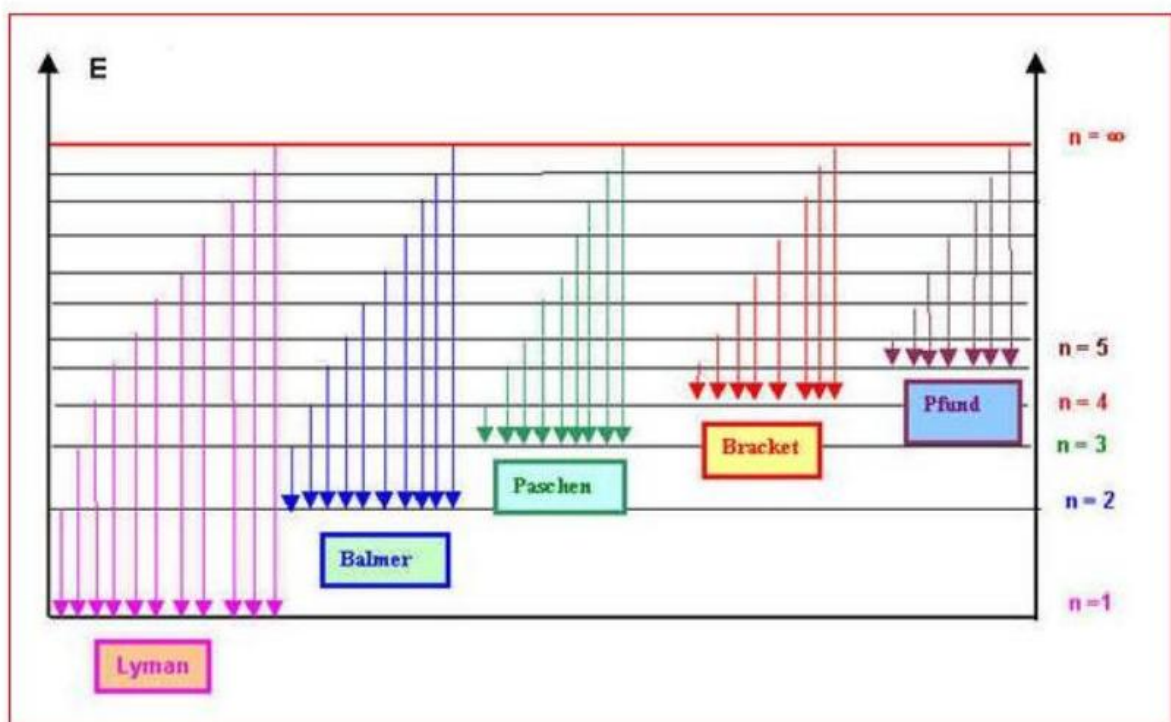
$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Où n' et n sont des entiers naturels différents de 0 tels que $n' > n$ et R_H est la constante de Rydberg relative à l'atome d'hydrogène. $R_H = 109\,677,6 \text{ cm}^{-1}$.

Les premières raies spectrales de l'hydrogène que l'on ait étudiées sont situées dans le domaine visible du spectre, bien qu'elles aillent en se resserrant vers une limite située dans le proche ultraviolet.

Cette série de raies s'appelle la "série de Balmer", du nom du physicien suisse ayant découvert la loi qui régit l'espacement en longueurs d'onde des raies. Les premières raies sont numérotées au moyen de l'alphabet grec. La première raie, H α a la longueur d'onde 656,2 nm elle est donc rouge ; la seconde, H β , est bleue à 486,1 nm, la troisième, H γ est violette à 434,0 nm, et ainsi de suite.

Les dernières sont très rapprochées ; il n'y a plus de raies pour des longueurs d'onde plus courtes que 364,6 nm. Cette longueur d'onde limite est la "limite de la série de Balmer".



HYPOTHÈSES

Quelles hypothèses peut-on faire à partir de ces données expérimentales ?

1. l'atome H non irradié est dans un état stable (pas d'émission) d'énergie E₁ (état fondamental).
2. sous excitation, par exemple par absorption d'un photon, il va passer dans un état d'énergie plus élevé E_i > E₁.

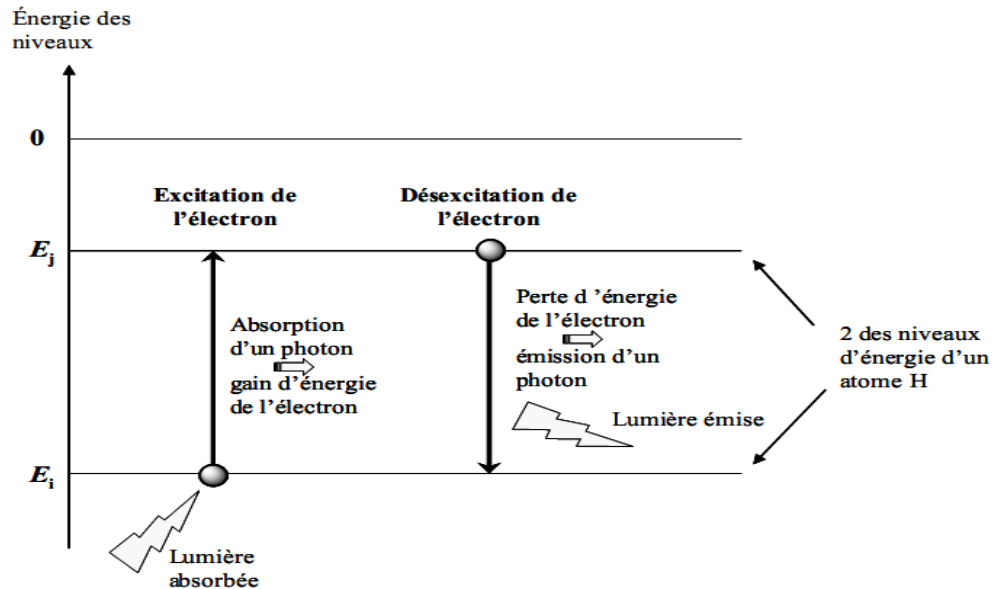
E_i correspond à un état excité, instable et donc d'une durée de vie limitée. L'atome H va retourner à l'état fondamental en émettant un rayonnement de fréquence ν :

$$\nu = \frac{E_i - E_1}{h}$$

Ce retour à l'état fondamental peut se faire en une ou plusieurs étapes.

Expérimentalement, seules certaines valeurs de ν sont observées, car seuls certains états d'énergie E_i bien définis sont permis : l'énergie de l'électron dans l'atome est quantifiée.

Ces hypothèses peuvent être illustrées par le schéma suivant, qui représente l'absorption et l'émission de lumière lors d'un saut électronique dans un atome.



La différence d'énergie entre les deux niveaux est reliée à la fréquence (et à la longueur d'onde) du photon émis :

$$\Delta E = |E_j - E_i| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

Sachant que la masse du noyau est très supérieure à celle de l'électron, on peut considérer que le centre de gravité du système noyau (charge $+Ze$) + électron (charge $-e$) se confond avec celui du noyau, supposé fixe. L'énergie du système est assimilable à l'énergie de l'électron dans le champ électrique créé par le noyau :

$$E_{e^-} = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{potentielle}}$$

LE MODÈLE DE BOHR: (cas de l'atome d'hydrogène)

Dans l'atome de Bohr, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r .

Pour lever les contradictions précédentes, Bohr propose trois postulats :

1. L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires".
2. Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie : $\Delta E = h\nu$
3. Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique) : $mvr = n \cdot h/2\pi$ h : constante de Planck et n : entier naturel.

. Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

Dans un atome de noyau immobile de charge $+Ze$ et entouré de Z électrons (de charge négative),
Le système est stable par

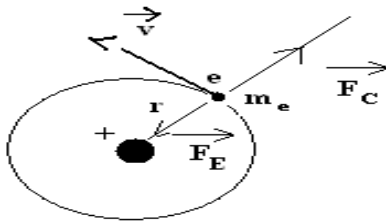
les deux forces F_E et F_C . F_C : Force d'attraction coulombienne F_E : Force centrifuge

Pour un atome d'hydrogène ^1_1H , on a :

- Force d'attraction coulombienne : $F_E = k e^2/r^2$
- Force centrifuge : $F_C = m_e v^2/r$

Le système est en équilibre si :

$$|\vec{F}_a| = |\vec{F}_c| \text{ C. à d.: } k e^2/r^2 = m_e v^2/r \quad (1)$$



$$* E_C = 1/2 m v^2 = 1/2 (k e^2 / r)$$

$$* E_P = - k e^2 / r \quad (2)$$

$$* E_T = - k e^2 / 2r$$

$$* r = h^2 \epsilon_0 n^2 / \pi m e^2 \implies r_n = h^2 \epsilon_0 n^2 / \pi m e^2 \implies r_n = n^2 r_1 \quad (A^\circ) \quad (r_1 = 0.53 \text{ A}^\circ : \text{ rayon de Bohr})$$

$$* E_T \implies -m e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2 n^2 \implies E_n = -\frac{13,6}{n^2} eV$$

Application du modèle de Bohr aux hydrogéoïdes

Un hydrogéoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un ; la charge du noyau est $+Z.e$ et celle de l'électron périphérique ($-e$). exemples : He^+ ; Li^{++} ; Be^{+++}

Le problème d'un électron se déplaçant autour d'un noyau de charge $+Ze$ est semblable à celui de l'hydrogène.

La force d'attraction dans ce cas est : $-Z K e^2/r^2$ et la condition de stabilité de l'orbite est :

$$m_e v^2/r = Z K e^2/r^2 \text{ et la condition de stabilité de l'orbite est : } m_e v^2/r = Z K e^2/r$$

Un raisonnement analogue à celui suivi pour l'atome d'hydrogène conduit à une valeur de r telle que :

$$r = \frac{h^2 \epsilon n^2}{\pi m e^2 Z} \implies r_n = n^2 \times \frac{1}{Z} \times 0,53 \text{ (Å)}$$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2$$

$$\sigma = 1/\lambda = R_H \cdot Z^2 (1/n^2 - 1/p^2)$$

Insuffisance du modèle de Bohr

Finalement, le modèle de Bohr permet de retrouver simplement les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène. Ce modèle fut donc reçu avec enthousiasme par les physiciens, Bohr reçu d'ailleurs le prix Nobel en 1922.

Les insuffisances du modèle de Bohr :

- Il ne permet pas d'expliquer certaines caractéristiques fines du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, comme par exemple le dédoublement de certaines raies sous l'influence d'un champ magnétique.
- Il ne marche que pour les hydrogénoïdes, pas pour les atomes polyélectroniques, car il ne tient pas compte de l'influence d'un électron donné sur ses voisins.
- Il ne permet pas de décrire la liaison chimique (en particulier la liaison covalente).

On chercha donc à l'améliorer, Sommerfield proposa de compliquer le modèle en faisant intervenir des orbites elliptiques au lieu des simples orbites circulaires de Bohr (on retrouve l'analogie du système solaire avec les orbites elliptiques de Kepler). Cette modification entraîne l'apparition de deux autres nombres quantiques (l et m), mais ne permet pas non plus de décrire correctement les gros atomes. Ce modèle fut donc finalement abandonné et remplacé par le modèle plus "avancé" : le modèle quantique de l'atome.

MODÈLE BASE SUR LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE

L'électron c'est une particule élémentaire et très rapide => nécessité d'une mécanique nouvelle applicable au domaine de l'atome.

V.2. HYPOTHÈSE DE BROGLIE

Postule que la matière comme la lumière possède un double aspect : ondulatoire et corpusculaire. A toute particule en mouvement, en particulier l'e⁻ doit être associée une onde appelée onde – pilote.

$$\lambda = h/m_e \cdot V \dots\dots\dots(1)$$

V.3. PRINCIPE D'INCERTITUDE D'HEISENBERG

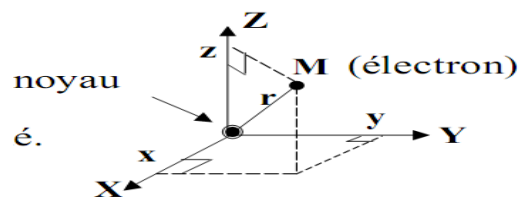
Ce principe affirme : qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule :

$$\Delta P_x = m \cdot \Delta v_x \dots\dots\dots(2) \quad \text{Il s'écrit :}$$

$$\Delta (mv) \cdot \Delta x \geq h \Rightarrow m (\Delta v) \cdot \Delta x \geq h \text{ avec } h = h/2\pi \dots\dots\dots(3)$$

FONCTION D'ONDE

Chaque état d'un système microscopique est caractérisé par une fonction de coordonnées x, y, z, t appelée fonction d'état (d'onde). Cette fonction d'onde est une fonction mathématique qui caractérise le comportement d'une particule en un point M (x, y, z) de l'espace à un instant t. Elle est notée : $\psi(x, y, z, t)$. C'est le carré de cette fonction ψ^2 qui a une signification physique, il représente la densité de probabilité de présence de la particule.



Probabilité de présence.

La probabilité de trouver l'électron dans un volume dV au point M (x, y, z) s'écrit :

$$dP = |\psi|^2 dV \dots\dots\dots(4)$$

La notion classique de position est remplacée par la notion de densité de probabilité de présence :

Condition de normalisation :

$$\text{Probabilité de trouver l'e}^- \text{ dans tout l'espace} = 1 \Rightarrow \int \psi^2 dV = 1$$

EQUATION DE SCHRÖDINGER

En 1926, Schrödinger a postulé que la fonction d'onde $\psi(t, z, y, x)$ est une solution de l'équation suivante :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + E_P \psi = E \psi \quad \dots\dots\dots(5)$$

C'est une équation aux dérivées partielles où m est la masse de la particule et $E_P = -Z k e^2/r$ son énergie potentiel. Cette équation traduit, la conservation de l'énergie total E . si on note :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + E_P \equiv \text{Hamiltonien}$$

; l'équation de Schrödinger s'écrit de façon plus condensée : $H \psi = E \psi \quad \dots\dots\dots(6)$

L'équation de Schrödinger effectue la synthèse des aspects corpusculaire et ondulatoire de la particule microscopique. Dans cette équation les inconnus sont E et $\Psi(x)$.

Les nombres quantiques

a) Le nombre quantique principal : n

n est l'entier qui est lié au niveau énergétique de l'O.A. Dans le cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes, il permet de calculer les niveaux d'énergie E_n (voir cours précédent).

$n > 0$ ($n \in \mathbb{N}^*$) $\leftrightarrow n = 1, 2, 3, 4, \dots$ (K, L, M, N, O, ...). n détermine la couche et intervient uniquement dans la partie radiale, il nous renseigne sur le volume effectif de l'orbitale atomique mais il ne donne pas sa forme.

b) Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) : ℓ

ℓ est lié à la quantification du module du moment cinétique orbital $\|\vec{\ell}\|$ de l'électron en rotation autour du noyau :

$$\|\vec{\ell}\| = \|\vec{r} \wedge m_e \vec{v}\| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \frac{h}{2\pi}$$

ℓ est un nombre entier positif, strictement plus petit que n , ($\ell < n$) et ses valeurs sont comprises entre 0 et $n-1 \Rightarrow \ell \in \mathbb{N}$ et $0 \leq \ell < n$ soit n valeurs différentes

Comme ℓ intervient dans la partie radiale et angulaire de l'O.A., il donne la forme générale de l'O.A.

Comme ℓ intervient dans la partie radiale et angulaire de l'O.A., il donne la forme générale de l'O.A.

Valeurs de ℓ	0	1	2	3	4
Sous-couche associée	s	p	d	f	g

Ainsi : $n = 1$, $\ell = 0$, il existe donc une seule sous-couche s.

$n = 2$, $\ell = 0$ et 1 , il existe donc 2 sous-couches s et p.

$n = 3$, $\ell = 0, 1$ et 2 , il existe donc 3 sous-couches s, p et d

c) Le nombre quantique tertiaire (ou magnétique) : m_ℓ

m_ℓ est lié à la quantification de la projection ℓ_z du moment cinétique orbital de l'électron sur la direction du champ magnétique appliqué selon la direction Oz :

$$\ell_z = m_\ell \frac{h}{2\pi}$$

m_ℓ est un entier positif et négatif compris entre $-\ell$ et $+\ell$. Il peut prendre $2\ell + 1$ valeurs.

$\Rightarrow m_\ell \in \mathbb{Z}$ et $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$

Comme m_ℓ intervient dans la partie angulaire de l'O.A. il donne l'orientation de l'O.A. par rapport à une direction de référence Oz (imposée par un champ magnétique dirigé selon Oz).

Par exemple quand $\ell = 1$ on est en présence de la sous-couche p, m_ℓ peut prendre les 3 valeurs suivantes $m_\ell = -1$, $m_\ell = 0$ et $m_\ell = +1$.

\Rightarrow il existe 3 O.A. p de directions différentes (p_{-1} , p_0 et p_{+1}).

d) Le quatrième nombre quantique s : le nombre quantique de spin

Ce moment cinétique intrinsèque peut être associé au mouvement de rotation de l'électron sur lui-même. Pour un électron dans une O.A., il existe 2 niveaux énergétiques différents qui correspondent à 2 moments cinétiques intrinsèques différents. Pour un électron : s ne peut prendre que les 2 valeurs : $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$

Notion de spin orbital : il nous faut à présent remplacer la fonction d'onde monoélectronique ou O.A. par la spin orbitale atomique $\psi_{n,\ell,m,s}$ \Rightarrow probabilité de trouver l'électron dans l'état : n, ℓ , m, s

Conclusion : à un niveau n il correspond n^2 O.A. $\psi_{n,\ell,m}$ et donc $2n^2$ spin-O.A. $\psi_{n,\ell,m,s}$

Configurations électroniques d'un édifice monoatomique

Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoélectronique dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des Z électrons dans les différentes spins orbitales monoélectroniques $1s, 2s, 2p, \dots$ etc., le nombre d'électrons étant noté sous forme d'exposant.

Exemple : $1s^2$ signifie que deux électrons sont décrits par l'orbital $1s$. Autrement dit, deux électrons occupent l'O.A. $1s$.

Le remplissage des cases quantiques ou orbitales atomiques doit impérativement respecter les quatre règles suivantes.

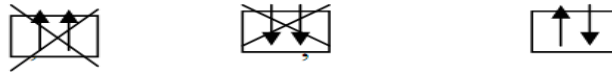
Principe de stabilité

Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas possible (Principe l'énergie minimale)

Conséquence pratique : $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, 5s, 5p, 5d, 5f, \dots$

VI).3.2. Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques : n , l , m et s .



Conséquence pratique :

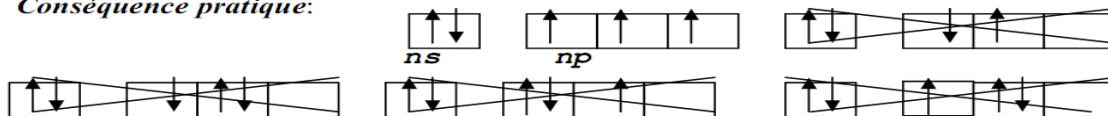
Dans une même case n , l , m sont fixés. On ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spins opposés.

VI).3.3. Règle de Hund

Dans l'état fondamental, lorsque plusieurs orbitales atomiques dégénérées sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupent ces orbitales dégénérées avec des moments de spins positifs (parallèles) avant de se placer avec des spins contraires.

L'état fondamental est donné par un maximum de spins parallèles. On occupe donc un maximum d'orbitales avant de les saturer.

Conséquence pratique:



VI).3.4. Règle de Klechkowski

L'ordre de remplissage des couches et des sous couches s'effectue par valeurs croissantes du couple $(n + l)$. Si deux ou plusieurs couples $(n + l)$ conduisent à la même valeur, ils seront classés par ordre de n croissant.

Représentation de la règle de Klechkowski : On écrit les diverses couches et sous couches dans un tableau. Chaque ligne a une valeur de n et chaque colonne a une valeur l . Le remplissage se fait selon les diagonales.

$n \backslash l$	0	1	2	3	4
1	1s				
2	2s	2p			
3	3s	3p	3d		
4	4s	4p	4d	4f	
5	5s	5p	5d	5f	4g
6	6s	6p	6d	6f	5g
7	7s	7p	7d	7f	6g
8	8s	8p	8d	8f	7g

Représentation mnémotechnique

L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est : 1s 2s 2p 3s 3p **4s 3d** 4p **5s 4d** 5p **6s 4f** 5d 6p 7s 5f 6d 7p

Electrons de cœurs et électrons de valence

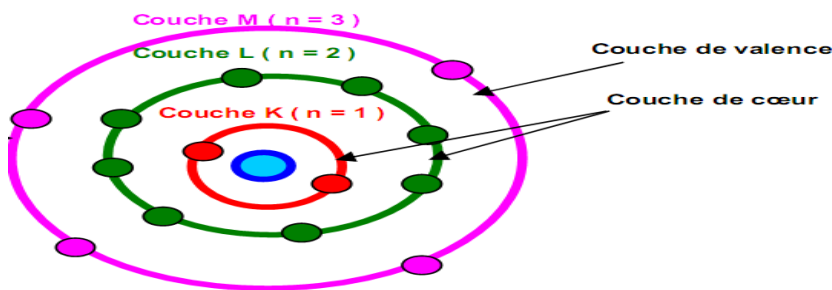
Définitions

- La couche de valence est la couche la plus externe de l'atome, occupée par des électrons. C'est elle qui fixe les propriétés chimiques.

Si une sous couche interne n'est pas totalement remplie; on considérera cette sous couche comme faisant partie de la couche de valence.

Exemple : Pour $Z = 14$, la configuration électronique correspondante est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Les trois couches occupées par les électrons ne jouent pas un rôle équivalent.



2- Les gaz rares (ou nobles ou inertes) sont chimiquement stables et ont une configuration électronique de la couche périphérique ou de valence : $ns^2 np^6$.

3- Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un électron quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous couches internes, on va écrire cette configuration sous la forme condensée.

Configuration du Gaz rare) + (couche de valence)

Hélium (He, $Z=2$), Néon (Ne, $Z=10$), Argon (Ar, $Z=18$), Krypton (Kr, $Z=36$) Xénon (Xe, $Z=54$)
Radon (Ra, $Z=86$) .

Exceptions de la règle de Klechkowski

Une sous couche vide, totalement remplie ou à moitié remplie confère une plus grande stabilité aux atomes.

Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type $(n-1)d^9 ns^2$ (Cu, Ag et Au) et $(n-1)d^4 ns^2$ (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en $(n-1)d^{10} ns^1$ et $(n-1)d^5 ns^1$ (un électron de la sous couche s transite vers la sous couche d pour la compléter à 5 ou à 10 électrons: la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale

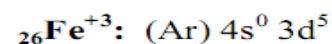
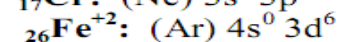
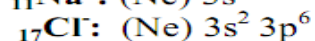
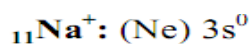
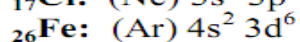
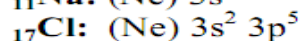
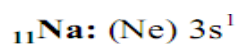
Dans le cas des électrons de type f, le niveau d reçoit d'abord un électron avant que le niveau f ne commence à se remplir.

Exceptions à la Règle de Klechkowski :

Z	Nom	Symbole	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
24	Chrome	Cr	(Ar) 3d ⁴ 4s ²	(Ar) 3d ⁵ 4s ¹
29	Cuivre	Cu	(Ar) 3d ⁹ 4s ²	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹
41	Niobium	Nb	(Kr) 4d ³ 5s ²	(Kr) 4d ⁴ 5s ¹
42	Molybdène	Mo	(Kr) 4d ⁴ 5s ²	(Kr) 4d ⁵ 5s ¹
44	Ruthénium	Ru	(Kr) 4d ⁶ 5s ²	(Kr) 4d ⁷ 5s ¹
45	Rhodiou	Rh	(Kr) 4d ⁷ 5s ²	(Kr) 4d ⁸ 5s ¹
46	Palladium	Pd	(Kr) 4d ⁸ 5s ²	(Kr) 4d ¹⁰
47	Argen	Ag	(Kr) 4d ⁹ 5s ²	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ¹
57	Lanthane	La	(Xe) 4f ¹ 6s ²	(Xe) 5d ¹ 6s ²

Structure électronique des ions

Chercher la configuration électronique de l'élément, si il s'agit d'un cation (+) enlever un ou plusieurs électrons, s'il s'agit d'un anion (-) ajouter un ou plusieurs électrons. Dans ce cas attention à l'ordre de remplissage.



Classification périodique des éléments chimiques

Principe de construction

Dans la classification périodique, les éléments sont rangés de gauche à droite par numéro atomique (Z) croissant en respectant de plus la règle de Klechkowski de telle sorte que :

Chaque période, comporte des éléments dont la couche externe correspond à la même valeur du nombre quantique principal (n). Elle débute par le remplissage de la sous couche s et s'achève toujours par celui de la sous-couche p correspondante (à l'exception de la première période), tout en suivant la règle de Klechkowski. Lorsque cette configuration est atteinte, la période est complète. Le dernier élément ainsi décrit étant un gaz rare de structure électronique $ns^2 np^6$. Cette configuration constitue la configuration de cœur de la période suivante.

n	Structure électronique des éléments de la période n	Gaz rare
1	ns^x avec $1 \leq x \leq 2$	${}^2\text{He}$
2	${}^2[\text{He}]ns^x np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$ et $1 \leq y \leq 6$	${}^{10}\text{Ne}$
3	${}^{10}[\text{Ne}]ns^x np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$ et $1 \leq y \leq 6$	${}^{18}\text{Ar}$
4	${}^{18}[\text{Ar}]ns^x (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$ et $1 \leq z \leq 10$	${}^{36}\text{Kr}$
5	${}^{36}[\text{Kr}]ns^x (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$ et $1 \leq z \leq 10$	${}^{54}\text{Xe}$
6	${}^{54}[\text{Xe}]ns^x (n-2)f^w (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$; $1 \leq z \leq 10$ et $1 \leq w \leq 14$	${}^{86}\text{Rn}$
7	${}^{86}[\text{Rn}]ns^x (n-2)f^w (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$; $1 \leq z \leq 10$ et $1 \leq w \leq 14$	

• Chaque colonne comporte des éléments ayant la même configuration électronique de valence et formant une famille. D'un point de vue chimique, cela leur confère des propriétés équivalentes.

Les 18 colonnes de la classification périodique sont réparties en 9 groupes suite au classement des colonnes dont les éléments ont même configuration électronique externe. 8 d'entre eux sont notés en chiffres romains I, II, III, VIII. Le chiffre romain représente le nombre d'électrons de valence.

• Le groupe **VIII_A** constitue les éléments chimiques des gaz rares (G.R) de configuration électronique de la couche périphérique **ns² np⁶**.

• Les groupes allant de I à VIII sont divisés chacun en deux sous-groupes. Le premier est indexé de la lettre A et le second de la lettre B. On aura ainsi 16 sous-groupes notés IA, IIA, VIIIA et IB, IIB, VIIIB. Chacun de ces sous-groupes correspond à une colonne donnée.

Les lettres A et B indiquent la nature des électrons de valence.

Groupe A : Remplissage de la sous-couche s ou s et p.

Groupe B : Remplissage de la sous-couche s et d.

Le groupe **VIII_B** est formé de trois colonnes voisines appelées **triades**. Ces éléments possèdent des propriétés physico-chimiques analogues dans le sens horizontal et vertical. Ils jouent un rôle très important en catalyse hétérogène.

- La classification périodique est divisée en 4 blocs en fonction de la structure électronique externe des éléments :
 - ❖ Bloc s : ns¹ ou ns² ; colonnes 1 et 2.
 - ❖ Bloc p : ns², np^x (avec : $1 \leq x \leq 6$) ; colonnes 13 à 18.

Remarque :

${}^2\text{He}$ (configuration : $1s^2$) est classé dans la colonne 18, en raison de la similitude de ses propriétés avec celles des éléments de cette colonne (gaz inertes).

- ❖ Bloc d : $(n-1)d^x$, ns^y (avec : $1 \leq x \leq 10$ et $0 \leq y \leq 2$) ; colonnes 3 à 12 : "métaux de transition".
- ❖ Bloc f : $(n-2)f^x$, $(n-1)d^y$, ns² (avec n = 6 ou 7, $0 \leq x \leq 14$; y = 0 ou 1 ou exceptionnellement 2 pour ${}_{90}\text{Th}$).

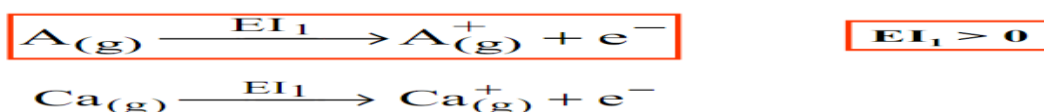
Les éléments pour lesquels $n = 6$ sont appelés "Lanthanides"; ceux pour lesquels $n = 7$ sont appelés "Actinides" (ces derniers sont tous radioactifs).

Bloc s		Bloc d										Bloc p					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 K	12 Ca											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 Na	20 Mg	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tm	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw	
		104 Unq	105 Unp	106 Unh								81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

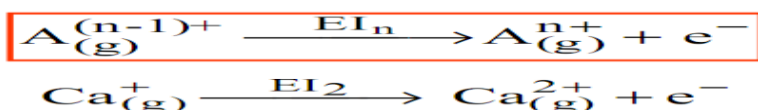
Caractéristiques atomiques et périodicité.

Energie d'ionisation.

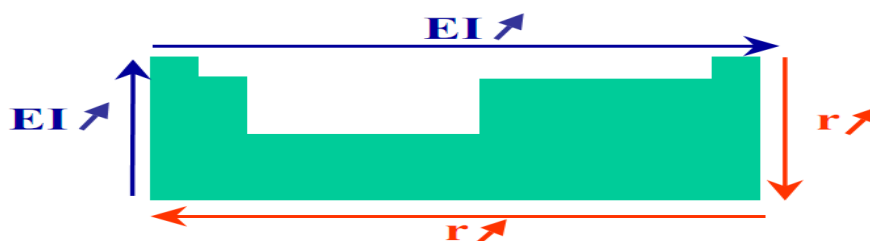
- L'énergie de première ionisation, EI_1 , est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome isolé, $A(g)$ (état gazeux), pour lui arracher un électron selon la réaction :



- L'énergie de $n^{\text{ième}}$ ionisation EI_n correspond à la réaction :

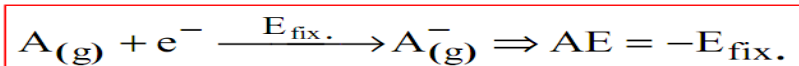


Résumé :



Affinité électronique, AE. Energie de fixation électronique Efix.

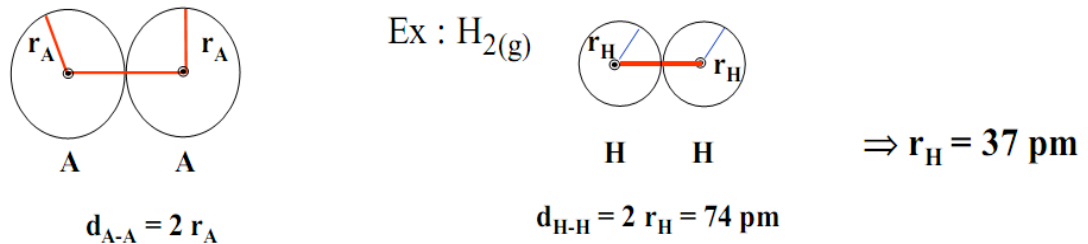
L'affinité électronique : AE, est l'opposé « en signe » de l'énergie de fixation Efix. d'un électron sur un atome isolé $A(g)$: $AE = -E_{\text{fix}}$.



Contrairement à l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique peut être positive ou négative. Si $AE > 0$: $A^-(g)$ a alors une énergie plus faible que $A(g)$: l'ion $A^-(g)$ est plus stable que $A(g)$.

Rayon atomique (rayon de covalence) r_c .

Définition basée sur l'expérience. Le rayon atomique d'un atome est égal à la moitié de la distance qui sépare les 2 noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liés par une liaison de covalence simple.



Remarque : Pour déterminer le rayon atomique de O on prendra la moitié de la distance O-O dans $H_2O_2(g)$ ($d_{O-O} = 148 \text{ pm}$) et non pas dans $O_2(g)$ ($d_{O=O} = 121 \text{ pm}$).

Z	Li	Be	B	C	N	O	F
r_c (pm)	3 123	4 89	5 80	6 77	7 75	8 74	9 71
Z	F	Cl	Br	I	At		
r_c (pm)	9 71	17 100	35 114	53 134	85 ---		

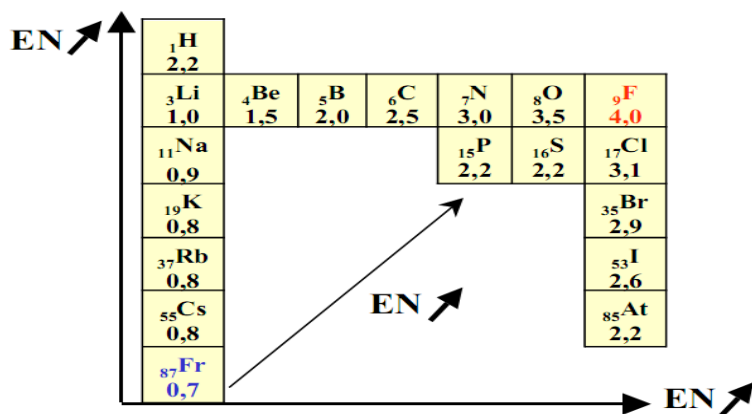
On observe que :

- r_c diminue dans une période (effet de charge; voir 6.4.1.b))
- r_c augmente dans une colonne (effet distance; voir 6.4.1.a))



Electronégativité « EN ».

C'est une grandeur qui mesure l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison de covalence \Rightarrow apparition de charges partielles.



Quelques valeurs des électronégativités dans l'échelle de Pauling
(valeurs indiquées en $eV^{1/2}$)

EN augmente : de gauche à droite dans une période de bas en haut dans une colonne

Liaison chimique

À part les gaz inertes (dernière colonne de la classification périodique), qui sont monoatomiques, tous les atomes sont engagés dans des liaisons chimiques, formant des molécules et/ou des solides ou des liquides. D'ailleurs, même les « gaz » inertes finissent par se condenser à très basse température (ou sous pression élevée). Pour classer les liaisons, les deux notions indispensables sont les énergies de liaison (ou leurs opposées : les énergies de dissociation) et les électronégativités des atomes liés, il existe deux types de liaisons, Les liaisons fortes (liaison covalente, ionique et métallique) et les liaisons faibles (liaison d'hydrogène et Van Der Waals).

2. la liaison covalente: *Modèle de Lewis*

D'une façon générale, toute liaison qui s'obtient par mise en commun d'électrons est une liaison covalente. Selon Lewis, on peut ignorer les électrons appartenant aux couches profondes de l'atome (électron de coeur), seuls les électrons périphériques (électron de valence) d'un atome peuvent être impliqués dans la formation des liaisons.

2.1. Représentation de Lewis des atomes

La représentation de Lewis schématise la structure électronique externe, ou couche de valence.

On représente par :

Des tirets — les électrons appariés ou doublet libre.

Des points • les électrons célibataires.

Case quantique vide par un rectangle.

Valence d'un atome :

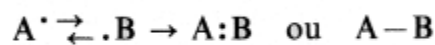
Le nombre d'électrons célibataires donne la valence de l'atome, c.à.d le **nombre de liaison que peut former un atome.**

- L'hydrogène $\overset{\cdot}{\text{H}}$ possède 1 électron célibataire : il est monovalent.
- L'oxygène $\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ possède 2 électrons célibataires : il est divalent.
- L'azote $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ possède 3 électrons célibataires : il est trivalent.
- L'atome de carbone $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ possède 4 électrons célibataires : il est tétravalent.

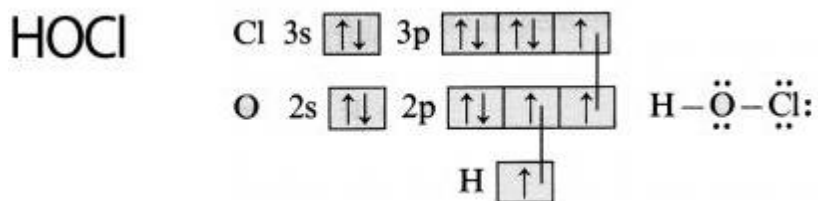
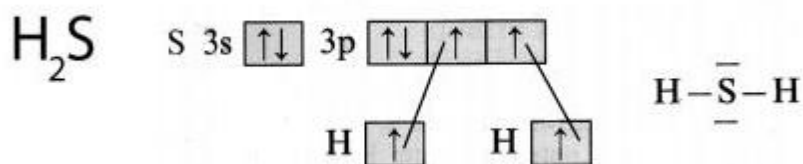
2.2. Représentation de Lewis des molécules.

- **Liaison covalente simple :**

Chaque atome fournit un e- de sa couche externe pour former la liaison :



Exemple :



- **Liaison covalente multiple :**

Le modèle de LEWIS prévoit également la formation de liaisons doubles ou triples.

Exemple :



- **Liaison de coordination ou liaison covalente dative :**

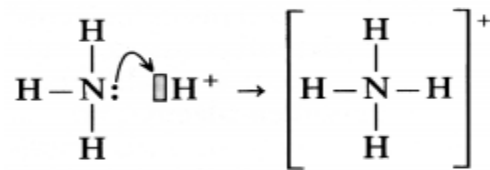
L'un des deux atomes (le **donneur** : A) fournit un doublet de sa couche externe. L'autre (l'**accepteur** : B) reçoit ce doublet dans sa case vide de sa couche externe, la liaison dative est

identique à la liaison covalente, cependant, elle est représentée par une flèche du donneur à l'accepteur.

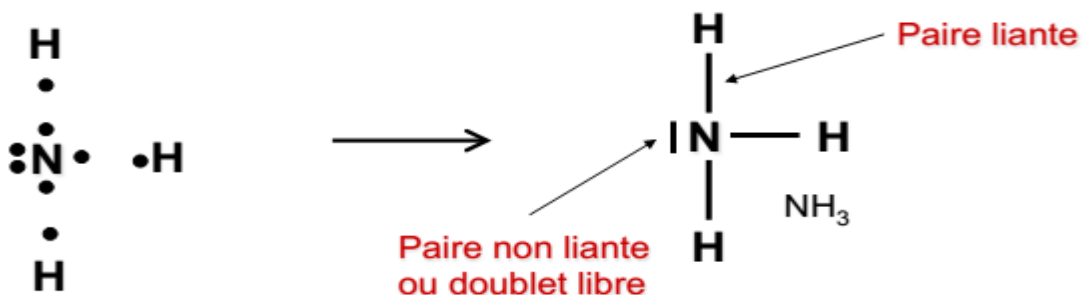


Exemples :

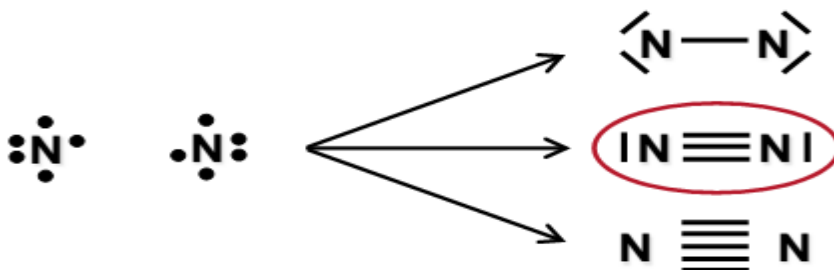
– formation de l'ion ammonium NH_4^+ à partir de l'ammoniac NH_3 en présence d'un acide



Le schéma de Lewis représente l'ensemble des paires liantes et non liantes d'une molécule (également e^- célibataires) mais ne donne aucune indication sur la géométrie spatiale de la molécule.



La détermination du schéma de Lewis n'est pas toujours facile ; ainsi, pour le diazote, N_2 , il y a trois possibilités



Quel est le bon schéma de Lewis ?

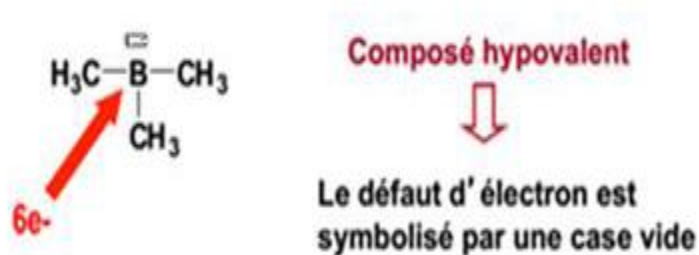
Règle de l'octet

Dans une molécule ou un ion, les atomes (2ème et 3ème ligne de la classification) s'associent de façon à ce que chacun d'entre eux soit entouré d'un octet d'électrons ($8e^-$) (quatre doublets, liants ou non liants) au maximum.

Remarque :

Cette règle présente de nombreuses exceptions :

✓ Il existe des molécules stables dans lesquelles des atomes s'entourent de moins ou plus de quatre paires d'électrons.



Charges formelles

Au cours de la formation d'une liaison, il peut y avoir mise en commun d'un e^- par chaque atome, ou bien un des deux atomes "apporte" les $2e^-$ de la liaison.



Dans le second cas, on fait apparaître des charges formelles pour indiquer qu'il y a eu "perte" d'un e^- pour A et "gain" d'un électron pour B.

La somme des charges formelles est égale à la charge réelle portée par la molécule.

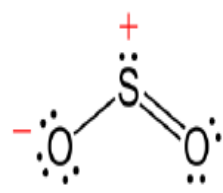
Exemples de détermination des charges formelles :

L'atome A a reçu deux électrons $\Rightarrow A^{2-}$

L'atome B en a perdu 2 $\Rightarrow B^{2+}$



Exemples :

Molécule	SO ₂	
Atomes	S	O
Structure électronique	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴	1s ² 2s ² 2p ⁴
Nombre d'électrons externes Ne	6	6
Nombre de liaisons covalentes Nl	8-6 = 2	8-6 = 2
Nombre de doublets non liants Nnl	(6-2)/2 = 2	(6-2)/2 = 2
Représentation de LEWIS		
L'atome vérifie-t-il la règle de l'octet (ou du duet) ?	Oui : 4 doublets = 8 e ⁻	Oui : 4 doublets = 8 e ⁻

Dans cette molécule **SO₂** l'expérience montre que l'ordre de liaison est intermédiaire entre une simple et une double liaison, cette molécule existe sous forme de mésomérie.

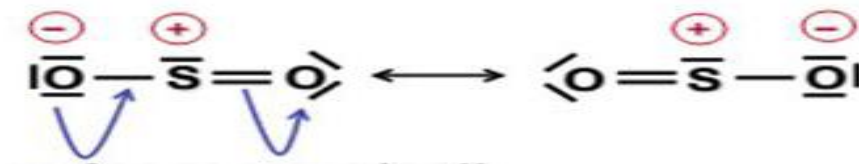


L'expérience montre que les deux longueurs de liaison S-O sont égales.

Comment l'expliquer ?



Délocalisation par mésomérie

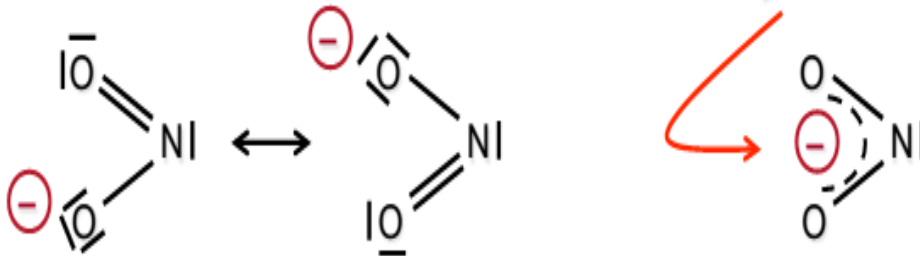


Mésomérie

Lorsque plusieurs formules de Lewis peuvent être écrites pour une espèce chimique et que celles-ci ne diffèrent que par la répartition des électrons, alors l'espèce chimique n'est pas représentée correctement par une seule formule de Lewis.

La mésomérie consiste alors à décrire l'espèce chimique par l'ensemble de ces formules de Lewis. Ces formules s'appellent formes mésomères ou formes limites et n'ont pas d'existence physique. On dit qu'il y a **résonance** entre ces formes limites.

- L'espèce chimique est mieux représentée par un **hybride de résonance**.



Formes mésomères

Insuffisance du modèle de Lewis

Le modèle de Lewis est basé sur un ensemble d'observations et de constatations, mais ne repose sur aucune loi physique. Ce modèle est incapable :

- ✓ d'interpréter en détail la structure électronique des molécules.
- ✓ de donner des informations sur la géométrie des molécules

Théorie de la répulsion des paires électroniques des couches de valence (V.S.E.P.R.) (valence shell electron pair repulsion)

« Autour de chaque atome, les paires d'électrons de valence (libres ou de liaison) s'éloignent le plus possible les unes des autres afin de minimiser leur répulsion électrique. »

Dans cette théorie la molécule est représentée par : **AX_nE_m**

A: atome central.

X: atomes liés à A et **n** leur nombre.

E: paires libres sur A et **m** leur nombre.

Sachant que les doublets électroniques de la couche de valence se repoussent entre eux, la géométrie de la molécule sera celle pour laquelle les répulsions sont minimales, soit, les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles. Ainsi, dans cette théorie la géométrie de la molécule est déterminée à partir des valeurs **$p = m+n$** .

Exemple :

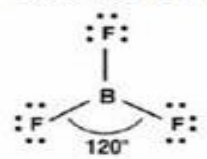
$p = 3$



AX₃

Triangle
 $\alpha = 120^\circ$

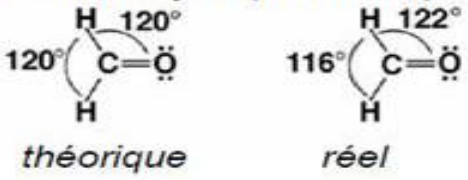
Fluorure de bore



AX₃

Triangle
 $\alpha \approx 120^\circ$

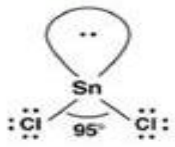
Formaldéhyde (méthanal)



AX₂E

Molécule
coudée
 $\alpha < 120^\circ$

Chlorure d'étain

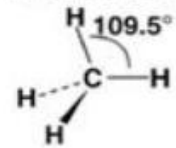


P = 4

AX₄

Tétraèdre
 $\alpha = 109,5^\circ$

Méthane : CH₄



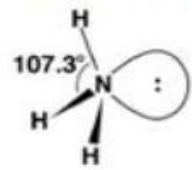
Tétraèdre



AX₃E

Pyramide à
base triangulaire
 $\alpha < 109^\circ$

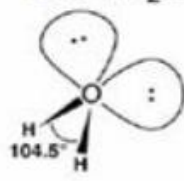
Ammoniac : NH₃



AX₂E₂

Molécule
coudée
 $\alpha < 109^\circ$

Eau : H₂O



Tableaux récapitulatif :

n+m	Figure de répulsion (0 paire libre)	géométrie 1 paire libre	géométrie 2 paires libres	géométrie 3 paires libres	géométrie 4 paires libres
2	 linéaire				
3	 trigonale	 coudée			
4	 tétraédrique	 pyramidale	 coudée		
5	 bipyramide à base triangulaire	 « papillon »	 en T	 linéaire	
6	 octaédrique	 pyramide à base carrée	 plan carré	 en T	 linéaire

p	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX ₂	Droite	Linéaire	180	<u>Be</u> Cl ₂ , <u>CO</u> ₂ , <u>HCN</u>
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX ₃	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	<u>BF</u> ₃ , <u>Al</u> Cl ₃
3	2	1	AX ₂ E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	<u>SO</u> ₂ , <u>Sn</u> Cl ₂ , O ₃
3	1	2	AXE ₂	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX ₄	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	<u>CH</u> ₄ , <u>NH</u> ₄ ⁺ , <u>SO</u> ₄ ²⁻
4	3	1	AX ₃ E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	<u>NH</u> ₃ , <u>H</u> _{3<u>O</u>⁺}
4	2	2	AX ₂ E ₂	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	<u>H</u> _{2<u>O</u>, <u>H</u>_{2<u>S</u>}}
4	1	3	AXE ₃	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX ₅	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	<u>PCl</u> ₅
5	4	1	AX ₄ E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	<u>SF</u> ₄ , <u>Te</u> Cl ₄
5	3	2	AX ₃ E ₂	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	<u>ICl</u> ₃ , <u>ClF</u> ₃
5	2	3	AX ₂ E ₃	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	I ₃ ⁻ , <u>XeF</u> ₂ , <u>ICl</u> ₂ ⁻
5	1	4	AXE ₄	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX ₆	Octaèdre	Octaèdre	90	<u>SF</u> ₆
6	5	1	AX ₅ E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	<u>BrF</u> ₅ , <u>IF</u> ₅
6	4	2	AX ₄ E ₂	Octaèdre	Carrée (plane)	90	<u>XeF</u> ₄ , <u>BrF</u> ₄ ⁻
6	3	3	AX ₃ E ₃	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX ₂ E ₄	Octaèdre	Linéaire	180	

5. La liaison chimique dans le modèle quantique :

Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO) :

Cette méthode appelée : Linear Combination of Atomic Orbitals (LCOA) proposée par Mulliken en 1932, consiste à admettre pour une molécule diatomique que l'orbitale moléculaire ψ , fonction d'onde décrivent les (é) de la liaison dans la molécule AB, peut être présentée sous forme d'une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomique ψ_{RA} et ψ_{RB} mises en commun par les deux atomes A et B. donc lors de la formation de liaison entre l'atome A et B on a une fusion (recouvrement) des deux orbitales atomiques (O.A) en orbitales moléculaire (O.M). Selon cette méthode les O.M ont la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ψ_{Ri}

$$\psi = \sum C_i \psi_{iR} \quad \text{Dans le cas d'une molécule : A-B} \quad \psi = CA\psi_A + CB\psi_B$$

La combinaison de N orbitales atomiques donne N orbitales moléculaires, la moitié N/2 sont des O.M liantes : c'est des combinaisons linéaires d'O.A de même signe dans la région de recouvrement, c'est un recouvrement positif.

Le reste N/2 des O.M est antiliantes c'est des O.M relatives à des O.A de signe opposé soit un recouvrement négatif. Les O.M Antiliante sont représentées par une étoile *

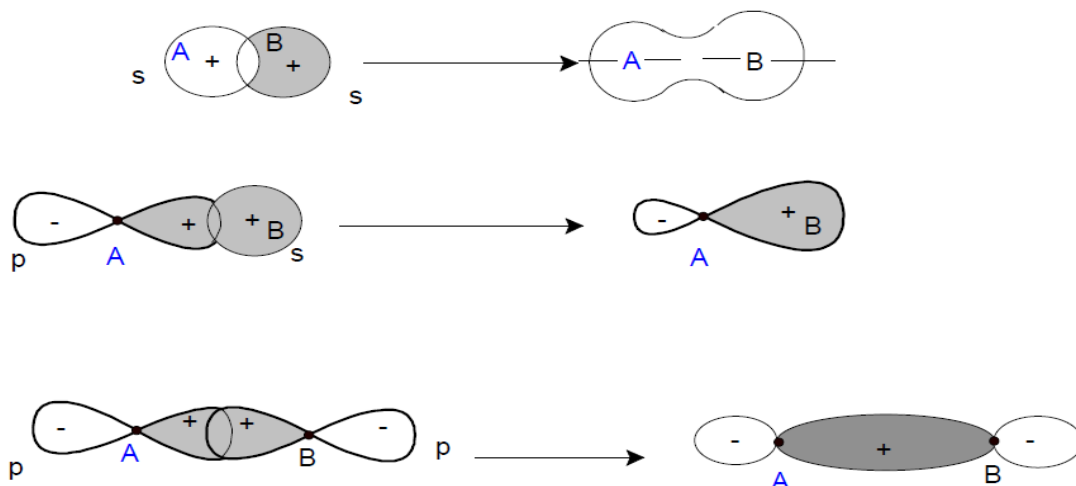
Remarque :

Une orbitale est un volume dans l'espace où la probabilité de trouver un électron est de 95%.

a- Formation et nature des liaisons :

- recouvrement axial : liaison σ

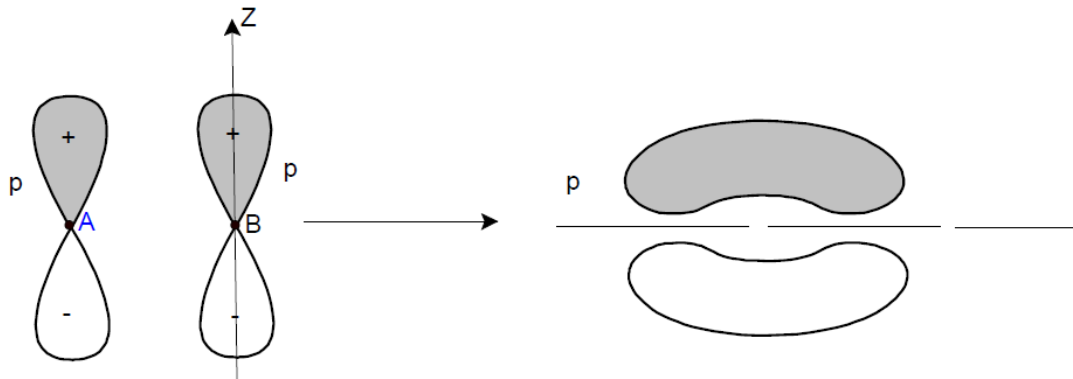
C'est un recouvrement de deux orbitales s, ou d'une orbitale s et d'une orbitale p, ou encore de deux orbitales p coaxiales, les O.M ainsi formées sont appelées orbitales σ , le recouvrement axial donne naissance de deux O.M sigma (σ , σ^*) il y a une libre rotation autour de la liaison σ .



Recouvrement Axial formation de la liaison σ

- Recouvrement Latéral : liaison π

Il concerne les orbitales p dont les axes sont parallèles, ce recouvrement conduit à une orbitales π . les liaisons correspondantes sont plus faibles que les liaisons σ , en l'absence de symétrie axiale des O.M, les liaisons π ne permettent pas la rotation autour de la liaison π .

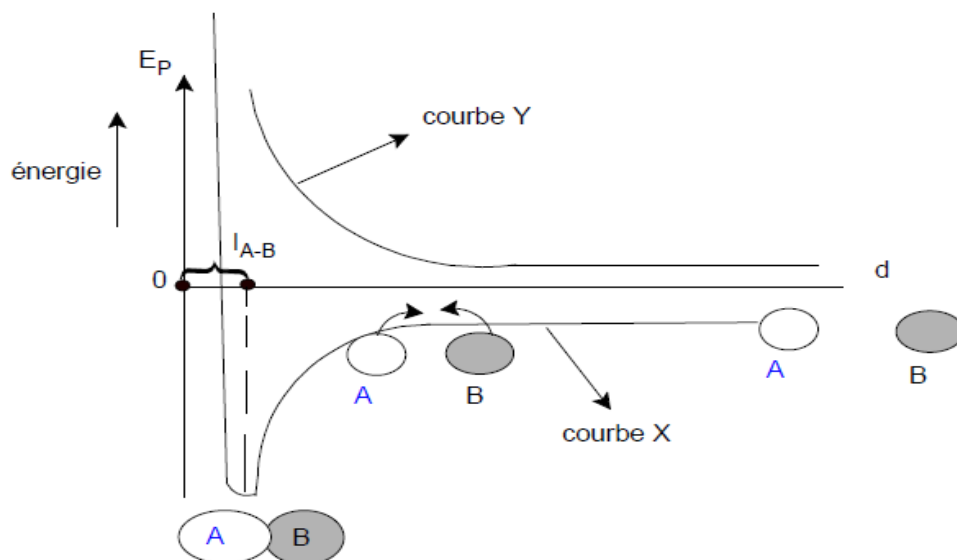


Recouvrement Latéral formation de la liaison π

b- Aspect énergétique

Lorsque les atomes A et B sont loin (sans interaction) l'énergie est nulle, par convention on dit que les atomes sont à l'infini l'un de l'autre. Par contre lorsque les atomes A et B sont rapprochés ils entrent en interaction, l'énergie d'interaction à ce moment sera égale à la somme de :

- l'énergie d'attraction : noyau de A (ou B) avec les électrons de l'atome A (ou B)
- l'énergie de répulsions : noyau A-noyau B et électrons A-électron B



Énergie du système constitué de deux atomes A et B en fonction de la distance d' internucléaire

En effet les courbes de variation de l'énergie des orbitales d'un système formé par deux atomes en fonction de leur distance, confirment ainsi le caractère liant ou antiliant des deux O.M.

Si le doublet d'électron commun entre les deux atomes A et B de la liaison A-B occupe l'orbitale moléculaire liante ou O.M : σ la molécule est plus stable c'est le cas de la courbe (X), par contre la courbe Y correspond à l'énergie de l'orbitale moléculaire σ^* , plus les deux atomes sont proches plus l'énergie est grande, mais elle n'existe pas de position d'équilibre stable, la molécule serait moins stable que les deux atomes séparés.

Exemple :

Molécule de H_2

