

TD 5 : Entités moléculaires : structures de Lewis et OM

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Structures de Lewis

Q1.

1-Sur l'exemple du chlorure de nitrosyle NOCl , rappeler le principe du modèle de Lewis et la méthode permettant de déterminer une structure de Lewis .

2-Espèces soufrées : donner la structure de Lewis des oxydes de soufre SO₂ et SO₃ , des acides associés en solution aqueuse H₂SO₃ et H₂SO₄ , des ions thiosulfate S₂O₃²⁻ et tétrathionate S₄O₆²⁻ . Indiquer dans chaque cas la géométrie autour de l'atome de soufre central .

Dans l'ion thiosulfate , les deux atomes de soufre sont-ils au même degré d'oxydation ?

3-Ecrire deux structures isomères envisageables, et raisonnables, pour l'acide phosphoreux H₃PO₃. L'acide phosphoreux H₃PO₃ ne présente expérimentalement que deux acidités, faibles (pKa = 1,8 et 6,1). En déduire la représentation de Lewis correcte de cet acide .

1. Dans le cadre du modèle de Lewis , une liaison résulte de la mise en commun de 2 électrons de valence , elle est localisée entre les deux atomes .

Démarche à suivre pour établir une structure ou schéma de Lewis

1 – Déterminer le nombre total d'électrons de valence de l'entité moléculaire et en déduire le nombre de doublets .

Ce nombre de doublets est le nombre total de doublets , c'est-à-dire le nombre de doublets liants et non liants

2- Imaginer la connectivité entre atomes (ou utiliser les indications) .

3- Affecter un doublet à chaque liaison envisagée .

4- compléter le schéma en répartissant les doublets restant de façon à vérifier au mieux les règles de stabilité.

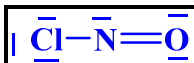
Les éléments de la deuxième période doivent nécessairement vérifier la règle de l'octet .

Exemple du chlorure de nitrosyle

$N_{val} = 5 + 6 + 7 = 18$ soit 9 doublets .

Le nom suggère une association entre l'ion chlorure et un cation de formule NO⁺ , la charge + étant préférentiellement portée par l'atome d'azote . Aussi pour le chlorure de nitrosyle , on propose une liaison entre Cl et N et par conséquent l'enchaînement Cl-N-O

Il reste alors 7 doublets à placer et on cherche à vérifier la règle de l'octet pour tous les atomes :



2. Le soufre et l'oxygène ont chacun 6 électrons de valence , H a un électron de valence .

S peut être hypervalent , on privilégie les schémas de Lewis ne présentant pas de charge formelle .

Un H à caractère acide suppose une liaison O-H

La géométrie autour de l'atome de soufre se déduit de la structure VSEPR

Espèce	SO ₂	SO ₃	H ₂ SO ₃	H ₂ SO ₄
N_{val} et $D = N_{val}/2$	6+2*6= 18 9	6+ 3*6=24 12	2*1+6+3*6=26 13	2*1+6+4*6=32 16
Schéma de Lewis	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \end{array}$	Diacide : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$
Structure VSEPR	AX ₂ E	AX ₃	AX ₃ E	AX ₄
Géométrie	coudée $\alpha < 120^\circ$	Plane triangulaire $\alpha = 120^\circ$	Pyramidale $\alpha < 109,5^\circ$	Tétraédrique $\alpha = 109,5^\circ$

Espèce	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$
N_{val} et $D = N_{val}/2$	$2*6 + 3*6 + 2 = 32$ 16	$4*2 + 6*6 + 2 = 46$ 23
Schéma de Lewis		
Structure VSEPR Géométrie	AX_4 pour le soufre central Tétraédrique	AX_4 pour les atomes de S : tétraédrique

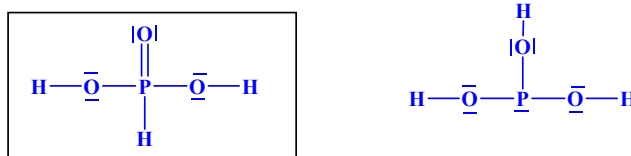
Pour déterminer le degré d'oxydation du soufre, on revient à la définition selon Pauling : on attribue les électrons de liaison à l'élément le plus électronégatif

Pour le soufre central : + IV, pour l'autre soufre : 0, degré d'oxydation moyen : $(4+0)/2 = +II$, ce degré d'oxydation moyen peut aussi être calculé selon $2do + 3*(-II) = -2$

3- Le phosphore a 5 électrons de valence, il peut être hypervalent.

Pour H_3PO_3 , on compte $3*1 + 5 + 3*6 = 26$ électrons de valence ; soit 13 doublets

Les deux schémas de Lewis possibles sont :



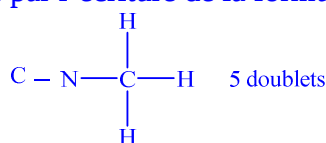
Le caractère de diacide et pas de triacide permet de retenir le schéma encadré.

Q2. Proposer un schéma de Lewis pour le méthylisonitrile $CNCH_3$; prévoir le sens du vecteur moment dipolaire de la liaison C-N.

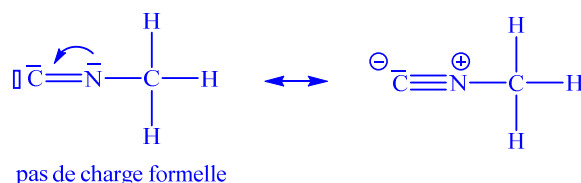
Le site carboné est à la fois le site d'attaque préférentielle d'un réactif nucléophile et d'un réactif électrophile. Justifier ce comportement.

Nombre d'électrons de valence : $N_{val} = 4 + 5 + 4 + 3*1 = 16$ soit 8 doublets.

Connectivité : on conserve celle suggérée par l'écriture de la formule :



On complète avec les 3 doublets en essayant de respecter au mieux la règle de l'octet pour C et N, il existe deux structures mésomères :



En tenant compte des deux structures, le moment dipolaire de la liaison est dirigé du carbone vers l'azote (contrairement à ce que l'on pourrait prévoir à partir des électronégativités)

La présence d'une lacune sur le carbone permet de justifier la réactivité vis-à-vis des nucléophiles et la présence d'un doublet non liant celle vis-à-vis des électrophiles

Q3. Proposer un schéma de Lewis et prévoir la géométrie de l'ion manganate MnO_4^{2-} et de l'ion permanganate MnO_4^- .

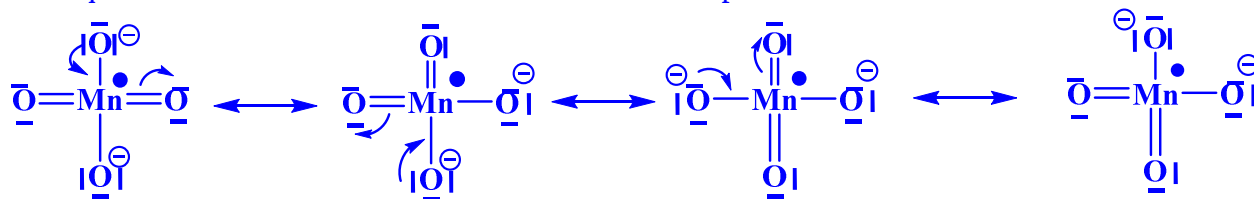
La distance Mn-O est de 162,9 pm dans MnO_4^- et de 165,9 pm dans MnO_4^{2-} . Comment peut-on expliquer qualitativement cette différence ?

3. Pour l'élément manganèse, le numéro atomique est $Z = 25$ d'où une configuration électronique dans l'état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.

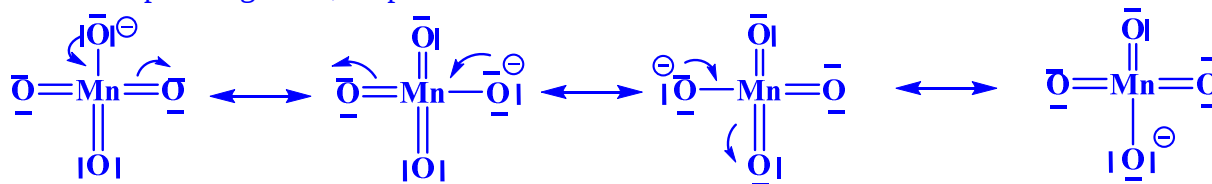
Il s'agit d'un élément de transition, il présente 7 électrons de valence.

	MnO_4^-	MnO_4^{2-}
Nombre total d'électrons de valence	$7 + 4 \times 6 + 1 = 32$	$7 + 4 \times 6 + 2 = 33$ Nombre impair $\Rightarrow$ 1 électron célibataire
Nombre de doublets	$D = \frac{7 + 4 \times 6 + 1}{2} = 16$	$D = \frac{33 - 1}{2} = 16$
Structure de Lewis		

Pour l'ion manganate MnO_4^{2-} , on peut écrire des formes mésomères qui sont analogues. De plus pour une liaison Mn - O donnée, il existe autant de formes limites dans laquelle elle est double (2) que de formes limites dans laquelle elle est simple (2). Ainsi on peut prévoir que toutes les liaisons Mn-O seront identiques et intermédiaires entre une double et une simple.



Pour l'ion permanganate, on peut aussi écrire des formes mésomères :



Mais dans ce cas, pour une liaison Mn-O donnée, il existe 3 formes dans laquelle elle est double et une forme dans laquelle elle est simple. Alors le caractère de double liaison est plus marqué, ce qui signifie que la longueur sera plus courte que dans l'ion MnO_4^{2-} , ce qui est bien compatible avec les valeurs données.

Q4.L'acide borique.

L'acide borique de formule : H_3BO_3 est un composé chimique utilisé comme antiseptique et insecticide, et comme absorbeur de neutrons dans les centrales nucléaires.

Ce composé est un acide faible (AH), les tables lui attribuent un pK_a de 9,2

4a. Écrire le schéma de **Lewis** de l'acide borique 1) sans charge et 2) dans le cas où tous les atomes satisfont à la règle de l'octet. Quelle est la forme la plus probable (justifier) ?

4b. En supposant que la structure où tous les atomes satisfont à la règle de l'octet existe en solution aqueuse, donner alors la forme de **Lewis** de sa base conjuguée. Le pK_a de ce couple acide-base a été calculé à 21,6. Quelle conclusion pouvez-vous en tirer ?

4c. Sachant qu'en solution la base conjuguée de l'acide borique est l'ion borate B(OH)_4^- , proposer une structure raisonnable de l'acide borique en solution aqueuse.

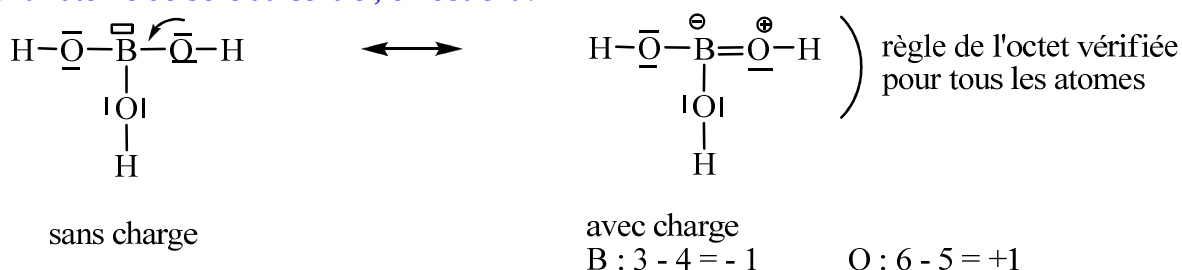
4d. Le borohydure de sodium NaBH_4 a été découvert par **Schlessinger** en 1940. Il est synthétisé par réaction entre le triméthylborate ($\text{B(OCH}_3)_3$) et l'hydruure de sodium (NaH) vers 260°C .

Depuis sa découverte, le borohydure de sodium est utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques en tant qu'agent réducteur. Sa réactivité plus faible que l'aluminohydruure de lithium LiAlH_4 le rend plus commode d'emploi.

Donner une structure de **Lewis** de l'ion borohydruure, préciser sa géométrie selon la méthode V.S.E.P.R. et la polarité des liaisons. Expliquer succinctement la différence de réactivité entre les ions borohydruure et aluminohydruure

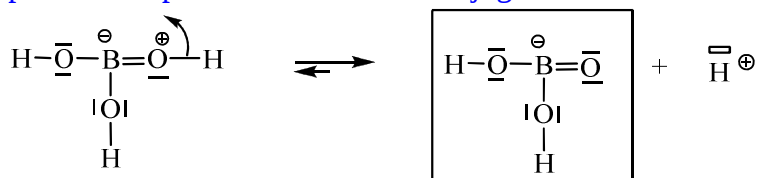
7. Pour l'acide borique, on compte au total $3 \times 1 + 3 + 3 \times 6 = 24$ électrons de valence soit 12 doublets à répartir.

En plaçant l'atome de bore au centre, on obtient :



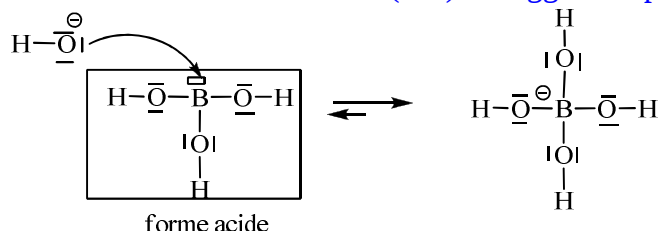
L'oxygène étant un élément fortement électronégatif, il supporte mal une charge formelle +1 : la forme la plus vraisemblable est celle sans charge.

8. Formellement l'acide perd un H^+ pour donner sa base conjuguée :

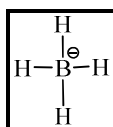


Le pK_a calculé ne correspond pas à la valeur expérimentale : cette forme n'est pas représentative de la forme réelle.

9. En solution aqueuse, une autre façon d'obtenir la base conjuguée est de fixer HO^- sur l'acide. L'obtention d'une structure B(OH)_4^- suggère de partir de la structure sans charge formelle :

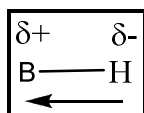


14. Pour l'ion borohydruure BH_4^- , on compte au total $3 + 4 \times 1 + 1 = 8$ électrons de valence soit 4 doublets à répartir :



A l'atome de bore est associée une structure VSEPR AX_4 , soit une géométrie tétraédrique.

L'électronégativité de H égale à 2,2 est supérieure à celle du bore : la liaison B – H est polarisée selon :



La différence d'électronégativité entre Al et H est plus grande qu'entre B et H : une liaison Al-H est encore plus polarisée qu'une liaison B – H, la rupture hétérolytique qui donne H^- est donc facilitée pour $LiAlH_4$, d'où la plus grande réactivité.

Orbitales moléculaires

Q5. Espèces réactives du dioxygène.

Données

n°atomique : O : 8

Niveaux d'énergie des orbitales atomiques :

$H(1s) = -13,6 \text{ eV}$; $O(2s) = -32,4 \text{ eV}$; $O(2p) = -15,9 \text{ eV}$

1. Quel est le nom de la méthode utilisée pour construire les orbitales moléculaires ?

Parmi les interactions suivantes : $2s - 2s$; $2s - 2p_z$; $2p_z - 2p_z$; $2p_z - 2p_x$; $2p_x - 2p_x$, préciser celles qu'on ne doit pas envisager pour la construction des orbitales moléculaires du dioxygène en expliquant dans chaque cas pourquoi (l'axe z est pris comme axe de liaison).

Représenter le diagramme des OM du dioxygène.

Directement issues de la molécule de dioxygène, diverses espèces réactives (telles que le dioxygène singulet et l'anion superoxyde), sont normalement produites à dose raisonnable et contrôlée par les organismes vivants. Ces espèces et les radicaux libres qu'ils génèrent (radical hydroxyle par exemple), bien qu'indispensables à la vie, sont aussi responsables, en cas de production excessive, de la majorité des dégradations touchant les biomolécules (oxydation des lipides, des protéines, de l'ADN). Cette surproduction est appelée « stress oxydant ».

Outre leur implication dans les milieux vivants, les espèces réactives du dioxygène (l'ozone notamment) sont également à l'origine de la dégradation des matériaux plastiques.

2.L'anion superoxyde.

2a-Donner la configuration électronique de l'anion superoxyde O_2^- ; cette espèce est quelques fois notée $O_2^{\circ-}$. Justifier cette écriture.

2b-La distance interatomique de l'anion superoxyde est-elle plus petite ou plus grande que celle de la molécule de dioxygène ? Justifier.

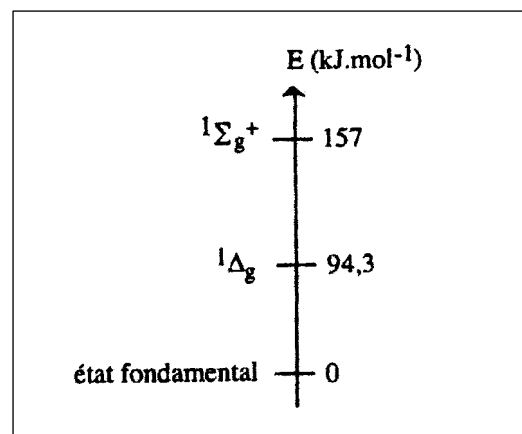
2c-Dans les milieux vivants, une enzyme (la superoxyde dismutase), catalyse la transformation de l'anion superoxyde en peroxyde d'hydrogène. La réaction mise en jeu est une réaction de dismutation et conduit simultanément à la formation de dioxygène. Écrire les deux demi-équations redox ainsi que le bilan de la réaction. Expliquer le terme « dismutation » en déterminant les degrés d'oxydation de l'élément oxygène dans les différentes espèces mises en jeu.

3.Le dioxygène singulet.

La molécule de dioxygène possède deux états électroniques excités notés $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$ dont les niveaux d'énergie par rapport à l'état fondamental sont représentés ci-contre.

3a.L'état fondamental de la molécule de dioxygène est un état triplet. En utilisant le diagramme des orbitales moléculaires, justifier cette assertion et préciser la règle de remplissage électronique qui conduit à cet état triplet. Cet état est-il diamagnétique ou paramagnétique ?

3b. A quoi correspondent les deux états $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$? Quelle est leur multiplicité de spin ? On précise que dans l'état $^1\Sigma_g^+$ les deux électrons sont dans des orbitales différentes.



1. Théorie **CLOA** (ou LCAO) : les OM résultent d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques .

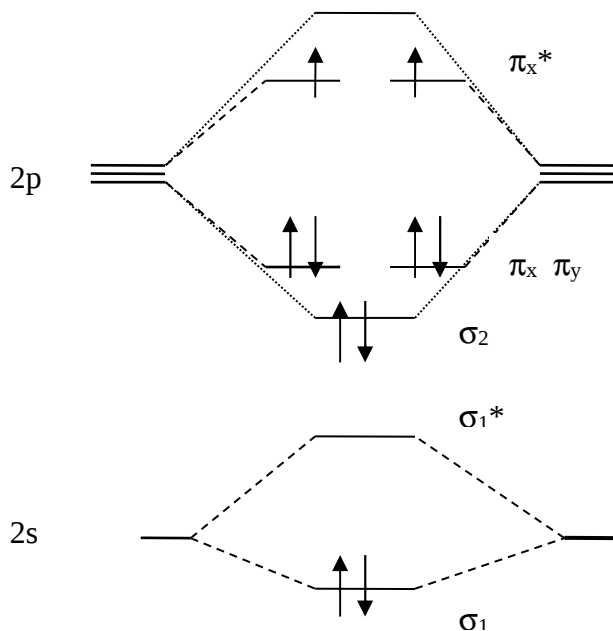
2. Deux orbitales ne peuvent interagir que si leur recouvrement n'est pas nul . On a alors deux conditions essentielles :

Orbitales de même symétrie .

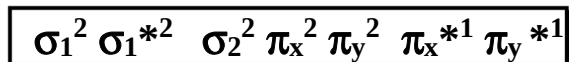
Ecart d'énergie faible entre les orbitales atomiques

Orbitales	interaction	raison
2s-2s	Possible Recouvrement axial	
2s-2pz	Non possible	Ecart d'énergie trop grand
2pz- 2pz	Possible Recouvrement axial	
2pz- 2px	Non possible	Les 2 OA n'ont pas la même symétrie
2px – 2px	Possible Recouvrement latéral	

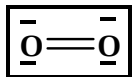
3. cf cours



Configuration électronique de O₂ :



Pour la molécule de dioxygène on compte $2 \times 6 / 2 = 6$ doublets électroniques ; d'où la structure de Lewis :

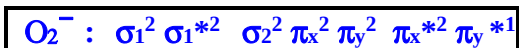


Cette représentation ne fait pas apparaître d'électrons célibataires , contrairement au digramme des OM .

Espèces réactives du dioxygène .

L'anion superoxyde .

4a..Les OM de l'anion s'identifient à celles du dioxygène . Il suffit d'ajouter un électron , d'où la configuration électronique :



Remarque : l'électron peut être ajouté indifféremment sur l'orbitale π_x^* ou π_y^* .

On n'observe alors plus qu'un électron célibataire , caractéristique d'un radical , ce qui justifie l'ajout de **(.)** dans l'écriture de la formule de l'ion superoxyde .

4b. La distance interatomique peut être reliée à la force de la liaison : la distance varie en sens inverse de la force. D'autre part, la force de la liaison peut être reliée à l'ordre de liaison que l'on évalue selon :

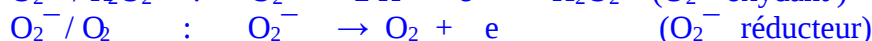
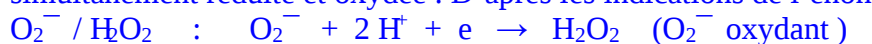
$$i = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

Pour le dioxygène, on a : $i = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$. Pour l'anion superoxyde, on a $i = \frac{1}{2}(8 - 5) = 1,5$

On en déduit la liaison dans anion moins forte que dans le dioxygène et donc

Liaison interatomique dans l'anion > distance interatomique dans le dioxygène

4c. A titre de rappel, la dismutation d'une espèce correspond à une réaction où cette espèce est simultanément réduite et oxydée. D'après les indications de l'énoncé on envisage les couples redox



Espèce	O_2	O_2^-	H_2O_2
do(O)	0	-0,5	-1

D'où l'équation bilan de la réaction de dismutation :



Le dioxygène singulet

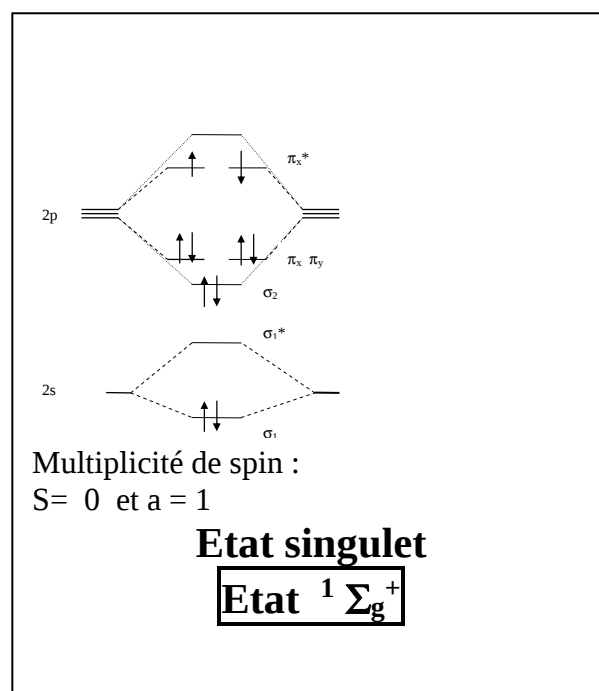
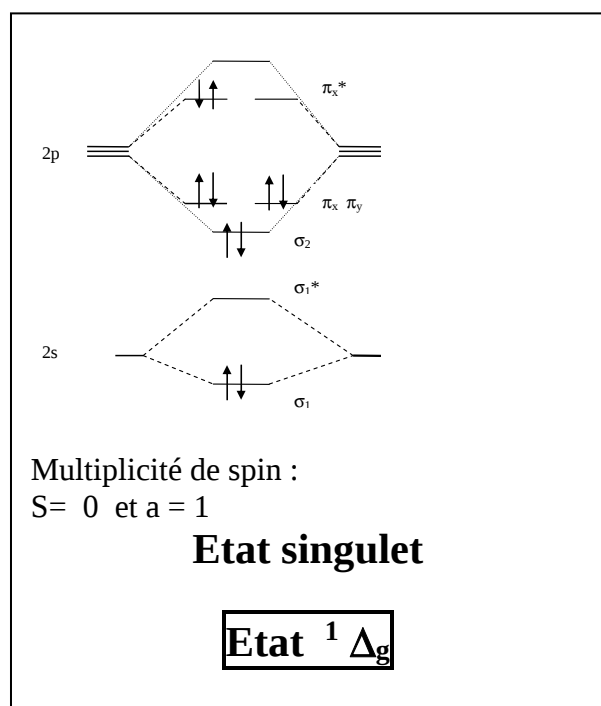
5a. Pour obtenir le spin total, on fait la somme des nombres quantiques magnétiques de spin. Ainsi pour le dioxygène, d'après **la règle de Hund**, les deux électrons disposés sur les orbitales π^* doivent être à spin parallèles, c'est-à-dire associés tous les deux à la même valeur de m_s , soit $1/2$. On en déduit $S = 1/2 + 1/2 = 1$ et alors la multiplicité de spin vaut $a = 2 \cdot 1 + 1 = 3$

La présence d'électrons célibataires confère au dioxygène des propriétés paramagnétiques

5b. Un état excité présente par définition une énergie supérieure à celle de l'état fondamental.

Pour augmenter l'énergie, (tout en gardant les mêmes orbitales occupées) on peut appairer deux électrons ou on peut changer le spin d'un électron (on pourrait aussi faire migrer un électron dans une orbitale d'énergie supérieure mais là on aurait une augmentation considérable de l'énergie)

Dans le cas du dioxygène, ces deux possibilités sont représentées ci-dessous :



Q6. On s'intéresse au diagramme d'orbitales moléculaires obtenu dans l'approximation « combinaison linéaire d'orbitales atomiques » de molécules du type MH_3 dont la géométrie varie de « plane » à « pyramidale ». Un tel diagramme où la géométrie varie continûment s'appelle diagramme de corrélation.

A1- Géométrie PH_3 plane:

On ne considère, dans un premier temps que les trois atomes d'hydrogène, placés aux sommets d'un triangle équilatéral, au centre duquel est placé le repère (Ox,y,z) (voir figure 4)

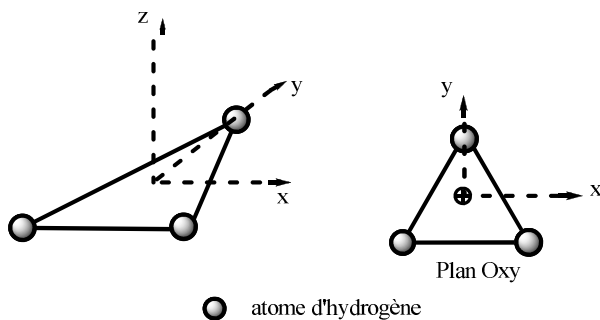


figure 4 : Deux vues de l'édifice H_3 étudié

Les éléments de symétrie sont un axe ternaire confondu avec (Oz) , un plan de symétrie confondu avec (O,x,y) et trois plans de symétrie contenant chacun l'axe (Oz) et une des bissectrices des angles du triangle. Par la suite, on ne considérera que trois éléments de symétrie: le plan $(0, x, y)$ noté σ_h , l'axe ternaire (Oz) , ainsi qu'un plan (Oyz) noté σ_v .

Un axe ternaire est un axe de rotation d'angle $2\pi/3$

On appellera « orbitale non Symétrique » (notée NS) une orbitale atomique ou moléculaire qui ne se transforme ni en elle-même ni en son opposée par une opération de symétrie donnée.

Afin de déterminer les orbitales moléculaires de H_3 , on considère que cette espèce est composée de deux fragments : H_2 et un atome d'hydrogène.

1- Indiquer quels sont les combinaisons linéaires possibles entre orbitales de fragment et en déduire l'allure des OM de H_3

on admet que les deux orbitales moléculaires autre que l'orbitale entièrement liante sont énergétiquement dégénérées. Classer les orbitales moléculaires en les plaçant sur un axe vertical représentant l'énergie, en précisant leurs propriétés de symétrie (symétrique S, antisymétrique AS et non symétrique NS) par rapport aux plans σ_v et σ_h , et à l'axe ternaire (Oz) . Indiquer la configuration électronique de H_3

2-L'atome de phosphore P est maintenant placé sur l'origine O du repère d'espace. On considère que cet élément interagit avec les orbitales moléculaires de la « molécule » H_3 par une orbitale 3s et trois orbitales 3p.

2a-Classer les orbitales 3s et 3p de P selon leur propriétés de symétrie par rapport aux plans σ_v et σ_h , et à l'axe ternaire (Oz) . Montrer qu'une orbitale p se trouve ainsi « isolée ».

Combiner les orbitales atomiques du phosphore avec les orbitales moléculaires de H_3 . Les classer par ordre d'énergie croissant. On admettra que les orbitales moléculaires de " PH_3 plan" issues des orbitales moléculaires énergétiquement dégénérées de H_3 restent dégénérées.

2b-Procéder au remplissage électronique du diagramme. Quelle orbitale moléculaire constitue alors le "doublet libre" de PH_3 ?

Numéro atomique du phosphore : 15

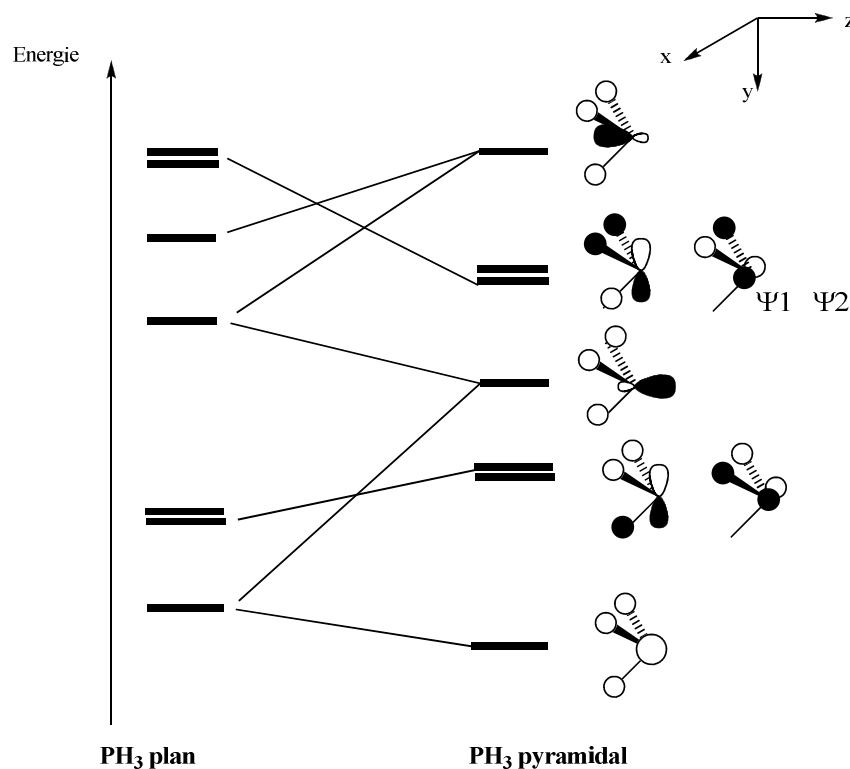
Energies des orbitales : 1s(H) : - 13,6 eV 3s (P) : -18,6 eV 3p (P) : -14 eV

B- Distorsion de PH₃

On étire progressivement la molécule en faisant bouger l'atome P le long de l'axe z..

3- Quels éléments de symétrie sont conservés ou perdus durant cette opération? Montrer que trois orbitales doivent alors être prises en compte simultanément.

4- Le nouveau diagramme d'orbitales est donné en annexe .Procéder au remplissage électronique du diagramme et déterminer les orbitales frontières du ligand PH₃ distordu. Le "doublet libre" de PH₃ est il constitué d'une seule orbitale atomique?

Annexe : diagramme de corrélation de PH₃ plan et pyramidal

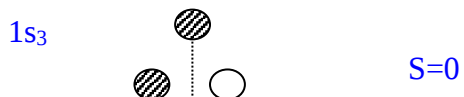
6. On dispose au total de trois orbitales : σ , σ^* (de H₂) et $1s_3$. Dans le cadre de la théorie CLOA , la combinaison de ces trois orbitales conduira à trois nouvelles orbitales .

A priori on cherche les OM sus la forme d'une combinaison linéaire du type

$$\Phi = C_1\sigma + C_2 \sigma^* + C_3 (1s_3)$$

On ne pourra déterminer des coefficients non nuls qu'à condition que les trois orbitales puissent se recouvrir .

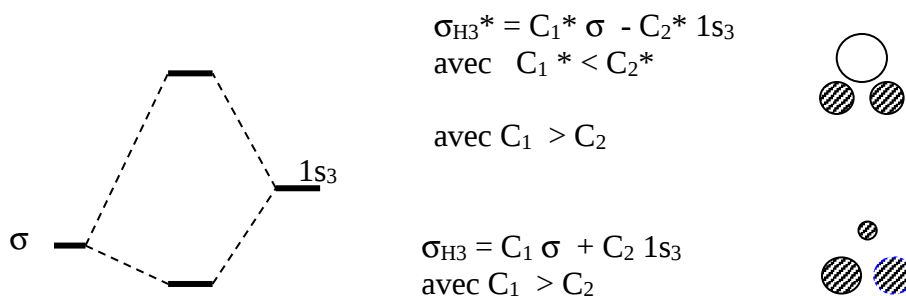
Or , le troisième hydrogène est placé de telle sorte que les trois atomes d'hydrogène forment un triangle équilatéral , autrement dit le troisième hydrogène se trouve sur la médiatrice du segment défini par les deux autres atomes d'hydrogène . Il s'en suit que le recouvrement entre l'orbitale anti-liantes* et l'orbitale $1s_3$ est nul :



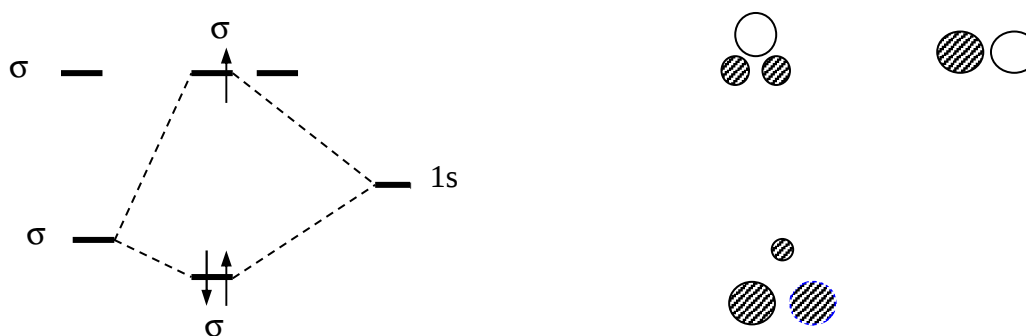
Ainsi pour construire les OM de H₃ , il n'y a lieu de considérer que l'interaction entre l'OM σ et l'orbitale $1s_3$

(dans la combinaison linéaire, on ne trouvera que σ et $1s_3$)

Conformément aux règles générales, cette interaction donne lieu à deux nouvelles orbitales, l'une liante plus basse en énergie, l'autre antiliante, plus haute en énergie; on observe le diagramme d'interaction « classique » :



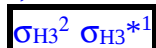
A ces deux orbitales s'ajoute l'orbitale σ^* de H_2 .
En respectant les indications données :



En ce qui concerne les symétries :

symétrie / σ_h	S	S	S
symétrie / σ_v	S	S	A
symétrie / Oz	S	NS	NS

Par définition la configuration électronique précise la répartition des électrons dans les différentes OM, ; chaque atome d'hydrogène apportant un électron, on a au totale 3 électrons à répartir :



2a-Les propriétés de symétrie des orbitales atomiques du phosphore sont indiquées dans le tableau suivant :

orbitale atomique de P	3s	3p _x	3p _y	3p _z
symétrie / σ_h	S	S	S	A
symétrie / σ_v	S	AS	S	S
symétrie / Oz	S	NS	NS	S

La seule orbitale ne présentant pas les mêmes symétries que les OM de H_3 est l'orbitale $3p_z$; c'est la seule orbitale antisymétrique par rapport à σ_h . Elle ne donnera lieu à aucune interaction.

Pour construire les OM de PH_3 , on envisage les recouvrements entre orbitales ayant la même symétrie ; soit

$$\sigma_{\text{H}_3} - 3s (\text{P}) \quad \sigma_{\text{H}_3}^* - 3p_y (\text{P}) \quad \sigma_{\text{H}_2}^* - 3p_x (\text{P})$$

Chaque recouvrement donne lieu à deux nouvelles orbitales ; l'une résultant du recouvrement en phase , l'autre du recouvrement en opposition de phase.

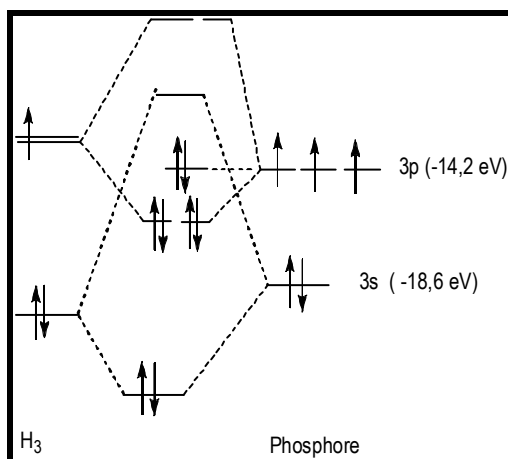
D'autre part , conformément aux indications de l'énoncé , les OM résultant des recouvrements

$\sigma_{\text{H}_3}^* - 3p_y (\text{P})$ et $\sigma_{\text{H}_2}^* - 3p_x (\text{P})$ sont dégénérées .

On peut alors proposer le diagramme énergétique ci-dessous .

2b- Le phosphore présente 5 électrons de valence (situés sur les orbitales 3s , 3p) et pour l'espèce H_3 on compte 3 électrons , soit au total 8 électrons à répartir dans les orbitales de PH_3 .

Le doublet non liant de PH_3 correspond à l'orbitale non liante qui s'identifie à l'orbitale $3p_z$ du phosphore



Distorsion de PH_3

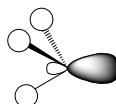
3. Si l'atome de phosphore se déplace selon l'axe Oz , le plan (xOy ou σ_h) (c'est à dire le plan contenant les trois atomes d'hydrogène) n'est plus un plan de symétrie .

Par contre l'axe Oz et le plan σ_v (contenant l'axe Oz) restent des éléments de symétrie .

L'orbitale $3p_z$ du phosphore présente alors la même symétrie que la σ_{H_3} et il faut envisager un recouvrement entre ces orbitales . le recouvrement devra également faire intervenir l'orbitale 3s du phosphore puisqu'elle présente la même symétrie.

Finalement , il faut envisager le recouvrement entre les trois orbitales 3s (P) , $3p_z$ (P) et σ_{H_3}

4. La répartition des 8 électrons sur les OM montre que le doublet non liant (correspondant à l'OM la plus haute occupée) est alors l'OM représentée par :



A noter que cette orbitale peut être considérée comme non liante .