

**Exercice XVI-2 : Complexe du fer (II) et (III)**

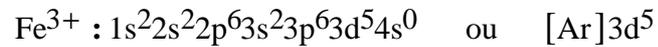
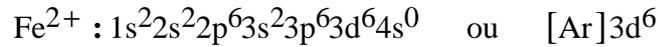
Un test caractéristique de la présence d'ions  $Fe^{2+}$  consiste à faire réagir ces ions avec les ions hexacyanoferrate(III)  $Fe(CN)_6^{3-}$  ; un solide bleu est obtenu.

- 1- Donner la structure électronique du fer et des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .
- 2- Donner la structure électroniques des ions Fe(II) et Fe(III) dans les complexes  $Fe(CN)_6^{3-}$  et  $Fe(CN)_6^{4-}$  dans le cadre de la théorie du champ cristallin, avec l'hypothèse champ fort (cas de l'ion  $CN^-$ ).
- 3- Comparer la stabilisation de ces deux complexes par le champ cristallin, en admettant que l'écart énergétique entre les deux niveaux des orbitales d,  $\Delta_0$ , est quasiment le même pour les deux complexes. Dans le solide bleu, ce sont les ions Fe(II) et non les ions Fe(III) qui se trouvent dans un environnement d'ions cyanures. Justifier cette observation.
- 4- Prévoir les propriétés magnétiques de ces complexes.
- 5- Les ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe(CN)_6^{3-}$  réagissent, sans intervention d'autres ions, pour donner le solide bleu. Indiquer la formule de ce solide.

**Données :** Numéro atomique du fer :  $Z = 26$

### Correction

1- La structure électronique des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  est :



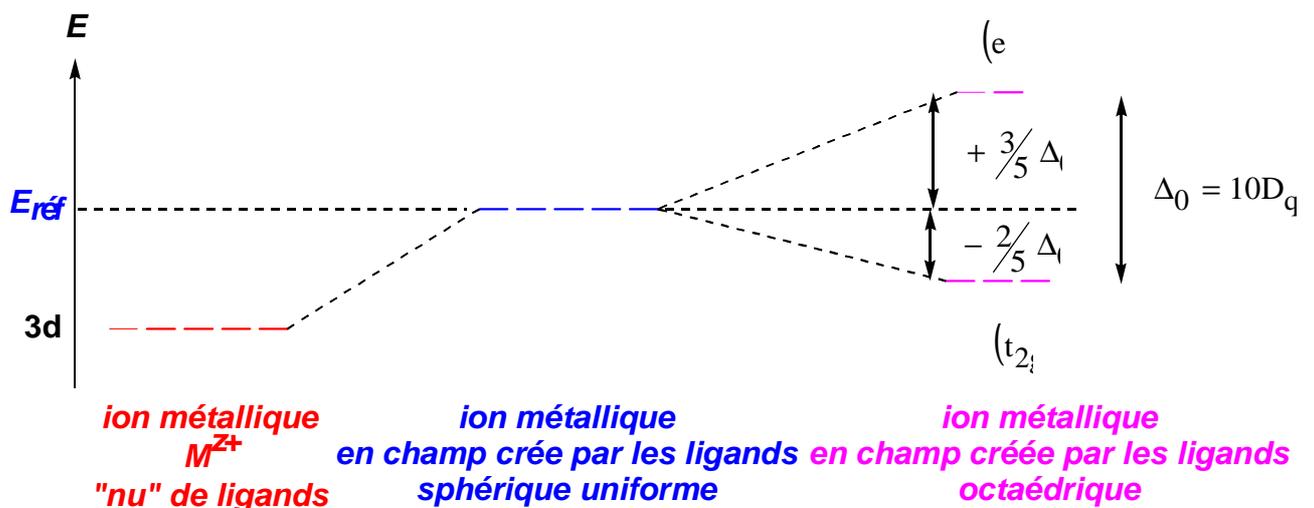
car le fer ( $Fe : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$  ou  $[Ar] 3d^6 4s^2$ ) est un élément de transition du bloc d, lorsqu'il s'ionise il perd en priorité les électrons placés sous la sous-couche 4s.

2- Dans le cadre de la théorie du champ cristallin, on considère que les ligands approchant les électrons de valence du cation métallique placés dans des orbitales atomiques  $d$  les déstabilisent si ces ligands créent un champ supposé sphérique et uniforme.

Dans le cas où le complexe est octaédrique, il y a déstabilisation de  $+\frac{3}{5}\Delta_0$  (avec  $\Delta_0 = 10D_q$  la valeur du champ cristallin, soit l'éclatement énergétique) des orbitales pointant dans la direction d'approche des ligands soient les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  devenant des orbitales ( $e_g$ ).

Les orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  et  $d_{yz}$  pointant moins dans la direction d'approche des ligands seront stabilisées de  $-\frac{2}{5}\Delta_0$  par conservation du barycentre énergétique par rapport au champ sphérique et uniforme devenant des orbitales ( $t_{2g}$ ).

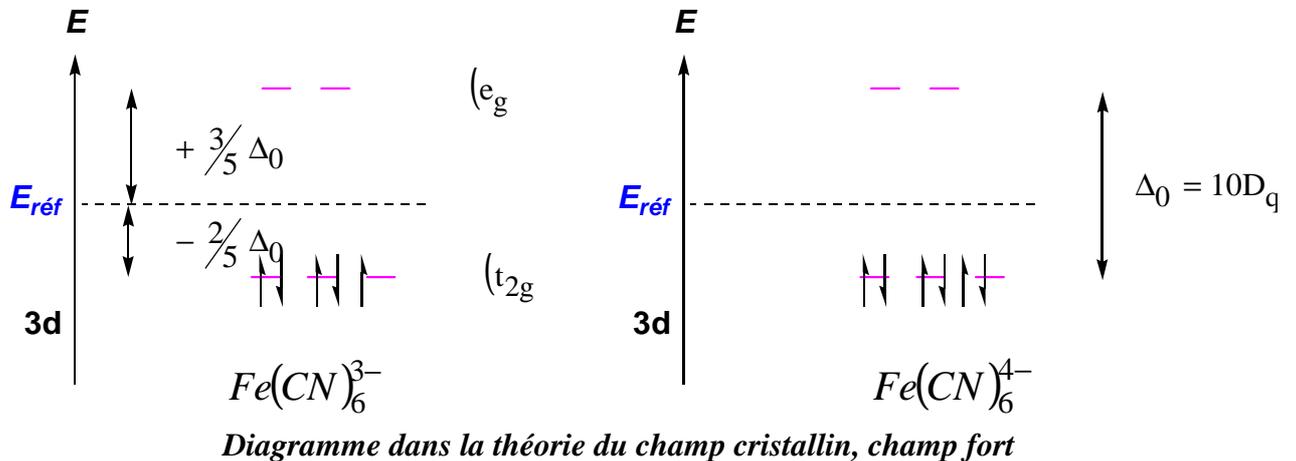
Le diagramme est donc le suivant :



*Application de la théorie du champ cristallin*

**Théorie du champ cristallin appliquée aux complexes octaédriques des métaux de transition**

Le diagramme pour les ions hexacyanoferrate(III)  $Fe(CN)_6^{3-}$  (III) et  $Fe(CN)_6^{4-}$  (II) est en champ fort, soit spin faible (tous les électrons sont placés prioritairement dans le niveau  $(t_{2g})$ ) :



L'énergie de stabilisation du champ cristallin,  $E_{(ESCC)}$ , est la différence d'énergie entre la configuration électronique en champ sphérique et uniforme d'énergie supposée nulle  $E_{réf}$  et de l'énergie en champ octaédrique. On trouve :

$$Fe(II) \quad : \quad E_{(ESCC)} = \left( -\frac{2}{5} \cdot \Delta_0 \times 6 + 3P \right) - P = -\frac{12}{5} \cdot \Delta_0 + 2P$$

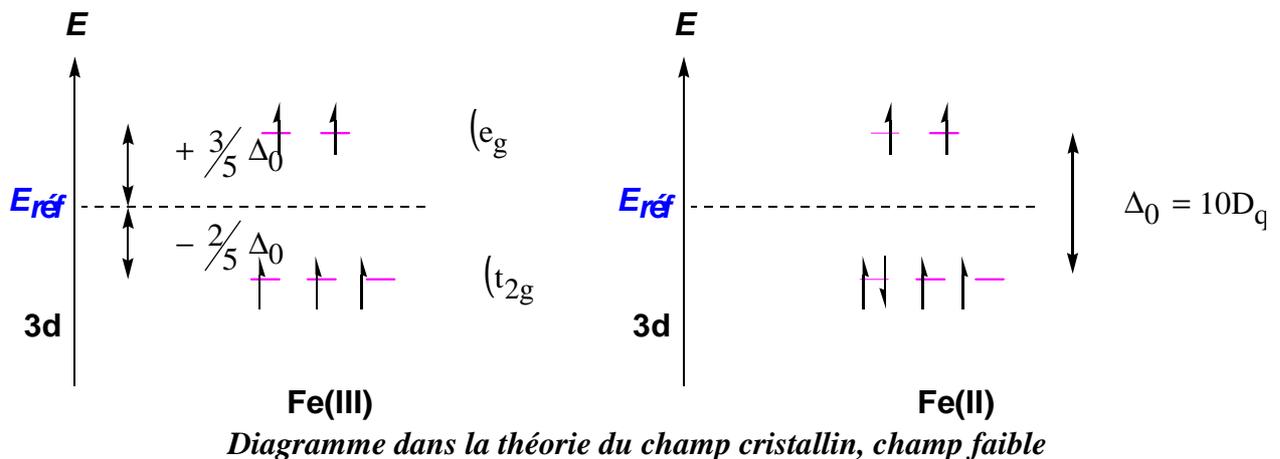
$$Fe(III) \quad : \quad E_{(ESCC)} = \left( -\frac{2}{5} \cdot \Delta_0 \times 5 + 2P \right) - 0 \times P = -\frac{10}{5} \cdot \Delta_0 + 2P$$

On en déduit que Fe(II) est plus stable que Fe(III), Fe(II) se place donc préférentiellement en champ octaédrique.

**Remarque :**

Le diagramme serait en champ faible, soit spin fort (les trois premiers électrons sont placés prioritairement dans le niveau  $(t_{2g})$ , puis dans le niveau  $(e_g)$ ) :

## Théorie du champ cristallin appliquée aux complexes octaédriques des métaux de transition



On trouve une énergie de stabilisation du champ cristallin,  $E_{(ESCC)}$  :

$$\text{Fe(II)} \quad : \quad E_{(ESCC)} = \left( -\frac{2}{5} \cdot \Delta_0 \times 4 + \frac{3}{5} \cdot \Delta_0 \times 2 + P \right) - P = -\frac{2}{5} \cdot \Delta_0$$

$$\text{Fe(III)} \quad : \quad E_{(ESCC)} = \left( -\frac{2}{5} \cdot \Delta_0 \times 3 + \frac{3}{5} \cdot \Delta_0 \times 2 \right) = 0$$

- 3-  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  (II) a tous ses électrons appariés à spin opposé ou anti-parallèle, il a donc un spin électronique nul. Il est donc diamagnétique.  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  (III) a 1 électron non apparié, son spin électronique est donc égal en valeur absolu à 1/2, il est donc paramagnétique.
- 4- Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  réagissent selon l'équation-bilan pour donner le solide bleu  $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$  :

