

Les modèles de liaison dans les complexes, en spéciales

par Maurice BERNARD,
U.E.R. de Sciences, Université de Caen.

Les programmes de chimie des classes de spéciales P et P' contiennent un paragraphe relatif aux complexes du fer II et du fer III avec les coordinats Cl^- , H_2O et CN^- accompagné du commentaire suivant : on limitera cette étude à la coordination octaédrique dans le cadre de la théorie électrostatique du champ cristallin.

Les réponses à cette question faites par certains étudiants de spéciales lors d'interrogations m'ont semblé confuses, voire erronées. L'origine de ces confusions est la suivante : le modèle du champ cristallin ne justifie que la distribution des électrons 3d du fer. Il peut donc sembler intéressant de l'amalgamer à un modèle plus large, en l'occurrence le modèle du lien de valence, pour justifier la distribution de l'ensemble des électrons de valence du fer et des 6 coordinats. Mais cet amalgame peut susciter quelques difficultés. Je prends comme exemple les deux complexes du fer III (d^5), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Le modèle du lien de valence conduit avec les schémas usuels aux distributions électroniques suivantes (fig. 1).

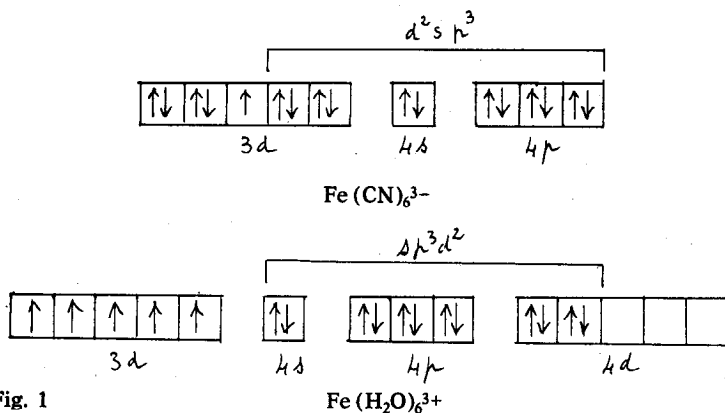


Fig. 1

Ces schémas mettent en évidence, mais sans justification, les distributions « haut spin » et « bas spin » des électrons 3d du fer, conformément aux mesures magnétiques. La localisation des 6 doublets des coordinats « justifie », si l'on invoque une hybridation $d^2 sp^3$ (ou $sp^3 d^2$) la stéréochimie octaédrique du complexe.

La répartition des électrons 3d du fer est également mise en évidence par le modèle du champ cristallin, mais ce dernier, contrairement à ce qui se passe avec le modèle du lien de valence, permet d'expliquer les deux distributions des électrons (HS et BS) en invoquant l'écart énergétique Δ_0 des orbitales $d_{xy} d_{yz} d_{xz}$ (t_{2g}) et $d_{x^2-y^2} d_{z^2}$ (e_g) Δ_0 étant mis en balance avec l'énergie d'appariement P des électrons (fig. 2).

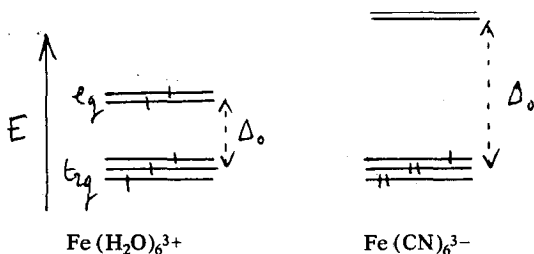


Fig. 2

Ce schéma énergétique est manifestement identique à un diagramme d'orbitales moléculaires (OM). C'est en fait un fragment du diagramme OM d'un complexe octaédrique à liaisons sigma (*) à la nuance près que dans le diagramme complet OM les niveaux t_{2g} sont non liants (pour un complexe à liaisons sigma) et les niveaux e_g antiliants (fig. 3).

Mais affirmer en s'appuyant sur la fig. 2 que les électrons des coordinats peuvent occuper, par exemple dans le cas de $Fe(CN)_6^{3-}$, les orbitales vacantes e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) et celles d'énergies supérieures, me semble apporter au minimum un élément de confusion. Ce remplissage électronique est en effet contraire aux règles usuelles concernant les niveaux d'énergie susceptibles d'accueillir des électrons (fig. 4).

La réponse correcte est que les 17 électrons de valence des complexes du fer III (octaédriques à liaisons sigma) se disposent sur les 15 niveaux OM, d'abord sur les 6 niveaux $a_{1g} t_{1u} e_g$ (soit 12 électrons) d'énergies inférieures aux 5 niveaux des orbitales t_{2g} et e_g^* ..., niveaux qui sont remplis ensuite par les 5 électrons restants avec la double possibilité rappelée précédemment.

(*) Ce qui est discutable, au moins pour les complexes cyanés.

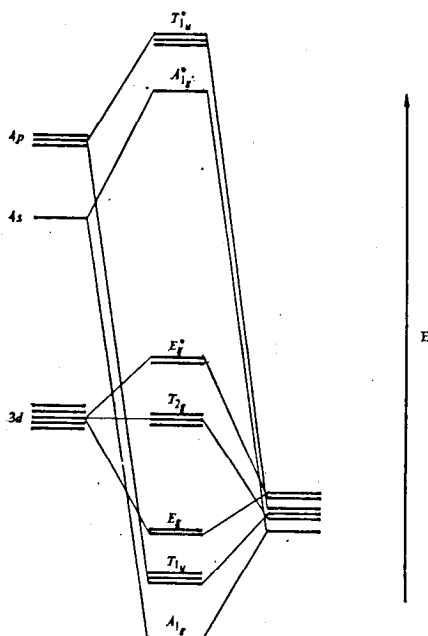


Fig. 3

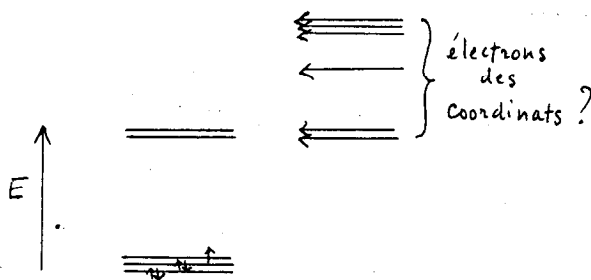


Fig. 4

Les niveaux a_{1g} t_{1u} et e_g ont essentiellement le caractère des orbitales des coordinats en raison de leur proximité énergétique avec celles-ci. En première approximation, on peut donc dire que ces orbitales sont remplies par les électrons des 6 coor-

dinats, et les orbitales t_{2g} et e_g^* par les 5 électrons d du fer, comme le postulait le modèle du champ cristallin.

Que dire dans ces conditions aux étudiants ? Deux attitudes sont possibles à mon avis. La première consiste à s'en tenir strictement aux commentaires du programme et à ne pas chercher un rapprochement entre le modèle du champ cristallin et d'autres modèles.

Mais il faut bien avouer que dans ce cas, le modèle du champ cristallin n'a comme utilité que de justifier la distribution des électrons du métal. La fécondité de ce modèle est en fait liée surtout à l'introduction de la notion d'énergie de stabilisation du champ cristallin qui peut justifier un grand nombre d'anomalies thermodynamiques ou structurales des complexes, mais cette notion est hors programme.

Bilan donc assez mince d'un modèle déconnecté des autres modèles usuels et reposant par ailleurs sur des hypothèses simplistes et discutables (coordinats ponctuels, liaisons électrostatiques...).

Le seul modèle correct est en fait le modèle des orbitales moléculaires mais comme le dit humoristiquement A. Cotton (*) (s'inspirant d'une boutade de G.-B. Shaw) : si le modèle du champ cristallin est trop fécond pour être vrai, le modèle des orbitales moléculaires est trop vrai pour être fécond.

Une deuxième attitude consiste à essayer de rapprocher d'une façon approximative le modèle du champ cristallin d'un autre modèle.

Si c'est le modèle du lien de valence, les schémas fig. 5

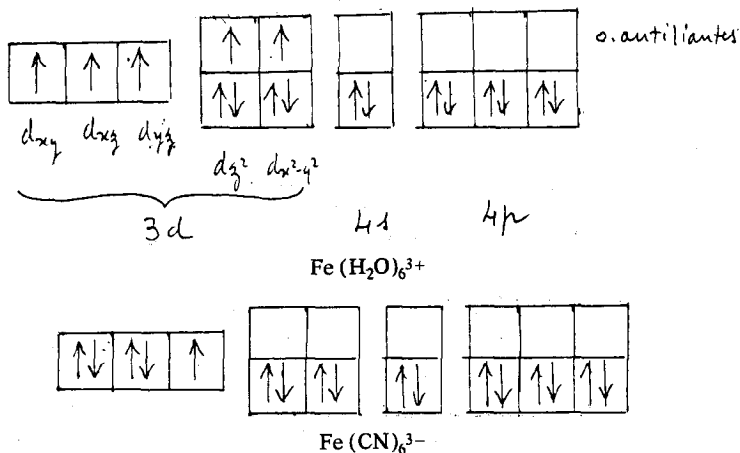


Fig. 5

(*) A. Cotton, J. Chem. Educ., 41, 466 (1964).

peuvent, à la rigueur, être utilisés. Ces schémas montrent bien que l'un des points faibles du modèle du lien de valence, sous sa forme classique, est son ignorance des orbitales antiliantes qui fait que l'on ne dispose quelquefois pas d'assez de place pour loger correctement tous les électrons (d'où la nécessité de faire intervenir les orbitales $4d$).

Si c'est le modèle OM, on peut donner sans justifications un diagramme simplifié et qualitatif (fig. 6 *a* ou *b*) mais énergétiquement correct.

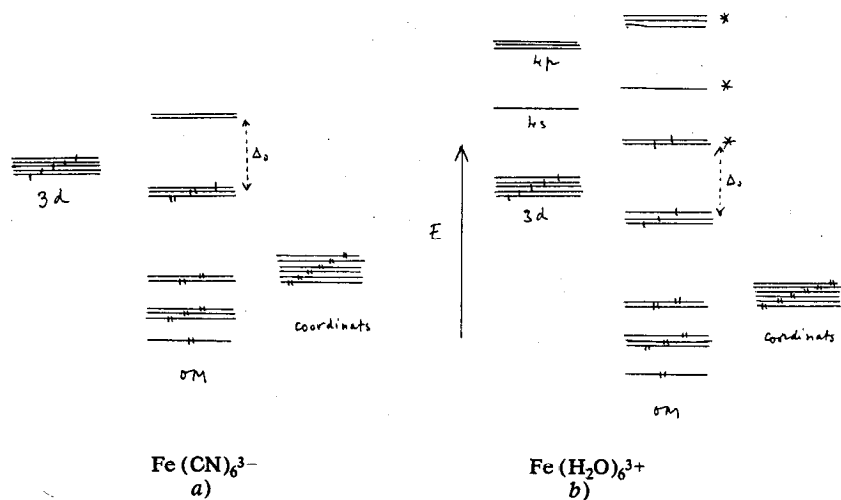


Fig. 6