Conceptions actuelles sur les mécanismes des réactions « redox » inorganiques

par Pierre Souchay †
(*Professeur à l'Université de Paris VI*)

Nous donnons une vue très générale sur le mécanisme du processus redox, et sur la classification des réactions, en se bornant à celles (dites simples) ne faisant intervenir qu'une seule étaperedox.

A. Classification des réactions redox

A.I. Considérations générales

Les réactions redox se traduisent globalement par une perte d'électrons (ou une augmentation du nombre d'oxydation) pour le réducteur et par l'inverse pour l'oxydant.
Quoique on puisse en établir le bilan par le décompte des électrons échangés, on décrit ainsi ce qui apparaît, et non le processus.

A.I.1. Mécanisme

Le mécanisme peut effectivement consister en un simple échange d'électrons :

$$Fe^{II} + Ce^{IV} \longrightarrow Fe^{III} + Ce^{III}.$$

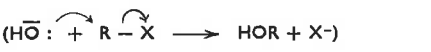
Cependant, dans d'autres cas, le transfert électronique est la conséquence d'un transfert d'atomes ou groupes :

$$^{2-}O_3S: + {}^{-}O - Cl \longrightarrow {}^{2-}O_4S + Cl^-$$

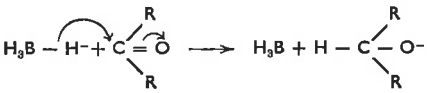
Cette réaction * met bien en jeu 2 électrons, les nombres d'oxydation de S et Cl passant respectivement de 4 à 6 et + 1 à — 1, mais elle a lieu avec transfert

* Remarquer qu'un tel exemple illustre l'ancienne définition des oxydants et réducteurs, respectivement donneurs ou accepteurs d'oxygène.

d'atome d'oxygène ; elle est semblable aux réactions usuelles de déplacement



la réduction de $^{-}O-Cl$ (ou l'oxydation de SO_3^{2-}) s'effectuant par basculement du doublet de liaison sur Cl.
De même, l'hydrogénation des cétones

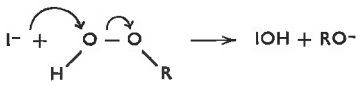


se fait par transfert d'ion hydrure H^-.
Le transfert d'atomes résulte souvent de la variation de la coordinence avec le nombre d'oxydation de l'atome central : comparer $Cr^{III}(OH_2)_6^{3+}$ octaédrique, avec $Cr^{VI}O_4^{2-}$ tétraédrique ; de même $S^{IV}O_3^{2-}$ et $S^{VI}O_4^{2-}$.

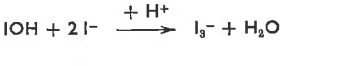
A.I.2. Les étapes

Que le transfert d'électrons soit accompagné ou non de transfert d'atome, l'acte le plus caractéristique des réactions redox est celui où a lieu cet échange d'électrons, et qui implique, comme dans toute réaction, un état de transition. Néanmoins, le passage des produits de départ à ceux d'arrivée n'est pas toujours direct, le transfert électronique pouvant être :

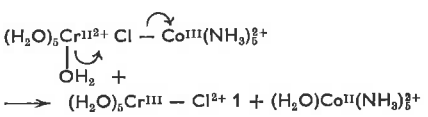
a) Soit suivi d'étapes dans lesquelles les produits issus du transfert évoluent vers un état thermodynamiquement plus stable.
Ainsi, à :



(soit ROH en milieu acide) où $R = C(CH_3)_3$, succède :

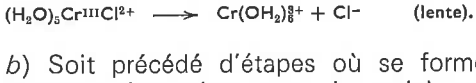


De même, à :



succèdent, en milieu acide :

et :



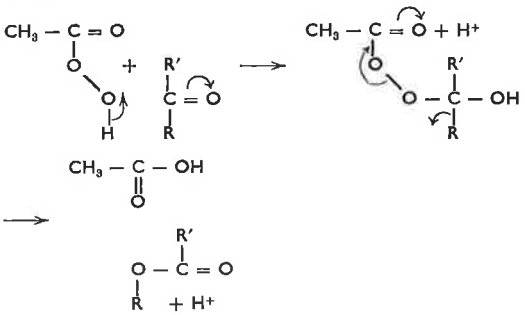
b) Soit précédé d'étapes où se forment des intermédiaires plus aptes à participer au transfert, mais souvent difficiles à mettre en évidence, précisément en raison de leur réactivité élevée. Ainsi, Cr^{II} forme en milieu acétate un complexe binucléaire ; on a montré qu'il n'était effectif comme réducteur, que dans la mesure où il y avait dissociation en complexe monomère (25). Nous reviendrons plus en détail, en C sur le rôle de ces intermédiaires.

A.I.3. Nucléophiles et oxydants

Les réactifs nucléophiles, renfermant des centres à forte densité électronique, doivent également se comporter comme des réducteurs : dans l'action de SO_3^{2-} sur ClO^- (voir ci-dessus) il y a à la fois déplacement nucléophile de Cl^- par SO_3^{2-} et réduction de ClO^- ; de même, les oxydants devraient être en même temps dse électrophiles.
Néanmoins, quelques oxydants, dans une étape précédant le transfert, peuvent d'abord agir comme nucléophiles ; une fois l'intermédiaire formé, il subit le transfert dans le sens désiré. Ainsi, avec un peroxyanion RO_2^-, ou H_2O_2 :

ou :

en raison de la faiblesse de la liaison O — O, le stade suivant est rapide, avec rupture de cette liaison (4).
Avec un peroxyde organique et une cétone, la coupure est accompagnée d'une transposition (oxydation des cétones en esters par la réaction de Baeyer-Villiger) (5) :

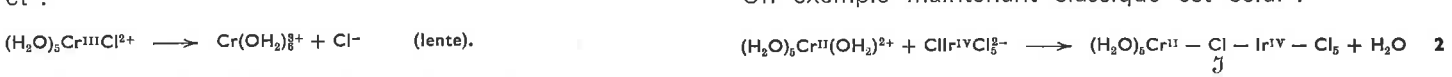


L'acte le plus caractéristique des réactions redox étant le transfert électronique (T.E.), le point principal, dans leur interprétation, est de savoir si, au moment de celui-ci, le réducteur et l'oxydant, dans l'état de transition (noté ‡), sont reliés ou non par des liaisons de covalence (ou coordination).
Dans l'affirmative, le mécanisme est dit « par sphère interne », l'atome ou coordinat issu de l'un des réactifs pénétrant dans la sphère de coordination du partenaire pour former le pont.

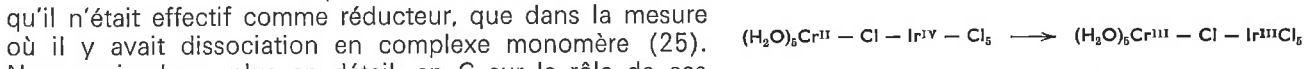
A.II. Mécanismes par sphère interne (S.I.)

A.II.1. T.E. entre centres métalliques

Ces types de réactions ont été étudiés récemment à un point tel, qu'étant donné les autres centres d'intérêt, nous sommes personnellement étonnés d'une telle profusion de travaux, dont nous rendrons cependant compte, dans cet article, en raison de leur actualité.
Un exemple maintenant classique est celui :



où la formation de l'intermédiaire $\mathfrak{J}$ implique le déplacement d'un coordinat, ici H_2O. Il se produit ensuite, à l'aide du « coordinat-pont », un T.E. du centre le plus riche (Cr^{II}) vers le moins riche (Ir^{IV}) :



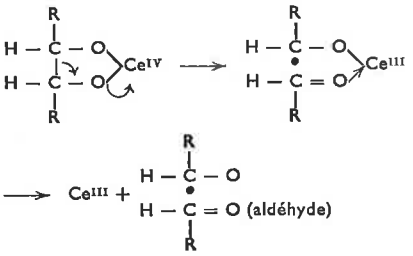
suivi de la rupture du pont, le coordinat-pont restant fixé sur le centre métallique pour lequel son affinité est la plus grande (Ir^{III}), soit en définitive (avec intervention de H_2O) :

La réaction 1 donnée plus haut en exemple s'explique de même (3), mais, lors de la scission, l'atome Cl reste fixé sur Cr^{III}, si bien qu'elle se produit avec

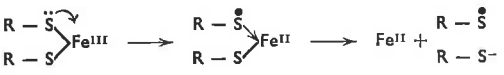
transfert d'atome ; nous reviendrons sur ces considérations en C.
Des intermédiaires comme les précédents sont très réactifs, et n'apparaissent jamais en quantités notables, mais certains autres peuvent apparaître rapidement et réagir lentement par la suite, ce qui les rend facilement observables.

A.II.2. Oxydoréduction et coordination

La coordination consistant en un T.E. coordinat → métal, on peut la considérer comme une oxydation partielle du premier, et une réduction partielle du second. Si le composé métal-coordinat apparaît rapidement, et que le coordinat soit insuffisamment négatif pour stopper la perte d'électrons résultant de la coordination, il s'oxydera réellement. Ici, au lieu de se produire entre 2 centres métalliques, le T.E. aura lieu entre atome métallique et un des atomes du coordinat, le pont étant réalisé par un autre atome.
Si le coordinat est de nature organique, et le centre métallique fortement accepteur, le T.E. peut occasionner la rupture de liaisons C — C ou C — H.
De plus, l'oxydation des composés organiques consommant ordinairement 2 électrons, il s'ensuit l'intervention de radicaux libres lorsque le centre métallique échange un seul électron.
Exemple : Oxydation des diols ou acides-alcools par le sulfate cérique : à la suite de la formation de chélate



le radical formé en même temps que l'aldéhyde est rapidement oxydé par Ce^{IV}, dans une étape ultérieure, en aldéhyde (46).
L'échange d'électrons pourra se faire non par l'intermédiaire de l'atome coordinant, mais entre celui-ci même (donneur) et le centre métallique. L'exemple classique est celui de l'oxydation des mercapto-acides R — SH (R = CH_2COOH dans l'acide thioglycolique) par Fe^{III}, qui forme un complexe $\begin{matrix} R-S \\ R-S \end{matrix}\!\!>$Fe^{III} (les 4 autres positions de coordination de Fe^{III} ne sont pas représentées) ; l'échange de 1 électron a lieu entre les atomes voisins S et Fe.



En réalité, R — S$^-$ se complexe avec Fe^{II} ; quant à R — $\dot{S}$, 2 radicaux s'unissent pour donner le disulfure R — S — S — R (48).
On retrouve un comportement analogue dans l'oxydation de l'acide ascorbique par les traces d'ions métalliques, ou l'oxydation des acides organiques par les sels cobaltiques, que nous avons décrits en (47).

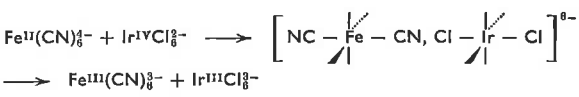
A.II.3. T.E. sans réaction chimique

Dans les composés « à valence mixte », le pont (par exemple atome d'oxygène) relie 2 atomes du même élément à des degrés de valence différents. Aucun degré de valence défini ne peut être attribué à ces atomes, l'échange d'électron (délocalisé) entre eux ayant lieu en permanence ; et, souvent entre un grand nombre de centres métalliques, si ceux-ci sont reliés par de nombreux ponts, comme dans les polyanions. Ils se caractérisent par des propriétés particulières et surtout une coloration intense, qui les fit remarquer de bonne heure (bleu de Prusse, bronzes de tungstène) à l'état solide. En solution, leur étude s'est récemment très développée : rouge de ruthénium, bleus de molybdène et tungstène, ces derniers ayant fait l'objet de nombreux travaux dans notre laboratoire [mixtes Mo^{VI} — Mo^{V} (81), W^{VI} — W^{V} (82)] ainsi que les mixtes V^{V} — V^{IV} (75). Une revue récente leur a été consacrée (74).
A l'opposé, on peut concevoir un centre métallique relié à 2 formes de coordinat faisant partie d'un même système redox, la conduction des électrons se faisant par l'atome métallique. Ce genre de composés semble plus rare que le précédent, sans doute parce qu'il exige une rapidité d'échange peu courante (sinon, les propriétés observées sont la moyenne entre celles des complexes avec les formes oxydée et réduite). Nous avons pu obtenir, au laboratoire un composé de Ni^{II} avec 1 mole de chacun des partenaires

d'une coloration noire intense, et d'une stabilité remarquable, contrairement aux complexes avec l'un ou l'autre partenaire seulement (76), à tel point qu'une solution de sel de Ni^{II} et de la forme réduite, absorbe l'oxygène de l'air pour donner l'espèce mixte.

A.III. Mécanisme par sphère externe (S.E.)

Dans ce cas, les sphères de coordination des réactifs restent intactes, se rapprochant sans s'interpénétrer



La réaction ne peut avoir lieu selon l'autre mécanisme, car les substitutions dans ces complexes sont très lentes, alors que la réaction redox est très rapide.
De même, alors que $Cr^{II}(OH_2)_6^{2+}$ réagit sur $ClCo^{III}(NH_3)_5^{2+}$ selon un mécanisme S.I. (voir réaction 1), il ne peut en être de même dans la réaction avec $Co^{III}(NH_3)_6^{3+}$; H_2O issue de $Cr^{II}(OH_2)_6^{2+}$ ne peut se substituer à NH_3 pour former un pont, car les réactions de substitution des complexes de Co^{III} sont lentes, et NH_3 ne peut former de pont, puisqu'il ne possède plus de doublet libre (celui-ci étant mobilisé par la coordination avec Co^{III}).
Ainsi, le mécanisme S.I. doit être exclu si l'un des partenaires ne possède ni doublet donneur, ni site substituable, ce qui est le cas ici pour $Co^{III}(NH_3)_6^{3+}$.
Comme nous l'avons déjà dit, les réactions redox se distinguent des autres par un échange d'électrons dans l'état de transition, qui n'est possible dans le mécanisme S.E. que parce que la fonction d'onde représentant une orbitale atomique, conserve une valeur non nulle même pour des distances bien supérieures au rayon atomique. Le T.E. peut ainsi s'effectuer à travers les couches de coordinat et de solvatation externe entourant les noyaux intéressés ; nous reviendrons sur ce point en B.
Réactions électrochimiques : Dans la réaction redox, l'un des partenaires, par exemple le réducteur, pourra être un métal ne réagissant pas sur l'autre partenaire (électrode de Pt ou Hg), mais susceptible de le réduire s'il est porté à un potentiel suffisamment négatif. L'électrode n'ayant pas sauf exception,

d'affinité pour tout coordinat lié au partenaire, le mécanisme doit bien être du type S.E. (voir B.III).

A.IV. Les méthodes d'étude

La cinétique joue un grand rôle dans l'étude de ces mécanismes, et l'on utilise, pour la suivre, les modes d'analyse habituels, ainsi que les mesures d'échange isotopique pour les réactions homonucléaires : voir B.I et (2).
Cependant, un grand nombre de réactions redox sont très rapides, et encore faut-il inclure, entre les états initial et final, l'intervention éventuelle d'intermédiaires. On a donc fait appel aux méthodes appliquées, ces dernières années, aux réactions rapides. Les plus fructueuses ont été les méthodes d'écoulement : deux solutions de produits réagissants sont mélangées en environ 1 milliseconde dans une chambre spéciale, et s'écoulent ensuite dans un tube d'observation.

A.IV.1. Écoulement continu

L'écoulement se fait à une vitesse constante u de plusieurs mètres par seconde (qu'on peut évaluer en divisant le débit, en l/s, par la section). Le temps mis par le courant pour parvenir à la distance z de la chambre est z/u. En examinant, par une méthode appropriée (spectrophotométrie, conductibilité entre électrodes soudées dans les parois du tube) la colonne (diamètre environ 1 mm), on en déduit la vitesse d'apparition des produits.
Il est plus facile d'opérer en un point fixe, voisin de la chambre, et c'est la vitesse d'écoulement que l'on règle.
Soit D (l/s) le débit et V(l) le volume de la chambre; les réactifs sont restés dans celle-ci pendant V/D seconde. Si ΔC est la variation de concentration du constituant étudié, entre l'entrée et la sortie de la chambre $v = \frac{\Delta C}{t} = \Delta C \frac{D}{V}$; il suffit de modifier les proportions des réactifs que l'on mélange, ou le débit, pour obtenir divers couples (v, t).
Une application importante de ce dispositif est l'étude des intermédiaires, dont la concentration dans un système statique, peut atteindre rapidement un maximum, puis s'annuler ensuite. Par exemple, dans la réaction de Fe^{3+} et $S_2O_3^{2-}$, il apparaît une coloration violette qui disparaît en ~ 1 mn. On peut alors régler les conditions pour que cette coloration persiste (puisqu'on atteint un régime stationnaire) et étudier par spectrophotométrie le produit responsable, qui serait $FeS_2O_3^{+}$; celui-ci, dans un stade ultérieur, se détruit par oxydoréduction :

$$2\,FeS_2O_3^{+} \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}.$$

A.IV.2. Écoulement arrêté (flux stoppé)

Ici également, l'observation se fait en un point : les deux réactifs, contenus dans des seringues, sont poussés par des pistons, à l'intérieur de chambres munies de multiples portes d'entrée disposées tangentiellement; on arrive ainsi à un temps de mélange inférieur à 1 ms.
Après mélange, la solution passe dans le tube d'observation O (fig. 1); le courant liquide pousse le léger piston P jusqu'à ce que ce dernier atteigne son siège Q; à ce moment, l'écoulement se trouve soudainement arrêté. Cet arrêt est indiqué par un obturateur B solidaire du piston P qui se déplace entre une source L_1 et un tube photomultiplicateur M_1.

Les variations optiques dans la solution stationnaire sont alors enregistrées en fonction de t, au moyen d'une seconde source L_2 et d'un photomultiplicateur M_2,

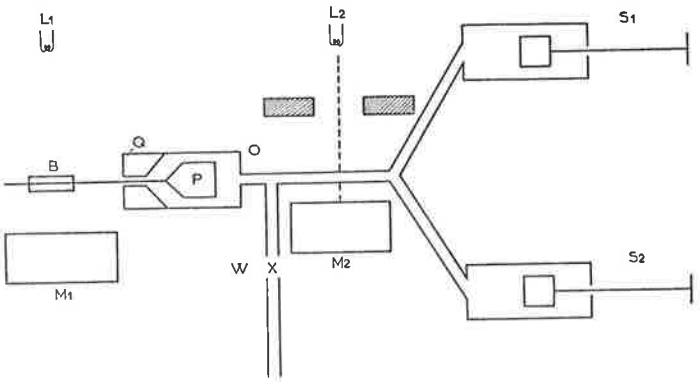


Figure 1.

le départ de l'enregistrement étant commandé par l'ensemble L_1 — M_1. La vanne W permet d'éliminer le mélange usagé.

B. Mécanisme du transfert électronique

Dans un exposé aussi général, nous ne pouvons que donner un bref aperçu, renvoyant à (1) pour un plus ample développement et (79) pour de nombreux systèmes.

B.I. Cas le plus simple : réactions homonucléaires par S.E.

Les constituants sont les mêmes, au degré d'oxydation près; l'un doit donc être marqué afin de les distinguer (échange isotopique redox) :

$$\overline{Fe}(OH_2)_6^{3+} + Fe(OH_2)_6^{3+} \rightleftharpoons Fe(OH_2)_6^{3+} + \overline{Fe}(OH_2)_6^{3+}$$

B.I.1. Principe de Franck-Condon et conséquences

Considérons la configuration du système au moment où va s'effectuer le T.E. A cause de sa masse très faible, l'électron se déplace beaucoup plus vite que les noyaux; donc, pendant le temps très court du T.E., la géométrie du système ne sera pas modifiée (principe de Franck-Condon).
Pour qu'il en soit ainsi, les espèces de départ doivent atteindre la même configuration, afin que le transfert se fasse avec le minimum de dépense d'énergie (transfert adiabatique).
Dans le présent exemple, la liaison Fe — O est plus longue dans l'espèce Fe^{II}; sa sphère de coordination doit donc être comprimée, alors que celle de Fe^{III} sera dilatée; l'« énergie de Franck-Condon » est celle nécessaire à cette réorganisation (fig. 2).

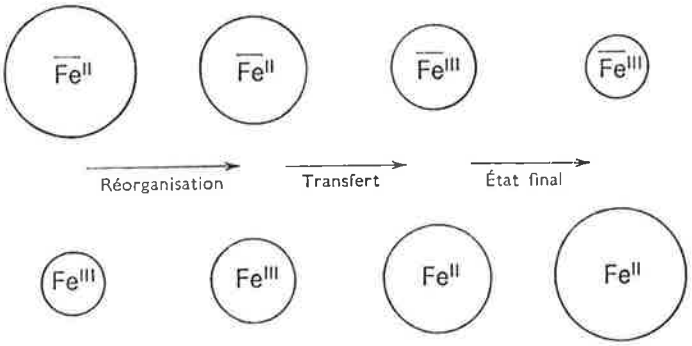


Figure 2.

L'enthalpie libre correspondante $\Delta G_F^{\ddagger}$ comprend un terme $\Delta G_i^{\ddagger}$ relatif à la réorganisation des sphères de coordination interne des produits de départ et un

terme $\Delta G_s^{\ddagger}$ représentant la réorganisation des couches de solvatation externe.
Pour établir $\Delta G_i^{\ddagger}$, on calcule le travail nécessaire pour amener les longueurs d_1 et d_2 des liaisons $M - OH_2$ de chaque réactif à la valeur commune d, soit, en appelant f_1 et f_2 les constantes de force de ces liaisons, et x leur nombre (ici 6) :

$$\frac{x}{2}[f_1(d_1 - d)^2 + f_2(d_2 - d)^2]$$

En annulant la dérivée par rapport à d, on obtient la valeur adéquate de d, qui, reportée dans l'expression précédente, donne :

$$\Delta G_i^{\ddagger} = \frac{x}{2}\frac{f_1 f_2 (d_1 - d_2)^2}{f_1 + f_2}$$

Quant à $\Delta G_s^{\ddagger}$, on peut montrer qu'elle est égale à :

$$\Delta G_s^{\ddagger} = \frac{e(Z_1 - Z_2)^2}{4r^{\ddagger}n^2}$$

e = charge élémentaire ; Z_1 et Z_2 = charges des réactifs ; n = indice de réfraction du milieu ; $r^{\ddagger}$ = distance des réactifs dans l'état de transition (somme de leurs rayons après réarrangement).

B.I.2. Facteurs électrostatiques

Si les réactifs portent des charges de même signe, ils doivent surmonter la répulsion électrostatique, ce qui donne, en plus des contributions précédentes :

$$\text{énergie de Coulomb} = \Delta G_e^{\ddagger} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\varepsilon r^{\ddagger}}$$

Chez des couples tels que $MnO_4^- - MnO_4^{2-}$ et $Fe(CN)_6^{3-} - Fe(CN)_6^{4-}$ pour lesquels $\Delta G_e^{\ddagger}$ devrait être très importante, la vitesse d'échange est fortement accélérée par la présence de cations (28) ; pour le second couple, par exemple, l'ordre d'efficacité est :

$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ et $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

Il est probable que l'état de transition doit renfermer ces cations unis par attraction électrostatique, ce qui abaisse la charge totale, donc $\Delta G_e^{\ddagger}$:

$[KFe^{III}(CN)_6 \cdots K \cdots Fe^{III}(CN)_6K]^{1-}$.

B.I.3. Influence de la structure électronique

Le modèle que nous venons de décrire, quoique rudimentaire, rend bien compte qualitativement, des observations courantes.
Dans certains cas, il faut ajouter aux termes constituant $\Delta G^{\ddagger}$, un terme supplémentaire résultant d'un réarrangement, chez l'un ou l'autre réactif, des électrons d autres que ceux participant au transfert.
Prenant l'exemple des complexes de métaux de transition à structure octaédrique, rappelons brièvement que dans ceux-ci les 5 orbitales d se partagent en 2 niveau d'énergie : 3 d'entre elles dites d_ε (donc au maximum 6 électrons) dans le niveau de plus faible énergie, et 2 autres d_γ (au maximum 4 électrons) pour le niveau plus élevé.
Pour un nombre d'électrons $\leqslant$ 3, ceux-ci se placent évidemment dans les orbitales d_ε, à raison de 1 par orbitale, en maintenant leurs spins parallèles.
Au-delà de 3, chacun a le choix :
a) soit de continuer à se placer dans d_ε, en s'accouplant avec les électrons déjà existants ; chaque couple oriente ses spins de façon opposée, si bien qu'un couple a un effet nul sur le moment résultant ; il en résulte un accroissement d'énergie en raison de la répulsion des 2 partenaires du couple ;
b) soit de se placer sur une orbitale d_γ d'énergie plus élevée, l'une ou l'autre des possibilités dépendant de la nature du coordinat.
L'alternative choisie sera celle pour laquelle l'accroissement d'énergie sera minimum ; on sera en présence, respectivement, de complexes à bas spin et spin élevé.

C'est ainsi qu'avec le coordinat H_2O, les complexes de Co^{II} et Co^{III} sont à spin élevé (soit respectivement $d_\varepsilon^5 d_\gamma^2$ et $d_\varepsilon^4 d_\gamma^2$) (fig. 3), et dans la réaction de $Co^{II}(OH_2)_6^{2+} + \overline{Co}^{III}(OH_2)_6^{3+}$ intervient le transfert d'un

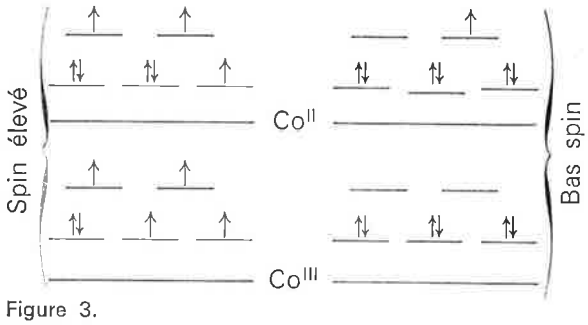


Figure 3.

seul électron. Par contre, avec le coordinat NH_3, Co^{II} est à spin élevé ($d_\varepsilon^5 d_\gamma^2$) et Co^{III} à bas spin (d_ε^6), ce qui nécessite un réarrangement. Si le transfert $Co^{III} \rightarrow Co^{II}$ dans la réaction : $Co^{II}(NH_3)_6^{2+} \rightarrow \overline{Co}^{III}(NH_3)_6^{3+}$ était simple, on obtiendrait $Co^{III}(d_\varepsilon^4 d_\gamma^2)$ et $Co^{II}(d_\varepsilon^6 d_\gamma^1)$ c'est-à-dire chacun dans un état excité. Le réarrangement nécessaire doit alors contribuer fortement à l'énergie d'activation ; on explique ainsi la différence considérable de vitesse d'échange dans les 2 cas, soit respectivement, en $M^{-1}\ s^{-1}$: 5 (à 25°) et 10^{-9} (à 60°).
Comparons maintenant l'échange de composés aquo, cette fois pour des éléments, Fe et Cr différents, quoique de propriétés (charge et dimensions) voisines : Fe^{III} et Fe^{II} sont à haut spin : $d_\varepsilon^3 d_\gamma^2$ et $d_\varepsilon^4 d_\gamma^2$: la réduction introduit un électron supplémentaire dans une orbitale d_ε, et le réarrangement n'implique qu'une faible expansion de la sphère de coordination.
Par contre, Cr^{III} possède la structure très stable d_ε^3, chaque orbitale d_ε étant occupée par un seul électron ; la réduction conduit à Cr^{II} à haut spin $d_\varepsilon^3 d_\gamma^1$; malgré un réarrangement faible, la présence d'un électron supplémentaire sur une orbitale de haute énergie déstabilise la structure, et l'échange est ici beaucoup moins rapide.

B.II. Réactions hétéronucléaires par S.E.

Les réactions redox à S.E. précédentes comportent à la fois le même élément (homonucléaires) et le même coordinat : ce sont obligatoirement des échanges isotopiques, impliquant le traitement théorique le plus simple, la constante d'équilibre étant de 1 ($\Delta G^\circ = 0$).
Plus importantes chimiquement, sont les réactions homonucléaires à coordinats différents :

$Fe^{II}(CN)_6^{4-} + Fe^{III}L_3^{3+} \longrightarrow Fe^{III}(CN)_6^{3-} + Fe^{II}L_3^{2+}$ (L = Phénanthroline)

et les réactions hétéronucléaires :

$Mo^{V}(CN)_8^{3-} + Fe^{II}(CN)_6^{4-} \longrightarrow Mo^{IV}(CN)_8^{4-} + Fe^{III}(CN)_6^{3-}$.

Dans celles-ci, il faut tenir compte de la variation ΔG°, qui n'est pas nulle, mais négative.

B.II.1. Influence de ΔG^o sur la vitesse

Soient $\Delta G_1^\ddagger$ et $\Delta G_2^\ddagger$ les variations d'enthalpie libre entre état de transition, et états initial d'une part, ou final d'autre part; on sait que $\Delta G^o = \Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger$.
Chacun des termes du 2e membre peut s'exprimer comme la somme des énergies de réorganisation et électrostatique; donc :

$$\Delta G_{1F}^\ddagger - \Delta G_{2F}^\ddagger = \Delta G^o + (\Delta G_{2e}^\ddagger - \Delta G_{1e}^\ddagger).$$

Il se produit, comme dans une réaction homonucléaire, une contraction de la sphère de coordination du réducteur, et une dilatation de celle de l'oxydant, lorsqu'on passe de l'état initial à l'état final, mais la part $\Delta G_{1F}^\ddagger$ qui consomme de l'énergie avant transition est inférieure à celle $\Delta G_{2F}^\ddagger$ qui en libère après transition. En effet, les termes électrostatiques doivent être peu différents, donc :

$$\Delta G_{1F}^\ddagger - \Delta G_{2F}^\ddagger \sim \Delta G^o, \text{ et } \Delta G^o < 0.$$

Ainsi, la géométrie de ‡ sera plus proche de celle des produits de départ que de celle des produits d'arrivée (6), et d'autant plus que ΔG^o sera plus élevée en valeur absolue. De ce fait, la barrière d'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition sera diminuée, et la vitesse $k_{1,2}$ doit être supérieure à la moyenne de celles $k_{1,1}$ et $k_{2,2}$ relatives aux réactions homonucléaires correspondantes, d'où la formule de Marcus (11) :

$$k_{1,2} = \sqrt{k_{1,1}k_{2,2}K_{1,2}} \ (*)$$

où $K_{1,2}$ est la constante d'équilibre de la réaction hétéronucléaire, reliée à ΔG^o ($= -RT \text{ Log } K_{1,2}$) ; pour la vérification, voir (20).
Ici également, des considérations de changements de structure électronique au cours du T.E. perturbent ces prévisions. Ainsi, lors de l'oxydation par Ce^{IV}, la réaction est beaucoup plus facile avec $Fe^{II}(d_\varepsilon^4 d_\gamma^2 \rightarrow d_\varepsilon^3 d_\gamma^2)$ qu'avec $Mn^{II}(d_\varepsilon^3 d_\gamma^2 \rightarrow d_\varepsilon^3 d_\gamma^1)$, car l'addition ou la soustraction d'un électron est plus aisée sur une orbitale d_ε que sur d_γ (9).

B.II.2. Relations linéaires d'enthalpie libre

Pour des réactions d'un même type (différant par exemple par la nature d'un substituant dans l'un des réactifs) on a souvent tenté de trouver des relations entre paramètres thermodynamiques et cinétiques (type relations d'Hammett en chimie organique), même si elles ne sont pas théoriquement justifiables sous une forme simple. Dans certaines conditions, l'enthalpie libre d'activation $\Delta G^\ddagger$, dépend directement de l'enthalpie libre de réaction ΔG^o, et des relations linéaires ont été établies par Edwards pour les systèmes inorganiques (12).
La figure 4 montre qu'à un abaissement $\partial(\Delta G^o)$ de l'enthalpie libre standard, doit correspondre un abaissement $\partial(\Delta G_1^\ddagger)$ de l'enthalpie libre d'activation, et l'on admet qu'il satisfait à la relation (en remplaçant la notation $\Delta G_1^\ddagger$ par $\Delta G^\ddagger$) :

$$\partial(\Delta G) = \alpha\partial(\Delta G^o) \quad \text{où} \quad 0 < \alpha < 1$$

d'où, par intégration :

$$\Delta G^\ddagger = \alpha\Delta G^o + \Delta G_0^\ddagger$$

(*) Il intervient en réalité un 4e facteur, mais qui est voisin de 1 si $K_{1,2}$ n'est pas trop élevée.

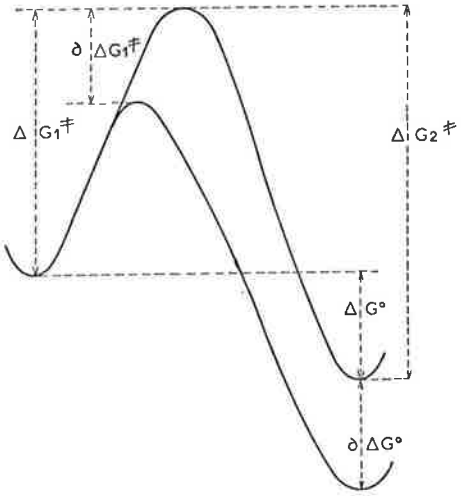


Figure 4.

où $\Delta G_0^\ddagger$ est une constante représentant l'enthalpie libre d'activation dans l'hypothèse où la réaction aurait un ΔG^o nul.
De telles relations ne semblent pas aussi générales que celles que l'on rencontre en chimie organique. On peut les vérifier sur un ensemble de réactions où l'un des partenaires, par exemple le réducteur, est constamment le même, et l'autre un oxydant variable. En choisissant une famille d'oxydants telle que chaque terme ait même charge électrique et des constantes de force analogues pour les liaisons atome central-coordinat, ΔG^o pourra être modifié sans que $\Delta G_0^\ddagger$ le soit notablement, et $\Delta G^\ddagger$ variera linéairement avec ΔG_0 selon une droite de pente α.
Exemple : oxydation de Fe^{2+} par des complexes ferriques de phénanthrolines diversement substituées (7).
On aboutit, à partir de la formule de Marcus, à une même relation, mais dans laquelle $\alpha = 1/2$:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{1,2}^\ddagger = \frac{\Delta G_{1,1}^\ddagger}{2} + \frac{\Delta G_{2,2}^\ddagger}{2} + \frac{\Delta G^o}{2}$$

Une telle relation, qui sépare les contributions $\Delta G_{1-1}^\ddagger$ et $\Delta G_{2,2}^\ddagger$ de chaque partenaire, permet une plus grande généralisation.

Ainsi, lors de l'oxydation d'une série de complexes Fe^{II}-phénanthrolines par Ce^{IV} (8), ou de la réduction par Fe^{II} de complexes de Fe^{III} avec les mêmes coordinats, les points représentatifs de $\Delta G^\ddagger - \frac{\Delta G_{1,1}^\ddagger}{2}$ ($\Delta G_{1,1}^\ddagger$ relatif à l'échange $Fe^{II} - Fe^{III}$ ou $Ce^{III} - Ce^{IV}$) en fonction de ΔG^o, se placent bien sur une droite de pente 1/2 et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta G_{2,2}^\ddagger}{2}$, où $\Delta G_{2,2}^\ddagger$ = enthalpie libre de la réaction d'échange $Fe^{II}L_3^{2+} - Fe^{III}L_3^{3+}$ (L = phénanthroline).
Ainsi qu'on l'a déjà signalé, les changements de structure électroniques entre formes oxydée et réduite perturbent ces prévisions, comme on l'a constaté lors d'oxydations par Co^{3+} (10) (voir en BI3 le système $Co^{II} - Co^{III}$).

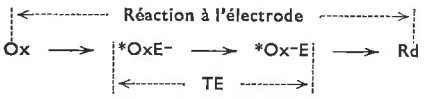
B.III. Réactions électrochimiques (par S.E.) (24)

Nous avons montré que ces réactions devaient être rangées dans les processus à S.E.

B.III.1. Relation avec les réactions chimiques

Selon le principe de Franck-Condon, l'espèce réductible Ox *située dans le champ électrique* de

l'électrode E⁻, doit, pour aboutir à l'espèce réduite Rd, située également dans ce champ, acquérir dans l'état de transition une configuration *OxE⁻ telle que le T.E. *OxE⁻ → *Ox⁻E soit adiabatique



Alors que dans une réaction redox chimique, la configuration adéquate est obtenue par auto-accommodation des réactifs de départ, on doit ici fournir, pour accéder à *OxE⁻, une énergie électrique sous forme d'un voltage φ imposé à Ox. Cette configuration consiste principalement en une forte polarisation de Ox par le champ intense ($\sim 10^8$ volt/cm) près de l'électrode, créé par le potentiel Φ qui lui est appliqué à travers la couche double [sur le rôle de la couche double, voir (26)].
Cette polarisation provoque une variation de configuration (modification des distances métal-coordinat dans un ion complexe) ou de distribution électronique, conduisant à une structure convenable pour le T.E. : voir par exemple (BI3) pour le passage $Co^{III}(NH_3)_6^{3+}d_\varepsilon^6$ à $Co^{II}(NH_3)_6^{2+}d_\varepsilon^5 d_\gamma^2$. Si la particule Ox est anisotrope, la polarisation, de plus, l'orientera à la surface de E, pouvant agir soit en concordance, soit en opposition avec la distribution électrostatique dans Ox. Quoi qu'il en soit, l'énergie électrique fournie diminue d'autant le $\Delta G^\ddagger$ d'activation; la cinétique de réduction sera ainsi conditionnée par la vitesse à laquelle Ox atteint la configuration *OxE⁻, et par conséquent par φ. Étant donnée la relation exponentielle entre constante de vitesse k et $\Delta G^\ddagger$, la vitesse de réduction (et par suite l'intensité du courant d'électrolyse, qui s'en déduit directement) devrait varier exponentiellement avec φ (fig. 5*a*).

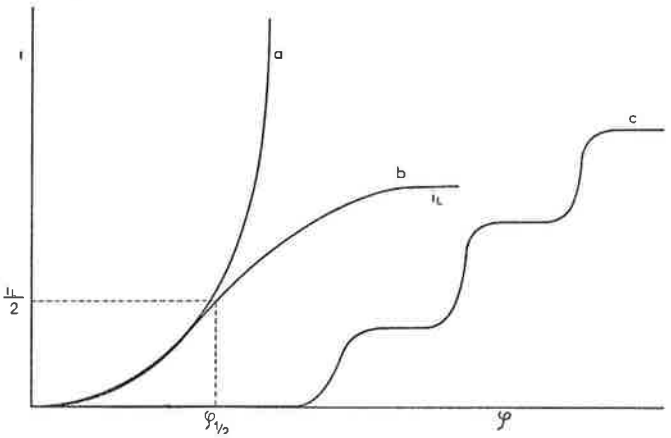


Figure 5.

On comprend ainsi l'avantage et la souplesse des réductions électrochimiques : outre qu'elles n'impurifient pas le milieu par introduction de réactif étranger, l'étendue des voltages accessibles revient à disposer d'une suite de réactifs de pouvoir réducteur croissant.
Si le processus inverse de réoxydation de Rd passe par les intermédiaires précédents, le système est dit « réversible ».
Par contre, s'il est impossible à Rd de donner naissance à *Ox⁻E (configurations trop différentes), l'oxydation de Rd se fera par un tout autre chemin que la réduction de Ox, et le processus d'électrode est thermodynamiquement irréversible.
La forme des « courbes de polarisation » $i = f(\varphi)$ doit tenir compte du degré de réversibilité, ainsi que de $\Delta G^\ddagger$; on en trouvera la théorie dans les ouvrages classiques (27). Mentionnons seulement qu'en cas de réversibilité, les vitesses d'oxydation de Rd ou de réduction de Ox (donc les intensités) deviennent notables dans la même région de potentiels. Sinon, les potentiels appliqués doivent être respectivement plus positifs ou plus négatifs (surtensions) que ceux qu'on attendrait d'un processus réversible.

B.III.2. Particularités : intervention de la diffusion

La vitesse d'électrolyse (donc i) est de la forme $k|Ox|_E$ où $|Ox|_E$ désigne la concentration *au niveau de* E; k croît exponentiellement avec φ, si bien que lorsque celui-ci devient très élevé, $|Ox|_E$ décroît, l'appauvrissement en Ox ne pouvant être compensé que par sa diffusion de la masse de la solution vers E. Lorsque φ atteint une valeur suffisante, $|Ox|_E \to 0$, et la quantité de Ox se réduisant par seconde n'est assurée que par la diffusion, indépendante de φ. Dès lors, i atteint une valeur limite i_L (fig. 5*b*) dépendant des conditions de diffusion (température, mode d'agitation) mais non de φ; i_L est proportionnelle à $|Ox|$ dans la masse de la solution, relation largement exploitée en analyse polarographique.
La valeur $\varphi_{1/2}$, pour laquelle $i = i_{L/2}$ est caractéristique de Ox dans un milieu donné, et permet de le caractériser. Si plusieurs substances électroréductibles coexistent, et que leurs $\varphi_{1/2}$ soient suffisamment séparés, elles donneront lieu à des vagues distinctes, ce qui permet leur dosage polarographique simultané. Si une même espèce peut se réduire par stades successifs, il en sera de même (fig. 5*c*) et une électrolyse effectuée à une valeur de φ située sur chacun des paliers permettra d'obtenir le degré de réduction désiré.

B.III.3. Particularités : transformations antérieures ou postérieures à la réaction d'électrode

Assez souvent, l'espèce que nous avons dénommée Ox est différente de celle OxZ_n que l'on trouve (en majeure partie) en solution, qui, moins apte à être activée par le champ, doit subir une transformation conduisant à Ox :

$$OxZ_n \rightleftharpoons Ox + nZ.$$

A mesure que Ox disparaît dans le processus d'électrode, il est reformé à partir de OxZ_n par déplacement d'équilibre. Si ce déplacement est rapide, le transport d'espèce réductible vers l'électrode se fait par OxZ_n, et i_L, ainsi que $i = f(\varphi)$ seront les mêmes que si la solution renfermait Ox pur, et non OxZ_n en majorité. Dans le cas contraire (vitesse de la réaction → bien moindre que celle de diffusion), le transport de Ox à l'électrode est régi par la vitesse à laquelle il se reforme, et l'on obtient une i_L plus faible (vague cinétique), le reste de OxZ_n non transformé se réduisant à un potentiel plus négatif.
Inversement, l'espèce que nous avons dénommée Rd se trouve souvent différente de celle obtenue en fin de réaction. Le processus d'électrode a lieu, en effet, d'autant plus aisément ($\Delta G^\ddagger$ plus faible) que la configuration de Rd est plus voisine de celle de Ox (*), mais ce n'est pas obligatoirement une configuration stable, et elle se transforme par une réaction secondaire rapide.

$$Eu^{3+}(4f^6 5s^2 5p^6) \xrightarrow{+e^-} \underset{\text{instable}}{Eu^{2+}(4f^6 5s^2 5p^6 5d^1)} \longrightarrow Eu^{2+}(4f^7 5s^2 5p^6) \qquad (33)$$

(*) Les réactions rapides se rencontrent lorsque Ox et Rd possèdent des configurations analogues, ne différant que par 1 électron dans une orbitale stable vacante de Ox; exemple : $Fe(CN)_6^{3-}$ — $Fe(CN)_6^{4-}$. A l'opposé, on rencontre les oxyanions (SO_3^{2-}, BrO_3^-) dont les orbitales vacantes sont σ antiliantes, d'énergie élevée, et π.

Une redistribution d'électrons, telle que la précédente, peut aboutir à un remaniement des liaisons :

$$Cr(NH_3)_6^{3+}(d_\varepsilon^3) \xrightarrow{+\,e^-} Cr(NH_3)_6^{2+}(d_\varepsilon^4)$$
$$\xrightarrow{H_2O} Cr(OH_2)_6^{2+}(d_\varepsilon^3 d_\gamma^1) + 6\,NH_3 \qquad (34)$$

Par contre (B.III.1) le passage de la configuration d_ε^6 de Co^{III} à $d_\varepsilon^5 d_\gamma^2$ de Co^{II} pour les amines de Co, se fait au cours de la réaction d'électrode; néanmoins, le produit de réduction évolue par une réaction secondaire, mais sans changer de configuration :

$$Co(NH_3)_6^{3+}(d_\varepsilon^6) \xrightarrow{+\,e^-} Co(NH_3)_6^{2+}(d_\varepsilon^5 d_\gamma^2)$$
$$\xrightarrow[H^+]{H_2O} Co(OH_2)_6^{2+}(d_\varepsilon^5 d_\gamma^2) + 6\,NH_4^+ \qquad (35)$$

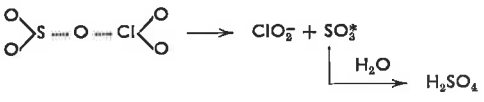
B.IV. Réactions par S.I.

B.IV.1. État de transition seulement : processus synchrone

Dans une réaction telle que **1**, il a bien fallu qu'apparaisse une liaison Cr — Cl, puisqu'on la retrouve dans le produit final. On pourrait admettre un déroulement analogue à celui de la formation d'un état de transition habituel ‡ :

$$(H_2O)_5Cr \cdots Cl \cdots Co(NH_3)_5^{\ddagger},$$
$$\vdots$$
$$OH_2$$

le transfert électronique commençant en même temps que le début de formation de la liaison Cr — Cl, et ne s'achevant qu'après rupture des liaisons Co — Cl et Cr — O. Pendant que Cl s'éloignerait de Co pour s'approcher de Cr, la probabilité de trouver l'électron sur Cr diminuerait, tandis que celle de le trouver sur Co augmenterait. Il y aura passage seulement par ‡ (processus synchrone) ; c'est ainsi que dans l'oxydation du sulfite par ClO_3^- en milieu acide, on peut admettre :



(transfert d'atome et de 2 électrons) ; l'emploi de ClO_3^- à oxygène marqué permet de constater que O passe bien dans l'ion SO_4^{2-}, dont 1 des 4 atomes O se trouve ainsi marqué (13) (*).

B.IV.2. Intervention d'un intermédiaire ($\mathfrak{J}$)

Reprenant la réaction **1**, on peut considérer au contraire la formation d'un véritable intermédiaire (**) binucléaire ($\mathfrak{J}$) par substitution de Cl à H_2O :

$$(H_2O)_5Cr^{II} - Cl - Co^{III}(NH_3)_5^{4+},$$

dans un premier stade.
Le T.E. a lieu ensuite dans le second stade, après passage par ‡ (réorganisation de Franck-Condon... etc.) (14, 16) ; il faudra cependant tenir compte de l'énergie d'interaction électronique, à cause du couplage par le coordinat-pont ; on pourra consulter un article de Hush (15), donnant de plus une corrélation avec les résultats spectroscopiques.
Pratiquement, et afin de tenir compte de ces circonstances, on a proposé pour le calcul de la vitesse une formule du type Marcus, mais où $k_{1,1}$ et $k_{2,2}$ désignent les vitesses d'échange des centres métalliques liés au coordinat (21).
Ainsi, pour la réaction :

$$Fe^{2+} + (NH_3)_5Co^{III}F^{2+} \longrightarrow Fe^{III}F^{2+} + (NH_3)_5Co^{II}(OH_2)^{2+}$$

il nous faut connaître $k_{1,1}$ pour l'échange Fe^{2+} — $Fe^{III}F^{2+}$ et $k_{2,2}$ pour l'échange $(NH_3)_5Co^{II}(OH_2)^{2+}$ — $(NH_3)_5Co^{III}F^{2+}$.
La légitimité de la formule de Marcus étant compatible avec l'existence de relations linéaires d'enthalpie libre (B.II.2), moyennant les restrictions déjà faites, il semble possible d'étendre ces dernières aux mécanismes à S.I. ; on trouvera en (19) des renseignements sur ce point, relatifs en particulier à des systèmes Cr^{II} — Cr^{III}. On a comparé de même les réductions de divers chloro complexes de Co^{III} par $Ru(NH_3)_6^{2+}$ et d'autres réducteurs (21) ; des observations analogues ont été faites sur des complexes métaux-E.D.T.A. (22) ; on a comparé également les réductions de complexes de Cr^{III} par Cr^{II}, Fe^{II}, V^{II} (23).
La distinction entre existence d'un intermédiaire $\mathfrak{J}$ ou d'un simple état de transition (B.IV.1) est généralement très mal faite ; il est vrai que la difficulté est grande si $\mathfrak{J}$ ne possède pas une stabilité suffisante pour être mis en évidence, car autrement les mesures cinétiques permettent rarement de trancher (voir C). Néanmoins, le passage par $\mathfrak{J}$ est très probable pour des raisons énergétiques ($\Delta H^\ddagger$ moindre), si sa formation est aisée, ce qui est le cas :
a) lorsque le déplacement du coordinat que l'on substitue est facile, tel H_2O dans la réaction **1** (on dit que la liaison Cr^{II} — OH_2 est labile, contrairement à Co^{III} — Cl ou Co^{III} — NH_3).
D'ailleurs l'énergie nécessaire à cette substitution est amortie dans une large mesure par la création de la liaison entre coordinat substituant et l'autre centre métallique : ainsi que par les interactions entre orbitales *d* qui en résultent, ce qu'on n'obtiendrait pas dans la substitution sans intermédiaire (B.IV.1).
b) lorsque l'atome central n'est pas coordinativement saturé, comme dans $Co^{II}(CN)_5^{3-}$ (coordinence 5) (17) :

$$(CN)_5Co^{II3-} + ClCo^{III}(NH_3)_5^{2+} \rightleftharpoons (CN)_5Co^{II}ClCo^{III}(NH_3)_5^{-}\ (\mathfrak{J})$$

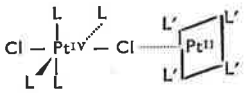
puis, après transfert :

$$(CN)_5Co^{III}Cl^{3-} + Co^{II}(NH_3)_5^{2+}$$
$$\xrightarrow[+\,H^+]{} Co^{2+} + 5\,NH_4^+$$

De même, dans la réaction :

$$Pt^{IV}L_4^{2+}Cl_2 + Pt^{II}L_4'^{2+} \longrightarrow Pt^{II}L_4^{2+} + Pt^{IV}L_4'^{2+}Cl_2$$

l'atome Cl formerait un pont en occupant une des orbitales en position axiale de l'atome Pt^{II} du complexe $PtL_4'^{2+}$, à structure carrée plane (18) :



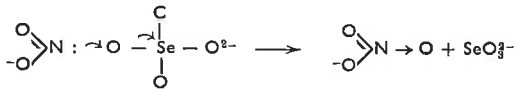
Des considérations plus détaillées seront données en C.

B.IV.3. Transferts à 2 électrons

Pour une variation de 2 unités du nombre d'oxydation, un mécanisme à S.E. n'est guère envisageable, car il est peu probable que 2 électrons puissent franchir *simultanément* les couches de coordination et d'hydratation du réducteur pour pénétrer dans celles de

(*) SO_2 réduit ensuite ClO_2^- en ClO^- puis Cl^-.
(**) Rappelons qu'un intermédiaire est une espèce définie (énergie minima), même s'il napparaît qu'en concentration infime en raison d'une forte réactivité, tandis qu'un état de transition correspond à un maximum d'énergie.

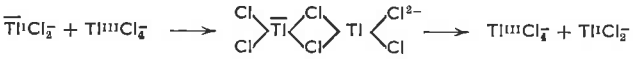
l'oxydant; il faut donc envisager un mécanisme à S.I. : nous en avons donné un exemple ci-dessus ($Pt^{IV} — Pt^{II}$).
Dans le cas d'oxoanions, le mécanisme S.I. est généralement facile à prouver, puisqu'il y a transfert d'atomes d'oxygène :



Parmi les cas où ce transfert n'est pas apparent, on connaît la réaction d'échange isotopique :

$$\overline{Tl}^{I} + Tl^{III} \rightleftharpoons Tl^{I} + \overline{Tl}^{III}$$

où le coordinat-pont serait fourni par H_2O coordinée à Tl^{III} (29).
En présence d'ions Cl^-, la réaction est ralentie parce que Tl^{III} forme alors des complexes chlorés peu réactifs; par contre, aux concentrations plus élevées en Cl^-, Tl^{I} est capable lui aussi de donner des complexes chlorés, et l'échange devient alors très rapide, s'effectuant par un double pont :



Lorsqu'une espèce est oxydable par un processus, soit à 1, soit à 2 électrons, les produits obtenus sont généralement différents. Ainsi, pour SO_3^{2-} (31), avec un ion capteur d'un seul électron :

$$SO_3^{2-} + Fe^{3+} \longrightarrow [O_3S : Fe]^{+} \longrightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}SO_3^{-}$$

l'ion-radical ${}^{\bullet}SO_3^{-}$ se dimérisant en dithionate ${}^{-}O_3S — SO_3^{-}$.
Avec un oxydant capteur de 2 électrons :

$$SO_3^{2-} + Tl^{3+} \longrightarrow [O_3S : Tl]^{+} \longrightarrow Tl^{+} + SO_3 \xrightarrow{+\,H_2O} H_2SO_4$$

Cependant, $Fe(CN)_6^{3-}$, oxydant à 1 électron, conduit au sulfate, mais le processus est compliqué par une substitution préalable (étape lente) formant $[Fe^{(CN)_5}_{SO_3}]^{4-}$ (32).
De même (30), l'hydrazine donne, avec un oxydant à 2 électrons :

$$H_2\ddot{N} - \ddot{N}H_2 \xrightarrow{-\,2e^-} H_2\dot{N} - \dot{N}H_2^{2+} \longrightarrow H_2N = NH_2^{2+}$$
$$\longrightarrow H\ddot{N} = \ddot{N}H + 2\,H^+;$$

le même processus répété sur $HN = NH$ conduit à N_2.
Avec un oxydant à 1 électron :

$$H_2\ddot{N} - NH_2 \xrightarrow{-\,1e^-} H_2\dot{N} - NH_2^{+} \longrightarrow H\ddot{N} - NH_2 + H^+;$$

ce dernier radical se dimérise en :

$$\begin{array}{l} H - \ddot{N} - NH_2 \\ \quad\;\; | \\ H - \ddot{N} - NH_2 \end{array}$$

aisément décomposable en N_2 et $2\,NH_3$.
Soit au total :

$$H_2N - NH_2 - 4e^- \longrightarrow N_2 + 4\,H^+ \text{ (1er processus)}$$
$$2\,H_2N - NH_2 - 2e^- \longrightarrow N_2 + 2\,NH_4^{+} \text{ (2e processus)}$$

C. Étude particulière des réactions à S.I.

C.I. Lois cinétiques et exemples

La formation de $\mathfrak{J}$ (B.III) obéit aux lois de la cinétique habituelle; nous désignerons par A — X l'espèce dont le groupe X est substituable, telle $(H_2O)_5Cr^{II}(OH_2)^{2+}$ ($X = H_2O$) et Z celle fournissant le pont, telle $ClCo^{III}(NH_3)_5^{2+}$ dans la réaction **1**.

C.I.1. Processus associatif

La formation de la liaison A — Z s'effectue en même temps que le départ de X (mécanisme SN 2 si le coordinat formant le pont est nucléophile) :

$$AX + Z \underset{1'}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} A — Z(\mathfrak{J}) + X$$

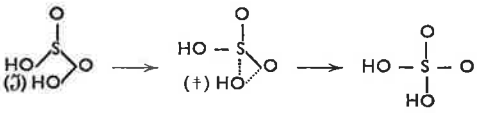
puis, après T.E. :

$$\mathfrak{J} \rightarrow \ddagger \xrightarrow{2} Pr \text{ (produits d'arrivée).}$$

Si l'état stationnaire s'applique à $\mathfrak{J}$, on trouve facilement :

$$v = \frac{d|Pr|}{dt} = \frac{k_1|AX|\,|Z|}{1 + \frac{k_1'}{k_2}|X|}$$

ce qui donne une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à chaque réactif, si $X = H_2O$, comme le ferait un processus sans intermédiaire (B.IV.1), avec une constante $\frac{k_1k_2}{k_1'}$ si $k_1' \gg k_2$.
L'enthalpie totale d'activation est ainsi:
$\Delta H_1^{\ddagger} + \Delta H_2^{\ddagger} — \Delta H_{1'}^{\ddagger}$; on peut montrer (3) que le terme soustractif rend cette enthalpie inférieure à celle que nécessiterait un processus synchrone (B.IV.1), ce qui justifie l'intervention de $\mathfrak{J}$.
Ainsi qu'on l'a montré (B.IV.2), un même mécanisme peut apparaître sans déplacement de X, si l'atome central de A n'est pas coordinativement saturé; de même l'oxydation de SO_2 par H_2O_2 doit passer par le stade acide peroxosulfureux, puis :



L'emploi de H_2O_2 à oxygène marqué permet de retrouver celui-ci dans H_2SO_4 (36).
L'oxydation de HNO_2 par H_2O_2 aurait lieu de même (37).

C.I.2. Processus dissociatif

La rupture de la liaison AX précède la formation de la liaison A — Z (mécanisme SN_1) :

$$AX \underset{1'}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} A + X$$

$$A + Z \underset{2'}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} A — Z\ (\mathfrak{J})$$

puis :

$$\mathfrak{J} \longrightarrow \ddagger \xrightarrow{3} Pr$$

On peut constater facilement que si 2 ou 3 sont déterminants, v est proportionnelle à $\frac{|AX|\,|Z|}{|X|}$, soit d'ordre 1 en chacun des réactifs si $X = H_2O$. C'est le cas de la réaction **1** car les réactions de substitution dans les complexes de métaux de transition à configuration octaédrique sont du type SN_1; de plus,

avec Cr^{II}, elles sont rapides ; 3 est donc déterminante. Par contre, si 1 est déterminante, $v = k_1|AX|$; ainsi, lors de l'oxydation, par le peroxoanion $P_2O_8^{2-}$ (nucléophile et oxydant) de $Fe^{II}L_3^{2+}$ (L = phénanthroline), v est d'ordre 1 en FeL_3^{2+}, et O en oxydant (38), et la valeur de k_1 est voisine de celle observée dans la réaction :

$$FeL_3^{2+} \rightleftharpoons FeL_2^{2+} + L,$$

étudiée par ailleurs.
Les valeurs de $\Delta H\ddagger$ et $\Delta S\ddagger$ sont de même ordre que pour une réaction de dissociation, c'est-à-dire élevées (30 kcal et 24 cal.deg^{-1}).

C.I.3. Remarques sur les lois de vitesses

Les considérations précédentes nous amènent à classer les réactions redox de la façon suivante :

SE (B II)
SI
1. Processus synchrone (B IV 1)
2. Intervention de $\mathfrak{J}$
Cl 1. Par processus associatif.
Cl 2. Par processus dissociatif.

On a pu constater que les seules lois de vitesse permettent difficilement d'obtenir des informations précises, étant très souvent d'ordre 1 en chacun des réactifs, sauf pour C.I.2 (ordre 0 par rapport à Z : voir oxydation de FeL_3^{2+}).
Une autre exception concerne les réactions des oxoanions avec les donneurs d'électrons, où le processus :

$$\mathfrak{J} - \ddagger \longrightarrow Pr$$

peut être remplacé par :

$$\mathfrak{J} + Z - \ddagger \longrightarrow Pr$$

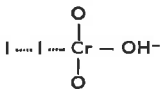
les lois de vitesse deviennent d'ordre 2 par rapport à Z.
Exemple : Oxydation des iodures par les chromates (39), où $\mathfrak{J}$ résulte de la substitution de I à OH dans la structure de $HCrO_4^-$

$$[HCrO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CrO_4] \ (*)$$
$$H_2CrO_4 + I^- \rightleftharpoons H_2O + ICrO_3^-\ (\mathfrak{J})$$
$$[ICrO_3^- + H^+ \rightleftharpoons ICrO_3H]$$
$$ICr^{VI}O_3H + I^- - \ddagger \longrightarrow I_2 + HCr^{IV}O_3^-\ (**)$$

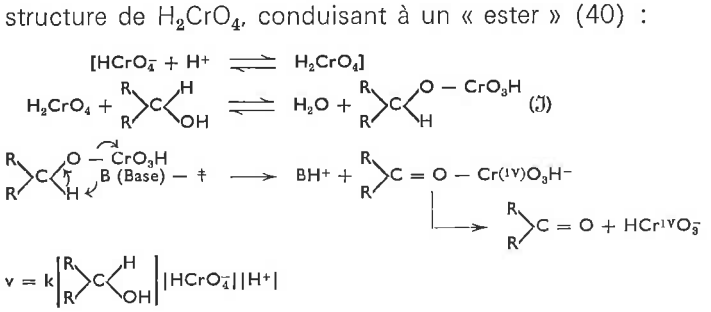
Supposant la dernière étape déterminante :

$$v = k|HCrO_4^-||I^-|^2|H^+|^2$$

$\ddagger$ aurait la configuration :

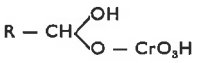


Par contre, la loi habituelle est suivie lors de l'oxydation chromique des alcools $(R)_2CHOH$ en cétones ; $\mathfrak{J}$ résulte de la substitution de $(R)_2C(H)(O^-)$ à OH dans la structure de H_2CrO_4, conduisant à un « ester » (40) :



(*) Les équilibres entre crochets sont des équilibres acido-basiques réversibles et rapides.
(**) $HCl^{IV}O_3^-$ évolue par la suite à son tour.

Dans l'oxydation chromique des aldéhydes en acides, le mécanisme est voisin, mais v est proportionnelle à la concentration de la forme hydratée ; $\mathfrak{J}$ aurait la constitution (41) :

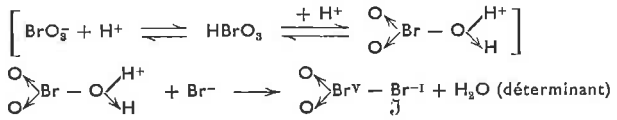


C.I.4. Intervention des ions H^+ dans les lois de vitesse

Il est bien connu que les vitesses de réactions d'oxoanions sont accrues par l'acidité ; le rôle des protons est d'affaiblir la liaison A — O^- en la transformant en liaison A — OH, plus facilement attaquable par les nucléophiles (42).
Lorsque l'atome central A possède un nombre d'oxydation faible, ou un rayon élevé, le mécanisme sera (oxydation de Cl^- par ClO^-) :

$$[ClO^- + H^+ \rightleftharpoons ClOH]$$
$$ClOH + Cl^- \longrightarrow OH^- + Cl^{+1} - Cl^{-1}\ (\mathfrak{J})$$
$$\mathfrak{J} \longrightarrow Cl_2^0$$
$$v = k|ClO^-||Cl^-||H^+|.$$

Dans le cas contraire, la fixation d'un seul proton n'affaiblit pas suffisamment la liaison A — O, et 2 protons sont nécessaires ; ainsi, dans l'oxydation de Br^- par BrO_3^- :



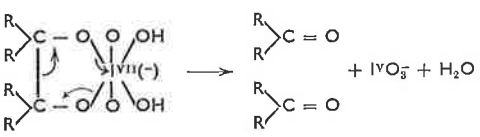
Les réactions successives suivantes aboutissant finalement à Br_2 sont rapides, et $v = k|BrO_3^-|\,|Br^-|\,|H^+|^2$.
Rappelons que si $\mathfrak{J}$ (par exemple I — CrO_3^-) réagit sur une nouvelle quantité de réducteur (cas chromate-iodure), la loi de vitesse est celle obtenue en C.I.3 :

$$v = k(HCrO_4^-)\,|I^-|^2\,|H^+|^2$$

C.II. Mise en évidence des intermédiaires

C.II.1. Méthodes directes

Le meilleur moyen de prouver un mécanisme S.I. avec intermédiaire est de pouvoir déceler ce dernier par une méthode physicochimique, que l'on couplera, si la durée de vie est courte, avec une méthode de cinétique rapide (A.IV).
Comme il a été dit en (A.II.1) il arrive que $\mathfrak{J}$ apparaisse rapidement en forte proportion, pour évoluer ensuite plus lentement en produits de réaction. Outre les exemples donnés en (A.II.2) ou en (47), citons la réaction de Malaprade, coupure des liaisons C — C des diols 1-2 par l'acide périodique : l'addition du diol au periodate $H_4IO_6^-$ produit une décroissance rapide du pH, phénomène général lors de l'action des oxopolyacides sur les polyols, et due à la formation de complexes à acidités fortes (44). De même, le spectre U.V. varie rapidement ; ensuite, apparaît une décroissance lente du pH, due à la réaction redox :



I^{VII}, centre fortement accepteur occasionne, lors du transfert, la rupture de la liaison C — C ; pour la rupture de liaison C — H, voir oxydation des alcools, en C.I.3.

La cinétique correspond au mécanisme conné en (C.I.1), soit (49) :

$$\text{periodate} + \text{D diol})\ \mathfrak{I} - \ddagger \underset{1'}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \mathfrak{I}$$

$$\mathfrak{I} - \ddagger \xrightarrow{2} \text{Pr}$$

mais l'état stationnaire n'est plus applicable à $\mathfrak{I}$, puisqu'il sst en concentration notable. Si 2 est déterminant, $|\mathfrak{I}|$ est obtenue d'après le prééquilibre rapide (constante $K = k_1/k_1'$) :
$|\mathfrak{I}| = K|\text{Per}|\ |\text{D}| = K(|\text{Per}|_t - |\mathfrak{I}|)|\text{D}|$, d'où $|\mathfrak{I}|$;
si D est en excès, et appelant $|\text{Per}|_t$ la concentration en périooate total, libre et complexé :

$$v = k_2|\mathfrak{I}| = \frac{Kk_2|\text{D}|\ |\text{Per}|_t}{1 + K|\text{D}|}.$$

Dans le cas où le prééquilibre n'est pas rapide, v est nulle au début, puisque $|\mathfrak{I}| = 0$, et doit passer par un maximum à une certaine époque; on observe ainsi une période d'induction (réactions consécutives).
Comme autres exemples de méthodes directes, on a pu mettre en évidence, dans l'oxydation chromique de l'alcool isopropylique (C.I.3) la formation d'« ester » par extraction au benzène; dans l'oxydation de $S_2O_3^{2-}$ par Fe^{III}, l'intermédiaire se manifeste par une coloration violette (A.IV.1).
Cas d'un intermédiaire non actif : Un intermédiaire $\mathfrak{I}$ peut apparaître en quantité notable, sans jouer aucun rôle dans le mécanisme redox. Au lieu du mécanisme donné en (C.I.1) il faut écrire, si le processus redox est synchrone, avec les mêmes notations :

$$\text{A} - \text{X} + \text{Z} \quad \begin{array}{l} \overset{1}{\rightleftharpoons} \mathfrak{I} \\ \underset{1'}{\rightleftharpoons} \\ \ddagger \\ \searrow \text{Pr} \end{array} \qquad \text{(réactions parallèles)}$$

Par comparaison avec le cas précédent, il est facile de montrer si $\underset{1'}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ est rapide et Z en excès, que :

$$v = \frac{k_2|\text{AX}|_t\ |\text{Z}|}{1 + K|\text{Z}|}$$

$\mathfrak{I}$ ne sert qu'au « stockage » des réactifs, puisqu'il les régénère par déplacement de $\xleftarrow{1'}$ à mesure qu'ils réagissent selon $\xrightarrow{2}$.
La loi de vitesse ne permet pas de discerner ce cas de celui où $\mathfrak{I}$ est actif.
Si $\underset{1'}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ n'est pas rapide, on constatera que, contrairement à ce qui avait lieu avec $\mathfrak{I}$, v décroît continuellement avec t, comme si $\mathfrak{I}$ ne se formait pas, mias selon une loi plus compliquée qui n'est pas d'ordre 1 en chaque réactif (50).

C.II.2. Méthodes indirectes

Lorsque $\mathfrak{I}$ ne se manifeste pas par une propriété qui lui soit propre, il faut prouver son existence par des méthodes indirectes, mais celles-ci permettent plutôt d'opter entre mécanismes S.E. et S.I. (ce dernier pouvant impliquer non seulement la formation de $\mathfrak{I}$, mais aussi la possibilité d'un processus synchrone).
Dans ces conditions, le mécanisme S.I. pourra être prouvé par transfert d'un atome d'un centre à l'autre, ce qu'on peut mettre en évidence par l'emploi d'éléments marqués, en l'absence d'échange : ainsi, dans la réaction **1**, en opérant en présence d'ions Cl^- marqués en solution, le Cl retrouvé dans $ClCr(OH_2)_5^{2+}$ n'est pas marqué, preuve qu'il ne peu provenir que de $(NH_3)_5Co^{III}Cl^{2+}$. Rappelons de même les réactions de SO_2avec H_2O_2 et ClO_3^-.
Néanmoins, l'absence de transfert d'atome n'est pas une preuve de l'absence de mécanisme S.I.: c'est le cas de la réaction **2**, et de :

$$OH^- + Co^{II}(CN)_3^{5-} + Ir^{IV}Cl_6^{2-} \longrightarrow (CN)_5Co^{III}(OH)^{3-} + Ir^{III}Cl_6^{3-} \qquad (57)$$

où les coordinats restent attachés aux atomes d'origine après échange. C'est également le cas de la réaction **1** lorsqu'on remplace Cr^{II} par Fe^{II}, mais ici c'est parce que la liaison Fe^{III} — Cl est trop labile, et $ClFe^{III}(OH_2)_5^{2+}$ se dissocie très rapidement.
Malgré les réserves que nous avons faites, la cinétique permet d'aider à cette distinction.
La preuve d'un mécanisme S.I. peut être fournie par l'analogie de l'aspect cinétique des réactions redox avec d'autres réactions impliquant manifestement une substitution, telles les réactions d'échange de $\overline{O}$ chez les oxoanions (43). Dans celles décrites en (C.I.4), ce parallélisme apparaît, non seulement dans l'ordre de la réaction par rapport aux ions H^+, mais dans la comparaison des anions. Dans les 2 cas,
$ClO^- > ClO_2^- > ClO_3^- > ClO_4^-$ pour un même atome central
$IO_3^- > BrO_3^- > ClO_3^-$ pour des atomes centraux de rayon décroissant.
La réduction de Fe^{III} par Cr^{II} donne une loi de la forme

$$\left(k_a + \frac{k_b K}{|H^+|}\right)|Fe^{III}|\ |Cr^{II}| \quad (51)$$

où K est la constante de l'équilibre :

$$(H_2O)_6Fe^{3+} \rightleftharpoons (H_2O)_5Fe(OH)^{2+} + H^+ \quad K = 1{,}65.10^{-3}.$$

On l'explique par la présence des deux espèces du Fe^{III} précédentes (constantes de vitesses k_a et k_b) ; dans les conditions utilisées, la seconde est en faible proportion à l'équilibre, mais elle est très efficace dans un mécanisme S.I. en raison du fort pouvoir coordinateur de OH. On a pu mesurer ainsi, par variation de v en fonction de $\frac{1}{|H^+|}$; $k_1 = 0{,}23.10^4$ et $k_2 = 330.10^4\ M^{-1}\ s^{-1}$.
Rappelons (C.I.2) qu'une loi de vitesse où n'apparaît pas la concentration d'un des réactifs est l'indice d'un mécanisme S.I. dissociatif.

Le coordinat-pont jouant un rôle plus grand dans le mécanisme S.I., la nature du substituant devrait influer peu sur la vitesse, dans des composés de constitutions voisines, si le mécanisme est S.E. (52).
Ainsi, lors de la réduction de composés $(NH_3)_5Co^{III}Y$ par l'ion $Co^{II}(CN)_5^{3-}$ en présence de CN^-, on observe (52, 53) deux types de réactions :
a) Si Y = Cl, NCS^-, OH^-, il y a formation de $(CN)_5Co^{III}Y + Co^{II}$ selon une loi d'ordre 1 par rapport à chaque réactif.
b) Si Y = PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NH_3, il y a formation de $Co^{III}(CN)_6^{3-}$ et Co^{II} (ordres 1 par rapport à chaque réactif de départ et par rapport à CN^-) en conformité avec :

$$Co^{II}(CN)_5^{3-} + CN^- \rightleftharpoons Co^{II}(CN)_6^{4-} \quad \text{équilibre rapide}$$
$$Co^{II}(CN)_6^{4-} + Co^{III}(NH_3)_6^{3+} \longrightarrow Co^{III}(CN)_6^{3-} + Co^{II}(NH_3)_6^{2+} : \text{SE}$$
$$\xrightarrow[\text{rapide}]{H^+} Co^{2+} + 6\,N_4^+$$

c) Si Y = F, les deux mécanismes coexistent.
Or, k varie, selon Y, de $0{,}1.10^6$ à $50.10^6\ M^{-1}\ s^{-1}$ dans le premier cas, et seulement de $0{,}4.10^3$ à 10^3 dans le second.

Cependant, une même indépendance avec la nature de Y ou Z peut apparaître dans un processus S.I. dissociatif si l'étape de dissociation est déterminante (C.I.2) : c'est le cas de V^{2+} (contrairement à Cr^{2+}) avec certains coordinats-ponts permettant un transfert rapide (54).

Prévisions. Il s'agit non seulement de déceler le mécanisme, mais aussi de le prévoir, ce qui est loin d'être résolu actuellement de façon générale, lorsque les deux possibilités existent. Dans ce cas, l'une ou l'autre interviendra, selon que le transfert direct (S.E.) sera plus ou moins rapide que la substitution (S.I.).
Ainsi, la réaction de $(NH_3)_5Co^{III}(OH_2)^{3+}$ avec $Cr^{II}(OH_2)_6^{2+}$ (substitution rapide) est du type S.I., alors qu'elle est à S.E. avec $V(OH_2)_6^{2+}$, la substitution chez ce dernier étant plus lente, ce qui va de pair avec les vitesses d'échange de l'eau (55).
Cependant, lorsque H_2O est remplacée par un coordinat à orbitale de plus faible énergie (carboxylate), la formation de $\mathfrak{J}$ est facilitée par cession des électrons d_ε (pouvant contracter des liaisons π) de $V(OH_2)_6^{2+}$ à cette orbitale ; et le mécanisme devient S.I.

C.III. Sur l'existence d'un second intermédiaire

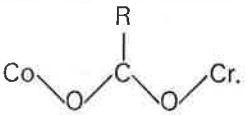
Un intermédiaire $\mathfrak{J}$ tel que $(NH_3)_5Co^{III} — Cl — Cr^{II}(OH_2)_5^{4+}$ dans la réaction **1** peut, après T.E., donner les produits d'arrivée, soit directement (comme on l'a admis jusqu'ici), soit après passage par un second intermédiaire, tel $(NH_3)_5Co^{II} — Cl — Cr^{III}(OH_2)_5^{4+}$ dont l'existence se justifierait par des raisons de symétrie.
Pour avoir quelques chances de l'observer directement, les liaisons coordinat-pont avec les centres métalliques doivent être relativement inertes à la substitution, ce qui n'est pas le cas ici pour la liaison $Co^{II} — Cl$, qui se trouve affaiblie par fixation d'un électron sur le niveau d_γ.
Par contre, dans la réaction **2**, il apparaît transitoirement une teinte verte (58) qui serait due à la formation de $Cl_5Ir^{III} — Cl — Cr^{III}(OH_2)_5$; ici, l'électron se fixe sur $Ir^{IV}(d_\varepsilon^5)$ au niveau d_ε plus stable. Des intermédiaires binucléaires ont été également observés avec Ru^{III}, qui a même configuration que Ir^{IV}.
D'autres exemples sont connus : ainsi la réaction de $V^{IV}O^{2+}$ avec $Cr^{II}(OH_2)_6^{2+}$, qui conduit à V^{III} et Cr^{III}, a permis de mettre en évidence, par spectrophotométrie (cinétique rapide) $VOCr^{4+}$ vert (70).
De même, le mélange de V^{II} avec $V^{IV}O^{2+}$ en milieu acide, qui conduit à V^{III}, a permis de mettre en évidence VOV^{4+} brun, qui est une forme dimère de V^{III} ; une étude cinétique de la réaction montre que cet intermédiaire intervient pour les 2/3 de la transformation, dont le reste s'effectue par S.E. (56).
Quoique aboutissant en définitive aux produits d'arrivée, le second intermédiaire peut se trouver en équilibre avec les produits de départ. Ainsi, l'oxydation de $Co^{II}L^{2-}$ (L^{4-} = ion éthylènediamine-tétracétate) par le ferricyanure, qui donne finalement $Co^{III}L^-$ et $Fe(CN)_6^{4-}$, comporte 2 étapes (59). La première, rapide, donne un produit diamagnétique, considéré comme le résultat d'une association puis d'un T.E.

$$(CN)_5Fe^{III}(CN)^{3-} + Co^{II}L^{2-} \rightleftharpoons (CN)_5Fe^{III} — CN — Co^{II}L^{5-}\ \mathfrak{J}$$
$$\rightleftharpoons (CN)_5Fe^{II} — CN — Co^{III}L^{5-}\ (2^e\ \text{intermédiaire.})$$

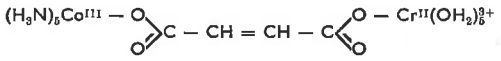
En effet, le diamagnétisme observé est compatible avec une espèce binucléaire renfermant Fe^{II} et Co^{III} plutôt que Fe^{III} et Co^{II}, car Co^{II} complexé initialement avec L a une configuration électronique à spin élevé. La seconde étape, lente, est la dissociation en $Fe(CN)_6^{4-}$ et $Co^{III}L^-$.
Un mécanisme analogue a été proposé lors de l'action de Cr^{II} sur Ru^{III} (60).

C.IV. Sur le coordinat-pont

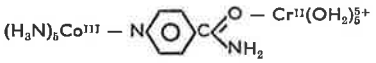
C.IV.1. Coordinat-pont à 2 centres coordinateurs

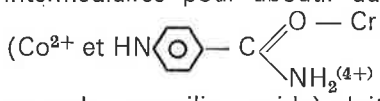
Si, contrairement, à Cl^-, OH^-, H_2O, il existe 2 centres coordinateurs (CN^-, NCS^-, $R — C{<}^{O^-}_{O}$) l'attaque a lieu de préférence non sur l'atome déjà lié au premier centre métallique, mais sur un atome éloigné, pour des raisons stériques : 

Le transfert est facile s'il peut s'effectuer par conduction au moyen de système conjugué d'électrons π (transfert par résonance), même si les 2 groupes coordinateurs sont nettement séparés, soit :



avec l'ion fumarate (61).



avec l'isonicotinamide (62).
Dans de tels cas, le processus qui suit la formation des intermédiaires pour aboutir aux produits d'arrivée (Co^{2+} et 

dans le dernier exemple, en milieu acide) doit être plus compliqué qu'à l'ordinaire, le T.E. devant être précédé d'un réajustement des liaisons, qui, plutôt que la mobilité des électrons à travers le pont, conditionnera la vitesse de transformation.
Outre ce mécanisme par résonance, qui est certainement le plus habituel, il a été suggéré un « mécanisme chimique » lorsque le coordinat-pont est un dérivé organique non saturé : le coordinat transmettrait l'électron en se réduisant puis se réoxydant :

$$A^{III} — X — B^{II} \rightleftharpoons A^{III} — X^{-} — B^{III} \longrightarrow A^{II} — X — B^{III} \qquad (72)$$

C'est ainsi qu'on a constaté que Cr^{II} réagissait sur $(NH_3)_5Co^{III}L^{2+}$ (où L = *o*, *p*- ou *m*-nitrobenzoate) de deux façons : réduction de Co^{III} et réduction du groupe NO_2^-. Avec le dérivé méta, le premier mode est très défavorisé, par manque de conjugaison entre le centre NO_2, qui est réduit, et le centre Co^{III} (73).
Revenant au mécanisme habituel, si le coordinat est dissymétrique (CN^-, NCS^-), l'attaque par un atome adjacent peut conduire à des espèces nouvelles qu'on ne pourrait obtenir par substitution directe sur le métal récepteur :

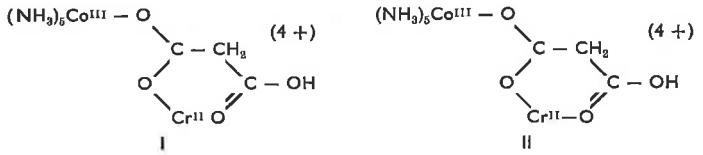
$$Cr^{III}(OH_2)_6^{3+} + CN^- \longrightarrow (H_2O)_5Cr^{III} — CN^{2+} + H_2O$$

alors que :

$$(NH_3)_5Co^{III}CN^{2+} + Cr^{II}(OH_2)_6^{2+} \longrightarrow (H_2O)_5Cr^{III} — NC^{2+}(+ Co^{2+} + 5\ NH_3) \qquad (77)$$

le dernier isomère a une durée de vie très courte ($t_{1/2}$ = 80 s) et redonne le premier.
L'intermédiaire, au lieu d'être du type I habituel, peut renfermer une fonction chélate (type II) comme avec le

malonate, où l'on obtient finalement une espèce malanato-chrome (III) chélatée.



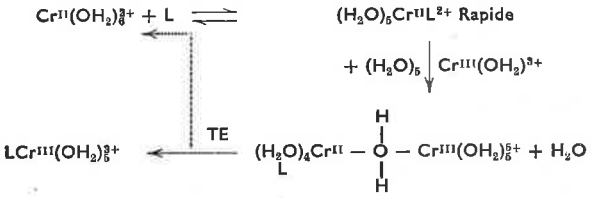
Si l'intermédiaire était du type I, le produit final ne serait pas chélaté, et une réaction ultérieure serait nécessaire pour fermer le cycle. Or celle-ci est lente, tandis que le produit final se forme rapidement, ce qui prouve que le cycle est fermé avant l'oxydation de Cr^{II} (63).

C.IV.2. Réactions de substitution catalysées par mécanisme redox

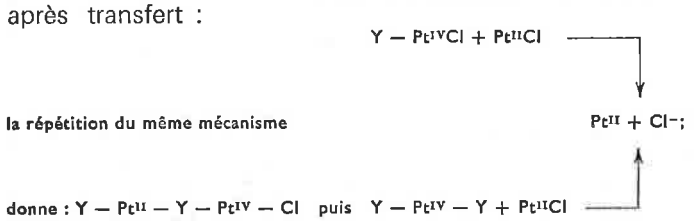
Les réactions de substitution des complexes inertes sont souvent catalysées par la présence d'espèces issues du même centre métallique, mais à une valence inférieure, pourvu qu'elles soient labiles elles-mêmes.
Ainsi, une réaction lente du type :

$$Cr^{III}(OH_2)_6^{3+} + L \longrightarrow LCr^{III}(OH_2)_5^{3+} + H_2O$$

devient rapide en présence de $Cr^{II}(OH_2)_6^{2+}$.



On explique de façon analogue la remarquable réaction connue depuis longtemps, de dissolution de $CrCl_3$ obtenu par voie sèche et insoluble dans l'eau, en présence de petites quantités de $Cr^{II}(OH_2)_6^{2+}$ (78), ainsi que les isomérisations $Cr^{III}-SCN \rightarrow Cr^{III}NCS$ catalysées par $Cr^{II}(OH_2)_6^{2+}$ (formation de $Cr^{III}-S-C-N-Cr^{II}$ puis transfert $Cr^{II}-S-C-N-Cr^{III}$ et scission de la liaison $Cr^{II}-S$) (80).
La catalyse par $Pt^{II}En_2^{2+}$ des réactions de substitution : *trans* $En_2Pt^{IV}Cl_2^{2+} + 2\,Y \rightarrow$ *trans* $En_2Pt^{IV}Y_2 + 2\,Cl^-$ (64) obéit à des mécanismes voisins, mais il s'agit de structure plan carré pour $PtEn_2^{2+}$ (cf. B.IV.2).
Les positions axiales de $Pt^{II}En_2^{2+}$ sont libres pour accepter d'une part Y, d'autre part Cl, ce qui donne $Y-Pt^{II}-Cl-Pt^{IV}-Cl$ (en ne figurant pas En), puis, après transfert :



Contrairement aux substituants $Y = Cl^-$, NCS^-, NO_2^- ne donne qu'un dérivé monosubstitué, à cause de l'instabilité de la liaison Pt — O, qui s'oppose à la formation de l'intermédiaire
$O_2N-Pt^{II}-O-N-Pt^{IV}Cl$, et supprime ainsi la
|
O
seconde phase de la substitution (65).

C.IV.3. Cas où 2 coordinats sont disponibles sur le substituant

Si 2 coordinats X et Y sont susceptibles de former un pont, 2 réactions parallèles sont possibles.

Ainsi l'action de $\overline{Cr}^{I}(OH_2)_6^{2+}$ sur $(H_2O)_4Cr^{III}\langle^{Cl^{2+}}_{OH_2}$, étudiée en marquant Cr^{II}, peut conduire soit à $\overline{Cr}^{III}(OH_2)_6^{3+}$ par pont H_2O ou $(H_2O)_5Cr^{III}\overline{Cl}^{2+}$ par pont Cl, cette dernière possibilité redonnant les espèces de départ, mais avec échange isotopique; tandis que l'autre aboutit au départ de Cl^- (la liaison $Cr^{II}-Cl$ étant labile). On a pu montrer que la réaction avec pont Cl est 10^4 fois plus rapide.
De la même façon, en agissant sur $Cr^{II}(OH_2)_6^{2+}$, les composés *trans* $En_2Co^{III}\langle^{X^+}_{CNS}$ donnent un pont NCS si $X = H_2O$, NH_3, et un pont X si X = Cl, OH (71).
On pourrait envisager la formation d'un double pont, surtout si les 2 coordinats sont identiques; pour des raisons géométriques, ils doivent être en position *cis*; on a pu l'observer dans la réaction :

$$cis\ (H_2O)_4Cr^{III}\langle^{N_3}_{N_3} + \overline{Cr}^{II}(OH_2)_6^{2+} \qquad (69)$$

On constate que le dérivé diazide se converse, avec distribution de $\overline{Cr}$ sur les 2 états de valence; si le pont n'avait eu lieu que sur un seul N_3^-, l'autre se serait trouvé lié à Cr^{II}, donc labile, et serait disparu par réduction.
Même si l'un des coordinats Y forme seul un pont, le rôle de l'autre, X, doit néanmoins être pris en considération. En effet, dans une réaction du type $X-Co-Y + Cr^{II}$, la liaison $Co-Y-Cr$ se fait dans la direction de l'axe d'une orbitale d_γ (direction de la liaison Co-coordinat). Si X est en *trans*, il influera en raison de son champ électrostatique, et s'il est à champ faible, la réaction sera plus facile qu'il est à champ fort.
De plus, si X est en *cis* de Y, son influence sera bien moindre que s'il était en *trans*, puisqu'il ne se trouve pas sur la même orbitale; on doit s'attendre à ce que sa nature intervienne peu. Ces considérations ont été discutées récemment (19).

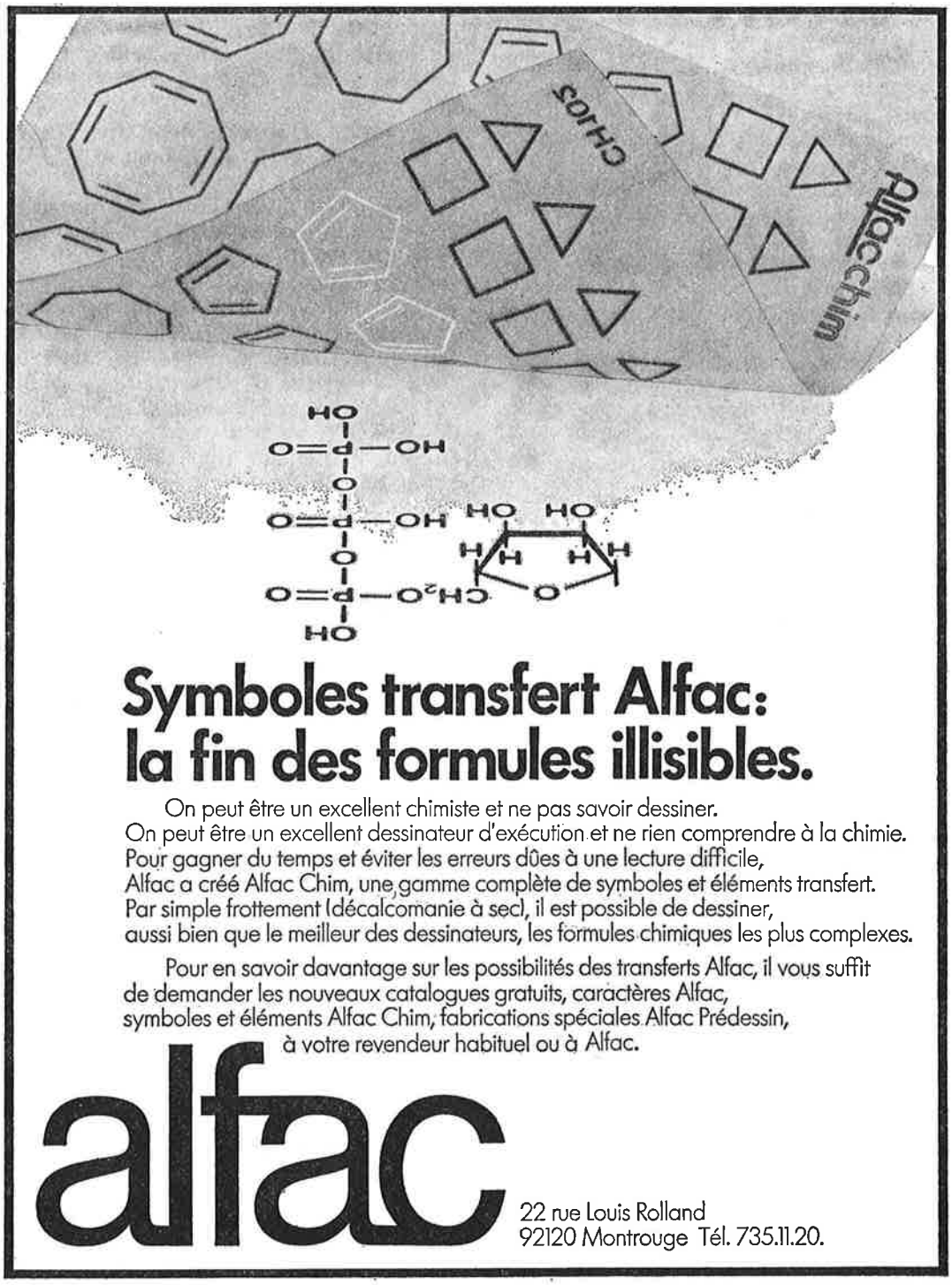
C.IV.4. Deux types de coordinats sont sur l'espèce substituable

La réduction de $(NH_3)_5Co^{III}Cl^{2+}$ par Cr^{II} en présence d'ions Cl^- conduit non seulement à $(H_2O)_5Cr^{III}Cl^{2+}$, mais également à $(H_2O)_4Cr^{III}Cl_2^+$ (66), parce qu'alors Cr^{II} réagit également sous forme $(H_2O)_5Cr^{II}Cl^+$. Si le départ de H_2O était aussi facile en *cis* qu'en *trans* du Cl, dans cette dernière espèce, le $(H_2O)_4Cr^{III}Cl_2^+$ obtenu devrait contenir 4 fois plus d'isomère *cis* que de *trans*, car 4 positions *cis* sont accessibles contre une seule position *trans*; en réalité les proportions formées sont à peu près égales, ce qui prouve que l'influence de Cl est plus marquée envers la position *trans*.
De plus, la présence de Cl semble rendre moins labile la liaison $Cr^{II}-OH_2$, ce qui favorise l'apparition du mécanisme S.E.; ainsi, lors de la réduction de $(H_2O)_5Cr^{III}X^{2+}$ (X = Cl, I) par $Cr^{II}(OH_2)_6^{2+}$, le mécanisme S.I. est pratiquement le seul, tandis qu'en présence d'ions Cl^-, l'importance des 2 mécanismes est comparable (19, 67).
Le mécanisme S.E. semble d'autant plus favorisé que les anions présents (Cl^- en l'occurrence) exercent sur les espèces cationiques en présence, un effet comparable à celui des cations sur les espèces anioniques mentionnées précédemment (B.I.2); cet effet est électrostatique, et ne doit pas être confondu avec celui résultant d'un pont (68).

Conclusion

Nous pensons avoir donné, dans cet exposé, une vue générale sur les problèmes que pose actuellement l'interprétation des réactions redox, et les moyens de les aborder, en nous limitant aux mécanismes à une seule étape redox.

Bibliographie

(1) F. Basolo et R. Pearson, Mechanisms of inorganic reactions, John Wiley, 1967.
(2) P. Souchay et J. Lefebvre, Équilibres et réactivité des complexes en solution; Masson, Paris, 1969.
(3) H. Taube, *Adv. in Inorg. Chem.*, 1959, **1**, 1.
(4) C. A. Bunton, Peroxide reaction mechanisms, J. O. Edwards, Ed. John Wiley, 1962.
(5) S. L. Friess et A. H. Soloway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3968.
M. F. Hawthorne et W. D. Emmons, *Id.*, 1958, **80**, 6398.
(6) N. Sutin, *Ann. rev. nucl. sci.*, 1962, **12**, 185.
Ann. rev. phys. chem., 1966, **17**, 119.
(7) M. H. Ford-Smith et N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 1830.
(8) G. Dulz et N. Sutin, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 917.
(9) M. G. Adamson, F. S. Dainton et P. Glentworth, *Trans. Farad. Soc.*, 1965, **61**, 689.
M. J. Aspray, D. R. Rosseinsky et G. B. Shaw, *Chem. et Ind.*, 1963, p. 911.
(10) R. J. Campion, N. Purdie et N. Sutin, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1091.
J. F. Endicott et H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 1686.
(11) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 853; *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 679.
(12) J. O. Edwards, Inorganic Reaction mecanisms; W. A. Benjamin, 1964.
(13) J. Halpern et H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 375.
(14) P. O. Schmidt, *Austral. J. Chem.*, 1970, **23**, 1287.
(15) N. S. Hush, *Prog. in Inorg. Chem.*, 1967, **8**, 391.
(16) A. O. Cohen et R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 4249.
(17) J. E. Oberholtzer, *Anal. Chem.*, 1967, **39**, 959.
(18) F. Basolo, M. L. Morris et R. G. Pearson, *Disc. Farad. Soc.*, 1960, **29**, 42.
(19) J. Earley, *Progress in Inorg. Chem.*, 1970, **13**, 243.
(20) R. G. Linck, dans *Inorg. Chem.*, Series one, vol. 9, p. 303, Butterworths, 1972.
(21) R. C. Patel et J. F. Endicott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 6364.
(22) R. G. Wilkins et R. E. Yelin, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 2667.
(23) R. G. Linck, *Id.*, 1968, **7**, 2394.
(24) A. A. Vlcek, *Progress in Inorg. Chem.*, 1963, **5**, 211.
(25) R. D. Cannon, *J. Chem. Soc.*, 1968 A, p. 1098.
(26) P. Souchay, *Revue Chim. Minér.*, 1968, **5**, 265.
(27) G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Tremillon, Les réactions électrochimiques, Masson, Paris, 1959.
(28) L. G. Jertsen et A. C. Wahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1572.
M. Shporer, G. Ron, A. Loewenstein et G. Navon, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 362.
(29) G. Nord-Waind, Sympos. on Coord. Chem. Tihany, Hongrie, 1964, p. 441.
(30) W. C. E. Higginson, D. Sutton et P. Wright, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1380; 1955, p. 1551.
(31) W. C. E. Higginson et J. Marshall, *Id.*, 1957, p. 447.
(32) J. Veprek-Siska et D. M. Wagnerova, *Coll. trav. chim. Tchecosl.*, 1965, **30**, 1390.
(33) A. A. Vlcek, *Id.*, 1959, **24**, 181.
(34) A. A. Vlcek, Proc. 7 I.C.C.C. Stockholm, 1962, p. 285.
(35) D. Konrad et A. A. Vlcek, *Coll. trav. chim. Tchecosl.*, 1963, **28**, 808.
(36) J. Halperin et H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 375.
(37) M. Anbar et H. Taube, *Id.*, 1954, **76**, 6243.
(38) A. A. Green, J. O. Edwards et P. Jones, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1858.
(39) D. C. Gaswick et J. H. Krueger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 2240.
(40) K. B. Wiberg et H. Schäfer, *Id.*, 1969, **91**, 927 et 933.
J. Procek, F. H. Westheimer, A. Eschenmoser, L. Moldavanji et J. Schreiber, *Helv. Chim. Acta*, 1962, **45**, 2554.
(41) K. B. Wiberg, Oxidation in organic chemistry, Part. A, Acad. Press, New York, 1965, p. 69.
(42) H. Taube, *Record Chem. Progr.*, 1956, **17**, 25.
L. S. Levitt, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, 1297.
(43) J. O. Edwards, *J. Chem. Educ.*, 1954, **31**, 270.
J. Sigalla, *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 758.
(44) R. Criegee, L. Kraft et B. Rank, *Ann.*, 1933, **507**, 159.
J. E. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3912.
(45) G. J. Buist, C. A. Bunton et V. J. Shiner, *Research*, 1953, **6**, 45.
G. J. Buist et J. D. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1968, B, 90.
(46) F. R. Duke et A. A. Forist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1216.
(47) P. Souchay, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 4121.
(48) D. L. Leussing, I. M. Kolthoff et L. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3904; 1956, **78**, 552.
(49) F. R. Duke, *Id.*, 1947, **69**, 2885 et 3054.
(50) J. Halpern, *J. Chem. Educ.*, 1968, **45**, 372.
(51) G. Dulz et N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 829.
(52) J. P. Candlin, J. Halpern et S. Nakamura, *Id.*, 1963, **85**, 2517.
(53) C. K. Jorgensen, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1201.
(54) H. J. Price et H. Taube, *Id.*, 1968, **7**, 1.
B. R. Baker, M. Orhanovic et N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 722.
(55) P. H. Dodel et H. Taube, *Z. Physik. Chem.*, 1965, **44**, 92.
(56) I. W. Newton et F. B. Baker, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 569.
(57) B. Grossmann et A. Haim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4835.
(58) A G Sykes et R. N. V. Thorneley, *J Chem Soc.*, 1970, A, 232.
(59) A. W. Adamson et E. Gonick, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 129.
D. H. Huchital et R. G. Wilkins, *Id.*, 1967, **6**, 1022.
(60) W. G. Movius et R. G. Linck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2677; 1969, **91**, 5394.
(61) R. T. M. Fraser et H. Taube, *Id.*, 1959, **81**, 5000 et 5514.
(62) F. Nordmeyer et H. Taube, *Id.*, 1968, **90**, 1163.
(63) D. H. Huchital et H. Taube, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1660.
(64) R. C. Johnson et F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, **13**, 36.
(65) H. R. Ellison, F. Basolo et R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3943.
(66) D. E. Pennington et A. Haim, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1659.
(67) D. E. Pennington et A. Haim, *Id.*, 1967, **6**, 2138.
(68) R. J. Campion, C. F. Dick, P. King et A. S. Wahl, *Id.*, 1968, **7**, 673.
(69) R. Snellgrove et E. L. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 4609.
(70) J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1533.
(71) A. Haim et N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 434.

(72) H. Taube et E. S. Gould, *Accounts Chem. Res.*, 1969, **2**, 321.
(73) E. S. Gould, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2983.
(74) M. B. Robin et P. Day, *Adv. in Inorg. Chem. and Radioch.*, 1967, **10**, 247.
(75) S. Ostrowetsky, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 1012 et 1018.
(76) F. Valentini, P. Gouzerh et P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 1971, **68**, 601.
(77) J. P. Birk et J. H. Espenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1153.
(78) H. Myers et H. Taube, *Id.*, 1954, **76**, 2103.
(79) A. G. Sykes, *Adv. in Inorg. Chem. and Radioch.*, 1967, **10**, 153.
(80) A. Haim et N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4210.
(81) R. Massart, *Ann. Chimie*, 1968, **3**, 507; 1969, **4**, 285, 365
(82) G Hervé, *Ann Chimie*, 1971, **6**, 219, 287 et 337.