

58-0369

GONIMG-58-0369

M. G. Gonickberg

61-23759

324

**Distributed by OTS in the Interest of Industry
With the Cooperation of the
Originating Agency**

This report is a reproduction of an original document resulting from Government-sponsored research. It is made available by OTS through the cooperation of the originating agency. Quotations should credit the authors and the originating agency. No responsibility is assumed for completeness or accuracy of this report. Where patent questions appear to be involved, the usual preliminary search is suggested. If copyrighted material appears, permission for use should be requested of the copyright owners. Any security restrictions that may have applied to this report have been removed.

**U. S. DEPARTMENT OF COMMERCE
OFFICE OF TECHNICAL SERVICES
WASHINGTON 25, D. C.**

GPO 16-71256-1

**OTS—U.S.
Dept. of Commerce**

JUL 5 1960 7-p #1.10

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Service de Documentation
CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE SACLAY
Boite Postale n° 2 | Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

TRADUCTION RUSSE

Traduction N° R 932	Date : 1.6.1960
Auteurs : GONIKBERG M. G.	
Titre : Influence de la pression sur la vitesse des réactions dans des solutions liquides.	
Zh. fiz. Khim., S. S. S. R.	
1958, <u>32</u> , 9, 2216 - 2218	
Traduit par M. De TREZVINSKY B.	

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA VITESSE DES REACTIONS DANS
DES SOLUTIONS LIQUIDES.

par

GONIKBERG M.G.

On sait que la relation entre la constante de vitesse d'une réaction chimique et la pression s'exprime par la formule

$$\frac{\partial \log K}{\partial P} = - \frac{\Delta v^\ddagger}{RT} \quad (1)$$

où Δv^\ddagger est la variation de volume qui a lieu lorsque se forme le complexe activé. EVANS et POLANYI /1/ avaient montré que la grandeur Δv^\ddagger est composée de la variation du volume des particules agissantes elles-mêmes, celles-ci résulte de leur union en un complexe activé ($\Delta_1 v^\ddagger$) et de la variation de volume du solvant, variation qui a lieu pendant la formation du complexe activé ($\Delta_2 v^\ddagger$).

Lorsque les réactions radicales et moléculaires ne sont pas accompagnées, dans la phase liquide, d'une solvation sensible par les molécules du solvant des particules agissantes et des produits de la réaction, on a $\Delta v^\ddagger = \Delta_1 v^\ddagger$. Si ces réactions sont, de plus, des réactions de synthèse, il faut alors s'attendre à ce que dans la réaction Δv la grandeur Δv^\ddagger se trouve par sa valeur absolue proche de la variation de volume du système réagissant c'est-à-dire que $\Delta_1 v^\ddagger \approx \Delta v$.

Effectivement, la dimerisation du cyclopentadiène, réalisée à 40° et à la pression atmosphérique, s'accompagne d'une réduction de volume du dicyclopentadiène à 33 cm³/molécule gramme, or la valeur ΔV^\ddagger qui fut calculée de /2/, en se basant sur les données de mesures de vitesse de cette réaction, d'après la formule (1), et effectuée à des pressions diverses /3/ est environ égale à 34 cm³/mole à 40° et à p = 1 at. Citons la polymérisation du styrolène comme second exemple. Dans cette réaction la variation de la constante de vitesse du développement de la chaîne par la pression, correspond à une grandeur Δv^\ddagger égale à 14 cm³/mole à 30° et à des pressions de 2000 à 3000 at /4/ avec ces mêmes pressions, la valeur Δv est de 14 à 15 cm³/mole /5/ (voir également /6/).

Les réactions s'effectuant en présence d'ions ou avec formation d'ions se comportent différemment. Pour quelques unes de ces réactions par exemple "solvolysé" dans une solution aqueuse d'alcool du chlorure de butyle tertiaire (C₄H₉)₃CCl et du C₆H₆Cl₃, la variation de la constante de vitesse de la réaction en fonction de la pression est définie entièrement ou presque entièrement suivant les données de BUCHANAN et HAMANN /7/ par la grandeur $\Delta_2 v$ qui indique la participation du solvant dans la réaction. C'est à quoi il fallait s'attendre, puisque le stade, qui permet de définir la vitesse de "solvolysé" de ces composés, est leur dissociation, se produisant à la suite de l'interaction avec le solvant. Le ralentissement par la pression, récemment découverte /8/, de la réaction d'échange isotopique entre les molécules d'iodure de propylène-n et les ions I⁻¹³¹ dans une solution d'acétone, s'expliquerait probablement par le fait que "le pouvoir" de solvation du complexe activé est dans cette réaction moins fort que celui des ions de l'iode. On peut aussi affirmer que dans une série de cas

c'est la participation du solvant dans le complexe activé (ou la "solvatation" du complexe activé) qui détermine le signe et la grandeur de l'effet de la pression. Cependant, il sera montré plus bas que, dans d'autres cas, la variation de volume, lors de la formation du complexe activé n'est déterminée qu'à un faible degré par le phénomène de solvatation. Le problème ayant trait au "poids" relatif des $\Delta_1 v+$ et $\Delta_2 v+$ demande à être étudié expérimentalement dans tous les cas, pour différents types de réactions.

Dans l'ouvrage /7/ de BUCHANAN et HAMANN on trouve cependant les conclusions générales suivantes : "la grandeur $\Delta_2 v+$ est plus importante que celle de $\Delta_1 v+$, du moins dans les réactions qui s'accompagnent de formation ou de disparition de charges d'ions". Ce point de vue fut aussi soutenu à la Société Faraday lors de la discussion sur les procédés physico-chimiques relatifs aux hautes pressions (septembre 1956). Ainsi, HAMANN et TEPLITZKY /9/ déclarent : "dans toutes ces réactions (réactions de MENCHOUTKINE M.G.), il y a formation de charges ioniques ce qui explique leur accélération par la pression". Dans son article WEALE /10/ écrit : "on sait que les charges d'ions apparaissent ou disparaissent aux stades qui déterminent la vitesse de la réaction, alors respectivement arrêtés ou accélérée par la pression. Ceci produit une variation de volume en rapport avec l'électrostriction ou avec la libération des molécules environnantes quand se forme l'état transitoire". Le défaut commun de ces énoncés et d'autres est l'omission de la grandeur de la variation de volume des particules réagissantes elles-mêmes, variation qui résulte de leur union en un complexe activé ($\Delta_1 v+$).

Il a déjà été mentionné, que les auteurs /9/ mettent aussi les réactions de MENCHOUTKINE au nombre des réactions qui confirment leur point de vue décrit plus haut. En outre, on affirme

que "dans les réactions de ce genre l'état transitoire est presque aussi ionisé et "solvatisé" que le sont les ions libres du produit de la réaction" /11/ ... "Dans la réaction de (N, N-diméthyle-o-toluidine avec l'iodure de méthyle M.G.) on a formation de charges ioniques ; il existe des faits importants qui prouvent que ces charges sont presque complètement développées et "solvatisées" à l'état de transition /12/. Cependant les auteurs n'apportent pas de preuves expérimentales à l'appui de cette hypothèse.

Il nous a semblé que l'omission de la grandeur $\Delta_1 v^+$, lors de la discussion sur la relation entre la vitesse et la pression dans les réactions de MENCHOUTKINE, était incorrecte. Ces réactions s'accompagnent d'une compression considérable non seulement en présence du solvant, mais aussi en son absence, ce qui explique leur accélération par la pression, même sans la participation du solvant /15/. Probablement, il se forme au début du processus des molécules polaires du composé résultant de la réaction (ou des ions bipolaires) qui se dissocient ensuite en ions nalogène et d'ammonium substitué (ou de pyridine), de plus, la dissociation est incomplète même dans des solutions aqueuses à 0,01 N /14/¹⁾.

Dans ce dernier cas on peut supposer une solvatation du complexe activé beaucoup plus petite que celle des ions du produit de la réaction.

Afin de vérifier cette hypothèse, JOULINE et nous, avons étudié l'influence de la pression sur la vitesse d'une des réactions de MENCHOUTKINE, il s'agissait de l'interaction de pyridine et d'iodure d'éthyle, se produisant dans une solution d'acétone. Le but immédiat de cette étude fut de comparer la

1) Les auteurs et ALIANOV B.S. ont récemment trouvé, que la dissociation de l'iodure de N-éthyle-pyridine dans une solution d'acétone 0,01 N constituée en tout 40 pour cent (à 40°).

- 2 -

grandeur Δv_+ , calculée d'après la formule (1), avec les variations de volume qui accompagnent l'évolution de cette réaction dans l'acétone (Δv acétone), même en l'absence de solvant (Δv). Sans nous attarder sur les détails de ce travail (cf. /15/) nous donnons ici les résultats des mesures se rapportant à la pression atmosphérique (à 40°).

Δv_+	$30 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{mol}^{1)}$
Δv acétone	de 54 à 58 $\text{cm}^3/\text{mol}^{2)}$
Δv	environ 22 cm^3/mol .

En admettant que, pour les réactions où les composés se forment en l'absence de solvation $\Delta v \approx \Delta_1 v_+$, nous trouvons $\Delta_2 v = \Delta v_+ - \Delta_1 v_+ \approx 8 \text{ cm}^3/\text{mol}$, c'est-à-dire presque trois fois plus petite par la grandeur absolue que $\Delta_1 v_+$.

D'autre part, la réduction de volume qui résulte de la solvation du complexe activé ($\Delta_2 v_+$) est par sa valeur absolue quatre fois plus petite que la réduction de volume se produisant dans la solvation du produit de la réaction (de 32 à 36 cm^3).

On peut tirer de ce qui vient d'être exposé deux conclusions évidentes :

1° La variation de la constante de vitesse de la réaction étudiée résultant d'une augmentation de pression, est définie d'une manière décisive par la grandeur $\Delta_1 v_+$ et elle l'est de façon moins certaine, par la grandeur $\Delta_2 v_+$, qui représente la participation du solvant dans le complexe activé.

1) Calculé d'après l'équation (1) en se basant sur une courbe expérimentale $\log(K_p/K_{1at})$. Dans notre exposé antérieur /13/ nous avons adopté la valeur donnée par STEARN et EYRUNG /16/ Δv_+ (20 cm^3/mol à 30° et $p = 1 \text{ at}$), et qui est minimisée ; c'est HAMANN /11/ qui nota avec justesse la possibilité d'erreur chez ces auteurs.

2) Suivant le degré de transformation en solution 0,25 N à 20° ; selon les données de PERRIN /17/ Δv acétone = 54,3 cm^3/mol .

2° Le complexe activé est dans la réaction étudiée beaucoup plus faiblement "solvatisé" que les ions du produit de la réaction.

Ainsi, la vérification expérimentale ne confirme pas les conclusions générales proposées par HAMANN et les collaborateurs de ses travaux /7, 9, 11, 12/, qui ont trait au problème de l'influence de la pression sur la vitesse des réactions dans lesquelles se forment des composés ionisés.

BIBLIOGRAPHIE

1. EVANS M. et POLANYI M., Trans. Faraday Soc., 1935. 21. 875.
2. GONIKBERG M.G. et VERESHCHAGIN L.F., Zh. Fiz. Khim., 1949. 23. 1447.
3. RAISTRICK B., SAPIRO R.H. et NEWITT, D.M., J. Chem. Soc. 1939. 761.
4. NICHOLSON A.E. et NORRISH R.G.W., Disc. Faraday Soc. 1956. N°22. 104.
5. KOBKO P.P., KUVSHINSKII E.V. et SEMENOVA A.S., Zh. Fiz. Khim. 1950. 24. 345.
6. GONIKBERG M.G. et VERESHCHAGIN L.F., Zh. Fiz. Khim., 1952. 26. 407.
7. BUCHANAN J. et HAMANN S.D., Trans. Faraday Soc., 1955. 49. 1425.
8. GONIKBERG M.G., MILLER V.B., NEIMAN M.B. et autres, Zh. Fiz. Khim., 1956. 30. 784.
9. HAMANN S.D. et TEPLITSKII D.R., Disc. Faraday Soc., 1956. N°22. 118.
10. WEALE K.E., Disc. Faraday Soc., 1956. N°22. 122.
11. HAMANN S.D., Austral. J. Chem., 1956. 9. 533.
12. HAMANN S.D., Disc. Faraday Soc. 1956. N°22. 145.
13. GONIKBERG M.G. et POVKH G.S., Zh. Fiz. Khim. 1949. 23. 383.
14. MAGIDSON O.IU. ET MENSNIKOV G.P., Tr. NIKHFI, 1926. 16. 9.
15. GONIKBERG M.G. et ZHULIN V.M., Austr. J. Chem., 1958. 11. N°4.
16. STEARN A.E. et EYRING H., Chem. Rev. 1941. 29. 509.
17. PERRIN A.W., Trans. Faraday Soc., 1938. 34. 144.

=====