

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 $\Delta v^\ddagger$ est la variation de volume qui a lieu lorsque se forme le complexe activé. EVANS et POLANYI /1/ avaient montré que la grandeur $\Delta v^\ddagger$ 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 reactions radicales et moléculaires ne sont pas accompagnées, dans la phase liquide, d'une solvation sensible par les molecules 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 $\Delta v^\ddagger$ se trouve par sa valeur absolue proche de la variation de volume du système réagissant c'est-à-dire que $\Delta_1 v^\ddagger \approx \Delta v$.