

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