

grandeur  $\Delta v_+$ , calculée d'après la formule (1), avec les variations de volume qui accompagnent l'évolution de cette réaction dans l'acétone ( $\Delta v$  acetone), même en l'absence de solvant ( $\Delta v$ ). 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°).

$\Delta v_+$ .....	$30 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{mol}^{1)}$
$\Delta v$ acetone .....	de 54 à 58 $\text{cm}^3/\text{mol}^{2)}$
$\Delta v$ .....	environ 22 $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

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  $\text{cm}^3$ ).

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/  $\Delta v_+$  (20  $\text{cm}^3/\text{mol}$  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/  $\Delta v$  acetone = 54,3  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .