

- 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 .