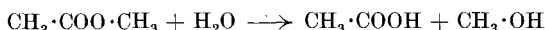


155. L'hydrolyse de l'acétate de méthyle en rapport avec les activités de l'ion hydrogène et de l'eau, dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique pur ou mélangé à un chlorure

par M. Duboux et A. de Sousa.

(18. IX. 40.)

On sait que l'acétate de méthyle s'hydrolyse en présence d'acide suivant la réaction



qui indique simplement les états initial et final du système, sans donner aucun renseignement sur le mode d'action des ions H^+ catalysant la réaction. Sans faire pour l'instant aucune hypothèse sur le mécanisme des réactions secondaires qui doivent remplacer la réaction globale ci-dessus, il convient dès maintenant de remarquer que trois constituants y participent nécessairement: l'ester, l'eau et l'ion H^+ . En admettant, avec d'autres auteurs, qu'ils interviennent dans les réactions de catalyse par leur activité et non plus par leur concentration moléculaire ou ionique, on pourra représenter la vitesse d'hydrolyse de l'acétate de méthyle, dans différents milieux, au moyen de l'expression générale:

$$\text{vitesse d'hydrolyse} = k' a_e^p a_{\text{H}^+}^q a_{\text{H}_2\text{O}}^q \quad (1)$$

où k' est la constante de vitesse de réaction supposée d'un ordre élevé; a_e , a_{H^+} et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ désignent les activités de l'ester, de l'ion H^+ et de l'eau. On voit que les activités de l'ion H^+ et de l'eau pourront participer à la vitesse de réaction avec des exposants respectifs p et q différents.

Comme on suit la marche de la réaction par des mesures quantitatives d'ester transformé en différents temps, il y a avantage à remplacer, dans l'équation (1), l'activité de ce produit par sa concentration moléculaire, au moyen de la relation: $a_e = \gamma_e[\text{ester}]$, où γ_e désigne le coefficient d'activité de l'ester. En ce qui concerne l'influence de l'ion H^+ , les recherches de *Schreiner*¹⁾, *Harned et Pfanstiel*²⁾, etc., effectuées en présence d'acide chlorhydrique suffisamment dilué ($m = 0,1$ à $m = 0,01$), ont montré que la vitesse d'hydrolyse de l'ester était sensiblement proportionnelle à la concentration de l'acide et, par conséquent aussi, à l'activité de l'ion H^+ ³⁾. Cela

¹⁾ Z. anorg. Ch. **116**, 102 (1921).

²⁾ Am. Soc. **44**, 2193 (1922).

³⁾ On a toujours en effet $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} m$, et le coefficient d'activité de l'ion H^+ est à peu près constant dans les limites de concentration d'acide chlorhydrique comprises entre $m = 0,1$ et $m = 0,01$.

revient à poser $p = 1$ dans l'équation précédente qui peut dès lors s'écrire:

$$\text{vitesse d'hydrolyse} = k' \gamma_e [\text{ester}] a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}^q \quad (2)$$

D'autre part, dans *une* expérience d'hydrolyse considérée pour elle-même, le coefficient d'activité de l'ester est constant ainsi que les activités de l'ion H⁺ et de l'eau, tandis que seule la concentration de l'ester varie. Le produit

$$k' \gamma_e a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}^q$$

étant constant, la réaction devient du premier ordre et la relation (2) prend la forme bien connue:

$$\text{vitesse d'hydrolyse} = k[\text{ester}] \quad (3)$$

où k représente alors la constante de vitesse observée.

La comparaison des équations (2) et (3) permet de tirer:

$$k' \gamma_e = \frac{k}{a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}^q} \quad (4)$$

En admettant que le coefficient d'activité de l'ester soit constant¹⁾ dans les différents milieux étudiés, on pourra poser $k' \gamma_e = k''$ et la relation (4) deviendra finalement:

$$k'' = \frac{k}{a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}^q} \quad (5)$$

Cette expression fait prévoir qu'en effectuant l'hydrolyse de l'acétate de méthyle en présence de quantités différentes d'acide, la constante de vitesse doit, dans chaque cas, varier proportionnellement au produit de l'activité de l'ion H⁺ par celle de l'eau élevée à une certaine puissance.

Rappelons que dans le cas de l'inversion du saccharose en milieux chlorhydriques concentrés, *Duboux* et *Rochat*²⁾ ont déjà montré que la relation (5) s'applique en faisant $q = 1$. Etant donné le paral-

¹⁾ Certains auteurs, tels que *Randall* et *Failey*, *Debye* et *Mac Auley*, admettent que le coefficient d'activité d'un non-électrolyte, tel que l'acétate de méthyle, varie avec la « force ionique » de la solution. Cette relation est de la forme:

$$\lg \gamma = \delta \mu$$

où δ est une constante de proportionnalité et μ la force ionique de la solution. La relation montre qu'en solution diluée d'acide chlorhydrique, caractérisée par une force ionique relativement petite, le coefficient d'activité doit être pratiquement constant et même très voisin de l'unité. Par contre, en présence d'acide concentré γ ne serait plus tout à fait constant.

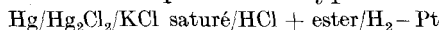
Etant donné le manque de données précises à ce sujet, nous avons admis, en première approximation, que le coefficient d'activité γ_e de l'acétate de méthyle restait constant dans tous les milieux étudiés. Cette hypothèse est d'ailleurs légitime lorsque l'hydrolyse de l'ester se produit, comme nous le verrons plus loin, en présence de mélanges « HCl-chlorure » de même force ionique.

²⁾ *Helv.* **22**, 563 (1939).

lélisme étroit existant entre ces réactions d'hydrolyse, on peut d'ailleurs s'attendre à ce que le phénomène de catalyse soit représenté dans les deux cas par la même formule où l'activité de l'eau interviendrait toutefois avec un exposant différent.

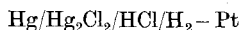
Malgré le grand nombre de recherches auxquelles l'hydrolyse des esters a donné lieu et que nous ne pouvons songer à résumer ici, il faut reconnaître que peu d'entre elles se prêtent à une vérification expérimentale de la relation (5). Il convient pourtant de signaler les travaux de *Harned* et *Pfanstiel* qui, en étudiant l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle en présence d'acide chlorhydrique, ont établi que le rapport $k/a_{\text{H}} a_{\text{H}_2\text{O}}$ variait dans la proportion de 1 à 0,785 lorsque la concentration de l'acide passait de $m = 0,01$ à $m = 1,5$.

Si des travaux de ce genre n'ont pas été faits sur une plus grande échelle, c'est que le contrôle de la relation (5) n'est possible en réalité qu'en solutions concentrées d'acide où a_{H} et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ sont susceptibles de varier fortement bien qu'en sens contraire. Or, dans ces milieux concentrés, les mesures deviennent très laborieuses et nécessitent une mise au point minutieuse des techniques. Sans parler des causes d'erreur affectant les constantes de vitesse sur lesquelles nous aurons à revenir, rappelons que la mesure d'activité de l'ion H^+ par la méthode des forces électromotrices, basée sur l'emploi des piles à deux liquides du type



est entachée d'erreurs à cause du potentiel de diffusion au contact des deux liquides, qu'il n'est pas possible d'éliminer ou de calculer exactement. Si l'on se rappelle qu'un écart de 1 millivolt entraîne déjà une erreur de 4% sur a_{H} , on comprendra facilement que les mesures d'activité effectuées par cette méthode n'offrent plus aucune garantie de précision en solutions concentrées d'acide où la marge d'incertitude sur la force électromotrice peut atteindre plusieurs millivolts. C'est pourquoi la plupart des auteurs ont évité de travailler dans ces milieux concentrés et se sont contentés d'étudier l'hydrolyse des esters en solutions diluées d'acide, où le potentiel de diffusion, $\text{KCl saturé}/\text{HCl}$, devient négligeable et ne nuit plus à la détermination de a_{H} qu'on obtient alors avec toute la précision voulue. En opérant de la sorte, ils ont pu ainsi établir le rôle joué par l'ion H^+ dans la marche de la réaction, sans cependant pouvoir discerner nettement celui de l'eau dont l'activité reste pratiquement constante dans les milieux acides dilués.

Pour mesurer avec une précision suffisante l'activité de l'ion H^+ dans les milieux concentrés, il est préférable de s'adresser aux piles à un liquide du type



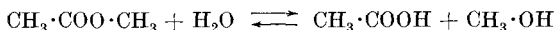
qui présentent l'avantage essentiel d'éviter les potentiels de diffusion inhérents aux piles à deux liquides. On sait que la force électro-

motrice de la pile à un liquide permet le calcul immédiat de l'activité moyenne de l'acide, et qu'en faisant usage des postulats de *Mac Innes* et de la formule d'*Harned* relatifs à l'ion Cl', on en déduit facilement l'activité individuelle de l'ion H'. Bien que cette méthode indirecte de détermination de a_{H} soit peu connue et d'un emploi limité aux milieux chlorhydriques, elle n'en donne pas moins de meilleurs résultats en solutions concentrées que la méthode directe basée sur l'emploi des piles à deux liquides.

Au cours de leur étude sur l'inversion du saccharose en présence d'acide chlorhydrique concentré pur ou mélangé à un chlorure, *Duboux* et *Rochat* ayant précisément déterminé a_{H} par la méthode des piles à un liquide, il nous a paru intéressant d'entreprendre, dans les mêmes milieux, une étude parallèle sur l'hydrolyse de l'acétate de méthyle en vue de soumettre la relation (5) au contrôle expérimental. Les valeurs de a_{H} et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ entrant dans cette expression et dont il sera fait état plus loin, sont donc tirées des auteurs précédents; par contre, les constantes de vitesse ont été mesurées par nous-mêmes dans les solutions correspondantes. Les milieux catalyseurs étaient ainsi constitués soit par l'acide chlorhydrique pur dans des limites de concentration comprises entre $m = 0,1$ et $m = 4,1$, soit par des mélanges HCl + NaCl, HCl + NH₄Cl et HCl + MgCl₂ obtenus en faisant varier les concentrations respectives d'acide et de chlorure, tout en maintenant la molalité en ions Cl' constante et égale à 4,2 ou 0,825. Dans de tels milieux, les variations de a_{H} et de $a_{\text{H}_2\text{O}}$ sont suffisamment grandes pour qu'on puisse tenter d'établir dans quelle mesure la relation (5) est applicable.

Partie expérimentale.

Toutes nos mesures d'hydrolyse d'acétate de méthyle ont été faites à 25° en négligeant la réaction inverse d'estérification résultant de l'équilibre



Il est d'ailleurs évident que cette réaction antagoniste, inexistante au temps initial, ne peut contrecarrer la réaction principale que lorsque l'équilibre du système est près d'être atteint. Or, on sait qu'en solution aqueuse diluée — l'équilibre étant déplacé presque entièrement dans le sens de gauche à droite — la vitesse propre d'hydrolyse de l'ester se confond pratiquement avec la vitesse mesurable de la réaction si l'on prend la précaution d'arrêter les mesures dès que la moitié de l'ester est décomposé. Dans ces conditions, on peut appliquer la relation (3) qui peut s'écrire aussi:

$$\frac{dx}{dt} = k(C_e - x) \tag{6}$$

où C_e représente la concentration initiale de l'ester et x la quantité transformée au temps t .

Par intégration, on obtient:

$$k = \frac{1}{0,4343 t} \lg \frac{C_e}{C_e - x}$$

et en suivant la marche de la réaction par acidimétrie, cette dernière formule prend finalement la forme suivante sous laquelle on l'utilise couramment:

$$k = \frac{1}{0,4343 t} \lg \frac{C_\infty - C_0}{C_\infty - C_t} \quad (7)$$

où C_0 représente l'acidité totale au temps choisi comme initial, C_t l'acidité au temps t (au moment d'un prélèvement) et C_∞ l'acidité à la fin de la réaction¹⁾.

L'acétate de méthyle utilisé (produit *Merck*) contenait encore un peu d'eau et d'alcool méthylique. Il a été déshydraté sur le sulfate de sodium anhydre puis soumis à la distillation fractionnée en éliminant les produits de tête et de queue. Son degré de pureté a été déterminé en saponifiant pendant une heure au bain-marie 2 cm³ d'ester (prélevé à 25°) avec un excès mesuré de NaOH n. Le titrage en retour avec HCl n. et phénolphthaléine a permis d'établir que 1 cm³ d'ester correspondait à 11,34 cm³ n., alors que le produit pur conduit à environ 12,0 cm³.

Bien que le mode opératoire adopté pour suivre la marche de la réaction consiste en principe en de simples titrages acidimétriques, nous croyons utile de préciser ici certains détails techniques qui sont de toute importance lorsqu'on opère en solution concentrée d'acide et dont l'observation aurait pour conséquence de fausser complètement le calcul des constantes de vitesse.

I. Dans les cas où la concentration de l'acide chlorhydrique était inférieure à $m = 1$, on opérait de la manière suivante:

1) Un ballon jaugé de 250 cm³ est rempli de solution acide et immergé dans le thermostat jusqu'à ce que la température atteigne 25°. On ajuste alors au trait de jauge en ajoutant ou enlevant du liquide;

2) au moyen d'une pipette séchée préalablement, on prélève 10 cm³ de la solution acide à 25° en prenant la précaution de rincer la pipette avec l'eau distillée pour recueillir les dernières traces de liquide. On titre l'acidité de l'échantillon à l'aide d'une liqueur titrée de baryte en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur. Soit v le volume de baryte utilisé;

3) on ajoute aux 240 cm³ de liquide restant 10 cm³, exactement mesurés, d'ester à 25° en agitant vigoureusement le ballon. La réaction commence aussitôt et on im-

¹⁾ *Harned et Pfanstiel* ont montré qu'en calculant les constantes de vitesse au moyen de l'équation générale

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_e - x)(C_{\text{eau}} - x) - k_2 x^2$$

faisant intervenir la concentration de l'eau et tenant compte de la réaction inverse, on obtient des valeurs k_1 presque exactement proportionnelles aux valeurs k tirées de la relation (6) relative aux réactions monomoléculaires. Etant donné le parallélisme étroit existant entre ces constantes de vitesse, nous n'avons pas jugé à propos d'utiliser la formule générale qui aurait conduit aux mêmes résultats.

merge le ballon dans le thermostat qui est maintenu à $25^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$ pendant toute la durée de l'expérience. En tenant compte de la contraction, le mélange de liquide et d'acétate de méthyle occupe un volume de $249,05 \text{ cm}^3$;

4) au moyen de la même pipette de 10 cm^3 utilisée sous 2) et en prenant les mêmes précautions, on procède aux prélèvements habituels d'échantillons qu'on titre aussitôt avec la liqueur de baryte, en notant le temps lorsque l'acide est à moitié neutralisé. Une douzaine de prises espacées, suivant l'acidité du milieu, sur 2 à 10 heures permettent d'obtenir un nombre suffisant de valeurs C_t pour suivre convenablement la marche de la réaction. On arrête les mesures lorsque la moitié ou les deux tiers au plus de l'acétate de méthyle est décomposé;

5) on calcule finalement l'acidité totale C_{∞} correspondant à la fin de la réaction¹⁾. Par suite de l'addition d'ester et de la contraction qui en résulte, 10 cm^3 de mélange contiennent en réalité:

$$10 \times \frac{240}{249,05} = 9,637 \text{ cm}^3$$

de solution chlorhydrique primitive (sans ester). Il y a donc dans chaque prélèvement: $10 - 9,637 = 0,363 \text{ cm}^3$ d'acide en moins. En désignant par T le titre de la solution chlorhydrique primitive et par T' celui de la baryte, le volume de liqueur alcaline correspondant à ce déficit d'acide chlorhydrique est donné par la relation:

$$v' = \frac{0,363 \times T}{T'}$$

Il en résulte que la quantité de baryte nécessaire pour neutraliser l'acide chlorhydrique contenu dans chaque prélèvement de 10 cm^3 de mélange est $v - v'$.

D'autre part, le volume d'acétate de méthyle contenu dans 10 cm^3 de mélange étant de $0,4015 \text{ cm}^3$, on en déduit le volume correspondant de baryte, soit

$$v'' = \frac{11,34 \times 0,4015}{T'}$$

On obtient enfin

$$C_{\infty} = v - v' + v''$$

II. Lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique dépasse $m = 1$, la réaction est beaucoup plus rapide et de nombreuses causes d'erreur entrent en jeu qui rendent les mesures particulièrement délicates. Les précautions les plus minutieuses doivent alors être prises pour titrer avec précision les petites quantités d'acide acétique formé en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, pour éviter les pertes de traces d'acide lors des prélèvements, pour bloquer immédiatement la réaction dans les prises d'essai soumises aux titrages, etc. Nous avons procédé comme suit:

1) Opération identique à celle décrite sous I:

2) le prélèvement en vue du titrage de 10 cm^3 ne se fait plus par aspiration mais par refolement du liquide, au moyen d'un dispositif spécial, dans la pipette séchée préalablement (voir fig. 1). Le contenu est introduit sous un peu d'eau distillée se trou-

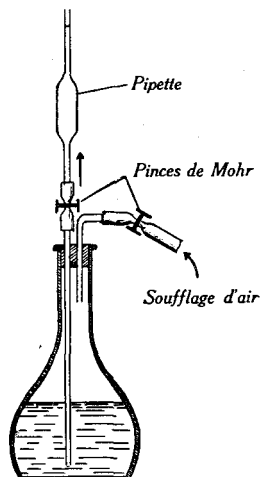


Fig. 1.

¹⁾ La mesure directe de C_{∞} , effectuée en laissant l'hydrolyse se poursuivre pendant 3 jours à la température ordinaire et 3 autres jours à l'étuve à 50° , conduit à des résultats presque identiques aux valeurs calculées lorsqu'on opère en solution d'acide chlorhydrique de titre inférieur à $m = 1$. Nous y avons cependant renoncé, car en présence d'acide plus concentré, les titrages de C_{∞} manquent de précision par suite probablement de réactions accessoires mal connues.

vant dans un ballon à fond plat et on recueille les dernières traces d'acide en faisant couler de l'eau dans la pipette (éviter l'aspiration qui provoque une légère perte d'acide). On neutralise presque complètement le liquide par addition, au moyen d'une pipette, d'un volume exactement mesuré de soude caustique suffisamment concentrée, en ayant soin de prendre les précautions déjà indiquées (pipette sèche et rinçage à l'eau distillée); on titre enfin l'excès d'acidité avec la liqueur de baryte dont on note le volume V;

3) opération identique à celle décrite sous I;

4) les prélèvements successifs se font aussi par refoulement dans la même pipette utilisée sous 2) et en prenant toujours les mêmes précautions. On bloque la réaction dans chaque prise d'essai en recueillant le liquide *sous* environ 100 cm³ d'eau distillée décarboniquée et refroidie au préalable à 0°. On note le temps, recueille comme précédemment les dernières traces d'acide contenues dans la pipette et termine en ajoutant sitôt après exactement la même quantité de soude caustique et le volume de baryte nécessaire pour neutraliser l'excès d'acidité. On obtient ainsi les valeurs successives de C_t;

5) on calcule enfin C_∞ au moyen de la relation:

$$C_{\infty} = V - v' + v''$$

où les volumes *v'* et *v''* ont exactement la même signification et se calculent par conséquent de la même manière déjà vue sous I.

Ajoutons que les titrages ont généralement été effectués en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur qui donne d'excellents virages en l'absence de gaz carbonique dissous. Toutefois, cet indicateur ne convient plus pour titrer l'acide acétique en présence de chlorure d'ammonium. C'est pourquoi nous l'avons remplacé par le bleu de bromothymol dans les cas où l'hydrolyse de l'acétate de méthyle était due à des mélanges du type HCl + NH₄Cl. Bien que ce dernier indicateur présente une zone de virage assez étendue en passant du jaune verdâtre au vert puis au bleu, nous avons réussi — en faisant des essais préliminaires portant sur des quantités d'acide acétique et de chlorure d'ammonium variables mais égales à celles en jeu dans nos expériences — à titrer l'acidité de ces milieux avec une précision suffisante. On obtient les meilleurs résultats en titrant avec de la soude caustique qu'on ajoute jusqu'à obtention de la teinte vert bleuâtre ou bleue, suivant la composition du mélange.

Reproduisons ici, à titre d'exemple, le détail de deux expériences d'hydrolyse faites en utilisant l'un et l'autre modes opératoires sus-indiqués. On se rendra compte que, malgré la grande différence de vitesse de réaction, les erreurs d'expérience ne dépassent guère 2%, même en solution concentrée d'acide. (Voir le tableau p. 1388).

Influence de l'acétate de méthyle sur l'activité de l'ion H'.

En vue de permettre l'utilisation des mesures de *Duboux* et *Rochat* relatives à l'activité de l'ion H' dans les milieux chlorhydriques, il convenait d'examiner si la présence d'acétate de méthyle avait pour effet de modifier cette grandeur. La recherche a été faite par la méthode des forces électromotrices, en mettant en opposition deux électrodes à hydrogène plongeant dans deux solutions

Exemples d'hydrolyse de l'acétate de méthyle.

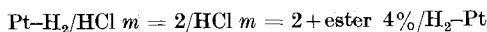
10 cm³ ester dans 249 cm³ solution.

Température: 25°.

Mode opératoire N° I.			Mode opératoire N° II.		
Catalyseur: HCl $m = 0,1$ (0,0997-n.)			Catalyseur { HCl $m = 3,335$ (3,10-n.)		
Prélèvements de 10 cm ³ , titrés avec baryte 0,1851-n.			MgCl ₂ $m = 0,828$ (0,77-n.)		
$v = 5,40$ cm ³ baryte			Prélèvements de 10 cm ³ , ajouté 10 cm ³ NaOH 2,84-n.; titré excès d'acidité avec baryte 0,147-n.		
$v' = \frac{0,363 \times 0,0997}{0,1851} = 0,20$ cm ³			$V = 9,83$ cm ³ baryte.		
$v'' = \frac{11,34 \times 0,4015}{0,1851} = 24,6$ cm ³			$v' = \frac{0,363 \times 3,10}{0,147} = 7,65$ cm ³		
$C_{\infty} = 5,40 - 0,20 + 24,6 = 29,8$ cm ³ baryte.			$v'' = \frac{11,34 \times 0,4015}{0,147} = 30,97$ cm ³		
Au temps choisi comme initial, soit 20 minutes après le mélange, on a:			$C_{\infty} = 9,83 - 7,65 + 30,97 = 33,15$ cm ³ baryte.		
$t = 0; C_0 = 6,05$ cm ³ ; $C_{\infty} - C_0 = 23,75$ cm ³			Au temps choisi comme initial, soit 4 minutes après le mélange, on a:		
			$t = 0; C_0 = 6,20$ cm ³ ; $C_{\infty} - C_0 = 26,95$ cm ³		
t (minutes)	$C_{\infty} - C_t$	$k \times 10^4$	t (minutes)	$C_{\infty} - C_t$	$k \times 10^4$
0	23,75 cm ³	—	0	26,95 cm ³	—
57,2	22,90	6,37	3,05	24,70	286
117,5	22,02	6,42	7,27	21,70	298
178	21,28	6,15	9,83	20,25	291
258,5	20,18	6,29	12,87	18,60	288
313,5	19,42	6,40	16,15	16,65	299
374,5	18,78	6,31	19,47	15,15	296
439,3	18,02	6,28	22,47	13,80	299
507	17,30	6,15	25,77	12,65	294
574	16,60	6,15	28,97	11,65	289
		6,28	32,28	10,60	289
	2e exp.:	6,31			293
	k moyen = 0,00063			2e exp.:	288
				k moyen = 0,0291	

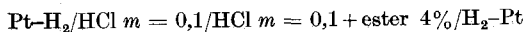
d'acide chlorhydrique de même molalité, mais dont l'une était additionnée de 4 % d'ester.

Une première expérience faite avec la pile



a conduit, après deux heures de stabilisation, à une force électromotrice $E = 0,0001$ volt.

Une deuxième mesure en milieu acide plus dilué, faite avec la pile



a donné $E = 0,0005$ volt.

Sachant qu'un écart de 1 millivolt correspond à une différence de 4 % sur a_H , on peut conclure de ces expériences que la présence de 4 % d'acétate de méthyle ne modifie qu'extrêmement peu, soit moins de 1 %, l'activité de l'ion H⁺ dans les solutions concentrées d'acide. En solution diluée ($m = 0,1$) l'influence de l'ester ne paraît plus tout à fait nulle, mais l'erreur sur a_H reste encore inférieure à 2 %. D'ailleurs, les écarts observés de 0,1 à 0,5 millivolt rentrent dans les limites d'erreurs expérimentales, aussi est-il difficile d'affirmer qu'ils sont dus à une augmentation systématique d'activité qu'entraînerait la présence d'ester.

Quoi qu'il en soit, nos mesures d'hydrolyse ayant été effectuées en présence de 4 % d'acétate de méthyle, nous pourrions utiliser, sans commettre d'erreur appréciable, les valeurs de a_H déterminées en l'absence d'ester par les auteurs précédents.

RÉSULTATS.

A. *Catalyse par l'acide chlorhydrique.*

Dans le tableau I, nous reproduisons les résultats des mesures de vitesse d'hydrolyse et des calculs effectués en vue d'établir la relation existant entre la constante de vitesse, l'activité de l'ion H⁺ et l'activité de l'eau. Les deux premières colonnes indiquent les concentrations moléculaires de l'acide rapportées soit au litre de solution (normalités), soit à 1000 gr. d'eau (molalités). Les constantes k ont été obtenues à 25° par application de la formule (7). Les coefficients d'activité γ_H de l'ion H⁺ sont tirés de la publication

Tableau I.

Vitesse d'hydrolyse de l'acétate de méthyle et activités de l'ion H⁺ et de l'eau, dans les solutions d'acide chlorhydrique.

4,015 cm³ ester dans 100 cm³ solution.

$t = 25^\circ$

Mol. gr. HCl dans 1 litre solution C	1000 gr. eau m	$k \times 10^4$	$\frac{k}{m} \times 10^4$	γ_H	a_H	a_{H_2O} (eau = 1)	$\frac{k}{a_H} \times 10^4$	$\frac{k}{a_H a_{H_2O}^7} \times 10^4$
0,0962	0,100	6,3	63,0	0,825	0,0825	0,995	76,4	79,1
0,308	0,321	20,3	63,2	0,846	0,272	0,988	74,6	81,2
0,477	0,499	32,5	65,1	0,901	0,450	0,982	72,2	82,0
0,624	0,655	42,9	65,5	0,959	0,628	0,976	68,3	81,0
0,757	0,799	53,0	66,3	1,017	0,812	0,971	65,3	80,2
0,945	1,000	69,0	69,0	1,112	1,112	0,963	62,0	80,7
1,453	1,555	110,0	70,7	1,460	2,27	0,939	48,5	75,4
2,20	2,393	172,5	72,1	2,244	5,37	0,895	32,1	69,8
2,90	3,202	246	76,8	3,455	11,06	0,848	22,2	70,4
3,65	4,101	331	80,7	5,628	23,08	0,795	14,3	71,3

de *Duboux* et *Rochat*¹⁾. L'activité de l'ion H⁺ a été calculée au moyen de la relation: $a_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}} m$. Les valeurs de l'activité de l'eau $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ont été calculées à partir des données expérimentales de *Dobson* et *Masson*²⁾ se rapportant aux solutions concentrées d'acide chlorhydrique et des données théoriques de *Randall* et *Young*³⁾ relatives aux solutions diluées.

Remarquons d'abord que les constantes de vitesse k n'augmentent pas beaucoup plus vite que la concentration de l'acide: le rapport k/m varie seulement de 63 à $80,7 \times 10^{-4}$ lorsque la molalité de l'acide passe de $m = 0,1$ à $m = 4,1$. Cette constatation est intéressante si on la rapproche de celle qu'on peut faire dans le cas de l'hydrolyse du saccharose en présence d'acide chlorhydrique. L'un de nous a montré que pour cette dernière réaction le rapport k/m varie beaucoup plus fortement, dans les mêmes limites de concentration, soit de 77,5 à 376×10^{-4} . C'est dire que les deux réactions similaires sont loin de présenter le même degré de sensibilité vis-à-vis du catalyseur: alors qu'en solution diluée d'acide chlorhydrique les réactions s'effectuent à peu près avec la même vitesse, en solution concentrée par contre l'acétate de méthyle s'hydrolyse beaucoup plus lentement que le saccharose. Nous pensons que ce comportement différent observé en milieu concentré d'acide doit être attribué au fait que l'activité de l'eau joue un rôle plus marqué dans la première réaction que dans la seconde.

Par contre, le parallélisme entre les réactions se manifeste par le fait que $\lg k/m$ varie, dans les deux cas, linéairement avec la concentration de l'acide. *M. Duboux*⁴⁾ l'a déjà démontré pour l'inversion du saccharose, et les données du tableau I permettent de l'établir également pour l'hydrolyse de l'acétate de méthyle. Dans ce dernier cas, la droite représentative de cette fonction (voir fig. 2) a pour équation:

$$\lg \frac{k_{25^\circ}}{m} = \bar{3},799 + 0,026 m \quad (8)$$

où l'ordonnée à l'origine $\bar{3},799$ et le coefficient angulaire 0,026 sont des constantes qu'il est aisé de déterminer graphiquement.

Le but de ces recherches étant d'établir la relation pouvant exister entre la constante k de vitesse et l'activité a_{H} des ions H⁺, il est intéressant de comparer la fonction $\lg k/m$ à la fonction correspondante $\lg \gamma_{\text{H}}$ ⁵⁾. *Duboux* et *Rochat*⁶⁾ ont montré que $\lg \gamma_{\text{H}}$ passe

¹⁾ Sans entrer dans plus de détails ici, rappelons que γ_{H} se calcule par la formule $\gamma_{\text{H}} = \gamma^2/\gamma_{\text{Cl}}$, où γ représente le coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique et γ_{Cl} le coefficient d'activité de l'ion Cl⁻ qu'on obtient en faisant usage des postulats de *Mac Innes* et de la formule d'*Harned* relatifs à l'activité individuelle de cet ion.

²⁾ Soc. 125, 668 (1924).

³⁾ Am. Soc. 50, 989 (1928).

⁴⁾ Helv. 21, 236 (1938).

⁵⁾ Les deux fonctions correspondent, puisque $\gamma_{\text{H}} = a_{\text{H}}/m$.

⁶⁾ Loc. cit.

par un minimum pour $m = 0,18$, puis tend à augmenter linéairement en solution concentrée d'acide; à la concentration $m = 3$ le coefficient angulaire de la droite représentant cette fonction vaut 0,210. Le fait que l'une des fonctions passe par un minimum alors que l'autre n'en présente aucun, et qu'en outre les deux droites représentatives sont caractérisées par des coefficients angulaires aussi différents (0,210 et 0,026) prouve déjà qu'il n'existe pas de rapport simple entre la constante de vitesse d'hydrolyse de l'ester et l'activité des ions H^+ en solution concentrée d'acide.

La même conclusion s'impose, avec plus de force encore, en examinant les valeurs de k , de a_H et du rapport k/a_H , consignées dans le tableau I. L'activité des ions H^+ croît beaucoup plus rapidement que la constante de vitesse lorsque la concentration de l'acide augmente: ces variations sont respectivement dans le rapport de 1 à 280 pour a_H et de 1 à 52,5 pour k . Il en résulte que, dans les limites de concentration d'acide comprises entre $m = 0,1$ et $m = 4,1$, le rapport k/a_H diminue fortement de 76,4 à $14,3 \times 10^{-4}$, soit dans la proportion de 1 à 0,19¹⁾.

Partant de l'idée qu'en solution concentrée l'eau joue un rôle particulièrement important dans le mécanisme de la réaction d'hydrolyse de l'ester, nous avons cherché à soumettre la relation (5) au contrôle expérimental. En faisant successivement $q = 1, 2, 3$, etc., dans le rapport $k/a_H a_{H_2O}^q$, on constate que la valeur qu'il convient d'attribuer à l'exposant de l'activité de l'eau pour obtenir un rapport à peu près constant est $q = 7$. La dernière colonne du tableau I montre en effet que le rapport $k/a_H a_{H_2O}^7$ est, à l'inverse du rapport k/a_H , presque constant, puisqu'il ne varie que dans la modeste proportion de 1 à 0,9. L'écart maximum constaté entre les valeurs extrêmes de ce rapport ($69,8$ et 82×10^{-4}) est à peu près négligeable vis-à-vis des variations de a_H et de k , surtout si l'on tient compte des erreurs d'expérience pouvant affecter aussi bien les mesures de vitesse de réaction que celles des activités de l'ion H^+ et de l'eau²⁾. Le fait que les valeurs de a_{H_2O} intervenant dans les calculs ont été mesurées par *Dobson* et *Masson* en l'absence d'acétate de méthyle est sans importance dans le cas particulier, car l'activité de l'eau

¹⁾ A titre de comparaison, il est intéressant de noter que pour l'inversion du saccharose le rapport k/a_H varie, dans les mêmes conditions, seulement dans la proportion de 1 à 0,78. Cela prouve que le parallélisme entre k et a_H est plus étroit dans le cas de l'inversion du saccharose que dans celui de l'hydrolyse de l'acétate de méthyle par l'acide chlorhydrique.

²⁾ Il convient de remarquer que ces résultats pourraient être encore améliorés si on admet avec d'autres auteurs, tels que *Moran* et *Lewis*, que la vitesse de réaction est influencée par la viscosité du milieu. Il est clair qu'en considérant un rapport de la forme $k\eta^y/a_H a_{H_2O}^7$, où la viscosité η interviendrait avec un exposant $y < 1$, on obtiendrait des chiffres encore plus constants, puisque la viscosité augmente avec la concentration de l'acide.

en milieu chlorhydrique n'est probablement pas modifiée en présence de 4% d'ester ou, si elle l'est, la perturbation qui en résulte est pratiquement sans effet, puisqu'elle est la même dans tous les cas.

B. *Catalyse par les mélanges « acide chlorhydrique-chlorure ».*

Le tableau II contient l'ensemble des résultats obtenus avec les mélanges étudiés. Les concentrations respectives d'acide et de chlorures sont exprimées en equiv.-gr. par litre de solution (normalités C et C') ou par 1000 gr. d'eau (molalités *m* et *m'*). Les constantes *k* de vitesse furent mesurées par nous-mêmes et les valeurs de l'activité a_{H} des ions H' ont été déterminées par *Duboux* et *Rochat* dans les mêmes milieux et à la même température de 25°.

Tableau II.

Vitesse d'hydrolyse de l'acétate de méthyle et activité de l'ion H' dans les mélanges « HCl-chlorure ».

4,015 cm³ d'ester dans 100 cm³ solution.

t = 25°.

Equiv.-gr. par litre solution		Equiv.-gr. par 1000 gr. eau		<i>k</i> × 10 ⁴	$\frac{k}{m} \times 10^4$	En l'absence d'ester a_{H}	$\frac{k}{a_{\text{H}}} \times 10^4$
HCl C	chlorure C'	HCl <i>m</i>	chlorure <i>m'</i>				
HCl + NaCl (<i>m</i> + <i>m'</i> = 4,15 env.)							
0,292	3,41	0,328	3,84	35,4	107,9	1,131	31,3
0,729	2,97	0,821	3,345	84,4	102,8	3,03	27,9
1,46	2,22	1,639	2,49	155	94,6	6,67	23,2
2,19	1,485	2,458	1,668	220	89,5	11,17	19,7
2,92	0,752	3,280	0,845	279	85,1	16,67	16,7
HCl + NH ₄ Cl (<i>m</i> + <i>m'</i> = 4,20 env.)							
0,439	3,13	0,525	3,755	44,0	83,8	0,886	49,7
0,727	2,86	0,868	3,405	73,5	84,7	1,605	45,8
1,46	2,14	1,712	2,510	141	82,4	4,11	34,3
2,19	1,428	2,530	1,648	207	81,8	8,00	25,9
2,91	0,712	3,315	0,809	262	79,0	13,82	19,0
HCl + MgCl ₂ (<i>m</i> + <i>m'</i> = 4,10 env.)							
0,299	3,42	0,325	3,720	39,0	120	2,3	17,0
0,747	2,97	0,816	3,245	93,4	114,5	5,5	17,0
1,457	2,36	1,604	2,605	167	104,1	11,2	14,9
2,243	1,484	2,485	1,645	235	94,6	15,6	15,1
2,990	0,742	3,335	0,828	291	87,3	20,3	14,3
HCl + MgCl ₂ (<i>m</i> + <i>m'</i> = 0,825 env.)							
0,095	0,692	0,099	0,723	7,3	73,7	0,114	64,0
0,158	0,629	0,1653	0,660	11,9	72,0	0,19	62,6
0,314	0,471	0,330	0,495	22,8	69,1	0,36	63,3
0,471	0,314	0,496	0,331	33,8	68,1	0,53	63,8
0,629	0,158	0,660	0,166	44,7	67,7	0,70	63,8

La comparaison des tableaux I et II fait ressortir l'influence très nette exercée par un chlorure sur le pouvoir catalytique de l'acide chlorhydrique. Cette action est particulièrement sensible dans les mélanges où le sel prédomine. C'est ainsi que le mélange contenant 0,328 mol.-gr. HCl et 3,84 mol.-gr. NaCl pour 1000 gr. d'eau donne une constante $k = 35,4 \times 10^{-4}$, alors qu'en l'absence de chlorure la constante vaudrait seulement 21×10^{-4} . Par contre, l'effet de sel est relativement moins marqué lorsque le mélange contient plus d'acide que de chlorure: pour le mélange renfermant 3,28 mol.-gr. HCl et 0,845 mol.-gr. NaCl, on a $k = 279 \times 10^{-4}$, tandis que pour l'acide seul à la même concentration on obtiendrait $k = 255 \times 10^{-4}$ à peu près¹⁾.

Le tableau II montre encore que, dans tous les mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale en ions Cl⁻ constante, la vitesse d'hydrolyse augmente moins rapidement que la concentration de l'acide; en d'autres termes, le rapport k/m diminue quand m augmente. Là aussi, on constate que $\lg k/m$ est une fonction linéaire de la molalité de l'acide, de la forme:

$$\lg \frac{k_{25^\circ}}{m} = \alpha + \beta m \quad (9)$$

L'ordonnée à l'origine α et le coefficient angulaire β de la droite représentative de cette fonction sont déterminés, pour chaque série de mélanges, en construisant un graphique où les valeurs de $\lg k/m$ sont portées en ordonnée et celles de m en abscisse (voir fig. 2). Les

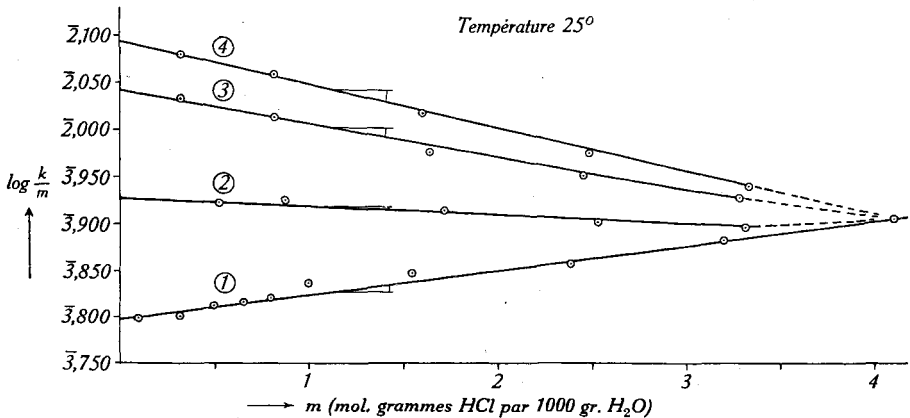


Fig. 2.

$$\beta = \frac{\Delta \log \frac{k}{m}}{\Delta m}$$

① HCl	$\alpha = \bar{3},799$	$\beta = 0,026$
② HCl + NH ₄ Cl ($m + m' = 4,20$)	$\alpha = \bar{3},925$	$\beta = -0,005$
③ HCl + NaCl ($m + m' = 4,15$)	$\alpha = \bar{2},037$	$\beta = -0,033$
④ HCl + MgCl ₂ ($m + m' = 4,10$)	$\alpha = \bar{2},095$	$\beta = -0,046$

¹⁾ On observe le même effet de sel, mais plus nettement marqué encore, dans le cas de l'inversion du saccharose en présence des mêmes mélanges « HCl-chlorure ».

valeurs particulières de α et β qu'on obtient ainsi, pour les mélanges à molalité totale de 4,15, sont indiquées au bas de la figure.

Enfin, le tableau II établit la relation existant, dans chaque série de mélanges, entre la constante de vitesse d'hydrolyse de l'acétate de méthyle et l'activité des ions H^+ . Le parallélisme entre ces deux grandeurs est frappant dans les mélanges dilués $HCl + MgCl_2$ de molalité $m + m' = 0,825$: alors que les valeurs de k et de a_H ont septuplé avec la concentration de l'acide, le rapport k/a_H est resté rigoureusement constant, ce qui prouve que la constante de vitesse est bien proportionnelle à l'activité de l'ion H^+ . Dans la série de molalité $m + m' = 4,10$, la proportionnalité entre ces deux grandeurs est encore satisfaisante, puisque le rapport k/a_H est resté constant à 16 % près.

Le parallélisme est déjà moins bon dans les mélanges $HCl + NaCl$: tandis que k et a_H augmentent respectivement dans la proportion de 1 à 7,9 et de 1 à 14,7, le rapport k/a_H diminue à peu près de moitié. Dans les mélanges $HCl + NH_4Cl$, on relève une variation encore plus forte du rapport k/a_H .

De toute façon, on constate que la présence de chlorure amortit nettement la variation du rapport k/a_H . Ainsi, entre les concentrations $m = 0,325$ et $m = 3,335$, l'acide chlorhydrique pur accuse un rapport k/a_H qui diminue des deux tiers environ, alors que ce même rapport varie beaucoup moins, comme nous venons de le voir, dans les mélanges concentrés $HCl + MgCl_2$ et $HCl + NaCl$ étudiés dans les mêmes limites de concentration d'acide. Cela prouve que le parallélisme entre la constante de vitesse et l'activité de l'ion H^+ est certainement plus étroit dans les mélanges « HCl -chlorure » qu'en solution d'acide chlorhydrique pur.

Ces résultats confirment pleinement et même quantitativement ceux qui ont été obtenus par *Duboux* et *Rochat* avec l'inversion du saccharose en présence des mêmes mélanges: dans ce cas aussi la proportionnalité entre k et a_H est meilleure dans les systèmes $HCl + MgCl_2$ et moins bonne dans les mélanges $HCl + NH_4Cl$. Nous pouvons donc tirer de nos expériences la même conclusion: si le rapport k/a_H n'est pas toujours constant, surtout en solution concentrée, c'est que le mécanisme de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de méthyle doit être influencé par d'autres facteurs encore mal connus, parmi lesquels nous croyons qu'il est indiqué de faire rentrer l'activité de l'eau dont on n'a pas assez tenu compte jusqu'ici.

Le rôle joué par l'activité de l'eau dans la réaction d'hydrolyse de l'ester ne peut pas être établi aussi facilement pour ces mélanges que pour les solutions d'acide chlorhydrique pur. En effet, aussi longtemps qu'on n'aura pas mesuré a_{H_2O} dans ces systèmes complexes, la relation (5), valable pour tous les milieux, échappera au contrôle expérimental rigoureux. Toutefois, il est aisé de se rendre

compte que le rapport $k/a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7$, faisant intervenir l'activité de l'eau, remplace là aussi avantageusement le rapport k/a_{H^+} . Il suffit pour cela de considérer ces derniers rapports dans les deux séries de mélanges HCl + MgCl₂ de concentrations différentes. Suivant qu'on envisage les mélanges de molalité $m + m' = 4,1$ ou ceux de molalité $m + m' = 0,825$, la valeur moyenne du rapport est $k/a_{\text{H}^+} = 15,7 \times 10^{-4}$ ou $63,5 \times 10^{-4}$, ce qui signifie qu'il est quatre fois plus grand pour les mélanges dilués que pour les concentrés (voir tableau III). Un tel écart provient probablement de ce qu'on n'a pas tenu compte de l'influence de l'eau dont l'activité est très différente dans les deux séries de mélanges concentrés et dilués. De fait, le décalage observé entre les valeurs moyennes de k/a_{H^+} est réduit considérablement en faisant intervenir l'activité de l'eau dans l'établissement de ce rapport. A défaut de mesures précises, on peut calculer approximativement $a_{\text{H}_2\text{O}}$ dans ces milieux en assimilant les deux séries de mélanges à deux solutions d'acide chlorhydrique dont les concentrations respectives seraient $m = 4,1$ et $m = 0,825$. On obtiendrait ainsi pour les mélanges HCl + MgCl₂ concentrés: $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,795$ et $k/a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7$ moyen = $78,2 \times 10^{-4}$; pour les mélanges dilués: $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,97$ et $k/a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7$ moyen = $78,6 \times 10^{-4}$. Les valeurs de ce rapport sont donc identiques, ce qui paraît confirmer l'hypothèse que nous avons faite au sujet de l'activité de l'eau qui intervient fortement dans la réaction d'hydrolyse de l'acétate de méthyle.

A titre de comparaison, rappelons ici que les mêmes observations ont été faites par *Duboux* et *Rochat* avec l'inversion du saccharose dans les mêmes milieux. Ces auteurs ont obtenu pour les deux séries de mélanges magnésiens un rapport k/a_{H^+} qui vaut en moyenne 57×10^{-4} ou 95×10^{-4} suivant qu'on considère les mélanges de molalité $m + m' = 4,1$ ou ceux de molalité $m + m' = 0,825$. Le rapport est donc 1,7 fois plus grand en passant des mélanges concentrés aux dilués, alors que nous venons de voir qu'il a quadruplé dans le cas de l'hydrolyse de l'ester. Le fait que les deux réactions similaires présentent une variation du rapport k/a_{H^+} aussi différente en fonction de la dilution des mélanges, s'explique facilement si l'on admet qu'elles n'offrent pas la même sensibilité vis-à-vis de l'eau. Dans l'hydrolyse de l'acétate de méthyle, l'activité de l'eau joue un rôle certainement plus important que dans l'inversion du saccharose en milieu chlorhydrique concentré. Cette différence de comportement fait comprendre pourquoi les rapports reliant la constante de vitesse de réaction, l'activité de l'ion H⁺ et l'activité de l'eau — rapports qui paraissent le mieux correspondre aux faits expérimentaux — ne sont pas tout à fait les mêmes pour les deux réactions: dans le cas de l'inversion du saccharose, le rapport qui convient le mieux est $k/a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$, tandis que celui qui semble le plus adéquat dans le cas

de l'hydrolyse de l'acétate de méthyle peut être exprimé par $k/a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7$, où l'activité de l'eau intervient avec un exposant égal ou tout au moins voisin de 7.

Tableau III.

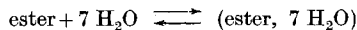
Valeurs moyennes des rapports k/a_{H^+} et $k/a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7$ dans les mélanges HCl + MgCl₂.

Mélanges	Hydrolyse de l'acétate de méthyle				Hydrolyse du saccharose			
	$\frac{k}{a_{\text{H}^+}}$	val. rel.	$\frac{k}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7}$	val. rel.	$\frac{k}{a_{\text{H}^+}}$	val. rel.	$\frac{k}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7}$	val. rel.
HCl + MgCl ₂ $m + m' = 4,1$	$15,7 \times 10^{-4}$	1	$78,2 \times 10^{-4}$	1	57×10^{-4}	1	72×10^{-4}	1
HCl + MgCl ₂ $m + m' = 0,825$	$63,5 \times 10^{-4}$	4	$78,6 \times 10^{-4}$	1	95×10^{-4}	1,7	98×10^{-4}	1,3

Mécanisme de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de méthyle.

L'étroit parallélisme existant entre l'hydrolyse de l'ester et l'inversion du saccharose, qui s'est manifesté à maintes reprises au cours de ces recherches, nous autorise à admettre un mécanisme de la catalyse qui soit commun aux deux réactions. Celui d'inversion, établi par *Duboux* et *Rochat*, reposant sur l'existence en solution d'un hydrate de saccharose — produit intermédiaire réagissant seul avec l'ion H⁺ — nous ferons ici la même hypothèse, à cette différence près que l'hydrate d'ester formé contiendra 7 molécules d'eau au lieu d'une contenue dans le saccharose monohydraté. Cette différence, purement quantitative d'ailleurs, est due précisément à l'écart déjà relevé dans les deux formules $k/a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$ et $k/a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7$ exprimant le mieux les phénomènes de catalyse offerts par les deux réactions.

Le processus hydrolytique de l'acétate de méthyle serait ainsi le suivant: une petite quantité d'ester s'hydraterait¹⁾ en solution conformément à la réaction d'équilibre:



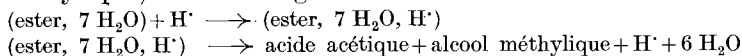
Cet équilibre satisfaisant à la loi d'action de masse, on peut écrire:

$$K = \frac{a_{\text{ester}, 7 \text{H}_2\text{O}}}{a_e \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^7} \quad (10)$$

où $a_{\text{ester}, 7 \text{H}_2\text{O}}$ et a_e désignent les activités de l'ester hydraté et de l'ester anhydre.

¹⁾ *Lewis* et *Griffith* (Soc. 109, 67 (1916)) ont déjà émis l'hypothèse que l'ester donne avec l'eau un composé d'addition, molécule à molécule, et que la vitesse de réaction dépendait de la concentration de cet hydrate intermédiaire. Mais cette supposition, qui avait pour but d'expliquer qualitativement certains faits d'observation, ne paraît pas avoir été soumise par les auteurs au contrôle expérimental.

Le mécanisme d'hydrolyse se ferait alors en deux phases: dans une première réaction, l'ester hydraté réagirait seul avec l'ion H⁺ pour former un ion complexe peu stable; dans une seconde réaction, cet ion complexe se décomposerait instantanément en acide acétique et alcool méthylique, tout en régénérant l'ion H⁺:



La première réaction lente est seule mesurable; sa vitesse est définie par la relation:

$$\text{Vitesse} = k''' a_{\text{ester, } 7 \text{ H}_2\text{O}} a_{\text{H}^+} \quad (11)$$

Mais, en tenant compte de l'équilibre existant entre les deux modifications de l'ester, cette équation devient:

$$\text{vitesse} = k''' K a_e a_{\text{H}_2\text{O}}^7 a_{\text{H}^+} \quad (12)$$

D'autre part, nous avons vu que les mesures d'hydrolyse permettent de poser:

$$\text{vitesse} = k [\text{ester}] \quad (3)$$

où k désigne la constante de vitesse observée.

Mais

$$[\text{ester}] = \frac{a_e}{\gamma_e}$$

d'où

$$\text{vitesse} = k \frac{a_e}{\gamma_e} \quad (13)$$

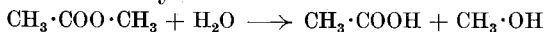
De là on tire finalement en comparant les équations (12) et (13):

$$k''' K \gamma_e = \frac{k}{a_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}^7} \quad (14)$$

Le produit $k''' K \gamma_e$ étant constant à une température donnée, l'hypothèse faite quant au mécanisme de l'hydrolyse de l'ester en solution acide, nous conduit ainsi à la conclusion que le rapport $k/a_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}^7$ doit être également constant à toute concentration d'acide catalyseur. Or, nous avons vu que cette formule se vérifie presque exactement dans le cas où la catalyse de l'acétate de méthyle est due à l'acide chlorhydrique pur, et qu'elle paraît aussi applicable dans le cas où cet acide est mélangé à un chlorure.

RÉSUMÉ.

1. On trouvera dans ce mémoire une étude de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de méthyle



effectuée à 25° en solutions concentrées d'acide chlorhydrique pur ou additionné de chlorures de sodium, d'ammonium et de magnésium. Une technique a été décrite qui permet de mesurer, à 2% près, les constantes de vitesse relativement élevées dans ces milieux aussi riches en acide.

2. Dans les solutions d'acide chlorhydrique pur ou dans les mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale en ions Cl⁻ constante,

l'expression $\lg k/m$ est une fonction linéaire de la molalité m de l'acide. Cette fonction, de la forme:

$$\lg \frac{k}{m} = \alpha + \beta m$$

peut être représentée par une droite dont l'ordonnée à l'origine α et le coefficient angulaire β varient, dans chaque cas particulier, avec la nature du système catalyseur et la température de la réaction.

3. Quelques mesures potentiométriques ont montré que, dans ces milieux, l'activité de l'ion H^+ n'est pas sensiblement modifiée par la présence de 4 % d'acétate de méthyle.

4. En comparant les constantes de vitesse obtenues en solutions d'acide chlorhydrique pur avec les mesures d'activité de l'ion H^+ effectuées dans les mêmes milieux par *Duboux* et *Rochat*, on constate un manque de proportionnalité stricte entre ces deux grandeurs: le rapport k/a_{H^+} varie dans la proportion de 1 à 5 lorsque la concentration de l'acide passe de $m = 4,10$ à $m = 0,1$.

5. L'activité de l'eau paraît jouer un rôle très important dans la marche de la réaction en ces milieux concentrés. Nos mesures ont permis d'établir que la *constante de vitesse d'hydrolyse de l'ester est sensiblement proportionnelle au produit de l'activité de l'ion H^+ par l'activité de l'eau élevée à la septième puissance*, ce qu'exprime le rapport $k/a_{H^+} a_{H_2O}^7$ trouvé presque constant à toute concentration d'acide catalyseur.

6. Dans le cas des mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale en ions Cl^- constante, on relève une meilleure proportionnalité entre la constante de vitesse et l'activité de l'ion H^+ : le rapport k/a_{H^+} varie déjà moins avec la concentration de l'acide dans les mélanges concentrés $HCl + NaCl$, $HCl + MgCl_2$, et il est même rigoureusement constant dans les mélanges dilués $HCl + MgCl_2$.

L'activité de l'eau étant inconnue dans ces mélanges, il n'a pas été possible de soumettre le rapport $k/a_{H^+} a_{H_2O}^7$ au contrôle expérimental. Toutefois, il ne paraît pas douteux que l'activité de l'eau y joue un rôle aussi marqué que dans les solutions d'acide chlorhydrique pur.

7. Toutes les observations faites au sujet de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de méthyle sont, qualitativement tout au moins, pareilles à celles que les auteurs précédents ont relevées dans le cas de l'inversion du saccharose. Un parallélisme aussi étroit justifie l'adoption d'un mécanisme de la catalyse commun aux deux réactions, basé sur la formation d'un hydrate intermédiaire (d'ester ou de saccharose) réagissant seul avec l'ion H^+ pour former un autre ion complexe instable, lequel se décomposerait ensuite instantanément pour engendrer les produits finaux de réaction et régénérer l'ion H^+ .

Lausanne, Laboratoire de chimie-physique et
d'électrochimie de l'Université.