

138. L'activité de l'ion hydrogène et l'hydrolyse du saccharose et de l'acétate de méthyle en milieux concentrés d'acide chlorhydrique additionné de chlorures alcalino-terreux

par M. Duboux et C. Vuilleumier.

(14. IX. 42.)

Au cours de recherches précédentes, *Duboux* et *Rochat*¹⁾ ont étudié la réaction d'inversion du saccharose en utilisant comme catalyseur l'acide chlorhydrique pur ou mélangé en proportions variables aux chlorures de sodium, d'ammonium et de magnésium. Ils ont montré qu'en présence d'acide pur concentré ($m = 0,1$ à $m = 6,89$), la constante de vitesse k d'hydrolyse est sensiblement proportionnelle au produit de l'activité de l'ion H^+ par celle de l'eau, ce qu'exprime la relation $k/a_H a_{H_2O} = \text{constant}$. Dans le cas où le catalyseur est constitué par un mélange tel que $HCl + NaCl$ ou $HCl + MgCl_2$, on constate que le rapport $k/a_H = \text{constant}$ est encore à peu près satisfait, quoiqu'il varie assez fortement d'une série de mélanges à l'autre.

Dans une étude parallèle consacrée à l'hydrolyse de l'acétate de méthyle sous l'influence des mêmes agents catalytiques, *Duboux* et *de Sousa*²⁾ sont arrivés à des résultats semblables, bien que l'activité de l'eau paraisse jouer un rôle plus considérable dans cette réaction que dans la précédente. En d'autres termes, lorsque le catalyseur est l'acide chlorhydrique pur, la constante de vitesse est proportionnelle au produit de l'activité de l'ion H^+ par celle de l'eau élevée à la septième puissance: $k/a_H a_{H_2O}^7 = \text{constant}$. Lorsque le catalyseur est un mélange $HCl + \text{chlorure}$, le rapport k/a_H est aussi à peu près constant, tout au moins avec certaines séries de mélanges contenant les mêmes constituants.

Ces recherches ont permis d'établir l'influence prépondérante exercée par l'activité des ions H^+ sur la marche de ces réactions en milieux chlorhydriques concentrés. Parmi les facteurs secondaires dont il faut également tenir compte, l'activité de l'eau occupe probablement la première place; son rôle n'a pu être précisé que dans les cas où la catalyse est due à l'acide chlorhydrique pur, c'est-à-dire dans les milieux où l'on connaît déjà la valeur de cette activité.

Avant d'étudier plus attentivement le rôle de l'activité de l'eau sur l'hydrolyse du saccharose ou de l'acétate de méthyle, en présence de mélanges $HCl + \text{chlorure}$ — ce qui exige des déterminations très précises de tension de vapeur d'eau dans ces mélanges — nous avons

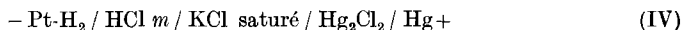
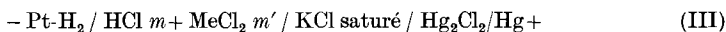
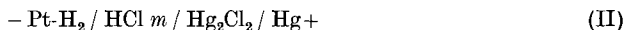
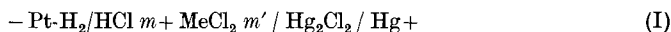
¹⁾ Helv. **22**, 563 (1939). ²⁾ Helv. **23**, 1381 (1940).

jugé utile de poursuivre les recherches précédentes en examinant dans quelle mesure les vitesses de réactions sont proportionnelles à l'activité des ions H^+ lorsque le catalyseur est formé par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure alcalino-terreux. Le but poursuivi dans cette étude a donc été de conférer une valeur plus générale aux travaux entrepris dans ce laboratoire, en s'efforçant d'expliquer les phénomènes de catalyse en milieu acide au moyen de la théorie thermodynamique de l'activité.

Afin de pouvoir comparer utilement nos résultats avec ceux obtenus par les auteurs sus-mentionnés, nous avons choisi des mélanges contenant les mêmes proportions d'acide et de chlorure. En d'autres termes, l'hydrolyse du saccharose et de l'acétate de méthyle a été étudiée en présence des mélanges $HCl + CaCl_2$, $HCl + SrCl_2$ et $HCl + BaCl_2$, obtenus en faisant varier les concentrations respectives d'acide et de chlorure, tout en maintenant la concentration totale de l'ion Cl^- constante et égale à 4,10 ou 0,825 ion-gr. par 1000 gr. d'eau. Les rapports k/a_{H^+} ont été établis dans chaque milieu en mesurant, à 25°, les constantes de vitesse des deux réactions, et en déterminant l'activité de l'ion H^+ à partir de son coefficient d'activité individuel, qui a lui-même été calculé en se basant sur les considérations suivantes :

Détermination des coefficients d'activité des ions Cl^- et H^+ et du coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique dans les mélanges $HCl + MeCl_2$.

Considérons de nouveau les quatre piles à un et deux liquides déjà étudiées dans notre publication précédente¹⁾:



où m et m' représentent les molalités respectives de l'acide et du chlorure divalent et E_I , E_{II} , E_{III} et E_{IV} sont les forces électromotrices des piles, à 25°.

Nous savons déjà qu'en négligeant les potentiels de diffusion, ou plutôt en admettant que les différences de potentiel $HCl\ m / KCl$ saturé et $HCl\ m + MeCl_2\ m' / KCl$ saturé sont égales, on peut écrire :

$$(E_{II} - E_I) - (E_{IV} - E_{III}) = \frac{RT}{F} \lg_e \frac{a_{Cl^-}}{a_{Cl(ac)}} \quad (1)$$

où a_{Cl^-} désigne l'activité de l'ion Cl^- dans la solution contenant le mélange $HCl\ m + MeCl_2\ m'$ et $a_{Cl(ac)}$ est l'activité de l'ion Cl^- dans la solution d'acide chlorhydrique pur de même molalité m .

¹⁾ Duboux et Vuilleumier, Helv. **25**, 1319 (1942).

La relation (1) donne la mesure de la variation d'énergie libre correspondant au passage d'un ion-gr. Cl' passant de la solution d'acide pur dans la solution du mélange. Elle prend la forme suivante en y introduisant le coefficient d'activité γ_{Cl} et la molalité m_{Cl} de l'ion Cl', enfin en remplaçant R, T et F par leurs valeurs numériques et les logarithmes népériens par les vulgaires :

$$(E_{II} - E_I) - (E_{IV} - E_{III}) = 0,05915 \lg \frac{m_{Cl} \gamma_{Cl}}{m_{Cl(ac)} \gamma_{Cl(ac)}} \quad (2)$$

En remarquant que $m_{Cl} = m + m'$ et que la molalité des ions Cl' dans la solution d'acide pur est égale à celle de l'acide lui-même, on obtient :

$$\lg \gamma_{Cl} = \frac{(E_{II} - E_I) - (E_{IV} - E_{III})}{0,05915} + \lg \gamma_{Cl(ac)} + \lg m - \lg (m + m') \quad (3)$$

Cette relation permet de calculer ainsi le coefficient d'activité de l'ion Cl' dans le mélange à partir de grandeurs connues. En effet, les f. é. m. des piles ont été mesurées par nous-mêmes pour différentes concentrations d'acide et de chlorure alcalino-terreux. Le coefficient d'activité de l'ion Cl' en solution pure d'acide chlorhydrique est, d'après *Mac Innes*, le même qu'en solution de chlorure de potassium de même concentration. La formule d'*Harned*¹⁾ est dès lors applicable en pareil cas et permet de calculer ce coefficient :

$$\lg \gamma_{Cl(ac)} = \alpha m - \beta m^\delta \quad (4)$$

où $\alpha = 0,07$; $\beta = 0,292$; $\delta = 0,396$.

Enfin, pour passer du coefficient d'activité de l'ion Cl' dans le mélange à celui de l'ion H⁺ qui nous intéresse plus particulièrement, on fait usage de la relation bien connue :

$$\gamma_H = \frac{\gamma^2}{\gamma_{Cl}} \quad (5)$$

où γ désigne le coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique contenu dans la solution du mélange. On obtient ce dernier coefficient en mesurant la f. é. m. de la pile I et en appliquant la formule suivante développée ailleurs²⁾ :

$$\lg \gamma = \frac{E_0 - E_I}{0,1183} - \frac{1}{2} \lg m (m + m') \quad (6)$$

où $E_0 = 0,2685$ volt, à 25°.

Les tableaux I et II indiquent les résultats des calculs que nous avons faits en utilisant les données numériques consignées dans notre premier mémoire. Ils se rapportent aux mélanges HCl + MeCl₂ de molalité totale $m + m' = 0,825$ et $m + m' = 4,10$ environ.

Au sujet de ces tableaux, il y a lieu de remarquer que les valeurs du coefficient d'activité moyen γ de l'acide chlorhydrique — basées

¹⁾ *Am. Soc.* **44**, 258 (1922).

²⁾ *Duboux et Rochat*, *Helv.* **22**, 161 (1939).

sur des mesures précises de la f. é. m. de piles à un liquide du type I — sont certainement plus exactes¹⁾ que les valeurs des coefficients d'activité individuels γ_{Cl} et γ_{H} qui reposent sur des mesures de f. é. m. de quatre piles différentes à un ou deux liquides, et sur l'hypothèse qui a été faite de l'égalité des potentiels de diffusion HCl m /KCl saturé et HCl $m + \text{MeCl}_2 m'$ /KCl saturé. Que cette hypothèse, admise également par d'autres auteurs²⁾, soit justifiée dans le cas des mélanges dilués, cela ne fait guère de doutes. Par contre, il est moins certain qu'elle se vérifie exactement dans les milieux concentrés contenant une forte proportion de chlorure et d'acide: les valeurs de γ_{Cl} et de γ_{H} reproduites dans le tableau II — ainsi que celles de a_{H} du tableau IV — ne seraient alors qu'approchées. Sous cette réserve, on peut tirer les conclusions suivantes de nos déterminations:

Le tableau I montre que dans les trois séries de mélanges HCl + MeCl_2 de molalité totale $m + m' = 0,825$, le coefficient d'activité

Tableau I.
Coefficients d'activité moyens de l'acide chlorhydrique et coefficients d'activité des ions Cl' et H' dans les mélanges HCl+ MeCl_2 .
 $m + m' = 0,825$ $t = 25^\circ$

| Equiv.-gr. par 1000 gr. eau | | $(E_{\text{II}} - E_{\text{I}}) - (E_{\text{IV}} - E_{\text{III}})$ volt | E_{I} volt | γ | γ_{Cl} | γ_{H} |
|--------------------------------|-------------------------|---|------------------------|--------------|----------------------|---------------------|
| HCl m | MeCl_2 m' | | | | | |
| HCl+ CaCl_2 | | | | | | |
| 0,102 | 0,723 | 0,0431 | 0,34767 | 0,738 | 0,513 | 1,062 |
| 0,165 | 0,660 | 0,0330 | 0,33492 | 0,744 | 0,534 | 1,037 |
| 0,330 | 0,495 | 0,0187 | 0,31625 | 0,757 | 0,567 | 1,010 |
| 0,494 | 0,331 | 0,0101 | 0,30525 | 0,766 | 0,578 | 1,015 |
| 0,659 | 0,166 | 0,0051 | 0,29690 | 0,780 | 0,612 | 0,994 |
| HCl+ SrCl_2 | | | | | | |
| 0,102 | 0,723 | 0,0430 | 0,34879 | 0,723 | 0,511 | 1,023 |
| 0,165 | 0,660 | 0,0328 | 0,33603 | 0,728 | 0,531 | 0,998 |
| 0,330 | 0,495 | 0,0187 | 0,31731 | 0,741 | 0,567 | 0,968 |
| 0,494 | 0,331 | 0,0103 | 0,30599 | 0,755 | 0,583 | 0,978 |
| 0,659 | 0,166 | 0,0051 | 0,29782 | 0,767 | 0,612 | 0,961 |
| HCl+ BaCl_2 | | | | | | |
| 0,102 | 0,723 | 0,0428 | 0,34913 | 0,718 | 0,507 | 1,017 |
| 0,165 | 0,660 | 0,0325 | 0,33665 | 0,719 | 0,524 | 0,987 |
| 0,330 | 0,495 | 0,0182 | 0,31759 | 0,737 | 0,556 | 0,977 |
| 0,494 | 0,331 | 0,0097 | 0,30661 | 0,746 | 0,569 | 0,978 |
| 0,659 | 0,166 | 0,0048 | 0,29797 | 0,764 | 0,605 | 0,965 |

¹⁾ La f. é. m. de la pile I étant mesurée à moins de 0,5 millivolt près, on peut considérer que l'erreur maximum commise sur γ est inférieure à 1%.

²⁾ *Harned* et *Brumbaugh* ont fait la même hypothèse en étudiant les mélanges HCl 0,1- $m + \text{MeCl}_2$.

moyen γ de l'acide chlorhydrique et le coefficient d'activité γ_H de l'ion H^+ varient en sens inverse de 6% environ lorsque la molalité de l'acide passe de $m = 0,102$ à $m = 0,659$. Pour des mélanges contenant les mêmes proportions d'acide et de chlorure alcalino-terreux, les valeurs de γ et γ_H restent sensiblement les mêmes à 2% près. Ainsi, pour les premiers mélanges de chaque série, on obtient successivement $\gamma = 0,738 - 0,723 - 0,718$ et $\gamma_H = 1,062 - 1,023 - 1,017$, suivant qu'on envisage les mélanges contenant les chlorures de calcium, de strontium ou de baryum.

Tableau II.

Coefficients d'activité moyens de l'acide chlorhydrique et coefficients d'activité des ions Cl^- et H^+ dans les mélanges $HCl + MeCl_2$.
 $m + m' = 4,10$ env. $t = 25^\circ$

| Equiv.-gr. par 1000 gr. eau | | $\frac{(E_{II} - E_I)}{(E_{IV} - E_{III})}$ volt | E_I volt | γ | γ_{Cl} | γ_H |
|----------------------------------|------------------|---|---------------|--------------|---------------|-------------|
| HCl m | $MeCl_2$ m' | | | | | |
| HCl + $CaCl_2$ | | | | | | |
| 0,325 | 3,720 | 0,0587 | 0,23603 | 1,641 | 0,541 | 4,98 |
| 0,816 | 3,245 | 0,0411 | 0,21136 | 1,670 | 0,611 | 4,56 |
| 1,604 | 2,605 | 0,0294 | 0,19132 | 1,729 | 0,689 | 4,34 |
| 2,485 | 1,645 | 0,0184 | 0,18016 | 1,743 | 0,700 | 4,34 |
| 3,335 | 0,828 | 0,0090 | 0,17075 | 1,799 | 0,660 | 4,90 |
| HCl + $SrCl_2$ | | | | | | |
| 0,325 | 3,720 | 0,0580 | 0,23894 | 1,551 | 0,527 | 4,57 |
| 0,816 | 3,245 | 0,0406 | 0,21380 | 1,593 | 0,599 | 4,24 |
| 1,604 | 2,605 | 0,0284 | 0,19231 | 1,696 | 0,663 | 4,34 |
| 2,485 | 1,645 | 0,0182 | 0,18076 | 1,722 | 0,696 | 4,26 |
| 3,335 | 0,828 | 0,0091 | 0,17101 | 1,790 | 0,662 | 4,84 |

Le tableau II permet de faire des constatations semblables avec les mélanges $HCl + CaCl_2$ et $HCl + SrCl_2$ de molalité totale $m + m' = 4,10$. On remarquera toutefois qu'alors que le coefficient moyen d'activité croît régulièrement dans les deux séries lorsque la concentration de l'acide augmente, le coefficient d'activité de l'ion H^+ passe par un minimum correspondant à $m = 2$ environ. On sait que l'existence d'un tel minimum n'a été observée jusqu'ici que dans le cas où l'acide chlorhydrique est pur, tandis qu'il ne se produit pas avec des mélanges tels que $HCl + NaCl$ ou $HCl + NH_4Cl$ ¹⁾. Nous ne saurions toutefois affirmer que le comportement différent de γ_H en fonction de m croissant dans ces milieux concentrés, soit dû à la valence différente du chlorure entrant dans la composition du mélange, car les méthodes permettant de déterminer γ_H n'ont pas été les

¹⁾ *Duboux et Rochat, loc. cit.*

mêmes pour les mélanges du type HCl + MeCl que pour ceux du type HCl + MeCl₂.

La figure 1 indique la variation de $\lg \gamma$ en fonction de m croissant. On voit que $\lg \gamma$ varie linéairement avec la concentration de l'acide, aussi bien dans le cas des mélanges concentrés que dans celui des dilués. La figure 2 reproduit les mêmes variations de $\lg \gamma_{\text{H}}$ avec la concentration de l'acide: alors que pour les mélanges dilués cette fonction est sensiblement linéaire, pour les mélanges concentrés elle passe par un minimum pour $m = 2$. On remarquera en outre que pour les mélanges HCl + SrCl₂ et HCl + BaCl₂ de molalité $m + m' = 0,825$, la variation de $\lg \gamma_{\text{H}}$ est représentée par la même droite. Pour ces mélanges dilués, nous indiquons encore les valeurs du coefficient angulaire des droites correspondantes.

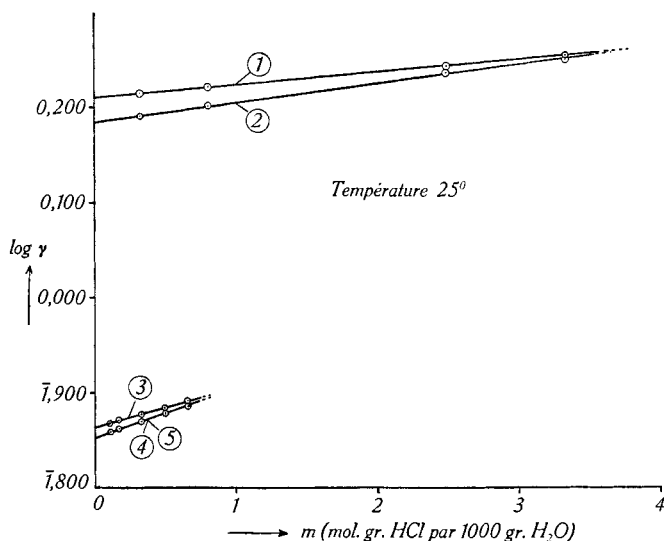
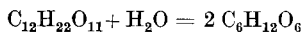


Fig. 1.

- ① HCl + CaCl₂ ($m + m_1 = 4,1$)
- ② HCl + SrCl₂ ($m + m_1 = 4,1$)
- ③ HCl + CaCl₂ ($m + m_1 = 0,825$)
- ④ HCl + SrCl₂ ($m + m_1 = 0,825$)
- ⑤ HCl + BaCl₂ ($m + m_1 = 0,825$)

Mesures des vitesses de réactions.

L'hydrolyse du saccharose suivant la réaction



a été étudiée à 25° en présence des catalyseurs constitués par nos mélanges HCl + MeCl₂. Pour faciliter la comparaison avec d'autres mesures effectuées dans ce laboratoire, chaque expérience a été faite en présence de 11,42 gr. de saccharose dans 100 cm³ de solution

totale. La technique suivie pour la préparation des solutions et l'étude cinétique de la réaction a déjà été décrite avec assez de détails par l'un de nous pour qu'il soit inutile d'y revenir ici¹⁾. Les constantes de vitesse k_s , mesurées par voie optique, furent calculées au moyen de la formule:

$$k_s = \frac{1}{0,4343 t} \lg \frac{\Theta_0 - \Theta_\infty}{\Theta_t - \Theta_\infty}$$

où Θ_0 est l'angle de rotation choisi comme initial, Θ_t l'angle observé au temps t exprimé en minutes et Θ_∞ l'angle correspondant au sucre interverti.

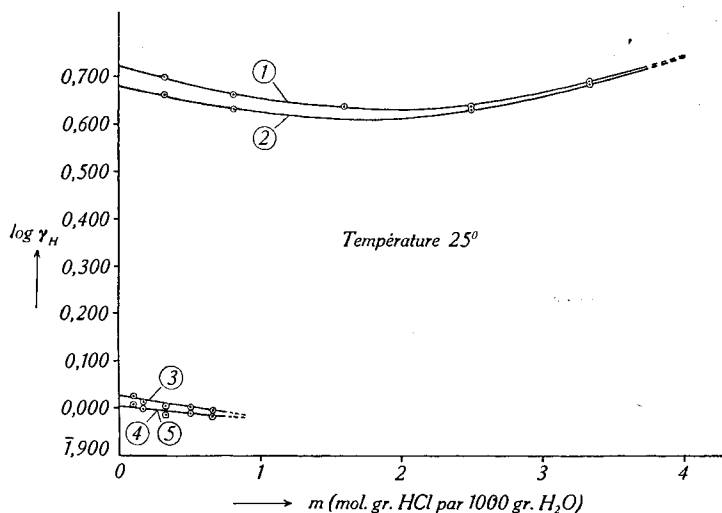


Fig. 2.

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

- | | |
|---|------------------|
| ① HCl + CaCl ₂ ($m + m_1 = 4,1$) | — |
| ② HCl + SrCl ₂ ($m + m_1 = 4,1$) | — |
| ③ HCl + CaCl ₂ ($m + m_1 = 0,825$) | $\beta = -0,043$ |
| ④ HCl + SrCl ₂ ($m + m_1 = 0,825$) | $\beta = -0,032$ |
| ⑤ HCl + BaCl ₂ ($m + m_1 = 0,825$) | $\beta = -0,032$ |

Les résultats de nos mesures d'inversion sont consignés dans les tableaux III et IV. On relève que pour les solutions de molalité totale en ions Cl' égale à 0,825, les constantes de vitesse sont, aux erreurs d'expérience près, rigoureusement les mêmes dans les trois séries de mélanges. La vitesse de la réaction est donc indépendante du chlorure alcalino-terreux associé à l'acide chlorhydrique. Les valeurs de k_s/m sont aussi les mêmes dans chaque série, et dans chacune d'elle ce rapport ne varie que de 6% en passant de 100 à 106×10^{-4} environ.

¹⁾ Voir *Duboux*, *Helv.* **21**, 236 (1938).

L'examen du tableau IV relatif aux mélanges de molalité totale égale à 4,10 donne lieu aux mêmes observations, mais la variation du rapport k_s/m est plus accusée puisqu'elle atteint jusqu'à 17% dans le cas des mélanges HCl + SrCl₂.

Ces expériences confirment donc celles concernant les systèmes HCl + NaCl, et HCl + MgCl₂ étudiés par l'un de nous: dans tous ces mélanges à molalité totale constante en ions Cl', la constante de vitesse est en première approximation proportionnelle à la concentration de l'acide. Les variations du rapport k_s/m sont dans tous les cas beaucoup plus faibles que dans ceux où le catalyseur est l'acide chlorhydrique pur.

Il est intéressant de constater encore que pour les séries de mélanges HCl + MeCl₂, la grandeur $\lg k_s/m$ varie linéairement avec la molalité de l'acide. C'est ce que montre la figure 3 où nous avons porté, pour chaque mélange, la valeur de $\lg k_s/m$ en fonction de m croissant. La droite représentative de chaque série de mélanges peut être représentée par une équation de la forme

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

où l'ordonnée à l'origine α et le coefficient angulaire β sont des constantes propres à chaque catalyseur, qu'on mesure aisément sur papier millimétré.

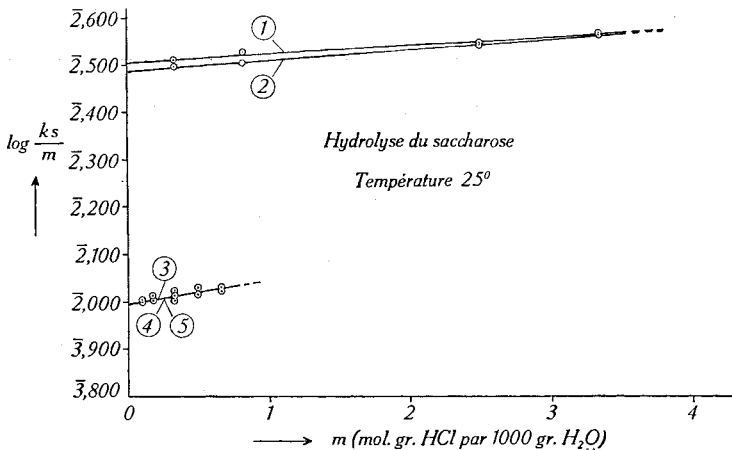
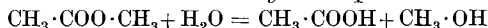


Fig. 3.

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

- | | |
|---|--------------------|
| ① HCl + CaCl ₂ ($m + m_1 = 4,1$) | $\beta = +0,019$ |
| ② HCl + SrCl ₂ ($m + m_1 = 4,1$) | $\beta = +0,022$ |
| ③ HCl + CaCl ₂ ($m + m_1 = 0,825$) | } $\beta = +0,048$ |
| ④ HCl + SrCl ₂ ($m + m_1 = 0,825$) | |
| ⑤ HCl + BaCl ₂ ($m + m_1 = 0,825$) | |

L'hydrolyse de l'acétate de méthyle d'après la réaction



a également été étudiée en présence des mêmes mélanges, à 25°. En mesurant la marche de la réaction par des titrages acidimétriques, la constante de vitesse est donnée par la relation

$$k_a = \frac{1}{0,4343 t} \lg \frac{C_\infty - C_0}{C_\infty - C_t}$$

où C_0 représente l'acidité totale au temps choisi comme initial, C_t l'acidité au temps t exprimé en minutes, et C_∞ l'acidité à la fin de la réaction. Chaque expérience a été effectuée en présence de 4,015 cm³ d'acétate de méthyle dans 100 cm³ de solution totale.

On sait que les mesures en milieu acide concentré sont particulièrement délicates, étant donné les faibles quantités d'acide acétique qu'il s'agit de titrer en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique. Nous avons utilisé la technique de *Duboux* et de *Sousa*¹⁾ qui a précisément été mise au point par ces auteurs pour étudier des milieux analogues aux nôtres. En prenant toutes les précautions voulues, les constantes de vitesse sont déterminées avec une précision de l'ordre de 2 %.

Tableau III.

Vitesse d'hydrolyse du saccharose et de l'acétate de méthyle et activité de l'ion H⁺ dans les mélanges HCl + MeCl₂.

$$m + m' = 0,825. \quad t = 25^{\circ}$$

| Equiv.-gr. par 1000 gr. eau | | En l'absence de sucre ou d'ester | Hydrolyse du saccharose ²⁾ | | | Hydrolyse de l'acétate de méthyle ³⁾ | | |
|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|---|--|---|---|
| HCl <i>m</i> | MeCl ₂ <i>m'</i> | | <i>a</i> _H | <i>k</i> _s × 10 ⁴ | <i>k</i> _s × 10 ⁴ <i>m</i> | <i>k</i> _s × 10 ⁴ <i>a</i> _H | <i>k</i> _a × 10 ⁴ | <i>k</i> _a × 10 ⁴ <i>m</i> |
| HCl + CaCl ₂ | | | | | | | | |
| 0,102 | 0,723 | 0,108 | 10,3 | 101 | 95,5 | 7,13 | 69,9 | 66,0 |
| 0,165 | 0,660 | 0,171 | 17,1 | 104 | 100,0 | 11,9 | 72,1 | 69,6 |
| 0,330 | 0,495 | 0,333 | 34,4 | 104 | 103,3 | 23,0 | 69,7 | 69,1 |
| 0,494 | 0,331 | 0,501 | 52,7 | 107 | 105,2 | 33,8 | 68,4 | 67,5 |
| 0,659 | 0,166 | 0,655 | 70,7 | 107 | 107,9 | 44,9 | 68,1 | 68,6 |
| HCl + SrCl ₂ | | | | | | | | |
| 0,102 | 0,723 | 0,104 | 10,3 | 100 | 99,0 | 7,3 | 71,5 | 70,2 |
| 0,165 | 0,660 | 0,165 | 16,9 | 102 | 102,4 | 11,9 | 72,1 | 72,1 |
| 0,330 | 0,495 | 0,319 | 34,6 | 105 | 108,5 | 22,9 | 69,4 | 71,8 |
| 0,494 | 0,331 | 0,482 | 52,6 | 106 | 109,1 | 33,7 | 68,2 | 69,9 |
| 0,659 | 0,166 | 0,633 | 70,4 | 107 | 111,2 | 45,1 | 68,4 | 71,2 |
| HCl + BaCl ₂ | | | | | | | | |
| 0,102 | 0,723 | 0,104 | 10,3 | 100 | 99,0 | 7,3 | 71,4 | 70,2 |
| 0,165 | 0,660 | 0,163 | 16,6 | 101 | 101,8 | 11,7 | 71,0 | 71,8 |
| 0,330 | 0,495 | 0,322 | 34,6 | 105 | 107,4 | 22,9 | 69,4 | 71,1 |
| 0,494 | 0,331 | 0,482 | 51,6 | 104 | 107,0 | 33,6 | 68,0 | 69,7 |
| 0,659 | 0,166 | 0,635 | 69,4 | 105 | 109,6 | 44,9 | 68,1 | 70,7 |

¹⁾ Helv. **23**, 1381 (1940).

²⁾ 11,42 gr. dans 100 cm³ de solution.

³⁾ 4,015 cm³ dans 100 cm³ de solution.

Toutes ces mesures d'hydrolyse sont rapportées dans les tableaux III et IV. Comme dans le cas de l'inversion du saccharose, on constate que dans les mélanges de molalité totale en ions Cl' égale à 0,825, les constantes de vitesse k_a et les rapports k_a/m sont, aux erreurs d'expérience près, les mêmes quel que soit le chlorure alcalino-terreux en solution. Pour chaque série de mélanges, le rapport k_a/m est presque constant, ce qui prouve que, dans ces systèmes dilués, la constante de vitesse est à peu près proportionnelle à la molalité de l'acide.

Par contre, dans les mélanges HCl + MeCl₂ de molalité totale égale à 4,10, le rapport k_a/m diminue dans chaque série de 25 %, ce qui indique un parallélisme beaucoup moins étroit entre les constantes de vitesse et la molalité de l'acide: cette particularité s'explique, comme l'ont montré les auteurs précédents, par le fait que l'eau joue dans ces milieux concentrés un rôle important dans le mécanisme de la réaction.

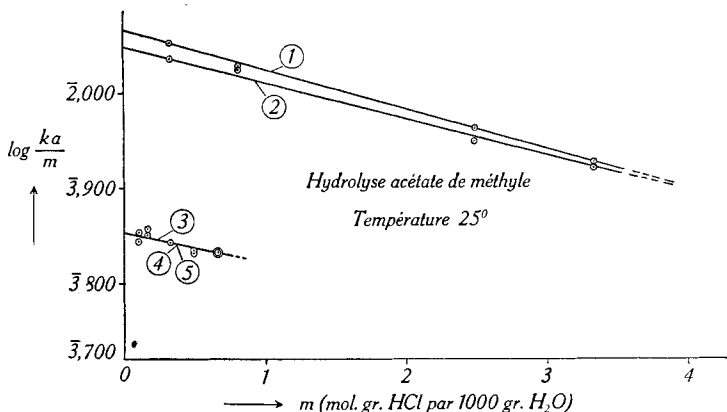


Fig. 4.

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

- | | |
|--|------------------|
| ① HCl + CaCl ₂ ($m + m' = 4,1$) | $\beta = -0,04$ |
| ② HCl + SrCl ₂ ($m + m' = 4,1$) | $\beta = -0,037$ |
| ③ HCl + CaCl ₂ ($m + m' = 0,825$) | $\beta = -0,03$ |
| ④ HCl + SrCl ₂ ($m + m' = 0,825$) | |
| ⑤ HCl + BaCl ₂ ($m + m' = 0,825$) | |

La figure 4 confirme encore que, pour chaque série de mélanges HCl + MeCl₂ à molalité totale en ions Cl' constante, $\lg k_a/m$ est une fonction linéaire de la molalité de l'acide:

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

où α et β conservent la même signification que précédemment. On remarquera que les coefficients angulaires des droites de la figure 4

sont négatifs, alors qu'ils étaient positifs pour celles de la figure 3: c'est que dans le cas de l'hydrolyse de l'acétate de méthyle en présence des mélanges HCl + MeCl₂ la constante de vitesse augmente un peu moins rapidement que la concentration de l'acide, tandis que l'inverse se produit dans le cas de l'hydrolyse du saccharose par les mêmes mélanges.

Rapport k_s/a_H dans l'hydrolyse du saccharose catalysée par les mélanges HCl + MeCl₂.

Les tableaux III et IV indiquent les valeurs de ce rapport dans les mélanges étudiés. L'activité des ions H⁺ a été calculée au moyen de la relation:

$$a_H = \gamma_H m$$

en utilisant les valeurs du coefficient d'activité individuel γ_H reproduites dans les tableaux I et II.

Il convient de remarquer que si les valeurs de la constante de vitesse k_s ont été mesurées en présence de 11,42 gr. de saccharose dans 100 cm³ de solution, celles de a_H ont été obtenues dans des milieux exempts de sucre ou d'acétate de méthyle. Ce fait est d'ailleurs sans grande importance dans le cas particulier. En effet, *Duboux* et *Rochat* ont montré que la présence de saccharose à la dose indiquée produisait une augmentation d'activité de l'ion H⁺ de 3 à 7% suivant que l'acide ou le chlorure prédomine dans les mélanges concentrés; en milieux dilués l'accroissement est d'environ 10%. Si l'on voulait introduire dans les calculs la correction due au sucre, il faudrait donc augmenter les valeurs de a_H de 3 à 7%, respectivement 10%, et diminuer d'autant les valeurs k_s/a_H . Cette correction serait insuffisante pour améliorer nettement les résultats obtenus.

Ces tableaux font ressortir le parallélisme étroit qui existe dans chaque série de mélanges entre l'activité des ions H⁺ et la constante de vitesse d'inversion. Dans les séries de molalité $m + m' = 0,825$, les valeurs de a_H et k_s ont varié dans la proportion de 1 à 6 et de 1 à 6,8, mais le rapport k_s/a_H est resté constant pour chaque série à 13% près environ.

Dans les séries de molalité $m + m' = 4,1$, les valeurs de a_H et k_s ont augmenté de 10 à 12 fois, tandis que le rapport k_s/a_H est resté constant à 25% près en passant par un maximum.

Il résulte de l'ensemble de ces observations que dans les milieux constitués par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure alcalino-terreux, la vitesse d'inversion du saccharose est, en première approximation, proportionnelle à l'activité des ions H⁺. Nos résultats confirment donc pleinement ceux obtenus par les auteurs précédents avec les mélanges HCl + NaCl, HCl + MgCl₂ etc.

Que la proportionnalité entre k_s et a_H ne soit pas rigoureuse, cela résulte de la comparaison même des graphiques reproduits dans les figures 3 et 2. Au lieu de mettre en parallèle les grandeurs k_s et a_H , on peut le faire pour k_s/m et γ_H ($= a_H/m$), ou encore pour les fonctions correspondantes $\lg k_s/m$ et $\lg \gamma_H$. Pour qu'il y ait proportionnalité exacte entre k_s et a_H il faudrait évidemment que les deux fonctions varient de la même manière lorsque la molalité m de l'acide augmente dans le mélange. Or, ce n'est pas précisément le cas avec les mélanges concentrés de molalité $m + m' = 4,1$: alors que $\lg k_s/m$ est une fonction linéaire de m , $\lg \gamma_H$ varie suivant une courbe. Pour les mélanges dilués de molalité $m + m' = 0,825$, le parallélisme entre les deux fonctions $\lg k_s/m$ et $\lg \gamma_H$ est déjà mieux marqué, car toutes deux sont représentées par des droites dont les coefficients angulaires sont respectivement $\beta = 0,048$ et $\beta = -0,04$; toutefois l'écart entre les valeurs de ces coefficients est déjà suffisant pour expliquer la variation de 13 % du rapport k_s/a_H relevée plus haut dans ces mélanges HCl + MeCl₂ dilués.

Si le rapport k_s/a_H , qui est à peu près indépendant de la nature du chlorure entrant dans la composition du mélange HCl + MeCl₂, n'est pas rigoureusement constant à toutes concentrations d'acide ou de sel, c'est que l'inversion du saccharose est encore influencée par d'autres facteurs secondaires, parmi lesquels il y a lieu de citer l'activité de l'eau et la viscosité. Ces facteurs n'ont toutefois que peu d'importance vis-à-vis de l'activité des ions H⁺ qui joue le rôle principal dans la réaction d'hydrolyse du saccharose.

Duboux et *Rochat* ont suggéré que le rapport $k_s/a_H a_{H_2O}$ doit être plus constant que le rapport k_s/a_H . La vérification expérimentale de cette relation n'a pas été possible, car l'activité de l'eau dans ces mélanges est pour l'instant inconnue. Toutefois, on peut dès maintenant affirmer que nos expériences viennent à l'appui de cette hypothèse, en considérant l'écart des valeurs k_s/a_H obtenues dans les séries de mélanges HCl + MeCl₂ dilués et concentrés: dans les trois séries HCl + CaCl₂, HCl + SrCl₂ et HCl + BaCl₂ de molalité $m + m' = 0,825$, la valeur moyenne du rapport k_s/a_H est $104,4 \times 10^{-4}$; dans les deux séries de mélanges HCl + CaCl₂ et HCl + SrCl₂ de molalité $m + m' = 4,1$, elle est de $75,8 \times 10^{-4}$. Ce décalage s'atténue en bonne partie si l'on fait intervenir l'activité de l'eau dans ces rapports. On obtient les valeurs approximatives de a_{H_2O} dans ces milieux en assimilant les différentes séries de mélanges à des solutions d'acide chlorhydrique dont les concentrations seraient $m = 0,825$ et $m = 4,10$. En s'appuyant sur les travaux de *Dobson* et *Masson*¹⁾ *Randall* et *Young*²⁾, on calculerait ainsi pour les mélanges dilués: $a_{H_2O} = 0,97$ et

¹⁾ Soc. 125, 668 (1924).

²⁾ Am. Soc. 50, 989 (1928).

$k_s/a_H a_{H_2O} = 107 \times 10^{-4}$; pour les mélanges concentrés: $a_{H_2O} = 0,79$ et $k_s/a_H a_{H_2O} = 96 \times 10^{-4}$.

Les rapports $k_s/a_H a_{H_2O}$ sont donc nettement plus rapprochés que les rapports k_s/a_H , ce qui tend à prouver que l'activité de l'eau intervient dans la vitesse d'inversion du saccharose. Rappelons encore que, dans les mélanges concentrés HCl + NaCl, les auteurs précédents ont obtenu sensiblement le même rapport: $k_s/a_H a_{H_2O} = 100 \times 10^{-4}$.

Rapport k_a/a_H dans l'hydrolyse de l'acétate de méthyle par les mélanges HCl + MeCl₂.

Duboux et de Sousa ont montré que l'adjonction de 4 % d'acétate de méthyle ne modifiait pas l'activité de l'ion H⁺ dans les milieux chlorhydriques, aussi avons-nous pu utiliser sans autre les valeurs de a_H obtenues en l'absence d'ester pour les comparer avec les constantes de vitesse d'hydrolyse.

Les valeurs consignées dans la dernière colonne du tableau III indiquent que dans les mélanges de molalité $m + m' = 0,825$, le rapport k_a/a_H est, aux erreurs d'expérience près, parfaitement constant dans chaque série; la valeur moyenne varie d'ailleurs très peu d'une série à l'autre: $k_a/a_H = 68,1$ pour les mélanges HCl + CaCl₂, 71,1 pour les mélanges HCl + SrCl₂ et 70,8 pour les mélanges HCl + BaCl₂. On peut donc conclure que dans ces milieux relativement dilués, la constante de vitesse est presque rigoureusement proportionnelle à l'activité des ions H⁺.

Tableau IV.

Vitesse d'hydrolyse du saccharose et de l'acétate de méthyle et activité de l'ion H⁺ dans les mélanges HCl + MeCl₂.

$m + m' = 4,10$ env. $t = 25^0$

| Equiv.-gr. par 100 gr. d'eau | | En l'absence de sucre ou d'ester | Hydrolyse du saccharose | | | Hydrolyse de l'acétate de méthyle | | |
|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| HCl <i>m</i> | MeCl ₂ <i>m'</i> | | a_H | $k_s \times 10^4$ | $\frac{k_s \times 10^4}{m}$ | $\frac{k_s \times 10^4}{a_H}$ | $k_a \times 10^4$ | $\frac{k_a \times 10^4}{m}$ |
| HCl + CaCl ₂ | | | | | | | | |
| 0,325 | 3,720 | 1,62 | 105 | 325 | 64,8 | 36,6 | 113 | 22,6 |
| 0,816 | 3,245 | 3,72 | 275 | 337 | 73,9 | 87 | 107 | 23,4 |
| 1,604 | 2,605 | 6,96 | 570 | 355 | 81,9 | 156 | 97 | 22,4 |
| 2,485 | 1,645 | 10,78 | 875 | 352 | 81,2 | 228 | 92 | 21,1 |
| 3,335 | 0,828 | 16,35 | 1225 | 367 | 74,9 | 284 | 85 | 17,4 |
| HCl + SrCl ₂ | | | | | | | | |
| 0,325 | 3,720 | 1,48 | 102 | 314 | 68,9 | 35,5 | 109 | 24,0 |
| 0,816 | 3,245 | 3,46 | 260 | 318 | 75,1 | 86,2 | 106 | 24,9 |
| 1,604 | 2,605 | 6,96 | 553 | 345 | 79,5 | 153 | 96 | 22,0 |
| 2,485 | 1,645 | 10,58 | 870 | 350 | 82,2 | 221 | 89 | 20,9 |
| 3,335 | 0,828 | 16,14 | 1225 | 367 | 75,9 | 280 | 84 | 17,4 |

Dans les séries de molalité $m + m' = 4,10$ (tableau IV), le rapport k_a/a_H est moins constant: il varie de 25% environ lorsque l'activité de l'ion H⁺ augmente dans la proportion de 1 à 10 et la constante de vitesse dans celle de 1 à 8. La relation entre k_a et a_H est ici moins simple que dans les mélanges plus dilués.

Ces faits pouvaient aussi être prévus en comparant la variation des fonctions correspondantes $\lg \gamma_H$ (figure 2) et $\lg k_a/m$ (figure 4) avec la molalité de l'acide. On constate que le coefficient angulaire de la droite représentant la fonction $\lg \gamma_H$ dans les mélanges de molalité $m + m' = 0,825$ est $\beta = -0,04$, alors que le coefficient de la droite correspondant à la fonction $\lg k_a/m$ est $\beta = -0,03$. La quasi-identité de ces coefficients implique le parallélisme des deux fonctions ou, ce qui revient au même, la proportionnalité qui doit exister entre a_H et k_a dans ces milieux relativement dilués.

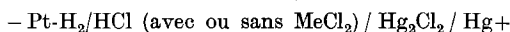
Par contre, dans les mélanges de molalité $m + m' = 4,1$, le parallélisme entre les deux fonctions est, comme pour l'inversion du saccharose, moins évident, puisque $\lg \gamma_H$ varie suivant une courbe tandis que $\lg k_a/m$ varie linéairement avec la molalité de l'acide: la proportionnalité entre a_H et k_a est donc moins bonne en milieux aussi concentrés.

La grande différence existant entre les rapports k_a/a_H dans les milieux concentrés et dilués est un autre fait intéressant à noter. Cette différence est en effet beaucoup plus marquée dans l'hydrolyse de l'acétate de méthyle que dans l'inversion du saccharose. Dans les mélanges de molalité $m + m' = 4,1$, la valeur moyenne de k_a/a_H est $21,6 \times 10^{-4}$, tandis que pour les mélanges de molalité $m + m' = 0,825$, ce même rapport vaut en moyenne 70×10^{-4} : il a donc plus que triplé en passant des milieux concentrés aux dilués. Cette grande variation doit être attribuée à l'influence de l'eau qui jouerait un rôle particulièrement important dans l'hydrolyse de l'ester. *Duboux* et *de Sousa* ont montré que, pour cette réaction, le rapport k_a/a_H était avantageusement remplacé par $k_a/a_H a_{H_2O}^7$, où l'activité de l'eau intervient à la septième puissance. La vérification de ce dernier rapport exige des mesures très précises de l'activité de l'eau qui sont actuellement en cours d'exécution dans notre laboratoire. Des mesures préliminaires ont déjà permis d'établir que la valeur moyenne de a_{H_2O} dans les mélanges concentrés est environ 0,83 (eau pure = 1). En admettant, en première approximation, que ce chiffre soit uniforme pour tous les mélanges de molalité $m + m' = 4,1$, on obtiendrait ainsi $k_a/a_H a_{H_2O}^7 = 79,6 \times 10^{-4}$; dans les mélanges de molalité $m + m' = 0,825$, où $a_{H_2O} = 0,97$ environ, on calculerait $k_a/a_H a_{H_2O}^7 = 86 \times 10^{-4}$. On voit que cette correction diminue d'une manière considérable l'écart constaté entre les séries de mélanges dilués et concentrés,

et met ainsi en lumière le rôle important joué par l'activité de l'eau dans la marche de la réaction.

RÉSUMÉ.

1) En mesurant la f. é. m. des piles à un et deux liquides



et en faisant l'hypothèse que le potentiel de diffusion HCl/KCl saturé est identique au potentiel HCl + MeCl₂/KCl saturé, nous avons pu déterminer les coefficients d'activité moyen de l'acide chlorhydrique et les coefficients d'activité des ions H⁺ et Cl⁻ dans les mélanges HCl + CaCl₂, HCl + SrCl₂ et HCl + BaCl₂ obtenus en faisant varier les proportions respectives d'acide et de chlorure, tout en maintenant la molalité totale en ions Cl⁻ constante et égale à 0,825 ou 4,1.

2) Le coefficient d'activité moyen de l'acide reste à peu près constant dans chaque série de mélanges dilués: γ augmente seulement de 6% lorsque la concentration de l'acide passe de $m = 0,102$ à $m = 0,659$. D'une série à l'autre, les variations de γ sont faibles; on constate toutefois que les coefficients sont de 2 à 3% plus élevés dans les mélanges contenant CaCl₂ que dans ceux contenant SrCl₂ ou BaCl₂.

Dans les mélanges concentrés HCl + CaCl₂ et HCl + SrCl₂, le coefficient d'activité est moins constant: γ augmente de 9,7%, respectivement 15,5%, lorsque la teneur en acide passe de $m = 0,325$ à $m = 3,335$.

Dans tous ces mélanges dilués et concentrés, à molalité totale en ions Cl⁻ constante, on observe que $\lg \gamma$ croît linéairement avec la molalité de l'acide.

3) Le coefficient d'activité de l'ion H⁺ varie, dans chaque série de mélanges dilués, en sens inverse du coefficient d'activité moyen de HCl: γ_{H} diminue donc de 6% lorsque la molalité de l'acide augmente de $m = 0,102$ à $m = 0,659$. Les valeurs de γ_{H} sont aussi plus élevées de 3 à 4% dans les mélanges HCl + CaCl₂. Pour les trois séries de mélanges dilués, γ_{H} est une fonction linéaire de la molalité de l'acide.

Dans les mélanges concentrés HCl + CaCl₂ et HCl + SrCl₂, le coefficient d'activité de l'ion H⁺ varie dans des limites assez étroites (environ 12%) mais passe par un minimum pour $m = 2$.

4) En mesurant les constantes de vitesse d'hydrolyse du saccharose et de l'acétate de méthyle en présence des mêmes mélanges agissant comme catalyseurs, il a été établi que, dans chaque série de mélanges à molalité en ions Cl⁻ constante, $\lg k/m$ est une fonction linéaire de la molalité de l'acide de la forme

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

où α est l'ordonnée à l'origine et β le coefficient angulaire de la droite représentative de cette fonction. Les valeurs de α et β varient avec la nature de la réaction et du mélange catalyseur.

5) En calculant l'activité des ions H^+ dans ces milieux par la relation $a_H = \gamma_H m$ et en comparant les valeurs ainsi obtenues avec les constantes de vitesse, on peut conclure:

a) Dans l'inversion du saccharose, le rapport k_s/a_H est constant à 13 % près lorsque le catalyseur est un mélange dilué du type $HCl + MeCl_2$. En présence d'un mélange concentré de même nature, le rapport k_s/a_H varie de 20 à 25 %. La vitesse d'inversion est donc à peu près proportionnelle à l'activité des ions H^+ .

b) Dans l'hydrolyse de l'acétate de méthyle due à un mélange dilué, le rapport k_a/a_H est, aux erreurs d'expérience près, constant. En milieux concentrés, la variation de ce rapport est d'environ 25 %. C'est dire que la vitesse de réaction est exactement proportionnelle dans le premier cas — et seulement à peu près dans le second — à l'activité des ions H^+ .

c) Pour les deux réactions, surtout pour l'hydrolyse de l'acétate de méthyle, la valeur moyenne du rapport k/a_H est nettement plus élevée en milieux dilués qu'en milieux concentrés. Ce rapport varie dans la proportion de 1 à 1,5 dans le cas de l'inversion du saccharose, et de 1 à 3,5 dans celui de l'hydrolyse de l'acétate de méthyle. Ces écarts observés entre mélanges dilués et concentrés sont probablement dus à l'activité de l'eau qui agit plus fortement sur la deuxième réaction que sur la première. Il semble bien que le rapport $k_s/a_H a_{H_2O}$ est plus constant que le rapport k_s/a_H dans l'inversion du saccharose, tandis que le rapport $k_a/a_H a_{H_2O}^7$ est celui qui paraît le mieux convenir dans l'hydrolyse de l'acétate de méthyle en présence d'acide chlorhydrique concentré additionné de chlorure.

Lausanne, Laboratoire de Chimie-physique
et d'Electrochimie de l'Université.
