

# La catalyse par les acides en rapport avec la concentration et l'activité des ions hydrogène

Autor(en): **Duboux, Marcel**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **59 (1936-1937)**

Heft 243

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-272480>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# La catalyse par les acides en rapport avec la concentration et l'activité des ions hydrogène

PAR

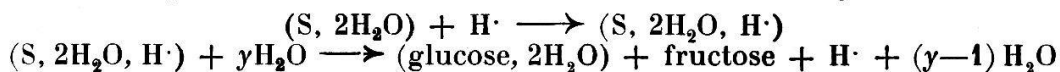
Marcel DUBOUX

## *Introduction.*

Lorsqu'une réaction est catalysée par un acide, on sait que sa vitesse est d'autant plus grande que l'acide est à la fois plus dissocié et plus concentré. C'est le cas, en particulier, de l'inversion du saccharose, de l'hydrolyse des esters, de la décomposition du diazoacétate d'éthyle, du changement isomère de l'acétone, etc., toutes réactions s'effectuant en milieu acide et qui, malgré les nombreux travaux dont elles ont fait l'objet, sont aujourd'hui encore à l'étude dans plusieurs laboratoires spécialisés en cinétique chimique.

Dans le processus que nous envisageons ici, l'acide ne paraît pas intervenir autrement que pour accélérer la marche de la réaction; en d'autres termes, il semble exercer une simple action de présence et, la réaction terminée, on le retrouve intact, exactement comme s'il n'avait pas réagi<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> En réalité, l'action de l'acide catalyseur est plus compliquée qu'elle ne paraît au premier abord. La plupart des auteurs qui s'occupent de catalyse admettent que la réaction se fait en deux ou plusieurs temps avec formation, aux dépens de l'acide catalyseur, d'un composé intermédiaire peu stable, lequel se détruirait rapidement pour régénérer l'acide. Ainsi, dans le cas de l'inversion du saccharose, MORAN et LEWIS ont supposé que le mécanisme de la réaction était le suivant: dans une première phase, le saccharose dihydraté se combinerait à l'ion H<sup>+</sup> pour former un ion complexe instable; dans une deuxième phase, cet ion complexe se décomposerait instantanément en présence d'eau pour donner naissance au sucre interverti et régénérer l'ion H<sup>+</sup>:



La première réaction est lente et, par conséquent, mesurable; sa vitesse définit la vitesse d'inversion.

Il convient de remarquer qu'il s'agit là d'une simple hypothèse qui, pour l'instant tout au moins, échappe complètement au contrôle expérimental.

En fait, le mécanisme des réactions catalysées par les acides, basé sur la formation des corps intermédiaires, est purement hypothétique, car jusqu'ici on n'a jamais réussi à prouver l'existence de ces composés en solution. Cet aspect de la question sera d'ailleurs laissé de côté dans cette étude, car il est sans intérêt pour la démonstration que nous nous proposons de faire ici.

Toutes ces réactions sont du premier ordre, c'est-à-dire que la constante de vitesse, pour l'une quelconque d'entre elles, est exprimée par la relation :

$$k = \frac{1}{0,4343 t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (1)$$

où  $a$  représente la concentration de la substance au début de la réaction et  $x$  la quantité détruite au temps  $t$ .

On admettait autrefois, en se basant sur des expériences de catalyse qui n'ont pas toujours été faites avec une grande précision, que la constante de vitesse était, dans tous les cas, exactement proportionnelle à la concentration des ions  $H^+$  tirée des conductibilités électriques, d'où la relation bien connue :

$$k = k_H [H^+] \quad (2)$$

dans laquelle  $k_H$  est un coefficient de proportionnalité qui dépend de la réaction catalysée, de la température et de la nature du milieu. Pour une réaction donnée s'effectuant en solution aqueuse et à température constante, la valeur numérique de  $k_H$  correspond à la constante de vitesse mesurable en solution normale d'ions hydrogène :  $k_H$  doit donc rester constant et ne peut en tout cas pas varier avec la nature ou la concentration de l'acide catalyseur. Cette condition a toujours été et est encore admise implicitement par la plupart des expérimentateurs qui utilisent l'équation (2) pour déterminer la concentration des ions  $H^+$  en milieu acide, au moyen d'une méthode cinétique.

Cependant, on sait aujourd'hui que l'équation (2) ne peut plus être considérée comme étant tout à fait exacte. La constante de vitesse n'est rigoureusement proportionnelle à la concentration des ions  $H^+$  que dans le cas où l'acide catalyseur est un acide fort entièrement dissocié. C'est ce qui résulte des mesures de PALMAER<sup>1</sup> relatives à l'inversion du saccharose en solutions étendues d'acide chlorhydrique, et des expériences de FRAENKEL<sup>2</sup> concernant la catalyse du diazoacétate d'éthyle avec les acides azotique et picrique très dilués. Dans le tableau I reproduisant quelques mesures de ces auteurs,  $C$  représente la concentration moléculaire de l'acide et  $[H^+]$  la concentration des ions  $H^+$  en ion-gr. par litre.

<sup>1</sup> *Z. physikal, Ch.*, 22, 492 (1897).

<sup>2</sup> *Z. physikal, Ch.*, 60, 202 (1907).

Tableau I

Inversion du saccharose Catalyseur : ac. chlorhydrique Température : 48° 18				Décomposit. du diazoacétate d'éthyle Catalyseur : ac. azotique Température : 25°			
C	[H·]	$k$ (val. arbitr.)	$k_H = \frac{k}{[H·]}$	C	[H·]	$k$	$k_H = \frac{k}{[H·]}$
0.00995	0.00984	0.001833	0.1863	0.00182	0.00182	0.0703	38.7
0.00704	0.00699	0.001303	0.1863	0.000909	0.000909	0.0351	38.6
0.00500	0.00498	0.000925	0.1857	Catalyseur : ac. picrique.			
0.00206	0.00206	0.000379	0.1844	0.000909	0.000909	0.0352	38.7
				0.000364	0.000364	0.0137	37.6

Le tableau montre que, pour l'une et l'autre réaction, le rapport  $k/[H·]$  est, aux erreurs d'expérience près, parfaitement constant, lorsque le catalyseur est un acide fort suffisamment dilué.

J'ai montré, il y a plus de douze ans, que l'équation (2) se vérifiait déjà moins bien lorsque la dissociation de l'acide est incomplète<sup>1</sup>. Cette démonstration a été faite à l'aide de données, tirées de la littérature, relatives à l'inversion du saccharose en présence d'acides faibles. Le tableau II reproduit quelques constantes de vitesse obtenues par OSTWALD avec des acides organiques en solution 0.5-n., ainsi que les valeurs de la concentration des ions H· et du rapport  $k/[H·]$  que j'ai calculées pour ces différents milieux.

Tableau II

## Inversion du saccharose

Concentration du catalyseur : 0,5-n.

 $t = 25^{\circ}$ 

Catalyseurs	$k$ (val. arbitr.)	[H·]	$k_H = \frac{k}{[H·]}$
Ac. trichloracétique	0.754	0.380	1.98
» dichloracétique	0.271	0.136	1.99
» monochloracétique	0.0484	0.0271	1.78
» formique	0.0153	0.01024	1.50
» glycolique	0.0131	0.00864	1.51
» acétique	0.0040	0.00299	1.34

<sup>1</sup> M. DUBOUX, *Helv.* 7, 849 (1924).

On voit que le rapport  $k/[H\cdot]$  est loin d'être constant et que, au contraire, il diminue nettement avec la force de l'acide catalyseur.

La même constatation s'impose en considérant l'inversion du saccharose catalysée, non plus par divers acides, mais par un seul acide pris à différentes concentrations. TREVOR<sup>1</sup> et SMITH<sup>2</sup> ont mesuré avec beaucoup de soin les constantes de vitesse que donnent, à la température de 100°, des solutions diluées d'acide acétique. D'autre part, NOYES, KATO et SOSMAN<sup>3</sup>, par des mesures de conductibilité électrique, ont déterminé la constante de dissociation de cet acide à 100°, et trouvé  $K = 0.0000111$ . A partir de cette valeur, j'ai pu calculer la concentration des ions  $H\cdot$  et le rapport  $k/[H\cdot]$  dans les solutions de TREVOR et de SMITH :

*Tableau III*

Inversion du saccharose

Catalyseur : acide acétique

$t = 100^\circ$

C	$[H\cdot]$	$k$ (val. arbitr.)	$k_H = \frac{k}{[H\cdot]}$
0.125	0.001173	0.02125	18.12
0.0625	0.000827	0.01478	17.85
0.03125	0.000584	0.01034	17.72
0.01563	0.000411	0.00702	17.05
0.00781	0.000289	0.00480	16.60
0.00391	0.000203	0.00325	16.00
0.00195	0.000142	0.00214	15.06

Le tableau III montre que le rapport  $k/[H\cdot]$  diminue graduellement avec la concentration de l'acide acétique et que cette diminution est du même ordre que celle observée précédemment<sup>4</sup>.

La variation de ce rapport suivant la nature de l'acide (tableau II) ou, pour le même acide, suivant la dilution (ta-

<sup>1</sup> *Z. physikal, Ch.*, 10, 333 (1892).

<sup>2</sup> *Z. physikal, Ch.*, 25, 144 (1898).

<sup>3</sup> *Z. physikal, Ch.*, 73, 1 (1910).

<sup>4</sup> Si des observations analogues n'ont pas été faites jusqu'ici avec d'autres acides faibles, c'est que les mesures de catalyse, malgré leur multiplicité, ont généralement été exécutées dans des conditions telles qu'elles ne permettent pas de faire des comparaisons utiles.

bleau III), prouve que l'équation (2) n'est qu'approchée et peut conduire à des erreurs de 25 % dans le calcul de la concentration des ions  $H^+$  en solution d'acide organique.

Enfin, lorsque le catalyseur est un acide fort en solution concentrée, il est bien connu qu'il n'y a plus aucune proportionnalité entre la constante de vitesse et la concentration des ions  $H^+$  tirée des conductibilités électriques. Le tableau IV

Tableau IV

Inversion du saccharose, à 0°

Catalyseur : HCl				Catalyseur : HNO <sub>3</sub>			
C	[H <sup>+</sup> ]	$k \cdot 10^6$ (val. arbitr.)	$\frac{k}{[H^+]} \cdot 10^6$	C	[H <sup>+</sup> ]	$k \cdot 10^6$ (val. arbitr.)	$\frac{k}{[H^+]} \cdot 10^6$
3.60	2.26	1880	833	3.69	2.19	1400	640
3.51	2.22	1740	784	3.25	2.03	1013	499
2.81	1.92	885	461	2.95	1.90	838	441
2.11	1.57	470	299	2.21	1.57	432	275
1.405	1.13	208	184	1.48	1.16	210	181
0.702	0.613	68.2	111.3	0.74	0.64	70	109
0.281	0.254	22.4	88.2				

reproduit les résultats que DUBOUX et MERMOUD<sup>1</sup> ont obtenus en solutions concentrées d'acides chlorhydrique et azotique. Dans les deux cas, on observe une diminution considérable du rapport  $k/[H^+]$  avec la dilution, ce qui prouve bien que, dans ces milieux, la relation (2) n'a plus de signification.

*Théorie dualiste de la catalyse.* — L'hypothèse, exprimée par l'équation (2), attribuant l'action catalytique des acides aux seuls ions  $H^+$  mesurés par conductibilité électrique, s'étant montrée insuffisante, certains auteurs tels que SNETHLAGE<sup>2</sup>, DAWSON<sup>3</sup>, TAYLOR<sup>4</sup>, etc., ont cherché une meilleure interprétation des faits expérimentaux en faisant appel à la théorie dualiste de la catalyse. D'après cette théorie, les molécules

<sup>1</sup> *Helv.*, 11, 583 (1928).

<sup>2</sup> *Z. El. Ch.*, 18, 539 (1911); *Z. physikal. Ch.*, 85, 211 (1913).

<sup>3</sup> *Am. Soc.*, 37, 402 (1915); 39, 376 (1917).

<sup>4</sup> *Z. El. Ch.*, 20, 201 (1914).

non dissociées de l'acide sont aussi capables, comme les ions  $H\cdot$ , d'exercer une action catalytique. L'expression (2) doit alors être remplacée par la suivante :

$$k = k_H [H\cdot] + k_M (C - [H\cdot]) \quad (3)$$

où  $k_M$  est le coefficient de proportionnalité correspondant aux molécules neutres, dont la concentration est représentée par la différence  $C - [H\cdot]$ . Suivant les promoteurs de cette théorie, chaque acide est caractérisé par un rapport constant  $k_M/k_H$ , à peu près indépendant de la réaction catalysée et de la nature du milieu. Dans le cas d'un acide fort, tel que HCl, on a calculé:  $k_M/k_H = 2$  environ, ce qui signifie que l'action catalytique des molécules HCl est deux fois plus grande que celle des ions  $H\cdot$ . Par contre, si le catalyseur est un acide organique, le rapport est beaucoup plus petit et va en diminuant avec la force de l'acide. Ainsi, pour l'acide trichloracétique, dont la constante de dissociation  $K = 1.2$ , on a calculé  $k_M/k_H = 0.35$ ; tandis que pour l'acide acétique, dont  $K = 0.000018$ , on a obtenu  $k_M/k_H = 0.0058$ .

Sans vouloir faire ici une critique approfondie de la théorie dualiste de la catalyse, rappelons cependant que les recherches effectuées dans notre laboratoire tendent plutôt à l'infirmier, tout au moins en ce qui concerne l'inversion du saccharose et la décomposition du diazoacétate d'éthyle. En effet, si la théorie est juste il faut non seulement que le coefficient  $k_H$  ait la même valeur pour tous les acides, mais il faut encore que  $k_H$  et  $k_M$  restent constants lorsqu'on fait des mesures de catalyse avec un seul acide en changeant la concentration. Or l'expérience nous a montré que ce n'était pas le cas.

A titre d'exemple, reproduisons ici les valeurs de  $k_H$  et de  $k_M$  calculées à partir des mesures déjà mentionnées de TREVOR et de SMITH relatives à l'acide acétique (tableau III), et des mesures de DUBOUX et MERMOUD concernant l'acide chlorhydrique (tableau IV). Le calcul des deux coefficients s'effectue au moyen des constantes de vitesse correspondant à deux concentrations différentes, en résolvant deux équations du type (3). On suppose connues d'avance les concentrations d'ions et de molécules dans les deux solutions. Ainsi, pour l'acide acétique à 100°, les expériences faites aux concentrations 0.125 et 0.0625 nous donnent:

$$\begin{aligned} 0,02125 &= 0.001173 k_H + 0.1238 k_M \\ 0,01478 &= 0.000827 k_H + 0.06167 k_M \end{aligned}$$

d'où l'on tire :

$$k_H = 17.45 \quad k_M = 0.006 \quad k_M/k_H = 0.0003$$

En faisant les mêmes calculs pour les autres expériences, prises deux à deux, concernant soit l'acide acétique à 100°, soit l'acide chlorhydrique à 25°, on obtient les résultats consignés dans le tableau V.

Tableau V

Inversion du saccharose

C	[H·]	C - [H·]	$k$ (val. arbitr.)	$k_H$	$k_M$	$k_M/k_H$
Catalyseur : acide acétique, à 100°						
0.125	0.001173	0.1238	0.02125	> 17.45	0.006	0.0003
0.0625	0.000827	0.0617	0.01478	> 17.34	0.008	0.0005
0.03125	0.000584	0.03067	0.01034	> 15.40	0.044	0.0029
0.01562	0.000411	0.01521	0.00702	> 14.62	0.066	0.0044
0.00781	0.000289	0.00752	0.00480	> 14.55	0.080	0.0055
0.00391	0.000203	0.00371	0.00325	> 12.90	0.170	0.0132
0.00195	0.000142	0.00181	0.00214			
Catalyseur : acide chlorhydrique, à 0°						
3.60	2.26	1.34	1880	> — 1555	4025	— 2.6
3.51	2.22	1.29	1740	> — 807	2736	— 3.4
2.81	1.92	0.89	885	> — 166	1353	— 8.2
2.11	1.57	0.54	470	> — 94	1144	— 12.2
1.405	1.13	0.275	208	> — 3.7	742	200
0.702	0.613	0.089	68.2	> — 25	595	23.8
0.281	0.254	0.027	22.4			

On voit que, pour l'acide acétique, le coefficient  $k_H$  diminue fortement alors que  $k_M$  augmente, au fur et à mesure que l'acide se dilue. Pour l'acide chlorhydrique, au contraire, on obtient des valeurs négatives de  $k_H$  en solutions concentrées, comme si les ions H· paralysaient la réaction d'inversion du saccharose au lieu de l'accélérer ! Ce n'est qu'en solutions relativement diluées, pour des concentrations d'acide inférieures à 1 mol.-gr. par litre, que les ions H· catalysent positivement la réaction. On relève en outre que  $k_M$  est toujours beaucoup plus grand que  $k_H$ , ce qui veut dire que, même dans ces milieux dilués, les molécules HCl sont des agents catalytiques bien plus actifs que les ions H· .



Dans les deux cas, on constate donc de graves anomalies que l'équation (3) ne permet pas d'expliquer.

Nous avons fait récemment des observations identiques en étudiant la décomposition du diazoacétate d'éthyle par les acides organiques. Là aussi, on remarque les mêmes variations inexplicables des coefficients  $k_H$  et  $k_M$ . Nous sommes donc fondé à dire que la théorie dualiste de la catalyse ne peut que donner une interprétation absolument erronée des faits d'expérience, surtout lorsque le catalyseur est un acide fort en solution concentrée. Malgré la vogue dont elle a joui un certain temps, elle ne paraît plus devoir offrir aujourd'hui, tout au moins sous sa forme actuelle, qu'un intérêt purement historique.

*Vitesse de réaction et activité des ions H<sup>+</sup>*. Certains auteurs ont eu l'idée, au cours de ces dernières années, d'expliquer les phénomènes de catalyse au moyen de la théorie thermodynamique de l'activité. Dans cette théorie, la concentration ordinaire des ions est remplacée par leur concentration thermodynamique ou *activité*. Pour un électrolyte fort, tel que l'acide chlorhydrique, les activités des deux ions sont très différentes en solution concentrée; c'est pourquoi il était intéressant de chercher à relier l'action catalytique de l'acide à l'activité individuelle de l'ion H<sup>+</sup> déterminée par la méthode des forces électromotrices. On a donc fait l'hypothèse que la vitesse de réaction est proportionnelle à l'activité  $a_H$  de l'ion H<sup>+</sup>, ce qu'exprime la relation :

$$k = k'_H a_H \quad (4)$$

où  $k'_H$  est un facteur de proportionnalité qui doit dépendre de la réaction catalysée, de la température et de la nature du milieu.

Dans cet ordre d'idées, mentionnons les travaux de JONES et W. C. M. LEWIS<sup>1</sup> sur l'inversion du saccharose et l'activité des ions H<sup>+</sup> dans des solutions d'acide sulfurique 0.1-n. contenant 5 à 70% de sucre. MORAN et LEWIS<sup>2</sup> ont fait des mesures analogues avec l'acide chlorhydrique 0.1-n. Mais ces recherches ne sont pas très démonstratives au point de vue qui nous occupe, parce que la vitesse d'inversion et l'activité des ions H<sup>+</sup> varient assez peu lorsqu'on modifie seulement la teneur en sucre. Plus intéressantes à cet égard sont les recherches de FALES et MORELL<sup>3</sup> qui ont opéré dans des milieux conte-

<sup>1</sup> *Soc.*, 117, 1120 (1920).

<sup>2</sup> *Soc.*, 121, 1613 (1922).

<sup>3</sup> *Am. soc.*, 44, 2071 (1922).

nant 5 à 10% de sucre et où la concentration de l'acide chlorhydrique variait de 1.197-n. à 0.000997-n.

Le tableau VI, qui reproduit quelques résultats obtenus par ces auteurs, montre que le rapport  $k/a_H$  diminue seulement de 35%, alors que l'activité des ions  $H^+$  varie elle-même dans le rapport de 1 à 1415. D'ailleurs, les auteurs pouvaient s'attendre à ce que la vitesse de réaction soit sensiblement proportionnelle à l'activité des ions  $H^+$ , car, dans ces milieux chlorhydriques relativement dilués, l'activité et la concentration ordinaire des ions  $H^+$  tendent à se rapprocher.

Tableau VI

Inversion du saccharose.

Catalyseur : HCl

 $t = 35^{\circ}$ 

C	$a_H^1$	$k 10^4$ (val. arbitr.)	$\frac{k}{a_H} 10^4$
1.197	1.607	4.60	2.86
0.8973	1.124	2.93	2.60
0.5981	0.6887	1.82	2.64
0.2990	0.3334	0.834	2.50
0.09964	0.1102	0.252	2.28
0.00997	0.01233	0.0235	1.90
0.000997	0.001134	0.00212	1.87

Il va de soi que le contrôle expérimental de la relation (4) doit présenter un tout autre intérêt dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique, caractérisées par une activité d'ions  $H^+$  bien supérieure à leur concentration ordinaire tirée des conductibilités électriques. C'est ce que nous tenterons de montrer plus loin en exposant les résultats de nos travaux personnels.

Sans vouloir anticiper sur ce qui sera dit à ce sujet, nous relèverons simplement pour l'instant que les recherches des savants anglais et américains paraissent mettre en évidence l'influence de l'activité de l'ion  $H^+$  sur le processus d'inversion du sucre. Si, comme le supposent MORAN et LEWIS, la viscosité intervient dans la marche de la réaction, le rôle de

<sup>1</sup> Ces mesures d'activité de l'ion  $H^+$  étant peu précises, nous ne considérons ici que les valeurs relatives de  $a_H$  en fonction de la dilution de l'acide.

ce facteur doit être à peu près négligeable lorsqu'on fait des mesures d'inversion en changeant la concentration de l'acide sans modifier celle du sucre: la constante de vitesse doit alors être sensiblement proportionnelle à l'activité des ions  $H^+$ , conformément à l'équation (4). Il est à peine besoin d'insister sur l'importance de cette conclusion qui, si elle se vérifiait, nous ramènerait à l'ancienne hypothèse attribuant aux seuls ions  $H^+$  l'action catalytique mesurée par les vitesses de réaction.

\* \* \*

L'exposé qui précède fait ressortir la complexité du phénomène de la catalyse par les acides. Aujourd'hui encore, malgré les efforts tentés de tous côtés pour expliquer les vitesses de réaction à l'aide de la théorie de la dissociation, il faut reconnaître que le problème n'est pas encore résolu. Aucune des hypothèses émises jusqu'ici ne permet d'interpréter correctement l'ensemble des résultats obtenus. Si l'on s'accorde généralement à attribuer aux ions  $H^+$  une influence prépondérante dans la marche des réactions, les avis diffèrent dès qu'il s'agit de préciser le mode d'action de ces ions qui peuvent intervenir dans le processus catalytique soit par leur concentration ordinaire, soit par leur concentration thermodynamique ou activité.

Or, il y a une différence fondamentale entre ces deux concentrations, dont la première est mesurée par la méthode des conductibilités électriques, tandis que la deuxième est déterminée par la méthode des différences de potentiel. Il ne faut donc pas s'étonner de la divergence des résultats obtenus par les auteurs, suivant qu'ils ont cherché à relier les constantes de vitesse de réaction à l'une ou l'autre de ces concentrations.

Etant donné la confusion qui règne à ce sujet, il nous a paru intéressant d'entreprendre une série de recherches systématiques en vue d'établir, d'une façon aussi précise que possible, dans quelle mesure les deux hypothèses exprimées par les relations (2) et (4) sont conformes aux résultats expérimentaux. La vérification de ces formules comportait :

a) l'exécution de nombreuses mesures de vitesse de réaction dans des milieux organiques et chlorhydriques, en utilisant deux méthodes différentes;

b) le calcul de la concentration des ions  $H^+$  dans les solutions contenant un acide organique;

c) la détermination de l'activité de l'ion  $H^+$  dans des solutions renfermant de l'acide chlorhydrique pur ou mélangé avec un chlorure.

Il est à peine besoin d'ajouter que ces mesures de vitesse de réaction et d'activité de l'ion  $H^+$  devaient être effectuées avec la plus grande précision (1 à 2% près), à défaut de quoi le contrôle des relations (2) et (4) devenait illusoire. Nous avons donc été obligé de consacrer un temps considérable à la mise au point de techniques minutieuses que, faute de place, nous ne décrirons pas ici.

Ces recherches, commencées il y a une dizaine d'années, sont aujourd'hui encore en cours d'exécution dans notre laboratoire. C'est dire que nous ne saurions donner ici des conclusions définitives à un travail d'aussi longue durée, et que nous devons pour le moment nous contenter d'exposer brièvement les principaux résultats paraissant bien acquis actuellement, en renvoyant le lecteur désireux de connaître les détails concernant les appareillages, modes opératoires, etc., aux publications spéciales parues dans les « *Helvetica Chimica Acta* », au cours des années 1924, 1928, 1934-1937.

#### *Description sommaire des expériences de catalyse.*

Toutes nos expériences ont été effectuées en utilisant soit l'inversion du saccharose, soit la décomposition du diazoacétate d'éthyle en solution aqueuse.

L'inversion du saccharose suivant la réaction :



a été étudiée à deux points de vue différents :

Dans un premier groupe de mesures, effectuées en collaboration avec M. *Jaccard*, nous avons cherché à vérifier la relation (2) :

$$k = k_H [H^+]$$

en choisissant comme catalyseurs les acides faibles tels que o-nitrobenzoïque, salicylique et acétique; ou des mélanges tels que « acide salicylique-salicylate » et « acide acétique-acétate ». On sait que l'addition d'un sel organique à un acide organique a pour effet de diminuer considérablement la concentration des ions  $H^+$  et, par conséquent aussi, leur action catalytique; c'est pourquoi il nous a paru indiqué de rechercher dans quelle mesure la formule (2) restait applicable à ces mélanges. Dans toutes ces expériences, nous avons maintenu la température à 75°, de façon à rendre les mesures accessibles en un laps

de temps qui ne devait pas dépasser quelques heures ou une journée dans les cas les plus défavorables. Chaque acide a été étudié à plusieurs concentrations comprises entre les limites de 0.1 à 0.0005 mol.-gr. par litre de solution.

Dans un deuxième groupe d'expériences, exécutées en collaboration avec MM. *Rochat* et *de Souza*, nous nous sommes au contraire proposé de contrôler l'équation (4) :

$$k = k'_H a_H$$

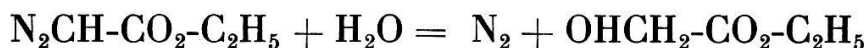
en utilisant comme catalyseur l'acide chlorhydrique pur ou mélangé à du chlorure de sodium, d'ammonium ou de magnésium. On sait depuis longtemps que l'action catalytique de HCl est, à l'inverse du cas précédent, nettement renforcée par la présence de chlorure, et il convenait d'examiner si la relation ci-dessus s'appliquait aussi en pareil cas. Les mesures ont été faites à 25°, et la concentration initiale de saccharose était de 11.42 gr. dans 100 cc. de solution. Lorsque l'acide était pur, la molalité (nombre d'équiv.-gr. dans 1000 gr. d'eau) variait de 0.1 à 4.1; dans le cas des mélanges « HCl-chlorure », les proportions de sel et d'acide variaient, mais la molalité totale restait constante et égale à 4.2 ou 0.825.

Toutes les mesures de vitesse de réaction ont été effectuées par la méthode optique et les constantes  $k$  calculées par la formule (1) qui prend alors la forme bien connue :

$$k = \frac{1}{0.4343 t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (5)$$

où  $\alpha_0$  est l'angle de rotation au temps choisi comme initial,  $\alpha_t$  l'angle observé au temps  $t$  compté en minutes et  $\alpha_\infty$  l'angle final correspondant au sucre interverti.

*La décomposition du diazoacétate d'éthyle* suivant la réaction :



est infiniment plus sensible aux ions  $\text{H}^+$  que l'inversion du sucre. L'action catalytique de ces ions est si grande qu'on peut non seulement déceler, mais encore déterminer avec précision, à la température ordinaire, des concentrations d'ions  $\text{H}^+$  de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  ion-gr. par litre. Cette circonstance favorable a permis à FRAENKEL d'étudier la cinétique de la réaction en utilisant comme catalyseurs des acides organiques faiblement dissociés. En faisant de nombreuses mesures avec les acides

acétique, succinique et m-nitrobenzoïque, il a établi la validité de la formule (2) :

$$k = k_H [H \cdot]$$

en montrant que le coefficient de proportionnalité  $k_H$  avait, en solution aqueuse et à 25°, la valeur unique de 38.5. Mais il convient de préciser que ce facteur a été obtenu en opérant avec des concentrations moléculaires d'acides organiques comprises entre les limites relativement restreintes de 0.0182 et 0.00364 mol.-gr. par litre.

La constance du coefficient  $k_H$ , dans le cas de la décomposition du diazoacétate d'éthyle, nous a paru à première vue assez surprenante étant donné que les observations antérieures relatives à l'inversion du saccharose avaient, au contraire, prouvé la diminution de ce facteur avec la concentration de l'acide catalyseur. Les mesures de FRAENKEL accusaient donc une divergence entre les deux méthodes.

Nous avons pensé que cette discordance devait être plus apparente que réelle. En effet, si FRAENKEL n'a pas observé la diminution de  $k_H$  en fonction de la dilution de l'acide faible, c'est qu'il n'a peut-être pas étudié la catalyse du diazoacétate d'éthyle en solution suffisamment étendue. C'est pourquoi nous avons repris l'étude systématique de la réaction en collaboration avec MM. *Mataulj* et *Favre*, en faisant varier la concentration des acides catalyseurs dans des limites beaucoup plus larges que ne l'avait fait l'auteur précédent: 0.05-m. à 0.0005-m. Cette étude a été faite avec des acides de forces et de basicités différentes: acétique, benzoïque, salicylique, o-nitrobenzoïque, tartrique, malique, succinique, fumarique et maléique.

Nous avons également effectué quelques mesures de catalyse dans des milieux contenant un acide organique en présence de son sel de sodium. FRAENKEL a trouvé que, dans les solutions renfermant de l'acide acétique et de l'acétate, le coefficient de proportionnalité  $k_H$  prenait la valeur moyenne de 40.5, nettement plus élevée que la valeur de 38.5 admise par cet auteur pour les solutions d'acides purs. Il était intéressant de rechercher si le facteur  $k_H$  conservait la même valeur pour d'autres mélanges « acide-sel » ou si, au contraire, il variait avec la nature et la composition de ces mélanges. C'est pourquoi nous avons étudié des systèmes tels que : acide benzoïque-benzoate, acide salicylique-salicylate, etc., en faisant varier suffisamment la proportion des composants.

Toutes nos expériences ont été effectuées à 25° et, la

réaction étant du premier ordre, le calcul des constantes de vitesse a été fait au moyen de l'équation (1) :

$$k = \frac{1}{0.4343 t} \lg \frac{a}{a-x}$$

où  $a$  représente le volume en cc. d'azote dégagé après réaction totale et  $x$  le volume dégagé au temps  $t$ .

*Calcul de la concentration en ions  $H\cdot$   
dans les milieux organiques.*

L'application de la loi des masses à l'équilibre de dissociation d'un acide organique  $AH \rightleftharpoons A' + H\cdot$  donne :

$$K = \frac{[A'] [H\cdot]}{[AH]}$$

où  $K$  est la constante de dissociation de l'acide déterminée par conductibilité électrique.

Dans le cas d'un *acide pur monobasique* de concentration moléculaire  $C$ , on a

$$[A'] = [H\cdot] \text{ et } [AH] = C - [H\cdot]$$

L'équation précédente prend alors la forme :

$$K = \frac{[H\cdot]^2}{C - [H\cdot]}$$

d'où l'on tire :

$$[H\cdot] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC}}{2} \quad (6)$$

Dans le cas d'un mélange *acide-sel*, une partie de l'anion provient de l'acide, l'autre du sel :

$$[A'] = [H\cdot] + \alpha S$$

où  $\alpha$  représente le degré de dissociation du sel et  $S$  sa concentration moléculaire. L'équation d'équilibre devient alors :

$$K = \frac{([H\cdot] + \alpha S) [H\cdot]}{C - [H\cdot]}$$

d'où l'on tire :

$$[\text{H}\cdot] = \frac{-(\alpha\text{S} + \text{K}) + \sqrt{(\alpha\text{S} + \text{K})^2 + 4\text{KC}}}{2} \quad (7)$$

Dans le cas où la solution contenait un *acide dibasique*, le calcul de la concentration des ions  $\text{H}\cdot$  a été effectué à l'aide de l'équation suivante <sup>1</sup> :

$$\text{K}_2 = \frac{[\text{H}\cdot] ([\text{H}\cdot]^2 + \text{K}_1[\text{H}\cdot] - \text{CK}_1)}{\text{K}_1(2\text{C} - [\text{H}\cdot])} \quad (8)$$

où  $\text{K}_1$  et  $\text{K}_2$  sont les deux constantes de dissociation de l'acide dibasique. En procédant par tâtonnements, on obtient la valeur de  $[\text{H}\cdot]$  qui doit satisfaire à cette relation déduite de l'application de la loi des masses aux deux équilibres donnés par un acide divalent.

*Définition et mesure de l'activité de l'ion  $\text{H}\cdot$   
dans les milieux chlorhydriques.*

*Généralités.* Dans la théorie de l'activité, on définit les concentrations thermodynamiques ou « activités » des ions et molécules de la manière suivante : soit  $\Delta F$  la variation d'énergie libre correspondant au passage d'une solution dans un état standard (pour lequel l'activité est prise comme unité:  $a^0 = 1$ ) à un état de concentration différente, on a :

$$\Delta F = \text{RT} \lg_e a$$

$a$  est l'activité, dans ce deuxième état, du constituant de la solution <sup>2</sup>.

Ainsi définie, l'activité satisfait rigoureusement à toutes les relations thermodynamiques et, en particulier, à la loi d'action de masse. Pour un électrolyte fort, tel que l'acide chlorhydrique, on pourra donc poser :

$$\frac{a_{\text{H}} a_{\text{Cl}}}{a_{\text{HCl}}} = \text{K}$$

en désignant par  $a_{\text{H}}$  et  $a_{\text{Cl}}$  les activités des ions  $\text{H}\cdot$  et  $\text{Cl}'$  et par  $a_{\text{HCl}}$  celle des molécules non dissociées.

<sup>1</sup> DUBOUX, *J. chim. phys.*, 19, 186 (1921).

<sup>2</sup> Les notations utilisées sont celles de LEWIS et RANDALL.



En solution très concentrée, ces activités sont très différentes des concentrations ordinaires des ions et molécules, et l'activité du cation n'est pas la même que celle de l'anion. Ce n'est qu'en solution très diluée qu'on a  $a_{\text{H}} = a_{\text{Cl}}$ . Une solution d'acide chlorhydrique, de concentration quelconque, est donc caractérisée par une « activité moyenne » de ses ions, définie par la relation :

$$a = \sqrt{a_{\text{H}} a_{\text{Cl}}} \quad (9)$$

Dans cette théorie, on exprime généralement les concentrations des corps en *molalité*, ou nombre de mol.-gr. ou d'ions-gr. dissous dans 1000 gr. de dissolvant.

En appelant  $m$  la molalité d'une solution d'acide chlorhydrique, on définit le degré thermodynamique de dissociation ou le « coefficient d'activité » de cette solution par :

$$\gamma = \frac{a}{m} \quad (10)$$

et les coefficients d'activité de chacun des ions par :

$$\gamma_{\text{H}} = \frac{a_{\text{H}}}{m} \quad \gamma_{\text{Cl}} = \frac{a_{\text{Cl}}}{m} \quad (11)$$

car, dans une solution d'électrolyte formé de deux ions monovalents, la molalité des deux ions est la même que celle de l'électrolyte lui-même. Ces coefficients d'activité sont reliés entre eux par la relation :

$$\gamma = \sqrt{\gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}} \quad (12)$$

qui permet de calculer l'un d'eux lorsqu'on connaît les deux autres.

Mentionnons enfin que l'activité des ions est déterminée généralement par des mesures de force électromotrice ou du point de congélation.

*Mesure de l'activité des ions H<sup>+</sup> dans les solutions d'acide chlorhydrique.* Nous avons, en collaboration avec M. ROCHAT, utilisé la méthode des f.é.m. basée sur l'emploi des piles à un liquide du type suivant :



Une telle pile présente l'avantage appréciable d'éviter les potentiels de diffusion inhérents aux piles à deux liquides.

On sait que sa f.é.m. est donnée par la formule :

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \lg_e a_H a_{Cl} \quad (13)$$

où  $E_0$  est une constante dépendant de la pression de l'hydrogène, tandis que  $a_H$  et  $a_{Cl}$  représentent les activités individuelles des ions  $H^+$  et  $Cl^-$ .

D'autre part, les équations (11) et (12) prennent la forme:

$$a_H = \gamma_H m \quad a_{Cl} = \gamma_{Cl} m \quad \gamma_H \gamma_{Cl} = \gamma^2$$

En remplaçant dans l'équation (13), il vient :

$$E = E_0 - 2 \frac{RT}{F} \lg_e \gamma m$$

A la température de 25°,  $E_0 = 0.2685$  volt. En remplaçant les constantes  $R$  et  $T$  par leurs valeurs numériques et les logarithmes népériens par les vulgaires, l'équation précédente devient :

$$E = 0.2685 - 0.1183 \lg \gamma m$$

D'où l'on tire la relation :

$$\lg \gamma = \frac{0.2685 - E}{0.1183} - \lg m \quad (14)$$

permettant de calculer le coefficient moyen d'activité d'une solution de  $HCl$ , de molalité  $m$ , dès qu'on a mesuré le voltage  $E$  de la pile indiquée à un liquide.

D'autre part, de (12) on tire la relation :

$$\gamma_H = \frac{\gamma^2}{\gamma_{Cl}} \quad (15)$$

qui permet d'obtenir le coefficient d'activité de l'ion  $H^+$ , si l'on connaît d'avance le coefficient de l'ion  $Cl^-$  à la même concentration. Or, les valeurs de  $\gamma_{Cl}$  s'obtiennent aisément en faisant usage de deux postulats énoncés par MAC INNES<sup>1</sup> et confirmés par d'autres auteurs, en particulier par HARNED<sup>2</sup>. D'après le premier, l'activité de l'ion  $Cl^-$ , à une concentration quelconque, est indépendante du cation associé. D'après le second, une solution de chlorure de potassium est toujours caractérisée

<sup>1</sup> *Am. Soc.*, 41, 1086 (1919).

<sup>2</sup> *Am. Soc.*, 42, 1808 (1920).

par le fait que l'activité de l'ion Cl' est identique à celle de l'ion K·, quelle que soit la concentration.

Pour une solution de KCl, on a donc :

$$\gamma_{\text{KCl}} = \gamma_{\text{Cl}} = \gamma_{\text{K}} \quad (16)$$

Le coefficient d'activité du chlorure de potassium est bien connu à toute dilution. HARNED<sup>1</sup> a établi la formule suivante qui relie ce coefficient à la molalité  $m_1$  du sel :

$$\lg \gamma_{\text{KCl}} = \alpha m_1 - \beta m_1^\delta \quad (17)$$

où  $\alpha = 0.07$ ;  $\beta = 0.292$ ;  $\delta = 0.396$ .

Les équations (16) et (17) nous donnent ainsi la possibilité de calculer  $\gamma_{\text{Cl}}$  dans toutes les solutions contenant des ions Cl'.

Connaissant  $\gamma_{\text{Cl}}$ , on tire  $\gamma_{\text{H}}$  par application de la formule (15) et on calcule finalement l'activité de l'ion H· par l'expression :

$$a_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}} m \quad (18)$$

*Mesure de l'activité de l'ion H· dans des solutions contenant un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure.* Nous avons étudié les systèmes suivants: HCl + NaCl, HCl + NH<sub>4</sub>Cl, HCl + MgCl<sub>2</sub>, en faisant varier les proportions respectives d'acide et de sel dans chaque système.

En désignant par MeCl le chlorure ajouté à l'acide, la pile à un liquide devient :



Sa f.é.m. est toujours donnée par la formule (13) :

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \lg_e a_{\text{H}} a_{\text{Cl}}$$

mais si l'on veut transformer l'équation en vue d'y introduire les coefficients d'activité des ions, il faut tenir compte ici du fait que la concentration des deux ions H· et Cl' n'est plus la même. Si l'on désigne par  $m$  la molalité de l'acide et par  $m'$  celle du chlorure, on a :

$$a_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}} m \quad a_{\text{Cl}} = \gamma_{\text{Cl}} (m + m')$$

d'où :

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \lg_e \gamma_{\text{H}} m \gamma_{\text{Cl}} (m + m')$$

<sup>1</sup> *Am. Soc.*, 44, 258 (1922).

Mais :

$$\gamma_H \gamma_{Cl} = \gamma^2$$

ce qui permet d'écrire :

$$E = E_0 - 2 \frac{RT}{F} \lg_e \gamma - \frac{RT}{F} \lg_e m(m + m')$$

En faisant  $E_0 = 0.2685$  volt à  $25^\circ$  et en remplaçant les constantes  $R$  et  $T$  par leurs valeurs numériques et les logarithmes népériens par les logarithmes vulgaires, on obtient finalement la relation suivante :

$$\lg \gamma = \frac{0.2685 - E}{0.1183} - \frac{1}{2} \lg m(m + m') \quad (19)$$

qui permet d'obtenir le coefficient d'activité moyen de l'acide chlorhydrique dans ces milieux complexes. Comme on le voit, cette formule diffère quelque peu de l'expression (14) se rapportant aux solutions de HCl pur.

Le calcul de  $\gamma_H$  et de  $a_H$  se fait ensuite, comme précédemment, à l'aide des équations (15), (16), (17) et (18) qui restent valables même dans le cas de solutions contenant un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure.

Sans vouloir entrer ici dans aucun détail technique, rappelons toutefois que ces mesures d'activité sont très délicates, en ce sens qu'il est difficile d'obtenir des mesures de f.é.m. reproductibles à 1/10000 volt près. Les difficultés proviennent essentiellement des électrodes au calomel baignant dans HCl, qui sont moins stables que les électrodes ordinaires au calomel; elles sont dues aussi à la présence de saccharose que nous avons ajouté à quelques solutions pour examiner l'influence de cette substance sur l'activité des ions  $H^+$  dans les milieux étudiés. En éliminant soigneusement toutes les causes d'erreur, nous avons réussi à mesurer l'activité des ions  $H^+$  à 1-2% près.

### Résultats.

*A. Vitessé de décomposition du diazoacétate d'éthyle et concentration des ions  $H^+$  dans les milieux organiques.*

#### a) CATALYSE PAR LES ACIDES ORGANIQUES PURS

Dans les tableaux suivants, nous reproduisons les résultats de nos mesures et calculs en exprimant les concentrations  $C$  de

l'acide et  $[H\cdot]$  de l'ion hydrogène respectivement en mol.-gr. et ion-gr. par litre de solution. La concentration en ions  $H\cdot$  a été calculée à partir des équations (6) ou (8) suivant que l'acide étudié était monobasique ou dibasique. Les constantes de dissociation  $K$  et  $K_1$  qui entrent dans ces calculs sont les valeurs bien connues d'OSTWALD, tirées de la méthode des conductibilités électriques. Par contre, les deuxièmes constantes de dissociation  $K_2$  sont celles obtenues par DUBOUX et FROMMELT<sup>1</sup> à partir de la catalyse du diazoacétate d'éthyle en milieu de sel acide (bitartrate, bimalate, etc.).

Les constantes de vitesse  $k$  ont été obtenues par application de l'équation (1), en comptant le temps  $t$  en minutes. Enfin, le coefficient de proportionnalité  $k_H$  a été calculé en faisant usage de la relation (2).

Tableau VII

Catalyse du diazoacétate d'éthyle par les acides monobasiques.

$t = 25^\circ$

Duboux et Favre<sup>2</sup>.

Catalyseurs	C	$[H\cdot]$	$k$	$k_H = \frac{k}{[H\cdot]}$
Acide acétique $K = 18 \times 10^{-6}$	0.04885	0.000929	0.03614	38.9
	0.00375	0.000251	0.00929	37.0
	0.000977	0.000124	0.00457	36.9
	0.0004885	0.0000852	0.003035	35.6
Acide benzoïque $K = 60 \times 10^{-6}$	0.009925	0.000742	0.02897	39.0
	0.003255	0.000413	0.01541	37.3
	0.0009925	0.0002159	0.00800	37.0
	0.0004962	0.0001451	0.00525	36.2
Acide salicylique $K = 1020 \times 10^{-6}$	0.009925	0.002712	0.1060	39.1
	0.004962	0.001797	0.0677	37.7
	0.0009925	0.000618	0.02305	37.3
	0.0004962	0.0003654	0.01312	35.9
Ac. o-nitrobenzoïque $K = 6160 \times 10^{-6}$	0.004962	0.003249	0.1218	37.5
	0.001985	0.001580	0.0578	36.6
	0.0009925	0.000870	0.0320	36.8
	0.0004962	0.0004617	0.01687	36.5

<sup>1</sup> *J. chim. phys.*, 24, 245 (1927).

<sup>2</sup> *Helv.*, 19, 1177 (1936).

L'examen des tableaux VII et VIII nous permet de constater que, pour tous les acides étudiés, le coefficient de proportionnalité  $k_H$  diminue régulièrement avec la concentration de l'acide catalyseur. La diminution, sans être très forte, est cependant assez marquée pour ne laisser aucun doute sur la réalité du phénomène qui paraît général. Elle est plus accusée dans le premier de ces tableaux que dans le second, parce qu'il se rapporte à des acides qui ont été étudiés dans un plus grand champ de dilutions.

Nous pouvons donc conclure que *la vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle n'est pas exactement proportionnelle à la concentration en ions  $H^+$  tirée des conductibilités électriques, sans d'ailleurs infirmer aucunement les premières recherches de FRAENKEL effectuées dans des milieux relativement plus concentrés. En effet, le tableau IX, qui résume les deux précédents, montre qu'en passant d'une dilution extrême à*

Tableau VIII

Catalyse du diazoacétate d'éthyle par les acides dibasiques.

 $t = 25^\circ$ Duboux et Matavulj<sup>1</sup>

Catalyseurs	C	[H <sup>+</sup> ]	k	$k_H = \frac{k}{[H^+]}$
Ac. succinique $K_1 = 66,5 \times 10^{-6}$ $K_2 = 2,8 \times 10^{-6}$	0.0009925 0.0004962	0.0002285 0.0001541	0.00831 0.00535	36.3 34.7
Ac. malique $K_1 = 395 \times 10^{-6}$ $K_2 = 7,4 \times 10^{-6}$	0.0009925 0.0004962 0.0002481	0.0004662 0.0002935 0.0001795	0.01692 0.01018 0.00552	36.3 34.7 (30.7)
Ac. tartrique $K_1 = 970 \times 10^{-6}$ $K_2 = 39,4 \times 10^{-6}$	0.0004962 0.0002481	0.000395 0.000235	0.01453 0.00841	36.8 35.8
Ac. fumarique $K_1 = 930 \times 10^{-6}$ $K_2 = 27,3 \times 10^{-6}$	0.0009925 0.0004962	0.000628 0.0003825	0.02375 0.01395	37.8 36.5
Ac. maléique $K_1 = 11700 \times 10^{-6}$ $K_2 = 0,77 \times 10^{-6}$	0.0009925 0.0004962	0.0009210 0.0004775	0.0333 0.0168	36.2 35.2

<sup>1</sup> Helv., 17, 245 (1934).

Tableau IX

Catalyse du diazoacétate d'éthyle par les acides purs.  
Valeurs du coefficient  $k_H$ , à 25°.

Catalyseurs	Concent. de l'acide catalyseur en mol.-gr. par litre									
	C = 0.04885	C = 0.009925	C = 0.004962	C = 0.00375	C = 0.003255	C = 0.001985	C = 0.0009925	C = 0.000977	C = 0.0004962	C = 0.0004885
Ac. acétique	38.9			37.0				36.9		35.6
» benzoïque		39.0			37.3		37.0		36.2	
» salicylique		39.1	37.7				37.3		35.9	
» o-nitrobenz.			37.5			36.6	36.8		36.5	
» succinique							36.3		34.7	
» malique							36.3		34.7	
» tartrique									36.8	
» fumarique							37.8		36.5	
» maléique							36.2		35.2	
$k_H$ moyen =	38.9	39.0	37.6	37.0	37.3	36.6	36.8	36.9	35.8	35.6

l'autre, la valeur moyenne de  $k_H$  varie de 39.0 à 35.6, ce qui représente une diminution de 8.7%. Les petites irrégularités constatées dans cette baisse sont dues au fait que, malgré toutes les précautions apportées à l'exécution des mesures cinétiques, les constantes de vitesse restent entachées d'erreurs de l'ordre de 1 à 2%. D'autre part, si l'on prend la moyenne de tous les coefficients obtenus entre  $C = 0.04885$  et  $C = 0.00375$ , on trouve  $k_H = 38.2$ , soit une valeur presque identique à celle de 38.5 obtenue par FRAENKEL en opérant à peu près dans les mêmes limites restreintes de concentration: on comprend dès lors que la variation du coefficient  $k_H$  avec la dilution de l'acide ait échappé à cet auteur.

Le tableau IX montre encore que les valeurs du coefficient contenues dans une même colonne verticale sont presque identiques:  $k_H$  est donc indépendant de la nature et de la force de l'acide catalysant la réaction.

## b) CATALYSE PAR LES MÉLANGES « ACIDE-SEL »

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau X. La concentration en ions  $H^+$  a été obtenue, dans tous les milieux, par application de la relation (7). Le degré de dissociation  $\alpha$  du sel, entrant dans la formule, a été, dans chaque cas particulier, calculé au moyen de l'expression :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$$

où  $\Lambda$  et  $\Lambda_{\infty}$  représentent les conductibilités équivalente et limite du sel considéré. Pour ces calculs, nous avons utilisé les données connues de conductibilité des benzoate, salicylate de sodium, etc., en admettant, sans d'ailleurs commettre d'erreur appréciable, que la présence d'acide organique ne modifie pas le degré de dissociation du sel alcalin.

Ce tableau nous apporte la confirmation de ce que nous avons déjà observé en milieu acide pur, à savoir que la vitesse de la réaction n'est pas rigoureusement proportionnelle à la concentration en ions  $H^+$ . En comparant les tableaux X et IX on remarque immédiatement que le coefficient  $k_H$  varie dans de plus larges limites lorsque l'acide catalyseur se trouve en présence de son sel alcalin que lorsqu'il est seul en solution. Dans le premier cas,  $k_H$  diminue de 16.5%, tandis que dans le second la diminution du coefficient atteint seulement 8.7%.

La cause de cette variation ne paraît d'ailleurs pas la même dans l'un et l'autre cas. Alors qu'en solution d'acide pur, la diminution du rapport  $k/[H^+]$  résulte, comme nous l'avons montré précédemment, de la dilution de plus en plus grande de l'acide catalyseur, dans le milieu « acide-sel » l'influence de la dilution paraît négligeable et il semble que la variation de ce rapport soit due plutôt à la force de l'acide catalysant la réaction. En effet, en examinant la dernière colonne du tableau X, on constate que les valeurs les plus élevées du rapport  $k/[H^+]$ , soit 39.9 et 38.1, correspondent aux mélanges « acide acétique-acétate » et « acide benzoïque-benzoate » constitués par des acides faibles; par contre les valeurs les plus basses, soit 33.3 et 33.7, se rapportent aux mélanges « acide salicylique-salicylate » et « acide o-bromobenzoïque-bromobenzoate » formés par des acides relativement plus forts.

Le tableau X nous montre encore que les concentrations respectives d'acide et de sel paraissent sans influence appréciable sur le coefficient  $k_H$ . Les valeurs de  $k_H$  obtenues pour les mé-



Tableau X

Catalyse du diazoacétate d'éthyle par les mélanges « acide-sel ».

 $t = 25^{\circ}$ 

Duboux et Favre.

Catalyseurs	Conc. en mol.-gr. par litre		Rapport acide/sel	[H·]	k	$k_H = \frac{k}{[H·]}$
	acide	sel				
Ac. acétique + acétate sodium	C 0.003452	S 0.001185	2.91	0.0000513	0.002045	39.9
Ac. benzoïque + benzoate sodium	0.02489	0.00242	10.30	0.000522	0.01984	38.0
	0.00997	0.00194	5.14	0.000275	0.01057	38.4
	0.02010	0.00970	2.07	0.0001365	0.00501	36.7
	0.001985	0.000993	2.00	0.0001055	0.00415	39.3
Ac. phénylglycolique + phénylglycolate sodium	0.00201	0.00097	2.07	0.000461	0.01630	35.4
	0.00253	0.00194	1.30	0.000396	0.01346	34.0
Ac. salicylique + salicylate sodium	0.00201	0.00097	2.07	0.000750	0.0251	33.5
	0.00203	0.00194	1.04	0.000592	0.0196	33.1
	0.01038	0.01940	0.53	0.000567	0.0188	33.2
Ac. o-bromobenzoïq. + bromobenzoate sodium	0.00203	0.00194	1.04	0.00073	0.02458	33.7

 $k_H$  moyen = 36.0

langes « acide benzoïque-benzoate », où le rapport acide/sel variait dans la proportion de 10.3 à 2, sont, aux erreurs d'expérience près, presque identiques. Pour les mélanges « acide salicylique-salicylate »,  $k_H$  est aussi resté sensiblement constant, bien que le rapport acide/sel ait varié de 2.07 à 0.53<sup>1</sup>.

Relevons enfin que le coefficient de proportionnalité moyen,  $k_H = 36.0$ , déduit de tous les mélanges « acide-sel » étudiés, est voisin de celui qu'on obtient en faisant la moyenne des coefficients obtenus en milieux acides purs (tableau IX), soit  $k_H = 37.2$ .

<sup>1</sup> La même constatation résulte des mesures de FRAENKEL relatives aux mélanges « acide acétique-acétate ». La valeur moyenne de  $k_H$ , obtenue pour ces milieux, est de 40,5, et ce coefficient ne paraît pas non plus influencé par le rapport acide/sel qui varie de 45 à 10.

B. *Vitesse d'inversion du saccharose et concentration des ions H<sup>+</sup> dans les milieux organiques.*

a) CATALYSE PAR LES ACIDES ORGANIQUES PURS.

En raison du peu de sensibilité aux ions H<sup>+</sup> de la réaction d'inversion du saccharose, nous avons dû effectuer nos mesures cinétiques entre 74° et 77° (en utilisant comme thermostat un bain bouillant de tétrachlorure de carbone). Les constantes de vitesse, obtenues par application de l'équation (5), ont toutes été ramenées par le calcul à la température de 75°.

Dans toutes les expériences, la concentration initiale du sucre de canne était de 9.75 gr. dans 100 cc. de solution totale à 75° (soit 10 gr. dans 100 cc. à 15°).

Il convient de préciser que les concentrations C des acides et [H<sup>+</sup>] des ions hydrogène figurant dans les tableaux XI et XII sont exprimées respectivement en mol.-gr. et ion-gr. par litre de solution *sans sucre*, à 75°. En ce faisant, nous considérons que l'addition de saccharose, dans la proportion indiquée, ne fait qu'augmenter le volume total de solution, sans cependant modifier le degré de dissociation de l'acide qui dépend exclusivement de la quantité d'eau en présence <sup>1</sup>.

La concentration en ions H<sup>+</sup> a été calculée par l'équation (6), dans laquelle K représente la constante de dissociation de l'acide à 75°, déterminée par conductibilité électrique. Nous avons pris les valeurs suivantes tirées de la littérature :

Acide acétique <sup>2</sup>	K = 0.0000134
Acide salicylique <sup>3</sup>	K = 0.00102
Acide o-nitrobenzoïque <sup>4</sup>	K = 0.0029

Le tableau XI accuse, pour chaque acide, une diminution du coefficient  $k_H$  avec la concentration du catalyseur. La diminution est de 23% pour l'acide acétique, c'est-à-dire qu'elle est presque identique à celle que nous avons établie précédemment

<sup>1</sup> D'ailleurs, nous avons pu nous convaincre que si l'on calcule les concentrations C et [H<sup>+</sup>] en les rapportant, comme on le fait ordinairement, au litre de *solution totale*, on arrive aux mêmes conclusions : les valeurs numériques de  $k_H$  sont bien quelque peu différentes de celles indiquées dans les tableaux XI et XII, mais on constate les mêmes variations de ce coefficient avec la concentration de l'acide catalyseur.

<sup>2</sup> NOYES, KATO et SOSMAN, *loc. cit.*

<sup>3</sup> WIGHTMANN et JONES, *Am.*, 48, 322 (1912).

<sup>4</sup> WHITES et JONES, *Am.*, 48, 536 (1912).

Tableau XI

Inversion du saccharose par les acides organiques, à 75°  
9.75 gr. sucre dans 100 cc. solution. *Duboux et Jaccard.*

Catalyseurs	Conc. par lit. sol. sans sucre		$k$	$k_H = \frac{k}{[H^.]}$
	C	[H·]		
Acide acétique $K = 13.4 \times 10^{-6}$	0.1334	0.001331	0.005230	3.93
	0.01668	0.0004661	0.001700	3.65
	0.002084	0.0001605	0.000497	3.09
	0.001042	0.0001116	0.000336	3.01
Ac. salicylique $K = 1020 \times 10^{-6}$	0.03335	0.005343	0.01930	3.61
	0.008324	0.002445	0.00904	3.69
	0.002084	0.001035	0.00350	3.39
	0.001042	0.0006402	0.00208	3.25
	0.0005211	0.0003796	0.00124	3.26
Ac. o-nitrobenzoïque $K = 2900 \times 10^{-6}$	0.01668	0.005655	0.01960	3.47
	0.002084	0.001404	0.00483	3.44
	0.0005211	0.000451	0.00153	3.39

Tableau XII

Inversion du saccharose par les acides organiques.  
Valeurs du coefficient  $k_H$ , à 75°.

Catalyseurs	Conc. du catalyseur en mol.-gr. par lit. sol. sans sucre						
	C = 0.1334	C = 0.03335	C = 0.01668	C = 0.008324	C = 0.002084	C = 0.001042	C = 0.0005211
Ac. acétique	3.93		3.65		3.09	3.01	
Ac. salicylique		3.61		3.69	3.39	3.25	3.26
Ac. o-nitrobenzoïque			3.47		3.44		3.39
$k_H$ moyen =	3.93	3.61	3.56	3.69	3.31	3.13	3.32

avec le même acide, à la température de 100° (voir page 52). Elle est nettement plus faible dans les cas des acides salicylique (10%) et o-nitrobenzoïque (2.5%), parce qu'ils ont été expérimentés dans des limites plus rapprochées de concentration.

Etant donné la température élevée des expériences d'inversion, dont quelques-unes ont duré plus de 24 heures, on peut admettre que la précision des mesures de constante de vitesse, et par suite celle des valeurs de  $k_H$ , est de l'ordre de 1 à 5%. En tenant compte de cette circonstance défavorable, il semble résulter de l'examen du tableau XII que le coefficient de proportionnalité  $k_H$  est, à concentration égale, le même pour les trois acides étudiés, et que la diminution de  $k_H$  moyen est d'environ 15% en passant d'une concentration extrême à l'autre.

Enfin, il est intéressant de faire la comparaison entre les tableaux IX et XII, parce qu'elle fait ressortir le parallélisme frappant qui existe entre les deux réactions d'inversion du saccharose et de la catalyse du diazoacétate d'éthyle: dans l'un et l'autre cas, la constante de vitesse n'est pas exactement proportionnelle à la concentration des ions  $H^+$  tirée des conductibilités électriques.

#### b) CATALYSE PAR LES MÉLANGES « ACIDE-SEL ».

Le tableau XIII contient les résultats que nous avons obtenus en catalysant la réaction d'hydrolyse du saccharose avec les mélanges « acide acétique-acétate » et « acide salicylique-salicylate ». La concentration en ions  $H^+$  a été obtenue, dans ces milieux, au moyen de la relation (7). Pour calculer le degré de dissociation  $\alpha$  du sel, entrant dans l'équation, nous avons appliqué la formule :  $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$  en utilisant les données de NOYES et ses élèves relatives aux conductibilités des sels organiques de sodium, à température élevée.

Des commentaires détaillés du tableau XIII paraissent superflus, car tout ce que nous avons dit à propos du tableau X relatif à la catalyse du diazoacétate d'éthyle par les mélanges « acide-sel » peut être répété ici presque mot à mot. Contentons-nous de relever le fait, déjà observé pour l'autre réaction, que les écarts du coefficient de proportionnalité  $k_H$ , dans chaque série, paraissent indépendants des proportions respectives d'acide et de sel, mais sont dus plutôt à des erreurs d'expérience que nous n'avons pas réussi à éviter complètement.

Tableau XIII

Inversion du saccharose par les mélanges « acide-sel » à 75°.

9.75 gr. sucre dans 100 cc. solution.

Duboux et Jaccard.

Catalyseurs	Conc. en mol.-gr. par litre solut. sans sucre		rapport acide/sel	[H·]	k	$k_H = \frac{k}{[H·]}$
	acide	sel				
Ac. acétique + acétate sodium	C	S				
	0.1334	0.00104	128	0.000924	0.003520	3.81
	0.01668	0.000416	40	0.000308	0.001170	3.80
	0.1334	0.0104	12.8	0.000188	0.000796	4.23
	0.01668	0.00104	16	0.000187	0.000693	3.71
Ac. salicylique + salicylate sodium	0.00948	0.000248	38.2	0.00254	0.00898	3.54
	0.00921	0.000495	18.6	0.00241	0.00850	3.51
	0.01220	0.00244	5	0.00225	0.00777	3.45
	0.00975	0.00325	3	0.00174	0.00595	3.42
	0.00780	0.00390	2	0.00134	0.00412	3.07

Enfin, on remarquera que le rapport  $k/[H·]$  est en général plus élevé dans les mélanges « acide acétique-acétate » que dans les mélanges « acide salicylique-salicylate », ce qui prouve que la valeur de ce rapport est, là aussi, d'autant plus élevée que l'acide entrant dans la composition du mélange est plus faible.

C. Vitesse d'inversion du saccharose et activité des ions  $H·$   
dans les milieux chlorhydriques <sup>1</sup>.

a) DANS LES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE PUR.

Le tableau XIV résume l'ensemble des mesures et calculs que nous avons faits, en collaboration avec *M. Rochat*, pour déterminer le coefficient d'activité de l'ion  $H·$  dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique contenant 11.42 gr. de sucre dans 100 cc. de solution. La première colonne indique les concentrations C de l'acide, en mol.-gr. par litre de solution totale. La deuxième colonne contient les molalités *m* correspondantes,

<sup>1</sup> Cette étude, basée sur des données numériques originales, fera l'objet de publications détaillées qui paraîtront dans *Helvetica Chimica Acta*.

c'est-à-dire les mêmes concentrations rapportées à 1000 gr. d'eau. Dans la troisième colonne, nous donnons les f.é.m. E des piles à un liquide du type précédemment décrit :



Les valeurs de E, mesurées à 25°, ont été corrigées en ramenant l'hydrogène à la pression normale de 760 mm. La quatrième colonne indique les coefficients moyens d'activité  $\gamma$  de l'acide chlorhydrique obtenus par la relation (14). Les deux dernières colonnes donnent enfin les coefficients d'activité individuels des ions Cl' et H· calculés au moyen des équations (16), (17) et (15).

Sans vouloir commenter en détail ces mesures de coefficients d'activité, rappelons toutefois que l'influence du saccharose, à la concentration d'environ 10%, est à peu près négligeable. CORRAN<sup>1</sup> en ayant fait la démonstration dans des solutions aqueuses de KCl, nous avons calculé les coefficients  $\gamma_{\text{Cl}}$  sans tenir compte de la présence du sucre.

Tableau XIV

Coefficients d'activité de HCl et de l'ion H·  
en présence de saccharose, à 25°.

11.42 gr. sucre dans 100 cc. solution.

Duboux et Rochat.

Mol.-gr. de HCl dans		E (volt)	$\gamma$	$\gamma_{\text{Cl}}$	$\gamma_{\text{H}}$
1 lit. solution C	1000 gr. eau m				
0.0925	0.0999	0.39500	0.853	0.776	0.939
0.2955	0.3211	0.33785	0.807	0.686	0.950
0.4585	0.4982	0.31515	0.810	0.651	1.007
0.599	0.6546	0.30045	0.820	0.629	1.074
0.729	0.799	0.28905	0.839	0.615	1.145
1.399	1.555	0.24780	0.962	0.577	1.604
2.118	2.393	0.21555	1.171	0.569	2.411
2.794	3.202	0.18985	1.444	0.577	3.619
3.516	4.101	0.16435	1.851	0.597	5.741
—	6.02	—	3.354 <sup>2</sup>	0.671	16.76
—	6.89	—	4.334 <sup>2</sup>	0.716	26.24

<sup>1</sup> *Am. Soc.*, 45, 1627 (1923).

<sup>2</sup> Calculé par la relation :  $-\lg \gamma = 0.245 - 0.128 m$  (SCHREINER, *Z. anorg. Ch.*, 135, 344 (1924)).

D'autre part, si l'on compare les valeurs de  $\gamma$  et de  $\gamma_H$  du tableau XIV avec d'autres — que nous ne reproduisons pas ici pour ne pas allonger — obtenues en l'absence de sucre, on constate qu'en solution de molalité  $m = 0.1$ , le saccharose augmente de 6.7% le coefficient moyen d'activité de l'acide, et de 13.8% le coefficient d'activité de l'ion  $H^+$ ; tandis qu'en solution  $m = 4.10$ , les augmentations sont respectivement de 1% et de 2% seulement, ce qui signifie que, dans les milieux concentrés en acide, l'influence du sucre est devenue presque négligeable.

Remarquons encore que si l'on trace — ce que nous ne ferons pas ici — les courbes de  $\gamma$  et de  $\gamma_H$  en fonction de la molalité de l'acide, chacune d'elles accuse un minimum<sup>1</sup> du coefficient d'activité correspondant respectivement à une concentration voisine de  $m = 0.36$  et  $m = 0.18$ . Cette particularité est trop connue pour être discutée plus longuement dans cette étude. Il nous suffira de relever que la présence de saccharose ne fait que décaler les courbes obtenues en l'absence de sucre, sans changer la position du minimum.

*Tableau XV*

Vitesse d'inversion du saccharose et activité de l'ion  $H^+$   
dans les solutions de HCl

11.42 gr. sucre dans 100 cc. solution.

$t = 25^\circ$

Mol.-gr. de HCl dans		$\gamma_H$	$a_H$	$k \cdot 10^4$	$\frac{k}{a_H} \cdot 10^4$
1 lit. solution C	1000 gr. eau m				
0.095	0.1024	0.938	0.096	8.1	84.4
0.296	0.321	0.950	0.305	27.6	90.5
0.425	0.461	0.995	0.459	43.0	93.7
0.562	0.612	1.056	0.646	61.0	94.4
0.688	0.752	1.122	0.844	79.4	94.1
1.400	1.555	1.604	2.494	223.3	89.5
2.12	2.39	2.41	5.76	477.9	83.0
2.805	3.21	3.63	11.65	877.9	75.4
3.52	4.10	5.74	23.53	1542	65.5
—	6.02	16.76	100.9	4844 <sup>2</sup>	48.0
—	6.89	26.24	180.8	7518 <sup>2</sup>	41.6

<sup>1</sup> Ce minimum n'apparaît pas d'emblée si l'on se contente d'examiner les valeurs du tableau XIV, sans construire le graphique.

<sup>2</sup> Mesures faites à  $0^\circ$  et ramenées par le calcul à la température de  $25^\circ$ .

Dans le tableau XV, nous reproduisons les résultats des mesures de vitesse de réaction et des calculs que nous avons faits pour établir la relation existant entre la constante de vitesse et l'activité des ions  $H^+$ . Les valeurs de  $C$  et  $m$  ont la même signification que dans le tableau précédent. Les valeurs de  $\gamma_H$  ont été obtenues par interpolation graphique des valeurs expérimentales contenues dans le tableau XIV. L'activité des ions  $H^+$  a été calculée au moyen de la relation (18). Les mesures d'inversion furent effectuées par voie optique, avec l'aide de M. de Souza, dans des milieux qui contenaient 11.42 gr. de sucre dans 100 cc. de solution; les constantes de vitesse  $k$  ont été calculées par la relation (5). La dernière colonne contient les valeurs du rapport  $k/a_H$  correspondant aux molalités envisagées.

L'examen de ce tableau montre immédiatement que l'activité des ions  $H^+$  et la constante de vitesse augmentent parallèlement et beaucoup plus vite que la concentration en acide chlorhydrique. Si l'on considère les deux molalités extrêmes, on voit qu'elles sont dans le rapport de 1 à 67.5, tandis que celui des activités est de 1 à 1883 et celui des constantes de vitesse de 1 à 928. Etant donné une variation aussi considérable soit de l'activité des ions  $H^+$ , soit des constantes de vitesse, il est tout à fait surprenant de constater que le rapport  $k/a_H$  ne varie que relativement très peu. L'écart maximum de 56% entre les valeurs extrêmes de ce rapport paraît bien faible vis-à-vis des variations de  $a_H$  et de  $k$ , surtout si l'on tient compte des causes d'erreur affectant nos calculs avec les solutions aux molalités 6.02 et 6.89, pour lesquelles nous avons dû faire appel à des données tirées de la littérature.

On peut donc conclure que, dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique, *la constante de vitesse d'inversion du saccharose est, approximativement, proportionnelle à l'activité des ions  $H^+$ .*

La proportionnalité entre  $k$  et  $a_H$  n'est cependant pas rigoureuse. On constate, en effet, que le rapport  $k/a_H$  croît tout d'abord avec la concentration de l'acide, passe par un maximum pour une molalité voisine de  $m = 0.5$ , puis diminue régulièrement au fur et à mesure que la concentration augmente. Cette variation de  $k/a_H$  doit, semble-t-il, être rapprochée de celle, en sens inverse, du coefficient d'activité  $\gamma_H$  qui, ainsi que nous l'avons vu, passe par un minimum à peu près à la même concentration. Cette circonstance n'est certainement pas fortuite: elle prouve au contraire que si la vitesse d'hydrolyse du saccharose est due essentiellement à l'activité des ions  $H^+$ , il y a encore un ou plusieurs autres facteurs, pour l'instant inconnus,



qui interviennent dans le processus d'inversion. A vrai dire, le rôle de ces facteurs est très accessoire et ne saurait masquer à nos yeux le fait fondamental que la vitesse de la réaction donne une mesure approchée de l'activité des ions  $H^+$  dans ces milieux chlorhydriques concentrés.

Nos recherches confirment donc, tout en les complétant, celles de FALES et MORELL (voir page 57) qui ont étudié l'action catalytique de l'acide chlorhydrique à des concentrations inférieures à 1.2-n., c'est-à-dire dans un champ de dilutions où, pour des raisons déjà indiquées, on pouvait s'attendre à trouver une certaine proportionnalité entre la vitesse de réaction et l'activité des ions  $H^+$ . Elles corroborent également les conclusions d'un travail préliminaire que nous avons effectué, il y a une dizaine d'années, en nous basant sur des mesures de vitesse d'inversion à 0° et des déterminations d'activité de l'ion  $H^+$  effectuées par différents auteurs<sup>1</sup>.

b) DANS LES MÉLANGES « ACIDE CHLORHYDRIQUE-CHLORURE ».

Nous avons condensé, dans le tableau XVI, nos mesures et calculs relatifs au coefficient d'activité de l'ion  $H^+$  dans les mélanges  $HCl + NaCl$ ,  $HCl + NH_4Cl$ ,  $HCl + MgCl_2$ . Chaque système a été étudié en faisant varier les concentrations respectives d'acide et de chlorure, tout en maintenant la molalité totale sensiblement constante : 4.20 ou 0.825.

Les deux premières colonnes indiquent les concentrations de  $HCl$  et chlorure en équivalents-grammes par litre de solution. Dans les troisième et quatrième colonnes, nous donnons les molalités correspondantes, soit les mêmes concentrations rapportées à 1000 gr. d'eau. La cinquième colonne contient les valeurs des f.é.m. des piles à un liquide du type :



les valeurs  $E$ , mesurées à 25°, étant corrigées en ramenant l'hydrogène à la pression normale. L'addition de sucre à ces piles a pour effet de rendre les mesures de f.é.m. beaucoup plus délicates : la stabilisation de l'électrode à hydrogène est excessivement lente, aussi faut-il attendre plusieurs heures avant de procéder à la lecture définitive de  $E$ . C'est pourquoi nous avons étudié ces systèmes en l'absence de sucre,

<sup>1</sup> DUBOUX et MERMOUD, *loc. cit.*

## Tableau XVI

Coefficients d'activité de HCl et de l'ion H<sup>+</sup>  
dans les mélanges « HCl — chlorure ».

 $t = 25^{\circ}$ 

Duboux et Rochat.

Equiv.-gr. par litre sol.		Equiv.-gr. par 1000 gr. eau		E (volt)	$\gamma$	$\gamma_{Cl}$	$\gamma_H$
HCl	Chlorure	HCl $m$	Chlorure $m'$				
HCl + NaCl ( $m + m' = 4.15$ env.)							
0.3025	3.54	0.3285	3.840	0.24180	1.437	0.600	3.44
0.756	3.08	0.821	3.345	0.21645	1.489	0.600	3.695
1.514	2.30	1.639	2.490	0.19650	1.561	0.599	4.07
2.272	1.54	2.458	1.668	0.18325	1.650	0.599	4.54
3.030	0.78	3.280	0.845	0.17300	1.745	0.599	5.08
HCl + NH <sub>4</sub> Cl ( $m + m' = 4.20$ env.)							
0.455	3.255	0.5255	3.755	0.24725	1.008	0.603	1.685
0.755	2.965	0.868	3.405	0.23203	1.056	0.603	1.849
1.514	2.220	1.712	2.510	0.20825	1.202	0.602	2.40
2.273	1.481	2.530	1.648	0.19151	1.377	0.600	3.16
3.022	0.738	3.315	0.809	0.17782	1.580	0.599	4.17
HCl + MgCl <sub>2</sub> ( $m + m' = 4.10$ env.)							
0.310	3.545	0.3255	3.720	0.23105	1.806	0.596	5.45
0.775	3.080	0.816	3.245	0.20732	1.807	0.596	5.45
1.511	2.455	1.604	2.605	0.18669	1.892	0.602	5.95
2.327	1.540	2.485	1.645	0.17732	1.841	0.599	5.66
3.103	0.770	3.335	0.828	0.16887	1.865	0.600	5.80
HCl + MgCl <sub>2</sub> ( $m + m' = 0.825$ env.)							
0.0981	0.717	0.099	0.723	0.34722	0.757	0.613	0.935
0.1637	0.6533	0.1653	0.660	0.33363	0.762	0.613	0.947
0.326	0.489	0.330	0.495	0.31523	0.772	0.613	0.972
0.4895	0.3265	0.496	0.331	0.30433	0.777	0.612	0.985
0.6515	0.164	0.660	0.1663	0.29620	0.789	0.612	1.016

tout en nous assurant que l'adjonction de cette substance ne modifiait que très peu les résultats obtenus<sup>1</sup>.

Le coefficient d'activité moyen  $\gamma$  de l'acide chlorhydrique a été calculé par la relation (19). Les coefficients des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$ , contenus dans les deux dernières colonnes, ont été obtenus au moyen des formules (16), (17) et (15).

La comparaison des valeurs de  $\gamma$  et de  $\gamma_{\text{H}}$  contenues dans les tableaux XVI et XIV fait ressortir immédiatement l'augmentation considérable des coefficients d'activité de HCl et de l'ion  $\text{H}^+$  due à la présence de chlorure en solution.

Ainsi, l'acide chlorhydrique (en présence de sucre) à la concentration  $m = 0.32$  accuse, en l'absence de sel, les coefficients d'activité suivants:  $\gamma = 0.807$  et  $\gamma_{\text{H}} = 0.95$ ; en présence de 3.84 équiv.-gr. de NaCl, on obtient:  $\gamma = 1.437$  et  $\gamma_{\text{H}} = 3.44$ ; en présence de 3.72 équiv.-gr. de  $\text{MgCl}_2$ , on obtient:  $\gamma = 1.806$  et  $\gamma_{\text{H}} = 5.45$ . Des variations aussi fortes de ces coefficients ne sont pas dues à l'absence de sucre dans les systèmes « HCl-chlorure » étudiés, mais à l'action intrinsèque du sel ajouté qui renforce l'activité de l'acide dans ces milieux complexes. A concentration égale,  $\text{MgCl}_2$  produit plus d'effet que NaCl, l'action la plus faible étant exercée par  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

D'autre part, dans tous ces mélanges à molalité totale constante, on constate que les coefficients d'activité  $\gamma$  et  $\gamma_{\text{H}}$  varient avec la concentration en HCl beaucoup moins que dans l'eau pure. En passant de la molalité  $m = 0.328$  à  $m = 3.28$ , on relève, dans la série HCl + NaCl, que les valeurs de  $\gamma$  et  $\gamma_{\text{H}}$  varient dans les rapports respectifs de 1 à 1.21 et de 1 à 1.48; dans la série HCl +  $\text{MgCl}_2$ , ces variations sont encore plus faibles: 1 à 1.03 et 1 à 1.06; tandis qu'en l'absence de sel (tableau XIV) ces variations sont, dans les mêmes limites de concentration, beaucoup plus fortes: 1 à 1.86 pour  $\gamma$  et 1 à 3.9 pour  $\gamma_{\text{H}}$ . Il résulte de ces considérations que la règle suivant laquelle les coefficients d'activité de HCl et de l'ion  $\text{H}^+$  ne dépendent, dans ces mélanges, que de la concentration totale en ions, se trouve à peu près confirmée dans le cas des mélanges HCl +  $\text{MgCl}_2$ , alors qu'elle se vérifie déjà moins bien avec les mélanges HCl + NaCl. Dans le cas des mélanges HCl +  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , les fortes variations de  $\gamma$  et  $\gamma_{\text{H}}$  prouvent que la règle en question ne s'applique plus du tout.

Une dernière remarque s'impose au sujet des coefficients

<sup>1</sup> L'addition de 11.42 gr. de sucre à 100 cc. de solution entraîne une diminution de E d'environ 1 à 2 millivolts.

d'activité de ces mélanges. Alors qu'en solution d'acide pur les valeurs de  $\gamma$  et  $\gamma_H$  passent par un minimum lorsque la concentration augmente, on ne constate rien de semblable dans les mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale constante: les coefficients augmentent plus ou moins rapidement suivant la série envisagée, mais sans passer par aucun minimum. Une étude plus approfondie de la question montrerait que  $\lg\gamma$  et  $\lg\gamma_H$  sont, en réalité, des fonctions linéaires de la molalité de l'acide.

Le tableau XVII établit la relation existant entre la vitesse d'hydrolyse du saccharose et l'activité des ions  $H^+$  dans les mélanges « HCl-chlorure ». Dans les trois premières colonnes, nous donnons la composition et la molalité totale des mélanges étudiés. La quatrième colonne reproduit les coefficients d'activité de l'ion  $H^+$  du tableau précédent. L'activité  $a_H$  des ions  $H^+$  a été calculée par application de la formule (18). Les vitesses d'inversion ont été mesurées en présence de 11.42 gr. de sucre dans 100 cc. de solution<sup>1</sup>. Nous indiquons dans les deux dernières colonnes, les constantes de vitesse calculées à l'aide de l'équation (5) et les valeurs du rapport  $k/a_H$  correspondant aux mélanges étudiés.

Le tableau XVII fait ressortir le parallélisme qui existe, dans chaque série de mélanges, entre l'activité des ions  $H^+$  et la constante de vitesse d'inversion. Le fait est particulièrement frappant avec les mélanges  $HCl + MgCl_2$ . Dans la série de molalité  $m + m' = 4.1$ , les valeurs de  $a_H$  et de  $k$  ont plus que décuplé avec la concentration de l'acide, mais le rapport  $k/a_H$  est resté constant à 2% près; dans la série de molalité  $m + m' = 0.825$ , on observe exactement le même phénomène. L'écart entre les valeurs moyennes du rapport,  $66 \times 10^{-4}$  et  $107 \times 10^{-4}$ , ne peut être attribué qu'à la différence de molalité totale entre les deux séries de mesures.

Dans les mélanges  $HCl + NaCl$ , l'activité des ions  $H^+$  et la constante de vitesse augmentent aussi à peu près dans la même mesure avec la concentration de l'acide. Alors que  $a_H$  et  $k$  croissent respectivement dans la proportion de 1 à 14.7 et de 1 à 11.7, le rapport  $k/a_H$  diminue d'environ 20% seulement. Avec les mélanges  $HCl + NH_4Cl$ , la diminution de ce rapport, qui atteint 44%, prouve que le parallélisme entre  $a_H$  et  $k$  n'est plus aussi satisfaisant que dans les cas précédents.

<sup>1</sup> On introduisait ce poids de sucre dans un ballon de 100 cc., en dissolvant et complétant au trait de jauge avec la solution contenant le mélange « HCl - chlorure ».

Tableau XVII

Vitesse d'inversion du saccharose et activité de l'ion H<sup>+</sup>  
dans les mélanges « HCl — chlorure ».

$t = 25^{\circ}$

Equiv.-gr. par 1000 gr. eau		Molalité totale $m + m'$	En l'absence de sucre		11.42 gr. sucre par 100 cc. sol. $k 10^4$	$\frac{k}{a_H} 10^4$
HCl $m$	Chlorure $m'$		$\gamma_H$	$a_H$		
HCl + NaCl						
0.3285	3.840	4.168	3.44	1.131	98.5	87.1
0.821	3.345	4.166	3.69	3.03	254	83.7
1.639	2.490	4.129	4.07	6.67	521	78.1
2.458	1.668	4.126	4.54	11.17	835	74.8
3.280	0.845	4.125	5.08	16.67	1155	69.3
HCl + NH <sub>4</sub> Cl						
0.5255	3.755	4.281	1.685	0.886	123	138.8
0.868	3.405	4.272	1.849	1.605	212	132.1
1.712	2.510	4.222	2.40	4.11	462	112.4
2.530	1.648	4.178	3.16	8.00	740	92.5
3.315	0.809	4.124	4.17	13.82	1074	77.7
HCl + MgCl <sub>2</sub>						
0.3255	3.720	4.045	5.45	1.77	119.2	67.3
0.816	3.245	4.061	5.45	4.45	299	67.2
1.604	2.605	4.209	5.95	9.54	615	64.5
2.485	1.645	4.130	5.66	14.06	921	65.5
3.335	0.828	4.163	5.80	19.33	1272	65.8
HCl + MgCl <sub>2</sub>						
0.099	0.723	0.822	0.935	0.0925	10.0	108.1
0.1653	0.660	0.825	0.947	0.1565	17.3	110.5
0.330	0.495	0.825	0.972	0.321	34.1	106.2
0.496	0.331	0.827	0.985	0.489	52.5	107.4
0.660	0.1663	0.826	1.016	0.671	70.0	104.3

Il convient de remarquer que le fait d'avoir effectué les mesures d'activité en l'absence de sucre est sans aucune importance dans le cas particulier. Nous avons déjà signalé que l'influence du saccharose sur le coefficient d'activité de HCl ou de l'ion  $H^+$  est relativement faible, surtout en solution concentrée. Des expériences faites en présence de sucre (11.42 gr. dans 100 cc. de solution totale) ont montré que  $\gamma_H$  augmente d'environ 7% dans les mélanges « HCl-chlorure » contenant peu d'acide, tandis que l'augmentation n'atteint que 3% dans les mélanges où l'acide prédomine. Il en résulte que si l'on voulait introduire la correction due au sucre, on augmenterait les valeurs de  $a_H$  de 7 à 3%, tout en diminuant d'autant les valeurs de  $k/a_H$  ; cette correction serait d'ailleurs tout à fait insuffisante pour améliorer nettement les chiffres contenus dans la dernière colonne du tableau.

Enfin, en considérant l'ensemble des résultats rapportés dans le tableau XVII, on relève que toutes les valeurs de  $a_H$  et de  $k$  sont comprises entre les limites respectives de 0.0925 — 19.33 et  $10 - 1272 \times 10^{-4}$ , et que les valeurs extrêmes du rapport  $k/a_H$  sont de  $64.5 \times 10^{-4}$  et  $138.8 \times 10^{-4}$ . Cela signifie que lorsque l'activité des ions  $H^+$  a augmenté de 209 fois et la constante de vitesse de 127 fois, le rapport entre ces deux grandeurs n'a varié que dans la modeste proportion de 1 à 2.1. On a ainsi la preuve que, dans ces milieux contenant un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure, *la constante de vitesse est aussi, en première approximation, proportionnelle à l'activité des ions  $H^+$* . Si la proportionnalité n'est pas rigoureuse, c'est que l'hydrolyse du saccharose doit, nous l'avons déjà constaté, être encore influencée par d'autres facteurs secondaires inconnus. Bien que l'action de ces facteurs soit plus sensible que dans le cas où l'inversion est due à HCl pur, elle est cependant peu importante en regard de l'activité des ions  $H^+$  qui joue le rôle principal dans le processus catalytique.

---

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les recherches résumées dans ce mémoire avaient pour but de soumettre au contrôle expérimental les deux équations essentielles de la catalyse par les acides, qui relient la constante de vitesse de réaction, d'une part à la concentration ordinaire en ions  $H^+$  dans les milieux organiques :

$$k = k_H [H^+]$$

d'autre part à l'activité des ions  $H^+$  dans les milieux chlorhydriques :

$$k = k'_H a_H$$

I. Pour vérifier la première de ces relations, nous avons effectué de nombreuses mesures de vitesse de réaction se rapportant à la décomposition du diazoacétate d'éthyle et à l'inversion du saccharose en présence de différents acides organiques. Chaque catalyseur a fait l'objet de plusieurs mesures exécutées dans un champ de dilutions aussi grand que possible: depuis 0.1 environ à 0.0005 mol.-gr. d'acide par litre. Grâce à son extrême sensibilité aux acides, l'hydrolyse du diazoacétate d'éthyle a pu être étudiée à la température de 25°; par contre, nous avons dû opérer à 75° avec l'inversion du sucre, beaucoup moins sensible à l'action des ions  $H^+$ .

Nous avons également étudié la catalyse des mêmes réactions par les mélanges d'acides et de sels organiques tels que « acide acétique-acétate », « acide salicylique-salicylate », etc., en faisant varier les quantités respectives d'acide et de sel dans les mélanges.

Enfin, dans tous ces milieux, nous avons calculé la concentration en ions  $H^+$  en nous basant sur des données connues de conductibilité électrique.

On peut tirer de cette étude les conclusions suivantes :

1. Dans les milieux organiques, la relation

$$k = k_H [H^+]$$

n'est pas rigoureusement confirmée. En d'autres termes, la constante de vitesse, pour l'une ou l'autre réaction, n'est qu'à peu près proportionnelle à la concentration ordinaire en ions  $H^+$ .

2. Dans le cas de la décomposition du diazoacétate d'éthyle par un acide pur, le coefficient  $k_H$  diminue progressivement

avec la concentration du catalyseur et prend, à 25°, toutes les valeurs comprises entre 39.0 et 35.5, correspondant respectivement à des solutions environ 0.04-m. et 0.0005-m. Si le catalyseur est un mélange « acide-sel », ce coefficient varie encore dans de plus larges limites:  $k_H = 39.9$  et 33.3, suivant la force de l'acide entrant dans la composition du mélange.

3. L'inversion du saccharose, à 75°, donne lieu exactement aux mêmes observations. Si le catalyseur est un acide organique pur, le facteur  $k_H$  diminue de 3.93 à 3.32 lorsque la concentration de l'acide passe de 0.1-m. environ à 0.0005-m. Avec les mélanges « acide-sel », le coefficient varie entre 3.89 et 3.40 et paraît aussi d'autant plus élevé que l'acide entrant dans le mélange est plus faible.

4. La théorie dualiste de la catalyse ne permet pas d'interpréter correctement les résultats d'observation.

5. Au point de vue pratique, les méthodes cinétiques n'en restent pas moins capables de fournir des mesures quantitatives précises d'ions  $H\cdot$  dans les milieux organiques, alors même que les vitesses de réaction ne sont pas strictement proportionnelles aux concentrations de ces ions. Pour cela, il suffira d'appliquer la formule :

$$[H\cdot] = \frac{k}{k_H}$$

en tenant compte de la variation de  $k_H$  avec la concentration de l'acide (tableaux IX et XII) ou la nature du mélange « acide-sel » catalysant la réaction (tableaux X et XIII).

Ainsi, si on utilise la méthode du *diazoacétate d'éthyle* pour déterminer la concentration en ions  $H\cdot$  dans des solutions aqueuses d'acides organiques purs, on adoptera pour  $k_H$ , à 25°, les valeurs suivantes :

Acidité, en mol.-gr. par litre =	0.1-0.01	0.005	0.002	0.001	0.0005
$k_H =$	39.0	38.0	37.3	36.7	36.0

En adoptant, suivant les cas, l'un ou l'autre de ces coefficients, on obtiendra, à 1-3% près, la concentration des ions  $H\cdot$  telle qu'on peut la déterminer par conductibilité électrique.

Si la réaction est catalysée par un mélange d'acides et de sels organiques, on prendra la valeur moyenne  $k_H = 36.0$  qui permettra de faire encore un calcul approché de cette concentration.



Dans le cas de l'*inversion du saccharose* catalysée par les acides organiques, à 75°, on choisira les facteurs ci-après :

Acidité en mol.-gr. par litre =	0.1	0.01	0.005	0.002	0.001-0.0005
$k_H =$	3.9	3.6	3.4	3.3	3.2

Enfin, si la solution contient un mélange d'acides et de sels organiques, on prendra la valeur moyenne  $k_H = 3.65$ .

A vouloir négliger ces variations du coefficient  $k_H$ , dans le calcul de la concentration en ions  $H^+$ , on commettrait facilement des erreurs pouvant atteindre jusqu'à 20%.

II. La vérification de la deuxième équation de base, applicable aux milieux chlorhydriques, a été tentée en effectuant parallèlement, à la température de 25°, des expériences d'inversion de saccharose et des déterminations d'activité de l'ion  $H^+$ , dans des solutions concentrées de HCl pur ou additionné de NaCl,  $NH_4Cl$  et  $MgCl_2$ .

Ces déterminations d'activité ont nécessité tout d'abord de nombreuses mesures du coefficient moyen d'activité de HCl par la méthode des forces électromotrices (piles à un liquide). Puis, faisant usage des hypothèses de MAC INNES et de la formule de HARNED concernant l'ion  $Cl^-$ , nous avons pu calculer le coefficient d'activité de l'ion  $H^+$  et, par suite, l'activité propre de cet ion dans les milieux considérés.

Avec HCl pur, nous avons opéré à des concentrations comprises entre 0.1 et 6.89 mol.-gr. dans 1000 gr. d'eau. Avec les mélanges « HCl-chlorure » nous faisons varier les quantités respectives d'acide et de sel tout en maintenant constante la molalité en ions  $Cl^-$  : 4.2 ou 0.825.

Les conclusions qui se dégagent de ces mesures peuvent être formulées comme suit :

1. Dans les solutions d'acide chlorhydrique pur, nous pouvons confirmer que les coefficients d'activité  $\gamma$  de HCl et  $\gamma_H$  de l'ion  $H^+$  diminuent d'abord lorsque la concentration augmente, passent par un minimum correspondant à une molalité de 0.36 pour  $\gamma$  et de 0.18 pour  $\gamma_H$ , puis croissent de nouveau.

2. La constante de vitesse d'inversion en solution concentrée d'acide est, en première approximation, proportionnelle à l'activité de l'ion  $H^+$ . Lorsque la constante de vitesse varie de 1 à 928 et l'activité de l'ion  $H^+$  de 1 à 1883, le rapport  $k/a_H$  de ces deux grandeurs ne varie que de 56% seulement.

3. Le rapport  $k/a_{\text{H}}$  passe par un maximum à peu près au moment où le coefficient d'activité  $\gamma_{\text{H}}$  passe lui-même par un minimum.

4. Dans les mélanges « HCl-chlorure » à molalité totale constante, les coefficients d'activité  $\gamma$  et  $\gamma_{\text{H}}$  augmentent plus ou moins fortement avec la concentration de l'acide, mais sans passer par aucun minimum.

5. Dans ces mélanges, le parallélisme entre les variations de la constante de vitesse et de l'activité de l'ion  $\text{H}\cdot$  est également évident. Le rapport  $k/a_{\text{H}}$  est presque rigoureusement constant avec les mélanges  $\text{HCl} + \text{MgCl}_2$  de même molalité en ions  $\text{Cl}'$ .

6. Avec les mélanges  $\text{HCl} + \text{NaCl}$  et  $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ , le rapport  $k/a_{\text{H}}$  diminue quelque peu lorsque la concentration de l'acide augmente, mais sans passer par un maximum comme c'est le cas pour  $\text{HCl}$  pur. La variation du rapport  $k/a_{\text{H}}$  est d'ailleurs faible comparativement à celles, beaucoup plus fortes, de la constante de vitesse et de l'activité de l'ion  $\text{H}\cdot$ .

7. La présence de saccharose, dans les solutions de  $\text{HCl}$  pur ou additionné de chlorure, augmente de quelques pourcent seulement les coefficients d'activité  $\gamma$  et  $\gamma_{\text{H}}$ . Cette action est pour ainsi dire négligeable dans les solutions très concentrées d'acide.

Il résulte clairement de ce qui précède que, dans ces milieux chlorhydriques concentrés, la relation

$$k = k'_{\text{H}} a_{\text{H}}$$

est presque satisfaite, c'est-à-dire que *la constante de vitesse d'inversion est à peu près proportionnelle à l'activité des ions  $\text{H}\cdot$* . Cette conclusion est d'autant plus remarquable que tous nos calculs de  $\gamma_{\text{H}}$ , et par conséquent de  $a_{\text{H}}$ , reposent sur les postulats de MAC INNES relatifs à l'activité individuelle de l'ion  $\text{Cl}'$ . Le fait, mis en lumière par nos recherches, qu'il existe une relation aussi étroite entre deux grandeurs aussi dissemblables, à première vue, que la constante de vitesse d'inversion du saccharose et l'activité de l'ion  $\text{H}\cdot$ , constitue un argument sérieux en faveur des hypothèses du savant américain, hypothèses qui sont à la base de la théorie de l'activité individuelle des ions et qui ont paru quelque peu hardies lorsqu'elles ont été formulées par leur auteur.

En terminant, je tiens à adresser ici mes vifs remerciements à MM. *Rochat, Favre, Matavulj, Jaccard et de Souza*, qui, à des titres divers, ont collaboré activement aux recherches exposées dans ce mémoire.

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

---