

2) Le diagramme de partage de l'équilibre liquide-vapeur du système binaire $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ est établi pour 25° . A cette température, l'azéotrope se trouve à 66,2% HNO_3 .

3) Les calculs relatifs à la tension partielle de l'eau des mélanges binaires $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ montrent qu'il y a lieu d'admettre, dans des mélanges contenant moins de 40% HNO_3 , la dissociation pratiquement totale de HNO_3 en ions H_3O^+ et NO_3^- .

Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne

206. Sur l'équilibre liquide-vapeur à 25° de systèmes ternaires composés d'un nitrate, d'acide nitrique et d'eau

par R. Flatt et F. Benguerel

(28 VI 62)

Dans le mémoire précédent¹⁾, nous avons décrit une méthode permettant de déterminer, à 25° , la composition et la tension de vapeur de mélanges d'acide nitrique et d'eau. Nous avons appliqué ce procédé aux cas de dissolutions d'un nitrate alcalin ou alcalino-terreux dans des solvants composés de HNO_3 et H_2O .

Les solvants utilisés contenaient respectivement 50,34, 55,18 et 59,94% HNO_3 . Nous avons opéré avec des solutions contenant 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 et 3,0 équivalents-grammes de nitrate par 1000 g de solvant.

Les résultats de nos expériences sont consignés dans le tableau I. Dans la 2^e colonne nous indiquons la composition du solvant (en % HNO_3) qui a servi à la dissolution du nitrate anhydre. Les valeurs se rapportant à la phase vapeur sont les moyennes de plusieurs déterminations.

On constate que les divers nitrates produisent des effets très différents sur la composition de la vapeur d'acide nitrique et d'eau. Dans le tableau II on trouve, pour les 3 solvants et les 6 nitrates employés, le % HNO_3 de la vapeur en fonction de la concentration des nitrates. Ces valeurs ont servi à l'établissement des diagrammes de la fig. 1.

Lorsqu'on dissout du KNO_3 dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau, on observe une diminution de la teneur en HNO_3 de la vapeur et une augmentation de celle de l'eau. Le NaNO_3 a un effet inverse; les solutions de NaNO_3 produisent une vapeur plus riche en HNO_3 que la vapeur émise par les mélanges des deux solvants.

La différence entre ces deux nitrates provient du fait que le cation Na^+ est plus fortement hydraté que le cation K^+ . Lorsque le NaNO_3 se dissout dans un mélange d'acide nitrique et d'eau, une partie de l'eau du solvant se fixe sur les ions Na^+ sous forme d'eau d'hydratation. Le solvant est donc partiellement déshydraté, ce qui conduit à l'augmentation relative de la teneur en HNO_3 du solvant et, par conséquent, à l'augmentation conjointe de la teneur en HNO_3 de la vapeur.

¹⁾ R. FLATT & F. BENGUEREL, *Helv. 45*, 1765 (1962).

On sait que le cation Li^+ s'hydrate plus fortement que le cation Na^+ . Il était donc à prévoir que ce phénomène de déshydratation partielle du solvant serait plus accentué encore si l'on dissout du LiNO_3 à la place de NaNO_3 . L'expérience le

Tableau I. *Composition et tensions des vapeurs émises, à 25°, par des solutions d'un nitrate dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau*

N°	phase liquide		phase gazeuse			
	composition du solvant en g-% HNO_3	éq.-g nitrate par 1000 g de solvant	composition de la vapeur en g-% HNO_3	tension totale à 25° (Torr)	tension partielle de HNO_3 (Torr)	tension partielle de H_2O (Torr)
1	50,34	—	11,33	10,24	0,36	9,88
2	55,18	—	23,85	8,92	0,73	8,19
3	59,94	—	38,36	7,86	1,19	6,67
4	50,34	0,5 éq.-g KNO_3	10,21	9,95	0,31	9,64
5	55,18	0,5 éq.-g KNO_3	21,59	8,99	0,66	8,33
6	59,94	0,5 éq.-g KNO_3	34,79	7,86	1,04	6,82
7	50,34	1,0 éq.-g KNO_3	9,42	9,82	0,28	9,54
8	55,18	1,0 éq.-g KNO_3	19,84	9,02	0,60	8,42
9	59,94	1,0 éq.-g KNO_3	31,20	7,80	0,90	6,90
10	50,34	0,5 éq.-g NaNO_3	11,94	9,89	0,37	9,52
11	55,18	0,5 éq.-g NaNO_3	25,36	8,65	0,77	7,88
12	59,94	0,5 éq.-g NaNO_3	39,59	7,40	1,17	6,23
13	50,34	0,5 éq.-g LiNO_3	15,55	9,15	0,46	8,69
14	59,18	0,5 éq.-g LiNO_3	28,04	8,73	0,87	7,86
15	59,94	0,5 éq.-g LiNO_3	41,84	7,45	1,27	6,18
16	50,34	1,0 éq.-g LiNO_3	19,48	8,51	0,55	7,96
17	55,18	1,0 éq.-g LiNO_3	33,26	8,21	1,02	7,19
18	59,94	1,0 éq.-g LiNO_3	48,38	7,13	1,51	5,62
19	50,34	1,0 éq.-g NH_4NO_3	11,27	9,87	0,35	9,52
20	55,18	1,0 éq.-g NH_4NO_3	20,74	9,05	0,65	8,42
21	50,34	2,0 éq.-g NH_4NO_3	10,52	9,74	0,32	9,42
22	55,18	2,0 éq.-g NH_4NO_3	18,65	8,88	0,55	8,33
23	59,94	0,5 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	43,29	7,72	1,38	6,34
24	50,34	1,0 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	16,79	9,08	0,49	8,59
25	55,16	1,0 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	30,22	8,50	0,94	7,56
26	59,94	1,0 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	47,26	7,52	1,53	5,99
27	50,34	1,5 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	19,59	8,63	0,56	8,07
28	55,16	1,5 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	33,97	8,13	1,04	7,09
29	59,94	1,5 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	52,90	7,29	1,77	5,52
30	59,94	2,0 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	58,42	7,09	2,03	5,06
31	59,94	2,5 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	62,99	6,85	2,24	4,61
32	55,18	3,0 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	50,61	7,23	1,64	5,59
33	50,40	1,0 éq.-g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	21,29	8,48	0,61	7,87
34	60,08	1,0 éq.-g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	55,85	7,14	1,90	5,24

confirme: le LiNO_3 provoque effectivement une augmentation de la teneur en HNO_3 de la vapeur bien plus forte que le NaNO_3 .

Il est intéressant de constater que le NH_4NO_3 se comporte sensiblement comme le KNO_3 . Il y a lieu d'admettre que le degré d'hydratation des cations K^+ et NH_4^+ est à peu près le même.

Le nitrate de calcium produit un effet comparable à celui du nitrate de lithium. On trouve pour les solutions contenant 1,0 éq.-g de LiNO_3 par 1000 g de solvant une augmentation de la teneur en HNO_3 de la vapeur un peu plus forte que pour les solutions correspondantes de 1 éq.-g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. On peut en conclure que l'hydratation de 1 ion Ca^{++} exige un peu moins de molécules d'eau que celle de 2 ions Li^+ .

Tableau II. *Composition de la vapeur émise à 25°*
(valeurs en % HNO_3)

solvant	sel dissous	éq.-g de sel dans 1000 g de solvant						
		0 (solvant pur)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
HNO_3 à 50,34%	KNO_3	11,33	10,21	9,42	—	—	—	—
	NaNO_3	11,33	11,94	—	—	—	—	—
	LiNO_3	11,33	15,55	19,48	—	—	—	—
	NH_4NO_3	11,33	—	11,27	—	10,52	—	—
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	11,33	—	16,79	19,59	—	—	—
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	11,33	—	21,29	—	—	—	—
HNO_3 à 55,18%	KNO_3	23,85	21,59	19,84	—	—	—	—
	NaNO_3	23,85	25,36	—	—	—	—	—
	LiNO_3	23,85	28,04	33,26	—	—	—	—
	NH_4NO_3	23,85	—	20,74	—	18,65	—	—
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	23,85	—	30,22	33,97	—	—	50,61
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	23,85	—	—	—	—	—	—
HNO_3 à 59,94%	KNO_3	38,36	34,79	31,20	—	—	—	—
	NaNO_3	38,36	39,59	—	—	—	—	—
	LiNO_3	38,36	41,84	48,38	—	—	—	—
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	38,36	43,29	47,26	52,90	58,42	62,99	—
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	38,36	—	55,85	—	—	—	—
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	38,36	—	—	—	—	—	—

Parmi les cations qui ont fait l'objet de notre étude, le Mg^{++} agit de beaucoup le plus fortement sur la composition de la vapeur. L'acide nitrique à 50,34%, qui produit à 25° une vapeur à 11,33% HNO_3 , subit par la dissolution de 1,0 éq.-g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ par 1000 g de solvant une transformation telle que la vapeur renferme maintenant presque 2 fois plus de HNO_3 (21,29%). Dans le cas de l'acide à 59,94%, la vapeur passe de 38,36% à 55,85% HNO_3 . Il résulte de nos expériences que 1 cation Mg^{++} fixe par hydratation plus de molécules d'eau que 2 cations Li^+ .

Relevons encore que la dissolution du $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ conduit à une diminution notable de la tension de vapeur totale du solvant, mais que seule la tension partielle de l'eau s'abaisse, tandis que celle de l'acide nitrique augmente très nettement (de 0,36 à 0,61 Torr pour l'acide à 50,34%, de 1,19 à 1,90 Torr pour l'acide à 59,94%; voir essais 33 et 34 du tableau I). Cette particularité est due au fait que, lors de l'hydratation du cation Mg^{++} , une proportion importante d'eau est soustraite au solvant. La teneur relative en HNO_3 du «solvant effectif» est par conséquent bien supérieure à celle du solvant employé, ce qui conduit à l'augmentation de la tension partielle du HNO_3 .

Le même effet se produit également, mais dans une moindre mesure, avec les nitrates de lithium et de calcium.

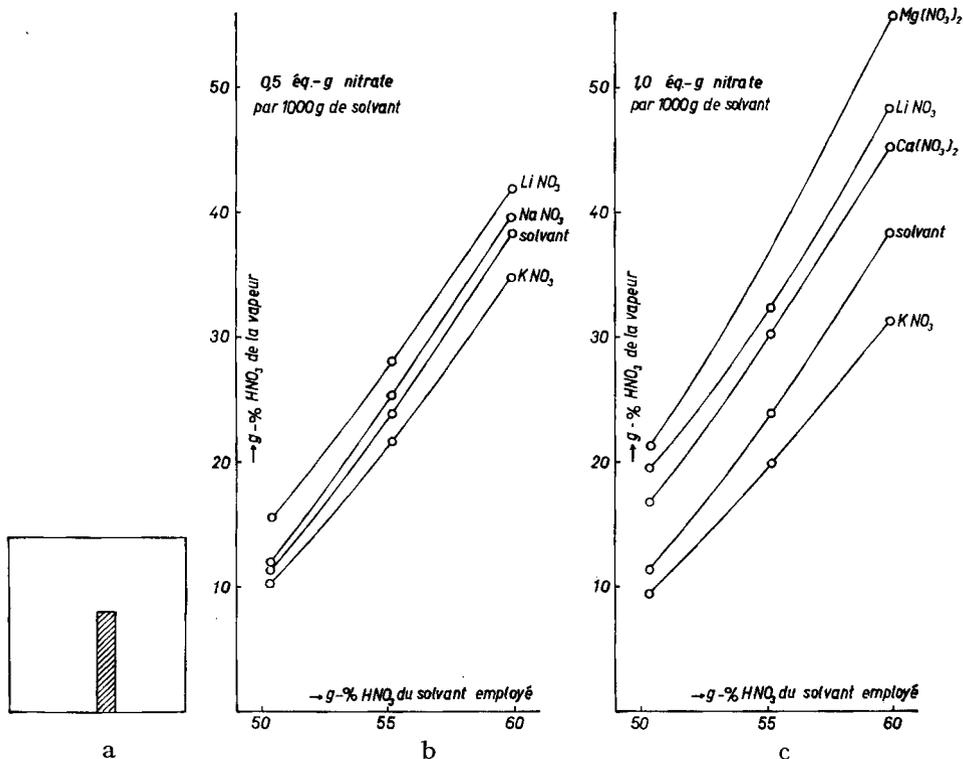


Fig. 1. Composition de la vapeur émise à 25° par des dissolutions d'un nitrate dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau

Fig. 1 a: Domaine représenté. Fig. 1 b: Solutions contenant 0,5 éq.-g de nitrate par 1000 g de solvant. Fig. 1 c: Solutions contenant 1,0 éq.-g de nitrate par 1000 g de solvant

Les valeurs se rapportant aux solutions de nitrate de calcium ont permis de construire le diagramme de la fig. 2. Il donne, pour 25°, la composition de la vapeur émise par des dissolutions de Ca(NO₃)₂ dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau contenant de 50 à 60% HNO₃. A l'aide de ce diagramme, on peut établir par interpolation la composition de la vapeur pour toute dissolution de Ca(NO₃)₂ dans ces solvants, dans un domaine de concentration compris entre 0 et 2,5 éq.-g Ca(NO₃)₂ par 1000 g de solvant.

Exemple: Une solution contenant 1,8 éq.-g Ca(NO₃)₂ par 1000 g de HNO₃ à 53% produit à 25° une vapeur à 29,5% HNO₃.

A 25°, le mélange binaire HNO₃ + H₂O forme un azéotrope à 66,2% HNO₃ (voir mémoire précédent, p. 1768). L'introduction de Ca(NO₃)₂ dans un tel solvant conduit à l'augmentation de la teneur en HNO₃ dans la vapeur. Pour obtenir un azéotrope en présence de Ca(NO₃)₂, il faut donc opérer avec des solvants contenant moins de 66,2% HNO₃. Dans la fig. 2, nous avons marqué en pointillé la ligne d'azéotrope pour des solutions ternaires composées de Ca(NO₃)₂ + HNO₃ + H₂O. La figure montre, par exemple, qu'il faut introduire dans 1000 g d'acide nitrique à 60%

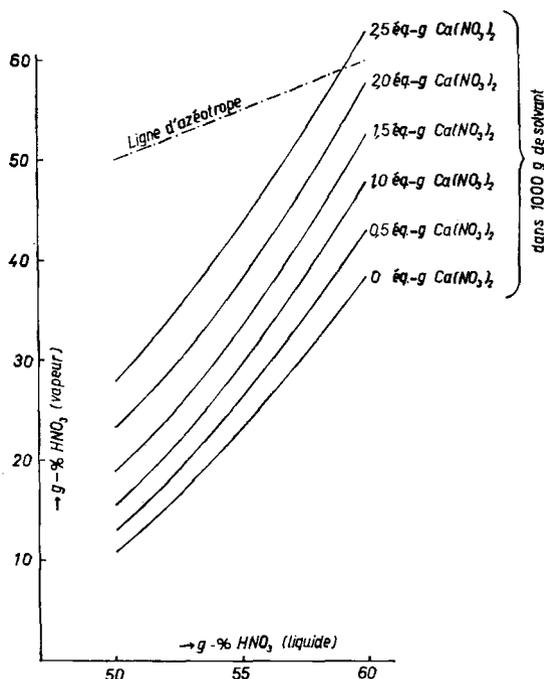


Fig. 2. Système ternaire $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Composition de la vapeur émise, à 25° , par des dissolutions de nitrate de calcium dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau (Concentration en éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ par 1000 g de solvant)

2,2 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pour obtenir, à 25° , une vapeur contenant également 60% HNO_3 . La valeur correspondante pour l'acide nitrique à 57% est 2,9 éq.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ par 1000 g de solvant.

RÉSUMÉ

1) Nous avons déterminé la composition et la tension de la vapeur émise, à 25° , par des mélanges d'acide nitrique et d'eau de 50 à 60% HNO_3 contenant des nitrates alcalins et alcalino-terreux.

2) Il est constaté que KNO_3 et NH_4NO_3 provoquent une diminution de la teneur en HNO_3 de la vapeur par rapport à celle du solvant pur, tandis que NaNO_3 , LiNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ conduisent à l'augmentation de cette teneur. Cette différence s'explique par le fait que les ions K^+ et NH_4^+ sont peu hydratés, les ions Na^+ , Li^+ , Ca^{++} et Mg^{++} fortement hydratés dans ces solvants.

3) On trouve que le degré d'hydratation, calculé par équivalent-g de cation alcalin ou alcalino-terreux, augmente dans l'ordre suivant:



4) Il est construit un diagramme permettant d'établir la composition de la vapeur émise, à 25° , par des dissolutions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau contenant de 50 à 60% HNO_3 .

Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne