

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

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%  $\text{HNO}_3$ , la dissociation pratiquement totale de  $\text{HNO}_3$  en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{NO}_3^-$ .

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

## 206. Sur l'équilibre liquide-vapeur à $25^\circ$ 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 précédent<sup>1)</sup>, nous avons décrit une méthode permettant de déterminer, à  $25^\circ$ , 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  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les solvants utilisés contenaient respectivement 50,34, 55,18 et 59,94%  $\text{HNO}_3$ . 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<sup>e</sup> colonne nous indiquons la composition du solvant (en %  $\text{HNO}_3$ ) 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 %  $\text{HNO}_3$  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  $\text{KNO}_3$  dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau, on observe une diminution de la teneur en  $\text{HNO}_3$  de la vapeur et une augmentation de celle de l'eau. Le  $\text{NaNO}_3$  a un effet inverse; les solutions de  $\text{NaNO}_3$  produisent une vapeur plus riche en  $\text{HNO}_3$  que la vapeur émise par les mélanges des deux solvants.

La différence entre ces deux nitrates provient du fait que le cation  $\text{Na}^+$  est plus fortement hydraté que le cation  $\text{K}^+$ . Lorsque le  $\text{NaNO}_3$  se dissout dans un mélange d'acide nitrique et d'eau, une partie de l'eau du solvant se fixe sur les ions  $\text{Na}^+$  sous forme d'eau d'hydratation. Le solvant est donc partiellement déshydraté, ce qui conduit à l'augmentation relative de la teneur en  $\text{HNO}_3$  du solvant et, par conséquent, à l'augmentation conjointe de la teneur en  $\text{HNO}_3$  de la vapeur.

<sup>1)</sup> R. FLATT & F. BENGUEREL, *Helv. 45*, 1765 (1962).

On sait que le cation  $\text{Li}^+$  s'hydrate plus fortement que le cation  $\text{Na}^+$ . Il était donc à prévoir que ce phénomène de déshydratation partielle du solvant serait plus accentué encore si l'on dissout du  $\text{LiNO}_3$  à la place de  $\text{NaNO}_3$ . 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-% $\text{HNO}_3$	éq.-g nitrate par 1000 g de solvant	composition de la vapeur en g-% $\text{HNO}_3$	tension totale à 25° (Torr)	tension partielle de $\text{HNO}_3$ (Torr)	tension partielle de $\text{H}_2\text{O}$ (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 $\text{KNO}_3$	10,21	9,95	0,31	9,64
5	55,18	0,5 éq.-g $\text{KNO}_3$	21,59	8,99	0,66	8,33
6	59,94	0,5 éq.-g $\text{KNO}_3$	34,79	7,86	1,04	6,82
7	50,34	1,0 éq.-g $\text{KNO}_3$	9,42	9,82	0,28	9,54
8	55,18	1,0 éq.-g $\text{KNO}_3$	19,84	9,02	0,60	8,42
9	59,94	1,0 éq.-g $\text{KNO}_3$	31,20	7,80	0,90	6,90
10	50,34	0,5 éq.-g $\text{NaNO}_3$	11,94	9,89	0,37	9,52
11	55,18	0,5 éq.-g $\text{NaNO}_3$	25,36	8,65	0,77	7,88
12	59,94	0,5 éq.-g $\text{NaNO}_3$	39,59	7,40	1,17	6,23
13	50,34	0,5 éq.-g $\text{LiNO}_3$	15,55	9,15	0,46	8,69
14	59,18	0,5 éq.-g $\text{LiNO}_3$	28,04	8,73	0,87	7,86
15	59,94	0,5 éq.-g $\text{LiNO}_3$	41,84	7,45	1,27	6,18
16	50,34	1,0 éq.-g $\text{LiNO}_3$	19,48	8,51	0,55	7,96
17	55,18	1,0 éq.-g $\text{LiNO}_3$	33,26	8,21	1,02	7,19
18	59,94	1,0 éq.-g $\text{LiNO}_3$	48,38	7,13	1,51	5,62
19	50,34	1,0 éq.-g $\text{NH}_4\text{NO}_3$	11,27	9,87	0,35	9,52
20	55,18	1,0 éq.-g $\text{NH}_4\text{NO}_3$	20,74	9,05	0,65	8,42
21	50,34	2,0 éq.-g $\text{NH}_4\text{NO}_3$	10,52	9,74	0,32	9,42
22	55,18	2,0 éq.-g $\text{NH}_4\text{NO}_3$	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  $\text{LiNO}_3$  provoque effectivement une augmentation de la teneur en  $\text{HNO}_3$  de la vapeur bien plus forte que le  $\text{NaNO}_3$ .

Il est intéressant de constater que le  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se comporte sensiblement comme le  $\text{KNO}_3$ . Il y a lieu d'admettre que le degré d'hydratation des cations  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  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  $\text{LiNO}_3$  par 1000 g de solvant une augmentation de la teneur en  $\text{HNO}_3$  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  $\text{Ca}^{++}$  exige un peu moins de molécules d'eau que celle de 2 ions  $\text{Li}^+$ .

Tableau II. *Composition de la vapeur émise à 25°*  
(valeurs en %  $\text{HNO}_3$ )

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
$\text{HNO}_3$ à 50,34%	$\text{KNO}_3$	11,33	10,21	9,42	—	—	—	—
	$\text{NaNO}_3$	11,33	11,94	—	—	—	—	—
	$\text{LiNO}_3$	11,33	15,55	19,48	—	—	—	—
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	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	—	—	—	—
$\text{HNO}_3$ à 55,18%	$\text{KNO}_3$	23,85	21,59	19,84	—	—	—	—
	$\text{NaNO}_3$	23,85	25,36	—	—	—	—	—
	$\text{LiNO}_3$	23,85	28,04	33,26	—	—	—	—
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	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	—	—	—	—	—	—
$\text{HNO}_3$ à 59,94%	$\text{KNO}_3$	38,36	34,79	31,20	—	—	—	—
	$\text{NaNO}_3$	38,36	39,59	—	—	—	—	—
	$\text{LiNO}_3$	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	—	—	—	—

Parmi les cations qui ont fait l'objet de notre étude, le  $\text{Mg}^{++}$  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%  $\text{HNO}_3$ , 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  $\text{HNO}_3$  (21,29%). Dans le cas de l'acide à 59,94%, la vapeur passe de 38,36% à 55,85%  $\text{HNO}_3$ . Il résulte de nos expériences que 1 cation  $\text{Mg}^{++}$  fixe par hydratation plus de molécules d'eau que 2 cations  $\text{Li}^+$ .

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  $\text{Mg}^{++}$ , une proportion importante d'eau est soustraite au solvant. La teneur relative en  $\text{HNO}_3$  du «solvant effectif» est par conséquent bien supérieure à celle du solvant employé, ce qui conduit à l'augmentation de la tension partielle du  $\text{HNO}_3$ .

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

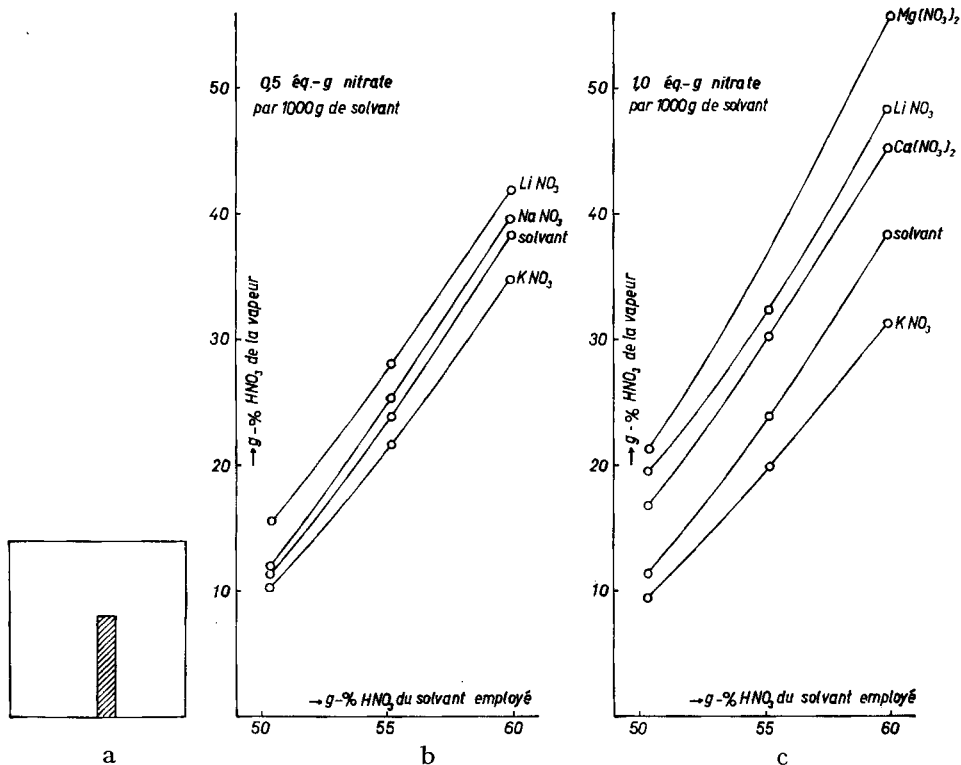


Fig. 1. Composition de la vapeur émise à 25° par des dissolutions d'un nitrate dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau

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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau contenant de 50 à 60% HNO<sub>3</sub>. A l'aide de ce diagramme, on peut établir par interpolation la composition de la vapeur pour toute dissolution de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans ces solvants, dans un domaine de concentration compris entre 0 et 2,5 éq.-g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> par 1000 g de solvant.

Exemple: Une solution contenant 1,8 éq.-g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> par 1000 g de HNO<sub>3</sub> à 53% produit à 25° une vapeur à 29,5% HNO<sub>3</sub>.

A 25°, le mélange binaire HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O forme un azéotrope à 66,2% HNO<sub>3</sub> (voir mémoire précédent, p. 1768). L'introduction de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans un tel solvant conduit à l'augmentation de la teneur en HNO<sub>3</sub> dans la vapeur. Pour obtenir un azéotrope en présence de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, il faut donc opérer avec des solvants contenant moins de 66,2% HNO<sub>3</sub>. Dans la fig. 2, nous avons marqué en pointillé la ligne d'azéotrope pour des solutions ternaires composées de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. La figure montre, par exemple, qu'il faut introduire dans 1000 g d'acide nitrique à 60%

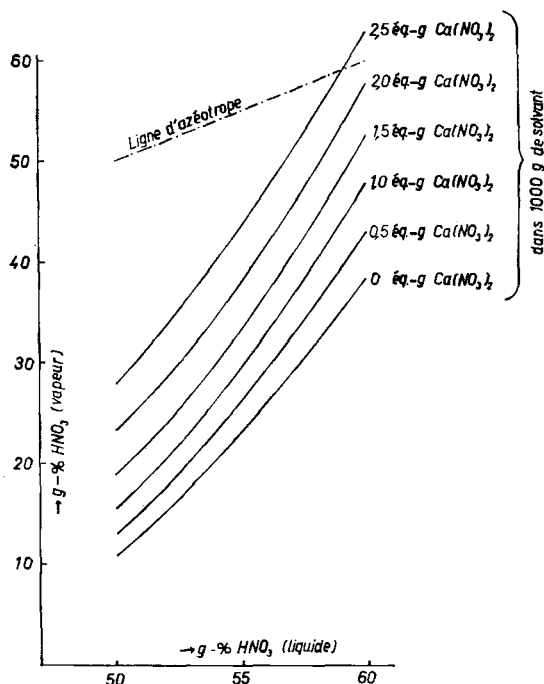


Fig. 2. Système ternaire  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Composition de la vapeur émise, à  $25^\circ$ , par des dissolutions de nitrate de calcium dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau (Concentration en éq.-g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  par 1000 g de solvant)

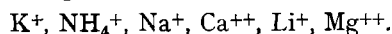
2,2 éq.-g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  pour obtenir, à  $25^\circ$ , une vapeur contenant également 60%  $\text{HNO}_3$ . La valeur correspondante pour l'acide nitrique à 57% est 2,9 éq.-g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  par 1000 g de solvant.

#### RÉSUMÉ

1) Nous avons déterminé la composition et la tension de la vapeur émise, à  $25^\circ$ , par des mélanges d'acide nitrique et d'eau de 50 à 60%  $\text{HNO}_3$  contenant des nitrates alcalins et alcalino-terreux.

2) Il est constaté que  $\text{KNO}_3$  et  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  provoquent une diminution de la teneur en  $\text{HNO}_3$  de la vapeur par rapport à celle du solvant pur, tandis que  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  conduisent à l'augmentation de cette teneur. Cette différence s'explique par le fait que les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  sont peu hydratés, les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$  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  $25^\circ$ , par des dissolutions de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau contenant de 50 à 60%  $\text{HNO}_3$ .

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