

Sur l'établissement des trajectoires de distillation des mélanges binaires

La distillation des mélanges d'eau et d'acide nitrique

Par R. FLATT

Professeur de chimie minérale et analytique à l'Université de Lausanne

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'eau et d'acide nitrique ne contenant que peu de HNO_3 et qu'on recueille le distillat par fractions successives, on fait la constatation suivante:

La première fraction ne renferme qu'un faible pourcentage de HNO_3 , mais au fur et à mesure que la distillation progresse, la teneur relative en HNO_3 augmente d'une fraction à l'autre. Puisque cette distillation élimine, sous forme de vapeur, essentiellement de l'eau et seulement peu de HNO_3 , la teneur relative en HNO_3 du résidu de distillation augmente continuellement.

La composition du résidu de distillation dépend, d'une part, de la composition du mélange initial de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, d'autre part, de la quantité de matière distillée. Nous nous demandons s'il est possible de construire des diagrammes qui permettent d'établir, pour un mélange de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ donné et une quantité donnée de distillat recueilli, la composition du résidu de distillation et la teneur en HNO_3 de l'ensemble des distillats.

On trouve dans la littérature¹ des renseignements se rapportant à l'équilibre vapeur-liquide du système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ pour la température à laquelle la tension de vapeur de la phase liquide atteint 1 atmosphère (donc pour la température d'ébullition à pression atmosphérique). La courbe de la fig. 1 indique la com-

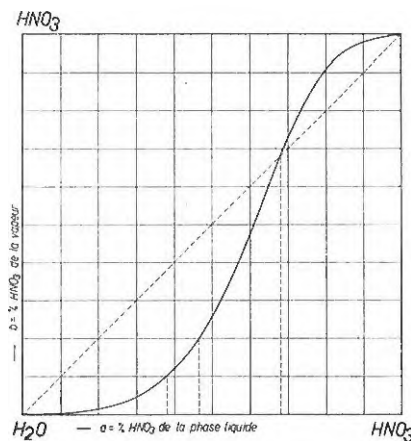


Fig. 1. Système $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$

Equilibre liquide-vapeur à la température d'ébullition

position de la vapeur (b % HNO_3) en fonction de la composition de la phase liquide (a % HNO_3). On voit, p. ex., qu'un acide nitrique à 38,5 % émet, à l'ébullition, une vapeur composée de 10 % HNO_3 et 90 % H_2O , tandis que l'acide nitrique à 46,6 % donne une vapeur à 20 % $\text{HNO}_3 + 80$ % H_2O . L'acide nitrique à 68 % produit une vapeur contenant également 68 % HNO_3 (azéotrope).

Pour pouvoir résoudre le problème posé, c'est-à-dire indiquer la composition du résidu et du distillat d'une

¹ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Stickstoff, p. 981 (1936).

distillation exécutée dans des conditions déterminées, il faut construire, dans un diagramme particulier, la « trajectoire de distillation » du mélange donné. Cette trajectoire est la courbe suivie par le point figuratif de la phase liquide pendant la distillation.

Nous admettons, pour la présente étude, que la vapeur formée soit séparée intégralement de la phase liquide, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de reflux de condensat dans le récipient contenant le liquide à distiller.

Lors d'une distillation, la phase liquide (« résidu de distillation ») est caractérisée par trois valeurs :

- 1° la quantité de résidu, soit x kg,
- 2° la teneur en HNO_3 du résidu, soit a % HNO_3 ,
- 3° la composition de la vapeur en équilibre avec ce résidu, soit b % HNO_3 .

La valeur b ne dépend que de la composition du liquide, c'est-à-dire de a . La fig. 1 fournit pour une valeur donnée de a_i la valeur correspondante de b_i (b_i sera la « cote » du résidu de distillation contenant a_i % HNO_3).

Pour la construction des trajectoires de distillation, nous choisissons un diagramme avec les axes de coordonnées suivants :

axe horizontal: $u = \frac{1}{x} = \frac{1}{\text{quantité de résidu de distillation}}$
 axe vertical: $a = \text{\% HNO}_3 \text{ du résidu de distillation.}$

En outre, nous portons sur un axe vertical auxiliaire passant par l'origine des coordonnées ($u = 0$) « les cotes » des résidus de distillation (voir fig. 2).

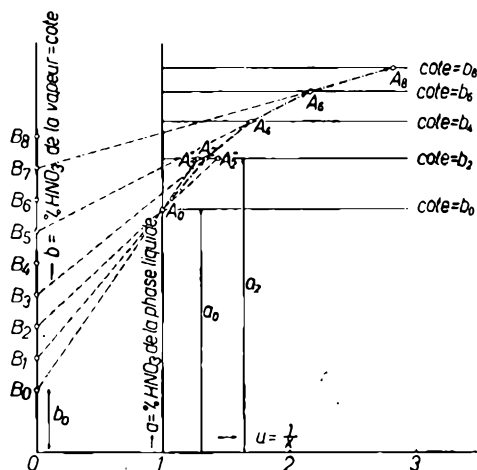


Fig. 2. Construction des trajectoires de distillation

Admettons qu'on dispose, au début, de 1 kg d'un mélange d'eau et d'acide nitrique à a_0 % HNO_3 . Son point figuratif sera A_0 (fig. 2). La vapeur en équilibre avec le liquide A_0 contient b_0 % HNO_3 ; elle est représentée par le point B_0 sur l'axe auxiliaire.

Au moment où le liquide A_0 commence à bouillir, il s'élimine une certaine quantité de vapeur de la composition B_0 . Le point figuratif du résidu de distillation quitte le point A_0

- 1° vers la droite, parce que son poids (x) diminue (donc $u = \frac{1}{x}$ augmente),
- 2° vers le haut, parce que la teneur relative en HNO_3 (a) augmente (voir p. 232).

Il s'agit d'établir la direction dans laquelle le point figuratif du résidu se déplace en quittant le point A_0 .

Puisque 1 kg de mélange initial à a_0 % HNO_3 produit

x kg de résidu à a_x % HNO_3 et
 $(1-x)$ kg de distillat à b_0 % HNO_3 ,

on obtient pour la composition du résidu de distillation :

$$\% \text{HNO}_3 \text{ dans le résidu} = a_x = \frac{1 \cdot \frac{a_0}{100} - (1-x) \cdot \frac{b_0}{100}}{x} \cdot 100$$

d'où l'on tire

$$a_x = (a_0 - b_0) \cdot \frac{1}{x} + b_0 = (a_0 - b_0) \cdot u + b_0$$

a_x est donc une fonction linéaire de u . On conclut que, par l'élimination d'un distillat à b_0 % HNO_3 , le point figuratif du résidu de distillation se déplace sur une droite qui est représentée par l'équation

$$a = (a_0 - b_0) \cdot u + b_0$$

Cette droite passe par les points A_0 ($u = 1$; $a = a_0$) et B_0 ($u = 0$; $a = b_0$) de la fig. 2.

Au fur et à mesure que la distillation progresse, la teneur en HNO_3 du résidu augmente. Admettons que, pour obtenir la première fraction, on arrête la distillation au moment où le résidu atteint le niveau de la cote b_2 ; l'ordonnée est alors a_2 . Si le distillat contenait effectivement b_0 % HNO_3 , le point figuratif du résidu serait A_2' . En réalité, la teneur en HNO_3 du distillat sera un peu plus élevée, car l'augmentation du % HNO_3 dans la phase liquide entraîne une augmentation de la teneur en HNO_3 de la vapeur.

Si, pendant la distillation de la première fraction, la teneur en HNO_3 de la vapeur avait été constamment b_2 % HNO_3 , le point figuratif du résidu aurait suivi une droite qui passe par les points A_0 et B_2 . Il atteindrait le niveau de la cote b_2 au point A_2'' (voir fig. 2).

Etant donné qu'au début de la distillation la vapeur contient b_0 % HNO_3 et que, à la fin de la distillation (lorsque la première fraction est prélevée), la teneur en HNO_3 de la vapeur s'est accrue à b_2 % HNO_3 , on conclut que cette première fraction présente une teneur en HNO_3 (b_1) supérieure à b_0 et inférieure à b_2 .

Au cas où les deux niveaux correspondant aux cotes b_0 et b_2 sont suffisamment rapprochés, on peut admettre, avec une précision suffisante :

$$b_1 = \frac{b_0 + b_2}{2}$$

Pour trouver le point figuratif du résidu, lorsque ce dernier a atteint la cote b_2 , on trace une droite par B_1 (au milieu du segment $B_0 B_2$) et par le point figuratif du

liquide initial (A_0) et on établit son point d'intersection avec la ligne horizontale de la cote b_2 (point A_2 , fig. 2).

Pour obtenir la deuxième fraction de distillat, nous admettons qu'on part du point A_2 (résidu de distillation après prélèvement de la première fraction) et qu'on poursuit la distillation jusqu'à la cote b_4 , c'est-à-dire jusqu'à ce que la teneur en HNO_3 de la vapeur atteigne b_4 % HNO_3 . Puisque, au début, le distillat passe avec b_2 % HNO_3 et, à la fin, avec b_4 % HNO_3 , la composition moyenne de la deuxième fraction sera sensiblement

$$b_3 = \frac{b_2 + b_4}{2}.$$

Lorsqu'on sépare du résidu A_2 (x_2 kg à a_2 % HNO_3), par distillation, un mélange d'eau et d'acide nitrique à b_3 % HNO_3 , le point figuratif du résidu passe de A_2 à A_4 . Ce résidu pèsera x_4 kg et contiendra a_4 % HNO_3 . On trouve la trajectoire de la façon suivante.

Le bilan de l'acide nitrique sera, pour la distillation de la deuxième fraction,

$$x_2 \cdot \frac{a_2}{100} = x_4 \cdot \frac{a_4}{100} + (x_2 - x_4) \cdot \frac{b_3}{100},$$

kg HNO_3 dans le résidu A_2
kg HNO_3 dans le résidu A_4
kg HNO_3 dans le distillat

d'où l'on déduit

$$a_4 = \frac{x_2 (a_2 - b_3)}{x_4} + b_3 = \frac{(a_2 - b_3)}{u_2} \cdot u_4 + b_3.$$

Le point A_4 se trouve sur la droite

$$a = \frac{a_2 - b_3}{u_2} \cdot u + b_3,$$

qui passe par les points A_2 ($u = u_2$; $a = a_2$) et B_3 ($u = 0$; $a = b_3$). On obtient donc le point figuratif du résidu A_4 en établissant l'intersection de cette droite avec l'horizontale correspondant à la cote b_4 (voir fig. 2).

Selon ce même procédé, on construira les trajectoires pour la distillation des fractions suivantes ($A_6 =$ intersection de la droite $B_5 A_4$ avec la ligne de cote b_6 , etc.). La trajectoire effective que suit le résidu au cours de la distillation est la courbe qui passe par les divers points de repère A_0, A_2, A_4 , etc.

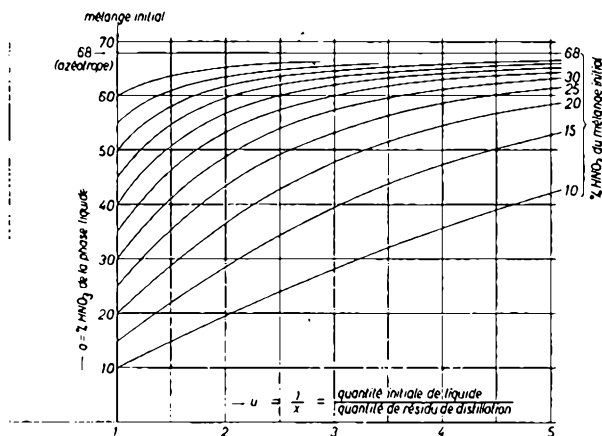


Fig. 3. Trajectoires de distillation des mélanges binaires de $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$

Tableau I
Système binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$
Équilibre vapeur-liquide à la température d'ébullition

Phase liquide % HNO_3	Vapeur % HNO_3	Phase liquide % HNO_3	Vapeur % HNO_3
10,0	0,2	54,4	34
15,0	0,5	55,3	36
20,0	1,2	56,2	38
24,0	2	57,0	40
29,6	4	57,9	42
33,2	6	58,7	44
36,0	8	59,4	46
38,5	10	60,2	48
40,5	12	61,0	50
42,2	14	61,7	52
43,8	16	62,5	54
45,3	18	63,3	56
46,6	20	64,1	58
47,9	22	64,9	60
49,1	24	65,7	62
50,3	26	66,5	64
51,4	28	67,3	66
52,5	30	68,0	68
53,5	32		

Dans la fig. 3, nous avons établi les trajectoires de distillation pour des mélanges d'eau et d'acide nitrique à 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 et 60 % HNO_3 . Afin d'atteindre une grande précision, nous avons admis, pour chaque fraction, un changement de cote de deux unités seulement (p.ex. teneur en HNO_3 de la vapeur au début 20 %, à la fin 22 %, donc composition moyenne de la fraction 21 % HNO_3). Pour ces constructions, nous nous sommes servis des valeurs numériques consignées dans le tableau I. Elles ont été déduites, par interpolation, des résultats expérimentaux obtenus par J. BONNET².

A l'aide du diagramme de la fig. 3, on peut résoudre de nombreux problèmes se rapportant à la distillation sans reflux des mélanges d'eau et d'acide nitrique. Les exemples suivants illustrent la manière de se servir de ce diagramme.

Premier exemple

On soumet à la distillation 1 kg d'acide nitrique à 25 % et on arrête l'opération après avoir recueilli 0,6 kg de distillat. On doit établir la composition du résidu et du distillat.

A cet effet, on utilise la trajectoire de distillation qui commence à l'ordonnée de 25 (fig. 3 et fig. 4). Puisque le résidu de distillation A_n pèse 0,4 kg, l'abscisse de son point figuratif sera

$$u_n = \frac{1}{x} = \frac{1}{0,4} = 2,5.$$

² J. BONNET, Contribution à l'étude du système quaternaire $\text{Cu}^{++}\text{-H}^+\text{-NO}_3^-\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$. Équilibre entre les phases liquides et gazeuses à la température d'ébullition, Thèse, Lausanne 1954.

se trouve sur une droite g qui passe par l'origine O des axes de coordonnées et qui, à l'abscisse de $u = 1$, atteint la valeur de $100 \cdot p$ (point C de la fig. 6).

Le mélange initial est représenté par le point A_0 (coordonnées : $u = \frac{1}{x} = 1$; $a = a_0$). Pendant la distillation, le point figuratif du résidu suit la trajectoire de distillation issue de A_0 . L'intersection de cette trajectoire avec la droite g (point A_n) est le point figuratif du résidu à la fin de la distillation. Ses coordonnées fournissent les valeurs de u_n (donc aussi de x) et de a_n .

La quantité de distillat sera $(1 - x)$ kg. Sa composition s'obtient à l'aide de la droite h passant par A_0 et A_n . L'intersection B_n de cette droite avec la verticale par O donne la valeur de b_n , c'est-à-dire le % HNO_3 du distillat.

Les valeurs qu'on déduit du diagramme de la fig. 3 concordent bien avec les résultats expérimentaux obtenus par distillation de mélanges de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Nous avons utilisé un appareil de distillation construit de façon telle que tout reflux de condensat était exclu.

Par exemple, nous avons soumis à la distillation 400 g d'acide nitrique à 20,0 %. On a retiré un résidu de distillation de 103,3 g contenant 56,0 g HNO_3 . Le résidu était donc de l'acide nitrique à 54,2 %.

Le poids du résidu représente 25,8 % du poids du mélange initial ; on en déduit :

$$u_n = \frac{100}{25,8} = 3,87.$$

La trajectoire de distillation pour HNO_3 à 20 % possède à l'abscisse de $u = 3,87$ une ordonnée de

$$a_n = \underline{54,0\%}$$

en bonne concordance avec la valeur de 54,2 % obtenue expérimentalement par distillation.

La méthode décrite ci-dessus pour l'établissement des trajectoires de distillation s'applique à tout autre système binaire composé de deux liquides volatils et miscibles en toutes proportions. Comme dans le cas du système $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, il suffit de connaître l'équilibre liquide-vapeur du système. Il faut donc disposer du diagramme, semblable à la fig. 1, qui indique la composition de la vapeur en fonction de la composition de la phase liquide à la température d'ébullition.

Dans la fig. 7, nous avons réuni trois diagrammes, à l'aide desquels on peut résoudre des problèmes concernant les quantités et la composition des résidus et des distillats.

Le diagramme I (abscisse : composition de la vapeur ; ordonnée : composition de la phase liquide) permet de reporter directement dans le diagramme II (trajectoires de distillation) les lignes de cotes. Pour construire la trajectoire de distillation du mélange initial A_0 , on trace une horizontale par A_0 . Elle conduit au point D_0 sur la courbe du diagramme I, puis à la cote b_0 de ce mélange. On choisit, dans le diagramme I, une deuxième

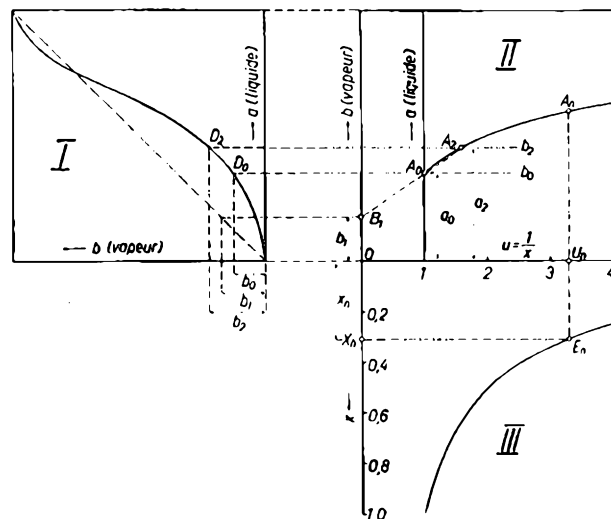


Fig. 7

cote (b_2) ; on en déduit la position du point D_2 . L'horizontale par D_2 est, dans le diagramme II, la ligne de cote b_2 .

Sur l'axe auxiliaire du diagramme II, on reporte la valeur $b_1 = \frac{b_0 + b_2}{2}$ (point B_1) et on trace la droite B_1A_0 , dont l'intersection avec l'horizontale par D_2 est le point figuratif A_2 de la trajectoire de distillation au niveau de la cote b_2 .

Par ce même procédé, on construit, dans II, d'autres points ($A_4, A_6 \dots$) de la trajectoire.

Dans le diagramme III, on a tracé la courbe (hyperbole) de l'équation

$$u = f(x) = \frac{1}{x}.$$

Si l'on veut connaître le poids x_n d'un résidu de distillation A_n , on passe de A_n par une verticale au point E_n sur la courbe du diagramme III. L'horizontale par E_n coupe l'axe de x au point X_n dont l'ordonnée est la valeur x_n cherchée.

Il existe une analogie frappante entre la distillation des mélanges binaires et la formation de cristaux mixtes dans les systèmes ternaires composés d'un solvant et de deux sels de structure semblable.

La fig. 8 indique la composition des cristaux mixtes K (Cl, Br) en fonction de la composition saline des solutions aqueuses de $\text{KCl} + \text{KBr}$ ³.

$$\text{Abscisse : } x = \frac{\text{moles KBr}}{\text{moles KBr} + \text{moles KCl}} \cdot 100$$

dans la phase liquide (solution).

$$\text{Ordonnée : } y = \frac{\text{moles KBr}}{\text{moles KBr} + \text{moles KCl}} \cdot 100$$

dans les cristaux mixtes.

³ R. FLATT et G. BURKHARDT, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 1609.

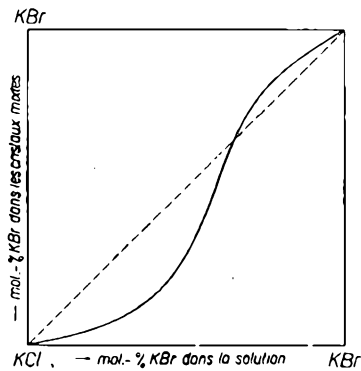


Fig. 8. Système KCl-KBr-H₂O

Composition des cristaux mixtes K (Cl, Br) en fonction de la composition saline des solutions saturées

Lorsqu'on évapore une solution saturée de KCl + KBr, on obtient des cristaux mixtes dont la composition dépend de la composition de la phase liquide. Puisque cette dernière varie au fur et à mesure que la cristallisation progresse, il y a constamment variation de la composition des cristaux qui se forment lorsque la quantité de solvant diminue.

On peut établir des diagrammes pour les trajectoires de cristallisation selon les mêmes principes que nous avons discutés ci-dessus pour la distillation des mélanges binaires. Il sera donc possible de trouver, par une construction géométrique, la composition des phases liquides et solides qu'on doit obtenir quand on provoque, dans une solution initiale donnée, la cristallisation d'une certaine quantité de cristaux mixtes.