

## Sur l'équilibre liquide-vapeur du système ternaire $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ Les trajectoires de distillation des mélanges composés d'acide phosphorique, d'acide nitrique et d'eau

Par R. FLATT et J. BONNET

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

Dans une publication antérieure<sup>1</sup>, l'un de nous a décrit une méthode selon laquelle on peut construire la trajectoire de distillation de tout mélange d'eau et d'acide nitrique. Elle utilise le diagramme de phases du système binaire  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  qui indique la composition de la phase gazeuse en fonction de la composition de la phase liquide à la température d'ébullition de cette dernière.

La composition de la phase gazeuse varie lorsqu'on ajoute à un mélange binaire de  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  un troisième corps. P. PASCAL<sup>2</sup> s'est occupé de l'équilibre liquide-vapeur du système ternaire  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . On trouve dans son étude des diagrammes qui permettent d'établir la composition de la phase gazeuse en équilibre avec tout mélange donné d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'eau.

Nous nous sommes proposé de faire une étude analogue du système  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Il s'agissait donc d'étudier l'influence de l'acide phosphorique sur l'équilibre liquide-vapeur des mélanges d'eau et d'acide nitrique.

Nous avons envisagé l'établissement d'un diagramme à l'aide duquel il devait être possible d'indiquer la composition de la vapeur émise, à l'ébullition sous pression atmosphérique, par n'importe quel mélange des trois constituants  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Un tel diagramme devait ensuite nous permettre de construire les trajectoires de distillation des mélanges ternaires de  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> R. FLATT, *Chimia* 9 (1955) 232.

<sup>2</sup> P. PASCAL, *Ann. Chim. Physique* 15 (1921) 253.

Connaissant les trajectoires de distillation, on sera à même d'indiquer, pour chaque cas concret, la composition du distillat et du résidu.

Le problème que nous cherchons à résoudre peut être formulé de la façon suivante.

On dispose de 100 kg d'une solution composée de

$$\begin{aligned} a \text{ kg } \text{H}_3\text{PO}_4 \\ b \text{ kg } \text{HNO}_3 \\ c \text{ kg } \text{H}_2\text{O} \quad (c = 100 - a - b) \end{aligned}$$

On soumet cette solution à la distillation sous pression atmosphérique et on recueille

$$d \text{ kg de distillat (mélange de } \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O)}$$

Quelle est la teneur en  $\text{HNO}_3$  ( $= p \% \text{HNO}_3$ ) du distillat ?

La valeur de  $p$  dépendra

- 1° de la composition de la solution initiale, donc des deux variables indépendantes  $a$  et  $b$ ,
- 2° de la quantité de distillat recueilli, donc de la variable indépendante  $d$ .

Pour pouvoir résoudre le problème posé, il est nécessaire de connaître la composition de la vapeur qui, à la température d'ébullition, est en équilibre avec toute phase liquide composée de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Il faut donc établir un diagramme qui donne la teneur de la vapeur ( $= i \% \text{HNO}_3$ ) en fonction des deux valeurs qui définissent la composition de la phase liquide, soit

$$\begin{aligned} x &= \% \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ de la phase liquide,} \\ y &= \% \text{HNO}_3 \text{ de la phase liquide.} \end{aligned}$$

Nous choisissons pour la représentation de la phase liquide le diagramme triangulaire de GIBBS (fig. 1 a).

Le mélange  $L$  ( $x \% \text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $y \% \text{HNO}_3$ ) émet, à l'ébullition sous pression atmosphérique, une vapeur contenant

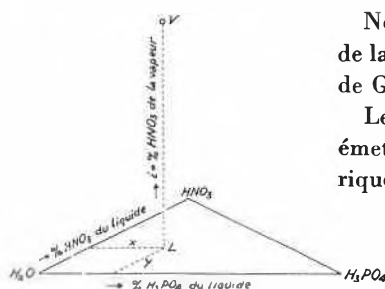
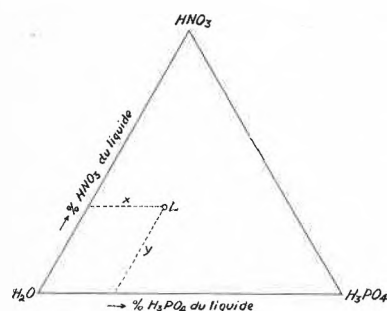


Fig. 1 a et b. Coordonnées du diagramme de phases

$i$  %  $\text{HNO}_3$  et  $(100 - i)$  %  $\text{H}_2\text{O}$

La valeur  $i$  est portée sur une droite passant par  $L$  et perpendiculaire au plan du triangle  $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  (fig. 1 b). La distance  $LV$  indique donc le %  $\text{HNO}_3$  de la vapeur émise par le mélange  $L$ .

A chaque point  $L$  du triangle de base correspond un point  $V$  indiquant la composition de la vapeur. Tous les points  $V$  forment dans l'ensemble une surface  $S$  qu'il s'agit de déterminer par des expériences appropriées.

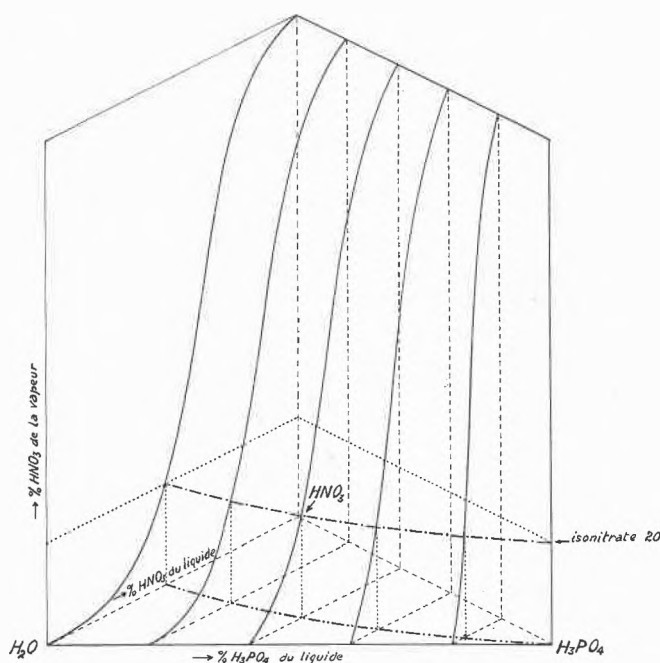


Fig. 2. Diagramme de phases liquide-vapeur

La fig. 2 montre, en perspective, la surface  $S$  qui se dresse au-dessus du triangle de base  $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ . On voit, dans cette figure, l'intersection de la surface  $S$  avec un plan horizontal au niveau correspondant à une vapeur à 20 %  $\text{HNO}_3$ . Cette ligne d'intersection est appelée l'«isonitrate 20».

En projetant cette ligne sur le triangle de base, on obtient une courbe qui est le lieu des points figuratifs de tous les mélanges liquides de  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  qui, à l'ébullition, produisent une vapeur à 20 %  $\text{HNO}_3$ .

D'une manière semblable, on peut faire des coupes à plusieurs niveaux, par exemple à 10, 20, 30 ... 90 %  $\text{HNO}_3$  de la vapeur, et projeter les lignes d'intersection sur le triangle de base. Le résultat est un diagramme plan avec une série d'isonitrates (voir fig. 5). A l'aide de ce diagramme, on peut établir, par interpolation, la composition de la vapeur de n'importe quel mélange de  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

#### Détermination expérimentale de la composition de la vapeur

Pour pouvoir construire le diagramme de la fig. 5, nous avons déterminé la composition de la vapeur pro-

duite, à la température d'ébullition, par un grand nombre de mélanges de  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Nous avons procédé de la façon suivante.

On introduit, dans un ballon à distiller, un mélange de  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  dont on connaît exactement la composition. On chauffe à ébullition et on distille une certaine quantité de  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , en recueillant le distillat en plusieurs fractions dans des récipients tarés. On pèse chaque fraction, puis on dose le  $\text{HNO}_3$  par titrage avec  $\text{NaOH}$ . Finalement, on analyse le résidu de distillation, afin de pouvoir vérifier par le bilan de chaque constituant, si la distillation a été effectuée sans perte de matière.

Connaissant la composition du mélange initial et des diverses fractions de distillat, on peut établir avec précision la composition de la solution au début et à la fin du prélèvement de chaque fraction. On peut donc tracer, dans le diagramme triangulaire, la trajectoire du point figuratif de la phase liquide. D'autre part, on peut marquer, à quelques points de la trajectoire, comme cote, la composition de la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide du point désigné de la trajectoire.

Pour obtenir des résultats exacts, on doit se servir d'un appareil à distiller qui exclut toute condensation de vapeur avant l'arrivée de la vapeur dans le réfrigérant. Il importe donc que les parois du ballon à distiller soient maintenues partout à une température supérieure à la température de rosée de la vapeur formée.

L'appareil que nous avons utilisé est représenté à la fig. 3. Le ballon à distiller d'une capacité de 1,5 litres est muni de trois tubulures à joints rodés (dont deux seulement sont dessinés dans la fig. 3). On introduit par celles-ci

- 1° un thermomètre,
- 2° un tube recourbé et percé d'un trou à la base de la courbure, faisant corps avec le réfrigérant,
- 3° un tube capillaire étiré en pointe fine, par lequel on fait passer un faible courant d'azote pour obtenir une ébullition régulière, sans surchauffe. (Ce tube n'est pas dessiné dans la fig. 3.)

Le ballon est chauffé à l'aide d'une calotte électrique (220 volts, 700 watts); il est entouré d'un cylindre en cuivre calorifugé par un carton d'amiante et muni de trois encoches dans lesquelles est suspendu le ballon à distiller. Le couvercle en cuivre, également calorifugé par de l'amiante, porte deux thermomètres qui mesurent la température de l'air autour du ballon. Grâce à la bonne conductibilité thermique du cuivre, il est facile de maintenir tout autour du ballon une température de 5 à 10° supérieure à la température d'ébullition. Le tube recourbé qui conduit la vapeur dans le réfrigérant est entouré d'une bande chauffante.

En général, nous avons utilisé, pour chaque opération, environ 500 g de solution, pesée à 0,1 g près. Nous avons recueilli le distillat alternativement par fractions de 40 g et de 2 g environ. Lorsque environ la moitié de la charge

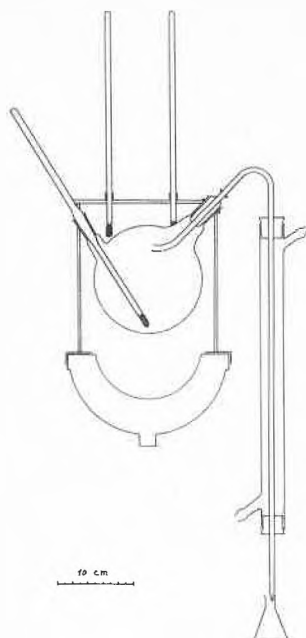


Fig. 3. Appareil à distiller

était distillée, nous avons arrêté le chauffage. Nous avons retiré le réfrigérant et fermé la tubulure avec un bou-

chon rodé. Après refroidissement, nous avons pesé le ballon avec son contenu et dosé dans le résidu de distillation les g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et les g  $\text{HNO}_3$ .

Cette manière d'opérer permet de faire plusieurs contrôles :

- 1° La somme des poids des distillats et du résidu doit être égale au poids de la charge employée.
- 2° La teneur en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  du résidu de distillation doit être égale à la quantité de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  contenue dans la charge.
- 3° La quantité de  $\text{NO}_3^-$  qu'on trouve dans les diverses fractions, additionnée du  $\text{NO}_3^-$  retenu dans le résidu, doit être égale à la quantité de  $\text{NO}_3^-$  contenu dans la charge. Seules les distillations pour lesquelles ces trois bilans donnaient une concordance satisfaisante ont été retenues pour la construction des diagrammes.

#### Exemple d'une distillation

On a soumis à la distillation 500 g de mélange contenant 25,9 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 19,4 %  $\text{HNO}_3$  et 54,7 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Le tableau I indique les valeurs que nous avons obtenues pour la composition des diverses fractions et de la phase liquide après la distillation de chaque fraction.

Tableau I

Distillation fractionnée d'un mélange contenant 25,9 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 19,4 %  $\text{HNO}_3$ , 54,7 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Pression barométrique 716 mm Hg

	Composition du résidu et du distillat				Composition de la phase liquide			Compo- sition du distillat
	g $\text{H}_3\text{PO}_4$	g $\text{HNO}_3$	g $\text{H}_2\text{O}$	g total	% $\text{H}_3\text{PO}_4$	% $\text{HNO}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$	% $\text{HNO}_3$
A = Solution initiale	129,30	97,20	273,50	500,00	25,9	19,4	54,7	
la 1 <sup>re</sup> fraction élimine	—	1,96	30,04	32,00				6,1
B = Résidu après la 1 <sup>re</sup> fraction	129,30	95,24	243,46	468,00	27,6	20,4	52,0	
la 2 <sup>e</sup> fraction élimine	—	0,11	1,33	1,44				7,4
C = Résidu après la 2 <sup>e</sup> fraction	129,30	95,13	242,13	466,56	27,7	20,4	51,9	
la 3 <sup>e</sup> fraction élimine	—	3,33	36,89	40,22				8,3
D = Résidu après la 3 <sup>e</sup> fraction	129,30	91,80	205,24	426,34	30,3	21,5	48,2	
la 4 <sup>e</sup> fraction élimine	—	0,44	3,91	4,35				10,1
E = Résidu après la 4 <sup>e</sup> fraction	129,30	91,36	201,33	421,99	30,6	21,6	47,8	
la 5 <sup>e</sup> fraction élimine	—	4,76	33,02	37,78				12,6
F = Résidu après la 5 <sup>e</sup> fraction	129,30	86,60	168,31	384,21	33,7	22,5	43,8	
la 6 <sup>e</sup> fraction élimine	—	0,79	4,22	5,01				15,8
G = Résidu après la 6 <sup>e</sup> fraction	129,30	85,81	164,09	379,20	34,1	22,6	43,3	
la 7 <sup>e</sup> fraction élimine	—	7,41	31,40	38,81				19,1
H = Résidu après la 7 <sup>e</sup> fraction	129,30	78,40	132,69	340,39	38,0	23,0	39,0	
la 8 <sup>e</sup> fraction élimine	—	1,00	3,30	4,30				23,3
I = Résidu après la 8 <sup>e</sup> fraction	129,30	77,40	129,39	336,09	38,5	23,0	38,5	
la 9 <sup>e</sup> fraction élimine	—	10,47	27,04	37,51				27,9
J = Résidu après la 9 <sup>e</sup> fraction	129,30	66,93	102,35	298,58	43,3	22,4	34,3	
la 10 <sup>e</sup> fraction élimine	—	1,39	2,95	4,34				32,0
K = Résidu après la 10 <sup>e</sup> fraction	129,30	65,54	99,40	294,24	43,9	22,3	33,8	
la 11 <sup>e</sup> fraction élimine	—	5,17	10,24	15,41				33,5
L = Résidu après la 11 <sup>e</sup> fraction	129,30	60,37	89,16	278,83	46,4	21,6	32,0	

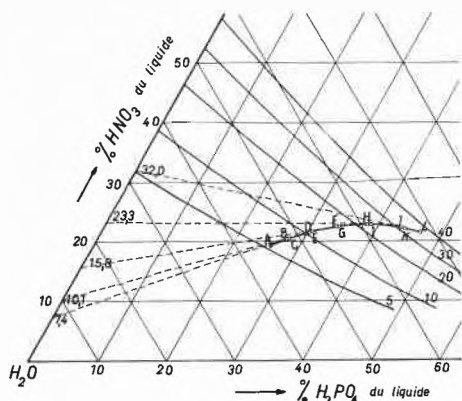


Fig. 4. Trajectoire de distillation du mélange 25,9 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 19,4 % HNO<sub>3</sub> + 54,7 % H<sub>2</sub>O

La fig. 4 montre l'évolution de la composition de la phase liquide durant la distillation. La ligne ABCD... est la «trajectoire de distillation» du mélange à 25,9 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 19,4 % HNO<sub>3</sub>, 54,7 % H<sub>2</sub>O.

Pour la construction des isonitrates, il importe de connaître, pour quelques points de la trajectoire, la «cote», c'est-à-dire le % HNO<sub>3</sub> de la vapeur qui est en équilibre avec la phase liquide représentée par un point du triangle.

Pendant la distillation de la première fraction (32,00 g), la composition de la phase liquide a fortement changé. On en conclut que la composition de la vapeur a également varié sensiblement pendant cette première étape de la distillation. La première fraction ne permet donc pas de calculer une cote. En effet, le liquide A donne une vapeur qui renferme bien moins de 6,1 % HNO<sub>3</sub>, le liquide B une vapeur à plus de 6,1 % HNO<sub>3</sub>. La position d'un point intermédiaire entre A et B, auquel correspond une vapeur à 6,1 % HNO<sub>3</sub> (c'est-à-dire la valeur de la fraction) n'est pas connue.

La deuxième fraction ne pèse que 1,44 g. La composition de la phase liquide n'a donc guère changé pendant la distillation de la deuxième fraction. Les liquides B et C donnent par conséquent une vapeur d'une composition pratiquement égale. La cote du point B est très légèrement inférieure à 7,4 % HNO<sub>3</sub> (composition de la 2<sup>e</sup> fraction), celle du point C est un peu plus grande que 7,4 % HNO<sub>3</sub>. Sensiblement au milieu entre les points figuratifs B et C se trouve le point figuratif α d'une phase liquide qui émet une vapeur à 7,4 % HNO<sub>3</sub> correspondant à la composition de la deuxième fraction.

Il y a donc lieu de calculer la moyenne des coordonnées des points B et C, soit

$$\left. \begin{aligned} \% \text{H}_3\text{PO}_4 &= \frac{27,6 + 27,7}{2} = 27,6 \\ \% \text{HNO}_3 &= \frac{20,4 + 20,4}{2} = 20,4 \\ \% \text{H}_2\text{O} &= \frac{51,9 + 52,0}{2} = 52,0 \end{aligned} \right\} \text{coordonnées du point } \alpha$$

et d'attribuer à ce point la cote de 7,4 % HNO<sub>3</sub>.

On procède d'une manière semblable pour les points suivants: D + E (→ β), F + G (→ γ), H + I (→ δ), J + K (→ ε).

L'opération qui a conduit aux valeurs du tableau 1, fournit, par conséquent, sur sa trajectoire cinq points pour lesquels la cote est connue avec précision. Les valeurs sont réunies dans le tableau 2.

Tableau 2

	Composition de la phase liquide			Composition de la vapeur	
	% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	% HNO <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> O	% HNO <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> O
α (entre B et C)	27,6	20,4	52,0	7,4	92,6
β (entre D et E)	30,4	21,6	48,0	10,1	89,9
γ (entre F et G)	33,9	22,6	43,5	15,8	84,2
δ (entre H et I)	38,2	23,0	38,8	23,3	76,7
ε (entre J et K)	43,6	22,4	34,0	32,0	68,0

Diagrammes

Selon le mode opératoire indiqué ci-dessus, nous avons fait de nombreuses distillations avec des mélanges les plus divers. Elles nous ont fourni les cotes exactes d'un grand nombre de solutions composées de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sup>3</sup>.

Les points figuratifs de ces solutions ont été marqués dans le triangle de GIBBS du système H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, qui sert de base pour la construction du diagramme des isonitrates. A chaque point correspond une cote, qui indique le % HNO<sub>3</sub> de la vapeur. Par interpolation, nous avons établi les points représentant des solutions donnant une vapeur à 10 % HNO<sub>3</sub>. Le lieu de tous ces points est l'«isonitrate 10».

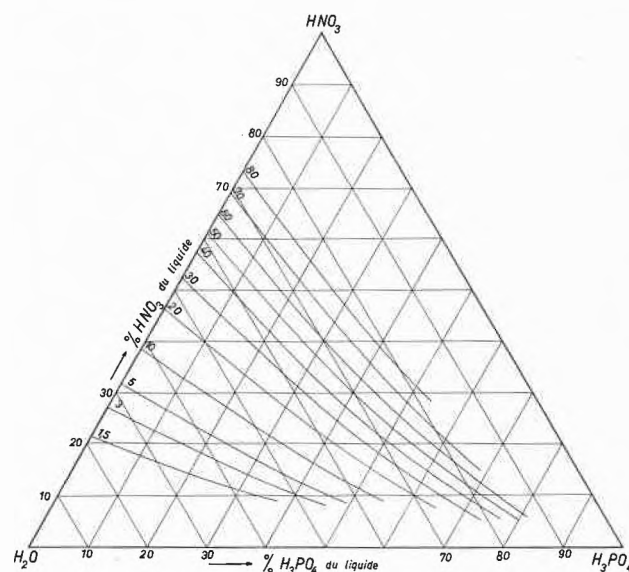


Fig. 5. Système H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. «Isonitrates» (lignes d'égale composition de vapeur)

<sup>3</sup> Voir thèse de J. BONNET, Lausanne 1954.



Selon le même principe, on trouvera les points  $E, F \dots$  de la trajectoire, situés sur les isonitrates suivantes.

La ligne  $ABCDE \dots$  de la fig. 7 est la trajectoire de distillation du mélange à 20%  $H_3PO_4$ , 27%  $HNO_3$  et 53%  $H_2O$ .

Supposons, à titre d'exemple, qu'on arrête la distillation au point  $E$  situé sur l'isonitrate 50. On trouve alors la composition du distillat entier, c'est-à-dire de toutes les fractions réunies, en traçant la droite  $EA$  et en la prolongeant jusqu'au côté  $H_2O-HNO_3$  du diagramme. La coordonnée du point d'intersection  $e$  indique directement le %  $HNO_3$  du distillat. Dans notre exemple, le distillat renferme 27,6 %  $HNO_3$ .

La quantité de distillat et de résidu se calcule d'après la longueur des segments  $EA$  et  $eA$ , selon la relation bien connue

$$\frac{\text{quantité de distillat}}{\text{quantité de résidu}} = \frac{EA}{eA} = \frac{l_2}{l_1}$$

ou encore :

$$\text{quantité de distillat} = \frac{l_2}{l_1 + l_2} \cdot \text{quantité de substance initiale}$$

$$\text{quantité de résidu} = \frac{l_1}{l_1 + l_2} \cdot \text{quantité de substance initiale}$$

Pour résoudre le problème cité à la page 343 (distillation de 100 kg contenant  $a$  kg  $H_3PO_4$  +  $b$  kg  $HNO_3$  jusqu'à ce qu'on ait recueilli  $d$  kg de distillat), on peut utiliser une méthode graphique très simple qui fournit la teneur en  $HNO_3$  du distillat (valeur de  $p$ ).

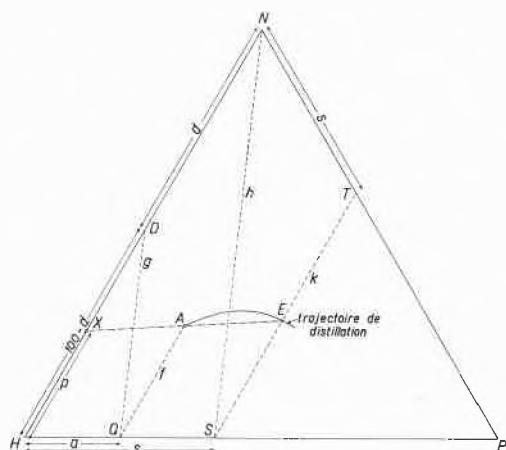


Fig. 8. Etablissement de la composition du distillat

On construit d'abord la trajectoire de distillation issue de  $A$  (point figuratif du mélange initial), comme il a été indiqué ci-dessus (fig. 8).

Les 100 kg de mélange  $A$ , qui renferment  $a$  kg  $H_3PO_4$ , donneront  $(100 - d)$  kg de résidu de distillation. La teneur en  $H_3PO_4$  ( $s$ %) de ce résidu sera donc

$$s = \frac{a}{100 - d} \cdot 100 \% H_3PO_4,$$

d'où l'on déduit

$$\frac{a}{s} = \frac{100 - d}{100}.$$

On reporte sur le côté  $NH$  (qui est divisé en 100 unités) la valeur de  $d$  (point  $D$ ). On trace par  $A$  la droite  $f$  parallèle à  $HN$  ( $\rightarrow$  point  $Q$ ), puis la droite  $g$  par les points  $Q$  et  $D$ . Ensuite on construit la droite  $h$  passant par  $N$  et parallèle à  $g$ . Cette droite  $h$  coupe le côté  $HP$  au point  $S$ . On voit facilement que le segment  $HS$  correspond à la valeur  $s$  car

$$\frac{100 - d}{100} = \frac{HQ}{HS} = \frac{a}{s}.$$

Toutes les solutions qui renferment  $s$ %  $H_3PO_4$  ont leur point figuratif sur la droite  $ST$  ( $k$ ) parallèle à  $HN$ . Le point figuratif du résidu doit se trouver

- 1° sur la trajectoire de distillation issue de  $A$ ,
- 2° sur la droite  $k$ .

C'est donc le point d'intersection  $E$  de ces deux lignes.

La «règle des points alignés» exige que les points figuratifs du distillat, du mélange initial et du résidu final  $E$  se trouvent sur une droite. On trouve donc le point figuratif du distillat en établissant l'intersection de la droite  $EA$  avec le côté  $HN$  du triangle (point  $X$ ). L'ordonnée du point  $X$  est la valeur  $p$  cherchée, soit le %  $HNO_3$  du distillat.

#### Particularités du diagramme des isonitrates

Dans son étude sur la composition de la vapeur produite par des mélanges de  $H_2SO_4 + HNO_3 + H_2O$ , PASCAL<sup>2</sup> signale quelques particularités de certains mélanges ternaires situés sur trois «lignes remarquables» I, II et III. Nous rencontrons dans notre système  $H_3PO_4-HNO_3-H_2O$  des propriétés semblables. Voici les trois cas qu'il y a lieu de relever.

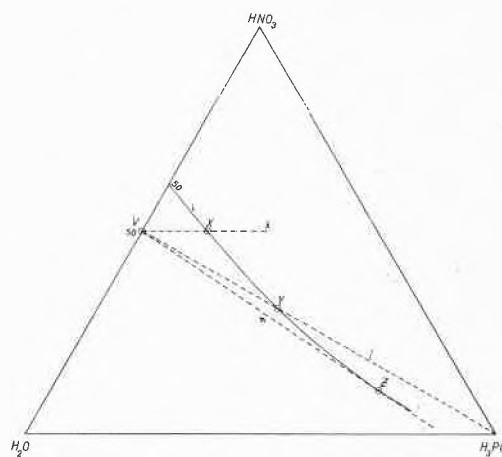


Fig. 9

La fig. 9 montre, dans le triangle  $H_3PO_4-HNO_3-H_2O$ , l'isonitrate 50 (courbe  $i$ ). Tous les mélanges de  $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O$  dont le point figuratif est situé sur cette ligne  $i$ , émettent, à l'ébullition, une vapeur composée de 50%  $HNO_3$  + 50%  $H_2O$ . Le point figuratif de la vapeur est le point  $V$  de la fig. 9.

I. — On trace par  $V$  une droite horizontale  $k$  parallèle au côté  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$  du triangle. Son point d'intersection  $X$  avec l'isonitrate  $i$  correspond à un mélange de  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  qui renferme 50%  $\text{HNO}_3$  (et 50%  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) et qui donne une vapeur à 50%  $\text{HNO}_3$  (et 50%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Si, lors d'une distillation, le point figuratif de la phase liquide passe par le point  $X$ , la droite  $k$  doit être tangente à la trajectoire de distillation.

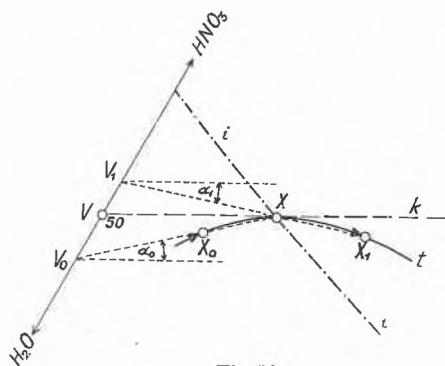


Fig. 10

Avant d'atteindre le point  $X$ , la phase liquide émet une vapeur qui contient moins de 50%  $\text{HNO}_3$ . Le point figuratif de cette vapeur (par exemple  $V_0$  de la fig. 10) se trouve alors sur le côté  $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$  du diagramme au-dessous du point  $V$ . La direction de la trajectoire de distillation  $t$  est définie par la droite qui passe par les points figuratifs de la vapeur ( $V_0$ ) et de la phase liquide correspondante ( $X_0$ ). L'angle  $\alpha_0$  de la droite  $V_0 X_0$  avec l'horizontale par  $V_0$  est positif, dans ce cas.

Lorsque le point  $X$  est dépassé, la phase gazeuse renferme plus de 50%  $\text{HNO}_3$  (par exemple point  $V_1$ ). La direction de la trajectoire de distillation  $t$  est donnée par la droite  $V_1 X_1$ . L'angle  $\alpha_1$  de cette droite avec l'horizontale par  $V_1$  est négatif.

Au point  $X$ , l'angle  $\alpha$  de la trajectoire passe par la valeur zéro. Le point  $X$  est par conséquent le point culminant de la trajectoire et l'horizontale  $k$  est sa tangente.

On peut construire, sur d'autres isonitrates ( $i', i'' \dots$ ), les points  $X$  qui marquent les points culminants des trajectoires de distillation. Chaque point  $X$  désigne une phase liquide qui émet une vapeur renfermant le même pourcentage de  $\text{HNO}_3$  que le liquide lui-même. Le lieu de ces points est la courbe  $I$  de la fig. 13 (page 350). Celle-ci part du point  $P$  représentant le mélange azéotrope de  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (68,4%  $\text{HNO}_3$ , 31,6%  $\text{H}_2\text{O}$ ) sur le côté  $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$  du diagramme et conduit au point figuratif de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Toutes les phases liquides dont le point figuratif se trouve à gauche de la ligne  $I$  (fig. 13) émettent une vapeur qui renferme un pourcentage de  $\text{HNO}_3$  plus faible que le liquide. Les phases liquides ayant le point figuratif à droite de la courbe  $I$  donnent une vapeur dont le %  $\text{HNO}_3$  est plus élevé que le %  $\text{HNO}_3$  du liquide.

II. — Dans la fig. 9, le point  $V$  est relié au sommet  $\text{H}_3\text{PO}_4$  du triangle par la droite  $l$ . Cette droite coupe l'isonitrate 50 au point  $Y$  qui présente les caractéristiques suivantes.

Admettons que, dans une opération de distillation, la trajectoire  $t$  (fig. 11) passe successivement par les points  $Y_0, Y$  et  $Y_1$ .  $Y$  se trouve sur l'isonitrate 50,  $Y_0$  un peu à gauche et  $Y_1$  un peu à droite de l'isonitrate 50.

Etant donné que la vapeur émise par le liquide  $Y_0$  contient moins de 50%  $\text{HNO}_3$ , le distillat qu'on recueille pendant le passage de  $Y_0$  à  $Y$  renferme moins de 50%  $\text{HNO}_3$  (point figuratif de ce distillat:  $V_0'$  dans la fig. 11). Si l'on ajoutait au liquide  $Y$  une certaine quantité de  $\text{HNO}_3$  à 50%, on obtiendrait un mélange dont le point figuratif se trouverait sur la droite  $l$  entre les points  $Y$  et  $V$ . Mais si l'on rajoute à  $Y$  le distillat de l'opération  $Y_0 \rightarrow Y$ , qui renferme moins de 50%  $\text{HNO}_3$ , on obtiendrait un mélange (liquide  $Y_0$ ) dont le point figuratif se trouve au-dessous de la droite  $l$  (voir fig. 11).

Lorsque le point  $Y$  est atteint, une nouvelle distillation donnera un distillat à plus de 50%  $\text{HNO}_3$  (point figuratif de ce distillat  $V_1'$ ). L'addition de distillat  $V_1'$  au résidu de distillation  $Y_1$  reconstitue le mélange  $Y$ . Les points  $V_1', Y$  et  $Y_1$  se trouvent sur une droite qui coupe la droite  $l$  au point  $Y$ . Puisque  $V_1'$  se trouve au-dessus de la droite  $l$ , on conclut que le point  $Y_1$  doit se trouver au-dessous de  $l$ .

De ces considérations, nous déduisons que la droite  $l$  est tangente à la trajectoire de distillation  $t$  passant par  $Y$ .

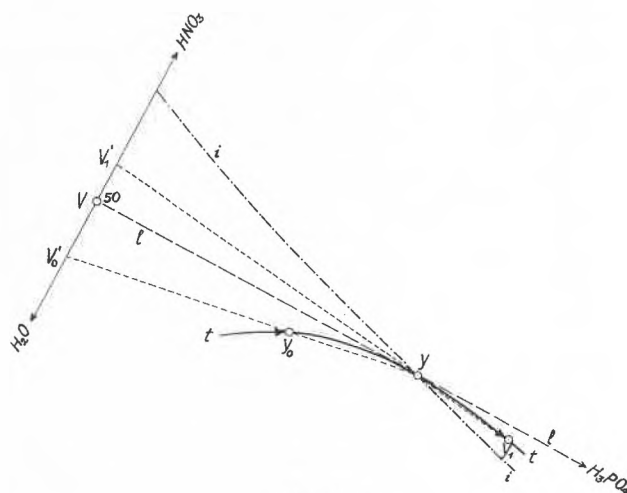


Fig. 11

Il y a lieu de construire sur d'autres isonitrates ( $i', i'' \dots$ ) leurs points  $Y$ , c'est-à-dire les points d'intersection des isonitrates avec les droites reliant les points figuratifs de la vapeur correspondante et de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . L'ensemble de ces points  $Y$  est la courbe II de la fig. 13. Son origine est le point  $P$  du mélange azéotrope du système binaire  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ .

La ligne II sépare le diagramme en deux régions distinctes. Les solutions dont le point figuratif se trouve

à gauche de II produisent une vapeur dans laquelle le rapport  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  est plus petit que dans la phase liquide. Par contre, lorsque le point figuratif de la phase liquide est situé à droite de II, ce rapport est plus grand pour la vapeur que pour le liquide. Pour les solutions situées sur la courbe II, le rapport  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  est le même dans les deux phases.

III. — On mène par le point  $V$  (fig. 9) la tangente  $m$  à l'isonitrate 50. Le point de contact est  $Z$ .

Nous admettons que, lors d'une distillation, la trajectoire de distillation  $t$  passe par le point  $Z$ . Le distillat recueilli avant que le point  $Z$  soit atteint renferme moins de 50%  $\text{HNO}_3$ . Son point figuratif ( $V_0''$  dans la fig. 12) est situé, sur le côté  $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ , entre les points  $\text{H}_2\text{O}$  et  $V$ . Le point  $Z_0$ , qui représente la composition de la phase liquide un peu avant l'arrivée à  $Z$ , se trouve *au-dessous* de la tangente  $m$ , puisque la droite  $V_0''Z_0$  coupe  $m$  au point  $Z$ .

Le point  $Z$  de la trajectoire étant atteint, il distille un acide nitrique à 50%, et la direction de la trajectoire est celle de la tangente  $m$ . En suivant cette tangente, le point figuratif de la phase liquide passe dans une région appartenant à des solutions qui donnent une vapeur à moins de 50%  $\text{HNO}_3$ . Le distillat qu'on obtient après le passage par  $Z$  (étape  $Z \rightarrow Z_1$ ) renferme moins de 50%  $\text{HNO}_3$ . Son point figuratif  $V_1''$  se trouve donc entre les points  $V$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sur le côté  $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$  du diagramme. La droite  $V_1''Z_1$  coupe  $m$  au point  $Z$ ; par conséquent, le point  $Z_1$  est situé *au-dessus* de la tangente  $m$ . On en conclut que  $Z$  est un *point d'inflexion* de la trajectoire de distillation  $t$  (courbe  $Z_0ZZ_1$ ).

Il est évident que, au-delà du point  $Z_1$ , la trajectoire n'atteindra plus ni l'isonitrate 50, ni la tangente  $m$ ; elle évoluera donc dans l'espace étroit entre ces deux lignes (fig. 12).

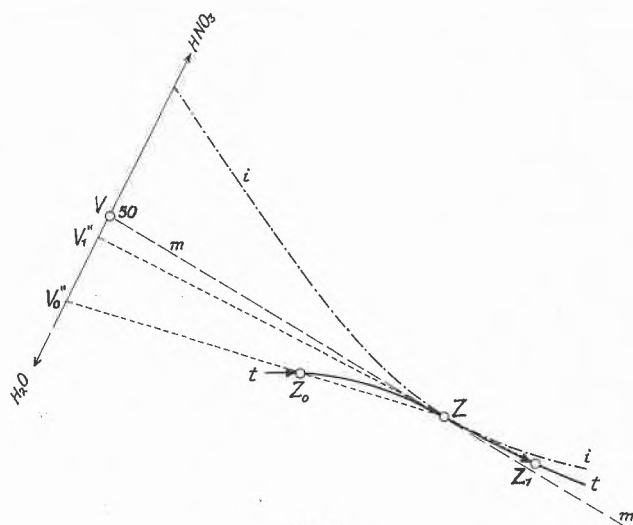
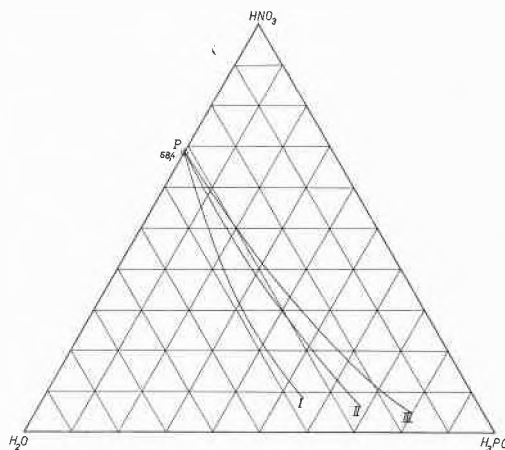


Fig. 12

Comme pour l'isonitrate 50, on peut établir sur d'autres isonitrates la position des points  $Z$  ( $Z$  étant le point de contact de l'isonitrate  $i$  avec la tangente à cette isonitrate passant par le point figuratif de la vapeur à  $i$  %  $\text{HNO}_3$ ). Le lieu de tous ces points  $Z$  est la courbe III de la fig. 13.

Fig. 13. Système  $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ . Lignes remarquables I, II, III

Quand on soumet à la distillation un mélange ternaire dont le point figuratif se trouve à gauche de la ligne III, on constate d'abord que, au fur et à mesure que la distillation progresse, la teneur en  $\text{HNO}_3$  de la vapeur augmente. Lorsque la trajectoire de distillation arrive à la ligne III, la teneur en  $\text{HNO}_3$  de la vapeur atteint un maximum. En poursuivant la distillation, on observe un abaissement du %  $\text{HNO}_3$  de la vapeur.

### Résumé

1. Nous avons fait de nombreuses déterminations de la composition de la vapeur émise, à la température d'ébullition, par des mélanges d'acide phosphorique, d'acide nitrique et d'eau.

2. Les résultats de ces déterminations ont été utilisés pour la construction d'un diagramme de phases concernant l'équilibre liquide-vapeur du système ternaire  $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ . Dans le diagramme triangulaire représentant les phases liquides, on a construit les « isonitrates » (lieu des mélanges liquides émettant une vapeur d'une même composition) pour les phases liquides produisant une vapeur à 1,5, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 et 80%  $\text{HNO}_3$ .

3. Il est décrit une méthode qui permet de construire, à l'aide du diagramme des isonitrates, la trajectoire de distillation des mélanges composés de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

4. Quelques particularités des trajectoires de distillation sont discutées.