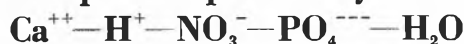


Sur l'équilibre liquide-vapeur du système quaternaire



Les trajectoires de distillation des mélanges composés d'acide phosphorique, d'acide nitrique, de nitrate de calcium et d'eau

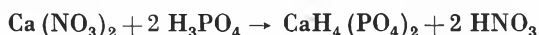
Par R. FLATT et J. BONNET

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

L'addition d'acide phosphorique à un mélange d'eau et d'acide nitrique modifie la composition de la vapeur émise par ce mélange. Dans un mémoire précédent¹, nous nous sommes occupés de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges ternaires composés de H_3PO_4 , HNO_3 et H_2O . Cette étude a conduit à la construction d'un diagramme qui permet de trouver la composition de la vapeur produite, à l'ébullition sous pression atmosphérique, par n'importe quel mélange donné de ces trois constituants. Nous avons ensuite décrit une méthode pour construire des trajectoires de distillation de tels mélanges.

Il est évident que tout corps soluble qu'on ajoute à une phase liquide contenant au moins deux constituants volatils, influence la composition de la vapeur formée par ce liquide. Il nous intéressait tout particulièrement de connaître l'effet que produit sur l'équilibre liquide-vapeur de mélanges ternaires de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ l'addition de nitrate de calcium.

Ce sel, très soluble dans l'eau, agit essentiellement par son anion NO_3^- sur la volatilité de l'acide nitrique. Il était à prévoir que l'augmentation de la teneur en NO_3^- par l'introduction de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ devrait conduire à l'augmentation de la teneur en HNO_3 de la vapeur, car l'acide phosphorique réagit sur le nitrate de calcium selon



Mais lorsqu'on élimine par distillation une certaine quantité de HNO_3 , le phosphate monocalcique formé agit comme tampon sur l'acide phosphorique restant. Il en résultera une diminution de l'acidité ce qui doit entraîner un abaissement de la teneur relative en HNO_3 dans la vapeur.

Pour un grand nombre de solutions composées des quatre constituants H_3PO_4 , HNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et H_2O , nous avons déterminé la composition de la vapeur for-

mée à la température d'ébullition. Les résultats de ces expériences ont été utilisés pour la construction de diagrammes qui donnent la teneur en HNO_3 de la vapeur en fonction de la composition de la phase liquide. Nous avons choisi des coordonnées d'une manière telle qu'il devenait facile de construire les trajectoires de distillation de mélanges composés des quatre constituants indiqués ci-dessus.

Le but final de notre étude est l'établissement de diagrammes qui permettent de résoudre le problème suivant :

On soumet 100 kg d'une solution composée de a kg H_3PO_4 , b kg HNO_3 , c kg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et d kg H_2O à une distillation. Quelle est la composition du distillat (en % HNO_3) lorsqu'on a retiré e kg de distillat ?

Les coordonnées des diagrammes

Pour représenter la composition de la vapeur émise par des phases liquides du système ternaire $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ¹, nous avons utilisé un diagramme tridimensionnel, dans lequel nous avons choisi les deux axes de coordonnées du triangle de base pour indiquer le % H_3PO_4 (x) et le % HNO_3 (y) de la phase liquide, tandis que l'axe vertical était attribué au % HNO_3 (i) de la vapeur. A chaque point L du triangle de base correspondait donc une « cote » i définissant la composition de la phase gazeuse en équilibre avec le mélange liquide de la composition L .

Les solutions composées de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$, qui appartiennent au système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$, renferment un constituant indépendant de plus que le système ternaire $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Elles exigent par conséquent un diagramme pour les valeurs de i avec une coordonnée de plus que ce dernier, donc un diagramme tétradimensionnel.

La fig. 1 montre un diagramme tridimensionnel avec les axes de coordonnées rectangulaires attribués à la teneur de la phase liquide en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (x), H_3PO_4 (y)

¹ *Chimia* 12 (1958) 343.

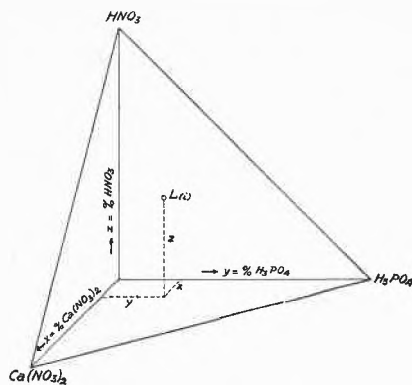


Fig. 1. Coordonnées rectangulaires

et HNO_3 (z). Les coordonnées du point L définissent la composition d'une phase liquide contenant les quatre constituants du système. La solution L émet, à l'ébullition, une vapeur à i % HNO_3 . La valeur i est la «cote» du point L , c'est la quatrième coordonnée d'un diagramme de phase pour l'équilibre liquide-vapeur du système quaternaire $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$.

Il existe d'autres phases liquides L' , L'' ... de ce système qui émettent à l'ébullition une vapeur d'une même composition (i % HNO_3) que la vapeur de la solution L . Leurs points figuratifs se trouvent sur une surface qui traverse d'une manière caractéristique le diagramme. Le lieu de tous ces points L qui représentent des phases liquides émettant une vapeur à i % HNO_3 est l'«isonitrate i ».

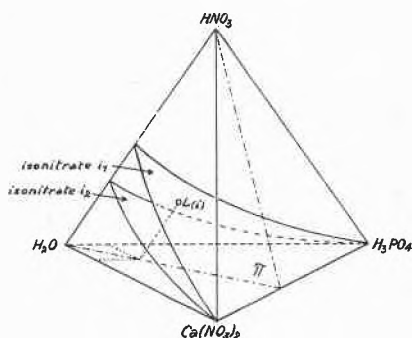


Fig. 2. Diagramme tétraédrique

On voit, dans la fig. 2, un diagramme spatial en forme de tétraèdre²; les trois axes de coordonnées partant du point figuratif de H_2O sont attribués, comme précédemment, à la teneur en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_3PO_4 et HNO_3 de la phase liquide. La surface désignée par «isonitrate i_1 » est le lieu des points figuratifs de toutes les phases liquides donnant une vapeur à i_1 % HNO_3 . Les phases liquides qui produisent une vapeur à i_2 % HNO_3 sont représentées par l'isonitrate i_2 .

Le premier but de notre étude est l'établissement d'un certain nombre d'isonitrates dans un diagramme spatial. Au moyen de ces isonitrates, il sera ensuite possible de

trouver, par interpolation, la composition de la vapeur émise par n'importe quelle phase liquide définie par les trois coordonnées x , y et z .

Puis il s'agira de construire, dans ce diagramme, le chemin que parcourt le point figuratif de la phase liquide pendant la distillation. Cette «trajectoire de distillation» sera une courbe qui évoluera dans le diagramme tridimensionnel de la fig. 2.

Le point figuratif de la vapeur qui se dégage se trouve, évidemment, à chaque instant sur l'arête $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ du diagramme. La règle des points alignés nous conduit à la conclusion que la trajectoire de distillation se trouve du début à la fin dans le plan π passant par le point figuratif de la solution initiale L et l'arête $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ du diagramme (voir fig. 2).

Afin de résoudre d'une manière pratique le problème qui nous intéresse (construction de la trajectoire de distillation d'une solution donnée), il importe de choisir convenablement les coordonnées du diagramme de phases de l'équilibre liquide-vapeur.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, la teneur absolue de Ca^{++} et de PO_4^{---} reste inchangée, donc aussi le rapport $\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{PO}_4^{---}}$. Il y a lieu de tenir compte de ce fait important.

Pour la construction de notre diagramme, nous porterons sur l'axe vertical le rapport

$$\frac{\text{équivalents-g Ca}^{++}}{\text{équivalents-g PO}_4^{---}} = f = \text{«coefficient de neutralisation de H}_3\text{PO}_4\text{»}$$

et nous maintiendrons les deux axes horizontaux pour indiquer les quantités relatives de NO_3^- et PO_4^{---} , comme nous l'avons fait précédemment pour le système ternaire limite $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$, exempt de Ca^{++} . La composition de la vapeur reste la cote i .

La base du diagramme représente des mélanges exempts de Ca^{++} ($f = 0$); c'est donc le diagramme du système ternaire limite $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ dont nous nous sommes occupés dans notre publication précédente¹.

Pendant la distillation d'un mélange quaternaire M ayant un coefficient de neutralisation de f_M , ce coefficient restera le même du commencement à la fin, et, puisque ce f_M est la coordonnée verticale de la phase liquide, on conclut que la trajectoire de distillation de cette opération sera située dans le plan horizontal du diagramme qui se trouve à la distance f_M du triangle de base.

Si l'on disposait d'un diagramme triangulaire avec des isonitrates semblable à la fig. 5 du précédent mémoire³, établi, non pas pour $f = 0$, mais pour le f_M du mélange quaternaire envisagé, on serait à même de construire la trajectoire de distillation selon le procédé que nous avons déjà discuté pour le système ternaire⁴.

² Helv. Chim. Acta 33 (1950) 2029.

³ Chimia 12 (1958) 346.

⁴ Chimia 12 (1958) 347.

Notre problème consiste donc à obtenir les données numériques nécessaires à la construction des isonitrates dans le diagramme triangulaire du niveau f_M .

Il est évident qu'on ne pourrait pas établir expérimentalement les diagrammes pour tout niveau possible de f . Il suffit de faire une étude expérimentale pour un certain nombre de niveaux convenablement choisis. Connaissant les isonitrates pour ces niveaux, on pourra construire par interpolation les isonitrates à d'autres niveaux, dont on aura besoin pour résoudre des problèmes pratiques.

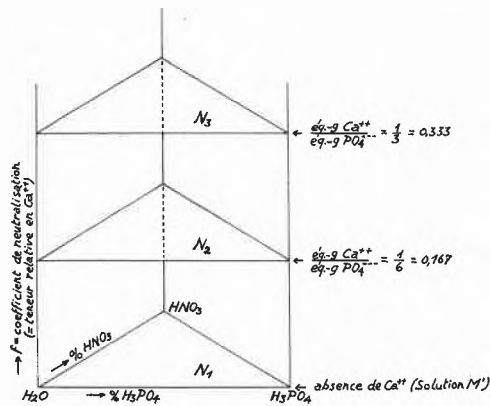


Fig. 3

Nous avons décidé d'établir par l'expérience les diagrammes triangulaires des isonitrates pour les niveaux correspondant aux valeurs suivantes de f (voir fig. 3):

- $f = \frac{1}{3}$ (niveau N_3) [1 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pour 2 H_3PO_4];
- $f = \frac{1}{6}$ (niveau N_2) [$\frac{1}{2}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pour 2 H_3PO_4];
- $f = 0$ (niveau N_1) [système limite exempt de Ca^{++} , voir mémoire précédent].

Avec ces trois niveaux, il doit être possible de construire par interpolation les diagrammes triangulaires pour toutes les valeurs de f comprises entre 0 et 0,33.

Calcul des coordonnées

Nous considérons un mélange M contenant les quatre constituants de notre système comme un mélange M' de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ («mélange de base») dans lequel une partie des ions H^+ de l'acide phosphorique est remplacé par Ca^{++} . On portera, dans le diagramme à construire, sur les axes horizontaux :

$x = \% \text{H}_3\text{PO}_4$ du mélange de base M' (exempt de Ca^{++})
 et
 $y = \% \text{HNO}_3$ du mélange de base M' (exempt de Ca^{++})

L'axe vertical sera réservé au coefficient de neutralisation de l'acide phosphorique, donc à la valeur de f .

On rapporte donc toutes les valeurs à 100 g $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ du mélange de base M' (et non pas à 100 g

de mélange M composé de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Cette manière de faire présente l'avantage suivant.

Tous les mélanges contenant les constituants PO_4^{---} , NO_3^- et H_2O dans un rapport donné ont leurs points figuratifs sur une droite verticale du diagramme, quel que soit le coefficient de neutralisation de ces mélanges. Les différences entre la composition de la vapeur des solutions situées sur une même verticale du diagramme proviennent exclusivement des coefficients de neutralisation, c'est-à-dire du degré de substitution des H^+ de l'acide phosphorique par le Ca^{++} .

Pour calculer les coordonnées d'une solution M composée de

$$\left. \begin{array}{l} a \text{ équiv.-g } \text{Ca}^{++} \\ b \text{ équiv.-g } \text{H}^+ \\ c \text{ équiv.-g } \text{NO}_3^- \\ d \text{ équiv.-g } \text{PO}_4^{---} \\ e \text{ mol.-g } \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} a + b = c + d$$

on opère de la façon suivante.

Le mélange de base M' qui correspond à la solution ci-dessus, contient

$$\left. \begin{array}{l} c \text{ équiv.-g } \text{HNO}_3 = c \cdot (\text{HNO}_3) = c \cdot 63,02 \text{ g } \text{HNO}_3 \\ d \text{ équiv.-g } \text{H}_3\text{PO}_4 = d \cdot \frac{(\text{H}_3\text{PO}_4)}{3} = d \cdot 32,67 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4 \\ e \text{ mol.-g } \text{H}_2\text{O} = e \cdot (\text{H}_2\text{O}) = e \cdot 18,02 \text{ g } \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{mélange de base } M'$$

On obtient donc :

$\% \text{H}_3\text{PO}_4$ du mélange de base M'

$$x = \frac{d \cdot 32,67}{c \cdot 63,02 + d \cdot 32,67 + e \cdot 18,02} \cdot 100$$

$\% \text{HNO}_3$ du mélange de base M'

$$y = \frac{c \cdot 63,02}{c \cdot 63,02 + d \cdot 32,67 + e \cdot 18,02} \cdot 100$$

coefficient de neutralisation $f = \frac{a}{d}$

Si, au contraire, on connaît les coordonnées x , y et f d'une solution M dans le diagramme spatial, on trouve pour la composition (relative) de la solution M , exprimées en équiv.-g, les valeurs suivantes :

équiv.-g PO_4^{---} : $d = \frac{x}{\frac{(\text{H}_3\text{PO}_4)}{3}} = \frac{x}{\frac{98,00}{3}} = \frac{x}{32,67}$

équiv.-g NO_3^- : $c = \frac{y}{(\text{HNO}_3)} = \frac{y}{63,02}$

équiv.-g Ca^{++} : $a = f \cdot d = f \cdot \frac{x}{32,67}$

équiv.-g H^+ : $b = c + d - a = \frac{y}{63,02} + \frac{x}{32,67} - f \cdot \frac{x}{32,67} = \frac{y}{63,02} + (1 - f) \cdot \frac{x}{32,67}$

mol.-g H_2O : $e = \frac{100 - x - y}{18,02}$

Détermination expérimentale de la composition de la vapeur

Pour l'étude du niveau N_2 ($f = \frac{1}{6}$, voir p. 43), nous avons préparé un certain nombre de solutions composées de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ qui renfermaient

pour 6 équiv.-g PO_4^{---} → 1 équiv.-g Ca^{++}
soit

pour 2 mol.-g H_3PO_4 → 0,5 mol.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Nous avons distillé ces mélanges dans le même appareil que nous avons utilisé pour l'étude du système ternaire $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (voir publication précédente¹, p. 345).

Les diverses fractions de distillat ont été pesées et analysées. D'autre part, nous avons analysé les résidus de distillation afin de pouvoir contrôler la bonne marche de l'opération par les bilans des divers constituants (poids total, PO_4^{---} , NO_3^- et Ca^{++}).

D'une manière analogue, nous avons composé des mélanges des quatre constituants qui contenaient

pour 6 équiv.-g PO_4^{---} → 2 équiv.-g Ca^{++}
donc

pour 2 mol.-g H_3PO_4 → 1 mol.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Les distillations faites avec ces mélanges nous ont procuré les données numériques se rapportant au niveau N_3 de notre diagramme.

En général, nous avons utilisé, pour chaque distillation, une quantité de solution correspondant à 500 g de mélange M' .

Dans quelques essais, nous avons atteint la saturation en phosphate monocalcique. A ce moment, nous avons arrêté la distillation. Par refroidissement, le phosphate monocalcique a cristallisé en proportion importante.

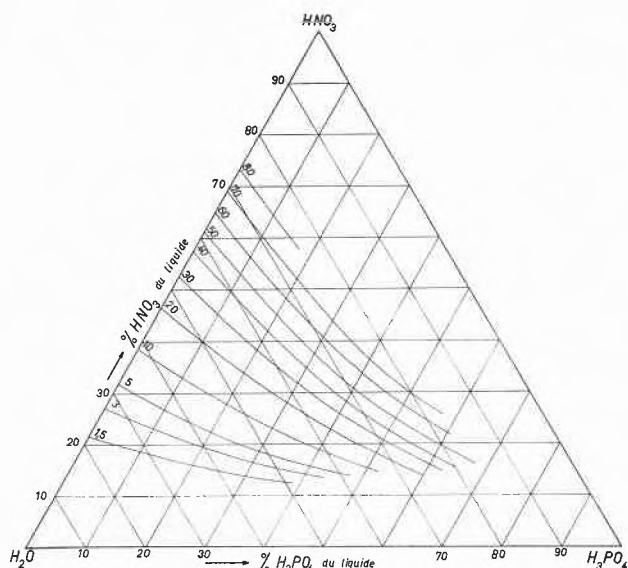


Fig. 4. Equilibre liquide-vapeur des solutions appartenant au niveau N_2 ($f = 0,167$)

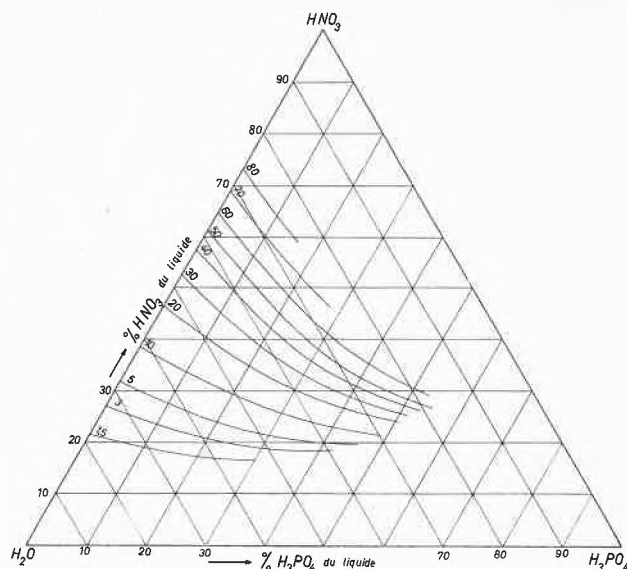


Fig. 5. Equilibre liquide-vapeur des solutions appartenant au niveau N_3 ($f = 0,333$)

Pour chaque distillation, nous avons établi un tableau semblable au tableau publié antérieurement⁵ se rapportant à la distillation d'un mélange ternaire de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Résultats

Les valeurs numériques que nous avons établies pour la composition de la vapeur émise par un grand nombre de solutions des niveaux N_2 et N_3 sont consignées dans la thèse de doctorat de J. BONNET⁶. Nous les avons utilisées pour la construction de deux diagrammes triangulaires qui se rapportent aux phases liquides ayant un coefficient de neutralisation de 0,167 (niveau N_2) et 0,333 (niveau N_3). Ces diagrammes sont représentés dans les fig. 4 et 5. Ils montrent, comme le diagramme du niveau N_1 des mélanges exemptes de Ca^{++} ⁷, les isonitrates de 1,5, 3, 5, 10, 20, ... 80.

Les isonitrates de trois niveaux (N_1 , $f = 0$; N_2 , $f = 0,167$; N_3 , $f = 0,333$) sont réunies dans la fig. 6. On remarque que, par le remplacement partiel de H^+ de l'acide phosphorique par du Ca^{++} , la pente des isonitrates diminue, ce qui correspond à une diminution de la teneur en HNO_3 dans la vapeur. Le tableau suivant donne quelques exemples.

Remarque

Lorsqu'on distille une solution contenant du Ca^{++} , le résidu de distillation atteint, un moment donné, la saturation en phosphate monocalcique. Si l'on poursuit la distillation au-delà de ce point, il y aura cristallisation de phosphate monocalcique au fur et à mesure que la vapeur s'échappe. La trajectoire de distillation montrera au point de saturation en phosphate monocalcique une

⁵ *Chimia* 12 (1958) 345.

⁶ J. BONNET, thèse, Lausanne 1954.

⁷ *Chimia* 12 (1958) 346, Fig. 5.

Tableau 1

Composition de la vapeur émise, à l'ébullition, par des solutions appartenant au système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{-H}^+\text{-NO}_3^-\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$

Coordonnées de la phase liquide (voir p. 43)			Composition de la vapeur % HNO_3
% H_3PO_4	% HNO_3	$f = \frac{\text{équiv.-g Ca}^{++}}{\text{équiv.-g PO}_4^{---}}$	
20	20	0	3,9
20	20	0,167	3,2
20	20	0,333	2,6
30	20	0	8,1
30	20	0,167	6,2
30	20	0,333	3,8
40	20	0	17,3
40	20	0,167	11,8
40	20	0,333	4,8
20	30	0	13,8
20	30	0,167	12,4
20	30	0,333	11,0
30	30	0	27,2
30	30	0,167	24,3
30	30	0,333	19,1
40	30	0	51,2
40	30	0,167	47,3
40	30	0,333	35,0

discontinuité, car l'élimination de phosphate monocalcique des solutions soumises à la distillation provoquerait à elle seule un déplacement du point figuratif de la phase liquide. Dès que la saturation en phosphate monocalcique est atteinte, la trajectoire de la phase liquide est la résultante de deux phénomènes, soit l'élimination de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ sous forme de vapeur et

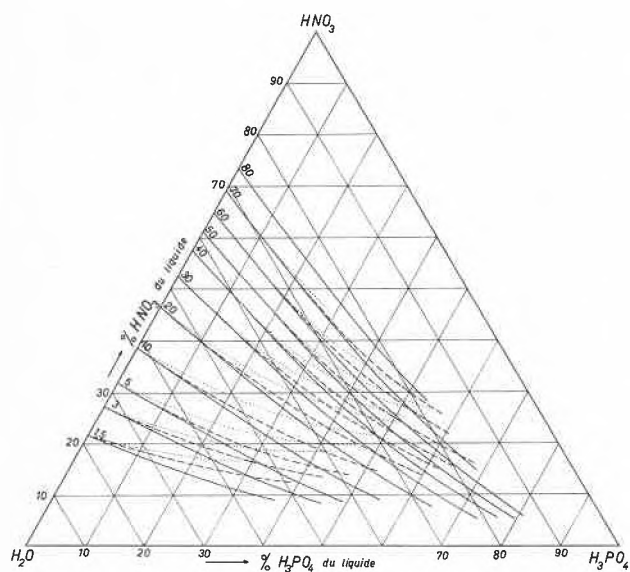


Fig. 6. Système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{-H}^+\text{-NO}_3^-\text{-PO}_4^{---}\text{-H}_2\text{O}$
 Equilibre liquide-vapeur à la température d'ébullition
 — isonitrates du niveau N_1 ($f = 0$)
 - - - isonitrates du niveau N_2 ($f = 0,167$)
 isonitrates du niveau N_3 ($f = 0,333$)

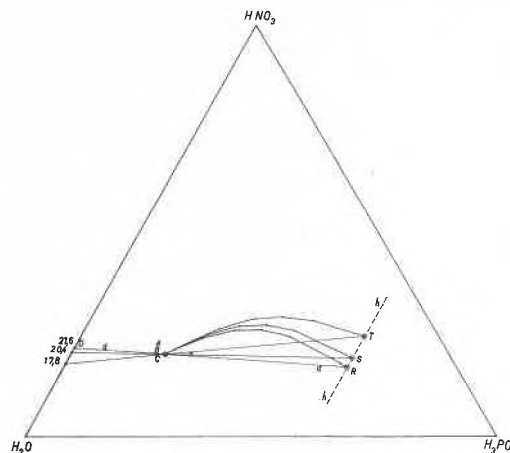


Fig. 7. Trajectoires de distillation aux niveaux N_1 , N_2 et N_3

l'élimination de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à l'état solide. La dernière réaction provoque d'ailleurs une variation du coefficient de neutralisation, donc un changement de niveau.

Il n'était pas dans notre intention d'étudier les trajectoires pour ce dernier cas.

Construction des trajectoires de distillation

Le procédé de construction de la trajectoire de distillation que nous avons exposé antérieurement⁸ pour les solutions exemptes de Ca^{++} (niveau N_1) s'applique, sans modification, aux distillations exécutées avec des solutions des niveaux N_2 et N_3 . Pour cette construction, on doit se servir respectivement des diagrammes des fig. 4 (niveau N_2) et fig. 5 (niveau N_3).

A titre d'exemple, nous avons établi, dans la fig. 7, les trajectoires pour trois mélanges A , B et C contenant les constituants PO_4^{---} , NO_3^- et H_2O dans le même rapport, mais qui possèdent des coefficients de neutralisation différents ($f_A = 0$; $f_B = 0,167$; $f_C = 0,333$).

La solution A est composée de

$$20 \text{ g H}_3\text{PO}_4 (x) + 20 \text{ g HNO}_3 (y) + 60 \text{ g H}_2\text{O}.$$

La solution B est obtenue à partir de 100 g de solution A par le remplacement de $\frac{1}{6}$ de H^+ de l'acide phosphorique par du Ca^{++} . Son poids est donc

$$100 + \frac{20}{6} \left[\frac{3(\text{Ca}) - 6(\text{H})}{2(\text{H}_3\text{PO}_4)} \right] =$$

$$100 + \frac{20}{6} \cdot 3 \left[\frac{40 - 2}{196} \right] = 101,9 \text{ g solution } B$$

Les coordonnées sont

$$x = 20\% \text{ H}_3\text{PO}_4; \quad y = 20\% \text{ HNO}_3; \quad f = 0,167$$

Pour obtenir la solution C , on admet qu'on remplace dans 100 g de solution A $\frac{1}{3}$ des H^+ de l'acide phosphorique par du Ca^{++} . On aura donc

⁸ *Chimia* 12 (1958) 347.

$$100 + \frac{20}{3} \left[\frac{3(\text{Ca}) - 6(\text{H})}{2(\text{H}_3\text{PO}_4)} \right] =$$

$$100 + \frac{20}{3} \cdot 3 \left[\frac{40 - 2}{196} \right] = 103,9 \text{ g solution C}$$

et les coordonnées de la solution C deviennent :

$$x = 20\% \text{ H}_3\text{PO}_4; \quad y = 20\% \text{ HNO}_3; \quad f = 0,333$$

Supposons qu'on arrête la distillation de la solution A lorsque $\frac{2}{3}$ de la matière initiale, soit 66,7 g ont passé.

Le résidu contient donc les 20 g H_3PO_4 dans 33,3 g de résidu, ce qui correspond à une teneur de 60% H_3PO_4 . La trajectoire de distillation s'arrête au point R situé sur la droite *h* qui représente toutes les solutions contenant 60% H_3PO_4 .

On trouve, à l'aide de la droite *d* que le distillat renferme 21,6% HNO_3 , donc

$$21,6 \cdot \frac{66,7}{100} = 14,4 \text{ g HNO}_3$$

La distillation des solutions B et C est arrêtée également lorsqu'on a recueilli 66,7 g de distillat. Les points S et T, situés sur la droite *h*, sont les points figuratifs des résidus de distillation. D'après leur position, on trouve que

le distillat de l'opération B contient 20,4% HNO_3 ,

donc 13,6 g HNO_3 ,

le distillat de l'opération C contient 17,8% HNO_3 ,

donc 11,9 g HNO_3 .

La quantité de NO_3^- qui a passé, sous forme de HNO_3 , dans le distillat est donc :

pour l'opération A 72,0% du NO_3^- total,

pour l'opération B 68,0% du NO_3^- total,

pour l'opération C 59,5% du NO_3^- total.

A l'aide des diagrammes des isonitrates pour les niveaux N_1 , N_2 et N_3 , on peut construire la trajectoire de distillation de n'importe quelle solution composée de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_3PO_4 , HNO_3 et H_2O pour autant que le point figuratif de cette solution se trouve dans le domaine que nous avons étudié [coefficient de neutralisation $f \leq 0,333$, donc au maximum 1 mol.-g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pour 2 mol.-g H_3PO_4].

Si, par exemple, on désire connaître la trajectoire de distillation d'une solution S ayant un coefficient de

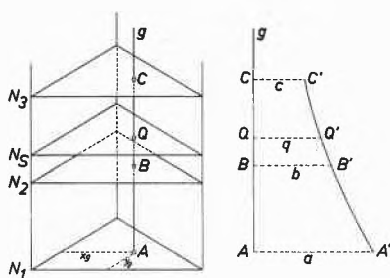


Fig. 8. Construction de la cote *q* de la solution Q appartenant au niveau N_3

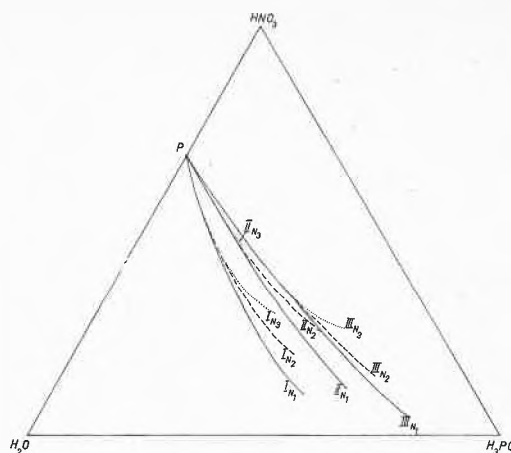


Fig. 9. Traces des surfaces remarquables I, II et III aux niveaux N_1 , N_2 et N_3

neutralisation de f_S , on doit d'abord construire le diagramme triangulaire des isonitrates au niveau N_S ($f = f_S$). On y parvient par interpolation entre les courbes des diagrammes des niveaux N_1 , N_2 et N_3 .

La fig. 8 montre comment on trouve la cote *q* (% HNO_3 de la vapeur) d'un point *Q* du niveau N_S en utilisant les cotes connues *a*, *b* et *c* des points *A*, *B* et *C* qui appartiennent aux niveaux N_1 , N_2 et N_3 et qui ont les mêmes coordonnées horizontales (*x*, *y*) que le point *Q*.

Particularités du diagramme spatial des isonitrates

Lors de la discussion du diagramme du système ternaire H_3PO_4 - HNO_3 - H_2O (niveau N_1)⁹, nous avons vu qu'il existe trois «lignes remarquables» I, II et III qui représentent :

- I le lieu des points culminants des trajectoires de distillation,
- II le lieu des solutions pour lesquelles le rapport $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ est le même dans la phase liquide et dans la vapeur,
- III le lieu des points figuratifs des phases liquides qui, lors de la distillation, produisent une vapeur passant par un maximum de concentration en HNO_3 .

Dans les niveaux N_2 ($f = 0,167$) et N_3 ($f = 0,333$), ces lignes I, II et III peuvent également être construites. Leur signification est la même que dans le diagramme du niveau N_1 . La fig. 9 montre ces trois lignes pour chacun des trois niveaux.

Toutes les courbes partent du même point *P*, qui représente dans le système binaire HNO_3 - H_2O le mélange azéotrope (68,4% HNO_3).

Dans le diagramme spatial, il existe des lignes I, II et III pour chaque niveau *N*. Toutes les lignes I constituent dans leur ensemble une «surface remarquable» qui traverse le diagramme de haut en bas. Les traces de cette surface I dans les plans horizontaux N_1 , N_2 et N_3 renseignent d'une façon suffisamment précise sur la forme de la surface I.

⁹ *Chimia* 12 (1958) 348.

Une deuxième surface remarquable réunit les points figuratifs de toutes les solutions situées sur les courbes II de tous les niveaux de f allant de 0 à 0,333.

Finalement, le diagramme est traversé par une surface remarquable III qui comprend toutes les courbes III des niveaux compris entre les limites de $f = 0$ et $f = 0,333$.

Résumé

1. Dans la présente étude, on s'est proposé d'établir un diagramme de phase à l'aide duquel il devait être possible de construire la trajectoire de distillation de mélanges quaternaires composés de H_3PO_4 , HNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et H_2O .

2. Les coordonnées du diagramme sont choisies de façon telle que la trajectoire de tout mélange donné des quatre constituants se trouve dans une coupe horizontale du diagramme spatial.

3. Les nombreuses déterminations expérimentales de la composition de la vapeur produite, à l'ébullition, par des phases liquides contenant $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ont permis de construire un diagramme au moyen duquel on peut trouver la composition de la vapeur émise par n'importe quel mélange de H_3PO_4 , HNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et H_2O pour autant que ce mélange ne renferme pas plus de 1 ion-g Ca^{++} pour 2 ions-g PO_4^{---} .

4. Un procédé pour construire les trajectoires de distillation des mélanges quaternaires est décrit.