

A. POTIER

**Étude des propriétés thermodynamiques des systèmes. Acide nitrique - Eau et peroxyde d'azote. Acide nitrique**

*Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4<sup>e</sup> série*, tome 20 (1956), p. 1-98

[http://www.numdam.org/item?id=AFST\\_1956\\_4\\_20\\_\\_1\\_0](http://www.numdam.org/item?id=AFST_1956_4_20__1_0)

© Université Paul Sabatier, 1956, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

**ANNALES**  
DE LA  
**FACULTÉ DES SCIENCES**  
DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE.  
POUR LES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET LES SCIENCES PHYSIQUES.

---

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS  
THERMODYNAMIQUES DES SYSTÈMES**

**ACIDE NITRIQUE — EAU ET PÉROXYDE D'AZOTE  
ACIDE NITRIQUE**

---

**INTRODUCTION**

Ce travail trouve son origine dans les préoccupations industrielles de l'Institut du Génie Chimique. Il se situe dans le cadre des recherches qui y sont poursuivies sur les acides forts.

Nous nous étions d'abord proposé d'étudier le système ternaire acide nitrique — peroxyde d'azote — eau milieu de synthèse des acides nitriques concentrés.

Nous nous sommes rapidement rendu compte de l'absence de données thermodynamiques convenables aussi bien dans le cas de ce système ternaire que dans ceux des deux systèmes binaires :

ACIDE NITRIQUE — EAU  
ET PÉROXYDE D'AZOTE — ACIDE NITRIQUE

Nous nous sommes ainsi limités à l'Étude des propriétés thermodynamiques de ces deux systèmes.

Une première recherche inédite sur les miscibilités du système ternaire à 0° nous avait permis de mettre en évidence l'imprécision des diagrammes que l'on peut obtenir par analyse chimique des phases.

Ceci nous a amené à préparer des corps d'une pureté définie, puis des mélanges pesés de ces corps purs et à mesurer ensuite des propriétés physiques sur ces mélanges bien déterminés.

Une étude des mémoires les plus récents de thermodynamique des solutions nous a conduit à penser que les méthodes modernes de mesures des tensions partielles isothermes étaient aptes à fournir le maximum de renseignements thermodynamiques. Ces méthodes expérimentales étaient malheureusement inapplicables dans le cas des deux systèmes considérés et les résultats obtenus par nos prédécesseurs par des procédés plus simples nous ont convaincu de la nécessité d'une nouvelle orientation des recherches.

Nous avons choisi de faire des mesures isothermes de tensions totales en fonction de la concentration et d'en déduire les pressions partielles par résolution de l'équation du Duhem-Margules :

$$x \frac{d \ln p_1}{dx} + (1 - x) \frac{d \ln p_2}{dx} \text{ jointe à } p_1 + p_2 = P$$

Ce problème n'avait jamais été traité dans toute sa généralité.

Les méthodes du calcul graphique, technique d'ingénieur, ayant été imposées à notre esprit<sup>(1)</sup> nous avons pensé que notre problème avait, lui aussi, sa solution graphique.

Cette méthode générale est exposée et discutée dans un second mémoire<sup>(2)</sup>.

Elle a permis ici l'exploitation de nos résultats expérimentaux. Ce travail est donc divisé en plusieurs chapitres :

- Préparations des produits purs,
- Mesure des densités des produits purs et des mélanges,
- Mesure des tensions des corps purs et tensions totales isothermes des mélanges,
- Calcul des tensions partielles des mélanges,
- et enfin calcul des propriétés thermodynamiques des deux systèmes (volumes molaires, enthalpies libres, entropies, enthalpies).

---

(1) Cours de Calcul Graphique de l'Institut du Génie Chimique professé par Monsieur A. LAVILLE.

(2) Second sujet de Thèse.

## CHAPITRE PREMIER

### PRÉPARATIONS DE L'ACIDE NITRIQUE ABSOLU ET DU PEROXYDE D'AZOTE PUR

Il existe déjà des méthodes classiques de préparation qui permettent d'obtenir ces corps dans de bonnes conditions.

Nous avons néanmoins pensé que le problème de la préparation de ces produits de base au laboratoire pouvait être présenté différemment. Il s'est agi de préparer à l'échelle du grand laboratoire des produits très purs à partir d'un matériel industriel bon marché. Les méthodes de préparation devaient, de plus, être suffisamment simples et ne nécessiter qu'une surveillance réduite.

Dans les deux cas, la purification du produit est assurée principalement par rectification. Cette opération fondamentale conduit à des produits parfaitement définis, pour peu qu'elle-même soit menée dans des conditions bien déterminées.

La mise au point a été faite dans les deux cas avec cet esprit et les conditions de marche qui vont être indiquées correspondent à un choix optima des différentes variables. Les deux rectifications ont été étudiées en utilisant la théorie classique de distillation due à SOREL [1] et complétée par PONCHON et SAVARIT [2].

#### 1. — PRÉPARATION DE L'ACIDE NITRIQUE ABSOLU

*Principe.* C'est la rectification sous pression atmosphérique des acides concentrés industriels.

L'appareil utilisé permet de séparer les acides forts en un résidu (azéotrope) et un distillat (acide absolu), et, simultanément, de débarrasser ce dernier des vapeurs nitreuses contenues initialement dans le mélange ou provenant d'une très faible décomposition.

#### PRODUIT BRUT DE CHARGE :

L'acide nitrique concentré utilisé provient de l'atelier Hoko de la S.P.A. de Lannemezan (1). Cet acide contient généralement de 2 à 4 % d'eau. Il est livré « blanchi » ou « rouge » et est utilisé indifféremment. Les conditions d'utilisation seront précisées plus loin.

---

(1) Nous tenons à remercier la S.P.A. de la fourniture de cet acide ainsi que de celle du peroxyde brut.

## DESCRIPTION DE L'APPAREIL :

C'est une colonne de rectification en discontinu, complète, avec tête à reflux réglable (*fig. 1*). La chaudière A est chauffée électriquement (flux calorifique réglable) par une résistance de 300 watts. C'est un erlenmayer en pyrex de 1 litre où l'on introduit une charge de 600 grammes d'acide

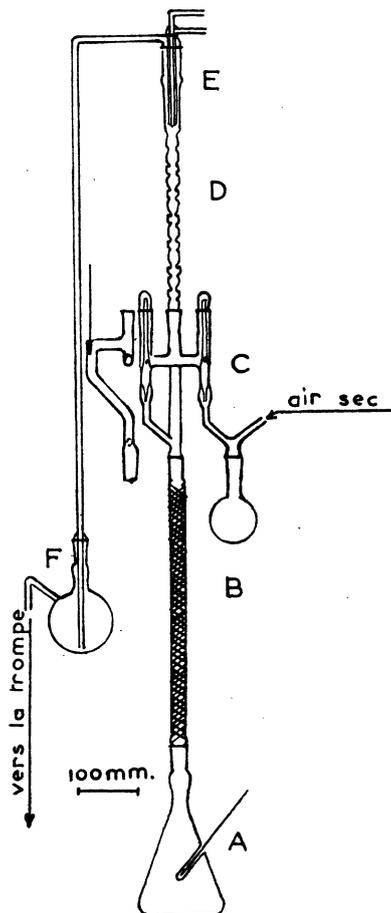


FIG. 1.

brut. Elle est réunie par un rodage femelle n° 3 à la colonne de rectification proprement dite, B, constituée par un tube en pyrex de diamètre 25 mm., haute d'environ 55 cm., garni d'anneaux Raschig en pyrex ( $3 \times 3$  mm.) et terminé par un rodage femelles n° 2 permettant de le surmonter d'une tête de reflux C.

La tête à reflux fixes interchangeable est d'un modèle établi par QUIKFIT et QUARTZ. C'est un tube de 17 mm. de diamètre extérieur, en col de cygne, muni à sa partie inférieure d'un rodage mâle n° 2; le col de

cygne, portant une gaine thermométrique, est réuni horizontalement à la branche longue d'un té vertical renversé de 17 mm. de diamètre extérieur. La partie supérieure de ce té est munie d'un rodage femelle n° 2. Les deux branches latérales du té sont, chacune, soudées à un tube de 20 mm. de diamètre. Chacun de ces tubes verticaux est muni, à sa partie inférieure, d'un rodage n° 1 et, à sa partie supérieure, d'un rodage n° 2. Dans chaque rodage interne inférieur, vient s'adapter un rodage mâle, muni d'un tube troué latéralement et prolongé d'un compte-goutte, à sa partie inférieure. La grosseur et la position des trous permettent de régler le débit dans chaque branche. Par l'un des tubes latéraux, on renvoie le liquide condensé dans la colonne. Par l'autre, on recueille le distillat. On peut, ainsi, avoir un reflux déterminé. Le côté distillat est muni d'une adduction d'air sec.

Encombrement : 30 cm. de hauteur, y compris le rodage (2).

A la suite de la tête de reflux, sont montés, le condensateur à fractionnement D et le condenseur total E. Ils constituent une seule pièce formée d'un réfrigérant en doigt de gant de 20 cm. de hauteur et d'une colonne VIGREUX de 30 cm.

Un tube de verre, soudé au condenseur D, conduit l'air de balayage et les vapeurs nitreuses dans un ballon barboteur F de 250 cc., à col rôdé; l'absorption par l'eau est instantanée. L'air, ainsi débarrassé des vapeurs nitriques ou nitreuses, passe dans un débitmètre étalonné et va à la trompe (à eau) d'aspiration.

#### CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT :

Le reflux, rapport de la quantité retournée en tête de colonne à la quantité recueillie, étant fixé à 3 (3), le débit calorifique optimum (chauffage de la chaudière) est voisin de 300 watts-heures (un chauffage supérieur provoquerait le noyage de la colonne).

La charge initiale de la chaudière est constituée de 400 à 600 grammes d'un acide dont le titre doit être compris de préférence entre 80 et 90 % (produit industriel brut mélangé à une certaine quantité d'azéotrope résiduel).

La rectification des acides de titre inférieur à 80 % n'est pas intéressante. Au delà de 90 %, il y a une légère décomposition qui nuit à la blancheur des acides obtenus.

La blancheur des acides obtenus dépend aussi du balayage d'air sec en tête de colonne. L'expérience conduit à le fixer à 40 litres-heure.

---

(2) Pour la mise au point, les rodages internes latéraux avaient été remplacés par deux robinets. Un robinet, sur le tube de reflux, permettait de recueillir une partie du distillat, lorsqu'on opérait à reflux total.

(3) Ceci correspond sensiblement, la colonne n'étant pas calorifugée à une efficacité :  $R = 7$ .

## DESCRIPTION D'UNE PRÉPARATION :

La charge étant introduite, le chauffage est branché et l'aspiration d'air sec mise en marche. La rectification débute par le dégagement de la majeure partie du peroxyde dissous. La température de la tête de colonne est alors voisine de 25°. Au moment où le liquide brun roux s'éclaircit, une vapeur claire monte dans la colonne. La condensation commence et le reflux s'amorce. Au bout de quelques minutes, le liquide, retenu dans la tête de colonne, s'éclaircit. Toute cette portion est rejetée (et sera recyclée ultérieurement) (perte voisine de 15 grammes). L'acide que l'on recueille ensuite est absolument blanc, la séparation du mélange binaire anhydre de tête de colonne en ses constituants s'accomplissant dans la colonne de Vigreux. L'air sec de balayage entraîne à peu près 10 % de l'acide absolu de tête de colonne. Cet acide entraîné et les vapeurs nitreuses vont se dissoudre dans le ballon à barbotage.

On s'arrange pour que la réfrigération en tête de colonne produise la formation d'un anneau brun à peu près sur la moitié du doigt de gant.

La rectification est poursuivie jusqu'à détection d'une variation de température de tête de colonne (environ 82°8) inférieure au 1/10 de degré. Le résidu de chaudière titre 72 à 74 %.

La production horaire en acide absolu est de l'ordre de 250 g.-heure.

## RÉSULTATS ANALYTIQUES :

Les échantillons obtenus (prises d'environ 3 grammes) pesés à la pipette de Lunge, puis dissous dans l'eau froide, sont dosés par acidimétrie à l'aide d'une soude normale en présence de rouge de méthyle. La soude préalablement décarbonatée (procédé Kohltoff) était titrée directement au phtalate acide de potassium, puis à l'acide chlorhydrique étalonné lui-même par gravimétrie au chlorure d'argent.

Nous citons, à titre d'exemple, les résultats obtenus au cours d'une rectification d'un acide titrant initialement 97 %; le reflux lu est  $R = 0,75$ ,  $X$  est le titre du résidu de chaudière.

Tableau. — Dosage de la série  $R$  lu = 0,75 (Soude utilisée : 0,991 N).

X	ccNaOH	pesé	dosé	% poids
97	34,65	2,1740	2,1732	99,96
93,5	42,35	2,6417	2,6439	100,07
83,3	46,15	2,881	2,8812	100,0
78,7	40,25	2,5096	2,5128	100,1
72,9	47,55	2,9701	2,9698	99,99

Les titres déterminés expérimentalement sont donc 100 %<sup>(4)</sup> à la précision de nos dosages. Le reflux préconisé est  $R_{lu} = 3$ . Cependant, les dosages chimiques ne sont pas d'une sensibilité suffisante et nous ne pouvons affirmer que cet acide est rigoureusement à 100 %. Pour cette raison, nous avons fait des mesures de densités, tension de vapeur, point de fusion dont nous rendrons compte plus loin.

#### COMPARAISON AVEC D'AUTRES MÉTHODES DE PRÉPARATION :

Il n'existe que deux préparations classiques de l'acide nitrique absolu au laboratoire.

L'une consiste à traiter, sous vide, le nitrate de sodium par l'acide sulfurique. Elle est susceptible, lorsqu'elle est convenablement utilisée, de fournir un produit d'une très grande pureté. GIAUQUE et FORSYTHE [3] ont ainsi produit un acide ne contenant pas plus de 0,01 mole % d'impureté et l'ont utilisé à des mesures de chaleurs spécifiques d'une haute précision.

La seconde, qui est aussi la plus généralement employée consiste à déshydrater sous vide, une partie d'acide déjà concentré (96 %) par trois parties d'acide sulfurique. Le procédé a été décrit en particulier par BERL et SAMTLEBEN [4]. DALMON [5] donne quelques détails sur une préparation du même type.

On voit les avantages multiples de la préparation proposée ici.

C'est une rectification sous pression atmosphérique, opération qui non seulement est plus maniable que les opérations sous vides antérieures, mais qui permet aussi une production horaire beaucoup plus importante pour un encombrement identique.

Elle ne nécessite aucun apport de produit étranger (acide sulfurique) difficile à récupérer et enfin, l'azéotrope, queue de distillation est toujours utilisable.

## 2. — PRÉPARATION DU PÉROXYDE D'AZOTE LIQUIDE PUR

*Principe* : Rectification sous pression atmosphérique du peroxyde industriel préalablement oxydé au maximum par un courant d'oxygène gazeux. L'anhydride nitreux est éliminé comme « tête » de distillation, le mélange de queue contenant de l'acide nitrique aqueux reste dans la chaudière.

#### PRODUIT BRUT DE CHARGE :

C'est un peroxyde provenant de l'atelier HOKO de la S.P.A., à Lannezean où il a été recueilli en bas du « liquéfacteur » ( $-5^{\circ}$  —  $10^{\circ}$ ). Sa couleur verdâtre, assez prononcée, indique la présence d'une assez forte quantité (environ 2 %) d'anhydride nitreux. Il contient, aussi, à peu près 5 % d'un acide nitrique à 70 % en poids.

(4) Ceci nous a été confirmé oralement par M. PESCARD du Laboratoire de Chimie Physique de Nancy (Pr. DODE) où est maintenant utilisée cette préparation.

Rappelons que le point d'ébullition de  $N_2O_3$  (mal défini) est de toute façon très inférieur à celui de  $N_2O_4$  (éb. =  $21^\circ C$ ).

DESCRIPTION DE L'APPAREIL :

L'appareil complet est reproduit sur la figure 2. Il comprend une colonne d'oxydation, une colonne de rectification et enfin un dispositif de réception qui permet de contrôler la pureté des produits rectifiés.

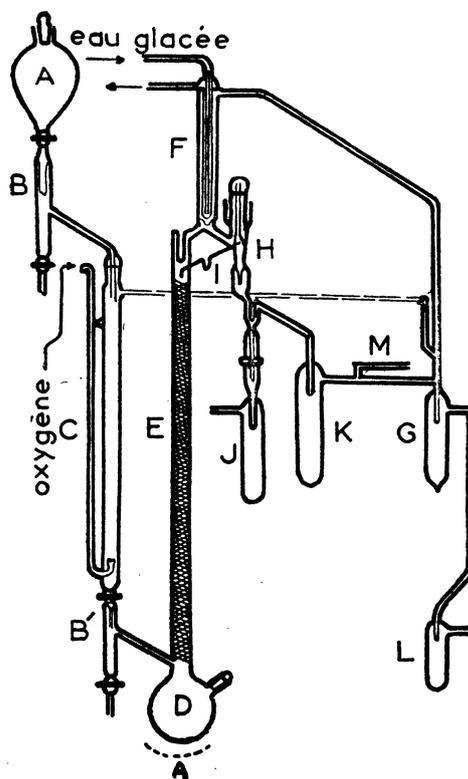


FIG. 2.

— *L'appareil d'oxydation* comprend une ampoule A de 1 litre, un dispositif B qui permet de séparer la couche nitrique lourde dans le cas où il y a deux couches dans le ballon A. Celui-ci assure en continu ou en discontinu l'alimentation de la colonne d'oxydation C.

Cette colonne est un tube (longueur 60 cm., diam. 2,8 cm.) de volume utile 200 cc., muni, à sa partie supérieure, d'un compte-goutte d'alimentation en peroxyde brut. Un tube, de diamètre extérieur  $\phi = 8$  mm., descend le long

de cette colonne pour y rentrer dans sa partie la plus basse et permet, par l'action d'une plaque de verre perforée, le barbotage d'un courant divisé d'oxygène dans le peroxyde contenu dans la colonne.

A la base de la colonne d'oxydation, est un système (B') de robinets, analogue au système (B), qui permet, éventuellement, de décanter la couche lourde riche en acide nitrique et d'alimenter la chaudière (D) de la colonne à rectifier.

La colonne à rectifier est conçue de telle façon que l'humidité ne puisse s'y introduire. Elle est entièrement soudée, le seul rodage sans protection est sur le ballon (D). Le rodage de tête de colonne, impossible à supprimer est muni d'une gaine protectrice noyée dans l'acide nitrique fumant.

— *L'appareil de rectification comprend* : Un ballon de charge (D) de 1 litre sur lequel est soudée la colonne à rectifier (E), tube de pyrex de 26 mm. de diamètre extérieur dont le garnissage (160 cm. environ) est constitué par des anneaux de verre.

Le peroxyde vapeur provenant de cette colonne est condensé par un réfrigérant (F) en doigt de gant (diam. ext. 26 mm., hauteur : 25 cm.) parcouru par de l'eau glacée. La partie condensée est séparée, en (H), en un reflux qui retourne à la colonne par le petit tube étroit I à compte-gouttes (ext.  $\phi = 5$  mm.) et un distillat qui va aux appareils de réception. Le séparateur, dont le principe est à peu près le même que celui de la colonne QUICKFIT et QUARTZ, utilisé dans notre préparation de l'acide nitrique, est constitué de la façon suivante (*fig. 3*) :

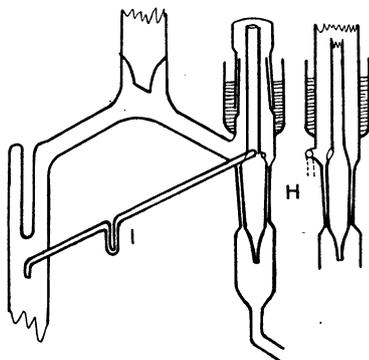


FIG. 3.

— Un rodage intérieur mâle, creux, est muni à sa partie inférieure d'un compte-gouttes, le tube vertical qui lui est soudé permet de l'enlever; ce tube est percé d'un orifice venant au niveau du tube de reflux. Le réglage des diamètres des orifices l'un par rapport à l'autre permet le réglage du

rapport de reflux (on peut avoir plusieurs tubes rodages avec des orifices différents; on dispose ainsi de plusieurs reflux).

Dans un tel appareil, la rétension est quasi nulle.

Le distillat s'écoulant à la partie inférieure du rodage plongeur va à l'appareil de réception qui comprend un tube en U à la partie inférieure duquel est un tube étiré en soudure interne sur un rodage permettant d'adapter un condenseur primaire (J). Ce condenseur permet de recueillir la fraction de tête de la distillation. Le tube étiré peut être scellé. Le distillat est alors recueilli dans un second condenseur (K) dit « condenseur à produits purs ». (K) est en communication avec le condenseur piège général (G) déjà indiqué. (G) est lui-même en contact avec l'air, mais par l'intermédiaire d'un dernier « condenseur piège » (L) qui sert essentiellement à arrêter l'humidité de l'atmosphère. Tous les condenseurs plongent dans un mélange carboglace-trichloréthylène.

Lorsque l'appareil n'est pas en service, on le scelle.

#### DESCRIPTION D'UNE PRÉPARATION :

Le ballon (A) est chargé de 700 cc. de peroxyde brut. S'il y a deux couches, on décante en (B) la couche inférieure nitrique. On remplit ensuite lentement le tube d'oxydation (C), le robinet supérieur (B') étant fermé. On met en marche le barbotage d'oxygène que l'on règle de façon à avoir un débit calme. L'oxydation d'une charge de 200 à 250 cc. se fait sans surveillance et dure environ une demi-heure. L'oxygène entraîne environ 10 % du peroxyde chargé. Ce peroxyde est condensé dans le condenseur général (G) d'où il sera ultérieurement recyclé. Au début de l'opération le liquide de (C) est vert, on le voit s'éclaircir progressivement, il prend avec le temps la couleur brun-rougeâtre du peroxyde d'azote à température ordinaire.

Ceci correspond à une marche en discontinu. Trois charges de la colonne d'oxydation seront suffisantes pour remplir le ballon (D).

On peut aussi faire l'oxydation en continu. Après oxydation de la première charge, on règle les robinets des dispositifs (B) et (B') de façon à ce que le volume de peroxyde en cours d'oxydation reste constant, que la couleur à la sortie de l'appareil soit aussi voisine que possible de la couleur brun-rougeâtre de fin d'oxydation dans la colonne en marche discontinue.

Après remplissage de la chaudière, on procède à la rectification.

Le chauffage est réalisé par un bec Bunsen à petite flamme léchant une toile amiantée. Après une montée au voisinage de 21°5, la température de tête de colonne s'abaisse au fur et à mesure que le reflux ( $R = 5$ ) s'établit. La première partie du distillat obtenu (environ 1/10<sup>e</sup> de la charge) est recueillie dans le condenseur primaire (J); ce distillat est un peu plus brun que rouge, indiquant ainsi la présence de traces d'anhydride azoteux. Cette présence est beaucoup mieux révélée dans le condenseur général (G)

où la fraction non condensée en (F), plus riche en  $N_2O_3$  que le produit recueilli en (J), gèle en une couche bleuâtre assez claire : on voit cette couche s'éclaircir progressivement et lorsque le 1/10 environ de la charge a été distillé, le solide se déposant en (G) est incolore. Dès cet instant, on est certain que le produit recueilli en (J) est absolument pur. On débranche alors (J) et on scelle la pointe effilée du tube en U; le peroxyde pur est alors recueilli en (K). Il se distingue de tout produit impur parce que au voisinage du point de fusion, il est incolore et transparent comme du verre.

On continue la distillation tant que la température de tête de colonne reste constante (voisine de  $21^{\circ}1$ ).

La production horaire est voisine de 150 grammes par heure.

#### RÉSULTATS ANALYTIQUES :

Le dosage chimique de ce peroxyde s'effectue par dosage de la partie réductrice de l'anhydride mixte qu'est  $N_2O_4$ . La prise d'échantillon est faite dans une ampoule scellée qui est cassée à l'abri de l'air dans 40 cc. d'acide sulfurique introduits ensuite lentement dans 350 cc. d'une solution aqueuse contenant 50 cc. de permanganate 0,5 N. Le mélange s'échauffe à  $40^{\circ}$ . On laisse reposer dix minutes. On ajoute ensuite un excès de sulfate ferreux en solution 0,6 N à la pipette et l'on titre cet excès au permanganate. (Il y a deux lectures de pipette et une lecture de burette).

De ces dosages, on peut conclure que le peroxyde est bien à  $100 \pm 0,4 \%$ , ce qui est l'ordre de grandeur de la précision analytique à laquelle on pouvait s'attendre.

Cette vérification de pureté est insuffisante, mais nous verrons, ultérieurement, que les mesures de point de fusion et de tensions de vapeur jointes à des mesures de densités, garantissent cette pureté à 0,1 % près.

#### COMPARAISON AVEC D'AUTRES MÉTHODES DE PRÉPARATION :

La préparation la plus classique du peroxyde d'azote pur consiste en une calcination du nitrate de plomb due à GAY-LUSSAC (1816) [6]. Elle a été utilisée, en particulier, par PASCAL et GARNIER [7].

Cette calcination donne la réaction de décomposition suivante :



La description la plus complète que nous ayons trouvée dans la littérature est due à GIAUQUE et KEMP [8]. Le procédé simple a priori est assez complexe si l'on veut aboutir à un produit d'une grande pureté. Malgré toutes les précautions que prennent ces auteurs, la variation du point de fusion et la forme de la courbe des chaleurs spécifiques de préfusion indiquent une impureté d'environ 0,1 %. Cette préparation coûte cher. Il en

est de même de toutes celles où l'on passe par l'intermédiaire de l'anhydride azotique.

On a aussi cherché à réduire l'acide nitrique par différents procédés, mais, dans ce dernier cas, il y a en général à la fois des traces d'humidité et d'anhydride azoteux.

D'autre part PASCAL a indiqué qu'il était intéressant de préparer le peroxyde pur à partir du peroxyde industriel brut. Il semble que la première description *détaillée* d'une telle préparation soit due à Mc GEE, FOWLER et KENYON [9]. Ces auteurs distillent le peroxyde brut dans une colonne classique dont le corps est maintenu à + 10° et la tête réfrigérée à — 5°.

Nous avons essayé d'utiliser ce procédé. Pour peu que le peroxyde contienne des quantités notables d'anhydride nitreux, on est facilement amené à éliminer plus de la moitié du produit impur qui passe en « tête de distillation ».

C'est ce type de préparation que nous avons repris.

Notre méthode plus économique et plus rapide que les préparations par décomposition donne un produit d'une pureté supérieure à celui qu'obtient KENYON, tout en utilisant comme produit de charge un liquide sans doute moins pur.

*Remarque.* Il semblerait que l'on puisse faire une purification purement physique ou bien combiner aux méthodes physiques un autre type d'oxydation de l'anhydride azoteux en peroxyde d'azote.

En réalité, les procédés purement physiques que nous avons essayés n'ont pas donné de meilleurs résultats que la préparation de Mc. GEE. On peut opérer par double distillation. On est alors conduit à des pertes de tête considérables. Nous avons aussi essayé de laver le peroxyde avec un mélange sulfonitrique. Ce lavage doit produire une oxydation si le taux du mélange sulfonitrique est convenablement choisi. Le peroxyde obtenu à peu près exempt d'anhydride azoteux verrait son titre en acide azotique fortement diminué. En réalité, nous ne sommes pas arrivés à un taux d'oxydation excellent. Mais surtout, cette opération, par la dissolution de la moitié du peroxyde brut dans le mélange sulfonitrique, s'est révélée aussi peu rentable que les précédentes.

---

## CHAPITRE II.

### DENSITÉS A 15° C DES SYSTÈMES ACIDE NITRIQUE EAU PEROXYDE D'AZOTE ACIDE NITRIQUE ET DE LEURS CONSTITUANTS

Ces mesures permettent d'étudier la pureté des produits obtenus et de fixer la précision à laquelle on peut prétendre en préparant des mélanges pesés.

A partir des densités on calculera ultérieurement les volumes molaires de mélange des deux systèmes considérés, première propriété thermodynamique dont nous nous sommes fixé l'étude.

Cette recherche a été faite à 15° C température qui n'est pas trop éloignée de la température ambiante et, de ce fait, facile à réaliser dans un thermostat simple. Elle a été choisie de préférence à 20° vraiment trop proche du point d'ébullition du peroxyde d'azote.

#### 1. — DENSITÉ DE L'ACIDE NITRIQUE ABSOLU

##### DESCRIPTION DES APPAREILS ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

Ce matériel est une légère modification de celui qu'utilisent KLEMENC et RUPP [10] dans une recherche similaire. La figure 4 reproduit l'ensemble pycnométrique. Le densimètre (B) de 30 cc. porte un col gradué très finement. On a construit pour l'utiliser un diagramme d'étalonnage : poids de l'eau en fonction de la graduation et de la température (isothermes à 0,5,10 et 20° C).

Un prépycnomètre, dont les deux branches de 30 cc. chacune sont orientées à 120° l'une de l'autre <sup>(1)</sup>, y est adapté. Le risque, le plus grave que court l'acide absolu, étant sa contamination par l'humidité atmosphérique, il a été recueilli directement dans le prépycnomètre fixé par joint rodé sur la tête de la colonne à rectifier. Le seul contact avec l'air se produit au moment où l'on débranche (A) pour l'adapter à (B). Le remplissage de (B) se fait à l'aide du petit entonnoir semi capillaire (C), après une rotation de 180° de l'ensemble du système. Le pycnomètre fermé et pesé est ensuite porté pendant une demi-heure dans un thermostat à 15° au 1/50°. Les densités sont rapportées à celle de l'eau à 4°. Toutes les corrections de pesée sont prises en considération. Le pycnomètre vide a été, au préalable, pesé à poids constant, non à la sortie d'une enceinte anhydre mais dans les conditions normales d'essuyage au papier filtre à la sortie du thermostat.

La température est indiquée par un thermomètre en verre recuit, réétalonné annuellement, permettant une appréciation supérieure au 1/50°. Il

(1) Ce dispositif servira ultérieurement à la préparation des mélanges.

plonge dans l'enceinte de telle façon qu'aucune correction de colonne émergente ne soit nécessaire.

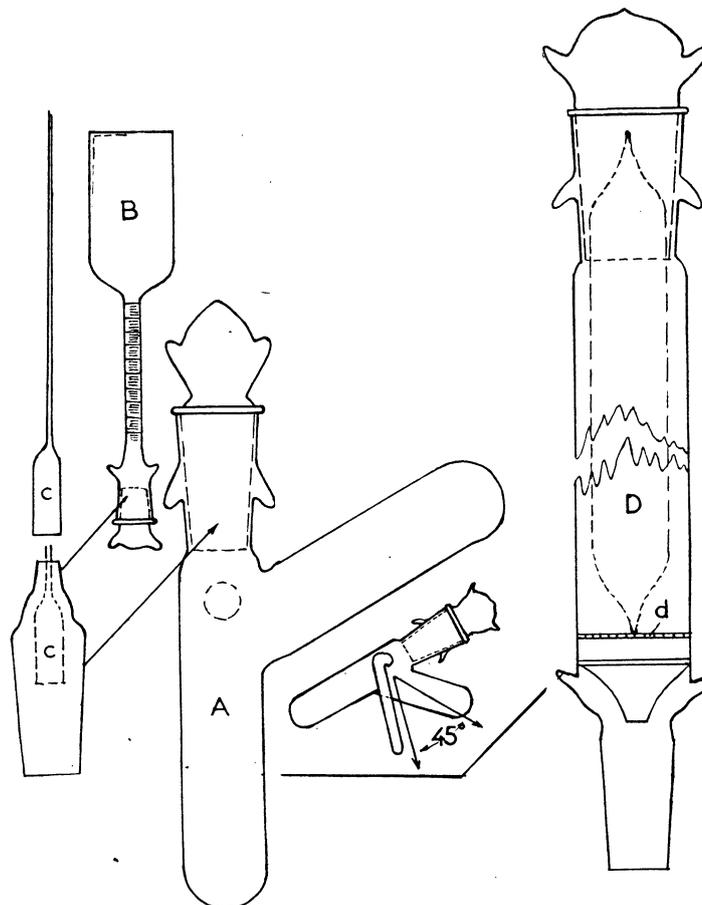


FIG. 4.

Pour sept échantillons provenant de distillations effectuées à différentes époques, à partir de mélanges initiaux différents, la densité moyenne est de :

$$d_4^{15} = 1,5241 \pm 0,0001$$

ceci est au moins une assurance de la reproductibilité du produit.

Le coefficient de température de l'acide absolu étant voisin de 0,00017 par degré, les fluctuations de température à l'intérieur du thermostat ne peuvent provoquer une erreur supérieure à 0,000034. Une erreur de 1/20° de degré sur la température absolue ne peut provoquer une erreur absolue supérieure à 0,0001.

Afin de détecter la présence de traces d'impuretés nous avons déterminé la densité des deux moitiés d'un échantillon d'un acide absolu quelconque partiellement fractionné par cristallisation. Le liquide primitif avait pour densité 1,5242, la liqueur mère (contenant les impuretés) 1,5244 et le produit cristallisé reliquéfié 1,5239. Les chiffres que nous allons donner par la suite indiquent que la liqueur mère, très légèrement teintée, contenait au maximum 0,1 % de peroxyde d'azote ou d'anhydride azotique et certainement pas d'eau. Nous pensons que l'hygroscopicité du produit et la longueur de l'expérience (dont l'effet est entièrement reporté sur le deuxième produit) explique sa densité un peu faible. Il est cependant évident qu'une telle expérience aurait été beaucoup plus concluante si les deux produits avaient eu la même densité.

Nous pensons, et la suite le montrera, que la pureté du produit est supérieure à celle qu'indiquent les résultats de cette expérience.

#### COMPARAISON AVEC D'AUTRES RECHERCHES-DISCUSSION :

Notre résultat est en désaccord apparent avec les données de la littérature (ramenées à 15°) soit KLEMENC et RUPP (*loc. cit.*) 1,5202, MISCHENKO [11] 1,5215, Tables classiques [12] extrapolées à partir de mesures de LUNGE et REY [13] 1,5217. Signalons cependant qu'un résultat de ces auteurs est exclu de cette extrapolation (nous y reviendrons plus loin).

Si l'on se réfère, à titre de comparaison, au résultat de MISCHENKO, cela voudrait dire que notre produit contient ou 0,6 % de NO<sub>2</sub> ou près de 1 % de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ceci ne peut être.

On sait que le *peroxyde* colore très fortement l'acide nitrique et tout le monde est d'accord pour affirmer que l'acide pur est incolore. La présence de 0,6 % de NO<sub>2</sub> dans un acide tel que le nôtre se traduit par une coloration jaune d'or et au cours de nos mesures nous avons éliminé un produit que nous considérons comme « nettement teinté », sa coloration était jaune vin d'Alsace, il a accusé au dosage 0,1 % de NO<sub>2</sub> et sa densité correspond effectivement dans le cadre de nos mesures à 0,14 de NO<sub>2</sub>.

On peut aussi penser à la présence d'*anhydride nitrique*. L'expérience industrielle et quelques résultats de laboratoire semblent montrer qu'il en est ainsi dans le cas de la préparation de l'acide absolu à l'aide des mélanges sulfonitriques. Or tous les auteurs qui nous ont précédé, ont fait des distillations de sulfonitriques et notre méthode est la première distillation simple d'acide concentré. Notre produit plus que tout autre doit donc être exempt de cette impureté.

Indiquons enfin que le point de fusion de notre produit  $f = -41,8^\circ \text{C}$  est en excellent accord avec les mesures de INGOLD GILLESPIE et HUGUES [14]  $-41,7^\circ$  à  $-41,8^\circ$  et de FORSYTHE et GIAUQUE [3]  $-41,65^\circ$ , à la précision de nos mesures.

Les résultats qui vont suivre, vont confirmer le bienfondé de nos idées et nous croyons pouvoir affirmer, dès maintenant, que notre acide ne contient certainement pas plus de 0,02 % d'impureté constituée principalement par du peroxyde d'azote.

## 2. — DENSITÉS DES SOLUTIONS $\text{NO}_3\text{H}$ — $\text{H}_2\text{O}$ AU VOISINAGE DE L'ACIDE ABSOLU

Cette étude est essentiellement consacrée aux solutions très riches en acide nitrique. Nous avons néanmoins commencé par faire quelques déterminations pour des acides compris entre 10 % et 90 %. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec ceux de LUNGE et REY [13]. Pour éliminer la possibilité d'un accord dû à des erreurs systématiques nous avons aussi déterminé quelques densités de solutions aqueuses d'acide sulfurique (pour  $d$  voisine de 1,5). L'accord s'est révélé excellent avec les résultats de DOMKE [15]. Ayant la certitude de ne faire aucune erreur systématique significative nous avons étudié la courbe des densités du système Acide nitrique — Eau entre 95 et 100 % en poids d'acide.

### APPAREILS, EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS :

En utilisant l'appareil décrit plus haut, nous avons fait deux séries de mesures.

Dans la première on faisait un mélange approximatif et on en déterminait le titre par acidimétrie. Bien que la reproductibilité des dosages soit supérieure à 0,1 %, nous n'avons pas le droit d'affirmer qu'il en est de même pour la précision. Les prises d'échantillon étaient effectuées à la pipette de LUNGE spécialement conçue pour ce genre de mesure. On a utilisé comme poids moléculaire :  $\text{NO}_3\text{H} = 63,016$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 18,016$ .

Dans la deuxième série, les mélanges ont été faits par pesée de produits purs. Une première pesée était effectuée immédiatement après distillation de l'acide pur dans le prépycnomètre taré, la seconde après addition d'eau. Dans les deux cas, l'addition d'eau se faisait goutte à goutte, à l'aide d'une pipette de 5 cc.; elle ne provoquait aucune décomposition par échauffement.

Ces mesures de densité sont reproductibles à 0,0002 unités. La précision sur le titre des mélanges pesés doit atteindre 0,2 pour mille.

Le tableau 1 (2) et la figure 5 reproduisent les résultats de nos déterminations. Les mesures antérieures de LUNGE et REY y sont jointes. Dans le tableau on indique aussi les écarts entre les divers résultats expérimentaux

---

(2) Nos dosages sont probablement moins bons que ceux de LUNGE et REY qui affirment avoir obtenu une précision de 0,02 %.

et les densités calculées à partir de la formule d'interpolation suivante valable entre 95 et 100 % :

$$d_4^{15} = 1,3043 + 0,2078 x + 10^{44,03 x - 45,95}$$

ou encore :

$$d_4^{15} = 1,3043 + 0,2078 x + e^{2,303(44,03 x - 45,95)}$$

L'écart maximum entre points calculés et observés correspond à l'un de nos dosages (3). Le diagramme densité-concentration présente dès 98 % une anomalie remarquable. Les densités croissent d'une façon quasi exponentielle.

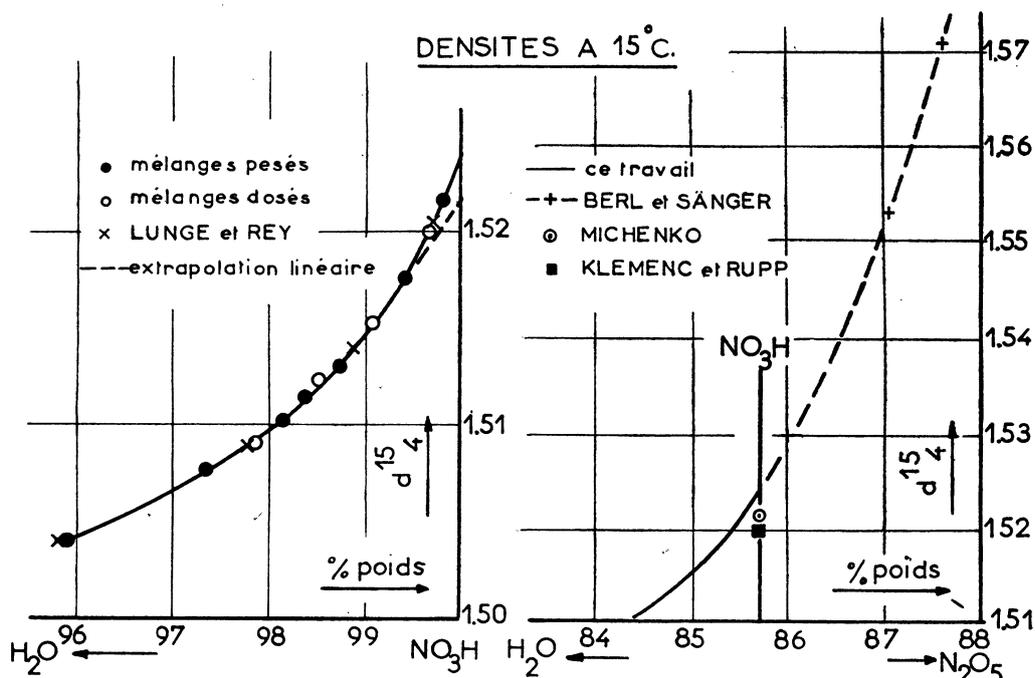


FIG. 5.

FIG. 6.

#### DISCUSSION :

Nous avons également porté, sur la figure, la densité à 100 % qu'indiquent les tables. Cela permet de voir qu'elle correspond à une extrapolation linéaire des résultats de LUNGE excluant d'une façon arbitraire la dernière mesure de cet auteur. Les mesures multiples que nous avons effectuées montrent

(3) Les tableaux numériques sont rejetés à la fin de ce travail à l'exception de ceux qui sont indispensables à la compréhension du texte.

que ceci n'était pas justifié. Le fait d'avoir pu trouver une formule d'interpolation ne s'écartant pas significativement de mesures dues à des auteurs différents, avec des techniques différentes est une nouvelle présomption de la bonne qualité de ces déterminations.

Comme nous l'avons vu plus haut, la pureté de l'acide absolu obtenu dans la nouvelle préparation nous importait beaucoup. Nous avons maintenant un moyen nouveau de la vérifier. BERL et SANGER [16] ont étudié les densités des solutions  $\text{NO}_3\text{H} - \text{N}_2\text{O}_5$ . Ces mesures, faites dans un pycnomètre de 10 cc., sont rapportées avec trois chiffres significatifs après la virgule. Nous avons porté sur la figure 6 la courbe obtenue plus haut en exprimant les concentrations en poids de  $\text{N}_2\text{O}_5$  dans le système  $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2\text{O}_5$  et nous y avons joint quatre déterminations de BERL.

L'acide absolu correspond à 85,71 % de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . On peut dire qu'il y a accord complet entre tous ces travaux. On ne voit pas la possibilité de faire un tracé continu passant par les points de MISCHENKO ou de KLEMENC et RUPP. Remarquons que la présence d'un point anguleux est exclue du fait de l'auto-ionisation de l'acide absolu [14].

TABLEAU 1

DENSITÉS RAMENÉES A 4° C. DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE NITRIQUE  
A 15° C. ENTRE 95 ET 100 % EN POIDS D'ACIDE.

% $\text{HNO}_3$ (poids)	Ce travail		LUNGE et REY	$d$ cal. — $d$ obs.
	mélange pesé	mélange dosé		
100 %	1,5241			0
99,81	1,5216			— 0,0001
99,70			1,5204	0
99,67		1,5200		— 0,0001
99,66	1,5199			0
99,43	1,5176 <sub>5</sub>			+ 0,0001
99,07		1,5152		— 0,0003
98,86			1,5137	— 0,0002
98,74	1,5129			+ 0,0003
98,52		1,5122		— 0,0005
98,38	1,5112			— 0,0002
98,13	1,5100			0
97,86		1,5089		+ 0,0001
97,76			1,5086	+ 0,0001
97,36	1,5075			— 0,0001
95,91	1,5038			0
95,90			1,5037	+ 0,0001

## 3. — DENSITÉ DU PÉROXYDE D'AZOTE PUR

## APPAREIL, EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS :

La mesure des densités elle même se fait de la même façon et dans les mêmes appareils que précédemment, mais le remplissage du prépycnomètre a exigé la mise en œuvre d'une nouvelle technique pour maintenir le peroxyde à l'abri de l'humidité de l'air.

On commence par préparer des ampoules de peroxyde que l'on remplit, à volonté, plus ou moins. Pour cela (*fig. 7*) l'ampoule de 400 cc., scellée, contenant le peroxyde rectifié, est séparée au chalumeau de l'appareil de préparation. Cette ampoule (A) est munie d'un tube court ouvert (a) ( $\phi = 10$  mm.) à l'intérieur duquel est soudée et étirée en pointe un tube plus étroit ( $\phi = 6$  mm.) Par ailleurs une rampe (B) ( $\phi = 20$  mm.) sur laquelle sont soudées 10 ampoules de 40 cc. chacune, a été préparée. Après avoir lavé et séché cette rampe, dont l'une des extrémités est un tube ouvert ( $\phi = 10$  mm.) et dont l'autre peut être branchée sur un circuit de vide, on introduit dans le tube ouvert un noyau de fer doux protégé, on passe un solénoïde autour du tube et l'on soude la rampe à l'ampoule de 400 cc. On fait le vide dans la rampe que l'on passe au chalumeau et l'on scelle du côté de la pompe.

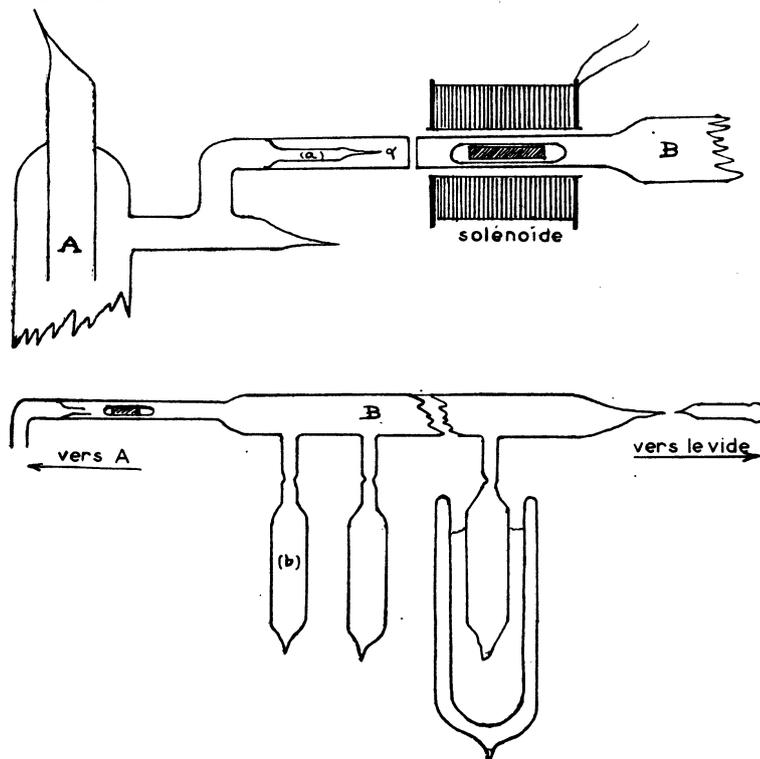


FIG. 7.

Après refroidissement de la rampe, on casse la pointe à l'aide du marteau électromagnétique. Il est alors facile de remplir l'ampoule dont on a besoin. On la place dans un vase de DEWAR rempli d'une bouillie carboglace-trichloréthylène. Le peroxyde distille de la grande ampoule dans la petite. Après remplissage on détache la petite ampoule au chalumeau.

Pour remplir le prépycnomètre, l'ampoule de 40 cc. nettoyée est introduite dans un « casseur » (*fig. 4*). C'est un tube de  $\phi = 35$  mm. muni à sa partie inférieure d'un rodage mâle n° 2 et à sa partie supérieure d'un rodage femelle n° 4 par où l'ampoule est introduite. A la partie inférieure du tube est soudée une plaque de verre percée de petits trous de 3/10 mm. en dessous de laquelle est un entonnoir.

On adapte le casseur sur le prépycnomètre, on introduit l'ampoule au-dessus de la plaque et on ferme. On agite verticalement l'ensemble, l'ampoule se casse, les débris de verre sont retenus par la plaque et le peroxyde s'écoule. On débranche le casseur et on adapte le pycnomètre (seul temps de contact avec l'air).

Sur quatre expériences réussies, l'écart maximum est de 0,0004 pour une densité moyenne de

$$d_4^{15} = 1,4575 \pm 0,0003$$

#### DISCUSSION :

Ce résultat est en excellent accord avec celui de MITTASCH, KUSS et SCHMETTER [17]  $d = 1,4576$ .

Tous les autres auteurs trouvent des résultats supérieurs. PASCAL et GARNIER [7] indiquent 1,4580 et BOUSFIELD [18] 1,4579.

Notons que MITTASCH [17] a trouvé la même température d'ébullition que nous et que GIAUQUE et KEMP [8].

#### 4. — DENSITÉS DES SOLUTIONS $\text{NO}_3\text{H}$ — $\text{N}_2\text{O}_4$

Les déterminations qui suivent ont été faites sur des mélanges pesés de produits purs. On en a simultanément mesuré les tensions totales. On a ainsi obtenu des pointés densité — concentration et pression totales — concentration. Les mesures se rapportant à une même concentration, présentent par rapport aux deux courbes interpolées des erreurs de même sens. Ceci revient à dire que la précision relative des concentrations est moins grande que celle des densités et des pressions. Les mélanges sont exacts à 0,2 % parce que l'expérimentation est pénible et délicate.

#### APPAREILS, EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS :

L'emploi du casseur aurait compliqué inutilement ces expériences longues et pénibles. On procède comme suit. Comme précédemment l'acide est recueilli dans le prépycnomètre puis pesé. On le fait passer dans la branche

latérale, puis on introduit le peroxyde dans l'autre branche en cassant la pointe de l'ampoule de 40 cc. qui se vide par simple réchauffage à la chaleur de la main.

Les dimensions des ampoules sont telles qu'elles s'adaptent très bien au bord du rodage du prépycnomètre. Les contacts avec l'air sont ainsi très réduits. On enlève l'ampoule, on bouche le prépycnomètre et l'on verse très lentement le peroxyde dans l'acide. Cette opération est conduite très prudemment à cause de son exothermicité.

On pèse ensuite le mélange et l'on en déduit le titre. On assemble le pycnomètre au prépycnomètre et on le remplit. Cette opération simple dans le cas du système acide nitrique-eau, est cette fois délicate parce que les moindres variations de température au sein de l'appareil provoquent de fortes variations de pressions. On a souvent accéléré cette phase de l'expérience en maintenant le pycnomètre dans l'eau glacée.

Ce qui reste dans le prépycnomètre sert à la détermination des tensions totales.

Tous les mélanges ne sont pas faciles à réaliser, il a souvent fallu plusieurs opérations pour arriver à la concentration désirée et la précision des concentrations s'en ressent.

Le tableau 2 et la figure 8 reproduisent les résultats obtenus. A part l'expérience n° 18 (4), l'écart moyen est inférieur à 0,001 pour la densité, et à 0,2 % pour la concentration (les écarts maximums étant respectivement de 0,002 et 0,4 %). Il n'y a aucune raison pour que les mesures de densité soient moins précises que dans l'étude du système acide-nitrique-eau. On est donc conduit à attribuer les écarts à des erreurs sur la concentration. C'est ce que nous avons déjà signalé plus haut (voir p. 20).

#### DISCUSSION :

En dehors de LUNGE et MARSCHLEWSKI [19] ces densités ont été déterminées par PASCAL et GARNIER (*loc. cit.*) en 1919, par BOUSFIELD (*loc. cit.*) puis plus récemment (1931) par KLEMENC et RUPP (*loc. cit.*).

Notre courbe ressemble beaucoup à celles de PASCAL et GARNIER et de BOUSFIELD, le maximum de densité se place entre 40 et 45 % au lieu de 39-40 % indiqués par KLEMENC. Nos résultats sont compris entre ceux de BOUSFIELD (plus élevés) et ceux de KLEMENC (plus faibles).

Nos mesures permettent de penser, que l'acide de ce dernier était en réalité à 99,67 %. Ceci explique en partie les densités inférieures aux nôtres qu'il obtient en dessous de 25 % de  $N_2O_4$ . Cette explication reste encore

---

(4) Nous exceptons cette expérience à 39,97 % où le peroxyde est resté exposé à l'air par erreur.

valable au voisinage de la démixtion où la présence d'eau abaisse très rapidement les densités (inversion des couches pour un mélange d'acide nitrique

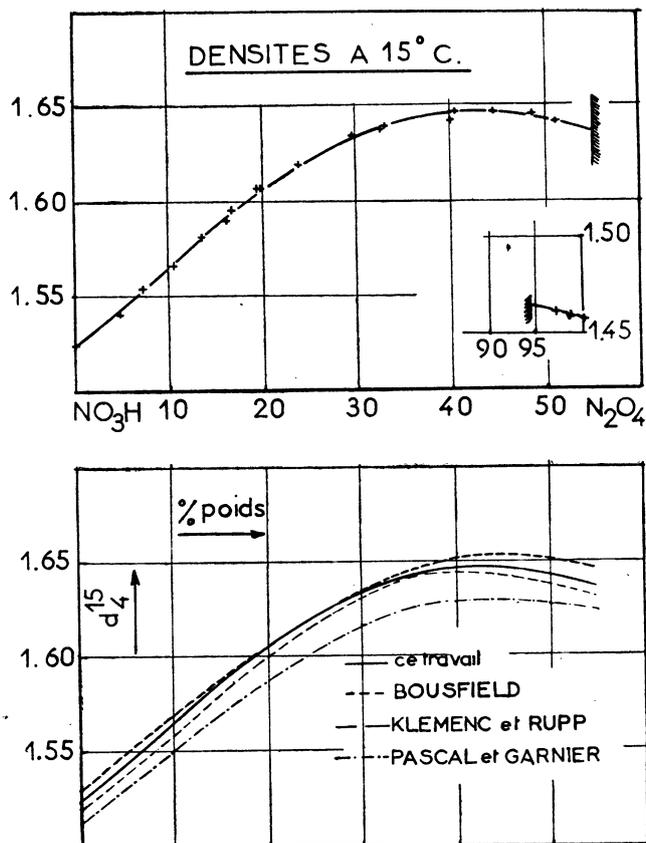


FIG. 8.

aqueux à 72 % et de peroxyde [20], phénomène prévu par LOWRY et LLOYD [21].

Il est possible que l'acide « absolu » de BOUSFIELD ait contenu des traces d'acide sulfurique. C'est un reproche qui ne saurait nous être adressé.

Remarquons que l'observation faite par KLEMENC et RUPP, auteurs de la présente critique, et suivant laquelle, la présence de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relèverait la densité des solutions N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—NO<sub>3</sub>H peut-être exacte au voisinage de l'acide pur, cesse probablement de l'être, lorsque croît la concentration de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, puisque la présence de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rabaisse la densité de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

De toute façon la critique des différents résultats montre qu'encore à l'heure actuelle, les erreurs proviennent beaucoup plus de l'impureté des produits employés que des mesures de densité elles-mêmes.

TABLEAU 2

I. DENSITÉS A 15° C. DU SYSTÈME  
ACIDE NITRIQUE — PÉROXYDE D'AZOTE.

N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> % Poids	0	4,8	7,47	10,50	13,63
$d_{4}^{15}$	1,5240	1,5425	1,5540	1,5660	1,5815
%	16,30	17,01	19,65	19,80	24,16
$d_{4}^{15}$	1,5899	1,5958	1,6065	1,6076	1,6185
%	29,80	32,82	33,12	39,97	41,56
$d_{4}^{15}$	1,6343	1,6374	1,6389	1,6432	1,6470
%	44,85	48,96	51,36	..	..
$d_{4}^{15}$	1,6472	1,6462	1,6427	..	..
%	..	...	96,18	98,82	100
$d_{4}^{15}$	...	...	1,4622	1,4590	1,4575

## II. DENSITÉS INTERPOLÉES.

N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> % Poids	0	5	10	15	20	25	30
$d_{4}^{15}$	1,5240	1,5442	1,5642	1,5860	1,6049	1,6203	1,6338
	35	40	45	50	52	54	
	1,6420	1,6467	1,6442	1,6442	1,6412	1,6376	
	95	97	98,5	100			
	1,4633	1,4614	1,4593	1,4575			

### CHAPITRE III

## TENSIONS TOTALES DE VAPEUR DES SYSTÈMES ACIDE NITRIQUE EAU, PÉROXYDE D'AZOTE ACIDE NITRIQUE ET DE LEURS CONSTITUANTS

Les mesures de tension vapeur pour les corps purs et de tension totale pour les systèmes sont parmi les plus simples et sont susceptibles de fournir de nombreux renseignements thermodynamiques.

Dans le présent chapitre on décrit des méthodes expérimentales de mesure des tensions appliquées au cas particulier de systèmes corrosifs. Les résultats y sont présentés sous une forme qui doit en permettre l'exploitation facile.

Nous avons déterminé, sur un intervalle de température de 20° suffisamment faible pour que les chaleurs de vaporisation d'une part et les entropies de mélange d'autre part, ne varient pratiquement pas, les courbes tensions totales températures pour les corps purs et pour différents mélanges.

Des réseaux ainsi obtenus on a déduit des diagrammes isothermes, tension totale-composition. Les expériences ont été faites au voisinage de la température ordinaire, autour de laquelle se groupent la plupart des expériences antérieures. Ce choix de température est dû au fait que l'acide nitrique se décompose de façon mesurable à partir de 40° et que le peroxyde d'azote bout sous pression atmosphérique à 21°. A 20° la tension de vapeur de l'eau est voisine de 17 mm. Hg., celle de l'acide de 47 mm. et enfin celle du peroxyde de 700 mm. Aucun ébulliomètre moderne ne peut être utilisé, soit à des pressions aussi faibles que celles du système  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ , soit pour des variations de pressions aussi considérables que celles que l'on rencontre dans le système  $\text{NO}_3\text{H} - \text{N}_2\text{O}_4$ . C'est pour cette raison que nous mesurons les tensions totales de ces systèmes, à seule fin de pouvoir en déduire par le calcul, les pressions partielles que l'on peut, dans d'autres cas, mesurer directement par ébulliométrie.

### 1. — TENSION DE VAPEUR DE L'ACIDE NITRIQUE ABSOLU

APPAREIL DE MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR.

UTILISATION DU PHTALATE DE BUTYLE :

La figure 9 représente le montage utilisé. C'est un manomètre à phtalate de butyle dont la partie (A) en-dessous de la ligne pointillée est soumise au vide d'une trompe à diffusion et dont la partie (B) est soumise à la pression totale de la solution étudiée placée en (b). L'échelle de lecture

est une règle gravée en acier. Le tube (b) plonge dans un vase de Dewar argenté rempli de trichloréthylène.

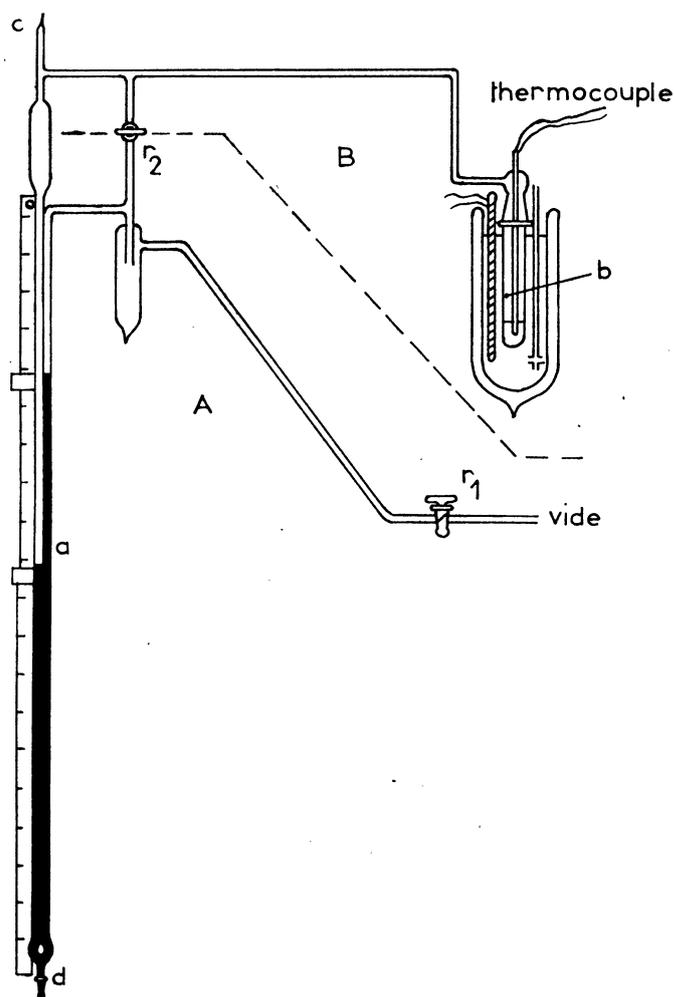


FIG. 9.

Les refroidissements sont obtenus par addition de carboglace, les réchauffements par action d'une résistance chauffante montée à fil nu. L'uniformité des températures est assurée par agitation mécanique.

Le circuit de vide très simple ne comporte que deux robinets et un rodage. Ceci réduit au minimum les possibilités de fuites. La lubrification est assurée par un minimum de vaseline préalablement exposée aux vapeurs nitriques ou par une graisse à robinets visqueuse et tenace qui enduit les parties les plus externes des robinets et du rodage.

*Le remplissage du baromètre* s'effectue en cassant la pointe (c) et en y introduisant un entonnoir semi-capillaire dont la partie inférieure descend jusque dans le baromètre proprement dit. On scelle ensuite cette pointe. On vidange l'appareil par le petit rodage (d).

*Le vide est assuré* par une pompe à palette et une trompe à mercure protégées des vapeurs nitriques par plusieurs pièces à air liquide en série entre l'appareil de mesure et la trompe, entre la trompe et la pompe.

*La mesure des températures* est réalisée à l'aide d'un thermocouple Fer-Constantan monté sur un circuit potentiométrique de lecture par opposition. Les lectures se font au  $1/40^{\circ}$  de degré et nous ne tenons compte que du  $1/10^{\circ}$ . La pile étalon a été confectionnée par nous en suivant les conseils de VOSBURGH [22]. Elle est vérifiée par rapport à d'autres piles étalons. Les résistances du potentiomètre (matériel ASSOPRECI) ont été réétalonnées par mesure de sécurité.

L'échelle du thermocouple est établie, dans les conditions mêmes d'expérience, aux trois points fixes internationaux point de fusion du mercure, du tétrachlorure de carbone et de la glace d'eau distillée réduite à l'état de neige humide.

Dans toutes les mesures la soudure fixe a toujours été constituée par cette même glace placée dans un Dewar argenté. Les soudures de jonction avec les fils allant au potentiomètre sont placées elles-mêmes dans un Dewar à température constante. Au cours des mesures le thermocouple plonge de 12 cm. dans le tube contenant l'acide, lui-même plongé de la même hauteur dans le bain de trichloréthylène.

*Les mesures de pressions* ont été faites à l'aide d'une colonne de phtalate de butyle.

L'emploi de ce liquide se justifie de la façon suivante : il permet dans la zone des pressions étudiées des mesures d'une précision au moins égale à celle que l'on obtient en contrebalançant sur un manomètre à membrane de verre la tension de vapeur d'un gaz corrosif par une pression égale de gaz inerte, lue elle-même au baromètre à mercure (1). La lecture est directe, dont plus facile. Le phtalate de butyle ( $d_{40}^{20} = 1,0465$ ;  $\epsilon_b = 340^{\circ}$ ;  $p$  (mm. Hg.) = 0.000098 à  $20^{\circ}$ ) est théoriquement 13 fois plus sensible que le mercure. Il a été préconisé pour des mesures de tensions de vapeur [23] comprises entre 1 et 50 mm. Hg. Cependant il ne donne pas des lectures aussi précises qu'un baromètre normal à lecture directe. Les erreurs globales maxima possibles vont de 0,04 à 0.1 mm. Hg.

Dans le cas particulier des solutions que nous étudions, il présente l'avantage de pouvoir être utilisé en contact direct avec les vapeurs nitriques et nitreuses. Des expériences préliminaires ont montré, qu'en réalité, il

(1) Nous reviendrons plus loin sur ce point.

subit une légère attaque mais que celle-ci n'a aucune répercussion sensible sur les lectures de pressions.

Néanmoins, son utilisation demande certaines précautions. Il est nécessaire, avant emploi, de le dégazer pendant 4 ou 5 heures en le chauffant de temps à autres avec une flamme molle. Le même phtalate peut être employé pour trois ou quatre expériences sans perte appréciable de précision. Mais il faut ensuite vidanger, laver l'appareil et recommencer le cycle des opérations.

Notons enfin que la conversion des hauteurs de phtalate en mm. de mercure demandait une bonne connaissance des densités de ce liquide en fonction de la température. Nous avons déterminé quelques densités du produit utilisé « Prolabo pur » entre 10 et 30°, températures extrêmes atteintes dans ce laboratoire. Le tableau suivant reproduit ces résultats.

Température	10°2	13°2	19°7	27°5	20° (2)
Densité	1,059	1,054	1,047	1,040	1,0465

En résumé, nous pensons avoir obtenu des mesures de tension de vapeur au 1/10° de mm. Hg. et des mesures de températures au 1/10° de degré.

#### MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR :

Ces mesures sont faites de la façon suivante :

Après remplissage du pycnomètre, il reste dans le prépycnomètre une deuxième fraction qui sert à la détermination de la courbe tension de vapeur-température.

Le tube (b) (*fig. 9*), à joint rodé, est adapté sur le prépycnomètre. On le remplit sur son quart inférieur. Il est ensuite débranché et fixé sur l'appareil de mesure des pressions. Les contacts avec l'humidité atmosphérique sont réduits au minimum.

On ferme le robinet (r). On gèle l'acide avec un mélange de carboglace et de trichloréthylène. On fait le vide à la pompe à palette. On réchauffe jusqu'à fusion complète et il y a dégazage. On congèle à nouveau et l'on fait le vide en mettant cette fois en chauffe la trompe à diffusion de mercure. Dans le cas de l'acide absolu, chaque expérience nécessite trois dégazages.

On réchauffe ensuite le tube (b) jusqu'au voisinage de 0° C. et l'on établit par point la courbe tension-température.

(2) La donnée à 20° provient de la littérature.

Nous faisons nos mesures par réchauffement. Nous avons tenté de les répéter par refroidissement. Alors que les premières sont toujours reproductibles, les secondes ne sont acceptables que lorsque les refroidissements sont extrêmement lents. Ceci est probablement dû à une condensation partielle des vapeurs sur les parois du tube (b), au-dessus de la solution.

Chaque pointé est fait après arrêt du chauffage et stabilisation simultanée de la température et de la pression. L'égalité des températures du bain extérieur et du liquide étudié est vérifiée par opposition de deux thermocouples.

#### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION :

Le tableau 3 reproduit les résultats de quatre expériences. Ils sont exprimés en cm. de phtalate à la température ambiante et en mm. de mercure à 0° C. et 0 mètre. Leur rapport est donné par la relation :

$$\rho = \frac{\text{densité du mercure dans les conditions normales}}{\text{densité du phtalate à la température ambiante.}}$$

Les températures ambiantes sont définies à 2° près. Cela entraîne une erreur de 1/1000° sur les pressions.

La figure 10 reproduit le diagramme classique :

$$\log P = f(1/T).$$

En plus des points expérimentaux du tableau 3 sont portés les points, aux cinq températures fixes 0°, 5°, 10°, 15° et 20° C., obtenus en extrapolant à 100 % les isothermes tensions totales — compositions du système NO<sub>3</sub>H — H<sub>2</sub>O (voir page 34).

La droite en pointillés a été obtenue par la méthode des moindres carrés, elle a pour expression :

$$\log_{10} P = 8,986 - 2,141/T$$

Elle rend assez bien compte des résultats expérimentaux. Nous lui préférons néanmoins la courbe en trait plein interpolée graphiquement. Elle interpole mieux, à la fois, les points expérimentaux et les points extrapolés d'isothermes. Elle rend aussi compte d'une courbure normale de  $\log P = f(1/T)$ . Entre -3° et +13° elle est au-dessus de la droite en deçà, et au-delà elle est en-dessous.

Le tableau suivant reproduit les points extrapolés d'isothermes déjà cités, et les points interpolés graphiquement. Nous y avons joint les déterminations d'autres auteurs.

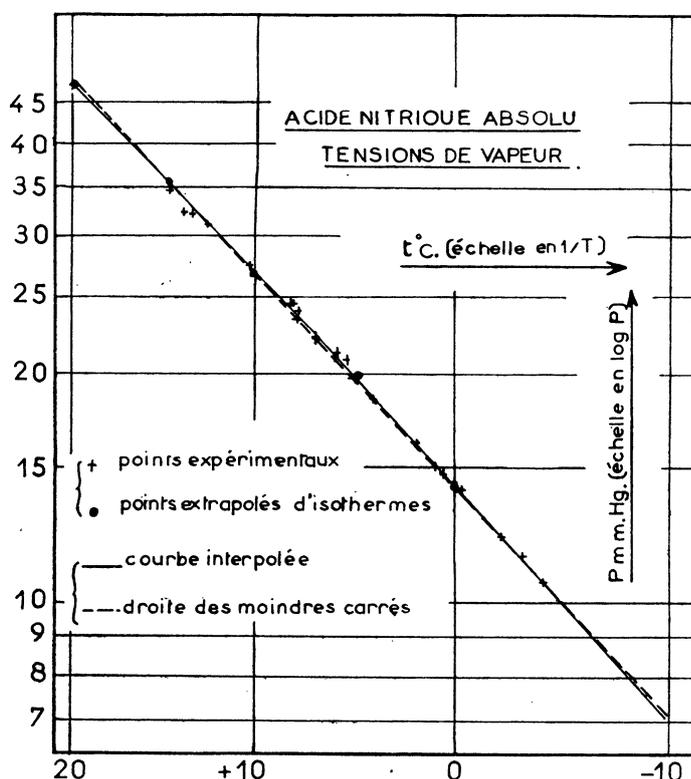


FIG. 10.

TENSIONS DE VAPEUR DE L'ACIDE ABSOLU p. mm. Hg.  
(Tableau comparatif.)

Auteurs	$t^{\circ}\text{C.}$ 0	5	10	15	20
TAYLOR.	11	15	22	30	42
KLEMENC & RUPP.	14,9			31,5 (*)	62,1 (**)
WILSON & MILES.	14,7	20,1	27,1	36,2	48
BERL & SANGER.	14,0	19,6	26,5	35,5	47,3
VANDONI.	14,1				46,3
EGAN.	14,4	19,7	26,6	35,7	47,4
Ce travail	14,15	19,6	26,55	35,5	47,4
extrap.	14,15	19,76	26,52	35,6	47,5

(\*) à  $12^{\circ}5$ . — (\*\*) à  $25^{\circ}$ .

Les résultats de TAYLOR [24] déjà anciens ne sont indiqués que pour mémoire. Ceux de KLEMENC et RUPP (*loc. cit.*) sont trop élevés.

Les déterminations les plus récentes sont très voisines les unes des autres. A la précision de nos mesures notre accord est complet avec BERL

et SANGER (*loc. cit.*), et ceci confirme la discussion faite à propos des mesures de densité.

Les résultats les plus voisins sont ensuite ceux de EGAN [25]. L'accord est d'autant plus remarquable que les données de cet auteur ne proviennent pas de mesures directes, mais d'un calcul de thermodynamique absolue basé sur la troisième loi, sur des mesures de chaleurs spécifiques de l'acide nitrique solide et liquide et sur la détermination spectroscopique des chaleurs spécifiques du gaz.

Les résultats de WILSON et MILES [26], un peu forts par rapport aux nôtres, sont sans doute dus à la présence de très faibles quantités de produits de décomposition.

Le résultat de VANDONI [27] à 0° est satisfaisant, celui qu'il obtient à 20°, d'un ordre de grandeur correct, est plus difficile à expliquer. Cet auteur n'a pas déterminé de courbe expérimentale complète pression-température.

TABLEAU 3  
TENSIONS DE VAPEURS DE L'ACIDE  
ABSOLU — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

*Exp. N° 1 (20°).*

t° c.	cm. PB.	mm. Hg.
7,2	28,65	22,13
8	31,2	24,10
8,6	31,9	24,62
13,6	41,9	32,36
14,8	44,6	34,5

*Exp. N° 3 (20°).*

t° c.	cm. PB.	mm. Hg.
0,2	18,6	14,35
3,9	24	18,52
5	25,6	19,76
5,5	27	20,82

*Exp. N° 2 (20°).*

t° c.	cm. PB.	mm. Hg.
0	18,25	14,10
6	27,5	21,22
8,5	31,25	24,15
10,6	35,8	27,62
12,75	40,45	31,22
13,55	42,4	32,7

*Exp. N° 4 (24°).*

t° c.	cm. PB.	mm. Hg.
-4,1	13,7	10,6
-3,1	14,86	11,5
-2,1	15,83	12,25
+0,1	18,33	14,2
+0,7	19,0	14,7
+1,1	19,45	15,05
+2,1	20,92	16,2
+5,1	25,40	19,65
+6,1	27,5	21,3
+7,1	29,18	22,6
+8,1	30,73	23,8

2. — TENSIONS TOTALES DES SOLUTIONS NO<sub>3</sub>H — H<sub>2</sub>O

MESURES ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

Les solutions très concentrées ont été préparées comme il a été indiqué plus haut (voir p. 13). Les solutions de concentrations moyennes sont des mélanges d'azéotrope (obtenu par distillation de résidus de préparation d'acide pur) et d'acide absolu. Les solutions de titre inférieur à l'azéotrope sont des mélanges d'azéotropes et d'eau. L'eau est une eau distillée ordinaire, mais entre 0 % et 10 % d'acide, elle a été redistillée en présence de permanganate acide.

Les titres des solutions ont été déterminés par mesure de densité en utilisant la technique décrite précédemment. Le diagramme de référence est celui de LUNGE et REY (*loc. cit.*).

Le dégazage est relativement facile à faire pour les solutions diluées et de concentration nitrique supérieure à 80 % pour lesquelles deux opérations suffisent. Il a fallu en faire trois au minimum entre 55 et 80 % où les solutions sont visqueuses et à bas point de fusion.

Le tableau 4 reproduit les résultats de 25 expériences.

CORRÉLATION DES RÉSULTATS :

La meilleure représentation graphique des résultats précédents consiste à tracer les courbes équititres :

$$\log P = f(1/T)$$

comme nous l'avons déjà fait pour l'acide absolu. Ce procédé a été utilisé récemment alors même que ce travail était en cours de rédaction, par WITTHAKER SPRAGUE, SKOLNICK et SMITH dans une étude partielle des tensions de vapeur du système N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — NO [28].

On obtient ainsi (*fig. 11*) un réseau de droites, ou plus exactement de courbes extrêmement voisines de droites. L'interpolation est généralement facile. Toutes les expériences ne sont pas aussi bonnes et, pour les plus mauvaises, on s'est laissé guider par l'allure générale du faisceau.

Cette méthode est basée sur une généralisation de la formule classique de CLAPEYRON.

On démontre en effet que pour un système binaire liquide de titre  $x$  en équilibre avec sa vapeur

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x = - \frac{y r_1 + (1-y) r_2}{T [y \Delta_1 + (1-y) \Delta_2]}$$

où  $y$  est le titre en constituant I de la phase vapeur et  $r_1$  la chaleur de vaporisation d'une mole de constituant I passant de la phase liquide de titre  $x$  à la phase vapeur de titre  $y$ , à pression et température constante.

$\Delta_1$  la variation de volume d'une mole de constituant I au cours du changement de phase.

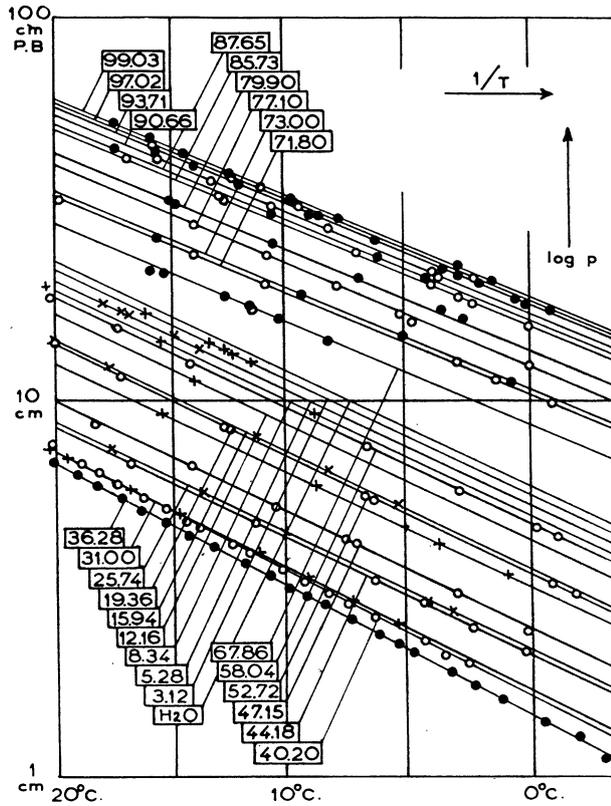


FIG. 11.

En négligeant l'imperfection de la phase vapeur et le volume de la phase liquide, l'équation précédente se simplifie.

$y r_1 + (1 - y) r_2$  est donc une chaleur de vaporisation d'une forme un peu spéciale.

Nous l'appellerons L. L'équation devient :

$$\frac{\partial P}{\partial T} = - \frac{L}{RT^2}$$

C'est la généralisation théorème de CLAUSIUS-CLAPEYRON relatif aux équilibres liquide-vapeur des corps purs. On est en droit, au même titre que pour les corps purs, de penser que L est constant sur un intervalle de température de 20° et d'intégrer, ce qui donne :

$$\log P = A - \frac{B}{T}$$

D'où la construction du réseau  $\log p = f(1/T)$  s'il y a une courbure légère, elle apparaît comme dans le cas des corps purs.

## DIAGRAMMES ISOTHERMES-TENSIONS TOTALES-COMPOSITIONS :

Le réseau précédent permet l'interpolation de ces diagrammes à 0°, 5°, 10°, 15° et 20°. Il suffit pour cela de la couper par les cinq verticales isothermes correspondantes, on convertit ensuite les lectures exprimées en cm. de phtalate en mm. de Hg. en multipliant les résultats par la valeur de  $p$  appropriée.

Les expériences ont été faites à des températures ambiantes comprises entre 25° et 30°, ce qui donne une valeur de  $\rho = 13,00 \pm 0,02$  exacte à moins de 2/1000°. La transformation se fait en retranchant 0,113 aux lectures en logarithmes vulgaires effectuées sur le réseau.

Le tableau 5 reproduit les isothermes ainsi calculées. La figure 12 (tracé de ces isothermes) a été coupée de 5 % en 5 % par des verticales. Le tableau qui en est déduit servira de base au calcul des pressions partielles.

## DISCUSSION :

L'examen du réseau d'isothermes, dont les abscisses sont portées en concentrations molaires, montre que nous nous sommes préoccupés de couvrir à peu près également toute l'étendue du réseau en multipliant cependant les pointés expérimentaux au voisinage de l'azéotrope et au voisinage de l'acide absolu (rappelons que 90 % en poids correspond à peu près à 72 % molaire).

Les seuls travaux intéressants sont ceux de WILSON et MILES [26] (1939), et les mesures plus récentes de VANDONI et VIALA à 0° (1944), et de VANDONI et LAUDY [27] à 20° (1952) (ces derniers ont été publiés à l'époque où nos mesures étaient en cours). Nous pensons apporter quelques précisions intéressantes.

*Solutions très concentrées.* — Seules les mesures à 20° des trois séries de recherches sont intéressantes à comparer. Entre 70 et 100 % VANDONI et LAUDY ont fait 4 mesures, WILSON et MILES 6, dont 3 groupées entre 99 et 100 % ; nous en avons fait 11 réparties convenablement. L'interpolation de nos résultats est facile. En gros, elle reste valable pour les déterminations précédentes, celles de WILSON étant les meilleures. Avant notre travail, on savait déjà que pour ces concentrations la tension de vapeur d'eau était négligeable. Nous en verrons plus loin la confirmation.

Si le mélange acide nitrique-eau se comportait normalement, la tension totale aux concentrations élevées égale à la tension partielle nitrique devrait obéir à la loi de Raoult. C'est ce qui a été affirmé par les auteurs qui nous ont précédé. Les tracés que nous indiquons pour les cinq températures précitées (*fig.* 12 et 13) indiquent, de façon formelle, qu'il n'en

est rien. Au lieu de partir tangentielllement aux droites de pression idéale les courbes de tension totale présentent toutes un léger écart positif et recoupernt ces droites au voisinage de 92 %.

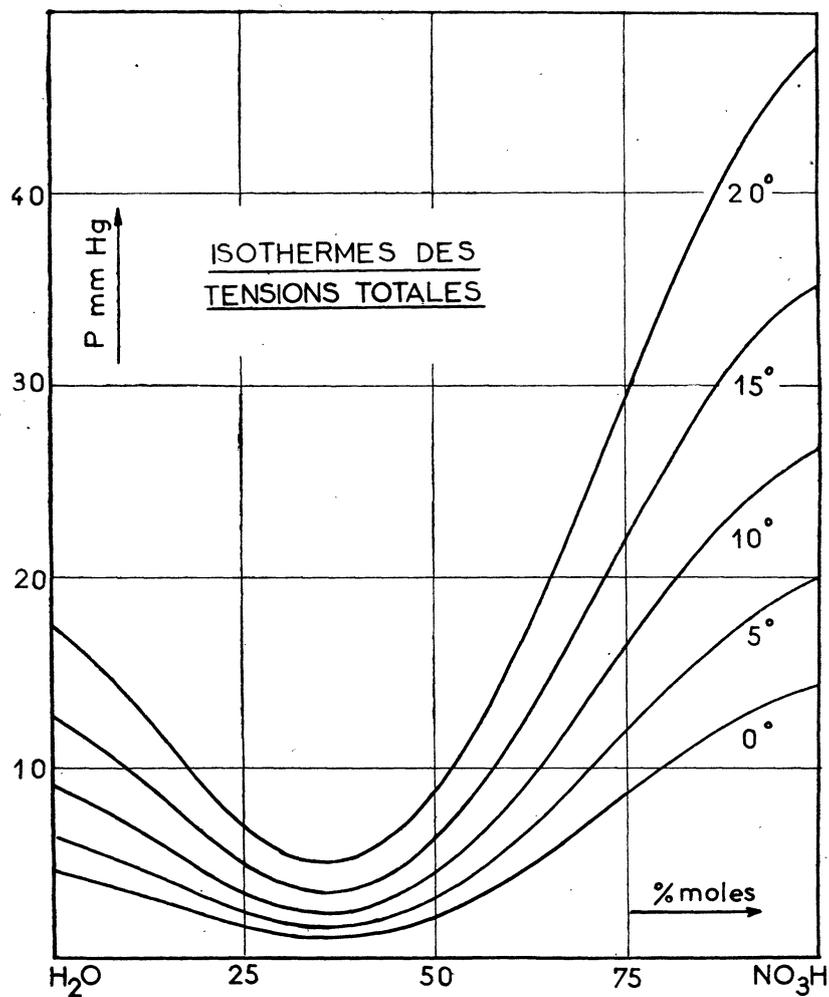


FIG. 12.

Nous avons d'ailleurs profité de cette particularité, dans une autre publication [29], pour calculer l'autodissociation de l'acide absolu en fonction de la température.

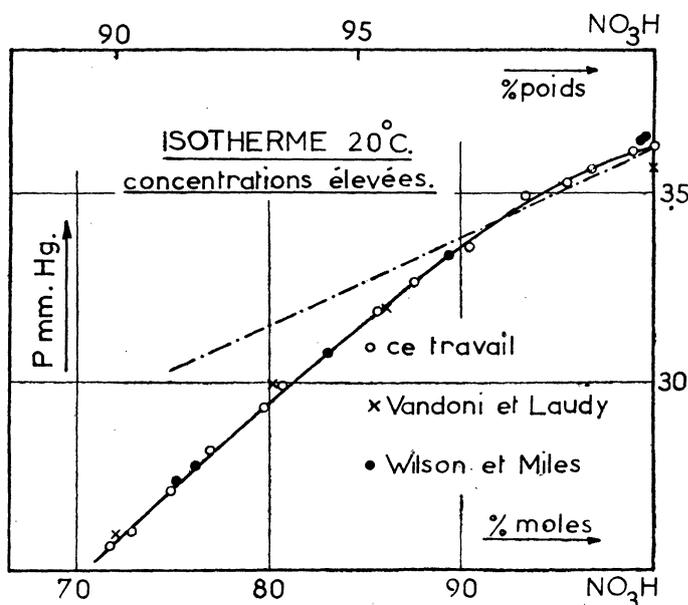


Fig. 13.

PRESSION AZÉOTROPIQUE ET DÉPLACEMENT DE L'AZÉOTROPE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.

La variation de concentration de l'azéotrope en fonction de la température et de la pression n'a pas été étudiée depuis les recherches déjà anciennes de PASCAL et GARNIER (*loc. cit.*) et de CREIGHTON et GITHENS [30]. Aucun auteur ne l'a étudiée aux températures et pressions de cette recherche. Nous avons déterminé les concentrations azéotropiques aux cinq températures précitées, en prenant des séries de diamètre des courbes à allure parabolique tracées à travers nos points expérimentaux.

Le tableau 7 reproduit les résultats. Y sont jointes les déterminations obtenues par la technique tout à fait différente d'ébulliométrie dynamique par J. POTIER. Ce point est développé dans sa thèse. On peut tracer une courbe continue entre tous nos points. Elle confirme la forme générale des courbes de nos prédécesseurs en la précisant.

SOLUTIONS DILUÉES :

Quoique ceci ne soit pas particulièrement évident sur les courbes 12 nous croyons pouvoir affirmer que ces déterminations sont moins précises que les autres. Les difficultés expérimentales sont plus grandes. La tonométrie en solutions diluées, à quoi se ramènent ces mesures où la tension partielle nitrique devenue négligeable, relève de techniques plus complexes.

Nos résultats sont cependant en accord correct avec ceux que l'on peut déduire des coefficients d'activité obtenus par une technique précise de cryoscopie par HARTMANN et ROSENFELD [31]. Notons que ces solutions n'ont pas été étudiées par WILSON et MILES et que les résultats de VANDONI et LAUDY sont très dispersés dans cette zone.



TABLEAU 4 (suite et fin).

<i>Exp. n° 6</i>		<i>Exp. n° 26</i>		<i>Exp. n° 24</i>		<i>Exp. n° 20</i>	
47,15 <i>t</i>	( ) <i>p</i>	67,86 <i>t</i>	(87,7) <sup>o</sup> <i>p</i>	79,9 <i>t</i>	(92,84) <i>p</i>	93,71 <i>t</i>	(98,13) <i>p</i>
+ 0,1	2,42	+ 8,1	14,2	+ 2,6	16	— 0,8	16,8
2,9	3,02	10,3	16,1	3,5	17	+ 0,2	17,75
6,3	4,1	11,5	17,3	6,8	20,75	2	19,95
7,7	3,7	12,5	18,5	10,6	20,95	2,8	21,0
7,1	4,15	15,7	21,7	10,8	32,4	3,6	21,8
7,7	4,22			14,95	32,9	6,2	25,8
10,3	5,2					8,6	30,4
14	6,65	<i>Exp. n° 12</i>		<i>Exp. n° 23</i>		9	31
18,1	8,5	71,8	(89,54)	85,73	(95,46)	11,9	36,1
20,8	10,2	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	13,6	40,2
						13,9	41
						15,1	43,8
						15,75	45,6
<i>Exp. n° 11</i>		— 0,9	9,5			<i>Exp. n° 19</i>	
52,72	(79,7)	+ 1,4	11,1	0	15,2		
<i>t</i>	<i>p</i>	2,9	12,2	2,2	17,6		
		5,3	14,3	2,8	18,2	97,02	
		10,7	20	7	24,15	<i>t</i>	<i>p</i>
— 1,9	3	13,8	24,3	12	33,05		
— 0,9	3,2	17,15	30,1	12,8	33,6		
+ 7,7	5,9	18,8	32,3	16,8	41,9	+ 2,1	20,6
8,1	6,05	19,6	33,4			+ 9,6	34
12,3	8,25					+ 9,7	33,8
12,5	8,35	<i>Exp. n° 25</i>		<i>Exp. n° 22</i>		11	36,2
17,1	11,3	73	(90,2)	87,65	(96,13)	12	38,3
17,3	11,4	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>		
20,1	13,15						
						<i>Exp. n° 18</i>	
		0,6	10,8	+ 4,6	21	99,03	(99,72)
		5,2	14,6	6,1	23,25	<i>t</i>	<i>p</i>
		9,4	18,7	10,65	30,4		
		12,7	22,7	17,1	45,2		
		15,5	26,6			+ 1,35	20,25
						2,9	22,35
		<i>Exp. n° 13</i>		<i>Exp. n° 21</i>		7,7	29,85
		77,10	(91,98)	90,56	(97,11)	9,75	30,65
		<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	12,5	31,9
						14,3	44,35
— 0,9	9,5					15,65	47,05
+ 1,4	11,1	— 3,9	9,2	+ 3,6	20,75	17,3	53,45
2,9	12,2	+ 0,1	12,05	3,9	21,15		
5,3	14,3	4,6	15,85	8,2	27,95		
10,7	20	5,1	16,4	10,6	32		
13,8	24,3	7,7	19,5	13,2	37,05		
17,15	30,1	10,7	23,6	14,2	39,55		
18,8	32,3	13,4	28,3	15,5	42,2		
19,6	33,4						

**TABLEAU 5**  
**RÉSEAU ISOTHERME DES PRESSIONS DU SYSTÈME**  
 (données expérimentales)

N°	% NO <sub>3</sub> H moles	t° c.		p mm.		Hg.	
		0	5	10	15	20	
Acide	100,00	14,15	19,8	26,55	35,5	47,4	
18	99,03	14,03	19,41	26,30	35,24	46,99	
19	97,02	13,84	19,10	25,76	34,53	46,14	
20	93,71	13,55	18,54	25,01	33,57	44,88	
21	90,56	12,56	17,54	23,71	31,55	42,07	
22	87,65	12,13	16,63	22,6	30,13	40,18	
23	85,73	11,72	16,03	21,83	29,04	38,82	
24	79,90	10,00	13,83	18,84	25,18	33,65	
13	77,10	9,009	12,59	17,16	23,17	31,19	
25	73	7,98	11,12	15,07	20,18	26,92	
12	71,8	7,745	10,72	14,42	19,72	26,42	
26	67,86	6,472	8,974	12,25	16,60	22,13	
10	58,04	3,532	5,105	7,245	10,21	14,16	
11	52,72	2,655	3,828	5,433	7,603	10,59	
6	47,15	1,871	2,735	3,864	5,42	7,482	
9	44,18	1,611	2,317	3,266	4,56	6,314	
8	40,20	1,245	1,866	2,686	3,837	5,433	
7	36,28	1,143	1,671	2,472	3,508	5,058	
5	31	1,311	1,910	2,748	3,908	5,47	
27	25,74	1,683	2,400	3,389	4,775	6,562	
28	19,36	2,449	3,492	4,932	6,823	9,376	
29	15,94	2,748	3,926	5,559	7,745	10,74	
32	12,16	3,177	4,667	6,531	9,068	12,62	
30	8,34	3,724	5,346	7,516	10,50	14,59	
31	5,28	4,121	5,875	8,28	11,50	15,82	
33	3,12	4,345	6,026	8,65	11,91	16,52	
Eau	0,00	4,579	6,543	9,209	12,79	17,53	

**TABLEAU 6**  
**TENSION TOTALE**  
 DES SOLUTIONS EAU — ACIDE NITRIQUE A 0°, 5°, 10°, 15° ET 20°

% moles NO <sub>3</sub> H	TENSIONS TOTALES				
	0°	5°	10°	15°	20°
0	4,58	6,54	9,21	12,79	17,53
5	4,18	5,82	8,20	11,45	15,78
10	3,52	5,06	7,11	9,90	13,66
15	2,90	4,18	5,92	8,16	11,34
20	2,26	3,22	4,55	6,44	8,97
25	1,715	2,42	3,43	4,96	6,90
30	1,31	1,88	2,72	3,94	5,60
35	1,10	1,60	2,36	3,46	5,02
40	1,23	1,82	2,60	3,76	5,34
45	1,64	2,30	3,32	4,66	6,60
50	2,16	3,18	4,54	6,33	8,82
55	3,06	4,40	6,12	8,57	11,85
60	4,22	5,96	8,20	11,38	15,56
65	5,62	7,82	10,66	14,60	19,62
70	7,08	9,78	13,40	18,12	24,30
75	8,57	11,86	16,28	21,7	29,10
80	10,0	13,84	19,92	25,20	33,6
85	11,46	15,75	26,46	28,57	38,15
90	12,62	17,36	23,50	31,40	41,95
95	13,37	18,68	25,20	33,75	45,1
100	14,15	19,8	26,55	35,5	47,4

### 3. — TENSION DE VAPEUR DU PEROXYDE D'AZOTE PUR

#### APPAREILS ET MESURES :

Ces résultats ont été obtenus en utilisant deux techniques différentes.

La première expérience a été faite au début de ces recherches, au cours de la mise au point de la préparation du peroxyde. On a employé un manomètre à membrane de verre selon une technique utilisée, avant nous, par de nombreux auteurs étudiant le comportement de mélanges corrosifs, en particulier par BERL et SANGER, WILSON et MILES, VANDONI et collaborateurs (déjà cités). La membrane sert d'appareil de zéro. On équilibre la pression de gaz corrosif par une dépression égale d'air sec qui est lue sur la cuve à mercure et comparée aux lectures d'un baromètre plongé dans la même cuve. La lunette dont nous nous servions ne permettait pas des pointés d'une précision supérieure à 1/2 mm. quoique nous ayons souvent indiqué mieux. La membrane de verre que nous avons confectionnée était d'une sensibilité bien supérieure.

Le remplissage du tube d'expériences (mêmes caractéristiques que plus haut (p. 13) se faisait comme celui du prépycnomètre (p. 27) (étude de la densité du peroxyde pur). Le dégazage se faisait après congélation dans l'air liquide.

*Pour éviter le bris de la membrane*, on isolait la colonne mercurielle et le circuit de vide du reste de l'appareil et on laissait les vapeurs se répandre de part et d'autre de la membrane. On recongelait à l'air liquide, on faisait le vide, toujours en maintenant la colonne de mercure en dehors, etc...

Nous avons pu nous rendre compte que la peur de briser la membrane était suffisante pour qu'on se préoccupe beaucoup plus de l'appareil que de la mesure, et que ceci conduit à une diminution de la précision des pointés, dès que les variations de pression en fonction de la température deviennent importantes. C'est pour cette raison que l'expérience rapportée s'arrête à  $-17^{\circ}$ .

Nous verrons comment nous avons pu nous affranchir de cette difficulté dans l'étude du système  $\text{NO}_2\text{H} - \text{N}_2\text{O}_4$  en mettant au point un nouvel appareil.

C'est avec lui et dans le cadre de ces mesures que les autres déterminations sur le peroxyde pur ont été faites.

En bref, la membrane de zéro était remplacée par un tube en U rempli de phtalate de butyle. On amenait le niveau du phtalate à l'égalité dans les deux branches et la lecture de la pression équilibrée se faisait comme précédemment (3).

---

(3) La description complète de cet appareil qui est, en réalité un tonomètre, sera faite p. 48.

Dans la première expérience, les mesures de température ont été effectuées à l'aide d'un thermomètre à toluène, toutes les corrections étant prises en considération.

Notons enfin que les erreurs de mesure de températures sont encore plus graves que les erreurs portant sur les pressions (le  $1/10^\circ$  arrivant à se traduire par une variation de 2 mm. de Hg.).

#### RÉSULTATS ET DISCUSSION :

Les résultats sont consignés dans le tableau 8 et sur la figure 14. Ils s'étalent de  $-60^\circ$  à  $+10^\circ$  et descendent plus bas que les détermi-

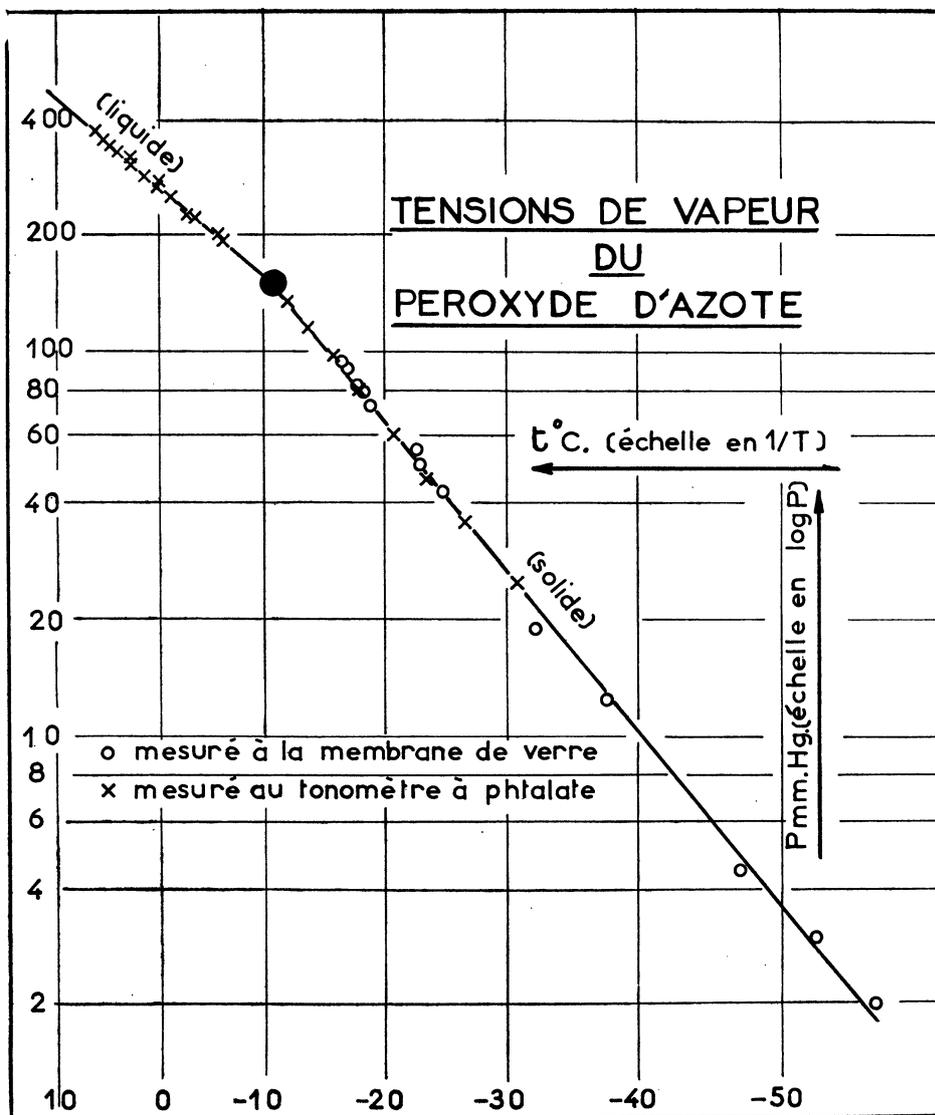


FIG. 14.

nations valables existantes. On doit y joindre le point d'ébullition de  $N_2O_4$  obtenu sous 760 mm. en tête de notre colonne à distiller, soit p. e. =  $21^\circ 15$ . Ces résultats sont en excellent accord avec les déterminations antérieures de SCHEFFER et TREUB (1912) [32] pour l'état liquide, de RUSS (1913) [33] pour l'état solide, et les données plus récentes de GIAUQUE et KEMP (1937) (*loc. cit.*). Les mesures de MITTASH KUSS et SCHMETTER (1927) (*loc. cit.*) donnent des tensions à peine un peu plus fortes. Nous pensons que toutes les déterminations s'écartant des résultats de ces cinq recherches sont à rejeter. Les dernières citées sont particulièrement intéressantes. Leurs auteurs sont les seuls de cette série, avec nous, à avoir déterminé la densité de leur corps pur. Ils indiquent 1,4576 à  $15^\circ$ , alors que nous avons trouvé 1,4575. Il y a pratiquement accord. On peut même penser que leur densité légèrement plus élevée est due à la présence de traces infimes de NO ou  $N_2O_3$  qui, tout comme l'acide nitrique, relève la densité. Les tensions trouvées par les autres auteurs de mesures de densité sont toutes trop faibles, accusant ainsi la présence de  $NO_3H$ .

#### 4. — TENSIONS TOTALES DES SOLUTIONS $NO_3H - N_2O_4$

On a déjà vu que le problème de mesure des tensions du peroxyde pur était beaucoup plus complexe que celui de l'acide pur. Cette complexité augmente encore dans l'étude du mélange de ces deux corps. Ceci dépend :

- d'un dégazage plus difficile déjà noté et dû tant à la volatilité du peroxyde qu'à son point de fusion relativement élevé. De plus, il y a au voisinage de 30 % de  $N_2O_4$  en poids formation d'un véritable gel (consistance de guimauve entre  $-20^\circ$  et  $-30^\circ$ ).

- de la gamme étendue des tensions mesurées et qui doivent, autant que possible, être mesurée avec la même précision relative.

- de faibles variations relatives des pressions en fonction de la concentration entre 50 et 100 % de  $N_2O_4$ .

- de la présence d'une zone de démixtion.

Avant de passer à la description des appareils, il faut encore une fois justifier l'emploi du phtalate de butyle comme liquide manométrique ou barométrique.

Une tension de 50 mm. Hg. de  $N_2O_4$  produit une attaque beaucoup plus faible que la même tension d'acide. Aux pressions plus élevées, il semble qu'il y ait surtout une légère dissolution des vapeurs de peroxyde. Mais celle-ci n'affecte pas les lectures, du moins à la précision de nos appareils de visée. De toute façon, le liquide manométrique a été changé plus souvent que dans l'étude des solutions  $NO_3H - H_2O$  et les sections des tubes barométriques ont été réduites de façon à diminuer les surfaces de contact.

## APPAREILS :

Pour des tensions totales inférieures à 70 mm. Hg. les mesures ont été faites avec l'appareil décrit au début de ce chapitre, auquel avait été adjoint la double enceinte Dewar de la figure 15. La partie intermédiaire de cette enceinte, remplie d'un mélange trichloréthylène carboglace, assurait un refroidissement lent du trichloréthylène dans lequel plongeait le tube d'expérience.

Ce bain de trichloréthylène pouvait être réchauffé lentement par une petite résistance chauffante réglable; un agitateur y était adjoint.

Au-dessus de 70 mm. Hg. on a été obligé de se servir de phtalate uniquement comme liquide manométrique de zéro, comme nous l'avons expliqué au paragraphe précédent.

Sur la figure 15 cela correspond à l'appareil dessiné auquel on aurait

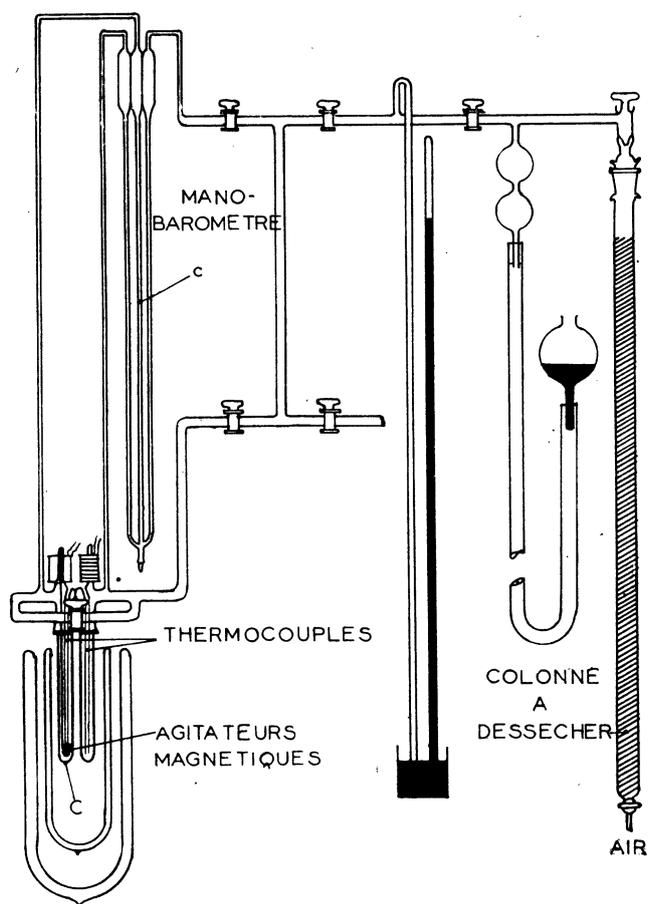


FIG. 15.

enlevé la branche centrale du manomètre à trois branches (c) et le tube laboratoire (C).

Nous pensons ainsi avoir fait nos mesures avec plus de souplesse et de sécurité que nos prédécesseurs. Malheureusement la précision relative que nous avons obtenue dans cette zone de pression est faible (au moins en-dessous de 100 mm.) à cause de l'insuffisance de l'appareil optique utilisé.

Enfin, au voisinage de 50 % de  $N_2O_4$  et en dessus, les variations relatives de la pression en fonction de la concentration deviennent très faibles (p. ex. 10 mm. entre 95 et 100 % pour un tension totale de 264 mm. pour le peroxyde pur, c'est-à-dire moins de 5 %).

Nous avons donc effectué de véritables mesures de tonométrie que nous avons combinées à la mesure absolue des pressions d'un produit de référence (soit peroxyde pur, soit mélange en démixtion). Ces mesures portant sur le produit de référence peroxyde pur ont été rapportées plus haut.

La figure 15 reproduit l'appareil complet. Les deux tubes d'expérience (B) et (C) contiennent le mélange à étudier et le mélange de référence, et sont placés dans le même bain à température constante.

La différence  $\Delta P$  de leurs tensions de vapeur se lit entre les deux branches (b) et (c) du manomètre à trois branches. On équilibre la branche (c) correspondant au produit de référence avec la branche (a) correspondant au côté « air sec » de l'appareil. La pression totale du produit est égale à P pression du produit de référence lue sur la cuve à mercure augmentée de  $\rho \Delta P$  phtalate.

Nous nous sommes aperçu au cours de ce travail de l'importance considérable qu'avait l'agitation interne des mélanges. Ceci nous a d'ailleurs conduit à rejeter plusieurs expériences préliminaires faites sans agitation au voisinage de la démixtion. Pour cette raison ont été montés deux petits agitateurs électromagnétiques (2 à 4 secousses à la seconde).

Remarquons enfin que les difficultés inhérentes au dégazage simultané des deux mélanges dans les deux tubes auraient probablement été impossibles à surmonter avec un manomètre plus fragile que celui qui est présenté.

#### EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS :

La *préparation* des solutions a été détaillée à propos des mesures de densité qui étaient faites simultanément (voir p. 30).

*Les titres* étaient connus par pesée directe des corps purs. Les mesures ont été faites à des températures inférieures à celles du travail sur

$\text{NO}_2\text{H} - \text{H}_2\text{O}$  en gros de  $-15^\circ$  à  $+5^\circ$  avec la possibilité d'extrapoler les résultats à  $+10^\circ$  C.

Le tableau 9 reproduit les résultats de 20 expériences sur les 25 effectivement réalisées. La figure 16 correspond à la figure 11 du paragraphe 2

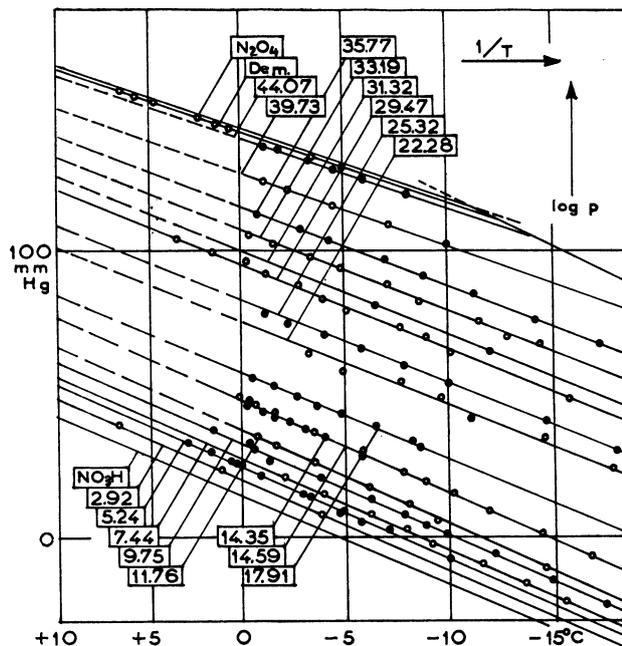


FIG. 16.

de ce chapitre. Les courbes interpolées ne sont pas strictement des droites. On remarquera aussi que les déterminations les moins précises sont bien comprises entre 70 et 100 mm. Hg. comme nous l'avons indiqué plus haut.

#### DIAGRAMME ISOTHERME-TENSION TOTALE-COMPOSITION :

Du diagramme précédent ont été déduites les isothermes à  $-10$ ,  $-5$ ,  $0$ ,  $5$  et  $10^\circ$  C. Ces résultats sont consignés dans les tableaux 10 et 11 et sur la figure 17.

En comparant cette figure à la courbe 8 des densités, on constate que les points qui nous avaient semblé aberrants dans la première série de mesures le sont aussi dans la seconde. Ils sont vraisemblablement entachés d'erreurs sur la concentration.

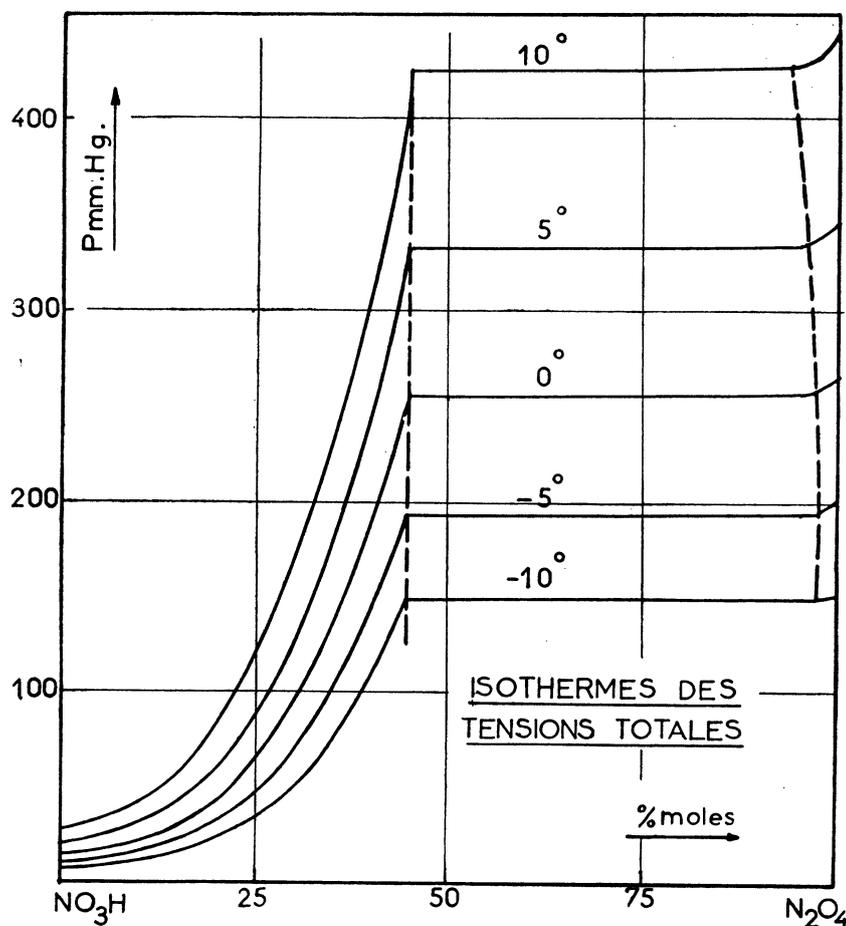


Fig. 17.

## DISCUSSION :

Les seules mesures faites avant nous sont dues à KLEMENC et RUPP (*loc. cit.*) à  $0^\circ$ ,  $12^\circ 5$  et  $25^\circ$ , et plus récemment à VANDONI et LAUDY (*loc. cit.*) à  $0^\circ$ , dont le dernier mémoire a été publié alors même que nos mesures étaient en cours.

Toute comparaison avec les premiers est impossible. Par contre, nous sommes en accord convenable avec les secondes au-dessous de 45 % de  $\text{N}_2\text{O}_4$  (% poids). Au-delà nous obtenons des tensions plus élevées. Notons que la tension du peroxyde pur de VANDONI et LAUDY est inexplicablement faible.

## DIAGRAMME DES PHASES :

Le réseau de la figure 17, à l'opposé du réseau  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$  correspondant, ne permet d'arriver directement à aucune conclusion nouvelle du

fait de la complexité du système étudié. Néanmoins on peut déduire de nos différentes mesures l'allure générale du *diagramme des phases*. La figure 18 reproduit les résultats obtenus; le tableau 12 donne les valeurs

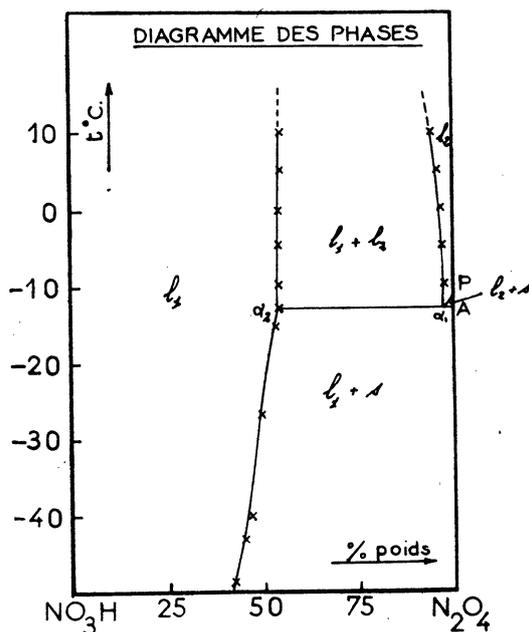


FIG. 18.

numériques. Le diagramme ainsi obtenu respecte les caractéristiques essentielles de celui de PASCAL et GARNIER (*loc. cit.*).

$l_1$  et  $l_2$  sont des régions de mélange homogènes liquides.

$l_1 + l_2$  est la zone de démixtion où les deux phases liquides sont en équilibre l'une par rapport à l'autre. Elle se termine à l'horizontale des températures  $\alpha_1 \alpha_2$ .

$\alpha_1$  est un point triple où il y a équilibre entre  $l_1$ ,  $l_2$  et  $s$ .

$l_2 + s$  est la zone d'équilibre entre le liquide et le peroxyde pur. Elle se termine à l'horizontale  $\alpha_1 A$ .

$l_1 + s$  en dessous de  $\alpha_2 \alpha_1 A$  est zone d'équilibre entre le liquide  $l_1$  et le peroxyde pur. Cette phase n'est perturbée, aux températures considérées par aucune apparition de composés définis, eutectiques ou autre particularité.

Cette démixtion entre  $l_1$  et  $l_2$  a été déterminée par intersection des isothermes de pressions totales et des horizontales de démixtion. L'horizontale à  $-12.8$  provient d'observations de montées des températures en fonction du temps. Les points de  $P \alpha_1$  et en dessous de  $\alpha_2$  ont été obtenus par intersection des droites de vaporisation  $\log p = f(1/T)$  avec la droite de sublimation du peroxyde pur. Ceci est une approximation thermodyna-





TABLEAU 9 (suite et fin).

SYSTÈME PEROXYDE D'AZOTE — ACIDE NITRIQUE

n° 24 (***) 41,56		n° 17 (***) 44,85		n° 16 (5*) 48,96		n° 15 (6*) démixtion	
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
— 1,42	47	—20,1	39,4	—10	104	— 5,6	18,9
—12,6	51,5	—16,8	47,5	— 7	122,6	— 4,2	205,5
—11,6	56,5	—13,94	58	— 4,15	144	— 2,4	225,8
— 8,7	67	—10,96	71,5	— 2,9	155	— 0,9	242,5
— 7,2	75	— 8,8	82,5	— 2	163	0	254,5
4,8	86	— 6,8	93,8	— 0,95	172,2		
— 3,2	95,5	— 4,15	109,5				
— 1,3	106	— 2,64	119,5				
— 0,22	114	— 1,30	128,5				
		— 0,6	134				

(\*) en mm. Hg. lecture directe et avec agitation.

(\*\*) en mm. Hg. sans agitation.

(\*\*\*) avec agitation.

(\*\*\*\*) lectures faites à partir de —35 et sans agitation.

(5\*) sans agitation.

(6\*) sans agitation et lecture directe.

n° 23 (**) 53,5		n° 23 démixtion		n° 20 96,97		n° 22 (*) 98,52	
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
—8	— 7	—3,2	— 9	—5,2	— 6	0	—6
—6	— 8,5	—1,20	—10,50	+1,4	—11,5		
—4,5	— 9,5	+0,8	—12,5	+2,6	—12,5		
—3	—10,3	+1,8	—13,5	+4,2	—13,8		
—1,5	—11,5	+4,8	—16,5				
—1,1	—11,9	+5,5	—17,7				
		6,4	—18,5				

(\*) en référence au peroxyde pur.

(\*\*) en référence à la démixtion.

TABLEAU 10  
RÉSEAU ISOTHERME DES PRESSIONS DU SYSTÈME  $N_2O_4 - NO_3H$   
(données expérimentales)

Exp. N°	NO <sub>3</sub> H % Poids	$t^{\circ} c$				
		$p$ mm. Hg.				
		-10 6,942	-5 10,07	0 14,16	5 19,63	10 26,73
1	4,8	7,763	11,23	15,92	22,23	30,35
2	7,47	8,356	12,16	17,50	24,72	34,12
5	10,50	9,354	13,15	18,75	26,55	36,39
4	13,63	10,10	14,93	21,14	29,58	41,60
8	16,30	11,18	16,37	23,34	32,96	45,90
(3 & 7)	19,72	14,59	21,43	30,48	42,56	58,62
9	24,16	18,87	26,98	37,6	51,64	70,30
12	29,8	29,04	40,46	55,33	72,78	100,5
10	33,12	34,36	47,43	65,2	88,72	119,4
25	37,9	44,46	62,3	87,1	188,3	159,6
18	39,97	50,82	70,80	97,3	132,7	177,8
24	41,56	61,3	85,3	116,2	154,9	207,0
17	44,85	75,86	103,8	139,4	185	244,4
16	48,96	102,3	136,8	180,3	235	306,2
23	53,50	143,93	185,9	243,6	318,2	411,6
Dem.		148,1	192,9	253,5	330,9	424,2
20	97,6	148,1	192,3	254,7	333	427,2
22	98,5	149,1	195	258	337,2	432
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		149,95	198,95	262,6	344	442,5

TABLEAU 11  
TENSIONS TOTALES DES SOLUTIONS  
NO<sub>3</sub>H — N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> A — 10 — 5 0 + 5 ET + 10° C.

% Poids	% Moles	-10	-5	0	5	10
0	0	6,94	10,07	14,16	19,63	26,73
5	3,48	7,90	11,40	16,20	22,4	30,9
10	6,96	8,95	12,9	18,40	25,9	36
15	10,80	10,75	15,58	22,13	31,2	43
20	14,63	14,40	20,40	28,60	41,15	55,3
25	18,58	20,00	28,41	40,00	55,00	74,10
30	22,73	28,27	39,8	53,60	72,3	100
35	26,90	38	52,8	73,2	100	135,4
40	31,33	54,5	75	103,2	137,5	185,5
45	35,90	78,2	106,2	143	190	245,2
50	40,50	112,2	149,2	197	257,2	323
52	42,6	129	170	222	285,1	363
54	44,55	147,9	191,7	250,8	324	407,7
Démixt.		148,1	191,9	253,5	330,9	425,2
97	95,6	148,1	192,3	254,7	333	427,2
98,5	97,82	149,1	195	258	337,2	432
100	100	149,95	198,4	262,6	344	442,5

TABLEAU 12  
POINTS DE FUSION CALCULÉS

% Poids $N_2O_4$	$N_2O_4$	98,52	97 et 53,4	
t°	-11,2	-12,3	-12,8	
% Poids $N_2O_4$	53,5	48,96	44,85	41,56
t°	-15,1	-26,8	-43,1	-49 (?)

## ZONE DE DEMIXTION

t° c.	+10	+5	-0	-5	-10
Démixt.	54,75	54,5	54,25	54	54
Démixt.	94,25	95,75	96	96,45	96,68

## CHAPITRE IV

### CALCUL DES TENSIONS PARTIELLES DES CONSTITUANTS DES SYSTÈMES $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ ET $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_3\text{H}$ A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Nous disposons maintenant de tous les éléments expérimentaux nécessaires au calcul des pressions partielles des deux systèmes considérés. Le présent chapitre est consacré à la présentation des résultats de ces calculs et à leur comparaison avec les résultats expérimentaux des auteurs qui nous ont précédé.

Le calcul de la pression partielle d'un constituant d'un mélange binaire à partir de la pression totale de vapeur saturante s'effectue par intégration de l'équation différentielle du premier ordre

$$\frac{dp}{dP} = \frac{1}{1 - \frac{P-p}{p} \frac{x}{1-x}} \quad (1)$$

obtenue par élimination de  $p_2$  entre l'équation classique de DUHEM-MARGULES

$$x_1 \frac{d \ln p_1}{dx} + x_2 \frac{d \ln p_2}{dx} = 0 \quad (2)$$

et l'équation de DALTON

$$p_1 + p_2 = P \quad (3)$$

$x_1 = x$  est le titre molaire du constituant [1] dans la phase liquide  
 $p_1 = p$  sa tension partielle en phase vapeur.

$P$  la tension totale du système à la température considérée.

Les méthodes d'intégration existantes (soit analytiques soit numériques) ne permettent ce calcul que lorsque les systèmes sont relativement simples.

Les deux cas particuliers, très complexes considérés dans cette recherche, n'ont pu être étudiés qu'en faisant appel à une nouvelle méthode de résolution absolument générale, adaptation de la Méthode graphique d'intégration des isoclines de MASSAU [34] au cas de l'équation différentielle [1].

L'étude détaillée de cette méthode est le sujet de notre seconde thèse.

Nous en rappelons le principe.

Considérons l'équation différentielle (1) de forme  $\frac{dp}{dP} = f(p, P)$  (puisque  $x$  est fonction de  $P$ ).

Elle possède une infinité de solutions intégrales. Le lieu des points du plan  $(P, p)$  pour lesquels ces intégrales admettent la même pente  $k$  est une courbe dite isocline  $k$ .

Son équation est de forme

$$k = f(p, P)$$

Dans le cas particulier de l'équation (1)  $k$  est facile à expliciter en  $p$  :

$$p = \frac{k P x}{k - 1 + x} \quad (4)$$

Traçons le réseau des isoclines  $f_0, f_1, f_2, \text{etc...}$  correspondantes à diverses valeurs du paramètre  $k$ , soit  $k_0, k_1, k_2, \text{etc...}$  (fig. 20).

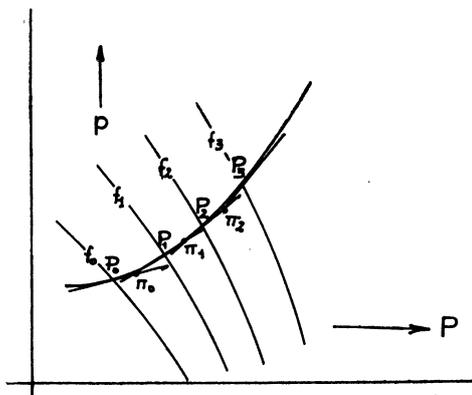


FIG. 19.

Pour tracer une intégrale issue d'un point  $P_0$  de l'isocline  $f_0$ , traçons par  $P_0$  la droite de pente  $k_0$  (qui est tangente à cette intégrale) jusqu'au point  $\pi_0$  à mi-chemin entre  $f_0$  et  $f_1$ , puis de  $\pi_0$  on trace un segment de la droite de pente  $k_1$  jusqu'à  $\pi_1$  à mi-chemin entre  $f_1$  et  $f_2$ . Le contour polygonal  $P_0, \pi_0, P_1, \pi_1$  a pour enveloppe l'intégrale particulière cherchée.

On obtient ainsi la tension de vapeur de l'un des constituants, l'autre est obtenue par différence avec la tension totale.

En réalité, la construction de ces intégrales est un peu plus compliquée, mais elle permet d'obtenir, directement, une bonne approximation (second sujet de thèse et référence [34]).

### 1. — SYSTÈME ACIDE NITRIQUE — EAU

Pour ce système, nous avons calculé graphiquement les pressions partielles à 0 et 20° C. Le problème a d'abord été dégrossi en utilisant les données existantes (pressions partielles et totales mesurées) de VANDONI et LAUDY (*loc. cit.*) Nous avons, ainsi, vérifié que la méthode était applicable.

#### CALCUL GRAPHIQUE DES PRESSIONS PARTIELLES.

Ce travail préliminaire nous a permis de connaître l'ordre de grandeur des valeurs de  $k$  pour lesquelles il était utile de tracer les isoclines.

On a, ensuite, tracé ces isoclines à l'aide des tensions totales indiquées dans le tableau (6).

Ex. : l'isocline  $k = -0,05$  du système à  $20^\circ$  (fig. 20) extrait de nos tableaux de calculs

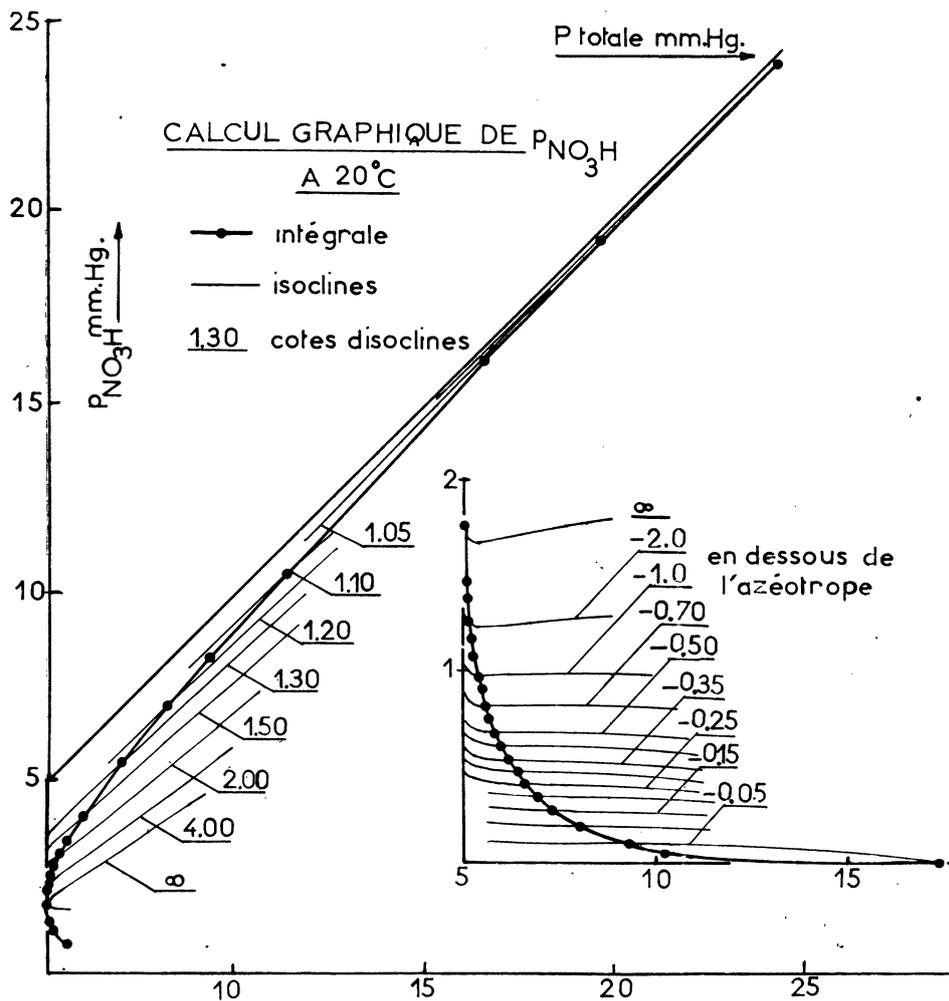


FIG. 20.

$$k = -0,05$$

$$p = \frac{-0,05 Px}{-1,05 + x}$$

$x$	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$P$	17,53	15,78	13,66	11,34	8,97	6,90	5,60
$p(k, P)$	0	0,0394	0,0719	0,0945	0,1055	0,1078	0,1120

Le réseau d'isocline a été scindé en deux parties de part et d'autre de l'azéotrope.

Ceci a permis d'adopter des échelles convenables.

— à 20° C.

en dessous de l'azéotrope, on a pris

pour P : 1 cm. pour 1 mm. Hg.

pour p : 10 cm. pour 1 mm. Hg.

au-dessus de l'azéotrope

pour P : 1 cm. pour 1 mm. Hg.

pour p : 2 cm. pour 1 mm. Hg.

— à 0°

en dessous de l'azéotrope

pour P : 10 cm. pour 1 mm. Hg.

pour p : 50 cm. pour 1 mm. Hg.

au-dessus de l'azéotrope

pour P : 10 cm. pour 1 mm. Hg.

pour p : 20 cm. pour 1 mm. Hg.

Les isoclines calculées sont les suivantes à 0° et 20° C :

en dessous de l'azéotrope :

$k = -0,03 \quad -0,05 \quad -0,1 \quad -0,15 \quad -0,20 \quad -0,25 \quad -0,30 \quad -0,35$   
 $-0,42 \quad -0,50 \quad -0,60 \quad -0,70 \quad -0,85 \quad -1,00 \quad -1,30 \quad -1,60$   
 $-2,00 \quad -3,00 \quad -4,00$

au-dessus de l'azéotrope :

$k = +1,03 \quad +1,05 \quad +1,10 \quad +1,15 \quad +1,20 \quad +1,30 \quad +1,50 \quad +1,75$   
 $+2,00 \quad +3,00 \quad +4,00 \quad +6,00$

Le tableau (13) et les figures (21 et 22) reproduisent les résultats de ces intégrations.

#### DISCUSSION DES RÉSULTATS :

Les seules expériences, dont les résultats peuvent être comparés à ces intégrations, sont, d'une part, celle de WILSON et MILES [26] et d'autre part, celle de VANDONI et LAUDY faites toutes deux à 20° C. On peut utiliser, aussi, les résultats de deux travaux plus théoriques : la « vérification de compatibilité » des résultats de WILSON et MILES faite par FORSYTHE et GIAUQUE (*loc. cit.*) et la « correction » des résultats de VANDONI et LAUDY faite par AUNIS [35].

Les mesures de WILSON et MILES sont faites par distillation simple et dosage des vapeurs recueillies. Celles de VANDONI et LAUDY sont faites par la méthode dynamique d'entraînement mise au point par VANDONI (« satureur »).

La « vérification de compatibilité » de FORSYTHE et GIAUQUE est faite au moyen de l'équation :

$$d \log p_{\text{NO}_2\text{H}} = - \frac{1-x}{x} d \log p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Par approximations successives « on trace une courbe en accord avec les valeurs de la troisième loi » et avec l'équation précédente.

La correction des résultats de VANDONI qu'a présentée AUNIS se fait par utilisation de l'équation intégrée :

$$C^{10} = \int x \cdot d \log \left( \frac{x}{p_{\text{NO}_2\text{H}}} \right) + \int (1-x) d \log \left( \frac{1-x}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

Les figures 21 et 22 permettent de comparer nos résultats, respectivement,

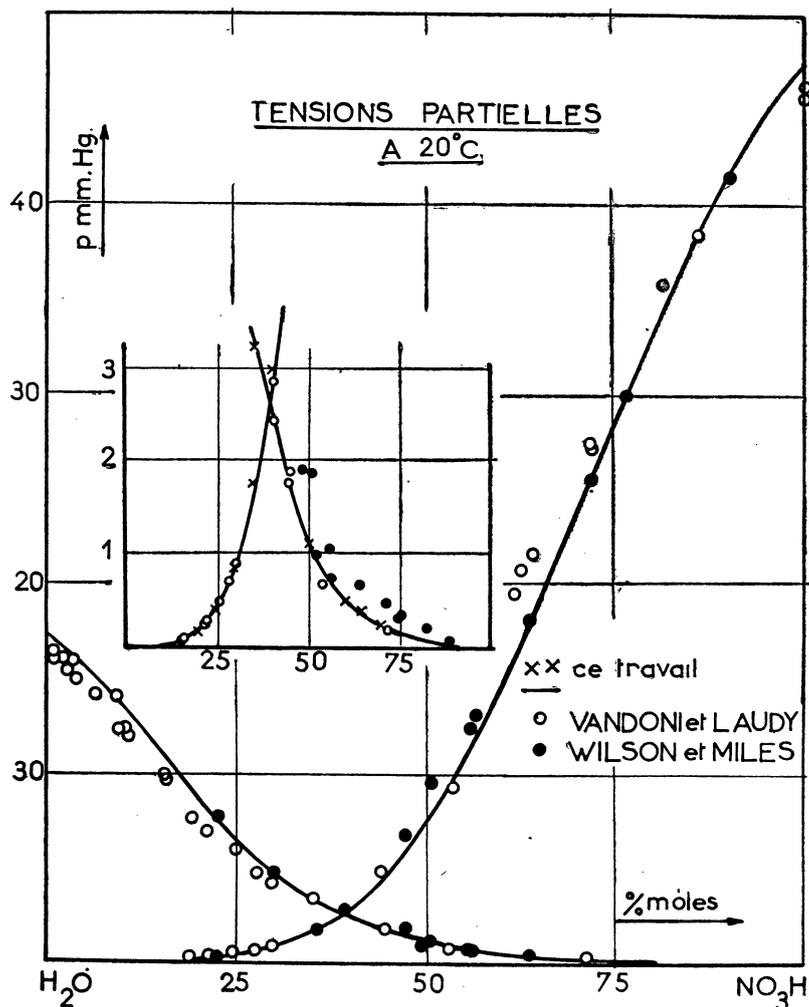


FIG. 21.

aux résultats expérimentaux et aux résultats corrigés de ces différents auteurs.

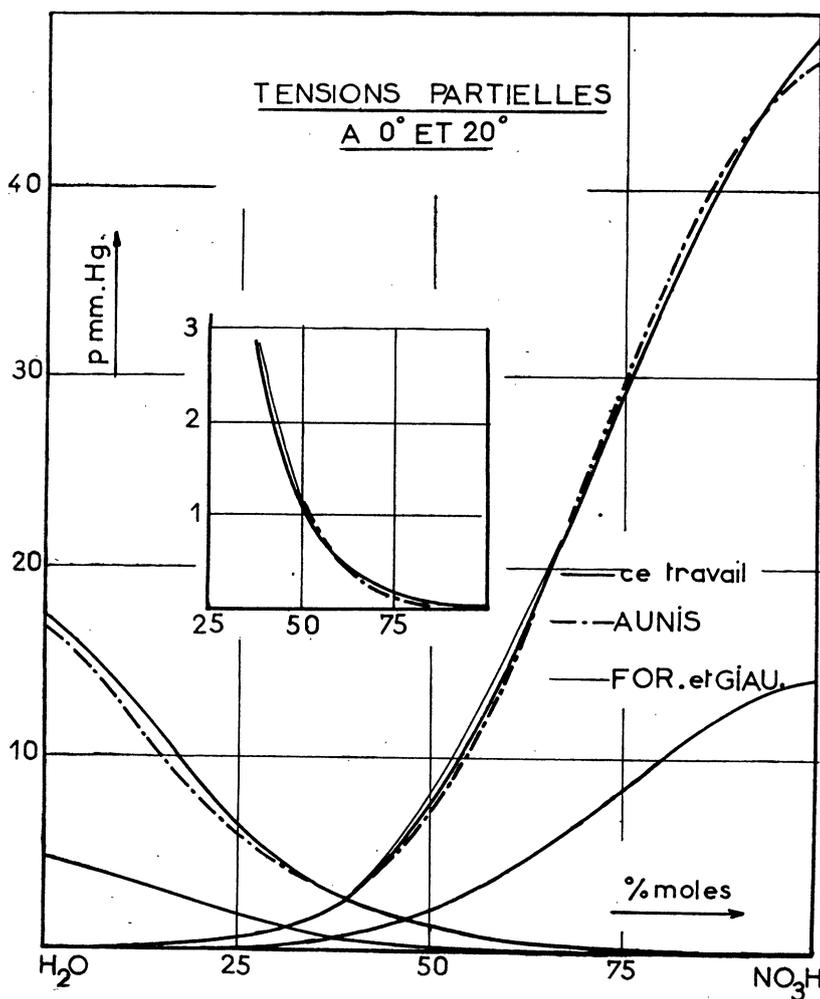


FIG. 22.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

Courbe  $p_{H_2O}$  :

En dessous de 50 % nous sommes en meilleur accord avec WILSON et MILES, au-dessus par contre, les points de VANDONI et LAUDY viennent se placer sur notre courbe.

Courbe  $p_{NO_3H}$  :

En dessous de 50 % nous sommes en accord avec VANDONI, au-dessus par contre, il y a concordance acceptable entre nos résultats et ceux de WILSON et MILES.

Mais le fait important est la dispersion considérable des points expérimentaux. Il a été naturel, de chercher à en tirer un meilleur parti. Ce fut le but des deux recherches théoriques citées.

#### RÉSULTATS THÉORIQUES :

L'examen de la figure 22 montre que le premier résultat de ces calculs est de rapprocher les courbes calculées des nôtres.

##### Courbe $p$ $H_2O$ :

En dessous de 50 % la courbe « intégrée et compatible avec la troisième loi » de FORSYTHE et GIAUQUE, est en excellent accord avec la nôtre. Celle d'AUNIS, qui est une simple interpolation des résultats de VANDONI est en désaccord formel; mais ceci est principalement dû à la valeur choisie par ces derniers auteurs pour la pression de vapeur de l'eau à 20°. Notons d'ailleurs qu'il y a très bon accord entre nos activités

$$a_{H_2O} = p_{H_2O} / 17,53$$

et les leurs

$$a_{H_2O} = p_{H_2O} / 17$$

Au-dessus de 50 % notre courbe et celle de FORSYTHE et GIAUQUE coïncident entièrement. C'est-à-dire que les erreurs de WILSON et MILÉS ont été corrigées par le calcul. L'accord avec la courbe d'AUNIS est moins bon.

##### Courbe $p$ $NO_3H$ :

En dessous de 50 % l'accord est complet entre les trois calculs.

Au-dessus, il y a accord complet entre nous et FORSYTHE et GIAUQUE, de 60 à 90 %; il reste correct ailleurs. Il est moins bon avec les résultats d'AUNIS, quoique sa courbe soit beaucoup plus proche de la nôtre que ne l'étaient les points de VANDONI.

En conclusion, nos résultats sont très comparables aux résultats « corrigés » ou « compatibles » tandis que l'accord est beaucoup moins bon, si on les compare directement aux résultats expérimentaux non corrigés.

Les résultats corrigés sont nécessairement meilleurs que les résultats bruts. Il semble bien que notre méthode, qui associe la mesure de tensions totales et le calcul des tensions partielles, soit apte à donner immédiatement des résultats plus cohérents que les méthodes d'analyse chimique après distillation ou balayage.

Aux autres températures il n'y a plus la possibilité de faire ces comparaisons, parce que les données expérimentales actuelles sont trop dispersées et surtout, parce qu'elles n'ont été ni « corrigées » ni rendues « compatibles ».

TABLEAU 13  
TENSIONS PARTIELLES DES SOLUTIONS NO<sub>3</sub>H — H<sub>2</sub>O A 0° ET 20°.

x % NO <sub>3</sub> H moles	PRESSIONS PARTIELLES A 0°				PRESSIONS PARTIELLES A 20°			
	P	p NO <sub>3</sub> H	p H <sub>2</sub> O	y %	P	p NO <sub>3</sub> H	p H <sub>2</sub> O	y %
0	4,58	0	4,58	0	17,53	(0)	(17,53)	0
5	4,18	(0)	4,18	(0)	15,78	(0)	(15,78)	(0)
10	3,52	(0)	(3,52)	(0)	13,66	(0)	(13,66)	(0)
15	2,90	(0)	(2,90)	(0)	11,34	0,038	11,302	0,335
20	2,26	0,022	2,238	0,973	8,97	0,13	8,84	1,45
25	1,724	0,066	1,658	3,820	6,90	0,361	6,539	5,23
30	1,322	0,156	1,166	11,7	5,60	0,797	4,803	14,23
32	1,210	0,216	0,994	17,85	5,26	1,080	4,18	20,53
35	1,100	0,387	0,713	35,18	5,01	1,794	3,216	35,8
40	1,23	0,700	0,530	56,99	5,34	2,99	2,35	55,99
45	1,676	1,336	0,34	79,71	6,60	4,97	1,63	75,33
50	2,16	1,94	0,22	80,81	8,82	7,70	1,12	87,80
55	3,060	2,915	0,145	95,26	11,85	11,09	0,76	93,59
60	4,22	4,13	0,09	97,86	15,56	15,01	0,55	96,46
65	5,62	(5,62)	(0)	(100)	19,19	19,19	0,43	97,80
70	7,08	(7,08)	(0)	(100)	24,30	24,03	0,27	98,88
75	8,57	(8,57)	(0)	(100)	29,10	(29,10)	(0)	(100)
80	10,0	(10)	(0)	(100)	33,60	(33,60)	(0)	(100)
85	11,46	(11,46)	(0)	(100)	38,15	(38,15)	(0)	(100)
90	12,62	(12,62)	(0)	(100)	41,95	(41,95)	(0)	(100)
95	13,37	(13,67)	(0)	(100)	45,1	(45,1)	(0)	(100)
100	14,15	(14,15)	(0)	(100)	47,4	47,4	0	100

## 2. — SYSTÈME PÉROXYDE D'AZOTE — ACIDE NITRIQUE

La méthode d'intégration, dont nous avons donné le principe au début de ce chapitre, conduit encore à de très bons résultats, dans le cas de systèmes associés en phase vapeur, et, dans celui de systèmes présentant une démixtion (3). Nous l'avons utilisé au calcul des tensions partielles du système  $N_2O_4$  —  $NO_2$ .

Il paraît impossible de calculer les pressions partielles des constituants d'un tel mélange, à partir des pressions totales, par les méthodes classiques.

### CALCUL DES PRESSIONS PARTIELLES.

Ici le peroxyde d'azote est le constituant associé. Les concentrations de la phase liquide sont exprimées en % molaire. Celles du peroxyde peuvent l'être en %  $NO_2$  ou en %  $N_2O_4$ . On sait qu'à température ambiante, le peroxyde soumis à sa tension propre, contient plus de dimère que de monomère. Nous choisissons donc d'exprimer nos concentrations en %  $N_2O_4$  et calculons la pression de dimère à partir de la pression totale. L'équation différentielle que l'on doit utiliser est plus complexe que l'équation I.

Soit  $p$  la pression partielle nitrique,  $p'$  la pression partielle de monomère,  $p''$  la pression partielle de dimère. Soit  $P$  la pression totale.

$$P = p + p' + p'' \quad (5)$$

Soit aussi  $P''$  la tension totale qu'aurait la solution si le monomère était sans tension.

$$P'' = p + p' = P - p'' \quad (6)$$

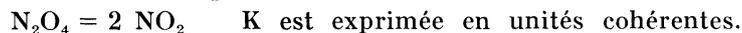
Soit  $x$  la concentration du peroxyde en phase liquide exprimée dans le système choisi plus haut.

Le système complet obéit aux deux équations suivantes :

$$\frac{dp''}{dP''} = \frac{1}{1 - \frac{P''}{p''} \frac{x}{1-x}} \quad \text{Equation de DUHEM-MARGULES} \quad (8)$$

$$\text{et } P'' = K p'^2$$

où  $K$  est la constante d'équilibre de la réaction :



L'introduction de  $P$  et l'élimination de  $P''$  et  $p'$  entre (6), (7) et (8) donnent l'équation :

$$\frac{dp''}{dP} = \frac{2 p'' (1-x)}{2 p'' - 2 P x + \sqrt{K} (1+x) \sqrt{p''}} \quad (9)$$

En plus de la valeur de la tension totale  $P$  en fonction de la concentration, il faut donc disposer de la constante d'équilibre  $K$ . Elle a été étudiée par de nombreux auteurs, en particulier, par BODENSTEIN et BOES [36] et par WOURTZEL [37]. Bien que  $NO_2$  —  $N_2O_4$  soit un mélange de gaz imparfaits,

(3) Second sujet de thèse.

nous avons été obligé, pour ne pas rendre les calculs inextricables, de le considérer comme parfait.

Nous avons porté sur un graphique (log.  $Kp$  en fonction de  $1/T$ ) les points expérimentaux des auteurs précités et, avons choisi, dans la zone de température qui nous occupait, la meilleure droite d'interpolation.

Si  $\alpha$  est le degré de dissociation du peroxyde pur et sa tension, ses quantités sont liées à  $K$  par la relation :

$$K = \frac{4 \pi x^2}{1 - x^2} = \frac{p'^2}{p''} \quad \text{avec } \pi = p' + p''$$

on obtient les résultats suivants :

t° C	-10	0	+10
K (T) mm. Hg.	5,38 <sub>08</sub>	13,2 <sub>7</sub>	30,8 <sub>18</sub>
$\alpha$ %	9,08	11,2	13,1

En présence d'un troisième constituant la relation précédente se conserve.  $\pi$  est alors la somme des pressions partielles  $p'$  et  $p''$ .

$$\pi = p' + p'' = P - p_{\text{NO}_2\text{H}}$$

Les calculs des pressions partielles sont faits à  $-10^\circ$ ,  $0^\circ$ , et  $+10^\circ$ .

Il n'est plus possible de calculer simplement les isoclines  $p(P)$  qui sont cette fois données par les équations :

$$k = \text{cte} = \frac{2p''(1-x)}{2p'' - 2Px + \sqrt{K}(1+x)\sqrt{p''}}$$

L'équation explicite en  $p''$  que l'on en déduit est beaucoup plus compliquée que l'équation (4).

Nous préférons tracer le réseau des courbes  $k(p)$  à  $P$  et  $x$  constants. On coupe ce réseau par des horizontales  $k = \text{cte}$ . On en déduit les isoclines  $p(P)$  à  $k$  constant.

On construit ensuite le réseau d'isoclines (*fig. 23*) et l'on intègre comme précédemment en tenant compte des remarques suivantes :

1° — L'intégrale cherchée passe, pour  $x = 0$ , par

$$P = p''_{\text{NO}_2\text{H}} \text{ et } p'' = 0.$$

2° — Aux faibles concentrations en peroxyde, elle est située en dessous de la courbe limite

$$\sqrt{p} = \frac{4Px}{(1+x)\sqrt{K}}$$

que donne la valeur minimum de  $k$  compatible avec une valeur donnée de  $P$ . On obtient cette relation en écrivant :

$$\frac{\partial K}{\partial P} = 0 \quad \text{C. à d.} \quad \frac{\partial}{\partial P} \left[ \frac{2p(1-x)}{2p'' - 2Px + \sqrt{K}(1+x)\sqrt{p''}} \right] = 0$$

3° — Aux fortes concentrations en peroxyde,  $p$ , la pression partielle nitrique devient négligeable puisqu'elle part à 0° de 14 mm. Hg. pour  $x = 0$ , pour tendre vers 0 lorsque  $x$  tend vers 1, alors que  $P$  part de 14 mm. et tend vers 262,6 mm. Hg.

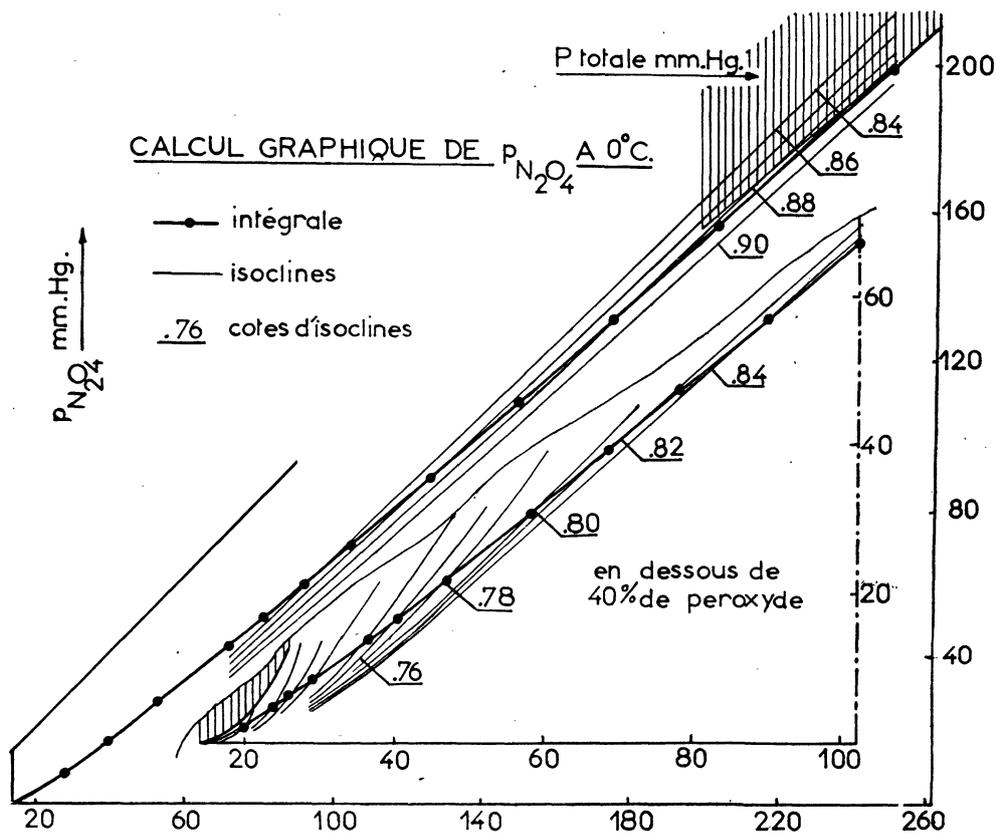


FIG. 23.

L'intégrale est donc très voisine de la courbe :

$$p'' = P + \frac{K}{2} - \frac{\sqrt{K}}{2} \sqrt{4P + K}$$

qui donne la tension partielle  $p''$  en  $N_2O_4$  qu'aurait la vapeur si la pression nitrique était nulle, et qui est obtenue par élimination de  $p'$  entre

$$p'' = K p'^2$$

et

$$P = p' + p'' \text{ (pour } p \text{ négligeable)}$$

Les graphiques ont été scindés en deux parties pour travailler à des échelles commodes.

à $-10^{\circ}$			
	jusqu'à 40 %	10 mm. pour	1 mm. Hg.
	au-delà	5 mm. pour	1 mm. Hg.
à $0^{\circ}$			
	jusqu'à 40 %	5 mm. pour	1 mm. Hg.
	au-delà	2,5 mm. pour	1 mm. Hg.
à $+10^{\circ}$			
	jusqu'à 40 %	2 mm. pour	1 mm. Hg.
	au-delà	1 mm. pour	1 mm. Hg.

Les isoclines calculées sont les suivantes :

à $-10^{\circ}$						
	0,645;	0,707;	0,725;	0,750;	0,775;	0,80
	0,825;	0,85 ;	0,87 ;	0,88 ;	0,89 ;	0,90
à $0^{\circ}$						
	de 0,67 à 0,87 de $1/100^{\circ}$ en $1/100^{\circ}$					
à $+10^{\circ}$						
	0,495;	0,60 ;	0,65 ;	0,70 ;	0,75 ;	0,80
	0,81 ;	0,82 ;	0,83 ;	0,84 ;	0,85 ;	0,90

La figure 23 est la reproduction du graphique d'intégration à  $0^{\circ}$ . Les résultats de ces intégrations sont reproduits dans les tableaux 14, 15 et 16, et sur la figure 24.

#### DISCUSSION :

Le seul mémoire dont les résultats puissent être comparés à ceux qui viennent d'être présentés est dû à VANDONI et LAUDY [38]. Les mesures ont été faites par voie statique et par la méthode dynamique du saturateur, déjà citée. Elles étaient extrêmement délicates. Les seuls résultats comparables aux nôtres sont les compositions pondérales nitriques des vapeurs. Les concentrations en poids de  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  ont malheureusement été faussées par un calcul de répartition entre  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  admettant un rapport constant entre les quantités de monomère et de dimère présentes.

La figure 25 reproduit les résultats expérimentaux de VANDONI et LAUDY et les nôtres. La courbe en trait plein donne nos propres résultats obtenus en transformant les données du tableau 15 en pourcentages pondéraux en phase vapeur (%  $\text{NO}_2$ ).

Si l'on veut bien tenir compte, pour ces auteurs, des difficultés expérimentales inhérentes à ce système, et pour nous des hypothèses introduites pour faire nos calculs, l'accord est aussi complet que possible.

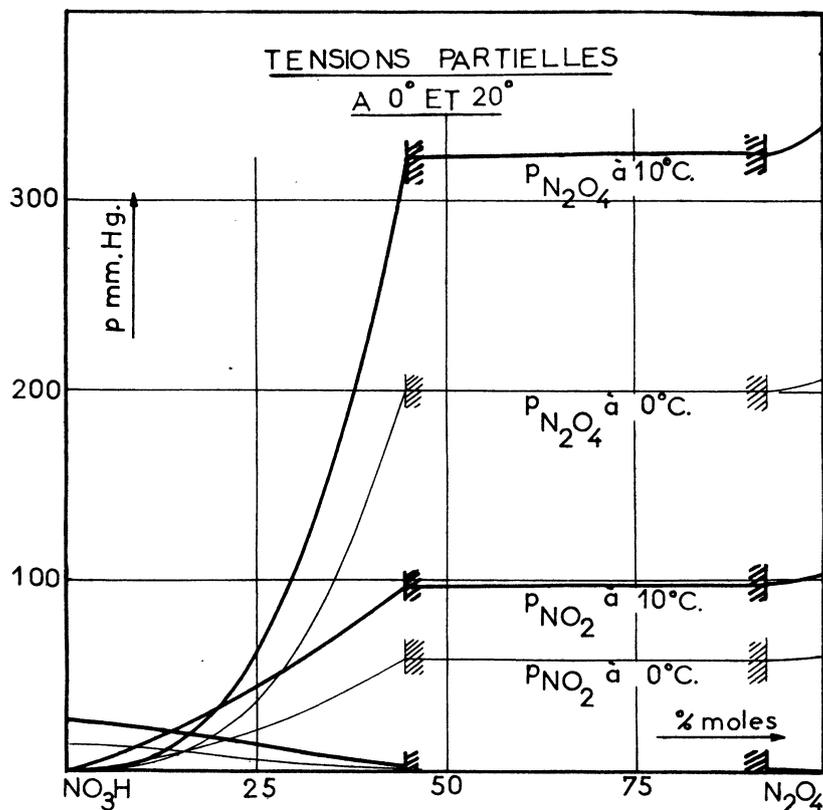


FIG. 24.

Nous croyons que notre courbe rend bien compte de la réalité. Rappelons, cependant, les difficultés rencontrées :

- 1° Nous avons dû assimiler la vapeur de peroxyde à un gaz parfait.
- 2° Nous avons dû introduire dans nos calculs des constantes d'équilibre  $K$  qui sont des interpolations de résultats expérimentaux dus à différents auteurs.
- 3° L'intégration graphique est beaucoup plus difficile que dans la plupart des cas rencontrés habituellement.

Cependant nos pressions partielles nitriques, différences petites de nombres relativement grands  $P$  et  $p' + p''$ , donnent des concentrations pondérales en très bon accord avec des mesures expérimentales pures. Ceci laisse penser que les valeurs de  $p''$  obtenues directement par calcul graphique et de  $p'$ , obtenues à partir de  $p''$  par l'équation d'équilibre, sont cohérentes.

L'examen de la figure 24 peut donc donner quelques résultats nouveaux. On y voit que :

1° La tension de vapeur de l'acide est faible vis-à-vis de celle du peroxyde. A partir de  $x = 0$ , elle décroît lentement, mais elle est presque nulle à la démixtion.

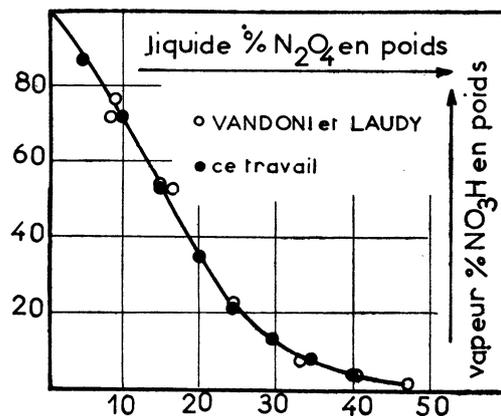


FIG. 25.

2° Aux faibles concentrations en peroxyde la tension de vapeur du monomère est plus forte que celle du dimère.

3° Au-dessus de 25 % molaire la tension du dimère devient plus forte que celle du monomère, et croît très rapidement, alors que celle du monomère ne croît que linéairement.

4° Du côté acide, le dimère n'obéit pas à la loi de Henry.

TABLEAU 14

TENSIONS TOTALES ET PARTIELLES DU SYSTÈME NO<sub>3</sub>H — N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> A —10°.

% Poids N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	% Moles	P	$p$ N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$p$ NO <sub>2</sub>	$p$ NO <sub>3</sub> H
0	0		0	0	6,94
5	3,48	7,90	0,200	1,18	6,52
10	6,96	8,95	0,73	2,05	6,27
15	10,80	10,75	1,82	3,128	5,80
20	14,63	14,40	4,39	4,86	5,15
25	18,58	20,00	8,58	6,80	4,62
30	22,73	28,27	15,20	9,06	4,00
35	26,90	38	23,32	11,2	3,48
40	31,33	54,5	37,45	14,28	2,77
45	35,90	78,2	58,4	12,8	2,1
50	40,5	111,2	89	21,9	1,4
52	42,6	129	105,2		
54	44,55	147,9	122,3		
Démixt.	Démixt.	148,1			
97	95,6	148,1	122,5		
98,5	97,82	149	123,3		
100	100	149,95	124,1		

TABLEAU 15  
TENSIONS TOTALES ET PARTIELLES DU SYSTÈME  $\text{NO}_3\text{H} - \text{N}_2\text{O}_4$  A  $0^\circ$ .

% Poids	% Moles	P	$p \text{ N}_2\text{O}_4$	$p \text{ NO}_2$	$p \text{ NO}_3\text{H}$
0	0	14,15	0	0	14,15
5	3,48	16,20	0,34	2,122	13,74
10	6,96	18,40	1,31	4,17	12,92
15	10,80	22,13	3,54	6,855	11,74
20	14,63	28,60	7,94	10,27	10,39
25	18,58	40	16,2	14,68	9,12
30	22,73	53,6	26,8	18,87	7,99
35	26,90	73,2	42,66	23,53	7,0
40	31,33	10,32	67,52	29,96	5,72
45	35,90	143	101,6	36,72	4,68
50	40,50	197	149,7	44,65	2,65
52	42,6	222	172,64	46,9	(2,50)
54	44,55	250,8	199,4	49,5	(1,9)
Démixt.	Démixt.	253,5			
95	92,9	253,8	201,6	50,4	(0)
97	95,6	255,7	203,6	50,9	(0)
98,5	97,80	258,8	206,32	51,88	(0)
100	100 %	262,4	209,7	52,7	(0)

TABLEAU 16  
TENSIONS TOTALES ET PARTIELLES DU SYSTÈME  $\text{NO}_3\text{H} - \text{N}_2\text{O}_4$  A  $+10^\circ$ .

% Poids $\text{N}_2\text{O}_4$	% Moles $\text{N}_2\text{O}_4$	P	$p \text{ N}_2\text{O}_4$	$p \text{ NO}_2$	$p \text{ NO}_3\text{H}$
0	0	26,73	0,0		26,73
5	3,48	30,9	0,5	3,93	26,47
10	6,96	36	2,45	8,702	24,85
15	10,80	43	6,25	13,9	22,85
20	14,63	55,3	14,1	20,88	20,32
25	18,58	74,10	27,2	29,00	17,30
30	22,73	100	46,65	37,97	15,38
35	26,90	135	74,15	47,88	12,97
40	31,33	185,5	116,2	59,67	10,63
45	35,90	245,2	165,4	71,505	8,3
50	40,50	323	232,4	84,53	6,3
54	44,55	407,7	308,5	97,66	1,5
Démixt.	Démixt.	425,2	325		
97	95,6	427,2	376,7	100,5	(0)
98,5	97,82	432,1	330,9	101,2	(0)
100	100	442,5	339,6	102,9	(0)

## CHAPITRE V

### PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SYSTÈMES NO<sub>2</sub>H — H<sub>2</sub>O ET N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — NO<sub>2</sub>H

Nous allons appliquer les résultats obtenus précédemment dans l'étude de ces deux mélanges binaires au calcul des principales fonctions thermodynamiques.

Nous allons d'abord en préciser à la fois les notations et la nomenclature.

Les fonctions que nous utilisons sont toutes rapportées à une mole de constituant pur ou de mélange. Pour les distinguer des fonctions extensives correspondantes nous les désignerons par des lettres minuscules. Les formules se rapporteront toutes à des mélanges *binaires*, la généralisation à des systèmes à  $n$  constituants est d'ailleurs immédiate. Les titres molaires  $x_1$  et  $x_2$  des constituants 1 et 2 (voir *fig. 27*) sont tels que

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \text{avec} \quad x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2}$$

$n_1$  et  $n_2$  désignant les nombres de moles des constituants 1 et 2. Nous poserons pour plus de simplicité  $i = 1, 2$ .

Nous allons définir à propos des potentiels chimiques et de l'enthalpie libre les différents types de fonctions que nous utiliserons.

Le *potentiel chimique*, du constituant  $i$  d'un mélange donné, est la dérivée partielle par rapport au nombre de moles de ce constituant de la fonction  $G$ ,  $F$ ,  $H$  ou  $E$  qui correspond aux variations du système étudié

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P} = \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V} \quad (1)$$

L'*enthalpie libre molaire*  $g$  est définie par les expressions

$$\begin{aligned} g = \frac{G}{n} &= \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 \\ &= \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T} x_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T} x_2 \end{aligned} \quad (2)$$

que l'on a longtemps écrites  $g_1 x_1 + g_2 x_2$

$\mu_1$  et  $\mu_2$  y sont liés par la relation fondamentale

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)_{P, T} x_1 + \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \right)_{P, T} x_2 = 0 \quad (3)$$

Les relations 2 et 3 conduisent à la propriété suivante (fig. 26) :

Les quantités molaires partielles  $\mu_1$  et  $\mu_2$  d'un mélange binaire quelconque, pour une concentration donnée  $x_1$ , sont égales aux ordonnées

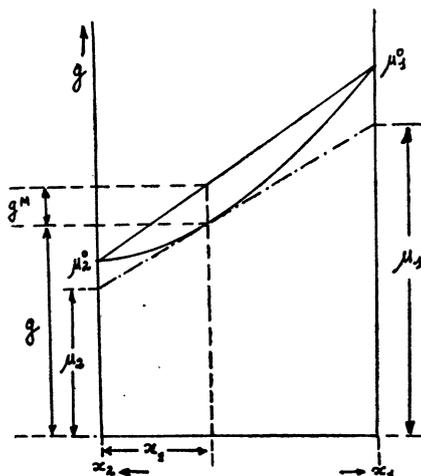


FIG. 26.

des intersections de la tangente à la courbe  $g(x_1)$  en ce point avec les verticales  $x_1 = 0$  et  $x_1 = 1$  du diagramme  $g(x_1)$ .

Cette propriété a donné naissance à la « *méthode d'intersection des tangentes* » qui permet de calculer les propriétés molaires partielles à partir de la propriété molaire globale correspondante.

La relation (3) permet le calcul d'une propriété molaire partielle lorsque l'autre est connue.

Par intégration on a :

$$\mu_1 = \int \frac{x_2}{x_1} d\mu_2 + \text{Cte} \quad (4)$$

Ayant  $\mu_1$  à partir de  $\mu_2$  on en déduit facilement  $g$  par application de la relation (2).

Pour définir l'écart à l'additivité on se sert souvent de la notion d'activité  $a_i$  du constituant  $i$  d'un mélange est définie par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (5)$$

où  $\mu_i^\circ$  est le potentiel chimique du constituant pur, dans les mêmes conditions de température et de pression.

$$\mu_i^M = RT \ln a_i \quad (6)$$

est le potentiel chimique de mélange du constituant  $i$

$$g^M = g - g^\circ = \mu_1^M x_1 + \mu_2^M x_2 \quad (7)$$

est l'enthalpie libre de mélange (fig. 27), différence entre l'enthalpie libre  $g$

et la somme des enthalpies des fractions molaires des constituants non mélangés.

Enfin, pour *définir l'écart à l'idéalité*, on se sert du coefficient d'activité. Lorsqu'une solution est idéale l'activité  $a_i$  du constituant  $i$  est égale à sa concentration  $x_i$ .

Le coefficient d'activité est défini par la relation :

$$\mu_i^M - \left( \mu_i^M \right)_{id} = RT \ln a_i - RT \ln x_i \quad (8)$$

ou encore 
$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (9)$$

$$\mu_i^E = \mu_i^M - \left( \mu_i^M \right)_{id} \text{ idéal} \quad (10)$$

est le *potentiel chimique « d'excès »* du constituant  $i$  (abréviation de potentiel chimique de mélange, en excès sur le potentiel chimique de mélange dans la solution idéale correspondante)

$$g^E = g_1^E x_1 + g_2^E x_2 \quad (11)$$

est l'*enthalpie libre d'excès* correspondante.

Dans le cas particulier de ce travail les vapeurs sont assimilées à des gaz parfaits. Il est couramment admis que cette hypothèse est exacte lorsque les pressions totales ne dépassent pas l'atmosphère. En réalité cette estimation est optimiste. Nous la considérons comme justifiée dans notre cas particulier.

Pour le système  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$  où l'on peut prétendre à la précision, la pression totale dépasse rarement le  $1/20^{\circ}$  d'atmosphère.

Pour le système  $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_3\text{H}$  beaucoup moins facile à étudier, nous n'atteignons la  $1/2$  atmosphère que pour le système à  $+10^{\circ}$  C.

Cette hypothèse permet de simplifier le calcul de l'activité et de la fugacité données, dans ce cas, par les relations classiques :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad \gamma_i = \frac{p_i}{p_i^0 x_i} = \frac{P y_i}{p_i^0 x_i} \quad (12)$$

On peut de même définir les entropies, enthalpies et volumes molaires de mélange et les entropies d'excès. Il n'y a pas à définir de volume ni d'enthalpies d'excès puisque les volumes de mélanges et les enthalpies de mélanges des systèmes idéaux sont nuls.

On est ainsi conduit au tableau suivant :

Fonction	Entropie	Enthalpie	Volume
globale	$s = \frac{\partial g}{\partial t}$	$h = g + Ts$	$v = \frac{\partial g}{\partial p}$
partielle	$s_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial T}$	$h_i = \mu_i + Ts_i$	$v_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial p}$
globale de mélange	$s^M = -\frac{\partial g^M}{\partial T}$	$h^M = g^M + Ts^M$	$v^M = v - v^0$
partielle de mélange	$s_i^M = -\frac{\partial \mu_i^M}{\partial T}$	$h_i^M = \mu_i^M + Ts_i^M$	$v_i^M = v_i - v_i^0$
globale d'excès	$s^E = -\frac{\partial g^E}{\partial T}$	$h^E = h^M$	$v^E = v^M$
partielle d'excès	$s_i^E = -\frac{\partial \mu_i^E}{\partial T}$		

et à l'ensemble des relations suivantes, où  $X$  ou  $X_i$  sont les fonctions molaires globales ou partielles

$$\text{et } \left\{ \begin{array}{l} X = X_1 x_1 + X_2 x_2 \quad (13) \\ \frac{\partial X_1}{\partial x_1} x_1 + \frac{\partial X_2}{\partial x_2} x_2 = 0 \quad (14) \end{array} \right.$$

### 1. — SYSTÈME NO<sub>3</sub>H — H<sub>2</sub>O

Nous étudierons en premier lieu les volumes molaires obtenus directement à partir des mesures de densité et dont le sens physique est facile à saisir, puis les potentiels chimiques (et les différentes fonctions qui s'y rattachent) calculés directement à partir des tensions partielles isothermes, nous terminerons par l'étude des entropies et enthalpies (chaleurs de mélanges changées de signe).

#### VOLUMES MOLAIRES :

Le tableau 17 donne les *volumes molaires*  $v$  des solutions NO<sub>3</sub>H — H<sub>2</sub>O, les *volumes molaires partiels* NO<sub>3</sub>H, le *volume molaire de mélange*  $v^M$  et le *volume partiel de mélange*  $v_{NO_3H}^M$ .

$v$  et  $v^M$  ont été calculés à partir des mesures des densités de LUNGE et REY (*loc. cit.*) et des nôtres.  $v_{NO_3H}$  et  $v_{NO_3H}^M$  ont été obtenus par la règle d'intersection des tangentes.

La figure 27 représente  $v^M$  et  $v_{\text{NO}_3\text{H}}^M$ . Elle indique une contraction  $v^M$  d'environ 2 cc./mole au voisinage de 32,5 % molaire ( $x = 0,325$ ), ce qui

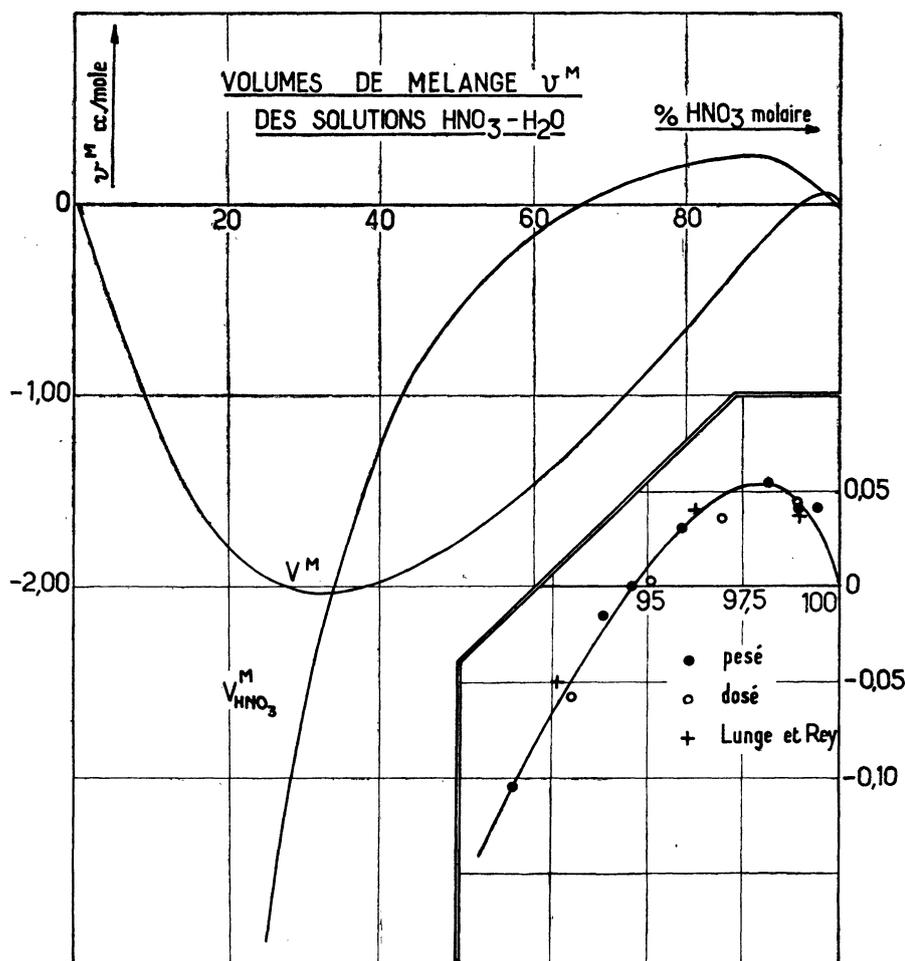


FIG. 27.

représente 8 % du volume idéal correspondant.  $v^M$  est nul au voisinage de 94,5 %, puis passe par un maximum d'environ 0,05 cc./mole à 98 % ( $x = 0,98$ ), ce qui représente une expansion de 0,1 % du volume des fractions molaires mélangées.

Le volume molaire partiel de mélange  $v_{\text{NO}_3\text{H}}^M$  représenté aussi sur la figure 27 et dans le tableau 17 et évidemment nul pour l'acide à 100 % ( $x = 1$ ), il croît légèrement lorsque l'on ajoute de l'eau, passe par un maximum au voisinage de 90 % ( $x = 0,9$ ), décroît lentement, s'annule à 60 % ( $x = 0,6$ ), puis décroît de plus en plus vite mais tend vers une limite finie lorsque  $x$  tend vers zéro. Il est intéressant d'indiquer les

volumes molaires partiels qui en ont été déduits (voir aussi tableau 17), soit :

$x$	1	0,90	0,60	0
$v_{\text{NO}_3\text{H}}$	41,346	41,62	41,20	28,04

Le nombre relatif à la dilution infini ( $x = 0$ ) déterminé ici à 15° est en bon accord avec le volume molaire de l'acide ionisé à dilution infinie  $v^\circ_{\text{NO}_3^-} + v^\circ_{\text{H}^+} = 29,8$  cc/mole que l'on peut déduire en utilisant les volumes ioniques extrait des tables de FAJANS et JOHNSON.

#### ACTIVITÉS — POTENTIELS CHIMIQUES — ENTHALPIE LIBRE :

Les relations (6), (8) et (12) permettent de calculer les potentiels chimiques de mélange et d'excès à partir des pressions partielles. Nous avons commencé par calculer les fonctions d'excès parce que  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  tend vers une valeur finie lorsque  $x$  tend vers 1, alors que  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{M}}$  et  $\mu_{\text{id.}}^{\text{M}}$  tendent vers  $-\infty$ , et que l'étude de ces solutions concentrées nous intéresse particulièrement. Nous en avons ensuite déduit les fonctions de mélange. Les résultats de ces calculs sont rapportés dans les tableaux 18 et 19.

Les deux pressions partielles d'où sont déduits les potentiels chimiques ne sont pas connues avec la même précision sur toute l'étendue des concentrations.

De 5 % à 25 % d'acide nitrique  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  est mieux connu que  $p_{\text{NO}_3\text{H}}$ . On calcule donc  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  et l'on en déduit  $\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{E}}$ , par intégration graphique à l'aide de l'équation (4).

$$\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{E}}(x) - \mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{E}}(x_1) = \int_{x_1}^x \frac{1-x}{x} d\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} \quad (4_a)$$

Entre 20 et 26 % les deux pressions partielles sont connues avec la même précision. En faisant usage de la même équation nous avons pu vérifier que  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  et  $\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{E}}$  étaient compatibles. Ceci est rapporté dans les tableaux 18 et 19.

Enfin entre 60 et 80, puis entre 80 et 97 %  $p_{\text{NO}_3\text{H}}$  est mieux connu que  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . On a donc calculé directement  $\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{E}}$  et l'on en a déduit  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  par l'équation :

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}(x) - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}(x_1) = \int_{x_1}^x \frac{x}{1-x} d\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{E}} \quad (4_b)$$

Ces intégrations graphiques ont été faites, pour (4b) par exemple, en portant  $\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^E$  en abscisse,  $\frac{x}{1-x}$  en ordonnée et en mesurant l'aire sous-tendue par la courbe obtenue.

Des fonctions d'excès, ainsi calculées, on a déduit les potentiels chimiques et les enthalpies libres de mélange, les activités et les coefficients d'activité.

COURBES D'ACTIVITÉ :

Les courbes d'activité (fig. 28) présentent des écarts énormes à l'idéalité,

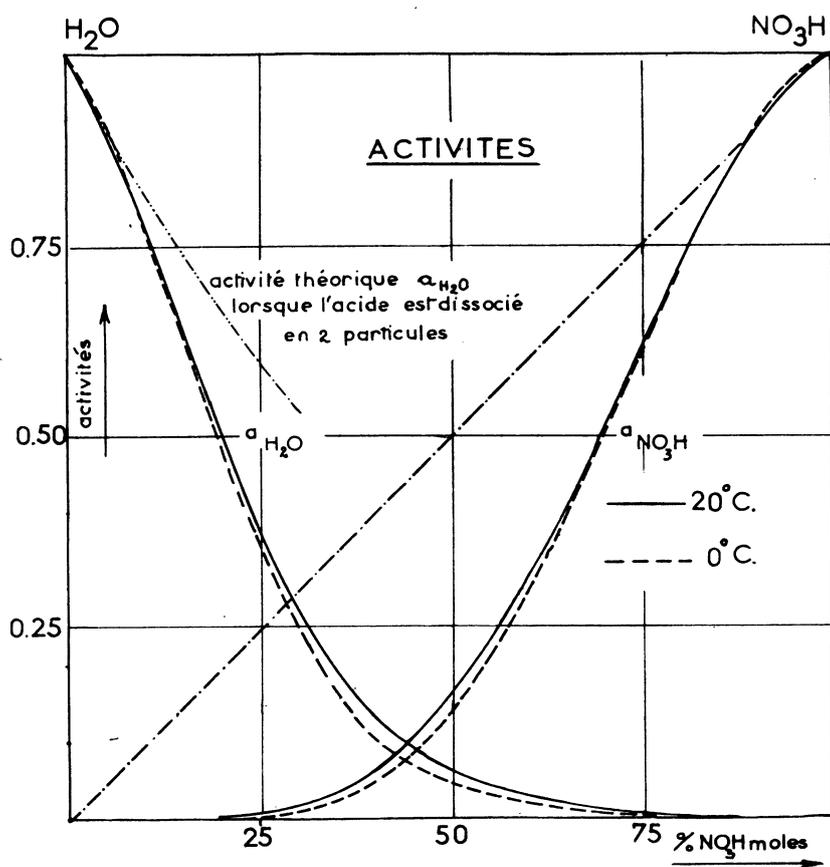


FIG. 28.

ceci indique que l'acide et l'eau sont fortement engagés dans des réactions chimiques.

La courbe  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  admet lorsque  $x$  tend vers zéro, la même tangente que la courbe idéale de dissociation totale de l'acide en deux particules.

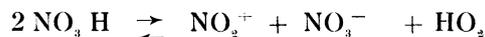
Si l'acide se dissocie en deux particules, à  $1 - x$  particules d'eau correspondent  $2x$  particules provenant de la dissociation de l'acide. Il y a donc au total  $1 + x$  particules et l'activité de l'eau est donnée par la relation

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - x}{1 + x}$$

C'est la courbe limite de la figure 29.

CHEDIN et ses collaborateurs ont déjà étudié les acides moyennement concentrés, et nous n'y reviendrons pas [39].

Notons par contre l'écart positif à l'idéalité que présente  $a_{\text{NO}_3\text{H}}$  au voisinage de l'acide absolu. Nous montrons ainsi d'une nouvelle façon que ces solutions n'obéissent pas à la loi de Raoult, lorsque  $x$  tend vers 100 %. Nous avons montré dans une autre publication [40] que cet écart s'explique en admettant, aux températures considérées ici, le schéma d'auto-dissociation proposé par INGOLD et ses collaborateurs, à  $-41^\circ \text{C}$  (pour expliquer des expériences de cryoscopie) et à  $-15^\circ \text{C}$  (pour expliquer des spectres Raman [41] [42] :



Nous en avons déduit le pourcentage d'acide absolu auto-dissocié entre  $0^\circ$  et  $20^\circ \text{C}$ .

#### COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ :

Nous avons aussi indiqué dans les tableaux 18 et 19 les valeurs des coefficients d'activité. Leur étude conduit aux mêmes résultats que celle des activités.

#### POTENTIELS CHIMIQUES DES MÉLANGES — ENTHALPIE LIBRE DE MÉLANGE :

Les potentiels chimiques des mélanges et l'enthalpie libre de mélange (fig. 29) sont négatifs, comme les volumes molaires.  $g^M$  présente un minimum de  $-1370$  cal.-mole au voisinage de 43 %. Il n'y a pas de maximum. A 25 et 50 % nos valeurs peuvent être comparées à celles de FORSYTHE et GIAUQUE (*loc. cit.*), à  $20^\circ$ .

	25 %	50 %
Ce travail . . . . .	—1138	—1334 cal.-mole
FORSYTHE et GIAUQUE. . . . .	—1134	—1313

L'accord est très correct, pour des méthodes expérimentales très différentes.

A dilution infinie, ces mêmes auteurs trouvent

$$\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^M = 7315 \text{ cal. / mole}$$

Ce point est dans le prolongement de notre courbe  $\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$ . Nous ne pouvions malheureusement pas nous permettre de prolonger l'intégration de  $\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$  jusqu'à de telles dilutions.

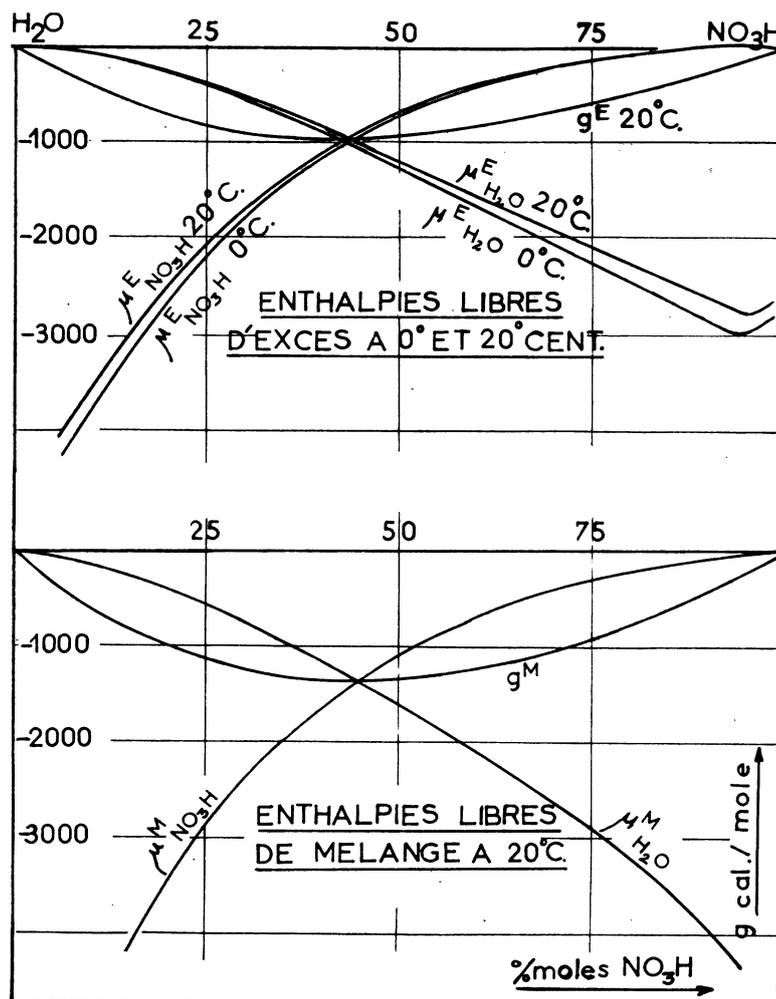


FIG. 29. — FIG. 30.

#### ENTHALPIE LIBRE D'EXCÈS :

L'enthalpie libre d'excès (*fig. 30*) est, non seulement de même sens que l'enthalpie libre idéale correspondante, mais de plus, elle est à peu près deux fois plus grande. Ceci ne peut être dû à de simples écarts à l'idéalité.

$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  présente l'intérêt de passer au voisinage de 96 % par un minimum de  $-2720$  cal/mole et surtout de tendre vers une limite finie (voisine de  $-2660$ ) lorsque  $x$  tend vers 1. C'est pour cette raison qu'il a été plus

intéressant de calculer d'abord les grandeurs d'excès et ensuite les grandeurs de mélange.

#### ENTROPIES :

L'écart de 20° que nous jugeons nécessaire au calcul des entropies (1) est, ici, l'intervalle compris entre 0° et 20° et l'on a :

$$s_{\text{moyen}}^E = \frac{\mu_1^E(0^\circ) - \mu_1^E(20^\circ)}{20} x_1 + \frac{\mu_2^E(0^\circ) - \mu_2^E(20^\circ)}{20} x_2 \quad (15)$$

De même pour les entropies de mélange

$$s_{\text{moyen}}^M = \frac{\mu_1^M(0) - \mu_1^M(20)}{20} x_1 + \frac{\mu_2^M(0) - \mu_2^M(20)}{20} x_2 \quad (16)$$

Ces formules peuvent être employées si l'on ne connaît pas les enthalpies de mélanges. Lorsque celles-ci sont connues d'une façon plus précise à l'aide des relations

$$s_{\text{NO}_3\text{H}}^M = \frac{h_{\text{NO}_3\text{H}}^M - g_{\text{NO}_3\text{H}}^M}{T}; \quad s_{\text{NO}_3\text{H}}^M = \frac{h_{\text{NO}_3\text{H}}^M - \mu_{\text{NO}_3\text{H}}^M}{T} \quad (17)$$

Les entropies d'excès correspondantes sont :

$$s_{\text{NO}_3\text{H}}^E = \frac{h_{\text{NO}_3\text{H}}^M - g_{\text{NO}_3\text{H}}^E}{T}; \quad s_{\text{NO}_3\text{H}}^E = \frac{h_{\text{NO}_3\text{H}}^M - \mu_{\text{NO}_3\text{H}}^E}{T} \quad (18)$$

puisque  $h^M = h^E$  les chaleurs de mélange du système idéal étant nulles.

Dans le cas du système  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$  on dispose entre 0 et 20° des chaleurs de mélange mesurées par BECKER et ROTH (43). Celles-ci, jointes à nos déterminations d'enthalpies libres et de potentiel chimiques à 20° (plus précises que celles que nous avons obtenues à 0°) nous ont permis de calculer les entropies de mélange et d'excès avec une bonne précision.

Au-dessus de 25 % ( $x = 0,25$ ) nous ne disposons d'aucune donnée sûre concernant les enthalpies de mélanges. Nous avons donc utilisé les équations (15) et (16).

Pour  $s_{\text{NO}_3\text{H}}^M$  et  $s_{\text{NO}_3\text{H}}^E$  nous nous sommes servi des  $\mu$  expérimentaux (fig. 31 et 32, cercles blancs).

Pour  $s_{\text{H}_2\text{O}}^M$  et  $s_{\text{H}_2\text{O}}^E$  les données expérimentales sont représentées par les carrés noirs, elles correspondent aux  $\mu$ , non entre parenthèse, des tableaux (18) et (19). Les cercles noirs correspondent aux  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^E$  et  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^M$  obtenus par intégration à partir des  $\mu_{\text{NO}_3\text{H}}$  (entre parenthèses sur les tableaux 18 et 19).

(1) Il est couramment admis que les entropies sont constantes pour de tels intervalles de température, par ailleurs nécessaires pour que les potentiels chimiques soient suffisamment différents.

Les carrés sont plus dispersés que les cercles. Ces derniers correspondent effectivement à une correction des précédents. Par ailleurs, les données relatives à l'acide, sont meilleures que celles relatives à l'eau, parce que les pressions partielles dont elles proviennent sont celles qui varient le plus.

Les courbes ont été interpolées en tenant compte de ces diverses observations. Les résultats de ces interpolations sont rapportées dans le tableau 20. Les entropies partielles sont probablement correctes à  $\pm 0,30$  u. e. (unités entropiques). Les entropies  $s^M$  et  $s^E$  sont correctes à  $\pm 0,15$  u. e.

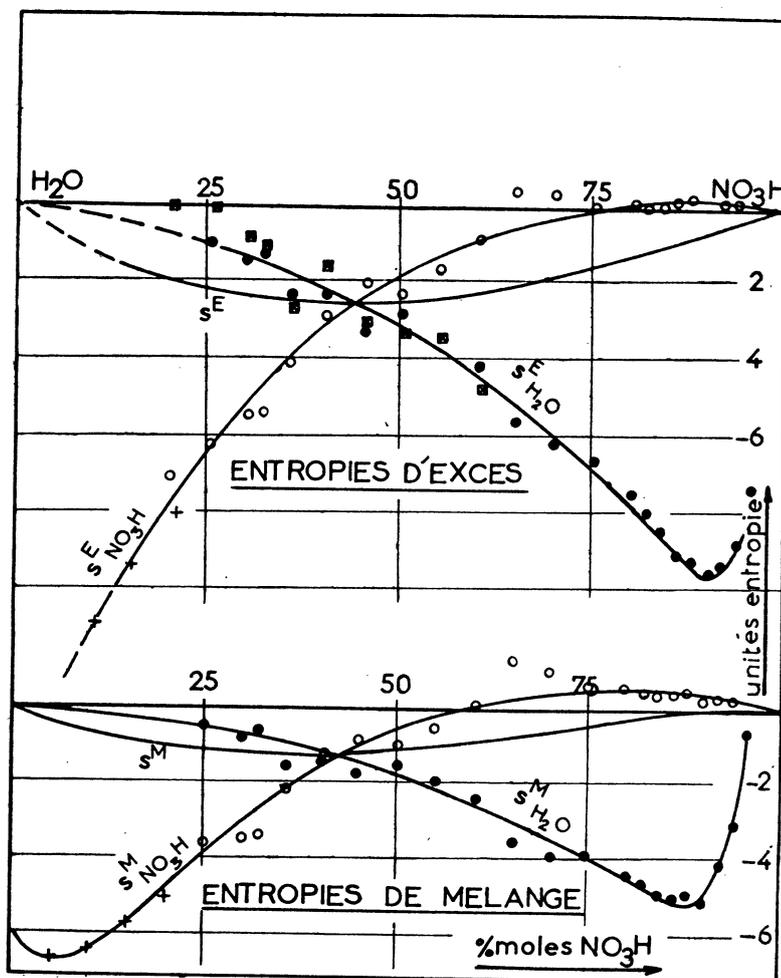


FIG. 31. — FIG. 32.

ENTROPIES DE MÉLANGE (fig. 31) :

La fonction présente un minimum important de 1,13 u. e. au voisinage de 42 %, est nulle au voisinage de 90 %, puis présente un maximum faible avant de s'annuler pour  $x = 1$  (100 %).

La fonction  $s_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$  semble partir d'une valeur finie négative pour  $x = 0$  et passer par un minimum au voisinage de 5 %. Elle croît ensuite, puis, nulle au voisinage de 60 %, passe par un maximum faible de 0,5 u. e. au voisinage de 90 %. La courbe  $s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{M}}$  admet un minimum au voisinage de 90 % et semble ensuite partir vers  $+\infty$

Remarquons que les courbes  $s^{\text{M}}$  et  $v^{\text{M}}$  ainsi que  $s_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$  et  $v_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$  présentent une analogie frappante. Ces deux effets ont probablement les mêmes causes.

Nos  $s^{\text{M}}$  peuvent être comparés à celles de FORSYTHE et GIAUQUE à 25 et 50 %.

	25 %	50 %	
Ce travail	1,08	1,08	u. e.
FORSYTHE et GIAUQUE	1,10 <sub>5</sub>	1,04	

#### ENTROPIES D'EXCÈS :

Les entropies d'excès sont reproduites dans la figure 32. Par rapport aux précédentes, elles présentent les caractères suivants :

- $s^{\text{E}}$  ne possède pas de maximum
- $s_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{E}}$  ne possède pas de minimum lorsque  $x$  tend vers 0
- $s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  ne semble pas tendre vers  $+\infty$  lorsque  $x$  tend vers 100 %.

De toute façon les écarts à l'idéalité sont considérables.

#### ENTHALPIES DE MÉLANGE (chaleurs de mélange changées de signe) :

Elles ont été calculées à 20° à partir des enthalpies libres de mélange et des valeurs  $T s^{\text{M}}$  provenant d'une interpolation des entropies expérimentales de mélange. L'imprécision résultante est surtout due à l'imprécision de nos entropies. Elle est estimée à  $\pm 50$  cal. mole pour  $h^{\text{M}}$  et  $\pm 100$  cal. mole pour les quantités partielles correspondantes. A 0; 5; 10 et 15 % les  $h^{\text{M}}$  sont interpolés des résultats de BECKER et ROTH alors que  $h_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$  a été obtenu à partir des mêmes données par la méthode d'intersection des tangentes.

La figure 33 et le tableau 21 reproduisent ces résultats.

- $h^{\text{M}}$  présente un minimum au voisinage de 43,5 % (1725) cal. mole)
- $h_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$  tend vers  $-\infty$  à faibles concentrations alors que
- $h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{M}}$  passe par un minimum de  $-5400$  cal. mole à 91 %.

A la différence des fonctions précédentes on dispose de déterminations antérieures assez nombreuses mais d'inégale valeur.

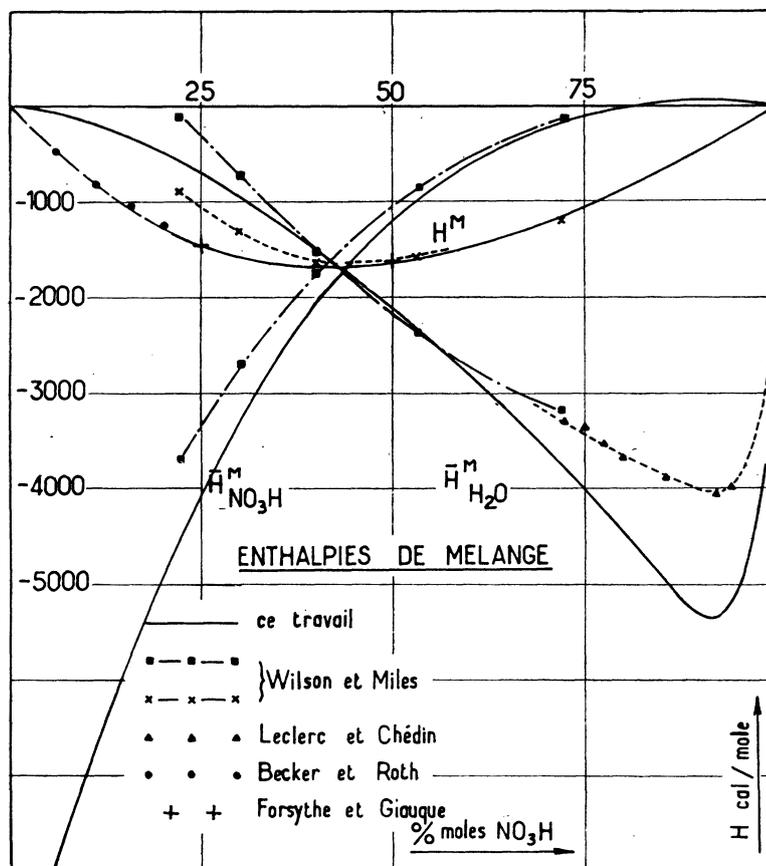


FIG. 33.

Les déterminations de FORSYTHE et GIAUQUE (*loc. cit.*) sont certainement excellentes. Celles de BECKER et ROTH le sont aussi pour les régions les plus diluées. Elles nous semblent cependant un peu fortes au-delà de 15 %. Les expériences de WILSON et MILES (*loc. cit.*) ont été faites dans un appareil extrêmement simplifié destiné à donner des ordres de grandeur. Celles de LECLERC et CHÉDIN [44], faites dans un appareil plus complet, portent, néanmoins, sur des mélanges difficiles à manipuler. Les écarts les plus remarquables sont présentés par les courbes  $h_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$ . Cependant il nous semble impossible d'avoir fait une erreur de 1360 cal. au voisinage de 90 %.

En résumé, l'ensemble des calculs qui viennent d'être faits, met en évidence les écarts énormes que présentent ces solutions par rapport à des solutions idéales. Les courbes d'entropies et de volume de mélange sont de formes très comparables. Les quantités molaires partielles  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  et  $s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$  ont une valeur finie lorsque  $x$  tend vers 100 %. Les enthalpies libres et les entropies de mélange à 25 et 50 % sont en accord convenable avec

celles de FORSYTHE et GIAUQUE. Enfin les enthalpies de mélange en accord correct avec les déterminations à 25 et 50 % de FORSYTHE et GIAUQUE sont calculées pour toute l'étendue des concentrations et sont en accord qualitatif avec les déterminations calorimétriques des auteurs qui nous ont précédé. Cependant ces dernières présentent des anomalies : nous pouvons penser que nos résultats sont préférables.

TABLEAU 17  
VOLUMES MOLAIRES GLOBAUX  
ET DE MÉLANGE DU SYSTÈME  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$  A  $15^\circ \text{C}$

% Poids $\text{NO}_3\text{H}$	% Moles	V cc/moles	VM cc. moles	V $\text{NO}_3\text{H}$ cc/moles	VM $\text{NO}_3\text{H}$
0,00	0	18,032	0	28,4	-12,95
1,06	0,30	18,08	-0,02	—	—
5,85	1,58	18,21	0,19	—	—
9,85	3,03 1	18,38	0,34	—	—
13,94	4,42 9	18,74	0,48	30,05	11,30
18,16	5,98 2	18,70	0,663	—	—
23,71	8,16 5	19,00	0,036	—	—
26,50	9,36	19,16	1,06	31,83	9,48
31,68	11,74	19,52	1,24	—	—
34,81	13,25	19,72	1,40	33,30	8,05
39,37	15,67	20,01	1,55	—	—
43,47	18,03	20,57	1,70	35,00	6,35
48,38	21,14	21,09	1,87	—	—
52,35	23,92	21,65	1,93	37,11	4,24
56,60	27,34	22,47	1,94	—	—
60,37	30,30	23,05	2,05	38,87	2,48
64,87	33,97	23,88	2,08	—	—
68,15	37,98	24,86	2,02	39,91	1,44
72,86	43,45	26,22	1,95	—	—
74,79	45,91	26,85	1,88	40,57	0,78
83,55	59,30	30,31	1,72	41,17	0,18
87,93	67,56	32,59	1,195	41,38	+ 0,03
91,56	75,62	34,82	0,850	41,52	0,17
95,91	87,02	38,02	0,299	41,60	0,25
97,36	91,34	39,22	0,116	41,59	0,24
97,76	92,58	39,57	0,052	—	—
97,86	92,89	39,64	0,059	—	—
98,13	93,81	39,88	0,016	—	—
98,38	94,56	40,07	0	—	—
98,52	95,01	40,15	+ 0,002	41,52	0,17
98,74	95,73	40,15	0,030	—	—
98,86	96,12	40,49	0,040	—	—
99,07	96,82	40,64	0,036	—	—
99,43	97,03	40,94	0,054	41,42	0,07
99,66	97,82	41,112	0,041	—	—
99,67	97,85	41,120	0,043	—	—
99,70	97,94	41,133	0,038	—	—
99,81	99,33	41,222	0,042	—	—
100	100	41,346	—	41,35	0

TABLEAU 18

ACTIVITÉS — POTENTIELS CHIMIQUES ET ENTHALPIES LIBRES DE MÉLANGE  
ET D'EXCÈS DU SYSTÈME  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$  A  $20^\circ \text{C}$ .

% moles $\text{NO}_3\text{H}$	$\alpha_{\text{NO}_3\text{H}}$	$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	$\gamma_{\text{NO}_3\text{H}}$	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{E}}$ (*)	$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$	$\mathcal{G}^{\text{E}}$	$\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$	$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{M}}$	$\mathcal{G}^{\text{M}}$
5		0,9002		0,9486	-(4310)	-01,37	-245,3	-(6055)	-61,24	-360,9
10		0,7796		0,8662	(3524)	83,64	427,8	(4865)	145	617
15	0,0008	0,6446	0,0053	0,7584	(2984)	161	584,4	(4089)	255,7	830,6
20	0,0027	0,5043	0,0137	0,6303	(2491) 2500	268,7	713,2	3437	398,7	1007,4
25	0,0076	0,3756	0,0304	0,5008	2034	402,7 (403)	810,7	2842	570,3 (570,6)	1138,4
30	0,01678	0,2740	0,05593	0,3914	1680	546,3 (533)	877,1	2830	754 (740,7)	1232
32	0,02274	0,2385	0,07105	0,3506	1540	610,3 (600)	892,8	2203	835 (824,7)	1264,7
35,8	0,03774	0,1835	0,1055	0,2858	1310	742,9 (719)	930,6	1908	987,6 (963,7)	1290
40	0,06295	0,1341	0,1574	0,2234	1077	872,9 (863)	960,6	1610	1170 (1160)	1340
45	0,1046	0,0932	0,2325	0,1691	849,5	1035 (1027)	947,1	1315	1384 (1376)	1361
50	0,1621	0,06389	0,3242	0,1278	656,0	1198 (1203)	929,5	1060	1603 (1608)	1334
55	0,2335	0,04335	0,4245	0,09634	499	1363 (1375)	893,2	847,2	1828 (1840)	1294
60	0,3150		0,5267		373,5	(1541)	840,5	670,9	(2077)	1233,4
65	0,4040		0,6216		276,9	(1724)	793,4	527,8	(2235)	1125,4
70	0,5059		0,7227		189,1	(1903)	703,3	396,8	(2604)	1059
75	0,6135		0,8170		117,7	(2087)	610	285,2	(2895)	937,6
80	0,7107		0,8897		68,9	(2231)	521,7	198,9	(3168)	792,8
82	0,7505		0,9153		51,53	(2295)	409,4	167,1	(3294)	729,9
84	0,7874		0,9373		37,68	(2361)	361,5	139,2	(3428)	665,4
86	0,8232		0,9572		25,49	(2426)	312,9	113,3	(3571)	587,4
88	0,8579		0,9749		14,79	(2499)	262,3	89,26	(3734)	526,6
90	0,8895		0,9883		6,839	(2561)	210,3	68,19	(3902)	451,6
92	0,9200		1,0000		0,	(2629)	157,9	48,56	(4099)	372,6
94	0,9474		1,008		+4,537	(2689)	116,7	31,49	(4327)	289,2
96	0,9740		1,014		+8,402	(2716)	68	15,73	(4923)	198,7
98	0,9874		1,008		+4,358	(2645)	0	7,402		107,7
100	1,0000		1		0		0			0

(\*\*) Les nombres entre parenthèse sont obtenus par intégration.

(\*) Les  $\mu$  et  $g$  sont exprimés en cal/moles.

TABLEAU 19  
 ACTIVITÉS — POTENTIELS CHIMIQUES ET ENTHALPIES LIBRES DE MÉLANGE  
 ET D'EXCÈS DU SYSTÈME  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$  A  $0^\circ \text{C}$ .

% moles $\text{NO}_3\text{H}$	$\alpha_{\text{NO}_3\text{H}}$	$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	$\gamma_{\text{NO}_3\text{H}}$	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	(*) E $\mu_{\text{NO}_3\text{H}}$	E $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	M $\mu_{\text{NO}_3\text{H}}$	M $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$
0		1	0	1		0		0
5		0,9127		0,9607		-21,75		-49,58
10		0,7685		0,8539		85,66		-142,8
15		0,6332		0,7449		159,8		-248
20	0	0,4886	0,007774	0,6108	-2635	268	3461	-369
25	0,001555	0,3605	0,01866	0,4806	2160	399 (423) (**)	2926	554 (578)
30	0,004664	0,2546	0,03675	0,3637	1793	549 (562)	2447	742,5 (755,5)
32	0,01103	0,2170	0,04770	0,3192	1651	620 (625)	2260	829,1 (834,1)
35,47	0,01527	0,1557	0,07711	0,2412	1391	772 (767)	1953	1009 (1004)
40	0,02735	0,1157	0,1237	0,1929	1134	894 (910)	1632	1197 (1186)
45	0,04947	0,07424	0,2097	0,1350	888	1087 (1094)	1321	1421 (1430)
50	0,09434	0,04803	0,2742	0,09607	702	1271 (1260)	1078	1647 (1637)
55	0,1371	0,03166	0,3746	0,07035	552	1440 (1444)	856	1873
60	0,2060	0,01965	0,4865	0,04913	391	1636 (1625)	668,1	2133
65	0,2919		0,6110		267,3	(1837)	500,9	
70	0,3972		0,7148		182,1	(2028)	375,7	
75	0,5004		0,8075		116,1	(2220)	272,1	
80	0,6056		0,8860		65,65	(2381)	186,4	
82	0,7088		0,9110		50,60	(2455)	158,3	
84	0,7470		0,9381		34,69	(2532)	129,3	
86	0,7880		0,9606		21,80	(2605)	103,6	
88	0,8261		0,9814		10,80	(2682)	79,57	
90	0,8636		0,9988		-5,06	(2754)	57,8	
92	0,8989		1,008		+4,13	(2814)	41,01	
94	0,9272		1,015		+8,045	(2864)	25,28	
96	0,9540		1,016		+8,557	(2864)	13,59	
98	0,9753		1,010		+5,947	(2778)	5,01	
100	0,9908		1		0		0	

(\*\*) Les nombres entre parenthèse sont obtenus par intégration.

(\*) Les  $\mu$  sont exprimés en cal/moles.

TABLEAU 20  
ENTROPIES DE MÉLANGE ET D'EXCÈS DU SYSTÈME  
NO<sub>3</sub>H — H<sub>2</sub>O ENTRE 0° ET 20° (\*)

% moles NO <sub>3</sub> H	s <sup>E</sup> NO <sub>3</sub> H	s <sup>E</sup> H <sub>2</sub> O	s <sup>M</sup> NO <sub>3</sub> H	s <sup>M</sup> H <sub>2</sub> O	s <sup>M</sup>
	(**)		(-5,73)		0
5	(-12,77)		(-6,73)		(-0,38)
10	(-11,02)		(-6,45)		(-0,62)
15	(- 9,50)		(-5,73)		(-0,82)
20	(- 8,18) — 7,7		(-4,65)		(-0,98)
25	- 6,3	-1	-3,80	-0,40	(-0,98)
30	- 5,65	-1,45	-2,95	-0,60	-1,08
32	- 5,55	-1,25	-2,60	-0,68	-1,14
35	- 4,05	-2,4	-2,08	-0,88	-1,17
40	- 2,85	-2,35	-1,40	-1,08	-1,20
45	- 2,02	-3,35	-0,88	-1,36	-1,21
50	- 2,30	-2,85	-0,39	-1,72	-1,17
55	- 1,65	-3,45	-0,05	-2,1	-1,08
60	- 0,875	-4,2	+0,20	-2,52	-0,98
65	+ 0,48	-5,65	+0,36	-2,93	-0,87
70	+ 0,35	-6,25	+0,42	-3,37	-0,75
75	+ 0,08	-6,65	+0,50	-3,85	-0,58
80	+ 0,16	-7,50	+0,55	-4,40	-0,46
82	+ 0,0365	8		-4,63	-0,28
84	+ 0,15	-8,5		-4,82	-0,13
86	+ 0,194	-8,95		-5,06	-0,09
88	+ 0,239	-9,15		-5,15	-0,05
90	+ 0,089	-9,65	+0,48	-5	0,02
92	+ 0,206	-9,25		-4,20	0
94	+ 0,175	-8,75		-3,05	+0,02 (?)
96		-7,40		-0,55	+0,02 (?)
100	0			0	0

(\*) Les entropies de mélange sont des valeurs interpolées qui serviront ultérieurement au calcul des enthalpies de mélange.

(\*\*) Les données entre parenthèses sont calculées à partir des données de BECKER et ROTH nos enthalpies libres à 20°.

TABLEAU 21  
ENTHALPIES DE MÉLANGE DU SYSTÈME  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$  ENTRE  $0^\circ$  ET  $20^\circ$

% moles $\text{NO}_3\text{H}$	$h^M \text{NO}_3\text{H}$	$h^M \text{H}_2\text{O}$	$h^M$
0		0	0
5	-7995		-(400)
10	-6755		-(775)
15	-5769		-(1100)
20	-4897		-(1350)
25	-3957	- 688	-(1454)
30	-3244	- 926	- 1566
35	-2518	-1222	- 1642
40	-2020	-1476	- 1695
45	-1573	-1774	- 1704
50	-1174	-2112	- 1650
55	- 962	-2455	- 1581
60	- 612	-2815	- 1488
65	- 422	-3093	- 1345
70	- 274	-3590	- 1229
75	- 139	-4028	- 1073
80	- 38	-4456	- 875
82	-	-4654	- 768
84	-	-4840	- 691
86	-	-5053	- 602
88	-	-5244	- 533
90	+ 72	-5365	- 452
92	-	-5329	- 366
94	-	-5220	- 283
96	-	-5084	-(199)
100	0		0

SYSTÈME  $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_3\text{H}$

VOLUMES

Les volumes molaires de mélange ont été déterminés à  $15^\circ$  à partir de nos mesures de densité. Les résultats en sont reproduits dans le tableau 22 et la figure 34.

La courbe  $v^M$  passe, entre 40 et 45 % (molaires) de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , par un minimum qui représente 9 % du volume molaire  $v$ . Ceci est très comparable à la contraction de 8 % qui se produit pour le système  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ . Au-delà de la zone de démixtion,  $v^M$  est tangente à la droite de mélange idéal (axe des abscisses). Ceci veut dire qu'il y a probablement une réaction ionique en deçà de la zone de démixtion. Nous avons montré par ailleurs, que des contractions aussi importantes étaient d'origine ionique [29]. Par contre, au-delà de la zone de démixtion, le mélange se rapproche beaucoup d'un mélange idéal.

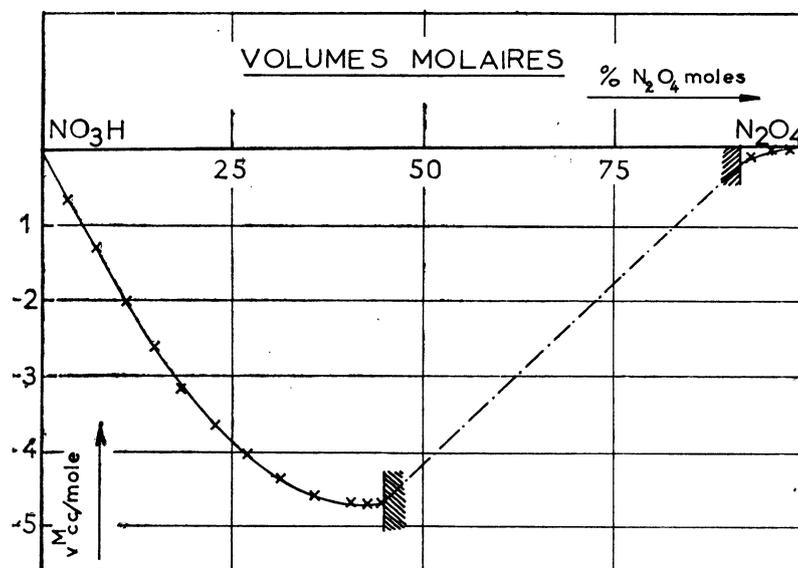


FIG. 34.

La première partie de la courbe est en accord avec l'hypothèse formulée par INGOLD et ses collaborateurs [43], et suivant laquelle le peroxyde dissous dans l'acide nitrique est entièrement dissocié sous la forme :



Ceci est partiellement confirmé par la valeur du volume partiel du peroxyde à dilution infinie (obtenu comme  $v_{\text{NO}_3\text{H}}$  à dilution infinie dans les solutions  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ ).

On trouve en effet ( $v_{\text{N}_2\text{O}_4}$ )<sub>x=0</sub> = 44,6 cc/mole pour  $v_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$  (pur) = 63,12 cc/mole.

Il y a donc une contraction de plus de 29 % par rapport au peroxyde pur.

La contraction correspondante de l'acide nitrique dilué dans l'eau est de 31 %.

Les contractions dues à des associations sont beaucoup moins importantes [29] (*loc. cit.*).

#### ACTIVITÉS-POTENTIELS CHIMIQUES-ENTHALPIES LIBRES :

Le principe de calcul est le même que précédemment. Les activités  $a_{\text{N}_2\text{O}_4}$  sont égales aux rapports  $\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0}$  où  $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$  est la pression partielle de  $\text{N}_2\text{O}_4$  dans le mélange de mono et de dimère en équilibre au-dessus du peroxyde liquide pur à la température considérée.

L'échelle des concentrations  $\text{NO}_3\text{H} - \text{N}_2\text{O}_4$  étant choisie,  $a_{\text{N}_2\text{O}_4}$  et  $a_{\text{NO}_3\text{H}}$  satisfont à la relation de GIBBS-DUHEM :

$$x \, d \ln a_{\text{N}_2\text{O}_4} + (1-x) \, d \ln a_{\text{NO}_3\text{H}} = 0$$

$a_{\text{NO}_2}$  n'y satisfait pas. Cette relation écrite pour les activités se transpose facilement pour les autres propriétés thermodynamiques.

Les tableaux 23, 24 et 25 reproduisent les résultats de ces calculs. On a vu, au chapitre précédent que les pressions partielles nitriques, sont les différences, petites, des nombres relativement grands,  $P$  et  $(p' + p'')$  où  $p'$  a été calculé à partir de  $p''$ .

Il est nécessaire de montrer que les valeurs de  ${}^n\text{NO}_3\text{H}$  sont compatibles avec les pressions  $a_{\text{N}_2\text{O}_4}$ . Nous avons recalculé par voie graphique  $\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$  à partir de  $\mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{M}}$ .

Ces calculs sont rapportés dans les colonnes « calculées » du tableau 24.

L'accord entre valeurs calculées et observées est aussi satisfaisant que possible.

#### ACTIVITÉS :

On voit sur la figure 35 que le système présente des écarts énormes à l'idéalité. Si, malgré tout, les courbes d'activité obéissent aux lois de RAULT

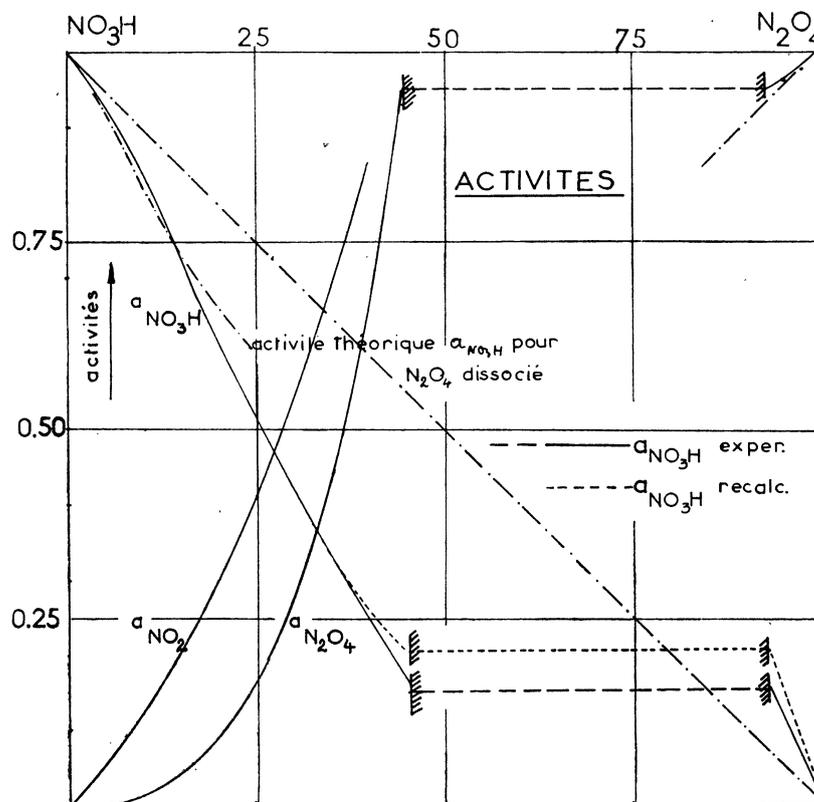


FIG. 35.

et HENRY du côté peroxyde, elles n'y obéissent en aucune façon, du côté « acide ». Seules les solutions électrolytiques présentent de telles exceptions. C'est bien, en particulier, ce que nous avons constaté du côté « eau », dans le système  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ .

L'écart très grand, que l'on observe, n'est pas attribuable à la faible ionisation de l'acide absolu. La comparaison des formes de  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  dans le premier système et de  $a_{\text{NO}_3\text{H}}$  dans le second, conduit à penser que tout se passe comme si le peroxyde se comportait dans l'acide nitrique comme un électrolyte entièrement dissocié. Ceci est une confirmation des résultats de l'étude des volumes molaires.

Cependant, l'ordre de grandeur de  $a_{\text{NO}}$  et de  $p_{\text{NO}_2}$  indique que les solutions diluées contiennent une quantité notable de monomère. La coloration des solutions montre d'ailleurs que le monomère n'en est jamais absent.

Par contre, le fait que  $\text{N}_2\text{O}_4$  obéisse en solution concentrée à la loi de RAOULT, conduit à dire que, dans ces mélanges, les seules espèces chimiques présentes sont  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , et  $\text{NO}_3\text{H}$ .

Dans le cadre de cette recherche purement thermodynamique, nous ne nous permettrons pas de tirer d'autres conclusions qui feraient obligatoirement appel à des hypothèses supplémentaires.

#### POTENTIELS CHIMIQUES ET ENTHALPIES LIBRES DE MÉLANGE :

Seules, ces fonctions ont été calculées.

Il nous a semblé surabondant d'introduire cette fois les fonctions d'excès. Elles ne seraient intéressantes que dans la région riche en peroxyde.

La figure 36 reproduit nos résultats à  $0^\circ$ .  $g^M$  présente un minimum de

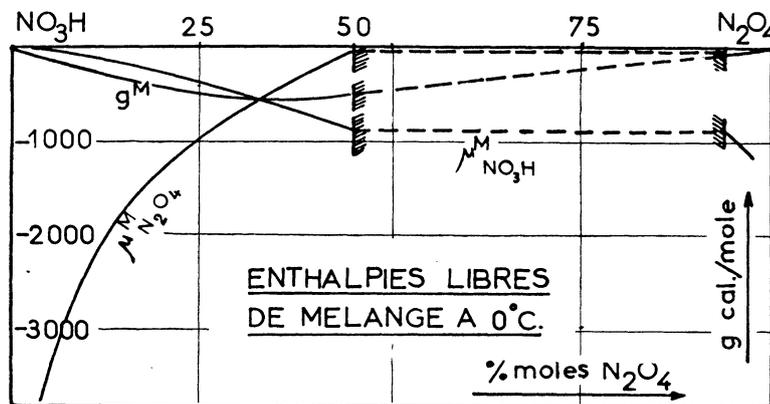


FIG. 36.

— 535 cal. mole entre 40 et 45 % en poids (31 et 36 % moles) ce qui est bien inférieur aux — 1370 cal. moles du système  $\text{NO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ .  $\mu^M_{\text{N}_2\text{O}_4}$  part d'une valeur négative grande ( $-\infty$  probablement à 0 %), croît très

rapidement et devient presque nul au voisinage de la démixtion. Quant à  $\mu_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$  partant de 0, il décroît lentement et régulièrement et n'a pas atteint  $-1000$  cal/mole à la démixtion. Cependant, au-delà, il tend probablement vers  $-\infty$ .

Ces trois fonctions, ainsi que les fonctions entropies qui vont maintenant être discutées, vont nous servir à calculer les chaleurs de mélange.

#### ENTROPIES DE MÉLANGE (ENTRE 0 ET 20°) :

Nous avons déjà eu l'occasion de dire que les données partielles relatives à l'acide, étaient moins sûres que celles du peroxyde. Il aurait été discutable d'entreprendre un calcul entropique identique à celui que nous avons fait pour le premier système.

Les entropies molaires partielles relatives à  $\text{N}_2\text{O}_4$  ont été calculées directement à partir des potentiels chimiques à  $-10^\circ$ ,  $0^\circ$  et  $10^\circ$  C. On a interpolé une courbe moyenne. Enfin on a calculé les  $s_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}}$  par voie graphique à l'aide de l'équation :

$$x ds_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{M}} + (1-x) ds_{\text{NO}_3\text{H}}^{\text{M}} = 0$$

toujours en utilisant l'échelle  $\text{NO}_3\text{H} - \text{N}_2\text{O}_4$ .

Les résultats sont rapportés sur la figure 37 et le tableau 26. Il est probable que ces entropies ne sont pas connues à mieux que  $\pm 0,7$  u. c. mole.

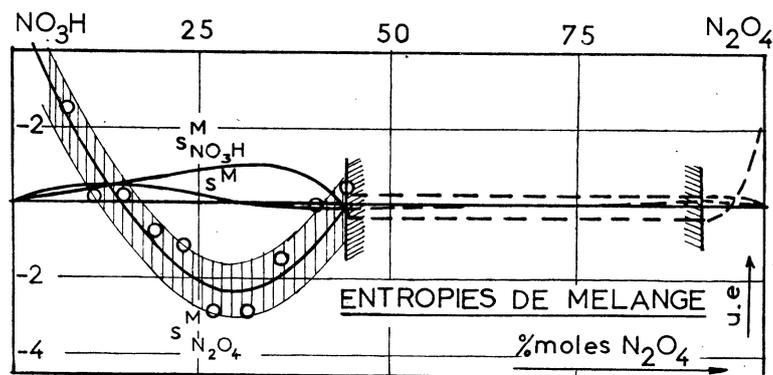


FIG. 37.

Mais les formes des courbes et les ordres de grandeur sont vraisemblables.

On constate que les effets entropiques sont beaucoup plus faibles que dans le système acide nitrique-eau. Cependant, toujours d'un point de vue qualitatif  $s_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{M}}$  présente, dans la zone riche en acide, un minimum qui se retrouve pour l'eau dans la zone riche en acide, du diagramme acide nitrique-eau.

Quantitativement  $s^M$  présente au voisinage de 12,5 % moles un maximum de 0,45 u. e. mole, s'annule au voisinage de 30 % moles, passe par  $-0,15$  au voisinage de la démixtion, puis tend vers zéro.

$s_{N_2O_4}^M$  part de  $+\infty$ , décroît très rapidement, est nulle à 14 % moles, passe par un minimum assez important de  $-2,5$  u. e. mole à 33 % moles et croît ensuite jusqu'à la démixtion.

Etant donné l'imprécision des calculs, nous ne nous sommes pas permis d'affirmer quoique ce soit sur les entropies molaires dans la « zone de gaz liquéfiés ».

Notons enfin qu'il n'y a cette fois aucune ressemblance précise entre  $s^M$  et  $v^M$ .

ENTHALPIES DE MÉLANGE. Chaleurs de mélange  
Changées de signe

Disposant des données précédentes, il devient facile de calculer ces dernières fonctions. Les résultats sont consignés sur la figure 38 et dans le tableau 27.

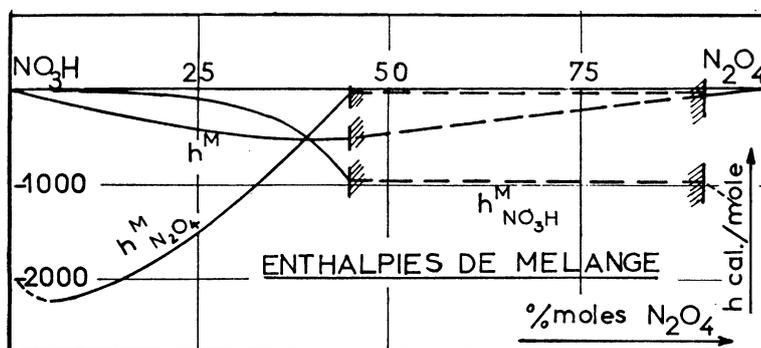


FIG. 38.

On constate que l'effet entropique amène une perturbation importante et que les courbes d'enthalpies diffèrent suffisamment des courbes d'enthalpies libres. En particulier, le minimum de  $h^M$  est déplacé vers 39 % moles, il est de  $-560$  cal. mole.

Sans atteindre les 1700 cal. mole du système acide nitrique — eau, il est néanmoins important. Cette exothermicité du mélange est un fait expérimental que nous avons signalé à propos de nos mesures de densité.

$h_{N_2O_4}^M$  semble (tout comme  $h_{H_2O}^M$ ) passer par un minimum au voisinage de l'acide absolu. Elle croît ensuite de plus en plus vite pour devenir presque nulle à la démixtion.

$h_{NO_3H}^M$  par contre, partant de zéro, ne décroît d'abord que très lentement puis, tombe brusquement vers  $-1000$  cal. mole au voisinage de la démixtion.

En résumé, les calculs qui précèdent, ont confirmé le comportement très spécial du système à démixtion et association  $N_2O_4$ — $NO_3H$ . Les écarts observés, tout comme dans le cas du système  $NO_3H$ — $H_2O$ , sont négatifs et importants.

L'étude des volumes molaires indique une dissociation ionique de  $N_2O_4$  dans l'acide nitrique. L'étude des activités la confirme, mais révèle aussi la présence non négligeable de particules  $NO_2$  libres.

Les enthalpies libres de mélange sont importantes, mais plus faibles en valeur absolue que celles du système  $NO_3H$ — $H_2O$ .

Les entropies, d'ailleurs assez mal définies, sont beaucoup plus faibles que celles du système  $NO_3H$ — $H_2O$ .

Il en est de même pour l'effet thermique de mélange. Nous avons néanmoins confirmé son existence, après l'avoir observé qualitativement, dans la première partie de cette recherche.

TABLEAU 22

DENSITÉS — VOLUMES MOLAIRES GLOBAUX ET DE  
MÉLANGE DU SYSTÈME  $N_2O_4$ — $NO_3H$  à 15° C

% poids $N_2O_4$	% moles $N_2O_4$	$d_{4}^{15}$	V	VM
0	0	1,5240	41,346	0
5	3,48	1,5442	41,451	— 0,669
10	6,96	1,5642	41,566	—11,296
15	10,80	1,5860	41,724	— 1,977
20	14,63	1,6049	41,891	— 2,643
25	18,58	1,6203	42,206	— 3,189
30	22,73	1,6338	42,612	— 3,686
35	26,90	1,6420	43,162	— 4,045
40	31,33	1,6467	43,773	— 4,389
45	35,90	1,6476	44,579	— 4,586
50	40,50	1,6442	45,461	— 4,706
52	42,60	1,6412	45,894	— 4,730
54	44,55	1,6376	46,366	— 4,683
95	92,88	1,4633	61,42	— 0,150
97	95,6	1,4614	62,09	— 0,072
98,5	97,82	1,4593	62,61	— 0,041
100	100	1,4575	63,121	0

TABLEAU 23  
 ACTIVITÉS POTENTIELS CHIMIQUES — ENTHALPIES  
 LIBRES DE MÉLANGE DU SYSTÈME  $\text{NO}_3\text{H} - \text{N}_2\text{O}_4$  à 10° C

% poids	% moles	$\alpha \text{NO}_3\text{H}$	$\alpha \text{N}_2\text{O}_4$	$\mu \text{M NO}_3\text{H}$	$\mu \text{N}_2\text{O}_4$	$g \text{M}$
0						
5	3,48	0,94	0,001492	32,3	3401	149,5
10	6,96	0,904	0,00544	52,7	2724	238,6
15	10,80	0,832	0,01357	96,1	2246	328,3
20	14,63	0,738	0,0328	158,7	1786	396,8
25	18,58	0,661	0,0641	216,4	1436	443,0
30	22,73	0,572	0,1133	291,9	1139	484,5
35	26,90	0,446	0,1740	422	913,8	554,2
40	31,33	0,397	0,280	482,8	665,2	539,9
45	35,90	0,301	0,4355	627,4	434,4	558,1
50	40,5	0,201	0,664	838,5	214	513,9
52			0,7815		129	
54	44,55		0,9114		48,5	
Dem.			0,9877		6,49	
97	95,6		0,9877		6,49	
98,5	97,82		0,9943		2,97	
100	100	0	1		0	

TABLEAU 24.  
ACTIVITÉS POTENTIELS CHIMIQUES — ENTHALPIES  
LIBRES DE MÉLANGE DU SYSTÈME  $\text{NO}_3\text{H} - \text{N}_2\text{O}_4$  à  $0^\circ \text{C}$

% Poids $\text{N}_2\text{O}_4$	% moles	$a \text{NO}_3\text{H}$		$a \text{N}_2\text{O}_4$	$\mu^M \text{NO}_3\text{H}$		$\mu \text{N}_2\text{O}_4$	$g^M$	
		exp.	calc.		exp.	calc.		exp.	calc.
0		1	1						
5	3,48	0,9709	0,968	0,00162	16,02	17,48	-3483	-136,7	-138,1
10	6,96	0,913	0,902	0,00625	39,14	55,81	-2752	-227,9	-243,6
15	10,80	0,8297	0,822	0,01688	100,1	106,1	-2213	-328,3	-333,6
20	14,63	0,7343	0,736	0,03786	167,4	166	-1775	402,6	-501,4
25	18,58	0,6445	0,638	0,07725	238,1	244	-1388	451,8	456,6
30	22,73	0,5647	0,555	0,1278	309,9	319,9	-1116	493,4	501,1
35	26,90	0,4947	0,479	0,2034	381,7	399,5	-863,5	511,3	524,3
40	31,33	0,4042	0,398	0,3220	491	489,4	-614,5	529,7	528,6
45	35,90	0,3307	0,323	0,4875	600,2	611,8	-393	527,8	533,3
50	40,5	0,1873	0,256	0,7139	908,3	739,1	-182,8	584,4	513,8
52									
54	44,55		0,204	0,9508		-861,5	27,34		487,7
Dem.				0,9623			20,8		
97	95,6			0,9672			18,1		
98,5	97,82			0,9812			11,6		
100	100			1			0		0

TABEAU 25  
 ACTIVITÉS POTENTIELS CHIMIQUES — ENTHALPIES  
 LIBRES DE MÉLANGE DU SYSTÈME  $N_2O_4$  —  $NO_2H$  à  $+ 10^\circ$

% Poids $N_2O_4$	% moles $N_2O_4$	$a_{NO_2H}$	$a_{N_2O_4}$	$\mu_{MNO_2H}$	$\mu_{MN_2O_4}$	$\rho^M$
0	0	0,93	0,00796	—56,84	—2773	0
5	3,48	0,9040	0,01495	96,04	2247	—245,9
10	6,96	0,843	0,0465	158,9	1789	328,3
15	10,80	0,7538	0,08121	228,8	1420	397,4
20	14,63	0,6659	0,1374	310,8	1116	450,2
25	18,58	0,5754	0,2184	406,7	855,6	493,8
30	22,73	0,4852	0,3392	518,4	608	527,5
35	26,90	0,3977	0,4870	657,6	404,5	548,5
40	31,33	0,3105	0,6837	812,6	213,8	566,7
45	35,90	0,2357	0,9084	1620	54,01	570,1
50	40,5	0,056	0,957	—	24,7	—
54	44,55	—	0,962	—	21,8	—
Dem.	—	—	0,9746	—	14,5	—
97	95,6	0	1	—	0	—
98,5	97,82	—	—	—	—	—
100	100	—	—	—	—	—

TABLEAU 26  
ENTROPIES DE MÉLANGE  
DU SYSTÈME  $\text{NO}_3\text{H} - \text{N}_2\text{O}_4$  ENTRE 0 ET 20°

% Poids	% Moles	$s^M \text{N}_2\text{O}_4$				SMNO <sub>3</sub> H	SM
		-10°	0°	+10°	+10°		
0	0						
5	3,48	+8,2				+0,2	0,36
10	6,96	+2,8	+2,1		+2,45	+0,35	0,44
15	10,80	+3,4	-3,3		+0,05	+0,50	0,45
20	14,63	-1,1	+1,4		+0,15	+0,60	0,35
25	18,58	-4,8	+3,2		-0,8	+0,78	0,26
30	22,73	-2,3	0		-1,15	+0,9	0,10
35	26,90	-5	-0,7		-2,9	+1	0
40	31,33	-5,07	-0,65		-2,9	+0,85	(-0,10) (?)
45	35,9	-4,1	+1,1		-1,5	+0,50	-0,2 (?)
50	40,5	-3,1	+3,1		0	(?) -0,4	-0,2 (?)
54	44,55	-2,12	+2,77		+0		-0,2 (?)
98,5	97,82	+0,93	+0,29	+0,61	+0,3		
					+0,3 (?)		

TABLEAU 27  
 ENTHALPIES DE MÉLANGE DU SYSTÈME  
 $\text{NO}_3\text{H} - \text{N}_2\text{O}_4$

% Poids $\text{N}_2\text{O}_4$	% Moles	$h^M \text{NO}_3\text{H}$	$h^M \text{N}_2\text{O}_4$	$h^M$
0				
5	3,48			
10	6,96	-- 1,2	--2179	--145,3
15	10,80	-- 10,5	--2059	--213,4
20	14,63	-- 29,5	--1802	--278,5
25	18,58	-- 80,1	--1675	--361
30	22,73	-- 97	--1608	--430,1
35	26,90	--154,2	--1492	--497
40	31,33	--216,3	--1270	--528,6
45	35,90	--379,7	-- 912	--560,6
50	40,5	--602,5	-- 428,6	--569,4
54	44,55	--970 (?)	-- 27,3	--543,3

## RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Le but de cette recherche était la détermination des propriétés thermodynamiques des deux systèmes :

Acide Nitrique — Eau  
et  
Peroxyde d'Azote — Acide Nitrique.

Il a été impossible d'utiliser les méthodes classiques qui permettent de déterminer différents diagrammes ébulliométriques complets à température constante.

Nous avons construit ces diagrammes indirectement à partir de déterminations soignées d'isothermes tensions totales — compositions.

Nous avons utilisé une nouvelle méthode graphique qui permet de calculer les pressions partielles à partir des tensions totales. Cette méthode absolument générale a permis d'exploiter nos résultats expérimentaux.

Notre recherche a abouti aux résultats suivants :

— Mise au point de deux nouvelles méthodes de préparations en quantités importantes d'acide nitrique absolu et de peroxyde d'azote pur liquide.

— Détermination nouvelles des densités et des tensions de vapeur de ces deux produits purs.

— Déterminations nouvelles des densités des mélanges acide nitrique — eau, riches en acide nitrique.

— Déterminations nouvelles des densités des mélanges acide nitrique — peroxyde d'azote sur toute l'étendue des concentrations.

— Déterminations nouvelles des tensions de vapeur totales et partielles :

à 0° et 20° C du système acide nitrique — eau et

à -10°, 0 et +10° du système acide nitrique — peroxyde d'azote.

les premières complétant et améliorant des données existantes, les secondes complétant une lacune de la littérature.

— Ces données nous ont permis le calcul des fonctions thermodynamiques propres aux mélanges : enthalpies libres (énergie libres de GIBBS), entropies, enthalpies (chaleurs de mélange changées de signe) et volumes molaires.

A notre connaissance cette synthèse des propriétés thermodynamiques n'avait jamais été faite pour les deux systèmes considérés.

— Nous avons pris soin de ne tirer aucune conclusion hasardeuse sur la chimie des solutions considérées. Celles que nous avons données ne sont en aucun cas dues à des hypothèses extra thermodynamiques mal confirmées.

Nous avons pu montrer qualitativement dans le mélange acide nitrique — eau qu'à température ordinaire l'acide nitrique était partiellement autodissocié et que dans les solutions acide nitrique — peroxyde d'azote riches en acide, le dimère  $N_2O_4$  s'ionisait alors qu'il subsistait du monomère à l'état libre.

Nous avons pu montrer, par contre, que dans la zone dite « des gaz liquéfiés, les seules particules présentes étaient le monomère, le dimère et l'acide.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] SOREL : « La Distillation ».
  - [2] PONCHON et SAVARIT : « La Technique Moderne » (1921), 13, 20, 24, 55, 58.
  - [3] FORSYTHE et GIAUQUE : J. Am. Chem. Soc. (1942), 64, 48.
  - [4] BERL et SAMTLEBEN : Zeit. f. Angew. Chem. (1922), 35, 161.
  - [5] DALMON : Mém. Serv. Chim. (1943), 40, 115.
  - [6] GAY LUSSAC : An. Chim. Phys. (1816), 2, 394.
  - [7] PASCAL et GARNIER : Bull. Soc. Chim. (1919), 25, 309.
  - [8] GIAUQUE et KEMP : J. Chem. Phys. (1938), 6, 40.
  - [9] MC. GEE, FOWLER et KENYON : J. Am. Chem. Soc. (1947), 69, 355.
  - [10] KLEMENC et RUPP : Zeit. Anorg. Chem. (1930), 51, 194.
  - [11] MISCHENKO : J. Russ. Chim. Appli. (1929), 2, 521.
  - [12] EXEMPLE : « Handbook of Chemistry ».
  - [13] LUNGE et REY : Zeit. f. Angew. Chem. (1891), 6, 22.
  - [14] GILLESPIE, HUGUES et INGOLD : J. Chem. Soc. (1950), 2552.
  - [15] DOMKE et BEIN : Zeit. f. Anorg. Chem. (1905), 43, 125.
  - [16] BERL et SANGER : Monats. f. Chem. (1929), 53, 54, 1036.
  - [17] MITTASCH, KUSS et SCMETTER : Zeit. f. Anorg. Chem. (1927), 1, 159.
  - [18] BOUSFIELD : J. Chem. Soc. (1919), 45, 115.
  - [19] LUNGE et MARSCHLEWSKI : Zeit. f. Anorg. Chem. (1892), 1, 380.
  - [20] A. POTIER : Bull. Soc. Chim. (1951), 20, 709.
  - [21] LOWRY, LLYOD et LLYOD : J. Chem. Soc. (1936), 15.
  - [22] VOSBURGH : J. Chem. Ed. (1941), 18, 87.
  - [23] HICKMANN : Rev. Scientif. Instruments (1934), 5, 161.
  - [24] TAYLOR et SPROESSER : J. Am. Chem. Soc. (1921), 44, 1784.
  - [25] EGAN : Ind. Eng. Chem. (1945), 37, 303.
  - [26] WILSON et MILES : Trans. Far. Soc. (1940), 36, 356.
  - [27] VANDONI et LAUDY : J. Chim. Phys. (1952), 49, 100.  
VANDONI et VIALA : Mém. Serv. Chim. Etat (1945), 35.
  - [28] WITTAKER, SPRAGUE, SKOLNICK et SMITH : J. Am. Chem. Soc. (1952).
  - [29] A. POTIER : Mém. Serv. Chim. Etat (à paraître).
  - [30] GREIGHTON et GITHENS : J. Frank. Inst. (1915), 179, 161.
  - [31] HARTMANN et ROSENFELD : Zeit. f. Phys. Chem. (1943), A., 164, 383.
  - [32] SCHEFFER et TREUB : cité dans Gmelins handbuch der anorganischen chemie (Azote).
  - [33] RUSS : Zeit. f. Phys. Chem. (1913), 82, 219.
  - [34] Voir détails : d'Ocagne « Nomographie et Calcul graphique ». Doin, éd., 1914.
  - [35] AUNIS : Bull. Soc. Chim. (1952), 49, 103.
  - [36] BODENSTEIN et BOES : Zeit. f. Phys. Chem. (1922), 100, 75.
  - [37] WOURTZEL : C. R. (1919), 169, 1397.
  - [38] VANDONI et LAUDY : Mém. Serv. Chim. Etat (1951), 35.
  - [39] CHEDIN : J. Chim. Phys. (1952), 49, 109.
  - [40] GOULDEN et MILLEN : J. Chem. Soc. (1950), 2620.
  - [41] BECKER et ROTH : Zeit. f. Phys. Chem. (1935), A., 174, 104.
  - [42] LECLERC et CHEDIN : Mém. Serv. Chim. Etat (1945), 32, 87.
  - [43] HUGHES, INGOLD et REED : J. Chem. Soc. (1950), 2400.
  - [44] POTIER A. : C. R. (1951), 233, 1113 et Bull. Soc. Chim. (1949), 372.
  - [45] POTIER A. : Bull. Soc. Chim. (1953), 20, 709.
  - [46] POTIER A. : Sociétés savantes (1953).
-