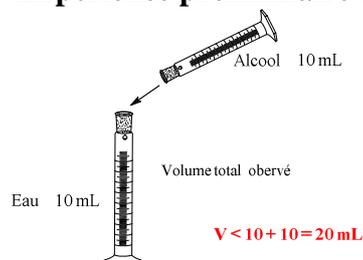


Première partie : Non idéalité du mélange eau-éthanol

Expérience préliminaire :



6 Octobre	$V_{\text{total}} = 19,5 \text{ mL}$
13 Octobre	$V_{\text{total}} = 19,0 \text{ mL}$

Q1. On observe V_{total} du mélange $< V_{\text{eau}} + V_{\text{alcool}}$: **Contraction de volume**

Q2. Pour déterminer la masse volumique, il faut pouvoir déterminer le plus précisément possible la masse et le volume d'un échantillon :

↳ Masse précise : balance de précision

↳ Volume précis : verrerie jaugée

Protocole :

On pèse une fiole jaugée (10 mL) à vide $m =$

On remplit cette fiole à l'aide du mélange précédent (trait de jauge ajusté à l'aide d'une pipette Pasteur)

On pèse la fiole remplie $m' =$



Valeur de la masse volumique du mélange :

$$\mu = \frac{m' - m}{V_{\text{fiole}}}$$

6 Oct : $\mu = 9,24/10$ 13 Oct : $(21,02 - 11,85) / 10 = 9,17/10$

6 Octobre

($t = 22^\circ\text{C}$, $P = 1030 \text{ hPa}$)

$$\mu = 0,924 \text{ g mL}^{-1}$$

13 Octobre

($t = 21^\circ\text{C}$, $P = 1022 \text{ hPa}$)

$$\mu = 0,917 \text{ g mL}^{-1}$$

Q3. On considère un mélange de n_e moles d'eau et de n_a moles d'alcool. On retient ici la fraction molaire en alcool comme variable de composition : $x_a = \frac{n_a}{n_a + n_e}$

Expression du volume molaire :

- A partir de la définition : $V_m = \frac{V}{n_a + n_e}$

La détermination de V_m nécessite alors la connaissance du volume du mélange ...

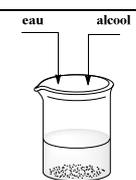
- A partir de la masse volumique : $V_m = \frac{M}{\mu}$ où M désigne la masse molaire du mélange qui peut s'exprimer elle-même en fonction de la fraction molaire en alcool

$$M = \frac{m}{n_a + n_e} = \frac{n_a M_a + n_e M_e}{n_a + n_e} = x_a M_a + x_e M_e = x_a M_a + (1 - x_a) M_e$$

En conclusion :

$$V_m = \frac{x_a M_a + (1 - x_a) M_e}{\mu}$$

Expérience / Résultats expérimentaux

① Réalisation du mélange dans un bécher Volums prélevés à l'aide d'une burette	② Transvaser dans une fiole jaugée préalablement pesée	③ Peser la fiole jaugée remplie
		
V_e V_a	V_{fiole} m	m'
Grandeurs expérimentales		

Rien de particulier à signaler, les valeurs des fioles jaugées et la masse pour chacun des mélanges sont reportés ci-dessous :

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	$V_e(\text{mL})$	28	26	24	22	20	18	15	12	10	8	6	4	2	1	0
	$V_a(\text{mL})$	0	2	4	6	8	10	13	16	18	20	22	24	26	27	28
6 Oct	V_{fiole}		10	10	20	20	20	10	20	20		20	20	10		10
	$m' - m$		9,91	9,79	19,19	19,18	18,97	9,27	18,1	17,79		17,12	16,69	8,13		7,89
13 Oct	V_{fiole}	10	20	20	20	20	20	20	10	10	20	20	20	20	20	10
	$m' - m$	9,91	19,69	19,59	19,11	18,93	18,88	18,47	9,0	8,86	17,33	16,93	16,56	16,58	16,08	7,94

Q4. Courbe $V_m(x)$: exploitation des résultats expérimentaux

Les valeurs de x et de V_m se déduisent des variables expérimentales : pour déterminer leur valeur on utilise Regressi ou un tableur

Grandeurs expérimentales	Grandeurs calculées
V_e V_a V_{fiole} m et m'	$n_e = \frac{\mu_e^* V_e}{M_e}$ $n_a = \frac{\mu_a^* V_a}{M_a}$ $x_a = \frac{n_a}{n_a + n_e}$ $\mu = \frac{m' - m}{V_{fiole}}$ $V_m = \frac{x_a M_a + (1 - x_a) M_e}{\mu}$
Valeurs introduites	Valeurs calculée Y+

Masse volumique de l'eau pure
6 Oct $\mu_e^* = 0,996 \text{ gcm}^{-3}$
13 Oct $\mu_e^* = 0,991 \text{ gcm}^{-3}$

Masse volumique de l'éthanol pur
 $\mu_a^* = 0,789 \text{ gcm}^{-3}$
 $\mu_a^* = 0,794 \text{ gcm}^{-3}$

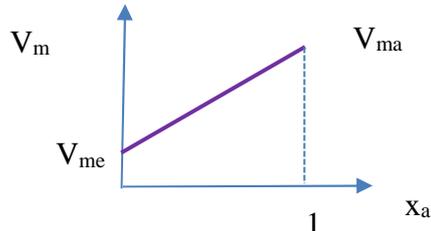
Interprétation – Modélisation

Q5 .Pour un mélange idéal $V = V_{\text{eau}} + V_{\text{ethanol}} = n_e V_{me} + n_a V_{ma}$, où V_{me} et V_{ma} désignent les volumes molaires de l'eau et de l'alcool **purs**

Soit en se ramenant à une mole du mélange :

$$V_m = x_e V_{me} + x_a V_{ma} = (1-x_a) V_{me} + x_a V_{ma} \quad \boxed{V_m = V_{me} + x_a (V_{ma} - V_{me})}$$

Pour un mélange idéal , le volume est une fonction affine de la fraction molaire



La courbe précédente n'est pas vraiment une droite , ce qui confirme le caractère non idéal du mélange .

Q6 .Modélisation

Pour un mélange donné , le volume dépend à priori des variables T, P , n_e et n_a . A T et P fixées , on a simplement $V (n_e , n_a)$.

$$\text{Alors } dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_e} \right)_{n_a} dn_e + \left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{n_e} dn_a \quad ; \text{ soit } dV = \bar{V}_e dn_e + \bar{V}_a dn_a$$

Par ailleurs , on a $V = n_e \bar{V}_e + n_a \bar{V}_a$

Si on différencie cette expression , on obtient : $dV = n_e d\bar{V}_e + \bar{V}_e dn_e + n_a d\bar{V}_a + \bar{V}_a dn_a$

Par identification de deux expressions , on obtient : $n_e d\bar{V}_e + n_a d\bar{V}_a = 0$

En divisant par $(n_e + n_a)$, il vient $\boxed{x_e d\bar{V}_e + x_a d\bar{V}_a = 0}$

► Cette relation et la méthode pour l'obtenir sont à comparer à la relation de Gibbs-Duhem .

■. Le coefficient directeur de la tangente s'identifie à la dérivée du volume molaire par rapport à la fraction

molaire : $\frac{dV_m}{dx_a}$.

↳ recherche de l'expression de V_m en fonction de x_a

Le volume molaire s'identifie au volume occupé par une mole . Si on réalise un mélange à partir de n_e moles d'eau et de n_a moles d'éthanol, la quantité de matière totale est $(n_e + n_a)$. Si V représente le volume du mélange réalisé , on a alors :

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2}$$

$$\text{Alors } V = n_e \bar{V}_e + n_a \bar{V}_a \quad \Rightarrow \quad \boxed{V_m = x_e \bar{V}_e + x_a \bar{V}_a}$$

↳ expression de la dérivée

On différencie : $dV_m = x_e d\bar{V}_e + x_a d\bar{V}_a + \bar{V}_e dx_e + \bar{V}_a dx_a$;

soit en utilisant le résultat précédent $dV_m = \bar{V}_e dx_e + \bar{V}_a dx_a$

enfin $x_e + x_a = 1$, d'où $dx_e + dx_a = 0$: $dV_m = (\bar{V}_a - \bar{V}_e)dx_a$ ou $\boxed{\frac{dV_m}{dx_a} = \bar{V}_a - \bar{V}_e}$

↳ Equation de la tangente au point de coordonnées (x_a, V_m) : $Y - V_m = \frac{dV_m}{dx_a}(X - x_a)$

Soit $Y - V_m = (\bar{V}_a - \bar{V}_e)(x - x_a)$

Coefficient directeur : $(\bar{V}_a - \bar{V}_e)$

ordonnée à l'origine : $Y_0 = V_m + (\bar{V}_a - \bar{V}_e)(0 - x_a) = x_a \bar{V}_a + x_e \bar{V}_e - x_a(\bar{V}_a - \bar{V}_e)$ **$Y_0 = \bar{V}_e$**

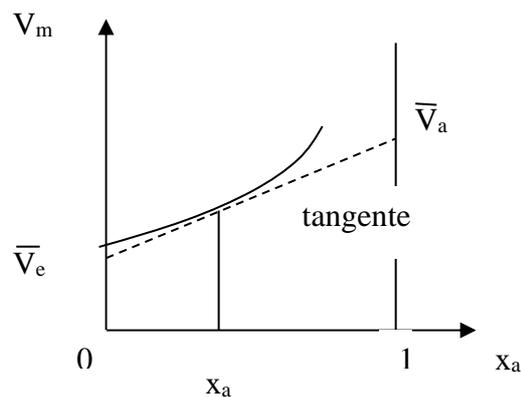
On peut aussi ajouter la **valeur de Y pour $x_a = 1$** :

$Y_1 = V_m + (\bar{V}_a - \bar{V}_e)(1 - x_a) = x_a \bar{V}_a + x_e \bar{V}_e + x_e(\bar{V}_a - \bar{V}_e) = \bar{V}_a$ **$Y_1 = \bar{V}_a$**

Q7. Pour un mélange (c'est-à-dire pour une fraction molaire donnée), on trace la tangente à la courbe. D'après ce qui précède, par extrapolation de la tangente à $x = 0$ et à $x = 1$, on peut donc déterminer en ordonnée les valeurs des volumes molaires partiels.

On peut aussi utiliser le coefficient directeur qui s'identifie à la différence des volumes molaires partiels. Ce coefficient directeur s'identifie à la valeur de la dérivée : cf dernière colonne du tableau.

(des valeurs différentes de coefficient directeur montrent que ce n'est pas une droite)



Valeur théorique du mélange utilisé pour l'expérience préliminaire

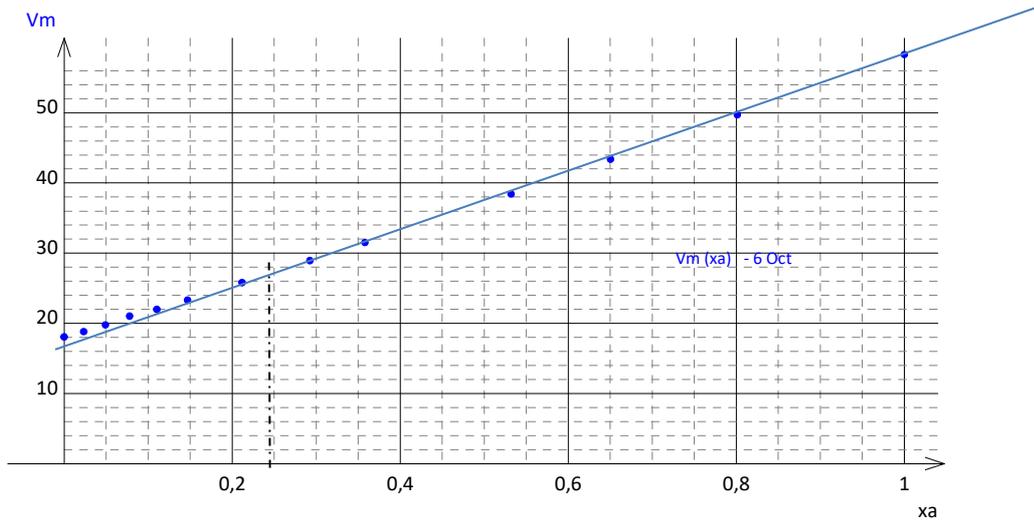
1) Calcul de la valeur de x_a pour le mélange considéré

6 octobre		13 Octobre	
$n_e = 0,996 \cdot 10 / 18 = 0,553$	$n_a = 0,789 \cdot 10 / 46 = 0,171$	$n_e = 0,991 \cdot 10 / 18 = 0,550$	$n_a = 0,794 \cdot 10 / 46 = 0,172$
$X_a = 0,236$		$X_a = 0,238$	

1) A partir de la courbe, on détermine les volumes molaires partiels :

6 octobre :

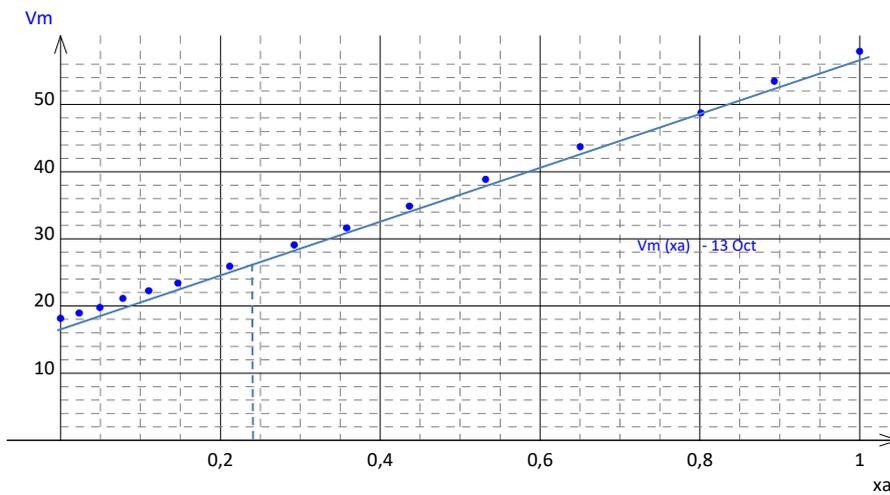
Ve	Va	Vfiole	m	ne	na	xa	μ	Vm	der
0,000	10,00	10,00	7,890	0,000	0,1715	1,000	0,7890	58,30	44,23
2,000	26,00	10,00	8,130	0,1107	0,4460	0,8012	0,8130	49,73	42,65
4,000	24,00	20,00	16,69	0,2213	0,4117	0,6503	0,8345	43,39	41,46
6,000	22,00	20,00	17,12	0,3320	0,3773	0,5320	0,8560	38,43	40,73
10,00	0,000	10,00	9,960	0,5533	0,000	0,000	0,9960	18,07	35,70
10,00	18,00	20,00	17,79	0,5533	0,3087	0,3581	0,8895	31,51	39,19
12,00	16,00	20,00	18,10	0,6640	0,2744	0,2924	0,9050	28,94	39,31
15,00	13,00	10,00	9,270	0,8300	0,2230	0,2118	0,9270	25,81	38,29
18,00	10,00	20,00	18,97	0,9960	0,1715	0,1469	0,9485	23,31	35,71
20,00	8,000	20,00	19,18	1,107	0,1372	0,1103	0,9590	21,99	36,00
22,00	6,000	20,00	19,19	1,217	0,1029	0,07795	0,9595	21,03	36,69
24,00	4,000	10,00	9,790	1,328	0,06861	0,04913	0,9790	19,79	38,73
26,00	2,000	10,00	9,910	1,439	0,0343	0,02329	0,9910	18,82	40,56



$$\bar{V}_e = 17 \text{ mL} ; \bar{V}_a = 57 \text{ mL}$$

13 Octobre

Ve	Va	Vfiole	m	ne	na	xa	μ	Vm	der
0,000	10,00	10,00	7,940	0,000	0,1715	1,000	0,7940	57,93	41,45
2,000	26,00	20,00	16,58	0,1107	0,4460	0,8012	0,8290	48,77	40,65
4,000	24,00	20,00	16,56	0,2213	0,4117	0,6503	0,8280	43,73	40,05
6,000	22,00	20,00	16,93	0,3320	0,3773	0,5320	0,8465	38,86	38,48
10,00	0,000	10,00	9,910	0,5533	0,000	0,000	0,9910	18,16	35,82
10,00	18,00	10,00	8,860	0,5533	0,3087	0,3581	0,8860	31,63	40,18
12,00	16,00	10,00	9,000	0,6640	0,2744	0,2924	0,9000	29,10	39,44
15,00	13,00	20,00	18,47	0,8300	0,2230	0,2118	0,9235	25,91	37,65
18,00	10,00	20,00	18,88	0,9960	0,1715	0,1469	0,9440	23,43	35,53
20,00	8,000	20,00	18,93	1,107	0,1372	0,1103	0,9465	22,28	37,45
22,00	6,000	20,00	19,11	1,217	0,1029	0,07795	0,9555	21,12	37,67
24,00	4,000	20,00	19,59	1,328	0,06861	0,04913	0,9795	19,78	39,19
26,00	2,000	20,00	19,69	1,439	0,0343	0,02329	0,9845	18,95	37,62
8,000	20,00	20,00	17,33	0,4427	0,3430	0,4366	0,8665	34,88	39,62
1,000	27,00	20,00	16,08	0,05533	0,4631	0,8933	0,8040	53,50	41,83



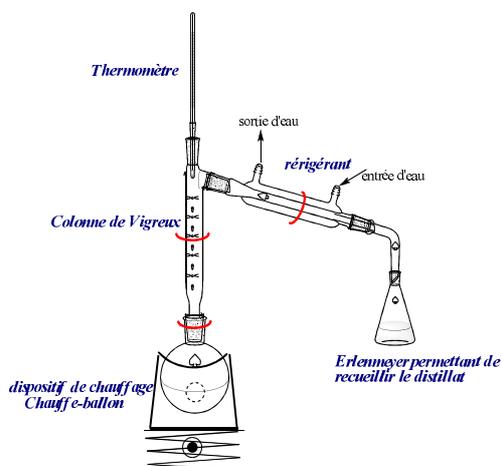
$$\bar{V}_e = 16,5 \text{ mL} ; \bar{V}_a = 56 \text{ mL}$$

2) Calcul du volume selon $V = n_e \bar{V}_e + n_a \bar{V}_a$

6 Oct	$V = 0,553 * 17 + 0,171 * 57 = 19,2 \text{ mL}$
13 Oct	$V = 0,550 * 16,5 + 0,172 * 56 = 18,7 \text{ mL}$

Deuxième partie : Distillation d'un mélange eau -propanol

Q8.



Na pas oublier de peser l'erlenmeyer qui contiendra le distillat

NPO les points de fixation

Expérience :

	V _{eau} (mL)	V _{alcool} (mL)	X _{alcool}	T _{distillat}	n _{distillat}	m _{distillat} (g)	n _{résidu} *
Mélange 1	10(0,555mole)	90(1,206 mole)	0,684	84	1,378	29,45	1,383
Mélange 2	80 (4,44 mole)	20(0,268 mole)	0,057	88	1,376	17,65	1,335

Indice de réfraction de l'eau : 1,333

Indice de réfraction du propan-1-ol pur : 1,384

.....Peu de valeurs expérimentales complètes

Evolution de la température le long de la colonne :

① Evolution de *t* le long de la colonne

② Evolution de *t* au cours du temps

Instant t_1

Instant $t_2 > t_1$

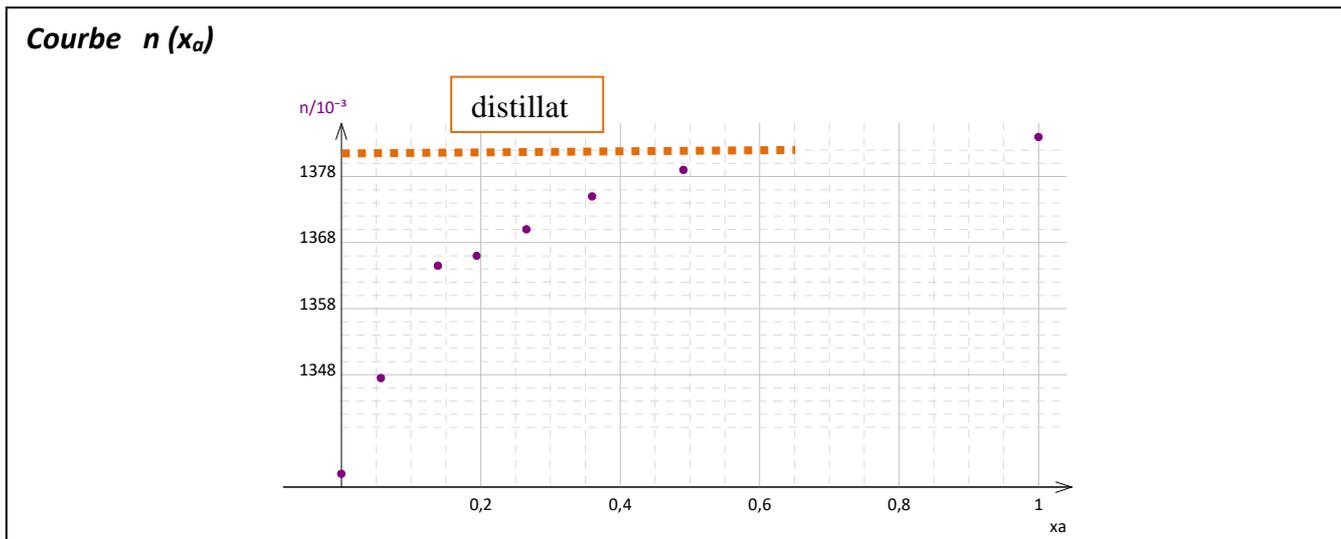
T₂₀ > T₁₀ et T_{2h} > T_{1h}

► S'interroger sur l'instant où la distillation doit être arrêtée.

Lorsque la température en tête de colonne évolue après être restée constante

► Au niveau du distillat ne garder que la fraction correspondant au premier palier de température

Q10.



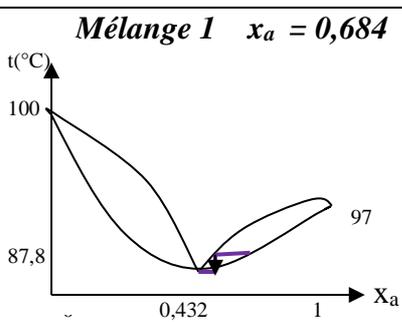
En se basant sur les valeurs des indices de réfraction , on peut conclure que la distillation des deux mélanges a conduit au même distillat qui est un mélange eau-alcool .
 Pour déterminer sa composition , on reporte son indice de réfraction sur la courbe d'étalonnage ci-dessus .
 Il apparaît que la détermination précise de la composition n'est pas possible ...

En ce qui concerne le résidu de distillation , on peut l' identifier soit à de l'eau , soit à de l'alcool

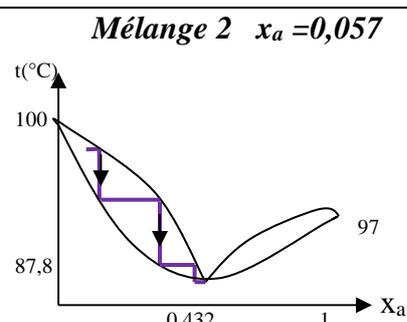
	Mélange 1 $x_a = 0,684$	Mélange 2 $x_a = 0,057$
Nature du distillat	Même Mélange eau – propan-1-ol	
Nature du résidu de distillation	Propan-1-ol	Eau

Q11. Interprétation

En matérialisant-comme dans le premier cas- la progression de la vapeur le long de la colonne à distiller à l'aide des plateaux théoriques , on peut prévoir la nature du distillat :



Distillat = mélange azéotrope



Distillat = mélange azéotrope

Evolution de la composition du liquide contenu dans le ballon au cours de la distillation

*Le distillat est moins riche en alcool et donc plus riche en eau que le mélange de départ .
 Au fur et à mesure qu'il est éliminé , le contenu du ballon s'appauvrit en eau ...jusqu'à ce qu'il ne reste plus que de l'alcool*

*Le distillat est plus riche en alcool que le mélange de départ .
 Au fur et à mesure qu'il est éliminé , le contenu du ballon s'appauvrit en alcool ...jusqu'à ce qu'il ne reste plus que de l'eau*

Conclusion : prévision de la nature du résidu de distillation

Résidu = propan-1-ol

Résidu : eau

Les résultats expérimentaux sont tout a fait compatibles avec ces prévisions .

Q12. Retrouver par le calcul la masse théorique de distillat .

Mélange 1	Mélange 2
<p>Le distillat contient la totalité de l'eau Or $n_{\text{eau}} = (1-0,432) n_{\text{distillat}}$ d'où $n_{\text{distillat}} = 0,977$ $m_{\text{distillat}} = n_{\text{eau}} M_{\text{eau}} + n_a M$ $m_{\text{distillat}} = 0,555*18 + 0,432*0,977*60,1$ $m_{\text{distillat}} = 35,36 \text{ g}$ et $m_{\text{résidu}} = m_{\text{tot}} - m_{\text{distillat}}$ $m_{\text{résidu}} = 82,48 - 35,36 = 47,12 \text{ g}$</p>	<p>Le distillat contient la totalité de l'alcool Or $n_a = 0,432 n_{\text{distillat}}$ d'où $n_{\text{distillat}} = 0,620 \text{ mole}$ $m_{\text{distillat}} = (1-0,432)*0,620 M_{\text{eau}} + 0,268 * M_a$ $m_{\text{distillat}} = 0,568*0,620*18 + 0,268*60,1$ $m_{\text{distillat}} = 22,44 \text{ g}$ et $m_{\text{résidu}} = m_{\text{tot}} - m_{\text{distillat}}$ $m_{\text{résidu}} = 96,12 - 22,44 = 73,68 \text{ g}$</p>
<p>Résultats expérimentaux : 18 Oct Masse du distillat : 33,9 g Masse du résidu : 46,9 g 8 Nov : Masse du distillat : 40,6 g Masse du résidu : ?</p>	<p>18 Oct Masse du distillat : 19,2 g Masse du résidu : 75,2 g 8 Nov : Masse du distillat : 22,8 g Masse du résidu : ?</p>

Même si les masses expérimentales ne sont pas exactement égales à celles calculées , on observe bien les mêmes ordres de grandeur .

Q13.

Mélange 1	Mélange 2
$\frac{n(\text{propanol, distillat})}{n(\text{propanol, initial})} = \frac{m_{\text{distillat}} - 10}{72,48}$ $\frac{n(\text{propanol pur})}{n(\text{propanol, initial})} = \frac{82,48 - m_{\text{distillat}}}{72,48}$	$\frac{n(\text{propanol, distillat})}{n(\text{propanol, initial})} = 100\%$ $\frac{n(\text{propanol pur})}{n(\text{propanol, initial})} = 0\%$
<p>Conclusion : La distillation ne permet pas de séparer <u>totalem</u>ent les deux espèces . Elle permet néanmoins d'isoler une seule des deux espèces pures dans le résidu (alcool pour le mélange 1 , eau pour le mélange 2) mais en quantité faible</p>	