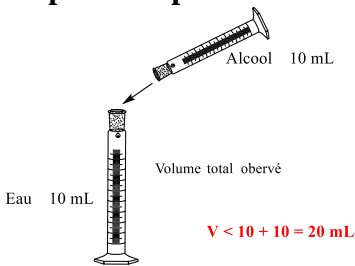


Capacités expérimentales de la séance

- └ Distillation fractionnée
- └ Réfractométrie
- └ Dosage par étalonnage
 - Tracé d’une courbe d’étalonnage : $n_D (x)$

Première partie : Non idéalité du mélange eau-éthanol

Expérience préliminaire :



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

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

Q1. Expérience 1

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 (trait de jauge ajusté à l’aide d’une pipette Pasteur) On pèse la fiole remplie $m' =$	
Valeur de la masse volumique du mélange : $\mu = \frac{m' - m}{V_{\text{fiole}}}$ Pour le mélange de l’expérience préliminaire : 13 Nov : $\mu = 9,24/10$ 20 Nov : $(21,02-11,85) / 10 = 9,17/10$	13 Novembre 2025 ($t = 22^{\circ}\text{C}$, $P = 1030 \text{ hPa}$) $\mu = 0,924 \text{ g mL}^{-1}$ 20 Novembre 2025 ($t = 21^{\circ}\text{C}$, $P = 1022 \text{ hPa}$) $\mu = 0,917 \text{ g mL}^{-1}$

Expérience / Résultats expérimentaux

① Réalisation du mélange dans un bécher Volumètres 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	10	10	10	10	10	10		10	10	10		10
	$m' - m$	9,90	9,72	9,70	9,73	9,53	9,50	9,22	9,01	8,85	8,67	8,41	8,34	8,05	0,02	7,85
13 Oct	V_{fiole}	10	20	20	20	20	20	20	10	10	20	20	20	20	20	10
	$m' - m$	9,97	19,69	11,36	9,82	9,64	9,57	9,52	9,02		8,67	8,34	8,38	8,01		7,82

Q2. 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 : $V_m = \frac{x_a M_a + (1 - x_a) M_e}{\mu}$

Q3. 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_{fiolle} $m \text{ et } m'$	$n_e = \frac{\mu_e^* V_e}{M_e}$ $n_a = \frac{\mu_a^* V_a}{M_a}$ $x_a = \frac{n_a}{n_a + n_e}$ $\mu = \frac{m' - m}{V_{fiolle}}$ $V_m = \frac{x_a M_a + (1 - x_a) M_e}{\mu}$
Valeurs introduites	Valeurs calculée

Masse volumique de l'eau pure

5 Oct $\mu_e^* = 0,990 \text{ gcm}^{-3}$

13 Oct $\mu_e^* = 0,997 \text{ gcm}^{-3}$

Masse volumique de l'éthanol pur

$\mu_a^* = 0,785 \text{ gcm}^{-3}$

$\mu_a^* = 0,782 \text{ gcm}^{-3}$

Interprétation – Modélisation

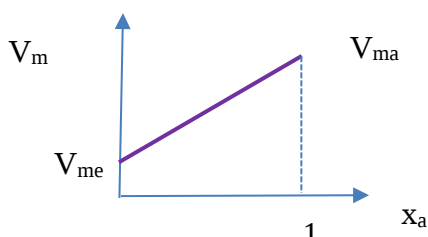
Q4. Pour un mélange idéal $V = V_{\text{eau}} + V_{\text{ethanol}} = n_e V_{me} + n_a V_{ma}$, où V_{me} et V_{ma} désignent les volumes molaires de l'eau et de l'alcool **purs**

Soit en se ramenant à une mole du mélange :

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

$$V_m = V_{me} + x_a (V_{ma} - V_{me})$$

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.

Pour un mélange quelconque : 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 $x_e d\bar{V}_e + x_a d\bar{V}_a = 0$

► 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 :

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

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

↳ 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 : $Y_0 = V_m + (\bar{V}_a - \bar{V}_e)(0 - x_a) = x_a \bar{V}_a + x_e \bar{V}_e - x_a (\bar{V}_a - \bar{V}_e) \quad Y_0 = \bar{V}_e$

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

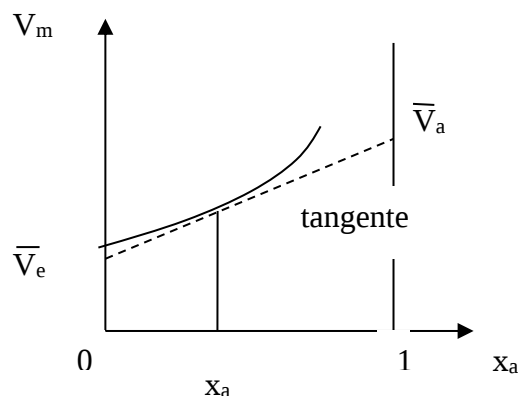
$Y_1 = V_m + (\bar{V}_a - \bar{V}_e)(1 - x_a) = x_a \bar{V}_a + x_e \bar{V}_e + x_e (\bar{V}_a - \bar{V}_e) = \bar{V}_a \quad Y_1 = \bar{V}_a$

Q5. 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

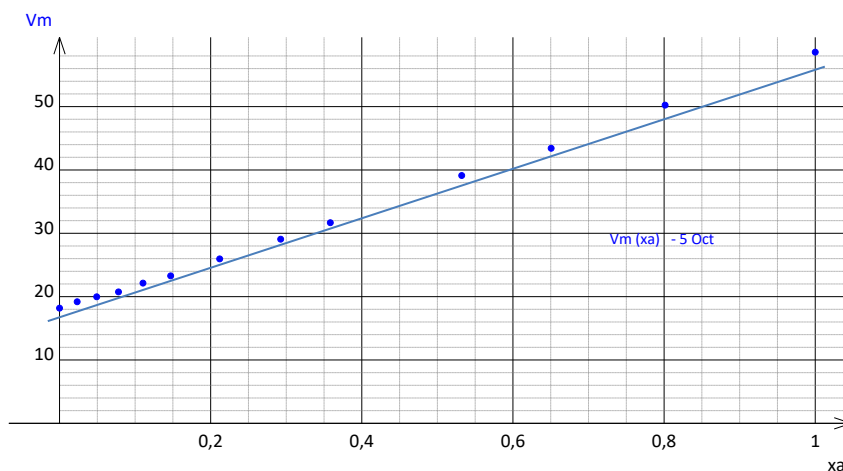
1) Calcul de la valeur de x_a pour le mélange considéré

5 octobre		12 Octobre	
$n_e = 0,990 \cdot 10 / 18 = 0,550$	$n_a = 0,785 \cdot 10 / 46 = 0,170$	$n_e = 0,997 \cdot 10 / 18 = 0,554$	$n_a = 0,792 \cdot 10 / 46 = 0,172$
$X_a = 0,236$		$X_a = 0,237$	

1) A partir de la courbe, on détermine les volumes molaires partiels pour le point d'abscisse X_a à partir du tracé de la tangente.

5 octobre :

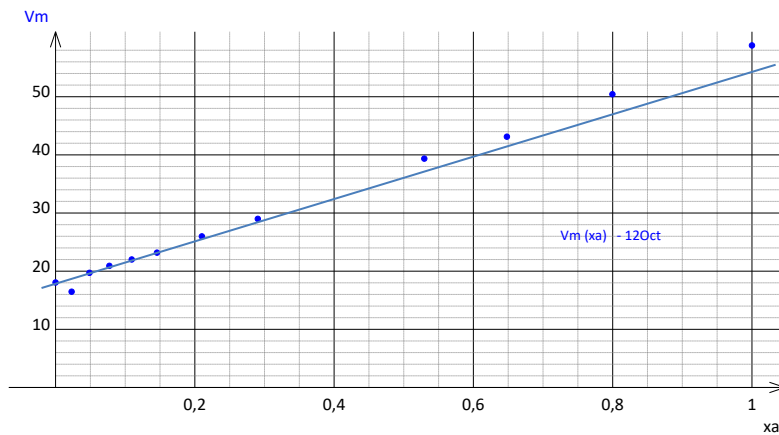
Ve	Va	Vfiole	m	ne	na	xa	μ	Vm	der
0,000	10,00	10,00	7,850	0,000	0,1707	1,000	0,7850	58,60	43,61
2,000	26,00	10,00	8,050	0,1100	0,4437	0,8013	0,8050	50,23	42,34
4,000	24,00	10,00	8,340	0,2200	0,4096	0,6506	0,8340	43,42	41,38
6,000	22,00	10,00	8,410	0,3300	0,3754	0,5322	0,8410	39,12	41,06
10,00	0,000	10,00	9,900	0,5500	0,000	0,000	0,9900	18,18	36,70
10,00	18,00	10,00	8,850	0,5500	0,3072	0,3584	0,8850	31,68	40,94
12,00	16,00	10,00	9,010	0,6600	0,2730	0,2926	0,9010	29,07	40,15
15,00	13,00	10,00	9,220	0,8250	0,2218	0,2119	0,9220	25,96	38,58
18,00	10,00	10,00	9,500	0,9900	0,1707	0,1470	0,9500	23,28	38,31
20,00	8,000	10,00	9,530	1,100	0,1365	0,1104	0,9530	22,13	35,63
22,00	6,000	10,00	9,730	1,210	0,1024	0,07802	0,9730	20,74	33,08
24,00	4,000	10,00	9,700	1,320	0,06826	0,04917	0,9700	19,98	31,09
26,00	2,000	10,00	9,720	1,430	0,03413	0,02331	0,9720	19,19	29,32



$$\overline{V_e} = 17 \text{ mL} ; \overline{V_a} = 56 \text{ mL}$$

12 Octobre :

Ve	Va	Vfiole	m	ne	na	xa	μ	Vm	der
0,000	10,00	10,00	7,820	0,000	0,1700	1,000	0,7820	58,82	1956
2,000	26,00	10,00	8,010	0,1108	0,4420	0,7996	0,8010	50,42	1366
4,000	24,00	10,00	8,380	0,2216	0,4080	0,6481	0,8380	43,13	920,4
6,000	22,00	10,00	8,340	0,3323	0,3740	0,5295	0,8340	39,36	876,5
10,00	0,000	10,00	9,970	0,5539	0,000	0,000	0,9970	18,05	-795,2
12,00	16,00	10,00	9,010	0,6647	0,2720	0,2904	0,9010	29,00	-162,2
15,00	13,00	10,00	9,190	0,8308	0,2210	0,2101	0,9190	25,99	55,66
18,00	10,00	10,00	9,520	0,9970	0,1700	0,1457	0,9520	23,19	37,47
20,00	8,000	10,00	9,570	1,108	0,1360	0,1093	0,9570	22,01	36,98
22,00	6,000	10,00	9,640	1,219	0,1020	0,07724	0,9640	20,92	56,17
24,00	4,000	10,00	9,820	1,329	0,0680	0,04866	0,9820	19,72	78,70
26,00	2,000	10,00	11,32	1,440	0,0340	0,02306	1,132	16,47	98,88



$$\overline{V_e} = 18 \text{ mL} ; \overline{V_a} = 54 \text{ mL}$$

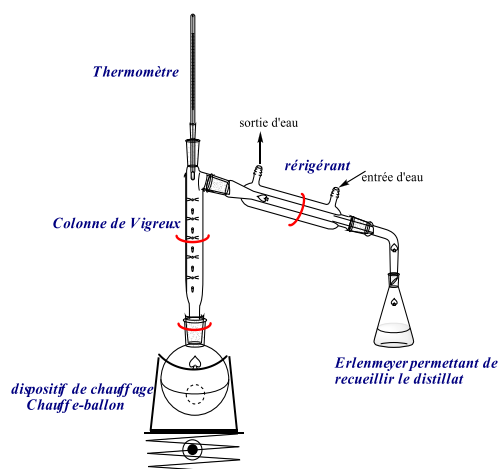
2) Calcul du volume selon $V = n_e \overline{V_e} + n_a \overline{V_a}$

5 Oct	$V = 0,550 * 17 + 0,170 * 57 = 18,9 \text{ mL}$
12 Oct	$V = 0,554 * 18 + 0,172 * 54 = 19,3 \text{ mL}$

Conclusion : le modèle proposé est en accord avec la valeur expérimentale $V = 19,0 \text{ mL}$ une réponse plus rigoureuse aurait nécessité le calcul des incertitudes .

Deuxième partie : Distillation d'un mélange eau -propanol

Q6.



Na pas oublier de peser l'erenmeyer 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

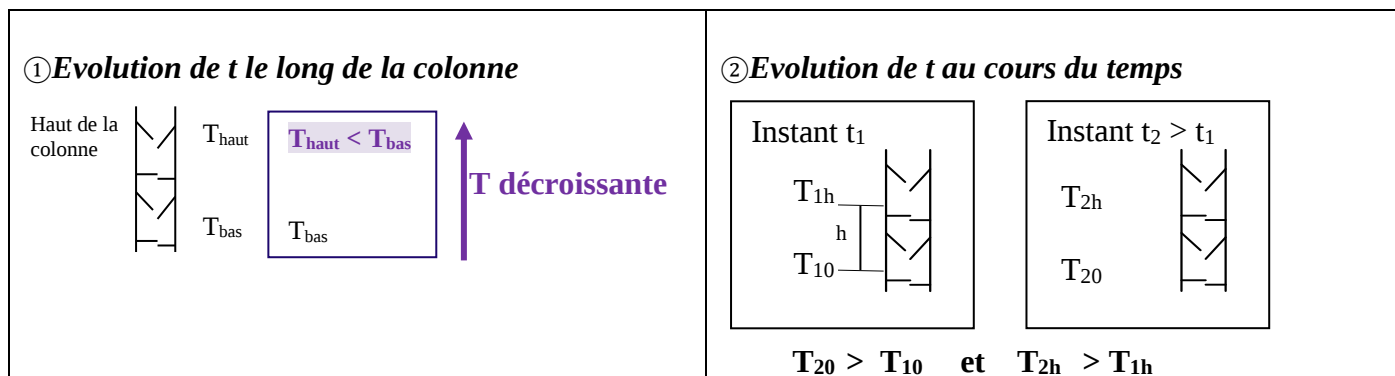
Indice de réfraction de l'eau : 1,333 Indice de réfraction du propan-1-ol pur : 1,384

Quelques valeurs recueillies dans les compte -rendus :

	V _{eau} (mL)	V _{alcool} (mL)	X _{alcool}	T _{distillat} (°C)	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
5 Octobre				87	1,375		
				83		20,42	
12 Octobre				82	1,378	23,58	
				89	1,378	32,90	1,3835
				83-86	1,372	66,7	1,382
Mélange 2	80 (4,44 mole)	20(0,268 mole)	0,057	88	1,376	17,65	1,335
5 Octobre				87,5		28,78	
				85		20,18	
				88	1,376	17,4	
12 Octobre				87	1,376	11,9	1,3375(80,2g)
					1,375	50,16	1,334
				81-94 (!)	1,371	24,3	1,334
				82-87	1,376	23,58	
				82	1,378		1,3825 ?
					1,371		1,332
				82	1,38		1,383 ?

.....Peu de valeurs expérimentales complètes : aptitude expérimentale perfectible !!!

Evolution de la température le long de la colonne :



► 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

Détermination de la composition du distillat et du résidu

Q7. Une courbe d'étalonnage est un graphe représentant les variations d'une grandeur physique en fonction d'une grandeur permettant de caractériser la composition d'un mélange.

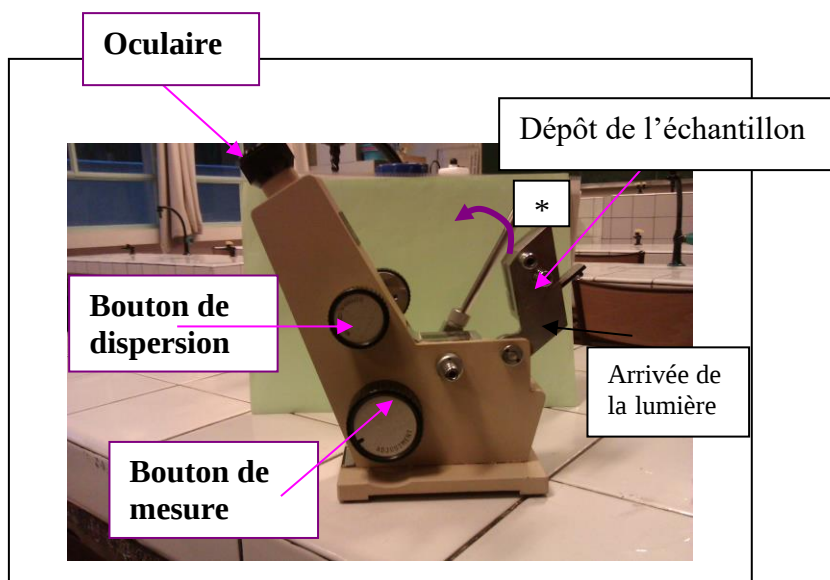
Pour déterminer la composition d'un mélange inconnu, il suffit alors de mesurer la grandeur physique pour ce mélange et de reporter la valeur sur la courbe précédente.

Sa composition est alors donnée par l'abscisse du point correspondant sur la courbe.

Expérience 3 : Mesure d'un indice de réfraction : cf Fiche cahier TP

Précautions : la surface des prismes est fragile et il est facile de la rayer : EVITER de TOUCHER le PRISME avec la POINTE de la PIPETTE PASTEUR qui sert à déposer l'échantillon.

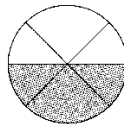
Nettoyer les prismes avec du coton (ou un papier très doux) imbibé d'éthanol.



Les différentes étapes

- 1) Vérifier la température
- 2) Diriger les prismes vers une source lumineuse blanche
- 3) Déposer quelques gouttes d'échantillon sur la face polie du prisme P1 fixe
- 4) Mettre en contact les deux prismes P1 et P2 de façon à étaler le liquide ; toute la surface du prisme de mesure doit être recouverte de liquide. Bloquer à l'aide du bouton (*)
- 4) En regardant dans l'oculaire, tourner le bouton de mesure pour faire apparaître une zone claire et une zone sombre selon le schéma

5) Tourner le bouton de dispersion pour obtenir une ligne de démarcation nette puis tourner à nouveau le bouton de mesure pour faire coïncider la ligne nette de démarcation avec le centre du réticule visible dans l'oculaire selon le schéma suivant :



Il suffit alors de lire l'indice en utilisant les deux échelles de graduation

Valeurs expérimentales : 5 Octobre :

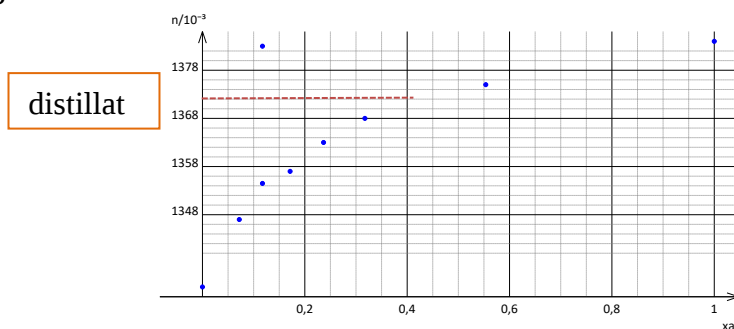
Veau (mL)	5	4	3,5	3,0	2,5	2	1,5	1	0
Vpropan-1-ol (mL)	0	1	1,5	2,0	2,5	3	3,5	4	5
x_a	0	0,0057			0,194	0,265	0,360	0,491	1
n_D	1,333	1,347	1,3530 1,3545	1,357	1,363	1,368	1,383	1,375	

12 Octobre :

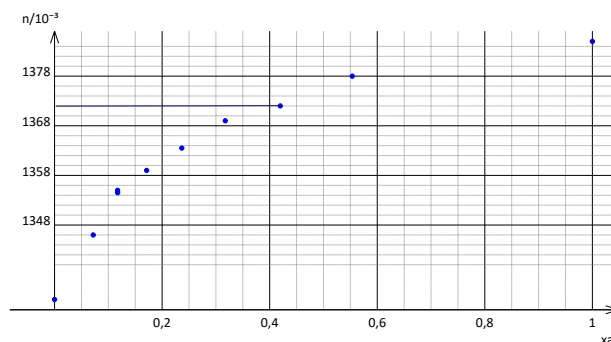
Veau (mL)	5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0
Vpropan-1-ol (mL)	0	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5
x_a	0	0,0057		0,138	0,194	0,265	0,360	0,491	1
n_D	1,333	1,346	1,355	1,359	1,3635	1,369	1,372	1,378	1,385

Q10.

Courbe 5 octobre 23



Courbe 12 Octobre



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.

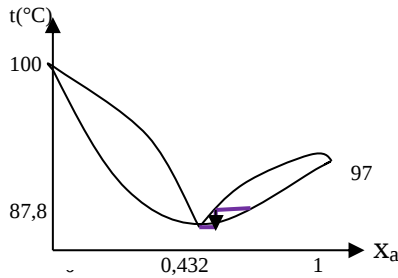
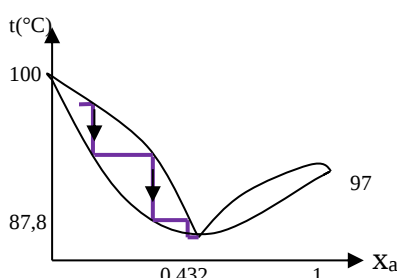
Pour déterminer sa composition, on reporte son indice de réfraction sur la courbe d'étalonnage ci-dessus.

.... 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 :	Mélange 1 $x_a = 0,684$  Distillat = mélange azéotrope	Mélange 2 $x_a = 0,057$  Distillat = mélange azéotrope
Evolution de la composition du liquide contenu dans le ballon au cours de la distillation	<i>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</i>	<i>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</i>
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
Le distillat contient la totalité de l'eau Or $n_{\text{eau}} = (1-0,432) n_{\text{distillat}}$ d'où $n_{\text{distillat}} = 0,977$ $m_{\text{distillat}} = n_{\text{eau}} M_{\text{eau}} + n_a M$ $m_{\text{distillat}} = 0,555 \cdot 18 + 0,432 \cdot 0,977 \cdot 60,1$ $m_{\text{distillat}} = 35,36 \text{ g}$ et $m_{\text{résidu}} = m_{\text{tot}} = m_{\text{distillat}}$ $m_{\text{résidu}} = 82,48 - 35,36 = 47,12 \text{ g}$	Le distillat contient la totalité de l'alcool Or $n_a = 0,432 n_{\text{distillat}}$ d'où $n_{\text{distillat}} = 0,620 \text{ mole}$ $m_{\text{distillat}} = (1-0,432) \cdot 0,620 M_{\text{eau}} + 0,268 \cdot M_a$ $m_{\text{distillat}} = 0,568 \cdot 0,620 \cdot 18 + 0,268 \cdot 60,1$ $m_{\text{distillat}} = 22,44 \text{ g}$ et $m_{\text{résidu}} = m_{\text{tot}} = m_{\text{distillat}}$ $m_{\text{résidu}} = 96,12 - 22,44 = 73,68 \text{ g}$

Q13.

Mélange 1	Mélange 2
$\frac{n(\text{propanol, distillat})}{n(\text{propanol, initial})} = \frac{m_{\text{distillat}} - 10}{72,48}$ $\frac{n(\text{propanol pur})}{n(\text{propanol, initial})} = \frac{82,48 - m_{\text{distillat}}}{72,48}$	$\frac{n(\text{propanol, distillat})}{n(\text{propanol, initial})} = 100\%$ $\frac{n(\text{propanol pur})}{n(\text{propanol, initial})} = 0\%$
Conclusion : La distillation ne permet pas de séparer <u>totalelement</u> 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	