Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 91 (2000)

Heft: 6

Artikel: Etude approfondie de la contraction dans les mélanges alcools-eau. Partie 2, Nouvelle méthode pour le calcul, la représentation et l'application de la contraction partielle aux mélanges éthanol-eau

Autor: Liebich, Bernard W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-981892

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Etude approfondie de la contraction dans les mélanges alcools-eau

Partie 2: Nouvelle méthode pour le calcul, la représentation et l'application de la contraction partielle aux mélanges éthanol-eau

Bernard W. Liebich*, Ostermundigen

Présenté le 25 avril 2000, accepté le 27 octobre 2000

Introduction

Dans le travail précédent (1) la contraction avait été étudiée de manière générale dans les mélanges éthanol-eau, alors qu'elle est examinée ici de manière beaucoup plus détaillée orientée vers l'alcoométrie, puis sera poursuivie ensuite dans le cadre plus large de l'étude de la contraction dans les mélanges d'autres alcools monohydroxylés avec l'eau (2).

La contraction avait été en premier lieu (1) représenté non seulement par rapport au % masse et % volume, mais aussi, ce qui est nouveau, en fonction des % mol. Cette représentation fait apparaître de manière nouvelle pour les mélanges éthanol-eau un maximum de la contraction situé entre 20 et 25 % mol, se trouvant au même % mol que le maximum observé par exemple pour la viscosité et celui obtenu par d'autres mesures physico-chimiques (3–10). D'autre part une certaine augmentation de cet effet avec une diminution de la température a aussi été mise en évidence. L'interprétation des variations de la contraction en fonction des % mol à l'aide de la méthode dite «des variations continues» (11–18) parait utile pour améliorer l'analyse des associations moléculaires pouvant se former dans des mélanges comme ceux d'alcool-eau. Au moyen des courbes de contraction des mélanges éthanol-eau, la formation d'associations moléculaires, du type A_2W_7, entre les molécules éthanol (A) et eau (W), a ainsi été mise en évidence.

* Dr Bernard W. Liebich est conseiller scientifique de la Régie fédérale des alcools, Länggassstrasse 31, CH-3000 Berne 9

Dans le contexte de cette étude nous avons donc été amenés à étudier et développer la notion de la «contraction partielle», à notre connaissance nouvelle. La connaissance détaillée de cet effet est en particulier indispensable pour pouvoir calculer avec précision la préparation des solutions alcooliques dans une approche volumique. On pourra ainsi non seulement trouver une teneur en alcool déterminée, mais aussi ce, qui est aussi nouveau, un volume final précis à une température donnée.

Les aspects quantitatifs de la contraction partielle seront examinés dans la présente publication uniquement dans les mélanges éthanol-eau (C_2H_5OH-H_2O), pour lesquels nous disposons d'excellentes données. Les calculs et exemples présentés se basant sur les données des différentes tables, publications et programmes officiellement utilisées en Suisse, ainsi que sur les tables alcoométriques internationales (24–30), établies selon les recommandations de l'Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML).

Cette nouvelle manière de procéder devrait surtout s'avérer importante dans le cadre de la pratique et de l'industrie des spiritueux et boissons alcooliques où en ce qui concerne l'éthanol, substance à haute valeur marchande et fiscale, toute imprécision pouvant entraîner des inégalités économiques doit être évitée.

Définitions et généralités sur les contractions totales et partielles

Dans la première partie de ce travail (1) on avait déjà défini de manière générale la notion de «contraction» avec la lettre «C», et introduit, en prévision du présent travail lors de l'addition d'éthanol pur et d'eau, le terme plus spécifique de «contraction totale» avec la lettre «C_t». Dans ce développement nous étudierons plus systématiquement les dilutions d'alcools et de solutions alcooliques, ces dernières ayant déjà subies une contraction initiale lors d'une première dilution. Les termes utilisés ici, pour la «contraction» (C), la «contraction totale» (C_t), et la «contraction partielle» (C_p), ainsi que la notion de normalisation seront donc définis et expliqués ici comme suit:

La contraction

La contraction, pour un volume final apparent de mélange donné ($Vf_{mél.}$)*, est égal à la différence entre les deux grandeurs distinctes a) et b) suivantes:

a) Le volume d'eau ou de mélange alcool-eau ajouté au mélange initial, qui correspond à la somme des volumes effectivement ajoutés, que nous appellerons ici *volume ajouté d'eau* ($V_{aj\ W}$)* ou *volume ajouté de mélange* ($V_{aj\ mél.}$)*.

* Les abréviations utilisées ici pour désigner des grandeurs, tels les volumes et les masses et les contractions en découlent assez directement. Ainsi par exemple $V_{aj\ mél.}$ et $Vf_{mél.}$ caractérisent les volumes ajoutés et apparents des mélanges et pour distinguer les différentes dilutions on parlera des mélanges 1, 2 et 3.

b) Le volume apparent de l'eau ou du mélange alcool-eau qui correspondent aux volumes effectivement observés après cette addition, et que nous appellerons *volume apparent d'eau* ($V_{ap\ W}$)* ou *volume final apparent du mélange* ($Vf_{mél.}$)*.

N.B.: L'effet de la contraction produira une différence entre les volumes ajoutés et apparents, de même que pour l'eau entre ($V_{aj\ W}$)* et ($V_{ap\ W}$)* pour les mélanges éthanol-eau, où nous observerons une différence souvent bien notable entre le volume ajouté ($V_{aj\ mél.}$)* et le volume final apparent d'un mélange donné ($Vf_{mél.}$)*.

La contraction totale

On définit comme contraction totale, la contraction qui a lieu lors de l'addition d'une quantité d'eau à une quantité d'alcool pur, donnant un mélange alcool-eau d'une concentration donné (p. ex. 85 %vol).

La contraction partielle

On définit comme contraction partielle, les étapes de la contraction ayant lieu lors de la dilution avec de l'eau ou d'un mélange alcool-eau, d'un mélange alcool-eau d'une concentration donnée. On distinguera alors les contractions partielles ayant lieu lors des différentes phases des dilutions, et on parlera respectivement des contraction partielles C_{p1}, C_{p2} et de la contraction partielle restante C_{pr}.

La contraction normalisée

On parlera de contractions normalisées lorsque celles-ci sont exprimées par rapport à un volume final apparent de mélange donné ($Vf_{mél.}$)* de 100 l et on utilise alors pour les contractions les caractères C_t, C_{p1}, C_{p2} et C_{pr}. Lorsque d'un autre côté les contractions se rapportent à un volume final ($Vf_{mél.}$)* différent de 100 l on les distinguera par une apostrophe C_t', C_{p1}', C_{p2}' *et* C_{pr}'.

Formules générales

Dans la première partie de ce travail (1) on avait établi les développements permettant de calculer la contraction dans les mélanges éthanol-eau, on redonnera ici les principales formules générales.

Voici d'abord la formule développée qui permet de calculer la contraction totale (C_t') à la température de référence de 20° C.

$$C_t' = \frac{Vf_{mél.} \cdot \rho_{mél.} \cdot (1 - \%\ \text{mas}/100)}{\rho_W} - Vf_{mél.} \cdot (1 - \%\ \text{vol}/100) \qquad (1.1)$$

Puis en utilisant la formule suivante, importante en alcoométrie et utilisée pour la transformation des % vol en % mas, on obtiendra avec les $\rho_{mél.}$ et ρ_{Alc} pour une température et un % mas donné, des % vol à une température (T) donnée. Ces % vol $_T$ s'écartent ainsi des % vol officiels, rapportés à 20° C.

$$\% \text{ vol}_T = \frac{\% \text{ mas} \cdot \rho_{mél.\,T}}{\rho_{Alc\,T}} \qquad (1.2)$$

En remplaçant ensuite la formule 1.2 dans 1.1 on obtiendra pour la contraction la formule générale suivante, exprimée en fonction des % vol $_T$.

$$C_{tT}' = \frac{Vf_{mél.\,T} \cdot \rho_{mél.\,T} \cdot (1 - \% \text{ mas}/100)}{\rho_{W\,T}} - Vf_{mél.\,T} \cdot (1 - \% \text{ mas} \cdot \rho_{mél.\,T}/100 \cdot \rho_{Alc\,T}) \qquad (1.3)$$

N.B.: Les formules générales 1.2 et 1.3 deviennent spécifiques lorsque T = 20° C et qu'alors les % vol $_T$ sont égaux aux % vol des tables alcoométriques. Dans 1.1 et 1.3 non normalisées l'apostrophe a aussi été ajouté ici à C_t et $C_{t\,T}$ (1).

L'on d'étudiera dans les paragraphes suivants l'effet de la contraction dans un cadre aussi large que possible, en appliquant ce principe à quatre modes de dilutions différents.

La contraction partielle lors de la dilution de mélanges alcool-eau ou d'eaux-de-vie par addition d'eau

Pour examiner en détail comment se calculent et se représentent les contractions partielles et totales, on va s'intéresser ici à la dilution de solutions alcooliques. La dilution de mélanges alcool-eau ou eaux-de-vie avec de l'eau, étant un mode de dilution très couramment utilisé dans la pratique.

Si l'on fixe un volume déterminé pour le mélange initial ($Vf_{mél.\,1}$) on parlera ici de *la méthode 1a;* si par contre on fixe un volume déterminé pour le mélange final ($Vf_{mél.\,2}$) on parlera de *la méthode 1b.*

Méthode 1a: Dilution par addition d'eau en partant d'un volume fixe déterminé de mélange ($Vf_{mél.\,1}$)

Calcul du volume d'eau à ajouter à un mélange alcool-eau fixe déterminé pour obtenir un mélange final d'un volume et d'une teneur en alcool recherchée

Dans la pratique de l'alcoométrie on est souvent appelé à calculer le nombre de litres d'eau à rajouter ($V_{aj\,W}$) à un volume fixe déterminé d'un alcool ou une eau-de-vie ($Vf_{mél.\,1}$) d'une teneur en alcool x_1 et de masse volumique ρ_1 pour obtenir un alcool ou une eau-de-vie d'une teneur en alcool finale x_2 (où x_1 et x_2 sont exprimés en % mas).

On utilise pour cela une formule pratique suivante, dans laquelle on fixe pour $Vf_{mél.\,1}$ un volume de 100 l (28):

$$V_{aj\,W} = \frac{100\ (\text{l}) \cdot \rho_{mél.\,1} \cdot (x_1/x_2 - 1)}{\rho_W} \qquad (2.1)$$

Dans la pratique la détermination de ce volume d'eau à ajouter ($V_{aj\,W}$) peut aussi se faire avec l'aide de tables établies spécialement pour cela et qui ont été calculés avec la formule 2.1 (28). Comme expliqué dans les paragraphes suivants ces valeurs ont été calculées ici et complétées en tenant compte des valeurs caractéristiques de la contraction (cf. tableau 1).

En procédant selon ces calculs, on peut déterminer la teneur en alcool exacte du mélange que l'on veut obtenir et le volume ajouté ($V_{aj\,mél.\,2}$), mais sans pour autant connaître avec précision le volume final ($Vf_{mél.\,2}$), car on ne tient ainsi compte, comme cela sera montré dans la figure 1, que de manière incomplète de la contraction. Pour cela on va développer ici les raisonnements sur lesquels se basent ces calculs.

Ainsi en passant par la masse, on peut appliquer les formules suivantes qui dérivent des formules plus générales 4.1 et 4.2:

$$m_W = m_{mél.\,2} - m_{mél.\,1} \qquad (2.2)$$

$$m_W \cdot 0 = m_{mél.\,2} \cdot x_2 - m_{mél.\,1} \cdot x_1$$

D'où on tire étant donné que la partie gauche de l'équation devient nulle:

$$m_{mél.\,1} \cdot x_1 = m_{mél.\,2} \cdot x_2 \text{ et puis } m_{mél.\,2} = m_{mél.\,1} \cdot x_1/x_2 \qquad (2.3)$$

Puis en utilisant la formule de la masse volumique (ρ = masse/volume) et en remplaçant la formule 2.3 dans 2.2 on obtient:

$$\underbrace{V_{aj\,W} \cdot \rho_W}_{\text{masse de H2O}} = \underbrace{Vf_{mél.\,1} \cdot \rho_{mél.\,1} \cdot x_1/x_2}_{\text{masse du mélange final}} - \underbrace{Vf_{mél.\,1} \cdot \rho_{mél.\,1}}_{\text{masse du mélange initial}} \qquad (2.4)$$

De là l'on tire:

$$V_{aj\,W} = \frac{Vf_{mél.\,1} \cdot \rho_{mél.\,1} \cdot x_1/x_2 - Vf_{mél.\,1} \cdot \rho_{mél.\,1}}{\rho_W} \qquad (2.5)$$

La formule 2.5 correspond donc à la formule 2.1 en remplaçant le volume du mélange initial ($Vf_{mel.\,1}$) par les 100 l utilisés habituellement dans la pratique.

N.B.: Il est bien sûr important de tenir compte, comme montré dans la partie 1 de ce travail (1), que la contraction est variable en fonction de la température et qu'ainsi si la température du mélange initial s'écarte sensiblement de la *température de référence de 20° C*, les corrections nécessaires des grandeurs: $Vf_{mél.\,1}$, $\rho_{mél.\,1}$, x_1, doivent préalablement être effectuées.

Calcul des contractions partielles lors de la dilution selon la méthode 1a

En ajoutant le volume d'eau à compléter ($V_{aj\,W}$), au volume du mélange de départ ($Vf_{mél.1}$), on obtient le volume ajouté du mélange 2 ($V_{aj\,mél.2}$), qui ne tient pas compte de la contraction ayant lieu à ce stade (cf. tableau 1, fig. 1):

$$V_{aj\,mél.2} = Vf_{mél.1} + V_{aj\,W} \qquad (2.6)$$

Tableau 1

Table de dilution selon la méthode 1a, donnant en fonction d'un volume déterminé fixe de 100 l de mélanges alcool-eau de 85 à 40 % vol ($Vf_{mél.1}$), les volumes d'eau ajoutés ($V_{aj\,W}$), les volumes d'eau apparents ($V_{ap\,W}$) et les contractions partielles restantes (C_{pr}') exprimées par rapport au volume final apparent ($Vf_{mél.2}$) à 60, 50 et 40 % vol

Teneur de 100 l $Vf_{mél.1}$			$V_{aj\,W}$	$V_{ap\,W}$	C_{pr}'	$V_{aj\,W}$	$V_{ap\,W}$	C_{pr}'	$V_{aj\,W}$	$V_{ap\,W}$	C_{pr}'
% vol	% mas	m. vol (kg/m³)	60 % vol ($Vf_{mél.2}$)			50 % vol ($Vf_{mél.2}$)			40 % vol ($Vf_{mél.2}$)		
85,0	79,40	844,85	44,374	41,667	2,707	73,746	70,000	3,746	117,171	112,500	4,671
82,0	75,82	853,62	38,957	36,667	2,291	67,296	64,000	3,296	109,193	105,000	4,193
80,0	73,48	859,27	35,348	33,333	2,015	62,994	60,000	2,994	103,867	100,000	3,867
77,0	70,06	867,48	29,980	28,333	1,647	56,591	54,000	2,591	95,934	92,500	3,434
75,0	67,82	872,79	26,404	25,000	1,404	52,322	50,000	2,322	90,640	87,500	3,140
72,0	64,53	880,54	21,067	20,000	1,067	45,946	44,000	1,946	82,729	80,000	2,729
70,0	62,39	885,56	17,542	16,667	0,876	41,734	40,000	1,734	77,500	75,000	2,500
67,0	59,22	892,89	12,244	11,667	0,577	35,396	34,000	1,396	69,626	67,500	2,126
65,0	57,15	897,65	8,735	8,333	0,402	31,198	30,000	1,198	64,407	62,500	1,907
62,0	54,09	904,60	3,479	3,333	0,146	24,904	24,000	0,904	56,578	55,000	1,578
60,0	52,09	909,11	0,000	0,000	0,000	20,735	20,000	0,735	51,390	50,000	1,390
57,0	49,13	915,70				14,486	14,000	0,486	43,609	42,500	1,109
55,0	47,18	919,96				10,317	10,000	0,317	38,415	37,500	0,915
52,0	44,31	926,16				4,111	4,000	0,111	30,677	30,000	0,677
50,0	42,43	930,14				0,000	0,000	0,000	25,548	25,000	0,548
47,0	39,64	935,88							17,850	17,500	0,350
45,0	37,80	939,54							12,719	12,500	0,219
42,0	35,09	944,76							5,088	5,000	0,088
40,0	33,30	948,05							0,000	0,000	0,000

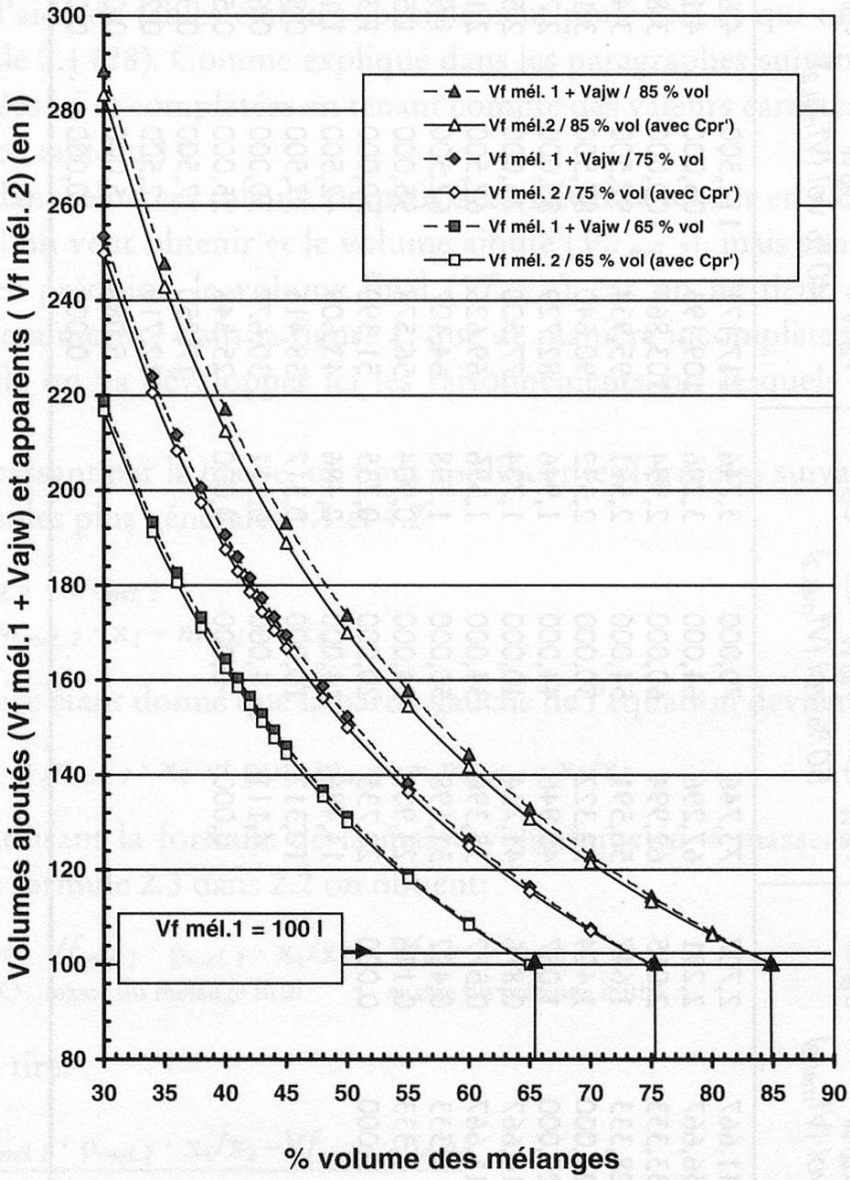

Figure 1 **Diagramme de dilution selon la méthode 1a, par addition d'eau à des mélanges de 65, 75 et 85% vol, permettant de mettre en évidence la contraction partielle restante (C_{pr}'), comme différence des volumes d'eau ajoutés ($V_{aj\,W}$) à un volume ($Vf_{mél.\,1}$) de 100 l et des volumes finals apparents ($Vf_{mél.\,2}$).** Ce diagramme montre clairement la différence entre les volumes ($Vf_{mél.\,2}$), qui tiennent compte de la contraction partielle (C_{pr}') (cf. ligne pleine), et les volumes ($V_{aj\,W}$) à ajouter au volume ($Vf_{mél.\,1}$), qui n'en tiennent pas compte (cf. ligne pointillée)

D'un autre côté nous obtenons comme suit, de manière analogue à 2.3 le volume final apparent du mélange:

$$Vf_{mél.2} = Vf_{mél.1} \cdot y_1/y_2 \qquad (2.7)$$

Où y_1 et y_2 expriment respectivement en % vol les teneurs en alcool du mélange $Vf_{mél.1}$ et $Vf_{mél.2}$. De la on peut déduire la contraction partielle restante non normalisée (C_{pr}') ayant lieu lors de cette dilution:

$$C_{pr}' = V_{aj\,mél.2} - Vf_{mél.2} \qquad (2.8)$$

N.B.: Il est à remarquer qu'il ne s'agit ici que d'une contraction partielle restante (C_{pr}'), car le mélange initial a une teneur en alcool (y_1), qui a déjà été soumis à une contraction partielle primaire (C_{p1}'). D'autre part si ces contractions partielles sont marquées d'une apostrophe cela veut dire que le volume final $Vf_{mél.2}$ n'est pas encore, normalisée à 100 l.

La formule 2.8 peut être développée en remplaçant les équations 2.6 et 2.7 dans 2.8.

$$C_{pr}' = Vf_{mél.1} + V_{aj\,W} - Vf_{mél.1} \cdot y_1/y_2 \qquad (2.9)$$

De là on obtient:

$$C_{pr}' = V_{aj\,W} - Vf_{mél.1} \cdot (y_1/y_2 - 1) \qquad (2.10)$$

Puis la formule plus générale en remplaçant $V_{aj\,W}$ par la valeur de la formule 2.5.

$$C_{pr}' = \frac{Vf_{mél.1} \cdot \rho_{mél.1} \cdot (x_1/x_2 - 1)}{\rho_W} - Vf_{mél.1} \cdot (y_1/y_2 - 1) \qquad (2.11)$$

On pourra calculer la contraction totale (C_t') du mélange comme suit:

$$C_t' = C_{p1}' + C_{pr}' \qquad (2.12)$$

La contraction partielle (C_{p1}') se calculant en faisant appel à la formule générale donnée pour cela auparavant (1.1 ou 1.3).

Exemple pratique mettant en évidence l'effet de la contraction lors d'une dilution selon la méthode 1a

En partant d'un mélange alcool-eau à un volume et une teneur en alcool donnée, on veut obtenir *n* litres d'un alcool à 40 % vol, à la température de référence de 20° C.

Comme montré aussi dans l'exemple suivant, comme les différents paramètres varient en fonction de la température, il est important de faire les corrections nécessaires pour les ramener avant à 20° C.

En partant ainsi d'un mélange alcool-eau, pour lequel à la température de 6° C un volume de 1973,2 l et 81 % vol ont été mesurés, on devra d'abord, selon les méthodes usuelles en alcoométrie, calculer le % vol et le volume final apparent ($Vf_{mél.1}$) à la température de référence de 20° C (25–30). Ensuite seulement on pourra déterminer les volumes ajoutés ($V_{aj\,W}$) et ($V_{aj\,mél.2}$), puis le volume final apparent ($Vf_{mél.2}$) et enfin la contraction totale et partielle pour le mélange.

Ainsi ce volume de 1973,2 l à 81 % vol mesuré à 6 °C, donnera après correction avec les tables officielles (26, 29, 30) 2000 l à 85 % vol à la température de référence de 20° C.

En appliquant ensuite la formule 2.1/2.5 avec $Vf_{mél.1}$ = 2000 l, à 85,0 % vol (x_1 : 73,48 % mas, $\rho_{mél.1}$ = 844,85 kg/m³) qu'on veut diluer à 40 % vol (x_2 : 33,3 % mas, $\rho_{mél.2}$ = 948,05 kg/m³), en ajoutant de l'eau, ρ_W = 998,20 kg/m³, on obtient le volume ajouté d'eau suivant:

$V_{aj\,W}$ = 2343,41 l

De la on tire selon 2.6 le volume ajouté final:

$V_{aj\,mél.2}$ = 2000 l + 2343,41 l = 4343,41 l

D'autre part on peut ainsi calculer (2.7) le volume final apparent du mélange 2:

$$Vf_{mél.2} = 2000\ \text{l} \cdot \frac{85\ \%\ \text{vol}/100}{40\ \%\ \text{vol}/100} = 4250\ \text{l}$$

De là l'on obtient selon 2.8 la contraction partielle suivante pour ces 4250 l

C_{pr}' = 4343,41 l – 4250 l = 93,41 l

Normalisé à un volume final apparent ($Vf_{mél.2}$) de 100 l cela donne:

C_{pr} = 2,198 l

Cependant comme au départ on avait déjà un $Vf_{mél.1}$ de 2000 l à 85 % vol et à 20° C, qui avait déjà été soumis à une contraction totale, en introduisant les paramètres de cet exemple, comme indiqués auparavant, dans la formule 1.1 on obtient pour ce volume de 2000 l la contraction partielle suivante:

C_{p1}' = 48,706 l

N.B.: Il est à remarquer à ce sujet, que lorsqu'on applique la formule générale 1.1 on calcule une contraction totale pour le mélange 1 donné, ce qui correspond à une contraction totale (C_t'). Mais qu'une fois ramenée au volume du mélange 2, ici 4250 l, cette même contraction devient une contraction partielle (C_{p1}').

Ce volume de 48,706 l est donc la contraction à prendre en considération pour 4250 l et qui ramené à 100 l ($Vf_{mél.1}$) équivaut à:

C_{p1} = 1,146 l.

Dans ce cas nous obtenons donc selon la formule 2.12 la valeur de la contraction totale (C_t):

C_t' = 93,41 l + 48,706 l = 142,21 l

Ce qui normalisé à un $Vf_{mél.2}$ de 100 l équivaut à:

C_t = 1,146 l + 2,198 l = 3,344 l

Dans l'exemple choisi ici il est aussi à noter que le volume fixe déterminé de 2000 l est un volume final apparent ($Vf_{mél.1}$) et non un volume ajouté ($V_{aj\ mél.1}$), puisque la contraction y est déjà prise en compte dans la méthode de calcul.

On peut d'un autre côté observer que les contractions totale ainsi déterminées correspondent bien aux valeurs indiquées pour 40 % vol dans la figure 2 donnant les contractions pour des mélanges éthanol-eau de 100 l en fonction des teneurs en alcool exprimés en % vol.

Dans la figure 1 et le tableau 1 est examiné le cas ou de l'eau est ajoutée pour diluer un volume ($Vf_{mél.\ 1}$) fixe déterminé de 100 l à une teneur de 85 %vol (75 et 65 % vol), pour obtenir selon la méthode 1a (23, 28) le volume ajouté $V_{aj\ mél.\ 2}$ d'une teneur en alcool recherchée. Le volume $Vf_{mél.\ 2}$ également représenté dans la figure 1 et tableau 1, rend bien visible la différence qui existe entre ces deux valeurs et qui est égale à la contraction pour le mélange 2 (C_{pr}'). Comme les volumes $Vf_{mél.\ 2}$ obtenus dans ce cas sont différents de 100 l, ils doivent donc être ramenés à ce volume avant de pouvoir être comparés aux contractions données dans figure 2. Il est à remarquer qu'une bonne coïncidence entre valeurs calculées et graphiques est ainsi observée.

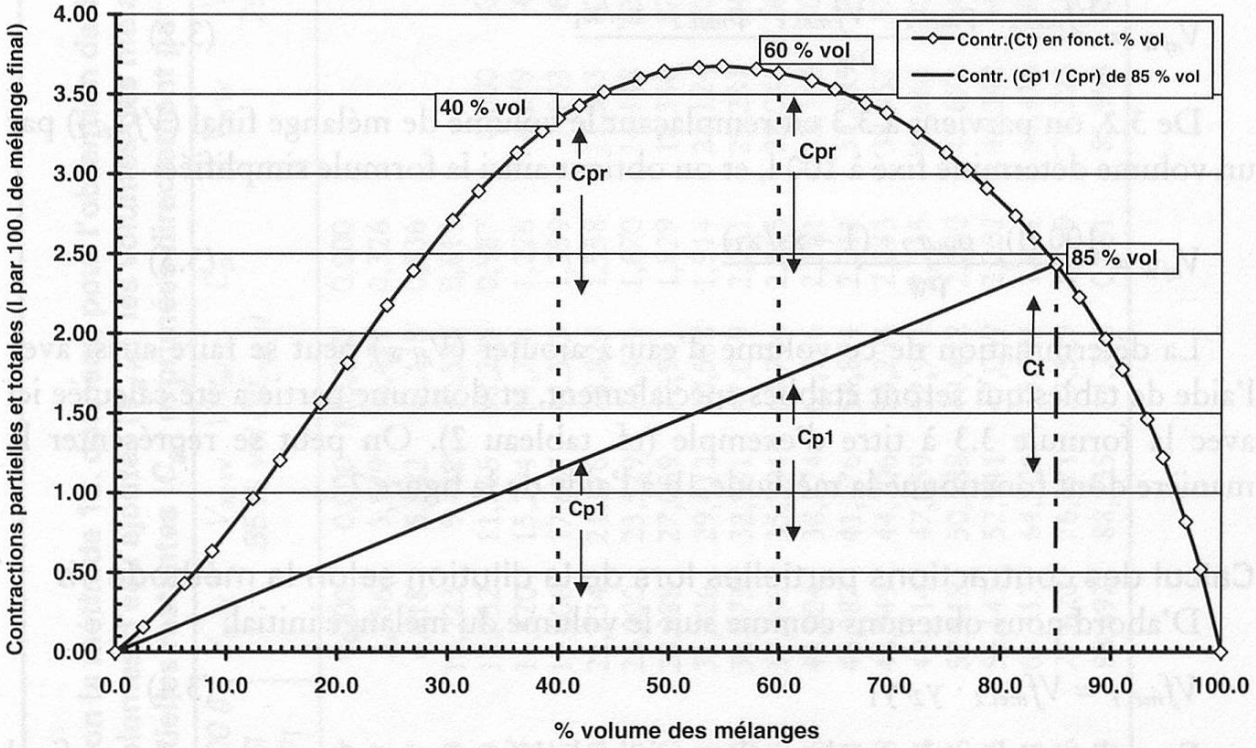

Figure 2 **Diagramme représentant les contractions (l/100 l) par rapport au % vol, permettant de mettre en évidence pour les méthodes 1a et 1b les contractions totales (C_t) des mélanges ($Vf_{mél.\ 1}$) de 85 % vol et 65 % vol, et les contractions partielles (C_{p1}) et (C_{pr}) lors des dilutions pour obtenir un volume final apparent ($Vf_{mél.\ 2}$) à 40/60 % vol**

Méthode 1b: Dilution par addition d'eau pour obtenir un volume fixe déterminé de mélange final ($Vf_{mél.\,2}$)

Calcul du volume d'eau et du volume d'un mélange alcool-eau donné à ajouter l'un à l'autre pour obtenir un mélange final d'un volume déterminé et d'une teneur en alcool recherchée

Nous proposons ici une méthode à notre connaissance très peu utilisée dans la pratique de l'alcoométrie (23), mais qui paraît cependant d'une grande utilité. Il s'agit ainsi de déterminer le volume d'eau à ajouter ($V_{aj\,W}$) au volume d'un mélange alcool-eau ou d'une eau-de-vie d'une teneur en alcool x_1 et de masse volumique ρ_1 pour obtenir un volume déterminé, par exemple 100 l, d'un mélange d'alcool ou d'eau-de-vie d'une teneur en alcool finale x_2 (avec x_1 et x_2 exprimés en % mas).

De manière un peu analogue au développement fait pour la méthode 1a (cf. 2.2 à 2.4), on obtient l'égalité suivante:

$$\underbrace{V_{aj\,W} \cdot \rho_W}_{\text{masse de H2O}} = \underbrace{Vf_{mél.\,2} \cdot \rho_{mél.\,2}}_{\text{masse du mélange final}} - \underbrace{Vf_{mél.\,2} \cdot \rho_{mél.\,2} \cdot x_2/x_1}_{\text{masse du mélange initial}} \qquad (3.1)$$

D'où l'on tire:

$$V_{aj\,W} = \frac{Vf_{mél.\,2} \cdot \rho_{mél.\,2} - Vf_{mél.\,2} \cdot \rho_{mél.\,2} \cdot x_2/x_1}{\rho_W} \qquad (3.2)$$

De 3.2, on parvient à 3.3 en remplaçant le volume de mélange final ($Vf_{mél.2}$) par un volume déterminé fixé à 100 l, et on obtient ainsi la formule simplifiée:

$$V_{aj\,W} = \frac{100\ (\mathrm{l}) \cdot \rho_{mél.\,2} \cdot (1 - x_2/x_1)}{\rho_W} \qquad (3.3)$$

La détermination de ce volume d'eau à ajouter ($V_{aj\,W}$) peut se faire aussi avec l'aide de tables qui seront établies spécialement, et dont une partie a été calculée ici avec la formule 3.3 à titre d'exemple (cf. tableau 2). On peut se représenter la manière dont fonctionne la méthode 1b à l'aide de la figure 2.

Calcul des contractions partielles lors de la dilution selon la méthode 1b

D'abord nous obtenons comme suit le volume du mélange initial:

$$Vf_{mél.1} = Vf_{mél.2} \cdot y_2/y_1 \qquad (3.4)$$

En enlevant le volume du mélange initial ($Vf_{mél.1}$) au volume du mélange final ($Vf_{mél.2}$), on obtient le volume apparent de l'eau ($V_{ap\,W}$) qui ne tient pas compte de la contraction:

$$V_{ap\,W} = Vf_{mél.2} - Vf_{mél.1} \qquad (3.5)$$

Ce qui donne ensuite:

$$V_{ap\,W} = Vf_{mél.2} - Vf_{mél.2} \cdot y_2/y_1 \qquad (3.6)$$

Tableau 2

Table de dilution selon la méthode 1b, donnant, pour l'obtention de 100 l de mélange alcool-eau final apparent ($Vf_{mél.2}$) entre 85 et 10 % vol, les volumes d'eau ajoutés ($V_{aj\,W}$), les volumes des mélanges alcool-eau ajoutés ($V_{aj\,mél.1}$) de 85, 75 et 65% vol et les contractions partielles restantes (C_{pr}) exprimées directement par rapport à 100 l ($Vf_{mél.2}$)

Teneurs de $Vf_{mél.2}$ (100 l)			*85 % vol ($Vf_{mél.1}$)*				*75 % vol ($Vf_{mél.1}$)*				*65 % vol ($Vf_{mél.1}$)*			
% vol	*% mas*	*m. vol (kg/m³)*	$V_{aj\,W}$	$V_{ap\,W}$	$Vf_{mél.1}$	C_{pr}	$V_{aj\,W}$	$V_{ap\,W}$	$Vf_{mél.1}$	C_{pr}	$V_{aj\,W}$	$V_{ap\,W}$	$Vf_{mél.1}$	C_{pr}
85,0	79,40	844,85	0,000	0,000	100,000	0,000								
82,0	75,82	853,62	3,856	3,529	96,471	0,326								
80,0	73,48	859,27	6,418	5,882	94,118	0,536								
77,0	70,06	867,48	10,223	9,412	90,588	0,811								
75,0	67,82	872,79	12,752	11,765	88,235	0,987	0,000	0,000	100,000	0,000				
72,0	64,53	880,54	16,520	15,294	84,706	1,226	4,279	4,000	96,000	0,279				
70,0	62,39	885,56	19,006	17,647	82,353	1,359	7,103	6,667	93,333	0,436				
67,0	59,22	892,89	22,734	21,176	78,824	1,558	11,343	10,667	89,333	0,676				
65,0	57,15	897,65	25,200	23,529	76,471	1,670	14,148	13,333	86,667	0,815	0,000	0,000	100,000	0,000
62,0	54,09	904,60	28,888	27,059	72,941	1,829	18,346	17,333	82,667	1,013	4,852	4,615	95,385	0,237
60,0	52,09	909,11	31,326	29,412	70,588	1,914	21,124	20,000	80,000	1,124	8,064	7,692	92,308	0,371
57,0	49,13	915,70	34,973	32,941	67,059	2,031	25,281	24,000	76,000	1,281	12,873	12,308	87,692	0,566
55,0	47,18	919,96	37,399	35,294	64,706	2,105	28,048	26,667	73,333	1,381	16,078	15,385	84,615	0,693
52,0	44,31	926,16	41,004	38,824	61,176	2,181	32,163	30,667	69,333	1,497	20,846	20,000	80,000	0,846
50,0	42,43	930,14	43,387	41,176	58,824	2,211	34,885	33,333	66,667	1,551	24,001	23,077	76,923	0,924
47,0	39,64	935,88	46,949	44,706	55,294	2,243	38,957	37,333	62,667	1,624	28,726	27,692	72,308	1,034
45,0	37,80	939,54	49,314	47,059	52,941	2,255	41,663	40,000	60,000	1,663	31,869	30,769	69,231	1,099
42,0	35,09	944,76	52,818	50,588	49,412	2,230	45,676	44,000	56,000	1,676	36,534	35,385	64,615	1,149
40,0	33,30	948,05	55,143	52,941	47,059	2,202	48,342	46,667	53,333	1,676	39,636	38,462	61,538	1,174
30,0	24,61	962,21	66,517	64,706	35,294	1,811	61,416	60,000	40,000	1,416	54,885	53,846	46,154	1,039
20,0	16,21	973,56	77,620	76,471	23,529	1,149	74,220	73,333	26,667	0,887	69,868	69,231	30,769	0,637
10,0	8,01	984,71	88,697	88,235	11,765	0,461	86,998	86,667	13,333	0,331	84,822	84,615	15,385	0,207

Ainsi avec l'aide des équations 3.3 et 3.6 nous obtenons la contraction partielle restante (C_{pr})

$$C_{pr} = V_{aj\,W} - V_{ap\,W} \tag{3.7}$$

Ce qui donne la formule développée suivante:

$$C_{pr} = \frac{Vf_{mél.\,2} \cdot \rho_{mél.\,2} \cdot (1 - x_2/x_1)}{\rho_W} - Vf_{mél.\,2} \cdot (1 - y_2/y_1) \tag{3.8}$$

Il s'agit ici d'une contraction partielle restante (C_{pr}), le mélange initial ayant déjà été soumis à une contraction partielle primaire (C_{p1}), qui se calcule en faisant appel à la formule générale 1.1. On pourra ainsi calculer la contraction totale (C_t) du mélange selon l'équation 1.1 ou 1.3.

Exemple de calcul pratique selon la méthode 1b montrant l'effet des contractions partielles

En partant d'un mélange à 85 % vol, on veut obtenir après dilution un mélange à 60 % vol et déterminer pour cela les volumes: $Vf_{mél.\,1}$, $V_{aj\,W}$, $V_{ap\,W}$ et les contractions totales et partielles à la température de référence de 20° C.

En appliquant la formule 3.3 et en introduisant pour $Vf_{mél.\,2}$ = 100 l, et 85,0 % vol (x_1 : 79,40 % mas) et 60 % vol (x_2 : 52,09 % mas et $\rho_{mél.\,2}$ = 909,11 kg/m^3) et ρ_W = 998,20 kg/m^3. On obtient ainsi le volume ajouté d'eau suivant:

$V_{aj\,W}$ = 31,326 l

De là on tire selon 3.6 le volume apparent d'eau:

$V_{ap\,W}$ = 29,412 l

Et on obtient la contraction partielle suivante:

C_{pr} = 31,326 l – 29,412 l = 1,914 l

Puis on obtient selon l'équation 1.1 la contraction totale pour 100 l:

C_t = 3,634 l

D'où selon l'équation 1.1 on obtient la contraction primaire pour 100 l:

C_{p1} = 1,720 l

Le tableau 2 et les figures 2 et 3 montrent très bien comment on peut se représenter une dilution selon la méthode1b, avec un volume donné final fixe de 100 l. On peut noter que la différence entre ($Vf_{mél.\,1} + V_{aj\,W}$) et $Vf_{mél.\,2}$ est égale directement à la contraction partielle (C_{pr}), et que la courbe de cette contraction a un déroulement ayant une certaine ressemblance avec celle de la contraction totale représentée dans la figure 2.

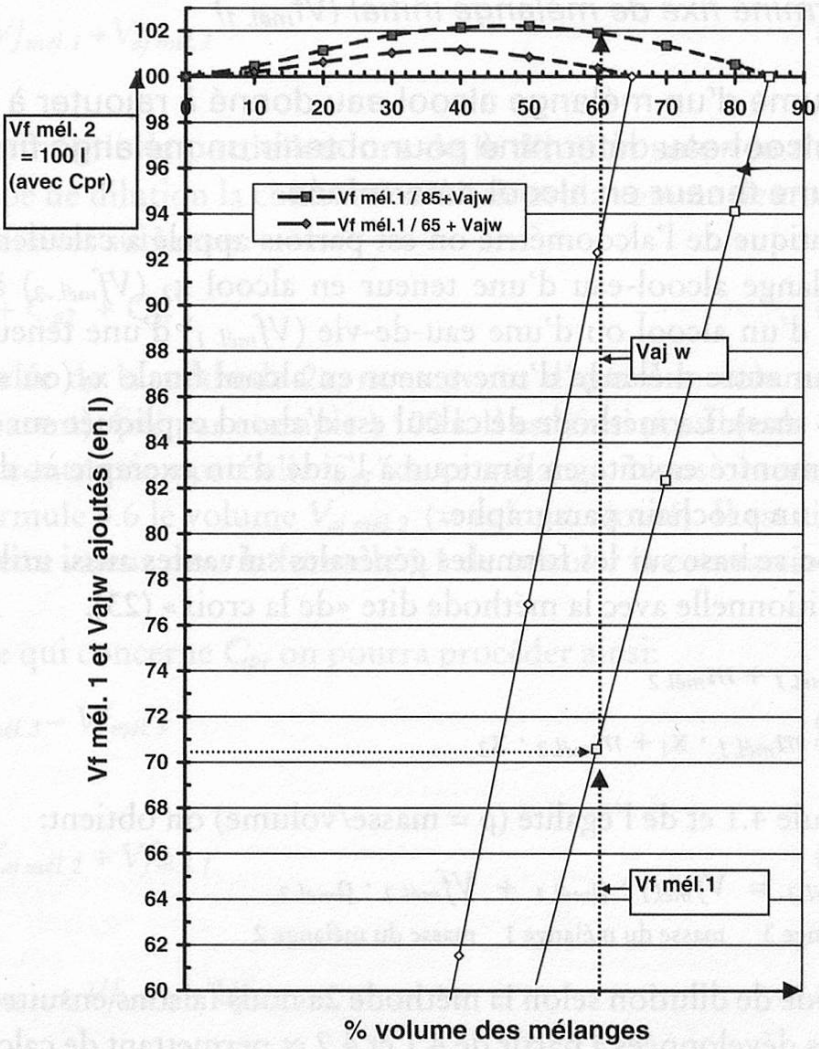

Figure 3 **Diagramme de dilution selon la méthode 1b pour l'obtention d'un mélange avec volume final apparent ($Vf_{mél.2}$) fixe de 100 l, où l'eau est ajoutée à des mélanges alcool-eau de 65 et 85 % vol.** La contraction partielle restante (C_{pr}) y est montrée directement, comme différence entre les volumes d'eau ($V_{aj\ W}$) ajoutés aux volumes des mélanges ($Vf_{mél.1}$) (cf. ligne pointillée), et les volumes finals de ($Vf_{mél.2}$) de 100 l (cf. ligne pleine)

La contraction partielle lors de la dilution de mélanges alcool-eau ou d'eaux-de-vie par l'addition d'un autre mélange alcool-eau

La dilution de mélanges alcool-eau ou eaux-de-vie avec un autre mélange alcool-eau de degré inférieur, est aussi une méthode de dilution couramment utilisée dans la pratique. Pour ce type de dilution, de manière analogue à la partie précédente, l'on pourra avoir: soit selon *méthode 2a* un volume déterminé fixe pour le mélange initial ($Vf_{mél.1}$); soit selon *méthode 2b* un volume déterminé fixe pour le mélange final ($Vf_{mél.2}$).

Méthode 2a: Dilution par addition d'un mélange alcool-eau en partant d'un volume déterminé fixe de mélange initial ($Vf_{mél.\,1}$)

Calcul du volume d'un mélange alcool-eau donné à rajouter à un volume de mélange alcool-eau déterminé pour obtenir un mélange final d'un volume et d'une teneur en alcool déterminée

Dans la pratique de l'alcoométrie on est parfois appelé à calculer le nombre de litres d'un mélange alcool-eau d'une teneur en alcool x_2 ($Vf_{mél.\,2}$) à ajouter à un volume donné d'un alcool ou d'une eau-de-vie ($Vf_{mél.\,1}$) d'une teneur en alcool x_1 pour obtenir un autre mélange d'une teneur en alcool finale x_3 (où x_1, x_2 et x_3 sont exprimés en % mas). La méthode de calcul est d'abord expliquée sur la base de formules, puis démontré ensuite en pratique à l'aide d'un exemple et d'un graphique (cf. fig. 4) dans un prochain paragraphe.

Pour cela on se base sur les formules générales suivantes aussi utilisées dans l'alcoométrie traditionnelle avec la méthode dite «de la croix» (23).

$$m_{mél.\,3} = m_{mél.\,1} + m_{mél.\,2} \tag{4.1}$$

$$m_{mél.\,3} \cdot x_3 = m_{mél.\,1} \cdot x_1 + m_{mél.\,2} \cdot x_2 \tag{4.2}$$

De la formule 4.1 et de l'égalité (ρ = masse/volume) on obtient:

$$\underbrace{Vf_{mél.\,3} \cdot \rho_{mél.\,3}}_{\text{masse du mélange 3}} = \underbrace{Vf_{mél.\,1} \cdot \rho_{mél.\,1}}_{\text{masse du mélange 1}} + \underbrace{Vf_{mél.\,2} \cdot \rho_{mél.\,2}}_{\text{masse du mélange 2}} \tag{4.3}$$

Avec ce mode de dilution selon la méthode 2a nous faisons ensuite appel aux formules suivantes développées à partir de 4.1 et 4.2 et permettant de calculer le volume $V_{aj\,mél.2}$ qui doit être ajouté au volume final $Vf_{mél.1}$

$$m_{mél.\,2} = m_{mél.\,1} \cdot (x_1 - x_3)/(x_3 - x_2) \tag{4.4}$$

$$V_{aj\,mél.\,2} \cdot \rho_{mél.\,2} = Vf_{mél.\,1} \cdot \rho_{mél.\,1} \cdot (x_1 - x_3)/(x_3 - x_2) \tag{4.5}$$

$$V_{aj\,mél.2} = \frac{Vf_{mél.\,1} \cdot \rho_{mél.\,1} \cdot (x_1 - x_3)/(x_3 - x_2)}{\rho_{mél.\,2}} \tag{4.6}$$

Il est aussi nécessaire de calculer $Vf_{mél.3}$ à partir de $Vf_{mél.1}$. Avec $Vf_{mél.3}$ nous obtenons ainsi le volume du mélange alcool-eau qui tient compte de la contraction.

Pour le calcul du volume de $Vf_{mél.3}$ on peut donc procéder de même:

$$m_{mél.\,3} = m_{mél.\,1} \cdot (x_1 - x_2)/(x_3 - x_2) \tag{4.7}$$

D'où l'on déduit:

$$Vf_{mél.\,3} \cdot \rho_{mél.\,3} = Vf_{mél.\,1} \cdot \rho_{mél.\,1} \cdot (x_1 - x_2)/(x_3 - x_2) \tag{4.8}$$

$$Vf_{mél.\,3} = \frac{Vf_{mél.\,1} \cdot \rho_{mél.\,1} \cdot (x_1 - x_2)/(x_3 - x_2)}{\rho_{mél.\,3}} \tag{4.9}$$

D'un autre côté on aura aussi:

$$V_{aj\ mél.3} = Vf_{mél.1} + V_{aj\ mél.2} \quad (4.10)$$

Calcul des contractions partielles lors de la dilution selon la méthode 2a

Dans ce type de dilution la contraction totale est la somme de trois contractions partielles successives suivantes:

$$C_t' = C_{p1}' + C_{p2}' + C_{pr}' \quad (4.11)$$

Dans le cadre de la méthode 2a, nous avons d'abord le volume $Vf_{mél.1}$ donné (= volume apparent), fixé par exemple à 100 l. Il est ainsi possible de calculer avec la formule 1.1 la contraction partielle C_{p1}' de ce mélange. Nous obtenons ensuite calculé avec la formule 4.6 le volume $V_{aj\ mél.2}$ (= volume ajouté). Il est ainsi possible en introduisant cette valeur dans la formule 1.1 de calculer la contraction partielle C_{p2}' de ce mélange.

Enfin en ce qui concerne C_{pr} on pourra procéder ainsi:

$$C_{pr}' = V_{aj\ mél.3} - Vf_{mél.3} \quad (4.12)$$

Où:

$$V_{aj\ mél.3} = V_{aj\ mél.2} + Vf_{mél.1} \quad (4.13)$$

Et ainsi:

$$C_{pr}' = V_{aj\ mél.2} + Vf_{mél.1} - Vf_{mél.3} \quad (4.14)$$

Comme déjà remarqué pour la méthode 1a les contractions ainsi obtenues sont exprimées par rapport à des volumes $Vf_{mél.3}$, qui diffèrent des 100 l pris comme référence, et doivent donc être normalisées pour être comparables avec les contractions normalisées (cf. fig. 2 et 4).

Exemple de calcul pratique de dilution selon la méthode 2a en tenant compte des contractions partielles

En partant de 100 l d'un mélange à 85 % vol, on veut obtenir un mélange à 40 % vol par adjonction d'un mélange à 20 % vol et déterminer pour cela les volumes: $V_{aj\ mél.2}$, $Vf_{mél.3}$ et les contractions totale et partielles à 20° C.

On a d'abord les solutions alcooliques avec 85,0 % vol (x_1 : 79,40 % mas, $\rho_{mél.1}$: 844,85 kg/m^3) et avec 20 % vol (x_2 : 16,21 % mas, $\rho_{mél.2}$: 973,56 kg/m^3) et on veut obtenir une solution à 40 % vol (x_3 : 33,3 % mas, $\rho_{mél.3}$: 948,05 kg/m^3).

En appliquant la formule 4.6 et en posant $Vf_{mél.1}$ = 100 l (à 85 % vol) on obtient:

$V_{aj\ mél.2}$ = 234,086 l (à 20 % vol)

Puis de là avec 4.9 on obtient le volume final du mélange 3:

$Vf_{mél.3}$ = 329,5 l (à 40 % vol)

Avec la formule 4.14 on trouve ainsi:

C_{pr}' = 4,586 l pour 329,5 l ($Vf_{mél.3}$)

Ce qui normalisé à 100 l de volume final donne:

C_{pr} = 1,392 l pour 100 l

Avec ces valeurs pour $Vf_{mél.1}$ et $V_{aj\ mél.2}$ et avec la formule 1.1 on obtient ensuite respectivement les contractions partielles C_{p1}' et C_{p2}':

Calculé comme C_t pour 100 l ($Vf_{mél.1}$) et ramené à 329,5 l ($Vf_{mél.3}$):

C_{p1}' = 2,435 l

Et ensuite:

C_{p1} = 0,739 l pour 100 l

De manière analogue:

C_{p2}' = 4,030 l pour 234,086 l ($V_{aj\ mél.2}$)

D'où:

C_{p2} = 1,223 l pour 100 l

De là en additionnant C_{p1}', C_{p2}' *et* C_{pr}' selon 4.11 on obtiendra la contraction totale suivante pour cet exemple de mélange à 40 % vol et 20° C:

C_t' = 11,051 l pour 329,5 l ($Vf_{mél.3}$)

Et de là normalisé pour 100 l:

C_t = 3,354 l

Avec le graphique (cf. fig. 4) on peut mieux se représenter la superposition complexe de ces différentes contractions partielles. Si on veut faire des dilutions par l'addition de deux mélanges alcool-eau de 85 % vol et 20 % vol, on peut tracer deux droites.

- La première droite allant de C_t à 85% vol à la valeur de 20% vol située sur l'axe des x, et délimitant dans la partie inférieure les C_{p1} et dans la partie supérieure les C_{p2}.
- La deuxième droite allant de C_t : 85% vol à C_t : 20% vol délimitant dans la partie inférieure les C_{p2} et dans la partie supérieure les C_{pr}. Avec la même méthode on peut aussi examiner une dilution à 40 ou 60% vol et voir comment se déplacent les contractions partielles respectives.

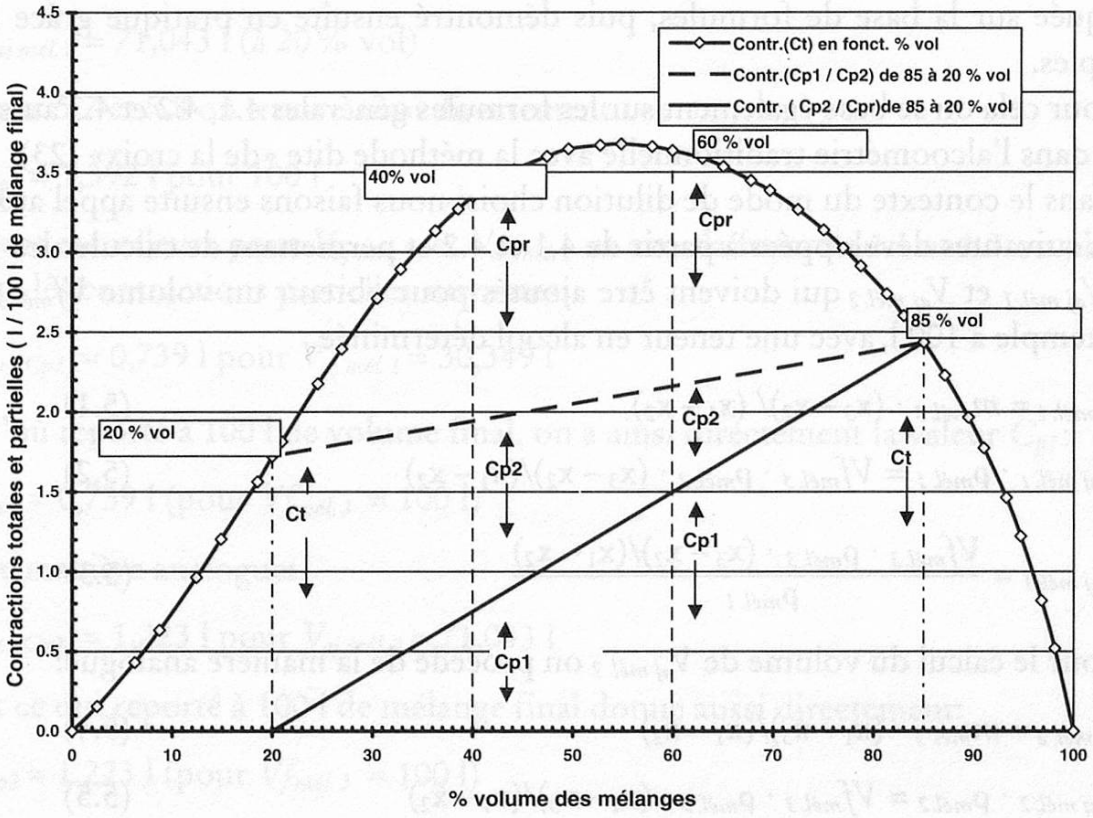

Figure 4 **Diagramme donnant les contractions (l/100 l) par rapport au % vol, lors de la dilution selon les méthodes 2a et 2b de mélanges alcool-eau avec un autre mélange alcool-eau d'un % vol inférieure, montrant par des droites la dilution d'un mélange de 85 % vol avec un autre de 20 % vol, pour obtenir un volume final apparent ($Vf_{mél.2}$) par exemple de 40 ou 60 % vol et mettant ainsi bien en évidence les contractions partielles (C_{p1}), (C_{p2}) et (C_{pr}) lors de ces dilutions**

Une grande similitude peut être observée entre la figure 2 et la figure 4, la principale différence étant cependant que dans figure 2 la droite passe par l'origine et délimite la partie supérieure les C_{pr} et dans la partie inférieure C_{p1}.

Méthode 2b: Dilution par addition de deux mélanges alcool-eau pour obtenir un volume déterminé fixe du mélange final ($Vf_{mél.3}$)

Calcul des volumes d'un mélange alcool-eau (1) et d'un mélange alcool-eau (2), de degré inférieur, à ajouter l'un à l'autre pour obtenir un mélange final d'un volume et d'une teneur en alcool déterminés

Par analogie à la méthode 1b, on se propose de calculer ici le nombre de litres d'un mélange alcool-eau d'une teneur en alcool (a) ($Vf_{mél.1}$) et le nombre de litres d'un alcool ou une eau-de-vie ($Vf_{mél.2}$) d'une teneur en alcool (b) à ajouter, pour obtenir un mélange d'une teneur (c) et d'un volume exactement déterminés en

tenant bien compte de la contraction. Ici aussi la méthode de calcul est d'abord expliquée sur la base de formules, puis démontré ensuite en pratique grâce à des exemples.

Pour cela on se base également sur les formules générales 4.1, 4.2 et 4.3 aussi utilisées dans l'alcoométrie traditionnelle avec la méthode dite «de la croix» (23).

Dans le contexte du mode de dilution choisi nous faisons ensuite appel aux formules suivantes développées à partir de 4.1 et 4.2 et permettant de calculer les volumes $V_{aj\ mél.\,1}$ et $V_{aj\ mél.\,2}$ qui doivent être ajoutés pour obtenir un volume $Vf_{mél.\,3}$ fixé par exemple à 100 l, avec une teneur en alcool déterminée.

$$m_{mél.\,1} = m_{mél.\,3} \cdot (x_3 - x_2)/(x_1 - x_2) \tag{5.1}$$

$$V_{aj\ mél.\,1} \cdot \rho_{mél.\,1} = Vf_{mél.\,3} \cdot \rho_{mél.\,3} \cdot (x_3 - x_2)/(x_1 - x_2) \tag{5.2}$$

$$V_{aj\ mél.\,1} = \frac{Vf_{mél.\,3} \cdot \rho_{mél.\,3} \cdot (x_3 - x_2)/(x_1 - x_2)}{\rho_{mél.\,1}} \tag{5.3}$$

Pour le calcul du volume de $V_{aj\ mél.\,2}$ on procéde de la manière analogue:

$$m_{mél.\,2} = m_{mél.\,3} \cdot (x_1 - x_3)/(x_1 - x_2) \tag{5.4}$$

$$V_{aj\ mél.\,2} \cdot \rho_{mél.2} = Vf_{mél.\,3} \cdot \rho_{mél.\,3} \cdot (x_1 - x_3)/(x_1 - x_2) \tag{5.5}$$

$$V_{aj\ mél.\,2} = \frac{Vf_{mél.\,3} \cdot \rho_{mél.\,3} \cdot (x_1 - x_3)/(x_1 - x_2)}{\rho_{mél.\,2}} \tag{5.6}$$

N.B.: Il est aussi à noter que une des difficulté de tels calculs vient du fait que l'on fixe d'abord un volume final apparent, ici $Vf_{mél.3}$, et que l'on recherche ensuite les volume ajoutés, ici $V_{aj\ mél.\,1}$, $V_{aj\ mél.\,2}$, dont la somme est supérieure à $Vf_{mél.\,3}$.

Finalement on aura donc:

$$V_{aj\ mél.\,3} = V_{aj\ mél.\,1} + V_{aj\ mél.\,2} \tag{5.7}$$

Et ainsi:

$$C_{pr} = V_{aj\ mél.\,3} - Vf_{mél.\,3} \tag{5.8}$$

Alors que C_{p1} et C_{p2} peuvent se calculer directement à partir des formules 1.1 et 1.3, l'on obtient C_t en additionnant C_{p1}, C_{p2} et C_{pr} (cf. 4.11).

Exemple de calcul pratique de préparation selon la méthode 2b d'un mélange fixe déterminé

En prenant le même exemple que dans le paragraphe précédent et appliquant les formules 5.3 et 5.6 en posant $Vf_{mél.\,3}$ = 100 l (à 40 % vol) on obtient les volumes des mélanges 1 et 2 suivants:

$V_{aj\ mél.\,1}$ = 30,349 l (à 85 % vol)

Et puis:

$V_{aj\ mél.\ 2}$ = 71,043 l (à 20 % vol)

Avec 5.7 et 5.8 on trouve ainsi directement:

C_{pr} = 1,392 l pour 100 l

Avec ces valeurs pour $V_{aj\ mél.\ 1}$ et $V_{aj\ mél.\ 2}$ et avec la formule 1.1 et 1.3 on obtient ensuite les contractions partielles suivantes:

$C_t'_{(Cp1)}$ = 0,739 l pour $V_{aj\ mél.\ 1}$ = 30,349 l

D'où reporté à 100 l de volume final, on a ainsi directement la valeur C_{p1}:

C_{p1} = 0,739 l (pour $Vf_{mél.\ 3}$ = 100 l)

De manière analogue:

$C_t'_{(Cp2)}$ = 1,223 l pour $V_{aj\ mél.\ 2}$ = 71,043 l

Et ce qui reporté à 100 l de mélange final donne aussi directement:

C_{p2} = 1,223 l (pour $Vf_{mél.\ 3}$ = 100 l)

De là en additionnant C_{p1}, C_{p2} et C_{pr} (cf. 4.11) on obtiendra directement la contraction totale pour cet exemple de mélange à 40 % vol et 20° C:

C_t = 3,354 l pour 100 l

Conclusion

Les résultats obtenus par ces quatre modes de dilution, travaillant de manière différente, sont précieux car ils permettent de montrer comment on peut utiliser dans ce domaine spécialisé les concepts nouveaux des contractions totales et partielles. De même une bonne cohérence peut être observée non seulement entre les résultats obtenus entre les méthodes 1a et 1b, ainsi que les méthodes 2a et 2b mais aussi les méthodes 1a et 2a. Comme montré aussi par les figures 2 et 4, les contractions totales et partielles trouvées respectivement pour les méthodes 1a, 1b, 2a et 2b sont en bon accord.

En se basant sur les connaissances assez fragmentaires à disposition dans ce domaine il a été essayé d'effectuer ici une étude systématique de la contraction, et plus précisément de la contraction totale et partielle dans les mélanges éthanol-eau. Les résultats présentés ici ont sans doute ouvert de nouveaux horizons dans un domaine très complexe. Une meilleure connaissance de ces effets et des calculs, qui permettent de les mettre en évidence, aura sûrement une utilité non seulement du point de vue théorique, mais aussi pratique et sur le plan industriel pour une meilleure préparation des dilutions des mélanges éthanol-eau et des eaux-de-vie.

D'autre part il ne semble pas y avoir de raisons que les principes développés ici en ce qui concerne les contractions pour les mélanges éthanol-eau ne soient pas de manière plus générale également applicables à d'autres alcools et solvants.

Remerciements

Mes remerciements vont à Monsieur Jean-François Perrochet de l'OFMET, pour une précieuse collaboration et d'intéressantes discussions sur l'alcoométrie, comme par exemple lors de l'introduction en Suisse de la température de référence de 20° C.

Résumé

La «contraction partielle» est examinée ici, suite à une première étude générale sur la «contraction» dans les mélanges éthanol-eau, qui avait aussi montré l'importance de cet effet du point de vue physico-chimique avec la formation d'associations moléculaires de type A_2W_7. De manière nouvelle, est développé ici la notion et les méthodes de calcul de la contraction partielle, permettant de mettre en évidence cet effet lors des différentes étapes de dilution des mélanges alcool-eau. Différentes méthodes de dilution de mélanges alcool-eau, soit par l'addition d'eau, soit par l'addition d'un autre mélange alcool-eau, avec un volume initial ou un volume final déterminé, sont aussi examinés de manière systématique. Avec l'aide de plusieurs graphiques et exemples on montre clairement comment se superposent et se calculent les contractions partielles, qui additionnés donnent la contraction totale des mélanges alcool-eau. La connaissance approfondie des contractions partielles sera aussi sûrement à l'avenir d'une grande utilité pour la préparation exacte de mélanges alcool-eau et spiritueux avec des teneurs en alcool et des volumes déterminés avec précision.

Zusammenfassung

Die «partielle Kontraktion» die hier eingehend untersucht wird, folgt einer grundlegenden Studie über die «Kontraktion» in den Ethanol-Wasser Mischungen, in der die physikalisch-chemische Bedeutung dieses Effekts, mit deutlichem Hinweis auf Bildung einer Molekular-Assoziation des Typs A_2W_7, erwiesen wurde. Auf neuem Wege werden hier der Begriff und die Berechnungsart der partiellen Kontraktion entwickelt, wodurch dieser Effekt in den verschiedenen Stufen der Verdünnung ersichtlich wird. Verschiedene Verdünnungsmethoden der Alkohol-Wasser Mischungen entweder durch Zusatz von Wasser oder von anderen Alkohol-Wasser Mischungen, mit vorgegebenem Anfangs- oder Endvolumen werden systematisch erarbeitet. Mit Hilfe von verschiedenen Beispielen von Rechnungen und Abbildungen wird klar gezeigt wie die partiellen Kontraktionen, übereinander gelagert sind und deren Summe die totale Kontraktion ergibt. Die eingehende Kenntnis der partiellen Kontraktionen wird so voraussichtlich in Zukunft für die industrielle

Aufbereitung von Alkohol-Wasser-Mischungen, mit genau definiertem Alkoholgehalt und Abfüllvolumen besonders nützlich sein.

Summary "Detailed Study of the Contraction in Alcohol-water Mixtures. 2. New Method for the Calculation, Representation and Application of the Partial Contraction in Ethanol-water Mixtures"

The "partial contraction" examined here follows a thorough study on the contraction in ethanol-water mixtures, which amongst other things clearly showed the physicochemical importance of this effect, with formation of molecular associations of the type A_2W_7. A new approach has been taken in developing here a method for calculation of the partial contraction, whereby this effect is demonstrated during the different steps of dilution of alcohol-water mixtures. Different methods of dilution of such mixtures, either by addition of water or an other alcohol-water mixture, with predetermined initial or final volume, are systematically examined. With the aid of diagrams and examples of calculation it is clearly shown how the different partial contractions are superimposed, their sum resulting in the total contraction in the alcohol-water mixture. A thorough knowledge of the partial contractions can be expected in the future to be of great help in accurate and easier preparation of alcohol-water and spirits mixtures of precisely defined alcohol content and final volume.

Key words

Partial contraction, Contraction, Ethanol-water mixtures, New ethanol-water graphical representation, New alcohol-water mixtures calculation, Accurate alcoholic solutions preparation

Bibliographie

1 *Liebich, B.W.:* Etude approfondie de la contraction dans les mélanges alcools-eau. Partie 1: Calculs, représentations et nouveaux résultats sur la signification de la contraction dans les mélanges éthanol-eau. Mitt. Lebensm. Hyg. **90**, 714–733 (1999).

2 *Liebich, B.W.:* Suite du présent travail, Partie 3 en publication.

3 *Bruun, G.S., Graae Soerensen, P.* and *Hvidt, Aa.:* Ultrasonic properties of ethanol-water mixtures. Acta Chem. Scand. **A28**, 1047–1054 (1974).

4 *v. Goldammer, E.* and *Hertz, H.G.:* Molecular motion and structure of aqueous mixtures with non-electrolytes as studied by nuclear magnetic relaxation methods. J. Phys. Chem. **74**, 3734–3755 (1970).

5 *v. Goldammer, E.* and *Zeidler, M.D.:* Molecular motion in aqueous mixtures with organic liquids by NMR relaxation measurements. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **73**, 4–15 (1969).

6 *Beddard, G.S., Doust, T.* and *Hudales, J.:* Structural features in ethanol-water mixtures revealed by picosecond fluorescence anisotropy. Nature **294**, 145–146 (1981).

7 *Beddard, G.S., Doust, T.* and *Porter, G.:* Fluorescence depolarization measured by frequency conversion. Chem. Phys. **61**, 17–23 (1981).

8 *Fleming, G.R., Morris, J.M.* and *Robinson, G.W.:* Direct observation of rotational diffusion by picosecond spectroscopy. Chem. Phys. **17**, 91–100 (1976).

9 Viscosity, aqueous solutions, non-electrolytes: International Critical Tables, III 1 ed., published by the National Research Council/by Mc Graw-Hill Inc, New-York, 22–25 (1928).
10 *Schindler, W.:* Rotation of ethanol in ethanol-water mixtures studied by light scattering. Chem. Phys. **31**, 345–355 (1978).
11 *Denison, R.B.:* Contributions to the knowledge of liquid mixtures I and II. Trans. Faraday Soc. **8**, 20 (1912) and **8**, 35 (1912).
12 *Job, P.:* Ann. Chim. (Ser. 10) **9**, 113 (1928).
13 *Hill, Z.D.* and *Mac Carthy, P.:* Novel approach to Job's method (an under-graduate experiment). J. Chem. Educ. **63**, 162–167 (1986).
14 *Ostromisslensky, I.:* Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fussende Analysenmethode einiger binären Verbindungen. Berichte **44**, 268 (1911).
15 *Marcantonatos, M.* et *Liebich, B.W.:* Système luminescent HMCB-H_3BO_3-hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4'-benzophenone en milieu sulfurique concentré. Chimia. **24**, (12) (1971).
16 *Liebich, B.W.:* Etude du système luminescent HMCB-H_3BO_3-hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4'-benzophenone en milieu sulfurique conc. et ses applications au dosage de traces de bore dans les eaux , sols et plantes. Thèse Nr. 1556 Université de Genève, 1971.
17 *Steiner, T., Mason, S.A.* and *Saenger, W.:* Cooperative O – H..O hydrogen bonds in β-cyclodextrine-ethanol octahydrate at 15° K: A neutron diffraction study. J. Am.Chem.Soc., **112**, 6184–6190 (1990).
18 *Speedy, R.J.:* Self-replicating structures in water. J. Phys. Chem. **88**, 3364–3373 (1984).
19 *Plato, F.:* Tafel zur Umrechnung der Volumenprozente in Gewichtsprozente und der Gewichtsprozente in Volumenprozente bei Branntweinen. Verlag Julius Springer, Berlin 1901.
20 *Osborne, N.S., McKelvy, E.C.* and *Bearce, H.W.:* Density and thermal expansion of ethyl alcohol and its mixtures with water. Bull. Bureau Standards **9**, 327–474 (1913).
21 *Feydt, G.:* Tabellen zur Kontraktionsberechnung (erstellt nach Angaben von F. Plato). Institut für Gärungsgewerbe, Berlin (ca. 1930).
22 *Angelidis, O.M.:* Calcul du mélange de l'alcool éthylique avec de l'eau. Chimie Analytique **50**, 118–121 (1968).
23 *Potterat, M.:* Régie féd. des alcools, publication interne: Dilution et remontage, Berne (1973).
24 Organisation internationale de métrologie légale (OIML), Tables alcoométriques internationales, Bureau international de métrologie légal, Paris 1975.
25 Office fédéral de métrologie: Tables alcoométriques (établies selon les recommandations de l'OIML). EDMZ, Berne 1977.
26 Régie féd. des alcools, publication interne: Table pour le calcul du volume occupé à 20° C, Berne (1983).
27 Régie féd. des alcools et Office fédéral de métrologie: Tables alcoométriques pratiques (1984).
28 Régie féd. des alcools, publication interne: Dilution des eaux-de-vie, Berne (1985).
29 Bundesmonopolverwaltung für Branntwein: Alkoholrechenprogramm (EDV), Offenbach/Main (1996).
30 Tables alcoométriques du PTB/Allemagne (calculées selon les recommandations de l'OIML), adaptées pour la Suisse, Berne (1997).

Dr Bernard W. Liebich, Rütiweg 83, CH-3072 Ostermundigen