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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 94 (2003)

Heft: 5

Artikel: Etude approfondie de la contraction dans les mélanges alcools-eau. Partie 3, Nouveaux résultats sur la contraction dans les mélanges méthanol, 1- et 2-propanol et tert-butanol avec eau; sa détermination, représentation et signification liée à des associ...

Autor: Liebich, Bernard W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-981998

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: 13.07.2025

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

Etude approfondie de la contraction dans les mélanges alcools-eau

Partie 3: Nouveaux résultats sur la contraction dans les mélanges méthanol, 1- et 2-propanol et tert-butanol avec eau; sa détermination, représentation et signification liée à des associations moléculaires

Bernard W. Liebich
Conseiller scientifique de la Régie fédérale des alcools, Ostermundigen, Suisse

Reçu le 26 mai 2003, accepté le 20 août 2003

Introduction

Lors de l'addition d'éthanol pur et d'eau à 50 %vol une diminution importante de volume d'environ 3,6 %, à 20 °C, est observable. Cet effet caractéristique de l'alcoométrie, dont il est une des difficultés est le plus souvent simplement appelé «contraction». Cependant la complexité de cet effet, tant pour le mélange éthanol-eau, que de manière plus générale pour les mélanges analogues, fait que de nombreux points qui s'y rapportent étaient restés peu clairs ou même n'avaient pas encore été étudiés. Nos études ont donc d'abord été consacré au mélange éthanol-eau, dont les résultats sont publiés dans les parties 1 et 2 (1–3), alors que d'autres mélanges alcools-eau sont étudiés dans la présente partie 3.

Au départ, c'est sur la base des données très bien définies (ρ, %vol, %mas) des mélanges éthanol-eau (4–6), qu'ont été développées les formules permettant de calculer de manière précise les contractions. Grâce aux divers résultats obtenus, aussi à différentes températures, il a été possible de représenter les contractions de manière précise dans les mélanges éthanol-eau en fonction des %mas, %vol et %mol et d'observer que souvent l'intensité de ces contractions augmente fortement lorsque la température diminue. Une courbe très significative est surtout obtenue en représentant les contractions en fonction des %mol, avec un maximum situé vers 23–24 %mol, correspondant au rapport d'association d'environ deux molécules d'éthanol pour sept d'eau. Avec l'aide de la méthode de calcul des contractions décrites dans la partie 1 (1), des méthodes précises et pratiques, pour la préparation de

mélanges éthanol-eau à des dilutions recherchées ont été développées dans la partie 2 (2). En fixant ainsi un volume initial d'un mélange éthanol-eau, et en calculant la quantité d'eau à ajouter la préparation de solutions alcooliques, d'une teneur en alcool et d'un volume final recherché devient possible. On évite ainsi la méthode passant par le poids, encore souvent utilisée dans la pratique, mais moins précise en ce qui concerne la détermination des volumes. Comme d'autre part lors de telles dilutions les contractions se font en général par étapes, de nouvelles définitions, comme celle de la contraction partielle, ont aussi été introduites (2–3).

Pour les alcools méthanol, 1- et 2-propanol et tert-butanol, solubles en toutes proportions avec l'eau et très importants pour diverses branches de l'industrie aussi alimentaire, les contractions, quoique parfois observées, n'avaient pas été étudiées de manière approfondie (7). Cet effet caractéristique de ces mélanges a donc été déterminé dans ce travail en suivant à peu prés la même méthode de calcul que celle développée pour les mélanges éthanol-eau (1–3). Les constatations nouvelles concernant la contraction dans les mélanges éthanol-eau, venues entre autre étayer l'hypothèse de la formation d'associations moléculaires du type «cluster» (1), seront complétées dans le présent travail par l'étude des contractions en relation à des associations moléculaires dans les mélanges du méthanol, 1-propanol, 2-propanol et le tert-butanol avec l'eau. Avec l'aide des indications fournies par les contractions on essayera ainsi de mieux comprendre ce qui se passe dans ces mélanges complexes.

Les mélanges alcools-eau ont depuis longtemps suscité un grand intérêt et donné lieu à nombreux travaux, tels ceux de *Franks et Ives* (8–12), mettant les anomalies observées dans ces mélanges en relation aussi avec des questions de structure. Les interactions moléculaires dans ces mélanges, d'une manière ou d'une autre, ont été discutées par une série d'auteurs en relation à des résultats obtenus avec de techniques variées tels les ultrasons, la RMN, l'anisotropie de la fluorescence (13–15). Des travaux récents, consacrés à l'étude des mélanges alcools-eau, montrent aussi que les questions discutées en relation avec les interactions entre les molécules d'eau et d'alcool, comme la formation d'associations moléculaires, restent de grande d'actualité (16–18).

Les formules de calcul et transformation des %vol, %mas et %mol

Souvent dans la pratique, pour les alcools autres que l'éthanol, on ne dispose que de données incomplètes, par exemple des %mas et non des %vol, ou l'inverse, et souvent à des températures autres que 20 °C. Il s'agit donc d'abord de vérifier si la formule de base 1.1 utilisée avant (1–2) pour la transformer les %vol en %mas est valable non seulement pour l'éthanol mais de manière plus générale.

$$\%\text{vol} = \frac{\%\text{mas} \cdot \rho_{\text{mél.}}}{\rho_{\text{Alc}}} \qquad (1.1)$$

Cette formule 1.1 peut être transformée sachant que:

$$\rho_{mél.} = m_{mél.} / V_{mél.} \qquad (1.2)$$

Puis comme on a par définition:

$$\%mas = m_{Alc} / m_{mél.} \qquad (1.3)$$

On obtient donc pour 1.1:

$$\%vol = \frac{m_{Alc}}{m_{mél.}} \cdot \frac{m_{mél.} / V_{mél.}}{m_{Alc} / V_{Alc}} \qquad (1.4)$$

En simplifiant la formule 1.4 on retrouve 1.5 qui correspond à la définition même des %vol:

$$\%vol = \frac{V_{Alc}}{V_{mél.}} \qquad (1.5)$$

Ceci montre que la formule 1.1, en tenant compte de la température, ici 20 °C, peut être utilisée de manière générale pour la transformation des %vol en %mas, et inversement de la transformation des %mas en %vol.

En alcoométrie classique, où on s'intéresse traditionnellement à l'éthanol, on utilise pour exprimer les teneurs en alcool des mélanges alcooliques, les masses spécifiques ($\rho_{mél}$), les %vol et %mas. C'est aussi avec ces grandeurs que sont parfois exprimés les teneurs des alcools monohydroxylés dans leurs mélanges avec l'eau. Mais comme déjà mentionné pour l'éthanol les %vol et %mas ne se réfèrent par définition, qu'à des rapports de volumes ou de masses.

Cherchant à faire apparaître du point de vue physico-chimique et moléculaire la signification de la contraction, notre attention s'est portée sur leur expression en pour-cent moles (%mol) et fraction molaire (X_{Alc}), dont nous redonnons ici les formules de transformation (1).

$$X_{Alc} = \frac{\dfrac{\%mas/100}{M_{Alc}}}{\dfrac{\%mas/100}{M_{Alc}} + \dfrac{(1-\%mas/100)}{M_W}} \qquad (1.6)$$

Et:

$$\%mol = X_{Alc} \cdot 100 \qquad (1.7)$$

On voit qu'on peut obtenir ainsi les rapports molaires X_{Alc} et les %mol pour un mélange alcoolique en partant des %mas et des masses molaires de l'alcool (M_{Alc}) et de l'eau (M_W). Cette formule est donc aussi valable de manière plus générale, permettant de transformer les %mas, et indirectement les %vol, en X_{Alc} ou %mol.

Les caractéristiques des contractions dans les divers mélanges alcools monohydroxylés-eau exprimées en fonction des %vol, %mas et %mol pourront donc ainsi être étudiées et discutées sans ambiguïté dans la suite de ce travail.

La théorie des calculs des contractions dans les mélanges alcools-eau

Il sera aussi examiné ici si les autres définitions et développements présentés dans nos parties 1 et 2 pour calculer la contraction dans les mélanges éthanol-eau (1–3) pourront être utilisés par exemple pour des mélanges avec l'eau d'autres alcools ou peut-être encore de manière plus générale. Pour les mélanges des alcools monohydroxylés-eau étudiés ici on utilisera le même formalisme, définitions et abréviations qu'on a proposé auparavant pour les mélanges éthanol-eau.

On distinguera d'abord les définitions suivantes.

$Vf_{mél.}$: Le volume final du mélange donné, que l'on obtient en mélangeant une certaine quantité d'alcool et d'eau.

$V_{aj\ W}$: Le volume ajouté d'eau, qui correspond au volume d'eau effectivement ajouté au mélange, et qui est égal à la masse d'eau ajoutée.

$V_{ap\ W}$: Le volume apparent d'eau, qui correspond au volume d'eau observé dans le mélange, et qui équivaut à l'eau indiquée par le titre volumique, c'est à dire les %vol.

C: La contraction de volume sera simplement appelée « Contraction ».

C_t: La contraction totale où la petite lettre « t » indique que la contraction d'un mélange d'un alcool pur (=absolu) avec l'eau est totale, par opposition à

C_p: La contraction partielle où la petite lettre « p » indique que l'eau est ajoutée à un alcool, qui en partie a déjà été dilué avant.

Les principaux développements en bref

La contraction totale (C_t) s'obtient donc comme suit par la différence entre le volume ajouté d'eau ($V_{aj\ W}$) et le volume apparent d'eau ($V_{ap\ W}$):

$$C_t = V_{aj\ W} - V_{ap\ W} \qquad (2.1)$$

Puis le volume ajouté d'eau ($V_{aj\ W}$) se calcule selon la formule suivante:

$$V_{aj\ W} = \frac{Vf_{mél.} \cdot \rho_{mél.} \cdot (1 - \%mas/100)}{\rho_W} \qquad (2.2)$$

Le volume apparent de l'eau ($V_{ap\ W}$) se calcule d'autre part ainsi:

$$V_{ap\ W} = Vf_{mél.} \cdot (1 - \%vol/100) \qquad (2.3)$$

Ce qui donne une première formule développée directe pour calculer la contraction totale (C_t):

$$C_t = \frac{Vf_{mél.} \cdot \rho_{mél.} \cdot (1 - \%mas/100)}{\rho_W} - Vf_{mél.} \cdot (1 - \%vol/100) \qquad (2.4)$$

Examinons ensuite la formule 1.1 de transformation des %vol en %mas, qui selon la définition des %vol de l'organisation internationale de métrologie légale (OIML) s'utilise normalement à la température de référence de 20 °C. Cette formule devient générale en utilisant pour le calcul des %mas, $\rho_{mél.\,T}$ et $\rho_{Alc\,T}$ à une température « T » autre que de 20 °C, donnant « $\%vol_T$ ».

$$\%vol_T = \frac{\%mas \cdot \rho_{mél.\,T}}{\rho_{Alc\,T}} \qquad (2.5)$$

En introduisant 2.5 dans 2.4 et en précisant les températures de mesure on obtiendra ensuite la formule générale 2.6 suivante:

$$C_{tT} = \frac{Vf_{mél.\,T} \cdot \rho_{mél.\,T} \cdot (1 - \%mas/100)}{\rho_{W\,T}} - Vf_{mél.\,T} \cdot (1 - \%mas \cdot \rho_{mél.\,T}/100 \cdot \rho_{Alc\,T}) \qquad (2.6.)$$

Des formules 2.1 à 2.6, on peut noter que les grandeurs comme les masses spécifiques (ρ), les %mas et les %vol, sont données à une température définie, et spécifique pour chaque mélange de composés examiné. Il est donc probable que formules 2.4 et 2.6 sont valables, non seulement pour les mélanges éthanol-eau, mais aussi pour les mélanges des autres alcools monohydroxylés avec l'eau et probablement de manière plus générale encore pour des mélanges binaires. D'ailleurs il sera ensuite examiné si la formule 2.6 peut être formulée de manière encore plus générale pour le mélange de deux liquides dont aucun n'est l'eau.

Ainsi grâce aux formules 2.1 à 2.6 on pourra calculer les contractions des mélanges d'une série d'alcools monohydroxlés-eau, connaissant les %mas, %vol de ces mélanges ainsi que les masses spécifiques des alcools purs (ρ_{Alc}) et des mélanges alcools-eau ($\rho_{mél.}$) à des températures « T » bien définies.

Les variations des masses volumiques des mélanges alcools-eau représentées en fonction des %vol, %mas et %mol

Avec l'aide des valeurs des %mas et ρ (g/cm^3) fournies par le « Handbook of Chemistry and Physics » (19) des diagrammes des mélanges méthanol, 1- et 2-propanol avec l'eau ont été établis. Les figures 1 et 2 et le tableau 1 donnent un aperçu intéressant sur les variations des masses volumiques de ces mélanges en fonction des teneurs en alcool exprimées en %mas, %vol, et %mol. Pour le méthanol on observe ainsi en fonction des %vol et %mas des courbes nettement convexes et assez régulières. Par contre en ce qui concerne les variations des masses spécifiques (ρ) en fonction des %mol, une courbe presque linéaire, seulement légèrement convexe est observée.

D'un autre côté on obtient pour les variations des masses spécifiques (ρ) des mélanges du 1- et 2-propanol en fonction des %vol et %mas des courbes assez irrégulières fortement concaves. En fonction des %mol par contre, on a des courbes fortement convexes et dans le domaine de faibles teneurs en alcools des courbes très

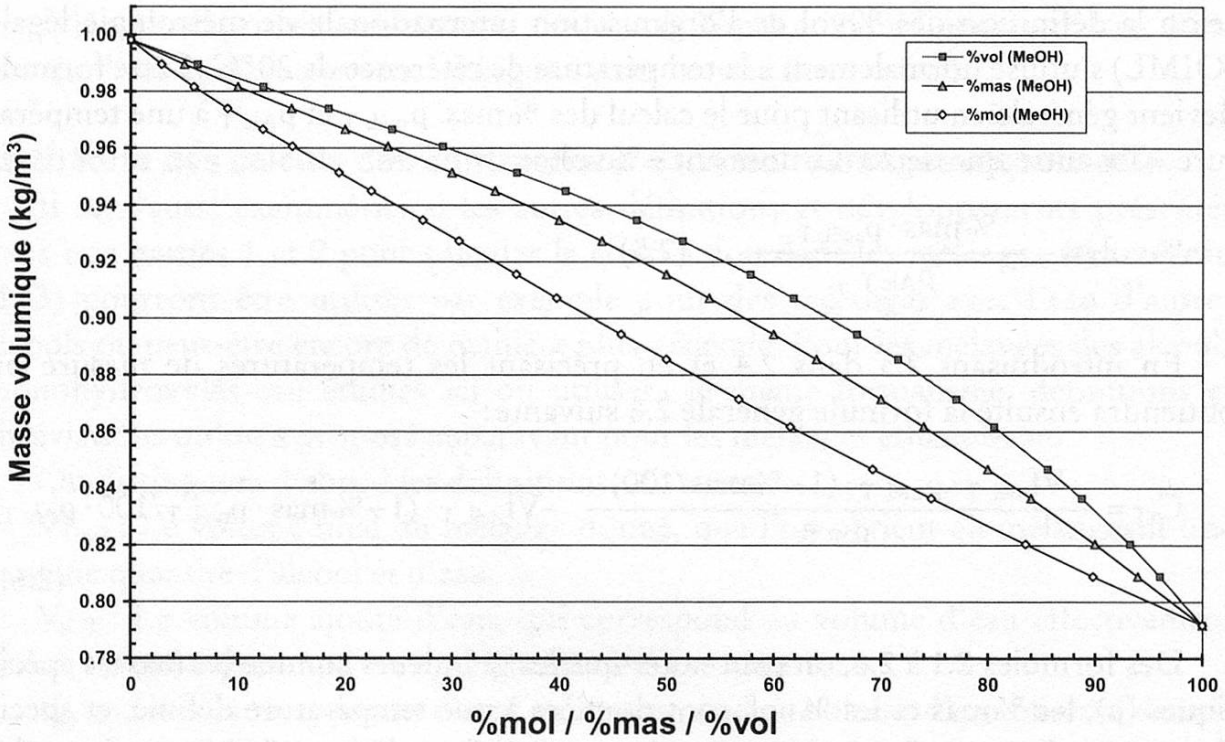

Figure 1 **Représentation de la masse volumique dans les mélanges méthanol-eau à 20 °C en fonction des %vol, %mas et %mol**

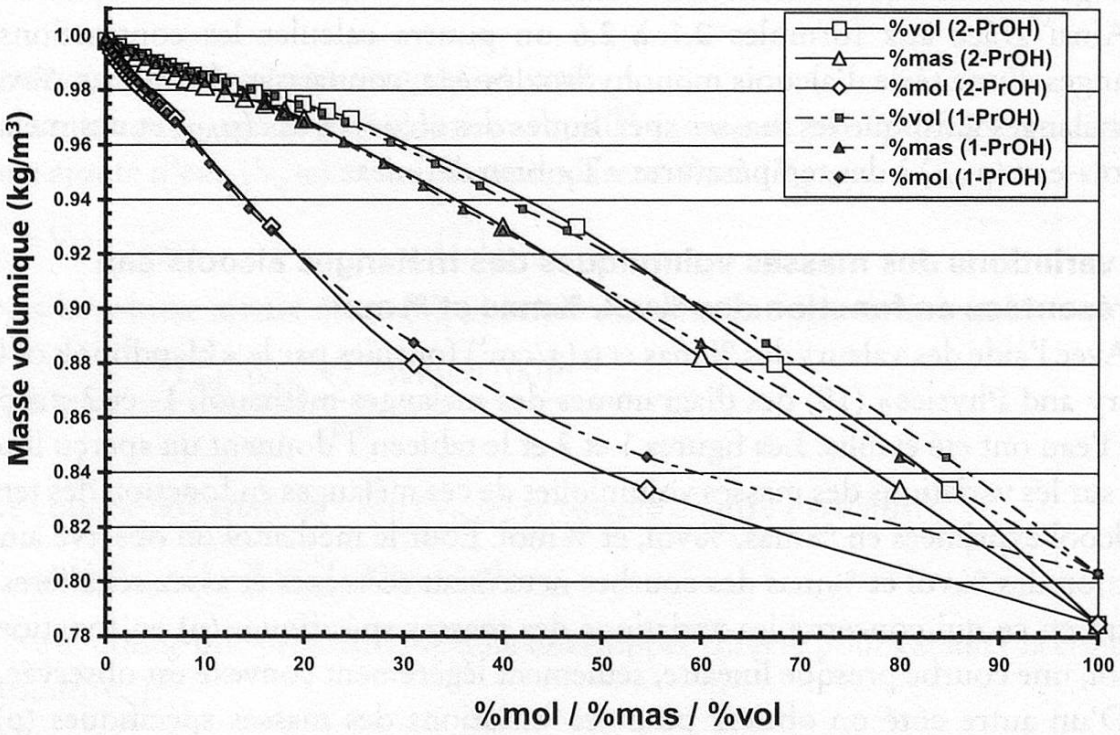

Figure 2 **Représentation de la masse volumique dans les mélanges 1- et 2-propanol-eau à 20 °C en fonction des %vol, %mas et %mol**

Tableau 1

Les masses volumiques ρ (kg/m³) à 20 °C des mélanges méthanol, 1- et 2-propanol-eau, données en fonction des %vol, %mas et %mol (20)

méthanol (20 °C)				*1-propanol (20 °C)*				*2-propanol (20 °C)*			
mas. vol. (kg/m³)	*%mas*	*%vol*	*%mol*	*mas. vol. (kg/m³)*	*%mas*	*%vol*	*%mol*	*mas. vol. (kg/m³)*	*%mas*	*%vol*	*%mol*
998,2	0,0	0,00	0,00	998,2	0,0	0,00	0,00	998,2	0,0	0,00	0,00
989,6	5,0	6,24	2,87	996,3	1,0	1,24	0,30	996,0	1,0	1,27	0,30
981,6	10,0	12,39	5,88	994,6	2,0	2,48	0,61	993,9	2,0	2,53	0,61
974,0	15,0	18,45	9,03	992,8	3,0	3,71	0,92	992,0	3,0	3,79	0,92
966,6	20,0	24,41	12,32	991,1	4,0	4,93	1,23	990,2	4,0	5,05	1,23
960,6	24,0	29,12	15,08	989,6	5,0	6,16	1,55	988,8	5,0	6,30	1,55
951,4	30,0	36,05	19,42	988,2	6,0	7,38	1,88	987,1	6,0	7,55	1,88
945,0	34,0	40,58	22,46	986,8	7,0	8,60	2,21	985,5	7,0	8,79	2,21
934,7	40,0	47,22	27,27	985,5	8,0	9,81	2,54	984,3	8,0	10,03	2,54
927,3	44,0	51,53	30,65	984,2	9,0	11,03	2,88	983,1	9,0	11,27	2,88
915,6	50,0	57,82	36,00	982,9	10,0	12,23	3,22	981,6	10,0	12,51	3,22
907,2	54,0	61,87	39,77	980,4	12,0	14,64	3,93	979,3	12,0	14,97	3,93
894,4	60,0	67,78	45,76	977,9	14,0	17,04	4,65	977,2	14,0	17,43	4,65
885,6	64,0	71,59	50,00	974,9	16,0	19,42	5,40	975,1	16,0	19,88	5,40
871,5	70,0	77,05	56,75	971,9	18,0	21,78	6,17	972,5	18,0	22,31	6,18
861,8	74,0	80,55	61,55	968,6	20,0	24,11	6,97	969,6	20,0	24,71	6,97
846,8	80,0	85,56	69,23	961,2	24,0	28,71	8,65	930,2	40,0	47,41	16,66
836,5	84,0	88,75	74,70	953,3	28,0	33,22	10,44	882,4	60,0	67,46	31,02
820,4	90,0	93,26	83,50	945,2	32,0	37,65	12,36	834,1	80,0	85,03	54,53
808,9	94,0	96,04	89,81	937,0	36,0	41,99	14,43	784,8	100,0	100,00	100,00
791,7	100,0	100,00	100,00	928,8	40,0	46,50	16,66				
				887,5	60,0	66,50	31,02				
				847,0	80,0	54,53	84,70				
				803,4	100,0	100,00	100,00				

irrégulières. D'autre part les courbes respectives du 1- et 2-propanol dans ce domaine sont presque superposées, alors que pour la partie du diagramme riche en alcool les deux courbes s'écartent assez fortement.

Si ces diagrammes montrent les relations compliquées qui existent entre les masses volumiques et respectivement les %vol, %mas et %mol, ils ne peuvent cependant pas être directement mis en relation avec la contraction.

Calculs et représentations des contractions dans divers mélanges alcools-eau en fonction des %vol, %mas et %mol

Les contractions ont été calculées et représentées en fonction des trois différentes expressions pouvant être utilisées pour exprimer les concentrations alcooliques dans les mélanges alcools-eau, c'est à dire les %vol, %mas et %mol, et à différentes températures, à l'aide de formules développées avant. Si les trois expressions des teneurs alcooliques sont d'une certaine manière reliées les unes aux autres, elles expriment cependant des grandeurs bien distinctes. Ainsi les %vol et %mas donnent respectivement des informations sur des rapports de volumes et de masses, alors que les %mol informent sur des rapports moléculaires. Dans les différentes figures on pourra ainsi observer les contractions, exprimées en fonction des %mol, %mas et %vol, comme trois courbes caractéristiques et distinctes, nettement décalées l'une par rapport à l'autre.

Du fait que contrairement à l'éthanol on ne dispose pas pour les mélanges du méthanol, du 1- et 2-propanol et du tert-butanol avec l'eau, de données officielles recommandées, on a essayé de choisir les valeurs de la littérature scientifique qui nous paraissaient les meilleures et permettant de calculer les courbes de contraction les plus régulières. On peut remarquer, que comme actuellement on ne dispose que pour l'éthanol, de tables alcoométriques officielles détaillées (4–5), le présent travail pourrait être un premier pas dans le sens d'en faire de même pour les autres mélanges alcooliques. Si dans les différentes tables reproduites ici, on donne pour cette série de mélanges alcools-eau, à différentes températures, les contractions en fonction de masses volumiques (ρ), %vol, %mas et %mol, il est cependant à noter que ces valeurs de la littérature à disposition ne conviennent en général pas pour établir de véritables tables alcoométriques.

Les mélanges méthanol-eau

La détermination de la contraction

Les contractions dans les mélanges méthanol-eau ont ainsi été calculées à partir de données extraites de:

A) « International critical tables of numerical data » où on trouve pour le méthanol pur et une série de mélanges méthanol-eau les %mas, en fonction des densités (d^t_4), équivalentes aux masses volumiques ρ (kg/m^3). Parmi plusieurs séries de valeurs, à différentes températures, les données de 0 et 20 °C, qui donnent les

contractions les plus régulières ont été choisies (20). De là avec les formules 1.6, 2.5 et 2.6 ont été calculés les $\%vol_T$, %mol, X_{alc} et les contractions des mélanges méthanol-eau, aux températures (T) de 0 et 20 °C (tableau 2a).

Tableau 2a
Les contractions (l/100 l), données en fonction de %vol, %mas et %mol pour le mélange méthanol-eau à 0 et 20 °C, avec les valeurs ICT (20)

		valeurs à 0 °C			*valeurs à 20 °C*		
%mas	*%mol*	*%vol*	*mas. vol.*	*contr.*	*%vol*	*mas. vol.*	*contr.*
0	0,00	0,00	0,9999	0,0000	0,00	0,9982	0,0000
2	1,13	2,46	0,9963	0,1066	2,51	0,9947	0,1692
5	2,88	6,12	0,9914	0,3107	6,24	0,9896	0,4313
7	4,06	8,54	0,9884	0,4700	8,72	0,9863	0,6119
10	5,88	12,15	0,9842	0,7345	12,39	0,9816	0,9019
12	7,12	14,54	0,9816	0,9281	14,83	0,9785	1,0946
15	9,03	18,11	0,9780	1,2450	18,45	0,9740	1,3932
17	10,33	20,47	0,9758	1,4742	20,85	0,9710	1,5883
20	12,33	24,01	0,9725	1,8142	24,41	0,9666	1,8857
22	13,69	26,34	0,9702	2,0278	26,77	0,9636	2,0731
24	15,08	28,67	0,9678	2,2286	29,12	0,9606	2,2573
28	17,95	33,28	0,9629	2,6129	33,75	0,9545	2,6056
30	19,42	35,56	0,9604	2,7963	36,05	0,9514	2,7696
32	20,93	37,82	0,9576	2,9451	38,32	0,9482	2,9194
34	22,46	40,07	0,9549	3,1020	40,58	0,9450	3,0660
38	25,63	44,51	0,9490	3,3539	45,03	0,9382	3,3049
40	27,27	46,70	0,9459	3,4593	47,22	0,9347	3,4080
42	28,94	48,87	0,9427	3,5507	49,39	0,9311	3,4964
44	30,65	51,02	0,9395	3,6392	51,53	0,9273	3,5586
48	34,17	55,24	0,9324	3,7200	55,75	0,9196	3,6598
50	36,00	57,31	0,9287	3,7527	57,82	0,9156	3,6874
52	37,86	59,37	0,9250	3,7725	59,86	0,9114	3,6881
54	39,77	61,39	0,9211	3,7663	61,87	0,9072	3,6844
58	43,72	65,37	0,9131	3,7120	65,83	0,8987	3,6522
60	45,76	67,32	0,9090	3,6803	67,78	0,8944	3,6237
62	47,85	69,22	0,9046	3,6021	69,70	0,8901	3,5907
64	50,00	71,11	0,9002	3,5198	71,59	0,8856	3,5298
68	54,44	74,81	0,8913	3,3312	75,26	0,8763	3,3585
70	56,75	76,63	0,8869	3,2364	77,05	0,8715	3,2478
72	59,12	78,42	0,8824	3,1259	78,82	0,8667	3,1321
74	61,55	80,17	0,8778	2,9994	80,55	0,8618	2,9994
78	66,60	83,56	0,8680	2,6625	83,92	0,8518	2,6945
80	69,23	85,25	0,8634	2,5228	85,56	0,8468	2,5343
82	71,93	86,89	0,8585	2,3430	87,16	0,8416	2,3444
84	74,70	88,49	0,8535	2,1466	88,75	0,8365	2,1614
88	80,49	91,54	0,8428	1,6555	91,80	0,8259	1,7301
90	83,50	93,02	0,8374	1,3963	93,26	0,8204	1,4813
92	86,61	94,48	0,8320	1,1321	94,68	0,8148	1,2145
94	89,81	95,90	0,8266	0,8628	96,04	0,8089	0,9043
98	96,50	98,68	0,8158	0,3091	98,73	0,7976	0,3284
100	100,00	100,00	0,8102	0,0000	100,00	0,7917	0,0000

B) Après transformations par le calcul des valeurs des articles de Benson et Kiyohara (21–22), donnant pour les mélanges méthanol-eau, éthanol-eau et 1-propanol-eau les volumes molaires d'excès (molar excess volume $= V^E/cm^3 \cdot mol^{-1}$) pour X_{H_2O} à plusieurs températures. De la formule 3.0, où X_1, M_1 et ρ_1 sont les fractions molaires, masses molaires et masses volumiques, ces dernières avec les indices 1 pour le méthanol et 2 pour l'eau:

$$V^E = X_1 M_1 \cdot (\rho_{mél.}^{-1} - \rho_1^{-1}) + X_2 M_2 \cdot (\rho_{mél.}^{-1} - \rho_2^{-1}) \qquad (3.0)$$

Après transformations des V^E données en fonction des X_{H_2O} dans les mélanges méthanol-eau, on peut en extraire les masses volumiques (ρ) que l'on peut ensuite exprimer en fonction des X_{MeOH}, %mas et %vol, par transformation avec 1.6, 2.5 et 2.6 (tableau 2b).

Il est important de remarquer ici que la formule 3.0, est nettement différente de la formule 2.6 (2.4), alors que visiblement les volumes d'excès (V^E) et les contractions (C) ont apparemment parfois été confondus dans la littérature.

La représentation de la contraction

La représentation des valeurs obtenues par le calcul de la contraction dans les mélanges méthanol-eau montre:

- Les courbes des contractions, représentées en fonction des %vol, %mas et %mol, ont un aspect symétrique et un déroulement régulier, avec un maximum autour de 3,7 (l/100 l). La courbe des contractions établie en fonction des %mol est particulièrement symétrique et centrée autour du maximum situé vers 40 %mol ($X_{MeOH} = 0{,}40$), tandis que les maxima des courbes des %vol et %mas sont situés respectivement vers 62 %vol et 55 %mas (figures 3a et 3b).
- Les courbes des contractions à différentes températures pour les mélanges méthanol-eau font apparaître qu'elles sont très proches, presque superposées. Pour vérifier cette caractéristique assez surprenante deux séries de courbes, établies à partir de données d'origines très diverses à des températures de 0, 15, 20, 30 °C (20–22) ont été représentées (figures 3a et 3b). Ces deux séries de courbes, qui ne se distinguent pratiquement pas pour les mélanges méthanol-eau, confirment nettement cette propriété caractéristique. Alors qu'en comparaison les contractions des mélanges éthanol-eau et des autres mélanges alcools-eau qui seront examinés ensuite dans ce travail, varient de manière plus ou moins importante en fonction des températures.

Tableau 2b

Les contractions (l/100 l), données en fonction de %vol, %mas et %mol pour le mélange méthanol-eau à 15, 20 et 30 °C, avec les valeurs canadiennes (21–22)

valeurs à 15 °C					*valeurs à 20 °C*					*valeurs à 30 °C*				
%mas/ 100	*Xalc*	*masse vol.*	*%vol/ 100*	*contr.*	*%mas/ 100*	*Xalc*	*masse vol.*	*%vol/ 100*	*contr.*	*%mas/ 100*	*Xalc*	*masse vol.*	*%vol/ 100*	*contr.*
0,0000	0,00000	0,999103	0,0000	0,00000	0,0000	0,00000	0,998207	0,0000	0,00000	0,0000	0,00000	0,995650	0,0000	0,00000
0,0024	0,00136	0,998647	0,0030	0,01605	0,0044	0,00246	0,997381	0,0055	0,03149	0,0089	0,00503	0,993975	0,0113	0,07527
0,0050	0,00281	0,998163	0,0063	0,03316	0,0071	0,00402	0,996870	0,0090	0,05239	0,0140	0,00793	0,993035	0,0178	0,11995
0,0053	0,00298	0,998108	0,0066	0,03537	0,0132	0,00745	0,995755	0,0166	0,09834	0,0256	0,01455	0,990930	0,0324	0,22294
0,0077	0,00434	0,997656	0,0096	0,05132	0,0137	0,00777	0,995653	0,0173	0,10270	0,0374	0,02140	0,988819	0,0473	0,33140
0,0084	0,00473	0,997530	0,0105	0,05626	0,0157	0,00888	0,995293	0,0197	0,11739	0,0428	0,02451	0,987877	0,0540	0,38087
0,0154	0,00870	0,996262	0,0192	0,10708	0,0252	0,01432	0,993589	0,0316	0,19358	0,0480	0,02760	0,986946	0,0607	0,42948
0,0258	0,01467	0,994405	0,0322	0,18551	0,0307	0,01748	0,992631	0,0385	0,23967	0,0531	0,03060	0,986062	0,0670	0,47782
0,0363	0,02074	0,992587	0,0453	0,26887	0,0319	0,01822	0,992396	0,0401	0,24925	0,0611	0,03529	0,984716	0,0769	0,55526
0,0364	0,02081	0,992557	0,0454	0,26885	0,0430	0,02463	0,990500	0,0538	0,34409	0,0688	0,03988	0,983417	0,0865	0,63094
0,0442	0,02536	0,991242	0,0551	0,33391	0,0499	0,02867	0,989329	0,0624	0,40439	0,0769	0,04476	0,982053	0,0966	0,71096
0,0444	0,02545	0,991208	0,0553	0,33442	0,0561	0,03237	0,988274	0,0701	0,46006	0,0866	0,05061	0,980444	0,1086	0,80667
0,0532	0,03062	0,989742	0,0661	0,40879	0,0577	0,03328	0,988009	0,0720	0,47299	0,1045	0,06161	0,977506	0,1307	0,98715
0,0608	0,03512	0,988517	0,0755	0,47684	0,0653	0,03782	0,986754	0,0815	0,54311	0,1194	0,07087	0,975092	0,1490	1,13696
0,0682	0,03956	0,987324	0,0847	0,54377	0,0718	0,04172	0,985691	0,0895	0,60344	0,1344	0,08033	0,972683	0,1673	1,28836
0,0847	0,04946	0,984755	0,1048	0,69620	0,0806	0,04700	0,984303	0,1003	0,68821	0,1637	0,09918	0,968046	0,2027	1,58494
0,1031	0,06070	0,981979	0,1272	0,87369	0,0882	0,05160	0,983098	0,1096	0,76053	0,2374	0,14903	0,956305	0,2905	2,29168
0,1085	0,06405	0,981173	0,1337	0,92682	0,1075	0,06344	0,980094	0,1332	0,94851	0,3077	0,19997	0,944613	0,3718	2,86510
0,1195	0,07090	0,979532	0,1471	1,03342	0,1131	0,06692	0,979252	0,1400	1,00569	0,3725	0,25030	0,933093	0,4447	3,27353
0,1212	0,07198	0,979303	0,1491	1,05294	0,1149	0,06802	0,978977	0,1421	1,02265	0,4267	0,29507	0,922874	0,5038	3,51749
0,1592	0,09624	0,973864	0,1948	1,43797	0,1300	0,07753	0,976691	0,1605	1,17467	0,4932	0,35375	0,909520	0,5739	3,68367
0,1652	0,10015	0,973112	0,2020	1,50896	0,1609	0,09732	0,972152	0,1977	1,49099	0,5421	0,39971	0,899208	0,6236	3,71651
0,2424	0,15250	0,962152	0,2931	2,26481	0,2395	0,15044	0,960546	0,2907	2,25950	0,5993	0,45689	0,886594	0,6798	3,65627
0,2431	0,15303	0,962095	0,2939	2,27720	0,2942	0,18992	0,952096	0,3541	2,72702	0,6039	0,46168	0,885552	0,6842	3,64702
0,3040	0,19724	0,952989	0,3641	2,79313	0,3679	0,24665	0,939909	0,4372	3,22959	0,6352	0,49476	0,878368	0,7138	3,56077
0,3770	0,25393	0,941171	0,4459	3,27446	0,3708	0,24893	0,939352	0,4403	3,23860	0,6807	0,54525	0,867687	0,7556	3,38732
0,4239	0,29272	0,932921	0,4970	3,48813	0,3762	0,25331	0,938520	0,4464	3,28134	0,7252	0,59750	0,856858	0,7950	3,14607

valeurs à 15 °C					valeurs à 20 °C					valeurs à 30 °C				
%mas/ 100	Xalc	masse vol.	%vol/ 100	contr.	%mas/ 100	Xalc	masse vol.	%vol/ 100	contr.	%mas/ 100	Xalc	masse vol.	%vol/ 100	contr.
0,4932	0,35377	0,919841	0,5701	3,66778	0,4320	0,29961	0,928329	0,5069	3,51771	0,7760	0,66080	0,844085	0,8379	2,78614
0,5367	0,39450	0,911149	0,6145	3,70056	0,4890	0,34992	0,917303	0,5670	3,65987	0,7956	0,68646	0,839008	0,8540	2,62105
0,5453	0,40276	0,909368	0,6231	3,69677	0,4951	0,35547	0,916102	0,5733	3,67019	0,8365	0,74215	0,828203	0,8863	2,23127
0,5958	0,45327	0,898647	0,6728	3,63590	0,5392	0,39694	0,907042	0,6183	3,69469	0,8712	0,79186	0,818775	0,9126	1,84803
0,6360	0,49564	0,889753	0,7111	3,52461	0,5800	0,43712	0,898379	0,6586	3,66407	0,9123	0,85399	0,807329	0,9422	1,33591
0,6805	0,54498	0,879741	0,7522	3,35980	0,6375	0,49722	0,885622	0,7136	3,52746	0,9127	0,85458	0,807165	0,9424	1,32370
0,7228	0,59454	0,869600	0,7898	3,10913	0,6387	0,49853	0,885369	0,7148	3,52599	0,9376	0,89421	0,800083	0,9597	0,98371
0,7726	0,65648	0,857393	0,8324	2,75448	0,6804	0,54491	0,875697	0,7532	3,35336	1,0000	1,00000	0,781667	1,0000	0,00000
0,8158	0,71356	0,846387	0,8677	2,37026	0,7222	0,59389	0,865731	0,7904	3,12692					
0,8434	0,75182	0,839188	0,8894	2,09176	0,7714	0,65490	0,853651	0,8324	2,78831					
0,8704	0,79073	0,831994	0,9100	1,79142	0,7709	0,65427	0,853702	0,8319	2,78342					
0,9048	0,84233	0,822639	0,9353	1,36870	0,8027	0,69594	0,845607	0,8581	2,51517					
0,9169	0,86127	0,819305	0,9440	1,21310	0,8056	0,69973	0,844833	0,8603	2,48409					
0,9872	0,97751	0,799506	0,9918	0,20413	0,8376	0,74371	0,836458	0,8857	2,17180					
1,0000	1,00000	0,795803	1,0000	0,00000	0,8421	0,74990	0,835276	0,8891	2,12379					
					0,8760	0,79889	0,826192	0,9148	1,74821					
					0,9099	0,85024	0,816863	0,9395	1,32541					
					0,9393	0,89691	0,808585	0,9600	0,92237					
					1,0000	1,00000	0,791102	1,0000	0,00000					

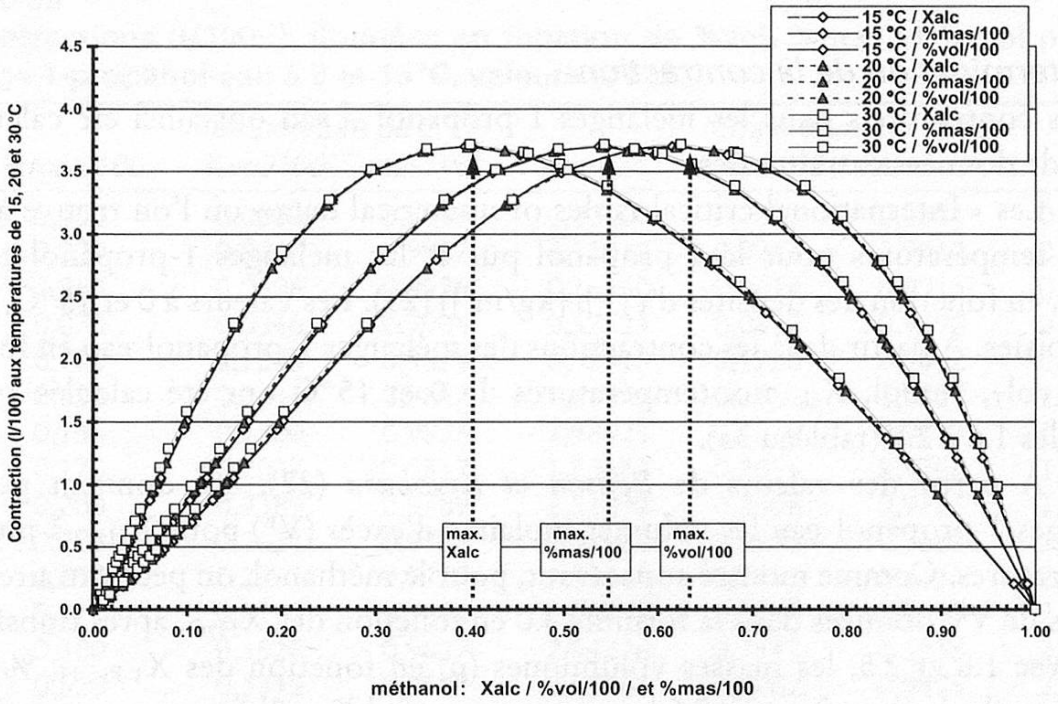

Figure 3a **Représentation des contractions à 15, 20 et 30 °C dans les mélanges méthanol-eau en fonction des %vol, %mas et %mol sur la base de données canadiennes** (22)

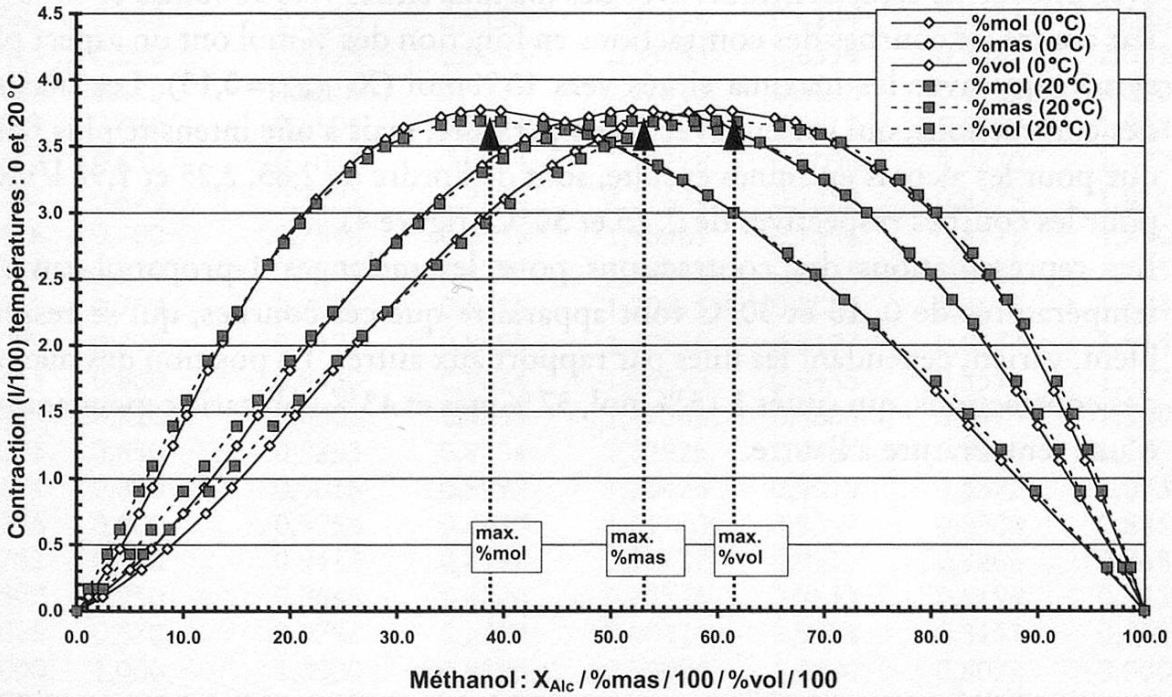

Figure 3b **Représentation des contractions à 0 et 20 °C dans les mélanges méthanol-eau en fonction des %vol, %mas et %mol sur la base de données ICT** (20)

Les mélanges 1-propanol-eau

La détermination de la contraction

Les contractions dans les mélanges 1-propanol – eau ont ainsi été calculées à partir de données extraites des:

A) Les «International critical tables of numerical data» où l'on trouve à différentes températures pour le 1-propanol pur et les mélanges 1-propanol-eau, les %mas, en fonction des densités d^t_4 (~ ρ [kg/m^3]) (23). Les valeurs à 0 et 15 °C, ont ici été choisies. À partir de là les contractions des mélanges 1-propanol-eau en fonction des $\%vol_T$, %mol, X_{alc} aux températures de 0 et 15 °C ont été calculés avec les formules 1.6 à 2.6 (tableau 3a).

B) À partir des valeurs de *Benson et Kiyohara* (22), qui donnent pour les mélanges 1-propanol-eau les volumes molaires d'excès (V^E) pour X_{H_2O} à plusieurs températures. Comme montré auparavant, pour le méthanol, on peut extraire de ces valeurs de V^E, données dans la formule 3.0 en fonction des X_{H_2O}, après transformation avec 1.6 et 2.5, les masses volumiques (ρ) en fonction des $X_{1\text{-PrOH}}$, %mas et %vol et calculer ensuite avec 2.6 les contractions (tableau 3b).

La représentation de la contraction

Les courbes de contractions obtenues avec les deux séries de valeurs calculées pour les mélanges 1-propanol-eau permettent d'observer:

- Ces courbes représentées en fonction des %vol et %mas, sont peu symétriques avec une forme caractéristique, avec des maxima situés vers 38 %mas et 43 %vol. Par contre les courbes des contractions en fonction des %mol ont un aspect plus symétrique avec les maxima situés vers 15 %mol ($X_{1\text{-PrOH}}$=0,15). Les maxima des contractions, qui varient avec la température, mais à une intensité plus faible que pour les alcools examinés ensuite, sont de l'ordre de 2,65, 2,25 et 1,97 l/100 l, pour les courbes respectives de 0, 15 et 30 °C (figure 4).
- Les représentations des contractions pour les mélanges 1-propanol-eau aux températures de 0, 15 et 30 °C font apparaître que ces courbes, qui se ressemblent, varient cependant les unes par rapport aux autres. La position des maxima des contractions, qui situés à 15 %mol, 37 %mas et 43 %vol, varie cependant peu d'une température à l'autre.

Tableau 3a

Les contractions (l/100 l), données en fonction de %vol, %mas et %mol pour le mélange 1-propanol-eau à 0 et 15 °C, valeurs ICT (23)

		Température de 0 °C			*Température de 15 °C*		
Xalc	*%mas/100*	*%vol/100*	*mas. vol.*	*contrac.*	*%vol/100*	*mas. vol.*	*contrac.*
0,0000	0,000	0,0000	0,9999	0,00000	0,0000	0,9991	0,00000
0,0061	0,020	0,0243	0,9967	0,11912	0,0247	0,9960	0,16590
0,0155	0,050	0,0606	0,9926	0,36330	0,0614	0,9915	0,41730
0,0221	0,070	0,0846	0,9904	0,57724	0,0857	0,9890	0,62990
0,0322	0,100	0,1205	0,9874	0,92517	0,1220	0,9852	0,93890
0,0393	0,120	0,1444	0,9857	1,18572	0,1460	0,9828	1,16430
0,0503	0,150	0,1800	0,9833	1,58923	0,1819	0,9793	1,50550
0,0579	0,170	0,2037	0,9817	1,85647	0,2056	0,9768	1,70740
0,0697	0,200	0,2389	0,9789	2,21292	0,2408	0,9723	1,93410
0,0780	0,220	0,2621	0,9763	2,37161	0,2639	0,9688	2,02450
0,0909	0,250	0,2965	0,9717	2,53148	0,2982	0,9633	2,12260
0,0998	0,270	0,3190	0,9682	2,58877	0,3207	0,9594	2,16930
0,1139	0,300	0,3525	0,9627	2,64226	0,3542	0,9535	2,22510
0,1237	0,320	0,3745	0,9589	2,65961	0,3762	0,9495	2,24420
0,1390	0,350	0,4071	0,9530	2,65781	0,4088	0,9434	2,25620
0,1497	0,370	0,4286	0,9491	2,65588	0,4302	0,9392	2,24290
0,1666	0,400	0,4603	0,9430	2,61934	0,4621	0,9331	2,24640
0,1784	0,420	0,4814	0,9391	2,60871	0,4831	0,9290	2,24050
0,1970	0,450	0,5125	0,9332	2,58083	0,5141	0,9228	2,20970
0,2100	0,470	0,5329	0,9291	2,53951	0,5345	0,9186	2,17970
0,2307	0,500	0,5633	0,9232	2,49852	0,5648	0,9124	2,14110
0,2452	0,520	0,5833	0,9192	2,45943	0,5848	0,9084	2,12250
0,2682	0,550	0,6130	0,9132	2,39418	0,6144	0,9023	2,08010
0,2844	0,570	0,6325	0,9093	2,35753	0,6339	0,8983	2,05170
0,3102	0,600	0,6614	0,9033	2,27913	0,6628	0,8922	2,00010
0,3285	0,620	0,6805	0,8994	2,23383	0,6818	0,8882	1,96200
0,3577	0,650	0,7087	0,8934	2,14228	0,7098	0,8820	1,87780
0,3784	0,670	0,7272	0,8894	2,07684	0,7282	0,8779	1,81680
0,4116	0,700	0,7548	0,8835	1,98361	0,7556	0,8719	1,74060
0,4353	0,720	0,7728	0,8795	1,90940	0,7738	0,8680	1,70590
0,4735	0,750	0,7996	0,8736	1,80313	0,8002	0,8618	1,58440
0,5009	0,770	0,8171	0,8695	1,70846	0,8177	0,8577	1,51490
0,5453	0,800	0,8430	0,8634	1,56555	0,8435	0,8516	1,39730
0,5773	0,820	0,8600	0,8594	1,47368	0,8604	0,8475	1,30870
0,6295	0,850	0,8853	0,8534	1,32925	0,8854	0,8413	1,17090
0,6674	0,870	0,9016	0,8492	1,20473	0,9018	0,8372	1,07340
0,7296	0,900	0,9258	0,8429	1,01100	0,9257	0,8308	0,88550
0,7752	0,920	0,9417	0,8387	0,87722	0,9415	0,8266	0,76880
0,8507	0,950	0,9646	0,8320	0,62124	0,9643	0,8199	0,53320
0,9065	0,970	0,9792	0,8272	0,40521	0,9791	0,8153	0,35810
1,0000	1,000	1,0000	0,8194	0,00000	1,0000	0,8077	0,00000

Tableau 3b

Les contractions (l/100 l), données en fonction de %vol, %mas et %mol pour le mélange 1-propanol-eau à 20 et 30 °C, valeurs canadiennes (22)

Température de 20 °C					*Température de 30 °C*				
Xalc	*%mas/100*	*%vol/100*	*mas. vol.*	*contrac.*	*Xalc*	*%mas/100*	*%vol/100*	*mas. vol.*	*contrac.*
0,0000	0,0000	0,0000	0,998207	0,00000	0,0000	0,0000	0,0000	0,995650	0,00000
0,0022	0,0072	0,0090	0,996966	0,05064	0,0012	0,0039	0,0049	0,994969	0,03028
0,0053	0,0174	0,0215	0,995305	0,12931	0,0076	0,0248	0,0309	0,991476	0,20167
0,0083	0,0272	0,0336	0,993767	0,20991	0,0144	0,0465	0,0578	0,988074	0,40103
0,0104	0,0338	0,0418	0,992771	0,26948	0,0202	0,0643	0,0796	0,985420	0,57342
0,0149	0,0481	0,0593	0,990680	0,40163	0,0256	0,0804	0,0994	0,983050	0,73258
0,0205	0,0651	0,0801	0,988300	0,56898	0,0302	0,0941	0,1160	0,981070	0,86863
0,0249	0,0786	0,0965	0,986506	0,70823	0,0356	0,1095	0,1347	0,978865	1,02271
0,0273	0,0854	0,1048	0,985604	0,78060	0,0397	0,1211	0,1488	0,977088	1,12744
0,0346	0,1069	0,1307	0,982861	1,01124	0,0450	0,1358	0,1665	0,974952	1,26850
0,0372	0,1142	0,1396	0,981917	1,08937	0,0505	0,1507	0,1843	0,972610	1,39090
0,0451	0,1361	0,1658	0,979126	1,32042	0,0547	0,1617	0,1973	0,970790	1,47048
0,0500	0,1494	0,1817	0,977334	1,45199	0,0592	0,1735	0,2113	0,968757	1,54813
0,0566	0,1668	0,2023	0,974848	1,60447	0,0659	0,1904	0,2311	0,965718	1,64054
0,0596	0,1745	0,2115	0,973680	1,66530	0,0693	0,1990	0,2412	0,964116	1,68169
0,0707	0,2024	0,2441	0,969062	1,83884	0,0804	0,2259	0,2723	0,958940	1,78707
0,0801	0,2250	0,2701	0,964953	1,93497	0,1035	0,2779	0,3313	0,948208	1,89608
0,1017	0,2741	0,3258	0,955306	2,05459	0,1235	0,3196	0,3775	0,939510	1,95104
0,1463	0,3636	0,4240	0,937024	2,13614	0,1504	0,3712	0,4332	0,928503	1,96629
0,1957	0,4480	0,5126	0,919478	2,10581	0,1996	0,4541	0,5200	0,910955	1,94911
0,1989	0,4530	0,5178	0,918462	2,10584	0,2507	0,5274	0,5937	0,895533	1,88169
0,2560	0,5344	0,5996	0,901720	2,02376	0,3040	0,5929	0,6573	0,881872	1,78804
0,2988	0,5870	0,6507	0,890879	1,93443	0,3521	0,6444	0,7058	0,871189	1,68904
0,3464	0,6387	0,6997	0,880352	1,83359	0,3946	0,6850	0,7429	0,862807	1,59497
0,3926	0,6831	0,7407	0,871292	1,72540	0,4485	0,7306	0,7838	0,853410	1,47244
0,3970	0,6871	0,7442	0,870408	1,70663	0,5083	0,7752	0,8226	0,844188	1,32725
0,4421	0,7255	0,7788	0,862616	1,59929	0,5563	0,8070	0,8498	0,837629	1,21373
0,5046	0,7726	0,8201	0,853032	1,44510	0,5875	0,8261	0,8658	0,833683	1,13947

Température de 20 °C					Température de 30 °C				
Xalc	*%mas/100*	*%vol/100*	*mas. vol.*	*contrac.*	*Xalc*	*%mas/100*	*%vol/100*	*mas. vol.*	*contrac.*
0,5609	0,8099	0,8520	0,845452	1,30818	0,6596	0,8660	0,8986	0,825377	0,96412
0,5900	0,8275	0,8669	0,841783	1,22952	0,7015	0,8868	0,9153	0,820993	0,86041
0,6585	0,8654	0,8981	0,833968	1,05612	0,7590	0,9131	0,9360	0,815421	0,71683
0,7115	0,8916	0,9192	0,828463	0,91487	0,7912	0,9267	0,9465	0,812496	0,63492
0,7617	0,9142	0,9370	0,823647	0,78070	0,8062	0,9328	0,9511	0,811140	0,59152
0,7908	0,9265	0,9465	0,820973	0,69812	0,8514	0,9503	0,9644	0,807300	0,47227
0,8525	0,9507	0,9649	0,815618	0,51999	0,8807	0,9610	0,9723	0,804886	0,38945
0,8812	0,9612	0,9727	0,813216	0,43035	0,9267	0,9768	0,9839	0,801194	0,25068
0,9328	0,9789	0,9854	0,809003	0,25750	0,9723	0,9915	0,9942	0,797605	0,09771
0,9550	0,9861	0,9905	0,807240	0,17988	1,0000	1,0000	1,0000	0,795470	0,00000
1,0000	1,0000	1,0000	0,803600	0,00000					

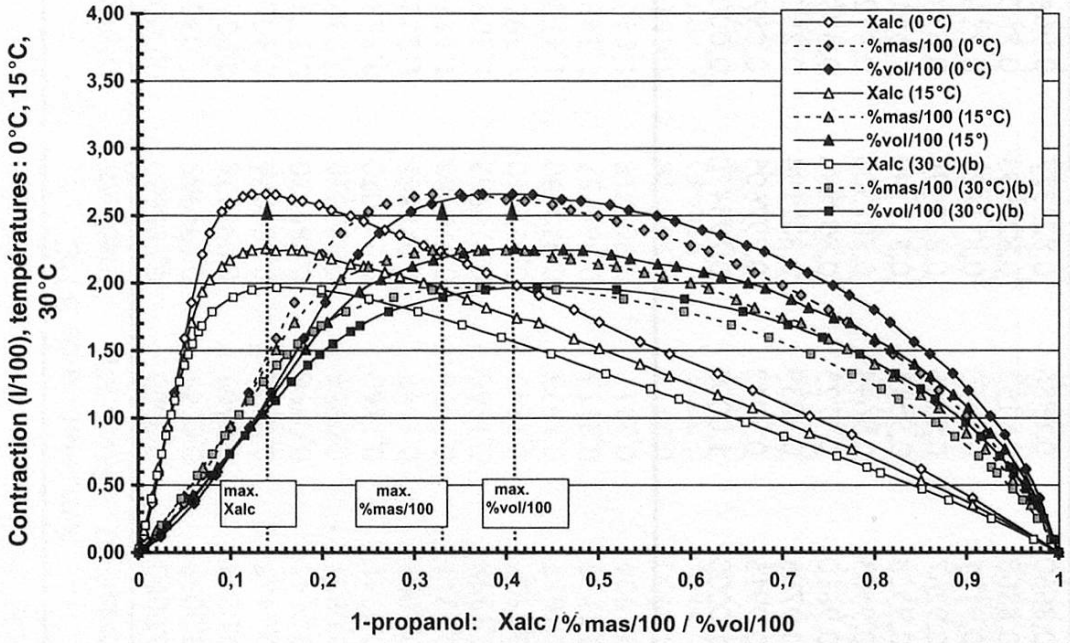

Figure 4 **Représentation des contractions à 0, 15 et 30 °C dans les mélanges 1-propanol-eau en fonction des %vol, %mas et %mol sur la base de données ICT et canadiennes** (22–23)

Les mélanges 2-propanol-eau

La détermination de la contraction

Les contractions dans les mélanges 2-propanol-eau ont été calculées à partir de données des « International critical tables of numerical data », où l'on trouve à différentes températures pour le 2-propanol pur et les mélanges 2-propanol-eau, les %mas, en fonction des densités d^t_4 (~ ρ [kg/m³]) (24). Ces valeurs à 0, 15 et 30 °C, basés sur des travaux assez anciens ont été choisies, à défaut d'autres valeurs trouvées. À partir de là les contractions des mélanges 2-propanol-eau en fonction des $\%vol_T$, %mol, X_{alc} aux températures de 0, 15 et 30 °C ont été calculés avec les formules 1.6 à 2.6 (tableau 4).

La représentation de la contraction

Les courbes de contractions obtenues avec les valeurs calculées pour les mélanges 2-propanol-eau permettent d'observer :

- Ces courbes représentées d'abord en fonction des %vol et %mas, ont un aspect peu symétrique mais un déroulement caractéristique avec les maxima situés vers 38 %vol et 43 %mas. D'un autre côté les courbes des contractions établies en fonction des %mol ont un aspect plus régulier avec des maxima situés vers 15 %mol ($X_{1\text{-PrOH}}$=0,15). Les maxima des contractions, qui varient fortement sont de l'ordre de 3,86, 3,35 et 3,07 l/100 l), pour les courbes de 0, 15 et 30 °C (figure 5).

Tableau 4

Les contractions (l/100 l), données en fonction de %vol, %mas et %mol pour le mélange 2-propanol-eau à 0, 15 et 30 °C, valeurs ICT (24)

		Température de 0 °C			*Température de 15 °C*			*Température de 30 °C*		
%mas/100	*Xalc*	*mas. vol.*	*%vol/100*	*contr.*	*mas. vol.*	*%vol/100*	*contr.*	*mas. vol.*	*%vol/100*	*contr.*
0,00	0,0000	0,9999	0,0000	0,00000	0,99913	0,0000	0,00000	0,9957	0,0000	0,00000
0,05	0,0155	0,9916	0,0619	0,39655	0,99040	0,0628	0,44519	0,9871	0,0635	0,53147
0,10	0,0322	0,9856	0,1230	1,00828	0,98360	0,1246	1,06544	0,9794	0,1260	1,13156
0,15	0,0502	0,9814	0,1836	1,79186	0,97790	0,1859	1,78207	0,9720	0,1876	1,74128
0,20	0,0697	0,9777	0,2439	2,61753	0,97150	0,2462	2,40973	0,9642	0,2482	2,28765
0,25	0,0908	0,9727	0,3034	3,29600	0,96420	0,3055	2,92427	0,9549	0,3072	2,65072
0,30	0,1139	0,9652	0,3612	3,69351	0,95493	0,3630	3,20645	0,9446	0,3647	2,87859
0,35	0,1390	0,9557	0,4173	3,85513	0,94460	0,4190	3,34797	0,9338	0,4206	3,02219
0,40	0,1666	0,9450	0,4716	3,86136	0,93330	0,4731	3,35456	0,9224	0,4749	3,06821
0,45	0,1970	0,9338	0,5242	3,78554	0,92200	0,5258	3,33104	0,9106	0,5274	3,03674
0,50	0,2306	0,9224	0,5753	3,65954	0,91040	0,5768	3,24342	0,8990	0,5785	2,99483
0,55	0,2682	0,9109	0,6250	3,49398	0,89880	0,6264	3,12489	0,8871	0,6279	2,88533
0,60	0,3102	0,8994	0,6732	3,29996	0,88690	0,6743	2,94065	0,8752	0,6758	2,74220
0,65	0,3576	0,8878	0,7199	3,06588	0,87520	0,7209	2,74819	0,8631	0,7220	2,54166
0,70	0,4116	0,8761	0,7651	2,79137	0,86346	0,7659	2,51982	0,8511	0,7668	2,31894
0,75	0,4735	0,8644	0,8088	2,48791	0,85170	0,8095	2,25778	0,8392	0,8100	2,07446
0,80	0,5453	0,8528	0,8511	2,16749	0,83979	0,8514	1,94621	0,8273	0,8518	1,79635
0,85	0,6295	0,8408	0,8916	1,76995	0,82780	0,8917	1,59310	0,8151	0,8917	1,44725
0,90	0,7296	0,8287	0,9304	1,33049	0,81553	0,9301	1,17331	0,8029	0,9300	1,06367
0,95	0,8507	0,8160	0,9671	0,78699	0,80260	0,9662	0,63809	0,7904	0,9664	0,60742
1,00	1,0000	0,8016	1,0000	0,00000	0,78913	1,0000	0,00000	0,7770	1,0000	0,00000

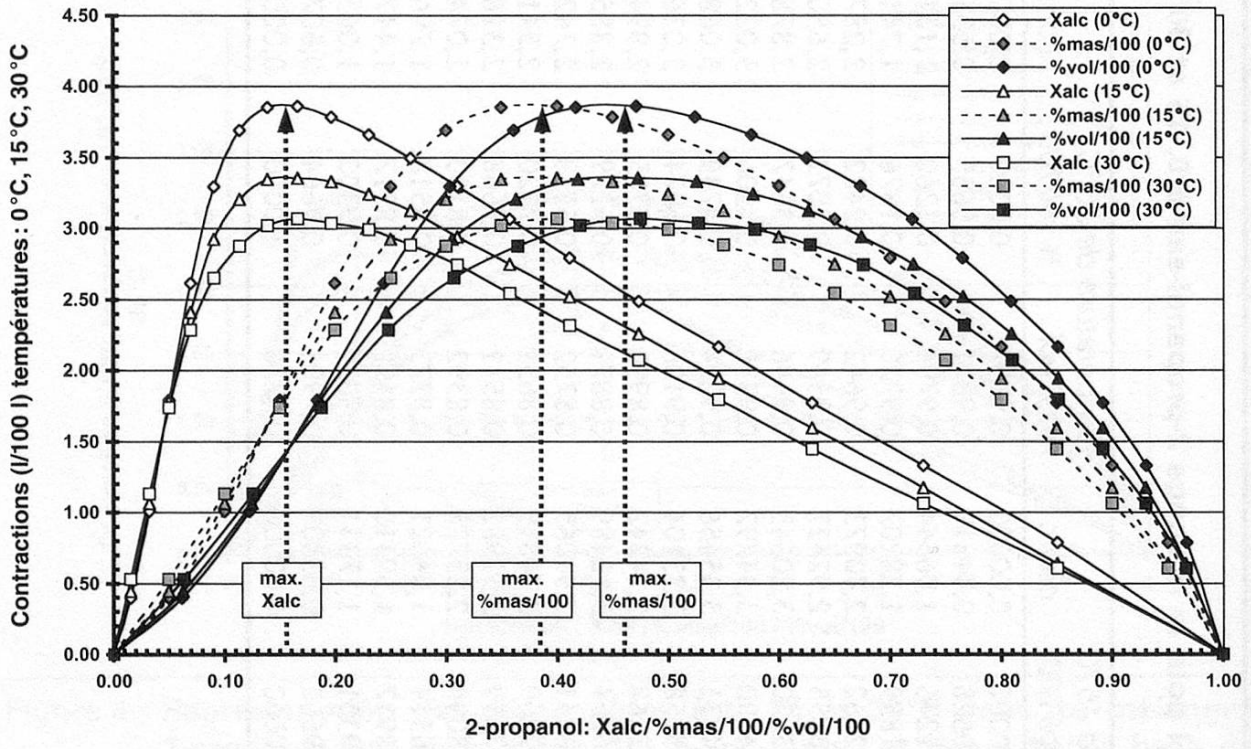

Figure 5 **Représentation des contractions à 0, 15 et 30 °C dans les mélanges 2-propanol-eau en fonction des %vol, %mas et %mol sur la base de données de ICT** (24)

- Les représentations des contractions pour les mélanges 2-propanol-eau aux températures de 0, 15 et 30 °C, font apparaître que ces courbes ressemblent à celles du 1-propanol mais avec des intensités cependant beaucoup plus fortes. On peut aussi observer que l'intensité de ces courbes varie fortement en fonction des températures, alors que les positions des maxima des contractions sont stables autour de 16 %mol, 39 %vol et 46 %mas.

Les mélanges tert-butanol-eau

La détermination de la contraction

On peut d'abord constater, que très peu des valeurs de masses volumiques, données dans les mélanges en fonction des teneurs en tert-butanol pour toute la gamme des concentrations, de 0 à 1 $X_{tert\text{-}BOH}$, ont été trouvées dans la littérature. Il est probable que cela vient du fait, que le tert-butanol, qui est entièrement miscible avec l'eau, a un point de fusion plutôt élevé de 25,7 °C. Ce point de fusion peut expliquer la difficulté rencontrée, lors des déterminations des masses volumiques et teneurs en alcool à des températures <25 °C et plus spécialement dans la région des $X_{tert\text{-}BOH}$ riches en alcool.

Tableau 5

Les contractions (l/100 l), pour le mélange tert-butanol-eau, données en fonction de %vol, %mas et %mol, à 15, 25 et 35°C, valeurs japonaises (25)

		Température de 15 °C			*Température de 25 °C*			*Température de 35 °C*		
X alc	*%mas*	*%vol/100*	*mas. vol.*	*contr.*	*%vol/100*	*mas. vol.*	*contr.*	*%vol/100*	*mas. vol.*	*contr.*
0,0000	0,0000	0,0000	0,999100	0,00000	0,0000	0,997045	0,00000	0,0000	0,994032	0,00000
0,0080	0,0321	0,0405	0,993845	0,32703	0,0408	0,991596	0,33938	0,0411	0,988505	0,35958
0,0160	0,0627	0,0787	0,989440	0,69129	0,0793	0,987058	0,72018	0,0798	0,983718	0,74150
0,0240	0,0919	0,1148	0,985835	1,09305	0,1157	0,983159	1,12022	0,1164	0,979350	1,11820
0,0320	0,1197	0,1492	0,982671	1,50006	0,1502	0,979380	1,49037	0,1511	0,975173	1,47027
0,0400	0,1463	0,1818	0,979776	1,89803	0,1829	0,975742	1,83590	0,1839	0,970900	1,77097
0,0480	0,1718	0,2128	0,976771	2,25025	0,2139	0,971873	2,12058	0,2149	0,966309	1,99947
0,0560	0,1961	0,2421	0,973346	2,52604	0,2432	0,967594	2,32732	0,2441	0,961511	2,16923
0,0640	0,2195	0,2699	0,969461	2,72236	0,2709	0,963076	2,47569	0,2718	0,956594	2,29156
0,0720	0,2419	0,2962	0,965246	2,85413	0,2971	0,958367	2,57238	0,2980	0,951627	2,37579
0,0800	0,2634	0,3210	0,960891	2,94288	0,3219	0,953648	2,63840	0,3229	0,946730	2,43676
0,0880	0,2841	0,3447	0,956476	2,99864	0,3455	0,949030	2,68748	0,3464	0,941912	2,47737
0,0960	0,3040	0,3671	0,952112	3,03486	0,3679	0,944511	2,72117	0,3688	0,937245	2,50732
0,1040	0,3231	0,3885	0,947847	3,05824	0,3892	0,940112	2,74340	0,3902	0,932708	2,52606
0,1120	0,3416	0,4088	0,943662	3,06817	0,4096	0,935823	2,75462	0,4105	0,928341	2,53965
0,1200	0,3593	0,4282	0,939577	3,06815	0,4289	0,931685	2,76077	0,4299	0,924103	2,54509
0,1280	0,3765	0,4467	0,935632	3,06386	0,4475	0,927666	2,75968	0,4484	0,920016	2,54623
0,1360	0,3930	0,4644	0,931837	3,05761	0,4652	0,923797	2,75604	0,4660	0,916079	2,54428
0,1440	0,4090	0,4814	0,928142	3,04501	0,4821	0,920039	2,74668	0,4830	0,912282	2,53935
0,1520	0,4244	0,4976	0,924548	3,02717	0,4983	0,916420	2,73580	0,4991	0,908574	2,52682
0,1600	0,4393	0,5132	0,921073	3,00704	0,5138	0,912911	2,72117	0,5146	0,904977	2,51018
0,1680	0,4537	0,5281	0,917748	2,98903	0,5287	0,909543	2,70721	0,5295	0,901530	2,49482
0,1760	0,4677	0,5424	0,914513	2,96723	0,5430	0,906234	2,68553	0,5438	0,898173	2,47483
0,1800	0,4745	0,5493	0,912870	2,94847	0,5499	0,904600	2,67185	0,5506	0,896494	2,45945

Les contractions pour la région des mélanges tert-butanol-eau pauvres en alcool ont cependant pu être calculées à partir de données extraites de *Tamura et al.* (25), qui donnent dans une table annexée pour les mélanges tert-butanol-eau, les valeurs affinées (smoothed) des masses volumiques (ρ [kg/m^3]) pour des $X_{tert\text{-}BOH}$ de 0 à 0,18, aux températures de 15, 25 et 35 °C. Comme montré auparavant on peut ainsi obtenir par transformations avec 1.6 et 2.5 et avec la formule 2.6 des contractions exprimées en fonction des $X_{tert\text{-}BOH}$, %mas et %vol. Or pour le calcul de la contraction on doit introduire aussi la masse volumique du tert-butanol pur. Sans doute aussi à cause du point de fusion élevé du tert-butanol, la masse volumique (ρ [kg/m^3]) de cet alcool pur, qui est seulement donnée à 25 °C : 0,7805 ; elle a cependant dû être estimée pour 15 °C : ~0,7885 et 35 °C : ~0,7725 (tableau 5).

La représentation de la contraction

Les courbes de contractions calculées pour un secteur des mélanges tert-butanol-eau permettent d'observer que les courbes représentées pour le domaine 0 à 0,18 $X_{tert\text{-}BOH}$, ont une forme caractéristique assez régulière. Avec les données à disposition nous pouvons cependant représenter la courbe des contractions dans les régions de concentrations, comprenant les maxima situés à 12 %mol, 35 %mas et 43 %vol. Comme déjà observé pour les autres mélanges alcools-eau les courbes des contractions établies en fonction des %mol ont ici aussi un aspect plus régulier. Les maxima des contractions varient aussi de manière notable de 3,07, 2,76 et 2,55 (l/100 l), avec les températures de 15, 25 et 35 °C, cependant qu'en fonction des températures les maxima restent stables vers 12 %mol, 35 %mas et 43 %vol (figure 6).

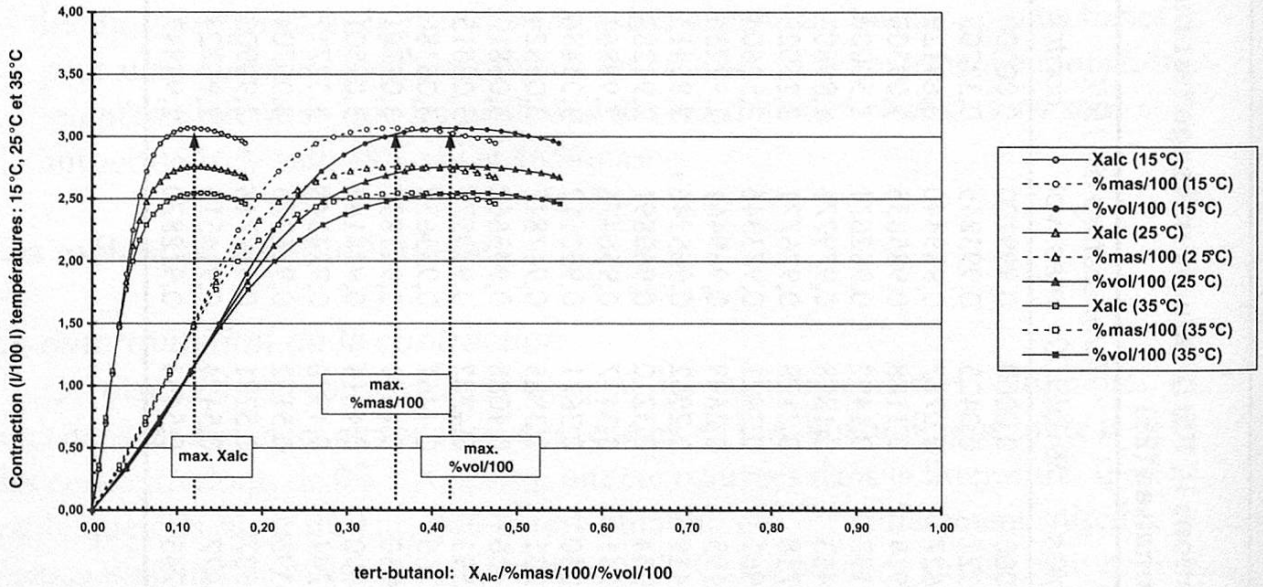

Figure 6 **Représentation des contractions à 15, 25 et 35 °C dans les mélanges tert-butanol-eau en fonction des %vol, %mas et %mol sur la base de données japonaises** (25)

Associations moléculaires dans les mélanges alcools-eau identifiées par la méthode des « variations continues »

Principe de la méthode

On va examiner ici si on peut appliquer la méthode dite des « variations continues » ou de « Job » aux courbes très caractéristiques qu'on obtient lorsque les contractions des mélanges alcools-eau varient en fonction des fractions molaires X_{Alc} (~ %mol).

On peut préciser que la méthode des variations continues, passée en revue par *Hill et Mac Carty* (26) et dont le principe avait été proposé par *Ostromisslensky* (20) *et Denison* (28) est en général connue sous le nom méthode de *Job* (29). Des méthodes analogues ont souvent été appliquées aux complexes forts présents en petite concentration, comme par exemple lors de l'étude de complexes fluorescents du bore par *Liebich et Marcantonatos* (30–31).

Par contre la méthode des variations continues n'est visiblement que peu utilisée pour des mélanges très concentrés et des rapports moléculaires plus compliqués, comme ici pour les mélanges alcools-eau. La méthode de Job sera utilisée ici à l'étude des variations des contractions dans des mélanges d'alcools monohydroxylés-eau, de 0 à 100 %mol. D'après la position des maxima des contractions on essayera d'avoir des informations +/- précises sur les rapports des molécules d'alcools et d'eau à ces emplacements particulièrement importants dans ces mélanges complexes.

Rappelons en bref le principe de cette méthode. On a d'abord la formule d'un équilibre de molécules d'alcool et d'eau, où ces deux composés sont représentés par les lettres et A et W, avec les coefficients i et j d'où :

$$A_i + W_j \rightleftarrows A_iW_j \qquad (4.1)$$

La méthode de Job permettant de déterminer, avec l'aide de l'emplacement du maximum de la courbe des contractions les rapports i/j des formules d'association en présence :

$$i/j = X_{Alc\,max}/X_{W\,max} = X_{Alc\,max}/(1 - X_{Alc\,max}) \qquad (4.2)$$

De là on tire : $X_{Alc\,max} = i/i+j$ (4.3)

Ainsi le maximum de la contraction exprimé en X_{Alc} ou en %mol donne les rapports des coefficients i/i+j, d'où on déduit le rapport i/j le plus probable des molécules d'alcool et d'eau en présence dans l'agrégat A_iW_j. Il est cependant à remarquer que la méthode de Job ne permet pas de déterminer la complexité « p » d'un système de type $(A_iW_j)_p$ et que les modèles proposés ne correspondent qu'au cas particulier dans lequel p = 1.

Résultats de l'application de la méthode

Les mélanges éthanol-eau

Pour les mélanges éthanol-eau, pour lesquels les maxima de la contraction observés se situent entre $X_{Alc}=0{,}25$ et 0,20, on avait pu faire les hypothèses suivantes (1):
A) $X_{Alc}=0{,}25$ on aurait donc: $i/i+j=1/4$ et de là $i/j=1/3$ et de là, la possibilité d'une association: $A_iW_j=A_1W_3$
B) Par ailleurs la forme des courbes des contractions est caractérisée par la présence d'inflexions (30–31), pouvant être un indice de polynucléarité. Ce qui avec un X_{Alc} situé entre 0,25 et 0,2, comme par exemple 0,222, et $i/i+j=2/9$ et $i/j=2/7$ correspondrait à une association moléculaire plus compliquée de type A_2W_7. Que de tels rapports éthanol-eau ne sont pas impossibles est aussi montré, par exemple par la diffraction de neutrons, du composé solide «cyclodextrine-ethanol octahydrate» (32).

Les mélanges méthanol-eau

Quand on examine les courbes de contraction du mélange méthanol-eau (tableau 2a et 2b et figure 3a et 3b) on peut observer des contractions intenses et des courbes larges et symétriques, un maximum se situant à un X_{Alc} légèrement au-dessous de 0,4.

D'où: $i/i+j=2/5$ et $i/j=2/3$

Ainsi en prenant $X_{Alc}=0{,}4$ correspondant à un rapport $i/j=2/3$ une association moléculaire proche de A_2W_3 peut être proposée.

Les mélanges 1-propanol-eau

Les contractions des mélanges 1-propanol-eau (tableaux 3a et 3b et figure 4) présentent des intensités qui sont nettement plus faibles que pour les autres alcools. Lors de la variation des contractions en fonction des X_{Alc} on a cependant une courbe de forme caractéristique ressemblant à celle du 2-propanol avec X_{Alc} situé vers 0,15.

D'où: $i/i+j=\sim 1/7$ et $i/j=1/6$

Partant de là on peut donc proposer une association moléculaire proche de $A_1\ W_6$.

Les mélanges 2-propanol-eau

Quand on examine la contraction du mélange 2-propanol-eau (tableau 4 et figure 5) en fonction des X_{Alc} on observe une courbe nettement moins régulière et centrée que pour les mélanges méthanol-eau. Avec un X_{Alc}, se situant près de 0,16, la valeur utilisée pour les calculs étant directement déduite de cette courbe.

$X_A=0{,}16$, d'où $i/i+j=1/6$ (=0.166) et $i/j=1/5$

Ainsi dans ce cas une association moléculaire proche de A_1W_5 peut être envisagée.

Les mélanges tert-butanol-eau

La courbe de la contraction du mélange tert-butanol-eau (tableau 5 et figure 6) est incomplète, n'allant que de 0 à 0,18 X_{Alc}. Cela permet cependant d'observer, avec des contractions assez intenses, un maximum de X_A proche de 0,12.

$X_A = 0{,}12$, d'où $i/i+j = 1/8$ et $i/j = 1/7$

Ce qui permet de déduire à une association moléculaire proche de A_1W_7

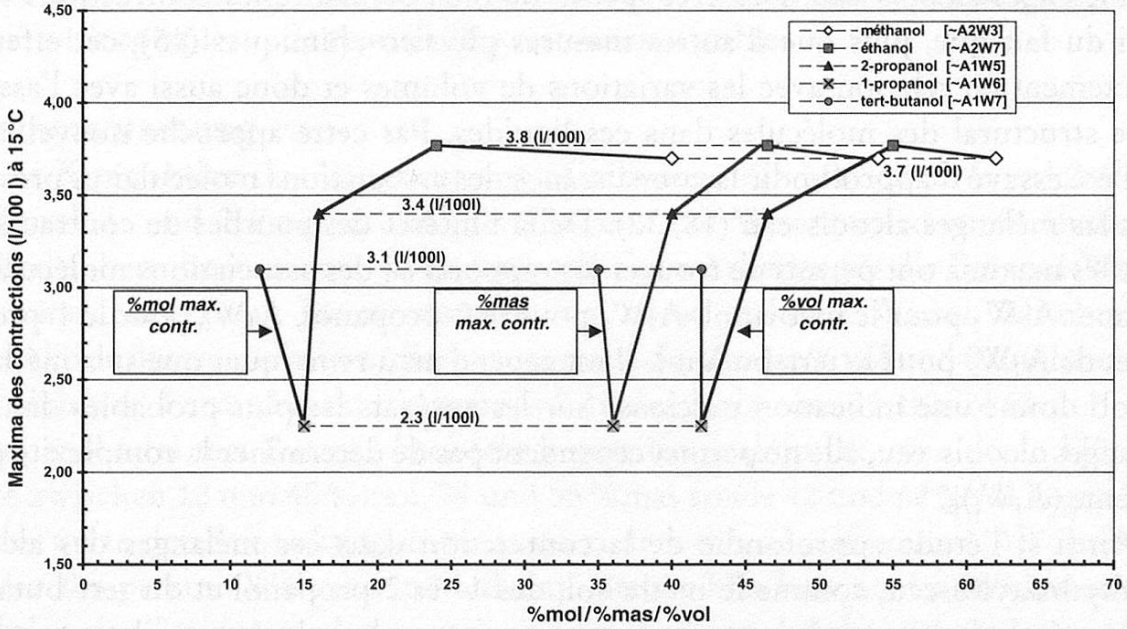

Figure 7 **La variation des maxima de contraction (l/100 l) à 15 °C, pour les alcools monohydroxylés méthanol, éthanol, 1- et 2-propanol et tert-butanol, en fonction des %vol, %mas et %mol**

Discussions

Les résultats obtenus dans ce travail permettent de voir que les variations des contractions en fonction des différentes sortes d'alcools étudiés, des %vol, %mas et %mol et des températures, sont complexes. Dans la figure 7, qui résume en partie les résultats présentés dans les paragraphes précédents, sont représentés les maxima des courbes de contractions en fonction des %mol, %mas et %vol, à 15 °C, dans les mélanges alcools-eau étudiés. Les positions des maxima de contractions en fonction des %mol varient de 12 %mol pour le tert-butanol à 40 %mol pour le méthanol. Cette figure montre pour le 1-propanol la contraction la plus faible de 2,25 (l/100 l) à 15 %mol, et la contraction la plus forte de 3,77 (l/100 l) à 23 %mol pour l'éthanol. Les lignes dans les quelles les maxima des contractions varient en fonction des %mas et %vol, ressemblent à peu près à la ligne variant en fonction des %mol, mais déplacées vers la droite, allant respectivement de 34 à 55 %mas et de 42 à 62 %vol.

Le présent travail fait ressortir que les intensités des maxima des contractions varient également de manière différente selon la sorte d'alcool et les températures. Ainsi si pour les mélanges méthanol-eau les variations des contractions en fonction des températures sont à peine perceptibles, pour les autres alcools examinés elles sont plus ou moins fortes.

Si les représentations des contractions en fonction des %mas et %vol sont difficiles à interpréter, par contre la représentation des contractions en fonction des %mol pourra donner en corrélation avec toute une série d'autres mesures physico-chimiques telle par exemple la viscosité (33), de précieuses indications sur la nature des mélanges alcools-eau. L'intérêt spécial de bien connaître les contractions vient aussi du fait que, plus que d'autres mesures physico-chimiques (15), cet effet est directement en relation avec les variations de volumes et donc aussi avec l'assemblage structural des molécules dans ces liquides. Par cette approche nouvelle il a ainsi été essayé d'approfondir la connaissance des associations moléculaires présents dans les mélanges alcools-eau (18, 32). De là l'intérêt des courbes de contractions, dont les maxima ont permis de trouver les rapports i/j des associations moléculaires comme: A_2W_3 pour le méthanol, A_1W_5 pour le 2-propanol, A_1W_6 pour le 1-propanol et de A_1W_7 pour le tert-butanol. Il est cependant à remarquer que si la méthode de Job donne une indication précieuse sur les agrégats les plus probables dans les mélanges alcools-eau, elle ne permet cependant pas de déterminer la complexité p du système $(A_iW_j)_p$.

Ainsi si l'étude approfondie de la contraction dans ces mélanges des alcools monhydroxylés-eau, comme le méthanol, des 1- et 2-propanol et du tert-butanol, n'a pas répondu à toutes les questions, elle aura cependant, à n'en pas douter, ouvert de nouveaux horizons dans le domaine de la connaissance et de l'application de ces mélanges importants.

Remerciements

Mes remerciements vont à Monsieur Claude Piguet, professeur à l'Université de Genève, pour des discussions sur l'application de la méthode de Job et aux Messieurs Hans-Beat Bürgi et Sam Leutwyler, professeurs à l'Université de Berne, pour d'intéressants entretiens sur interactions dans les liquides.

Résumé

Les contractions de volume des mélanges des alcools monohydroxylés, méthanol, 1- et 2-propanol et tert-butanol, avec l'eau sont déterminées ici en utilisant des méthodes semblables à celles développées dans nos études précédentes pour les mélanges éthanol-eau. On obtient pour chacun des mélanges alcool-eau des courbes de contractions, représentées en fonction des %mas, %vol et %mol, caractéristiques en ce qui concerne leurs intensités et formes. En passant du méthanol, 1- et 2-propanol au tert-butanol, on observe des courbes dont les maxima vont de 12 à 40 %mol, de 34 à 55 %mas et de 42 à 62 %vol.

L'intensité des maxima des contractions variera aussi de manière différente selon le genre d'alcool et la température. Ainsi, si pour le mélange méthanol-eau les variations des contractions en fonction de la température sont à peine perceptibles, pour les mélanges des autres alcools elles sont très nettement marquées. Les maxima des contractions données en fonction des %mol donnent de précieuses indications sur la nature des associations entre les molécules d'alcool et d'eau. Avec l'aide de la méthode de Job les rapports moléculaires i/j les plus probables dans les mélanges alcool-eau ont ainsi été déterminés: A_2W_3 pour le méthanol, A_1W_5 pour le 2-propanol, A_1W_6 pour le 1-propanol et A_1W_7 pour le tert-butanol. Comme visiblement on trouve dans ces mélanges des associations de type « cluster », la formation d'agrégats encore plus complexes de type $(A_iW_j)_p$ est aussi possible.

Zusammenfassung

Die Kontraktion des Volumens von Mischungen der Monohydroxy-Alkohole, Methanol, 1- und 2-Propanol und tert-Butanol mit Wasser wurden mit ähnlichen Methoden berechnet wie wir sie in den vorherigen Arbeiten für die Ethanol-Wasser Mischung einsetzten. Es werden so für diese Alkohol-Wasser Mischungen Kontraktionskurven erhalten, die, bezogen auf die %mas, %vol und %mol, in ihrer Intensität und Form charakteristisch sind. In der Serie vom Methanol über 1- und 2-Propanol zum tert-Butanol beobachtet man Kontraktionskurven deren Höchstwerte zwischen 12 und 40 %mol, 34 und 55 %mas sowie 42 und 62 %vol liegen. Die Höchstwerte der Kontraktionen variieren zudem mit dem einzelnen Alkohol und mit der Temperatur. Während in Methanol-Wasser Mischungen der Höchstwert als Funktion der Temperatur kaum variiert, sind diesbezüglich bei den anderen Alkoholsorten markante Variationen zu beobachten. Die auf die %mol bezogenen Höchstwerte der Kontraktionen geben wertvolle Hinweise über die Assoziationen, die sich zwischen Wasser und den Alkohol Molekülen bilden. Auf diese Weise konnten mit Hilfe der Methode von Job, die wahrscheinlichsten Alkohol-Wasser Verhältnisse bestimmt werden: A_2W_3 für Methanol, A_1W_5 für 2-Propanol, A_1W_6 für 1-propanol und A_1W_7 für tert-Butanol. Da in diesen Mischungen offensichtlich «Cluster» ähnliche Aggregate anwesend sind, ist auch die Bildung von komplexeren Gebilden vom Typ $(A_iW_j)_p$ möglich.

Summary "Detailed study on the contraction in alcohol-water mixtures, part 3: New results on volume contraction in mixtures of methanol, 1- and 2-propanol and tert-butanol with water; its determination, representation and significance in relation to molecular associations"

The volume contraction in mixtures of the monohydroxy alcohols, methanol, 1- and 2-propanol and tert-butanol with water were determined applying similar methods of calculation as those used in our previous work on ethanol-water mixtures. Each of the curves obtained for these mixtures, which represent the contraction as a function of %vol, %mas and %mol, are characteristic in form and inten-

sity. Proceeding from methanol, to 1- and 2-propanol and to tert-butanol, curves are observed with maximum contractions positioned between 12 to 40 %mol, 34 to 55 %mas and 42 to 62 %vol respectively. The maximum degree of contraction also varies with the type of alcohol and the temperature. Whereas for methanol-water the variation in contraction with temperature is hardly noticeable, this variation is much stronger in the other alcohol-water mixtures. The contraction maximum as a function of %mol also provides strong indications as to the nature of the associations between the alcohol and water molecules. With the help of Jobs method the most probable alcohol-water molecular ratios could be identified: A_2W_3 for methanol, A_1W_5 for 2-propanol, A_1W_6 for 1-propanol and A_1W_7 for tert-butanol. As associations of the "cluster type" are visibly present in these mixtures more complex aggregates of the type $(A_iW_j)p$ are also possible.

Key words

Volume contraction, alcohol-water mixtures; methanol; 1-propanol; 2-propanol; tert-butanol; molecular association

Bibliographie

1 *Liebich B.W.:* Etude approfondie de la contraction dans les mélanges alcools-eau, partie 1: Calculs, représentation 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.:* 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. Mitt. Lebensm. Hyg. **91**, 700–722 (2000)

3 Demande de Brevet européen; N° de publication EP-A 1 112 992; Procédé pour la préparation des mélanges alcools-eau

4 Tables alcoométriques du PTB/Allemagne (calculées selon les recommandations de l'OIML), adaptées pour la Suisse, Berne (1997)

5 Office fédéral de métrologie: Tables alcoométriques (établies selon les indications de l'OIML). OFCL, Diffussion publications, Berne (1977)

6 *Organisation internationale de métrologie légale (OIML):* Tables alcoométriques internationales. Bureau international de métrologie légal, Paris (1975)

7 *Petrusèvki V.M. and Najdooski M.Z.:* Volume nonadditivity of liquid mixtures: Modifications to classical demonstrations. Chem. Educator **6**, 161–163 (2001)

8 *Franks F. and Ives D.J.G.:* The structural properties of alcohol-water mixtures Quart. Rev. (London) **20**, 1–44 (1966)

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

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

11 *Schindler W.:* Rotation of ethanol in ethanol-water mixtures studied by light scattering. Chem. Phys. **31**, 345–355 (1978)

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

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

14 *Beddard G.S., Doust T. and Porter G.:* Fluorescence depolarisation measured by frequency conversion. Chem. Phys. **61**, 17–23 (1981)
15 *Beddard G.S., Doust T. and Hudales J.:* Structural features in ethanol-water mixtures revealed by picosecond fluorescence anisottropy. Nature **294**,145–146 (1981)
16 *D'Angelo M., Onori G. and Santucci A.:* Self-association of monohydric alcohols in water: Compressibility and infrared absorption measurements. J. Chem. Phys. **100** (4), 3107–3112 (1994)
17 *Leaksonen A., Kusalik P.G. and Svishchev I.M.:* Three-dimensional structure in water-methanol mixtures. J. Phys. Chem. A **101**, 5910–5918 (1997)
18 *Dixit S., Crain J., Poon W.C.K. Finney J.L. and Soper A.K.:* Molecular segragation observed in a concentrated alcohol-water solution. Nature **416**, 829–832 (2002)
19 Density of aqueous solutions. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77th ed., published by the Chemical Rubber Co. 8-65-8-711 (1996–1997)
20 Density of aqueous solutions, of methyl alcohol (0, 20 °C). International critical tables III, 1 ed., published by the National Research Council. Mc Graw-Hill Inc, New York, 115–116 (1928)
21 *Benson G.C., D'Arcy P.J. and Kiyohara O.:* Thermodynamics of aqueous mixtures of non electrolytes II, isobaric heat capacities of water-n-alcohol mixtures at 25 °C. J. Sol. Chem. **9**, 931–937 (1980)
22 *Benson G.C. and Kiyohara O.:* Thermodynamics of aqueous mixtures of non electrolytes I, excess volumes of water-n-alcohol mixtures at several temperatures. J. Sol. Chem. **9**, 791–804 (1980)
23 Density of aqueous solutions of n-propylalcohol (0, 15 °C). International critical tables III, 1 ed., published by the National Research Council. Mc Graw-Hill Inc, New York, 119–120 (1928)
24 Density of aqueous solutions of isopropyl alcohol (0, 15, 30 °C). International critical tables III, 1 ed., published by the National Research Council. Mc Graw-Hill Inc, New York, 120–121 (1928)
25 *Tamura K., Osaki A. and Koga Y.:* Compressibility of aqueous tert-butanol in the water-rich region at 25 °C: Partialmolar fluctuations and mixing schemes. Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 121–126 (1999)
26 *Hill Z.D. and Mac Carthy P.:* Novel Approach to Job's method (an undergraduate experiment). J. Chem. Educ. **63** (2), 162–167, (1986)
27 *Ostromisslensky I.:* Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fussende Analysenmethode einiger binären Verbindungen, Berichte **44**, 268–273 (1911)
28 *Denison R.B.:* Contribution to the knowledge of the liquid mixtures, I, II, III. Trans. Faraday Soc. **8**, 20–50 (1912)
29 *Job P.:* Recherches sur la formation de complexes minéraux en solution, et sur leur stabilité. Ann. Chim. (Ser. 10) **9**, 113–203 (1928)
30 *Liebich B.W.:* Etude du système luminescent HMCB-H_3BO_3-hydroxy-2-methoxy-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)
31 *Marcantonatos M. et Liebich B.W.:* Système luminescent H_3BO_3-hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4'-benzophenone en milieu sulfurique concentré. Chemia **24**, 12 (1971)
32 *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. Amer. Chem. Soc. **112**, 6184–6190 (1990)
33 Viscosity, aqueous solutions, non-electrolytes. International critical tables III, 1 ed., published by the National Research Council. Mc Graw-Hill Inc, New York, 22–25 (1928)

Adresse du correspondent: Dr Bernard W. Liebich, Rütiweg 83,
CH-3072 Ostermundigen