

Complément à l'article « De la taille d'une goutte à l'hétéroazéotrope eau/*n*-heptane », Jean-Christophe Hannachi (*L'Act. Chim.*, 2012, 360-361, p. 99)

Texte du TP

Il est conseillé de lire les questions avant de mettre en place les différents protocoles. Ceux-ci devront être confirmés par l'enseignant avant leur mise en œuvre.

Première manipulation : détermination du volume d'une goutte d'eau

Manipulation à mettre en place de façon autonome. Vous disposez pour cela d'un bécher sec et d'une pipette jaugée de 5 mL⁽¹⁾.

Mesurer le volume d'une goutte d'eau obtenue à l'aide d'une pipette Pasteur en verre tenue verticalement (le résultat sera exprimé en μL).

On obtient ainsi une pipette « étalonnée » qui sera nécessaire pour la suite de l'expérience.

Questions :

- 1) Comment faut-il manipuler la pipette jaugée pour obtenir la précision indiquée sur celle-ci ?
- 2) Proposer un protocole puis, une fois l'accord de l'enseignant obtenu, effectuer la mesure et indiquer la valeur sous une approximation simple qu'on énoncera.
- 3) En ne tenant compte que de l'incertitude amenée par la verrerie utilisée, estimer la précision de la mesure. Comment pourrait-on l'améliorer simplement ?
- 4) En réalité, on commet une erreur systématique, laquelle ? La goutte est-elle alors sur ou sous-estimée ?
- 5) En considérant la reproductibilité des phénomènes⁽²⁾, modifier le premier protocole pour éliminer l'erreur systématique mise en évidence précédemment. Indiquer le nouveau volume d'une goutte d'eau. L'erreur systématique était-elle importante ?
- 6) Les deux mesures effectuées sont souvent en contradiction avec la question 4. Quelle est l'origine de la nouvelle difficulté mise en évidence ici ? Comment pourrait-on améliorer cette détermination de façon fastidieuse ?

Deuxième manipulation : mesure des coordonnées du point hétéroazéotropique

On cherche à mettre au point une expérience pour mesurer la position du point hétéroazéotropique (dit point *H*) du diagramme binaire eau (C_1)/*n*-heptane (C_2). Le problème principal vient du fait que l'on ne connaît pas la quantité d'eau nécessaire à mouiller le système et qu'ainsi, une hydrodistillation directe n'est pas stationnaire. Vous disposez de la verrerie classique de chimie pour effectuer une distillation ainsi que de différentes éprouvettes graduées et bien sûr, de la pipette étalonnée précédemment.

Montage :

À partir d'un tricol contenant de l'eau et muni d'une ampoule à brome contenant 50 mL d'heptane, construire un montage de distillation (avec allonge de recette).

Questions relatives au montage :

- 1) En théorie, comment mesurer la température de l'hétéroazéotrope, sa composition ?
- 2) En pratique, que faut-il également mettre dans le tricol ?
- 3) Est-il nécessaire d'incorporer une colonne de Vigreux ?
- 4) Si on veut comparer les résultats des différents groupes, peut-on allumer les hottes ?

Mesure :

La mesure doit se faire en deux étapes. Pour distinguer efficacement les phases, on utilisera un grain de permanganate de potassium (KMnO_4).

Résultats :

- 1) Proposer un protocole, puis une fois celui-ci validé, effectuer les mesures associées.
- 2) Indiquer la position expérimentale de l'hétéroazéotrope $H(w_H, T_H)$ dans le diagramme binaire eau/heptane.
- 3) Tracer alors une allure de celui-ci (axe des abscisses en w_{heptane}).
- 4) Est-il simple d'estimer la fiabilité de cette mesure ? Quelle hypothèse est-on obligé de faire ?

Partie théorique

Retrouver par le calcul (sous l'hypothèse d'Ellingham) les coordonnées du point H (axe des abscisses en fraction molaire) et tracer le diagramme binaire théorique de ce mélange (on calculera les différentes abscisses de la courbe de rosée pour des valeurs de température absolue multiples de 5). Observe-t-on un bon accord ? Les hypothèses du calcul sont-elles restrictives ?

Données : $T_{\text{eb}}(n\text{-heptane}) = 98,4^\circ\text{C}$; densité = 0,68 ; $M(n\text{-heptane}) = 100,2 \text{ g/mol}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g/mol}$; $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,1$; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
 $\Delta_{\text{eb}}H^{\circ}(T_{\text{eb}})$ (en kJ.mol^{-1}) : H_2O : 40,7 ; $n\text{-heptane}$: 31,8.

- (1) On peut ne pas préciser que l'on doit utiliser une pipette jaugée et ne donner, en début de TP, qu'un ordre de grandeur du volume de la goutte. L'élève doit alors réfléchir à la problématique, s'orienter vers la verrerie usuelle précise, puis prévoir le volume pour avoir un décompte suffisant. Cette démarche peut être aiguillée par les questions du texte distribué.
- (2) Ici, la question peut paraître obscure, mais il est difficile d'être plus précis sans répondre. L'enseignant peut simplement s'expliquer à l'oral en disant qu'il entend par cela que *les mêmes causes produisent exactement les mêmes effets*, sans qu'il n'y ait de part d'aléatoire. Ainsi, si on vide à l'aide de la pipette Pasteur le bécher contenant initialement 5 mL d'eau, on laissera toujours la même masse d'eau résiduelle collée aux parois.