«SThermo» : traitement informatique de mesures au service de l'enseignement de la thermochimie

par Sandrine MONNEY Département de Chimie Enseignement et Laurent MONNEY Laboratoire de Microanalyses Nucléaires UFR des Sciences et des Techniques - Université de Franche-Comté 16, route de Gray - 25030 Besançon Cedex

RÉSUMÉ

Cet article présente non seulement un thème d'étude de thermochimie pouvant être enseigné en travaux pratiques de chimie 1^{er} cycle, mais également quelques-unes des possibilités offertes par le logiciel Microsoft Excel[®] dans l'exploitation et le traitement des données expérimentales. En effet, «SThermo» propose de déterminer une enthalpie de réaction acide - base, en utilisant une méthode mathématique qui permet de calculer précisément les variations de température du système.

1. INTRODUCTION

A l'UFR des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté, un TP proposant de déterminer une enthalpie de réaction acide-base, est enseigné depuis plusieurs années. Ce TP de thermochimie, qui comporte de nombreuses mesures, a été informatisé en 1998 afin d'introduire les nouvelles méthodes éducatives dans nos enseignements pratiques de premier cycle.

Pour l'informatisation, nous disposions d'un logiciel d'acquisition de mesures. Ce logiciel ne permettant pas d'effectuer le traitement et l'exploitation des nombreuses données enregistrées, nous avons développé une méthode informatique «SThermo» de traitement de mesures à partir du logiciel *Excel[®] version 7*. L'objectif est de permettre aux étudiants, souvent non initiés à Excel[®], de réaliser l'exploitation de leurs mesures expérimentales sans difficulté et durant le temps imparti aux travaux pratiques. Pour cela «SThermo» doit impérativement être convivial et interactif, tout en restant pédagogique.

2. DESCRIPTION DU TP

Comme le but de cet article est de décrire l'informatisation du traitement de mesures du TP «Thermochimie», le principe théorique de celui-ci est expliqué de façon sommaire.

Le TP «Thermochimie» est enseigné en première année de premier cycle universitaire. Il a pour objectif de déterminer l'enthalpie de la réaction acide fort - base forte. Un dispositif expérimental simple permet de mesurer la quantité de chaleur fournie par la réaction chimique et de la comparer à celle provoquée par un effet joule (figure 1).



Figure 1

Après avoir mesuré l'élévation de température $\Delta \theta$ due à l'énergie calorifique Qdégagée par la réaction chimique, une énergie calorifique Q' est fournie par effet joule au même milieu réactionnel par la mise sous tension d'une résistance R. Cette énergie calorifique Q', doit provoquer un accroissement de température $\Delta \theta$ ' très proche de $\Delta \theta$. L'exploitation des mesures expérimentales permet de tracer la courbe $\theta = f(t)$ représentée en figure 2. Les parties de la courbe 1, 3 et 5 correspondent respectivement aux fuites thermiques, initiale intermédiaire et finale, la partie 2 à la réaction acide-base et la partie 4 à l'effet joule.





L'intensité du courant I et la tension U mesurées aux bornes de R permettent de calculer Q' en utilisant la relation (1) :

$$Q' = U I t \tag{1}$$

En supposant que la capacité calorifique du système reste constante au cours de l'expérience, l'énergie calorifique Q est calculée à partir de Q', $\Delta\theta$ et $\Delta\theta'$ déterminés expérimentalement :

$$Q = Q' \frac{\Delta \theta}{\Delta \theta'} \tag{2}$$

L'enthalpie de réaction $\Delta_r H$, est calculée à partir de Q et de la quantité d'acide (n_{acide}) mise en jeu lors de la réaction.

$$\Delta_r H \Big| = \frac{Q}{n_{acide}} \tag{3}$$

Sachant que la réaction est exothermique la relation (3) devient :

$$\Delta_r H = -\frac{Q}{n_{acide}} \tag{4}$$

S. MONNEY ...

Avant informatisation, l'étudiant relevait la température du système toutes les trente secondes durant l'expérience. Puis après avoir tracé la variation de température en fonction du temps, $\Delta \theta$ et $\Delta \theta'$ étaient déterminées par une méthode graphique qui tenait compte des fuites thermiques.

Grâce à l'informatisation, les variations de température du système sont mesurées toutes les dix secondes au 1/100°C avec un thermomètre P550[®]. Le thermomètre est relié à un micro-ordinateur PC à l'aide d'une sortie RS 232. L'acquisition des couples de mesures temps/température est pilotée par le logiciel SmartGraph[®] fourni avec le thermomètre.

«SThermo» propose une méthode mathématique qui permet de calculer les variations de température $\Delta \theta$ et $\Delta \theta'$ en tenant compte des fuites thermiques. Puis il guide l'étudiant jusqu'au calcul de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$.

Les résultats présentés dans cet article sont obtenus en additionnant, goutte à goutte durant 7 min 30 s, 9,8 cm³ de solution titrée d'hydroxyde de sodium 2 mol.l⁻¹ à 200 cm³ de solution d'acide chlorhydrique 0,097 mol.l⁻¹. La présence de la phénolphtaléine permet de visualiser la neutralisation de la solution. L'élévation de température $\Delta \theta'$ est provoquée par effet joule. La tension aux bornes de la résistance *R* qui est traversée par une intensité de 0,48 A est égale à 6,1 V, pendant 6 min 40 s. La durée des paliers correspondant aux fuites thermiques est supérieure à dix minutes.

3. PRÉSENTATION DE «SThermo»

L'objectif des premiers écrans de «SThermo» est de présenter en détail la méthode d'exploitation et d'expliquer sa nécessité. Ces écrans sont sous forme «hypertexte». Des boutons *«suite»* et *«retour»* permettent une navigation simple et conviviale dans «SThermo» (figure 3).

Le fichier de mesures expérimentales «HCL» réalisé sous SmartGraph[®] est en format texte (*.txt). Pour être exploitable sous «SThermo», il est converti en format Excel[®]. L'intérêt du TP n'étant pas de convertir les données, la conversion s'effectue simplement en cliquant sur une commande affichée à l'écran «*Convertir le fichier "HCl" en fichier Excel*».

Afin de quantifier la variation de température $\Delta \theta$, il faut modéliser par régression linéaire les parties 1, 2 et 3 de la courbe $\theta = f(t)$ (figure 2).

Pour ce faire, l'étudiant sélectionne les mesures qui correspondent à la partie 1 de la courbe $\theta = f(t)$.



Figure 3

				-		<u>N</u>	
ici -		and the second	2 SThemorésultats				
Heure	Temps (s)	Température (°C)	Selectio	n des mes	ures con	respondant à la partie 1 de la cou	
17:10:09	0	20.7				(3) (3)	
17:10:19	10	20.71	Heure	Temps s	T(°O	1	
17:10:29	20	20.7	17:10:09	0	20.7		
17:10:39	30	20.7	17:10:19	10	20.71	La selection s'étend de :	
17:10:49	40	20.7	17:10:29	20	20.7	17:10:09 4 17:19:59	
17:10:59	- 50	20.7	17:10:39	30	20.7		
17:11:09	60	20.7	17:10:49	40	20.7	1	
17:11:19	70	20.7	17:10:59	50	20.7	1	
17:11:29	80	20.7	17:11:09	60	20.7	1	
17:11:39	90	20.7	17-11-19	70	20.7	a the second sec	
17:11:49	100	20.7	17:11:29	80	20.7	Aide	
17:11:59	110	20.7	17:11:39	90	20.7		
17:12:09	120	20.7	17:11:49	100	20.7		
17:12:19	130	20.7	17:11:59	110	20.7	-	
17:12:29	1.40	20.7	17 12 09	120	20.7	Modélisation de la	
17:12:39	150	20.7	17 17 19	130	20.7	partie 1	
17:12:49	160	20.7	17:12:29	140	20.7	parter	
17:12:59	170	20.7	17.12.39	150	20.7	-	
17:13:09	180	20.7	17-12-49	160	28.7	-	
17:13:19	190	20.7	17:12:49	170	20.7	Retour	
17:13:29	200	20.7	17:13:09	190	20.7		
17:13:39	210	20.7	17:13:19	190	20.7	-	
17:13:49	220	20.7	17:13:29	200	20.7	1	
17:13:59	230	20.7	17:13:39	210	20.7	-	
17:14:09	240	20.7	17-13-49	220	20.7	-	
17:14:19	250	20.7	17 13 59	230	20.7	-	
17:14:29	260	20.7	17 14 09	240	20.7	-	
			17 14 19	250	20.7	-	
			17:14:29	250	20.7	-	
			11.14.20			-	



BULLETIN DE L'UNION DES PHYSICIENS

La sélection s'effectue de la manière suivante :

Le domaine de mesures est sélectionné dans le fichier «HCL» à l'aide de la souris et des boutons permettent de copier et de coller la sélection dans le tableau correspondant de «SThermo» (figure 4). Une aide en ligne explique la démarche à suivre pour transférer les mesures d'un fichier à l'autre. Cette explication en ligne est nécessaire car le transfert des données constitue une étape délicate pour l'étudiant non initié à l'informatique.

Après transfert des données, l'étudiant consigne les bornes de sa sélection dans des zones prévues à cet effet (figure 4). La connaissance de ces bornes permet à l'enseignant de vérifier le choix de l'étudiant. En effet, il est important de noter que la sélection dont va dépendre le résultat final, est laissée à l'appréciation de l'étudiant. Ainsi il reste totalement libre de son choix.

Puis, la partie de la courbe sélectionnée est modélisée par régression linéaire par la Droite 1. De la même manière la modélisation des parties 2 et 3 de la courbe conduit aux Droite 2 et Droite 3 (figure 5).



Figure 5

Puis la méthode mathématique de détermination de la variation de température $\Delta \theta$ se déroule étape par étape afin que l'étudiant comprenne et maîtrise la démarche









employée. Cette méthode consiste à déterminer l'abscisse x_{12} du point d'intersection des Droites 1 et 2 et de l'abscisse x_{23} du point d'intersection des Droites 2 et 3, qui permettent de calculer le temps moyen $T_{AB/2}$ tel que :

$$T_{AB/2} = \frac{x_{12} + x_{23}}{2} \tag{5}$$

 $\Delta \theta$ est calculé à partir de θ_1 et θ_2 qui sont respectivement les ordonnées des points d'intersections de la droite $x = T_{AB/2}$ avec les Droites 1 et 3 (figures 6 et 7).

L'élévation de température due à l'effet joule $\Delta \theta'$ est déterminée de la même manière que $\Delta \theta$, après modélisation des parties 4 et 5.

Après saisie de U, I et t par l'intermédiaire d'une boîte de dialogue, Q' est calculé à partir de la relation (1). Connaissant $\Delta \theta$, $\Delta \theta'$ et Q', la relation (2) permet de calculer Q (figure 8).

	10 10	-	<u>M</u>
nergie calori	fique Q' fournie par	effet joule est éga	le à :
Q' = U . I . I	t		
Valeur de la t	ension U aux bornes de R	: 6.2 V	Corriger les valeurs entrées
Valeur de l'in/	tensité I traversant R :	0.48 A	
Durée t de l'	effet Joule :	400 s	
D'où Q' =	1190.4 J Ifique O produite pa	r la réaction acide.	hase a nour expression .
D'où Q'= nergie calori	1190.4 J Ifique Q produite pa	r la réaction acide	base a pour expression :
D'où Q' =	1190.4 J Ifique Q produite pa	r la réaction acide	base a pour expression :
D'où Q' =	1190.4 J Ifique Q produite pa $Q = Q$	r la réaction acide $\frac{\Delta \theta}{\Delta \theta}$	base a pour expression :
D'où Q' =	1190.4 J Ifique Q produite pa $Q = Q$	r la réaction acide $\overline{\frac{\Delta \theta}{\Delta \theta^{\dagger}}}$	base a pour expression :
D'où Q' = mergie calori Q est l'energi Q' est l'energi	1190.4 J ifique Q produite par Q = Q e catorifique générée par jie catorifique apportée par	r la réaction acide , $\frac{\Delta \theta}{\Delta \theta}$ la réaction acide - base « ar effet joule corresponda	base a pour expression : correspondant à යළ nt à යළු
D'où Q' = **********************************	I190.4 J Ifique Q produite par Q = Q e calonfique générée par je calonfique apportée par portique du système est su	r la réaction acide , $\frac{\Delta \theta}{\Delta \theta}$ la réaction acide - base er effet joule corresponda	base a pour expression : correspondant à යළ nt à යළ rs de l'expérience.

Figure 8

A partir de la relation (4), l'enthalpie de réaction acide-base $\Delta_r H$ est calculée, puis comparée à la valeur théorique de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$. L'écart observé conduit l'étudiant à réfléchir sur les conditions expérimentales ($\Delta_r H$ mesurée est une moyenne entre deux états thermodynamiques donc différents des conditions standards) (figure 9).

2	<u>Bh</u>	2	0		202
L'enthalpie de	réaction ∆	,H a pour exț	pression :	$\left \Delta_{r}H\right = \frac{C}{C_{a}}$	V _{HCI}
Entrer la concentr	ation exacte	de la solution d'a	acide chlorhydriq	ue, C _e : 0.097 mol	U. ⁴
Δ,H	- 1090	/(0.097 ×0,2	2)	Impression	n des
Δ,H	= 56188	J.mof ¹		Résulta	ts
a réaction étant e	exothermiqu	e:			
ΔH	= -56.2	kJ.mol ⁻¹		Retou	r
Comparaison a	avec la val	eur théorique	de l'enthalpie	standard de réaction	Δ, H ° :
	∆ _r H* = - 5	8 kJ. mol ^{rt}			
Procession in the second	danat da	2.00	omment evolig	uaz voue cat ácart 2	

Figure 9

Une feuille récapitulant les principaux résultats est imprimée à la fin du TP. Elle permet en particulier, à l'enseignant de contrôler la validité des domaines de mesures sélectionnés par l'étudiant, pour les calculs.

4. PRINCIPE DE RÉALISATION DE «SThermo» À PARTIR DU LOGICIEL EXCEL®

Dans ce cas, le logiciel Excel[®] qui est généralement employé comme «tableur», est utilisé pour créer une application complète répondant à nos besoins spécifiques.

Le traitement et l'exploitation des mesures ont été pré-définis, grâce à la pré-programmation des feuilles de calculs et à l'introduction de «Macro». Les principaux outils du logiciel Excel[®] utilisés pour configurer les feuilles et constituer «SThermo», sont présentés ci-dessous. Chaque écran de «SThermo» correspond à une feuille du classeur Excel[®].

4.1. «Boutons» et «Macros» simplifient l'utilisation de «SThermo»

Afin de faciliter l'utilisation de «SThermo», toutes les procédures fastidieuses qui demandent une certaine maîtrise du logiciel Excel[®], sont enregistrées dans des Macros. La Macro permet d'automatiser l'exécution des tâches. Elle est constituée d'une série d'instructions qui sont écrites en Visual Basic[®] : langage de programmation puissant et convivial d'Excel[®].

S. MONNEY ...

Des Macros sont utilisées pour exécuter :

- la conversion du fichier de mesures au format Excel[®],

- le tracé de la courbe $\Delta \theta = f(t)$,
- le calcul des régressions linéaires,
- les tâches simples : l'enregistrement du dossier et l'impression des résultats.

Toutes ces tâches sont exécutées en cliquant sur des boutons, auxquels sont attachées les Macros.

Ces boutons affichés à l'écran, en nombre limité, comportent des symboles ou des instructions qui rappellent leur fonction (cf. copies d'écran). La configuration de la barre des tâches a été réduite pour ne laisser apparaître que les boutons indispensables au fonctionnement de «SThermo». Ainsi, il n'est plus nécessaire de «jongler» entre la barre des tâches et les nombreuses fenêtres de dialogue du logiciel Excel[®].

D'autre part, la navigation dans «SThermo» est facilitée par l'insertion des boutons «*suite»* et «*retour*». Les onglets du classeur Excel[®] n'étant plus nécessaires pour passer d'une feuille à l'autre, ils ont été supprimés en intervenant dans la boîte de dialogue «*option*».

4.2. La variable c'est utile !

Ce traitement de mesures faisant intervenir de nombreux calculs et l'apprentissage du langage Excel[®] n'étant pas l'objectif de ce TP, tous les calculs ont été pré-programmés dans le souci de simplifier l'utilisation de «SThermo». La pré-programmation est facilitée par l'introduction de variables. En effet, une variable différente est affectée à tous les résultats de calculs ou à toutes les valeurs saisies par l'utilisateur. Bien que pré-programmés, les calculs sont généralement explicités de manière détaillée (figures 7, 8 et 9). Par contre dans le cas de la résolution des systèmes d'équations à deux inconnues, la méthode mathématique employée est détaillée, mais les calculs qui conduisent aux solutions de ces systèmes n'apparaissent pas. Ces calculs, ont été pré-programmés en «langage Excel[®]» dans des cellules volontairement masquées.

4.3. Une petite touche de couleur !

De plus, pour rendre convivial l'emploi de «SThermo» des codes couleurs ont été employés. Par exemple, à chaque partie de la courbe $\theta = f(t)$ correspond une couleur caractéristique et toutes valeurs ci-rapportant apparaissent à l'écran avec la même couleur.

4.4. Dialoguer avec« SThermo», c'est possible !

L'emploi des boîtes de dialogue rend «SThermo» plus interactif. Ces boîtes de dialogue qui comprennent des zones de saisie, permettent aussi de contrôler la validité des données introduites. Leur fonctionnement est commandé par un programme réalisé en Visual Basic[®].

4.5. «SThermo» classé zone protégée

Par ailleurs, les textes, les graphiques, les figures, les tableaux, les calculs programmés et les boutons sont à l'abri de toutes détériorations. En effet, l'ensemble des feuilles et le classeur sont préservés par un code personnel, introduit dans l'outil *«protection»*.

CONCLUSION

«SThermo» illustre quelques-unes des possibilités offertes par le logiciel Excel[®] dans l'exploitation et le traitement des données expérimentales. En effet ce logiciel nous a permis de réaliser un traitement informatique de mesures :

- convivial dans sa présentation et sa simplicité d'utilisation,
- interactif,
- parfaitement adapté à nos exigences (pédagogiques).

La construction de «SThermo» a été réalisée en s'attachant aux exigences humaines et matérielles liées aux enseignements de TP de premier cycle (étudiant ne maîtrisant pas Excel[®], durée limitée du TP, ...), mais en conservant sa vocation pédagogique (explications détaillées, respect du libre arbitre de l'étudiant, «SThermo» guide l'étudiant tout au long de l'exploitation, ...).

BIBLIOGRAPHIE

- Guide de l'utilisateur Microsoft Excel[®].
- Guide de l'utilisateur de Microsoft Visual Basic[®] pour Excel[®].

– Alain PERCHE : «*Enseigner la chimie avec Excel*[®]» - 8^e Congrès sur les Méthodes Informatiques dans l'Enseignement de la Chimie.

 Alain PERCHE : «Enseigner la chimie (ou la physique) avec Excel[®]» - 8^{es} Journées Informatique et Pédagogie des Sciences Physiques».

– François SOUIL : *«Travaux pratiques de chimie générale, minérale et organique»* - Bréal.