

## Enquête à la maison : calorimétrie et contrôle qualité

**Résumé** La calorimétrie est souvent considérée dans les programmes post-bac comme essentielle à l'illustration de la thermodynamique des systèmes chimiques, mais elle pourrait être aussi utilisée pour une caractérisation de la matière dans une perspective de contrôle qualité. Pour un solide ionique, la mesure d'une grandeur aussi caractéristique qu'une enthalpie de dissolution peut être facilement réalisable à l'aide d'un simple thermos à café (bouteille isotherme) et d'une sonde de température associée à un microcontrôleur. La mesure d'une variation de température associée à la dissolution d'un solide peut alors être mobilisée pour étudier un produit commercial, disponible en grande surface. Ainsi à moindre coût, une démarche d'investigation peut être conduite par les étudiants, mobilisant des techniques expérimentales variées, qui pourra être complétée au besoin par une approche plus théorique.

**Mots-clés** Enseignement, calorimétrie, microcontrôleur, démarche scientifique, investigation.

**Abstract** **At-home challenge: calorimetry and quality control**

Calorimetry is often used in bachelor programs as a basic tool to illustrate thermodynamics in chemical systems, but such type of experiments can also be applied to matter characterization in a quality control perspective. The determination of dissolution enthalpy can be easily carried out at home using a simple insulated bottle and a temperature probe connected to a microcontroller. Temperature variation associated to solid dissolution can then be used to perform quality control of commercial products available in market store. Thus, at very low cost, a scientific investigation process can be carried out by the students and ultimately related to a more theoretical approach.

**Keywords** Teaching, calorimetry, microprocessor, scientific investigation.

Le domaine du contrôle qualité est abordé en chimie dès le lycée pour vérifier la conformité d'une allégation vis-à-vis d'un produit afin de répondre à des exigences réglementaires ou sanitaires, ou de s'accorder sur une transaction commerciale. Ainsi, les lycéens vont par exemple vérifier des spécifications telles que la teneur en vitamine dans un comprimé, la teneur en acide éthanoïque dans un vinaigre, ou la concentration en chlorure de sodium dans une solution ophtalmique. Mais malheureusement, la nature même de l'espèce quantifiée n'est pas toujours vérifiée préalablement à la phase de quantification, et dès lors, la conclusion tirée peut être totalement erronée. Comme les tests de spécificité sont rarement mis en œuvre, lorsque l'on met par exemple à disposition des étudiants une solution ophtalmique qui est annoncée contenir 0,9 % en masse de chlorure de sodium et que l'on demande de vérifier cette valeur, les étudiants mobilisent des techniques qui peuvent conduire à des conclusions inexactes. En effet, s'ils utilisent une méthode de détermination de la concentration ionique via une méthode d'étalonnage externe associé à une mesure de conductivité mise en œuvre à partir de solutions de chlorure de sodium, le résultat qu'ils obtiennent ne dira nullement que la teneur en chlorure de sodium est de 0,9 %, mais seulement que la conductivité de la solution correspond à celle contenant 0,9 % de chlorure de sodium (les ions pouvant être de toute autre nature). S'ils utilisent la méthode de Mohr – dosage par précipitation avec les ions argent et détection de l'équivalence grâce aux ions chromate –, ils n'obtiendront pas la concentration vraie en ions chlorure si la solution potentiellement frauduleuse contient un mélange d'ions chlorure et iodure, mais la somme des concentrations en ions halogénures. Ainsi, ce n'est que la démultiplication d'analyses ou la spécificité d'une analyse qui pourra permettre de se rapprocher de la « vérité » et de ne pas

perdre toute crédibilité face à des fraudeurs qui sont malheureusement des plus imaginatifs<sup>(1)</sup>.

S'assurer de la nature des constituants d'un échantillon est donc une étape indispensable dans le processus de contrôle qualité. L'objectif de cet article est de proposer une approche basée sur la calorimétrie pour s'interroger sur la nature d'un produit (des cristaux de soude achetés dans un commerce de proximité). La calorimétrie est en effet un peu le parent pauvre de l'enseignement expérimental, peut-être parce qu'elle apparaît quelquefois entachée de grosses incertitudes, ou que sa place en chimie n'est que très difficilement perçue par les étudiants. C'est néanmoins une technique couramment utilisée dans le monde de l'industrie sous l'angle du transfert de chaleur en génie chimique, ou de l'analyse thermique au travers de l'ATD (analyse thermique différentielle) et de la DSC (calorimétrie différentielle à balayage) [1]. Utiliser la calorimétrie au cours d'une enquête peut permettre de donner une vision plus intégrée de ces techniques. Ainsi la situation-problème proposée sera introduite après la réalisation de quelques expériences de calorimétrie visant à la prise en main de cette technique par les étudiants, et suivra alors une véritable démarche d'investigation développant l'usage de la démarche scientifique.

### Obtenir des données de qualité

Les mesures calorimétriques peuvent être réalisées à un coût défiant toute concurrence (moins de 20 € par poste) en utilisant un microcontrôleur de type Arduino, une sonde thermique étanche, ainsi qu'un simple thermos dédié à conserver les boissons chaudes (figure 1). Avec ce type de matériels, de nombreuses expériences peuvent être mises en œuvre aussi bien dans un laboratoire de chimie que

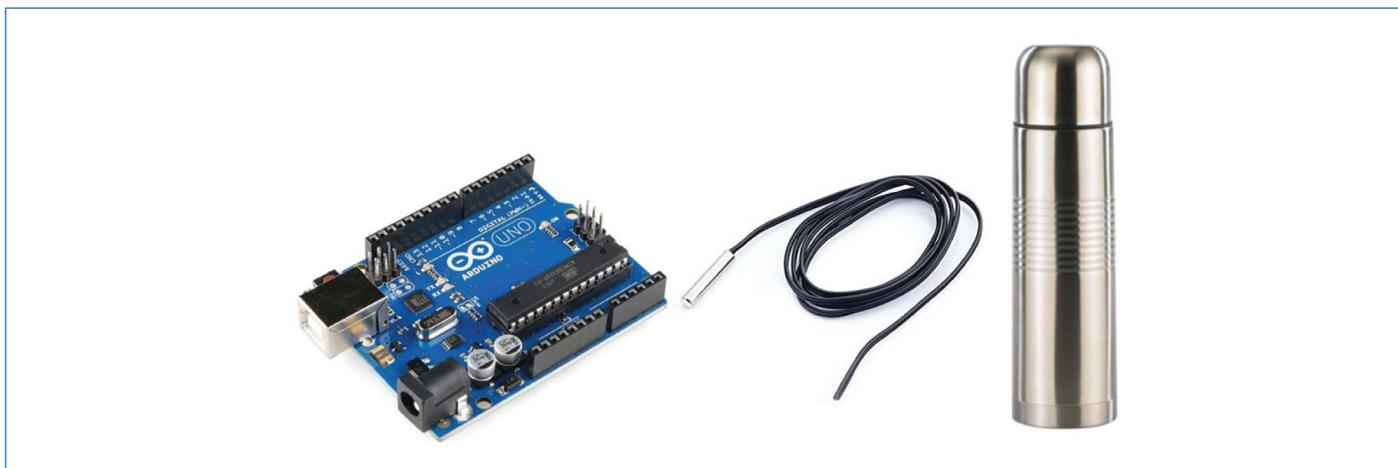


Figure 1 - Les outils de base : carte électronique Arduino, sonde de température NTC étanche et thermos.

dans un tiers lieu, voire même dans la cuisine de son domicile [2] !

Le principe de mesure de la température avec un thermistor est basé sur l'utilisation d'un diviseur de tension (résistor de résistance connue 10 kΩ et thermistor en série, alimentés sous une tension de 5 V) avec lequel la résistance du thermistor va être déterminée via la mesure de la tension entre le résistor et le thermistor [3]. La résistance du thermistor étant dépendante de la température à laquelle celui-ci est soumis, l'équation du modèle de réponse permettra de retrouver la température du système. Pour des thermistors CTN classiques, la relation résistance-température peut s'exprimer sous la forme :

$$R(T) = R_{(25)} \cdot e^{\left( B \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right)}$$

avec pour le matériel utilisé :  $R_{(25)} = 10 \text{ k}\Omega$  ;  $B = 3 \text{ 950 K}$ .

Ainsi, avec un microcontrôleur disposant d'un convertisseur analogique-numérique sur 1 024 valeurs couvrant la plage 0 – 5 V, le pas de mesure de température est de 0,038 °C. Toutefois, la mesure du signal pouvant être réalisée avec une fréquence d'échantillonnage de 8 kHz, le calcul d'une valeur moyenne sur un très grand nombre de mesures (8 000 mesures sont effectuées chaque seconde) permet d'obtenir un écart-type de fidélité sur la moyenne aussi petit que 0,01 °C, ce qui est largement suffisant pour les expériences réalisées en regard des autres sources d'incertitudes.

Plusieurs types de manipulations de calorimétrie peuvent ainsi être réalisés avec des produits disponibles dans des commerces de proximité, dans un thermos, avec un microcontrôleur Arduino équipé d'un thermistor (voir document en *annexe\** pour la détermination de la capacité thermique de la bouteille thermos, de chaleur de réaction, d'enthalpie de dissolution, d'enthalpie de mélange).

## Retour sur la situation-problème

La mise en situation proposée aux étudiants, après qu'ils aient pris en main les outils indispensables à la mesure d'enthalpie de réaction, est très succincte : « Vérifier la conformité des allégations inscrites sur la boîte (figure 2) au travers d'expériences de mesure d'une enthalpie de dissolution. D'autres expériences pourront ultérieurement être proposées et réalisées pour conforter vos conclusions initiales. »

Présenté de cette façon, les étudiants vont s'engager naturellement vers la mesure de l'enthalpie de dissolution du produit contenu dans la boîte, une poudre blanche. La valeur obtenue sera ensuite comparée à la valeur de référence que les étudiants auront pu rechercher dans les sources documentaires de leur choix : une recherche rapide sur Internet fait apparaître la valeur de l'enthalpie de dissolution de la soude ( $-44,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [4]. Une telle valeur doit donc conduire à une augmentation de la température de l'eau lors de l'ajout de cristaux de soude à l'intérieur du thermos. Mais le constat est troublant : lors de l'ajout des cristaux ( $m = 10 \text{ g}$ ) dans le thermos contenant un volume connu d'eau ( $m = 110 \text{ g}$  ;  $T_i = 20,22 \text{ °C}$ ), ce n'est pas une augmentation de la température qui est observée, mais une diminution de celle-ci ( $T_f = 16,41 \text{ °C}$ ). Nous aurait-on menti ? Il était temps de formuler des hypothèses et d'essayer de les vérifier avant de lire la note<sup>(2)</sup>.

La recherche sur Internet concernant l'enthalpie de dissolution de la soude semble confirmer la valeur de  $-44,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , plusieurs sources donnant des valeurs très proches [5]. La solution devrait donc s'échauffer lors de la dissolution des cristaux.

De plus amples recherches sur les « cristaux de soude, Phénix » conduisent à des informations qui peuvent aiguiller les étudiants vers une autre piste. Sur plusieurs autres sites [6], il est indiqué que les soi-disant cristaux de soude ne sont pas constitués de soude mais de carbonate de sodium ! La désignation « soude » n'a pas sur ce paquet la signification que nous lui accordons aujourd'hui (hydroxyde de sodium) mais se réfère à l'ancienne appellation. Mais qu'est-ce que la soude ? (voir encadré).

Creusons donc un peu plus cette piste en recherchant la valeur de l'enthalpie de dissolution du carbonate de sodium. La valeur trouvée sur différents sites varie de  $-26$  à  $-23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [8-9]. Encore une valeur négative qui devrait conduire à une augmentation de température lors de l'ajout des cristaux dans l'eau !



Figure 2 - L'objet du contrôle : une boîte de cristaux de soude.

## Encadré

### Qu'est-ce que la soude ?

L'étymologie du mot soude laisse perplexe. Selon les uns, cela viendrait du nom arabe سواد, ou de l'italien *soda*, voire du latin *solidus*. Les avis divergent mais il semble que la racine commune soit des plantes maritimes salifères, telles les *Suaeda maritima*, *Salsola soda* ou les salicornes. En effet, les cendres de ces plantes sont chargées en carbonate de sodium (le mot alcali provient de l'arabe القلي), mot qui désigne aussi des plantes maritimes salifères ainsi que leurs cendres. Par dérives successives, le « cali » d'alcali devint kali, puis kalium, utilisé comme symbole du potassium (de pot-ash, les cendres du pot)... Historiquement, la soude est initialement ce que nous notons désormais  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Par extension, le mot soude est devenu synonyme de base, au sens chimique du terme, puis plus tardivement, sous le nom de soude caustique, relatif exclusivement à l'hydroxyde de sodium.

La soude est constituée d'ions sodium symbolisé par  $\text{Na}^+$ , Na de *natrium*, dont le nom latinisé provient de Wadi Natroun, un lac situé entre Le Caire et Alexandrie ou Claude-Louis Berthollet a, lors de la campagne d'Égypte de Napoléon (1799), conforté ses hypothèses sur la notion de déplacement d'équilibre. Il a en effet observé que le natron, un carbonate de sodium décahydraté (*cf infra*), non synthétisable à Paris, peut être obtenu dans des conditions particulières de température et de concentration [7]. L'histoire de la soude est donc un concentré d'anecdotes et de problèmes de fond de chimie. N'oublions pas que le mot soude a donné son nom aux sodas tant décriés aujourd'hui. Nous vous laissons deviner pourquoi.

Notons que Nicolas Leblanc (1742-1806) est l'auteur du procédé qui porte son nom, mis au point vers 1780, et qui permet de synthétiser du carbonate de sodium à partir de divers substances inorganiques (chlorure de sodium et acide sulfurique traité au charbon de bois et au carbonate de calcium). Ce procédé sera remplacé, vers 1870, par le procédé Solvay.

Le mot soude est donc encore utilisé aujourd'hui pour désigner, dans certains produits d'usage courant, le carbonate de sodium.

### Une nouvelle piste de recherche se dessine

En recherchant l'enthalpie de dissolution du carbonate de sodium, une nouvelle piste de réflexion apparaît. Il semble que le carbonate de sodium puisse se présenter sous une autre forme : du carbonate de sodium décahydraté  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Cette forme s'appelait avant le natron (*cf supra*), celui de Berthollet. Une nouvelle recherche conduit à une valeur tabulée pour l'enthalpie de dissolution du carbonate de sodium décahydraté de  $63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [9]. Enfin une valeur positive qui va dans le sens des observations calorimétriques ! Le calcul de l'enthalpie de dissolution obtenu en faisant l'hypothèse que le produit de départ est bien du carbonate de sodium décahydraté – attention au calcul de la masse molaire du produit hydraté – conduit à une valeur de  $58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Notre hypothèse semble se confirmer : on nous a vendu un produit qui n'est pas de la soude, mais du carbonate de sodium qui contient beaucoup d'eau dans sa structure cristallisée.

Pourrait-on aller un plus loin pour confirmer notre hypothèse ? Vous êtes certainement impatient d'aller faire un dosage acido-basique, mais on peut encore faire quelques expériences à la maison pour apporter de l'eau à notre moulin – ou plutôt en enlever de notre produit. Si on se tourne vers les expériences d'analyse thermogravimétrique – on peut introduire cette technique si celle-ci n'est pas connue des élèves –, il serait peut-être possible d'évaluer la quantité d'eau présente dans notre produit simplement en le portant à une

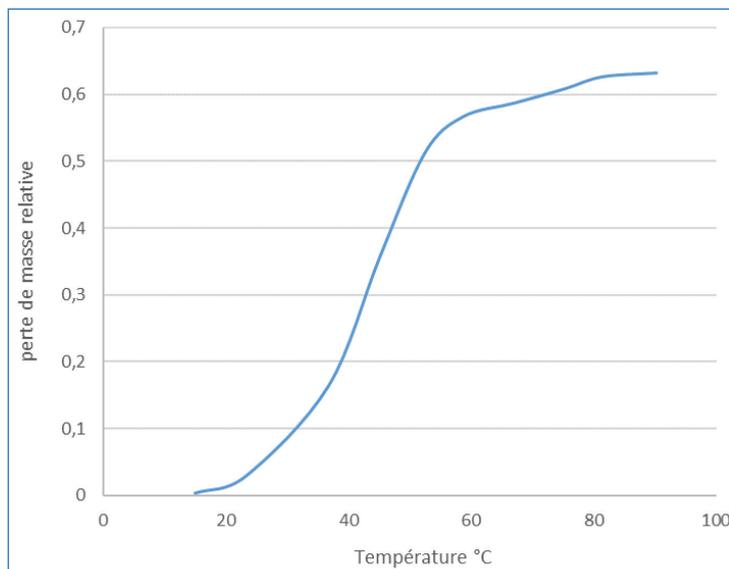


Figure 3 - Analyse thermogravimétrique du carbonate de sodium décahydraté (données Hartman [10], vitesse de chauffe  $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , masse initiale 3,44 mg, sous air).

température élevée dans le four de la cuisine qui nous sert à faire des gâteaux. Testons cette hypothèse en mettant une masse de 60 g de produit dans un bol que nous avons préalablement taré (une balance de cuisine au gramme près fait parfaitement l'affaire). Après avoir laissé le bol dans le four à  $200^\circ$  pendant 2 heures, il ne reste plus que 28 g à l'intérieur du bol. Si le produit de départ est bien du carbonate de sodium décahydraté (masse molaire  $286 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), et si ledit carbonate devenait anhydre après le traitement thermique subi (masse molaire  $106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), nous espérons une perte de masse de 63 %. Expérimentalement, la perte de masse observée n'est que de 58 % mais correspond à une valeur très proche de celle attendue sur la base des hypothèses formulées.

L'analyse thermogravimétrique publiée par Hartman (*figure 3*) montre que l'intégralité des molécules d'eau (63 %) est perdue dès que la température atteint  $100^\circ\text{C}$ , mais aussi que la perte de masse apparaît dès la température ambiante. Cette dernière observation pourrait permettre d'expliquer la perte de masse de 58 % observée, un peu plus faible que la valeur de référence, qui pourrait être liée à une stœchiométrie du produit de départ qui correspondrait à un peu moins de dix molécules d'eau.

### Ouvrir le contrôle qualité : confirmation basée sur d'autres propriétés chimiques

Au-delà de l'analyse thermique qui nous a conduits à l'hypothèse de carbonate de sodium décahydraté, un dosage acido-basique réalisé au laboratoire – dans notre cas avec un titrateur automatique construit avec une pompe péristaltique et un microcontrôleur Arduino [3, 11] – permet de conforter cette hypothèse. Le dosage pH-métrique du composé traité thermiquement à  $200^\circ\text{C}$  (84,9 mg) par une solution d'acide chlorhydrique ( $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) met en évidence deux sauts de pH ( $V_{\text{eq}1} = 7,7 \text{ mL}$  ;  $V_{\text{eq}2} = 15,4 \text{ mL}$ ) avec un pH intermédiaire  $\text{pH}_{(V_{\text{eq}1}+V_{\text{eq}2})/2} = 6,4$  (*figure 4*), ce qui correspond tout à fait à la courbe attendue pour le carbonate de sodium anhydre. Il peut être intéressant de constater que la répétition du dosage du produit contenu dans la boîte conduit à des résultats peu fidèles pour ce qui relève de la quantité de carbonate de sodium (ou quantité d'eau) recalculée dans le produit.

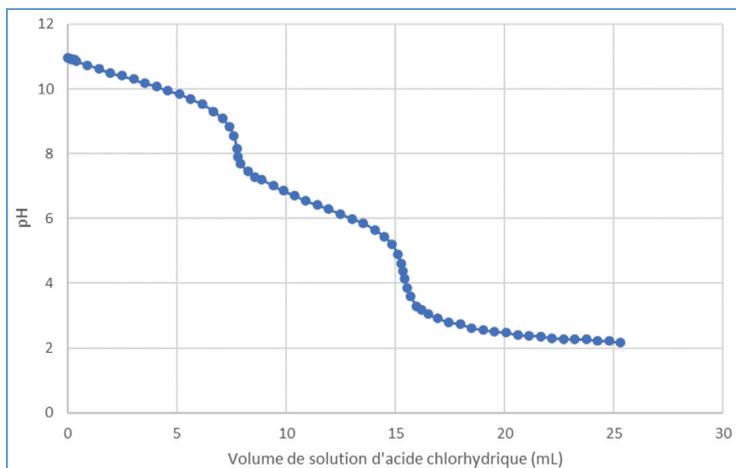


Figure 4 - Dosage pH-métrique du composé traité thermiquement à 200 °C (84,9 mg) par une solution d'acide chlorhydrique (0,100 mol.L<sup>-1</sup>). Données: acide carbonique pK<sub>a,1</sub> = 6,37; pK<sub>a,2</sub> = 10,32.

Cette dispersion des résultats est très probablement liée à une forte inhomogénéité du solide qui rend difficile la détermination de la quantité d'eau: la faible masse pesée (de l'ordre de la centaine de milligrammes) pour effectuer le dosage conduit une variabilité très forte des résultats suivant l'échantillonnage initial réalisé. On peut donc aussi au travers de cet exemple aborder la problématique d'échantillonnage puis évoquer, et éventuellement mettre en œuvre, des méthodes permettant de minimiser son effet.

### Mais aussi...

Cette enquête basée sur l'expérimentation et des informations collectées sur Internet sur des sites pour lesquels la qualité de l'information n'est pas toujours garantie peut se compléter par d'autres approches elles aussi très informatives. D'une part, les fabricants de produits commerciaux se doivent de mettre à disposition des utilisateurs des fiches de données de sécurité (FDS), et il s'avère que ces fiches [12] sont très explicites sur la nature du produit commercialisé ! Et comme leur nom l'indique, ces fiches sont aussi source d'information quant aux procédures à mettre en œuvre pour utiliser le produit dans des conditions optimales de sécurité des personnes et de l'environnement. D'autre part, une approche plus théorique permettant de retrouver les valeurs des enthalpies de dissolution des solides à base de carbonate de sodium à partir de données tabulées dans la littérature scientifique peut aussi être proposée (figure 5).

En guise de conclusion, une situation-problème basée sur un produit du quotidien et des mesures simples à réaliser hors d'un laboratoire de chimie, d'apparence très simple, permet

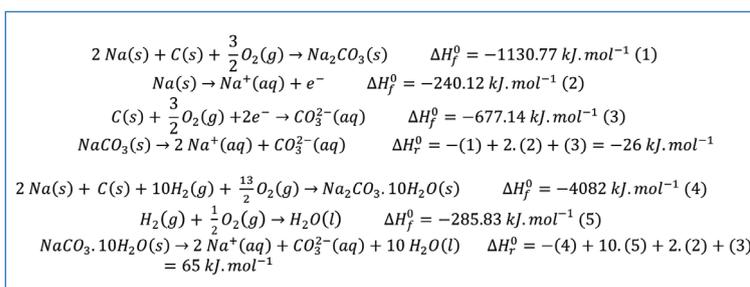


Figure 5 - Détermination de l'enthalpie de dissolution du carbonate de sodium et du carbonate de sodium décahydraté à partir des enthalpies de formation disponibles dans la littérature scientifique [13].

de mobiliser les étudiants dans une démarche d'investigation que l'on pourra étayer à souhait au travers d'expériences ou de travaux documentaires complémentaires, et s'adapter ici à différents niveaux d'étude.

\* Le fichier des annexes est téléchargeable librement sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org) (page liée à cet article).

(1) Parmi les indicateurs de bonne qualité d'un lait, la teneur en protéines dans le lait était déterminée dans les années 2000 via l'analyse de l'azote total. La teneur en azote était ensuite convertie en teneur en protéines grâce à la fraction massique d'azote (16 %) dans les protéines (la valeur attendue est de l'ordre de 30 g de protéines par litre de lait). Mais en 2008, dans un lait faiblement protéiné (du lait dans lequel de l'eau a été ajoutée pour augmenter artificiellement la production), des fraudeurs ont introduit de la mélamine (C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) pour faire croire artificiellement la teneur en azote, et ainsi passer les contrôles qualités mis en œuvre à cette époque. Les conséquences de cette fraude ont été dramatiques car plusieurs nourrissons sont décédés et plusieurs centaines de milliers ont été malades. Depuis, les méthodes analytiques ont évolué pour vérifier la nature même des espèces présentes dans le lait. Voir par ex. : N. Lévy, La mélamine : structure, toxicité et fraude, *L'Act. Chim.*, **2009**, 330, p. 54.

(2) Hypothèse 1. La valeur trouvée sur Wikipédia n'est pas correcte. Hypothèse 2. Le produit contenu dans la boîte n'est pas de la soude.

[1] Dossier « Les applications actuelles de la calorimétrie », J. Rouquerol (coord.), *L'Act. Chim.*, **2019**, 441, p. 15-59.

[2] <http://arduino-enseignement-chimie.univ-lyon1.fr>, onglet « Calorimétrie ».

[3] J. Randon, Repenser l'enseignement des sciences analytiques par la construction et l'évaluation d'instruments: un titrateur automatique pour les dosages acido-basiques, *L'Act. Chim.*, **2020**, 451, p. 41-48 ; <http://arduino-enseignement-chimie.univ-lyon1.fr>, onglet « Température ».

[4] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Liste\\_d%27enthalpies\\_de\\_dissolution](https://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_d%27enthalpies_de_dissolution). On regrette toujours de ne pas trouver facilement sur Internet des valeurs « validées ». En cherchant un peu, on trouve des extraits du *CRC Handbook*: <http://diverdi.colostate.edu/C477/miscellanea/CRC%20reference%20data/enthalpies%20of%20solution%20of%20electrolytes.pdf>, même si on doit s'interroger sur le caractère licite de cette consultation...

[5] [www.lachimie.org/docs/cal3\\_dissolution\\_exothermique.pdf](http://www.lachimie.org/docs/cal3_dissolution_exothermique.pdf); [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory\\_Chemistry/Book%3A\\_Introductory\\_Chemistry\\_\(CK-12\)/17%3A\\_Thermochemistry/17.13%3A\\_Heat\\_of\\_Solution#:~:text=The%20molar%20heat%20of%20solution%2C%20%CE%94Hs,oln%2C%20of%20NaOH,is%20%2E2%88%9244.51kJ%2Fmol](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_(CK-12)/17%3A_Thermochemistry/17.13%3A_Heat_of_Solution#:~:text=The%20molar%20heat%20of%20solution%2C%20%CE%94Hs,oln%2C%20of%20NaOH,is%20%2E2%88%9244.51kJ%2Fmol); [https://en.wikipedia.org/wiki/Enthalpy\\_change\\_of\\_solution](https://en.wikipedia.org/wiki/Enthalpy_change_of_solution); <https://doubtnut.com/question-answer-chemistry/enthalpy-of-solution-of-naoh-solid-in-water-is-416-kj-mol-1-when-naoh-is-dissolved-in-water-the-temp-52406117>; <https://chemistry.stackexchange.com/questions/4440/why-is-heating-increasing-the-solubility-of-sodium-hydroxide> (consultés le 14/01/2021).

[6] [www.comptoir-droguerie.fr/cristaux-de-soude-pintaud-1kg-phenix.html](http://www.comptoir-droguerie.fr/cristaux-de-soude-pintaud-1kg-phenix.html); [www.mon-droguiste.com/cristaux-soude-phenix-fr,4,CRISOU103382.cfm](http://www.mon-droguiste.com/cristaux-soude-phenix-fr,4,CRISOU103382.cfm) (consultés le 14/01/2021).

[7] K. Ganaras, A. Dumon, La construction du concept d'équilibre chimique, *L'Act. Chim.*, **2003**, 266, p. 37-46.

[8] [www.unige.ch/asso-etud/aecb/rapports/tere/chiam/tp12\\_chafou.pdf](http://www.unige.ch/asso-etud/aecb/rapports/tere/chiam/tp12_chafou.pdf); [http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/03/CHIM310B/pdf/chim310b\\_table5.pdf](http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/03/CHIM310B/pdf/chim310b_table5.pdf) (consultés le 14/01/2021).

[9] <https://cgdsmpsi.pagesperso-orange.fr/Chimie/C13Thermochimie.pdf>

[10] M. Hartman, O. Trnka, V. Vesely, K. Svoboda, Thermal dehydration of the sodium carbonate hydrates, *Chem. Eng. Com.*, **2001**, 185, p. 1-16, DOI: 10.1080/00986440108912851

[11] <http://arduino-enseignement-chimie.univ-lyon1.fr>, onglet « Titrateur automatique ».

[12] Fiche de données de sécurité Cristaux de soude Phénix, [www.groupeplg.com/IECImages/item/FDS/FDS\\_152334\\_CRISTAUX%20DE%20SOUDE%201KG\\_ET%20RICHET%20D\\_20150112\\_20170719115745.pdf](http://www.groupeplg.com/IECImages/item/FDS/FDS_152334_CRISTAUX%20DE%20SOUDE%201KG_ET%20RICHET%20D_20150112_20170719115745.pdf); [www.droguerie-jary.com/document/fds-cristaux-de-soude-phenix-1kg-685.pdf](http://www.droguerie-jary.com/document/fds-cristaux-de-soude-phenix-1kg-685.pdf)

[13] Webbook NIST, <https://webbook.nist.gov>; *Formulaires et tables Mathématiques Physique Chimie, Commissions romandes de mathématique, de physique et de chimie*, Eyrolles, **2001**, [www.eyrolles.com/Sciences/Livre/formulaires-et-tables-000000033015](http://www.eyrolles.com/Sciences/Livre/formulaires-et-tables-000000033015); P.W. Atkins, J. De Paula, *Chimie Physique*, De Boeck, **2013**; <http://chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=762>

**Jérôme RANDON,**

Professeur d'université, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, Villeurbanne.

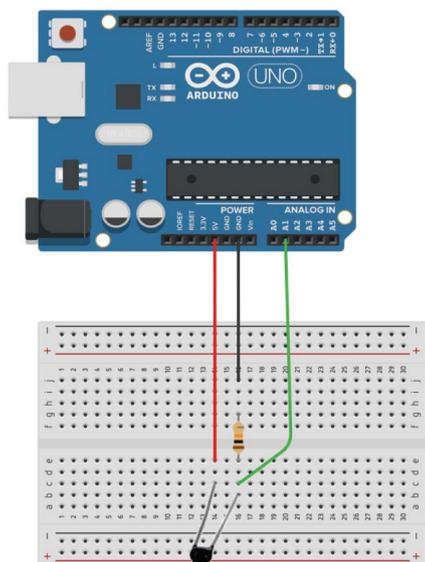
**Xavier BATAILLE,**

Professeur agrégé, ENCPB, Paris.

Courriels : [randon@univ-lyon1.fr](mailto:randon@univ-lyon1.fr) ; [xavierbataille@free.fr](mailto:xavierbataille@free.fr)

**Compléments à l'article « Enquête à la maison : calorimétrie et contrôle qualité », par J. Randon et X. Bataille (*L'Act. Chim.*, 2021, 463, p. 45)**

**Quelques exemples de mesures réalisées avec des produits disponibles dans des commerces de proximité, dans un thermos, avec un microcontrôleur Arduino équipé d'un thermistor**



```
float TensionLue
float ResistanceCapteur
float Temperature
float R2 = 10000.0
```

```
void setup() {
  PinMode(A0, INPUT)
  Serial.begin(9600)
}
void loop() {
  TensionLue = 5.0*analogRead(A0) / 1023
  RésistanceCapteur = R2 * (5.0/TensionLue - 1)
  Température = 1/((log(RésistanceCapteur/10 000))/3950 + 1/298.15)
  Serial.println(Temperature- 273.15)
  Delay(200)
}
```



## Capacité calorifique du thermos



Dans le calorimètre, mettre une masse  $m_1$  d'eau froide.  
Relever la température initiale  $T_1$ .  
Ajouter une masse  $m_2$  d'eau chaude à la température  $T_2$ .  
Agiter, mesurer la température finale  $T_f$ .

Masse eau froide ( $m_1$ g)	106	115	103
Température eau froide ( $T_1$ °C)	20,22	20,21	20,30
Masse eau chaude ( $m_2$ g)	113	106	109
Température eau chaude ( $T_2$ °C)	86,56	85,15	83,6
Température eau froide ( $T_f$ °C)	52,02	48,99	50,32
Capacité calorifique du thermos (J/°C)	70,0	76,1	74,6

Pour chaque expérience, calculer la capacité calorifique du calorimètre (73,6 J/°C, écart-type 3,2 J/°C)

$$C = \frac{-m_2 \cdot c \cdot (T_f - T_2) - m_1 \cdot c \cdot (T_f - T_1)}{T_f - T_1}$$

connaissant une valeur de la capacité thermique massique de l'eau  $c = 4,185 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## Enthalpie de mélange eau-acétone

Dans le calorimètre, mettre une masse  $m_1$  d'eau (64,5 g, soit  $n_1$  3,58 mol).  
Relever la température initiale  $T_1$  (20,22 °C).

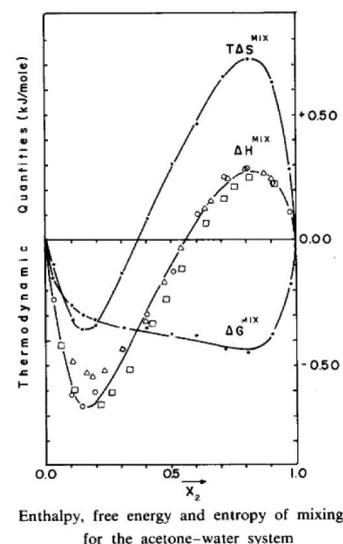
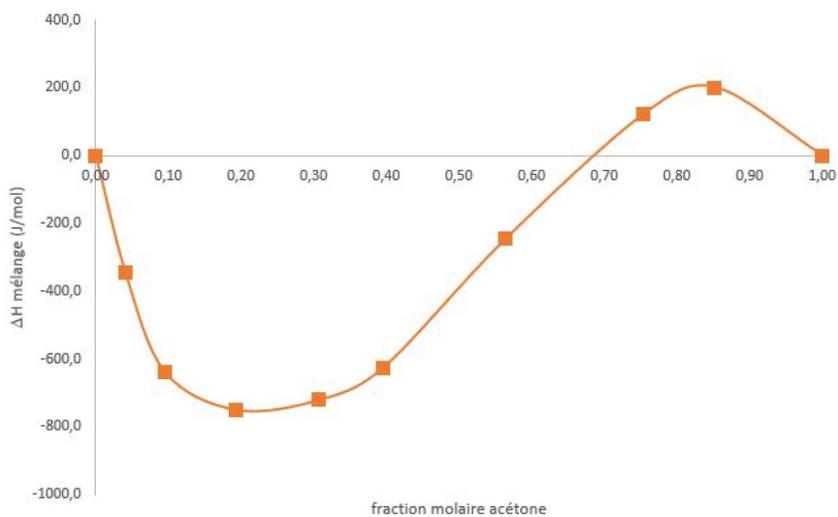
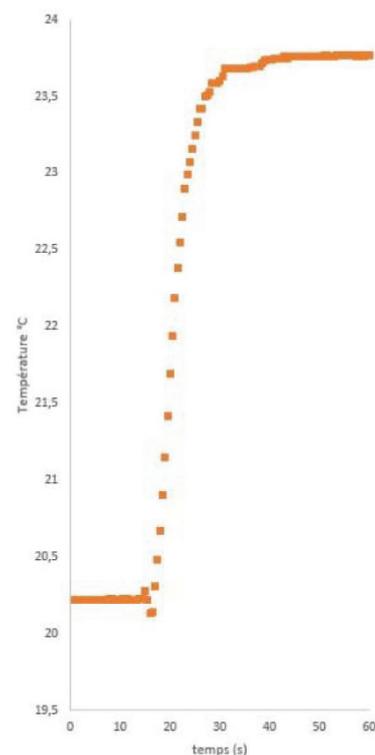
Ajouter une masse  $m_2$  d'acétone (8,8 g, soit  $n_2$  0,15 mol) à la même température que l'eau du calorimètre.  
Agiter, mesurer la température finale  $T_f$  (23,77 °C).

Calculer l'enthalpie de mélange ( $\Delta H_{\text{mél}} = -344 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) correspondant à la fraction molaire en acétone ( $x_{\text{acétone}} = 0,04$ ).

Répéter cette expérience pour différentes valeurs de la fraction molaire en acétone.

Comparer aux résultats obtenus à 298 K par A.V. Benedetti *et al*, (*Thermochemica Acta*, **1983**, 66, p. 219-233).

Données : chaleur massique (J/g/°C) ; eau 4,18 ; acétone 2,16.



## Enthalpie de mélange eau-éthanol

Dans le calorimètre, mettre une masse  $m_1$  d'eau (62 g).  
Relever la température initiale  $T_1$  (19,98 °C).

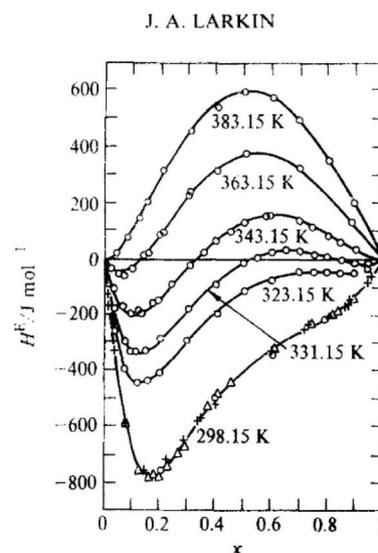
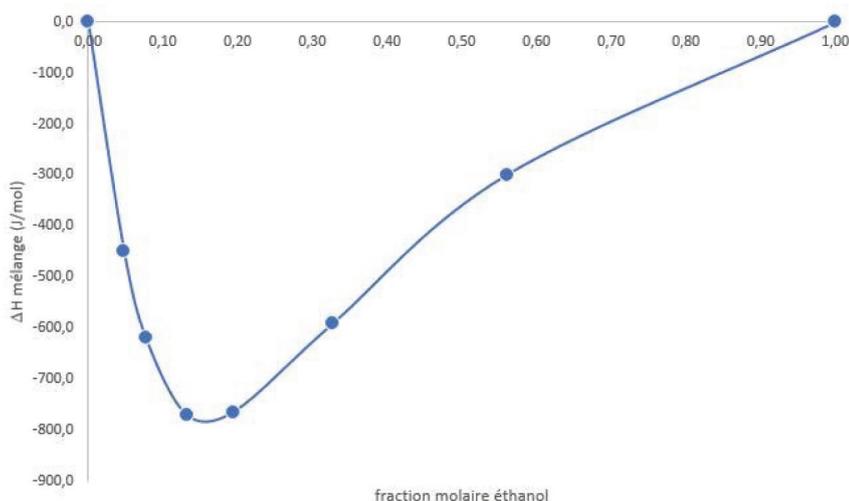
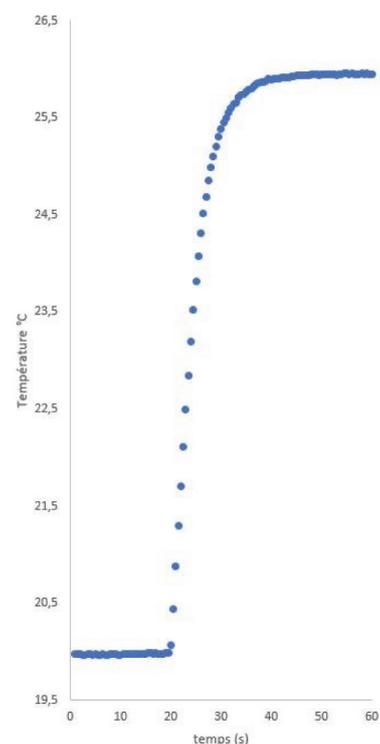
Ajouter une masse  $m_2$  d'éthanol à 95° (87 g) à la même température que l'eau du calorimètre.  
Agiter, mesurer la température finale  $T_f$  (25,95 °C).

Calculer l'enthalpie de mélange ( $\Delta H_{\text{mél}} = -591 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) correspondant à la fraction molaire en éthanol ( $x_{\text{éthanol}} = 0,33$ ).

Répéter cette expérience pour différentes valeurs de la fraction molaire en éthanol.

Comparer aux résultats obtenus à 298 K par J.A. Larkin (*J. Chem. Thermodynamics*, **1975**, 7, p. 137-148).

Données : chaleur massique ( $\text{J/g}\cdot\text{°C}$ ) ; eau 4,18 ; éthanol 2,41.



Molar excess enthalpy  $H^E$  of  $(1-x)\text{H}_2\text{O} + x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

## Enthalpie de dilution : solution d'hydroxyde de sodium, solution d'acide chlorhydrique

Solution commerciale d'acide chlorhydrique : % HCl 23 ; densité 1,11



Dans le calorimètre, mettre une masse  $m_1$  (106 g) d'eau.  
Relever la température initiale  $T_1$  (19,8 °C).

Ajouter une masse  $m_2$  de la solution d'acide chlorhydrique (49 g, soit 0,344 mol) à la même température que l'eau du calorimètre.

Agiter, mesurer la température finale  $T_f$  (22,20 °C).

Calculer  $Q_{dil}$  (- 1,73 kJ).

Solution commerciale de soude : % NaOH 30,5 ; densité 1,33



Dans le calorimètre, mettre une masse  $m_1$  (101 g) d'eau. Relever la température initiale  $T_1$  (19,58 °C).

Ajouter une masse  $m_2$  de la solution de soude (46 g, soit 0,466 mol) à la même température que l'eau du calorimètre.

Agiter, mesurer la température finale  $T_f$  (22,23 °C).

Calculer  $Q_{dil}$  (- 1,82 kJ).

## Enthalpie de réaction : mélange de solutions diluées d'acide chlorhydrique et de soude



Dans le calorimètre, mettre une masse  $m_1$  (155 g) de la **solution diluée d'acide chlorhydrique**.  
Relever la température initiale  $T_1$  (21,22 °C).

Ajouter une masse  $m_2$  de la **solution diluée de soude** (147 g) à la même température que l'eau du calorimètre.

Agiter, mesurer la température finale  $T_f$  (35,01 °C).

Calculer  $Q_r$  (- 18,4 kJ) et  $\Delta_r H$  (- 54 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Réaction  $H^+ + OH^- = H_2O$  valeur tabulée  $\Delta_r H^0$  (- 56 kJ.mol<sup>-1</sup>).

## Enthalpie de dissolution chlorure de sodium, hydrogénocarbonate de sodium

L'enthalpie standard de dissolution  $\Delta_r H^0_{diss}$  est la somme de l'opposée de l'enthalpie standard réticulaire (endothermique) et de l'enthalpie standard d'hydratation des ions (exothermique).

La dissolution peut être un phénomène exothermique, athermique ou endothermique.



Dans le calorimètre, mettre une masse  $m_1$  (104 g) d'eau.  
Relever la température initiale  $T_1$  (20,13 °C).

Ajouter une masse  $m_2$  (quantité de matière  $n_2$  mol) de solide (8 g de NaHCO<sub>3</sub>, soit 0,095 mol) à la même température que l'eau du calorimètre.

Agiter pour solubiliser le solide, mesurer la température finale  $T_f$  (16,98 °C).

Calculer  $Q_{diss}$  (1,7 kJ) et  $\Delta_r H_{diss}$  (18 kJ.mol<sup>-1</sup>).



Dans le calorimètre, mettre une masse  $m_1$  (59 g) d'eau.  
Relever la température initiale  $T_1$  (20,94 °C).

Ajouter une masse  $m_2$  (quantité de matière  $n_2$  mol) de solide (10 g de NaCl, soit 0,17 mol) à la même température que l'eau du calorimètre.

Agiter pour solubiliser le sel, mesurer la température finale  $T_f$  (19,27 °C).

Calculer  $Q_{\text{diss}}$  (0,60 kJ) et  $\Delta_r H_{\text{diss}}$  (3,5 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Relations entre les grandeurs :

$$Q_{\text{diss}} = - [C + (m_1 + m_2) \cdot c] \cdot (T_f - T_1)$$

$$\Delta_r H_{\text{diss}} = Q_{\text{diss}} / n_2$$

Quelques valeurs de référence :

	NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH
$\Delta_r H_{\text{diss}}^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	3,9	17	- 23,4	- 44,5

Liste d'enthalpies de dissolution Wikipédia : cette liste répertorie l'enthalpie de dissolution de quelques substances dans l'eau\*.

\*[https://fr.wikipedia.org/wiki/Liste\\_d%27enthalpies\\_de\\_dissolution](https://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_d%27enthalpies_de_dissolution)