

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA - Bejaia

Faculté des Sciences Exactes



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Mémoire de Master

Présenté par :

- SAIFI Khedoudja

- TEMAM Ilham

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

***Détermination des propriétés thermodynamiques
du sulfate de cuivre***

Soutenu le : 28/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BOUNOURI Yassine	Chimie	Président
BELHADJ Nadra	Génie des Procédés	Examinatrice
BERKANI Madjid	Chimie	Encadreur
ZAMOUCHE Abdelmalek	Génie des Procédés	Co-encadreur

2019-2020

Remerciements

On tient tout d'abord à remercier le bon Dieu le tout puissant de nous avoir aidé à réaliser ce modeste travail.

On remercie très chaleureusement notre encadreur monsieur Madjid Berkani professeur à l'université A. Mira-Béjaia qui a fait beaucoup d'efforts pour que ce mémoire puisse voir le jour.

On adresse également nos remerciements à notre Co-encadreur monsieur Lamouche Abdelmalek maître de conférence à l'université A. Mira-Béjaia qui nous a beaucoup aidé.

On remercie monsieur Bounouri Yassine maître de conférence à l'université A. Mira-Béjaia qui nous a honoré de présider ce jury.

On remercie aussi madame Belhadj Nadra maître de conférence à l'université A. Mira-Béjaia qui a accepté d'examiner ce travail.

On remercie tous les enseignants de notre cursus universitaire qui ont bien contribué à notre formation.

Dédicaces

Saïfi Khedoudja

Je dédie ce mémoire :

À ma chère fille Esine Touazi, la lumière de mes jours.

À mon mari Azeddine Touazi qui m'a beaucoup soutenu.

À mes chers parents Saïfi Ferhat et Amrani Louisa qui ont été compréhensifs et encourageant et leur amour sera toujours pour moi d'un grand réconfort.

À ma sœur Lynda qui m'a beaucoup soutenu dans ma vie.

À mes frères Omar et Anis qui m'ont beaucoup encouragé.

À mes amies Zahra, Itham et Asma.

À toute la famille Saïfi.

À ma belle-famille Touazi.

Jemam Itham

Je dédie ce mémoire :

À mes chers parents pour leur patience, amour et encouragement.

À mes sœurs Siham et Wissam.

À mes frères Amer et Tarik.

À toute la famille Jemam.

À tous mes amis : Sarah, Tina, Dallah et sa famille, Khadidja, Hadjer, Sidou, Housseam, Habib Firas.

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction	-----1

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : Généralités sur le sulfate de cuivre	-----3
1) Présentation du sulfate de cuivre	-----3
a) Le sulfate de cuivre anhydre CuSO_4	-----3
b) Le sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-----4
c) Autre forme de sulfates de cuivre	-----5
2) Propriétés physiques et chimiques du sulfate de cuivre	-----6
3) Méthodes de préparation du sulfate de cuivre anhydre	-----6
4) Utilisation du sulfate de cuivre	-----9
5) Dangers d'utilisation du sulfate de cuivre	-----11
Partie 2 : Analyses thermiques antérieures du pentahydrate de sulfate de cuivre	-----12
Partie 3 : Grandeurs thermodynamiques du sulfate de cuivre	-----14
1) Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K	-----14
2) Capacité calorifique à pression constante	-----14
Partie 4 : Rappels sur la thermodynamique	-----16
1) Fonctions thermodynamiques d'état	-----16
2) Calculs des fonctions thermodynamiques	-----16

CHAPITRE II : APPAREILLAGE CALORIMETRIQUE

1) Description de l'appareillage	18
- Capteur DSC	20
- La balance	21
- Le logiciel Calisto	22
2) Mesures expérimentales	22
2. 1) Analyse thermogravimétriques	22
2. 1. 1) Températures caractéristiques	24
2. 1. 2) Détermination d'une variation de masse à multiples étapes ----	24
2. 1. 3) Utilisation de la courbe dérivée DTG	25
2. 2) Enthalpies de transition	26
2. 3) Matériaux étalons utilisés	27

CHAPITRE III : DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE SULFATE DE CUIVRE

1) Analyse thermique TG/DSC du sulfate de cuivre pentahydraté	28
1.1) Analyse thermique TG/DTG du sulfate de cuivre pentahydraté	28
1.2) Analyse thermique TG/DSC du sulfate de cuivre pentahydraté	31
2) Calculs des enthalpies de réaction	35
3) Calcul des fonctions thermodynamiques	37
CONCLUSION	44
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	45

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Le sulfate de cuivre anhydre (blanc) devenant bleu contact de l'eau...4	4
Figure I. 2 : Poudre de sulfate de cuivre hydraté.....4	4
Figure I. 3 : Cristaux de sulfate de cuivre (II).....4	4
Figure 1.4 : Le sulfate de cuivre (II) anhydre.....5	5
Figure I.5 : Le minéral rare (bleuâtre) <i>boothite</i> ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....5	5
Figure I.6 : Préparation du sulfate de cuivre anhydre à partir d'oxyde de cuivre....8	8
Figure I. 7: Courbes TGA et DSC pour la déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$12	12
Figure II. 1: LABSYS evo 1600.....19	19
Figure II. 2: Partie supérieure canne DSC plateau.....20	20
Figure II. 3: La balance.....21	21
Figure II. 4: Perte de masse.....23	23
Figure II. 5: Gain de masse.....23	23
Figure II. 6: Variations de masse bien séparées24	24
Figure II. 7: DTG simple25	25
Figure II. 8: Représentation des pics endothermiques et exothermiques.....26	26
Figure II. 9 : Thermogramme de fusion d'un corps pur.....27	27
Figure III. 1 : Courbes de thermogravimétrie (TG/DTG) de déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$29	29
Figure III. 2: Exploitation des courbes de thermogravimétrie (TG/DTG) de déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$29	29
Figure III. 3 : Courbes de (TG/DSC) de déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$31	31
Figure III.4 : Exploitation des courbes de (TG/DSC) de déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$32	32
Figure III. 5 : Courbe de DSC à 3 pics rapprochés33	33
Figure III. 6 : Séparations des pics33	33
Figure III. 7 : Intégration des pics.....34	34

Figure III. 8 : Représentation graphique des valeurs calculées de l'enthalpie de réaction (en kJ.mol ⁻¹) et celles mesurées expérimentalement.....	37
Figure III. 9 : Capacité calorifique du sulfate de cuivre anhydre	38
Figure III. 10 : Incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0 = f(T)$	41
Figure III. 11 : L'entropie $S_T^0 = f(T)$	42
Figure III. 12 : Fonction d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = f(T)$	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Propriétés physiques et chimiques du sulfate de cuivre	6
Tableau I. 2 : Résultats d'analyses thermiques antérieures du pentahydrate de sulfate de cuivre.....	13
Tableau I. 3 : Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K	14
Tableau I. 4 : Capacité calorifique à pression constante du sulfate de cuivre anhydre en fonction de la température	15
Tableau III.1 : Perte de masse Δm (%) et les températures de décomposition T_p ...	30
Tableau III.2 : Perte de masse (%), températures de décomposition T_p et réactions correspondantes.....	31
Tableau III.3 : Enthalpies de réaction correspondant à chaque perte de masse	34
Tableau III. 4 : Récapitulatifs des différentes valeurs calculées de l'enthalpie de réaction (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et celles mesurées expérimentalement.....	36
Tableau III. 5 : Valeurs des paramètres A, B, C, D, E et F issus des équations (1 - 4) dans le domaine de température 298.15 - 600 K	39
Tableau III. 6 : Fonctions thermodynamiques de CuSO_4 (s) dans le domaine 298.15 - 600 K	40

INTRODUCTION

Le sulfate de cuivre (II) couramment désigné sous le simple nom de sulfate de cuivre, est le composé chimique ionique ou sel anhydre formé par le cation cuivre (II) (Cu^{2+}) et l'anion sulfate (SO_4^{2-}). Il est commercialisé sous formes hydratées. Dans ce dernier cas, il s'agit rigoureusement d'autres composés chimiques diversement hydratés de la même famille, soit le plus souvent le pentahydrate de sulfate de cuivre formule $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, autrefois nommé vitriol bleu, mais aussi les sulfates de cuivre mono ou trihydraté [1].

Le vitriol bleu, un minéral de sulfate largement distribué, est principalement produit pour ses propriétés fongicides (dues au cuivre) dans l'agriculture [2]. C'est à partir de cette molécule que l'on produit la bouillie bordelaise, un fongicide majoritairement utilisé dans la viticulture et dans l'agriculture biologique. On peut aussi le trouver comme conservateur alimentaire ; il est enregistré sous le code E519, c'est un fixateur de couleurs. Il est aussi utilisé pour combler les carences en cuivre chez les végétaux et dans les élevages d'animaux industriels, comme les élevages de porcs par exemple.

Le sulfate de cuivre sous sa forme anhydre CuSO_4 (blanc) est utilisé comme réactif et permet de détecter la présence d'eau dans une solution. En effet, ses cristaux virent du blanc au bleu en présence d'eau, ce qui en fait un réactif très utilisé notamment dans les écoles [3, 4].

Le spectre étendu des applications du sulfate de cuivre nécessite la connaissance fondamentale de ses propriétés physico-chimiques et thermodynamiques.

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du sulfate de cuivre. La décomposition thermique du pentahydrate de sulfate de cuivre a été suivie par analyse thermique TG / DSC simultanées. L'analyse des courbes de thermogravimétrie (TG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) nous ont permis d'identifier les différentes réactions mises en jeu et déterminer les températures et enthalpies correspondantes.

En outre, les capacités calorifiques à pression constante du sulfate de cuivre anhydre relevées dans la littérature sont utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$, l'entropie S_T^0 et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le *premier* est une synthèse bibliographique concernant les généralités sur le sulfate de cuivre, les grandeurs thermodynamiques du sulfate de cuivre, et des rappels sur la thermodynamique.
- Le *deuxième* chapitre est relatif à la description du calorimètre utilisé pour suivre la décomposition thermique du pentahydrate de sulfate de cuivre.
- Le *troisième* chapitre est consacré à la détermination des propriétés thermodynamique du sulfate de cuivre.

Enfin, nous terminons par une conclusion résumant l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : Généralités sur le sulfate de cuivre

1) Présentation du sulfate de cuivre :

Le sulfate de cuivre (II) couramment désigné sous le simple nom de sulfate de cuivre, est le composé chimique ionique ou sel anhydre formé par le cation cuivre (II) (Cu^{2+}) et l'anion sulfate (SO_4^{2-}). Il est commercialisé sous formes hydratées. Dans ce dernier cas, il s'agit rigoureusement d'autres composés chimiques diversement hydratés de la même famille, soit le plus souvent le pentahydrate de sulfate de cuivre formule $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, autrefois nommé vitriol bleu, mais aussi les sulfates de cuivre mono ou trihydraté. Le sulfate de cuivre anhydre CuSO_4 est blanc (grisâtre par ses impuretés). Il est hygroscopique et bleuit au contact de l'eau ou de la vapeur d'eau en formant le pentahydrate $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Cette propriété d'hydratation où la transformation du corps chimique anhydre en composé hydraté est corrélative d'un changement de coloration caractéristiques explique son usage comme test de la présence d'eau dans un liquide, un milieu aérosol ou l'air ambiant. Le sulfate de cuivre est facilement soluble dans l'eau. Les solutions concentrées ou diluées des sulfates de cuivre anhydre ou hydratés ont une coloration bleue du fait de la présence d'ions Cu^{2+} hydratés, dispersés dans l'eau. Pour retrouver le sulfate de cuivre, il faut chauffer doucement les différents sulfates de cuivre hydratés. Chauffé fortement, le sulfate de cuivre anhydre se décompose en anhydride sulfurique (trioxyde de soufre) et en oxyde de cuivre ou en des sels cuivreux blancs [1].

a) Le sulfate de cuivre anhydre CuSO_4 :

C'est un composé chimique qui se présente sous la forme d'une poudre blanche. Il a comme caractéristiques d'être sensible à la présence de l'eau. Le nom **anhydre** est composé du préfixe **an** qui veut dire « sans » et du terme **hydre** qui dérive de « hydro » désignant l'eau. Le sulfate de cuivre anhydre est du sulfate de cuivre sans eau, il a donc été déshydraté.

L'air contient toujours une petite proportion d'eau appelée humidité. Si le sulfate de cuivre anhydre est laissé à l'air libre, il finit par s'hydrater au contact de cette humidité et prend peu à peu une couleur bleue (Figure I. 1). Le sulfate de cuivre doit donc être conservé dans un récipient hermétique.



Figure I. 1 : Le sulfate de cuivre anhydre (blanc) devenant bleu en contact de l'eau.

b) Le sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

C'est un composé qui se présente sous forme solide bleu poudreux (Figure I. 2) ou cristallin (Figure I. 3). Il est inodore et efflorescent.



Figure I. 2 : Poudre de sulfate de cuivre hydraté.



Figure I. 3 : Cristaux de sulfate de cuivre (II) produits par cristallisation lente d'une solution saturée.

c) Autre forme de sulfates de cuivre :

Le sulfate de cuivre (II) anhydre est un solide blanc (Figure I. 4). Il peut être produit par déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté normalement disponible. Dans la nature, il forme un minéral très rare connu sous le nom *chalcocyanite*. Le pentahydrate se produit aussi dans la nature comme *chalcanthite*. Deux autres sulfates de cuivre comprennent le reste de ces minéraux rares : *bonattite* (trihydrate) et *boothite* (heptahydraté) (Figure I. 5) [2].



Figure I. 4 : Le sulfate de cuivre (II) anhydre.



Figure I. 5 : Le minéral rare (bleuâtre) *boothite* ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

2) Propriétés physiques et chimiques du sulfate de cuivre :

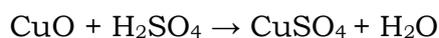
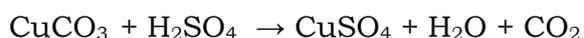
Dans le [tableau I. 1](#), nous avons regroupé les propriétés physiques et chimiques relevées dans la littérature [1].

Tableau I. 1 : Propriétés physiques et chimiques du sulfate de cuivre.

Masse molaire	159,609 ± 0,009 g/mol (anhydre)
Masse volumique (1,013 bar et 20 °C)	3,6 g.cm ⁻³ (anhydre) 2,3 g.cm ⁻³ (pentahydrate)
Point de fusion	Se décompose à 110 °C (pentahydrate)
Point d'ébullition	Se décompose au-dessous du point d'ébullition à 650°C (anhydre)
Solubilité dans l'eau à 0 °C	317 g.L ⁻¹ (pentahydrate)
Couleur	Cristaux blancs hygroscopiques (anhydre) Solide bleu de forme variable (pentahydrate)

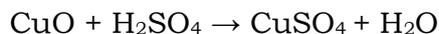
3) Méthodes de préparation du sulfate de cuivre anhydre :

Le sulfate de cuivre anhydre est préparé selon trois méthodes [3] :

➤ **Dissolution du cuivre métallique dans un acide dilué :**➤ **Dissolution de l'oxyde de cuivre dans un acide dilué :**➤ **Dissolution du carbonate de cuivre dans un acide dilué :**

La préparation du sulfate de cuivre anhydre, à partir de l'oxyde de cuivre, inclut les étapes principales suivantes :

➤ **Dissolution de l'oxyde de cuivre (II) dans H₂SO₄ dilué selon la réaction :**



- On introduit 50 mL de H₂SO₄ dilué dans un bécher.
- On ajoute la poudre noire d'oxyde de cuivre (II) tout en agitant avec une baguette en verre pour la dissoudre. La dissolution de l'oxyde de cuivre (II) s'arrête lorsque qu'il ne reste plus d'acide sulfurique dans le bécher.

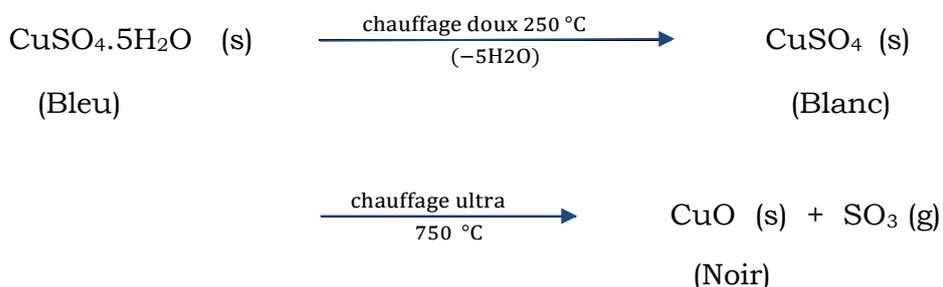
➤ **Cristallisation du produit sous forme d'un hydrate CuSO₄.5H₂O :**

- On filtre le mélange avec le papier filtre, on obtient une solution bleue de sulfate de cuivre (II) (Figure I. 6). L'oxyde de cuivre (II) insoluble est retenu par le papier filtre.
- On verse le filtrat (solution bleue) dans un plat en porcelaine puis, on le chauffe avec un bec bunsen.
- On laisse bouillir le mélange et on remarque la formation des cristaux de couleur bleue. La solution se refroidit après l'élimination des cristaux bleu de sulfate de cuivre pentahydraté (CuSO₄.5H₂O) avec le papier filtre.

➤ **Déshydratation de CuSO₄.5H₂O par chauffage :**

- Dans un tube à essai, on met 1 g de sulfate de cuivre (II) pentahydraté.
 - On chauffe le tube à essai à l'aide d'un bec bunsen par chauffage doux puis ultra (On observe une vapeur incolore)
 - On collecte la vapeur dans un tube à essai vide plongé dans l'eau (bécher de 250 mL).
 - On observe que la première couleur **bleue** de sulfate de cuivre (II) pentahydraté devient **blanche** avec le chauffage doux, et suite au ultra chauffage elle devient noire. On observe aussi l'apparition des gouttes d'eau dans le tube à essai vide.
- Avec un chauffage doux les cristaux bleus de sulfate de cuivre (II) pentahydraté (CuSO₄.5H₂O) perdent l'eau de cristallisation et sont devenus un **sel anhydre blanc** (CuSO₄). Ces molécules d'eau sont condensées pour donner les gouttelettes d'eau observées dans le tube à essai vide.

Avec un ultra chauffage le sel anhydre se décompose et devient noir pour donner **l'oxyde de cuivre (II) et le trioxyde de soufre :**



Avec l'ultra chauffage, il est observé aussi que le sulfate de cuivre (II) pentahydraté (bleu) perd sa cristallinité et il est converti en un sel blanc amorphe.

Cette activité indique que les cristaux de sulfate de cuivre (II) pentahydraté qui semblent secs contiennent de l'eau de cristallisation, et la présence d'eau de cristallisation est responsable sur la couleur bleu naturelle de ces cristaux.



Figure I. 6 : Préparation du sulfate de cuivre anhydre à partir de l'oxyde de cuivre [3].

4) Utilisation du sulfate de cuivre :

Le sulfate de cuivre est utilisé dans plusieurs domaines (industriel, laboratoire, synthèse organique,...) [2, 4].

➤ Usage industriel :

Le sulfate de cuivre est principalement produit pour ses propriétés fongicides (dues au cuivre) dans l'agriculture. C'est à partir de cette molécule que l'on produit la bouillie bordelaise, un fongicide majoritairement utilisé dans la viticulture et dans l'agriculture biologique. On peut aussi le trouver comme conservateur alimentaire ; il est enregistré sous le code E519, c'est un fixateur de couleurs. Il est aussi utilisé pour combler les carences en cuivre chez les végétaux et dans les élevages d'animaux industriels, comme les élevages de porcs par exemple.

➤ Usage scientifique :

Le sulfate de cuivre sous sa forme anhydre est utilisé comme réactif et permet de détecter la présence d'eau dans une solution. En effet, ses cristaux virent du blanc au bleu en présence d'eau, ce qui en fait un réactif très utilisé.

Pour lui redonner sa couleur initiale, il suffit de le faire chauffer pour le débarrasser de son eau. Cela signifie également qu'il faut apporter des précautions au stockage du sulfate de cuivre anhydre. En effet, l'air suffit à le faire régir avec l'eau qu'il contient. C'est pourquoi il doit être conservé dans un endroit hermétique et sec, sans air.

➤ Réactif analytique :

Plusieurs tests chimiques utilisent du sulfate de cuivre. Il est utilisé dans la solution de Fehling et la solution de Benedict pour tester des sucres réducteurs ; ce qui réduit le sulfate de cuivre bleu soluble (II) au rouge insoluble oxyde de cuivre (I). Le sulfate de cuivre (II) est également utilisé dans le réactif du Biuret pour tester les protéines. Le sulfate de cuivre est utilisé pour tester l'anémie dans le sang. Le sang est testé en l'introduisant dans une solution de sulfate de cuivre de densité connue (sang qui contient suffisamment d'hémoglobine coule rapidement en raison de sa densité, tandis que le sang qui ne coule pas ou coule lentement a une quantité insuffisante d'hémoglobine). Dans un essai à la flamme ses ions cuivre émettent une lumière verte profonde, beaucoup plus profond vert que le test de flamme pour le baryum.

➤ Synthèse organique :

Le sulfate de cuivre est utilisé à un niveau limité dans la synthèse organique. Le sel anhydre est utilisé comme agent déshydratant pour former et manipuler les groupes d'acétal. Le sel hydraté peut être intimement mêlé avec du permanganate de potassium pour donner un oxydant pour la conversion des alcools primaires.

➤ Utilisations de niche :

Le sulfate de cuivre (II) a attiré de nombreuses applications de niche au cours des siècles. Dans l'impression, il est un additif pour réserver des pâtes et liant les colles pour protéger le papier contre les piqûres d'insectes ; dans la construction, il est utilisé comme additif dans le béton pour fournir une résistance à l'eau et les qualités désinfectantes. Le sulfate de cuivre peut être utilisé comme un ingrédient de coloration dans les œuvres d'art, en particulier des verres et des poteries. Le sulfate de cuivre est également utilisé dans la fabrication de pièce d'artifice comme un agent de coloration bleue, mais il est dangereux de mélanger le sulfate de cuivre avec des chlorates lors du mélange des poudres de feu d'artifice.

Il corrige les carences en cuivre dans le sol et les animaux et stimule la croissance des animaux de ferme.

En décoration, le sulfate de cuivre ajoute de la couleur de ciment, les métaux et en céramique. Certaines batteries, électrodes et fils contiennent du sulfate de cuivre. Il est utilisé dans l'encre d'impression et la teinture des cheveux.

Le sulfate de cuivre a déjà été utilisé pour tuer broméliacées, qui servent de sites de reproduction des moustiques. Il est utilisé comme molluscicide pour traiter la bilharziose

➤ Gravure :

Le sulfate de cuivre est utilisé pour graver des plaques de zinc ou de cuivre pour la gravure en taille - douce . Il est également utilisé pour graver des dessins en cuivre pour les bijoux, comme pour champlevé .

➤ Teinture :

Le sulfate de cuivre peut être utilisé en tant que mordant à légumes teinture . Il souligne souvent les reflets verts des colorants spécifiques.

Le sulfate de cuivre a été utilisé dans le passé comme un émétique. Il est maintenant considéré comme trop toxique pour cet usage. Il est toujours répertorié comme un antidote à l'organisation mondiale de la santé du système de classification anatomique thérapeutique chimique .

5) Dangers d'utilisation du sulfate de cuivre :

Le sulfate de cuivre est un produit toxique :

- Nocif en cas d'ingestion ;
- Irritant pour les yeux et pour la peau ;
- Très toxique pour les organismes aquatiques (marins tout particulièrement) ;
- Le cuivre qui le compose n'est pas biodégradable et peut s'accumuler dans les sols, notamment au pied des pentes. L'érosion hydrique ou éolienne des sols peut alors devenir une source significative de transfert de pollution.

Utilisé de manière chronique (annuellement), il peut entraîner des effets néfastes à moyen et long terme pour l'environnement aquatique.

Ce produit est donc à manipuler avec attention, en utilisant gants, masque et lunettes de protection à chaque utilisation.

Partie 2 : Analyses thermiques antérieures du pentahydrate de sulfate de cuivre

Le comportement thermique du pentahydrate de sulfate de cuivre a été analysé par TGA / DTA et TGA / DSC simultanées par plusieurs auteurs [5-16].

L'analyse thermique TGA / DSC simultanée est une combinaison puissante dans laquelle les courbes TGA et DSC sont obtenues dans le même cycle. La [Figure I. 7](#) montre les courbes TGA et DSC pour la déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mesurée dans une expérience simultanée TGA / DSC. Les étapes de perte de poids dans la courbe TGA peuvent être clairement corrélées avec les pics DSC.

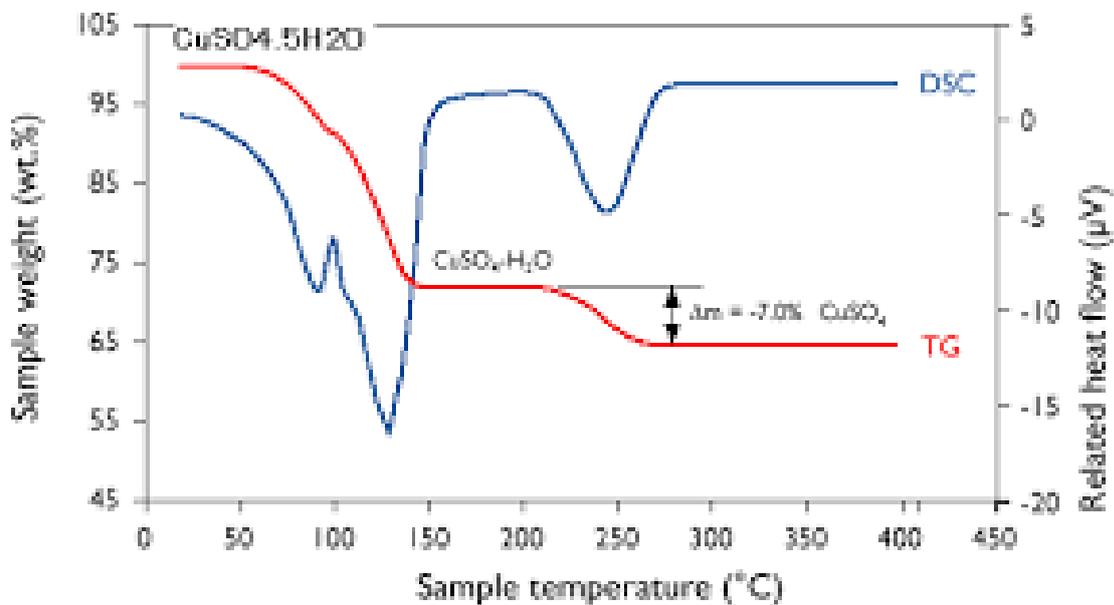
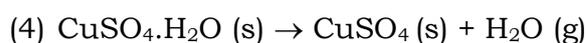
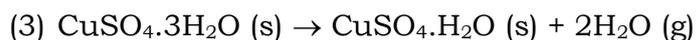
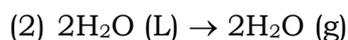


Figure I. 7 : Courbes TGA et DSC pour la déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Dans le [tableau I. 2](#), nous avons rassemblé les résultats d'analyses thermiques antérieures du pentahydrate de sulfate de cuivre obtenus par différents auteurs [5-16].

D'après la littérature les pertes de masses (%) observées durant le chauffage selon les conditions expérimentales (vitesse de chauffage, domaine de température, débit du gaz inerte,...) correspondent à différentes réactions possibles :

Première phase : Perte de l'eau de cristallisation en plusieurs étapes.



Deuxième phase : Décomposition du sulfate de cuivre anhydre.



Tableau I. 2 : Résultats d'analyses thermiques antérieures du pentahydrate de sulfate de cuivre.

Analyse	Conditions	Résultats expérimentaux			Référence
TG-DTG-DSC	Chauffage à 10 K/min de 5-6 mg de 25 °C à 400 °C, sous azote à 40 mL.min ⁻¹	Perte en (%)	DTG des pics en °C	Réaction	[5]
		14,37	87,50	(1) et (2)	
		14,55	112,3	(3)	
		7,21	235,1	(4)	
TG-DTG-DTA	Chauffage à 10 K/min de 5-10 mg de 20 °C à 290 °C et sous azote	Perte en (%)	DTG des pics en °C	Réaction	[6]
		14,36	89,99	(1) et (2)	
		14,41	120,24	(3)	
		7,40	255,93	(4)	
TG-DTG-DSC	Chauffage à 2 K/min de 5-6 mg de 25 °C à 400 °C, sous azote à 100 mL.min ⁻¹	Perte en (%)	DTG des pics en °C	Réaction	[7]
		14,6	98	(1) et (2)	
		14,3	121	(3)	
		7,2	243	(4)	
TG-DTA	Chauffage à 1 K/min de 25 °C à 350 °C.	Perte en (%)	DTG des pics en °C	Réaction	[8]
			65	(1) et (2)	
			90	(3)	
			220	(4)	
DTA	Chauffage à 7 K/min de 5-7 mg de 40 °C à 200 °C, sous air	Perte en (%)	DTG des pics en °C	Réaction	[9]
			100	(1)	
			105	(2)	
			127	(3)	

Partie 3 : Grandeurs thermodynamiques du sulfate de cuivre**1) Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K :**

Nous avons relevé dans la littérature [10, 11] toutes les grandeurs thermodynamiques de référence du sulfate de cuivre hydraté et anhydre (tableau I. 2).

Tableau I. 3 : Grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K.

Composé	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^0$ (kJ.mol ⁻¹)	S^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C_p^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
CuSO ₄ (s)	-771,1	-661,954	109,2	100
CuSO ₄ .H ₂ O (s)	-1086,22	-918,55	146,0	134
CuSO ₄ .3H ₂ O (s)	-1685,73	-1401,52	221,3	205
CuSO ₄ .5H ₂ O (s)	-2279,65	-1879,796	300,41	280
H ₂ O (L)	-285,8	-237,1	70,0	75,3
H ₂ O (g)	-241,8	-228,6	188,8	33,6

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau : $\Delta_{vap} H^0(H_2O) = 40,657 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $T_{vap} = 373 \text{ K}$

2) Capacité calorifique à pression constante :

La capacité calorifique à pression constante du sulfate de cuivre anhydre en fonction de la température (tableau I. 3) a été relevée dans la littérature [11]. Ces données seront utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$ (en kJ.mol⁻¹), l'entropie S_T^0 (en J. K⁻¹. mol⁻¹) et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ (en J. K⁻¹. mol⁻¹) du sulfate de cuivre anhydre.

Tableau I. 4 : Capacité calorifique à pression constante du sulfate de cuivre anhydre en fonction de la température [11].

T / K	$C_p / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
200	77,01
250	89,25
300	99,25
350	107,65
400	114,93
500	127,19
600	136,31

Partie 4 : Rappels sur la thermodynamique**1) Fonctions thermodynamiques d'état :**

Un système thermodynamique est décrit par les fonctions d'état suivantes :

Energie interne : U

Enthalpie : $H = U + PV$

Entropie : S

Energie libre : $F = U - TS$

Enthalpie libre : $G = H - TS$

Pour un système ouvert réversible :

$$U = U(S, V, n) : \quad dU = -P dV + T dS + \mu dn$$

$$F = F(T, V, n) : \quad dF = -P dV - S dT + \mu dn$$

$$H = H(S, P, n) : \quad dH = V dP + T dS + \mu dn$$

$$G = G(T, P, n) : \quad dG = V dP - S dT + \mu dn$$

Le potentiel chimique d'un corps pur est donc donné par :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

2) Calculs des fonctions thermodynamiques :

Le calcul des fonctions thermodynamiques nécessitent la connaissance de la capacité calorifique à pression constante du sulfate de cuivre anhydre en fonction de la température $C_p^0 = f(T)$ (en J. K⁻¹. mol⁻¹). En outre, les grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K (S_{298}^0 , $\Delta_f H_{298}^0$, $C_{P,298}^0$) sont également nécessaires.

En utilisant les données relevées auparavant dans la littérature, nous pouvons calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$, l'entropie S_T^0 et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ du sulfate de cuivre anhydre jusqu'à 600 K à l'aide des équations suivantes :

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p^0 dT$$

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT$$

$$-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = S_T^0 - \frac{(H_T^0 - H_{298}^0)}{T}$$

CHAPITRE II**APPAREILLAGE CALORIMETRIQUE**

Dans ce chapitre, nous présenterons le calorimètre LABSYS evo 1600, commercialisés par SETARAM, utilisé pour déterminer l'évolution de la perte de masse du sulfate de cuivre pentahydraté en fonction de la température et les enthalpies correspondantes.

1) Description de l'appareillage :

Le calorimètre LABSYS evo 1600 utilisé est un appareil de mesure couplé ATG/DSC allant de la température ambiante à 1600°C (Figure II. 1). L'ATG est une technique qui consiste à enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température dans une atmosphère gazeuse contrôlée (azote, argon ou air) en fonction de la température ou du temps. La DSC est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. Elle nous permet de mesurer le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. En pratique on mesure la différence de flux de chaleur (puissance thermique) entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence en fonction du temps ou de la température lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère contrôlée. Le calorimètre LABSYS evo 1600 dispose d'un capteur plateau DSC, d'une balance et d'un logiciel de traitement Calisto.

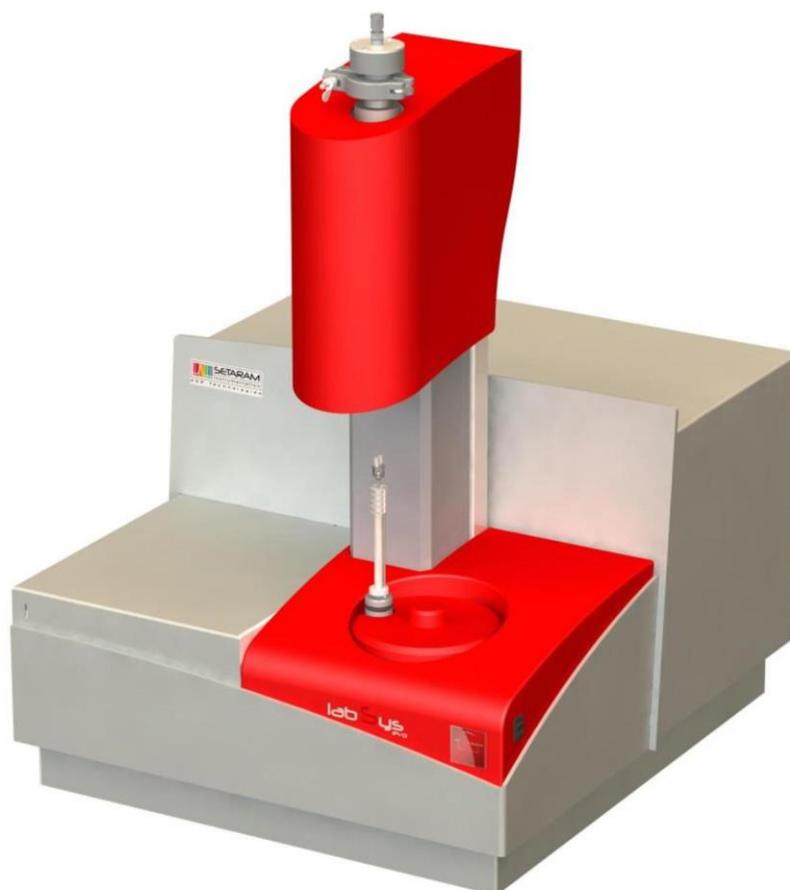


Figure II. 1 : LABSYS evo1600.

➤ **Le capteur DSC plateau :**

Une canne DSC plateau est connectée au module balance afin de mesurer simultanément sur un même échantillon, la variation de masse et l'effet thermique correspondant de façon quantitative (Figure II. 2). La méthode DSC permet d'autre part de détecter les transitions ne produisant pas de variation de masse (fusion, cristallisation) si l'information TG n'est pas recherchée, on peut verrouiller la balance pour améliorer la précision de la mesure.



Figure II. 2 : Partie supérieure canne DSC plateau.

➤ **La balance :**

La microbalance électrique *LABSYS™ EVO* est une balance à fléau articulé sur un ruban de torsion tendu entre deux ressorts (Figure II. 3). La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique associe la mesure de variation de courant à la mesure des variations de masse.

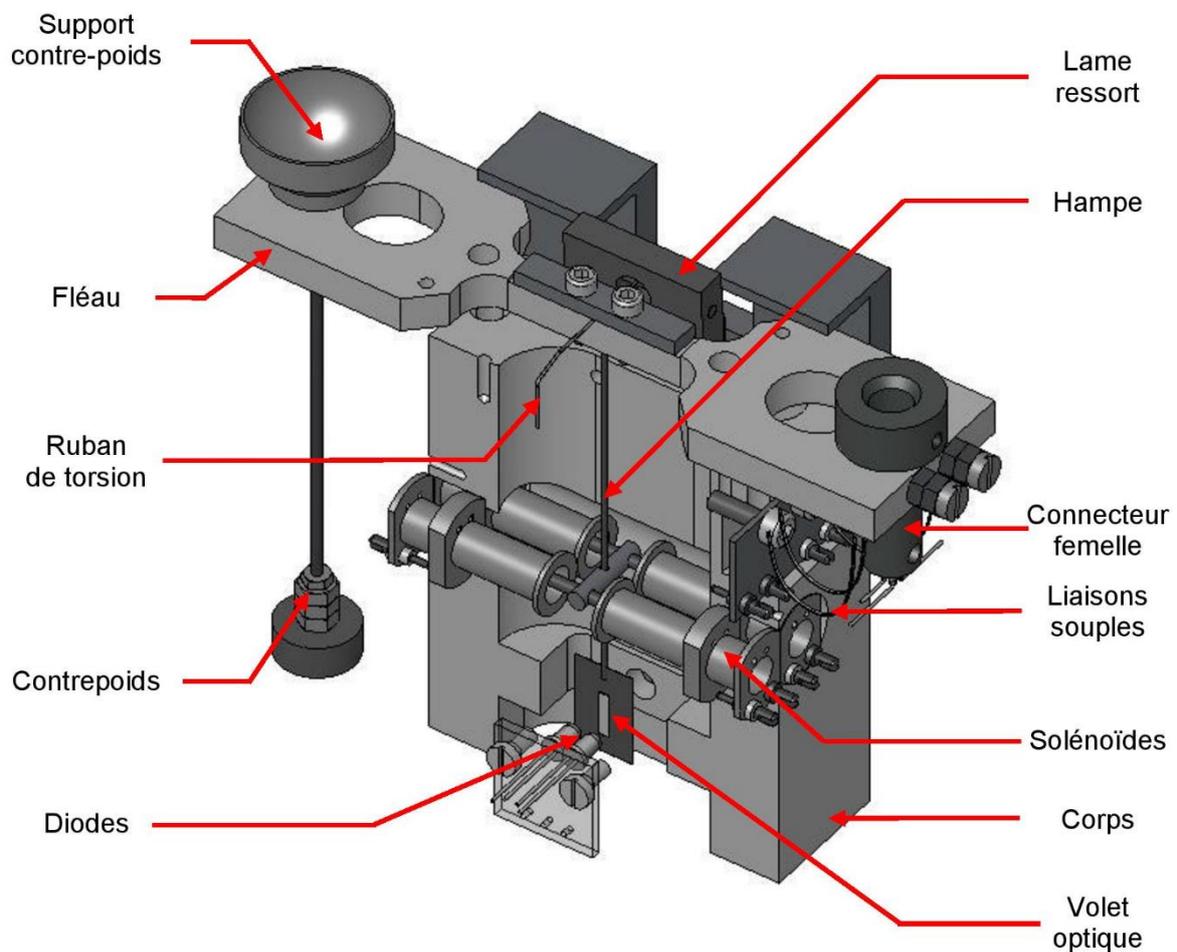


Figure II. 3 : La balance.

➤ **Le logiciel Calisto :**

La mise en œuvre des expérimentations et l'exploitation des courbes d'analyses ont été pilotées à partir du logiciel multitâches « CALISTO ». Calisto est un nouveau logiciel développé pour l'élaboration de signaux thermoanalytiques obtenus par exemple par DSC ; TGA ou calorimétrie. Calisto est conçu pour le traitement avancé de toutes les données thermoanalytiques, indépendamment du type d'instrument et du fabricant. Ce nouveau logiciel offre une liste complète de méthodes numériques. Elles ont été optimisées pour être effectuée en quelques clics par les opérateurs ; même les plus inexpérimentés. L'installation ne prend que quelques secondes et comme elle n'est pas inscrite dans les fichiers du registre ; elle peut être réalisée rapidement sans avoir besoin d'une vue d'ensemble des technologies de l'information.

2) Mesures expérimentales :

Une fois l'expérimentation effectuée, d'une façon générale, on préfère utiliser une représentation en fonction de la température plus parlante pour situer les températures de formation des produits. Cependant, si le cycle comprend une succession de rampes et de paliers isothermes, la représentation en fonction du temps permet une visualisation globale des phénomènes.

2. 1) Analyse thermogravimétriques :

Sur un thermogramme de type TG, on distingue deux types de variations de masse :

- **La perte de masse** (la plus fréquente) associée aux transformations suivantes : déshydratation, déhydroxylation, pyrolyse, décomposition, combustion.. (Figure II. 4)
- **Le gain de masse** associé à des réactions de type oxydation, corrosion, passivation, adsorption d'une façon générale (Figure II. 5).

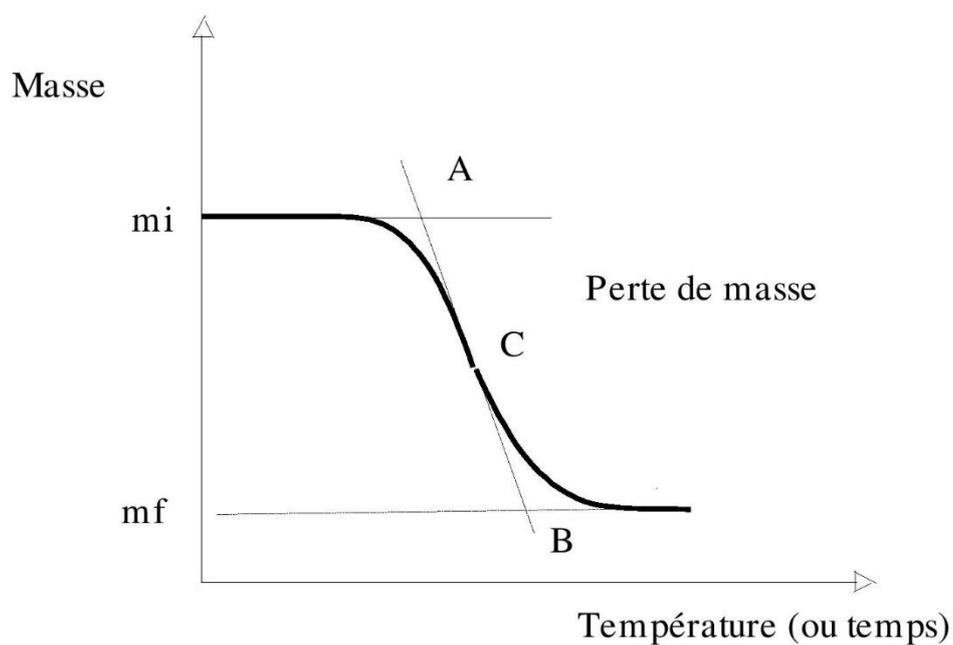


Figure II. 4 : Perte de masse.

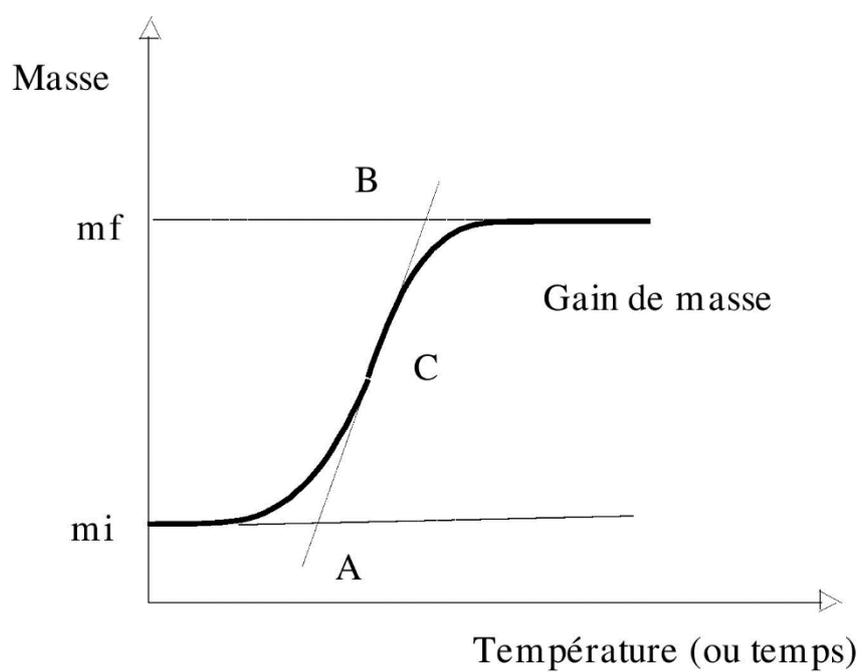


Figure II. 5 : Gain de masse.

Conventionnellement, on oriente les pertes de masse vers le bas du thermogramme et les gains de masse vers le haut.

2. 1. 1) Températures caractéristiques :

Pour déterminer les températures caractéristiques de la transformation, il est nécessaire de caractériser les points A, B, C (Figures II. 4 et II. 5) :

- A est le point de départ de la variation de masse.
- B est le point de fin de la variation de masse.
- C c'est le point milieu de la variation de masse. Généralement il correspond aussi au point d'inflexion sur la courbe TG.

2. 1. 2) Détermination d'une variation de masse à multiples étapes :

Selon l'échantillon analysé le thermogramme peut mettre en évidence différentes variations de masse distinctes, parfois mal séparées. Il faut utiliser la fonction mathématique variation de masse du logiciel pour déterminer les pertes ou gains de masse. Dans le cas de variations de masse bien séparées, la méthode utilisée pour la détermination des températures caractéristiques est analogue à celle décrite précédemment (Figure II. 6).

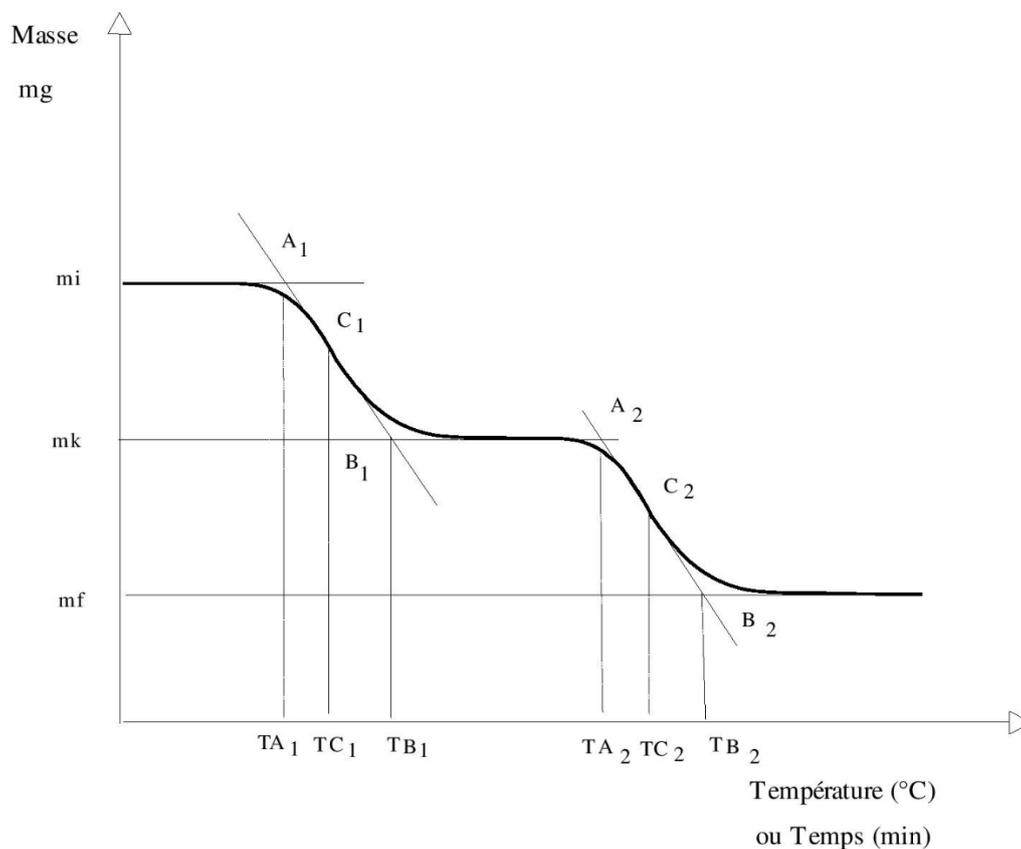


Figure II. 6 : Variations de masse bien séparées.

2. 1. 3) Utilisation de la courbe dérivée DTG :

A partir de la courbe TG enregistrée, le logiciel permet de tracer la courbe dérivée DTG avec différents filtrages selon le niveau de bruit de fond de la courbe TG (Figure II. 7).

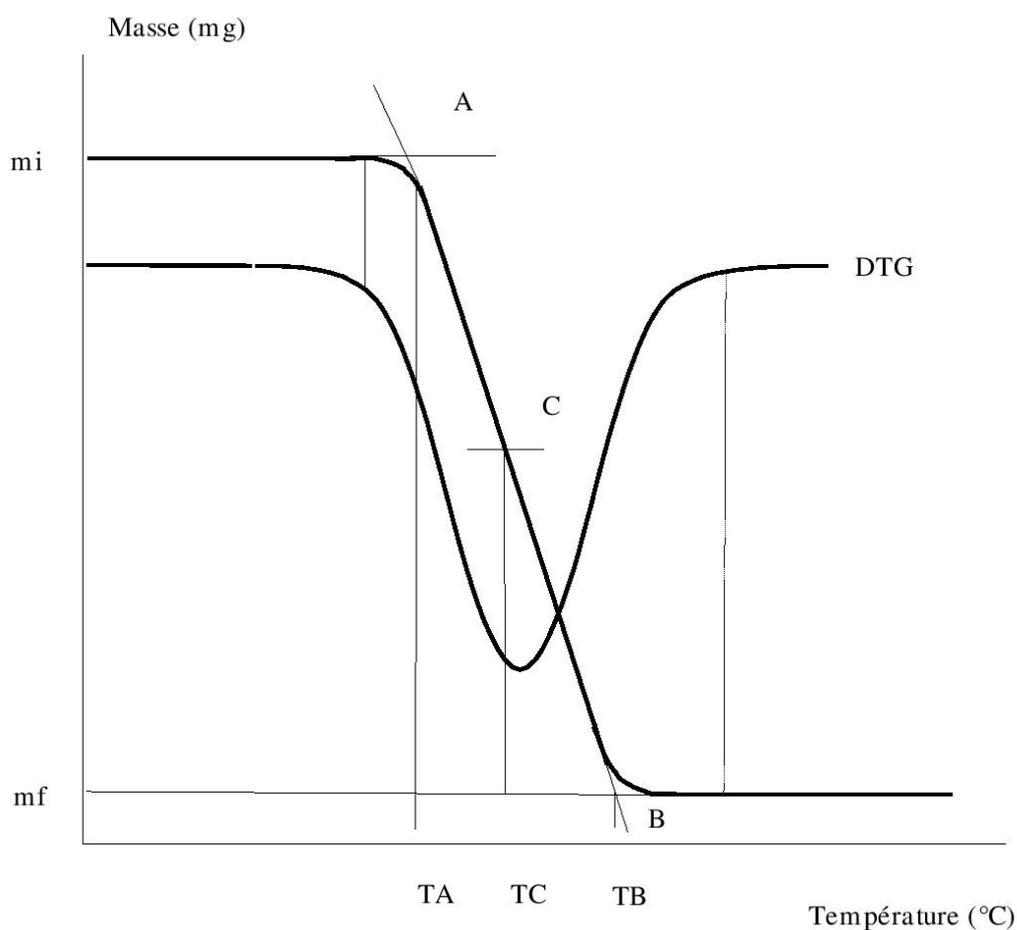


Figure II. 7 : DTG simple.

Le signal DTG, équivalent à dm/dt , traduit directement la vitesse de transformation et est utilisé pour les études cinétiques. Le tracé de la courbe DTG permet de caractériser par son sommet le point d'inflexion de la courbe TG et de définir aussi plus précisément à quelle température commence réellement la transformation. Le tracé de la courbe DTG est particulièrement utile dans le cas de multiples transformations.

2. 2) Enthalpies de transition :

La détermination des enthalpies de changements de phase d'un matériau s'effectue par analyse enthalpique différentielle. La surface produite par l'effet thermique est directement intégrée par un logiciel de traitement, qui contient la constante d'étalonnage de l'appareil ; celle-ci a été déterminée par effet Joule lors de la mise en route de l'appareil. La [Figure II. 8](#), représente un thermogramme qui montre deux types de phénomènes :

- Les phénomènes endothermiques : fusion, transition de phase, transition vitreuse, évaporation,...
- Les phénomènes exothermiques : cristallisation, décomposition, oxydation, polymérisation,...

Par convention, les pics endothermiques sont orientés vers le bas du thermogramme et les pics exothermiques vers le haut.

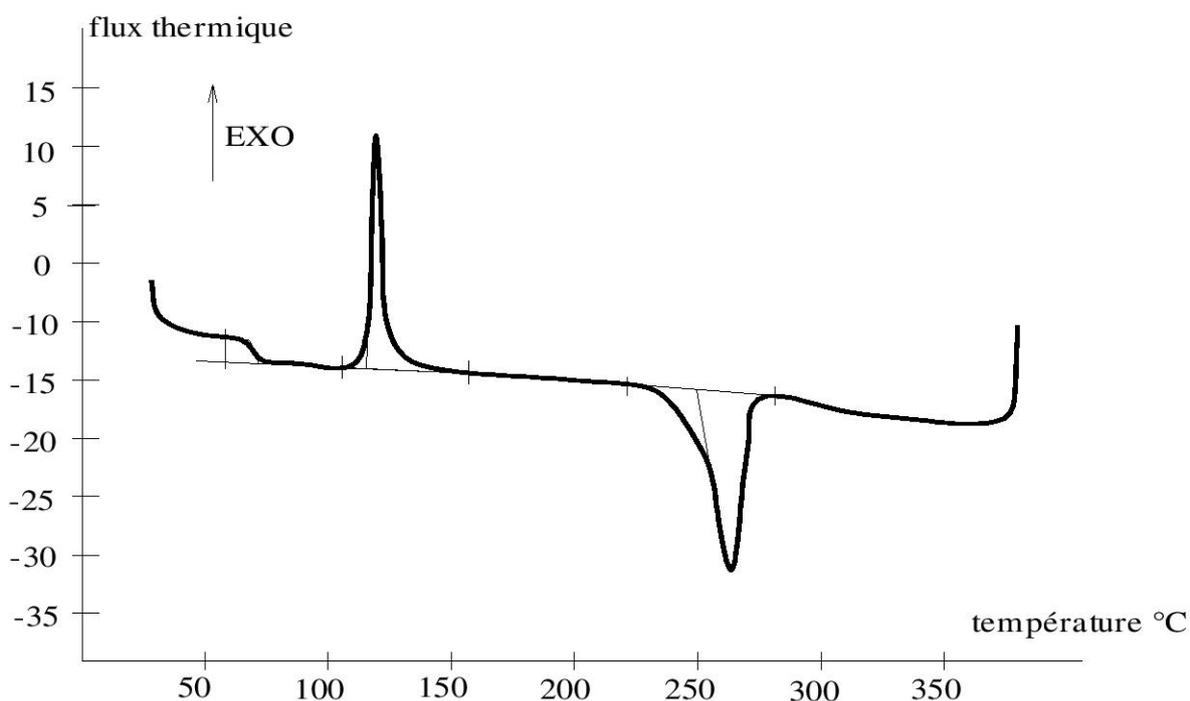


Figure II. 8 : Représentation des pics endothermiques et exothermiques.

La première opération dans l'exploitation d'un thermogramme consiste à identifier les différentes transformations et à les caractériser en effets endothermiques ou exothermiques. Dans le cas d'un corps pur cristallin, le thermogramme de fusion est représenté sur la [Figure II. 9](#).

La température de fusion du corps est mesurée la température nommée **onset** T_{eim} .

La température T_{eim} correspond à la température onset, soit l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion du pic dans la phase croissante.

La surface du pic entre les températures de début T_{im} et de fin T_{fm} de pic est directement intégrée par le logiciel de traitement qui permet de donner l'enthalpie de fusion correspondante. Pour un pic de fusion, on utilise une ligne de base linéaire entre les températures T_{im} et T_{fm} .

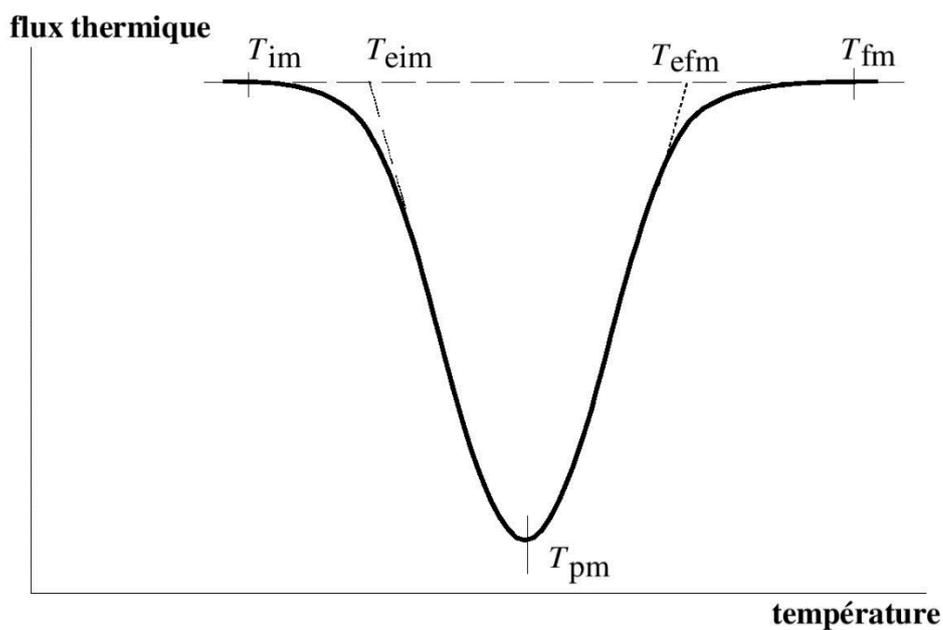


Figure II. 9 : Thermogramme de fusion d'un corps pur.

2. 3) Matériaux étalons utilisés :

De préférence les substances métalliques sont utilisées pour déterminer l'étalonnage en température : Indium, étain, plomb, aluminium, argent, or et nickel.

CHAPITRE III

DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

DU SULFATE DE CUIVRE

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du sulfate de cuivre. Le comportement thermique du pentahydrate de sulfate de cuivre a été suivie par analyse thermique TG / DSC simultanées. L'analyse des courbes de thermogravimétrie (TG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) nous permettra d'identifier les différentes réactions mises en jeu et déterminer les températures et enthalpies correspondantes.

En outre, les capacités calorifiques à pression constante du sulfate de cuivre anhydre relevées dans la littérature [11] sont utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$, l'entropie S_T^0 et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$.

1) Analyse thermique TG/DSC du sulfate de cuivre pentahydraté :

Le comportement thermique du pentahydrate de sulfate de cuivre a été suivi par analyse thermique TG / DSC simultanées en utilisant le calorimètre LABSYS evo 1600 de SETARAM.

L'expérience a été effectuée dans une atmosphère d'azote (gaz inerte) avec un débit de 40 mL.min⁻¹ et une température comprise entre 25 et 400 ° C. La vitesse de chauffage est de 10 K min⁻¹. Une masse de 66 mg de CuSO₄.5H₂O a été introduite dans le creuset échantillon. Les deux creusets utilisés (échantillon et référence) sont alumines. Le pentahydrate de sulfate de cuivre CuSO₄.5H₂O utilisé, fourni par CHEMINOVA (Espagne), est de pureté 99 %.

1.1) Analyse thermique TG/DTG du sulfate de cuivre pentahydraté :

La Figure III. 1 montre les courbes de thermogravimétrie TG et DTG obtenues pour la déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

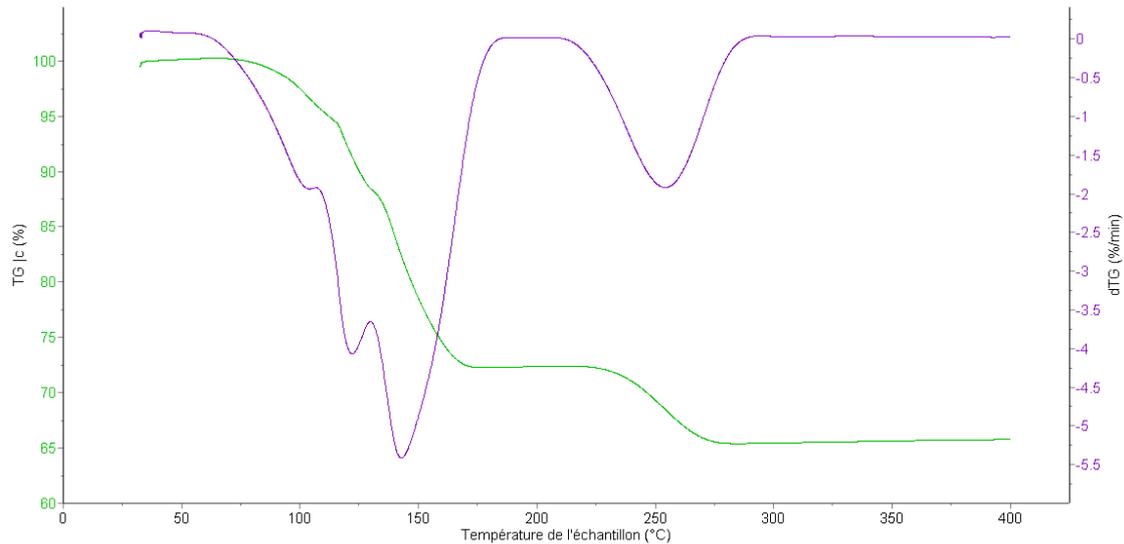


Figure III. 1 : Courbes de thermogravimétrie (TG/DTG) de déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ce thermogramme représentant les pertes de masse en (%) en fonction de la température met en évidence quatre étapes de perte de masse. L'utilisation du logiciel Calisto permet le traitement des résultats (Figure III. 2).

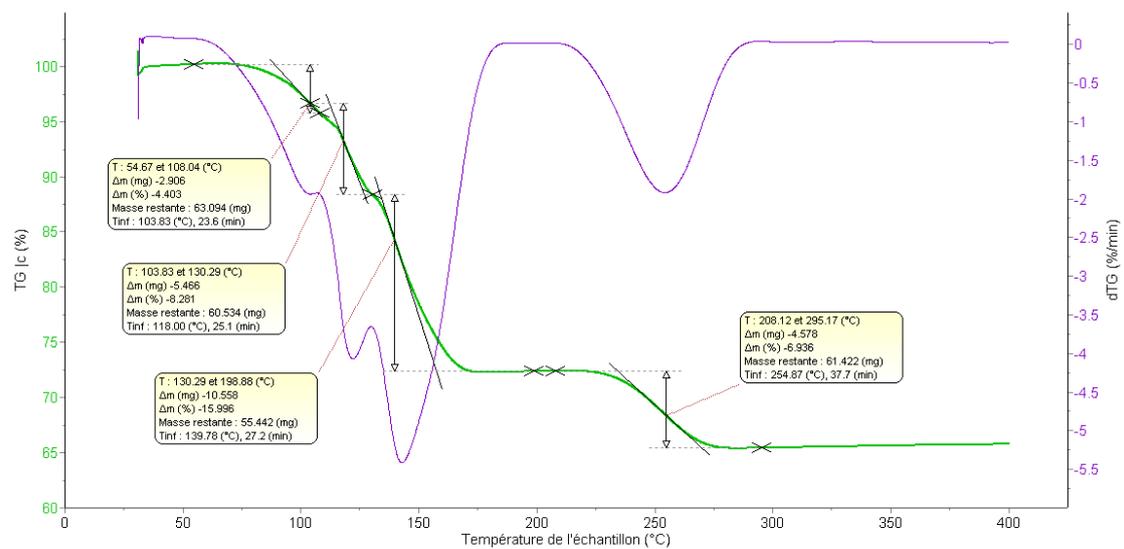


Figure III. 2 : Exploitation des courbes de thermogravimétrie (TG/DTG) de déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Le [Tableau III. 1](#) présente pour chaque domaine de température la perte de masse Δm (%) et les températures de décomposition maximale T_p (température du pic) obtenues à chaque étape.

Tableau III. 1 : Perte de masse Δm (%) et les températures de décomposition T_p .

Pics	Domaine (°C)	Δm (%)	T_p (°C)
I	54,57 – 108,04	4,403	103,83
II	103,83 – 130,29	8,28	118,00
III	130,29 – 198,88	15,99	139,78
IV	208,12 – 295,17	6,93	254,96

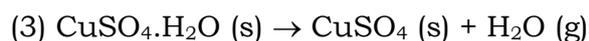
Les deux premiers pics observés dans les courbes DTG conduisent à une perte de masse totale de 12,683 %. Ce qui est proche des pertes de masse théoriques 14,43 % correspondant à la perte de 2 molécules d'eau selon la réaction :



Le troisième pic observé conduit à une perte de masse de 15,99 % correspond également à la perte de 2 molécules d'eau selon la réaction :



La dernière perte de masse de 6,93 % est proche des pertes de masse théoriques 7,21 % correspondant à la perte d'une molécule d'eau selon la réaction :



Nos résultats sont comparables à ceux obtenus dans la littérature [5, 6]. Le [Tableau III. 2](#) représente les pertes de masse Δm (%) et les températures de décomposition T_p de nos résultats comparés à ceux de la littérature [5, 6].

Tableau III. 2 : Perte de masse (%), températures de décomposition T_p et réactions correspondantes.

Analyse	Conditions	Résultats expérimentaux			Référence
		Perte en (%)	DTG des pics en °C	Réaction	
TG-DTG-DSC	Chauffage à 10 K/min de 5-6 mg de 25 °C à 400 °C, sous azote à 40 mL.min ⁻¹	14,37	87,50	(1)	[5]
		14,55	112,3	(2)	
		7,21	235,1	(3)	
TG-DTG-DTA	Chauffage à 10 K/min de 5-10 mg de 20 °C à 290 °C et sous azote	14,36	89,99	(1)	[6]
		14,41	120,24	(2)	
		7,40	255,93	(3)	
TG-DTG-DSC	Chauffage à 10 K/min de 66 mg de 25 °C à 400 °C et sous azote	12,683	118,00	(1)	Nos résultats expérimentaux
		15,99	139,78	(2)	
		6,93	254,96	(3)	

1.2) Analyse thermique TG/DSC du sulfate de cuivre pentahydraté :

La Figure III. 3 montre les courbes simultanées TG et DSC obtenues pour la déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans le même cycle.

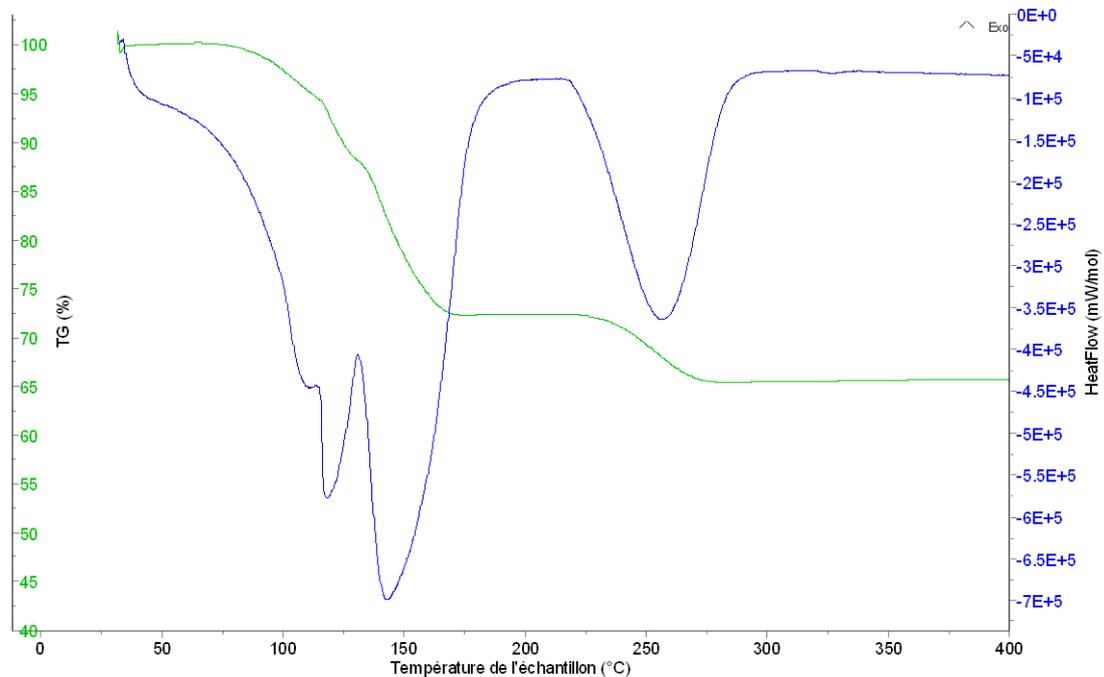


Figure III. 3 : Courbes de (TG/DSC) de déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

L'utilisation du logiciel Calisto permet de déterminer les enthalpies de réaction correspondant à chaque perte de masse (Figure III. 4).

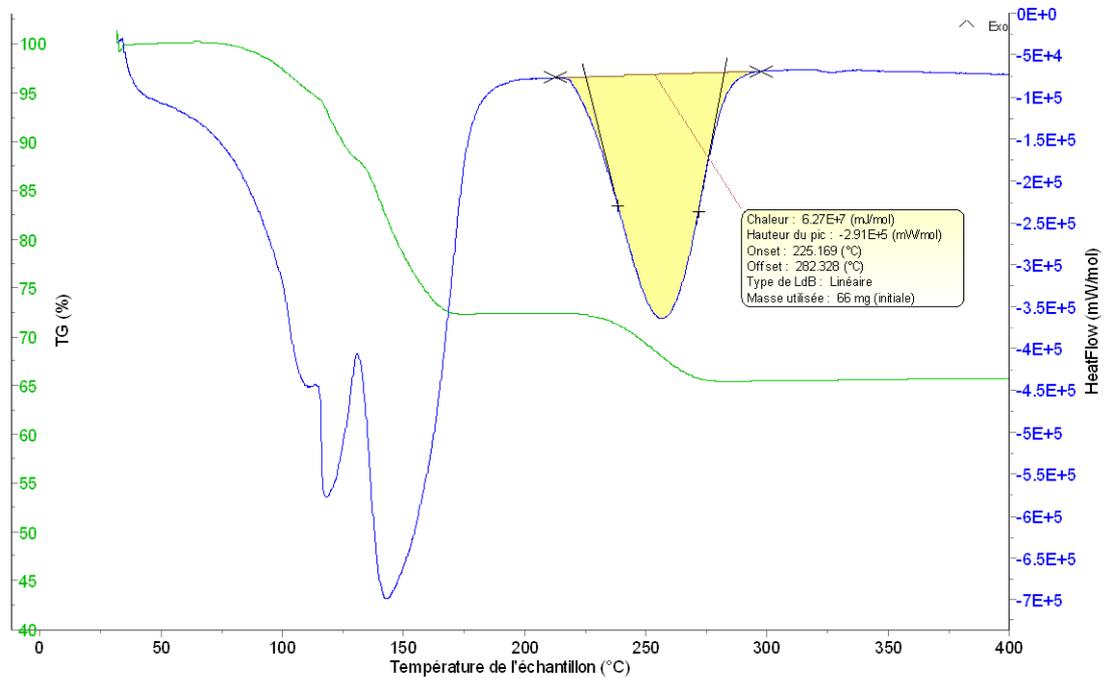


Figure III. 4 : Exploitation des courbes de (TG/DSC) de déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

En outre, ce logiciel permet la séparation des pics rapprochés afin de pouvoir faire l'intégration (Figure III. 5).

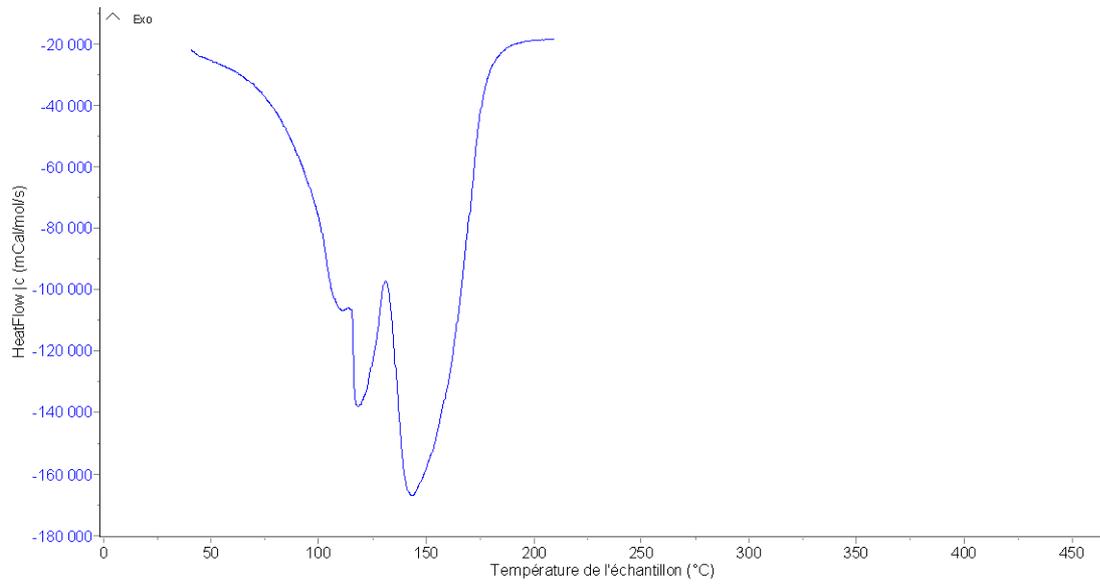


Figure III. 5 : Courbe de DSC à 3 pics rapprochés.

Les deux premiers pics sont très rapprochés. Nous avons dû le considérer comme seul pic se séparant du troisième (Figures III. 6 et III. 7).

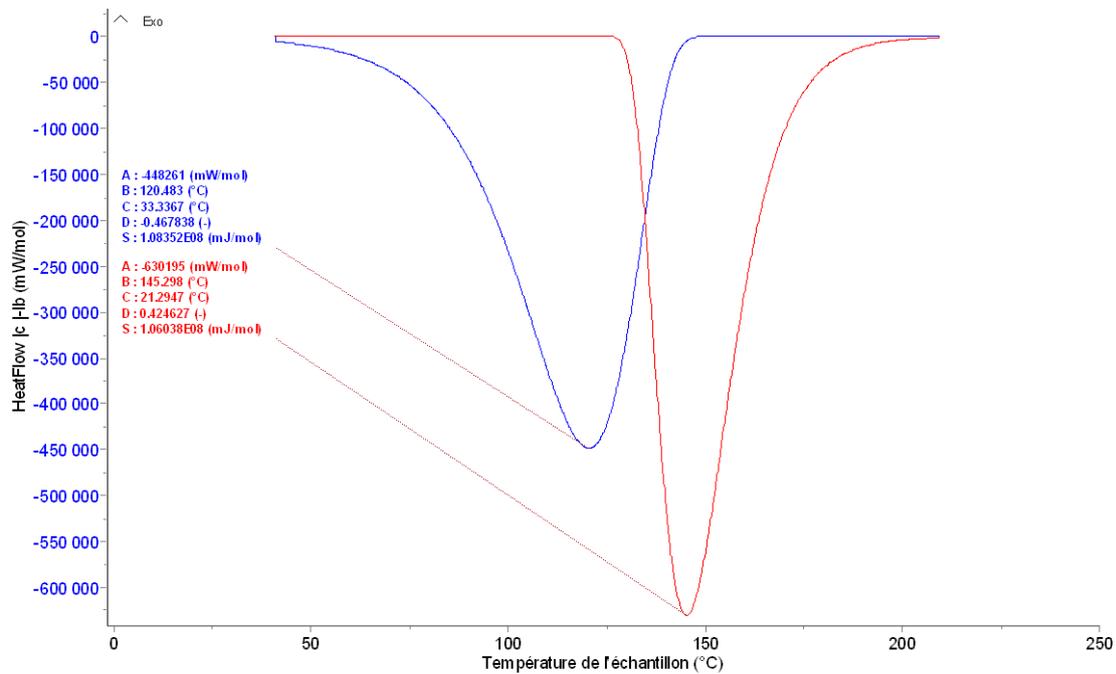


Figure III. 6 : Séparations des pics.

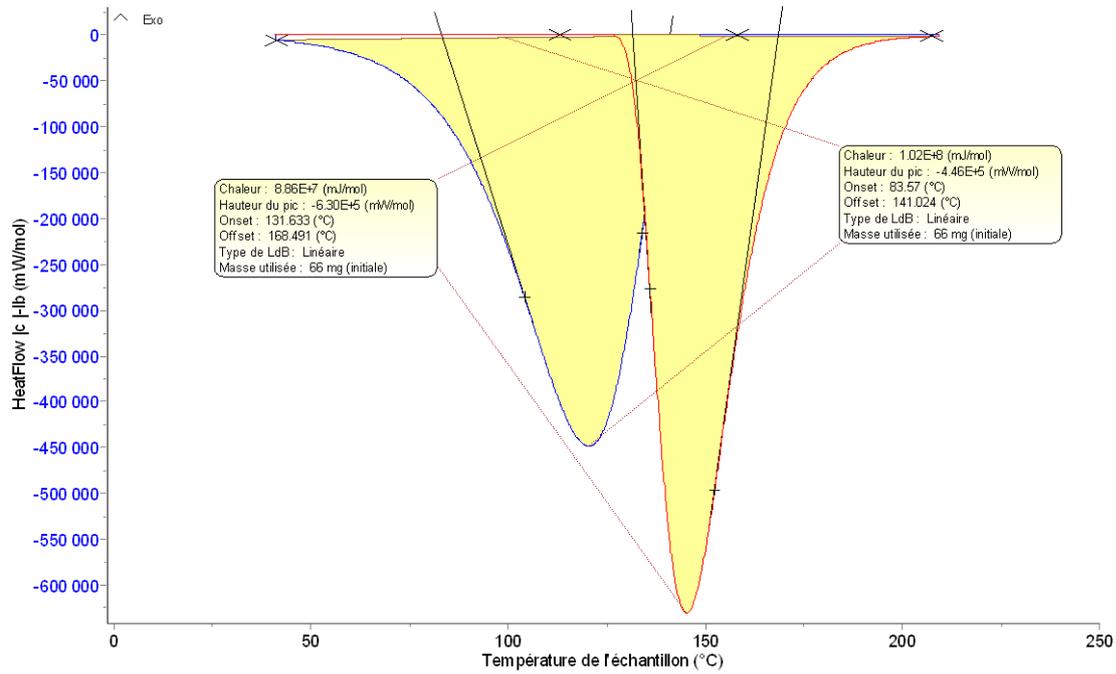


Figure III. 7 : Intégration des pics.

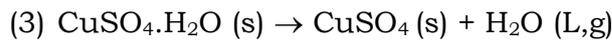
Le Tableau III. 3 présente les enthalpies de réaction correspondant à chaque perte de de masse.

Tableau III. 3 : Enthalpies de réaction correspondant à chaque perte de de masse.

Réaction	$\Delta m(\%)$	$T_p (^\circ C)$	$\Delta H (kJ.mol^{-1})$
(1)	12,683	118,00	102
(2)	15,99	139,78	88,6
(3)	6,93	254,96	62,7

2) Calculs des enthalpies de réaction :

En utilisant les grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K relevées dans la littérature [10, 11] nous pouvons calculer les enthalpies de réaction correspondant à chaque perte de masse :



La loi de Hess donne :

$$\Delta H_{298}^0(1) = \Delta_f H^0(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) - \Delta_f H^0(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_{298}^0(2) = \Delta_f H^0(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) - \Delta_f H^0(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_{298}^0(3) = \Delta_f H^0(\text{CuSO}_4) + \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) - \Delta_f H^0(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$$

La connaissance des capacités thermiques à pression constante de chacun des produits et réactifs nous permet de calculer les enthalpies de réaction en fonction de la température, en utilisant la Loi de Kirchhoff :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT$$

(en absence de changement d'état physique de l'un des réactifs ou produits.)

Pour $T > 373$ K, il conviendra de tenir compte de l'enthalpie de vaporisation de l'eau à la température $T_{\text{vap}} = 373$ K. La loi de Kirchhoff donne :

$$\Delta H_T^0(1) = \Delta H_{298}^0(1) + \int_{298}^{373} \Delta C_p^0(a) \, dT + 2 \Delta_{\text{vap}} H_{373}^0(\text{H}_2\text{O}) + \int_{373}^T \Delta C_p^0(b) \, dT$$

$$\Delta C_p^0(a) = C_p^0(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 2 C_p^0(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) - C_p^0(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta C_p^0(b) = C_p^0(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 2 C_p^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - C_p^0(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_T^0(2) = \Delta H_{298}^0(2) + \int_{298}^{373} \Delta C_p^0(c) dT + 2 \Delta_{\text{vap}} H_{373}^0(H_2O) + \int_{373}^T \Delta C_p^0(d) dT$$

$$\Delta C_p^0(c) = C_p^0(CuSO_4.H_2O) + 2 C_p^0(H_2O, L) - C_p^0(CuSO_4.3H_2O)$$

$$\Delta C_p^0(d) = C_p^0(CuSO_4.H_2O) + 2 C_p^0(H_2O, g) - C_p^0(CuSO_4.3H_2O)$$

$$\Delta H_T^0(3) = \Delta H_{298}^0(3) + \int_{298}^{373} \Delta C_p^0(e) dT + \Delta_{\text{vap}} H_{373}^0(H_2O) + \int_{373}^T \Delta C_p^0(f) dT$$

$$\Delta C_p^0(e) = C_p^0(CuSO_4.H_2O) + C_p^0(H_2O, L) - C_p^0(CuSO_4.H_2O)$$

$$\Delta C_p^0(f) = C_p^0(CuSO_4.H_2O) + C_p^0(H_2O, g) - C_p^0(CuSO_4.H_2O)$$

T = T_p (température du pic) correspondant à chaque réaction

Les valeurs calculées de l'enthalpie de réaction et celles obtenues expérimentalement sont récapitulés dans le [Tableau III. 4](#) suivant.

Tableau III. 4 : Récapitulatifs des différentes valeurs calculées de l'enthalpie de réaction (en kJ.mol⁻¹) et celles mesurées expérimentalement.

T (K)	391,15	412,93	528,02
Enthalpie (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H_T^0(1)$	$\Delta H_T^0(2)$	$\Delta H_T^0(3)$
Calcul	109,16	115,04	73,01
Expérience	102	88,6	62,7

La [Figure III. 8](#) donne une représentation graphique des valeurs calculées de l'enthalpie de réaction (en kJ.mol⁻¹) et celles mesurées expérimentalement.

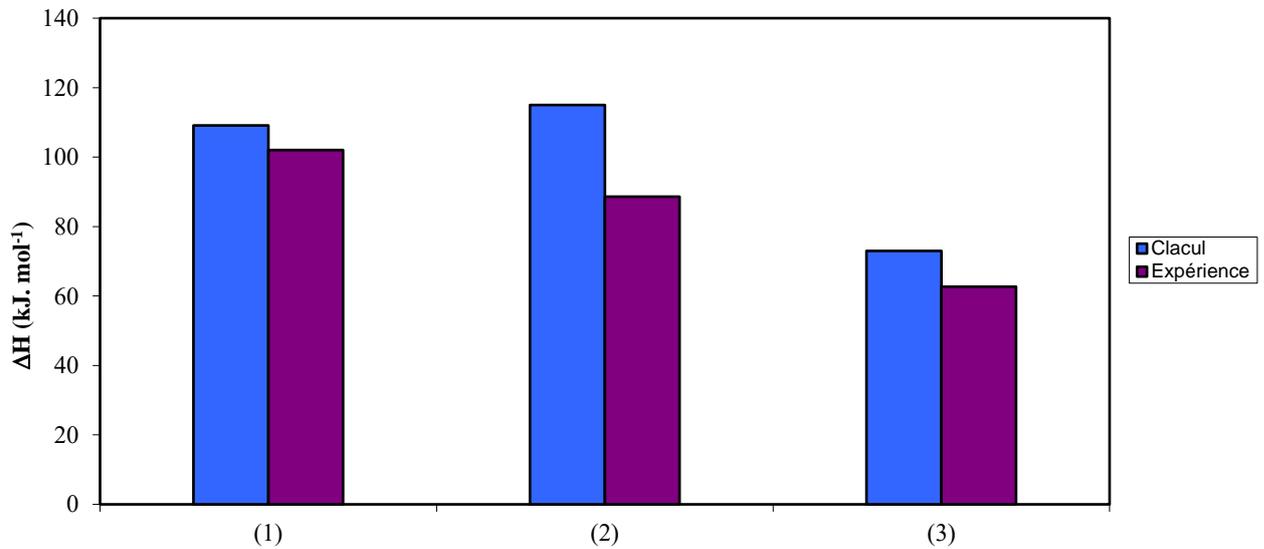


Figure III. 8 : Représentation graphique des valeurs calculées de l'enthalpie de réaction (en kJ.mol⁻¹) et celles mesurées expérimentalement.

Les valeurs calculées de l'enthalpie de réaction et celles mesurées expérimentalement sont toutes comparables. Néanmoins, nous pouvons améliorer les résultats de calculs en tenant compte de variation des capacités calorifiques avec la température de chacun des réactifs et des produits.

3) Calcul des fonctions thermodynamiques :

La capacité calorifique à pression constante relevée dans la littérature [11] sera représentée à l'aide d'une expression polynomiale de la forme :

$$C_p^0 = AT^2 + BT + C \quad (\text{J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1}) \quad (\text{III. 1})$$

La [Figure III. 9](#) donnera une représentation analytique de la capacité calorifique à pression constante.

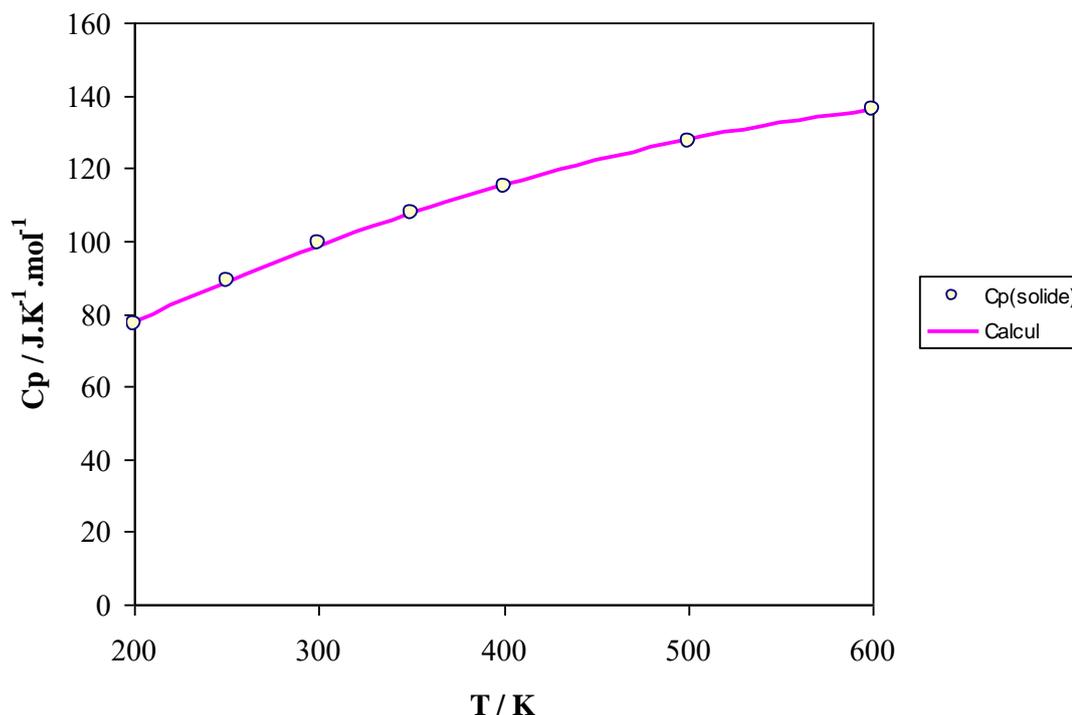


Figure III. 9 : Capacité calorifique du sulfate de cuivre anhydre.

L'expression analytique de $C_p^0 = f(T)$ (en $J. K^{-1}. mol^{-1}$) est utilisée alors pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$ (en $kJ.mol^{-1}$), l'entropie S_T^0 (en $J. K^{-1}. mol^{-1}$) et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ (en $J. K^{-1}. mol^{-1}$). Les fonctions thermodynamiques seront calculées jusqu'à 600 K à l'aide des équations suivantes :

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p^0 dT \quad \text{Soit : } H_T^0 - H_{298}^0 = \frac{1}{3}AT^3 + \frac{1}{2}BT^2 + CT + D \quad \text{(III. 2)}$$

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT \quad \text{Soit : } S_T^0 = \frac{1}{2}AT^2 + BT + C \ln T + E \quad \text{(III. 3)}$$

$$-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = \frac{1}{6}AT^2 + \frac{1}{2}BT + C \ln T - DT^{-1} + F \quad \text{(III. 4)}$$

Les paramètres A, B, C, D, E et F sont ainsi tabulés dans le domaine de température 298.15 - 600 K (Tableau III. 5). Les constantes D, E et F seront calculées à 298.15 K

Tableau III. 5 : Valeurs des paramètres A, B, C, D, E et F issus des équations (1 - 4) dans le domaine de température 298.15 - 600 K

Etat physique	CuSO ₄ (s)
A. 10 ⁵ (J. K ⁻³ . mol ⁻¹)	-21,3
B. 10 ³ (J. K ⁻² . mol ⁻¹)	316
C (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	23,1
D (J. mol ⁻¹)	19029
E (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	-107
F (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	-130

L'entropie standard S⁰ (298.15 K) relevée dans la littérature [11] et les données des capacités calorifiques à pression constante ont été employées dans ce calcul.

Les valeurs des fonctions thermodynamiques calculées aux températures choisies sont présentées dans le Tableau III. 6.

Les fonctions thermodynamiques de CuSO₄ (s) sont tabulées dans le domaine de température 298.15 - 600 K (Tableau III. 6) mais également représentées dans les Figures III. 10, III. 11 et III. 12.

Tableau III. 6 : Fonctions thermodynamiques de CuSO_4 (s) dans le domaine 298.15 - 600 K

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{C_p^0(T)}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{H_T^0 - H_{298}^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_T^0}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
298.15	98.288	0.000	109.200	109.200
300	98.637	0.182	109.809	109.202
350	107.514	5.340	125.694	110.436
400	115.327	10.916	140.573	113.283
450	122.078	16.855	154.556	117.100
500	127.766	23.106	167.722	121.511
550	132.391	29.614	180.125	126.281
600	135.953	36.327	191.805	131.260

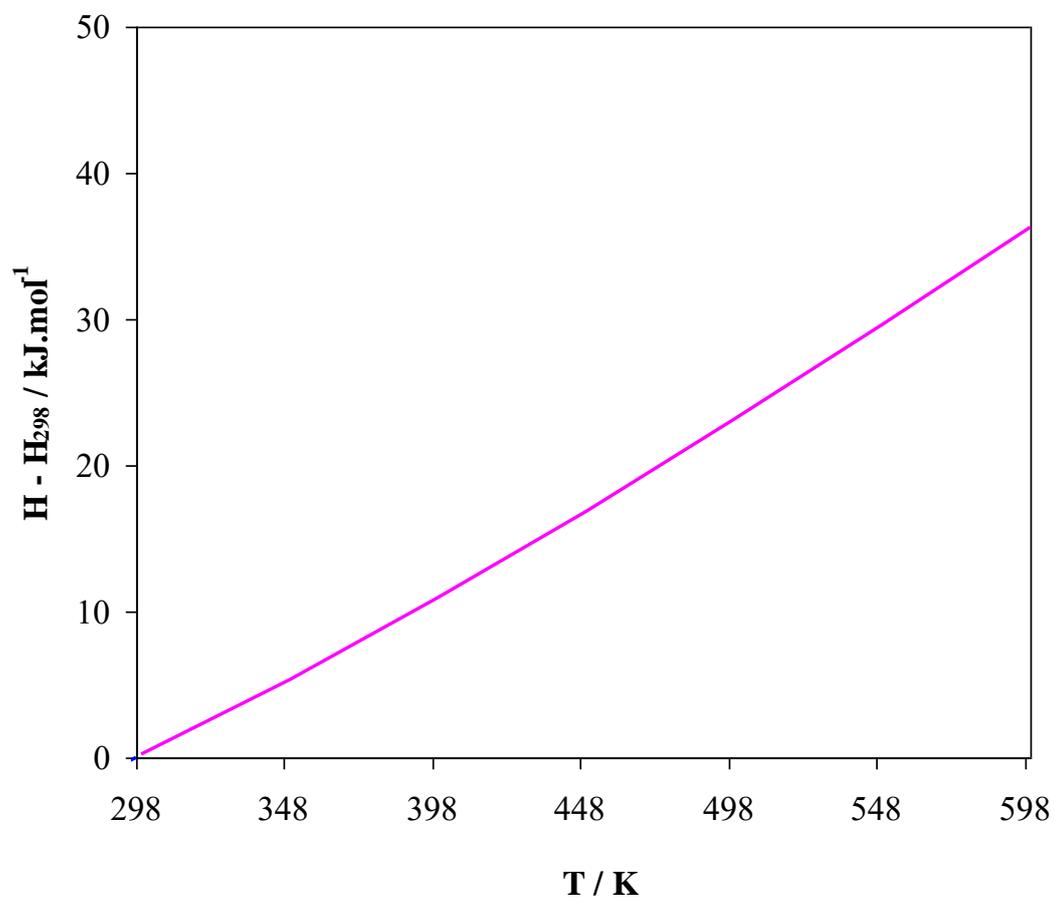


Figure III. 10 : Incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0 = f(T)$

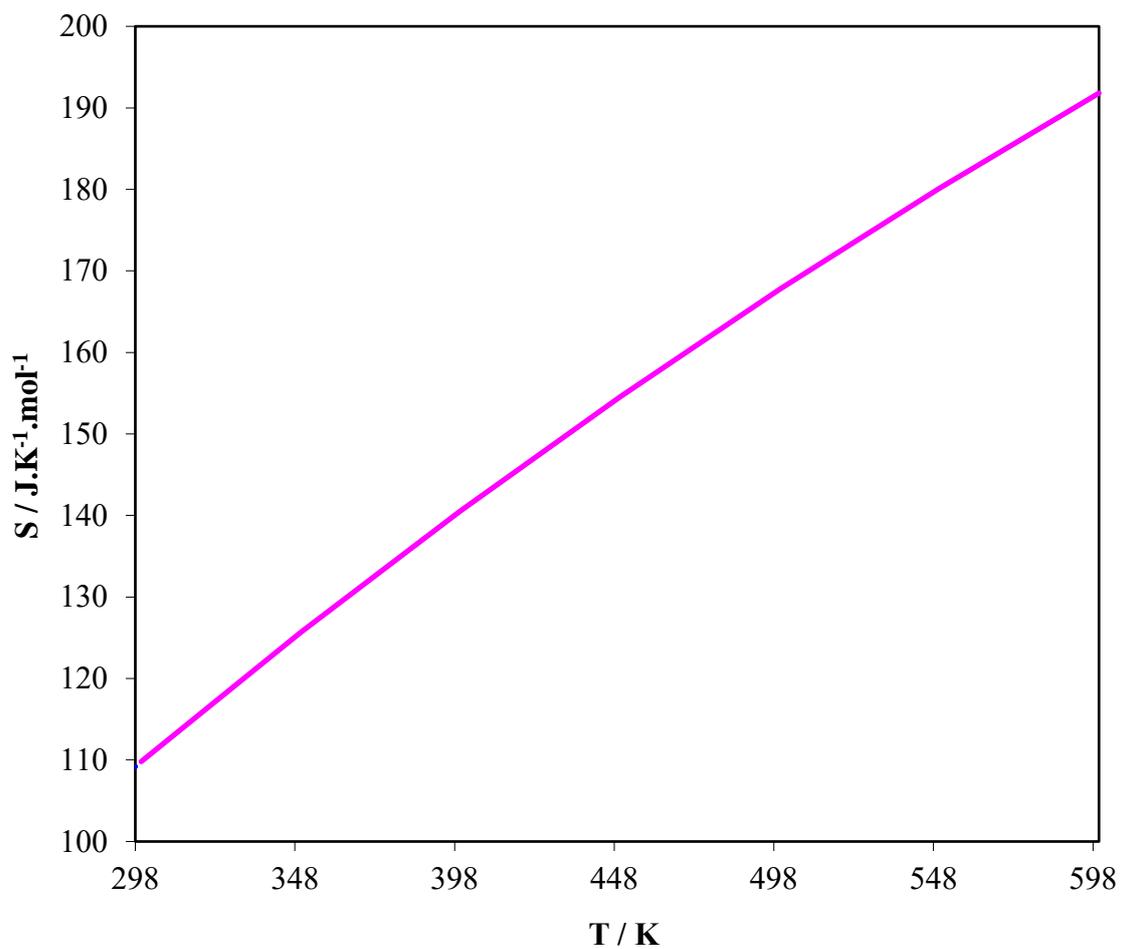


Figure III. 11 : L'entropie $S_T^0 = f(T)$

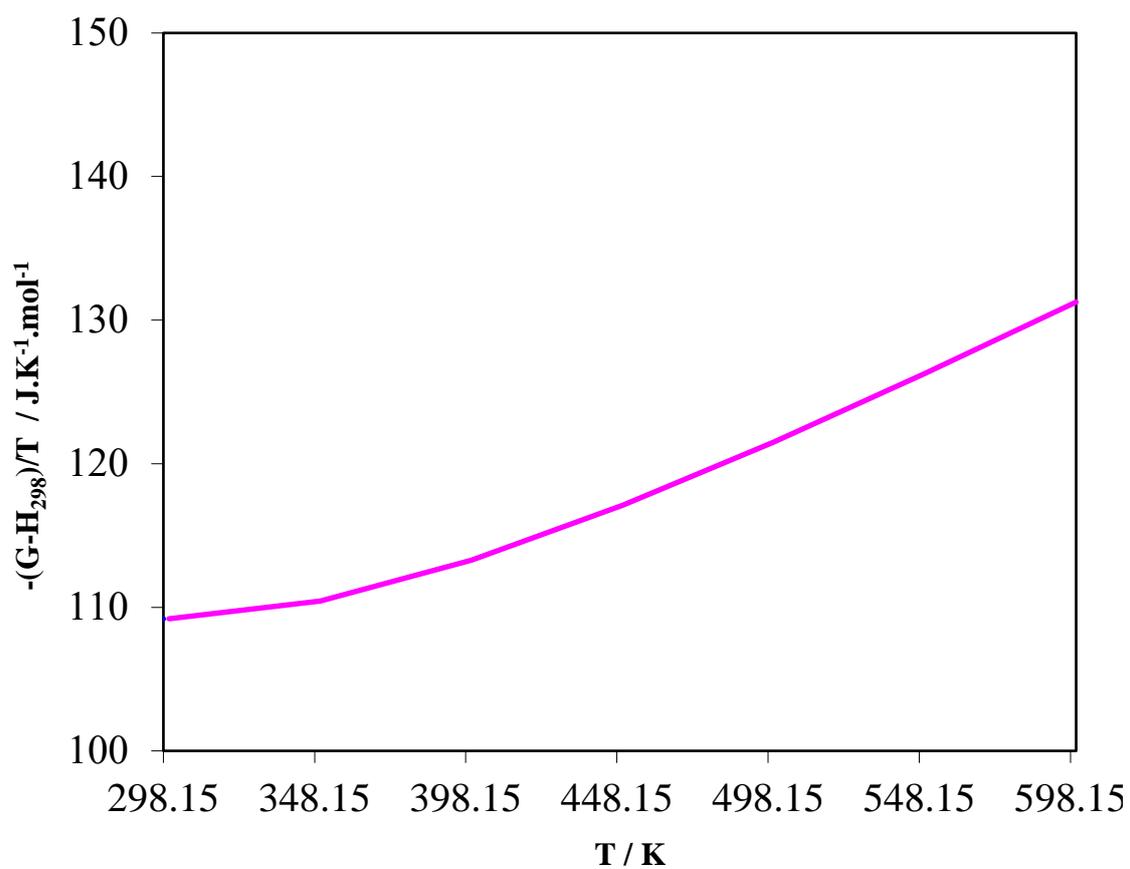


Figure III. 12 : Fonction d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T} = f(T)$

CONCLUSION

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du sulfate de cuivre. La déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été suivie par analyse thermique TG / DSC simultanées. L'analyse des courbes de thermogravimétrie (TG/DTG) nous a permis d'identifier les différentes réactions mises en jeu et déterminer les températures correspondantes. Les thermogrammes représentant les pertes de masse en (%) en fonction de la température mettent en évidence quatre étapes de perte de masse.

Les deux premiers pics observés dans les courbes DTG conduisant à une perte de masse totale de 12,683 % (14,43 % théoriques) correspondent à la perte de deux molécules d'eau. Le troisième pic observé conduisant à une perte de masse de 15,99 % correspond également à la perte de deux molécules d'eau. Enfin, la dernière perte de masse de 6,93 % (7,21 % théoriques) concerne la perte de la dernière molécule d'eau. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans la littérature.

Les courbes simultanées TG et DSC obtenues pour la déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans le même cycle a permis de déterminer les températures et enthalpies correspondants aux différentes réactions. En utilisant les grandeurs thermodynamiques de référence à 298,15 K relevées dans la littérature, nous avons calculé les enthalpies de réaction correspondant à chaque perte de masse. Les valeurs calculées de l'enthalpie de réaction et celles mesurées expérimentalement sont toutes comparables confirmant ainsi les pertes de masses observées.

En outre, les capacités calorifiques à pression constante du sulfate de cuivre anhydre relevées dans la littérature ont été utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie $H_T^0 - H_{298}^0$, l'entropie S_T^0

et les fonctions d'énergie de Gibbs $-\frac{(G_T^0 - H_{298}^0)}{T}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate_de_cuivre
- [2] [https://fr.qwe.wiki/wiki/Copper\(II\)_sulfate](https://fr.qwe.wiki/wiki/Copper(II)_sulfate)
- [3] Arun Syamal , Living Science Chemistry 10, Ratna Sagar P. Ltd.; CCE edition (1 November 2010)
- [4] <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/tout-niveau/dictionnaire/couperose-bleue.html>
- [5] Cheng, Long, et al. "Thermal analysis and decomposition kinetics of the dehydration of copper sulfate pentahydrate." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 135.5 (2019): 2697-2703.
- [6] Yuye, Yu. "Kinetic of Dehydration of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$." *Asian Journal of Chemistry* 19.3 (2007): 2023-2028
- [7] Näther, Christian, et al. "A Graduate Course in Modern Analytical Methods: Investigating the Structure, Magnetic Properties, and Thermal Behavior of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$." *Journal of chemical education* 80.3 (2003): 320.
- [8] El-Houte, S., M. El-Sayed Ali, and O. Toft Sørensen. "Dehydration of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ studied by conventional and advanced thermal analysis techniques." *Thermochimica acta* 138.1 (1989): 107-114.
- [9] Wendlandt, W. W. "A new look at the thermal properties of copper sulfate 5-hydrate." *Thermochimica Acta* 1.5 (1970): 419-427.
- [10] Vieillard, Philippe. "Propriétés thermochimiques des composés du cuivre. Atlas de données thermodynamiques./Thermochemical properties of the copper compounds. Thermodynamic data file." *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires* 41.3 (1988): 289-308.
- [11] W. M. Haynes, David R. Lide, Thomas J. Bruno, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition, CRC Press (Taylor and Francis Group), USA (2017).

Résumé : Dans ce travail nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques du sulfate de cuivre. La déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été suivie par analyse thermique TG / DSC simultanées. Les thermogrammes représentant les pertes de masse en (%) en fonction de la température mettent en évidence quatre étapes de perte de masse. Les deux premiers pics observés dans les courbes DTG correspondent à la perte de deux molécules d'eau. Le troisième pic observé correspond également à la perte de deux molécules d'eau. Enfin, la dernière perte de masse concerne la perte de la dernière molécule d'eau. Les courbes simultanées TG et DSC obtenues pour la déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans le même cycle a permis de déterminer les températures et enthalpies correspondants aux différentes réactions. En outre, les capacités calorifiques à pression constante du sulfate de cuivre anhydre relevées dans la littérature ont été utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques concernant les incréments d'enthalpie, l'entropie et les fonctions d'énergie de Gibbs.

Mots-clés : Sulfate de cuivre, déshydratation, thermogravimétrie et DSC.