

qu'à froid. Leur $\Delta_r H^\circ$ de dissolution est positif. Cette dissolution est donc un processus endothermique.

16.3.1.2 Application à la recristallisation : expérience de la pluie d'or

Prép.	Prés.	Compr.
2	2	2

La variation de la solubilité avec la température est mise à profit lors d'une expérience de recristallisation dont le but est de purifier et/ou d'obtenir de beaux cristaux. L'iodure de plomb, PbI_2 , est assez insoluble à froid et plus soluble à chaud. Il recristallise sous forme de paillettes jaune d'or, d'où le nom consacré de l'expérience.

Matériel et produits : gros tube à essais, 2 pipettes graduées de 1 mL, éprouvette de 25 mL, pince en bois, bec Bunsen, solution de nitrate de plomb à 5 %, solution d'iodure de potassium à 5 %, glace.

Mode opératoire

- Utiliser un tube à essais de gros diamètre pour des raisons esthétiques. Mélanger 1 mL d'une solution de nitrate de plomb à 5 % prélevée à la pipette graduée avec autant d'une solution d'iodure de potassium 5 % prélevée à l'aide d'une autre pipette graduée. Il se forme PbI_2 jaune.
- Ajouter 20 mL d'eau distillée à l'aide d'une éprouvette graduée.
- Chauffer le tube à essais à la flamme jusqu'à ébullition. Le solide doit se redissoudre **totalement** en donnant une solution **incolor**e.
- Si, à l'ébullition, le solide ne s'est pas totalement redissous, c'est qu'il y a trop de solide, ou pas assez d'eau ! Verser le surnageant chaud dans un autre tube propre. Ajouter 10 % d'eau et reporter à ébullition. Tout sera soluble.
- Refroidir cette solution limpide en trempant le tube dans l'eau très froide, tout en remuant bien le tube. Dès que l'on voit apparaître un changement d'as-

Signification

- Noter que c'est une **poudre**, comme tous les précipités, et non un composé bien cristallisé.
- Les quantités proposées doivent être à peu près respectées ; si l'on a trop de PbI_2 , on ne pourra pas le redissoudre.
- C'est la quantité qu'il faut pour redissoudre tout le PbI_2 formé.
- La solution est incolore ; c'est normal car les ions Pb^{2+} et I^- sont incolores en solution ; ce qui est plus inattendu, c'est la couleur jaune d'un solide constitué d'ions incolores.⁸
- C'est la technique que l'on peut utiliser pour réaliser cette expérience si l'on ne s'est pas donné la peine de prélever des volumes connus de solutions de titre connu.
- Les cristaux qui se forment sont suffisamment gros pour réfléchir la lumière et étinceler telle une pluie d'or qui se formerait au sein de la solution, et finissent par

8. La coloration jaune de PbI_2 solide est due au « packing », c'est-à-dire à l'empilement cristallographique qui modifie les niveaux électroniques des espèces présentes.

pect du liquide, sortir le tube de l'eau froide et observer, en remuant un peu, le précipité jaune se former.

se déposer lentement (spectacle garanti, si l'on regarde de près).

L'équation mise en jeu est : $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2$ (précipité jaune).

Commentaires

• On a mis en évidence que la recristallisation permet d'obtenir de jolis cristaux en pailettes, alors que l'on était parti d'une poudre (peu cristallisée). Cette formation de jolis cristaux est un gage de la pureté du produit recristallisé.⁹

• La recristallisation par la technique chauffage-refroidissement n'est possible que pour les composés plus solubles à chaud qu'à froid.

• La solubilité de PbI_2 est de 0,69 g/L à 20 °C, soit 0,0015 mol.L⁻¹. Dans le protocole, on a mélangé 1 mL de solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à 5 % (c'est-à-dire une solution 0,15 mol.L⁻¹) avec 1 mL de solution de KI à 5 % (c'est-à-dire 0,30 mol.L⁻¹). S'il n'y avait pas précipitation, on aurait 2 mL de PbI_2 à 0,075 mol.L⁻¹, soit 45 fois plus concentré que la solution saturée à 20 °C. En ajoutant 20 mL d'eau, il n'y a que 4 fois la quantité de PbI_2 correspondant à la saturation à 20 °C. C'est ce qu'il faut tout dissoudre à chaud ; la solubilité de PbI_2 à 100 °C est de 4,2 g/L.¹⁰

16.3.2 Effet négatif de la température sur la solubilité : cas de l'acétate de calcium hydraté

2	3	2
Compr.	Prés.	Prép.

On a rarement l'occasion de constater l'effet inverse de la température sur la solubilité. Cette expérience met cet effet en évidence avec l'acétate de calcium.

Matériel et produits : bec électrique ou bain marie bouillant, tube scellé¹¹ contenant une solution saturée d'acétate de calcium, glace.

9. Lors d'une recristallisation « réglementaire » le produit solide est lavé avant d'être remis en solution, ce qui élimine les impuretés très solubles ; puis, après avoir été remis en solution à chaud dans du solvant propre, on filtre, ce qui élimine les impuretés insolubles ; enfin, lors d'un refroidissement lent, de nombreuses impuretés présentes en solution ne co-précipitent pas. En effet, si la cristallisation est lente, les ions s'assemblent en respectant les positions qui minimisent l'énergie et forment un beau cristal, alors que, quand la cristallisation est rapide, des impuretés se trouvent emprisonnées au sein de microcristaux mal formés. Les impuretés restant dans le filtrat peuvent être éliminées.
10. Il est tout à fait exceptionnel qu'un sel voit sa solubilité multipliée par 6 entre 20 et 100 °C.
11. Un tube scellé d'une solution saturée d'acétate de calcium est préparé en 2 temps : (1) préparation d'une solution saturée, à température ambiante, d'acétate de calcium : dans 20 mL d'eau, introduire 9 à 10 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et agiter 5 à 10 minutes à température ambiante. Filtrer sur filtre plissé. (2) Introduire dans un tube spécialement prévu pour être scellé (voir avec un verrier) Congeler la solution et sceller sous vide.