

7. PROCES KRYSTALIZACJI. ROZTWÓR NASYCONY I PRZESYCONY. ZARODKOWANIE A WZROST KRYSTAŁÓW

Opracowanie: dr hab. inż. Jarosław Chojnacki
Politechnika Gdańska, Gdańsk 2015

Ciała krystaliczne mogą ulegać rozpuszczaniu w cieczach i tworzyć z nimi jednorodne mieszaniny - roztwory. Roztwór nazywamy nienasyconym, jeżeli można w nim jeszcze rozpuścić dodatkową porcję substancji stałej. Roztwór, który znajduje się w równowadze z kryształami, nazywamy roztworem nasyconym. Ważne, aby zdawać sobie sprawę, że utworzenie nowej fazy jest procesem niekorzystnym termodynamicznie. W związku z tym, np. poprzez rozpuszczanie dużej ilości substancji w wyższej temperaturze i bardzo wolne chłodzenie możemy doprowadzić do powstania roztworu, który będzie zawierał więcej substancji niż roztwór nasycony i mimo to pozostawał jednorodną fazą ciekłą. Taki roztwór nazywamy roztworem przesyconym. W przypadku oziębienia stopionej substancji poniżej temperatury krzepnięcia mówimy o roztworze przechłodzonym. Znanym z życia codziennego przykładem roztworu przesyconego jest miód, będący przede wszystkim roztworem cukrów prostych w wodzie. Oczywiście, każdy roztwór przesycony jest termodynamicznie niestabilny i będzie samorzutnie dążył do przejścia w roztwór nasycony poprzez wydzielenie nadmiaru substancji w postaci kryształów. Szybkość tego przejścia będzie jednak bardzo mała, jeśli zachowana jest duża czystość i nie ma tzw. zarodków krystalizacji. Przesyceniu sprzyja duża lepkość roztworu. Dodanie do takiego roztworu małego kryształu danej substancji (tzw. zaszczepianie kryształów) powoduje szybką krystalizację, aż do osiągnięcia stanu równowagi. Krystalizacja składa się więc z dwóch procesów: zarodkowania i wzrostu kryształów. Klasyczna teoria krystalizacji (Volmer i Weber, 1935 r.) mówi, że wzrost kryształu jest procesem samorzutnym dopiero po osiągnięciu pewnej granicznej wielkości klastra atomów (cząsteczek). Tworzenie kryształów o mniejszym rozmiarze nie jest samorzutne, gdyż zysk z połączenia cząstek w fazę stałą nie jest wystarczająco duży aby zrekompensować straty związane z wytworzeniem dużej powierzchni międzyfazowej (energia powierzchniowa). Klaster atomów lub cząsteczek o wymiarze granicznym, dla którego zmiana entalpii swobodnej $\Delta G=0$, nazywa się zarodkiem krystalizacji. Możemy mieć do czynienia z zarodkowaniem homogenicznym lub heterogenicznym. Zarodkowanie homogeniczne ma miejsce, gdy zarodek jest zbudowany z tej samej substancji, która będzie krystalizowała z roztworu. W przypadku, gdy substancja zacznie się wydzielać poprzez osadzanie na powierzchni innej substancji (tzw. podkładki) mówimy o zarodkowaniu heterogenicznym. Ma to bardzo często miejsce w praktyce. W tego typu zarodkowaniu dużą rolę odgrywa tzw. kąt zwilżania powierzchni podkładki. Gdy wynosi on zero, to podkładka zachowuje się właściwie jak duży zarodek, gdy wynosi 180° podkładka nie odgrywa żadnej roli i proces zachodzi tak, jak dla zarodkowania homogenicznego. Dla kąta zwilżania mniejszego od 180° uprzywilejowane jest zarodkowanie heterogeniczne.

Materiały i sprzęt:

Zlewki 100 cm^3 , zestaw probówek, wata, bibuła filtracyjna, zestaw do sączenia, termometr o zakresie pomiarowym obejmującym przedział od 10 do 120°C .

Substancje do sporządzenia roztworu przesyconego, np. KNO_3 100g; krystaliczny octan sodu 100g, krystaliczny tiosiarczan sodu 50g

Wykonanie:

1. Roztwór nasycony i przesycony. Zarodkowanie heterogeniczne i zaszczepianie kryształów.

Do kilku probówek wsypujemy, do około połowy wysokości, krystalicznego, uwodnionego octanu sodu $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zwilżamy kryształki za pomocą około 2 cm^3 wody i ogrzewamy na łaźni wodnej (w zlewce z wodą) mieszając od czasu do czasu zawartość probówek, do całkowitego rozpuszczenia soli, co powinno nastąpić dla temperatury około $55\text{-}65^\circ\text{C}$. Probówki przestawiamy do statywu i pozostawiamy do ochłodzenia do temperatury pokojowej. Po ostudzeniu do roztworów wrzucamy po kilka małych kryształków substancji rozpuszczanej lub wybranej innej substancji i mierzymy temperaturę roztworu. Próbę powtórzyć stosując KNO_3 .

2. Ciecz przechłodzona jako roztwór przesycony. Zarodkowanie homogeniczne i heterogeniczne

Do kilku probówek wsypujemy (około 1/3 wysokości) krystalicznego, uwodnionego tiosiarczanu sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i ogrzewamy na łaźni wodnej (w zlewce z wodą) do całkowitego stopienia i niewielkiego przegrzania - do około $60\text{-}70^\circ\text{C}$. Jeśli w probówce rozpocznie się krystalizacja, to ponownie ogrzewamy do całkowitego roztopienia kryształów. Następnie probówki odstawiamy do ostygnięcia do temperatury pokojowej. Po ostygnięciu do pierwszej wrzucamy kryształek $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, drugą wstrząsamy i zanurzamy termometr, do kolejnych wrzucamy nieco np. żelu krzemionkowego, ziemi okrzemkowej, albo innej wybranej substancji.

3. Wpływ czystości roztworu na jakość otrzymywanych krysztalitów.

W zlewce odważamy 30-50g substancji stałej (np. KNO_3) wskazanej przez prowadzącego i dolewamy taką samą ilość ml wody. Ogrzewamy całość do rozpuszczenia kryształów, mieszając roztwór. Rozpuszczenie powinno nastąpić dla temperatury około $55\text{-}65^\circ\text{C}$ ale roztwór podgrzewamy dalej aż do początków wrzenia. Połowę roztworu przesączamy na gorąco do małej kolbki stożkowej. Po przesączeniu zawartość zlewki ponownie ogrzewamy do rozpuszczenia ewentualnych kryształów, zatykamy zwitkiem waty (dla ochrony przed kurzem) i odstawiamy do ostudzenia. Podobnie pozostawiamy do ochłodzenia nieprzesączony roztwór. Porównać wielkość i jakość kryształów wydzielonych z obu roztworów.

Zadania:

Wyjaśnij zaobserwowane zjawiska na podstawie danych odnośnie rozpuszczalności substancji w wodzie w różnych temperaturach, literaturowych diagramów fazowych oraz poznanej teorii.

Literatura dodatkowa:

E. Fraś, "Krystalizacja metali", WNT Warszawa 2003

Rozpuszczalność $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w różnych temperaturach (podana jako masa substancji bezwodnej na 100g wody)

Temp.	20	30	40	50	60	70	80
CH_3COONa	46,5	54,5	63,5	83	139,5	146	153
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	70,0	84,7	102,6	169,7	206,7	227	248,8

Źródło: Kalendarz Chemiczny, Warszawa, PWT 1954