

## 7. Proces krystalizacji. Roztwór nasycony i przesycony. Zarodkowanie a wzrost kryształów

### Wstęp

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 wysokiej temperaturze i bardzo wolne ochładzanie 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  $180^\circ$  podkładka nie odgrywa żadnej roli i proces zachodzi tak, jak dla zarodkowania homogenicznego. Dla kąta zwilżania mniejszego od  $180^\circ$  uprzywilejowane jest zarodkowanie heterogeniczne.

### Materiały i sprzęt

- zlewki 100 cm<sup>3</sup>
- zestaw probówek
- wata
- bibuła filtracyjna
- zestaw do sączenia
- termometr (o zakresie pomiarowym obejmującym przedział od 10 do 120°C)
- KNO<sub>3</sub> 100g
- CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O 100g
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 50g

## Wykonanie:

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

- Do pięciu probówek wsypujemy (około 1/3 wysokości), krystalicznego, uwodnionego octanu sodu ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Do pierwszej probówki nie wlewamy wody, do drugiej wlewamy  $2 \text{ cm}^3$ , do trzeciej  $3 \text{ cm}^3$ , do czwartej  $4 \text{ cm}^3$ , do piątej  $5 \text{ cm}^3$ . Następnie probówki ogrzewamy w 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.
- Próbie powtórzyć stosując  $\text{KNO}_3$ .

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

Do pięciu 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 w 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 kryształ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 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  $30\text{-}50 \text{ g}$   $\text{KNO}_3$  i dolewamy taką samą ilość 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. **W tym celu zagotuj całą zlewkę wody destylowanej i przelej ją przez zestaw do sączenia aby ogrzać lejek. Następnie przesącz badany roztwór.** 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  $100 \text{ g}$  wody)

Temp. [ $^\circ\text{C}$ ]	20	30	40	50	60	70	80
$\text{CH}_3\text{COONa}$	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