

Ćwiczenie nr 6: Wybrane aspekty krystalizacji

Autorzy: Jarosław Chojnacki, Antoni Konitz, Agnieszka Brozdowska

1. Wstęp

Substancje stałe mogą rozpuszczać się w cieczach tworząc z nimi jednorodne (homogeniczne) mieszaniny nazywane **roztworami**. Roztwór nazywamy **nienasyconym**, jeżeli można w nim jeszcze rozpuścić dodatkową porcję substancji stałej. Roztwór, który znajduje się w równowadze ze stałą substancją znajdującą się w tym roztworze, nazywamy **roztworem nasyconym**. Ilość substancji, jaka znajduje się w roztworze nasyconym w określonych warunkach termodynamicznych (ciśnienie i temperatura) nazywamy **rozpuszczalnością**.

Rozpuszczalność najczęściej wyrażamy przez masę substancji przypadającą na 100 gramów rozpuszczalnika. Czasem rozpuszczalność wyrażamy w inny sposób, np.: w chemii fizycznej używa się tzw. **rozpuszczalność molową**, czyli stężenie molowe substancji w danym roztworze nasyconym; w inżynierii chemicznej rozpuszczalność wyraża się często przez procent substancji rozpuszczonej znajdującej się w nasyconym roztworze. Wielkości te można przeliczać wzajemnie znając gęstość roztworu. Rozpuszczalność substancji stałych w cieczach najczęściej rośnie wraz z temperaturą, np. rozpuszczalność cukru (sacharozy) wynosi 203,9 g/100 g wody w temperaturze 20°C oraz 487,2 g/100 g wody w 100°C. Odpowiada to roztworom o zawartości sacharozy, odpowiednio 67,09 oraz 82,87 % – co praktycznie oznacza, że w szklance wrzącej wody można rozpuścić około 1 kg cukru. Występują też nieliczne przypadki, w których rozpuszczalność maleje z temperaturą, np. rozpuszczalność Na_2SO_4 w temperaturze 40°C wynosi 48,8 a w temperaturze 100°C wynosi 42,5 g/100 g wody).

Aby substancja uległa rozpuszczeniu w rozpuszczalniku musi nastąpić zerwanie przyciągających oddziaływań pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika (proces endotermiczny, pochłaniający ciepło), zerwanie przyciągających oddziaływań pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczanej lub jonami w sieci krystalicznej (proces endotermiczny) oraz utworzenie przyciągających oddziaływań solwatacyjnych pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika i substancji rozpuszczanej (proces egzotermiczny, wydzielający ciepło). Jeżeli w wyniku tych oddziaływań układ pochłania energię to następuje obniżenie temperatury roztworu. W przypadku, kiedy energia solwatacyjna przewyższa energie pozostałych oddziaływań, to roztwór się ogrzewa.

Efekt obniżania się temperatury roztworu podczas rozpuszczania się niektórych substancji można spotęgować używając lodu zamiast wody. Utworzone w ten sposób mieszaniny oziębiające pozwalają uzyskać temperatury nawet do około -50°C (np. pokruszony lód albo śnieg zmieszany z solą kuchenną w stosunku wagowym 3:1 pozwala uzyskać temperaturę około -20°C). W mieszaninach oziębiających łączy się endotermiczny proces rozpuszczania się substancji w wodzie z endotermicznym procesem topnienia lodu.

Podczas chłodzenia roztworu, w którym rozpuszczalność substancji rośnie wraz z temperaturą, nadmiar substancji rozpuszczonej będzie krystalizował. Można jednak przez bardzo spokojne, powolne chłodzenie sprawić, że substancja rozpuszczona nie będzie natychmiast z roztworu krystalizowała. Utworzy się wtedy roztwór metastabilny (niestabilny termodynamicznie) nazywany **roztworem przesyconym**, który będąc jednorodnym będzie zawierał więcej substancji rozpuszczonej niż wynika to z jej rozpuszczalności w danych warunkach. Przykładem z życia codziennego jest miód,

będący lepkiem, przesyconym roztworem glukozy, z którego ciało stałe może wykrystalizować po kilku miesiącach przechowywania. Zaburzenie stanu metastabilnego roztworu przesyconego (*np.* przez dodanie kryształu substancji rozpuszczonej lub dowolnej substancji stałej, przez mieszanie albo przez dalsze chłodzenie) spowoduje krystalizację substancji rozpuszczonej. Krystalizacji zazwyczaj towarzyszy wydzielanie się ciepła. Podobna sytuacja występuje przy oziębieniu stopionej substancji poniżej temperatury krzepnięcia. Jeżeli nie nastąpi proces krystalizacji (zestalenia się) mówimy o powstaniu **stopu przechłodzonego**.

Wyjaśnienie powodu tworzenia się roztworów przesyconych tkwi w mechanizmie tworzenia się kryształów. Krystalizacja składa się 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 zespołu (klastra) atomów lub cząsteczek. Tworzenie kryształów o mniejszym rozmiarze nie jest samorzutne, gdyż zysk energetyczny z połączenia cząstek w fazę stałą nie jest wystarczająco duży aby zrekompensować straty związane z wytworzeniem dużej powierzchni międzyfazowej (energia powierzchniowa). Taki klaster o granicznej liczbie atomów lub cząsteczek, przy której oba efekty energetyczne się równoważą, nazywamy zarodkiem krystalizacji. Roztwór pozbawiony zarodków krystalizacji może mieć stężenie większe niż roztwór nasycony.

Rozróżniamy dwa typy zarodkowania: **homogeniczne** oraz **heterogeniczne**. Zarodkowanie jest homogeniczne, kiedy zarodek jest zbudowany z tej samej substancji, która będzie krystalizowała z roztworu. Zamiast oczekiwania na samorzutne powstawanie zarodków kryształów, do nasyconego roztworu można dodać nieco gotowych kryształów substancji – taki postępowanie nazywa się **zaszczepianiem krystalizacji**. W przypadku, gdy substancja zacznie samorzutnie krystalizować poprzez osadzanie się na powierzchni innej substancji (podkładki) mówimy o zarodkowaniu heterogenicznym. Często taką rolę pełnią zanieczyszczenia lub obszary mechanicznego uszkodzenia ścianek naczynia (rysy).

Efekty cieplne towarzyszące rozpuszczaniu zwykle charakteryzuje się podając ilość ciepła wydzielonego w warunkach stałego ciśnienia czyli tzw. entalpię rozpuszczania. Znak entalpii podawany jest z punktu widzenia badanego układu, czyli wartości **ujemne** oznaczają wydzielanie się ciepła do otoczenia (tzw. przemiany **egzotermiczne**) a wartości **dodatnie** oznaczają pochłanianie ciepła przez układ (przemiany **endotermiczne**). Wartości entalpii rozpuszczania podawane są w kilodżulach na mol [kJ/mol]. Ponieważ entalpia rozpuszczania zależy od końcowego stężenia roztworu, używa się pojęcia **graniczna entalpia rozpuszczania**, które odnosi się do utworzenia roztworu nieskończenie rozcieńczonego. Przykładowo: dla KCl i LiCl graniczne entalpie rozpuszczania wynoszą odpowiednio +17,23 kJ/mol i -37,13 kJ/mol ale dla stężenia końcowego roztworu równego 2 mol/dm³ wartości te wynoszą: +16,72 kJ/mol i -35,15 kJ/mol. Rozpuszczanie KCl jest więc endotermiczne i pochłania ciepło z otoczenia a rozpuszczanie LiCl powoduje wydzielanie ciepła (jest egzotermiczne).

2. Zagadnienia teoretyczne do samodzielnego opracowania

2.1 Otrzymywanie kryształów metodą Czochralskiego

2.2 Oczyszczanie kryształów metodą topnienia strefowego

2.3 Kryształy używane do budowy laserów (rubiny i YAG)

2.4 Przykłady polimorfizmu (np. dla SiO_2 , CaCO_3)

2.5 Odmiany alotropowe fosforu

2.6 Oliwiny – przykład roztworu stałego

2.7 Hydrotermalne otrzymywanie kryształów kwarcu

2.8 Otrzymywanie sztucznych kamieni szlachetnych metodą Verneuille'a.

2.9 Otrzymywanie kryształów przez epitaksję

2.10 Minerale barwne i zabarwione – definicja, przykłady

Doświadczenie 1: Krystalizacja jodku ołowiu(II). Wpływ szybkości chłodzenia na wielkość krystalitów.

Odczynniki: 0,4M roztwory KI i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, woda destylowana

Aparatura: 3 probówki, zlewka,

Wykonanie doświadczenia:

Zlewkę napełniamy wodą do około połowy wysokości i podgrzewamy do wrzenia (łaźnia wodna). Po uruchomieniu łaźni wodnej przygotowujemy roztwory do badania. Do jednej z probówek dodajemy kroplę roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oraz dwie krople roztworu KI. Wytrąca się żółty osad PbI_2 . Następnie do tej probówki dolewamy wody destylowanej prawie do pełna, wstrząsamy zawiesinę i wlewamy po około 1/3 zawartości probówki do pozostałych dwóch probówek. Wszystkie probówki umieszczamy w łaźni wodnej i kontynuujemy ogrzewanie przez kilka minut aż do całkowitego rozpuszczenia się osadu. Zlewkę zdejmujemy z palnika i stawiamy na stole laboratoryjnym. Wyjmujemy z wody dwie z trzech probówek; trzecią pozostawiamy w wodzie do jej powolnego ostudzenia (około 1 godziny). Drugą probówkę z roztworem wstawiamy do statywu na probówki (jeżeli statyw jest metalowy należy pod probówkę włożyć kawałek złożonego kilkakrotnie papieru - chodzi o spowolnienie procesu chłodzenia), a trzecią chłodzimy w strumieniu zimnej wody kranowej, a potem wstawiamy do statywu. Po około 1 godzinie porównujemy wygląd i wielkość krystalitów w trzech probówkach (można wykonać fotografie przy tym samym powiększeniu wszystkich probówek lub kropli zawiesin umieszczonych na szkiełku zegarowym lub płytce Petriego).

Doświadczenie 2: Krystalizacja uwodnionego tiosiarczanu sodu z cieczy przechłodzonej.

Odczynniki: stały $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Aparatura: 3 probówki, zlewka, termometr

Wykonanie doświadczenia:

Do trzech probówek nasypujemy (do około 3 cm 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 temperatury około 60-70°C (tiosiarczan sodu rozpuszcza się w własnej wodzie krystalizacyjnej w temperaturze ok. 50°C). Jeśli po chwili w probówce rozpocznie się krystalizacja bo nie usunęliśmy całkowicie zarodków krystalizacji, to roztwór ponownie ogrzewamy do całkowitego roztopienia kryształów. Następnie probówki odstawiamy do ostygnięcia do temperatury pokojowej. Po ostygnięciu do pierwszej wrzucamy kryształek $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, do drugiej zanurzamy termometr, a do trzeciej wrzucamy nieco np. żelu krzemionkowego, ziemi okrzemkowej, albo innej wskazanej przez prowadzącego substancji. Obserwujemy szybkość krystalizacji oraz wzrost temperatury we wszystkich probówkach jakościowo, a w jednej probówce dodatkowo mierzymy wzrost temperatury termometrem.

Doświadczenie 3: Krystalizacja uwodnionego octanu sodu z roztworu przesyconego

Do trzech probówek wsypujemy, do wysokości około 3 cm, uwodnionego octanu sodu $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, we wszystkich probówkach zwilżamy kryształki za pomocą około 1 cm^3 wody i ogrzewamy na łaźni wodnej (tj. w zlewce z wodą) mieszając od czasu do czasu zawartość probówek przez wstrząsanie, aż do całkowitego rozpuszczenia soli, co powinno nastąpić w temperaturze około $55\text{--}65^\circ\text{C}$. Probówki przestawiamy do statywu i pozostawiamy do ochłodzenia do temperatury pokojowej. Po ostudzeniu do jednej probówki zanurzamy termometr i pocieramy nim ściankę probówki, do drugiej wrzucamy kilka małych kryształków octanu sodu, a do trzeciej szczyptę innej substancji wskazanej przez prowadzącego. Obserwujemy szybkość krystalizacji oraz wzrost temperatury we wszystkich probówkach jakościowo (w dłoni), a w jednej probówce dodatkowo mierzymy wzrost temperatury termometrem.

Doświadczenie 4: Badanie efektu cieplnego rozpuszczania soli.

Odczynniki: stały bezwodny CaCl_2 , stały NH_4Cl lub NH_4NO_3

Aparatura: 2 zlewki 100 cm^3 , waga laboratoryjna o dokładności ok. $0,01\text{ g}$, mieszadło magnetyczne, termometr o zakresie $0\text{--}50^\circ\text{C}$, statyw

Wykonanie doświadczenia:

4.1. Do czystej i suchej zlewki, izolowanej warstwą włókniny, wkładamy element mieszający (magnes otoczony teflonem), ustawiamy na wadze, tarujemy (przycisk TARA) i po wyzerowaniu wyświetlacza dolewamy z drugiej zlewki wodę o masie około 50 g . Spisujemy tę masę z dokładnością dwóch miejsc po przecinku i mocujemy termometr na statywie, tak aby był zanurzony w cieczy. Po ustaleniu wskazań odnotowujemy temperaturę. Wyciągamy termometr (zanurzony wpływałby na wskazania wagi) i dodajemy porcję CaCl_2 o masie około 1 g . Należy uważać, aby cała substancja trafiła do wnętrza zlewki i żadna jej porcja nie przykleiła się do termometru. Zlewkę z roztworem przestawiamy na mieszadło magnetyczne i mieszamy około 30 sekund przy 500 obr./min do rozpuszczenia dodanego ciała stałego (Uwaga! Mieszadło magnetyczne należy włączyć dopiero po umieszczeniu zlewki, gdyż inaczej mieszadło może uszkodzić ścianki zlewki). Zlewkę przestawiamy ponownie na wagę, zanurzamy termometr i po około pół minuty odnotowujemy temperaturę (po ustaleniu się wskazań na termometrze). Procedurę dodawania CaCl_2 , mieszania i ważenia powtarzamy jeszcze dziewięciokrotnie (dodając każdorazowo po ok. 1 g soli), aż masa dodanego CaCl_2 osiągnie w sumie około 10 g . Sporządzamy wykres temperatury roztworu jako funkcji masy dodanego odczynnika $t[^\circ\text{C}] = f(m[\text{g}])$ lub stężenia roztworu $t[^\circ\text{C}] = f(C[\%])$.

4.2. Doświadczenie powtórzyć używając soli amonowej (NH_4Cl lub NH_4NO_3) zamiast chlorku wapnia. (Zlewkę, mieszadło magnetyczne oraz termometr należy dokładnie opłukać, wodą kranową a następnie destylowaną, przed każdą następną częścią ćwiczenia. Aby uniknąć zamoczenia otuliny należy ją zdejmować na czas mycia naczyń).

4.3. Ocena wpływu zamiany energii mechanicznej na cieplną w trakcie mieszania: doświadczenie

powtórzyć z samą wodą i zanotować zmianę temperatury po dziesięciu minutach samego mieszania. Zlewkę wraz z mieszadłem magnetycznym wytarowujemy na wadze, dolewamy ok. 50 g wody i spisujemy jej wagę z dokładnością dwóch miejsc po przecinku. Następnie zanurzamy termometr i odczytujemy temperaturę wody. Zlewkę z czystą wodą umieszczamy na mieszadle magnetycznym przy prędkości mieszania 500 obr./min po 10 min ponownie odczytujemy temperaturę wody.

4.4. Ocena stałej kalorymetru. Izolowaną zlewkę z około 50 g wody ustawiamy na wadze jak poprzednio, ważymy, odnotowujemy temperaturę i wrzucamy kawałek lodu o temp. 0°C i masie około 2-3 gramów (dokładną wartość odczytujemy z różnicy mas). Po roztopieniu całości lodu czyli po około minucie odczytujemy temperaturę końcową. Znając ciepło topnienia lodu, $L = 333,7 \text{ kJ/kg}$, i masę stopniałego lodu m , oszacować stałą kalorymetru K na podstawie równania: $Q = mL = K\Delta t$. Mając oszacowaną wartość stałej kalorymetru oblicz entalpie rozpuszczania soli badanych w punkcie 4.1 i 4.2.

W sprawozdaniu należy ocenić na podstawie wykresów czy proces rozpuszczania jest endotermiczny czy egzotermiczny i czy ilość wydzielonego lub pochłoniętego ciepła zależy od stężenia. Przedyskutować otrzymane wyniki i ocenić czy mogą one być użyte do dokładnego wyznaczenia ciepła rozpuszczania, ewentualnie zaproponować sposób ulepszenia eksperymentu.

Doświadczenie 5: Mieszanina oziębiająca

Odczynniki: stały NaCl lub NH_4NO_3

Aparatura: zlewka, bagietka szklana, pokruszony lód lub śnieg, termometr o zakresie temperatur od -20°C do 100°C .

Wykonanie doświadczenia:

Do zlewki wsypujemy około 50 g pokruszonego lodu lub śniegu i bagietką mieszamy z ok. 15 g NaCl. Po kilku minutach, kiedy w zlewce pojawi się ciecz, zanurzamy do niej termometr i mierzymy temperaturę. Doświadczenie powtarzamy z azotanem amonu. Który związek daje większe obniżenie temperatury? Czy temperatura roztworu może być niższa niż zero Celsjusza?

Uwaga – termometr jest przyrządem bardzo delikatnym i dość drogim; obchodzimy się z nim bardzo ostrożnie, nie używamy go do mieszania, nie wrzucamy go do próbek! Żeby termometr z próbką nie przewrócił się wkładamy go zawsze do próbki stojącej w statywie, w zlewce przytrzymujemy termometr ręką lub wykorzystujemy do tego celu statyw do sączenia.

Sprawozdanie

W sprawozdaniu należy podać nazwiska osób wykonujących ćwiczenie, krótki opis ćwiczenia, zestawienie danych pomiarowych oraz ich interpretację i ew. dokumentację fotograficzną. W osobnych plikach można również nadesłać krótkie filmy. Dodatkowo w sprawozdaniu należy zamieścić opracowanie jednego z tematów dodatkowych, wskazanego przez prowadzącego zajęcia nauczyciela akademickiego. Do opracowania potrzebne są dodatkowe dane, które można znaleźć w podręcznikach lub w Internecie. Sprawozdanie można przesyłać pocztą elektroniczną do osoby prowadzącej.

Literatura:

1. L. Jones, P. Atkins „Chemia Ogólna. Cząsteczki, materia, reakcje”, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2004
2. Muzeum Geologiczne Wydziału Nauk Geograficznych UŁ, „Kryształy w przyrodzie i technice”, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego , Łódź 2005
3. W. Mizerski “ Tablice Chemiczne” , Wydawnictwo Adamantan, 1997, ISBN 83-85655-24-7