

Cristallizzazione

Appunti di lezione

Indice

Introduzione	2
Modi di portare una soluzione in “condizioni di cristallizzabilità”	2
Scelta del metodo per portare a cristallizzabilità una soluzione	4
Solubilità: dipendenza dalla temperatura e sua probabilità termodinamica	5
Come provocare cristallizzazione	6
Sviluppo dei cristalli. Riciclo delle acque madri	6

Avvertenze:
il presente documento è da intendersi per uso didattico.
E' vietato qualsiasi altro uso senza il consenso scritto dell'autore.

Introduzione

La cristallizzazione è l'operazione che permette di **separare** sotto forma di cristalli un solido dal liquido in cui è contenuto come **soluto**.

Il solido che per cristallizzazione si deposita è praticamente **puro**, perché il processo è **selettivo** (separazione della sola sostanza che interessa separare dalle altre presenti in soluzione).

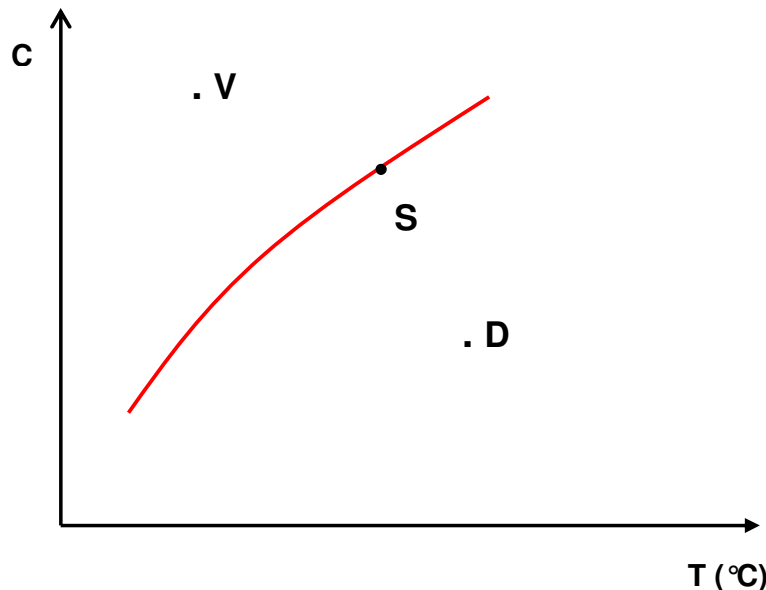
Una soluzione si dice "**saturo**" quando la tendenza di un soluto a cristallizzare è uguale alla tendenza opposta a tornare in soluzione (le due velocità, di cristallizzazione e dissoluzione, sono uguali). La saturazione è, dunque, una condizione di equilibrio.

Una soluzione si dice "**sovrassatura**" quando un solido è presente in soluzione in quantità superiore alla quantità di saturazione. In questo caso **prevale la tendenza a cristallizzare** e il solido si deposita allo stato cristallino.

Una soluzione si dice "diluata" quando contiene una quantità di soluto inferiore alla quantità di saturazione. In questo caso prevale la tendenza del soluto a solubilizzarsi su quella a cristallizzare.

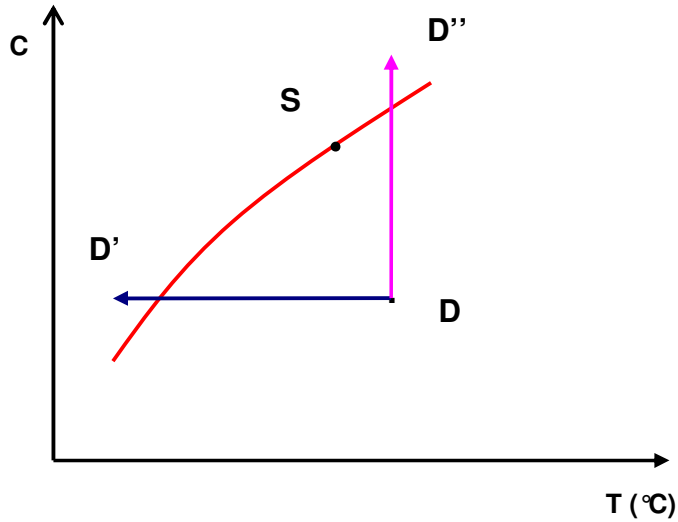
Modi di portare una soluzione in "condizioni di cristallizzabilità"

Diagramma: **concentrazioni (C) contro temperature (T)**. Vedere figura. Le condizioni di saturazione (per un certo sistema) sono date dalla "curva di saturazione". Sopra tale curva le concentrazioni superano il valore di saturazione (zona di sovrassaturazione) mentre sotto la curva si trova la zona di diluizione. Ogni punto S sulla curva di saturazione rappresenta soluzioni nelle quali il soluto ha uguale tendenza a "cedere" e a "prendere" soluto. Il punto D rappresenta soluzioni che si trovano (e restano) nella zona di diluizione. In esse la cristallizzazione non può avvenire, perché il sistema non è portato a "cedere", bensì a ricevere del soluto. Il punto V rappresenta sistemi che si trovano nella zona di sovrassaturazione. In essi prevale la tendenza a perdere soluto per cristallizzazione.

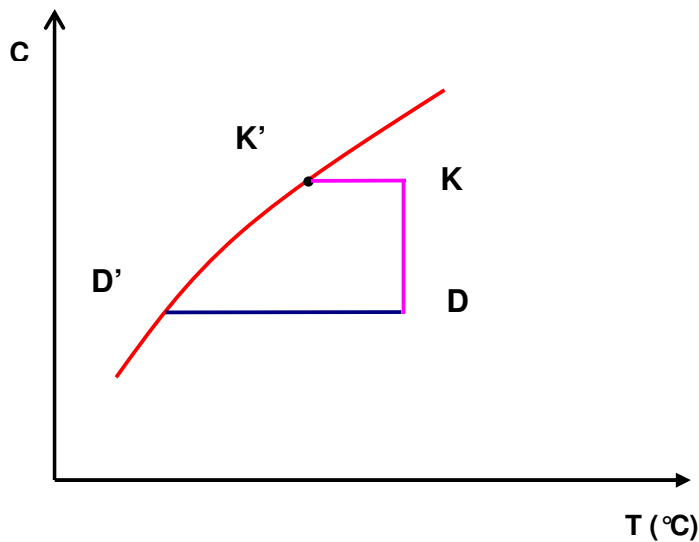


E' praticamente possibile provocare cristallizzazione da qualunque sistema, anche se si trova nella zona di diluizione. Se, infatti, si **raffredda** il sistema insaturo rappresentato dal punto D, esso tenderà a spostarsi orizzontalmente verso la curva di saturazione, fino a raggiungerla e anche a superarla: in questo modo il sistema entra nella zona di sovrassaturazione e acquista spontanea tendenza a cristallizzare (punto D'). Un altro modo di raggiungere e superare le condizioni di

saturation per provocare cristallizzazione consiste nel far evaporare solvente da un sistema insaturo (esempio in D). L'evaporazione del solvente (aumento di concentrazione) sposta il punto D verticalmente verso l'alto fino a raggiungere e superare la curva di saturazione, dove è possibile cristallizzazione spontanea (punto D'').



I due modi visti di portare le soluzioni diluite in condizioni di poter **cristallizzare spontaneamente** vengono spesso applicati in logica sequenza, facendo prima **evaporare** del solvente e poi **raffreddando**. In questo modo infatti un sistema insaturo come in D viene prima portato in K e poi da K a K'. Si abbrevia così il **tempo** di raffreddamento e si aumenta la **resa** di cristallizzazione (la concentrazione di K' è maggiore di quella in D').



Scelta del metodo per portare a cristallizzabilità una soluzione

I modi di saturare le soluzioni insature sono il raffreddamento e l'evaporazione del solvente. Questi due metodi alternativi però non possono essere scelti liberamente in quanto la scelta di uno dei due metodi è dettata da considerazioni di altro tipo.

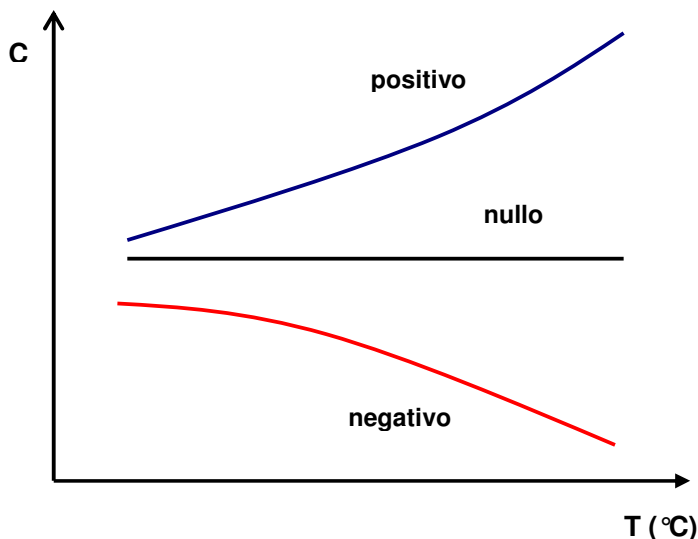
La solubilizzazione, così come la fusione, di un cristallo è un processo **endotermico**. E', infatti, richiesta energia per demolire l'edificio cristallino (si rompono dei legami). Tuttavia, mentre la fusione comporta solo la distruzione del reticolo cristallino, nella solubilizzazione le particelle di soluto che passano in soluzione interagiscono con le molecole di solvente. Si ha cioè un processo reattivo e si parla di **processo di solvatazione**. Dal punto di vista energetico, la seconda fase del processo di solubilizzazione, cioè la solvatazione, **libera energia** (si instaurano interazioni tra le molecole di solvente e la particella di soluto). La solubilizzazione, quindi, fa intervenire calore sia in assorbimento (per rompere legami) sia in emissione (per instaurare dei legami).

Si avranno i seguenti casi:

- se per demolire l'edificio cristallino occorre fornire più energia di quella che si ottiene nel processo di solvatazione sarà necessario fornire energia (calore) dall'esterno per favorire la solubilizzazione (si avrà aumento di solubilità con l'innalzarsi della temperatura);
- si avrà un processo globalmente esotermico se l'energia necessaria alla demolizione dell'edificio cristallino è inferiore all'energia liberata nel processo di solvatazione (in questo caso la sottrazione di calore favorirà il processo di solubilizzazione) (si avrà diminuzione di solubilità con l'innalzarsi della temperatura);
- può anche essere che i due processi si equivalgano dal punto di vista energetico. In quest'ultimo caso il processo di solubilizzazione sarà indifferente ad apporti di energia termica dall'esterno (si avrà invarianza di solubilità cambiando la temperatura).

Si definisce **coefficiente di solubilità** la variazione di solubilità di un solido al variare unitario della temperatura. Il coefficiente di solubilità, quindi, sarà:

- positivo, se la solubilità aumenta con l'aumentare della temperatura (e viceversa);
- negativo, se la solubilità diminuisce con l'aumentare della temperatura (e viceversa);
- nullo, se la solubilità non varia con il variare della temperatura.



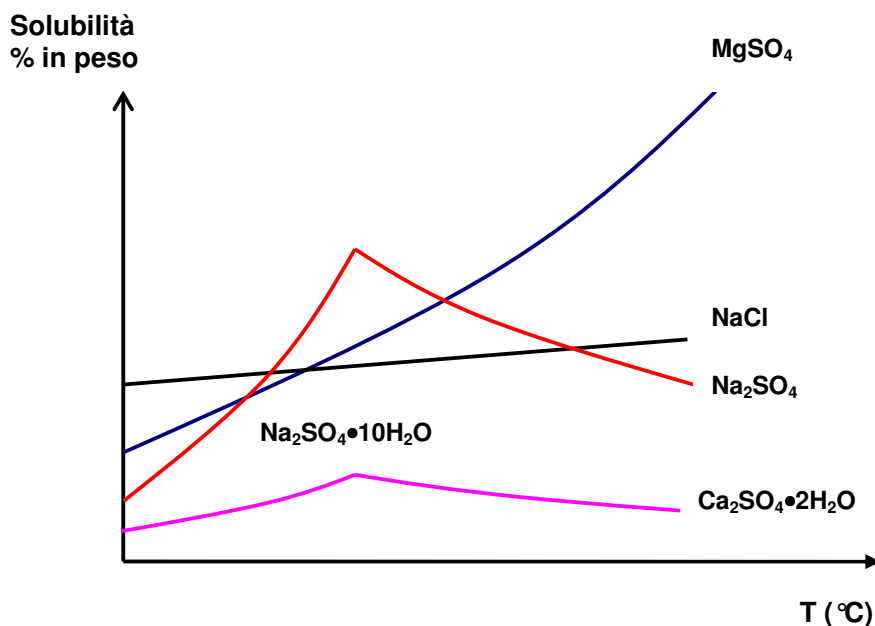
In pratica è sulla base dell'andamento del **coefficiente di solubilità** con la temperatura che si sceglie il metodo di cristallizzazione:

- il processo di **raffreddamento** della soluzione per cristallizzare un sale è ottimo per i sali con coefficiente di solubilità nettamente positivo;

- è impossibile portare a cristallizzazione raffreddandole delle soluzioni di sali aventi coefficienti di solubilità negativo. In questo caso si dovrà **riscaldare** le soluzioni per ottenere la cristallizzazione (esempio i solfati delle terre rare);
- l'**evaporazione** del solvente sarà il metodo di cristallizzazione utilizzato, invece, per le soluzioni di sali con coefficiente di solubilità praticamente nullo (esempio soluzioni di cloruro di sodio).

Solubilità: dipendenza dalla temperatura e sua probabilità termodinamica

L'analisi delle **curve di solubilità** di sali (sia anidri che idrati) evidenzia che esiste una fortissima influenza della temperatura sulla solubilità di alcuni sali, mentre per altri è piccola (KCl) o piccolissima (NaCl). Ciò è in relazione con i rispettivi calori di soluzione. La diversa altezza a cui iniziano le curve di solubilità dipende dalla solubilità dei soluti a 0°C. I sali che solidificano idrati e anidri, rispettivamente, presentano due o più curve di solubilità, perché si tratta di composti diversi. Esistono anche dei soluti che fino ad una certa temperatura hanno un **coefficiente di solubilità** positivo, mentre oltre lo hanno negativo.



Dalla termodinamica è noto che ad un calore di soluzione negativo corrisponde un'entalpia di soluzione positiva e viceversa. La maggior parte dei sali presenta **entalpia di soluzione positiva**. E' noto che la variazione di **energia libera**, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, deve essere **negativa** perché un fenomeno chimico-fisico abbia probabilità di verificarsi (sia spontaneo). Questa espressione ci spiega perché pur avendosi generalmente valori di entalpia positivi nella dissoluzione dei sali, il fenomeno risulta spontaneo. Sarà, ovviamente, il termine $-T \cdot \Delta S$ ad essere fortemente negativo, e questo rende la variazione di energia libera complessivamente negativa. Si deve ricordare che sia la temperatura che la variazione di entropia, ΔS , (per la solubilizzazione di una sostanza cristallina) sono sempre positivi, per cui il **segno meno** davanti al prodotto in questione assicura che la variazione di energia libera diventi negativa. E' facile anche rendersi conto che la variazione di entropia deve essere positiva, riferendosi al processo di dissoluzione di una sostanza cristallina: si ha **aumento di disordine** del sistema nel passaggio delle particelle dall'ordinato stato di un reticolo cristallino alla maggior libertà dello stato disordinato di soluzione.

Come provocare cristallizzazione

Se in una soluzione giunta a saturazione il campo delle interazioni tra le particelle del soluto è perfettamente uniforme in tutto il sistema, non si verifica niente di particolare nell'ambiente: in ogni punto, infatti, si ha **uguale probabilità** che si formino i primi nuclei dei cristalli di soluto ("germi cristallini"). In queste condizioni la situazione non può risolversi in favore di certi punti piuttosto che di altri. Per questo motivo, in condizioni di quiete, si produce sovrassaturazione (soprattutto effettuando un lento abbassamento termico).

Rendendo disuniforme lo stato di una soluzione sovrassatura, in certi punti si raggiunge una **probabilità finita** che si formino dei **germi cristallini**, ossia che inizi il processo di cristallizzazione.

Lo stato di uniforme probabilità di cristallizzare di una soluzione sovrassatura si può rompere in vari modi:

- in modo meccanico, tramite per esempio scosse, agitazione, sfregamento delle pareti interne (a contatto con la soluzione);
- per entrata dall'esterno di particelle anche estranee ai componenti della soluzione;
- per introduzione di cristallini preformati del soluto che si deve ottenere ("germi di cristallizzazione").

L'ultimo modo è statisticamente più sicuro e, quindi, seguito.

Anche lasciando, tuttavia, una soluzione sovrassatura a sé, entro un tempo più o meno lungo essa tende a portarsi dallo **stato instabile** in cui si trova allo **stato stabile** (con la perdita di una parte del soluto attraverso cristallizzazione). Gli interventi dall'esterno sono quindi effettuati solo per incrementare la cinetica (velocità) del processo. Questi interventi, infatti, non possono rendere possibile il processo.

Sviluppo dei cristalli. Riciclo delle acque madri

Nella fase successiva all'apparire dei germi di cristallizzazione si verifica lo sviluppo delle dimensioni dei cristalli preformati.

Si tratta di un processo di **diffusione** del soluto attraverso la pellicola liquida ("strato limite") che circonda ogni cristallo e la sua deposizione sulla superficie esterna del corpo cristallino, del quale perciò fa aumentare il volume. Lo strato limite cede il proprio soluto al sistema in crescita a causa della naturale tendenza ad accrescersi dei cristalli in via di formazione entro una soluzione satura. Si viene a creare una forte **differenza di concentrazione** tra la pellicola liquida intorno al cristallo e la massa della soluzione. A causa di questa differenza di concentrazione si stabilisce per **diffusione trasporto di soluto** dalla soluzione alla superficie del cristallo in crescita.

Il rapporto tra la quantità di sostanza che si è depositata su una dimensione lineare del cristallo ed il tempo necessario per questo processo viene definito **velocità di accrescimento**.

Un cristallo che si sviluppi in identico modo in tutte le direzioni dello spazio, presenta velocità di accrescimento ovunque costante e quindi durante la crescita mantiene forma geometrica congruente con quella iniziale. Questa modalità di crescita è tuttavia impossibile in pratica, soprattutto per gli impedimenti rappresentati dalle superfici di contatto e di appoggio. La crescita delle facce è quindi diversificata.

Terminata la cristallizzazione, il solido precipitato viene più o meno facilmente separato. Tolti i cristalli rimangono le acque "**madri**". Queste acque contengono in genere dei piccoli cristalli che non hanno raggiunto dimensioni idonee ad essere trattiene dai setti filtranti (o a venire separati dalle centrifughe). Le acque madri, per questo motivo, vengono sempre riciclate. Anche per innescare la cristallizzazione di nuove soluzioni grazie al loro contenuto di cristalli in sospensione.