Eléments de physique et expérience de laboratoire en matière de cristallisation du chlorure cuivrique en présence d'additif

La méthode de cristallisation sensible, désormais appelée cristallisation avec additif, pour souligner le caractère volontaire de l'ajout, est un phénomène faisant intervenir une foulitude de paramètres expérimentaux dont la variabilité influe sur sa reproductibilité. Il s'agit, ici, de rapprocher des éléments de physique des observations expérimentales et empiriques et de faire ressortir les aspects principaux du chapitre «matériel et méthode» à standardiser dont la maîtrise paraît essentielle pour améliorer la reproductibilité des résultats.

La nucléation primaire et la croissance cristalline sont des phénomènes complexes fonctions de la sursaturation (la zone de sursaturation est une zone métastable; la valeur de la sursaturation (β) est exprimée par le rapport des concentrations (C)/(Cs), où (C) est le point représentatif de la solution dans la zone métastable et Cs la concentration de solubilité). Ces phénomènes sont principalement influencés par les tensions superficielles et la diffusion des unités de croissance. Pour que la nucléation soit possible, il est au moins nécessaire que soit positive la force motrice de la cristallisation ($\Delta\mu = kT\ln\beta$, où $\Delta\mu$ représente la différence de potentiel chimique entre celui de la solution sursaturée et celui de la solution saturée, k la constante de Bolzmann et T la température) et que soit franchie la barrière énergétique (ΔG^*) au delà de laquelle la nucléation primaire est possible ($r>r^*$, où r est le rayon du germe, si pour simplifier on l'assimile à une sphère). Lorsque sera atteint le seuil de la sursaturation critique (β^* pour une concentration Ci), le systéme devient instable et la transition de phase se produira à grande vitesse.

Dans l'exemple de la cristallisation en couche mince du chlorure cuivrique, les conditions expérimentales peuvent affecter certaines de ces conditions nécessaires. La nucléation hétérogène peut diminuer la valeur de la barrière énergétique (ΔG^*) et la valeur de la sursaturation critique (β^*) que l'agitation permettra également d'atteindre plus rapidement. Par conséquent un support convenable devra être choisi et son état de surface rendu satisfaisant par des méthodes de traitement appropriées (méthode de lavage, traitement par des agents chimiques), pour réduire les effets des facteurs de résistance à la nucléation et promouvoir et contrôler le rôle facilitant du support. On pourrait imaginer aussi que l'introduction systématique de mouillants dans le mélange à cristalliser ou la diminution de la concentration initiale du chlorure cuivrique contribuent à cet objectif. De même selon l'importance de la vitesse d'évaporation, l'agitation dans le milieu, en l'occurrence les courants de convexion, sera plus ou moins forte.

L'additif (A), selon sa nature et sa concentration, affecte tous les stades de la cristallisation: il ralentit les cinétiques de nucléation et de croissance, parfois de plusieurs ordres de grandeur même si la concentration de (A) est très faible. L'additif modifie la valeur de la sursaturation critique. En couche mince, notamment dans le cas du chlorure cuivrique, (A) favorise la bifurcation et la ramification. L'additif change les conditions initiales du système: (A) modifie la solubilité du chlorure cuivrique (S), influence les tensions superficielles support-liquide et modifie la viscosité du mélange.

L'additif influence la cristallisation en agissant par adsorption, celle-ci étant, dans la plupart des cas, temporaire et réversible; son détachement suppose une dépense d'énergie; (A) et (S) entrent en compétition pour le site de croissance; (A) produit ses effets à concentration faible voire très faible; son efficacité est fonction inverse de la sursaturation (β); autrement dit, si le cristal pousse très vite, (A) n'a pas le temps de s'adsorber et lorsque la concentration de (A) augmente, la vitesse de croissance cristalline décroît. Le rejet de (A) hors du réseau cristallin est la règle, son inclusion l'exception. Dans le cas où (A) est de nature organique, comme souvent dans le cas des applications de la cristallisation du chlorure cuivrique, l'additif faiblement fixé, dont la longueur de diffusion est courte, est expulsé du cristal.

Au temps initial d'une cristallisation de chlorure cuivrique, le film se répartit dans la coupelle conformément au effets des tensions superficielles et la concentration de (S) ainsi que le rapport des concentrations de (A)/(S) sont définies. Au fur et à mesure de l'évaporation, les conditions initiales du système changent, elles évoluent vers la sursaturation et lorsque la cristallisation commence, apparaissent les effets des tensions superficielles cristal-solution et cristal-support qui évoluent en même temps que les tensions superficielles constatées initialement.

L'évolution du profil libre du film a été décrite par Leray; il explique la formation du premier germe dans la région centrale et décrit les forces auxquelles est soumis le film qui peut le cas échéant se rompre. Il décrit également l'évolution du système vers un mélange hétérogène, ce qui explique pourquoi la densité des cristaux formés est plus importante au centre et le long de l'anneau que dans une zone intermédiaire caractérisée par la densité cristalline la plus faible et souvent la plus exploitable du point de vue de la lecture des cristallogrammes.

Dans le contexte des applications qualitatives de la méthode, est considérée comme optimale une quantité de (A) telle, qu'en général, le cristallogramme est structuré en trois zones (centrale, intermédiaire et marginale) et que le premier germe apparaît dans la région centrale (cristallogrammes monocentrés). De là partent des cristaux de grande taille (croissance centrifuge), plus ou moins épais et régulièrement ramifiés, constituant les éléments de structure du cristallogramme, entre lesquels subsiste du liquide, qui donne secondairement naissance à des agrégats cristallins très fins, observables à la loupe, présentant des propriétés morphologiques très différentes de celles des premiers. Les proportions du mélange ont changé en cours d'expérience: le liquide intercalaire est fortement appauvri en S, consommé lors de la formation des cristaux de structure, de telle sorte que, (A)/(S) est maintenant bien plus important que dans le mélange initial, ce qui explique la conformation sensiblement différente de ces cristaux secondaires. Ceci explique aussi la survenue éventuelle de ramifications plus importantes des cristaux de structure de la zone marginale qui limite le cristallogramme.

Le cristallogramme obtenu dans ces conditions est hétérogène du centre vers la périphérie et par la formation des cristaux intercalaires secondairement au cristaux de structure; l'exploitation des résultats doit en tenir compte et analyser aussi bien les cristaux de structure que ceux de la zone marginale ainsi que les cristaux intercalaires.

Pour que (A) soit actif, il doit être soluble dans l'eau. Reste à expliquer les effets de la silice finement pulvérisée qui, bien qu'insoluble, modifie la cristallisation du