

El món dels cristalls

Treball de Recerca

XXX

Tutora: XXX

INS Alba del Vallès

14 de gener de 2015

"Why water boils at 100° and methane at -161°, why blood is red and grass is green, why diamond is hard and wax is soft, why glaciers flow and iron gets hard when you hammer it, how muscles contract, how sunlight makes plants grow and how living organisms have been able to evolve into ever more complex forms... the answers to all these problems have come from structural analysis."

Max Perutz, Juliol 1996, còpia en els paper de Perutz, Churchill College, Cambridge

"Crystallography [...] has revealed the world to us in an entirely new way. From humble origins crystallography has enabled scientists to uncover the atomic structures of salts and minerals, all manner of chemical compounds and — eventually, after dogged and heroic efforts — the molecules that make us who we are."

Stephen Curry, "A Night at the Theatre of Science." The Royal Institution: Science Lives Here. Novembre 2013.

Agraïments

A la meva tutora XXX per confiar en mi, per brindar-me l'oportunitat d'endinsar-me en un món fascinant i acompanyar-me, i per la seva dedicació.

Al Departament de Ciències Experimentals de l'INS Alba del Vallès per la seva confiança en facilitar-me material i accés al laboratori.

Al Dr. Cuevas per la seva disponibilitat.

A la meva família i amics pel seu suport i per aguantar uns mesos amb cristalls per tot arreu i fotos a dojo!

Taula de continguts

1	Introducció	1
2	Objectius	2

Marc teòric

3	Els sòlids	3
3.1	Sòlids amorfs	4
3.1.1	Els vidres i els líquids sobrerrefredats	5
3.2	Sòlids cristal·lins	7
3.2.1	Monocristalls	8
3.2.2	Policristalls	9
3.2.3	Cristalls al nostre dia a dia	9
4	La Cristal·lografia	11
4.1	La Cristal·lografia i el concepte de cristall	11
4.2	Eina per a les altres ciències	11
5	Cristal·lografia de raigs X	12
5.1	Estructures senzilles	13
5.2	Estructures complexes	15
6	Sistemes cristal·lins	19
6.1	Xarxes cristal·lines	20
6.2	Simetria	20
7	Cristal·lització de compostos	21
7.1	Nucleació	22
7.2	Creixement	23
7.3	Com afecten les impureses a la cristal·lització	24

Part experimental

8	Metodologia	25
9	Amoni dihidrogen fosfat (ADP)	26

9.1	Propietats i aplicacions.....	27
10	Resultats dels experiments	28
10.1	Acetat de sodi trihidratat	28
10.2	ADP, KIT de cristal·lització de Triana Sci & Tech	28
10.3	ADP amb colorants.....	28
10.4	ADP pur amb aigua de l'aixeta	29
10.5	ADP pur amb aigua destil·lada	29
10.6	ADP pur amb paper d'alumini	30
10.7	ADP pur amb sulfat d'alumini i potassi	30
10.8	ADP pur amb cromat de potassi.....	30
10.9	Macrocristall d'ADP.....	31
11	Conclusions	31
12	Bibliografia	34

Annexos

1	Acetat de sodi trihidratat	38
1.1	Introducció	38
1.2	Material	38
1.3	Procediment.....	39
1.4	Resultats.....	41
2	ADP, KIT de cristal·lització de Triana Sci & Tech	42
2.1	Introducció	42
2.2	Material	43
2.3	Procediment.....	44
2.4	Resultats.....	46
3	ADP amb colorants.....	48
3.1	Introducció	48
3.2	Material	48
3.3	Procediment.....	48

3.4	Resultats.....	49
3.4.1	Fotografies amb microscopi	50
4	ADP pur amb aigua de l'aixeta	51
4.1	Introducció	51
4.2	Material	51
4.3	Procediment.....	51
4.4	Resultats.....	52
4.4.1	Fotografies amb microscopi	52
5	ADP pur amb aigua destil·lada	53
5.1	Introducció	53
5.2	Material	53
5.3	Procediment.....	53
5.4	Resultats.....	53
5.4.1	Fotografies amb microscopi	54
6	ADP pur amb paper d'alumini	55
6.1	Introducció	55
6.2	Material	55
6.3	Procediment.....	55
6.4	Resultats.....	56
6.4.1	Fotografies amb microscopi	56
7	ADP pur amb sulfat d'alumini i potassi	57
7.1	Introducció	57
7.2	Material	57
7.3	Procediment.....	57
7.4	Resultats.....	58
8	ADP pur amb cromat de potassi.....	59
8.1	Introducció	59
8.2	Material	59

8.3	Procediment.....	59
8.4	Resultats.....	60
8.4.1	Fotografies amb microscopi	61
9	Macrocristall d'ADP.....	62
9.1	Introducció	62
9.2	Material	62
9.3	Procediment.....	62
9.4	Resultats.....	65

1 Introducció

Mai vaig dubtar en fer el Treball de Recerca sobre algun tema científic; m'hauria agradat qualsevol qüestió que em fes aprendre, que em plantegés un repte i que em permetés aprofundir-hi.

Als 9 anys la meva mare em va regalar el llibre *La Clave Secreta del Universo*, escrit per Stephen Hawking i Lucy, la seva filla. Aquell llibre em va presentar un món que no coneixia, va fer que comencés la meva passió per les ciències. A partir d'aleshores m'ha interessat la física, la química, saber com funcionen les coses, descobrir com és la natura, l'Univers, saber perquè gira la Terra, o perquè la xocolata és com és.

Quan l'XXX, la meva tutora, em va proposar fer el Treball de Recerca sobre la Cristal·lografia no ho vaig dubtar ni un moment. Era un tema del qual no sabia absolutament res, tot seria nou per a mi i em suposaria la necessitat d'aprofundir i endinsar-me en tot un món nou. En començar a llegir vaig adonar-me que era un àmbit molt més ampli i interdisciplinari del que jo creia i em va conquistar en el moment que vaig descobrir que la xocolata tenia alguna cosa en comú amb el diamant.

A més, coincideix que l'any 2014 ha estat l'Any Internacional de la Cristal·lografia, commemorant el centenari del Premi Nobel a von Laue (1914) i els 400 anys des dels treballs de Kepler, que van iniciar un ampli estudi sobre el paper de la simetria a la matèria. També es celebra el 50 aniversari del Premi Nobel en Química atorgat en 1964 a Dorothy Crowfoot Hodgkin per la determinació, mitjançant tècniques de raigs X, de les estructures de la vitamina B12 i la penicil·lina.



Il·lustració 1: logotip de l'Any Internacional de la Cristal·lografia 2014 (IYCr2014).
International Union of Crystallography (IUCr)

D'altra banda, la meva tutora em va posar en contacte amb el Dr. Miguel Ángel Cuevas Diarte, professor emèrit de la Universitat de Barcelona del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Així he pogut comptar amb el suport d'un expert en la matèria en cas de dubte i, fins i tot, vaig assistir a la inauguració de la desena mostra del fons històric del CRAI Biblioteca de Física i Química titulada *Cristalls a la Llum dels Raigs X*, la conferència inaugural de la qual, *Cristal·lografia i difracció de raigs X: una gran amistat al llarg del temps*, va anar a càrrec del Dr. Cuevas.

Aquest treball consta de dues parts: el marc teòric, on explico els coneixements necessaris per entendre la Cristal·lografia bàsica, i una part experimental, on mostro els diferents experiments que he fet i els resultats obtinguts. L'apèndix final consta de 9 annexos que contenen el desenvolupament complet i documentat dels experiments.

2 Objectius

Amb aquest treball, la meua intenció és apropar-me a una ciència que m'és totalment desconeguda. Això ho duré a terme intentant assolir els següents objectius:

- Saber què és un cristall, com es forma i quines propietats té
- Entendre què diferencia els cristalls d'altres tipus de sòlids, com, per exemple, el vidre
- Aprendre on es troben els cristalls i com estan presents al nostre dia a dia
- Esbrinar què és la cristal·lografia i les seves aplicacions a les disciplines científiques
- Aprendre a cristal·litzar un sòlid i observar quines variables hi afecten
- Experimentar amb la cristal·lització de sòlids
- Fer créixer cristalls d'amoni dihidrogen fosfat (ADP) de diferents mides i colors
- Observar com afecten determinades impureses a la cristal·lització de l'amoni dihidrogen fosfat (ADP).

Marc teòric

3 Els sòlids

Un sòlid és una substància formada per molècules que es troben fortament unides entre si mitjançant una força anomenada força de cohesió.

La disposició de les seves molècules li dona un aspecte de duresa i rigidesa amb què normalment s'associen. Els sòlids són durs i presenten molta dificultat per comprimir-se, ja que les molècules que els formen estan tan a prop que no queda espai entre elles.

Els sòlids tenen una forma definida que es manté fins que actua sobre ells una força externa. Aquesta forma és producte i depèn de la força de cohesió que manté unides les molècules.

Presenten diverses propietats:

- No són elàstics, no recuperen la seva forma original quan són deformats
- Són fràgils, es poden trencar en molts fragments
- Els sòlids poc durs poden ser ratllats per d'altres més durs. Altres, en canvi, com el diamant, costa molt ratllar-los
- Tenen forma definida, són relativament rígids i no flueixen com fan els gasos i els líquids, excepte sota pressions extremes del medi
- Tenen una alta densitat, ja que les seves molècules es troben molt juntes
- La tenacitat, resistència que oposa un material a què es propaguin fissures, varia en cada material
- La mal·leabilitat, propietat de la matèria que presenten els cossos a ser deformats, permet l'obtenció de làmines primes de material sense que es trenqui
- Són dúctils, es poden obtenir fils a partir d'ells
- Els sòlids oposen resistència a canviar el seu estat de repòs.

Segons el tipus d'enllaços que presenten, hi ha diferents tipus de sòlids:

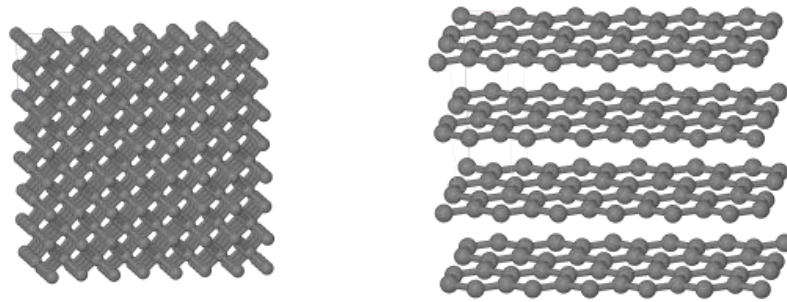
- **Sòlids covalents:** són aquells formats per xarxes d'àtoms units per enllaços covalents
- **Sòlids moleculars:** són els sòlids formats per molècules covalents discretes¹ o per àtoms units per forces de Van der Waals

¹ Molècules constituïdes per un número definit d'àtoms, del mateix o diferents elements.

- **Sòlids iònics:** tenen una disposició infinita de ions positius i negatius que es mantenen units per forces electrostàtiques
- **Sòlids metàl·lics:** l'enllaç metàl·lic permet que els electrons es desplacin i, per tant, els metalls són conductors. A més, són mal·leables i dúctils.

Quan parlem de sòlids considerem que les partícules estan en posicions fixes, en funció de l'estructura d'aquestes, els sòlids poden classificar-se en **amorfs**, si les partícules no segueixen cap ordre particular, i **crystal·lins**, si presenten una estructura repetida en tres dimensions anomenada xarxa cristal·lina. Com un cas a part es poden considerar els **polímers**, on coexisteixen zones amorfes i zones cristal·lines.

L'estructura d'un sòlid té un paper fonamental sobre les seves propietats, per exemple, el grafit pur i el diamant, ambdós formats per àtoms de carboni, només es diferencien per la seva xarxa cristal·lina.



Il·lustració 1: estructura cristal·lina del diamant (esquerra) i del grafit (dreta)

3.1 Sòlids amorfs

La paraula “amorf” ve del grec “*ámorphos*” i significa “sense forma”. Aquests sòlids no tenen una forma geomètrica característica ni un patró repetitiu.

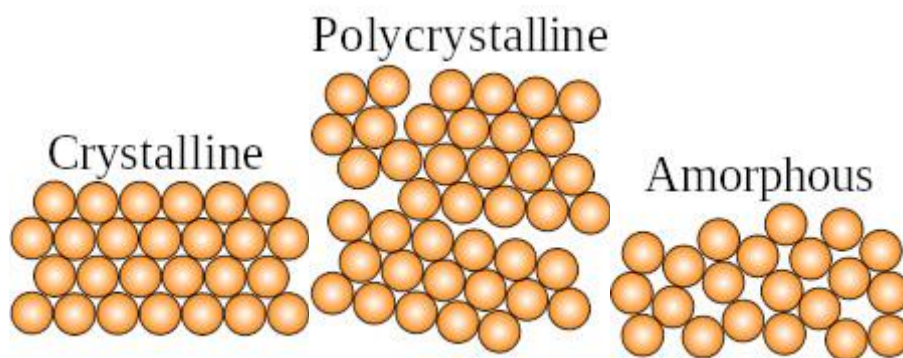
- Les partícules estan ordenades a l'atzar en 3D
- En exposar-los a raigs X tenen un patró poc definit a causa de la seva estructura
- No tenen punts de fusió definits perquè el medi local varia segons el punt del material i per tant es necessiten diferents quantitats d'energia tèrmica per trencar les interaccions. Aquests sòlids tendeixen a anar-se estovant durant un ampli rang de temperatures
- Es fonen a molt diverses temperatures
- Es formen a partir de la congelació d'un líquid
- Són isotròpics, les seves propietats físiques no depenen de la direcció de la mesura

- Insolubles als dissolvents comuns
- Quan es trenquen produeixen trossos amb superfícies irregulars i sovint corbades

Exemples: carbó, coc, vidre, plàstic, goma, etc.

Un sòlid amorf translúcid es diu **vidre**. Gairebé totes les substàncies poden solidificar-se en forma amorfa si la fase líquida es refreda suficientment ràpid. Tot i així, alguns sòlids són amorfs intrínsecament, ja que les seves partícules no encaixen suficientment bé per formar una xarxa cristal·lina estable o tenen impureses que interrompen la xarxa.

Per exemple, encara que la composició química i les unitats bàsiques estructurals del quars cristal·lí i el quars vitri (SiO_2 i estructura de tetraedres SiO_2 units) siguin iguals, la disposició a l'espai dels àtoms no ho és. El quars cristal·lí té una distribució molt ordenada d'àtoms de silici i oxigen però al quars vitri la disposició és gairebé atzarosa. Quan el SiO_2 fos es refreda ràpidament, es forma quars vitri, mentre que els cristalls de quars perfectes que es venen a les botigues de minerals s'han estat refredant durant milers d'anys.



Il·lustració 2: distribució dels àtoms en els diferents tipus de sòlids

3.1.1 Els vidres i els líquids sobrerrefredats

A la vida quotidiana confonem vidre i cristall quan, en realitat, “són conceptes oposats des del punt de vista estructural”².

Els vidres presenten aspecte de sòlids amorfs i són obtinguts refredant un material fos. En termes generals, podem dir que són sòlids amorfs que presenten transició vítria al ser escalfats. Són materials desordenats que manquen de la periodicitat dels cristalls però presenten un comportament mecànic com els sòlids.

² Navarro, J. M. (2003). 2.4 Etimología y definición del vidrio. *El Vidrio* (3ª ed., p. 54). Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

La manera més comuna de fabricar un vidre és refredant un líquid viscos suficientment ràpid per evitar la cristal·lització. Tot i que aquesta via cap a l'estat vitri (sobrerrefredament) és coneguda des de fa milers d'anys, els processos moleculars pels quals els líquids adquireixen rigidesa en ser refredats són molt complexos i, encara avui, no es coneixen totalment.

El vidre normal de finestra és important per a la construcció i, en la seva forma més purificada (sílice vítria), és el material emprat per a la majoria de fibres òptiques. El silici amorf s'utilitza a gairebé totes les cel·les fotovoltaïques.

Els líquids a temperatures per sota del seu punt de fusió es diuen líquids sobrerrefredats. En refredar un líquid sobrerrefredat per sota de la temperatura de transició vítria³ es produeix un vidre.

Quan es va refredant el líquid sobrerrefredat a temperatures encara més baixes, augmenta la seva viscositat i les molècules que el formen es van movent cada cop més lentament. A una temperatura determinada, les molècules es mouen tan a poc a poc que han de reorganitzar-se abans que la temperatura disminueixi més. En aquest moment, el volum observat començarà a disminuir. L'estructura del material està "congelada" i l'anomenem vidre.

Els vidres no són cristalls, ni cristalls líquids, són líquids "congelats" des de la perspectiva de l'escala temporal de l'observació experimental.

Convencionalment, ens referim al cristall com a l'estat d'equilibri per sota de la temperatura de fusió. L'estat vitri i el de líquid sobrerrefredat són considerats inestable i metastable, respectivament. Malgrat això, podem considerar el líquid sobrerrefredat com estat en equilibri sempre i quan no presenti nuclis cristal·lins.

Els líquids sobrerrefredats poden estar estables durant llargs períodes de temps. Per exemple, mostres pures d'o-terfenil⁴ no cristal·litzaran durant anys a tubs de laboratori a temperatura ambient per molt que aquesta sigui a 35K per sota del seu punt de fusió.

L'aigua líquida molt pura és fàcilment sobrerrefredada en un capil·lar fins a 30K per sota del seu punt de fusió. La probabilitat que un líquid es quedi en estat de sobrerrefredament en

³ Temperatura de transició vítria (T_g): temperatura a la qual es presenta una pseudotransició termodinàmica en materials vítrics; a aquesta temperatura, el material deixa de ser rígid i comença a estovar-se.

⁴ Un dels isòmers dels terfenils, grup d'hidrocarburs aromàtics molt propers entre ells. Consisteixen en un anell de benzè central substituït per dos grups fenil.

comptes de cristal·litzar depèn de la velocitat de refredament, la puresa del líquid, la viscositat en el punt de fusió i altres factors.

3.2 Sòlids cristal·lins

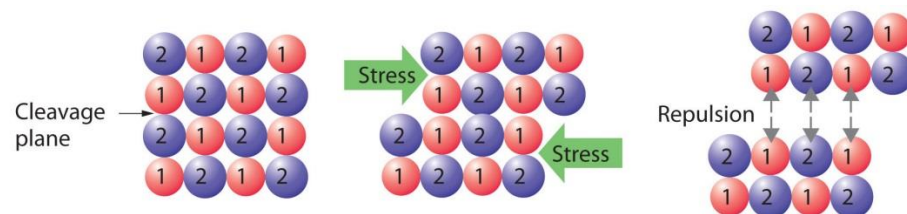
Són els sòlids que tenen les següents característiques:

- Disposició molt ordenada i periòdica de les seves partícules en tres dimensions: posseeixen un ordre estricte i regular (àtoms, molècules i ions ocupen posicions determinades). Això causa que siguin sòlids simètrics



Il·lustració 3: representació de l'ordre cristal·lí

- Forma geomètrica, polièdrica, específica, que reflecteix la simetria del grup puntual
 - Poden ser sòlids iònics, covalents, moleculars o metàl·lics
 - Partícules enllaçades en plans o cares
 - Els plans interseccionen en angles específics a cada substància. Els angles no depenen de la mida del cristall, sinó que reflecteixen la disposició regular repetida dels àtoms, molècules i ions a l'espai.
- Quan un cristall iònic és trencat, les forces de repulsió fan que se separi seguint plans fixos per tal de produir cares noves que interseccionen en els mateixos angles que els originals del cristall.



Il·lustració 4: trencament d'un cristall iònic

- En un sòlid covalent com un diamant tallat, els angles on es troben les cares tampoc no són arbitraris, sinó que estan determinats per la disposició dels àtoms de carboni del cristall.

- Quan s'exposen a raigs X, cada estructura produeix un patró característic que pot ser utilitzat per identificar el material
- Punts de fusió i ebullició precisos perquè les partícules que els componen es troben a la mateixa distància del mateix nombre i tipus de veïns; per tant, la regularitat de la xarxa cristal·lina crea medis locals iguals. Així, les forces intermoleculars que aguanten el sòlid són uniformes i es necessita la mateixa energia tèrmica per trencar tots els enllaços a la vegada.
- Presenten anisotropia, és a dir, comportament diferent segons la direcció de la mesura
- Els cristalls iònics no són conductors elèctrics, ja que el seu enllaç no permet que els electrons es moguin lliurement; en presència d'un dissolvent molt polar (com l'aigua) produeixen dissolucions en les quals hi ha ions a la fase líquida i per tant són conductores del corrent elèctric.

Exemples: CuSO_4 , NiSO_4 , diamant, grafit, NaCl , sucre, etc.

Aquest tipus de sòlids poden ser classificats basant-se en la seva xarxa cristal·lina, és a dir, segons la disposició en l'espai de les partícules que els formen, i segons el fet de ser formats per un únic cristall (monocristalls) o la unió de diferents cristalls (policristalls).

3.2.1 Monocristalls

Els monocristalls són materials la xarxa cristal·lina dels quals és contínua i no està interrompuda per fronteres de gra⁵, per tant, són interessants de cara a la indústria per les propietats que això els ofereix; el silici monocristal·lí és utilitzat per a fabricar materials semiconductors, a l'òptica s'utilitzen monocristalls de safir i fluorita, com a conductors elèctrics són millors (el coure monocristal·lí té millor conductivitat que el policristal·lí), són essencials en la investigació de la física de la matèria condensada, ciència de materials...

Es poden fer créixer artificialment però són difícils de fabricar, ja que s'ha de controlar el medi molt acuradament. Si s'aconsegueix un creixement lent del cristall, s'evita la nucleació i s'obtenen cristalls de mida adequada, per exemple, per a la difracció de raigs X. Si es deixen créixer els extrems del cristall lliurement, adquiriran una forma geomètrica regular amb cares planes.

En el cultiu de monocristalls és molt important la puresa, la perfecció, la mida i obtenir el monocristall en un temps raonable. El creixement de monocristalls en el laboratori es divideix

⁵ Frontera, vora o límit de gra: superfície de separació entre dos cristalls grans d'un mateix material policristal·lí. Sorgeix com a conseqüència del mecanisme de creixement de gra (o cristal·lització), quan dos cristalls nascuts de diferents nuclis es "troben".

en dues etapes: la nucleació, de manera que només estigui present un cristall, i, després, el creixement del cristall en les condicions ideals per aconseguir mida, forma, orientació, perfecció i puresa desitjades.

3.2.2 Policristalls

Són un conjunt de molts cristalls petits als quals, donada la seva forma irregular, se'ls denomina cristal·lites o grans cristal·lins. Són sòlids policristal·lins molts materials d'origen tant natural com sintètic.

Les propietats dels policristalls depenen de les propietats dels grans que els componen:

- Mida mitja. Varia entre 1 i 2 microns (micres) fins a uns quants mil·límetres, i, puntualment, fins a uns quants metres.
- Orientació cristal·logràfica dels grans. Si estan orientats caòticament i són petits, al cristall no es detecta anisotropia (propietat pròpia dels monocristalls).
- Estructura de la frontera de gra. Si al policristall hi ha una orientació cristal·logràfica predominant dels grans, el cristall es denomina “texturitzat” i existeix anisotropia de les propietats.

Aquests cristalls són menys estables que els monocristalls, ja que es generen per cristal·lització com a resultat de l'agregació de pols cristal·lins. Si es recou un policristall durant un temps prolongat, es pot produir recristal·lització, és a dir, el creixement predominant d'uns quants grans que acaba amb la formació de voluminosos bolcs cristal·lins.

3.2.3 Cristalls al nostre dia a dia

Els cristalls són presents a les nostres vides contínuament. Des dels nostres ossos, formats per un tipus de fosfat de calci anomenat hidroxiapatita que ens permet estar drets, els semiconductors fabricats amb cristalls de silici que formen part dels mòbils, la pasta de dents, feta d'uns monocristalls d'un material abrasiu, fins a la mateixa xocolata o el vi (cristalls de tartàric).

La xocolata s'obté de la barreja de sucre amb dos productes derivats de la manipulació del cacau: la pasta de cacau i la mantega de cacau. La mantega de cacau conté triglicèrids que cristal·litzen en diferents formes. Aquestes diferents formes (polimorfs) són els que donen les propietats a la xocolata. En el procés de fabricació, s'ha d'obtenir el polimorf V, que fon a una temperatura molt propera a la temperatura de la boca (37°C). Aquesta estructura cristal·lina és la que aporta a la xocolata una superfície llisa, brillant, la seva característica textura i la possibilitat de fondre a la boca i, per tant, refrescar-nos. Si es guarda la xocolata en condicions

inadequades, es pot arribar a formar una capa blanquinosa que produeix una textura rugosa, el polimorf VI.



Il·lustració 5: Estructura cristal·lina del polimorf V (esquerra) i xocolata (dreta)

Així mateix, tots els fàrmacs han de cristal·litzar-se per assegurar la seva puresa, conèixer la seva estructura íntima a nivell molecular i millorar la qualitat. Gràcies a la cristal·lografia podem conèixer i visualitzar la disposició dels àtoms i molècules en l'espai i aprofitar aquest coneixement per comprendre tant el funcionament molecular dels medicament com per saber com millorar-los. La cristal·lografia és crucial per la indústria farmacèutica.

Els cristalls també són presents a la natura i alguns mostren espectacles extraordinaris. A la Mina de Naica, a Mèxic, es troben els cristalls més grans coneguts. A la Cova dels Cristalls, una cavitat natural a 300m de la superfície, es troben els cristalls gegants de selenita (una varietat del guix), que poden arribar als 11m de llargada, a 1m d'amplada i pesar més de 50t.



Il·lustració 6: Cristalls gegants a la Mina de Naica

4 La Cristal·lografia

4.1 La Cristal·lografia i el concepte de cristall

La Cristal·lografia és la ciència que estudia la matèria cristal·lina.

Etimològicament, la paraula cristall s'usava a l'antiga Grècia i Roma per designar el que ara es denomina cristall de roca, una varietat del quars amb formes geomètriques perfectament definides. Més tard, cristall va passar a designar tot mineral que presenta una forma geomètrica. Durant els segles XVII a XIX, amb els treballs realitzats per Hooke, Huygens, Romé de l'Isle i Haüy, s'arriba a una definició macroscòpica de cristall: tota substància homogènia, simètrica i anisotròpica.

El 1920 amb la descoberta de la difracció dels raigs X pels cristalls, s'aconsegueix veure les posicions dels àtoms dins d'un cristall, així que la definició passa a ser: tot medi periòdic tridimensional (condició perquè es produeixi la difracció).

Al segle XX, en millorar la precisió dels resultats de la difracció dels raigs X, s'observa que la condició per tal que es produeixi la difracció no és exclusiva dels medis periòdics tridimensionals. La Unió Internacional de Cristal·lografia proposa, l'any 1992, la definició següent: **cristall és tot medi que dóna un difractograma discret⁶ quan és irradiat amb raigs X.**

La Cristal·lografia està dividida en diferents parts:

- **Cristal·lografia Geomètrica:** estudia la matemàtica necessària per al càlcul cristal·logràfic i la descripció dels cristalls.
- **Difracció:** estudia la difracció de raigs X, neutrons i electrons sobre cristalls. (Per la seva importància és considerada una part independent i no part de la Cristal·lofísica).
- **Cristal·loquímica:** estudia la cristal·lografia dels compostos. Té dues parts: una dedicada a les generalitats (creixement cristal·lí, diagrames de fases, isomorfisme i polimorfisme...) i una segona més descriptiva, la cristal·lografia estructural.
- **Cristal·lofísica:** estudia les propietats físiques dels cristalls.
- **Cristall Real:** estudia els defectes dels cristalls.

4.2 Eina per a les altres ciències

La Cristal·lografia va néixer associada a la Mineralogia, intentava explicar les formes geomètriques d'alguns minerals. Al Renaixement es va ampliar el seu objecte d'estudi, ja que

⁶ Per tal que es produeixi un difractograma discret, el medi ha de ser periòdic en un espai n-dimensional.

es va descobrir que també es podien obtenir cristalls per síntesi. És per això que, fins a l'inici del segle XX, es van desenvolupar únicament la cristal·lografia geomètrica i la morfologia cristal·lina.

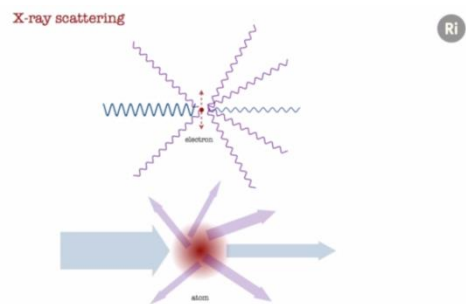
Tanmateix, diversos descobriments entre 1895 i 1920 van fer que la ciència canviés totalment. Dos d'ells, la **difracció dels raigs X pels cristalls** i l'**estructura cristal·lina**, van afectar directament la Cristal·lografia, ja que van permetre conèixer amb precisió l'estructura interna de la matèria.

A partir del segle XX la Cristal·lografia és necessària, ja que la determinació estructural va permetre caracteritzar el polimorfisme⁷. Deixa de ser suficient conèixer la composició d'un compost, ara cal saber quina és la seva estructura. Avui dia, la Cristal·lografia és essencial per sintetitzar productes i caracteritzar-ne de ja existents. A més, la relació entre l'activitat biològica i l'estructura de les molècules fa que la Cristal·lografia sigui clau en el món dels productes naturals o amb activitat biològica.

5 Cristal·lografia de raigs X⁸

La difracció de raigs X és una tècnica poc coneguda popularment, ja que es basa en un fenomen que no es troba al nostre dia a dia; ens permet veure coses impossibles de percebre a simple vista i ha aportat informació a altres disciplines com la mineralogia, la química i la biologia.

Röntgen va descobrir els raigs X l'any 1895 i, des del principi, se sabia que eren una llum especial, ja que permetien veure a través de la matèria. Els raigs X són una radiació electromagnètica d'una longitud d'ona en un interval concret; són, per tant, un camp elèctric variable, que indueix un camp magnètic també variable que, al seu torn, en ser variable, indueix un camp elèctric. Quan el camp elèctric xoca amb un electró, fa que aquest oscil·li i, per tant, emet radiació de la mateixa longitud d'ona que la llum que el fa oscil·lar; és a dir, emet raigs X i s'atenua el feix transmès. La major part del raig X no es veu afectada, però una part del raig serà dispersada en



Il·lustració 7: dispersió de raigs X

⁷ Polimorfisme: capacitat d'un compost de presentar diferents estructures cristal·lines.

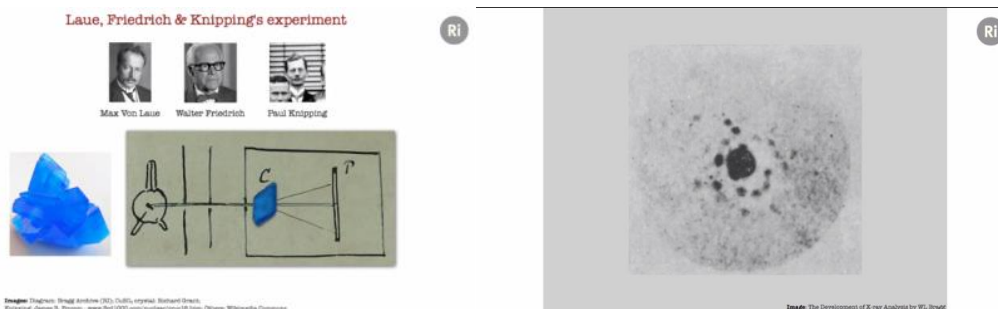
⁸ Seeing Things in a Different Light: How X-ray crystallography revealed the structure of everything. Royal Institution. <https://www.youtube.com/watch?v=gBxZVF3s4cU>

totes direccions.

La cristal·lografia de raigs X, al contrari que les radiografies mèdiques, es basa en la part de raigs X que és dispersada, ja que conté informació sobre la matèria que l'ha dispersat. Aquesta tècnica mostra l'interior de la matèria a nivell atòmic i ens permet estudiar-ne i entendre'n l'estructura atòmica i molecular gràcies a una propietat de la llum que fa que en interaccionar amb alguna cosa de la mateixa mida que la seva longitud d'ona, es dispersi en totes direccions.

5.1 Estructures senzilles

Max von Laue va pensar que la longitud d'ona dels raigs X era de la mateixa mida que la distància entre els àtoms d'un cristall. W. Friedrich i P. Knipping van demostrar-ho fent el següent experiment: van obtenir un "feix de llapis" (com n'hi van dir aleshores) posant un tub de Crookes a través de talls fins i van exposar un cristall durant hores. En revelar la "fotografia" impresa a la placa fotogràfica, van obtenir una de les imatges més importants del segle XX. En aquesta imatge podien observar: un patró de difracció i que el feix de llum s'havia dispersat en diferents direccions.

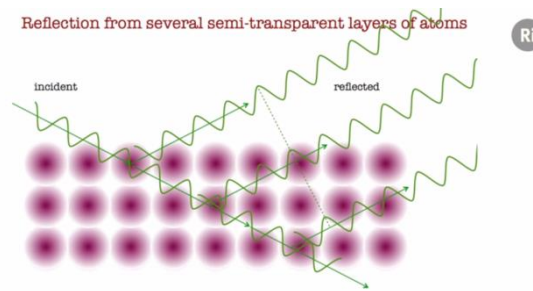


Il·lustració 8: primer patró de difracció de raigs X obtingut

La hipòtesi de Laue va ser secundada i va suggerir que els raigs X eren ones i els cristalls es podien usar com a reixeta de difracció per a ells. A més, el patró de difracció mostra informació sobre l'estructura del cristall, ja que la seva estructura interna hi havia quedat impresa. Lawrence Bragg va ser qui, anys després, va adonar-se que el que estava passant era que els raigs X s'estaven reflectint en els plans del cristall.

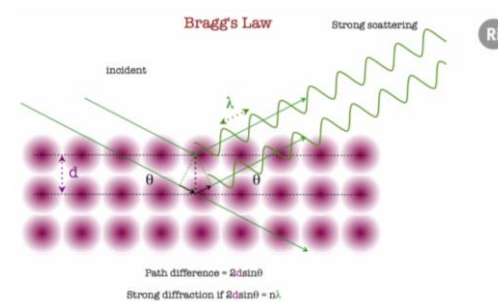
Gràcies a les regles de reflexió sabem que l'angle d'incidència és igual a l'angle de reflexió de la llum que incideix en una superfície polida. Aquestes lleis també són aplicables a una superfície discontinua, feta d'àtoms, per exemple. Dels raigs X, només una petita fracció de la llum és reflectida, mentre que l'altra interactua amb les capes d'àtoms següents. Lawrence va adonar-se que havia de resoldre quina quantitat del feix era dispersada en una determinada direcció.

Tots els raigs dispersats tenen els pics alineats, això fa que, en sumar-los, obtinguem una ona de molt gran amplitud, que oscil·la molt (interferència constructiva).



Il·lustració 9: reflexió de diferents capes d'àtoms

Si ens fixem en els rajos adjacents, veiem que els de sota han de viatjar una mica més lluny i es desfasen però, sempre que aquesta distància es recorri, les ones s'alinearan i s'obtindrà dispersió apreciable de la llum en aquesta direcció.



Il·lustració 10: representació de la Llei de Bragg

La Llei de Bragg diu que la interferència és constructiva quan la diferència de fase entre la radiació emesa per diferents àtoms és proporcional a 2π . I s'expressa:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

On:

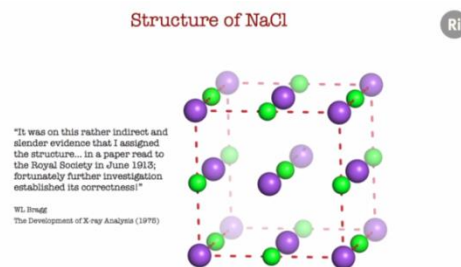
- n és un nombre enter
- λ és la longitud d'ona dels raigs X
- d és la distància entre els plans de la xarxa cristall
- θ és l'angle entre els raigs incidents i els plans de dispersió

La Llei de Bragg estableix en quines direccions obtindrem dispersió, depenent de l'angle des d'on mirem i l'espai entre els plans; si no es compleix no aconseguim cap dispersió.

Lawrence Bragg va ser el primer a esbrinar l'estructura atòmica dins d'un cristall. Va adonar-se que els punts en el patró de difracció són les diferents reflexions de la llum que surten des de l'interior del cristall. Això li proporcionava, junt amb l'angle del raig (que podia mesurar), l'angle i la separació dels plans del cristall. Sabent on es trobaven els plans podria saber on estaven els àtoms, ja que es trobarien a les interseccions d'aquests.

Els Bragg, en analitzar moltes estructures van veure que la intensitat dels punts també era important, ja que aporta informació sobre la posició dels àtoms.

L'estructura del NaCl que van esbrinar va ser publicada el 1913 i, anys després, Lawrence Bragg va escriure que *"en el clorur de sodi no sembla haver-hi cap molècula representada per clorur de sodi. A la igualtat en el nombre d'àtoms de sodi i clorur s'hi arriba per un patró de tauler d'escacs d'aquests àtoms. És el resultat de la geometria i no un aparellament dels àtoms"*.



Il·lustració 11: estructura del NaCl

Conèixer l'estructura intrínseca del material ens ajuda a entendre les seves propietats. Van adonar-se'n en resoldre l'estructura del grafit, on els àtoms es troben ordenats en xarxes hexagonals bidimensionals que llisquen; això fa que les propietats del grafit i el diamant (xarxes tridimensionals) siguin molt diferents tot i que tots dos són formes pures de carboni.

5.2 Estructures complexes

En el cas de cristalls més complicats Bragg va adonar-se que calia un plantejament matemàtic més elaborat, ja que no hi havia prou amb la simetria. Havien d'utilitzar models matemàtics més complexos per tractar la informació relativa a les intensitats dels punts del model de difracció.

Quan una molècula més complicada és il·luminada per un raig X es produeix dispersió en totes direccions. Fent servir els models matemàtics de Fourier, van adonar-se que la dispersió aporta informació sobre la densitat d'electrons existent en el punt des del qual es dispersa. Un raig amb bastant oscil·lació, fort, mostra que hi ha poca densitat d'electrons al punt des d'on és

dispersat, mentre que un amb molt poca oscil·lació mostra que ha sigut dispersat des d'un punt on hi ha una alta densitat d'electrons.

Si apliquem a la inversa el model de Fourier, si mesurem tota la dispersió podem resoldre matemàticament quina és la densitat d'electrons, que és, bàsicament, una descripció matemàtica de la forma de la molècula.

Com que les molècules són massa petites per treballar-hi, hem de cristal·litzar-les. El cristall obtingut es comportarà igual que un de, per exemple, clorur de sodi, ja que té una configuració regular de molècules; per tant podrem identificar-hi els plans i aplicar la llei de Bragg.

El 1915, els Bragg van adonar-se que sempre que es pogués cristal·litzar un compost, podies saber-ne l'estructura i utilitzar la posició i la intensitat dels punts per calcular el mapa de densitat d'electrons. El primer va ser publicat per Lawrence Bragg el 1929 i, a partir d'ell, va poder construir l'estructura de la molècula.



Il·lustració 12: primer mapa de densitat d'electrons (esquerra) i estructura de la molècula (dreta)

Dorothy Crowfoot Hodgkin va resoldre l'estructura de la penicil·lina i va ser publicada poc després de la Segona Guerra Mundial. Més endavant, va publicar l'estructura de la vitamina B12, la molècula més gran de la qual s'havia esbrinat l'estructura fins al moment.

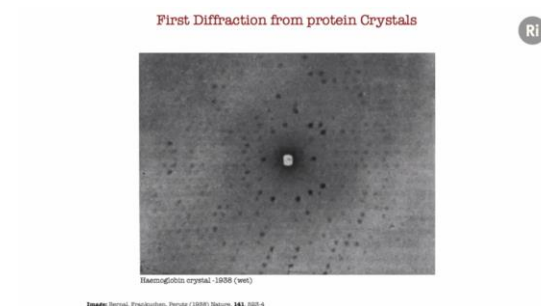


Il·lustració 13: estructura de la penicil·lina (esquerra) i de la vitamina B12 (dreta)

Ara, la cristal·lografia és una part de la química i una eina molt habitual. Existeix una base de dades⁹ amb més de mig milió d'estructures de cristalls i cada any se n'hi afegeixen 40000 de noves.

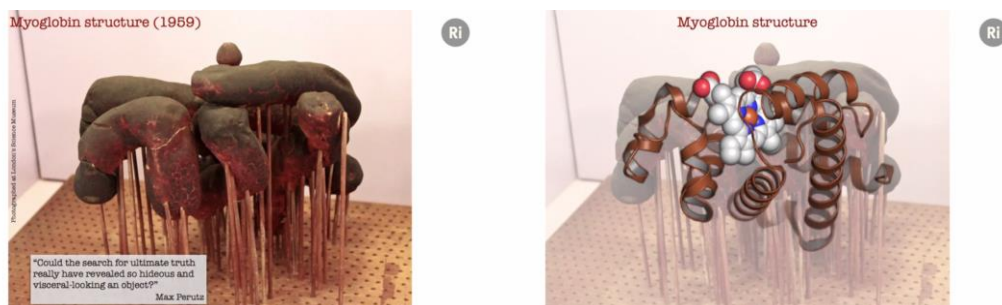
Florence Bell, el 1937, va fer un dels primers patrons de difracció de raigs X de l'ADN, que és una fibra, però al ser molt regular, actua com un cristall. Es pot veure un patró en forma de "X", que es característic de l'estructura de doble hèlix que es descobriria més tard.

JD Bernal va posar cristalls de pepsina en el feix de raigs X i va produir el primer patró de difracció de raigs X d'una proteïna cristal·litzada. Malauradament, la fotografia obtinguda es va perdre durant la Segona Guerra Mundial, però era similar a l'obtinguda amb els cristalls d'hemoglobina, feta per Max Perutz, alumne seu, uns anys després.



Il·lustració 14: primer patró de difracció de cristall de proteïnes

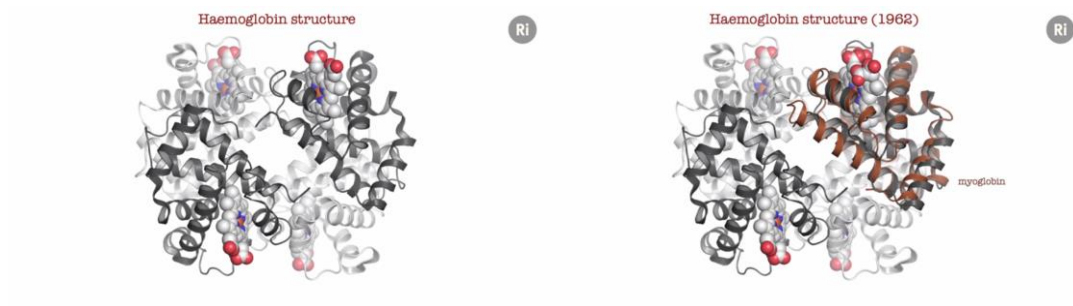
No va ser fins al 1959 que Max Perutz va resoldre la primera estructura proteica (de la mioglobina) i en va fer aquest model. Els cristalls que utilitzaven no eren gaire bons i, per tant, no dispersaven la llum en un angle prou ample. Això feia que es limités la informació que podien obtenir i, per tant, el model només mostra els colzes de la cadena polipeptídica, que revela l'estructura. Uns anys més tard, van aconseguir un model de l'estructura proteica que sí que mostrava tots els àtoms i començava a aportar coneixements biològics i mecànics.



Il·lustració 15: estructura de la mioglobina

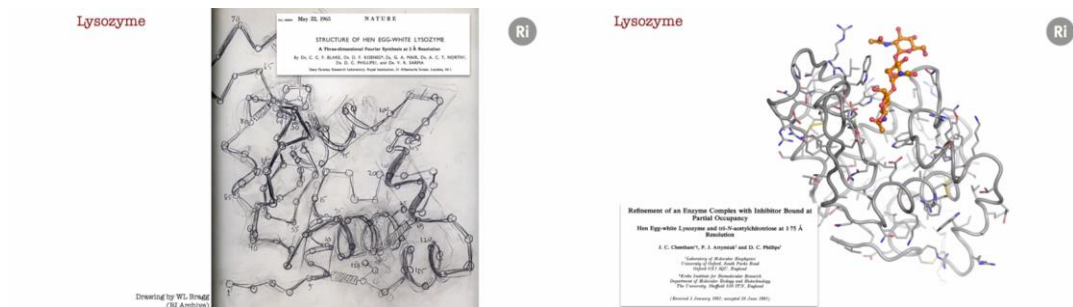
⁹CSD (Cambridge Structural Database):
<http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/CSD.aspx>

A l'inici dels anys 60, Perutz va produir l'estructura de l'hemoglobina. En sobreposar-la a la de la mioglobina van veure una connexió evolutiva a nivell molecular mai vista fins aleshores, ja que la mioglobina era semblant a una cadena de l'hemoglobina i la primera havia estat extreta d'un catxalot i l'altra d'un cavall.



Il·lustració 16: estructura de l'hemoglobina (esquerra) i superposició amb la mioglobina (dreta)

El 1965, Lawrence Bragg va dibuixar ell mateix el model de l'estructura de l'enzim lisozim, on es pot veure com l'enzim catalitza la paret bacteriana (taronja a la imatge) del bacteri.

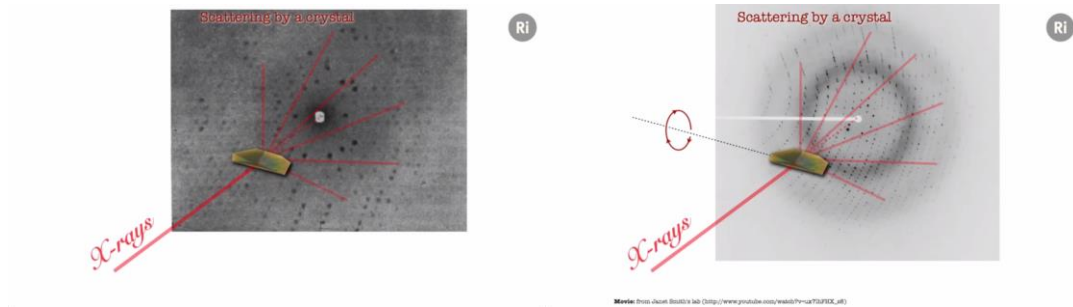


Il·lustració 17: estructura del lisozim

Així es va arribar a saber que la cristal·lografia ens aporta coneixements biològics, a nivell molecular i atòmic.

Avui dia fem els mateixos processos: fem créixer cristalls, obtenim patrons de difracció de raigs X i resollem estructures. Però ho fem amb una tecnologia molt més avançada, en acceleradors de partícules, com el Diamond Light Source al Regne Unit, en comptes d'un tub de Crookes.

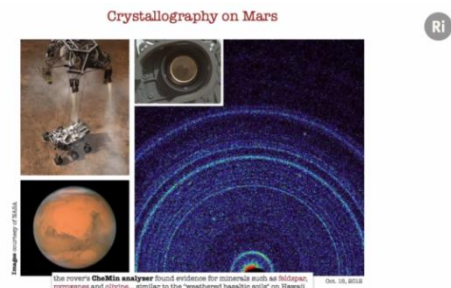
Els patrons de difracció que s'obtenen en l'actualitat són molt diferents dels obtinguts al principi i mentre il·luminem el cristall podem rotar-lo per tal d'obtenir un conjunt d'imatges que són processades i, així, resollem les estructures.



Il·lustració 18: evolució de l'obtenció de patrons de difracció de raigs X

S'ha passat de resoldre l'estructura del Clorur de Sodi que tenia dos àtoms (1912), a la del lisozim (1960), que en té un parell de centenars, i a estructures com la de la bomba Sodi-Potassi (Na^+/K^+ -ATPasa) o la dels ribosomes, que contenen 404714 àtoms en la seva estructura cristal·lina.

Fins i tot, el robot *Curiosity Rover* que la NASA va enviar a Mart, té un instrument que fa difracció de raigs X, agafa terra i hi fa un patró de difracció per tal d'arribar a dir, per exemple, que el sòl a Mart és semblant al de Hawaii.



Il·lustració 19: cristal·lografia a Mart

Podem afirmar que la cristal·lografia de raigs X és un dels mètodes més importants que la ciència ha produït al segle XX i ens ha permès observar el món amb una llum completament diferent.

6 Sistemes cristal·lins

René-Just Haüy, va estudiar l'exfoliació¹⁰ de la calcita i va extreure'n dues conclusions:

- Una forma comuna en tots els trossos: romboèdrica.
- Va demostrar matemàticament que només hi ha set elements volumètrics diferents que omplen l'espai, és a dir, set **sistemes cristal·lins**.

¹⁰ Exfoliació: tendència dels materials cristal·lins a dividir-se al llarg de plans estructurals cristal·logràfics definits. Aquests plans de debilitat relativa són el resultat dels llocs regulars dels àtoms i ions en el cristall (xarxes de Bravais), que creen fractures de superfícies planes repetides que són visibles tant a simple vista com amb microscopi.

6.1 Xarxes cristal·lines



Il·lustració 20: representació d'una xarxa cristal·lina i els vectors de periodicitat

- La **xarxa cristal·lina** és el conjunt de vectors de periodicitat (fletxes del dibuix).
- Considerant un punt de referència com a origen es denominen **nusos** de la xarxa a tots els punts equivalents a l'origen per un vector de translació de xarxa.
- **Cel·la** és el paral·lelepípede definit pels tres vectors fonamentals de translació (aquells que són base del conjunt de vectors de periodicitat).
- **Fila reticular** és un conjunt de nusos que estan sobre una línia recta.

Un cristall està format per la repetició monòtona d'agrupacions atòmiques paral·leles entre si i a distàncies repetitives específiques (translació). La **xarxa cristal·lina** és una abstracció del contingut material d'aquest medi cristal·lí i tractar-lo únicament en funció de les translacions presents constitueix l'essència de la teoria de les xarxes cristal·lines.

Si associem amb cada punt de la xarxa un grup d'àtoms, tenim un cristall. Aquest grup d'àtoms es diu base i pot consistir d'un únic àtom o de molts (com als cristalls de virus o d'ADN). Esquemàticament: **cristall = xarxa + base**.


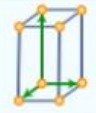
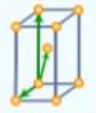
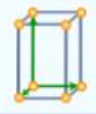
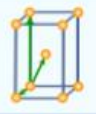
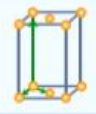

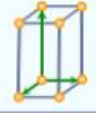
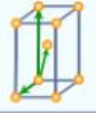

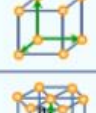
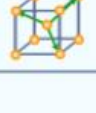
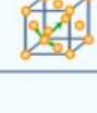

En aquesta xarxa espacial existeix una porció de l'espai cristal·lí, anomenat cel·la unitat, el qual repetit per translació i adossat des d'un punt reticular a un altre engendra tot el reticle. D'aquesta manera, coneixent la disposició exacta dels àtoms dins la cel·la unitat, coneixem la disposició atòmica de tot el cristall.

6.2 Simetria

La simetria a la qual pertanyen els cristalls pot ser identificada observant la seva morfologia externa. A vegades, els cristalls creixen amb una forma igual a l'ordre intern (cel·la unitat). Tot i així, pot ser que un cristall pertanyent al sistema cúbic no creixi sota una forma externa cúbica, la cel·la unitat pot apilar-se per formar un octaedre, un tetraedre, etc. Només molt

ocasionalment els cristalls creixen amb la mateixa forma que la seva cel·la unitat, les diferents formes o **hàbits** que adopten els cristalls dependran de determinats factors químics i físics.

August Bravais va demostrar matemàticament que existeixen 14 formes diferents d'organitzar punts a l'espai; les **14 xarxes de Bravais**.

7 Crystal Classes	4 Lattice Types					
	Bravais Lattice	Parameters	Simple (P)	Volume Centered (I)	Base Centered (C)	Face Centered (F)
	Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
	Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
	Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
	Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
	Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
	Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
	Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

Il·lustració 21: les 14 xarxes de Bravais

7 Cristal·lització de compostos

La cristal·lització és una tècnica utilitzada per purificar compostos sòlids. Es basa en els principis de solubilitat: els compostos (solut) tendeixen a ser més solubles en líquids calents (solvents) que en líquids freds. Si una solució saturada calenta es refreda, el solut deixa de ser soluble en el solvent i forma cristalls purs del compost. Les impureses són excloses dels cristalls que creixen i els cristalls del sòlid pur poden separar-se de les impureses dissoltes mitjançant la filtració.

Una cristal·lització satisfactòria es basa en una barreja de ciència i art; el seu èxit depèn més de l'experimentació, observació, imaginació i habilitat que de les prediccions matemàtiques i físiques.

Per obtenir un sòlid cristal·lí s'han de dur a terme dos processos:

- **Nucleació:** (formació del cristall) a l'inici de la cristal·lització cal un nombre mínim d'unitats de creixement perquè formin una agregació estable.
- **Creixement:** un cop formada l'agregació inicial, les unitats de creixement es van incorporant per engrandir el cristall.

Per obtenir un bon cristall s'ha de treballar amb un sistema lleugerament sobresaturat, per tal que la nucleació sigui baixa i els cristalls esdevinguin més grans i perfectes.

Els diferents paràmetres que s'han de tenir en compte durant una cristal·lització són:

- Dissolvent
- Temperatura
- Additius i impureses
- Velocitat d'agitació
- Velocitat de refredament/escalfament
- Sembra
- Sobresaturació
- Velocitat de nucleació
- Velocitat de creixement
- Velocitat d'agregació

7.1 Nucleació

Per assolir la nucleació el sistema ha de superar una barrera d'energia; s'ha de formar un nucli d'àtoms suficientment gran per tal de superar-la. Aquest clúster es defineix a partir del radi crític. Per sobre d'aquest radi els nuclis són estables i poden créixer, per sota es dissoldran de nou. La nucleació pot ser:

- **Primària**
 - Homogènia: els cristalls nucleen en el sinus de la solució
 - Heterogènia: els cristalls nucleen a sobre d'una altra superfície
- **Secundària:** induïda per la presència d'altres cristalls

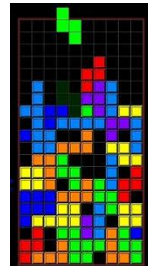
7.2 Creixement

Sempre segueix el mateix mecanisme:

- 1- Difusió al líquid: les unitats de creixement es transporten des de la solució mare fins a la proximitat del sòlid
- 2- Adsorció: les unitats de creixement s'enllacen físicament a la superfície
- 3- Desolvatació: algunes o totes les molècules del dissolvent es perden
- 4- Difusió superficial: les unitats de creixement es difonen per la superfície fins trobar el lloc de menor energia lliure
- 5- Integració: les unitats de creixement esdevenen part del cristall

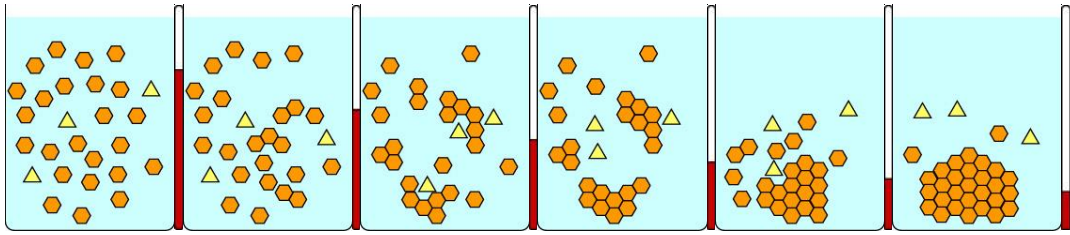
Depenent de la saturació de la solució, tant el procés de cristal·lització com el cristall resultant seran diferents.

- **Baixa sobresaturació:** les unitats de creixement tenen temps per trobar el lloc més adient per incorporar-se al cristall i s'obtindran cristalls més perfectes.
- **Alta sobresaturació:** les unitats de creixement no tenen temps per acomodar-se al cristall, sinó que s'incorporen ràpidament. Els cristalls presentaran imperfeccions.



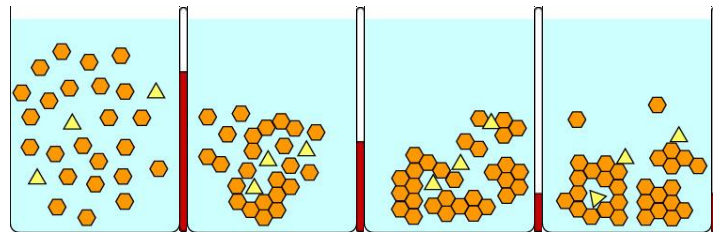
El cristall resultant també depèn de la **velocitat** de la cristal·lització.

- En aquest diagrama es mostra què passa si es deixa que un sòlid cristal·litzi **lentament**: primer deixant que la solució es refredi fins a temperatura ambient fins que es formin cristalls i després introduint-la en gel. En refredar-se lentament la solució, les impureses poden adherir-se breument al cristall que s'està formant, però es desenganxen i cedeixen el seu lloc quan un compost amb la geometria adequada arriba. En aquests diagrames es veu com un sòlid d'hexàgons taronges s'està formant i les impureses, triangles grocs, no formen part del cristall final. Els hexàgons adequats romanen més fàcilment en la xarxa cada vegada més gran i, finalment, més cristalls purs d'hexàgons taronges es formen.



Il·lustració 22: representació d'una cristal·lització per refredament lent

- Aquest diagrama mostra què passa si es refreda la solució massa **ràpidament**. Les impureses (triangles grocs) queden atrapades dins els cristalls (d'hexàgons taronges) que s'estan formant, per tant, els cristalls són impurs. Una cristal·lització lenta permet que creixin cristalls més grans que una de ràpida. Els cristalls petits tenen una àrea superficial gran en relació al volum i les impureses es troben tant a la part exterior com dins la matriu.



Il·lustració 23: representació d'una cristal·lització per refredament ràpid

7.3 Com afecten les impureses a la cristal·lització

En el procés de cristal·lització, el fet d'haver-hi impureses a la dissolució afecta a la morfologia del cristall que es formarà, a la velocitat de cristal·lització i al color. Aquests canvis poden ser beneficiosos per la indústria, però també ser perjudicials.

Una impuresa pot unir-se a una cara del cristall, impossibilitant el creixement del cristall en aquella cara particular. Tot i així, pot ser que el creixement no s'aturi totalment, sinó que es redueixi considerablement. Per això, el coneixement dels efectes de les impureses en la morfologia resultant del cristall és molt beneficiós.

En el cas de l'amoni dihidrogen fosfat, el fet de presentar ions Fe^{3+} durant la cristal·lització provoca que canviï l'hàbit cristal·lí de cúbic a forma d'agulla.

Part experimental

8 Metodologia

La primera fase d'aquesta recerca va consistir en trobar la bibliografia necessària per adquirir els coneixements que em permetessin conèixer aquesta ciència, que m'era totalment desconeguda. A continuació ja vaig poder plantejar-me començar els experiments que m'haurien de portar al creixement de cristalls. Va ser la meua tutora, l'XXX, qui em va aconsellar utilitzar l'amoní dihidrogen fosfat (ADP) com a producte per aconseguir les cristal·litzacions que em proposava, ja que:

- És un producte de fàcil cristal·lització i molt soluble en aigua
- Resulta factible aconseguir-lo lliurement, sense autorització específica
- S'utilitza comercialment de forma molt habitual, com a fertilitzant

Realment, va ser una mica feixuc aconseguir el producte pur, ja el que s'utilitza normalment és impur i es ven en envasos de 25 kg. Finalment, l'impur el vaig comprar a l'empresa Triana Sci & Tech¹¹, juntament amb un KIT didàctic, i el pur a Pidiscat S.L.¹²

A més, em vaig proposar documentar tot el procés: fotografiant les diverses etapes dels experiments, fent un vídeo on s'apreciés tot el creixement d'un cristall mitjançant la presa de fotografies cada hora durant 24 hores i, en la darrera etapa, fent servir el microscopi per obtenir imatges amb molts augments.

La segona fase va ser el disseny dels experiments que realitzaria i la seva progressió:

1. Observació de la cristal·lització d'un líquid sobrerrefredat fent servir acetat de sodi trihidratat. (Veure annex 1)
2. Primer apropament al creixement d'un cristall. Per dur-ho a terme vaig utilitzar el KIT de Cristal·lització de l'empresa Triana Sci & Tech amb ADP impur, que té una finalitat divulgativa i pedagògica. Indica tots els passos del procés, quantitats necessàries... i et condueix durant tota la cristal·lització. (Veure annex 2)
3. Creixement de cristalls d'ADP i observació de l'efecte de les impureses:

¹¹ Triana Sci & Tech: www.trianatech.com

¹² Pidiscat S.L.: www.pidiscat.cat

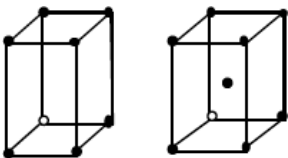
- 3.1. Fer créixer tres cristalls d'ADP impur afegint tres colorants diferents com a impureses. (Veure annex 3)
- 3.2. Cristal·litzar ADP pur utilitzant aigua de l'aixeta i aigua destil·lada per observar les possibles diferències. (Veure annexos 4 i 5)
- 3.3. Fer créixer cristalls d'ADP pur afegint ions d'alumini. (Veure annex 6)
- 3.4. Fer créixer cristalls d'ADP pur amb sulfat d'alumini i potassi. (Veure annex 7)
- 3.5. Fer créixer cristalls d'ADP pur amb cromat de potassi. (Veure annex 8)
4. Fer créixer el màxim possible un macrocristall d'ADP impur amb colorant. (Veure annex 9)

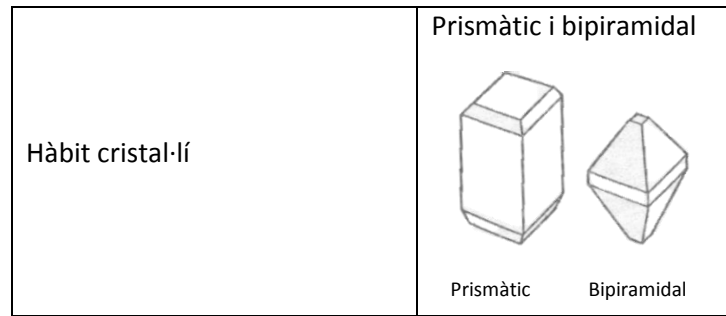
La tècnica de cristal·lització escollida ha sigut la cristal·lització d'una solució sobresaturada per refredament molt lent, permetent, així, una col·locació dels àtoms molt ordenada i l'obtenció de cristalls de gran perfecció. El procés de cristal·lització del KIT és únicament per refredament, mentre que a la resta dels experiments es produeix una certa evaporació, ja que no es trobaven en recipients tancats. A més, per aconseguir un bon cristall és imprescindible que la solució no rebi cap cop ni pertorbació.

9 Amoni dihidrogen fosfat (ADP)

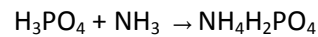
Ammonium Dihydrogen Phosphate (nom de la IUPAC).

Fosfat d'amoni monobàsic, amoni fosfat primari, sal monoamoni, fosfat monobàsic d'amoni.

Fórmula molecular	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Massa molar	$115,026 \text{ g mol}^{-1}$
Densitat	$1,80 \text{ g cm}^{-3}$
Temperatura de descomposició	150°C
Solubilitat	En aigua: 40,4 g/ 100 mL
	Poc soluble en alcohol
	Insoluble en acetona
Estructura cristal·lina	<p>Tetragonal</p> 



L'ADP s'obté per neutralització de l'àcid fosfòric amb l'amoníac seguint la reacció següent:



9.1 Propietats i aplicacions

- Piezoelèctric: en aplicar una pressió sobre el material dielèctric es contrau i forma dipols elèctrics (polarització) i això crea una diferència de potencial entre els extrems del material (piezoelectricitat). Aquesta propietat és bàsica en alguns transductors sonars actius; en els anys 50 es van substituir els cristalls de quars i de sal de Seignette (tartrat mixt de potassi i sodi, també anomenat sal de la Rochelle) per cristalls d'ADP, ja que era més senzill treballar amb ells.
- Ferroelèctric: mostra un moment dipolar, polarització espontània, en absència de camp elèctric extern i per sota d'una certa temperatura i, a més, és possible revertir la direcció de polarització aplicant un camp elèctric.
- Electroòptic. L'efecte electroòptic és la variació que pateix l'índex de refracció d'un mitjà en aplicar-li un camp elèctric.

És emprat com a fertilitzant, transductor ultrasònic, retardant de flama, a la indústria alimentària, en la transmissió de llum mitjançant fibres òtiques i làsers per la seva capacitat d'amplificar senyals òptics.

Qualsevol substància orgànica o inorgànica, natural o sintètica que porti a les plantes un o varis dels elements nutritius indispensables pel seu desenvolupament vegetatiu normal pot ser usat com a **fertilitzant**. L'ADP aporta dos nutrients fonamentals per a les plantes: el fòsfor, essencial pel creixement cel·lular, i el nitrogen, necessari per a la formació de la clorofil·la. Ambdós participen en el procés de la fotosíntesi.

10 Resultats dels experiments¹³

10.1 Acetat de sodi trihidratat

La dissolució sobresaturada d'acetat de sodi trihidratat en aigua a temperatura ambient és un líquid sobrerrefredat i es manté estable (metaestable) fins que hi ha una pertorbació. En el moment en què un petit cristall entra en contacte amb el líquid, comença una cristal·lització de tota la solució; durant aquest procés s'allibera calor i la temperatura augmenta 22,5 °C. El cristall format es manté en aquesta forma durant mesos, ja que és la seva forma natural. (Pràctica completa a l'annex 1)



10.2 ADP, KIT de cristal·lització de Triana Sci & Tech

En fer la cristal·lització dins d'una caixa de poliestirè, el refredament ha sigut molt lent. Gràcies a aquest refredament tan lent, els cristalls obtinguts són més perfectes.

En afegir més dissolució al got i deixar-lo reposar durant una setmana, el cristall ha crescut considerablement, seguint l'estructura existent prèviament. He obtingut un gran cristall amb moltes punxes - perquè és ADP impur -, que són més transparents com més cap a la punta. (Pràctica completa a l'annex 2)



10.3 ADP amb colorants

Els cristalls obtinguts presenten el color desitjat i a les puntes són gairebé transparents. Les impureses - els colorants, les impureses del producte emprat i les de l'aigua de l'aixeta - han fet que els cristalls tinguin forma d'agulla i colors diferents. (Pràctica completa a l'annex 3)

¹³ Totes les imatges corresponen als meus experiments i estan fetes per mi



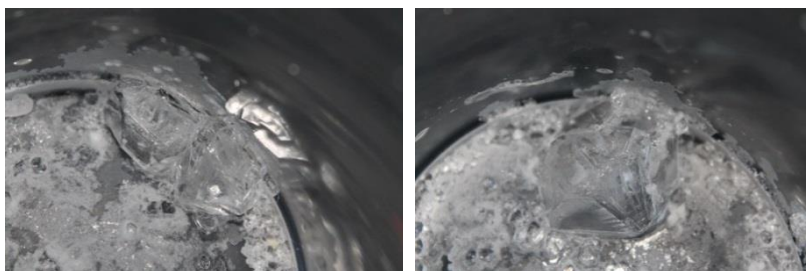
10.4 ADP pur amb aigua de l'aixeta

El cristall format presenta una forma diferent dels cristalls fets amb ADP impur. Tot i així, no mostra totalment l'hàbit que se li atribueix, potser perquè, tot i que el producte era pur, la dissolució ha estat feta amb aigua de l'aixeta, que presenta impureses. (Pràctica completa a l'annex 4)



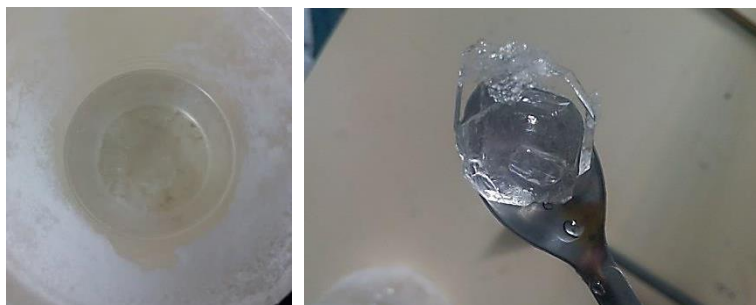
10.5 ADP pur amb aigua destil·lada

El cristall format mostra gairebé a la perfecció l'hàbit cristal·lí de l'ADP, ja que el producte era pur i l'aigua destil·lada no conté impureses. (Pràctica completa a l'annex 4)



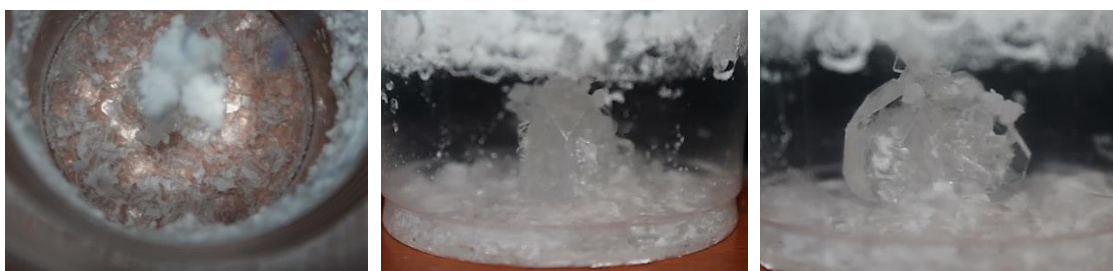
10.6 ADP pur amb paper d'alumini

El cristall format mostra una forma semblant a la del cristall d'ADP pur amb aigua destil·lada. Tot i així, el fet de tenir els ions d'alumini fan que el cristall no mostri perfectament l'hàbit cristal·lí que presenten els cristalls d'ADP pur. (Pràctica completa a l'annex 6)



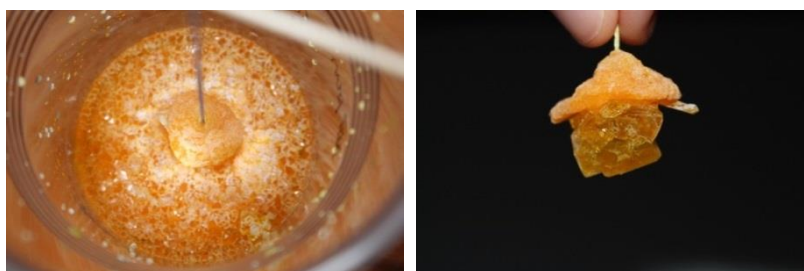
10.7 ADP pur amb sulfat d'alumini i potassi

El cristall ha crescut al voltant de la llavor però també s'ha cristal·litzat el fons del got i s'han unit. La forma del cristall no és igual a la dels cristalls fets amb una solució sense impureses, però s'hi assembla molt. El color, però, com que el compost afegit com a impuresa és blanc com l'ADP, és el mateix; el cristall és transparent. (Pràctica completa a l'annex 7)



10.8 ADP pur amb cromat de potassi

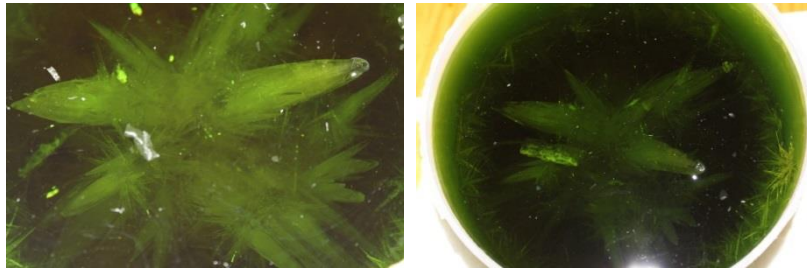
El cristall ha crescut al voltant de la llavor però també s'ha cristal·litzat molt el fons del got. La forma del cristall no s'assembla gaire a la dels cristalls d'ADP pur, com tampoc s'assembla el color; aquest cristall ha adquirit el color del compost utilitzat com a impuresa. (Pràctica completa a l'annex 8)



10.9 Macrocristall d'ADP

El cristall ha augmentat considerablement de mida, seguint la llavor feta amb el KIT. A més, s'han cristal·litzat els costats i el fons del recipient.

Els primers dies creix molt, però en obrir-lo un segon cop no observo un canvi molt gran. Això pot deure's a la manca d'espai per créixer, ja que el recipient estava tancat i no quedava espai lliure, i a la poca quantitat de solut lliure a la dissolució. (Pràctica completa a l'annex 9)



11 Conclusions

Considero que he aconseguit assolir un nivell de coneixements suficient que m'ha permès moure'm amb certa comoditat en aquesta disciplina que desconeixia completament i que ha arribat a fascinar-me. Tot i així, he hagut de descartar parts importants d'aquesta matèria les quals no es corresponen amb l'objecte del treball i que requeririen una quantitat molt més gran de temps i feina.

M'ha sobtat enormement la dimensió, el pes i la importància de la Cristal·lografia de raigs X; tècnica que sembla remetre'ns a les radiografies mèdiques però que n'és totalment diferent i adquireix unes proporcions enormes en aquesta disciplina, ja que n'és l'eina més important.

Durant la realització d'aquest treball he anat assolint la gran majoria dels objectius que m'havia plantejat a l'inici i això m'ha permès arribar a tot un seguit de conclusions que es deriven, principalment, dels experiments que he realitzat.

- i. He entès la diferència entre cristall i vidre, al qual donava per suposada la seva condició de sòlid. Quan ja em semblava tenir clar que la diferència es basava en el fet que el vidre era un sòlid amorf mentre que els cristalls tenien una estructura molt ordenada, la meua recerca em va portar a descobrir les divergències existents respecte a l'estructura del vidre. Després de moltes hores de treball i de llegir bibliografia aparentment contradictòria, vaig arribar a la conclusió que el vidre és, realment, un líquid sobrerrefredat "congelat" que presenta l'aspecte d'un sòlid amorf.

- ii. M'ha quedat clar que els cristalls, a més de trobar-se a la natura, que els utilitzem com a joies i que tots coneguem el diamant, formen part de la nostra vida quotidiana i de nosaltres mateixos. Estan a tot arreu, des d'alguns aliments (xocolata, vi, sal...), passant pels fàrmacs i la hidroxiapatita dels nostres ossos, fins a la pasta de dents i els semiconductors dels telèfons mòbils.
- iii. Com que la Cristal·lografia m'era tan desconeguda, el procés d'apropament i comprensió de les bases de la disciplina, de categorització de la informació que trobava i de decisió sobre què incorporar i què no ha sigut un treball immens, molt exhaustiu i al que he hagut de dedicar, en una primera fase, moltes més hores de les que havia previst. D'això se n'han derivat dues conseqüències:
 - Vaig decidir quines parts teòriques no podrien formar part del meu treball, perquè quedaven fora del seu àmbit, concretament, la gegantina part matemàtica que permet entendre els sistemes cristal·lins, la simetria de les estructures i la informació aportada per un patró de difracció de raigs X.
 - Adonar-me que és una ciència completament interdisciplinària i que avui dia s'utilitza com a eina en disciplines completament dispars i altament especialitzades. Per tant, vaig haver d'optar per no aprofundir en aquest aspecte.
- iv. Els primers experiments que vaig realitzar per apropar-me al creixement de cristalls no van plantejar-me cap problema. Tot i pensar que la cristal·lització del KIT de Triana Sci & Tech podria no funcionar correctament el primer cop per la meua manca d'experiència, el resultat em va deixar bocabadada. Vaig obtenir un cristall gran en forma de moltes agulles, ja que l'ADP utilitzat era impur.
- v. Arran d'haver comprovat que les condicions havien sigut òptimes, vaig intentar mantenir-les per la resta d'experiments. A casa he pogut controlar perfectament les variables de creixement mentre que als experiments fets a l'institut no tinc la certesa que no hagin patit pertorbacions. Malgrat això, els resultats obtinguts han sigut satisfactoris i són cristalls de considerable grandària i forma nítida i definida.
- vi. En cristal·litzar ADP pur, seguint el mateix mètode, en les mateixes condicions i durant el mateix temps, però utilitzant aigua diferent, he observat que el cristall obtingut d'una dissolució amb aigua destil·lada adquireix una forma molt més semblant a la que se li atribueix (estructura tetragonal i hàbit prismàtic i bipiramidal) que no pas el fet a partir d'una dissolució amb aigua de l'aixeta, ja que aquesta conté impureses que afecten la morfologia.

- vii. He observat que el fet d'afegir colorant a la solució no altera el creixement del cristall d'ADP a nivell morfològic. Els cristalls de la pràctica 3 (ADP amb colorants) tenen una forma gairebé igual als fets amb el KIT de cristal·lització de Triana Sci & Tech, ja que el producte utilitzat és el mateix. Tot i així, el cristall del KIT va fer-se amb un refredament molt més lent i, per tant, ha arribat a una mida més gran. Als cristalls amb colorant, però, el nivell de transparència entre la base i les puntes de les agulles és més marcat.
- viii. He constatat que la velocitat de refredament de la solució és un factor molt important pel que fa a la mida i perfecció que presenta el cristall.
- ix. En relació amb quin paper exerceixen les impureses en la cristal·lització de l'ADP pur subministrat per l'empresa Pidiscat S.L. (puresa del 98%), els resultats dels meus experiments han sigut desiguals:
- En afegir ions d'alumini l'afectació va ser escassa. El cristall presenta una forma molt semblant a la de l'ADP pur i el mateix color.
 - En canvi, en afegir sulfat d'alumini i potassi el cristall ha obtingut una forma menys semblant al d'ADP pur. Hi ha un bloc central que és més o menys tetragonal i té les cares ben definides, però aquestes cares són irregulars i nombroses; també hi han crescut alguns cristalls molt petits adherits.
 - Respecte al cristall format afegint cromat de potassi, es pot observar com aquest ha tingut un gran efecte en la seva morfologia – completament diferent de la de l'ADP pur – i en el color resultant – ha adoptat el color ataronjat del compost -.

Per tant, concloc que les impureses tenen gran influència en la forma que adopta el cristall i en el seu color, ja es tracti del producte comercial impur com del producte pur al qual afegim altres compostos.

Considero, doncs, que he assolit els objectius que m'havia proposat, només queda pendent el repte de fer créixer un macrocristall encara més gran, cal deixar que continuï creixent el que ara estic fent.

12 Bibliografia

- "12.1 Crystalline and Amorphous Solids." - Chemwiki. University of California, Davis. Accés Agost 8, 2014.
http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/UC_Davis/UCD_Chem_2B/UCD_Chem_2B:_Larsen/Unit_II:_States_of_Matter/Solids/12.1_Crystalline_and_Amorphous_Solids.
- A. Knight, Charles. *Cristalización De Líquidos Sobre Enfriados*. México: Editorial Reverté, 1972.
- Buchfink, Robert, Christiane Schmidt, and Joachim Ulrich. "Fe³ as an Example of the Effect of Trivalent Additives on the Crystallization of Inorganic Compounds, Here Ammonium Sulfate." *CrystEngComm*, no. 4 (2011): 1047-226. Accés Gener 1, 2015.
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/ce/c0ce00107d#!divAbstract>.
- "Capítulo 2 Estructura De Los Sólidos Cristalinos." Tecun. Escuela De Ingenieros. Universidad De Navarra. Accés Agost 1, 2014.
http://www1.ceit.es/esiiss/asignaturas/Materiales1/docu/tema2_2.pdf.
- "Cristalografía De Rayos X." - Wikipedia, La Enciclopedia Libre. Accés Novembre 30, 2014.
http://es.wikipedia.org/wiki/Cristalografía_de_rayos_X.
- "Cristalografía. Introducción Al Estado Cristalino." CristaMine. Accés Octubre 12, 2014.
http://www.uned.es/cristamine/cristal/crist_intr.htm.
- "Crystallization." Crystallization. University of Colorado at Boulder, Department of Chemistry and Biochemistry. Accés Decembre 30, 2014.
<http://orgchem.colorado.edu/Technique/Procedures/Crystallization/Crystallization.html>.
- Curry, Stephen. "A Night at the Theatre of Science." The Royal Institution: Science Lives Here. Novembre 4, 2013. Accés Juny 20, 2014.
<http://rigb.org/blog/2013/Novembre/stephen-curry-fed>.

Curry, Stephen. "Seeing Things in a Different Light: How X-ray crystallography revealed the structure of everything". The Royal Institution. Novembre 4, 2013. Accés Juny 20, 2014. <https://www.youtube.com/watch?v=gBxZVF3s4cU>

Das, Shankar P. *Statistical Physics of Liquids at Freezing and beyond*. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.

"Deducción E Interpretación Informal De La Ley De Bragg." Deducción E Interpretación Informal De La Ley De Bragg. Accés Novembre 30, 2014. http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html.

Dr. Cuevas Diarte, Miquel Àngel. "Cristalls i difracció de raigs X: una gran amistat al llarg del temps." Conferència, Cristalls a la llum dels raigs X. Cristalls, difracció i estructura a Universitat de Barcelona, Barcelona, Novembre 19, 2014.

Ediger, M. D., and Peter Harrowell. "Perspective: Supercooled Liquids and Glasses." *The Journal of Chemical Physics* 137, no. 8 (2012): 080901.

G. Debenedetti, Pablo, and Frank H. Stillinger. "Supercooled Liquids and the Glass Transition." *Nature* 410 (2001): 259-67. 2001. Accés Agost 19, 2014. <http://www.nature.com/nature/journal/v410/n6825/abs/410259a0.html>.

Gómez Rodríguez, Alfredo. "Una Breve Introducción a La Cristalografía." Accés Novembre 2, 2014. <http://www.paginaspersonales.unam.mx/files/468/curso.pdf>.

"How to Grow Crystals." Iycr2014. Accés Gener 1, 2015. <http://www.iycr2014.org/participate/crystal-growing-competition/info-for-newcomers/how-to-grow>.

Hutchinson, Adrian, Roger J. Davey, and Neil George. "The Effect of Impurities on Crystal Growth." AIDIC: Associazione Italiana Di Ingegneria Chimica. Accés Gener 1, 2015. <http://www.aidic.it/isic18/webpapers/305Hutchinson.pdf>.

"Introducción a La Cristalografía Morfológica." CristaMine. Accés Novembre 12, 2014. http://www.uned.es/cristamine/cristal/morfo_mrc.htm.

J. Davey, R., and J. W. Mullin. "The Effect of Ionic Impurities in the Growth of Ammonium Dihydrogen Phosphate Crystals." In *Industrial Crystallization*, 245-252. 1976.

"Conferència 15. Introduction to Crystallography." MIT. Welcome to 3.091. Introduction to Solid State Chemistry. Accés Setembre 25, 2014.
http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-091sc-introduction-to-solid-state-chemistry-fall-2010/crystalline-materials/15-introduction-to-crystallography/MIT3_091SCF09_lec15.pdf.

"Ley De Bragg." - Wikipedia, La Enciclopedia Libre. Accés Novembre 24, 2014.
http://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg.

Navarro, José María. "2.4 Etimología Y Definición Del Vidrio." A *El Vidrio*, 54. 3ª ed. Madrid: Consejo Superior De Investigaciones Científicas :, 2003.

"Polycrystal." Wikipedia. Juny 8, 2014. Accés Agost 7, 2014.
<http://en.wikipedia.org/wiki/Polycrystal>.

Ramos, Miguel Angel. "Physics of Glasses, Amorphous Solids and Disordered Crystals." Course on Glasses - 012. Accés Agost 19, 2014.
[http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/mramos/Docencia_archivos/Course on Glasses-012.ppt](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/mramos/Docencia_archivos/Course%20on%20Glasses-012.ppt).

"Single Crystal." Wikipedia. Juliol 22, 2014. Accés Agost 9, 2014.
http://en.wikipedia.org/wiki/Single_crystal.

Solans, Xavier. *Introducció a La Cristal·lografia*. Barcelona: Edicions Universitat De Barcelona, 1999.

"Solid State Chemistry: Describing Crystalline Solids." Solid State Chemistry: Describing Crystalline Solids. Accés Juliol 29, 2014.
<http://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/solidstatechem.html>.

"Sólidos Cristalinos | La Guía De Química." Sólidos Cristalinos | La Guía De Química. Accés Juliol 29, 2014. <http://quimica.laguia2000.com/quimica-organica/solidos-cristalinos>.

"Teoría De La Cristalización." Textos Científicos. Accés Decembre 30, 2014. <http://www.textoscientificos.com/quimica/cristales/teoria-cristalizacion>.

"Tipos De Sólidos." Tipos De Sólidos. Accés Juliol 29, 2014. <http://www.uv.es/lahuerta/qies2012b/tema3/1tiposolidos/index.htm>.

"Types of Solids-Crystalline Solids-Amorphous Solids." Types of Solids-Crystalline Solids-Amorphous Solids. Accés Juliol 29, 2014. <http://citycollegiate.com/solid3.htm>.

Venegas Gallo, Jenny. "Química I: Sólidos Sesión 3 1/2." YouTube. Accés Juliol 29, 2014. <https://www.youtube.com/watch?v=sHbo3IEccpl>.

Zarzycki, J. *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.

De Jesús Alcañiz, Ernesto. "4 Estructuras De Los Sólidos." Universidad De Alcalá. Accés Juliol 29, 2014. http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/IQI/tema_4.pdf.

"International Year of Crystallography." Iycr2014. Accés Novembre 24, 2014. <http://www.iycr2014.org/>.

Annexos

1 Acetat de sodi trihidratat

1.1 Introducció

L'acetat de sodi és un compost usat molt en la indústria, com a saboritzant, conservant i, també, a les bosses tèrmiques autoactivables, gel calent.

En escalfar cristall d'acetat de sodi trihidratat a 100°C , fonen (temperatura de fusió = 58°C). Quan es refreda, obtenim una solució sobresaturada que arriba a sobrefredar-se a temperatura ambient. En aquest moment, es troba en un estat metaestable.

Ja que els líquids sobrefredats són molt inestables, qualsevol pertorbació pot provocar que solidifiquin ràpidament. És suficient amb que un petit nombre de molècules s'ordini i formin un cristall mínim perquè s'hi acumulin a sobre altres molècules i es produeixi la solidificació del líquid. La pertorbació es pot provocar, per exemple, afegint un cristall de la mateixa substància, que actuarà de llavor de la cristallització.

Quan es produeix la solidificació del líquid, s'allibera energia i augmenta la temperatura fins arribar a la temperatura de fusió. A partir d'aquí la substància es comporta normalment i desprèn energia fins que ha solidificat totalment.

En el cas de les bosses autoactivables, en pressionar un disc metàl·lic a l'interior de la bossa, es forma un centre de nucleació que causa la cristallització de la solució i, per tant, es desprèn calor.

1.2 Material

- Acetat de sodi, cristall
- Aigua
- Cassola per escalfar
- Font de calor
- Termòmetre
- Got o qualsevol altre recipient
en el que avocar la solució i
observar la posterior cristallització



1.3 Procediment

1. Preparar una solució sobresaturada d'acetat de sodi. En una cassola barrejo aigua i acetat de sodi i l'escalfo fins que l'aigua bull. Afegeixo producte fins que no pugui diluir-ne més.



2. Avoco la solució (sense cap producte sense dissoldre) en un got.
3. Deixo que es refredi sense tocar-lo ni moure'l. Per accelerar el procés introduceixo el got en un recipient amb aigua freda i glaçons de gel. (En cas de voler accelerar el procés encara més, posar a la nevera durant un temps)



4. Poso un termòmetre dins el got per tal de poder observar, més tard, el canvi de temperatura.



$T = 22,5\text{ }^{\circ}\text{C}$

5. Quan la solució ja està freda, introduceixo una mica d'acetat sòlid.



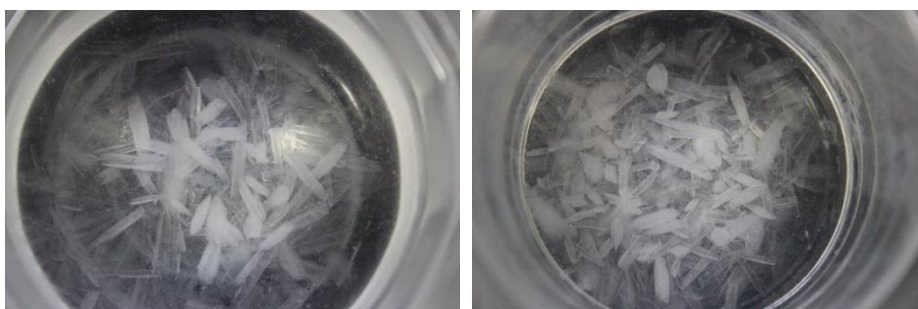
$T = 45^{\circ}\text{C}$

1.4 Resultats

La solució refredada es manté estable (metaestable) fins que hi ha una pertorbació. Just en el moment en què el cristall d'acetat de sodi entra en contacte amb el líquid, comença una cristal·lització de tota la solució; durant aquest procés s'allibera calor i la temperatura del augmenta 22,5 °C. El cristall format es manté en aquesta forma durant mesos, ja que és la seva forma natural.



En deixar solució d'acetat de sodi no saturada durant tres dies en un got (amb una molt petita quantitat de producte sòlid), es formen cristalls en el fons.



Si fem l'experiència amb una solució no sobresaturada, la cristal·lització és molt més lenta i el cristall es trenca fàcilment.



2 ADP, KIT de cristal·lització de Triana Sci & Tech

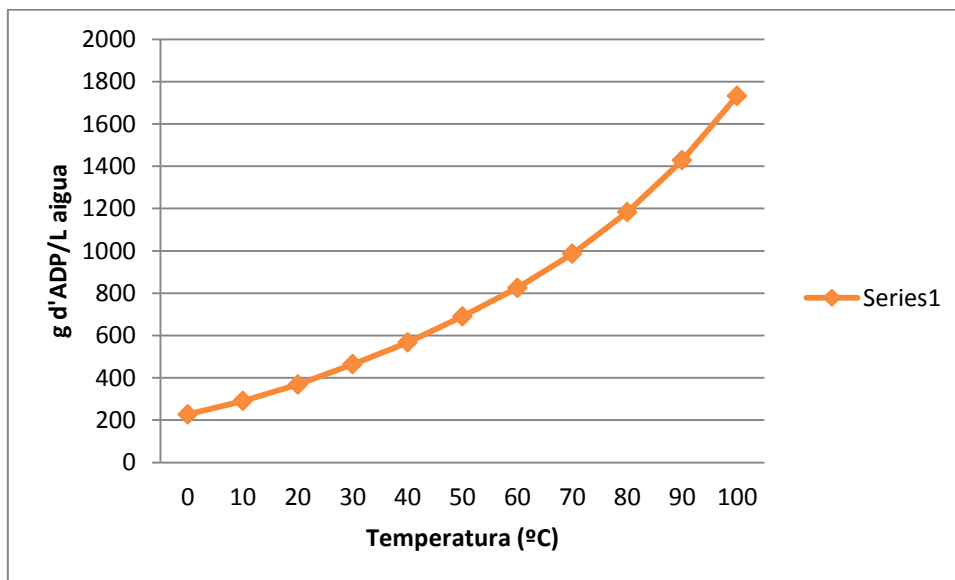
2.1 Introducció

L'ADP és soluble en aigua i ho és molt més en aigua calenta que freda, per tant, la tècnica de cristal·lització més senzilla és el refredament.

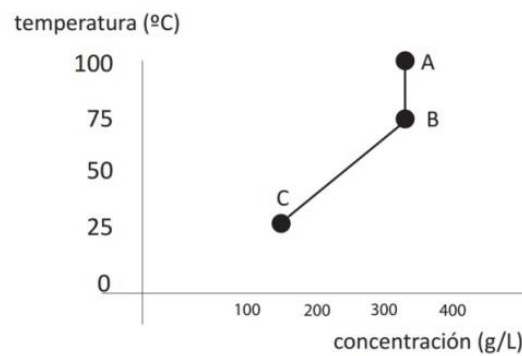
Quan la dissolució es refreda a una certa temperatura ja no pot tenir tant ADP dissolt i expulsa en forma sòlida tot allò que li sobra. Primer només una mica, però després, a mesura que va baixant la temperatura, cada cop més. Les molècules d'ADP comencen a col·locar-se ordenadament i formant un cristall.

Quan més lent és el refredament més lentament es col·loquen les molècules i millor pot créixer el cristall. Per refredar lentament la solució, introduïm el recipient on creixerà el cristall en un material aïllant, per exemple poliestirè. Si es fes ràpidament, es formarien molts cristalls petits, ja que les molècules no haurien tingut temps per ordenar-se bé. Per fer cristalls encara més grans, s'introdueix una llavor en la dissolució, és a dir, un cristall.

Sabent la corba de solubilitat de l'ADP podem preparar una solució sobresaturada que refredarem per formar el cristall.



Durant el procés de cristal·lització, la dissolució variarà temperatura i concentració i es trobarà als punts A, B i C de la següent gràfica.



2.2 Material

- KIT de cristal·lització de Triana Sci & Tech



El KIT conté:

- Una bossa amb 325g d'ADP (bossa 1)
- Una bossa amb 100g d'ADP (bossa 2)
- Un got de plàstic
- Una caixa de poliestiré



- Recipient amb volum mínim d'1L
- 500mL d'aigua
- 150mL d'aigua
- Un estri per agitar, preferiblement de vidre
- Paper absorbent
- Un material aïllant per manipular el recipient
- Un termòmetre de laboratori
- Una font de calor



2.3 Procediment

Segueixo el procediment establert en el KIT de Cristal·lització.

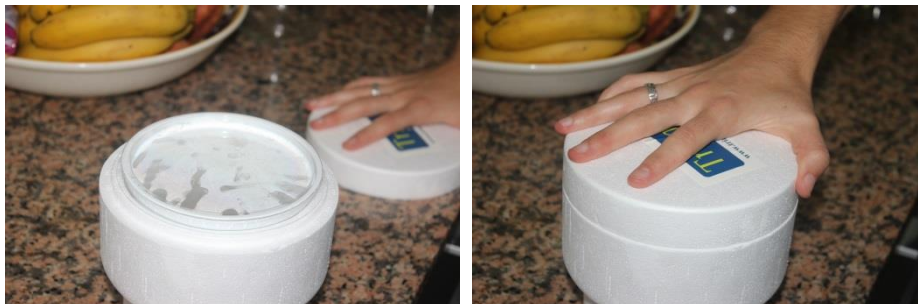
1. Aboco el contingut de la bossa 1 (325g d'ADP) al recipient escollit i afegeixo els 500mL d'aigua. Poso el recipient a escalfar.
2. Agito amb compte per tal que la sal es dissolgui més ràpidament.



3. Segueixo escalfant fins que la dissolució arriba a l'ebullició. (Ens trobem al punt A de la gràfica)
4. Apago la font de calor, retiro la cassola i deixo que la solució es refredi fins a 75 o 80°C, així la podré manipular més fàcilment. (Ens trobem al punt B de la gràfica)
5. Aboco la dissolució al got de plàstic que es troba dins la caixa de poliestirè.



6. Tapo el got i la caixa. Els porto a un lloc on no es moguin i els deixo reposar durant un parell de dies sense obrir la caixa.



(Ens trobem al punt C de la gràfica)



7. Per fer-los encara més gran aboco el líquid del got (evitant que caigui el fang blanquinós que hi ha al fons) en el recipient on escalfaré la nova solució i afegeixo la bossa 2 (100g d'ADP) i 150mL d'aigua. Ho escalfo fins que bulli.



8. Treu els cristalls del got i els poso a sobre de paper per no embrutar la taula.



9. Netejo el got, col·loco el cristall a dins i el torno a posar dins la caixa de poliestirè.
10. Quan la solució ha arribat a l'ebullició, apago el foc i deixo que es refredi durant 15 minuts. L'aboco dins el got amb el cristall.



11. Tapo el got i la caixa i ho deixo reposar a temperatura ambient sense obrir-ho durant uns dies, una setmana.

2.4 Resultats

En afegir més dissolució al got i deixar-lo reposar durant una setmana, el cristall ha crescut considerablement.

Com el got es trobava dins d'una caixa de poliestirè, el refredament ha sigut molt lent. Gràcies a aquest refredament tan lent, els cristalls obtinguts són més perfectes.

El creixement ha seguit l'estructura existent prèviament i he obtingut un gran cristall amb moltes punxes- perquè és ADP impur -, que són més transparents com més cap a la punta.





3 ADP amb colorants

3.1 Introducció

En afegir colorant alimentari a la dissolució a partir de la qual vull fer créixer un cristall, aconseguixo que aquest sigui del color desitjat. Així serà molt més vistós i es podrà percebre millor la seva estructura i la diferent transparència a la superfície del cristall.

3.2 Material

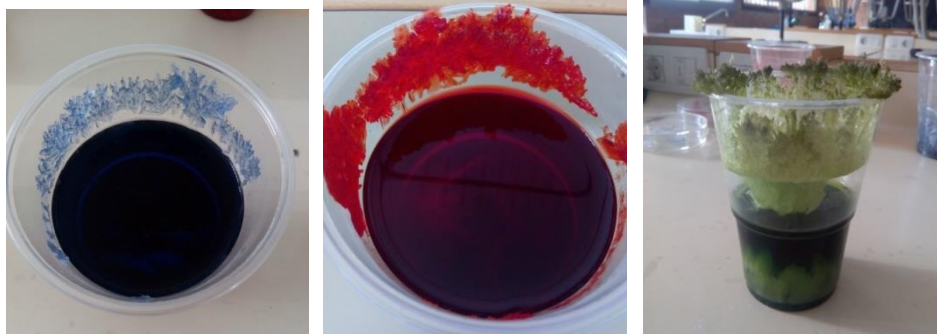
- 130g d'ADP
- 200mL d'aigua
- Colorant alimentari: vermell, blau i groc
- Got de plàstic
- Recipient per escalfar
- Vareta de vidre
- Espàtula
- Drap de cuina
- Font de calor

3.3 Procediment

1. Preparo una dissolució sobresaturada. Escalfo en el recipient els 130g d'ADP, els 200mL d'aigua i una punta d'espàtula de colorant verd (blau i groc) mentre agito amb la vareta per dissoldre millor la sal fins que arribi a l'ebullició.

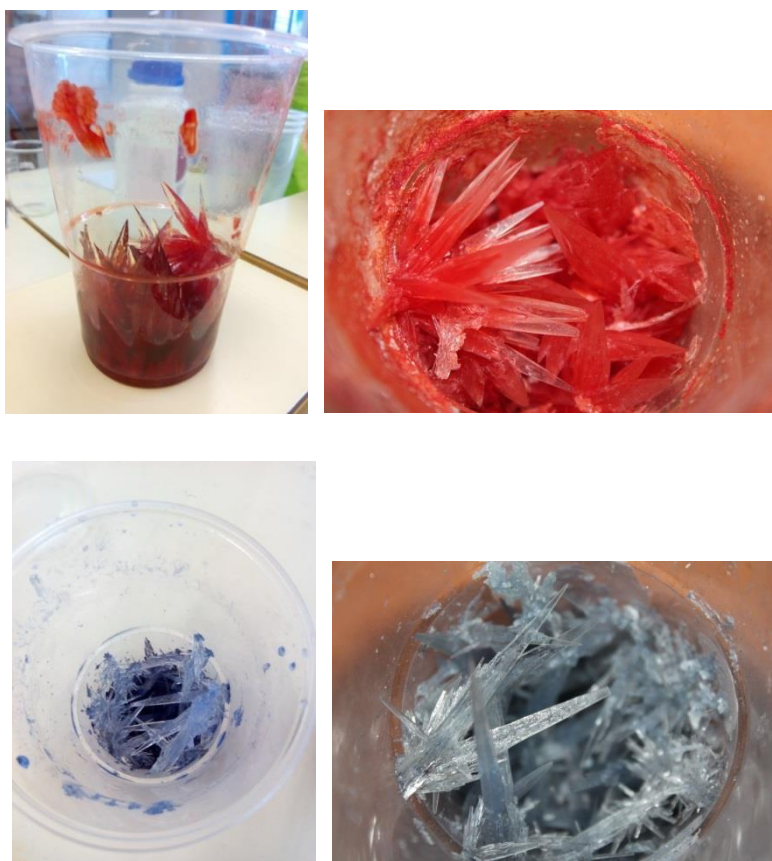


2. Espero una estona a que es refredi.
3. Aboco la dissolució en el got i la deixo refredant (i evaporant-se) durant una setmana.
4. Repeteixo el mateix procés amb colorant blau i vermell.



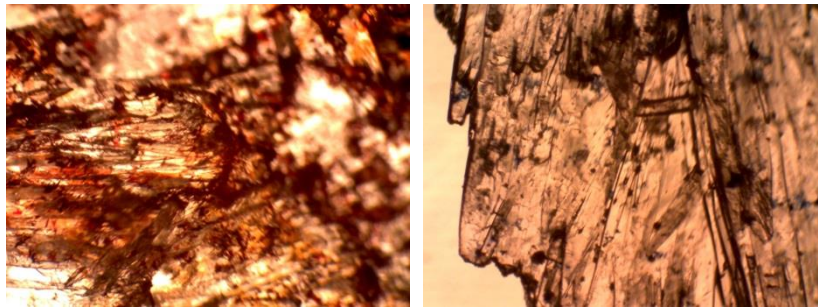
3.4 Resultats

Els cristalls obtinguts presenten el color desitjat i a les puntes són gairebé transparents. Les impureses - els colorants, les impureses del producte emprat i les de l'aigua de l'aixeta – han fet que els cristalls tinguin forma d'agulla i colors diferents.





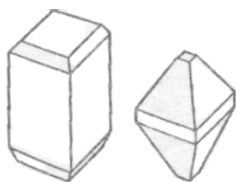
3.4.1 Fotografies amb microscopi



4 ADP pur amb aigua de l'aixeta

4.1 Introducció

Hàbit cristal·lí de l'ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$): Prismàtic i bipiramidal



Prismàtic

Bipiramidal

4.2 Material

- 162,5 g d'ADP pur
- 250 mL d'aigua de l'aixeta
- Got de plàstic
- Recipient per escalfar
- Vareta de vidre
- Font de calor

4.3 Procediment

5. Preparo una dissolució sobresaturada. Escalfo en el recipient els 162,5g d'ADP i els 250mL d'aigua mentre agito amb la vareta per dissoldre millor la sal fins que arribi a l'ebullició.



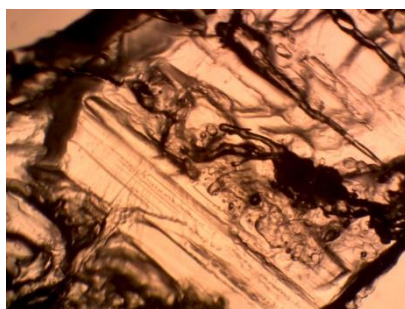
6. Espero una estona a que es refredi.
7. Aboco la dissolució en el got i la deixo refredant (i evaporant-se) durant una setmana.

4.4 Resultats

El cristall format presenta una forma diferent dels cristalls fets amb ADP impur. Tot i així, no mostra totalment l'hàbit que se li atribueix, potser perquè, tot i que el producte era pur, la dissolució ha estat feta amb aigua de l'aixeta, que presenta impureses.



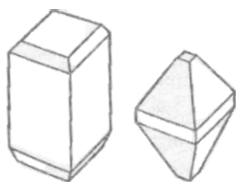
4.4.1 Fotografies amb microscopi



5 ADP pur amb aigua destil·lada

5.1 Introducció

Hàbit cristal·lí de l'ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$): Prismàtic i bipiramidal



Prismàtic

Bipiramidal

5.2 Material

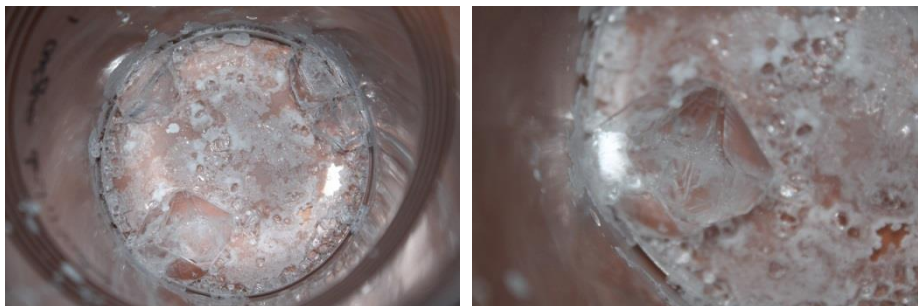
- 162,5 g d'ADP pur
- 250 mL d'aigua destil·lada
- Got de plàstic
- Recipient per escalfar
- Vareta de vidre
- Font de calor

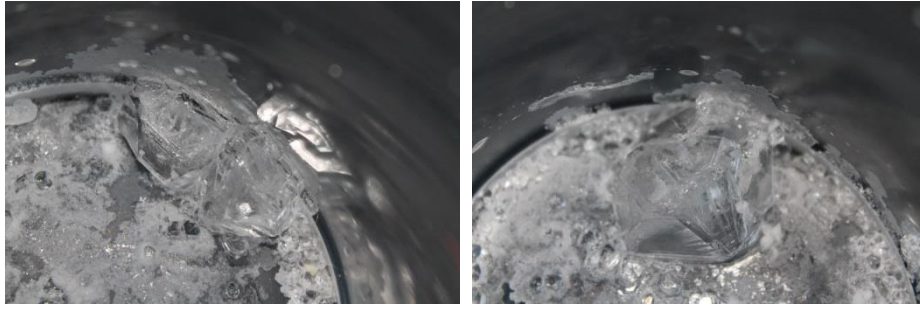
5.3 Procediment

8. Preparo una dissolució sobresaturada. Escalfo en el recipient els 162,5g d'ADP i els 250mL d'aigua destil·lada mentre agito amb la vareta per dissoldre millor la sal fins que arribi a l'ebullició.
9. Espero una estona a que es refredi.
10. Aboco la dissolució en el got i la deixo refredant (i evaporant-se) durant una setmana.

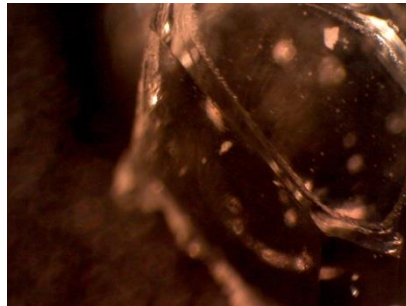
5.4 Resultats

El cristall format mostra gairebé a la perfecció l'hàbit cristal·lí de l'ADP, ja que el producte era pur i l'aigua destil·lada no conté impureses.





5.4.1 Fotografies amb microscopi



6 ADP pur amb paper d'alumini

6.1 Introducció

En escalfar un tros de paper d'alumini amb la solució d'ADP pur s'alliberen ions d'alumini, que actuen com a impureses. Aquestes impureses poder fer que la forma del cristall resultant no sigui la mateixa que la del producte pur.

6.2 Material

- 250 g d'ADP pur
- 385 mL d'aigua
- Tros de paper d'alumini
- Got de plàstic
- Recipient per escalfar
- Vareta de vidre
- Font de calor

6.3 Procediment

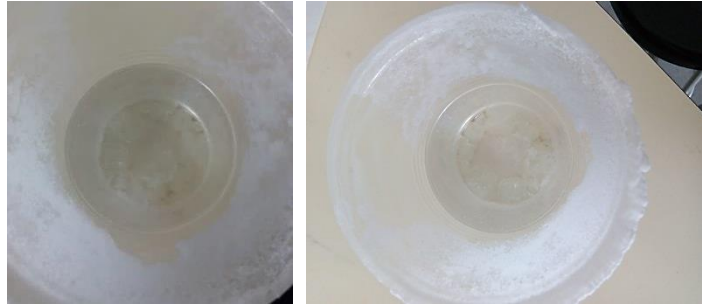
1. Preparo una dissolució sobresaturada. Escalfo en el recipient els 250g d'ADP i els 385mL d'aigua mentre agito amb la vareta per dissoldre millor la sal fins que arribi a l'ebullició.
2. Quan encara no bull la dissolució, hi submergeixo el tros de paper de plata durant cinc minuts.



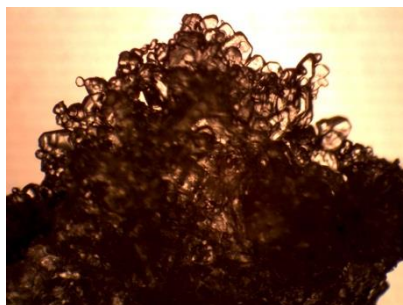
3. Espero una estona a que es refredi i aboco la dissolució en el got
4. La deixo refredant (i evaporant-se) durant una setmana.

6.4 Resultats

El cristall format mostra una forma semblant a la del cristall d'ADP pur amb aigua destil·lada. Tot i així, el fet de tenir els ions d'alumini fan que el cristall no mostri perfectament l'hàbit cristal·lí que presenten els cristalls d'ADP pur.



6.4.1 Fotografies amb microscopi



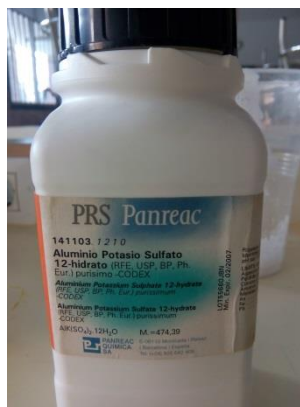
7 ADP pur amb sulfat d'alumini i potassi

7.1 Introducció

Afegeixo Alumini Potassi Sulfat 12-hidrat ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) com a impuresa en la solució a partir de la qual faré créixer un cristall.

7.2 Material

- 100g d'ADP pur
- 154mL d'aigua de l'aixeta
- Sulfat d'alumini i potassi
- Petit cristall d'ADP
- Got de plàstic
- Recipient per escalfar
- Vareta de vidre
- Espàtula
- Font de calor
- Fil i pal de fusta



7.3 Procediment

5. Preparo una dissolució sobresaturada. Escalfo en el recipient els 100g d'ADP, els 154mL d'aigua i una punta d'espàtula de sulfat d'alumini i potassi mentre agito amb la vareta per dissoldre millor la sal fins que arribi a l'ebullició.



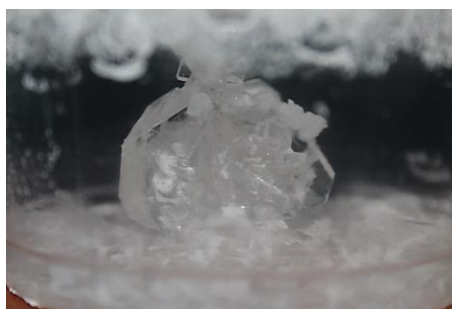
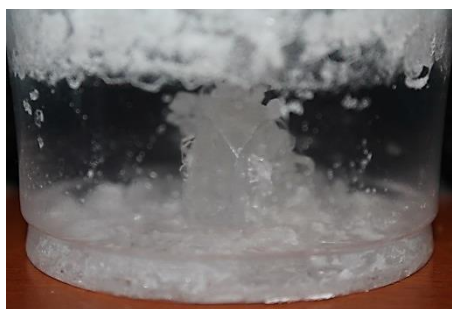
6. Espero una estona a que es refredi i aboco la dissolució en el got .
7. Lligo un cristall d'ADP pur a un fil i el penjo d'un pal de fusta de manera que estigui enfonsat en la solució sense tocar cap paret del got. Serà la llavor a partir de la qual creixerà el cristall.



8. La deixo refredant (i evaporant-se) durant una setmana.

7.4 Resultats

El cristall ha crescut al voltant de la llavor però també s'ha cristal·litzat el fons del got i s'han unit. La forma del cristall no és igual a la dels cristalls fets amb una solució sense impureses, però s'hi assembla molt. El color, però, com que el compost afegit com a impuresa és blanc com l'ADP, és el mateix; el cristall és transparent.



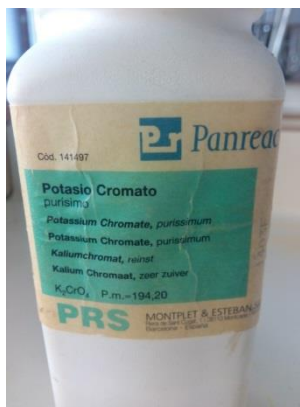
8 ADP pur amb cromat de potassi

8.1 Introducció

Afegeixo cromat de potassi (K_2CrO_4) com a impuresa en la solució a partir de la qual faré créixer un cristall.

8.2 Material

- 100g d'ADP pur
- 154mL d'aigua de l'aixeta
- Cromat de potassi
- Got de plàstic
- Recipient per escalfar
- Vareta de vidre
- Espàtula
- Font de calor
- Fil i pal de fusta



8.3 Procediment

9. Preparo una dissolució sobresaturada. Escalfo en el recipient els 100g d'ADP, els 154mL d'aigua i una punta d'espàtula de cromat de potassi mentre agito amb la vareta per dissoldre millor la sal fins que arribi a l'ebullició.



10. Espero una estona a que es refredi i aboco la dissolució en el got .
11. Lligo un cristall d'ADP pur a un fil i el penjo d'un pal de fusta de manera que estigui enfonsat en la solució sense tocar cap paret del got.



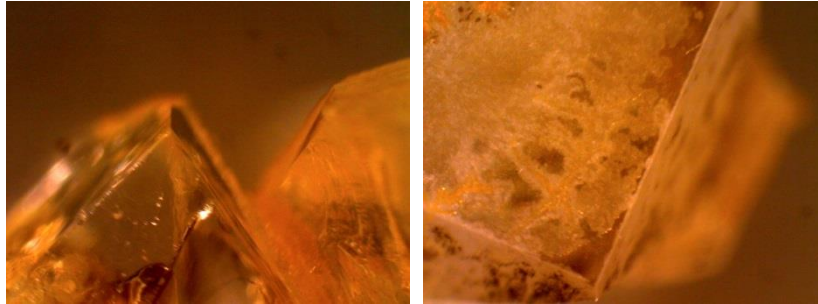
12. La deixo refredant (i evaporant-se) durant una setmana.

8.4 Resultats

El cristall ha crescut al voltant de la llavor però també s'ha cristal·litzat molt el fons del got. La forma del cristall no s'assembla gaire a la dels cristalls d'ADP pur, com tampoc s'assembla el color; aquest cristall ha adquirit el color del compost utilitzat com a impuresa.



8.4.1 Fotografies amb microscopi



9 Macrocristall d'ADP

9.1 Introducció

Per tal d'aconseguir un macrocristall, utilitzo un cristall fet amb el KIT de cristal·lització de Triana Sci & Tech (fent només la primera part del procés) com a llavor. El trasllado a un recipient més gran i hi afegeixo dissolució d'ADP saturada. A més, per obtenir un cristall de color verd, hi afegiré colorant alimentari verd.

9.2 Material

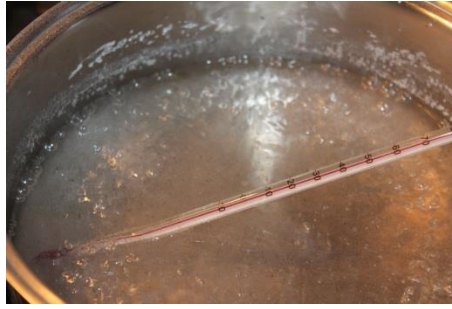
- KIT de cristal·lització de Triana Sci & Tech
 - 325g d'ADP
 - Un got de plàstic (com ja havia utilitzat el KIT, utilitzo un got de plàstic que tallo a mida de la caixa i el tapo amb paper film)
 - Una caixa de poliestiré
- 500mL d'aigua
- Recipient amb volum mínim d'1L
- 975g d'ADP
- 1500mL d'aigua
- Recipient amb tapa gran, per fer créixer el cristall
- Colorant alimentari
- Vareta de vidre
- Espàtula
- Un termòmetre de laboratori
- Font de calor



9.3 Procediment

Per fer la llavor segueixo el procediment establert en el KIT de Cristal·lització.

12. Aboco 325g d'ADP al recipient escollit i afegeixo 500mL d'aigua. Poso el recipient a escalfar mentre Agito amb compte per tal que la sal es dissolgui més ràpidament. Segueixo escalfant fins que la dissolució arriba a l'ebullició.



13. Apago la font de calor, retiro la cassola i deixo que la solució es refredi fins a 75 o 80°C.
14. Aboco la dissolució al got de plàstic que es troba dins la caixa de poliestirè.
15. Tapo el got i la caixa. Els porto a un lloc on no es moguin i els deixo reposar durant un parell de dies sense obrir la caixa.



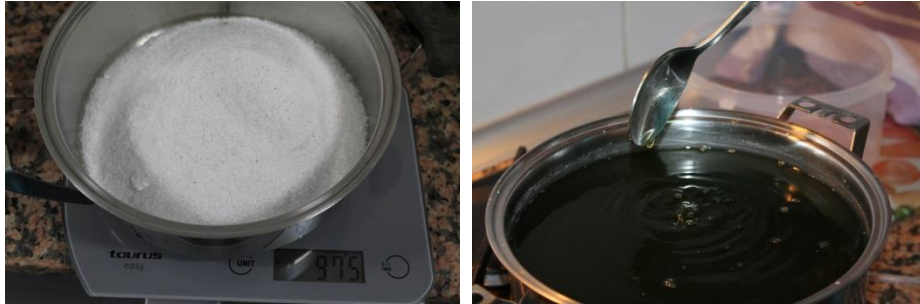
Faig créixer el cristall a partir de la llavor obtinguda.

16. Obro la caixa i trec el cristall del got.



17. En un recipient escalfo la dissolució que hi havia al got on ha crescut la llavor, 975g d'ADP i 1500mL d'aigua. A més, hi afegeixo una punta d'espàtula de colorant

alimentari verd (groc i blau). Agito amb la vareta fins que la dissolució arriba a ebullició.



18. Col·loco la llavor al centre del recipient on faré créixer el cristall i hi aboco la solució després de deixar-la refredar fins a 60°C per tal de no desfer la llavor.

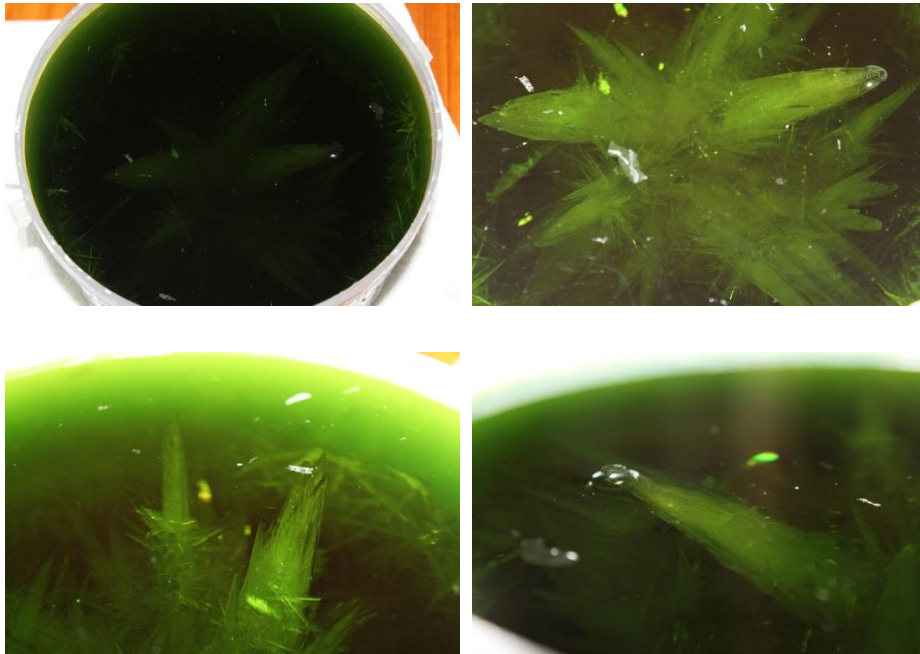


19. Tapo el recipient i del deixo reposar sense moure'l. El vaig obrint per veure com avança el creixement.

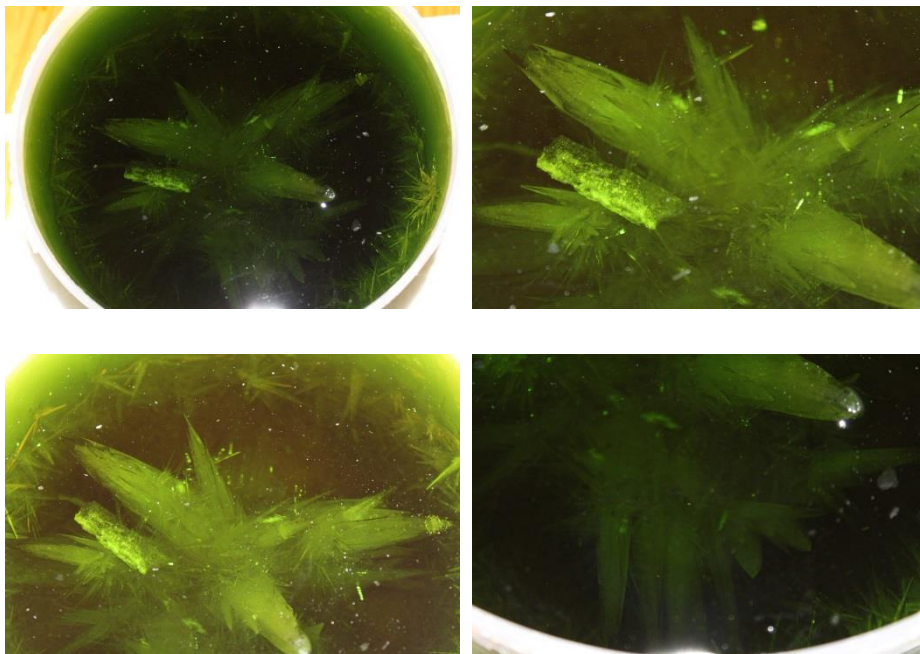


9.4 Resultats

Al cap de tres dies:



Quatre dies més tard:



El cristall ha augmentat considerablement de mida, seguint la llavor feta amb el KIT. A més, s'han cristal·litzat els costats i el fons del recipient.

Els primers dies creix molt, però en obrir-lo un segon cop no observo un canvi molt gran. Això pot deure's a la manca d'espai per créixer, ja que el recipient estava tancat i no quedava espai lliure, i a la poca quantitat de solut lliure a la dissolució.