

V.8. Sublimarea

Prin sublimare, se înțelege una din următoarele operații:

- vaporizarea directă a unui solid, fără apariția intermediară a fazei lichide (transformare solid - gaz);
- condensarea vaporilor unei substanțe direct în formă solidă, fără apariția intermediară a fazei lichide (transformare gaz – solid, numită și **desublimare**);
- vaporizarea unui solid urmată de condensarea vaporilor direct în stare solidă, fără a trece prin faza intermediară lichidă (transformare solid – gaz - solid);

Noțiunea a fost extinsă și în cazul vaporizării lichidelor urmată de condensarea directă a vaporilor în fază solidă, acest tip de transformare lichid – gaz – solid se mai numește și **pseudosublimare**.

Utilizată în mod corect, sublimarea constituie una dintre cele mai utile, eficiente și convenabile metode de purificare a substanțelor solide.

Substanța care sublimă se numește **sublimant**, iar produsul obținut se numește **sublimat**.

V.8.a. Noțiuni teoretice

Sublimarea se bazează pe fenomenul desprinderii reversibile, de la suprafața substanței, a unor molecule ce trec în fază gazoasă, stabilindu-se echilibrul solid – vaporii.

Pentru o înțelegere mai ușoară a fenomenului de sublimare, vom discuta o **diagramă generală de faze**, caracterizând relațiile între presiuni și temperaturi, diagramă reprezentată în B, caracterizând relațiile între presiuni și temperaturi, diagramă reprezentată în **Figura 1**.

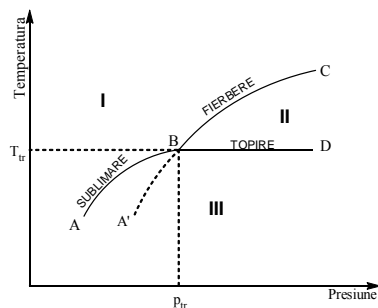


Figura 1. Diagrama generală de faze

Ramura AB – redă corelația dintre presiunea de vaporii a solidului (abscisă) și temperatură (ordonată).

Ramura BD, aproape orizontală, reprezintă variația, foarte mică, a punctului de topire (congelare) cu presiunea. În cazul lichidelor care se topesc cu micșorare de volum (de exemplu gheața) această curbă este ușor descendentă, în caz contrar este ascendentă.

Ramura BC – redă corelația temperaturii cu presiunea de vaporii a lichidului rezultat prin topire.

Punctul B se numește **punct triplu** (caracterizat prin p_{tr} și T_{tr}) și corespunde situației în care toate cele trei faze (solid, lichid și vaporii) coexistă în echilibru. Se observă, din diagramă, că T_{tr} este egală cu temperatura de topire.

Ramura punctată A'B situată în prelungirea curbei BC reprezintă echilibrul metastabil între lichidul subrăcit și vaporii (la presiuni mai mici decât p_{tr} nici o substanță nu este stabilă în fază lichidă).

Punctele de sublimare sunt definite prin presiune și temperatură și se găsesc, pentru fiecare substanță, de-a lungul ramurii de tip AB, punctele de fierbere se așază de-a lungul ramurii de tip BC, iar punctele de topire de-a lungul ramurii BD.

Se numește temperatură de sublimare, la o presiune exterioară p , temperatura la care presiunea de vaporii a solidului egalează presiunea exterioară, când se observă o sublimare foarte puternică a solidului (fenomen echivalent cu fierberea lichidelor).

Diagrama din **Figura 1** este împărțită în trei domenii distincte. În **domeniul I**, situat sub ramurile AB și BD, are loc o sublimare lentă a solidului prin difuziunea vaporilor în masa de gaz permanent, fenomen echivalent cu evaporarea lichidelor. Scăderea presiunii intensifică fenomenul de evaporare, iar în cazul în care valorile pentru presiune și temperatură se găsesc pe ramura AB fenomenul de sublimare este deosebit de intens.

Domeniul II, cuprins între ramurile BD și BC, corespunde evaporării lichidului prin difuziune în masa de gaz. Aproximarea de curba BC intensifică fenomenul de evaporare până la fierbere.

Domeniul III, deasupra curbelor AB și BC reprezintă domeniul în care pot exista numai vaporii.

Din diagrama de faze rezultă că o condiție esențială pentru realizarea sublimării este aceea de a nu se depăși temperatura de topire. Pentru realizarea unei viteze rezonabile de sublimare trebuie să se lucreze în condiții reprezentate prin puncte, din domeniul I, cât mai apropiate de ramura AB. Plasarea chiar pe curba AB, adică exact la punctul de sublimare, conduc, în practică, la așa numita sublimare prin fierbere, caracterizată prin formarea de vaporii în întreaga masă de solid și prin mișcări frenetice ale particulelor care sunt antrenate în stare nesublimată (și deci cu impurități).

Tipul, mărimea și forma cristalelor obținute într-o sublimare sunt dependente de natura substanței, precum și de condițiile de lucru (presiune și temperatură). Cristale perfecte din punct de vedere al sistemului geometric de cristalizare se obțin când temperatura suprafeței de răcire este numai cu puțin mai mică decât punctul de congelare. Prin răcire la temperaturi mult mai mici decât punctul de congelare se obțin depozite solide amorfe sau microcristaline. La răcirii foarte puternice se obține o condensare în formă de „fulgi de zăpadă”, curentul de vaporii fiind răcit încă înainte de a veni în contact cu suprafața rece.

V.8.b. Aparatura și tehnica sublimării

Aparatele de sublimare pot fi de tip **vertical** sau **orizontal**. În sublimatoarele verticale sublimatul se depune într-o zonă situată deasupra sublimantului, existând posibilitatea ca produsul să cadă din nou în zona de sublimare. Acest pericol este evitat în cazul lucrului în sublimatoarele orizontale.

Încălzirea sublimantului se poate realiza prin diferite metode: flacără directă, băi de încălzire, încălzire electrică; iar răcirea se poate face cu aer (răcire lentă, până la temperaturi relativ mari) sau cu apă sau alte lichide de răcire (răcire bruscă, până la temperaturi relativ mici).

Variante de sublimare

V.8.b.1. Sublimarea la presiune atmosferică

Se aplică substanțelor cu presiuni de vapori relativ mari. În **Figura 2** este reprezentată diagrama de faze pentru un compus ce poate fi sublimat la presiune atmosferică, întrucât aceasta este situată sub presiunea de vapori a punctului triplu (p_{tr}).

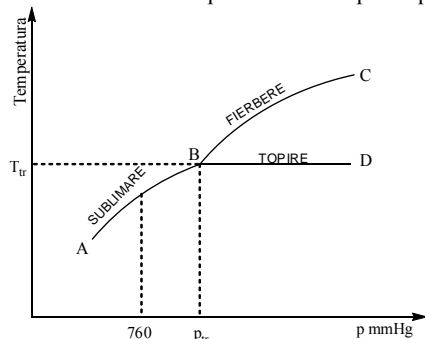


Figura 2. Diagrama de faze pentru un compus ce poate fi sublimat la presiune atmosferică.

Compușii care sublimă în mod normal la presiune atmosferică, de exemplu dioxidul de carbon, pot fi transformați în fază lichidă numai prin creșterea presiunii la valori mai mari decât p_{tr} .

La acest tip de sublimare, factorul determinant al vitezei procesului este transportul vaporilor din zona de vaporizare la zona de condensare. Deoarece în acest caz transportul vaporilor se realizează numai prin difuziunea vaporilor prin restul gazelor, viteza sublimărilor de acest fel este mică. Lucrul la temperaturi mai ridicate grăbește difuziunea (crescând presiunea de vapori în zona de vaporizare) și deci viteza întregii operații este și ea crescută.

Aparatura pentru sublimarea simplă, la presiune atmosferică

Sublimarea simplă, la presiune atmosferică, poate fi realizată foarte ușor, prin suprapunerea a două sticle de ceas așa cum este reprezentat în **Figura 3a**. Sublimantul se așează, în strat subțire, pe sticla de ceas inferioară, care se încălzește, iar sublimatul se adună pe suprafața interioară concavă a sticlei de ceas superioare. Pentru a preîntâmpina căderea produsului sublimat în masa sublimantului, între cele două sticle de ceas se fixează o hârtie de filtru în care s-au realizat câteva perforații ce permit trecerea vaporilor între cele două sticle de ceas.

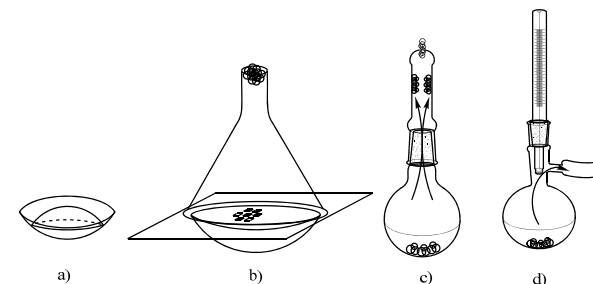


Figura 3. Sublimatoare la presiune normală: **a)** ansamblu din două sticle de ceas suprapuse; **b)** ansamblu format din capsula de porțelan și pâlnie de filtrare; **c)** Sublimator vertical pentru lucru la presiune atmosferică; **d)** Balon tip Würtz pentru sublimare și pseudosublimare la presiune atmosferică („balon sabie”).

Pentru lucrul cu cantități mai mari de substanță, cele două sticle de ceas pot fi înlocuite cu un ansamblu format dintr-o capsulă de porțelan (în care se introduce sublimantul), și o pâlnie de filtrare (pe care se depune sublimatul), așezată cu ciocul în sus, ca în **Figura 3b**.

Un sublimator simplu, de tip vertical, pentru lucrul la presiune normală este redat în figura 3c. Sublimatul se introduce în balonul cu șlif, iar sublimatul se fixează pe pereții tubului vertical. Pentru a preîntâmpina pierderea sublimatului, orificiul tubului vertical este prevăzut cu un dop din vată de sticlă.

Pentru sublimarea (sau pseudosublimarea) compușilor organici se utilizează de multe ori balonul de tip Würtz reprezentat în **Figura 3d** („balon sabie”). Gâtul lateral curbat și cu diametrul mare funcționează ca zonă de condensare, răcirea putându-se face cu apă sau cu aer.

V.8.b.2. Sublimarea la presiune redusă („în vid”)

Majoritatea compușilor organici solizi au volatilități mici și foarte mici (având la punctul de topire presiuni de vapori mult mai mici de 760 mmHg). Diagrama de faze a unor astfel de substanțe este prezentată în **Figura 4**.

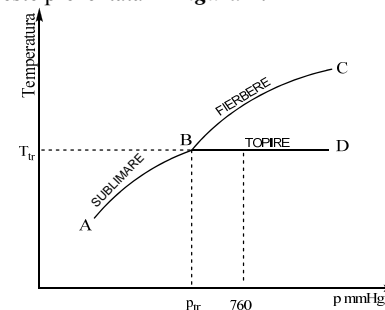


Figura 4. Sublimarea în vid. Diagrama de faze pentru un compus ce poate fi sublimat numai la presiune redusă.

Aceste substanțe la încălzire se topesc și apoi fierb. Totuși este posibilă și sublimarea lor, dacă în instalație se realizează o presiune mai mică sau egală cu presiunea de vapori a substanței la punctul său de topire.

De exemplu pentru hidrochinonă, la $p.t. = 169^{\circ}\text{C}$, $p = 14,1 \text{ mmHg}$. Prin urmare hidrochinona poate fi sublimată la presiuni mai mici de $14,1 \text{ mmHg}$. Dacă se ajunge însă, prin încălzire exagerată, ca presiunea de vapori a compusului să atingă presiunea din sistem, se produce sublimarea prin fierbere, fenomen ce trebuie evitat, întrucât se pot produce impurificări ale produsului. Evitarea acestui fenomen se poate face fie prin scăderea temperaturii (se lucrează puțin sub punctul de sublimare), fie prin creșterea ușoară a presiunii din instalație.

Deoarece sublimarea la vid are loc la temperaturi mult mai mici decât cea la presiune atmosferică, ea se aplică mai ales în cazul substanțelor sensibile la încălzire. Mai mult, întrucât atmosfera din instalație este lipsită de aer, sunt evitate eventualele reacții nedorite de oxidare.

Aparatura pentru sublimare în vid

Un aparat foarte simplu pentru sublimare la vid este o variantă a celui pentru sublimarea la presiune atmosferică prezentat în **Figura 3c**, cu mențiunea că, la partea superioară, este prevăzut cu un ștuț prin care se evacuează aerul cu ajutorul unei instalații de vid. Acest aparat de tip vertical la care răcirea se realizează cu aer este prezentat în **Figura 5a**.

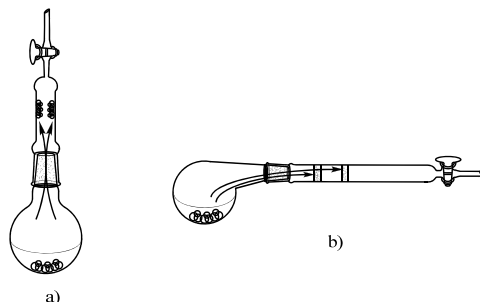


Figura 5. Sublimator de vid cu răcire cu aer **a)** vertical; **b)** orizontal.

Un sublimator orizontal, de vid având răcire cu aer și formă asemănătoare cu a unei retorte, este prezentat în **Figura 5b**. aparatul permite și realizarea unor sublimări fracționate.

Două aparate de sublimare la presiune redusă la care răcirea se face cu apă sunt prezentate în **Figura 6a,b**. aceste tipuri de sublimatoare sunt foarte des utilizate în practica de laborator, putându-se construi în diverse dimensiuni.

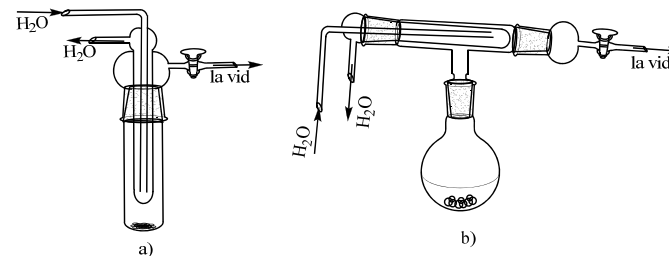


Figura 6. Sublimatoare verticale de vid cu răcire cu apă.

V.8.b.3. Sublimarea cu gaz purtător

O altă cale (sugerată de J. V. Liebig încă din 1857) pentru realizarea sublimării compușilor solizi cu presiuni medii de vapori, care în mod normal la încălzire se topesc și fierb, constă în introducerea unui gaz purtător, de obicei la presiune atmosferică. Deși presiunea totală a gazelor în aparat rămâne aproximativ 1 atmosferă, adaosul de gaz purtător diminuează presiunea parțială a compusului organic până la valori situate sub punctul triplu, și face astfel posibilă sublimarea. Temperaturile necesare sunt și ele situate sub cele corespunzătoare punctului triplu, deci sub punctul de topire.

Gazul purtător poate fi trecut pe deasupra solidului sau prin toată masa sublimantului. Unul dintre avantajele acestei variante derivă din faptul că gazul purtător preia vaporii sublimantului și îi transportă în zona de condensare. Prin urmare factorul determinant al vitezei de sublimare este viteza gazului purtător, un parametru ce poate fi foarte ușor influențat, permițând realizarea unor sublimări foarte rapide. Un alt factor determinant în ceea ce privește viteza de sublimare îl constituie viteza de transformare gaz – solid, aceasta fiind direct proporțională cu viteza cu care este preluată căldura vaporilor.

Gazul purtător, amestecat intim cu vaporii, joacă, față de impuritățile volatile ale sublimantului, rolul solventului într-o operație de recristalizare și contribuie deci la purificarea avansată a substanței.

Pentru sublimări corecte, temperatura gazului purtător la intrare trebuie să fie puțin mai mare decât temperatura la care se urmărește să se efectueze vaporizarea. Temperaturi mai mici ale gazului purtător vor face ca vaporii să se răcească, putând apărea condensări premature, temperaturi prea mari pot determina degradarea termică a sublimatului.

Se efectuează de multe ori și sublimări „în vid” cu gaz purtător, cumulându-se astfel avantajul celor două metode (lucru la temperaturi scăzute, realizarea de viteze mari de sublimare, purificare avansată).

Aparatura pentru sublimarea cu gaz purtător

Un aparat foarte simplu pentru sublimare cu gaz purtător se poate realiza foarte simplu, la scară de laborator, într-un ansamblu ca cel din **Figura 7**.

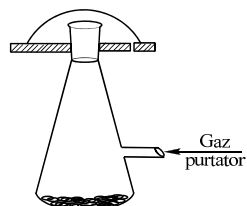


Figura 7. Ansamblu improvizat pentru sublimare cu gaz purtător.

Un aparat eficient (Soltys) de tip orizontal, pentru sublimări cu gaz purtător este prezentat în **Figura 8**.

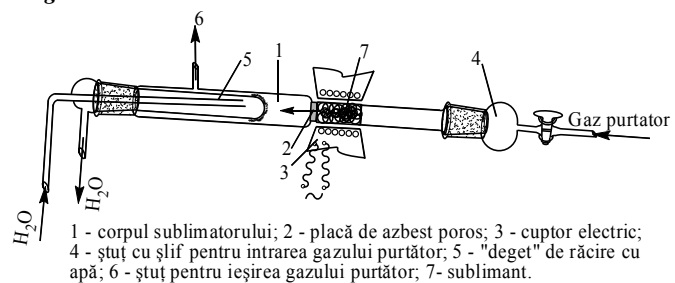


Figura 8. Sublimator orizontal cu gaz purtător și răcire cu apă

La scară de laborator se poate improviza o instalație de sublimare în vid cu adaos de gaz purtător, dintr-un flacon Würtz, o pâlnie de filtrare și o sticlă de ceas sau o capsulă de porțelan așa cum este prezentat în **Figura 9**.

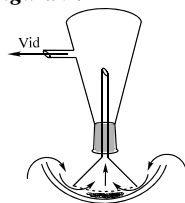


Figura 9. Ansamblu improvizat pentru sublimare în vid cu gaz purtător.