

Introduzione

Sono poche le branche dell'industria chimica nelle quali non si trovano processi di cristallizzazione e precipitazione e ci sono alcuni casi in cui la cristallizzazione è anzi il cuore del processo, come per esempio per la produzione di cloruro di sodio dall'acqua di mare. Altri esempi sono la concentrazione dei succhi di frutta nel settore alimentare oppure la rimozione di prodotti indesiderati da materie prime o da correnti reflue da purificare.

Per quanto possa sembrare semplice, in realtà non lo è affatto perché si tratta di un processo nel quale intervengono molte variabili, fra loro strettamente interconnesse. È un processo di contemporaneo trasferimento di calore e materia, nel quale vanno considerate la meccanica dei fluidi e delle particelle ed il tutto in un sistema multifase e multicomponenti dove sono molto importanti forma e distribuzione delle dimensioni delle particelle di solido. I solidi sono sospesi in una soluzione con composizione variabile che può passare dalla condizione di metastabile a labile, la nucleazione e l'accrescimento dei cristalli possono essere influenzati dalla presenza di impurezze anche se presenti in ppm etc.

In genere per progettare un sistema di cristallizzazione occorrono 4 principali informazioni:

1. Solubilità e diagrammi di fase (che influenzano la scelta del cristallizzatore e del metodo da usare)
2. Limiti di metastabilità (per definire i rischi di nucleazioni indesiderate e/o incontrollate, tipo incrostazioni sulle superfici di scambio di calore)
3. Caratteristiche della nucleazione ed accrescimento
4. Idrodinamica della sospensione dei cristalli (per dimensionare gli agitatori e i cristallizzatori a letto fluido in modo da ottenere cristalli di forma e dimensioni desiderate e non avere depositi indesiderati di cristalli)

Ci sono molti metodi possibili per fare le cristallizzazioni industriali. I cristalli possono formarsi a partire da un liquido (soluzione o un fuso) o da una fase vapore (desublimazione), ma in ogni caso la prima cosa da fare è raggiungere uno stato di sovrasaturazione. Anche qui abbiamo a disposizione diverse possibilità e la scelta dipenderà dalle caratteristiche del sistema specifico che si sta trattando. In certi casi i cristalli si depositano facilmente raffreddando una soluzione, in altri casi occorre per forza evaporare parte del solvente, oppure aggiungere una terza sostanza per alterare l'equilibrio di soluzione o anche si può arrivare alla sovrasaturazione per effetto di una reazione chimica il cui prodotto precipita.

Proprietà del sistema

Regola delle fasi

Fasi di un sistema eterogeneo

Una fase di un sistema eterogeneo è costituita da una o più porzioni, percettibili, di materia fisicamente e chimicamente omogenea, separabile con mezzi fisici dalle altre fasi del sistema stesso. Va sottolineato il fatto che nella dimostrazione che segue della legge di Gibbs si ammette che tutte le proprietà di un sistema omogeneo siano definibili con i valori della pressione, della temperatura e della composizione delle fasi (cioè degli usuali parametri intensivi). Se però nel sistema esistono fasi assai suddivise (per esempio colloidali), allora intervengono effetti di interfaccia e la legge di Gibbs perde progressivamente di validità (all'aumentare della superficie di interfaccia). Per esempio, tutte le sostanze gassose che fanno parte di un sistema eterogeneo costituiscono sempre un'unica fase gassosa, e questo per la proprietà che hanno i componenti di una miscela gassosa di occupare tutto il volume che hanno a disposizione. Analogamente, tutti i soluti presenti in uno stesso solvente costituiscono, insieme con il solvente, un'unica fase soluzione per la proprietà di ciascun soluto di occupare omogeneamente tutto il volume di solvente a disposizione.

Se più specie chimiche solide fanno parte di un equilibrio chimico eterogeneo, invece, ciascuna di esse costituisce una fase solida. Negli equilibri eterogenei, in generale, non ha importanza la quantità delle varie fasi che ne fanno parte, ma soltanto la loro composizione ed i valori di T e P . Per esempio, ad una data temperatura, la tensione di vapore di un liquido ha sempre lo stesso valore, quali che siano le quantità relative di liquido e di vapore. Analogamente, in una soluzione satura ad una data T , la concentrazione della soluzione non varia al variare della quantità di corpo di fondo in equilibrio con la soluzione. Questo perché ogni equilibrio chimico è governato solo dai parametri intensivi (T , P , concentrazione) e quindi la quantità di ciascuna fase (parametro estensivo) non ha importanza.

Grado di libertà (varianza) di un sistema in equilibrio

Con la dizione grado di libertà o varianza di un sistema, si indica il numero di parametri intensivi (P , T , concentrazione) i cui singoli valori possono essere variati a piacere (sia pure entro certi limiti) e indipendentemente uno dall'altro, senza alterare l'equilibrio del sistema. Il concetto di equilibrio include sia il numero delle fasi, sia la loro composizione.

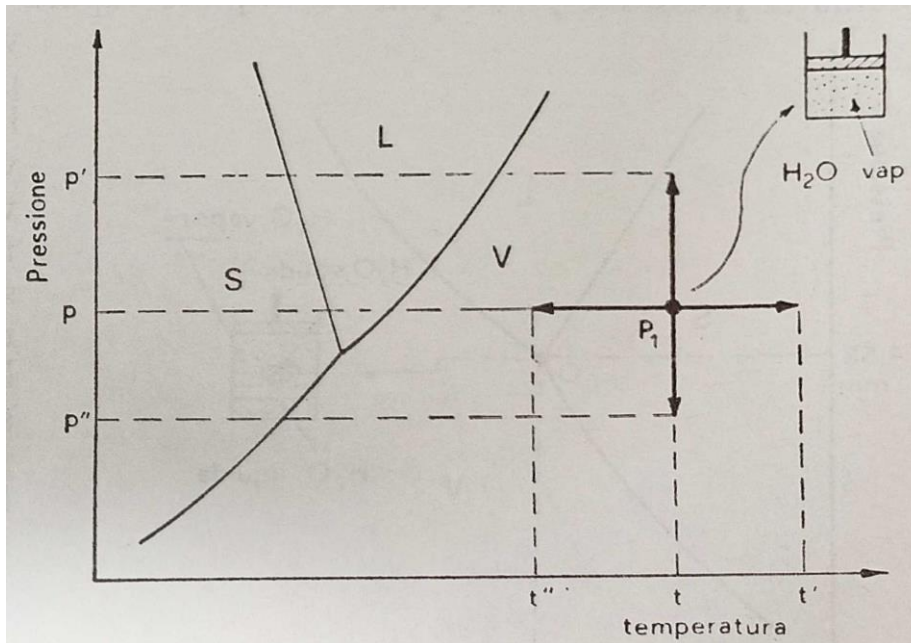
Nel caso di sistema monocomponente la varianza indica il numero di parametri intensivi che possono essere variati a piacere senza alterare il numero delle fasi in esso presenti.

Nel caso di sistemi multicomponenti, la varianza indica il numero di variabili indipendenti (P , T , concentrazione delle specie chimiche presenti in ogni singola

fase) che possono essere scelte in modo arbitrario, fissate le quali le altre assumono valori univocamente determinati.

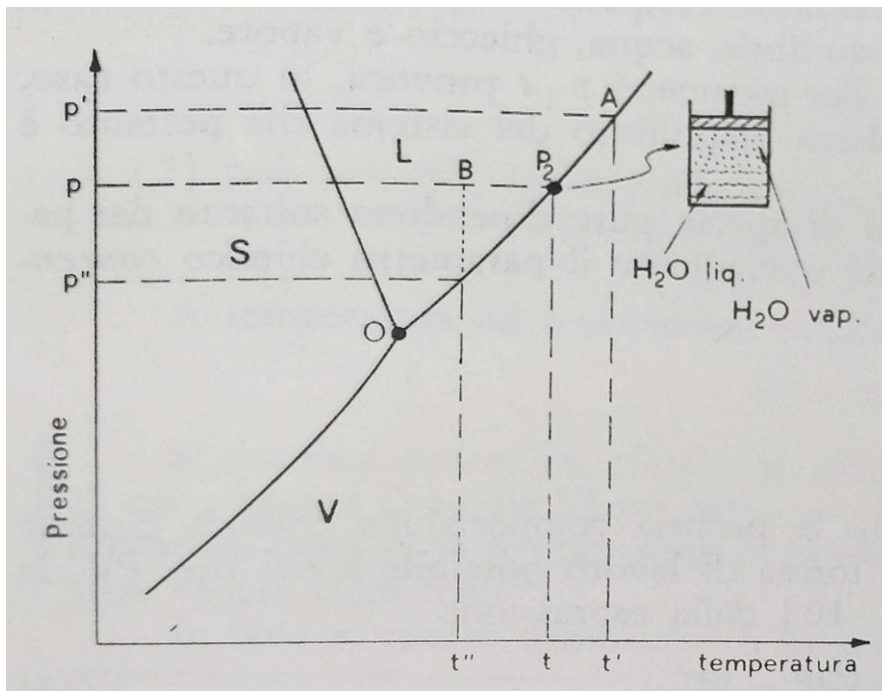
Vediamo alcuni esempi per chiarire il concetto di varianza.

Esempio 1. Si abbia un sistema costituito da vapor d'acqua contenuto in un cilindro munito di pistone, alla pressione P , e temperatura T . Questo sistema sia rappresentato nel diagramma di fase dell'acqua per esempio dal punto P_1 che si trova nella zona del vapore (Figura 1).



Se viene variata la pressione per esempio negli intervalli $P'-P''$ o la temperatura (in $T'-T''$), o ambedue contemporaneamente e indipendentemente l'una dall'altra, l'equilibrio del sistema non viene alterato perché il suo punto rappresentativo sul diagramma cade sempre nel campo di esistenza della fase vapore. Pertanto il sistema ha due gradi di libertà (P e T), cioè è **bivariante**.

Esempio 2. Si abbia un sistema costituito da acqua liquida in presenza del suo vapore, contenuti in un cilindro munito di pistone, alla pressione P e temperatura T (punto P_2 sul diagramma di stato seguente).



In questo caso, non possiamo variare indipendentemente ed a piacere i valori di T e P senza alterare l'equilibrio del sistema. Infatti, se dopo aver effettuato le desiderate variazioni, il punto rappresentativo del sistema si trova fuori dalla linea OA, ciò significa che è scomparsa o la fase liquida o quella vapore, cioè che l'equilibrio è stato alterato. Quindi, per esempio, alla temperatura T'' e pressione P il sistema (punto B) è solo liquido (il vapore si è condensato). In altri termini, è possibile variare a piacere uno solo dei parametri T o P e l'altro deve assumere un valore obbligato per rimanere sulla linea OA. Se si porta la T a T'' , l'equilibrio è rispettato solo se la P diventa P'' . Il sistema liquido/vapore pertanto è **monovariante** perché un solo parametro dei due può essere variato a piacere senza alterare l'equilibrio, cioè il numero delle fasi del sistema.

Esempio 3. Con riferimento sempre alla figura precedente, si abbia un sistema costituito da acqua, ghiaccio e vapore (punto O o punto triplo). Ogni variazione di T o P provocherebbe la scomparsa di una o due fasi, cioè altererebbe l'equilibrio del sistema che perciò è **zerovariante o invariante**. Osservazione: poiché il sistema è monocomponente, la variabile concentrazione non è contemplata negli esempi appena fatti e gli equilibri eterogenei dipendono solo da T e P.

Il potenziale chimico

Se un sistema mantiene inalterata la propria composizione chimica durante una trasformazione nella quale l'unica forma di lavoro possibile è del tipo PV, la variazione di energia libera è data dalla espressione

$$dG = VdP - SdT \quad (5)$$

se però nella trasformazione si ha variazione della composizione chimica del sistema (avviene per esempio una reazione), l'energia libera del sistema varia anche se i valori di P e T restano costanti, perché G è funzione non soltanto di T e P, ma anche del numero di moli (n_1, n_2 etc.) delle specie chimiche che costituiscono ciascuna fase. L'energia libera di ciascuna fase può essere rappresentata da una equazione del tipo

$$G=f(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

E per una variazione infinitesima dello stato del sistema, è

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i$$

Le prime due derivate parziali sono a composizione costante e portano, in base alla (5), alla relazione

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S$$

Indicando poi con l'espressione

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Si arriva a:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Si definisce **potenziale chimico** μ_i della specie chimica i in una fase, la quantità di cui aumenta l'energia libera della fase per l'aggiunta di una mole di quella specie i , essendo costanti T, P ed il numero di moli di tutte le altre specie chimiche. In base a questa definizione, il potenziale chimico viene anche indicato come energia libera parziale molare. Parziale, perché è una parte dell'energia totale della fase e molare perché riferita ad una mole della specie considerata.

Supponiamo ora che in un sistema eterogeneo a T e P costanti, dn_i moli della specie i vengano trasferite dalla fase 1 ($-dn_i$ moli a potenziale chimico μ_{i1}) alla fase 2 ($+dn_i$ moli a potenziale chimico μ_{i2}). Dalla relazione precedente, si ha:

$$\begin{aligned} \text{per la fase 1:} \quad dG_1 &= -\mu_{i,1} dn_i \\ \text{per la fase 2:} \quad dG_2 &= \mu_{i,2} dn_i \end{aligned}$$

La variazione totale di energia libera sarà quindi

$$dG_{tot} = dG_1 + dG_2 = (\mu_{i,2} - \mu_{i,1}) dn_i$$

Il processo può essere irreversibile (spontaneo), reversibile (di equilibrio) oppure non spontaneo. Nel primo caso sappiamo che deve essere $dG_{tot} < 0$, quindi:

$$(\mu_{i,2} - \mu_{i,1}) dn_i < 0$$

Cioè

$$\mu_{i,1} > \mu_{i,2}$$

Pertanto perché dn_1 moli passino spontaneamente dalla fase 1 alla fase 2, il potenziale chimico di detta specie deve essere maggiore nella fase 1 che nella fase 2.

Generalizzando, in un equilibrio eterogeneo, una specie chimica tende a passare spontaneamente dalla fase in cui si trova in un'altra fase, solo se in questa il suo potenziale chimico è minore. Questo in analogia al passaggio di calore verso T minore o di lavoro verso P minore. Per un processo in equilibrio, i due potenziali devono essere uguali e si può affermare che si ha equilibrio chimico fra più fasi costituite da un certo numero di specie chimiche se il valore del potenziale chimico di ciascuna di queste è uguale in ciascuna delle fasi. Se infine il potenziale chimico della singola specie è maggiore in fase 2 che in fase 1, allora il passaggio non avviene.

[La regola delle fasi \(legge di Gibbs\)](#)

Introdotti i concetti di fase, varianza e potenziale chimico, siamo in grado di stabilire la regola delle fasi. Consideriamo un sistema in equilibrio, costituito da f fasi e da C specie chimiche che non reagiscono fra loro. Ammettiamo, per comodità di calcolo, che in ognuna della f fasi compaiano tutte le C specie e che le uniche variabili fisiche

siano T e P. Scegliamo come variabili chimiche del sistema le frazioni molari delle specie chimiche presenti in ciascuna delle f fasi. Avendo ammesso che fra le specie chimiche non esistano reazioni, fra queste variabili non esistono vincoli stechiometrici, ma poiché per descrivere la composizione di ciascuna delle fasi sono sufficienti $C-1$ frazioni molari, il numero totale delle variabili chimiche indipendenti è

$$f(C-1)$$

Se aggiungiamo T e P, anch'esse indipendenti ed uguali per tutte le fasi, il numero totale di variabili indipendenti è

$$f(C-1) + 2$$

Se il sistema è in equilibrio, il potenziale chimico di ciascuna delle C specie è uguale in ciascuna delle f fasi e questa condizione viene espressa dalle C catene di eguaglianze

$$\mu_{1,1} = \mu_{1,2} = \mu_{1,3} = \dots = \mu_{1,f}$$

$$\mu_{2,1} = \mu_{2,2} = \mu_{2,3} = \dots = \mu_{2,f}$$

... ..

$$\mu_{C,1} = \mu_{C,2} = \mu_{C,3} = \dots = \mu_{C,f}$$

Dove il primo indice indica il componente ed il secondo la fase. Questa catena di eguaglianze equivale a $C(f-1)$ eguaglianze indipendenti (se $a=b$ e $b=c$ allora anche $a=c$) intercorrenti fra le variabili indipendenti. Pertanto, la varianza del sistema vale:

$$V=f(C-1)+2 - C(f-1) = C+2-f$$

Concludendo, per un sistema in equilibrio, con certi valori di temperatura e di pressione, costituito da C specie, chimicamente indipendenti, distribuite in f fasi, il valore della varianza è dato da

$$V=C-f+2$$

Se nel sistema non avvengono reazioni, tutte le specie che lo costituiscono sono componenti indipendenti ed il valore di C è di immediata determinazione. Se invece vi sono reazioni chimiche, o altri tipi di equilibrio (es. prodotto di solubilità) allora ci sono anche vincoli di equilibrio chimico e diminuisce il numero di componenti indipendenti (in ragione del numero di vincoli). C si calcola come differenza fra il numero totale di specie chimiche che compaiono nel sistema ed il numero delle relazioni matematiche non equivalenti che intercorrono fra le concentrazioni delle specie chimiche che costituiscono ciascuna fase del sistema.

Torniamo al caso di una singola specie pura, cioè degli esempi fatti sul diagramma di stato dell'acqua. Nel primo caso, c'è una sola fase e la varianza vale:

$$V=1-1+2=2$$

Nel secondo caso ci sono due fasi

$$V=1-2+2=1$$

Nel terzo caso ci sono tre fasi

$$V=1-3+2=0$$

Osservazione: nel derivare la regola delle fasi, si è ammesso che ciascuno dei C componenti indipendenti fosse presente in ciascuna delle f fasi. Questa assunzione è stata fatta per semplificare il calcolo, ma il risultato finale resta uguale anche se questa condizione viene meno. Possiamo quindi enunciare la regola delle fasi (di Gibbs) in una maniera più generale: ***la varianza di un sistema costituito da C componenti comunque distribuiti fra f fasi e per il quale le uniche variabili fisiche siano temperatura e pressione è data dalla differenza fra il numero di componenti indipendenti aumentato di 2 ed il numero delle fasi.***

Esempi di calcolo della varianza

Esempio 1

Si consideri l'equilibrio eterogeneo



Ottenuto riscaldando alla temperatura T (mantenuta costante) in un recipiente chiuso ed inizialmente vuoto NH_4Cl solido. Per questo sistema, l'equilibrio è costituito da tre specie chimiche, fra le quali esistono una relazione di equilibrio (K_p) ed una stechiometrica.

Specie chimiche 3

Equilibrio chimico $K_p = P(\text{NH}_3)P(\text{HCl})$

Relazione stechiometrica: $[\text{HCl}] = [\text{NH}_3]$ oppure $P(\text{NH}_3) = P(\text{HCl})$

Quindi i componenti indipendenti sono

$$C=3-2=1$$

La varianza sarà data da:

$$V=1-2+1=0$$

Essendo il sistema isotermo, ovvero in questo caso la temperatura è fissata e quindi rimane solo la pressione. Varianza zero significa che se per esempio si varia la pressione del sistema, allora questo avrà un effetto univocamente determinato sulla concentrazione delle specie gassose presenti nel sistema.

Esempio 2

Due quantità scelte a caso di NH_3 ed HCl gassosi vengono poste in un recipiente chiuso ed inizialmente vuoto alla stessa temperatura T del caso precedente. Una certa quantità di NH_3 si combina con HCl per formare il sale solido e si ha ancora l'equilibrio di prima. Quanto vale la varianza?

La differenza con l'esempio precedente è che questa volta si parte da ammoniaca ed acido cloridrico non stechiometrici, ovvero anche se i due si combinano fra loro stechiometricamente, le loro quantità finali non sono legata dal vincolo stechiometrico di prima e quindi il sistema in questo caso ha due componenti indipendenti ($C=2$) e la varianza sarà pari ad 1.

Quindi dagli esempi 1 e 2 si evince che non basta conoscere l'equilibrio chimico, ma occorre anche conoscere come questo viene realizzato.

Esempio 3

Si consideri il sistema eterogeneo ottenuto riscaldando carbonato di calcio alla temperatura T , sempre in un recipiente chiuso ed inizialmente vuoto. Si stabilisce l'equilibrio:



Specie chimiche 3

Relazioni di equilibrio 1

Relazioni stechiometriche 0

Perché è sì vero che c'è una relazione stechiometrica fra l'ossido di calcio e l'anidride carbonica formati, ma questi due appartengono a fasi distinte, quindi il numero di componenti indipendenti è dato da:

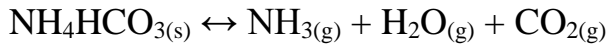
$$C=3-1=2$$

Cioè il fatto che il numero delle moli di ossido di calcio ed anidride carbonica sia lo stesso non introduce alcuna relazione fra le concentrazioni, ovvero fra le variabili intensive delle due fasi. Quindi la varianza è data da:

$$V=2-2+1=1$$

Esempio 4

Si consideri il sistema eterogeneo ottenuto riscaldando NH_4HCO_3 (idrogenocarbonato di ammonio) alla temperatura T in recipiente chiuso ed inizialmente vuoto. Si stabilisce l'equilibrio eterogeneo



Il numero di specie chimiche è pari a 4. Fra queste c'è una relazione di equilibrio chimico ed inoltre sappiamo che in fase gassosa valgono le relazioni:

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}_2]$$

Che sono 3, ma solo due delle quali sono indipendenti. Quindi 2 vincoli stechiometrici.

$$C = 4 - 1 - 2 = 1$$

$$V = 1 + 1 - 2 = 0$$

Esempio 5

Supponiamo che una volta stabilito l'equilibrio precedente, si aggiunga al recipiente una certa quantità di ammoniaca gassosa. L'equilibrio chimico rimane, ma delle relazioni stechiometriche ne rimane una sola:

$$[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}_2]$$

Da cui:

$$C = 4 - 1 - 1 = 2$$

E quindi

$$V = 1$$

Esempio 6

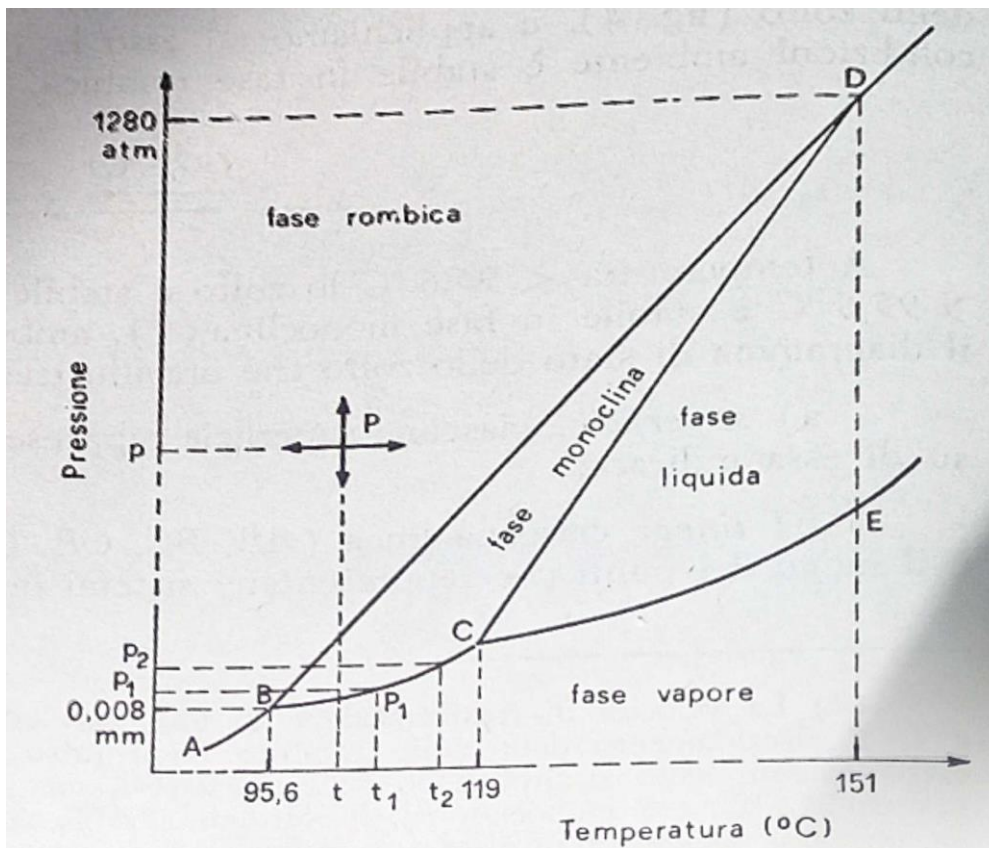
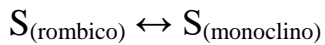
Ristabilito l'equilibrio dell'esempio 5, si aggiunge al recipiente una quantità a caso di anidride carbonica. Questo significa che rimane solo la relazione di equilibrio, mentre vengono meno tutti i vincoli stechiometrici, ovvero:

$$C = 4 - 1 = 3$$

$$V = 2$$

Esempio 7

Prendiamo in considerazione il diagramma di stato dello zolfo, il quale in condizioni ambiente è stabile in fase rombica, ma può dar luogo all'equilibrio:



Prendiamo un qualsiasi punto interno al diagramma e che non appartiene ad una delle linee di separazione delle fasi, ad esempio il punto P. P rappresenta zolfo in fase rombica e la varianza in P è:

$$V = C + 1 - f = 1 + 2 - 1 = 2$$

Sistema bivalente, cioè variando a piacere ed indipendentemente i valori della pressione e della temperatura (purché si resti nella zona di stabilità ortorombica), il sistema è costantemente costituito da zolfo rombico.

Se prendiamo invece in considerazione il punto P_1 , questo rappresenta una situazione di equilibrio fra due fasi (sistema monoclino solido e vapore), per cui la varianza diventa

$$V = 1 + 2 - 2 = 1$$

Cioè sistema monovariante, è possibile variare a piacere solo la temperatura (oppure la pressione), senza alterare il numero delle fasi.

Infine, nei punti B e C il sistema è zerovariante, o invariante.

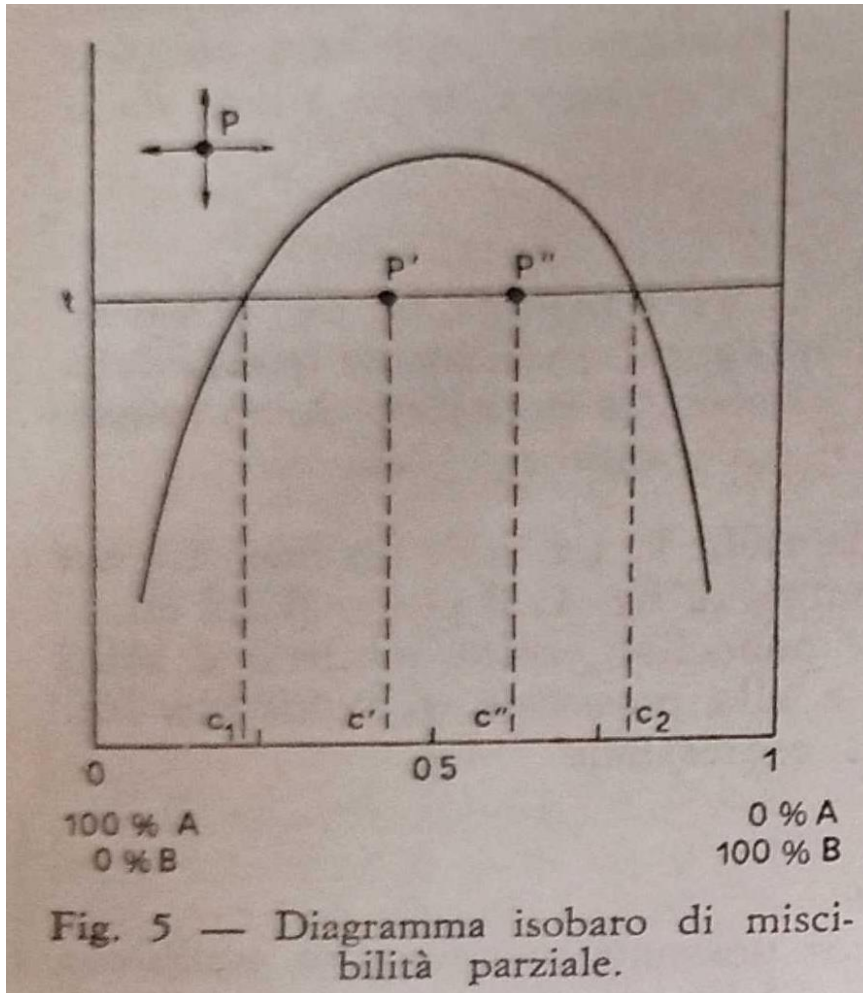
Osservazione: per sistemi monocomponenti, la regola delle fasi è:

$$V = 1 + 2 - f = 3 - f$$

Per cui al massimo è possibile che coesistano 3 fasi. Quattro fasi è impossibile perché darebbe varianza negativa, che non ha senso dal punto di vista fisico.

Esempio 8

Sistema costituito da due liquidi, con lacuna di miscibilità.



Punto P. Il sistema è costituito da due componenti (A e B) ed è monofasico

$$V=2+1-1=2$$

Sistema bivalente. È possibile variare a piacere sia T che la concentrazione senza alterare l'equilibrio.

Punto P' . Siamo nella lacuna di miscibilità.

$$V=2+1-2=1$$

Sistema monovariante. È possibile variare a piacere solo un parametro: si può dare per esempio un valore qualsivoglia alla T (restando nella lacuna), ma poi i valori delle concentrazioni delle due soluzioni coniugate restano definiti (ad esempio c_1 e c_2)

alla temperatura t). Oppure si può scegliere il valore di concentrazione di una delle due fasi ed allora sono fissati T ed il valore dell'altra concentrazione.

Altri esempio li troveremo in seguito.

Soluzioni e solubilità

Nella pratica industriale, l'acqua è praticamente l'unico solvente utilizzato per la cristallizzazione di sostanze inorganiche da soluzione. Se possibile, la si usa anche per la cristallizzazione di sostanze organiche, ma in questo caso spesso occorre ricorrere ad altri solventi perché sono poche le sostanze organiche solubili in acqua.

Saturazione e sovrasaturazione

Una soluzione satura, è una soluzione che si trova in condizioni di equilibrio termodinamico con la fase solida del soluto ad una specifica temperatura. Però spesso le soluzioni contengono più soluto di quanto previsto dalla condizione di equilibrio e vengono dette **sovrasature**. Il grado di sovrasaturazione si può definire dalla differenza;

$$\Delta c = c - c^*$$

Dove c è la concentrazione della soluzione e c^* è la condizione di equilibrio. Altre espressioni di uso comune sono i rapporti di sovrasaturazione S e σ

$$S = c/c^*$$

$$\sigma = \Delta c/c^* = S - 1$$

entrambe adimensionali. Per quanto riguarda la concentrazione delle soluzioni, questa si può esprimere in varie maniere, ma in generale le forme più usate sono Kg di sostanza anidra per Kg di solvente o Kg di sostanza idrata per Kg di solvente libero. La prima evita complicazioni quando c'è la possibilità che cristallizzino fasi diverse (sia idrate che anidre, la seconda conviene quando cristallizza una unica sostanza idrata. Per esempio, una soluzione di saccarosio sovrasatura a 20 °C contiene 2.45 Kg di saccarosio per Kg di acqua ed il corrispondente valore di c^* è 2.04. Questo significa che S vale $2.45/2.04 = 1.2$. Però se la composizione è espressa come Kg di saccarosio per Kg di soluzione, allora è $c = 0.710 = 2.45/(2.45+1)$, $c^* = 0.671 = 2.04/(2.04+1)$ e S diventa 1.058. In realtà nessuna di queste due espressioni rappresenta esattamente la vera sovrasaturazione termodinamica.

La forza motrice per la cristallizzazione è la differenza fra il potenziale chimico nei due stati (soluzione e cristallo). Per un soluto non solvatato che sta cristallizzando da una soluzione binaria, questo si può scrivere come

$$\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2 \quad (4)$$

Il potenziale chimico è definito in termini del potenziale standard μ_0 e della attività a :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (5)$$

Considerando che per un dato componente il potenziale standard μ_0 è lo stesso che si consideri la fase 1 o la 2, allora la forza motrice adimensionale per la cristallizzazione si può esprimere come:

$$\Delta\mu/RT = \ln (a/a^*) = \ln S' \quad (6)$$

Dove a^* è l'attività nello stato saturo ed S' è la sovrasaturazione della attività, mentre R e T sono la costante dei gas e la temperatura espressa in Kelvin rispettivamente. Se ne ricava

$$S' = \exp (\Delta\mu/RT) \quad (7)$$

Nel caso delle soluzioni di elettroliti, è più appropriato fare uso della attività ionica

$$a = a_{\pm}^{\nu} \quad (8)$$

dove ν è il numero di moli di ioni positivi e negativi in una mole di soluto ($\nu = \nu_+ + \nu_-$).

Quindi:

$$\Delta\mu/RT = \nu \ln S_a \quad (9)$$

Dove

$$S_a = a_{\pm} / a_{\pm}^* \quad (10)$$

Se invece si fa uso della altra espressione, la sovrasaturazione si può esprimere come

$$\sigma_a = S_a - 1 \quad (11)$$

E la (9) diventa:

$$\Delta\mu/RT = \nu \ln (1 + \sigma_a) \quad (12)$$

Nel caso di piccole sovrasaturazioni, ($\sigma_a < 0.1$), si può fare la seguente approssimazione:

$$\Delta\mu/RT \simeq \nu\sigma_a \quad (13)$$

Comunque, nella pratica la sovrasaturazione di solito si esprime in termini di concentrazione delle soluzioni.

Metastabilità

Lo stato di sovrasaturazione è una caratteristica peculiare di tutte le operazioni di cristallizzazione. Ostwald ha introdotto i termini sovrasaturazione *labile* e *metastabile* per descrivere soluzioni sovrasature nelle quali la nucleazione primaria avvenga spontaneamente (labile) oppure no (metastabile).

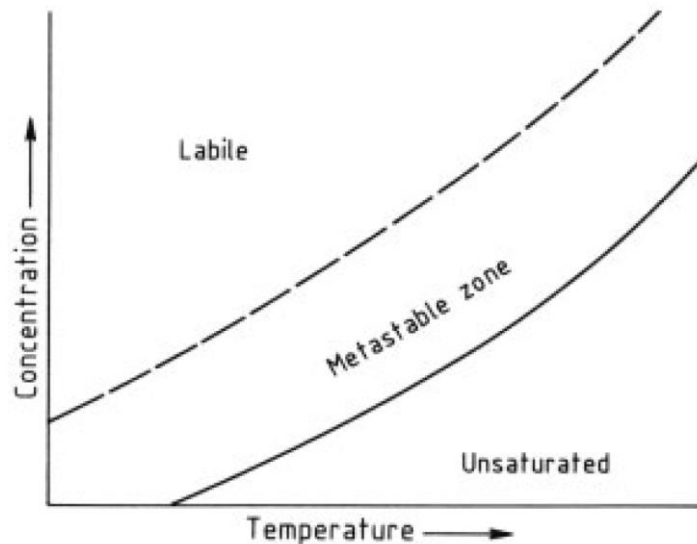
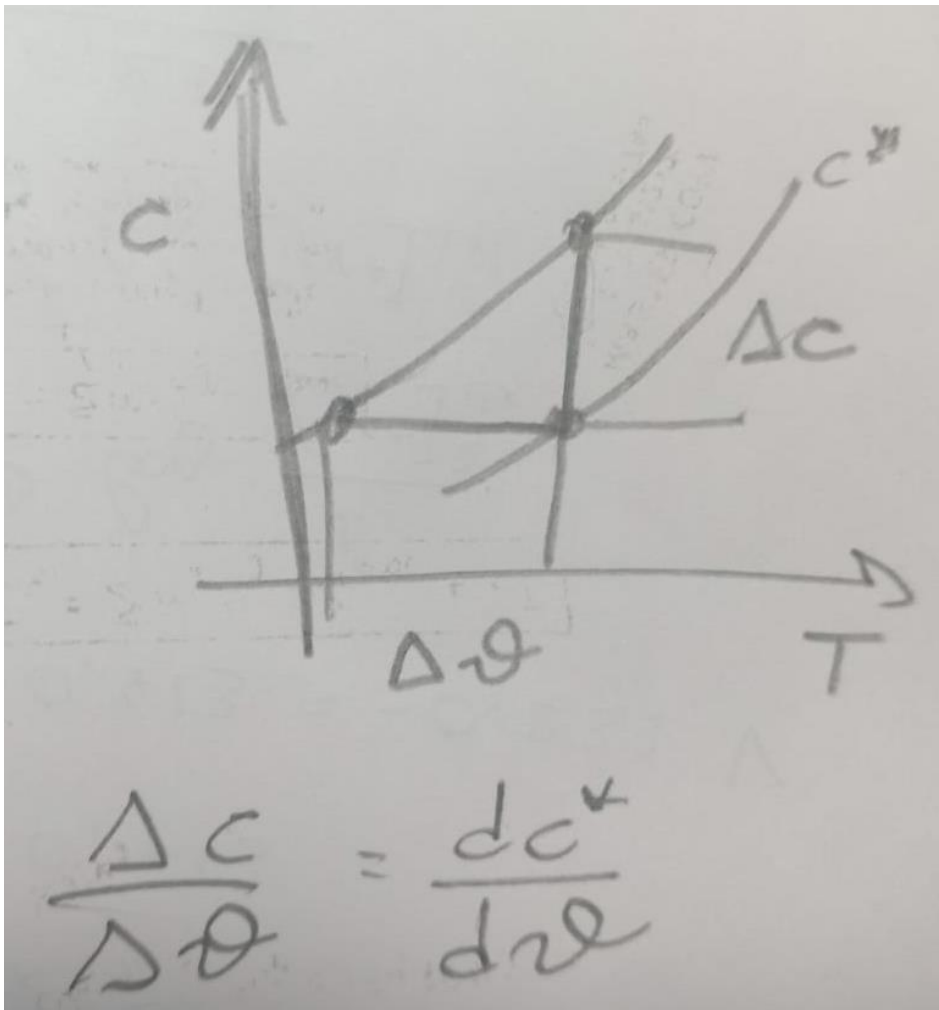


Figure 1. Solubility – supersolubility diagram

Miers e Isaac hanno proposto una rappresentazione della zona metastabile tramite un diagramma di “supersolubilità” tipo quello riportato in Figura 1. La curva inferiore equivale alle condizioni di equilibrio termodinamico e si può determinare accuratamente, mentre quella superiore (tratteggiata) è più incerta perché influenzata da fattori vari come per esempio la velocità alla quale questa concentrazione è raggiunta, il grado di agitazione e la presenza di cristalli o impurezze. Lo spessore della zona metastabile in genere si esprime come una differenza di temperatura $\Delta\theta$, che è legata alla corrispondente differenza di concentrazione Δc dalla pendenza della curva di solubilità $dc^*/d\theta$:

$$\Delta c = (dc^*/d\theta) \Delta\theta \quad (14)$$



Equilibri di fase

Sistemi ad un componente

Nei sistemi ad un componente, la T e la P sono le due variabili che influenzano gli equilibri di fase. La figura 2 mostra gli equilibri fra fasi solida, liquida e vapore nel caso dell'acqua.

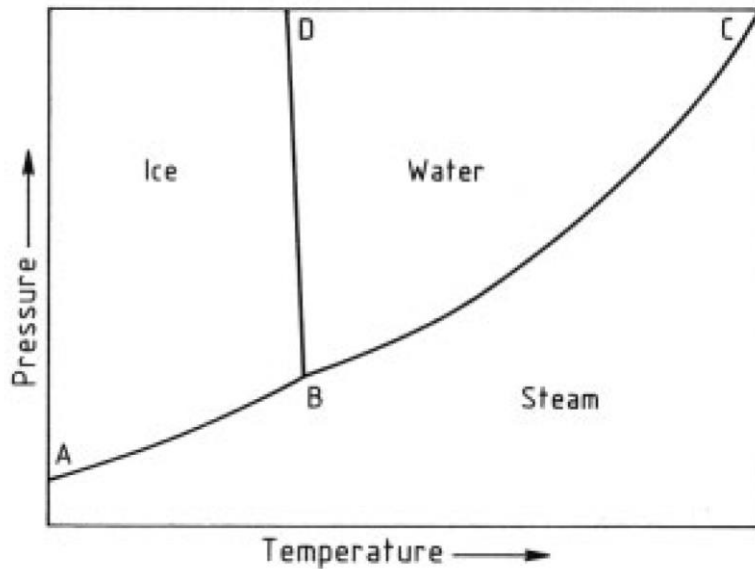
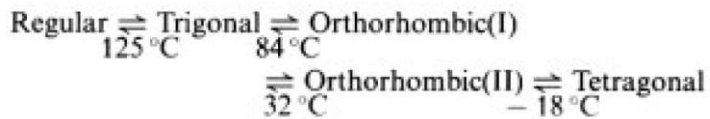


Figure 2. Phase diagram for water

Al punto triplo (B) (0.6kPa, 0.01 °C), le tre fasi sono in equilibrio. La curva di sublimazione AB registra la tensione di vapore del ghiaccio, la curva di vaporizzazione BC quella dell'acqua liquida. La curva di fusione BD registra l'effetto della pressione sul punto di fusione del ghiaccio. Questo è piuttosto inusuale, in quanto un aumento della pressione determina un aumento della temperatura di fusione nella quasi totalità dei sistemi monocomponenti, ma è il contrario nel caso dell'acqua (vedi esperimento del filo che attraversa il ghiaccio o pattinaggio sul ghiaccio).

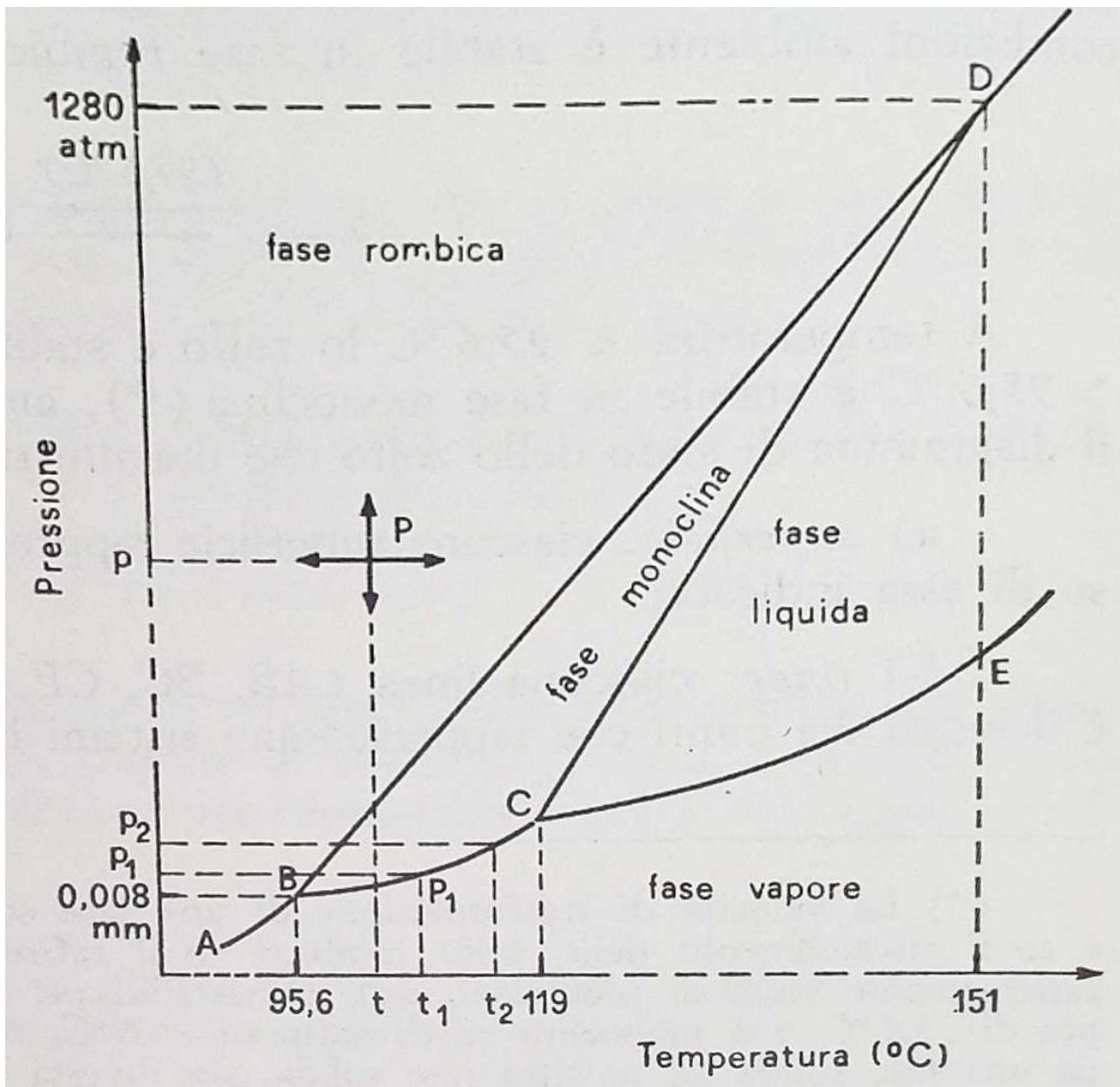
Polimorfi

Una singola sostanza può cristallizzare in diverse forme cristalline che possono avere diverse proprietà fisiche. Questa caratteristica è detta *polimorfismo*. Il carbonio per esempio ha 3 diversi polimorfi (grafite, diamante e fullerene). Il carbonato di calcio ne ha 3 (calcite, aragonite e vaterite) etc. Siccome un polimorfo è termodinamicamente stabile ad una data T e P, tutti gli altri polimorfi sono teoricamente capaci di trasformarsi in quello più stabile. In certi casi queste trasformazioni sono rapide e reversibili, in altri casi no. Si dicono enantiotropici i polimorfi interconvertibili e monotropici quelli che non lo sono. Grafite e carbone diamante per esempio, sono monotropici a T e P ambiente, mentre il nitrato di ammonio ha 5 polimorfi enantiotropici nell'intervallo di temperatura fra -18 e 125 °C:



Ad una data temperatura, la fase più stabile sarà sempre quella con la minor solubilità in qualsiasi solvente. Analogamente, ad una certa pressione la fase più stabile è sempre quella col punto di fusione più alto.

Un esempio potrebbe essere il caso del diagramma di fase dello zolfo, già visto parlando di varianza. Lo zolfo, che in condizioni ambiente è stabile in fase rombica, a 95.6°C dà luogo all'equilibrio rombico-monoclinico. Sotto 95.6°C lo zolfo è stabile in fase rombica e sopra in fase monoclinica, entrambe solide (Figura 4).



Nel diagramma compaiono:

- a) Superfici che rappresentano il campo di stabilità di una fase
- b) Linee (AB, BC, CE, CD, BD) che separano due superfici e sono il luogo dei punti che rappresentano sistemi in equilibrio costituiti dalle due fasi corrispondenti
- c) Punti tripli (B, C, D) di equilibrio fra tre fasi. Per esempio il punto C rappresenta l'equilibrio fra zolfo monoclino, zolfo liquido e zolfo vapore.

Se applichiamo la regola delle fasi si trovano esattamente le stesse conclusioni viste per l'acqua. Le superfici sono zone bivarianti, le linee monovarianti ed i punti tripli zerovarianti.

Sistemi a due componenti

In questo caso abbiamo 3 variabili (T, P e concentrazione) che possono influenzare gli equilibri di fase nei sistemi a due componenti. Nella maggior parte dei casi, gli effetti della pressione sono trascurabili e quindi si può ricorrere ancora ad una rappresentazione bidimensionale, nello spazio c, T.

Ci sono 3 importanti tipi di sistemi binari:

- Eutettici
- Soluzioni solide
- Sistemi con formazione di composti

Anche se questa terminologia in genere si usa per sistemi fusi, gli stessi tipi di comportamenti possono trovarsi anche in soluzioni acquose di sali, per esempio, ovvero nella pratica non ci sono differenze fondamentali fra il caso di un fuso ed una soluzione.

Eutettici

Un esempio di sistema eutettico binario AB è riportato in figura 3.

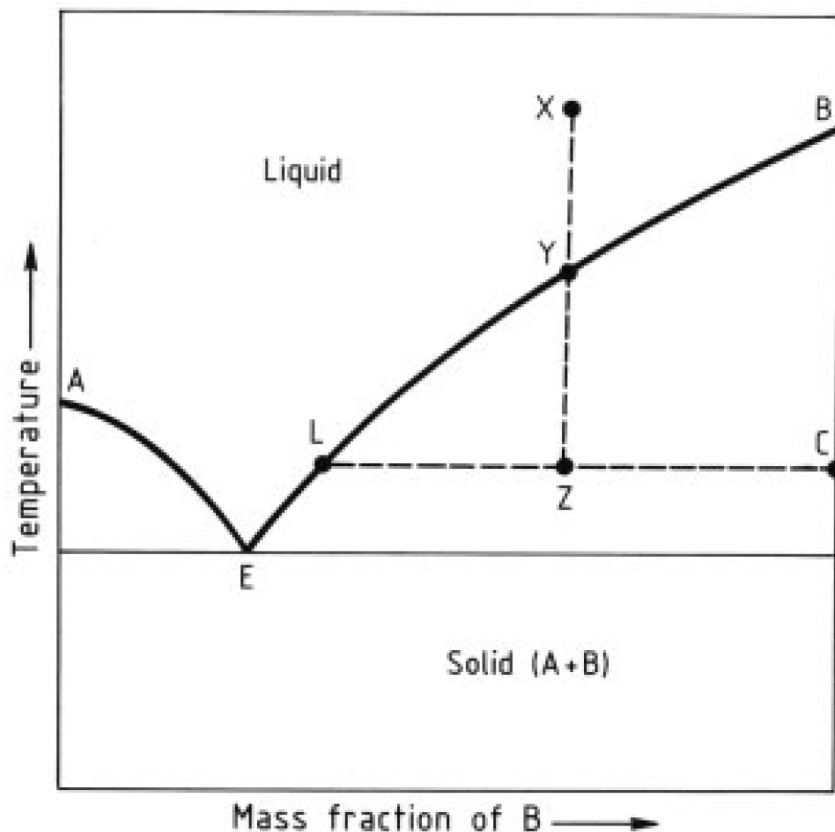


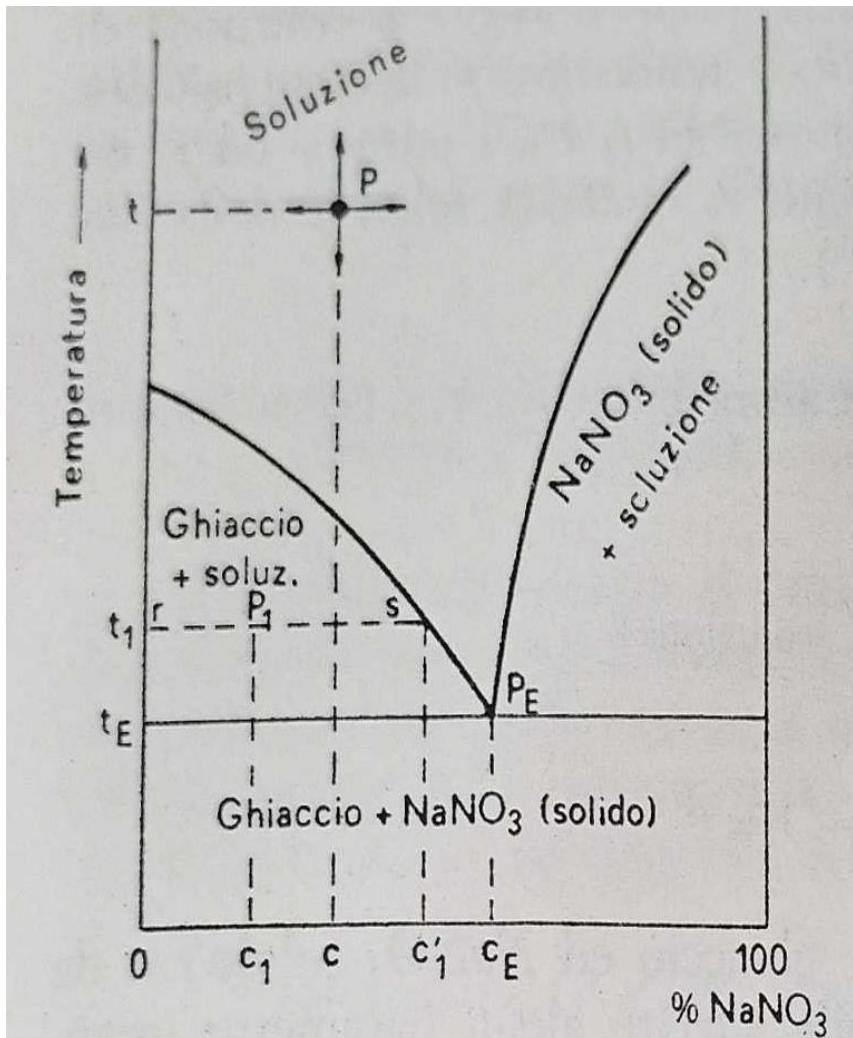
Figure 3. Phase diagram for a binary eutectic system AB

Il termine eutettico deriva dal Greco *eu tektos* = *facile da fondere* ed indica una miscela di componenti che ha la minor temperatura di cristallizzazione nel sistema. La concentrazione del componente B nel sistema AB è rappresentata dalla ascissa, mentre la temperatura è in ordinata. Il punto A è la temperatura di cristallizzazione del componente A puro e B di quello B puro. Le curve AE e EB rappresentano le temperature di inizio cristallizzazione di tutte le possibili miscele dei due componenti A e B. Sopra le due curve, tutte le miscele sono in fase liquida, cioè sono fuse. Se un fuso di composizione X viene raffreddato lungo la verticale XZ, si cominciano a formare cristalli nel punto Y. In teoria questi cristalli dovrebbero essere costituiti solo da componente B. Se si raffredda ulteriormente, si formano altri cristalli di B con conseguente arricchimento della soluzione in A (secondo la linea BE) fino a che si arriva al punto eutettico E al quale il sistema solidifica completamente. Per quanto riguarda le composizioni, la proporzione di massa solida e massa fusa alla temperatura Z si quantifica con il rapporto fra le lunghezze LZ e CZ (regola della leva). Analoghi ragionamenti si possono fare nelle zone dove si formano cristalli di A puro. Quindi per esempio, quando si arriva a completa solidificazione del sistema proseguendo sulla linea XYZ, si avrà una miscela solida di B puro e di eutettico.

Il punto eutettico è comune ad entrambe le curve. Un liquido con questa composizione, se raffreddato alla temperatura di eutettico cristallizza senza variazioni

di composizione e continua a depositare questi cristalli fino alla completa solidificazione del sistema. *Anche se un eutettico in un dato sistema ha una composizione chimica definita, non va visto come un composto chimico, ma è semplicemente una miscela fisica dei componenti individuali.*

Vediamo la varianza in questo caso.



Partiamo dal punto P. Siamo in fase liquida e ci sono due componenti (acqua e nitrato di sodio). Poiché il diagramma è isobaro, cioè a pressione costante, la pressione non rappresenta una variabile. È come dire che la regola delle fasi la posso scrivere come:

$$V = C - f + 1$$

E quindi:

$$V = 2 - 1 + 1 = 2$$

Punto P₁. I componenti sono sempre 2, ma anche le fasi sono due e quindi

$$V = 2 - 2 + 1 = 1$$

Cioè il sistema è **monovariante**, perché se per esempio variamo la temperatura, si vede che varia la composizione di una delle due fasi, cioè la concentrazione della soluzione, ovvero l'equilibrio del sistema. Lo stesso vale per un qualunque punto appartenente alla linea di inizio cristallizzazione.

Se consideriamo il punto P_E , le fasi sono 3 (ghiaccio, sale solido e soluzione), per cui $V=2-3+1=0$

Non è possibile variare alcun parametro senza alterare l'equilibrio. Per esempio se si aumenta la T scompaiono le due fasi solide, oppure se si aumenta la concentrazione di sale scompare la fase ghiaccio.

Osservazione.

Riconsideriamo il sistema appena visto, perché è necessario un chiarimento. Per semplificare la trattazione, abbiamo detto che il numero di componenti è pari a due, ma in realtà le specie presenti sono 6: acqua, sale, H^+ , OH^- , Na^+ , NO_3^- . Però se si considerano tutte queste specie, aumenta anche il numero di vincoli, perché abbiamo l'equilibrio di dissociazione dell'acqua, la K_{ps} del sale, e due condizioni di vincolo stechiometrico:

$$K_w=[H^+][OH^-]$$

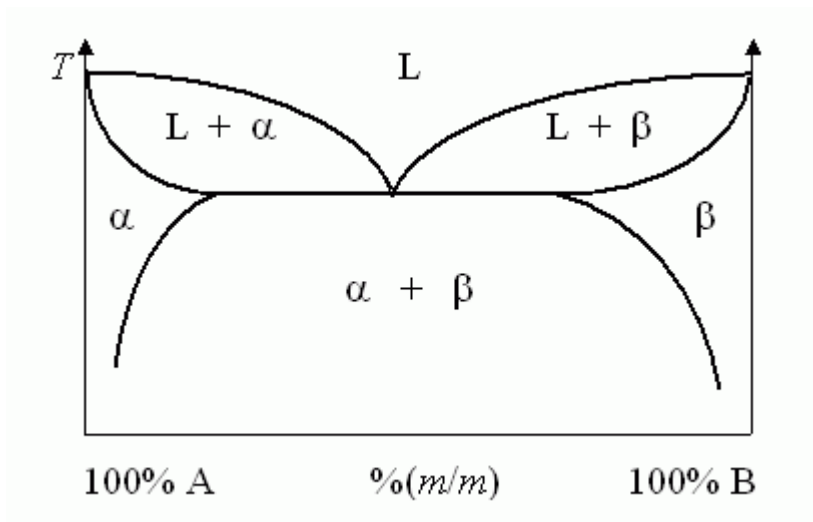
$$K_{ps}=[Na^+][NO_3^-]$$

$$[H^+]=[OH^-]$$

$$[Na^+]=[NO_3^-]$$

Ovvero 6 componenti e 4 vincoli, per cui il numero delle variabili indipendenti risulta comunque pari a 2.

Per concludere, è bene sottolineare che nella pratica, di solito, le trasformazioni eutettiche si presentano con diagramma di fase del tipo seguente:



Ovvero, difficilmente in corrispondenza dell'eutettico si formano A e B puri, è più probabile che si formino una fase α ed una fase β , che sono rispettivamente una soluzione solida (vedi paragrafo successivo) di B in A ed una soluzione solida di A in B, per le quali valgono considerazioni analoghe a quanto visto sopra.

Soluzioni solide

Il secondo tipo di sistema binario è la serie continua di soluzioni solide. Il termine soluzione solida o miscela di cristalli si riferisce ad una miscela intima, su scala molecolare, di due o più componenti. I componenti di una soluzione solida non si possono separare così facilmente come quelli di una miscela eutettica. Come mostrato in figura 4, i punti A e B rappresentano le temperature di cristallizzazione dei composti puri. La curva superiore (curva del liquidus) è la temperatura alla quale miscele di A e B iniziano a cristallizzare per raffreddamento. La curva inferiore (curva del solidus) invece rappresenta l'inizio della fusione per riscaldamento della fase solida. Un fuso di composizione X inizia a cristallizzare alla temperatura Y. Alla temperatura Z, il sistema consiste di una miscela di cristalli con composizione C ed un liquido con composizione L. Anche in questo caso, il rapporto fra fase cristallina e liquida si ottiene con la regola della leva, però questa volta i cristalli non consistono di un singolo componente (come era nel caso dell'eutettico) ma è una miscela intima (soluzione solida) dei componenti A e B. Per purificare ulteriormente i cristalli, questi devono essere fusi e ricristallizzati anche più volte. Cioè un eutettico si può purificare in una cristallizzazione singolo stadio, mentre per una soluzione solida serve sempre una cristallizzazione multistadio secondo una procedura che riprende il concetto della distillazione a piatti.

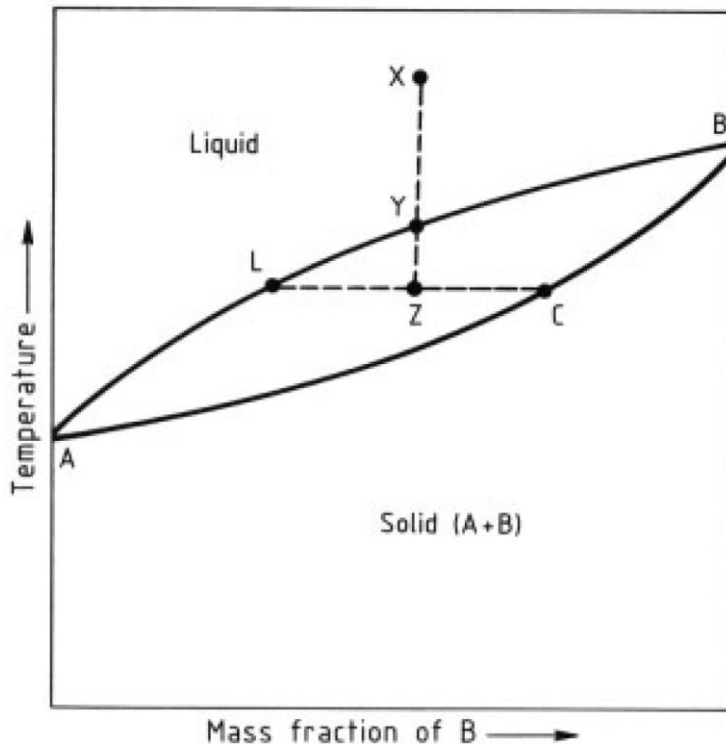


Figure 4. Phase diagram for a binary system AB composed of a continuous series of solid solutions
For explanation of symbols, see text.

Formazione di un composto

Soluto e solvente di un sistema binario possono combinarsi a formare uno o più composti differenti, per esempio idrati in soluzioni acquose. Se il composto può coesistere in un equilibrio stabile con una fase liquida della stessa composizione, si dice che ha un punto di fusione *congruente*, ovvero la fusione avviene senza che ci siano variazioni di composizione (è il caso del punto D in figura 5). In caso contrario, il punto di fusione si dice *incongruente* (figura 6).

In figura 5, i cicli di riscaldamento e raffreddamento seguono la linea verticale che passa da D e non ci sono variazioni di composizione. Invece in Figura 6 il composto D si decompone a temperatura T_1 che è inferiore al valore teorico T_2 . Quindi, se il composto D viene riscaldato, inizia a fondere a T_1 , ma la fusione non è completa. A T_1 il sistema di composizione D contiene cristalli di puro B in un fuso di composizione C. Se la miscela è raffreddata, si ottiene una miscela solida di B e D.

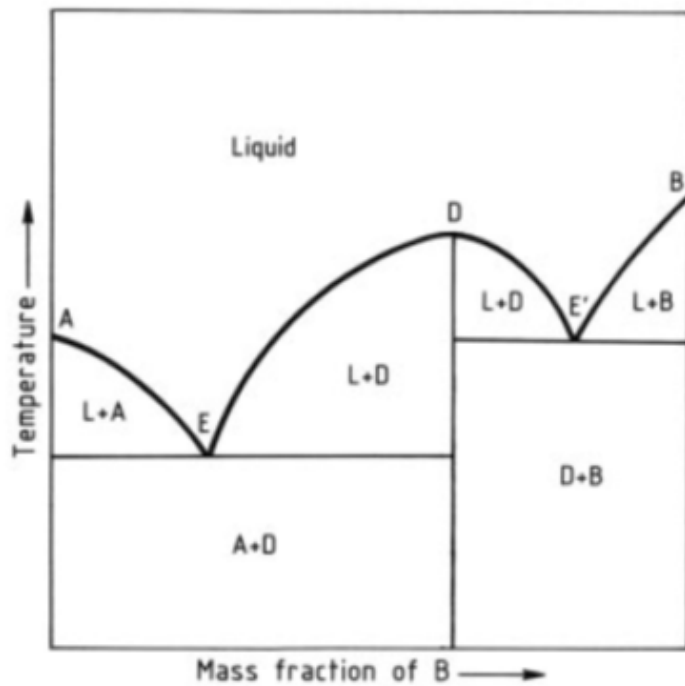


Figure 5. Phase diagram of a binary system AB that forms a compound D with a congruent melting point
 Symbols indicate the phases coexisting in equilibrium: L = liquid; E, E' = eutectics.

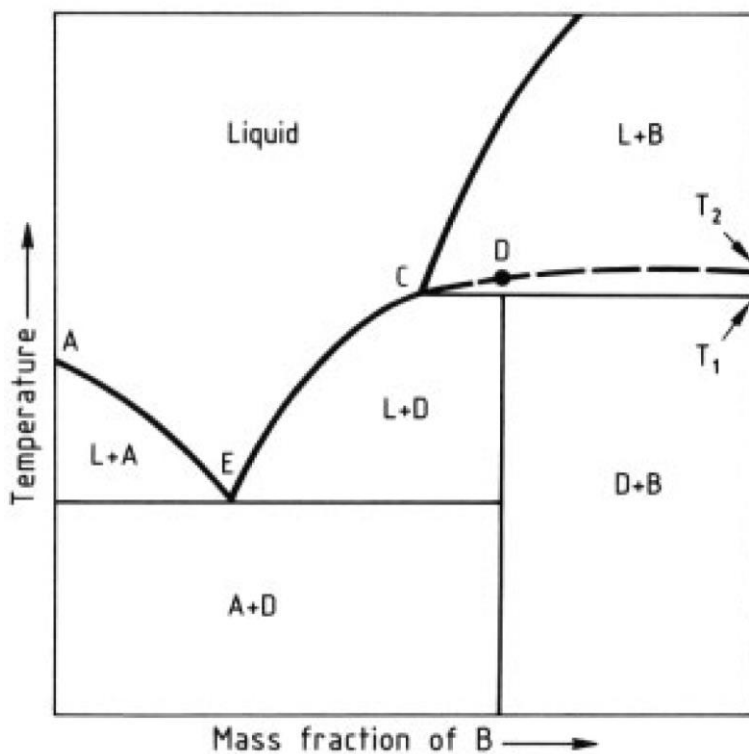
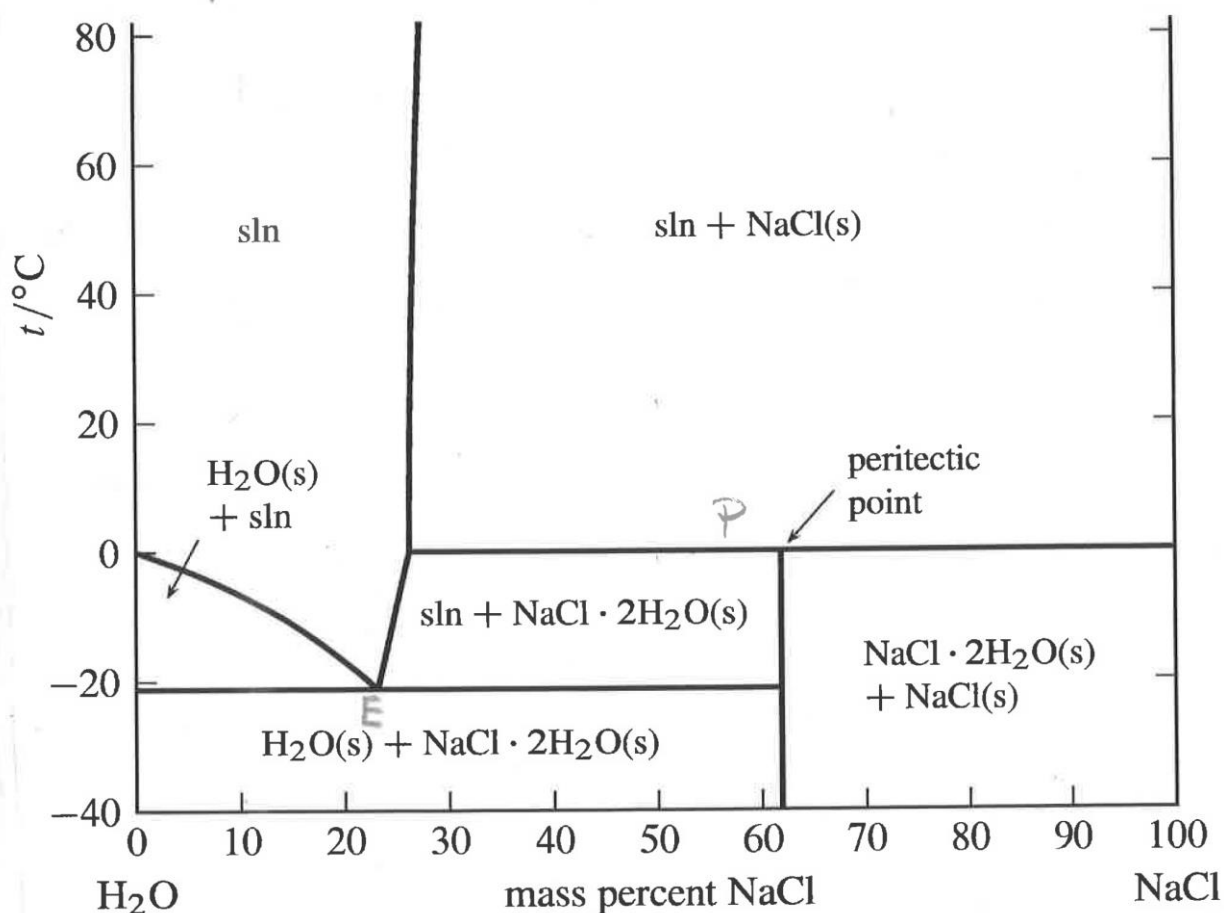


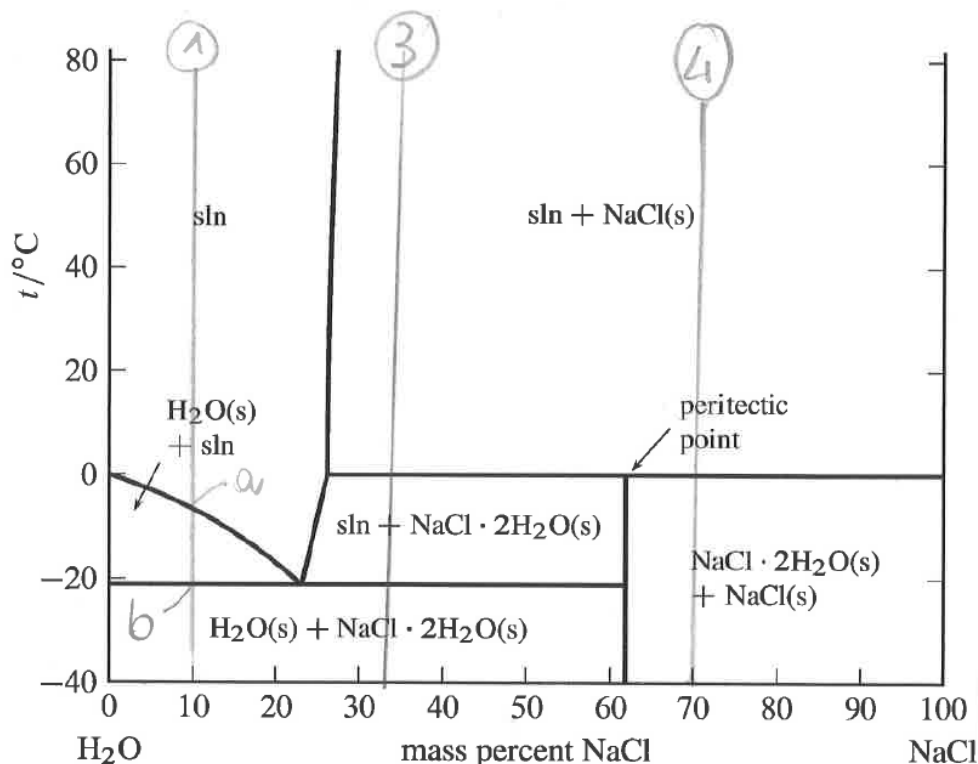
Figure 6. Phase diagram of a binary system AB that forms a compound D with an incongruent melting point
 Symbols indicate the phases coexisting in equilibrium: L = liquid; E = eutectic; T₁ = decomposition temperature of D; T₂ = theoretical melting point of D.

Trasformazione peritettica

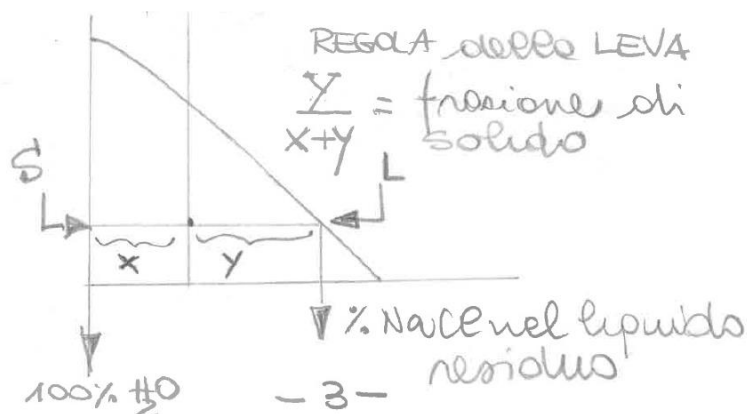
La lista delle possibili trasformazioni che si possono osservare in un sistema solido non si esaurisce con il caso dell'eutettico. Il diagramma seguente è relativo al sistema acqua-cloruro di sodio e contiene, oltre ad un eutettico, anche una trasformazione peritettica.



Cominciamo col valutare il sistema dal punto di vista della regola delle fasi. I componenti sono 7: H₂O, NaCl, H⁺, OH⁻, Na⁺, Cl⁻, Na·2H₂O. Come nel caso visto prima del nitrato di sodio, abbiamo 4 vincoli che vengono dalla K_w , K_{ps} e relazioni stechiometriche della dissociazione di acqua e sale. Un quinto vincolo in questo caso viene dalla stechiometria di formazione del sale idrato (in quanto questo non è composto indipendente, ma formato da altri due composti dello stesso sistema). Quindi di nuovo $7-5=2$ sono i componenti indipendenti. Nel diagramma sono presenti una trasformazione eutettica (E) ed una peritettica (P). Quest'ultima riguarda il cloruro di sodio anidro e quello biidrato. Con riferimento al diagramma seguente, vediamo i raffreddamenti di miscele di diversa composizione.



A partire dal **punto 1**, arrivati nel punto **a** si osserva la formazione di una fase solida costituita da ghiaccio. Scendendo da **a** verso **b** abbiamo la contemporanea presenza delle due fasi, la cui quantità relative si possono sempre calcolare con la regola della leva.



E le cui composizioni si possono vedere dal diagramma. In questa zona, ci sono 2 fasi e quindi il sistema è monovariante. Arrivati in **b** siamo alla temperatura eutettica, ovvero inizia a solidificare l'eutettico H₂O-Na·2H₂O. Quindi ci sono tre fasi e il sistema diventa invariante. Questo significa che la solidificazione si completa a T costante e poi si raffredda il sistema solido che rimane di composizione costante.

Se si parte dal **punto 3**, si raffredda in una zona dove si sta formando fase solida costituita da cloruro di sodio sino ad incontrare la linea della trasformazione

peritettica, dove inizia la formazione di una seconda fase solida costituita da cloruro idrato. Poiché ci sono tre fasi, la varianza è zero ed il sistema si trasforma a T costante. Quello che avviene è che tutto il cloruro di sodio si combina con il liquido per dare $\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in equilibrio con il liquido peritettico. Al termine della trasformazione peritettica, scompare la fase NaCl ed il sistema torna monovariante, ovvero rimuovendo altro calore, ricomincia a scendere la T e la soluzione si impoverisce un pochino di NaCl perché si forma altro $\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Arrivati all'eutettico si ha formazione isoterma (sistema invariante) di acqua ed $\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e poi raffreddamento della fase solida.

Se si parte dal **punto 4**, si parte da una situazione analoga alla 3, con presenza di soluzione e cloruro di sodio solido. Quando si arriva alla trasformazione peritettica, questa consiste nella ricombinazione di parte dell' $\text{NaCl}(\text{s})$ con tutto il liquido per dare una miscela di $\text{NaCl}(\text{s}) + \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. al termine della trasformazione, scompare la fase liquida, il sistema torna monovariante e si ha il raffreddamento del sistema solido sale + sale idrato.