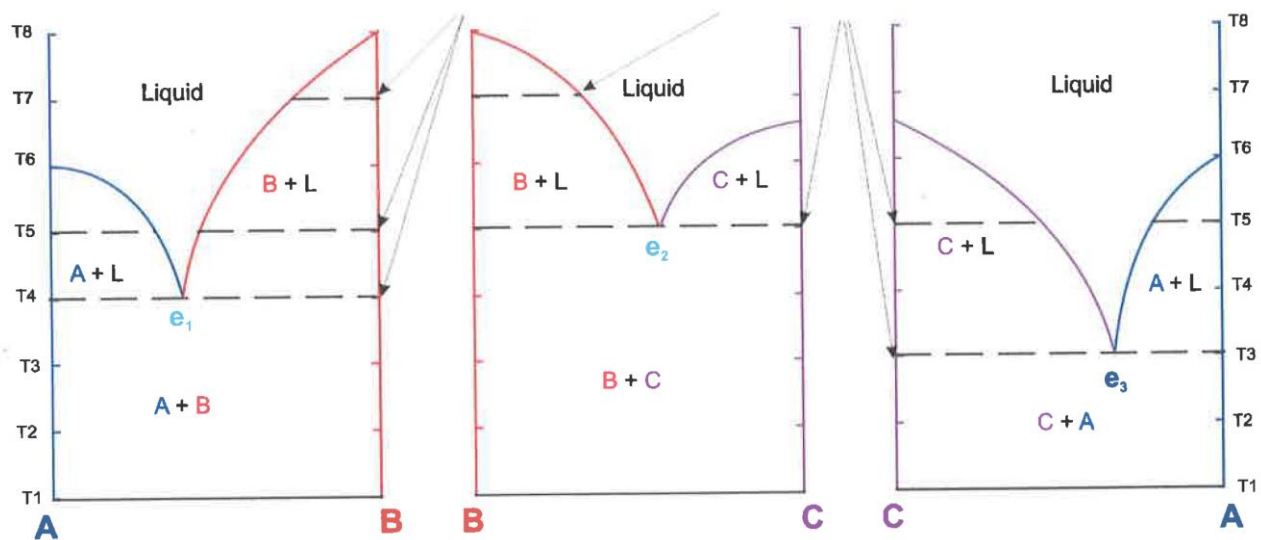


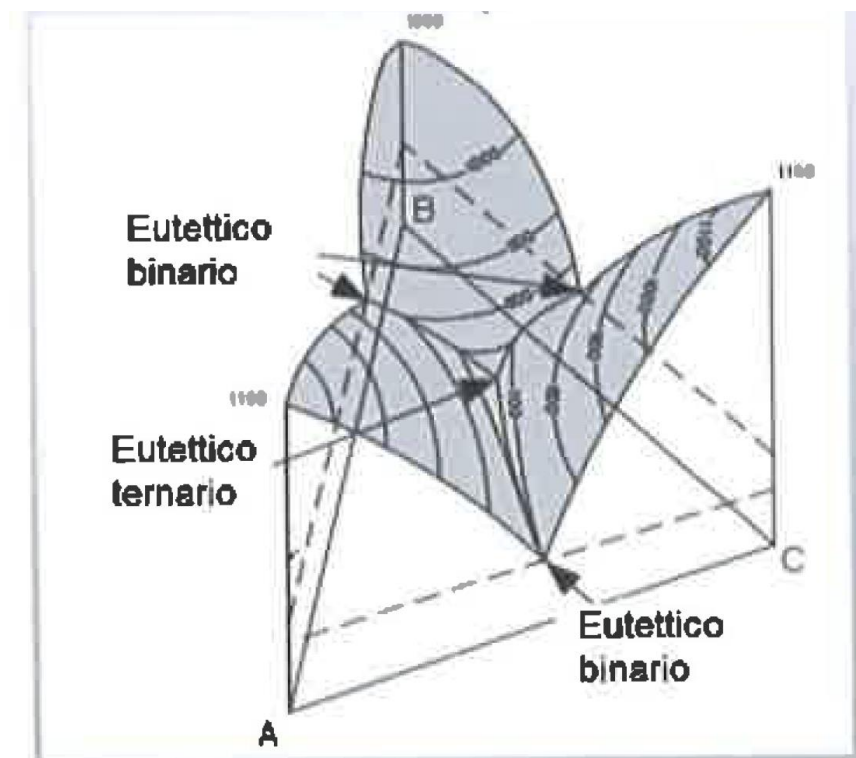
Sistemi a 3 componenti

In questo caso l'equilibrio di fase è affetto da 4 variabili: T , P , e concentrazione di 2 qualsiasi dei 3 componenti. Di nuovo l'effetto della pressione è trascurabile e quindi gli equilibri di fase sono rappresentati in diagrammi triangolari oppure in diagrammi tridimensionali isobari.

Consideriamo il caso di un sistema ternario nel quale tutte le tre coppie possibili di sottosistemi binari formano degli eutettici di minimo, ma anche un eutettico ternario. La rappresentazione dei tre diagrammi binari, la conosciamo.



Questi tre diagrammi binari formano le tre facce di un prisma che rappresenta il caso ternario:



Per quanto riguarda la regola delle fasi, abbiamo:

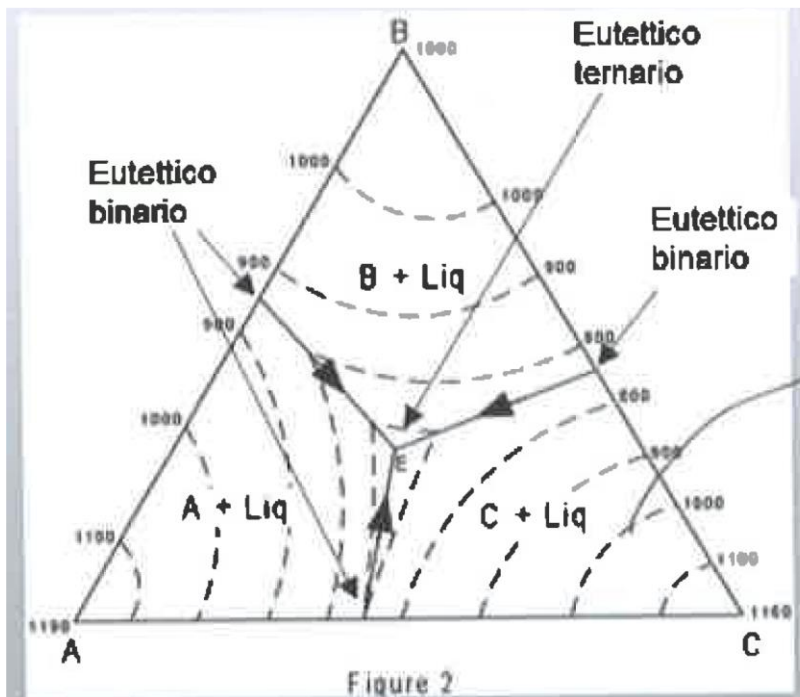
$V=3 (C) - 2 (F)+1=3-1+1 =3$ nel campo Liquido

$V=3-2+1=2$ nei campi “A+L”, “B+L” e “C+L”

$V=3-3+1=1$ sugli eutettici binari e sulle cotettiche

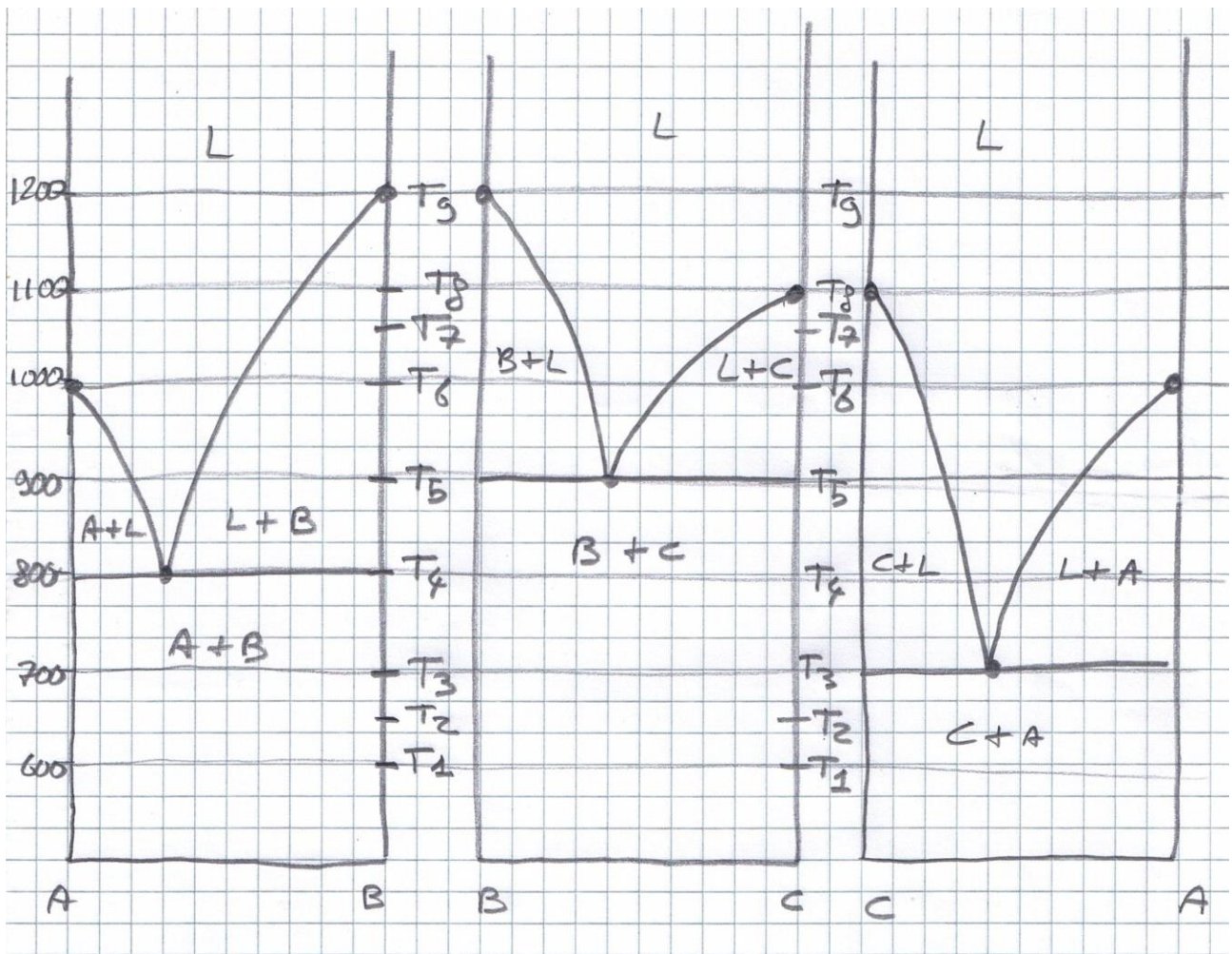
$V=3-4+1=0$ sull'eutettico ternario

La proiezione del diagramma ternario su un diagramma triangolare diventa:

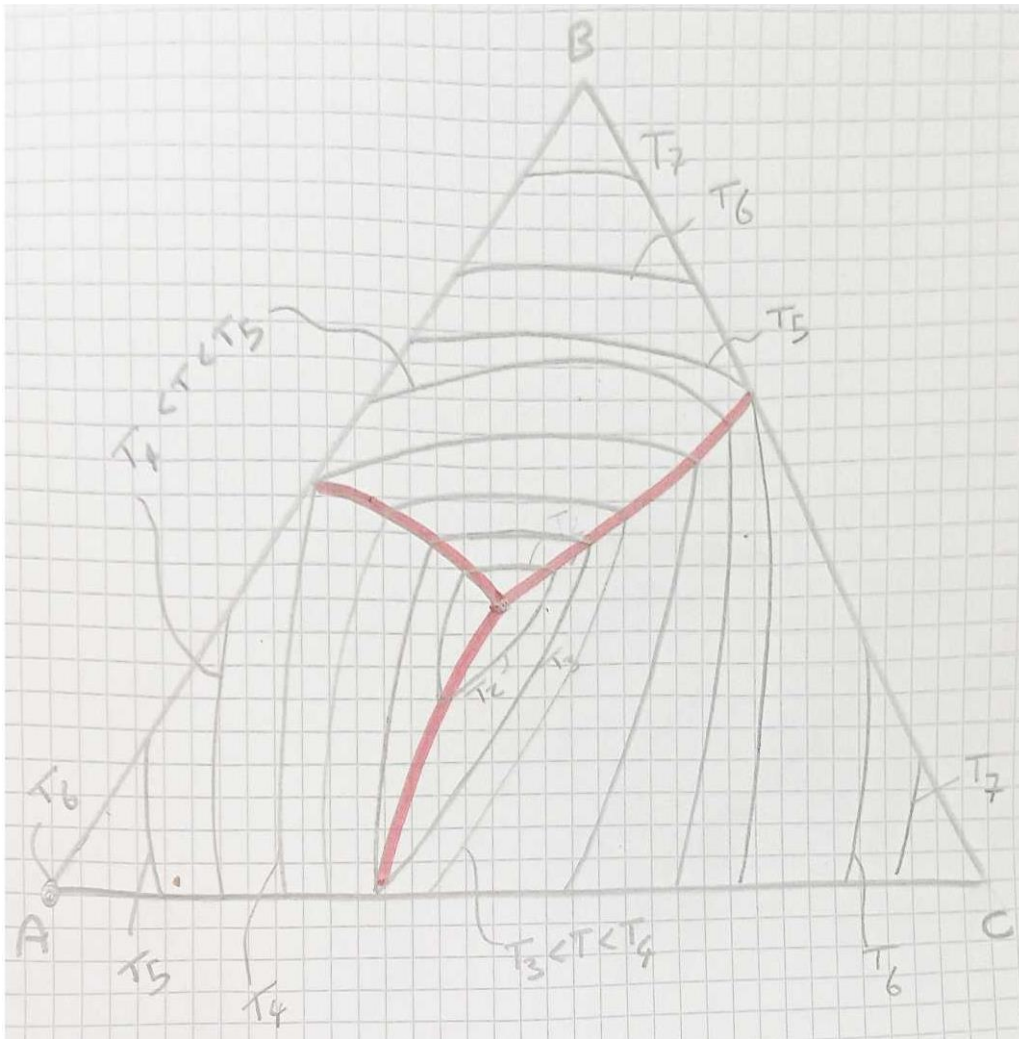


PROIEZIONE
della
SEZIONE
a T COST.

Cerchiamo di capire meglio l'andamento delle isoterme, con riferimento alla figura seguente, nella quale sono indicate 9 temperature (T_1 , T_2 , etc.) e supponendo che T_1 sia la temperatura di solidificazione dell'eutettico ternario.

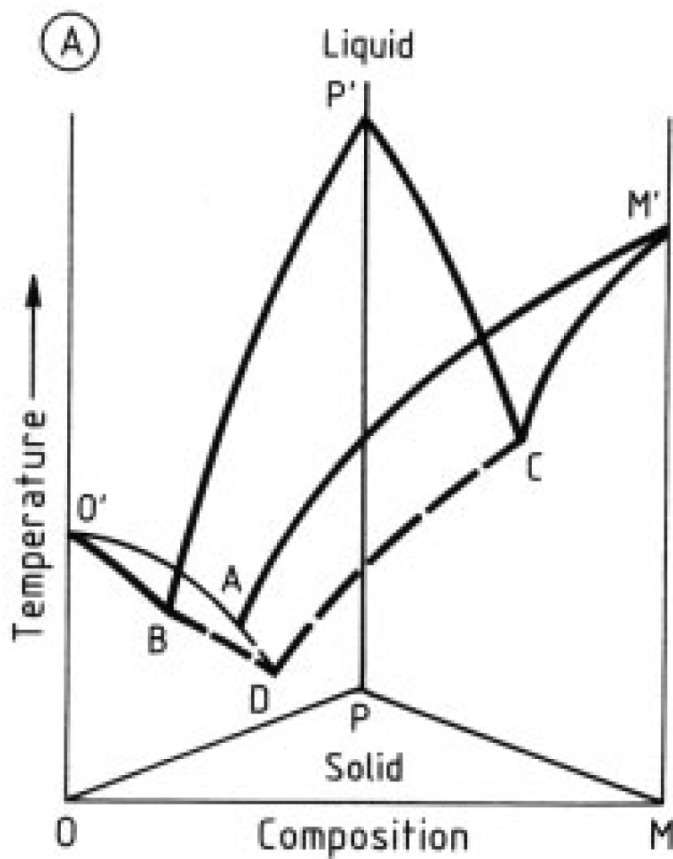


Qualsiasi isoterma ad una temperatura minore di T_1 (di fusione dell'eutettico ternario) corrisponde a sistema tutto solido e quindi non compare nella nostra proiezione. La isoterma a T_1 coincide esattamente con il punto eutettico ternario (non indicata nel diagramma). T_2 è maggiore della temperatura di fusione e quindi la isoterma T_2 appare intorno al punto eutettico ternario e forma una spezzata di tre segmenti che si toccano in corrispondenza delle linee che congiungono gli eutettici binari e ternario. Forma analoga hanno le isoterme successive che via via si allargano rispetto a quella a T_2 . Quando si arriva alla temperatura T_3 , questa coincide con la T di fusione dell'eutettico AC e quindi la spezzata deve toccare questo punto sulla linea AC.



Salendo oltre T_3 , la isoterma non è più una linea chiusa perché nella faccia AC incontra due volte la linea del liquidus. Arrivati a T_4 , si ha il contatto con l'eutettico AB e quindi dopo T_4 le isoterme sono spezzate anche sulla linea AB. A T_5 si tocca anche il terzo eutettico (BC). Arrivati a T_6 , la isoterma incontra la linea AC solo nel tratto fra eutettico e C, incontra due volte la linea BC e passa dal punto A, cioè T_6 coincide con la T di fusione di A puro. Quindi T_7 ha solo due segmenti, T_8 ne ha uno solo ed infine T_9 coincide con il punto B. Qualsiasi temperatura superiore a T_9 non compare sul diagramma perché è superiore anche alla T di fusione di B puro che è la più alta delle tre.

Un esempio pratico di questa rappresentazione è quello di figura 7 A per il sistema orto, meta e para nitrofenolo. I 3 componenti sono indicati come O, M e P. I punti O, M e P, sugli angoli verticali rappresentano i punti di fusione dei componenti puri (*o*- 45 °C, *m*- 97 °C, *p*- 114 °C). Le facce verticali del prisma, rappresentano i diagrammi temperatura-concentrazione per i 3 sistemi eutettici binari O-M, O-P e M-P, ciascuno dei quali è simile a quello riportato in figura 3.



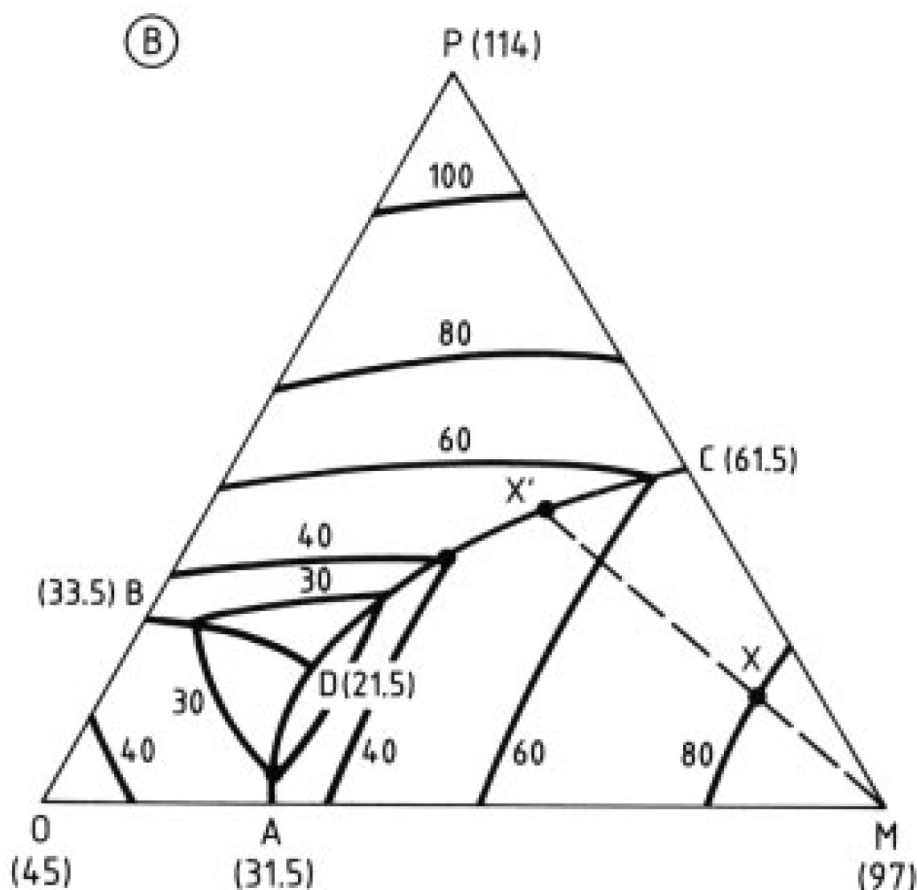


Figure 7. Eutectic formation in the ternary system *o*-, *m*-, and *p*-nitrophenol

A) Temperature – concentration space model; B) Projection on a triangular diagram

Numerical values represent temperatures in °C.

Gli eutettici binari sono rappresentati dai punti A (31.5 °C; 72.5 % O, 27.5 % M), B (33.5 °C; 75.5 % O, 24.5 % P) e C (61.5 °C; 54.8 % M, 45.2%P).

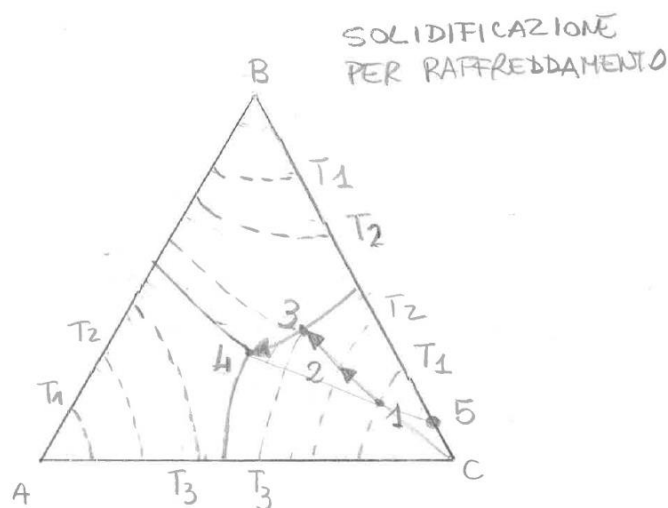
La curva AD, interna al prisma, rappresenta l'effetto di una aggiunta di componente P al sistema binario eutettico O-M (punto A). Analogamente, le curve BD e CD denotano la diminuzione del punto di congelamento (solidificazione) degli eutettici binari B e C rispettivamente, in seguito all'aggiunta del terzo componente. Il punto D, indica la più bassa temperatura alla quale fase solida e liquida possono coesistere in equilibrio ed è un punto di eutettico ternario (21.5 °C; 57.7 % O, 23.2 % M, 19.1 % P). A questa temperatura, e concentrazione, il liquido solidifica a formare una miscela solida dei tre componenti.

La parte di spazio sopra alla superficie di solidificazione, costituita dall'insieme delle curve del liquidus, rappresenta la fase liquida omogenea. Sotto questa superficie, fino al punto D si hanno solido e liquido in equilibrio. Sotto D si ha un sistema completamente solido. La figura 7B è la proiezione delle curve AD, BD e CD di figura 7A sulla base triangolare del prisma (proiezione di Jänecke-Le Chatelier). Gli apici del triangolo rappresentano i composti puri O, M e P ed i loro punti di fusione sono rappresentati fra parentesi. I punti A, B e C sono gli stessi della figura 7 A e anche D è ancora l'eutettico ternario. Il diagramma di proiezione è diviso nelle curve AD, BD e CD in 3 regioni che denotano le 3 superfici del liquidus nel modello tridimensionale. La temperatura scende dagli apici e lati del triangolo verso l'eutettico D. Nel diagramma sono riportate anche diverse isoterme che rappresentano punti della superficie del liquidus.

Le variazioni di fase che avvengono quando si raffredda una miscela ternaria, possono essere viste su questo diagramma triangolare. Una miscela fusa di composizione X, inizia a solidificare quando la temperatura arriva ad 80 °C. X sta nella regione ADCM e quindi il meta-nitrofenolo puro si deposita se la temperatura scende sotto questo valore. La composizione del rimanente fuso varia lungo la linea MX' nella direzione che si allontana dal punto M (per le quantità relative di C solido e fase liquida vale sempre la regola della leva). Arrivati nel punto X', dove la linea MX interseca la curva CD, la temperatura è di circa 50 °C ed inizia a cristallizzare anche p-nitrofenolo. Se si raffredda ancora, precipitano sia la forma meta che quella para e la composizione della fase liquida varia secondo la linea X'D. Quando la composizione del fuso e la temperatura raggiungono il punto D, cristallizza anche il terzo componente (orto) ed il sistema continua a solidificare senza variazioni ulteriori di composizione (eutettico ternario). Ragionamenti del tutto analoghi si possono fare per il raffreddamento di punti a partire da altre regioni del diagramma.

Osservazione:

quando la composizione del liquido raggiunge il punto X' ed inizia a precipitare anche il para, si hanno meta e para in fase solida, quindi la composizione del solido si può rappresentare sulla congiungente, cioè sul lato del triangolo. Man mano che la composizione del liquido si sposta sulla linea cotettica, la composizione del solido sale da tutto meta verso maggiori percentuali di para. Quando la composizione del liquido raggiunge la composizione eutettica, la composizione complessiva della fase solida è data dal punto 5 nel diagramma seguente:



Infatti la alimentazione iniziale (punto 1 in questo diagramma) si divide in 4 e 5. Da quel punto in poi inizia a precipitare anche il terzo componente solido e la composizione del solido si sposta lungo la linea 5-4 per arrivare sino al punto 1 che alla fine deve avere la stessa composizione del liquido di partenza.

Sistema L/S a tre componenti con presenza di soluti ionici in acqua

Consideriamo il caso in cui ci siano due soluti ionici che abbiano uno ione a comune, quindi per esempio KCl ed NaCl, oppure NaCl e Na_2SO_4 , etc. Un caso semplice è il sistema KNO_3 , NaNO_3 ed acqua a 50°C (figura 8). I sali non formano idrati e non si combinano chimicamente. Il punto A rappresenta la solubilità del KNO_3 in acqua a 50°C (46.2 g per 100 g di soluzione) e il punto C quella dell' NaNO_3 (53.2 g per 100 di soluzione). La curva AB indica la composizione di soluzioni ternarie in equilibrio con KNO_3 solido e la curva BC quelle in equilibrio con NaNO_3 solido. L'area che sta sopra la linea ABC rappresenta la regione delle soluzioni omogenee insature. Altre 3 aree triangolari sono poi costruite con le linee rette che vanno dal punto B agli altri due vertici. In B la soluzione è satura sia di KNO_3 sia di NaNO_3 .

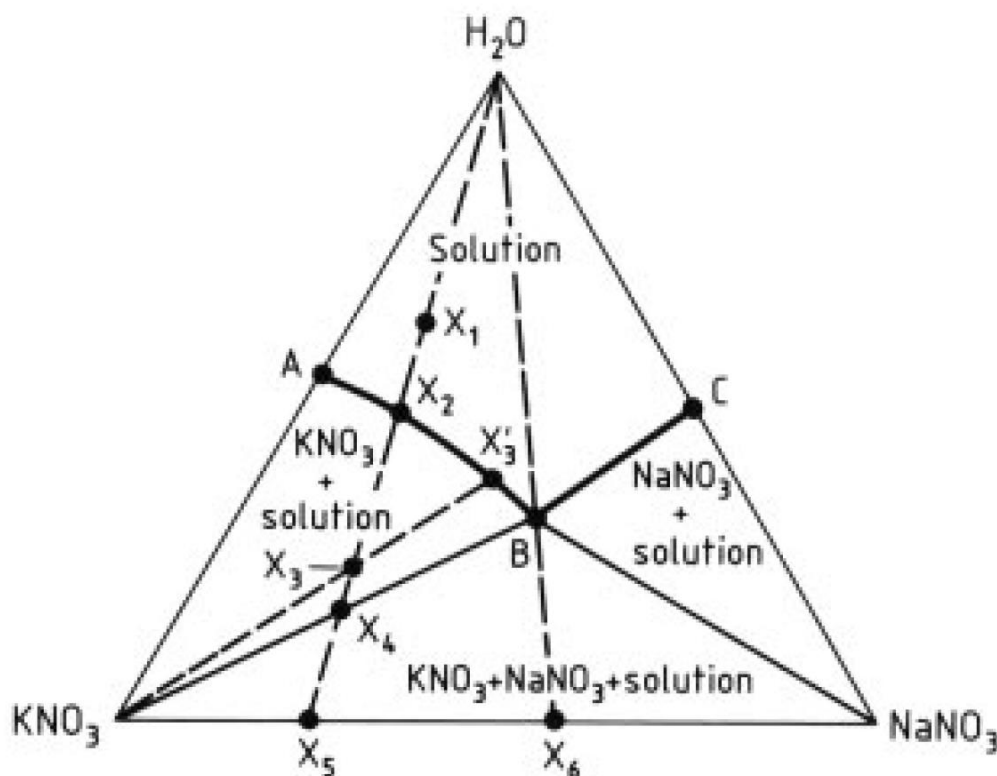


Figure 8. Phase diagram for the ternary system $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at 50°C

Supponiamo di partire dal punto X_1 e di far evaporare acqua isotermicamente. In questo caso, quindi, il sistema ha uno dei tre componenti che sta evaporando. Rispetto al caso precedente, nel quale si aveva solidificazione per cui tutti i componenti restavano nel sistema (come soluzione o come solido), qui abbiamo che la composizione complessiva del sistema liquido più solido sta variando. Questo vuol dire che la concentrazione della soluzione si può seguire lungo la linea X_1 - X_2 perché su quella linea rimane costante il rapporto fra i due sali, i quali rimangono nel sistema. All'aumentare della quantità di acqua che evapora, la composizione complessiva (soluzione+solidi) resta su questa linea e quindi a completa evaporazione dell'acqua si arriverà ad un sistema solido di composizione X_5 . Torniamo indietro, quando si arriva ad X_2 inizia la precipitazione di KNO_3 puro. Da questo momento in poi, continuando ad evaporare acqua, la concentrazione della soluzione si sposta lungo la linea AB . Arrivati per esempio alla composizione complessiva X_3 , la composizione della soluzione è rappresentata dal punto X_3' che sta sulla curva di saturazione AB . Cioè la composizione complessiva X_3 è data da somma di nitrato di potassio solido e soluzione di composizione X_3' . La cosa prosegue sino a quando la composizione della soluzione arriva al punto B in corrispondenza del quale la composizione complessiva è X_4 . La soluzione è ora

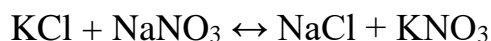
satura in entrambi i sali e la rimozione di ulteriore acqua porta alla precipitazione anche di NaNO_3 . Da questo punto, tutte le soluzioni in contatto col solido avranno composizione B, che è detto punto **eutonico** (o drying up point) del sistema. La composizione del solido parte dal vertice del nitrato di potassio e si sposta verso destra sino ad arrivare al punto X_5 sulla base del triangolo quando tutta l'acqua è evaporata. In maniera del tutto analoga, se c'è una soluzione insatura rappresentata da un punto che sta a destra di B, dalla quale si fa evaporare acqua in maniera isoterma, all'inizio si avrà precipitazione di solo NaNO_3 fino a che la composizione della soluzione arriva a B. Da quel momento precipita anche KNO_3 e la composizione della soluzione resta costante fino a che è evaporata tutta l'acqua. Se si rimuove isotermicamente acqua da una soluzione di composizione B, la composizione del solido che si deposita è data dal punto X_6 sulla base del triangolo e rimane invariata durante l'evaporazione.

Sistemi multicomponenti

Al crescere del numero di componenti, il sistema si complica sempre di più e lo stesso vale per la rappresentazione per via grafica, che comunque segue le stesse linee di ragionamento viste sino ad ora. Vediamo qualche esempio.

Due sali senza ioni a comune

Consideriamo due sali che non abbiano uno ione comune, come per esempio KCl ed NaNO_3 . Questo sistema può dar luogo alla reazione di decomposizione:



Abbiamo quindi due coppie di sali reciproci. L'equilibrio di questo sistema è convenientemente rappresentato con un diagramma di Janecke la cui costruzione è illustrata nella figura 3.4. Le ordinate rappresentano la frazione delle moli totali di anioni che esistono come NO_3^- , mentre l'ascissa è la frazione di cationi presenti come K^+ , essendo le due quantità calcolate su base secca, cioè senza considerare l'acqua. Ogni miscela anidra dei 4 sali può essere rappresentata in questo quadrato, nel quale i sistemi costituiti da un singolo sale costituiscono gli angoli.

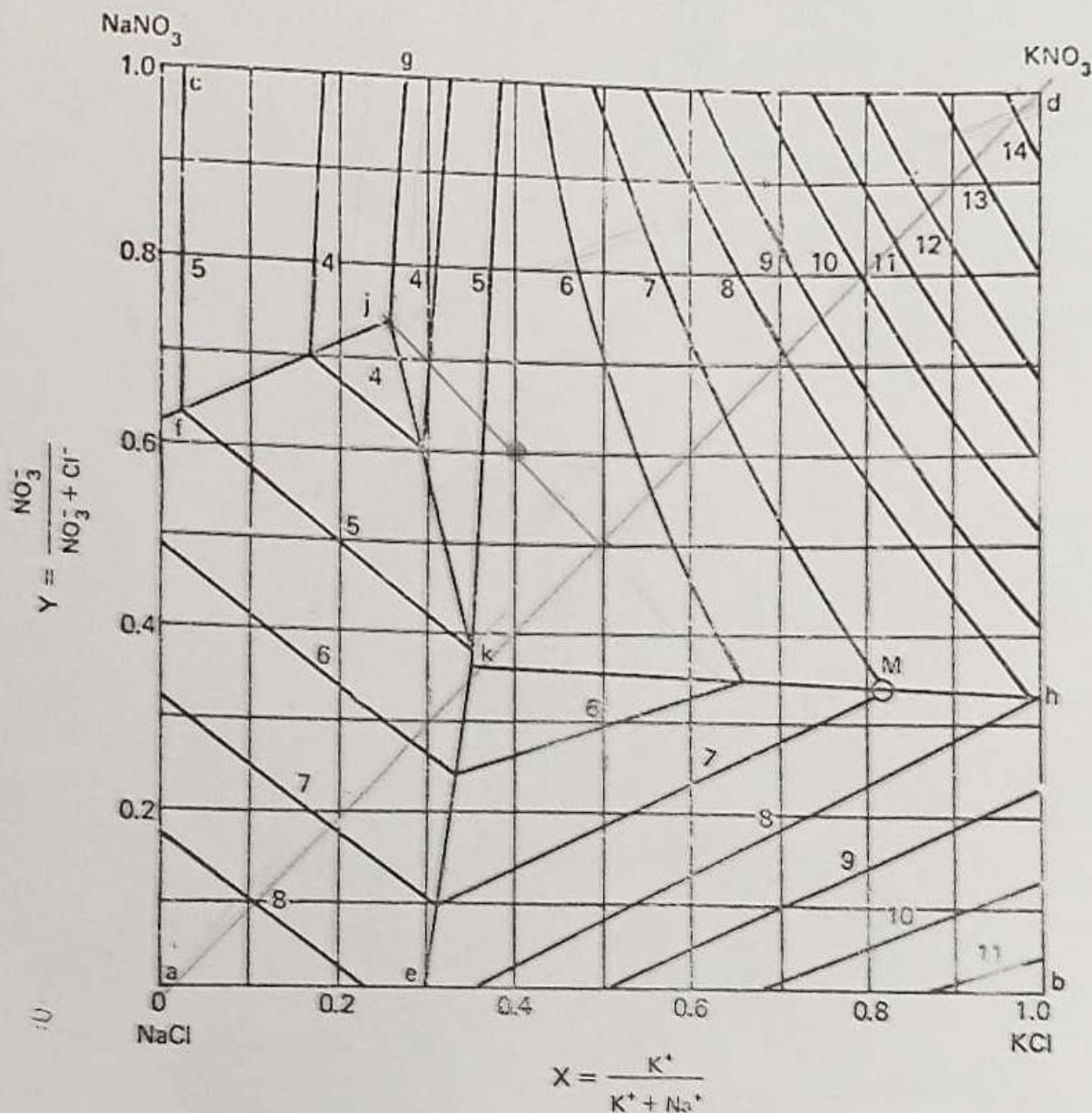
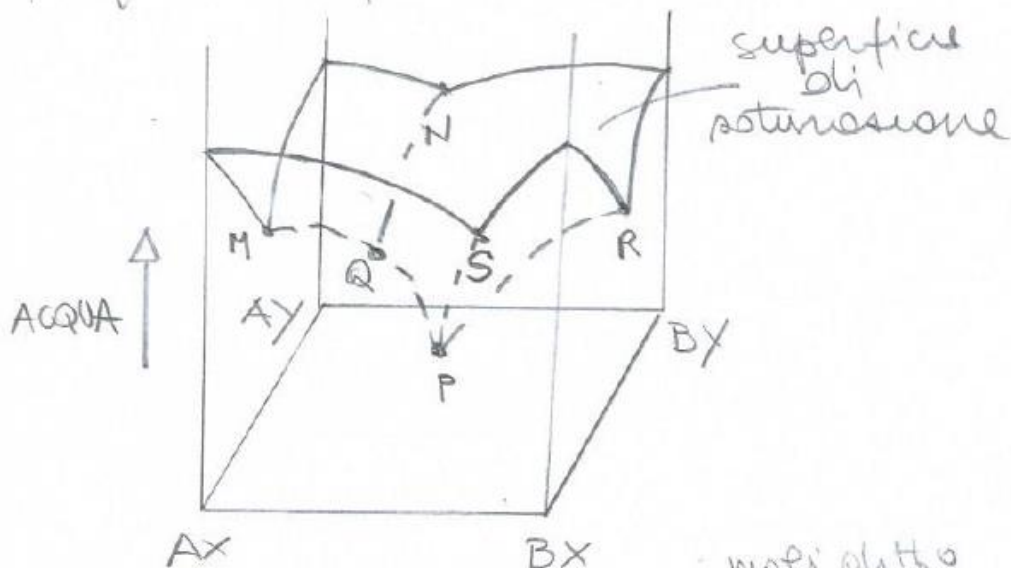


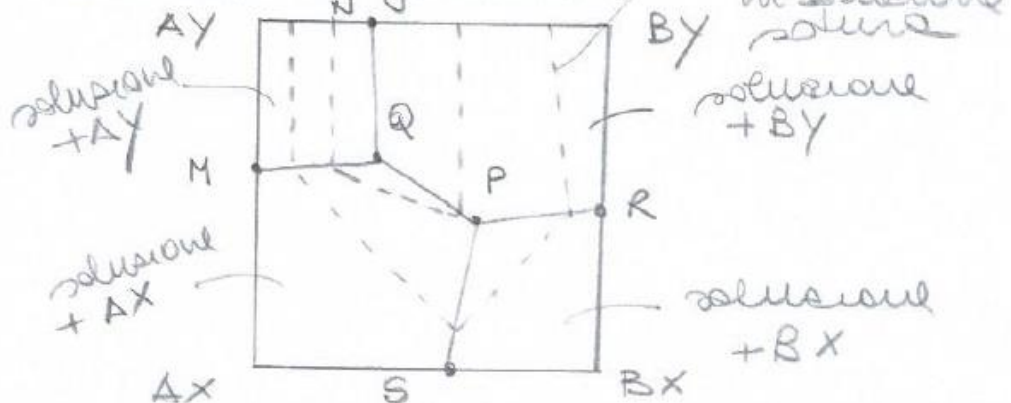
Fig. 3-4. Janecke diagram for the system $\text{NaCl} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at 250°C . The contour lines represent moles of water per mole of total salt in solution when that solution is saturated (123). X and Y are mole fractions

Volendo aggiungere l'acqua alla rappresentazione, si deve passare ad un sistema tridimensionale.

Modello spaziale ISOTERMO



PROIEZIONI DI JANECKE:



Tagliando il diagramma tridimensionale con dei piani orizzontali a contenuto costante di acqua e prendendo le intersezioni con le superfici di saturazione si ottengono le linee riportate sul diagramma (isomolari di acqua). Quindi, tutte le linee riportate nel diagramma si riferiscono a sistemi non secchi, ovvero ai sali disciolti in condizioni sature, con le moli di acqua per moli totali di sali disciolti riportati sulle linee stesse. Le fasi solide con le quali queste soluzioni sono saturate, sono indicate dalle linee più spesse. Quindi, tutte le soluzioni entro l'area *afjke* sono in equilibrio con NaCl solido, quelle in *bekh* con KCl solido, quelle in *cfjg* con NaNO_3 e quelle in *dgjkh* con KNO_3 . Tutte le soluzioni sulle linee di confine fra queste aree sono in equilibrio con due sali solidi. Di conseguenza, per esempio le soluzioni lungo la linea *ff* sono in equilibrio con NaCl ed NaNO_3 solidi. Infine, tre fasi solide possono coesistere solo in due punti, cioè in *j* e *k*. La soluzione in *j* è satura di NaNO_3 , KNO_3 ed NaCl, quella in *k* è satura di KNO_3 , NaCl e KCl. Non ci sono soluzioni sature che

possono essere in equilibrio contemporaneamente con NaCl ed NaNO₃, che quindi è detta *coppia* di sali *instabile*.

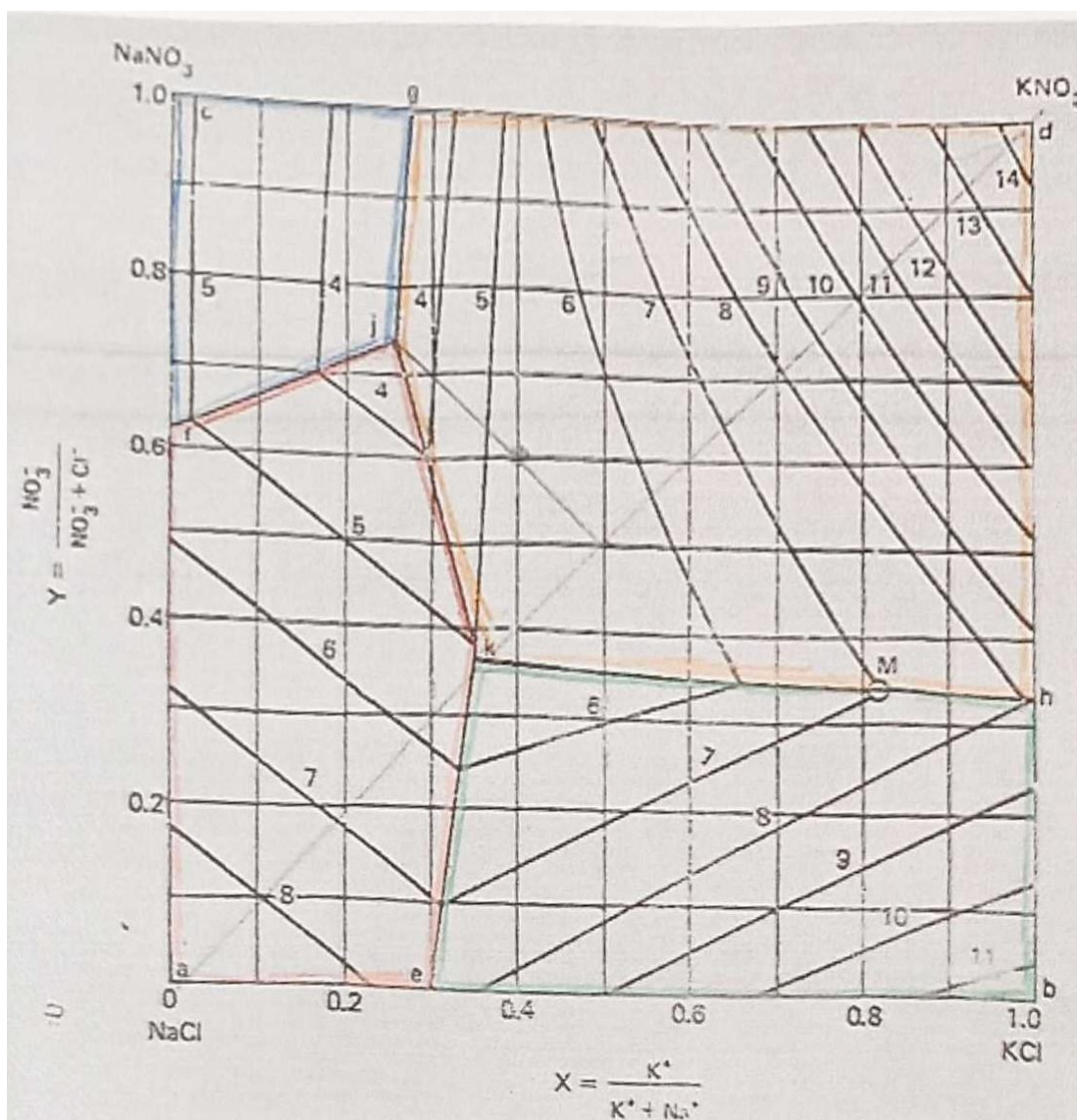


Fig. 3-4. Janecke diagram for the system NaCl - KNO₃ - H₂O at 250° C. The contour lines represent moles of water per mole of total salt in solution when that solution is saturated (123). X and Y are mole fractions

- Liq + NaHCO₃
- Liq + KCl
- Liq + NaNO₃
- Liq + KNO₃

Vediamo un esempio di calcolo. Tornando alla Figura 3.4:

Quale è la composizione della soluzione satura al punto M?

In questo punto abbiamo $Y=0.35$, $X=0.82$ e le moli di acqua per moli di sali disciolti sono 7. Quindi, per ogni mole di sale disciolto ci sono 0.35 moli di NO_3^- , 0.65 moli di Cl^- , 0.82 moli di K^+ e 0.18 moli di Na^+ .

Quale è la composizione della soluzione satura al punto j?

Ragionando come in precedenza, per ogni mole di sale disciolto, la soluzione satura contiene 0.73 moli di NO_3^- , 0.27 moli di Cl^- , 0.26 moli di K^+ e 0.74 moli di Na^+ e meno di 4 moli di acqua.

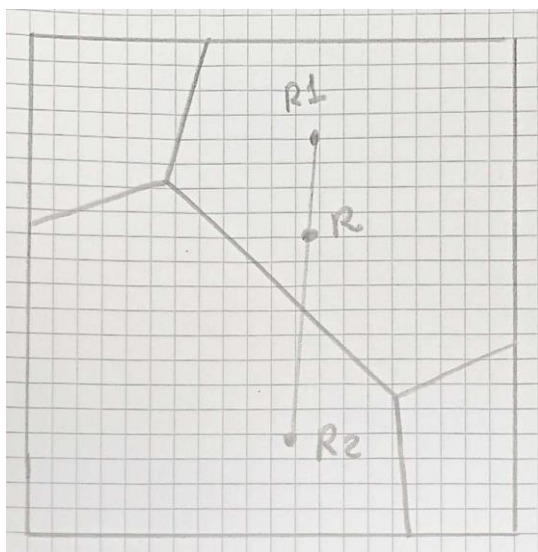
Si aggiunge acqua ad una soluzione satura di composizione M sino a che le moli di acqua per moli totali di sale disciolto sono pari a 20. Dove è nel grafico il punto rappresentativo della soluzione finale?

Aggiungendo acqua, i valori di X ed Y non cambiano, però la soluzione non è più satura, quindi è come se si salisse in verticale nella rappresentazione tridimensionale fatta poco sopra.

Regola della leva

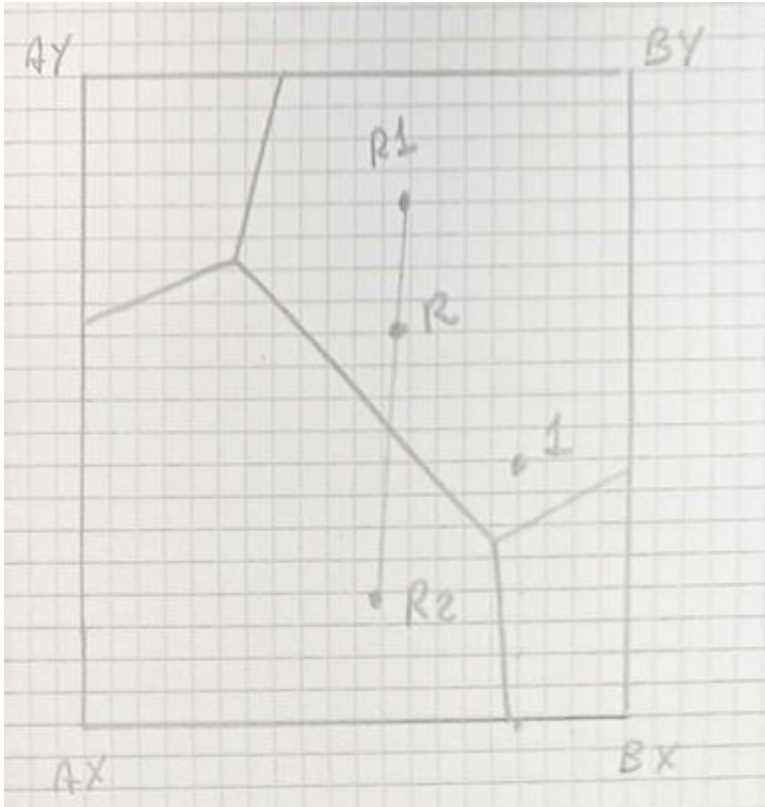
La si può applicare come per i diagrammi triangolari, anche in questa proiezione “secca” del diagramma di Janecke. Quindi, se si considerano N_1 moli di miscela secca in un qualunque punto del diagramma (sia R_1) e le si combinano con N_2 moli sempre di miscela secca, rappresentate dal punto R_2 , allora la miscela risultante (R) appartiene alla linea R_1 - R_2 ed è in posizione tale che:

$$\frac{R_1R}{RR_2} = \frac{N_2}{N_1}$$



Osservazione:

Un punto sul diagramma di Janecke individua in maniera univoca la composizione in termini di ioni, ma non di moli di sali che costituiscono la miscela di partenza. Per esempio:



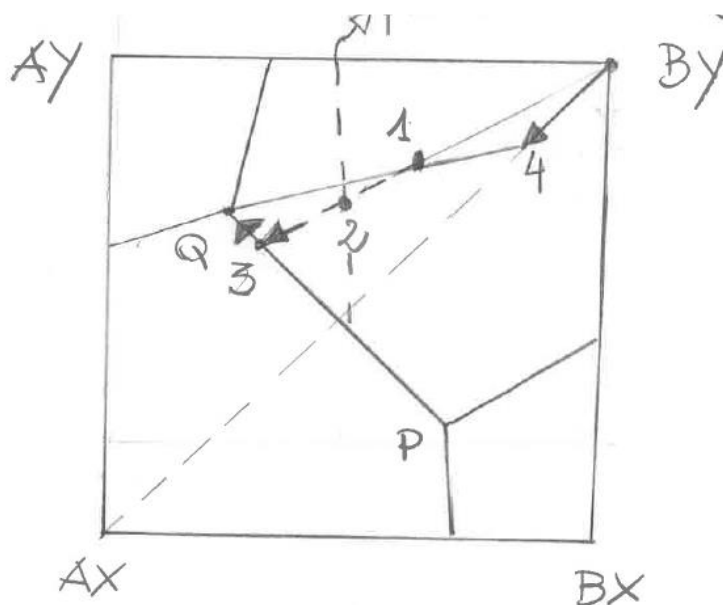
$$\begin{aligned} X_1 &= 0.8 = \frac{B^+}{(A^+ + B^+)} & B^+ &= 0.8 \\ Y_1 &= 0.4 = \frac{Y^-}{(X^- + Y^-)} & A^+ &= 0.2 \\ & & Y^- &= 0.4 \\ & & X^- &= 0.6 \end{aligned}$$

① $AY = 0.2$
 $\Rightarrow BY = 0.2, AX = 0$
 $\Rightarrow BX = 0.6$

② $AY = 0.1$
 $\Rightarrow AX = 0.1$
 $\Rightarrow BY = 0.3$
 $BX = 0.5$

③ $AX = 0.2$
 $\Rightarrow AY = 0$
 $BX = 0.4$
 $BY = 0.4$ etc

Vediamo allora i cammini di evaporazione, ovvero di cristallizzazione.



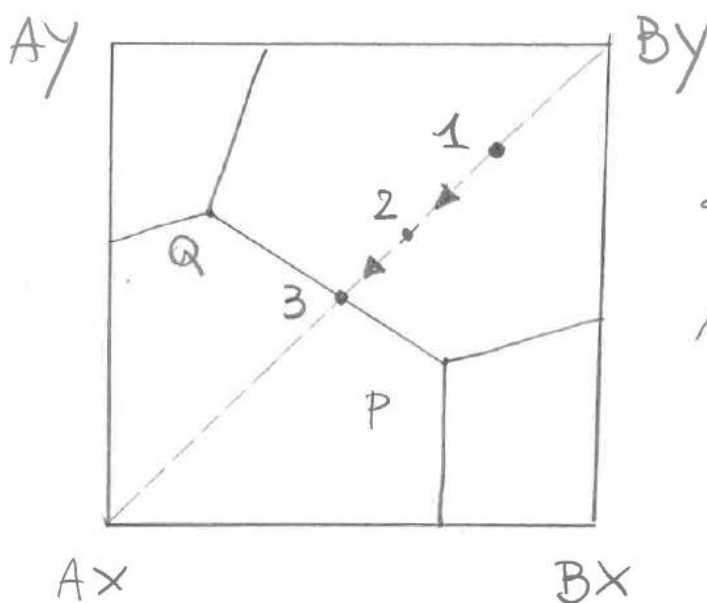
Partiamo da una soluzione satura rappresentata dal punto **1**. Facendo evaporare acqua, precipita sale BY e quindi la composizione della soluzione si sposta lungo la linea **1-BY**, allontanandosi da BY. Arrivati per esempio nel punto **2**, avremo soluzione satura di composizione **2** in equilibrio con sale BY. Poiché la somma di soluzione e sale deve fare la miscela di partenza **1**, se vogliamo le quantità relative di solido e liquido basta applicare la regola della leva:

$$\frac{BY}{\text{sale totale in 1}} = \frac{1-2}{2-BY}$$

E il contenuto di acqua in **2** si vede dalle linee della proiezione di Janecke.

Arrivati in **3**, inizia a precipitare anche AX e quindi la soluzione satura è in equilibrio con BY e AX. Da questo momento in poi, la composizione della soluzione satura si

sposta lungo la linea 3Q. contemporaneamente, la fase solida è costituita da BY ed AX per cui la composizione della fase solida si comincia a spostare lungo la diagonale BY-AX. In ogni istante, il punto sulla linea 3Q sarà allineato con il punto **1** e con il punto sulla diagonale e per le quantità relative di solido e sali in soluzione satura vale la regola della leva. Arrivati in Q, la composizione della fase solida è data dal punto **4**, la soluzione è adesso satura anche nel terzo sale, AY che inizia a precipitare. La composizione della soluzione rimane quindi costante e pari a Q sino a che tutta l'acqua è evaporata, ovvero **Q è un punto di essiccamento**, cioè un punto nel quale la composizione della soluzione si mantiene costante durante la evaporazione dell'acqua. Da questo momento in poi la composizione della fase solida si sposta lungo la linea **4-1** ed arriva in **1** quando tutta l'acqua è evaporata.



Consideriamo adesso un caso particolare, e cioè il caso in cui la soluzione di partenza stia sulla diagonale. Raggiunto il punto 3, abbiamo contemporanea presenza di AX e BY solidi, ma la composizione non si può spostare verso il punto Q perché in questo caso non potremmo mai avere che la somma delle tre frazioni facesse la composizione della alimentazione 1. Ovvero in questo caso **anche il punto 3 è un punto di essiccamento**.

Se consideriamo i diagrammi di Figura 3.6, nei quali la coppia stabile di sali è AM + BN (possono coesistere nelle condizioni rappresentate dalla linea *jk*) e la coppia AN BM è quella instabile.

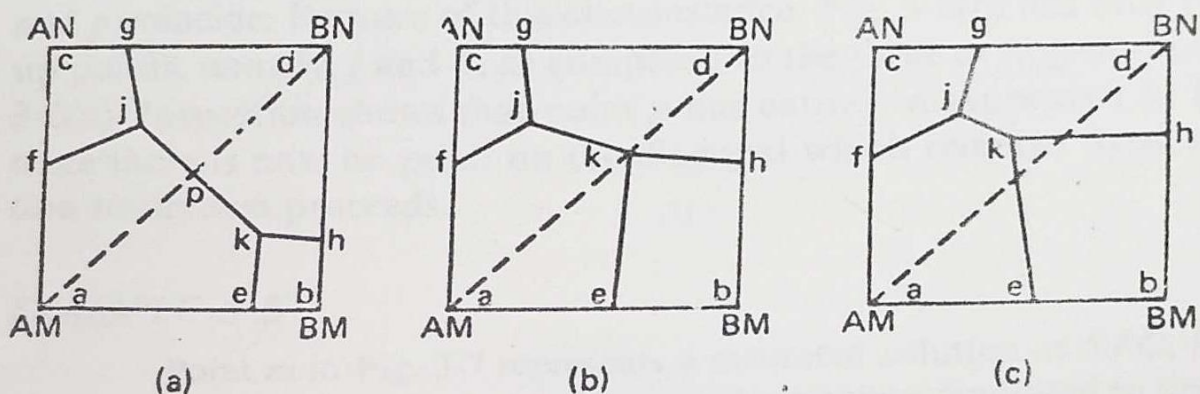
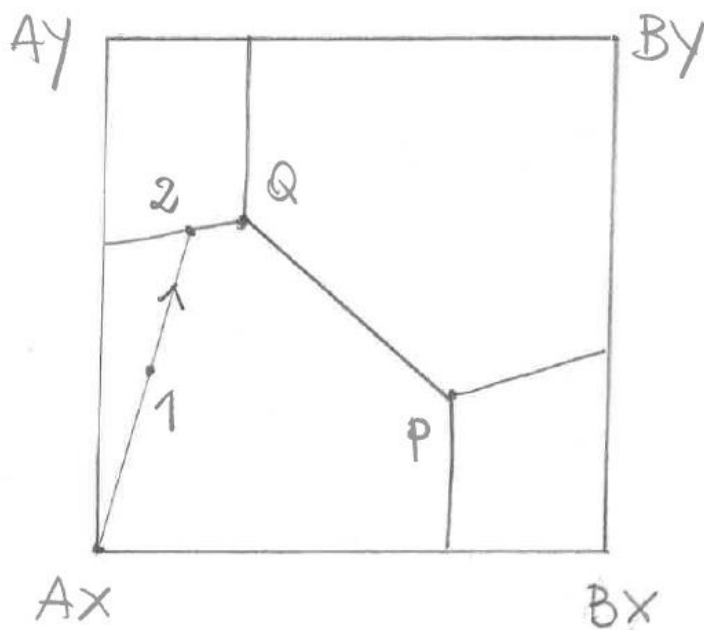


Fig. 3-6. Typical Janecke diagrams. The ordinates and abscissas for each are as follows:

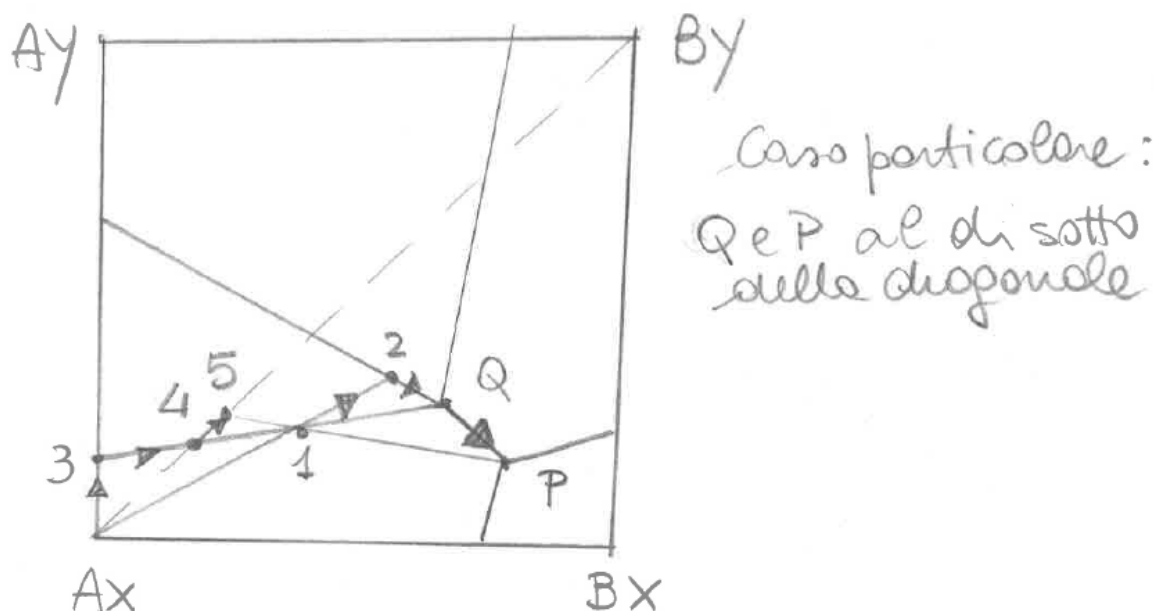
$$Y = (N^-)/(M^- + N^-), \quad X = (B^+)/(A^+ + B^+)$$

where moles positive ions equal moles negative ions.

In base alle considerazioni appena fatte, è evidente che se partiamo da una soluzione la cui composizione sta sopra la diagonale tratteggiata e si leva acqua, il punto di essiccamento corrisponde al punto j e che l'ultima goccia di soluzione è in contatto con AM, AN e BN solidi. Analogamente, se la composizione è sotto la diagonale, il punto di secco arriva al punto k e l'ultima acqua è in contatto con AM, BM e BN solidi. In aggiunta ai punti j e k , nel caso del diagramma di figura 3.6 a, anche il punto p è un punto di essiccamento. L'area $ebhk$ nel caso di figura 3.6b è diventata più grande rispetto al caso precedente e il punto k cade sulla diagonale, ovvero coincide con p . In questo caso, allora, i punti di essiccamento sono solo 2. Infine, il punto p è completamente scomparso nel caso di figura 3.6 c visto che non ci sono punti sulla diagonale che restano fissi durante la evaporazione.



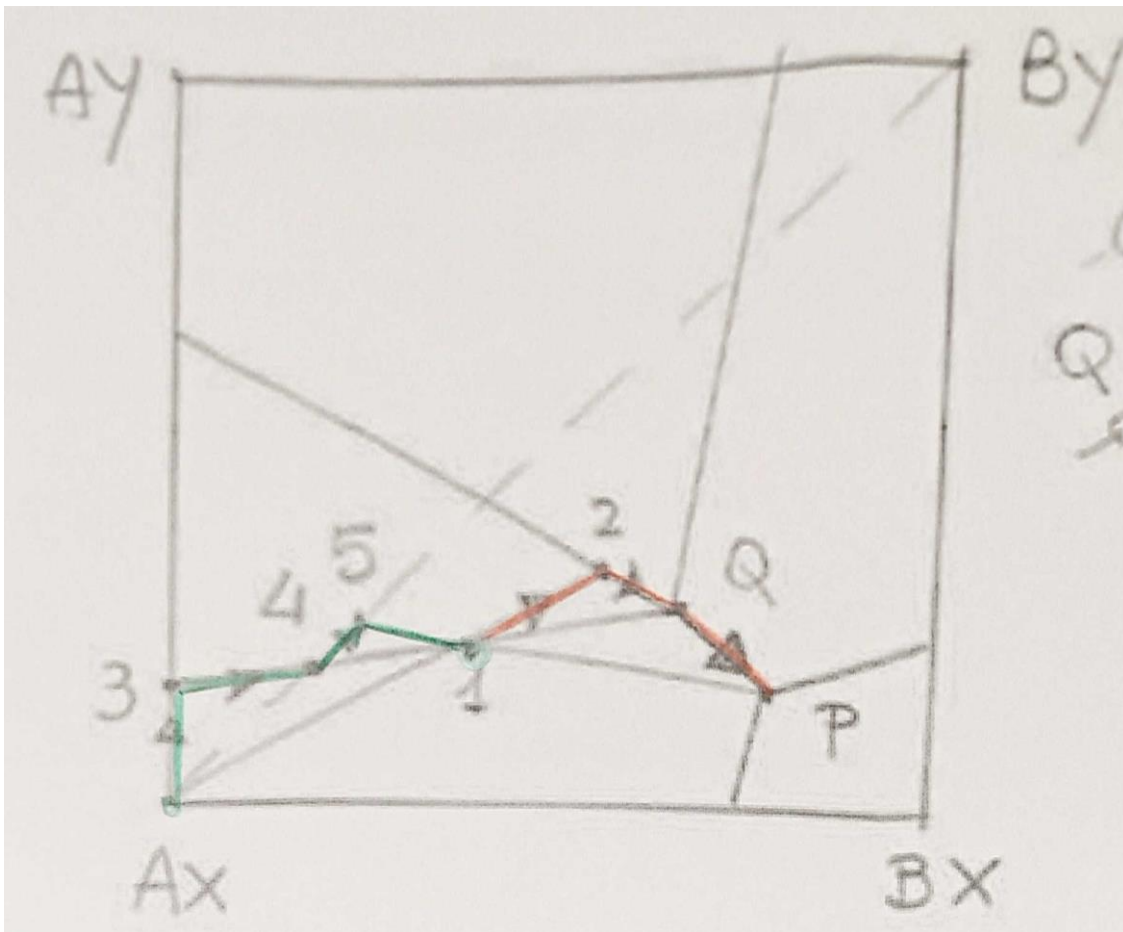
Vediamo ora il caso in cui la composizione iniziale sia tale per cui la linea di evaporazione non incontra il segmento QP. Nel caso della figura qui sopra, nel tratto 1-2 si ha soluzione + AX solido e quando si arriva al punto 2 e comincia a precipitare anche AY. Da quel momento in poi ci si sposta lungo la linea 2Q e valgono considerazioni analoghe a quelle fatte prima.



Questo è un caso analogo a quello di figura 3.6 c. Partiamo dalla miscela 1, arrivati in 2 inizia a precipitare anche AY e poi la composizione della soluzione satura si sposta lungo la linea 2Q. Arrivati in Q, la composizione del sale solido corrisponde a quella del punto 3 in figura. Da questo momento in poi inizia a precipitare anche BY e poi la composizione della miscela si sposta lungo la linea QP. Però lungo la linea QP possono essere presenti solo AX e BY e quindi prima che la composizione della fase liquida possa cambiare, AY deve risolubilizzarsi. Questo significa che la composizione della fase solida si sposta lungo la linea 3-4, mentre quella del liquido resta in Q. Quando la composizione della fase solida arriva al punto 4, siamo sulla diagonale, cioè miscela di AX e BY, ovvero tutto AY si è risolubilizzato, e da quel punto in poi la composizione della fase liquida si sposta lungo la linea QP e quella della fase solida lungo la linea 4-5. Quindi, in questo caso il punto Q è un punto di essiccamento incongruo (che ricorda il caso della trasformazione peritettica). Arrivati al punto P, la composizione della fase solida è data dal punto 5. Arrivati in P inizia a precipitare anche BX e la composizione della fase liquida si mantiene costante fino a completa evaporazione dell'acqua. In questa fase, la composizione della fase solida si sposta lungo la linea 5-1 ed arriva in 1 a fine evaporazione.

Riassumendo: il cammino della fase solida è: $AX \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 1$ (in verde nella figura seguente)

Il cammino della fase liquida è: 1→2→→P (in rosso)



Regola delle fasi

Riprendendo la nomenclatura di figura 3-6, abbiamo acqua e due sali (AM, BN). Supponiamo che i sali non si ionizzino, però vale sempre l'equilibrio di doppio scambio, quindi il sistema sarà costituito da 5 componenti: acqua, AN, AM, BN, BM. Il sistema è isobaro e isoterma e quindi:

$$V = C - f = 5 - f$$

Però la reazione di equilibrio, cioè il doppio scambio fra i sali, fornisce un vincolo di tipo stechiometrico e quindi

$$V = 4 - f$$

Se invece consideriamo la ionizzazione dei sali, allora si hanno acqua più i 4 sali e 4 ioni per un totale di 9 componenti. I vincoli sono:

- reazione di doppio scambio
- $A_{\text{tot}} = A$ in sali + A in soluzione
- $B_{\text{tot}} = B$ in sali + B in soluzione
- $N_{\text{tot}} = N$ in sali + N in soluzione

- Bilancio delle cariche

E quindi 5 vincoli, ovvero di nuovo

$$V=4 - f$$

Possiamo anche considerare i sali come fossero sempre ionizzati, quindi 5 componenti che sono acqua e i 4 ioni. In questo caso non vale la reazione di equilibrio, ma abbiamo il bilanciamento delle cariche positive e negative come vincolo e quindi sempre

$$V=4 - f$$

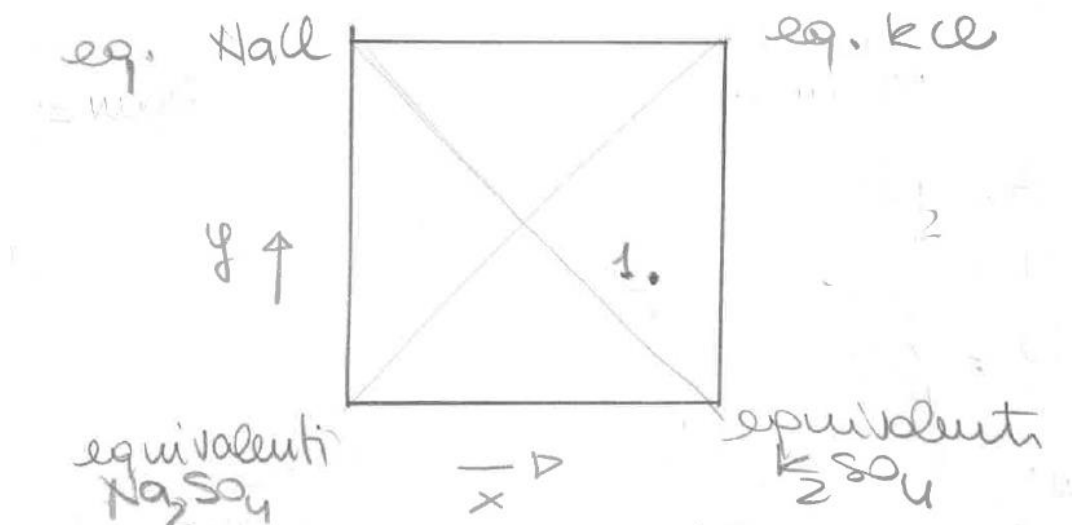
Se ne conclude che questa sistema diventa invariante quando sono presenti 4 fasi contemporaneamente, il che avviene nei punti j e k (o Q e P) dove ci sono tre sali solidi ed una soluzione.

Il sistema è monovariante lungo le linee del diagramma (una fase liquida e due solide).

Il sistema è bivalente quando sono presenti due fasi e cioè nelle aree interne alle linee (una fase liquida ed una solida).

Sali con ioni plurivalenti

Le considerazioni fatte sino ad ora si applicano al caso di sali che dissociandosi danno luogo alla formazione di ioni monovalenti. Quando invece si possono formare anioni e/o cationi plurivalenti, allora anziché considerare le moli, conviene considerare gli **equivalenti**. Esempio:



$$x = \frac{\text{equivalent } K^+}{\text{equivalent } K^+ + \text{equivalent } Na^+}$$

$$y = \frac{\text{equivalent } Cl^-}{\text{equivalent } Cl^- + \text{equivalent } SO_4^{2-}}$$

Prendiamo per esempio il punto (1 nella figura) $x_1=0.8$, $Y_1=0.4$

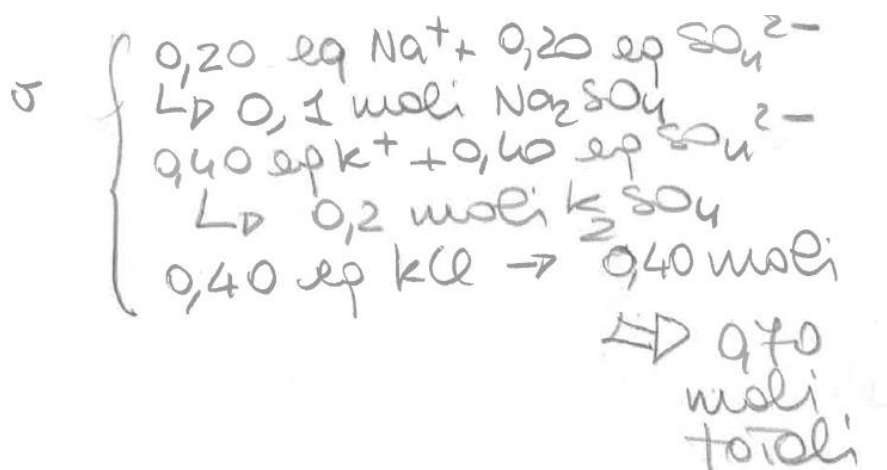
$$\begin{array}{lcl} x_1 = 0,80 & \Rightarrow & K^+ = 0,80 \text{ eq} \\ y_1 = 0,40 & & Na^+ = 0,20 \text{ eq.} \\ \text{Base 1 eq.} & & Cl^- = 0,40 \text{ eq.} \\ \text{di sale} & & SO_4^{2-} = 0,60 \text{ eq.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \rightarrow 1 \text{ eq. } K^+ + Na^+ \\ \rightarrow 1 \text{ eq. } Cl^- + SO_4^{2-} \end{array}$$

Questo per esempio potrebbe corrispondere alla situazione seguente:

$$\left\{ \begin{array}{l} NaCl \ 0,20 \text{ eq.} = 0,20 \text{ moli} \\ KCl \ 0,20 \text{ eq} = 0,20 \text{ moli} \\ 0,60 \text{ eq } K^+ + 0,60 \text{ eq. } SO_4^{2-} \Rightarrow 0,30 \text{ moli } K_2SO_4 \end{array} \right. \Rightarrow 0,70 \text{ moli totali}$$

Oppure:



Con ovviamente lo stesso numero di moli totali di sale. Comunque il riferimento nel grafico è al numero di equivalenti totali.

Trasformazioni di fase

Una fase cristallina metastabile spesso cristallizza a darne una più stabile. I casi più comuni sono quelli di polimorfismo e solvatazione. Le trasformazioni possono avvenire allo stato solido, in particolare a temperature vicine alla temperatura di fusione del solido cristallino, oppure per l'intervento di un solvente, cioè in condizioni in cui ci si avvicina o si perturba la stabilità del cristallo. Una fase stabile ha minor solubilità di una metastabile.

Polimorfi e idrati

La abilità di un singolo componente di cristallizzare in più di una forma cristallografica (polimorfismo) è abbastanza comune, così come il caso di forme cristalline con diverso grado di idratazione. Queste ultime non sono polimorfi in senso stretto, perché non hanno la stessa composizione chimica, ma come i polimorfi sono in grado di trasformarsi da una forma all'altra e quindi si possono includere nelle considerazioni che seguono. Come detto, anche se chimicamente simili, i polimorfi possono avere differenti proprietà fisiche, come solubilità, proprietà meccaniche etc. Per questo motivo occorre sapere bene le condizioni di stabilità delle diverse fasi, perché la trasformazione potrebbe avvenire all'improvviso, anche anni dopo la formazione della sostanza, con conseguenze che possono essere molto sgradevoli. Nel caso di polimorfi **monotropici**, c'è solo una forma stabile TD a tutte le temperature, tutte le altre sono metastabili potenzialmente capaci di trasformarsi in quella stabile. Nel caso degli **enantiotropici**, ci possono essere due o più forme stabili in un certo intervallo di T. In questo caso è molto importante aver ben chiare le temperature di transizione, soprattutto se queste includono la T ambiente, perché la trasformazione potrebbe avvenire p. es. durante lo stoccaggio o l'utilizzo.