

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 situazioni ambigue (per esempio colloidali), allora intervengono anche gli effetti di interfaccia al cui aumentare la legge di Gibbs perde progressivamente di validità. 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.

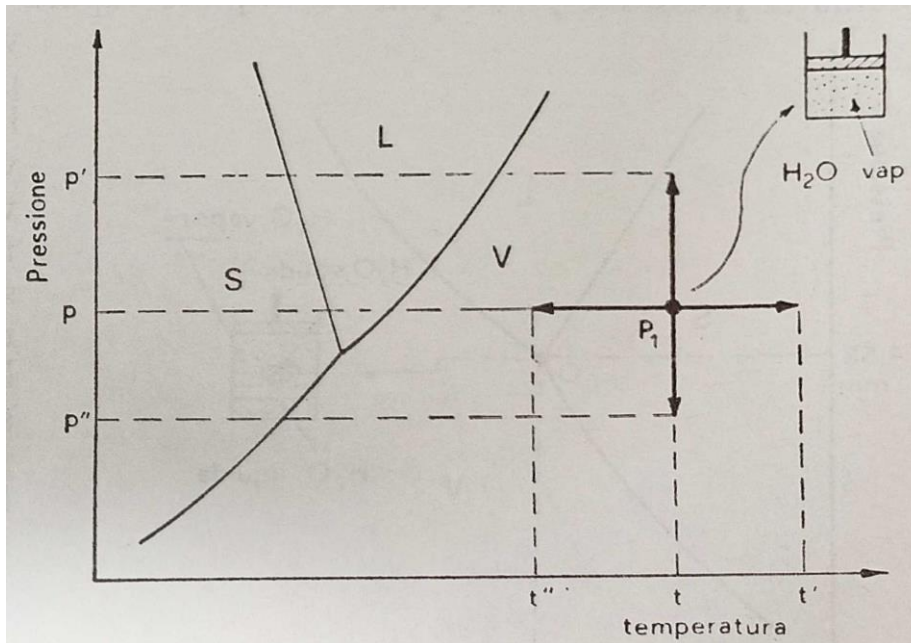
Nel caso di sistema monocomponente la varianza indica il numero di parametri intensivi che possono essere variati a piacere senza alterare il numero delle fasi in esso presenti.

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.

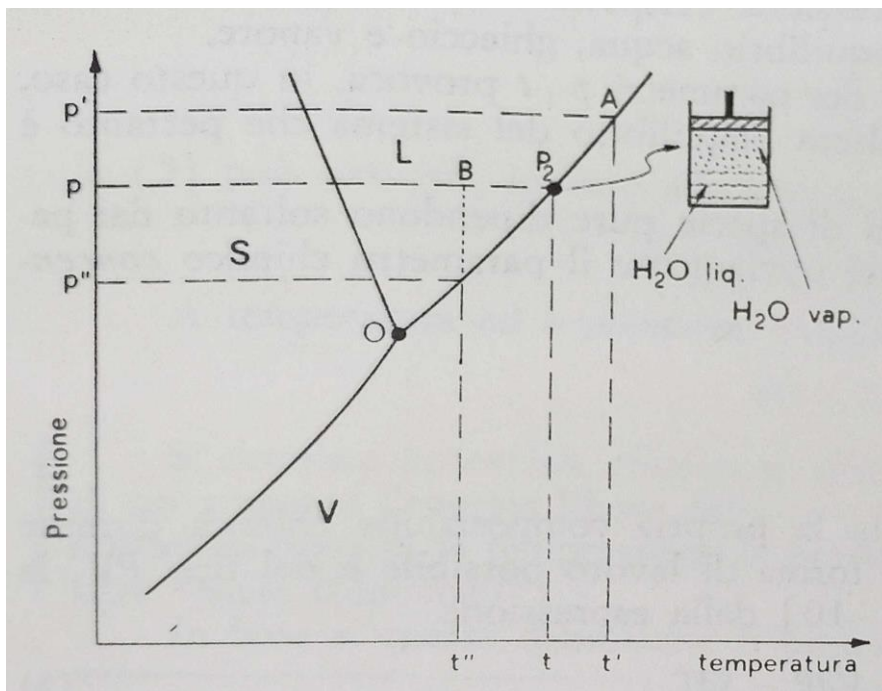
Vediamo alcuni esempi per chiarire il concetto di varianza.

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

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

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

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. Dalla definizione avremo:

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

E quindi si arriva a:

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

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:

Per la fase 1:

$$dG_1 = -\mu_{i1} dn_i$$

Per la fase 2:

$$dG_2 = \mu_{i2} dn_i$$

La variazione totale di energia libera sarà quindi

$$dG_{tot} = dG_1 + dG_2 = (\mu_{i2} - \mu_{i1}) dn_i$$

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

$$(\mu_{i2} - \mu_{i1}) dn_i < 0$$

Cioè

$$\mu_{i1} > \mu_{i2}$$

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:

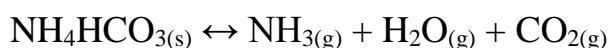
$$C=3-1=2$$

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 (3 fasi) è data da:

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

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

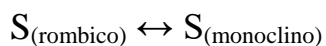
Ristabilito l'equilibrio dell'esempio 5, si aggiunge al recipiente una quantità a caso di anidride carbonica. Questo significa che rimane solo la relazione di equilibrio, mentre vengono meno tutti i vincoli stechiometrici, ovvero:

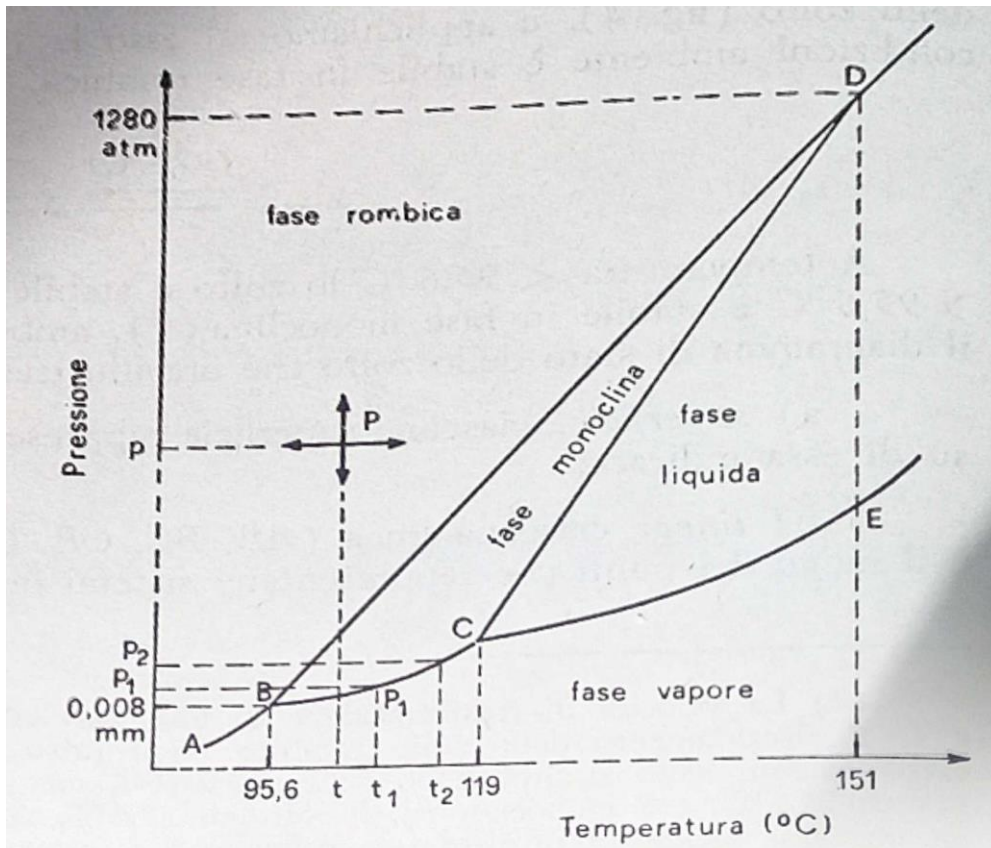
$$C=4-1=3$$

$$V=2$$

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:

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

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 monoclinico 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.

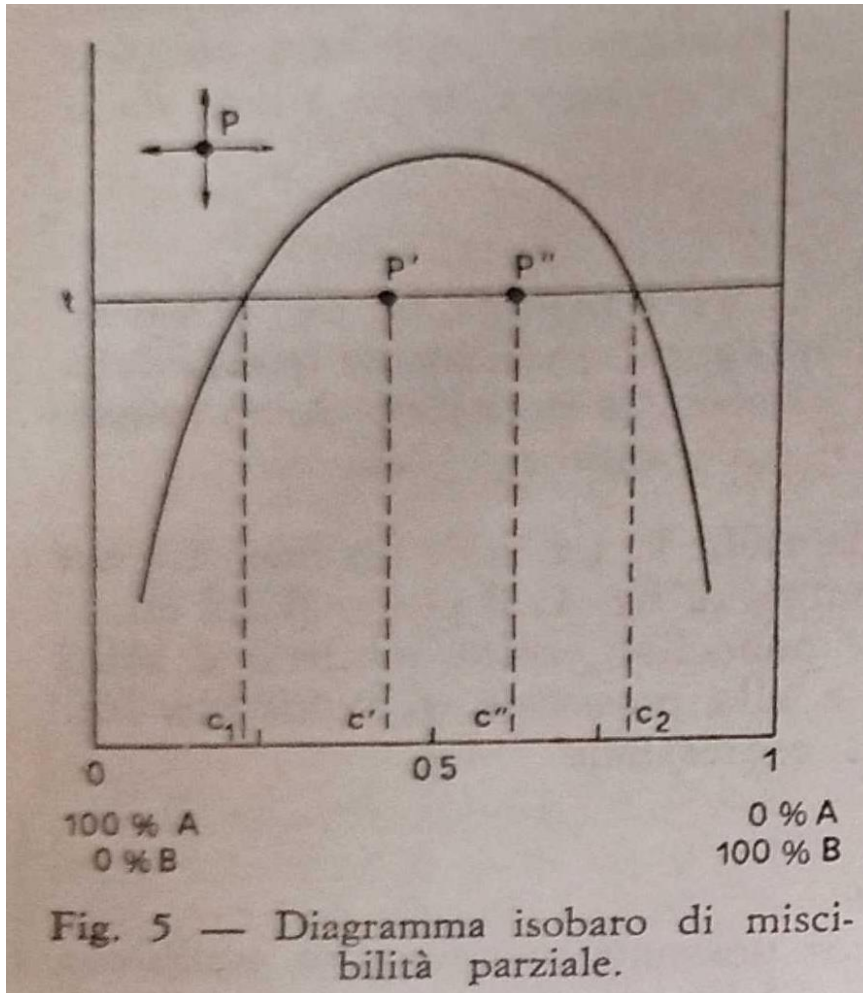
Osservazione: per sistemi monocomponenti, la regola delle fasi è:

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

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 di solito 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 **sovrassature**. Il grado di sovrassaturazione 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 sovrassaturazione S e σ

$$S = c/c^*$$

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

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 sovrassatura 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 sovrassaturazione termodinamica. Ovvero, 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. I termini sovrasaturazione *labile* e *metastabile* sono stati introdotti per descrivere soluzioni sovrasature nelle quali la nucleazione primaria avvenga spontaneamente (labile) oppure no (metastabile).

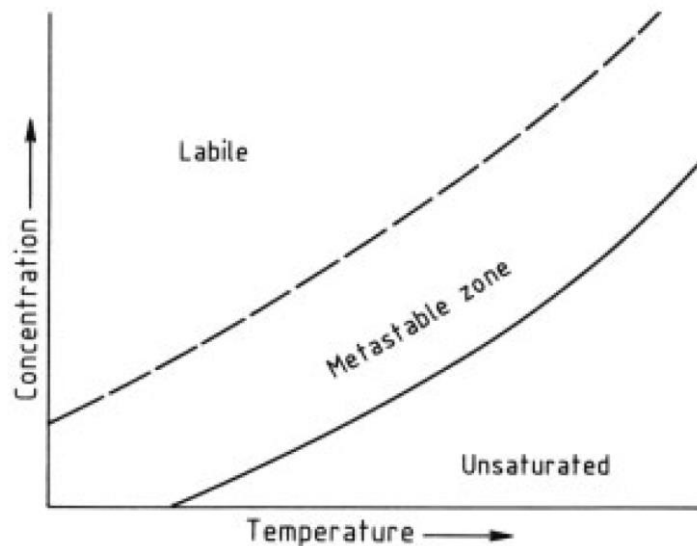
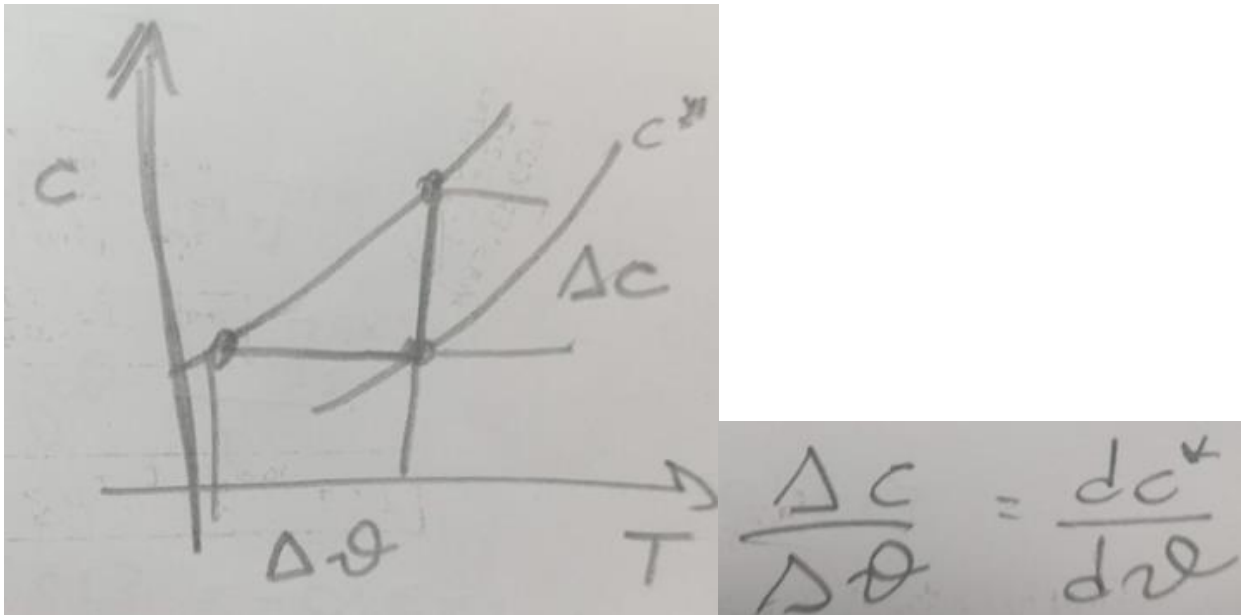


Figure 1. Solubility – supersolubility diagram

Una possibile rappresentazione della zona metastabile tramite un diagramma di “supersolubilità” è quella 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 $dc^*/d\theta$:

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



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.

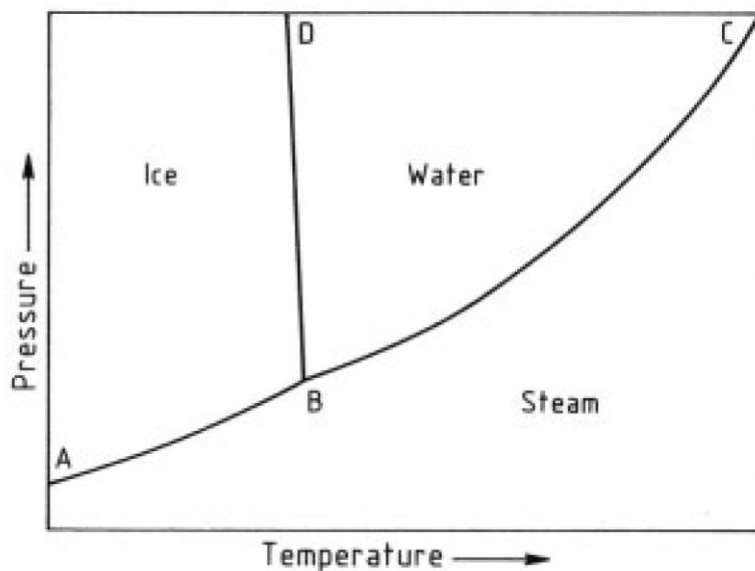


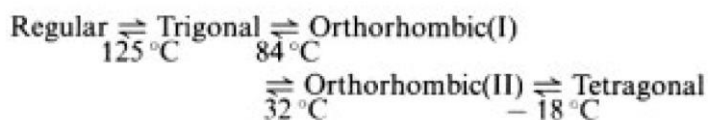
Figure 2. Phase diagram for water

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 e la curva di fusione BD registra l'effetto della pressione sul punto di fusione del ghiaccio. Quest'ultima 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.

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 nei paragrafi sulla 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 monoclina, entrambe solide (Figura 4).

- 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 soluzione, per esempio soluzioni acquose di sali. In altri termini, 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.

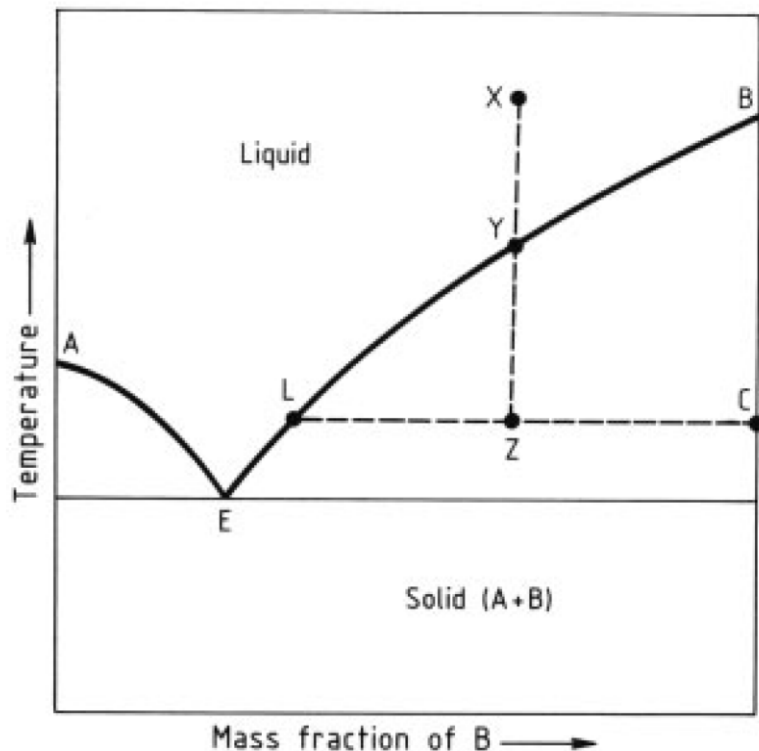


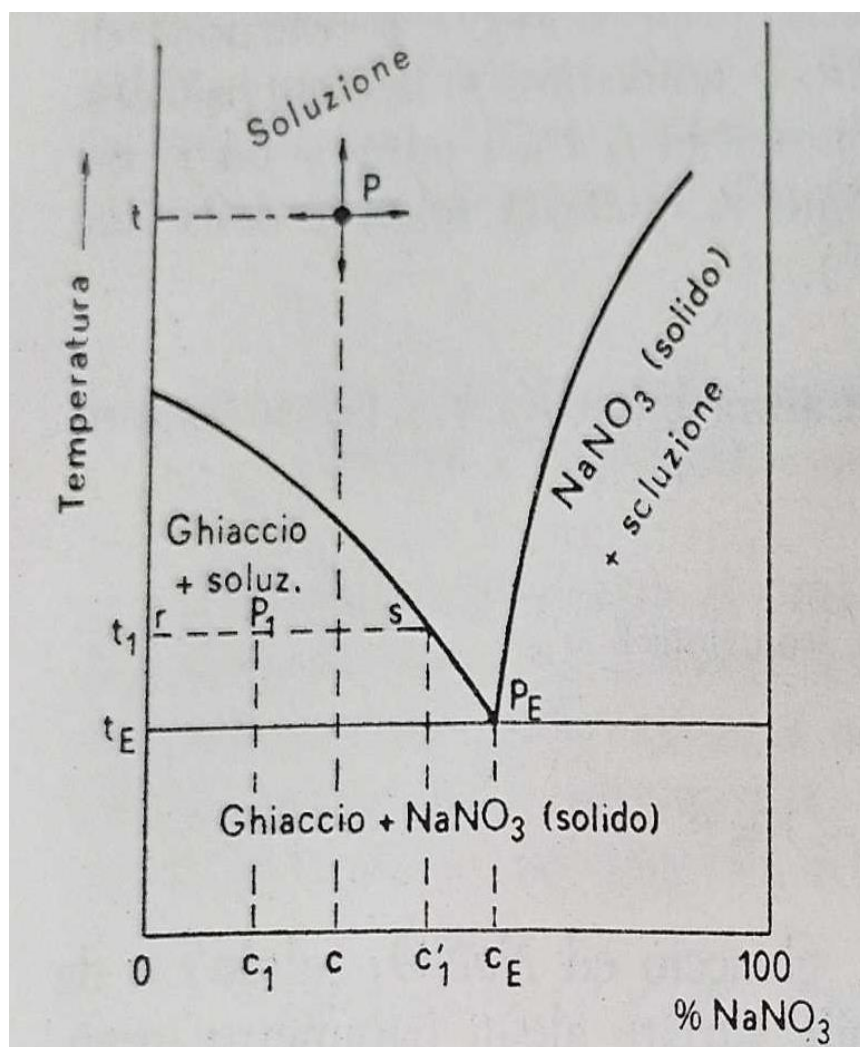
Figure 3. Phase diagram for a binary eutectic system AB

Il termine eutettico deriva dal Greco *eu tektos* = *facile da fondere* ed indica la composizione alla quale corrisponde la minor temperatura di cristallizzazione. 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 e quindi la regola delle fasi è:

$$V = C - f + 1$$

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⁺, NO₃⁻. 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:

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

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

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

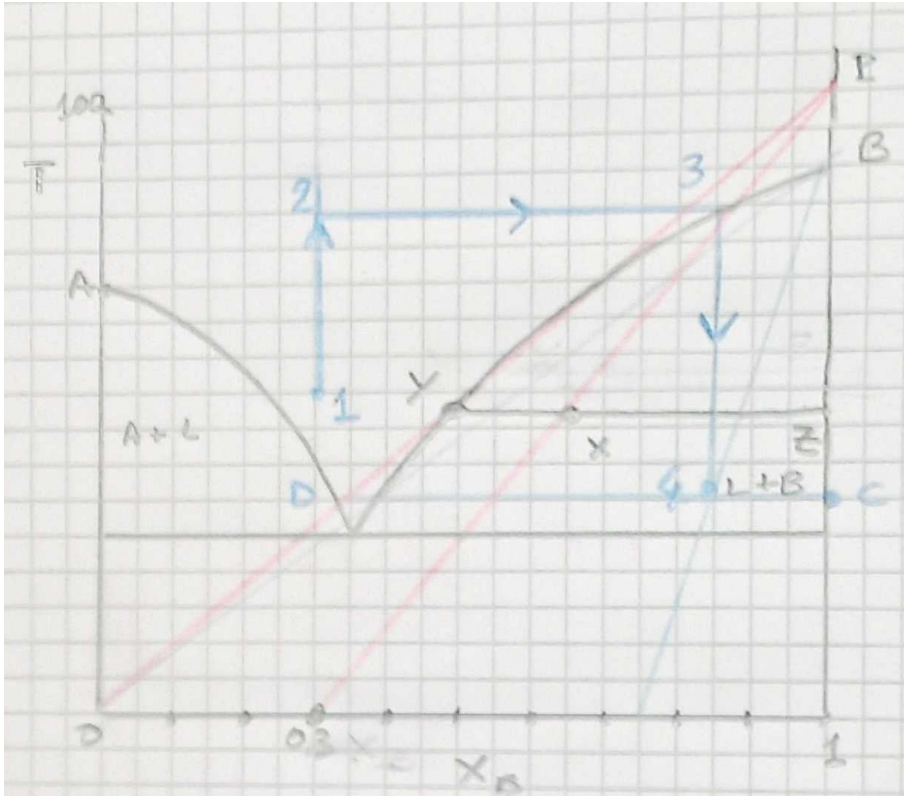
$$[Na^+]=[NO_3^-]$$

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

Osservazione

Per questo tipo di diagramma è possibile una soluzione grafica per quantificare i rapporti relativi di solido e liquido. Consideriamo la figura seguente, ed il punto X, nella zona L+B. Sappiamo che la miscela X si divide in una fase solida (Z) ed una liquida (Y) le cui quantità relative si possono individuare con la regola della leva. In questo caso, il contenuto di solido è dato dal rapporto fra le lunghezze dei segmenti

YX e $YZ = 3/10 = 0.3$ cioè 30% solido e 70% liquido. Lo stesso risultato si può ottenere con il seguente procedimento (linee rosse in figura): si traccia una linea passante per $x_B=0$ ed Y e si trova l'intersezione con l'ordinata corrispondente ad $x_B=1$ (punto P), poi si traccia la linea da P passante per X . La sua intersezione con l'asse delle ascisse corrisponde al contenuto di solido.



Supponiamo adesso di voler recuperare il sale B da una soluzione diluita per esempio al 30%, alla temperatura rappresentata dal punto 1 (in blu nel grafico). Per semplice raffreddamento si otterrebbe ghiaccio come solido, per cui una possibile strategia è quella di riscaldare per esempio sino a 100 °C (punto 2), o comunque fino alla temperatura di ebollizione dell'acqua, e far concentrare la soluzione sino al punto 3, o poco prima. A questo punto un raffreddamento porterebbe in 4, con recupero di una buona percentuale del sale. Supponendo di partire da 100 Kg di soluzione (30 di sale e 70 di acqua), nel passaggio da 2 a 3 si ha una concentrazione dal 30 al 85% di sale. Poiché i Kg di sale sono rimasti 30, questo significa che possiamo calcolare l'acqua residua in 3, sia x :

$$\frac{30}{30 + x} = 0.85$$

Da cui $x=5.3$ Kg e quindi sono evaporati $70-5.3=64.7$ Kg di acqua. Nel punto 4 il contenuto di sale solido si ricava con la regola della leva o per via grafica e si ottiene che è $x_B=0.75$. Il sale B recuperato è quindi pari a $0.75 \cdot (30+5.3)=26.48$ Kg con una resa del $26.48/30 \cdot 100 = 88.25\%$.

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 quantitativo fra fase cristallina e fase 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.

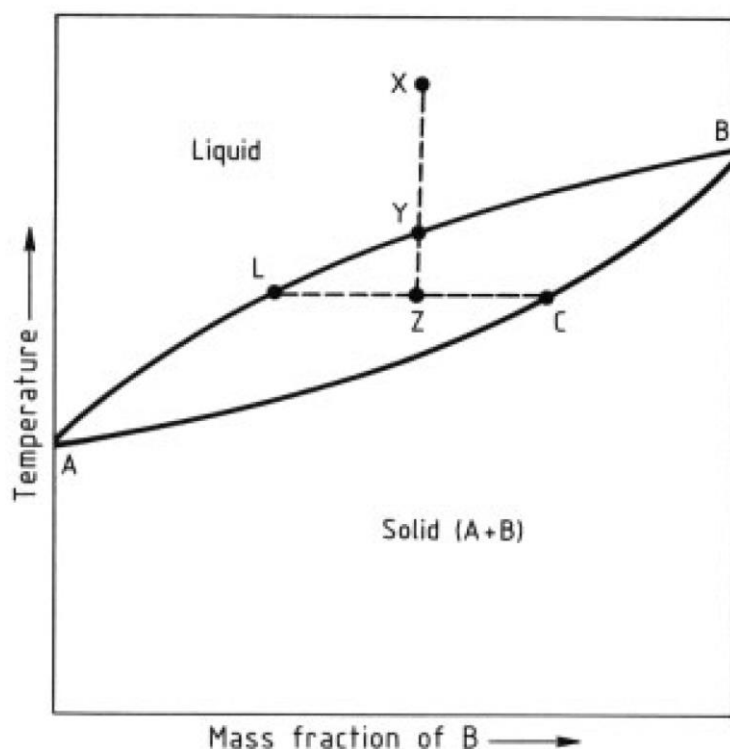
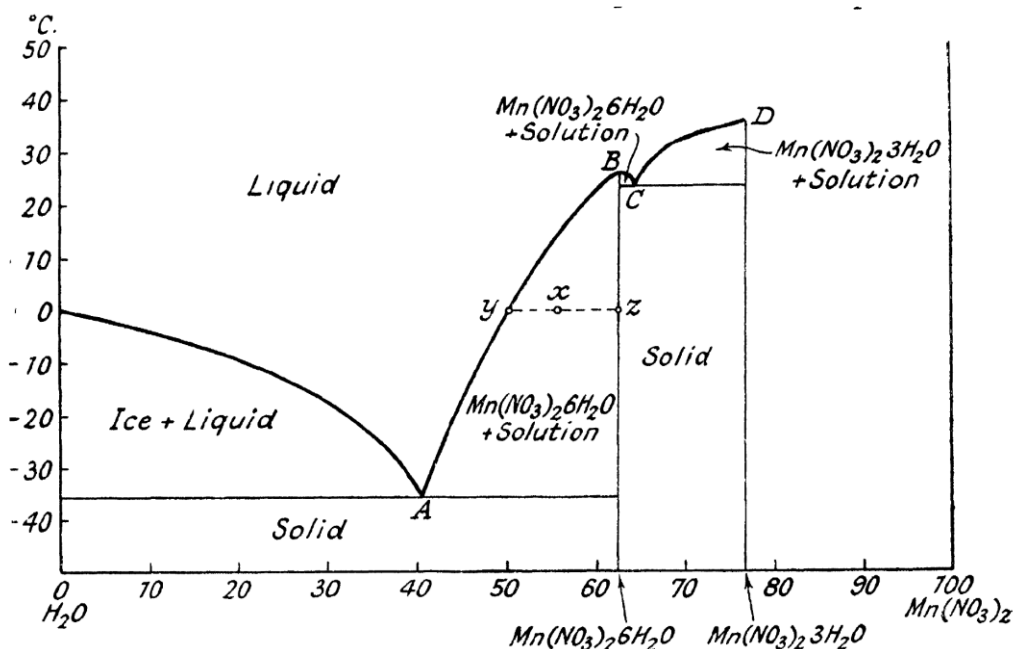


Figure 4. Phase diagram for a binary system AB composed of a continuous series of solid solutions
For explanation of symbols, see text.

Formazione di composti

Soluto e solvente di un sistema binario possono combinarsi a formare uno o più composti differenti e questo complica la struttura del diagramma di fase. Per esempio, per quanto riguarda le soluzioni acquose, il diagramma eutettico corrisponde solitamente al caso in cui non si formano idrati. Se invece si formano degli idrati, allora vi possono essere diversi stati di aggregazione per il sale. Un esempio è riportato di seguito per il caso del nitrato di magnesio. Dal diagramma di stato si vede che si possono formare sia l'esa che il tri-idrato. Al momento della preparazione di questo diagramma non erano disponibili dati per composizioni corrispondenti a miscele di composizione compresa fra il tri-idrato ed il sale puro, per cui la curva si ferma al tri-idrato.



La struttura di questo diagramma corrisponde molto semplicemente ad una somma di due diagrammi con eutettico, del tipo appena descritto (la situazione è schematizzata in Figura 5). Se la concentrazione della soluzione fosse esattamente quella di D (Figura 5), allora per raffreddamento si formerebbe un solido di egual composizione.

Anche in questo caso, il diagramma può essere utilizzato per decidere le condizioni operative nel caso in cui si vogliano recuperare dei Sali puri. Se per esempio volessimo recuperare l'esaidrato $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sappiamo che la soluzione dovrebbe avere una concentrazione compresa fra quelle di A e C. Per il tri-idrato invece, dovremmo stare oltre C. Inoltre è evidente che la resa in cristalli sarà tanto maggiore quanto più la composizione sarà vicina a quella di B (per l'esaidrato) o di D (per il tri-idrato). Il diagramma ci dice anche l'intervallo di temperature nel quale lavorare. Se per esempio avessimo una soluzione al 70% in nitrato e volessimo recuperare il sale tri-idrato puro, allora la temperatura deve essere inferiore a 32 $^{\circ}\text{C}$

(inizio cristallizzazione), ma superiore a 23.5°C (eutettico, al quale inizia a precipitare anche l'altro idrato). Nel caso in cui volessimo recuperare l'esaidrato, dovremmo stare il più possibile vicino a B, però le cose cambiano molto a seconda che si sia a destra o a sinistra di B. Nel primo caso, al massimo possiamo raffreddare sino a $23,5^{\circ}\text{C}$ e comunque vada la resa in cristalli sarà modesta. Nel secondo caso, si può raffreddare addirittura sino a -36°C e si possono ottenere ottime rese in solido puro.

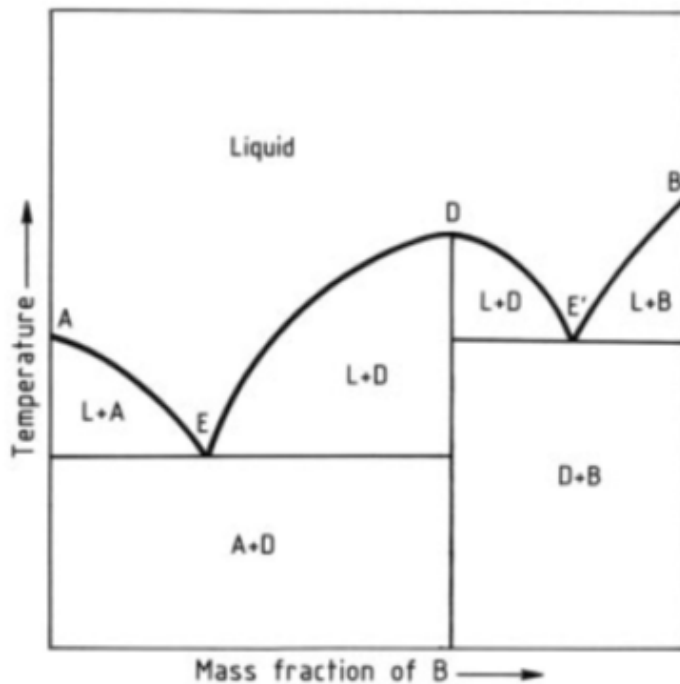
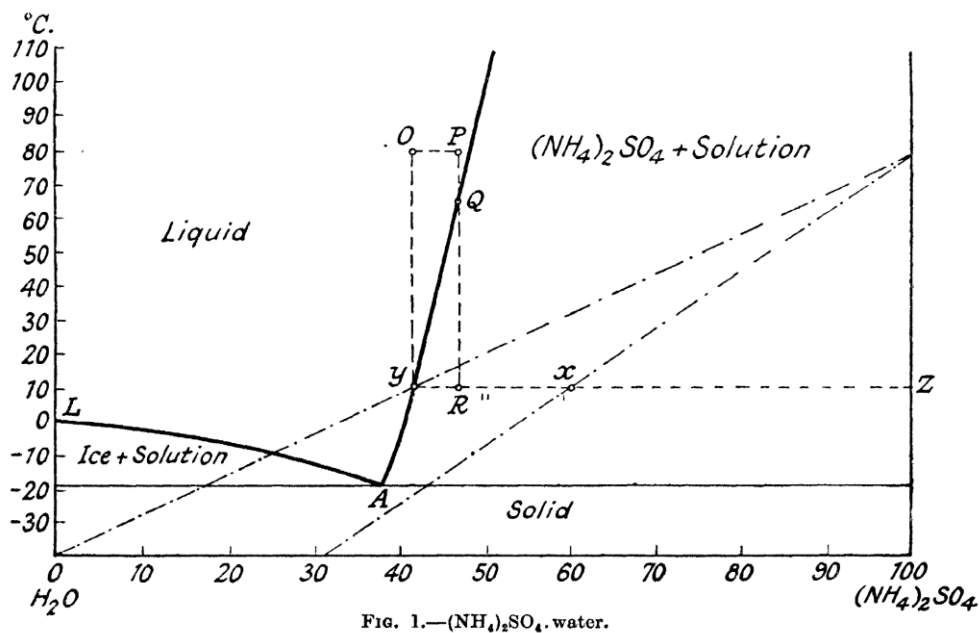


Figure 5. Phase diagram of a binary system AB that forms a compound D with a congruent melting point. Symbols indicate the phases coexisting in equilibrium: L = liquid; E, E' = eutectics.

Un'altra situazione tipica che si presenta è quella della purificazione dei cristalli. Supponiamo cioè di avere come alimentazione dei cristalli non puri, per esempio di solfato di ammonio (il cui diagramma eutettico è riportato di seguito) e supponiamo che queste impurezze siano insolubili in acqua oppure che siano solubili, ma presenti in modesta quantità. Presi i cristalli impuri li possiamo solubilizzare in acqua per ottenere una soluzione, per esempio quella rappresentata dal punto P (80°C). a questo punto raffreddiamo a 65°C che il limite inferiore oltre il quale inizia la precipitazione del solfato. Se le impurezze sono insolubili, avremo una soluzione del sale desiderato e le impurezze disperse come fase solida nel liquido. Si procede quindi con una filtrazione (chiarificazione) per rimuoverle e poi si raffredda per esempio sino al punto R'' (10°C). Se invece le impurezze sono solubili, ma in quanto classificate come impurezze, presenti in basse concentrazioni, avremo già un liquido chiaro, ma è ragionevole supporre che loro siano lontane dalla saturazione. Si può quindi comunque raffreddare la soluzione dalla quale si separerà solo il sale desiderato. In questo caso occorre avere l'accortezza di non scendere sotto la temperatura oltre la quale si saturano anche le impurezze. Separato il sale (punto Z), si riscalda nuovamente il liquido (Y), lo si riporta ad 80°C (O) e lo si usa per

disciogliere altro sale, tornando quindi in P, per poi proseguire in maniera ciclica PR"YO.



Anche in questo caso possiamo usare il diagramma in maniera quantitativa oltre che qualitativa. Supponiamo di partire con 100 parti di liquido madre rappresentato dal punto O (42% in peso di solfato di ammonio). Dobbiamo aggiungere altro sale per arrivare in P (47.5%). Quindi la distanza OP rappresenta il sale aggiunto e quella R”Z il liquido di partenza. Applicando la regola della leva si ottiene che:

$$\frac{OP}{RZ} = \frac{sale}{liquor} = 0.105$$

Ovvero si aggiungono $0.105 \cdot 100 = 10.5$ parti di sale. Fatto il raffreddamento sino a 10°C , ci troviamo esattamente nella stessa situazione, cioè con 100 parti di liquido e 10.5 di sale puro cristallizzato, che si può separare per poi ripartire. Occorre osservare che seguendo questa procedura, se le impurezze sono solubili in acqua, allora queste vanno in accumulo e ciclo dopo ciclo la loro concentrazione aumenta sino a che non potrà più essere ignorata. A questo punto, o si cambia il liquido e si riparte con acqua pura, oppure si procede ad una separazione delle impurezze da un sistema con più sali, cioè di cercano le condizioni operative che permettano di ottenere loro come precipitato. Questo rientra in una situazione di trattamento di soluzioni contenente più di un sale, che vedremo in seguito.

Nella pratica, il diagramma con formazione di eutettici è piuttosto raro. Più comunemente l'eutettico si forma solo con il primo idrato. Prendiamo come esempio il sistema acqua-ioduro di sodio.

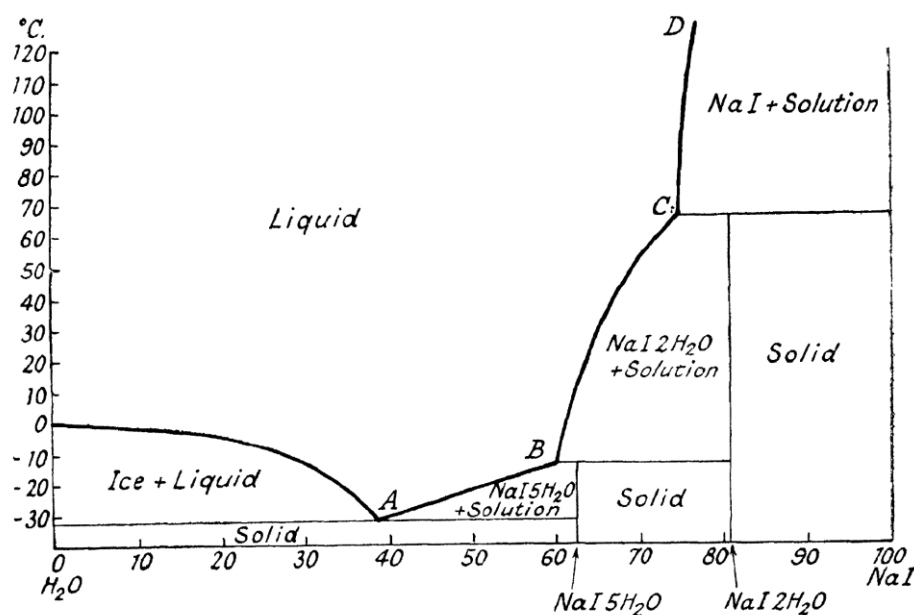


FIG. 3.—NaI water.

Anche in questo caso, si possono formare due idrati, il penta ed il bi-idrato, però si può facilmente vedere che la verticale passante per la composizione del pentaidrato non incontra la “sua” linea AB, così come la verticale del bi-idrato non incontra la linea BC. Questo significa che il pentaidrato non può essere scaldato oltre la temperatura corrispondente al punto B (e il di-idrato oltre la C). Le temperature corrispondenti ai punti B e C sono dette punti di fusione **incongruenti**. I solidi $\text{Na} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ed $\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ non possono esistere in equilibrio con una soluzione della stessa composizione. Scaldando $\text{Na} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, questo si decompone in $\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ed una soluzione di minor contenuto in NaI. Questa decomposizione avviene a temperatura costante ed il solido si può scaldare ulteriormente solo dopo che tutto il $\text{Na} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ è scomparso. Per questo motivo, un punto incongruente si può definire come un punto al quale un composto si decompone. Per contro, 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 B per il nitrato di magnesio). Se si prende il nitrato esaidrato (o una miscela di composizione D in Figura 5) e lo si sottopone a cicli di riscaldamento e raffreddamento, questi seguono una linea verticale e non ci sono variazioni di composizione nel passare dalla fase solida a quella liquida.

Di nuovo, il diagramma ci fornisce utili informazioni per la cristallizzazione. Supponiamo di voler il pentaidrato. Sappiamo che una soluzione di composizione corrispondente (62.5%) per raffreddamento non ci darebbe il sale desiderato, almeno non subito. A circa 8°C inizierebbe a precipitare il di-idrato che continuerebbe a formarsi fino a circa -13.5°C. A questo punto, per ulteriore raffreddamento, si verifica la cosiddetta trasformazione peritettica, ovvero si ha un punto di fusione incongruente, nel quale il sale diidrato si decompone e dà luogo alla formazione del

pentaidrato che si troverebbe poi in equilibrio con la soluzione acquosa. Si può quindi dire che questa soluzione va bene se si raffredda abbastanza, però bisogna considerare che la trasformazione peritettica è una reazione fra un solido (il di-idrato) ed un liquido (acqua) e come tale può essere piuttosto lenta, soprattutto se i cristalli sono di grandi dimensioni. Questo significa che il rischio di contaminazione di pentaidrato con di-idrato è piuttosto elevato se si sceglie questa strategia. E quindi la soluzione più conveniente in questo caso non è quella di partire da una soluzione di composizione uguale a quella del sale desiderato (come era per l'eutettico), ma piuttosto di partire con una concentrazione minore di sale (sotto il 60% circa) in modo da avere subito la formazione del pentaidrato, senza passare dal di-idrato come intermedio. Se invece si desidera il bi-idrato, occorre partire da concentrazioni comprese fra i punti B e C.

Un'altra situazione che si può presentare, dal punto di vista del processo è quella di voler convertire degli idrati al loro stato anidro, senza passare da una fusione o dissoluzione dei cristalli. Questo è possibile se la tensione di vapore dell'acqua di idratazione è tale per cui questa se ne può andare senza che il sistema esca dalla condizione di "tutto solido". In questo caso l'acqua liberata verrà rimossa mediante applicazione di vuoto o con una corrente di aria secca. È ovvio che la procedura sarà tanto più veloce quanto maggiore è la temperatura alla quale si riesce a lavorare. E qui, di nuovo è utile far ricorso al diagramma di stato. Consideriamo il caso del nitrato di rame (vedi figura seguente).

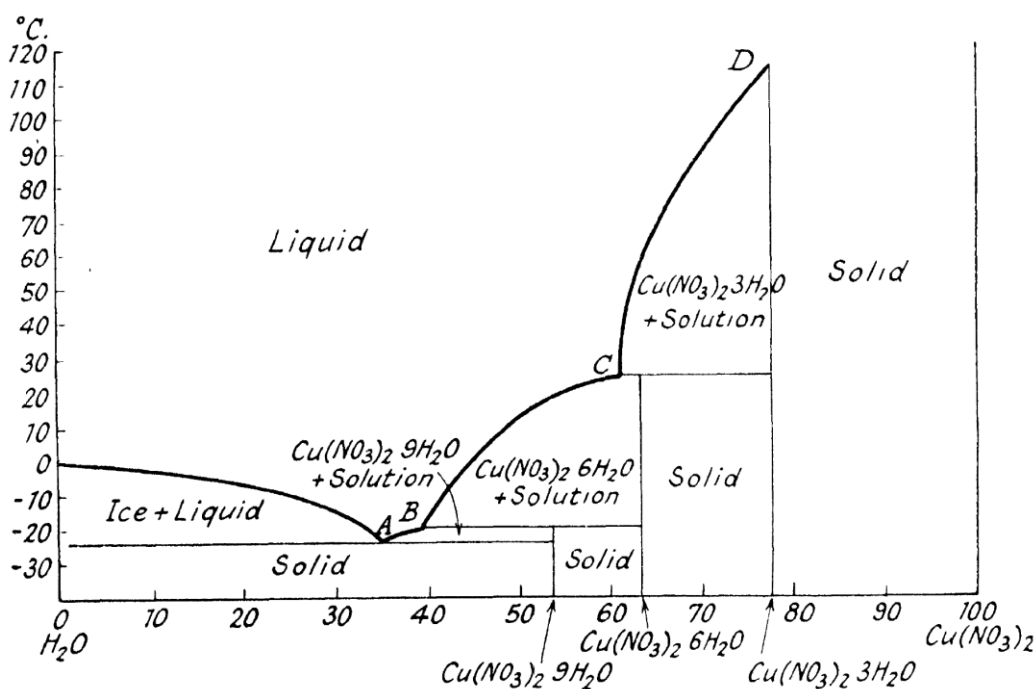


FIG. 4.— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -water.

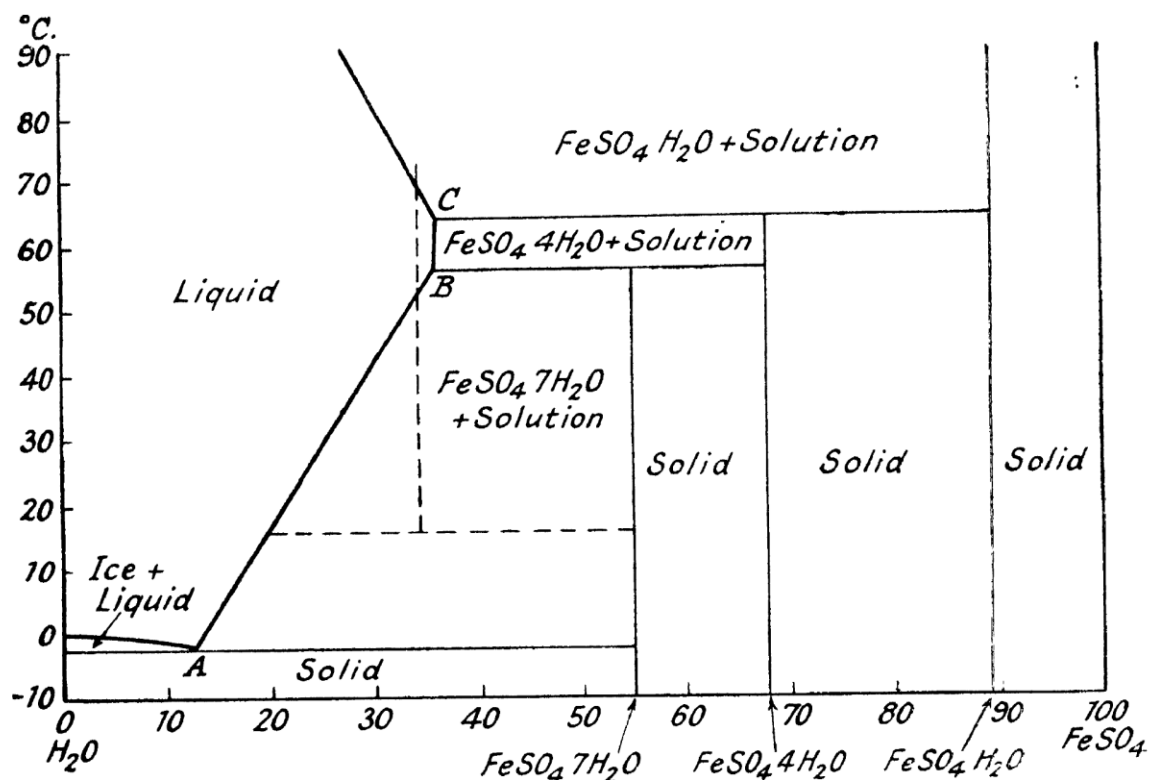
L'esaidrato ($\text{CuNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) contiene il 63.5 % di sale ed inizia a fondere a 24.5 $^{\circ}\text{C}$. dobbiamo quindi restare sotto questa temperatura sino a che il sale, perdendo acqua, è

passato interamente nella forma tri-idrata ($\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) che contiene il 77.7 % di sale. Da quel punto in poi il processo di eliminazione dell'acqua può essere condotto a temperature molto più elevate, essendo il limite pari a 114.5°C , temperatura di fusione della forma tri-idrata (punto D nel diagramma). In generale, la fase di disidratazione dovrà essere condotta in maniera di seguire il limite superiore delle zone del solido nel diagramma di stato.

Un'altra tipica situazione può essere quella in cui occorre concentrare una soluzione senza che si formino fasi solide che potrebbero dar luogo ad incrostazioni o comunque problemi di flusso per la fase liquida. L'evaporazione deve quindi essere condotta facendo attenzione a non entrare nella zona di insolubilità del sale e questo rischio è maggiore se si lavora sotto vuoto per poter mantenere bassa la temperatura (il che è un vantaggio per l'evaporazione, ma uno svantaggio per il rischio di formazione di solido). Anche in questo caso, la conoscenza del diagramma di stato permette di ottimizzare il profilo di temperatura, che potrà essere scelto in modo da seguire il limite inferiore della zona della fase liquida.

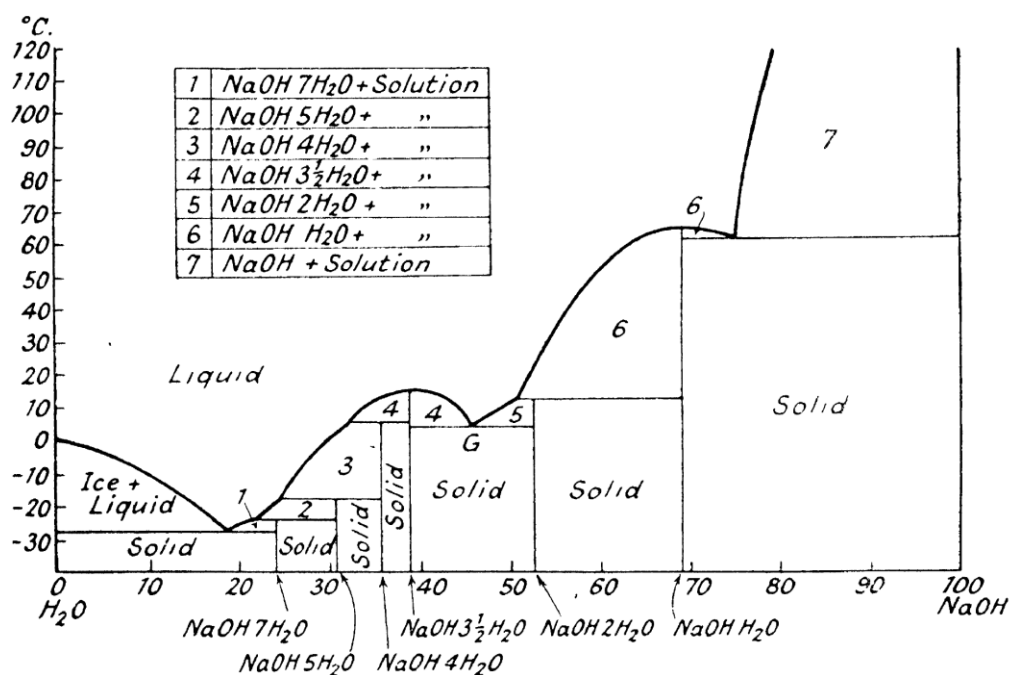
Solubilità inversa

In linea di massima, la solubilità dei sali aumenta all'aumentare della temperatura, ma ci sono dei casi, come i solfati di ferro e di sodio, per i quali in certi intervalli di temperatura si verifica l'opposto. Nel caso del ferro, è il solfato monoidrato $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ad avere solubilità inversa e quindi si deposita per riscaldamento. $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ invece hanno comportamento classico.



Zona del solido

Nei diagrammi di stato, le zone corrispondenti ad uno stato solido hanno delle composizioni ben determinate. Per esempio nel diagramma $\text{H}_2\text{O-NaOH}$, c'è una zona che contiene $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ed $\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ in forma solida (zona sotto l'eutettico G).



Come già sottolineato, questo è vero dal punto di vista termodinamico, ma può non avere riscontro dal punto di vista cinetico. In generale, un equilibrio solido-solido può essere molto difficile da raggiungere ed in certi casi non si riesce ad ottenerlo se non si passa per una fase liquida. Per esempio, se si mescola del ghiaccio con NaOH anidra mantenendo la temperatura a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, la miscela rimarrà composta da acqua ed NaOH anche se la composizione complessiva dovesse cadere nella zona sotto G. Se invece si fonde questa miscela e poi la si fa nuovamente solidificare, allora effettivamente si forma la miscela dei due idrati.