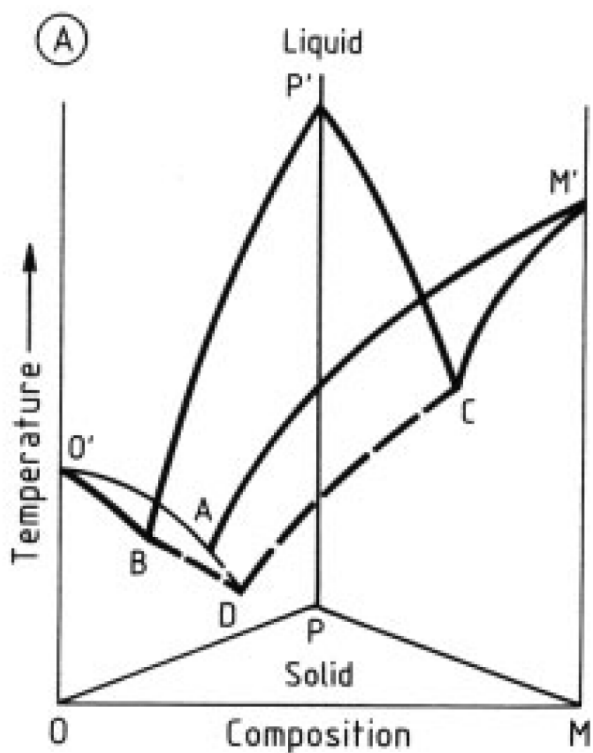


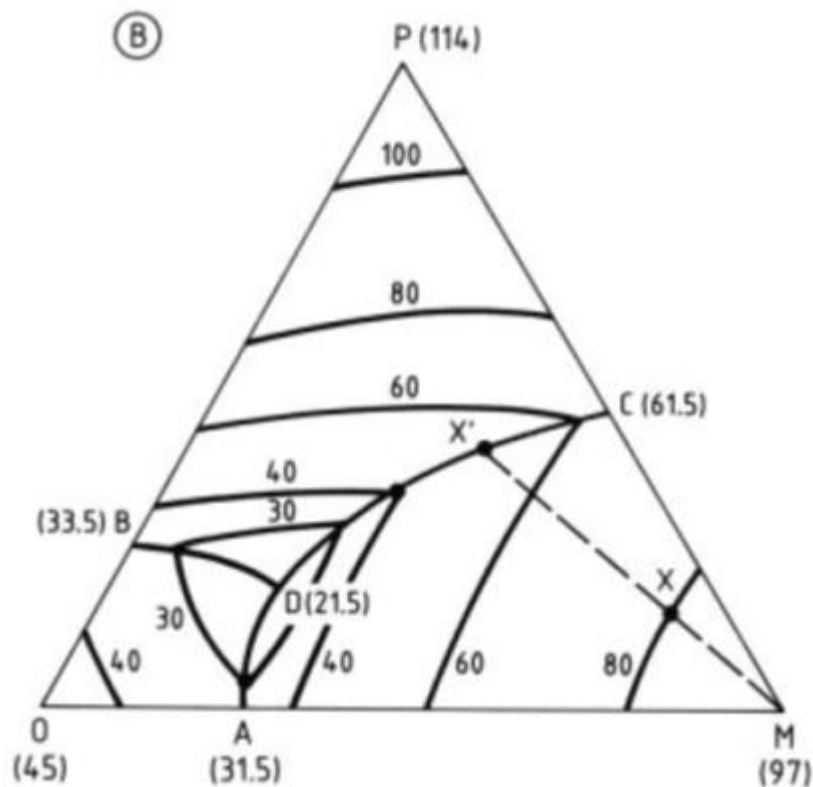
### Sistemi a 3 componenti

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, con la temperatura sulla verticale.

Consideriamo il caso di un sistema ternario nel quale tre coppie di sottosistemi binari formano degli eutettici di minimo e c'è anche un eutettico ternario. 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.



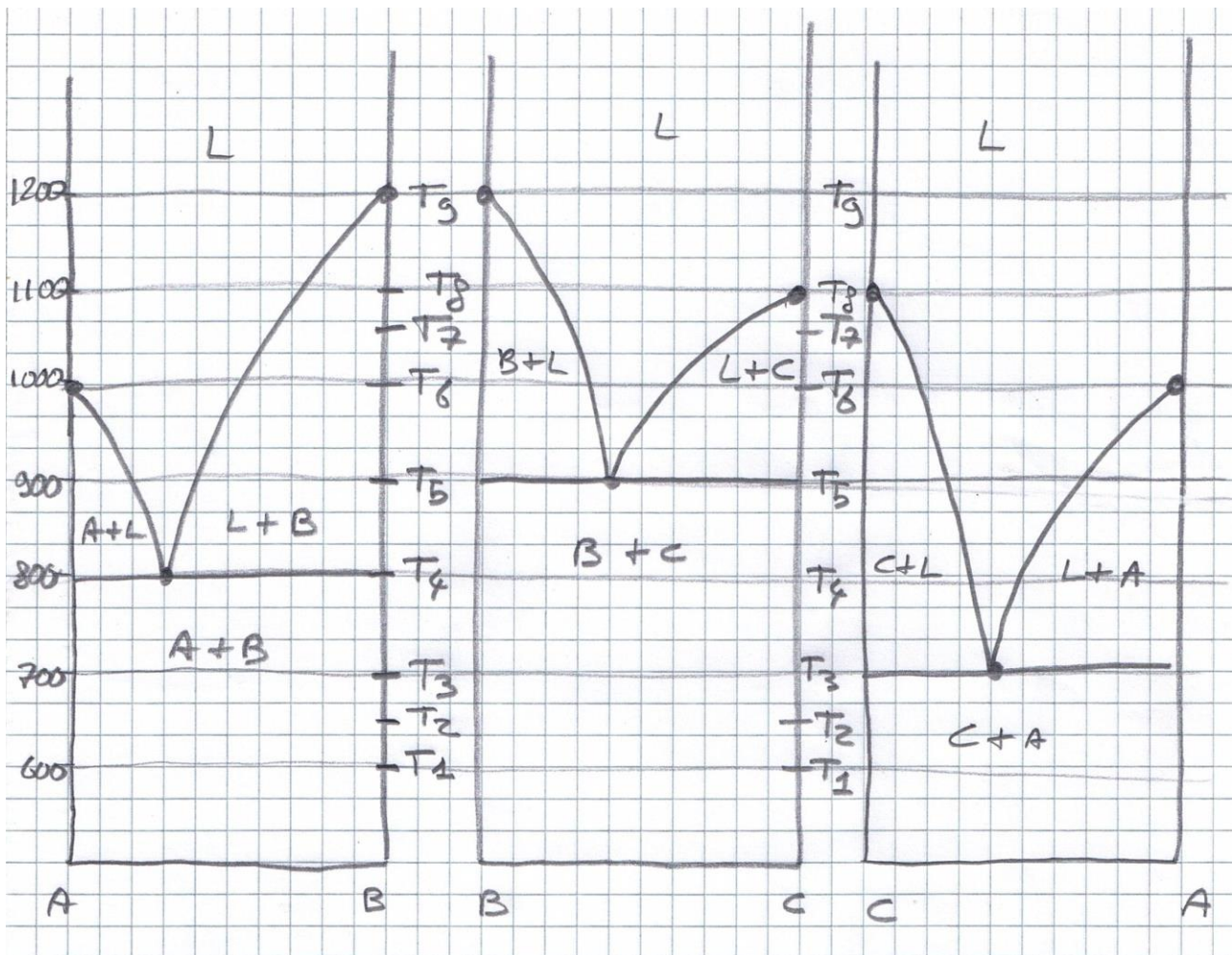
Gli eutettici binari sono rappresentati dai punti A (31.5 °C; 72.5 % O, 27.5 % M), B (33.5 °C; 75.5 % O, 24.5 % P) e C (61.5 °C; 54.8 % M, 45.2%P).

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.

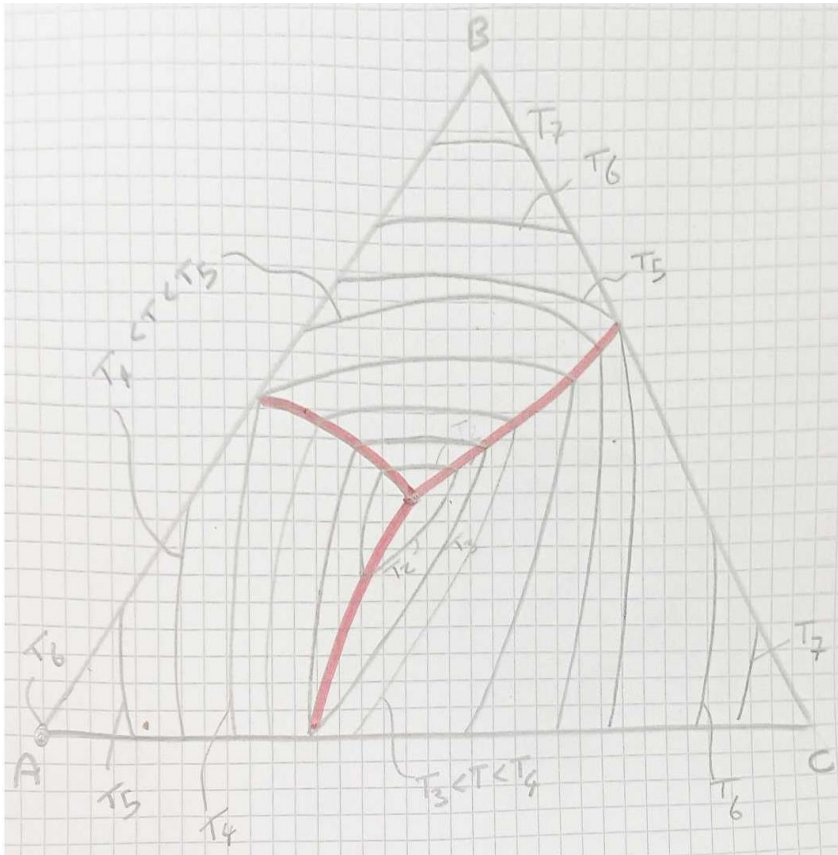
La parte di spazio sopra alla superficie di solidificazione, costituita dall'insieme delle curve del liquidus, rappresenta la fase liquida omogenea. Sotto questa superficie, fino al punto D si hanno solido e liquido in equilibrio. Sotto D si ha un sistema completamente solido. La figura 7B è la proiezione 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 indicati 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 sono ottenute come proiezioni delle intersezioni dei piani isotermi con la superficie del liquidus.

Per capire l'andamento di queste isoterme, facciamo riferimento alla figura seguente, nella quale sono indicate 9 temperature ( $T_1, T_2$ , etc.) la minore delle quali ( $T_1$ ) sia la temperatura di solidificazione dell'eutettico ternario. Il diagramma ternario riportato di seguito ha in rosso le proiezioni delle intersezioni delle superfici del liquido nei tre campi A+L, B+L, C+L ovvero delle congiungenti fra eutettici binari e ternario.



Qualsiasi isoterma ad una temperatura minore di  $T_1$  corrisponde a sistema tutto solido e quindi non compare nella proiezione. La proiezione della isoterma a  $T_1$  coincide esattamente con il punto eutettico ternario.  $T_2$  è maggiore della temperatura di fusione eutettica 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 temperatura 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 temperatura 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 alla temperatura di fusione di B puro che è la più alta delle tre.

Le variazioni di fase e composizione che avvengono quando si varia la temperatura di una miscela ternaria, possono essere predette usando questo diagramma triangolare. Prima di vederlo, è utile riprendere la regola delle fasi  $V=C-f+1$ , per la quale in questo caso abbiamo:

$V=3-1+1=3$  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

$V=3-3+1=1$  nel campo solido

Tornando alla figura 7 B per orto, meta e para nitro fenolo, vediamo cosa accade raffreddando una miscela fusa di composizione X. La miscela X è sulla isoterma ad

5



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

Consideriamo il caso di sistema ternario in cui uno dei componenti sia l'acqua e ci siano due soluti ionici con uno ione a comune, per esempio KCl ed NaCl, oppure NaCl e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , etc. Un caso semplice è il sistema  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  ed acqua a  $50^\circ\text{C}$  (figura 8). I sali non formano idrati e non si combinano chimicamente.

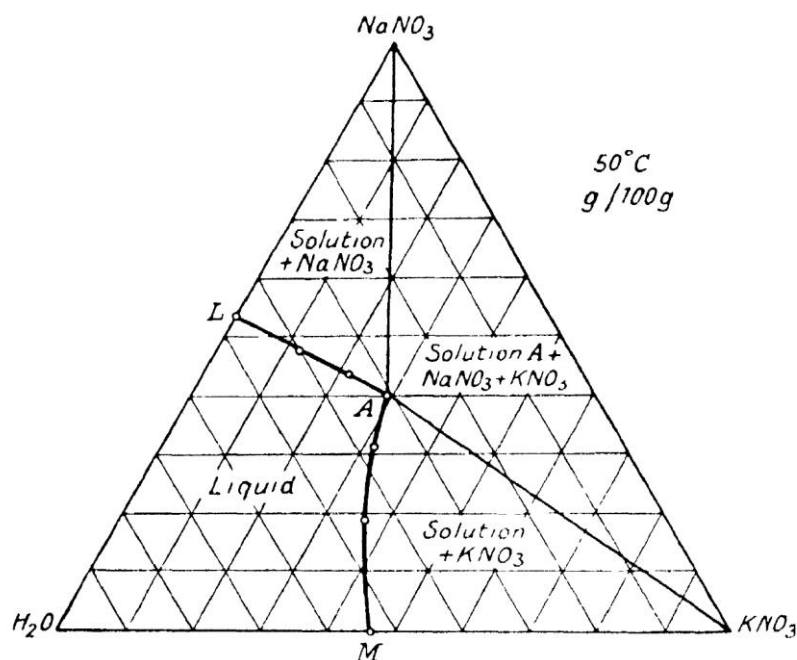


FIG. 8.— $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , water.

Il punto L è la massima solubilità del nitrato di sodio in acqua a  $50^\circ\text{C}$ . Quindi i punti fra L ed  $\text{NaNO}_3$  corrispondono a soluzioni sature in equilibrio con un corpo di fondo costituito dal nitrato stesso. Considerazioni analoghe valgono per il punto M che invece rappresenta il limite di solubilità del nitrato di potassio in acqua.

Come si vede, le curve e linee dividono il diagramma di Figura 8 in 4 aree o campi. Una composizione che cade nella zona indicata come “Liquid” è una soluzione liquida dei due sali in acqua, ovvero una soluzione insatura, senza corpo di fondo. Una soluzione nel triangolo “Solution+  $\text{KNO}_3$ ” è composta da nitrato di potassio solido e soluzione satura in  $\text{KNO}_3$ , la cui composizione appartiene alla linea AM. In questa zona, la soluzione è satura in nitrato di potassio, ma insatura in nitrato di sodio. Se ad una composizione che cade in questo campo si aggiunge del nitrato di potassio, questo non si scioglie. Se invece si aggiunge del nitrato di sodio, questo si scioglie. Analogamente, una soluzione nel triangolo “Solution+  $\text{NaNO}_3$ ” è composta da nitrato di sodio solido e soluzione (satura in  $\text{NaNO}_3$ ) la cui composizione appartiene alla linea LA. Se si aggiunge nitrato di sodio, non si scioglie, se si aggiunge nitrato di potassio si scioglie. Una composizione che cade nella zona “Solution A+  $\text{NaNO}_3$ ” +  $\text{KNO}_3$ ” è composta da una soluzione di composizione A, in equilibrio con i due sali come corpo di fondo. Se si aggiunge nitrato di sodio o di potassio, questi non si sciolgono. In termini generali, quando la

fase solida è fissata, la soluzione è variabile nei limiti della curva che delimita il campo. Viceversa, se la soluzione è fissata come punto invariante (A in questo caso), allora la fase solida è una miscela dei due sali. Questa è una diretta conseguenza della regola della leva  $V=C-f$  (il diagramma è isobaro, isotermo

3) per la quale:

$$V(\text{Liquid}) = 3-1=2$$

$$V(\text{Solution} + \text{KNO}_3 \text{ o } \text{Solution} + \text{NaNO}_3) = 3-2=1$$

$$V(\text{Solution A} + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3) = 3-3=0$$

Riportiamo di seguito lo stesso diagramma, per farci delle considerazioni di carattere quantitativo (Figura 9).

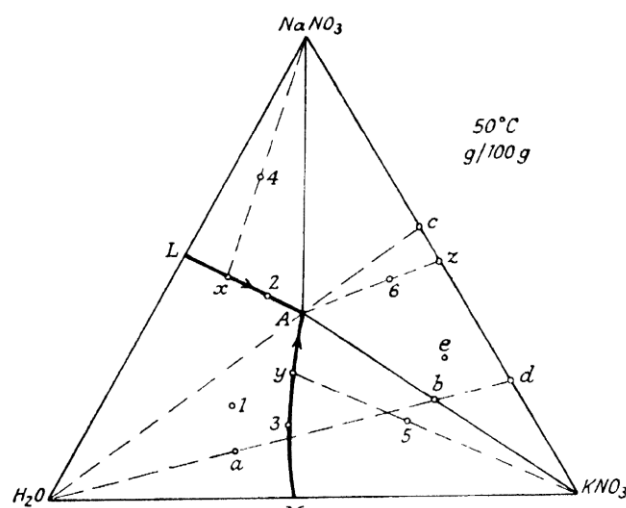


FIG. 9.— $\text{NaNO}_3$ .  $\text{KNO}_3$ . water.

Il punto 1 è tutto liquido e rappresenta una soluzione insatura di composizione:

$\text{NaNO}_3$	20%
$\text{KNO}_3$	25%
$\text{H}_2\text{O}$	55%

Il punto 2 è in una situazione simile ad L, cioè saturo di nitrato di sodio, ma contiene anche un po' di nitrato di potassio. La composizione di questa soluzione è:

$\text{NaNO}_3$	43.7%
$\text{KNO}_3$	20%
$\text{H}_2\text{O}$	36.3%

Etc.

Quando le composizioni cadono in una zona dove ci sono sia solido che soluzione, occorre determinare la composizione e quantità relativa delle due fasi. È il caso, per esempio, del punto 4, di composizione:

NaNO <sub>3</sub>	70%
KNO <sub>3</sub>	6%
H <sub>2</sub> O	24%

La composizione del solido è facile, perché si tratta di nitrato di sodio. La composizione del liquido, per rispettare il bilancio complessivo di materia, deve stare sulla congiungente il vertice nitrato di sodio e il punto 4, ma anche sulla linea LA e quindi e nel punto  $x$  di Figura 9, il quale ha composizione:

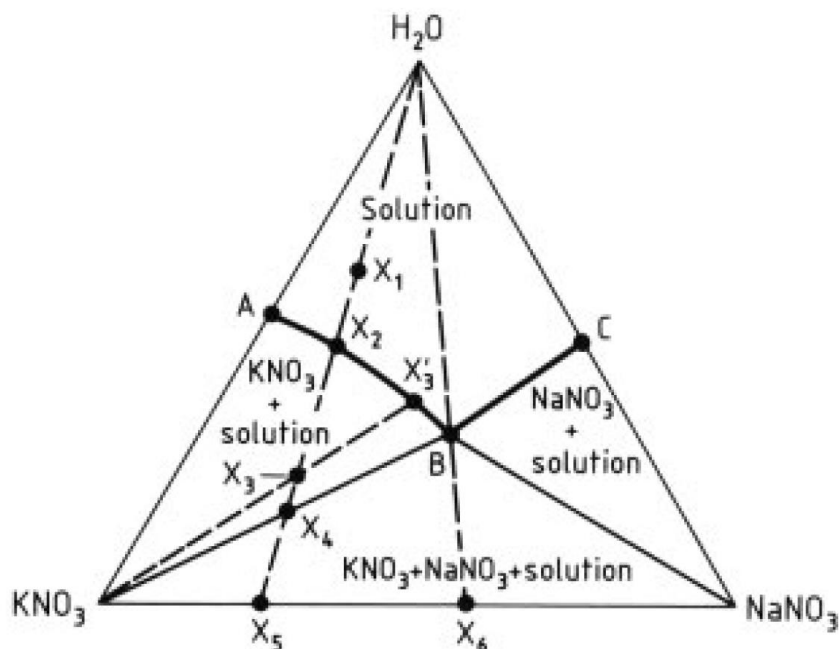
NaNO <sub>3</sub>	48.5%
KNO <sub>3</sub>	10%
H <sub>2</sub> O	41.5%

Le quantità relative di solido e liquido si ricavano con la regola della leva e si ottiene solido 41.7% e liquido 58.3%.

Il punto 5 è analogo al 4 e si possono fare ragionamenti del tutto simili, riassunti per via grafica in Figura 9, dove viene individuato il punto  $y$  sulla linea AM, che individua la composizione della soluzione satura in nitrato di potassio. Mentre per i punti 4 e 5 è nota la composizione della fase solida, per il punto 6 è quella della fase liquida ad essere conosciuta (punto A). Procedendo nella stessa maniera vista sin qui, si traccia la linea che passa da A e da 6 e si individua la composizione del solido ( $z$ ).

Con riferimento alla Figura seguente, che è analoga alle precedenti, ma con diversa posizione dei vertici, supponiamo di partire dal punto  $X_1$  e di far evaporare acqua isotermicamente. In questo caso, quindi, uno dei tre componenti sta uscendo dal sistema. 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.





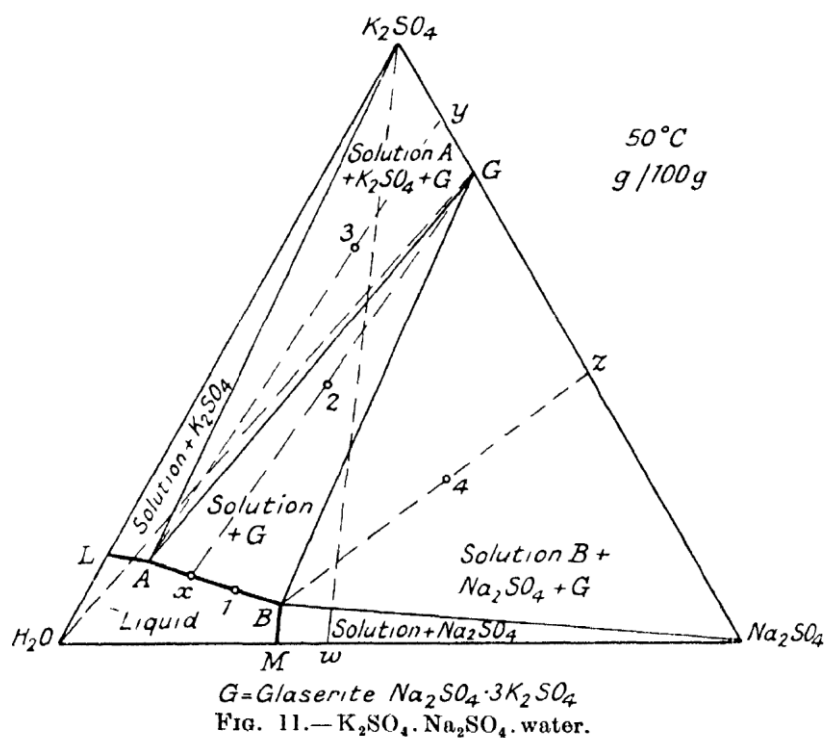
**Figure 8.** Phase diagram for the ternary system  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  at  $50^\circ\text{C}$

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 in  $X_2$  inizia la precipitazione di  $\text{KNO}_3$  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 dalla somma di nitrato di potassio solido e soluzione di composizione  $X_3'$ . Continuando ad evaporare, si 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  $\text{NaNO}_3$ . Da questo punto, tutte le soluzioni in contatto col solido avranno composizione B, che è detto punto **eutonico** (o punto di essiccamento, drying-up) 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  $\text{NaNO}_3$  fino a che la composizione della soluzione arriva a B. Da quel momento precipita anche  $\text{KNO}_3$  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.

#### Sali doppi e formazione di compost intermedi.

Nel caso precedente, non si formano composti fra i due sali che esistono o in forma pura come solido o nella soluzione liquida. In certi casi però i due sali si combinano per formare dei composti o dei sali doppi. Per esempio, in certe condizioni, il solfato di potassio e quello di sodio possono combinarsi per formare la *glaserite* ( $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ ), un composto che contiene il 78.6% di solfato di potassio ed il 21.4 di solfato di sodio. Questo è un composto ben definito e non una miscela di due componenti distinti. Questo comporta la comparsa di un terzo campo nel quale si ha una sostanza pura in contatto con la soluzione, cioè quello di glaserite e soluzione (Solution + G) oltre ai due “Solution+  $K_2SO_4$ ” e “Solution+  $Na_2SO_4$ ”.



La rappresentazione si fa ancora con diagramma triangolare perché il sistema è ancora a due componenti, nel senso che qualsiasi punto del diagramma si può esprimere in termini di contenuto dei due solfati ed acqua. Confrontando con il caso precedente, si vede che qui ci sono due punti tipo quello che era il punto B in Figura 8. Il campo del liquido, delimitato dai punti  $H_2O$ , L, A, B, M e i due settori indicati come “soluzione+ $K_2SO_4$ ” e “soluzione+ $Na_2SO_4$ ” sono simili a quelli del caso precedente. I campi aggiuntivi sono quelli che contengono la glaserite. Il settore AGB contiene glaserite solida e soluzione di composizione fra A e B. Oltre alla zona

di sola soluzione, ci sono altri 5 campi. Tre di questi li abbiamo già descritti, gli altri due rappresentano una soluzione di composizione fissa (A o B) con una fase mista di glaserite e solfato di potassio o solfato di sodio. A differenza del caso precedente, non ci sono zone dove i due solfati solidi possono coesistere in equilibrio con una soluzione.

Per fare delle considerazioni di carattere quantitativo, limitiamoci ai campi che sono nuovi rispetto al caso precedente. Il punto A rappresenta una soluzione satura sia in  $K_2SO_4$  sia in glaserite. Analogamente, il punto B rappresenta una soluzione satura in  $Na_2SO_4$  e glaserite. Un punto sulla curva AB (per esempio il punto 1) rappresenta una soluzione satura in glaserite, che contiene i due solfati di sodio e potassio, ma non è satura in nessuno dei due. Questo significa che se si aggiunge della glaserite, questa non si scioglierà, ma se si aggiungono solfato di sodio o di potassio, questi si scioglieranno, facendo muovere il punto 1 verso A (solfato di potassio) o verso B (solfato di sodio). Poiché la glaserite è composta dai due solfati, spesso si esprimono le composizioni di tutte le soluzioni in termini dei due solfati e non della glaserite. Quindi la composizione al punto 1 è vista come

Solfato di potassio	8%
Solfato di sodio	21%
Acqua	71%

Se invece desideriamo esprimere questa composizione in termini di glaserite, allora il solfato di potassio è calcolato nella glaserite il cui contenuto sarà

$$8 * \frac{100}{78.6} = 10.18\%$$

Quindi la glaserite sarà composta da 8 di solfato di potassio ed il restante 2.18 di solfato di sodio, per cui avremo un residuo di  $21 - 2.18 = 18.82\%$  di solfato di sodio puro. Il punto 1 può quindi essere espresso anche come:

Glaserite	10.18%
Solfato di sodio	18.82%
Acqua	71%

Il punto 2 rappresenta un complesso nel campo della glaserite. Se si traccia una linea che passa da G e dal punto 2, si individua il punto  $x$  sulla linea AB. Avremo quindi glaserite solida in equilibrio con la soluzione  $x$  di composizione:

Solfato di potassio	11%
Solfato di sodio	13%
Acqua	76%

Ovviamente, per quanto riguarda le quantità relative di solido e soluzione, possiamo sempre determinarle con la regola della leva.

Il punto 3 rappresenta una condizione in cui una soluzione è in equilibrio con glaserite e solfato di potassio solidi. La composizione della fase liquida è nota e pari ad A per cui la composizione della fase solida si ricava tracciando una linea che va da A al punto 3 ed individuando l'intercetta sul lato opposto del triangolo (punto y). Se questa composizione la esprimiamo in termini dei due solfati, avremo:

$K_2SO_4$	88%
$Na_2SO_4$	12%

Bisogna comunque ricordare che anche se la composizione è espressa così, comunque non c'è solfato di sodio libero, perché è tutto nella glaserite. Naturalmente, nulla vieta di esprimere la composizione del punto y come somma di solfato di potassio e glaserite.

Per il punto 4 valgono considerazioni analoghe a quelle appena fatte sul punto 3. La soluzione ha composizione B ed il solido ha composizione z.

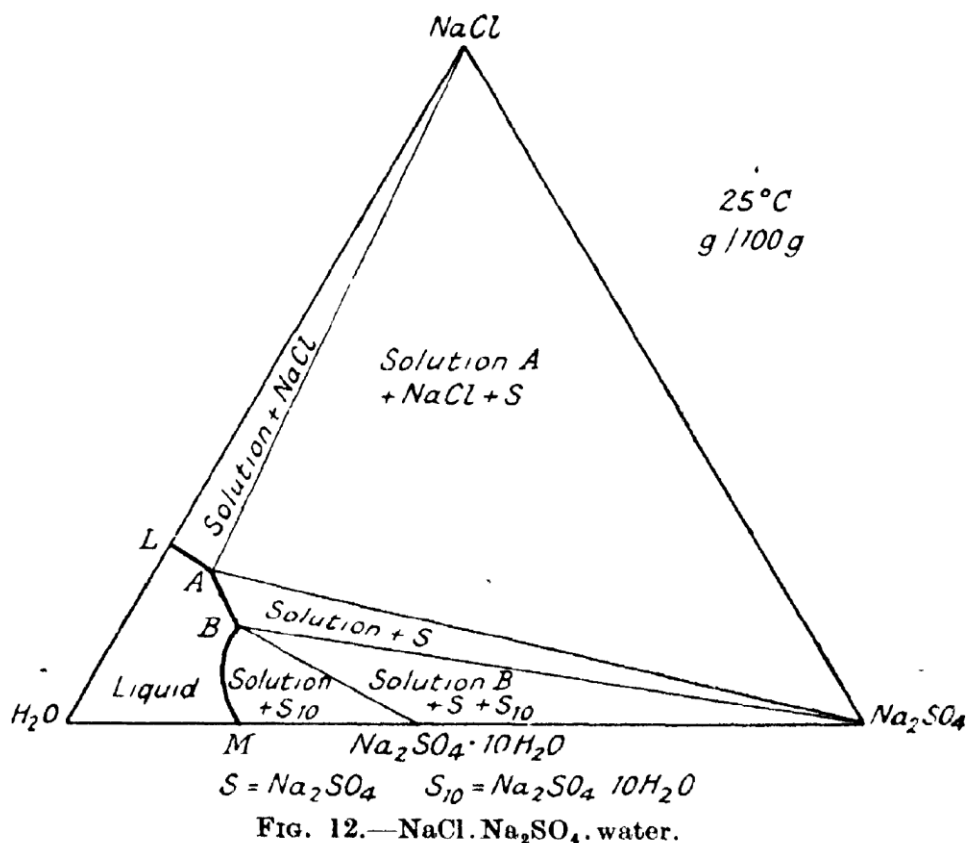
### Osservazione

Questo sistema include un esempio di soluzione che ha la stessa composizione del sale doppio, ma che non è in equilibrio con lo stesso. In analogia a quanto fatto con le fusioni, questa situazione viene detta di *soluzione satura incongruente*. Se una miscela di glaserite viene disciolta nel minimo possibile quantitativo di acqua, si ottiene una soluzione di composizione individuata dalla intersezione delle linee LA ed H<sub>2</sub>O-glaserite. Dal diagramma si vede che si tratta di una soluzione incongruente perché si trova in equilibrio con il solfato di potassio e non con la glaserite. Se si toglie un pochino di acqua, la composizione della soluzione si muove verso A, ma rimanendo in equilibrio con solfato di potassio solido. Diminuendo ulteriormente l'acqua, si arriva al punto in cui la soluzione ha composizione A e in fase solida inizia a formarsi glaserite. Continuando ad evaporare acqua, la composizione del solido comincia quindi a spostarsi verso G, mentre quella del liquido resta in A. La fase solida coincide con G solo quando tutta l'acqua è evaporata. Oppure, volendola vedere in senso opposto, se si aggiunge anche una sola goccia d'acqua alla glaserite solida, questa si decompone in glaserite e solfato di potassio, dando quindi una soluzione incongruente.

#### Sistema con formazione di idrati

Quando uno dei sali di un sistema a tre componenti forma un idrato, ci sono due possibilità: il sale anidro può sparire completamente dal sistema oppure la forma anidra e quella idrata possono trovarsi in parti diversi del sistema. Prendendo come

esempio il solfato di sodio, si possono illustrare entrambi i casi. Il solfato di sodio si combina con acqua per formare il sale decaidrato  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . In equilibrio con acqua e cloruro di sodio, il sale anidro è assente a  $17.5^\circ\text{C}$ . Invece, a  $25^\circ\text{C}$  si possono trovare sia la forma anidra che quella idrata (Figura 12).



In questo diagramma ci sono tre diversi tipi di sali, il che è simile al caso visto con formazione di un composto ed infatti nel diagramma troviamo lo stesso numero di campi, cioè 6. La sola differenza è che il sale decaidrato in questo caso si trova sul lato in comune con l'acqua anziché essere fra due sali. I 4 campi contrassegnati come "Liquid", "Solution + NaCl", "Solution + S" e "Solution A + S + NaCl" sono simili a quelli dell'esempio precedente e quindi non richiedono spiegazioni ( $S = \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $10S = \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Nel campo "Solution +  $S_{10}$ " ogni composizione si divide in una soluzione satura in decaidrato, di composizione appartenente alla linea BM e decaidrato solido come corpo di fondo. Questa situazione si tratta in maniera consueta, tracciando una linea che va dal punto 10S al punto che rappresenta la composizione sino ad incontrare la linea BM per trovare la composizione della soluzione. Nell'ultimo campo "Solution B + S +  $S_{10}$ " ogni composizione conterrà una soluzione di composizione B e i due sali come corpo di fondo. In altri termini, la soluzione B è satura in entrambi i sali e non ne può sciogliere ulteriormente. Di nuovo per trovare la composizione della fase solida si traccia una linea passante dalle composizioni note, ovvero dal punto B e da quello dato di composizione complessiva. Dove la linea incontra il lato del triangolo si ha la composizione della

fase solida, espressa in termini di solfato di sodio ed acqua. Sapendo che tutta l'acqua è presente nel sale idrato, possiamo arrivare alle quantità relative di sale anidro ed idrato.

La figura 13 è il diagramma per lo stesso sistema a 17.5 °C. Ogni composizione che cade nel campo "Solution A + NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O" contiene una soluzione di composizione A ed una miscela di NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O. Se si vuole conoscere la composizione della fase solida, si traccia la linea da A al punto di composizione complessiva, ma ci si deve fermare alla tratteggiata che va da NaCl a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O. Il campo segnato come "Solid" introduce un nuovo aspetto. Ogni composizione è completamente solida e formata dai tre composti NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O. Questo appare in contraddizione con l'affermazione precedente secondo la quale il sale anidro sarebbe completamente scomparso. In realtà quello che si intendeva era che a scomparire è il campo con sale anidro puro, cioè non c'è modo di ottenere la forma anidra pura. Per i campi restanti, siamo in situazioni già analizzate e non servono ulteriori commenti.

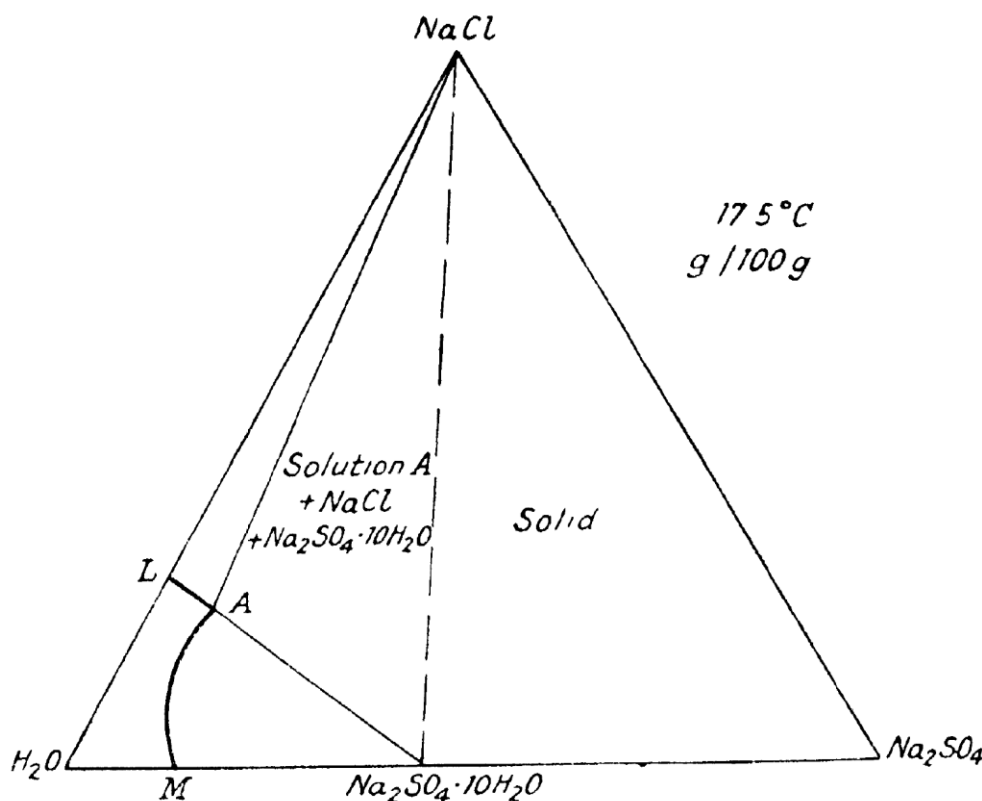


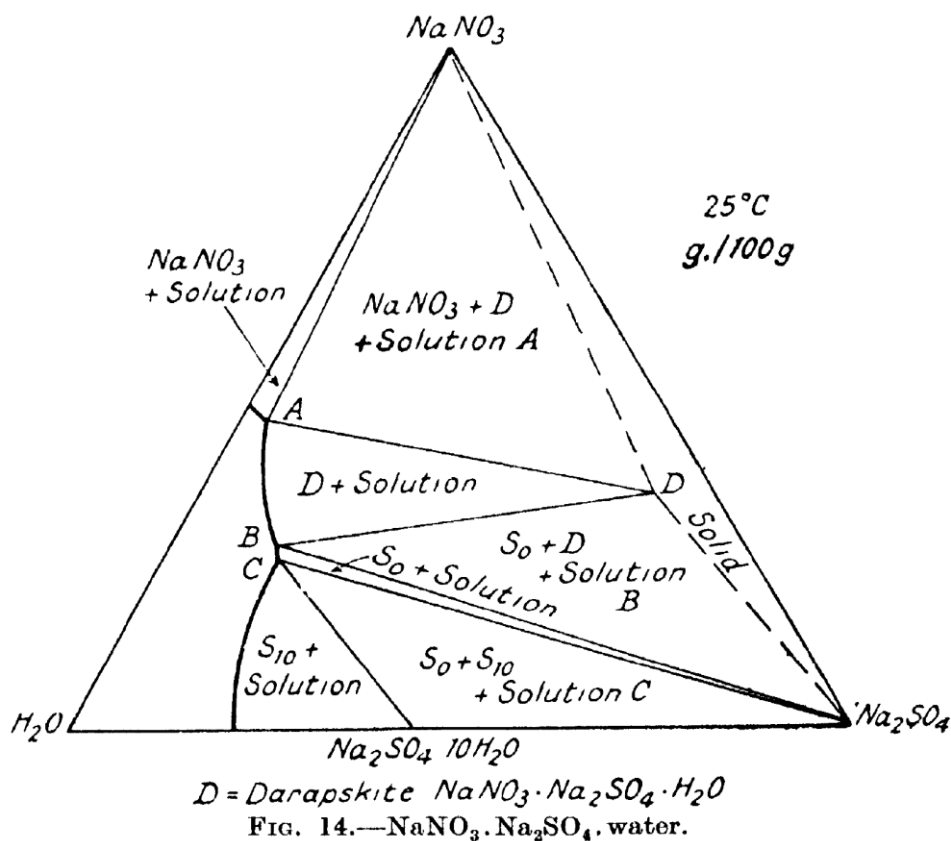
FIG. 13.—NaCl.Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> water.

#### Un esempio più complicato

Il diagramma che segue (Figura 14) riguarda il sistema nitrato di sodio, solfato di sodio ed acqua. La composizione di ogni campo è indicata direttamente nel diagramma. Ci sono un idrato Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O (S10), un sale doppio che è anche un idrato NaNO<sub>3</sub> · Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (D come darapskite) ed un campo di tutto solido,



contenente nitrato di sodio, solfato di sodio ( $S_0$ ) e darapskite. Tutte le zone in cui è diviso il diagramma rientrano comunque nelle casistiche già viste e quindi non verrà aggiunta una descrizione dettagliata dello stesso.



#### Applicazioni pratiche dei diagrammi a tre componenti

La applicazione più frequente per i diagrammi ternari visti, è per la produzione di un sale allo stato puro. Per ottenere questa cosa, occorre che la composizione complessiva ricada nella zona corrispondente del diagramma. In caso contrario, andranno condotte una o più operazioni per portarcela. Le operazioni che abbiamo a disposizione sono:

- Rimozione di acqua
- Aggiunta di acqua
- Aggiunta di un sale (non quello desiderato)
- Variazioni di temperatura

Nei casi più complessi, occorre combinare diverse di queste operazioni. Le prime tre muovono la composizione complessiva nel diagramma, mentre una variazione di temperatura altera la configurazione del diagramma. Occorre inoltre ricordare, che in generale, non è detto che miscelare le componenti necessarie ad avere la giusta composizione complessiva basti per precipitare il composto desiderato. È solitamente necessario averne uno dei due in eccesso. Per esempio, la darapskite del diagramma

precedente  $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  non si può ottenere mescolando i due sali in proporzione stechiometrica. Dalla figura 14 si vede che per preparare la darapskite ci deve essere un eccesso di nitrato di sodio (l'area con D + soluzione è tutta con eccesso di nitrato rispetto allo stechiometrico).

#### Evaporazione e diluizione

Quando si rimuove acqua, per esempio per evaporazione, la composizione complessiva si muove lungo la linea che la unisce con il vertice dell'acqua pura, allontanandosene. Viceversa, aggiungendo acqua (diluizione) vi si avvicinerà. È quindi molto semplice capire se una di queste due operazioni porterà la nostra composizione complessiva nel campo desiderato o meno. Come esempio prendiamo il caso dei nitrati di sodio e di potassio a  $50^\circ\text{C}$  (Figura 9) e supponiamo di disporre di una soluzione contenente 10%  $\text{NaNO}_3$ , e 30%  $\text{KNO}_3$  (punto *a* nel diagramma). È evidente che questa soluzione, per evaporazione di acqua può portare alla formazione di  $\text{KNO}_3$ .

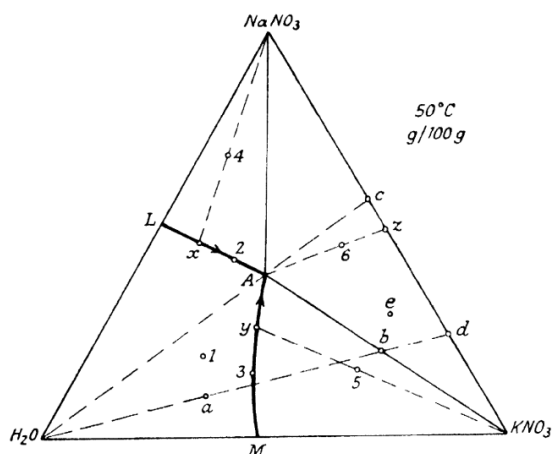


FIG. 9.— $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ -water.

Per massimizzare la resa in nitrato di potassio, dobbiamo evaporare acqua sino a che non inizia a precipitare anche il nitrato di sodio, ovvero sino al punto *b* di figura. Per fare un altro esempio, supponiamo che la composizione di partenza sia una miscela contenente 30%  $\text{NaNO}_3$ , e 60%  $\text{KNO}_3$  (punto *e*) e che si voglia nitrato di potassio puro. In questo caso si entra nel campo desiderato mediante diluizione e la massima resa si ottiene se si arriva al punto che interseca la linea che unisce A con  $\text{KNO}_3$ .

Vediamo adesso in dettaglio un esempio delle variazioni di fase che si verificano durante la rimozione dell'acqua, facendo ancora riferimento alla Figura 9.

Supponiamo di partire dalla miscela di composizione complessiva *a*, rimuovendo acqua. La composizione si sposta lungo la linea che unisce acqua ed *a*, allontanandosi dal vertice che rappresenta l'acqua. Quando la composizione raggiunge la curva AM, la soluzione è satura in  $\text{KNO}_3$  che inizia a precipitare. Poiché il sistema ha guadagnato una fase, vuol dire che deve aver perso un grado di libertà, la qual cosa si traduce dall'essere la composizione della soluzione vincolata ad appartenere alla

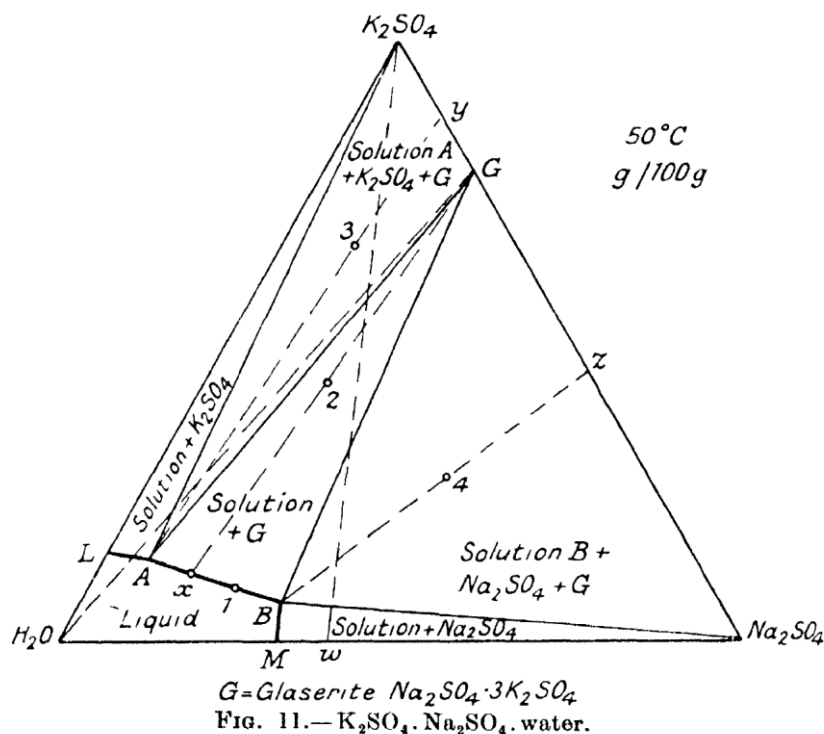
linea AM. Per esempio, se la composizione complessiva è quella del punto 5, allora la composizione della soluzione è rappresentata da *y*. Continuando a rimuovere acqua, si arriva sino al punto *b* per la composizione complessiva e nel frattempo la soluzione è arrivata in A ed è satura ormai in entrambi i sali. Inizia a precipitare anche il secondo sale ed il sistema ha quindi guadagnato una seconda fase, perdendo il suo ultimo grado di libertà, per cui la composizione della soluzione non può più cambiare, anche continuando a rimuovere acqua. La composizione complessiva si muove lungo la linea *bd*. La intersezione della linea passante dalla composizione complessiva e dal punto A con il lato  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  fornirà la composizione della fase solida (che deve stare fra *d* e  $\text{KNO}_3$ ). Ad evaporazione completata, rimane un solido di composizione *d*. La composizione del solido che si deposita durante la fase di rimozione dell'acqua dal punto A è data dal punto *c* (che coincide con la composizione del solido in A).

La aggiunta di acqua al complesso solido *d* (sempre a 50 °C) porterebbe alle stesse transizioni di fase, ma in ordine inverso. Alla prima aggiunta di acqua si formerebbe una soluzione liquida di composizione A e la composizione della fase solida si sposterebbe verso  $\text{KNO}_3$ , sino alla completa dissoluzione di  $\text{NaNO}_3$ . A questo punto la soluzione si muoverebbe sulla AM sino a completa dissoluzione del  $\text{KNO}_3$  e poi entrerebbe nella zona di tutto liquido, spostandosi sulla linea  $\text{H}_2\text{O-d}$ .

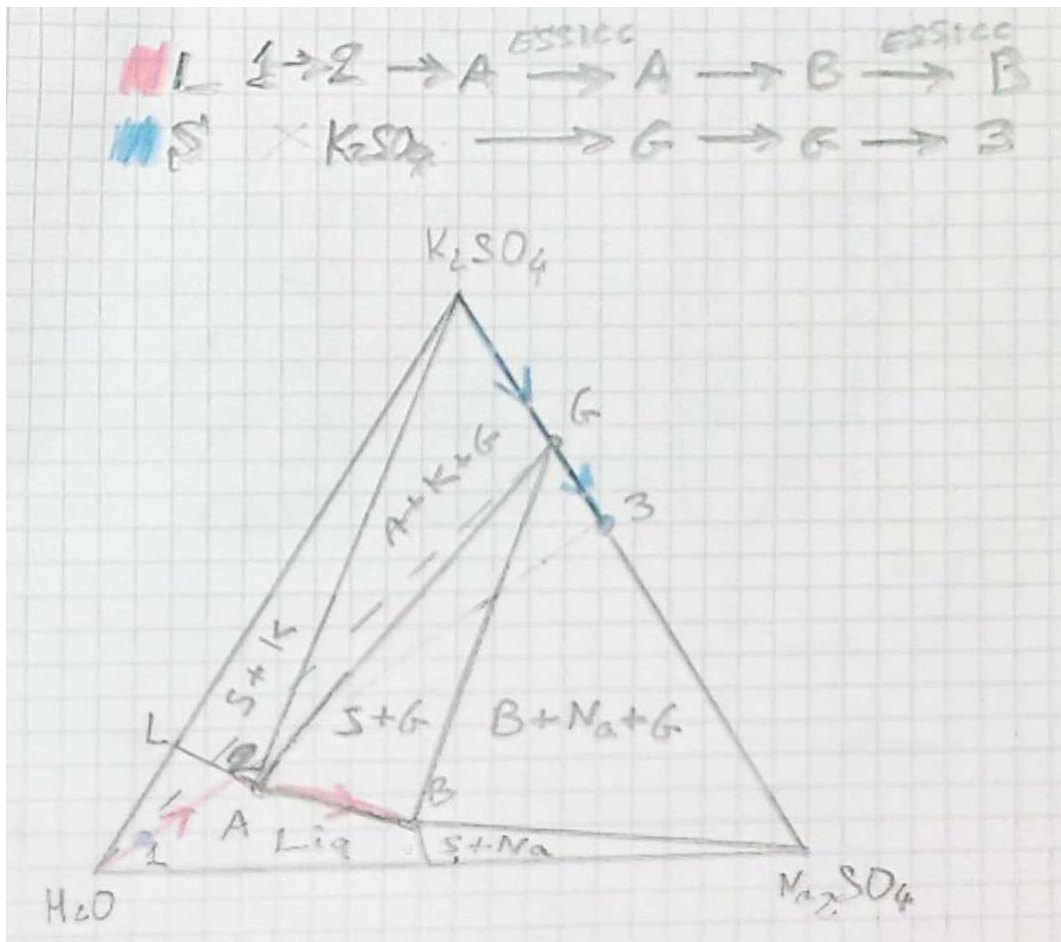
La rimozione di acqua da un sistema che può formare un sale doppio è differente dal caso appena visto. Riprendiamo la figura 11. Se si traccia una linea che va dalla composizione della glaserite (G) sino all'acqua, si nota che i punti invarianti A e B sono dalla stessa parte rispetto a questa linea e sono nel triangolo  $\text{H}_2\text{O-G-Na}_2\text{SO}_4$ .

Il punto B rappresenta una soluzione satura in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e glaserite e la composizione si può rappresentare in termini di questi due sali ed acqua, e allora si dice che la soluzione è congruentemente saturata. Invece, il punto A rappresenta una soluzione satura in  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e glaserite, ma non può essere rappresentato in termini di  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , glaserite ed acqua, perché è fuori dal relativo triangolo. In altri termini, la linea che va da G ad acqua non taglia la linea AB che rappresenta le soluzioni sature di glaserite e quindi la glaserite è decomposta dall'acqua. Se si aggiunge abbastanza acqua alla glaserite, si arriva ad una soluzione insatura nel campo "tutto liquido". Se l'acqua è evaporata da questa soluzione, a T costante, il punto che rappresenta la composizione complessiva si muove verso la linea LA e quando la raggiunge, la soluzione è satura solo in  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Evaporando ancora, la composizione complessiva si avvicina ulteriormente a G sino a tagliare la linea A -  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mentre la soluzione si sposta verso A e precipita  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Quando la soluzione arriva in A, appare la glaserite, nuova fase, e quindi per ulteriore evaporazione, la composizione della soluzione resta in A,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , si discioglie e la glaserite si deposita. La cosa andrà avanti sino a che tutto il solfato è convertito in glaserite ed il sistema è anidro. Il

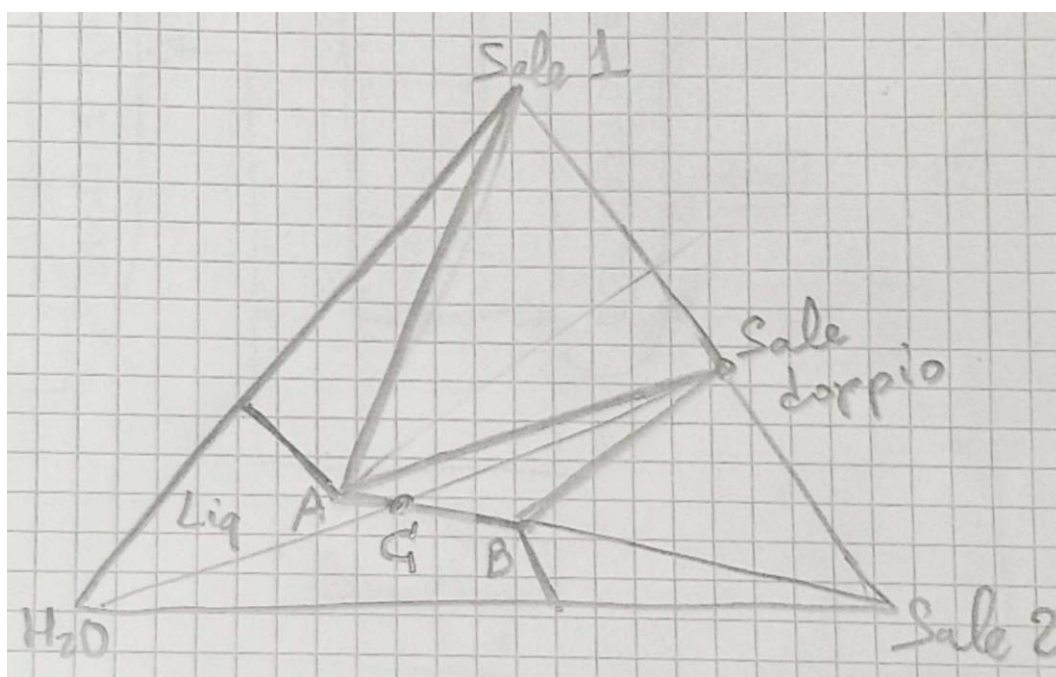
punto A è un **punto di essiccamento** per tutte le soluzioni contenenti  $K_2SO_4$ , glaserite ed acqua.



Consideriamo adesso una composizione (punto 1 nella figura seguente) che sia simile alla precedente, ma con un leggero eccesso di  $Na_2SO_4$  rispetto alla composizione della glaserite. Il punto 1 è quindi un pochino a destra rispetto alla linea che va da acqua verso G. Se si evapora acqua, si arriva al punto 2 ed inizia a depositarsi  $K_2SO_4$ . Si perde un grado di libertà e la soluzione si sposta lungo la LA da 2 verso A che raggiunge quando la composizione complessiva incrocia la linea  $K_2SO_4$ -A. A questo punto appare la glaserite, si perde un grado di libertà e la soluzione resta in A, mentre il  $K_2SO_4$  si converte in glaserite. La conversione è completata quando la composizione complessiva incontra la linea AG e quindi si riguadagna un grado di libertà. Si entra nel campo Soluzione, ovvero questa volta a restare fissa è la composizione del solido (G) mentre il liquido si sposta lungo la AB. Quando la composizione complessiva incrocia la linea BG, la soluzione è in B ed è satura in  $Na_2SO_4$  che inizia a precipitare. Di nuovo si perde un grado di libertà e la composizione della fase liquida resta in B mentre quella della fase solida si muove da G verso il punto 3 che raggiunge ad evaporazione completata. Sia A che B sono punti di essiccamento.



Prima di passare al caso successivo, è bene ricordare che ci sono anche casi di sale doppio, nei quali quest ultimo non è decomposto dall'acqua. Possono essere sali doppi o anidri, la cui curva di saturazione è in posizione tale da venir tagliata dalla linea che unisce acqua e sale doppio, la quale divide il diagramma ternario in altri due sistemi ternari. Ognuno di questi sistemi contiene un punto ternario invariante congruentemente saturato con il sale doppio ed uno degli altri due sali (vedi figura seguente). La linea di divisione diventa un sistema binario acqua-sale doppio ed il punto C è un punto invariante anche lui. Infatti, se si ha una soluzione di composizione che sta nella zona insatura e sulla linea acqua/sale doppio, questa per evaporazione di acqua raggiunge il punto C ed inizia a precipitare sale doppio, la cui composizione è uguale a quella dei sali in soluzione. Quindi la composizione della soluzione resta in C. Il sistema contiene in questo caso tre punti di essiccamento congruenti (A, C e B).



## Osservazione

Tutti questi ragionamenti sono fatti in condizioni isoterme, ma nella pratica di solito si preferisce evaporare alla temperatura di ebollizione della soluzione. Questo vuol dire che, fatti i calcoli a 25°C, ovvero calcolata la quantità di acqua da evaporare, si porta la soluzione alla ebollizione, poi si fa evaporare la quantità desiderata e si raffredda nuovamente, mantenendo in agitazione per un tempo sufficiente ad ottenere l'equilibrio. In questo modo il risultato finale è equivalente ad una evaporazione fatta a 25°C, ma con guadagno di tempo.

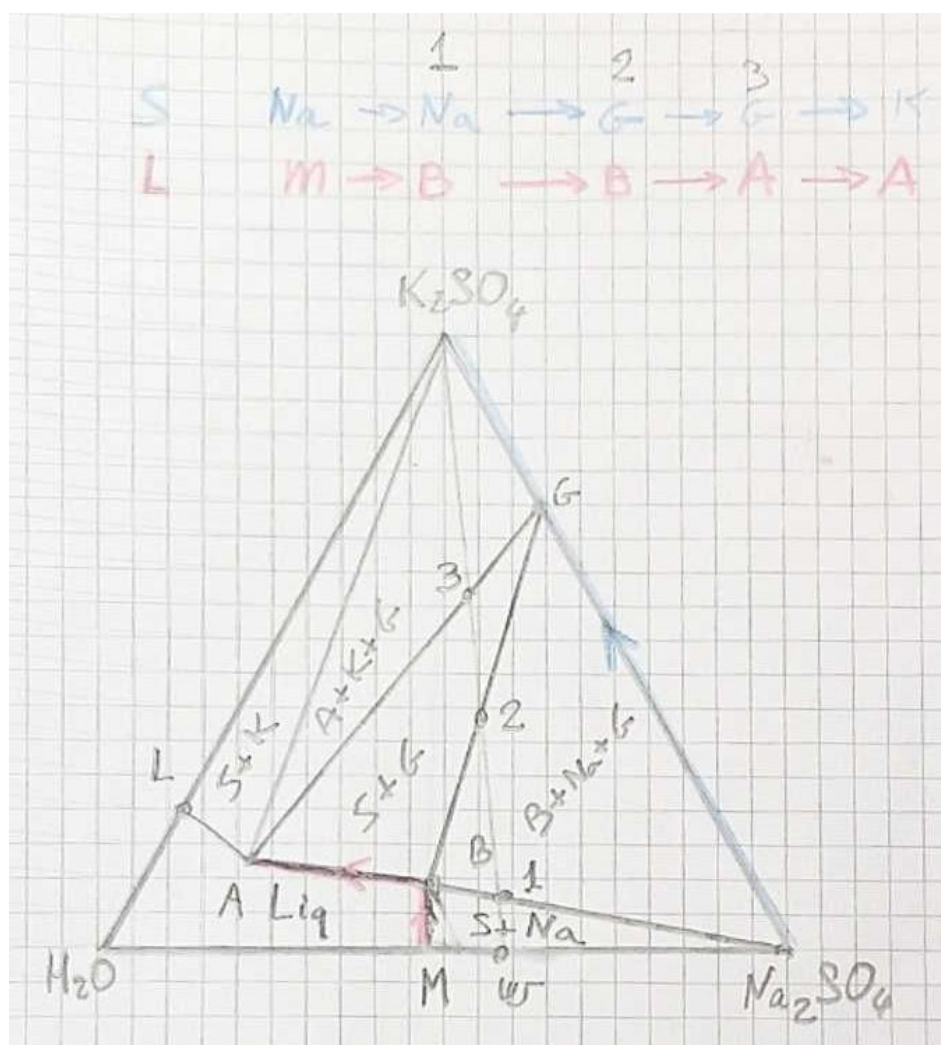
### Aggiunta di un sale

#### Aggiunta di un sale ad un sistema con sale doppio

Ovviamente, se si diluisce una soluzione con un sale, la composizione complessiva si muoverà dal valore iniziale lungo la linea che la unisce al sale, in direzione del sale stesso. Rimaniamo sulla Figura 11, supponiamo di partire dal sistema binario acqua-solfato di sodio rappresentato dal punto  $w$  e di diluirlo con solfato di potassio. Questo di discioglie, il sistema diventa ternario e la composizione della fase liquida si sposta da  $M$  lungo la  $MB$ , mentre quella complessiva si sposta da  $w$  verso il vertice  $K_2SO_4$ . Ad un certo punto la soluzione arriva in  $B$  e la composizione complessiva sarà sulla intersezione con la linea  $B-Na_2SO_4$  (punto 1). La soluzione è satura in glaserite, che inizia a precipitare e il sistema perde un grado di libertà per cui  $B$  è un punto isoterma, invariante. Quindi aggiungendo altro solfato di potassio, la composizione complessiva attraversa il campo soluzione  $B + Na_2SO_4 + G$ , mentre la composizione



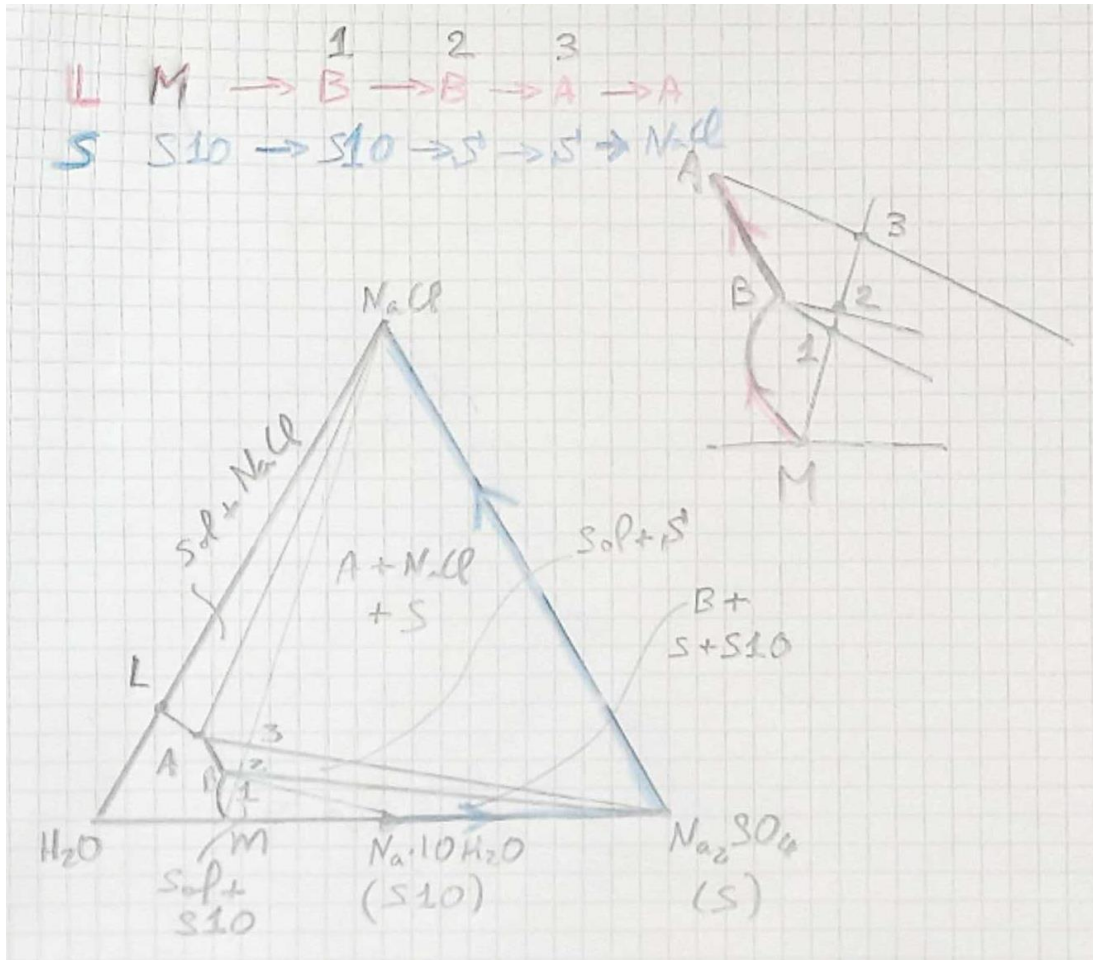
del solido si sposta verso G e quella del liquido resta in B. Durante questa fase,  $K_2SO_4$  ed  $Na_2SO_4$  vanno in soluzione, mentre si deposita glaserite. Quando la soluzione incrocia la linea BG, la soluzione ha composizione B, ma il solfato di sodio è tutto disciolto. Si riguadagna quindi un grado di libertà e se si aggiunge altro  $K_2SO_4$  la soluzione si muove lungo la BA e si deposita solo glaserite. Quando la composizione complessiva incrocia la linea AG (punto 3), la soluzione è in A ed appare la fase  $K_2SO_4$ , ovvero si riperde un grado di libertà. Il punto A è isoterma invariante e la soluzione è satura in glaserite e solfato di potassio. Ulteriori aggiunte di solfato non causeranno variazioni nella composizione della soluzione.



### Aggiunta di un sale ad un sistema contenente un idrato

Riprendiamo Figura 12, nella quale il punto M è una soluzione satura di decaidrato a 25 °C, quindi sistema binario (idem per il punto L). Se ad M si aggiunge  $NaCl$ , questo si scioglie, il sistema diventa ternario e la composizione della soluzione si sposta lungo la curva MB. Aggiunto abbastanza sale, la composizione complessiva arriva in I, la soluzione sarà in B e diventa satura in solfato anidro (S). Si forma

quindi una terza fase e si perde un grado di libertà. Fra 1 e 2 di composizione complessiva, la soluzione resta in *B* e si forma nuovo *S* a scapito della dissoluzione di 10*S*. Arrivati in 2, tutto il decaidrato è disciolto, si guadagna un grado di libertà e la composizione della fase liquida muove verso *A*. Arrivati in *A*, la composizione complessiva è in 3 e si forma una nuova fase di NaCl. La soluzione torna quindi invariante e resta in *A*.



#### Variazioni di temperatura

Come detto, le variazioni di temperatura alterano la configurazione dei campi. Per questo motivo, quando si ha a che fare con questo caso, conviene avere i diagrammi a diverse temperature sovrapposti sulla stessa figura. La Figura 16 è un esempio di 3 diagrammi sovrapposti (25, 75 e 100°C) per il diagramma acqua e nitrati di sodio e potassio. Supponiamo di partire a 75°C con la composizione *x*: 25% NaNO<sub>3</sub>, 40% KNO<sub>3</sub>. Siamo quindi in condizioni di soluzione liquida insatura. Se raffreddiamo a 25°C, la composizione complessiva resta la stessa, ma si cade nel campo del KNO<sub>3</sub>. Questo significa che raffreddando da 75 a 25 °C, precipita del KNO<sub>3</sub> che sarà in equilibrio con una soluzione data dalla intersezione della linea da KNO<sub>3</sub> ad *x* con la linea AM.

Il punto  $y$  (27%  $\text{NaNO}_3$ , 51.5%  $\text{KNO}_3$ ) invece rappresenta una composizione che a  $25^\circ\text{C}$  è nel campo dei solidi misti. Questa composizione sarà in condizioni diverse alle tre temperature. A  $100^\circ\text{C}$  è tutta liquida. A  $75^\circ\text{C}$  darà  $\text{KNO}_3$  solido ed una soluzione sulla linea  $M'A'$ . A  $25^\circ\text{C}$  avremo un mix dei due nitrati solidi e soluzione di composizione  $A$ . Supponendo di partire da  $100^\circ\text{C}$  e che si desideri recuperare il  $\text{KNO}_3$ , vuol dire che non dobbiamo arrivare a  $25^\circ\text{C}$ , ma ci dobbiamo fermare prima. Si tratta quindi di trovare la temperatura alla quale  $y$  cade nel campo dei due solidi. Di sicuro si tratterà di una temperatura compresa fra 25 e 75, ma possiamo cercare di dare una stima migliore.

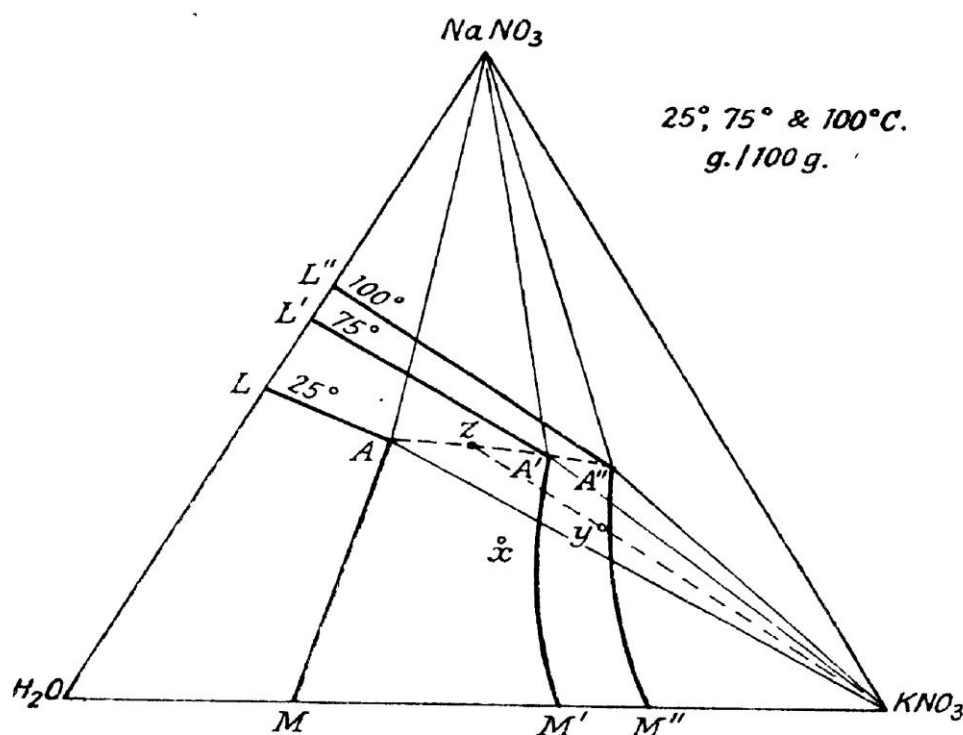


FIG. 16. —  $\text{NaNO}_3$ .  $\text{KNO}_3$  water.

La linea che unisce i punti  $A$ ,  $A'$  e  $A''$  descrive il movimento del punto  $A$  con la temperatura. Per via grafica si trova il punto  $z$  nel quale si incontrano questa linea e la congiungente di  $y$  e  $\text{KNO}_3$  (chiamiamola "linea  $z$ "). Ovviamente la temperatura alla quale la linea delle  $A$  coincide con la linea  $z$  è anche la minima temperatura alla quale possiamo raffreddare senza che precipiti anche il nitrato di sodio. Questa temperatura è anche quella alla quale si massimizza la resa in nitrato di potassio e la composizione della soluzione sarà pari a  $z$ . Per semplice interpolazione delle temperature, ovvero supponendo un andamento lineare con la temperatura, si stima che la minima temperatura consentita sia di circa  $50^\circ\text{C}$ . Ovviamente, tanti più diagrammi saranno disponibili e tanto migliore potrà essere questa stima.

Un altro aspetto interessante da considerare è che le variazioni di temperatura possono causare anche variazioni qualitative del diagramma con scomparsa di alcune fasi e quindi variazione del numero di campi in cui il diagramma si suddivide.

### Operazioni in serie

Vediamo alcuni esempi in cui si combinano due o più delle suddette operazioni. Consideriamo il sistema di Figura 16, con un diagramma nel quale sono sovrapposte due temperature. Consideriamo tre casi in cui si desidera recuperare  $\text{KNO}_3$ . Nel primo caso la miscela di partenza è ricca in  $\text{KNO}_3$ , nel secondo è meno ricca e nel terzo ne contiene solo una piccola quantità.

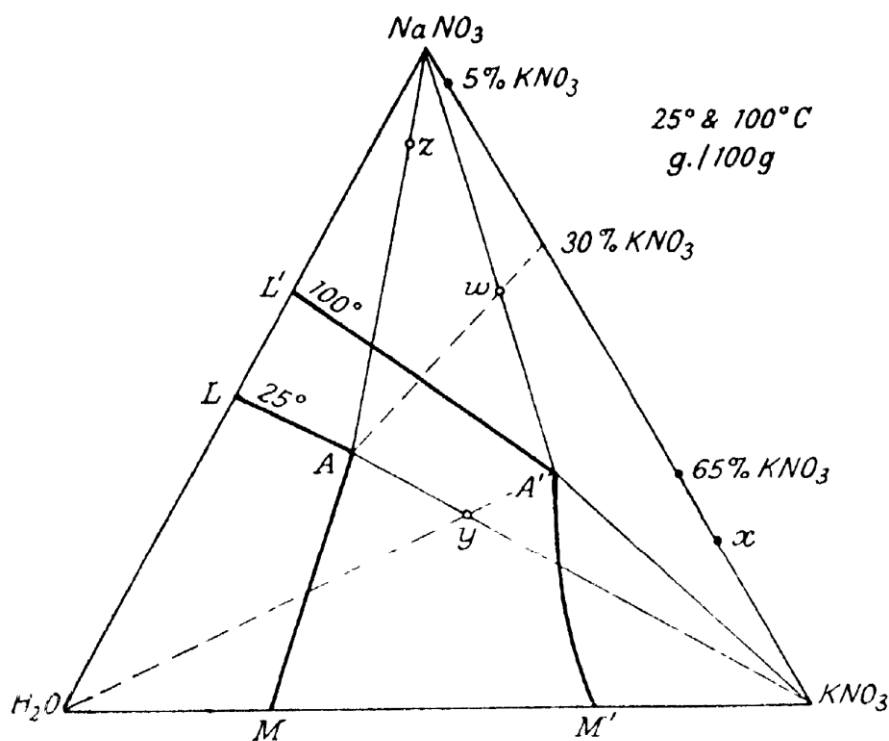
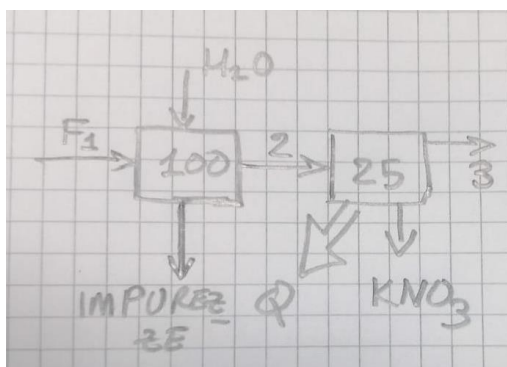
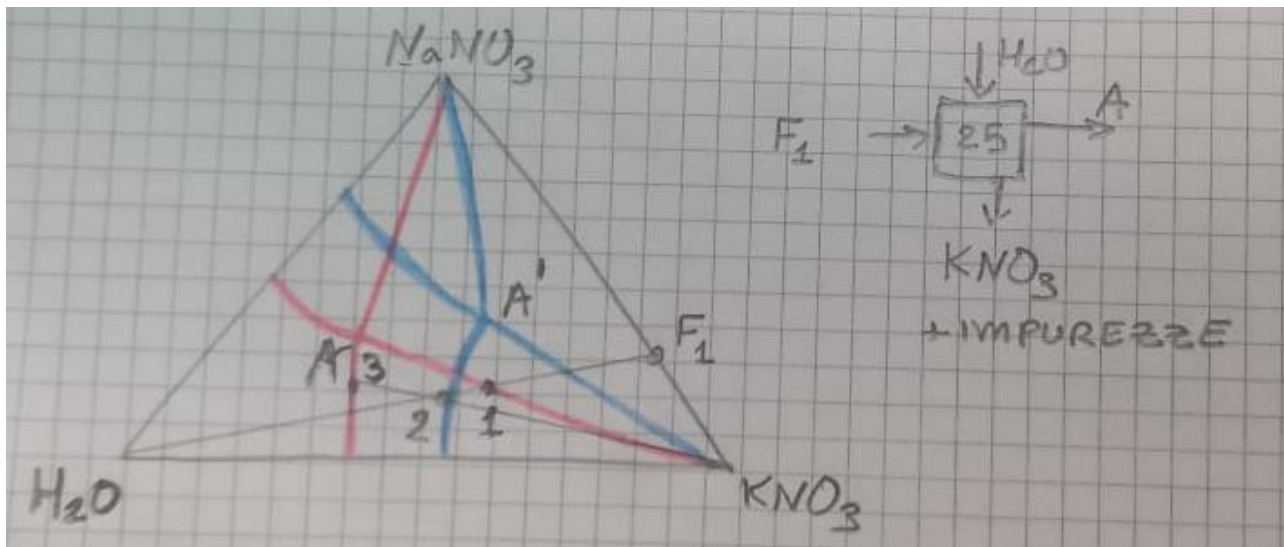


FIG. 17.— $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ -water.

### Caso I

Supponiamo di partire da  $\text{KNO}_3$  75% e  $\text{NaNO}_3$  25% (punto  $x$  in Figura 17). Se si lavora a 25°C, si deve aggiungere acqua sino ad entrare nel campo dove tutto il nitrato di sodio è disciolto (punto 1 nella figura seguente). In questo caso, quindi la soluzione è molto semplice dal punto di vista teorico, ma questa strategia, nella pratica, non garantisce la rimozione di impurezze solide insolubili, tipo inclusioni di materiale terroso. Per questo motivo, di solito si lavora ad alta temperatura, per esempio 100 °C, poi si filtra per rimuovere queste impurezze e quindi il recupero si fa in una fase successiva per raffreddamento del liquido chiarificato. Quindi, per fare questa operazione, l'acqua non si aggiunge in quantità tale da entrare semplicemente nel campo del nitrato di potassio, ma in quantità tale da entrare nel campo del liquido a 100 °C, ovvero fino alla curva  $M'A'$  (punto 2) e poi si raffredda a 25 °C in modo da

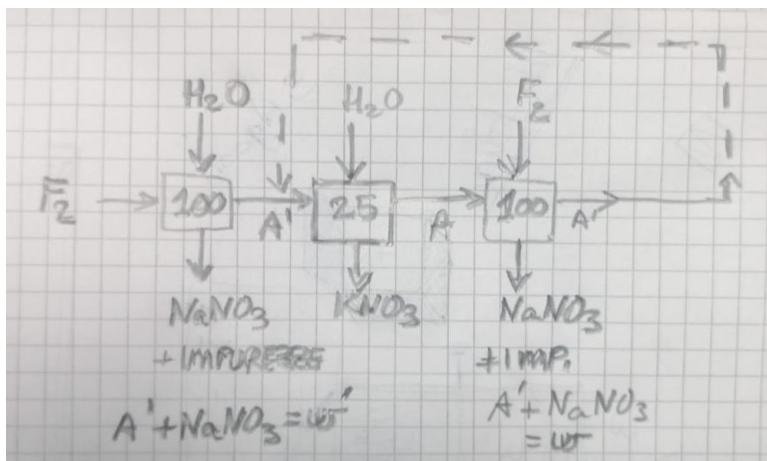
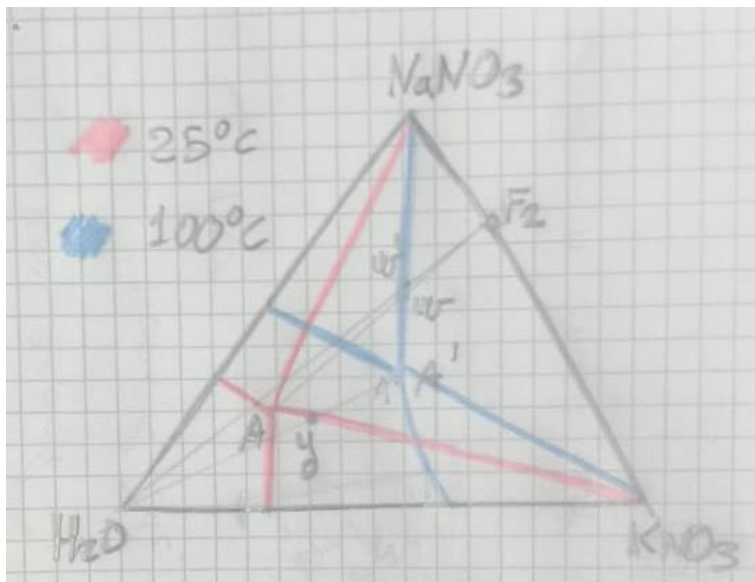
depositare il nitrato e recuperare liquor di composizione 3. In questo modo si guadagna in purezza, ma si perde un pochino nella resa complessiva.



## Caso II

Se la miscela originale contiene  $\text{KNO}_3$  30% e  $\text{NaNO}_3$  70% (vedi Figura 17), la semplice aggiunta di acqua non permette di entrare nel campo del nitrato di potassio, quale che sia la temperatura di lavoro. L'approccio quindi è opposto rispetto al caso precedente, ovvero si cerca di rimuovere il nitrato di sodio in modo da arricchire in quello potassico. Si aggiunge acqua in modo da entrare nel campo dell' $\text{NaNO}_3$  a 100 °C, il che porta in  $w'$ , poco sopra a  $w$  nel diagramma. A questo punto, tutto  $\text{KNO}_3$  è in soluzione e resta  $\text{NaNO}_3$  come corpo di fondo. La composizione della soluzione è rappresentata da  $A'$ . Dopo aver separato il solido, si rimane con una soluzione che contiene entrambi i sali, ma è arricchita in potassio rispetto a quella di partenza. Ciononostante, un raffreddamento non darebbe  $\text{KNO}_3$  perché  $A'$  a 25 °C è nel campo dei due sali. Se però a 25 °C si aggiunge acqua, allora si può entrare nel campo del  $\text{KNO}_3$  (punto  $y$ ). Le acque madri avranno composizione  $A$  e possono essere usate per disciogliere altra miscela di partenza ed andare al punto  $w$  a 100°C. Si può poi procedere come visto per il primo passaggio e proseguire in maniera ciclica.





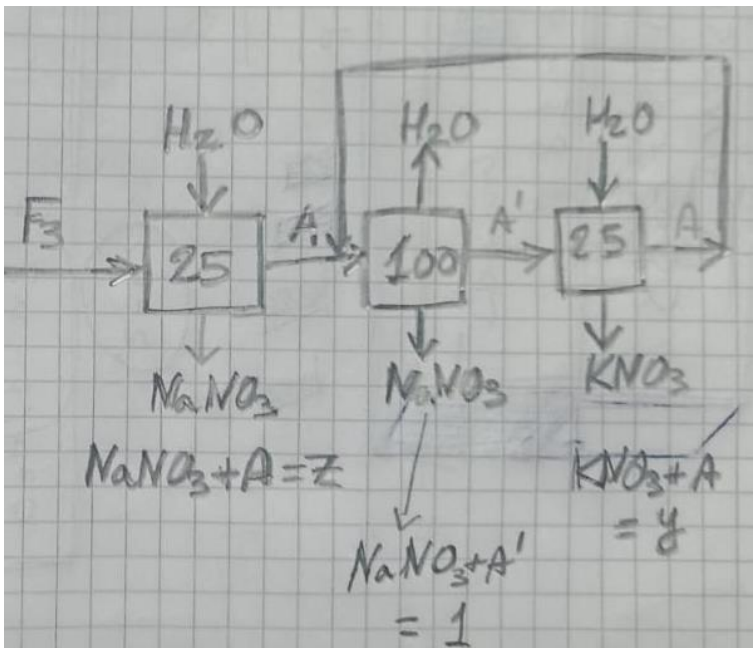
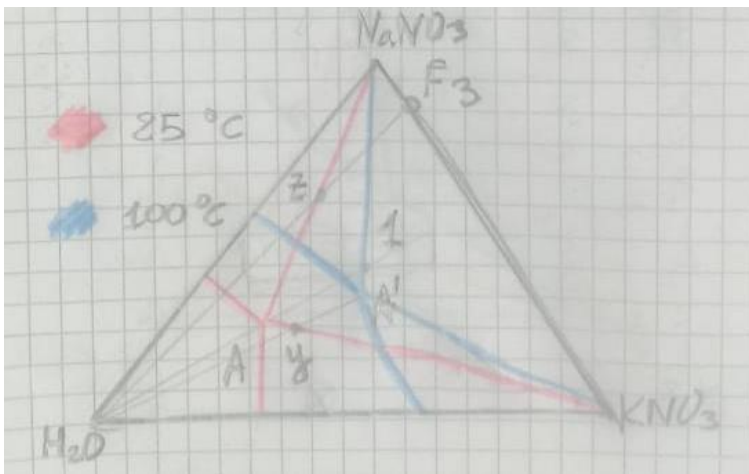
### Caso III

Partendo da una composizione con il 5% di  $\text{KNO}_3$ , procedere come nel caso 2 servirebbe a poco perché il primo passaggio darebbe una fase liquida con così poca acqua che sarebbe difficile lavorare a  $100^\circ\text{C}$  in quanto la separazione del solido dal liquido avrebbe enormi difficoltà di carattere pratico. Si sceglie quindi di partire a bassa temperatura ed aggiungere acqua per entrare nel campo del nitrato di sodio (punto  $z$ ). I vantaggi sono due e cioè che serve un pochino più di acqua e che questa non è all'ebollizione quindi più facile da gestire. Dal punto di vista pratico, visto che non è un sistema semplice da agitare, si può far percolare l'acqua attraverso il solido e poi riciclarla sino a che si raggiungono le condizioni di equilibrio rappresentate dal punto  $z$  nel diagramma.

La soluzione satura in  $\text{NaNO}_3$  avrà composizione  $A$  e si rimuove un pochino del nitrato di sodio. Se si evapora acqua dalla soluzione  $A$ , si può arrivare al bordo dell' $\text{NaNO}_3$  a  $100^\circ\text{C}$  (punto 1). A questo punto la soluzione ha composizione  $A'$  ed il



solido depositato è nitrato di sodio. Da qui si può procedere trattando la soluzione come visto nel caso II, cioè la si separa dal solido, si diluisce con acqua e si raffredda a 25°C per ottenere cristalli di nitrato di potassio e liquido madre di composizione A. Poiché A è satura in  $\text{KNO}_3$  a 25 °C, non la possiamo usare per trattare nuova alimentazione a bassa temperatura e dobbiamo aggiungere acqua fresca per un nuovo batch. Però il liquido A può essere concentrato per evaporazione insieme al batch successivo di liquor freddo, che ha la stessa composizione e come nel caso precedente il ciclo può essere ripetuto indefinitamente. Nella pratica, ovviamente, c'è il problema delle impurezze che vanno in accumulo e quindi è necessario uno spurgo dal liquido madre.



**Una situazione diversa (punto invariante isoterma nel campo di sale puro a minor temperatura).**

Negli esempi appena visti, il diagramma era tale per cui la solubilità di entrambi i sali nel punto invariante aumentava con la temperatura. Quindi nel punto  $A'$  ( $100^\circ\text{C}$ ) la soluzione contiene una maggior quantità di entrambi i nitrati rispetto alla soluzione  $A$  ( $25^\circ\text{C}$ ). In altri termini, il triangolo  $\text{NaNO}_3$ ,  $A'$ ,  $\text{KNO}_3$  è tutto interno al triangolo  $\text{NaNO}_3$ ,  $A$ ,  $\text{KNO}_3$ . Una linea fra  $A'$  ed  $A$  indica il cammino del punto isoterma invariante a temperature comprese fra  $25$  e  $100^\circ\text{C}$ . Quando una soluzione rappresentata da  $A'$  viene raffreddata, si depositano entrambi i sali e la soluzione resta satura in entrambi i sali. Infatti, negli esempi precedenti la soluzione del punto invariante veniva diluita o concentrata per avere uno dei due allo stato puro. Questo è un caso comune, ma non l'unico che si può presentare.

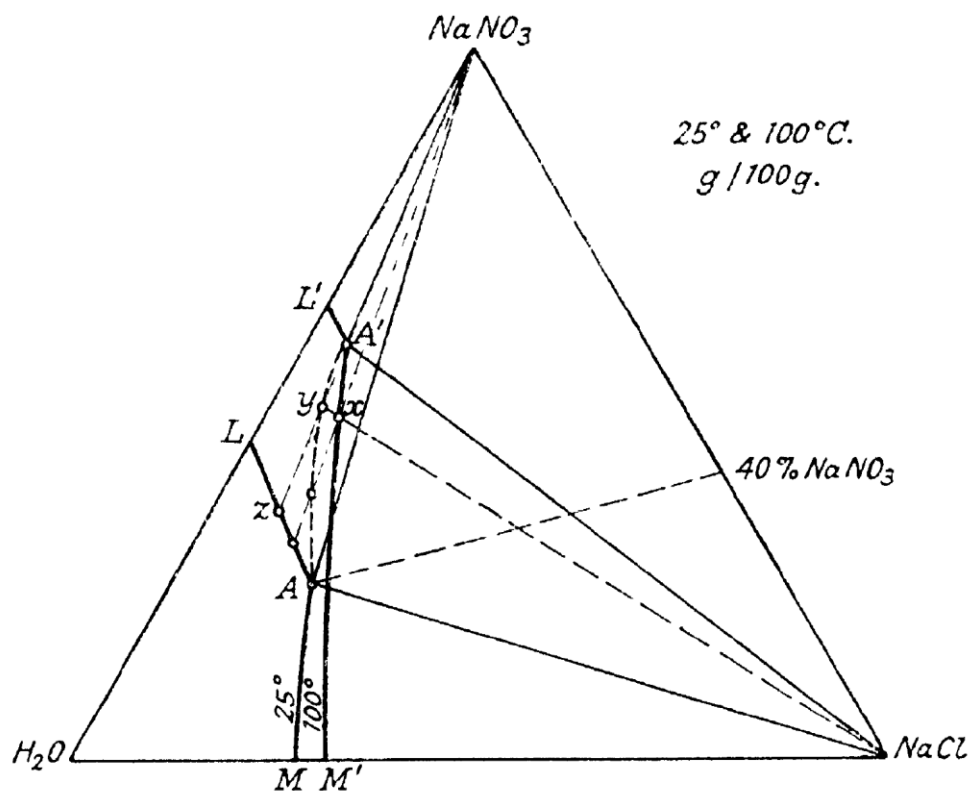


FIG. 18. — $\text{NaNO}_3$ .  $\text{NaCl}$  water.

Part of this diagram has been distorted for clarity.

È infatti abbastanza comune anche il caso in cui al punto invariante le solubilità dei due sali abbiano comportamento diverso, cioè una aumenta a spese dell'altra. In questa situazione, se la soluzione viene raffreddata, il sale più solubile precipita e quello meno solubile rimane in soluzione. Il sistema  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ , acqua è un buon esempio, la Figura 18 mostra il diagramma a  $25$  e  $100^\circ\text{C}$ . Si può notare che la linea dei punti invarianti che va da  $A$  ad  $A'$  non cade nel triangolo  $\text{NaNO}_3$ ,  $A$ ,  $\text{NaCl}$ , così

[illegible]

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.

## Rappresentazione grafica

$$\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \leftrightarrow \text{NaCl} + \text{KNO}_3$$

Abbiamo quindi due coppie di sali reciproci e se a questi si aggiunge l'acqua, il sistema è a cinque componenti. Una possibile rappresentazione prevede di mettere i quattro sali agli angoli della base di una piramide il cui vertice è costituito dall'acqua.

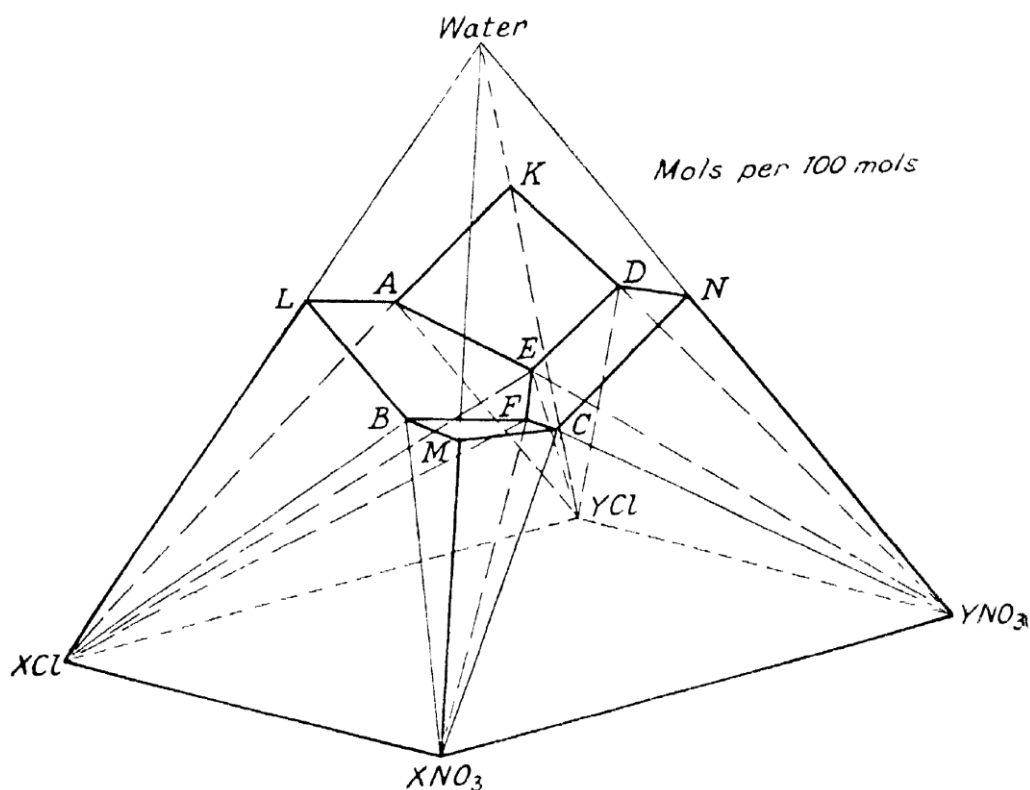


FIG. 24.

Ognuna delle facce laterali di questa piramide è un sistema ternario del tipo visto in precedenza, con presenza di soluti ionici in acqua. Quelle che sono linee nel diagramma ternario diventano superfici nella piramide, mentre le aree diventano volumi. La Figura 24 illustra abbastanza chiaramente la cosa. Poiché la rappresentazione tridimensionale non è di comodo utilizzo, di solito si ricorre alle cosiddette proiezioni di Janecke, nome dell'autore che per primo le ha proposte. Ciascun punto delle superfici individuate in Figura 24 può essere proiettato sulla base della piramide, come mostrato in Figura 23 e si ottiene il diagramma di Figura 30.

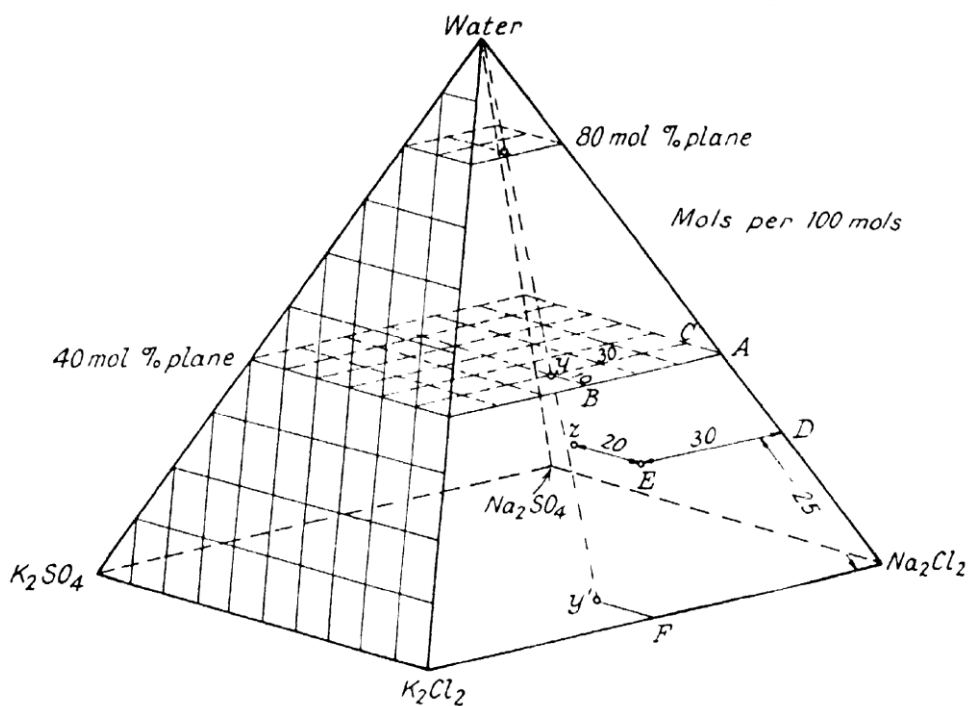


FIG. 23.

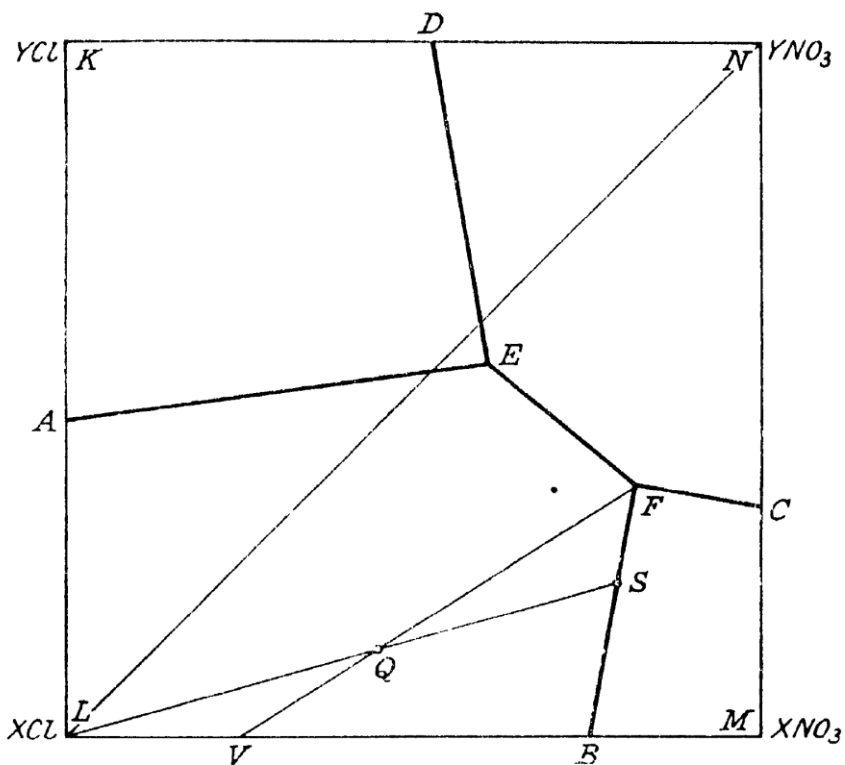


FIG. 30.

Sul diagramma si possono inoltre rappresentare le linee che corrispondono alla superficie di saturazione, indicando il relativo contenuto di acqua (Figura 3.4).

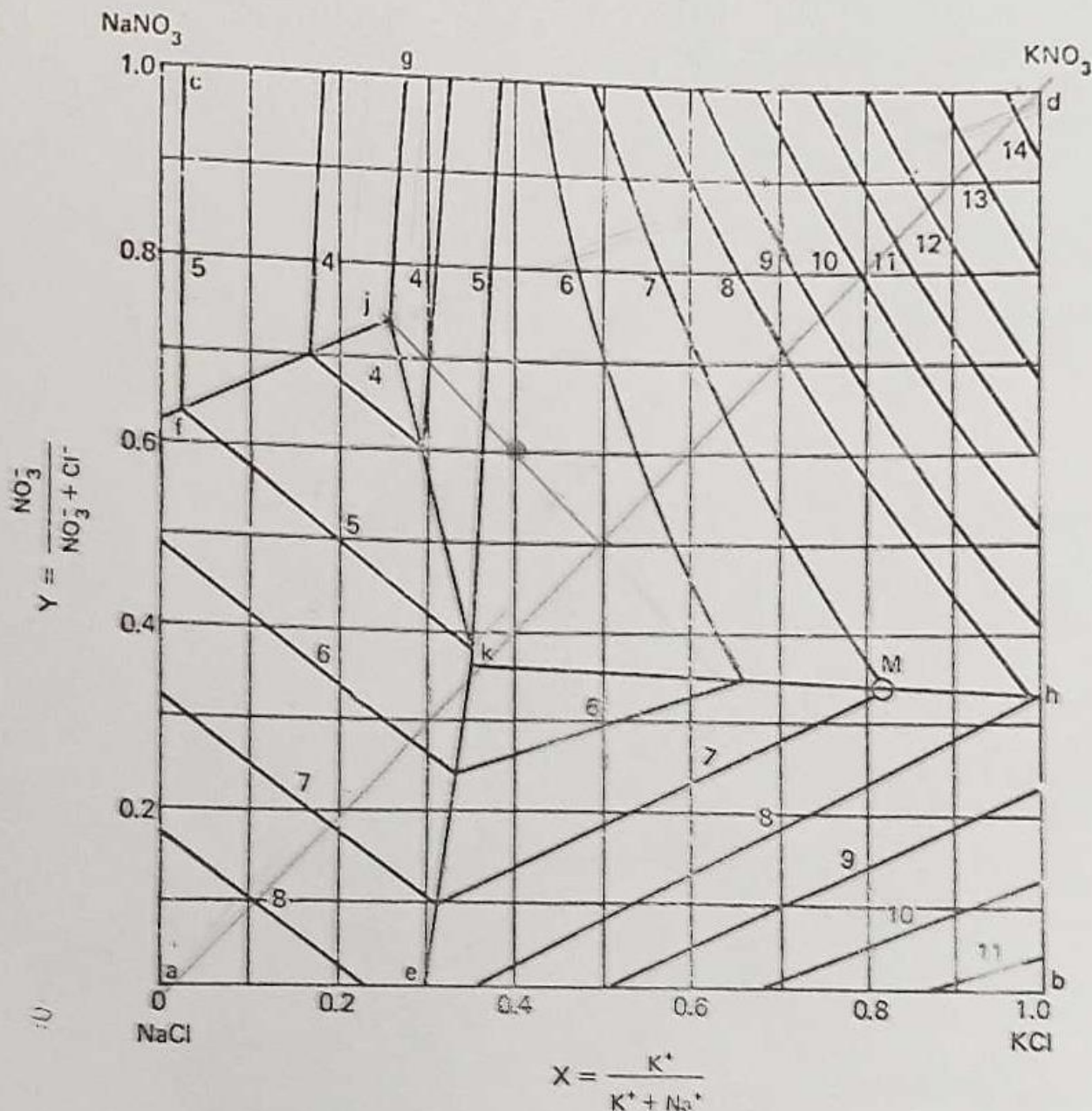
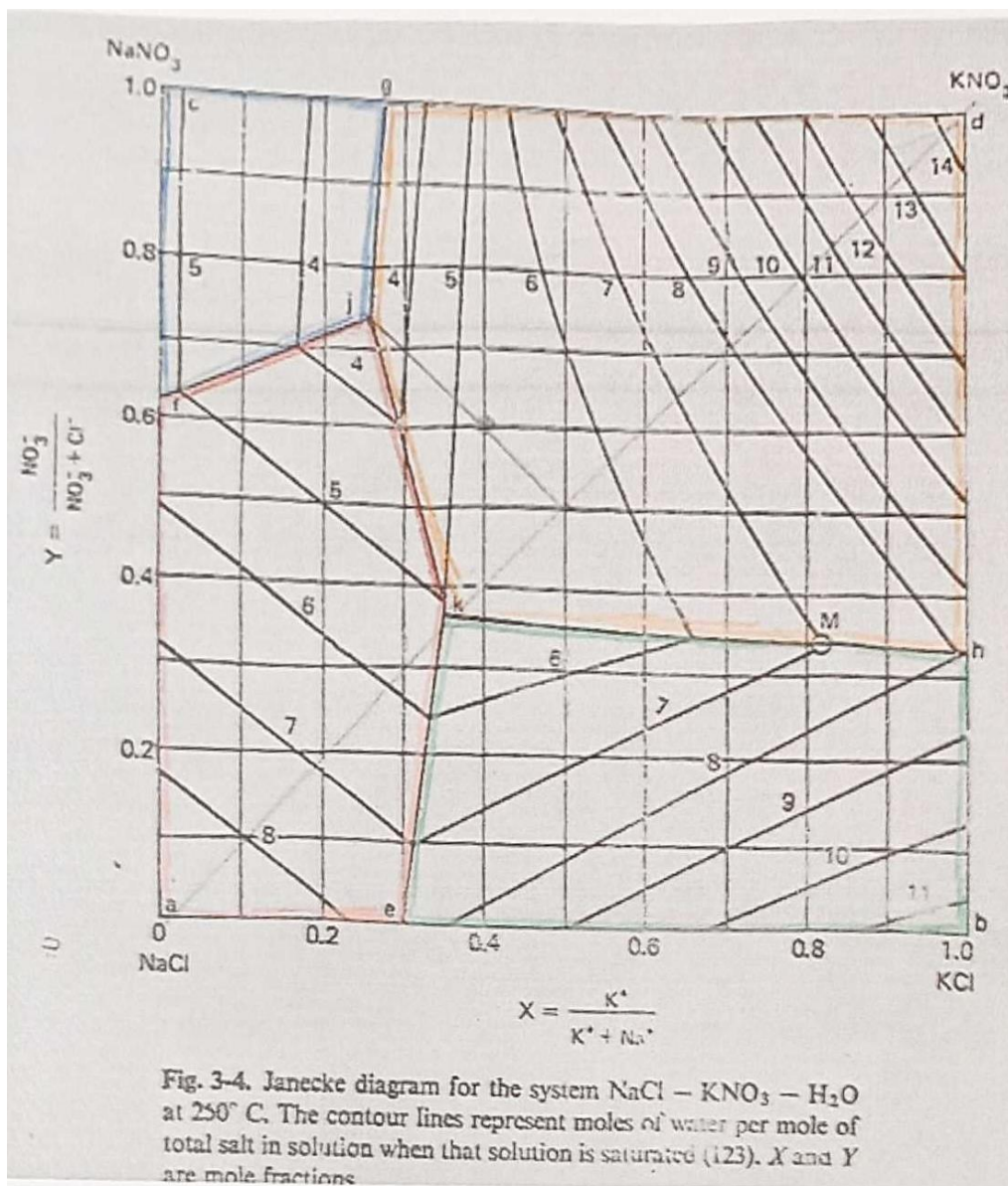


Fig. 3-4. Janecke diagram for the system  $\text{NaCl} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  at  $250^\circ \text{C}$ . The contour lines represent moles of water per mole of total salt in solution when that solution is saturated (123).  $X$  and  $Y$  are mole fractions

Queste linee (*isomolari di acqua*) si ottengono tagliando il diagramma tridimensionale con dei piani orizzontali, ovvero a contenuto costante di acqua, e prendendo le intersezioni con le superfici di saturazione. 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, con riferimento alla Figura 3.4, tutte le soluzioni entro



l'area *afjke* sono in equilibrio con NaCl solido, quelle in *bekh* con KCl solido, quelle in *cfjg* con NaNO<sub>3</sub> e quelle in *dgjkh* con KNO<sub>3</sub>.



Tutte le soluzioni sulle linee di confine fra queste aree sono in equilibrio con due sali solidi. Per esempio le soluzioni lungo la linea *ff* sono in equilibrio con NaCl ed NaNO<sub>3</sub> solidi. Infine, tre fasi solide possono coesistere solo in due punti, cioè in *j* e *k*.

La soluzione in *j* è satura di  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  ed  $\text{NaCl}$ , quella in *k* è satura di  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$ . Non ci sono soluzioni sature che possono essere in equilibrio contemporaneamente con  $\text{NaCl}$  ed  $\text{NaNO}_3$ , che quindi è detta **coppia** di sali **instabile**.

#### Contenuto dei sali

Per quanto riguarda il contenuto dei singoli sali, le ordinate rappresentano la frazione delle moli totali di anioni che esistono come  $\text{NO}_3^-$ , mentre l'ascissa è la frazione di cationi presenti come  $\text{K}^+$ , 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.

Vediamo un esempio di calcolo fatto sulla 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  $\text{NO}_3^-$ , 0.65 moli di  $\text{Cl}^-$ , 0.82 moli di  $\text{K}^+$  e 0.18 moli di  $\text{Na}^+$ .

#### ***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  $\text{NO}_3^-$ , 0.27 moli di  $\text{Cl}^-$ , 0.26 moli di  $\text{K}^+$  e 0.74 moli di  $\text{Na}^+$  e meno di 4 moli di acqua.

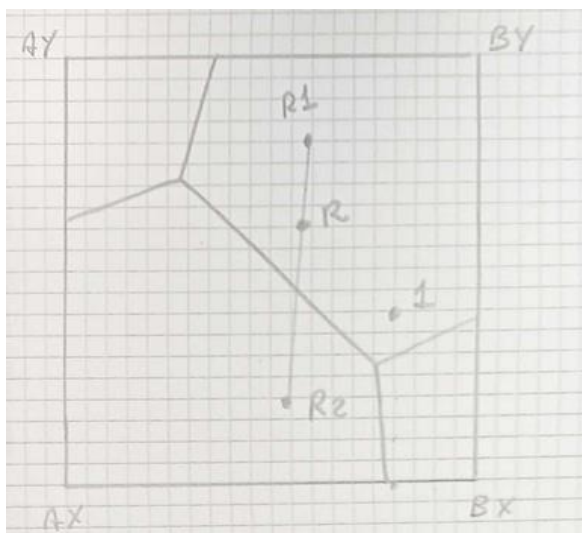
#### ***Si aggiunge acqua ad una soluzione satura di composizione M sino a che le moli di acqua per moli totali di sale disciolto sono pari a 20. Dove è nel grafico il punto rappresentativo della soluzione finale?***

Aggiungendo acqua, i valori di  $X$  e  $Y$  non cambiano, però la soluzione non è più satura, quindi è come se si salisse sulla congiungente da  $M$  all'apice della piramide 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, il punto 1 della Figura precedente è tale per cui:

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

$$\begin{aligned}
 \textcircled{1} \quad & AY = 0.2 \\
 \Rightarrow & BY = 0.2, \quad AX = 0 \\
 \Rightarrow & BX = 0.6 \\
 \\
 \textcircled{2} \quad & AY = 0.1 \\
 \Rightarrow & AX = 0.1 \\
 \Rightarrow & BY = 0.3 \\
 & BX = 0.5
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \textcircled{3} \quad & AX = 0.2 \\
 \Rightarrow & AY = 0 \\
 & BX = 0.4 \\
 & BY = 0.4 \quad \text{etc}
 \end{aligned}$$

### 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
- $A_{\text{tot}} = A \text{ in sali} + A \text{ in soluzione}$
- $B_{\text{tot}} = B \text{ in sali} + B \text{ in soluzione}$
- $N_{\text{tot}} = N \text{ in sali} + N \text{ in soluzione}$
- 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

$$V = 4 - f$$

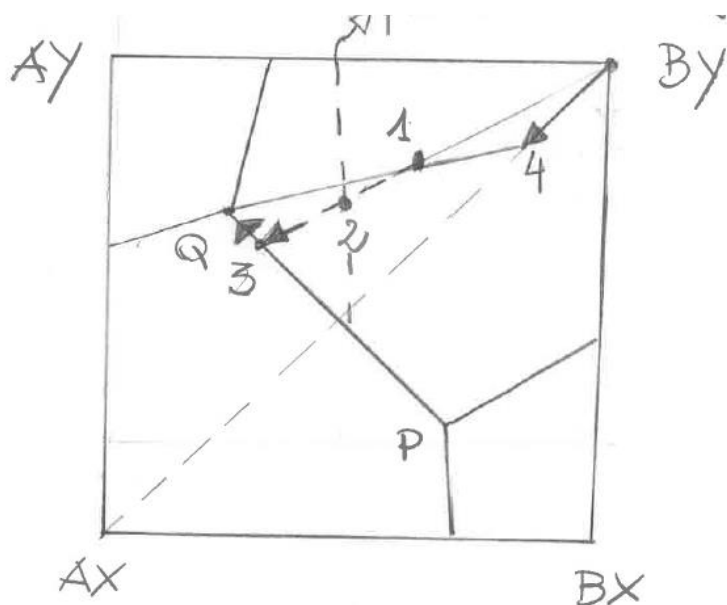
Se ne conclude che questo sistema diventa invariante quando sono presenti 4 fasi contemporaneamente, il che avviene nei punti j e k (o Q e P) dove ci sono tre sali solidi ed una soluzione.

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

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

#### Cammini di evaporazione

Vediamo i cammini di evaporazione, ovvero di cristallizzazione per questo tipo di diagrammi, essendo il modo di ragionare del tutto analogo a quello descritto per i sistemi ternari.

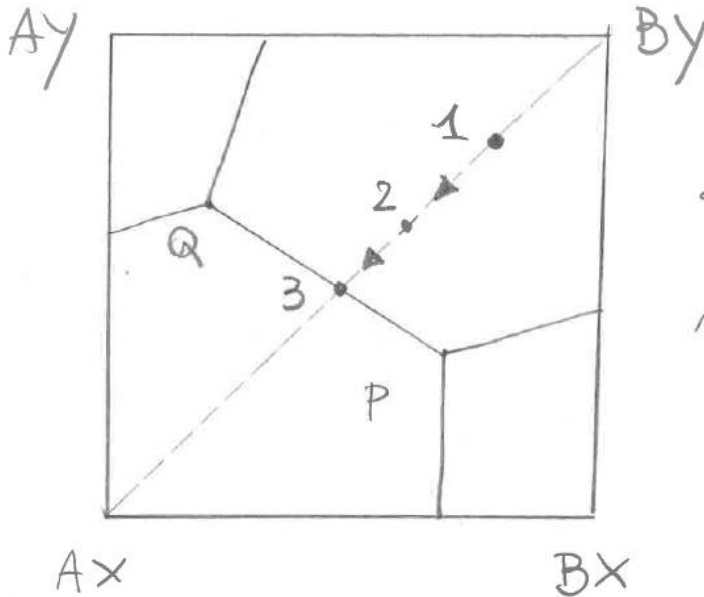


Partiamo da una soluzione satura rappresentata dal punto **1**. Facendo evaporare acqua, precipita per primo il sale BY e quindi la composizione della soluzione si sposta lungo la linea **1-BY**, allontanandosi da BY. Arrivati per esempio nel punto **2**, avremo soluzione satura di composizione **2** 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 sale disciolto basta applicare la regola della leva:

$$\frac{\text{BY precipitato}}{\text{sale totale (soluzione + precipitato)}} = \frac{1 - 2}{2 - \text{BY}}$$

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. Il sistema diventa invariante e quindi la composizione della soluzione rimane costante e pari a **Q** sino a che tutta l'acqua è evaporata. In altri termini, **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.***

### Osservazione

Poiché il punto Q rappresenta una soluzione satura nei sali AY, AX e BY e la sua composizione può essere espressa in termini di questi 3 sali, il punto Q è ***congruentemente saturato*** e lo stesso vale per il punto P.

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.

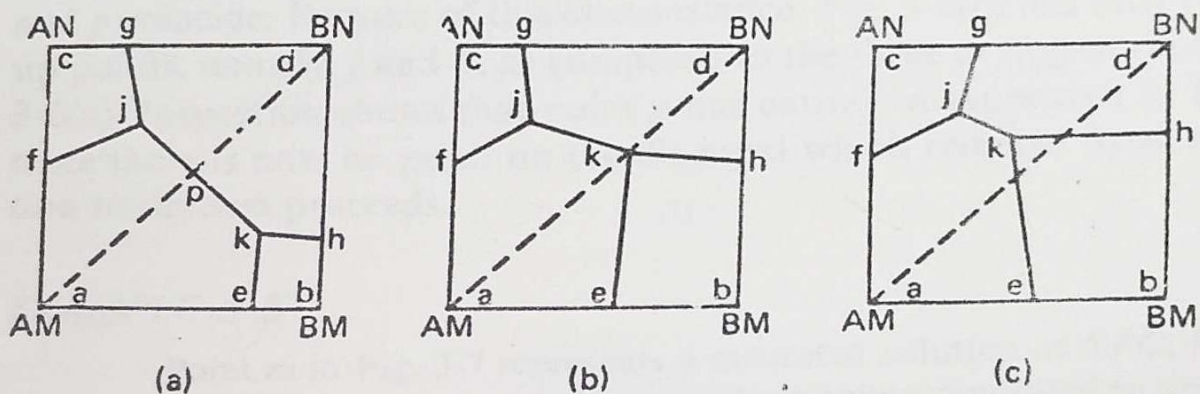


Fig. 3-6. Typical Janecke diagrams. The ordinates and abscissas for each are as follows:

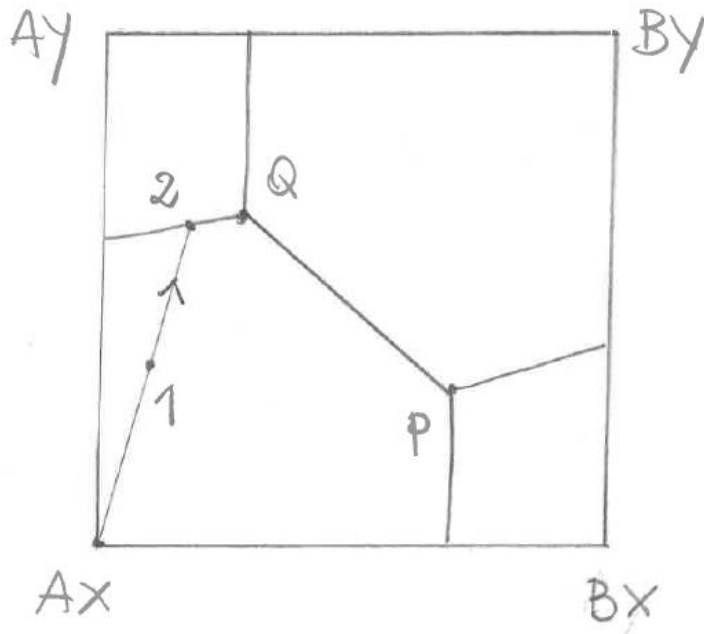
$$Y = (N^-)/(M^- + N^-), \quad X = (B^+)/(A^+ + B^+)$$

where moles positive ions equal moles negative ions.

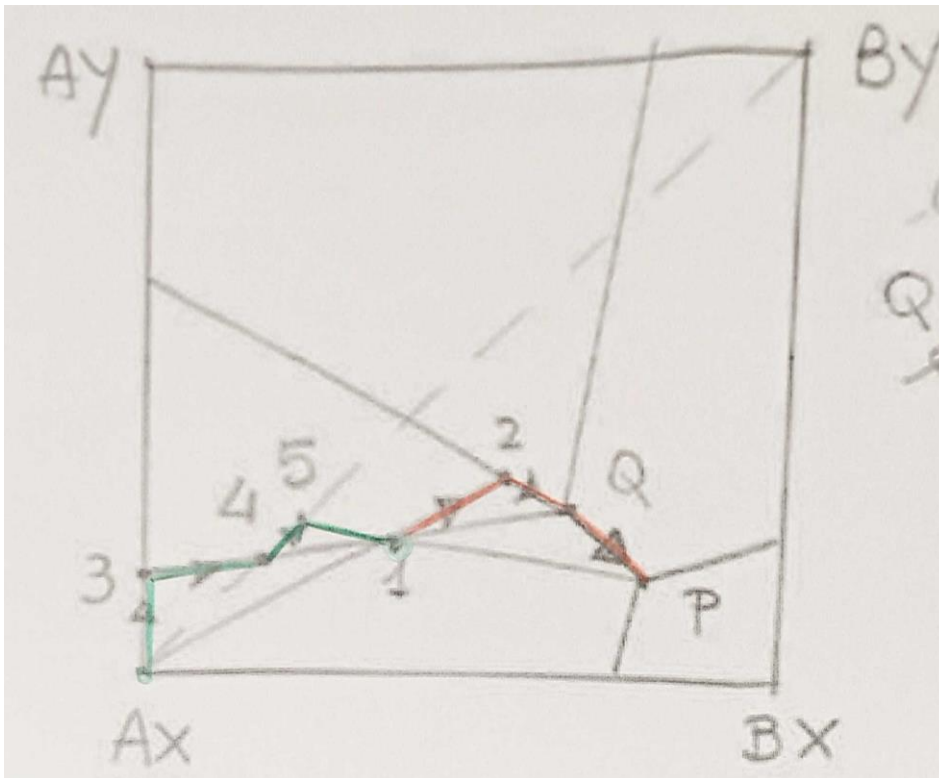
In base alle considerazioni appena fatte, è evidente che se partiamo da una soluzione la cui composizione sta sopra la diagonale tratteggiata e si leva acqua, il punto di essiccamento corrisponde al punto *j* e che l'ultima goccia di soluzione è in contatto con AM, AN e BN solidi. Analogamente, se la 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 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.



Infine, vediamo il caso 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. Il punto Q è analogo al punto k di 3.6 c ed è un punto di **saturazione incongruente**, perché anche se rappresenta una soluzione satura in AX, BY, AY, la sua composizione non si può rappresentare in termini di questi tre sali, o meglio avrebbe composizione negativa in AY. Quindi, arrivati in Q si ha dissoluzione del sale AY. 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 solubilizzato, e da quel punto in poi la composizione della fase liquida si può spostare lungo la linea QP (che può essere in equilibrio solo con AX e BY) e quella della fase solida lungo la linea 4-5.

Arrivati al punto P, la composizione della fase solida è data dal punto 5, 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.

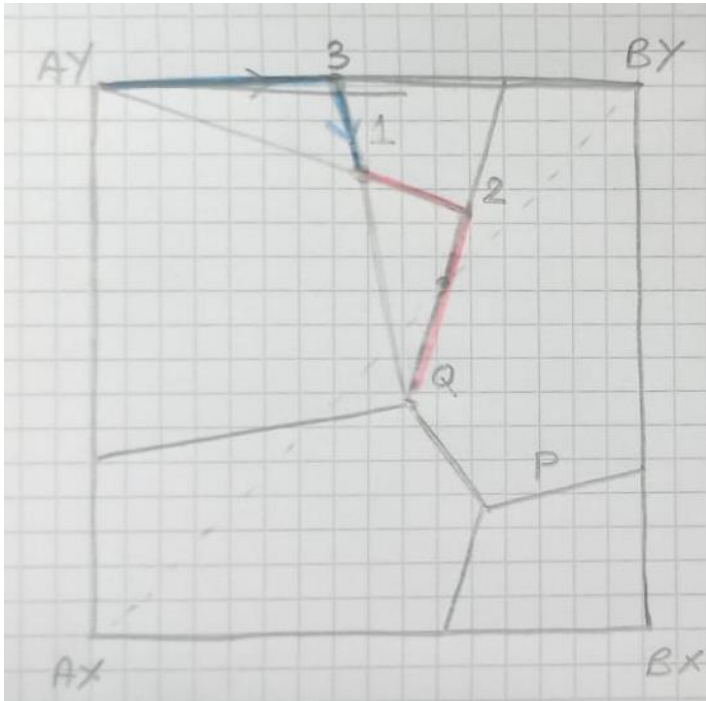
Riassumendo, i cammini di fase solida e liquida sono:

Solido	AX	AX	3	4	5	1
Liquido	1	2	Q	Q	P	P

## Osservazione

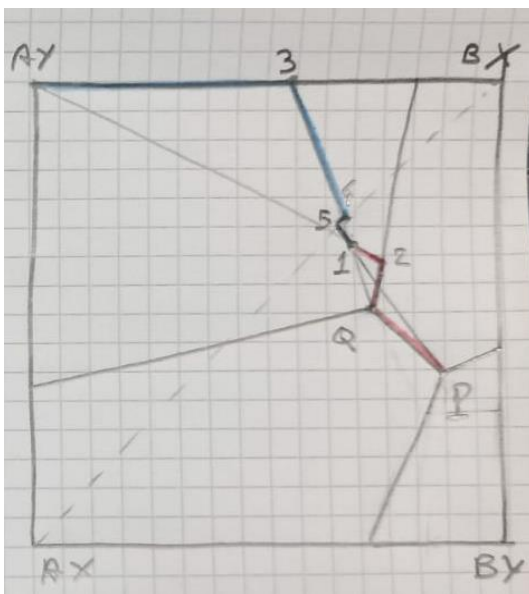
Il punto Q è in questo caso un punto invariante di **essiccamento incongruente**. Addirittura, se si rimuovesse la fase solida durante l'evaporazione, il punto Q non sarebbe nemmeno un punto di essiccamento in quanto non essendoci AY che si può disciogliere la soluzione non si fermerebbe per un poco in Q, ma muoverebbe direttamente verso P che è l'unico vero punto di essiccamento (**congruente**).

Rimaniamo sullo stesso diagramma per vedere il cammino corrispondente ad altri due punti di partenza. Se si parte dal punto 1 rappresentato di seguito, al raggiungimento della saturazione inizia a precipitare AY e la composizione del liquido si muove verso il punto 2. Arrivato in 2 inizia a precipitare anche BY e la composizione del solido si sposta verso BY, mentre quella del liquido si sposta verso Q. Quando il liquido è in Q, il solido è in 3. Il sistema è invariante, per cui inizia a precipitare AX e si scioglie AY. La composizione del solido muove quindi verso 1 che raggiunge quando il liquido è ancora in Q che quindi in questo caso è effettivamente un punto di essiccamento (non lo sarebbe se si rimuovesse il solido dal sistema) e questo perché la alimentazione (punto 1) è sotto la diagonale AX-BY.



Solido	AY	AY	3	1
Liquido	1	2	Q	Q

Se invece si partisse sopra la diagonale, si avrebbe che una volta che il liquido è in Q ed inizia a precipitare AX e sciogliersi AY, la composizione del liquido resta in Q, quella del solido si sposta dal punto 3 sino al punto 4 dove la Q3 interseca la diagonale AX-BX. A quel punto tutto AY è sciolto e il liquido si sposta verso P. Raggiunto P, il solido è in 5 (intersezione della P1 con la diagonale AX-BX). Inizia a precipitare anche BY e il solido va verso 1.



Solido	AY	AY	3	4	5	1
Liquido	1	2	Q	Q	P	P

### Riscaldamento e raffreddamento

La Figura 35 riporta le linee di separazione dei campi per un sistema a due diverse temperature. Alla temperatura più alta, il punto G, per esempio, rappresenta una soluzione satura in  $XNO_3$  e  $XCl$ , contenente dell' $YNO_3$  in soluzione. Se si raffredda alla temperatura minore si cade nel campo dell' $XNO_3$ , ovvero la soluzione non è più satura in  $XCl$ . Però in base a questa rappresentazione non sappiamo nulla sul contenuto di acqua e quindi non si può dire a priori come stanno le cose. Se dalla soluzione si è separato dell' $XNO_3$  solido, la composizione della soluzione potrebbe essere data da un punto qualunque sulla linea  $GH$ . Però se l'acqua è troppo poca, allora il raffreddamento potrebbe aver portato in H o addirittura sulla linea  $B_1F_1$  fra H e  $F_1$ . Per sapere come stanno le cose occorre quindi avere anche questa informazione.

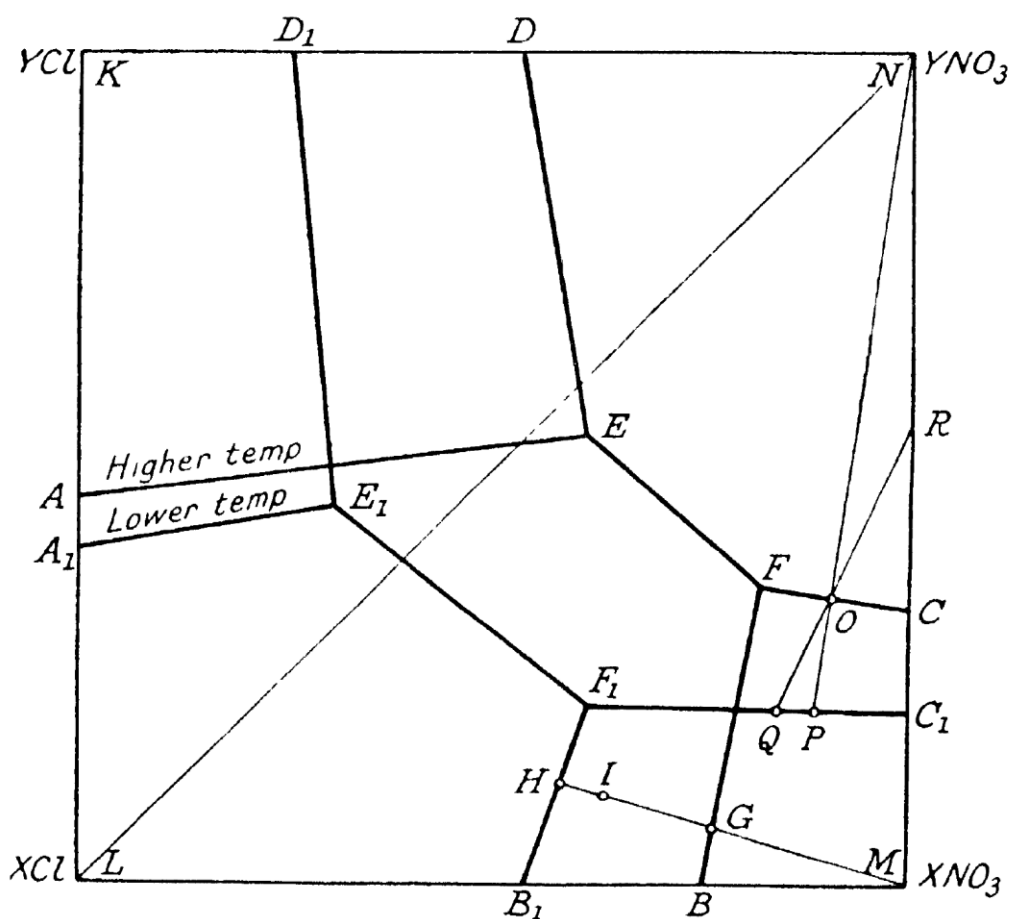
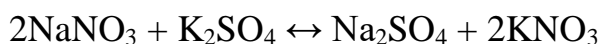


FIG. 35.

### Sali doppi ed idrati

L'esempio precedente era relativo ad una coppia di sali reciproci nella sua forma più semplice. Vediamo adesso un caso un po' più complesso:



ed acqua. La figura 37 mostra questo sistema a 30 °C. Ci sono superfici di saturazione che rappresentano due sali doppi, uno anidro ed uno idrato ed un sale semplice idrato (oltre ai quattro sali della reazione scritta). I sali doppi sono:

glaserite (G)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$  o  $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$

darapskite (D)  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{NaNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

il sale semplice idrato è:

sale di Glauber  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

tutti e tre già incontrati con gli esempi precedenti. Il solfato di sodio decaidrato nel diagramma coincide con il solfato anidro. Nel calcolare i valori delle composizioni molari da dati sperimentali espressi in grammi di sale per 100 grammi di soluzione e passarli in moli, i grammi dei due nitrati sono divisi per i rispettivi pesi molecolari, mentre quelli dei solfati sono divisi per la metà del peso molecolare. Questo perché un equivalente di solfato reagisce con due moli di nitrato.

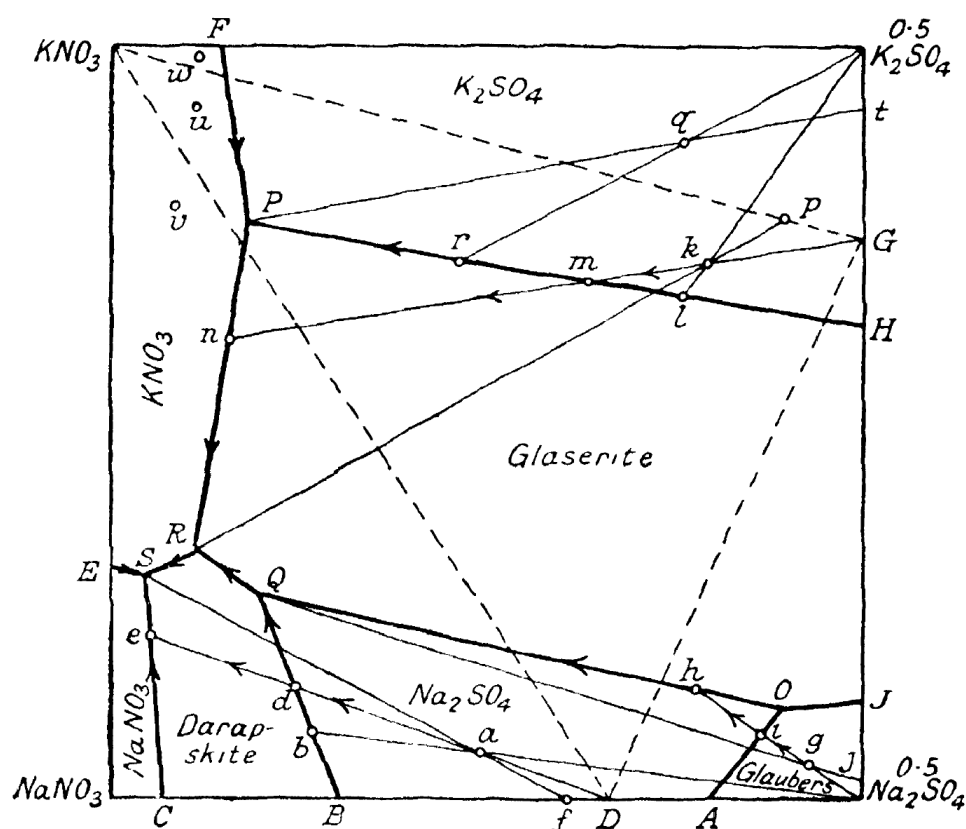


FIG. 37.

Facciamo un esempio. Il punto Q dato in grammi per 100 g di soluzione ha la seguente composizione percentuale:

NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
-------------------	---------------------------------	------------------	------------------

28	8	16.1	47.9
----	---	------	------

Dividendo nitrati per il peso molecolare e il solfato per metà del suo peso si ottiene la composizione in moli per 100 g di soluzione:

$\text{NaNO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{KNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
0.33	0.113	0.159	2.66

Le moli complessive di sale sono 0.602 per cui la tabella espressa in moli di sale o acqua per moli di sale diventa:

$\text{NaNO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{KNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
$0.33/0.602=0.547$	$0.113/0.602=0.188$	$0.159/0.602=0.265$	$2.66/0.602=4.42$

Oppure

Na	K	0.5 $\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
$0.547+0.188=0.735$	0.265	0.188	4.42

Non è semplice capirlo guardando Figura 37, ma il sistema si può dividere in 4 sistemi quaternari, uno per ognuno dei punti di essiccamento *P*, *Q*, *R* ed *S*. Questi quattro sistemi sono:

- $\text{KNO}_3$ , glaserite,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , acqua (punto di essiccamento *P*)
- Darapskite, glaserite,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , acqua (punto di essiccamento *Q*)
- $\text{KNO}_3$ , darapskite, glaserite, acqua (punto di essiccamento *R*)
- $\text{KNO}_3$ , darapskite,  $\text{NaNO}_3$ , acqua (punto di essiccamento *S*)

Il punto *S* è rappresenta l'unica soluzione quaternaria invariante con saturazione congruente. Gli altri tre punti si vede che sono situati all'esterno rispetto al sistema di cui sono punti di essiccamento per cui sono incongruenti. Il punto *O* non è di essiccamento.

La visione tridimensionale può essere di aiuto (Figura 39).

Si vede che la isoterma ha sette superfici di saturazione, ma si deve tener conto del fatto che i sali doppi ed idrati introducono delle zone che possono sovrapporsi riguardo alla loro proiezione sulla base, quindi per esempio la superficie di saturazione *CSRQB* rappresenta la darapskite, ma il suo campo è una piramide distorta ed invertita, con la superficie *CSRQB* come base ed il punto *D* come vertice. Analogamente, la superficie *BQAO* è quella di saturazione del solfato di sodio, ed è la base di una piramide invertita con il solfato come vertice. Quindi, nella rappresentazione come in Figura 37, un punto che sta sulla superficie di saturazione del solfato di sodio può cadere nel campo del solfato o in quello della darapskite a seconda di quanta acqua contiene.

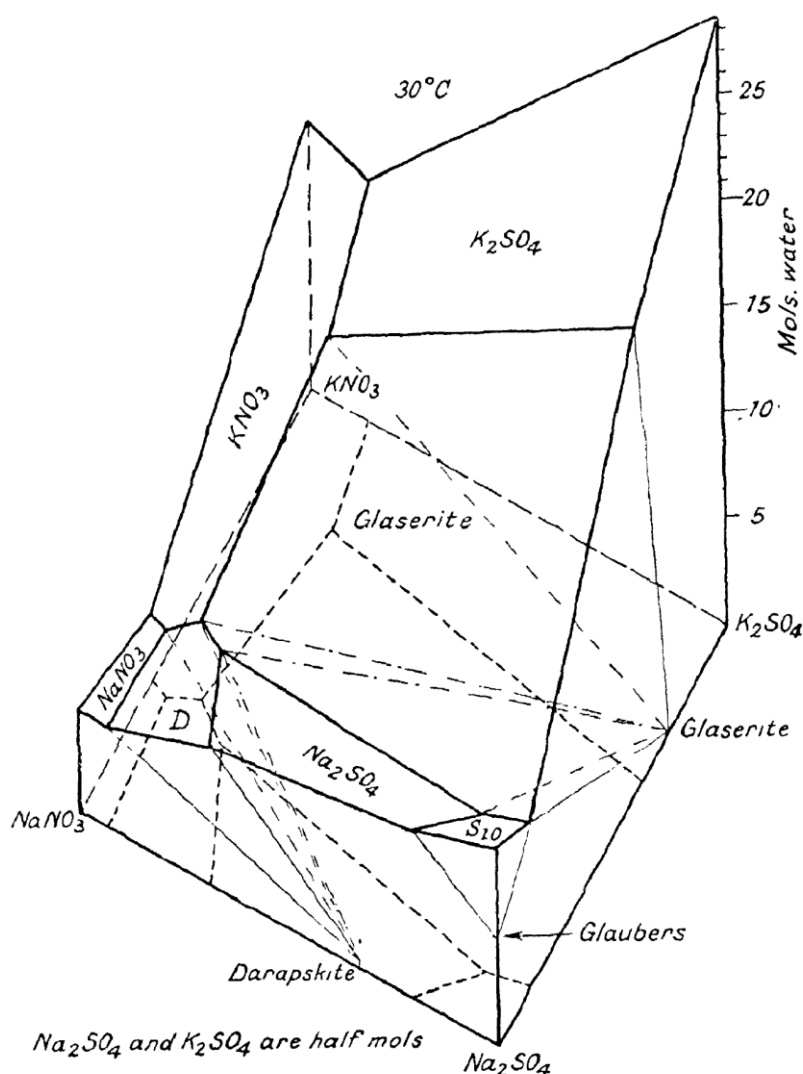


FIG. 39.

Ci sono quattro coppie stabili di sali nel sistema:  $\text{KNO}_3$  e glaserite possono essere in equilibrio con soluzioni sulla curva  $RP$ .  $\text{KNO}_3$  e darapskite possono essere in equilibrio con soluzioni sulla curva  $RS$ , darapskite e glaserite con soluzioni della  $RQ$  e glaserite e solfato sulla curva  $QO$ .

I cammini di cristallizzazione si irradiano dai quattro angoli del quadrato e lungo le curve verso i punti di essiccamento, come era per il caso di semplice coppia di sali reciproci. Nel caso di sale doppio, il cammino parte dal sale doppio e va verso la sua superficie di cristallizzazione.

Vediamo un esempio. Prendiamo il punto  $a$  in figura 37. Questo punto appartiene alla superficie di saturazione del solfato di sodio. Se si rimuove acqua, dalla soluzione satura precipita il solfato e quindi la soluzione si allontana da  $a$  e va verso la curva  $BQ$  che incontra nel punto  $b$ . La composizione complessiva a questo punto è ovviamente rimasta ferma nel diagramma proiezione, ma è scesa nel punto  $a_1$  nella



The diagram is a ternary plot with vertices representing pure components:  $\text{NO}_3$  at the bottom left,  $\text{SO}_4$  at the bottom right, and  $\infty \text{Mols water}$  at the top. The vertical axis on the right is graduated from 0 to 10.0 in increments of 1.0. A horizontal dashed line connects the two base vertices. Several points are plotted along this baseline:  $a_5$ ,  $a_4$ ,  $a_3$ ,  $a_2$ ,  $a_1$ ,  $f$ , and  $D$ . Point  $S$  is located near the  $\text{NO}_3$  vertex, and point  $e$  is slightly above it. A curve labeled  $C$  passes through  $e$ . A series of tie-lines connect  $S$  to  $a_5, a_4, a_3, a_2, a_1$ , and another set connects  $e$  to  $a_5, a_4, a_3, a_2, a_1$ . A point  $d$  lies on the tie-line  $Sa_1$ , and a point  $b$  lies on the tie-line  $ea_1$ . These two points are connected by a line segment  $bd$ , which is extended to a point  $B$ . A point  $Q$  is also shown near  $S$ .

Rimuovendo altra acqua, si va verso  $a_3$ . La soluzione passa la superficie di saturazione della darapskite, entra nel campo darapskite e la soluzione si muove verso  $e$ . Raggiunto  $e$ , la soluzione è satura in darapskite e nitrato di sodio, ma la fase solida è ancora solo darapskite.

Ovviamente si possono fare molti altri esempi, ma noi ci limiteremo a questo.