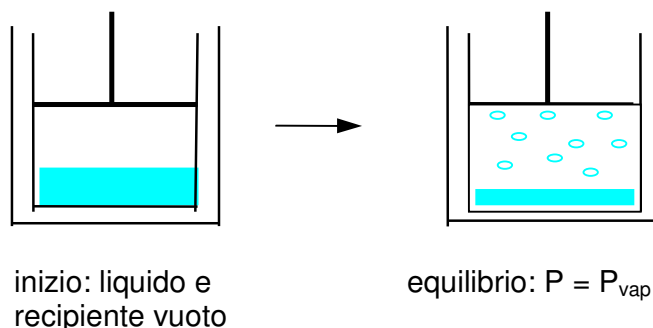


EQUILIBRI ETEROGENEI

Finora abbiamo implicitamente considerato di aver a che fare con equilibri omogenei gassosi. I sistemi eterogenei, ovvero costituiti da più di una fase, sono coinvolti in una grande varietà di fenomeni, dai passaggi di stato delle sostanze pure alle reazioni chimiche in cui le sostanze in gioco non sono tutte nella stessa fase, alle reazioni di precipitazione (separazione di un solido da una soluzione). La prima cosa di cui bisogna tener conto è che si tratta in ogni caso di equilibri e perciò, salvo le semplici regole che vedremo in seguito, e che permettono in genere di ridurre la complessità del problema, i principi generali rimangono gli stessi già visti, e il principio di Le Châtelier, con tutte le sue implicazioni, rimane valido.

Tensione di vapore

Si consideri il sistema qui sotto raffigurato, consistente in un cilindro con pistone, vuoto, termostato, all'interno del quale viene introdotta una certa quantità di un liquido puro:



se il pistone viene alzato ancora, a T costante, il liquido progressivamente evapora e la pressione della fase vapore tende continuamente a raggiungere il valore P_{vap} (essendoci più volume a disposizione, perché P resti costante più moli di liquido devono passare in fase vapore). P_{vap} è chiamata TENSIONE (o PRESSIONE) DI VAPORE, ed è una costante a T costante, perché rappresenta la K dell'equilibrio di passaggio di stato. p_{vap} rappresenta la pressione del vapore in equilibrio con la propria fase liquida, ossia la massima pressione parziale che quella sostanza può raggiungere in fase gas a quella T . Occorre tener presente che se la quantità di fase liquida inizialmente presente non è sufficiente a raggiungere p_{vap} neanche se evapora tutta, l'equilibrio non potrà essere raggiunto. Questo principio è valido anche per i solidi (il processo di passaggio in fase gas si chiama allora, anziché evaporazione, sublimazione): quando è presente una fase

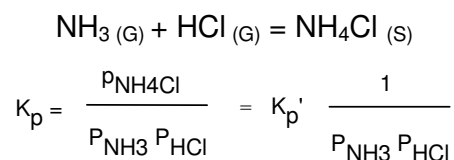
condensata (solida o liquida), ad una data T in un sistema chiuso la quantità di questa che può passare in fase gas è costante: p_{vap} è una **K di equilibrio**. Contrariamente ai liquidi, i solidi si considerano solitamente non volatili: in genere, se si lascia un liquido in un recipiente aperto dopo qualche tempo il recipiente è vuoto, perché il liquido è man mano evaporato (un recipiente aperto non è un sistema in equilibrio, le moli che evaporano se ne vanno), mentre un solido rimane inalterato indefinitamente, ad eccezione dei solidi con marcata tendenza a sublimare, come la naftalina e la canfora, usati per questo come antitarre negli armadi.

Applicazione: l'umidità atmosferica.

*Se diciamo che in una data giornata, alla temperatura di 18 °C, l'umidità atmosferica è del 64%, intendiamo dire che p_{H_2O} nell'aria quel giorno è il 64% della p_{vap} dell'acqua a quella T. Quindi, altra acqua può ancora evaporare: l'aria **non è satura** di umidità. Si parla di **vapor saturo** quando l'umidità è del 100% (come nel caso dell'equilibrio finale della figura precedente). In tal caso, $p_{H_2O} = p_{vap}$; se a questo punto la T diminuisce, diminuisce anche p_{vap} (l'evaporazione di un liquido è sempre un processo endotermico, perché avviene con rottura delle forze che tengono assieme le molecole, come ad es. i legami idrogeno nel caso dell'acqua) e parte dell'acqua presente in fase gas condensa (piove!).*

Equilibri eterogenei

Si consideri un sistema in cui siano presenti più fasi. In questo caso, ogni sostanza in fase condensata, alla T del sistema, è caratterizzata da una propria p_{vap} , che dipende solo da T. Questo significa che, ad una data T, le pressioni parziali in fase gas delle sostanze che sono presenti anche in fase condensata sono **COSTANTI**. Quindi, il loro valore viene incorporato nella K_{eq} , e nell'espressione di quest'ultima finiscono per comparire solo le pressioni parziali delle sostanze gassose. Esempio:



L'unica cosa che importa è che ogni fase condensata sia presente in quantità **SUFFICIENTE A PERMETTERE IL RAGGIUNGIMENTO DELL'EQUILIBRIO**. A quel punto, che ce ne sia 1 g o 1000 kg non fa differenza ai fini della composizione della fase gassosa all'equilibrio; perciò, la legge di azione di massa non si applica a questi componenti: se a un sistema eterogeneo all'equilibrio aggiungo una certa quantità di un reagente solido, l'equilibrio non si sposta.

Equilibri di fase.

E' chiamata FASE una porzione di materia uniforme in tutta la propria massa, sia dal punto di vista chimico che fisico. In un sistema può esserci una sola fase gassosa, dato che i gas sono tutti e sempre miscibili in ogni proporzione; in generale, tranne il caso particolare delle soluzioni solide, vi sono tante fasi solide diverse quanti sono i componenti solidi, mentre le fasi liquide possono essere una o più a seconda della miscibilità dei liquidi presenti. Ogni sostanza può in generale esistere nei tre stati solido, liquido e gassoso, e questi stati, in un sistema chiuso, possono in certe condizioni di T e P trovarsi in equilibrio fra loro.

Un sistema chimico può essere descritto graficamente attraverso un DIAGRAMMA DI STATO, che è un grafico nel quale ogni punto del piano ha significato fisico, in quanto rappresenta uno dei possibili stati di equilibrio del sistema. *Attenzione: la prerogativa, ma anche il limite, dei diagrammi di stato è di rappresentare esclusivamente stati di equilibrio. Può darsi che in date condizioni si osservi che il sistema è in una situazione diversa da quella prevista dal diagramma: in tal caso significa che il sistema non ha avuto **il tempo** di raggiungere lo stato di equilibrio.*

Cominciamo con il riconsiderare l'equazione di Van't Hoff, che descrive la generica dipendenza della K_{eq} da T:

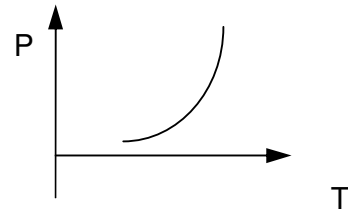
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

se l'equilibrio che stiamo considerando è, in particolare, un passaggio di stato di una sostanza pura, ad es. liquido \rightarrow gas, $K_p = p_{vap} = P$ rappresenta la tensione di vapore del liquido alla T considerata, e corrisponde alla P totale del sistema in quanto non sono presenti altri gas. Per questa reazione, per il motivo spiegato più sopra, è certamente $\Delta H^\circ > 0$ e quindi la derivata della funzione $\ln K_p$ rispetto alla temperatura è positiva, cioè quella funzione è crescente al crescere di T.

L'equazione di Van't Hoff, applicata ad un passaggio di stato del tipo fase condensata \rightarrow fase vapore per una sostanza pura, assume la forma:

$$\frac{d \ln P_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{evap}}{RT^2}$$

e prende il nome di EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON. Riportando in grafico $\ln P$ contro $1/T$ si ottiene una retta, mentre riportando in grafico P contro T si ottiene un grafico del tipo riportato a fianco:



Considerando un generico passaggio di stato, è possibile, attraverso una serie di passaggi matematici, dimostrare che

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{T\Delta V}$$

ove la pendenza del grafico dipende sia dal segno di ΔH° che dal segno di ΔV del passaggio di stato; il segno di ΔV dipende dalla densità (g cm^{-3}) delle due fasi coinvolte: i gas sono sempre la fase meno densa, i liquidi sono spesso, ma non sempre, meno densi dei solidi (un solido a contatto con un liquido più denso galleggia).

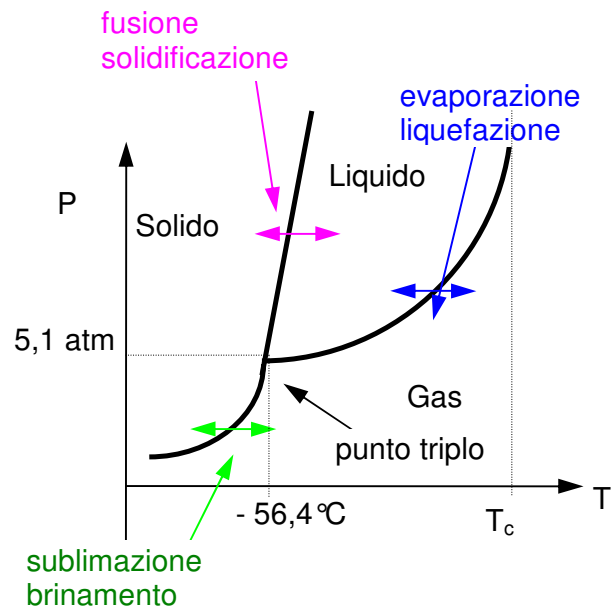
Vediamo ora un esempio di diagramma di stato, relativo a CO_2 . Da notare:

Le tre porzioni di piano in cui è suddiviso il diagramma rappresentano i tre stati della CO_2 : solido a bassa T e alta P , gas ad alta T e bassa P e liquido nel mezzo. Ogni punto delle tre curve rappresenta un passaggio fra due stati fisici. Il punto in cui le tre curve si incontrano (PUNTO TRIPLO) rappresenta l'equilibrio fra tutti i tre stati.

Il punto triplo si trova a $P > 1 \text{ atm}$, quindi a $P = 1 \text{ atm}$ il solido (ghiaccio secco) SUBLIMA (= passa direttamente in fase gas); non si può avere CO_2 liquida se non a $P > 5,1 \text{ atm}$.

$\Delta V_{\text{s} \rightarrow \text{liq}} > 0$ (il liquido è meno denso del solido). Quindi il solido non galleggia sul liquido.

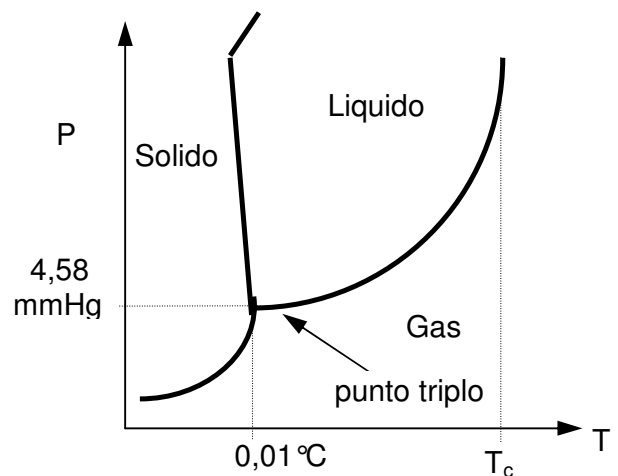
Questo si vede dalla pendenza positiva del tratto solido-liquido: partendo da un punto sulla curva e aumentando P a T costante si finisce nella zona del solido, quindi il passaggio di stato liquido \rightarrow solido è favorito da un aumento di pressione, quindi per il principio di Le Châtelier il solido è più denso del liquido.



Con T_c è indicata la T critica (vedi Gas reali) della CO_2 , al di sopra della quale non si può avere liquefazione del gas per compressione, e quindi **non si può avere equilibrio di fasi**: perciò oltre questo punto non ha senso proseguire il diagramma di stato.

Ora vedremo uno dei diagrammi di stato più importanti, quello dell'acqua. La più importante differenza con quello appena visto è legata alla proprietà dell'acqua, già discussa nel capitolo sulle Forze intermolecolari, di avere densità maggiore allo stato liquido (a $T < 4^\circ C$) che allo stato solido, a causa della spaziatura regolare fra le molecole determinata dai numerosi legami a idrogeno che si instaurano nel ghiaccio. La pendenza del tratto di curva che rappresenta l'equilibrio solido-liquido è quindi negativa: il ghiaccio galleggia sull'acqua.

Inoltre, la P del punto triplo è $\ll 1$ atm (4,58 mmHg), e quindi il ghiaccio, posto a condizioni ambiente, liquefa. Per farlo sublimare occorre abbassare P , come si fa in pratica nei processi di liofilizzazione, usati ad esempio per la conservazione di cibi o medicinali disidratati. Oltre un certo valore, molto alto (~ 2100 atm), di pressione, l'acqua solida cristallizza in una forma più densa (più stabile ad alta P per il principio di Le Châtelier) e da questo punto in poi la pendenza ridiventa positiva.



Varianza.

Come si è visto, negli equilibri eterogenei non ha importanza la QUANTITA' delle varie fasi presenti, ma solo la loro COMPOSIZIONE, e inoltre i valori di P e T . Ciò equivale a dire che **l'equilibrio chimico è governato solo da parametri intensivi**, cioè non dipendenti dalla quantità di materia e non additivi (vedi Termochimica). La VARIANZA rappresenta il numero di parametri intensivi che possono essere VARIATI A PIACERE indipendentemente l'uno dall'altro SENZA MODIFICARE IL **NUMERO DELLE FASI PRESENTI**.

Si osservi un diagramma di stato per rendersi conto intuitivamente del significato di questo concetto: se prendiamo un punto qualsiasi all'interno, ad es., della zona "gas", questo punto avrà varianza 2, in quanto è possibile variare liberamente (entro certi limiti) sia P che T come si vuole senza uscire da questa zona, ovvero mantenendo la presenza di una

sola fase. Un punto che si trovi su una delle linee del grafico avrà invece varianza 1: questo punto rappresenta una situazione di equilibrio fra due fasi, e se vogliamo spostarci da questo punto mantenendo la presenza delle due fasi dobbiamo muoverci restando lungo la linea, vale a dire che se cambiamo il valore di T a nostro piacere, P non potrà ne' restare costante ne' assumere un valore qualsiasi, ma dovrà avere il valore che, a questa nuova T, ci consente di rimanere sulla linea. Quindi, per mantenere invariato il numero di fasi presenti, possiamo variare "a piacere" solo un parametro, mentre l'altro rimane univocamente determinato. Il punto triplo ha varianza zero, perché comunque ci si sposti da lì, scompare necessariamente almeno una fase.

Distillazione di liquidi.

Ad una data pressione, un liquido puro è caratterizzato da una ben precisa temperatura di ebollizione, alla quale la sua tensione di vapore eguaglia la pressione esterna. E' noto che le pietanze cuociono in meno tempo in una pentola a pressione, perché la pressione del vapore sopra l'acqua dentro la pentola è > 1 atm, e quindi T di ebollizione è $> 100^{\circ}\text{C}$; al contrario, in alta montagna, dove la pressione è < 1 atm, l'acqua bolle a $T < 100^{\circ}\text{C}$ e la cottura richiede più tempo.

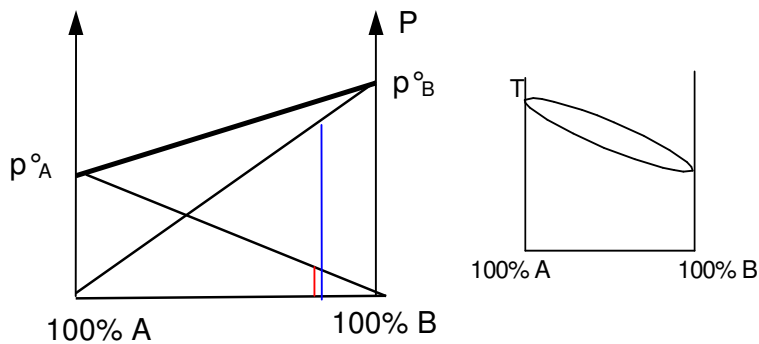
Se abbiamo una miscela omogenea di due liquidi, è in generale possibile separarne i componenti per distillazione, sfruttando il fatto che i punti di ebollizione delle due sostanze saranno diversi. La composizione del vapore in equilibrio con la miscela liquida dipenderà sia dalla tendenza di ciascuno dei componenti a passare in fase vapore (la **tensione di vapore** di ciascuna sostanza) sia dalla sua percentuale nella miscela liquida (data dalla frazione molare x_i , che rappresenta il rapporto tra le moli del componente i e le moli totali presenti). Pertanto, il vapore conterrà una % maggiore, rispetto al liquido, del **componente più volatile**, cioè quello a T di ebollizione minore.

Vediamo anzitutto il comportamento più regolare possibile, quello di una SOLUZIONE IDEALE. *Attenzione: come tutto ciò che è ideale, la soluzione ideale è un'astrazione e non esiste in realtà, ma è un modello di comportamento perfetto, facile da descrivere. Ci sono soluzioni che si avvicinano molto a questo comportamento e pertanto possono essere trattate come ideali.* Si dice soluzione ideale quella che si ottiene quando, mescolando i due liquidi A e B, non si ha ne' riscaldamento ne' raffreddamento: ciò significa che il ΔH di mescolamento è uguale, o circa uguale, a 0. Come discusso in Termochimica, in una reazione con $\Delta H \sim 0$ i legami formati sono circa della stessa forza dei legami rotti. In questo caso sono in gioco le forze intermolecolari fra le molecole dei liquidi: le interazioni

A^oA e B^oB che ci sono nei liquidi puri sono di intensità molto simile alle interazioni A^oB nella miscela. In questo caso vale rigorosamente la LEGGE DI RAOULT:

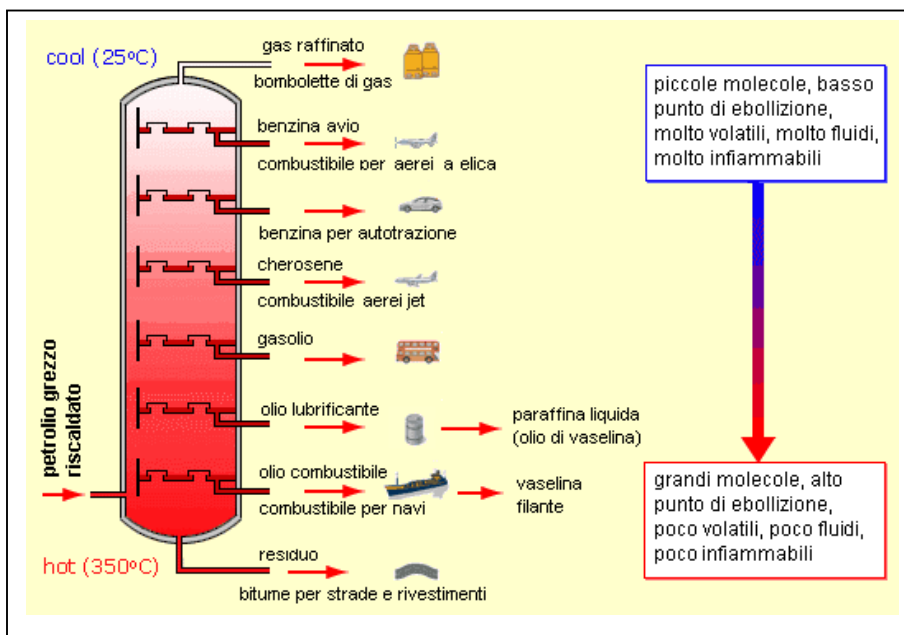
$$P = p_A + p_B = x_A p_A^o + x_B p_B^o$$

la pressione totale del vapore sopra la soluzione (P) è data dalla somma delle pressioni parziali in fase gas dei componenti la miscela liquida, A e B, ad una data T (vedi Legge di Dalton sulle miscele gassose). Ciascuna di queste pressioni parziali è a propria volta uguale al prodotto fra la frazione molare x_i della sostanza nella miscela liquida e la tensione di vapore di quella sostanza, pura, a quella temperatura. In altre parole, la composizione della fase vapore al di sopra di una miscela liquida rispecchia sia la diversa tendenza a evaporare dei componenti, sia la composizione della miscela liquida; facendo bollire la miscela, il vapore tenderà ad essere più ricco, rispetto al liquido, nel componente più volatile.



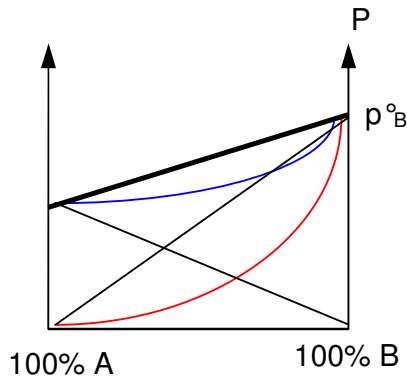
Il diagramma ISOTERMO di sinistra rappresenta la legge di Raoult: la retta in grassetto corrisponde alla pressione totale del vapore sopra la soluzione, le altre alla pressione parziale rispettivamente di A e di B. I punti estremi rappresentano rispettivamente A e B puri.

Il diagramma ISOBARO di destra rappresenta le temperature della fase liquida (curva inferiore) e della fase vapore in equilibrio con essa (curva superiore).



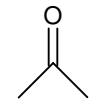
Condensando questo vapore e poi facendolo bollire più volte si realizza un processo di DISTILLAZIONE, in cui si ottiene come vapore il componente più volatile puro, e come residuo liquido l'altro. Questo si realizza in continuo in **colonne di distillazione**.

Quando ci troviamo in questo caso ideale, che di solito vale quando A e B hanno struttura piuttosto simile e quindi forze intermolecolari sostanzialmente simili, è possibile la separazione completa della miscela per distillazione. Se invece abbiamo a che fare con soluzioni non ideali, la deviazione dalla legge di Raoult può essere POSITIVA o NEGATIVA.

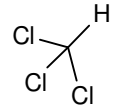


In rosso, la deviazione di p_b , in blu quella di P , dall'idealità. La deviazione di p_a è stata omessa.

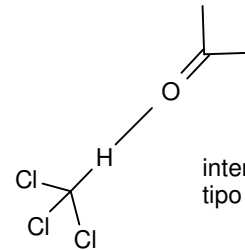
Deviazione negativa significa che P è minore di quanto prevedibile in base alla legge di Raoult: questo succede perché A e B sono legati fra loro più fortemente di quanto non siano allo stato puro: $A \cdots B$ è più forte di $A \cdots A$ e di $B \cdots B$, e ΔH di mescolamento è < 0 (mescolamento ESOTERMICO). Esempio:



acetone



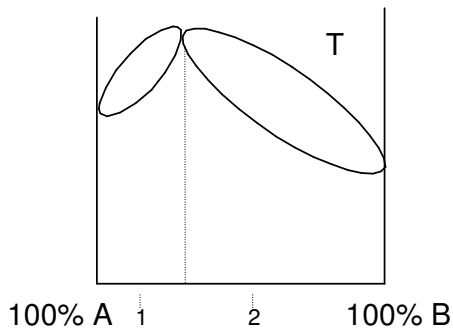
cloroformio



interazione quasi tipo legame idrogeno

forze dipolo-dipolo di Van der Waals

In questo caso, si ha un AZEOTROPO DI MASSIMO (se P diminuisce, T_{eb} aumenta):



se si parte dalla composizione del punto 1, si può ottenere come residuo liquido al massimo la miscela corrispondente alla composizione indicata dalla linea tratteggiata (azeotropo), e come vapore A puro, mentre se si parte da 2 si ottiene ancora l'azeotropo come residuo liquido, e B puro come vapore.

L'inverso si ha per deviazioni positive. Come si può vedere dal diagramma, quando il liquido ha la composizione azeotropica, da esso distilla un vapore che ha la stessa composizione e perciò la separazione non procede. Se la composizione iniziale è più spostata verso A rispetto all'azeotropo, la distillazione permetterà di separare la quantità di A in eccesso, fino ad arrivare all'azeotropo. Non sarà mai possibile, comunque, la separazione completa di A e B.

Soluzioni di soluti non volatili

Se la legge di Raoult:

$$P = x_A p_A^\circ + x_B p_B^\circ$$

viene applicata a sostanze disciolte (soluti) non volatili, cioè la cui tensione di vapore alla T considerata è trascurabile (ad esempio un solido ionico come il sale), la relazione si può semplificare, essendo $p_B^\circ \sim 0$, e diventa:

$$P = x_A p_A^\circ = p_A = (1 - x_B) p^\circ$$

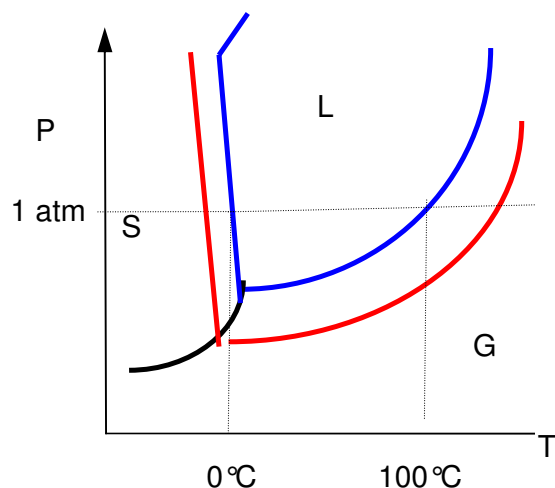
$p^\circ = p_A^\circ$ è la tensione di vapore del solvente puro; $x_A = (1 - x_B)$ per com'è definita la frazione molare (vedi). Il significato di quest'ultima equazione è che la tensione di vapore P del solvente in una soluzione di un soluto non volatile DIMINUISCE SEMPRE per aggiunta del soluto, e la diminuzione è proporzionale alla concentrazione della soluzione. *Attenzione:* la tensione di vapore di una soluzione di QUALUNQUE soluto nel solvente A dipende SOLO dalla concentrazione della soluzione e **non dalla natura del soluto**. La variazione ΔP della tensione di vapore del solvente in seguito all'aggiunta del soluto è quindi data da:

$$\Delta P = p^\circ - P = x_B p^\circ$$

ricavabile con passaggi algebrici. Essendo, per definizione di frazione molare, $0 < x_B < 1$, ΔP è compresa fra 0 (solvente puro, $x_B = 0$) e p° (soluti puro, $x_B = 1$, tensione di vapore finale nulla), e P è sempre $< p^\circ$.

Questa conclusione porta ad una serie di conseguenze sul comportamento di queste soluzioni: le proprietà che ne derivano, note come PROPRIETA' COLLIGATIVE, dipendono SOLO dalla natura del solvente e dalla concentrazione delle particelle di soluto (molecole o ioni). Queste proprietà sono: la variazione della T di fusione e di ebollizione e la pressione osmotica.

La variazione della T di fusione e di ebollizione si può osservare graficamente dal fatto che, per aggiunta di un soluto non volatile, il diagramma di stato dell'acqua si modifica, come nella figura qui a fianco.



Per aggiunta di soluto si ottiene un diagramma come quello indicato in rosso, in cui la T di congelamento diminuisce e quella di ebollizione aumenta. La distanza fra i due grafici aumenta al crescere della concentrazione di soluto. La relazione fra la nuova temperatura e la concentrazione è:

$$\Delta T = K m$$

in cui K è detta COSTANTE CRIOSCOPICA (nel caso del congelamento) o EBULLIOSCOPICA (per l'ebollizione) e **dipende solo dalla natura del solvente**: per l'acqua K vale rispettivamente $K_{cr} = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1}$ e $K_{eb} = 0,52 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1}$ (il che significa che la T di congelamento scende più di quanto salga la T di ebollizione, a parità di concentrazione). m esprime la concentrazione sotto forma di MOLALITA', ossia moli di soluto / kg di solvente (*Attenzione: kg di SOLVENTE, non di soluzione, come invece nel caso della molarità in moli/L: per soluzioni abbastanza concentrate ci può essere una differenza sensibile*). Se il soluto è un composto ionico e il solvente è acqua, il soluto sciogliendosi si dissocia in un numero i di ioni, che ad es. è 2 per NaCl, 3 per CaCl₂ ecc. Allora la formula più completa, che tiene conto anche della dissociazione, è:

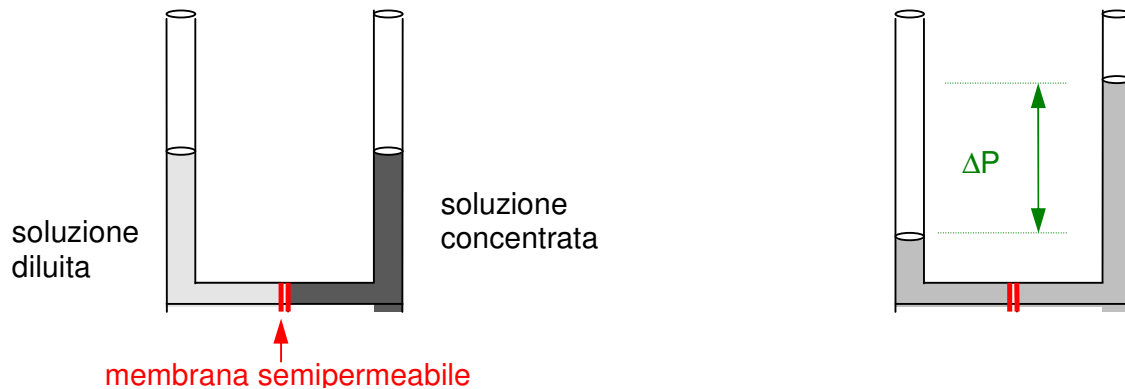
$$\Delta T = K m i$$

infatti quello che conta è la concentrazione totale di particelle in soluzione, e una mole di NaCl dà luogo a 2 moli di ioni in soluzione. L'abbassamento crioscopico è alla base dell'uso comune di gettare sale sulle strade in inverno: l'acqua presente sulla strada, se contiene del sale disciolto, non ghiaccerà più a 0°C ma ad una temperatura sensibilmente più bassa. Allo stesso modo si aggiungono nel radiatore sostanze poco volatili come il glicol etilenico (vedi Chimica organica), sia per impedire il congelamento invernale dell'acqua di raffreddamento, sia per ostacolarne l'ebollizione in estate.

Pressione osmotica.

Una MEMBRANA SEMIPERMEABILE è una membrana in grado di lasciar passare selettivamente alcune particelle e non altre, in base di solito alla massa molare o alla carica elettrica. Sono membrane semipermeabili tutte le membrane cellulari degli organismi viventi, ed è possibile costruire membrane polimeriche per filtrazione i cui pori possono avere dimensioni opportunamente studiate per lasciar passare particelle di determinato diametro. Vi sono membrane semipermeabili in grado di lasciar passare le molecole del solvente e non quelle del soluto.

In un sistema come quello qui raffigurato:



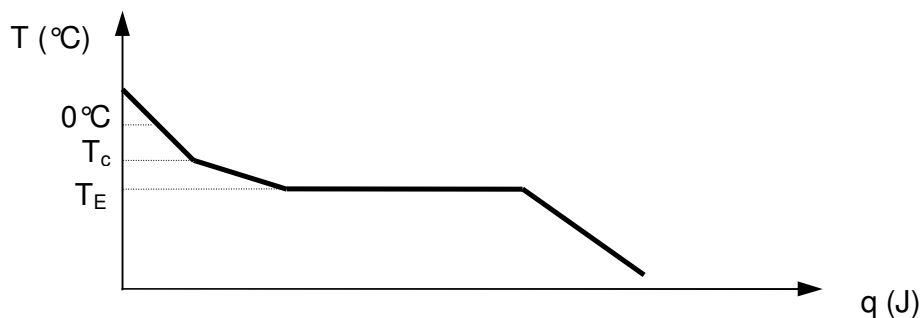
il solvente attraversa spontaneamente la membrana dalla parte più diluita verso quella più concentrata, finché le concentrazioni si eguagliano e il processo si ferma. E' detta **PRESSIONE OSMOTICA** di questa soluzione una pressione equivalente a quella che occorrerebbe esercitare sulla colonna di destra per impedire che il suo livello si alzi, e quindi per mantenere la situazione della figura di sinistra. Il fenomeno è molto noto: tessuti viventi immersi in una soluzione *ipertonica*, cioè più concentrata rispetto ai fluidi biologici interni alle cellule, tendono a cedere acqua verso l'esterno. Perciò sia il sale che lo zucchero sono conservanti naturali, perché in una salamoia ipertonica o in uno sciroppo non possono svilupparsi muffe e batteri, le cui cellule si disidraterebbero e morirebbero. Anche la pressione osmotica dipende solo dalla concentrazione totale e non dalla natura del soluto; si indica con Π e ha un'espressione simile a quella dei gas ideali:

$$\Pi = (n/V) RT = c RT$$

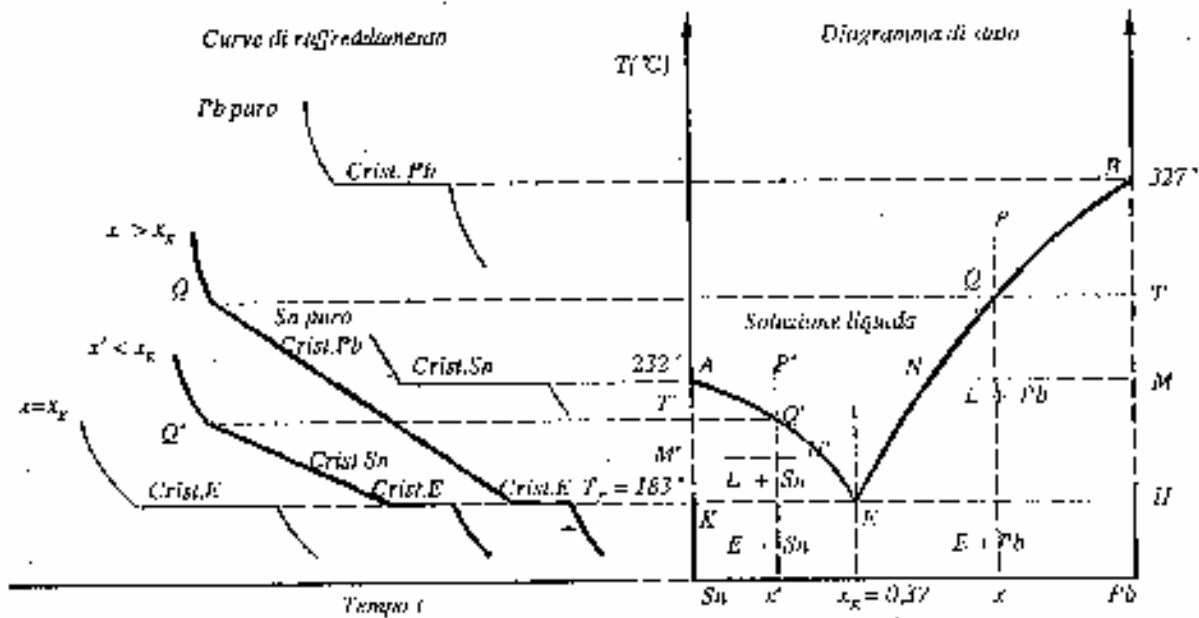
ove c è la concentrazione, espressa in moli su volume (n/V).

Miscele eutettiche

Se si fa raffreddare una soluzione acquosa di sale, come visto prima essa comincerà a congelare a $T < 0^\circ\text{C}$. Va però specificato che, in generale, il solido che si separa non sarà una miscela dei due componenti, ma sarà uno dei due, puro. Supponiamo che si separi ghiaccio; se riportiamo in grafico la temperatura del sistema contro il calore sottratto, otteniamo un grafico di questo tipo:



Il primo tratto di grafico deriva dall'equazione (vedi Termochimica) $q = mc_p\Delta T$: la pendenza è la capacità termica della massa d'acqua considerata, mc_p , e il grafico è rettilineo solo in prima approssimazione in quanto il calore specifico c_p dipende leggermente da T . Alla temperatura T_c comincia a formarsi il primo cristallo di ghiaccio; da questo punto in poi la pendenza del grafico diminuisce perché la formazione di ghiaccio è un processo esotermico (formazione di legami idrogeno) e quindi parte del calore sottratto è quello generato nel processo, sicché T diminuisce più lentamente. Man mano che si separa ghiaccio, la concentrazione del sale nella fase liquida aumenta. Quando si raggiunge la TEMPERATURA EUTETTICA T_E comincia a separarsi, insieme al ghiaccio, anche il sale: la concentrazione della soluzione non cambia più, perché **il solido che si separa ha la stessa composizione della soluzione**. Quindi, T è costante durante tutto il processo di solidificazione. Al termine, quando la massa è tutta solida, l'ulteriore sottrazione di calore non fa che raffreddare il solido, che è caratterizzato da una propria capacità termica mc_p' diversa da quella della soluzione. E' possibile tracciare un grafico come questo per ogni valore di concentrazione iniziale. Chiaramente, il primo solido che si separa è quello in eccesso rispetto alla composizione eutettica, quindi non è necessariamente ghiaccio, ma può essere anche sale. Se la concentrazione iniziale è uguale alla composizione eutettica, il grafico è analogo a quello di una sostanza pura e l'unico solido che si separa è la miscela eutettica. Combinando molti grafici di questo tipo, si può costruire per punti un **diagramma eutettico**.



(fonte: Silvestroni, Fondamenti di Chimica, ed. Veschi). Questi diagrammi, che sono diagrammi isobari (a P costante), riportano in ordinata T e in ascissa la composizione e valgono per qualunque miscela di sostanze completamente miscibili allo stato liquido e completamente immiscibili allo stato solido, quindi in particolare per molti tipi di leghe metalliche; quella in figura è la lega Sn-Pb. Si nota che la composizione eutettica è quella che corrisponde al minimo punto di fusione possibile per una miscela di questi due metalli. La zona in alto del diagramma rappresenta la fase liquida (soluzione); da un dato punto, diminuendo T, si incontra la curva e a quel punto, continuando a raffreddare, la composizione del liquido varia spostandosi lungo la curva fino alla composizione eutettica. Da questi diagrammi è dunque possibile prevedere il comportamento al passaggio di stato di una lega metallica binaria di data composizione, oltre che stabilire quale dev'essere la composizione per avere un dato punto di fusione.