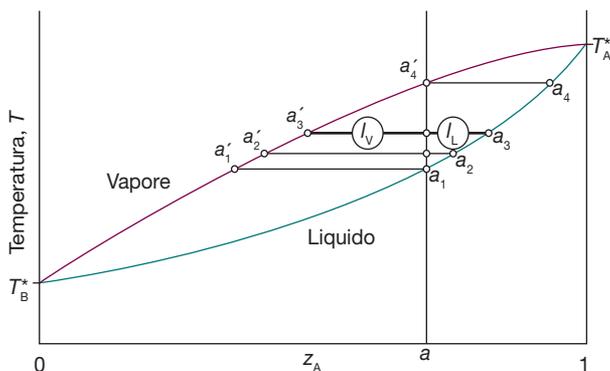


ebollizione. Se la pressione ambiente è 1 atm, che è maggiore della pressione di vapore a quella temperatura, l'intero campione è liquido e  $x_A$  è la sua composizione. Allo stesso modo, se un punto è al di sopra della curva "Vapore", a una data temperatura, allora quella temperatura è al di sopra del punto di ebollizione della miscela, la sua pressione di vapore è maggiore di 1 atm, e l'intero campione è un vapore con una composizione che è la stessa di quella della miscela originale (perché è diventato interamente vapore). Se la temperatura è tale che il punto si trova sulla curva "Liquido", allora il liquido e il suo vapore sono in equilibrio e la composizione del vapore è rappresentata dal punto d'intersezione tra la corda e la curva "Vapore". Si noti che il confine di fase (la "curva di coesistenza") che rappresenta il confine tra le regioni in cui il liquido o il vapore sono la fase più stabile è la curva "Liquido": la curva "Vapore" fornisce semplicemente delle informazioni aggiuntive.

I punti che si trovano tra le due curve forniscono informazioni aggiuntive se l'asse orizzontale denota la composizione complessiva della miscela in equilibrio a una data temperatura piuttosto che la composizione del liquido o del vapore separatamente. Quindi, consideriamo cosa avviene quando una miscela in cui la frazione molare di A,  $z_A$ , viene riscaldata. La composizione complessiva non cambia a prescindere da quanto liquido diventi vapore, quindi il sistema si muove lungo la linea verticale in  $a$  come mostrato in **Figura 5C.7**. Tale linea verticale è chiamata **isopleta** (dalle parole greche "uguale abbondanza").

In  $a_1$  il liquido bolle e inizialmente è in equilibrio con il suo vapore di composizione  $a'_1$ , come indicato dalla corda. Questo vapore è più ricco nel componente più volatile (B), quindi il liquido è impoverito in B. Essendo più ricco in A, il punto di ebollizione del liquido rimasto si sposta in  $a_2$  e la composizione del vapore in equilibrio con quel liquido cambia in  $a'_2$ . Un ulteriore riscaldamento fa spostare ulteriormente la composizione del liquido verso A puro, il punto di ebollizione aumenta e la composizione del vapore cambia di conseguenza ed è rappresentata da  $a'_3$ . In  $a'_4$  la composizione del vapore è la stessa della composizione complessiva della miscela, il che implica



**Figura 5C.7** I punti del diagramma temperatura-composizione discusso nel testo. La linea verticale passante per  $a$  è un'isopleta, una linea di composizione costante dell'intero sistema.

che tutto il liquido è stato vaporizzato. Al di sopra di questa temperatura, è presente esclusivamente il vapore ed esso presenta la composizione complessiva iniziale.

È anche possibile prevedere l'abbondanza di liquido e vapore in corrispondenza di qualsiasi stadio del riscaldamento quando la temperatura e la composizione complessiva corrispondono a un punto compreso tra le curve "Liquido" e "Vapore", dove un liquido con una data composizione è in equilibrio con un vapore a un'altra composizione.

### Come si fa? 5C.2

#### Stabilire la regola della leva

Se la quantità di molecole A presenti nel vapore è  $n_{A,V}$  e la quantità nella fase liquida è  $n_{A,L}$ , la quantità totale di molecole A è  $n_A = n_{A,L} + n_{A,V}$  e lo stesso vale per le molecole B. La frazione molare complessiva di A è  $z_A = (n_{A,L} + n_{A,V}) / (n_A + n_B)$ . La quantità totale di molecole nel liquido (sia A sia B) è  $n_L = n_{A,L} + n_{B,L}$ , e la quantità totale di molecole nel vapore analogamente è  $n_V = n_{A,V} + n_{B,V}$ . Queste relazioni possono essere scritte in termini di frazioni molari delle fasi vapore ( $y_A$ ) e liquido ( $x_A$ ). Pertanto, la quantità di A nella fase liquida è  $n_L x_A$ . Analogamente, la quantità di A nella fase vapore è  $n_V y_A$ . La quantità totale di A è quindi

$$n_A = n_L x_A + n_V y_A$$

La quantità totale di molecole A può essere espressa anche come

$$n_A = n z_A = n_L z_A + n_V z_A$$

Uguagliando queste due espressioni ne segue che  $n_L x_A + n_V y_A = n_L z_A + n_V z_A$ , e quindi

$$n_L \overbrace{(z_A - x_A)}^{l_L} = n_V \overbrace{(y_A - z_A)}^{l_V}$$

Come mostrato in **Figura 5C.8**, se la quantità  $z_A - x_A$  viene definita come "lunghezza"  $l_L$  e  $y_A - z_A$  invece viene definita come "lunghezza"  $l_V$ , questa relazione può essere espressa come **regola della leva**:

$$n_L l_L = n_V l_V \quad (5C.6)$$

La regola della leva

La regola della leva si applica a qualsiasi diagramma di fase, non solo agli equilibri tra liquido e vapore.

#### Un esempio in breve 5C.2

Nel caso illustrato in **Figura 5C.7**, poiché  $l_V \approx 2l_L$  sulla corda in  $a_3$ , la quantità di molecole nella fase liquida è circa il doppio della quantità di molecole nella fase vapore. In  $a_1$  in **Figura 5C.7**, il rapporto  $l_V/l_L$  è quasi infinito per questa corda, quindi anche  $n_V/n_L$  lo è ed è presente solo pochissimo vapore. Quando la temperatura aumenta fino a giungere in  $a_2$ , il valore di  $l_V/l_L$  è circa 6,9, quindi  $n_V/n_L \approx 0,15$  e la quantità di molecole presenti nel vapore è circa 0,15 volte la quantità nel liquido. Quando la temperatura viene aumentata fino ad  $a_4$  e  $l_V/l_L \approx 0$  è presente solo pochissimo liquido.