



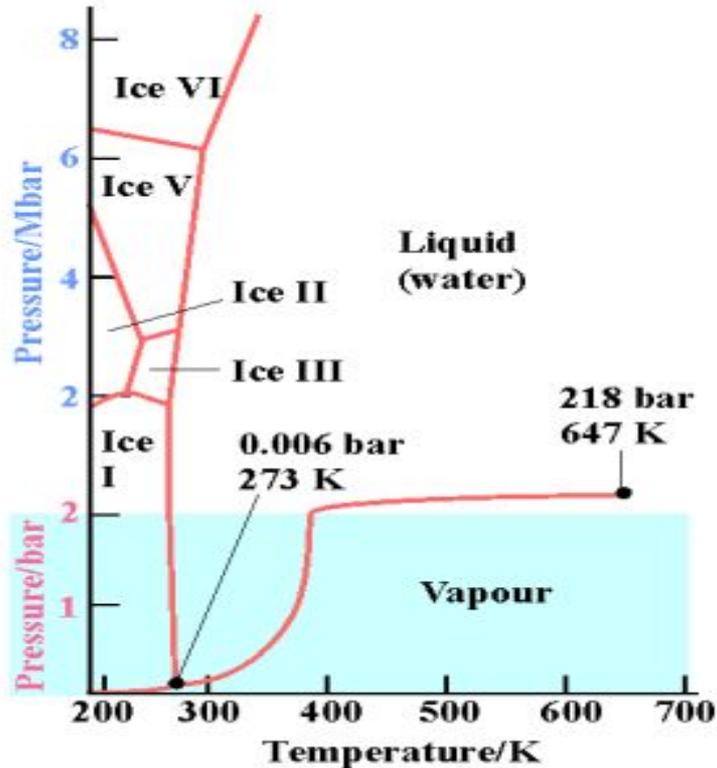
Universidade de São Paulo
Instituto de Química

QFL1444

Diagrama de Fases Ternário



Diagramas de fase e o Potencial químico



Entropia total

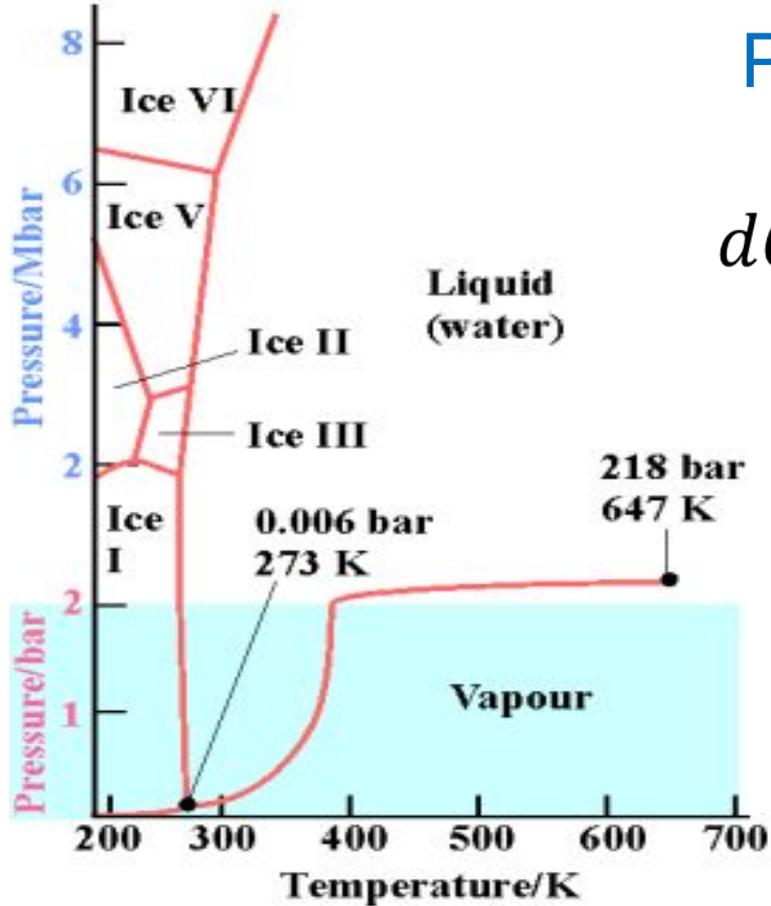


Energia Livre



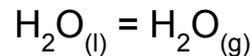
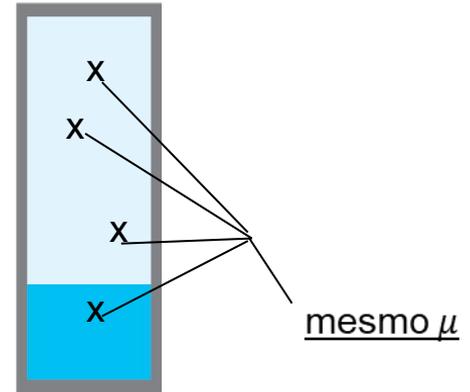
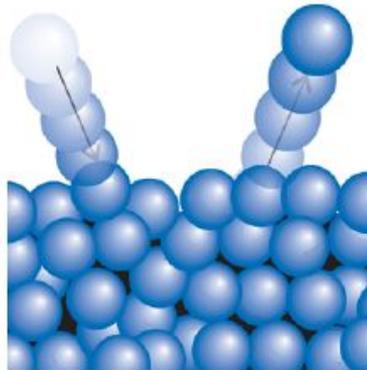
Energia Livre Molar
Potencial Químico

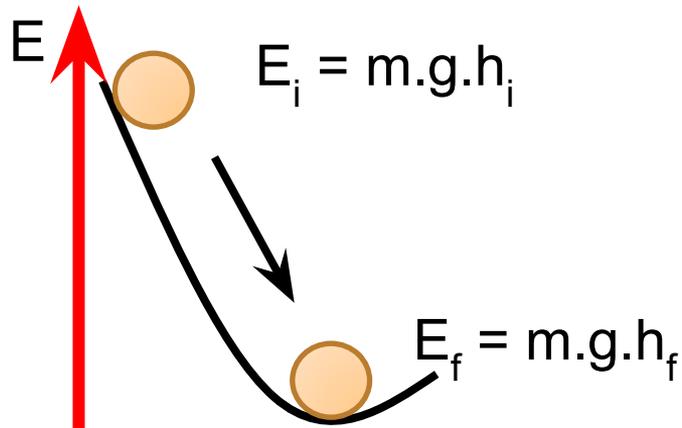
Diagramas de fase e o Potencial químico



$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k G_{i,m} dn_i$$

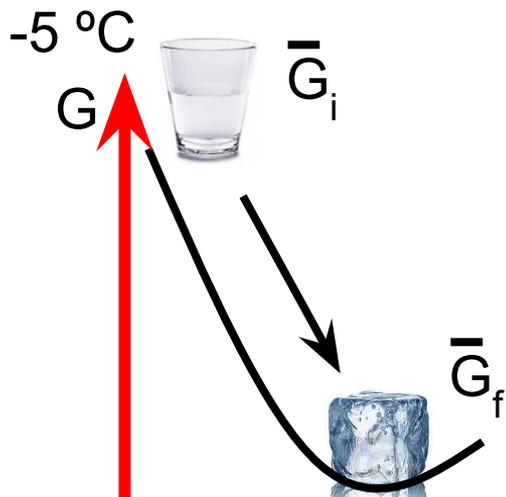
Pressão de vapor:





Sistema evolui para o mínimo de energia

$$E_i > E_f$$



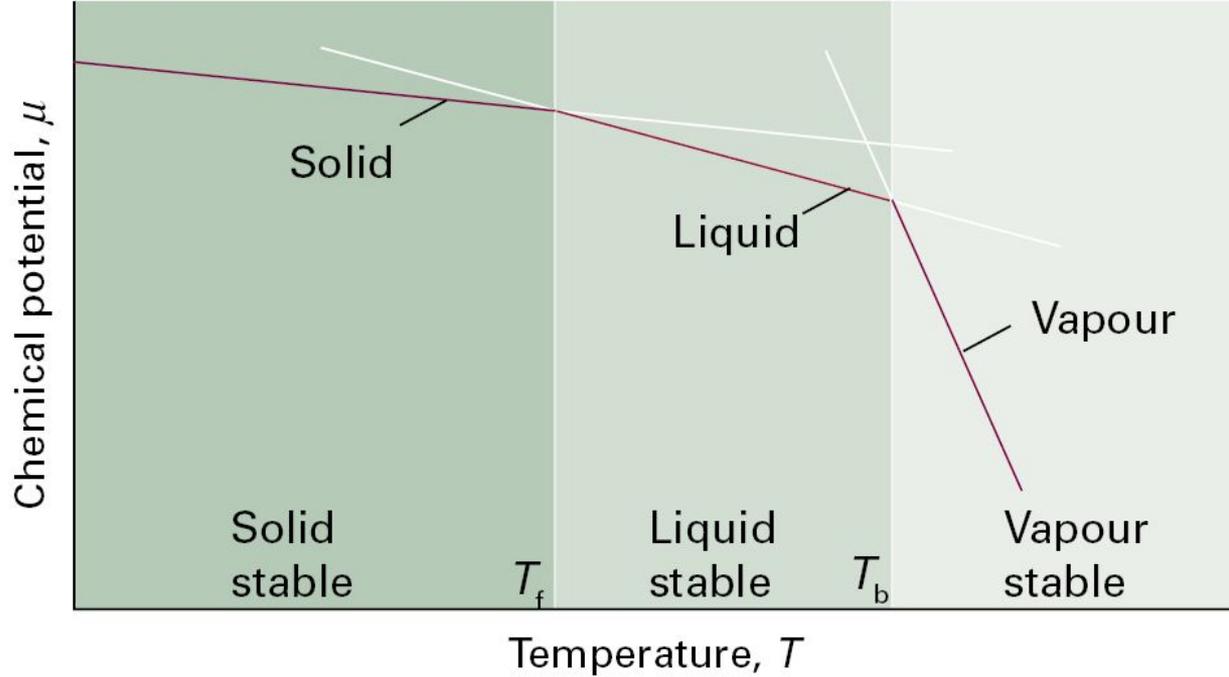
Seja ele mecânico
ou químico ...

$$\mu_j = \bar{G}_j$$

$$\mu_i > \mu_f$$

Dependência do Potencial químico com T

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k G_{i,m} dn_i$$



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

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

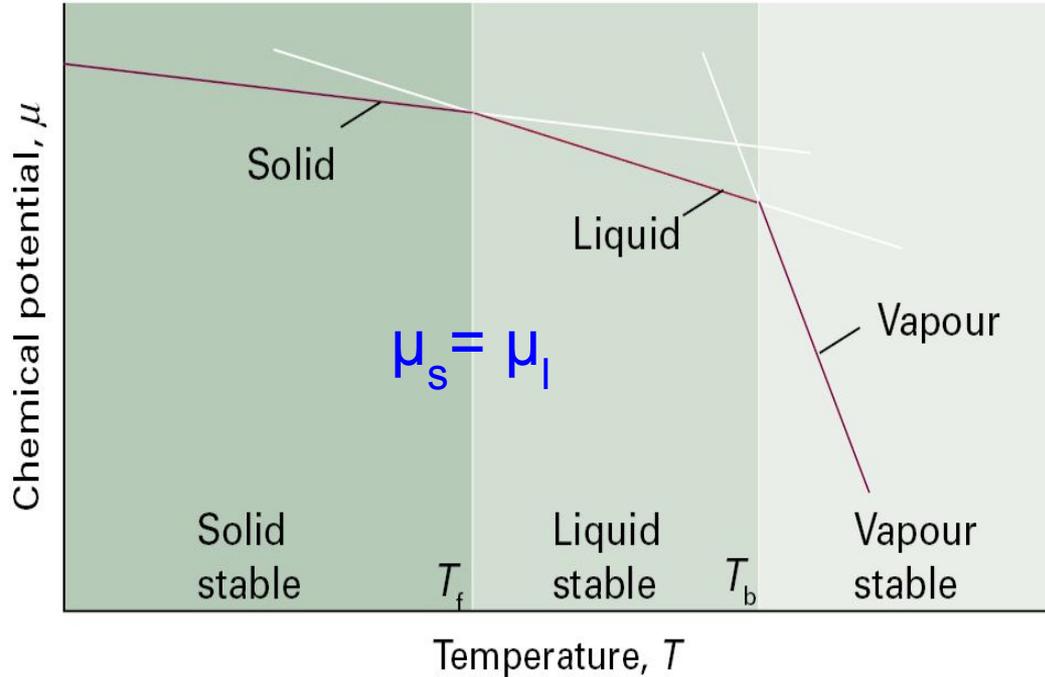
Dependência do Potencial químico com T

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k G_{i,m} dn_i$$

$$dG_{T,P} = (\mu_s - \mu_l) dn_l$$

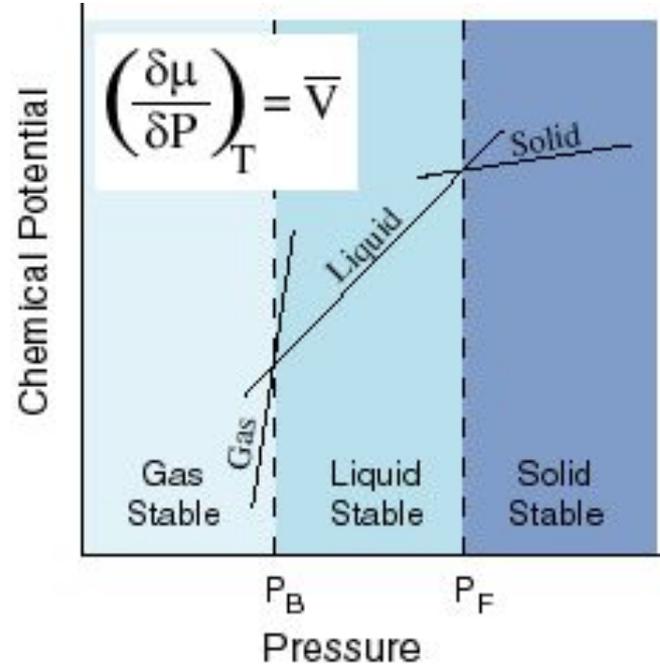
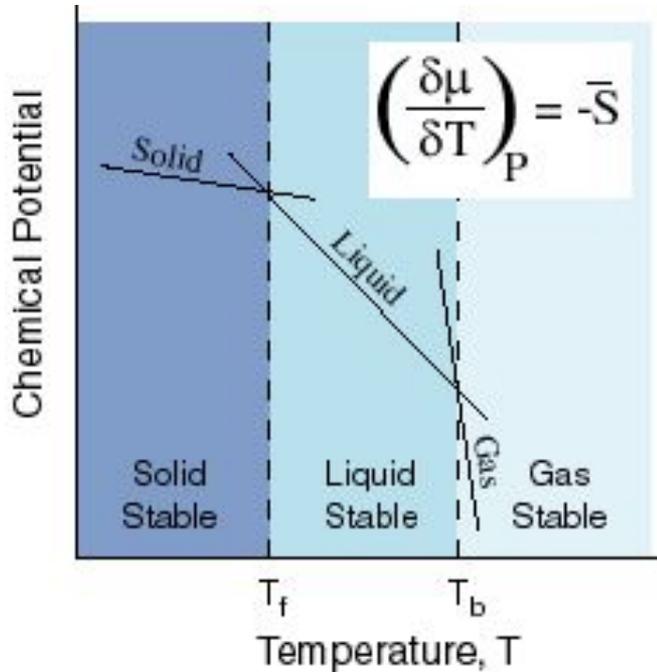
$$dG_{T,P} = 0$$

$$\mu_s = \mu_l$$

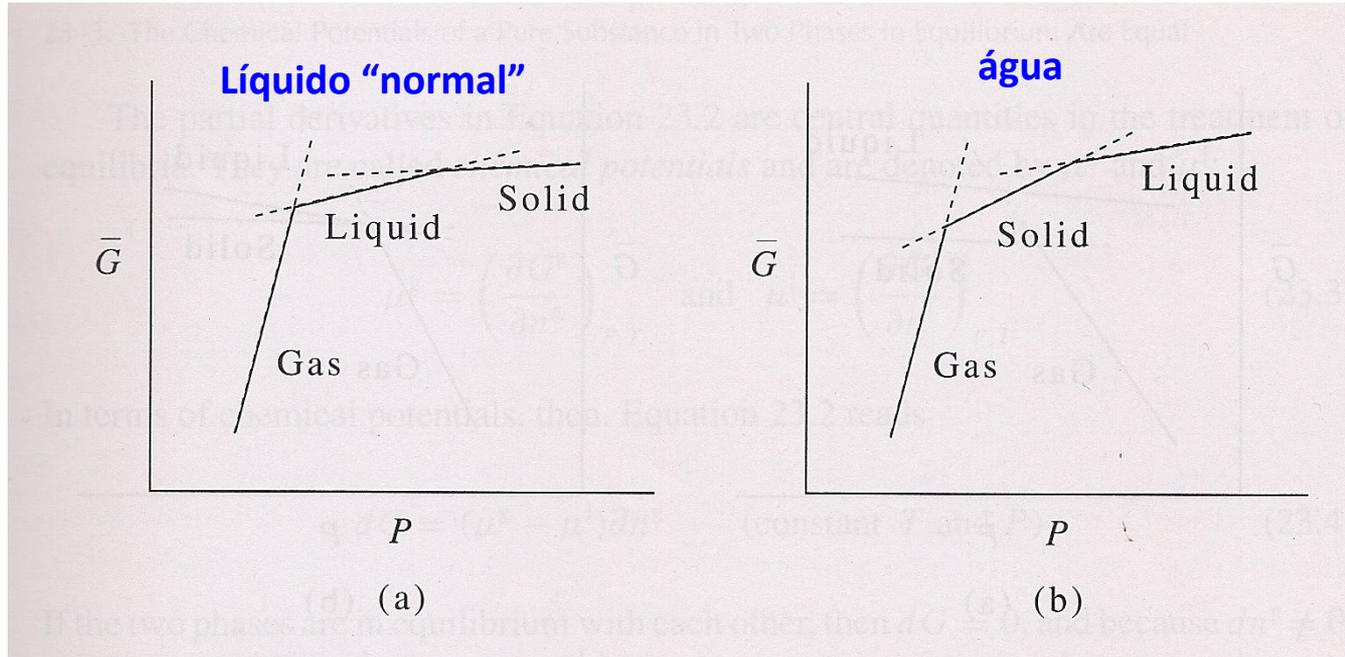


Derivada total do potencial químico

$$d\mu = \left(\frac{d\mu}{dT}\right)_P dT + \left(\frac{d\mu}{dP}\right)_T dP \Rightarrow d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$

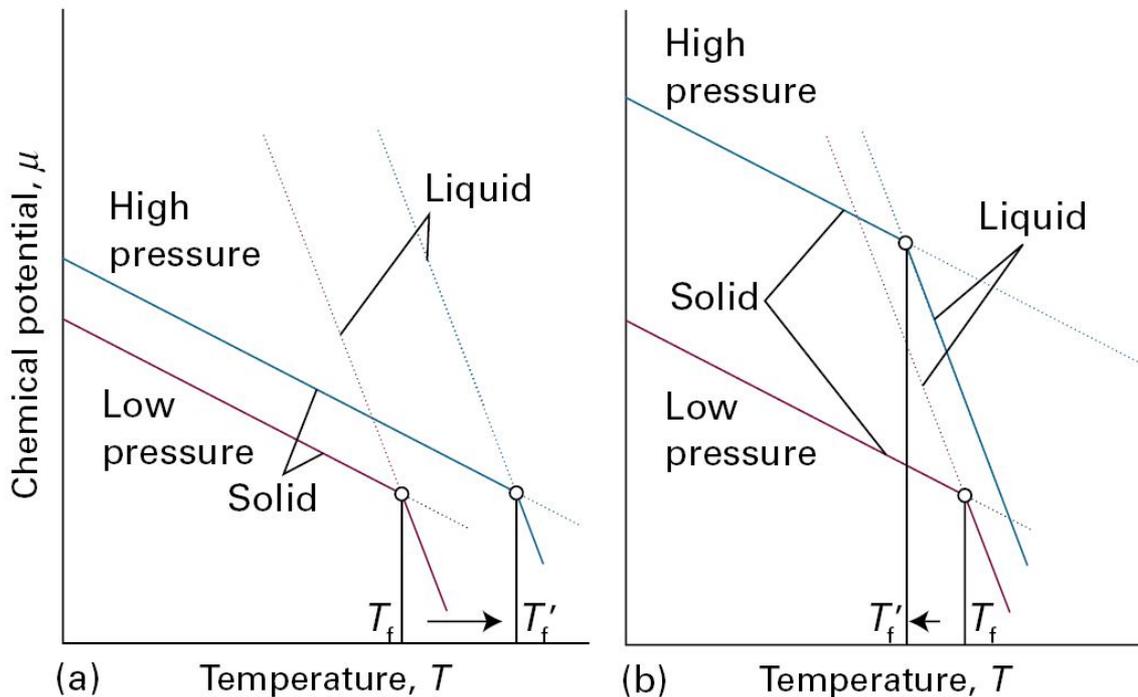


Dependência do Potencial químico com P Próximo ao ponto triplo (duas substâncias diferentes)



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$$

Dependência do Potencial químico: Temperaturas de Fusão com a variação de P



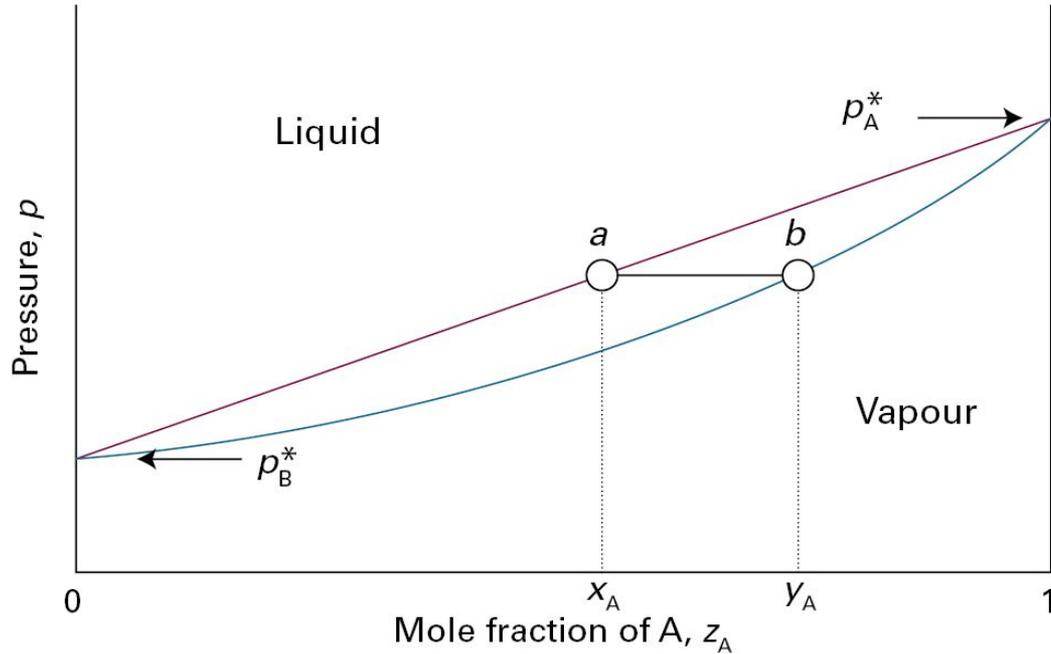
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$$

$$a) V_m^S < V_m^L$$

$$b) V_m^S > V_m^L$$

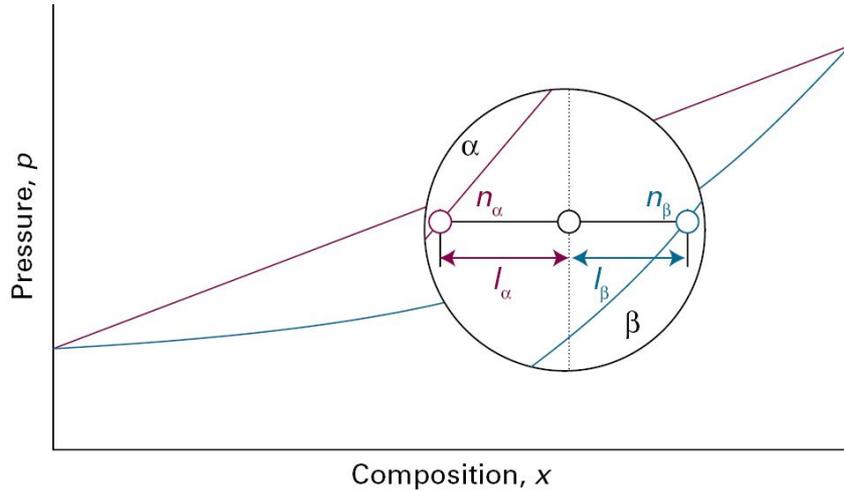
Equilíbrio Líquido-vapor

Diagrama binário

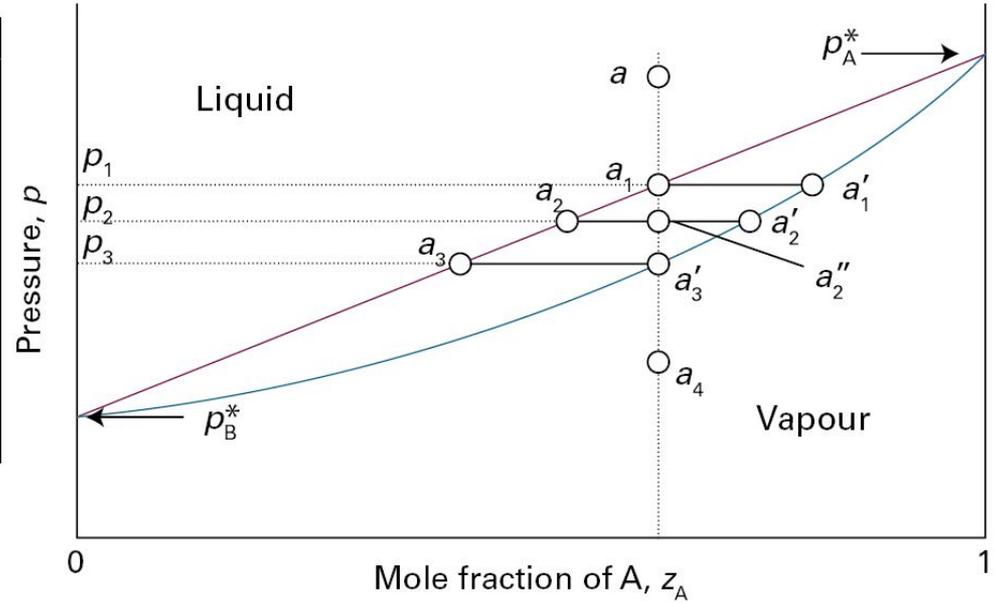


- z corresponde à composição total e equivale a x quando acima da curva e y quando abaixo
- Linha de amarração: reta entre a e b

Regra da alavanca

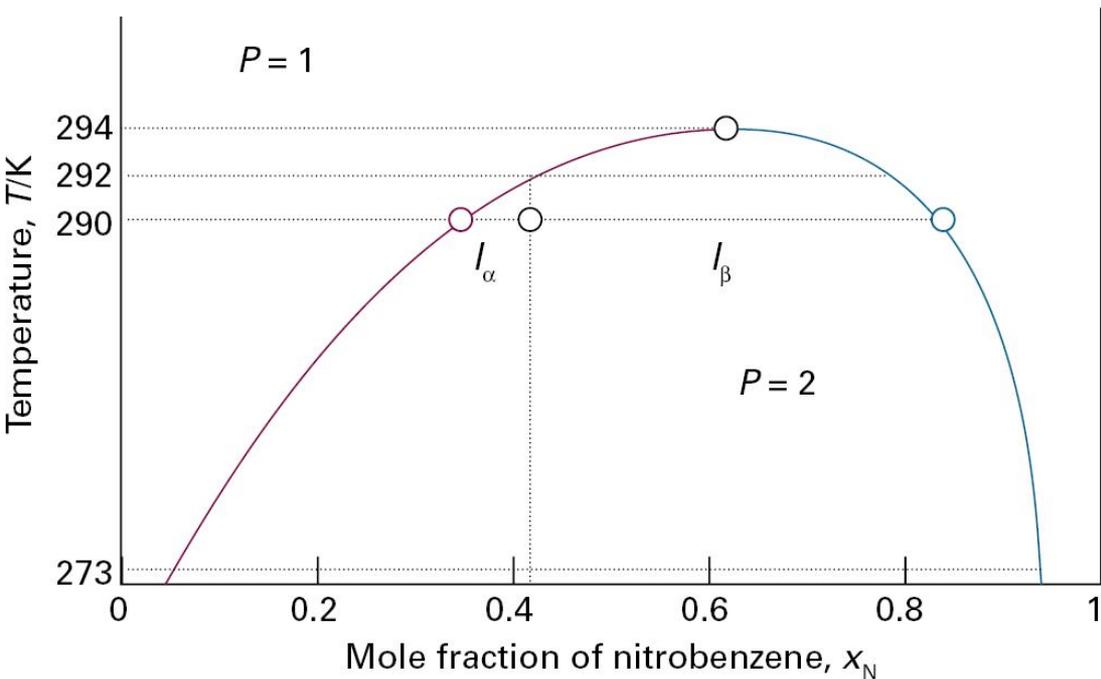
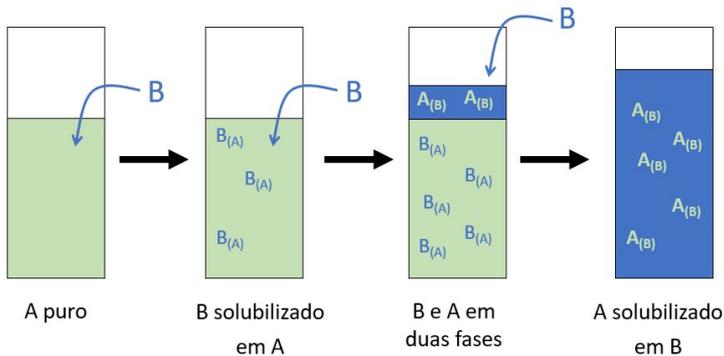


$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$$



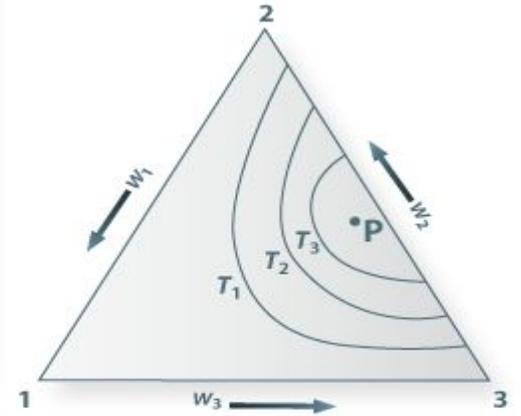
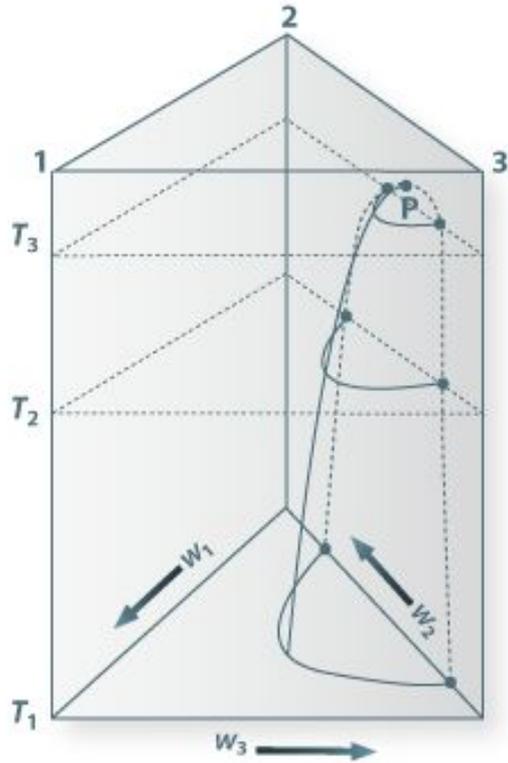
À medida que P baixa, seguindo a isopleta, a composição de A na fase vapor aumenta.

Líquidos parcialmente miscíveis



- Hexano + nitrobenzeno
- Pequenas quantidades de uma espécie se dissolve na outra.
- Composição no equilíbrio não varia com adição de hexano, mas varia com T .
- As quantidades relativas das fases sim que variam (regra da alavanca).
- Temperatura crítica superior.
- Como representar três componentes?

Diagrama Ternário



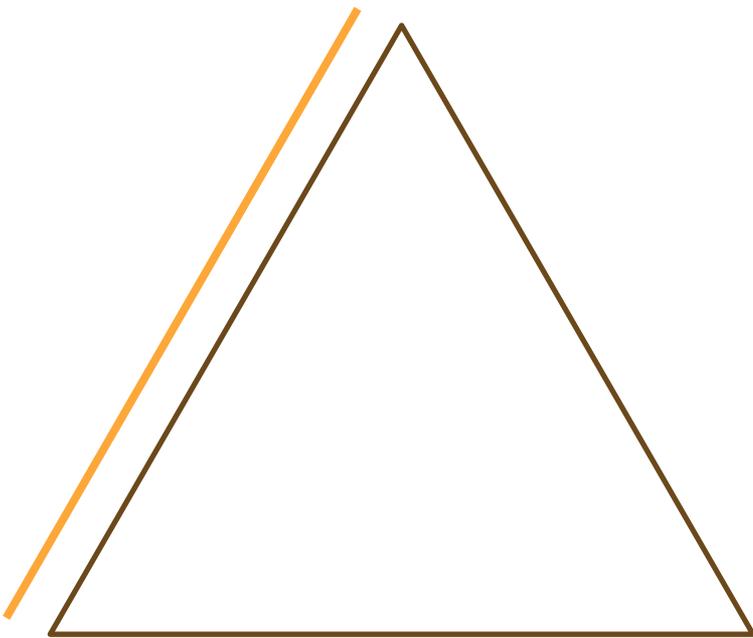
Temos três componentes, que podemos usar um diagrama tridimensional, variando P e T , além das composições, ou, manter P e T constantes e analisar apenas as composições.

Diagrama ternário

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

Diagrama ternário

$$x_A + x_B + x_C = 1$$



$$x_A = 0,6$$



$$x_B = 0,3$$



$$x_C = 0,1$$



Diagrama ternário

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

$$x_A = 0,6$$

$$x_B = 0,3$$

$$x_C = 0,1$$

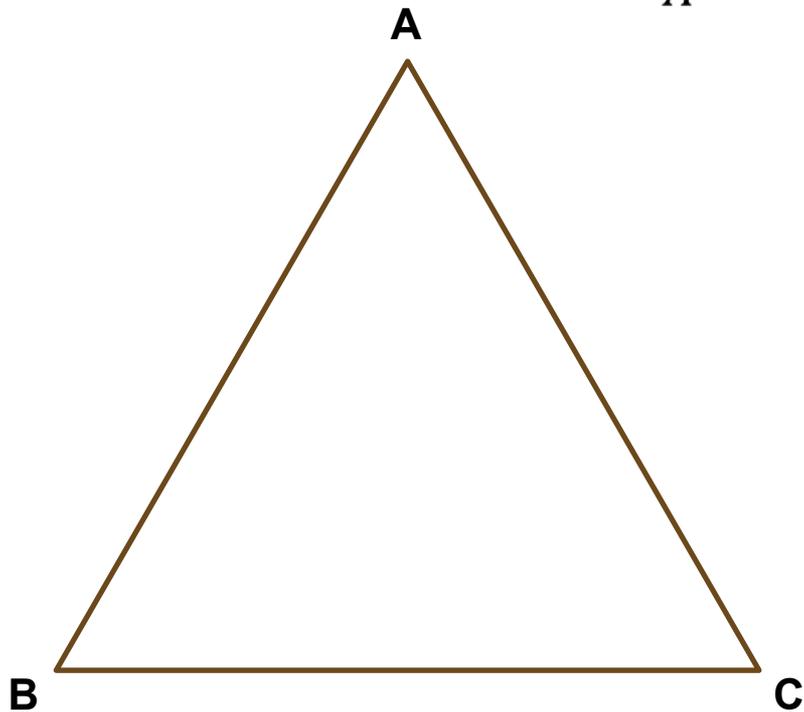


Diagrama ternário

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

$$x_A = 0,6$$

$$x_B = 0,3$$

$$x_C = 0,1$$

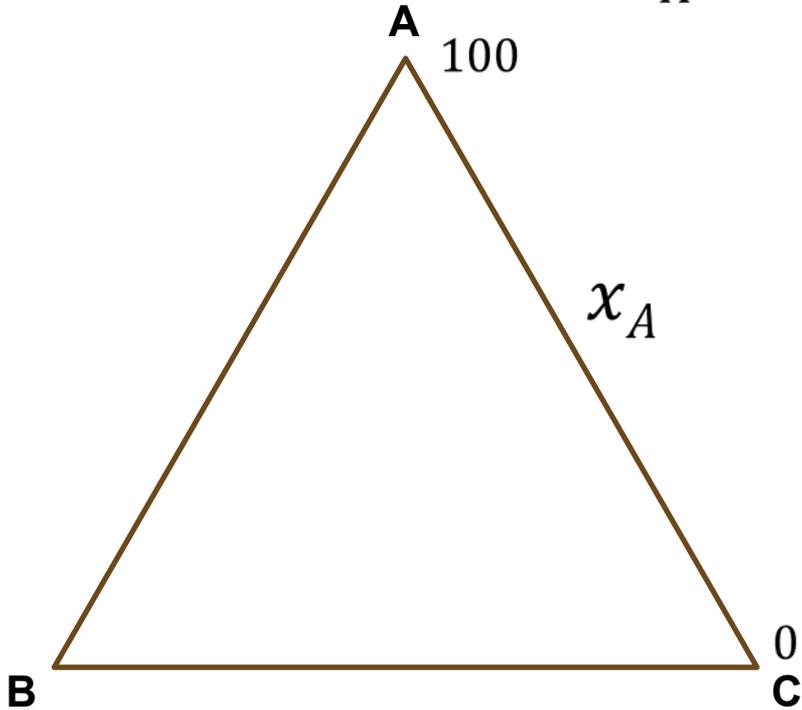


Diagrama ternário

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

$$x_A = 0,6$$

$$x_B = 0,3$$

$$x_C = 0,1$$

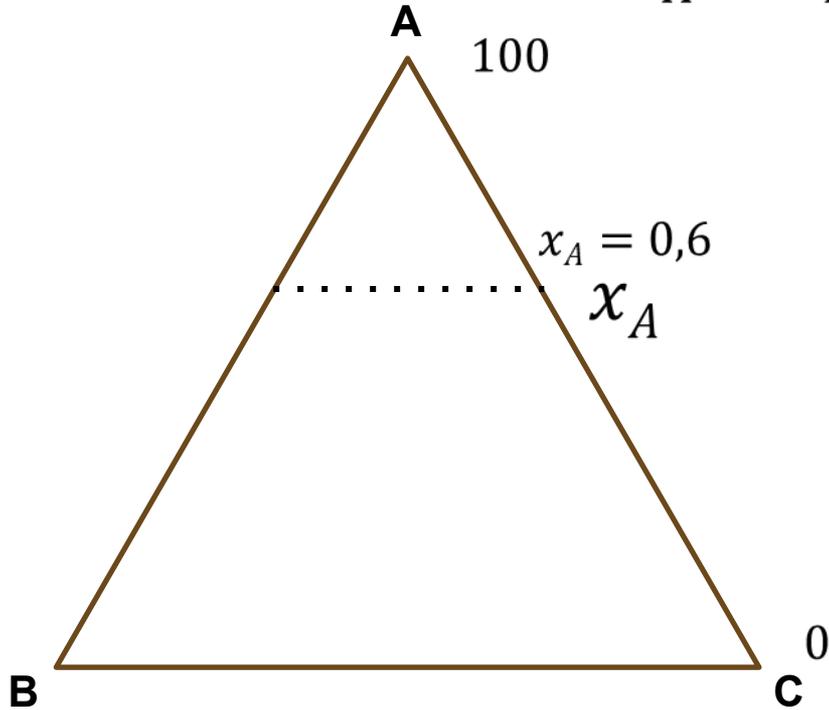


Diagrama ternário

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

$$x_A = 0,6$$

$$x_B = 0,3$$

$$x_C = 0,1$$

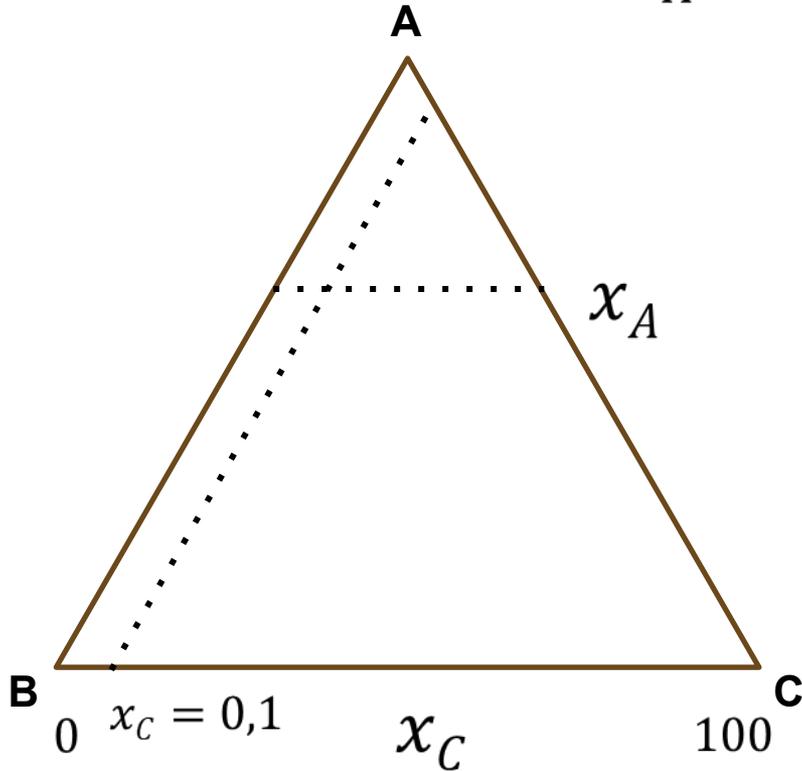


Diagrama ternário

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

$$x_A = 0,6$$

$$x_B = 0,3$$

$$x_C = 0,1$$

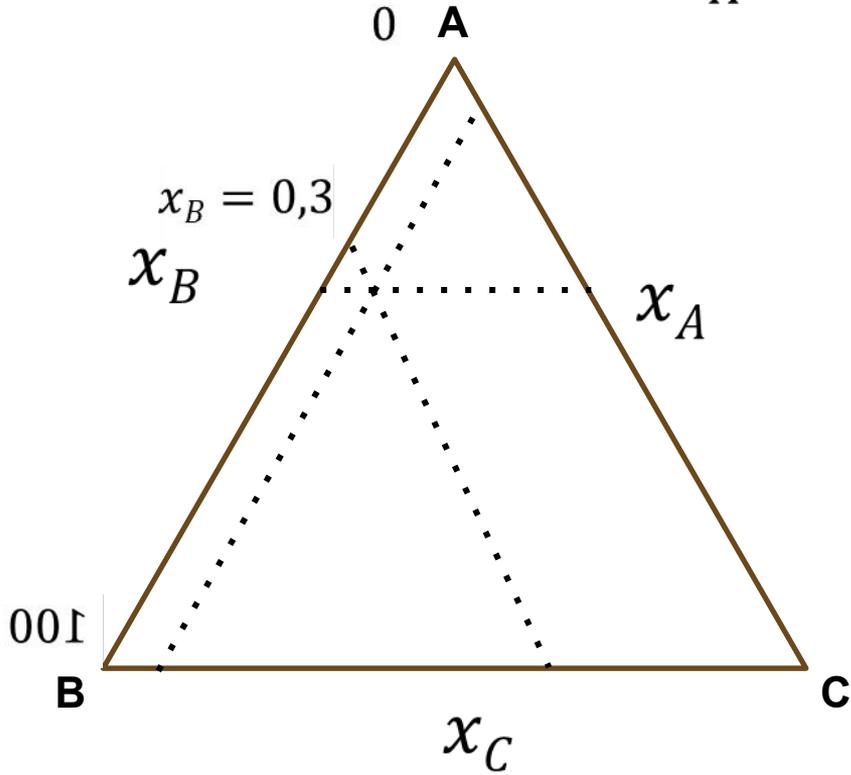
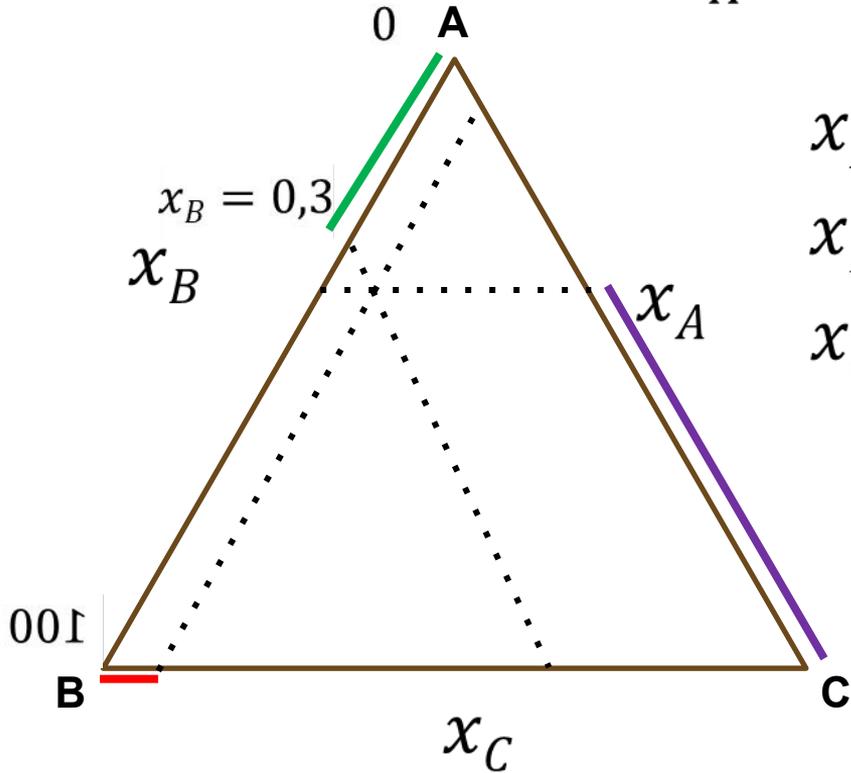


Diagrama ternário

$$x_A + x_B + x_C = 1$$



$$x_A = 0,6$$

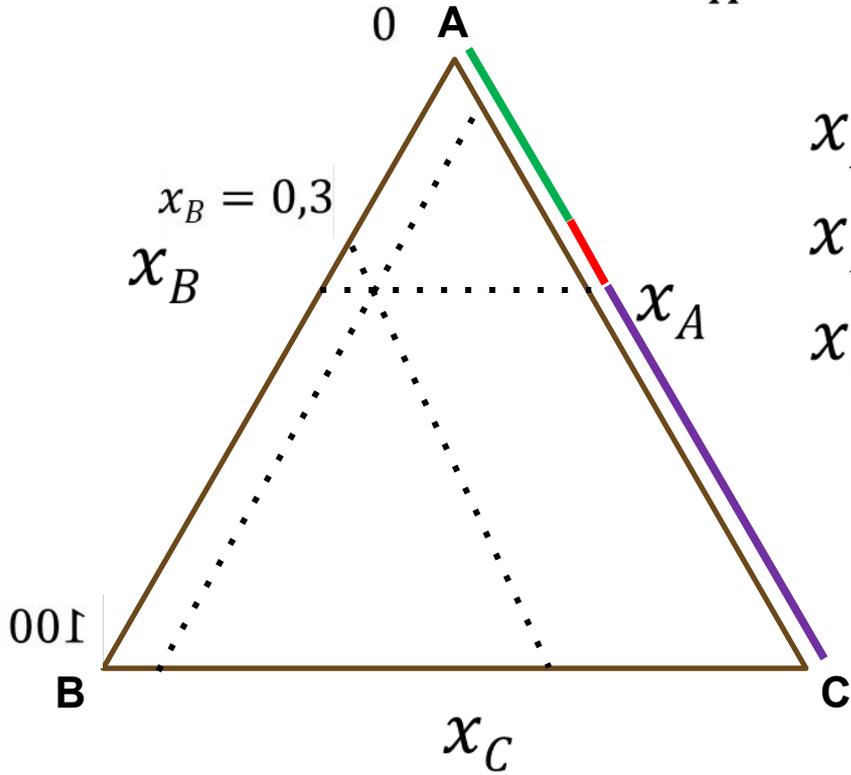
$$x_B = 0,3$$

$$x_C = 0,1$$



Diagrama ternário

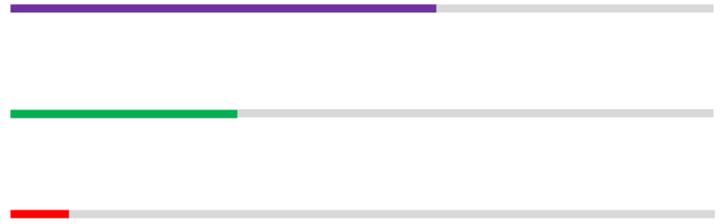
$$x_A + x_B + x_C = 1$$



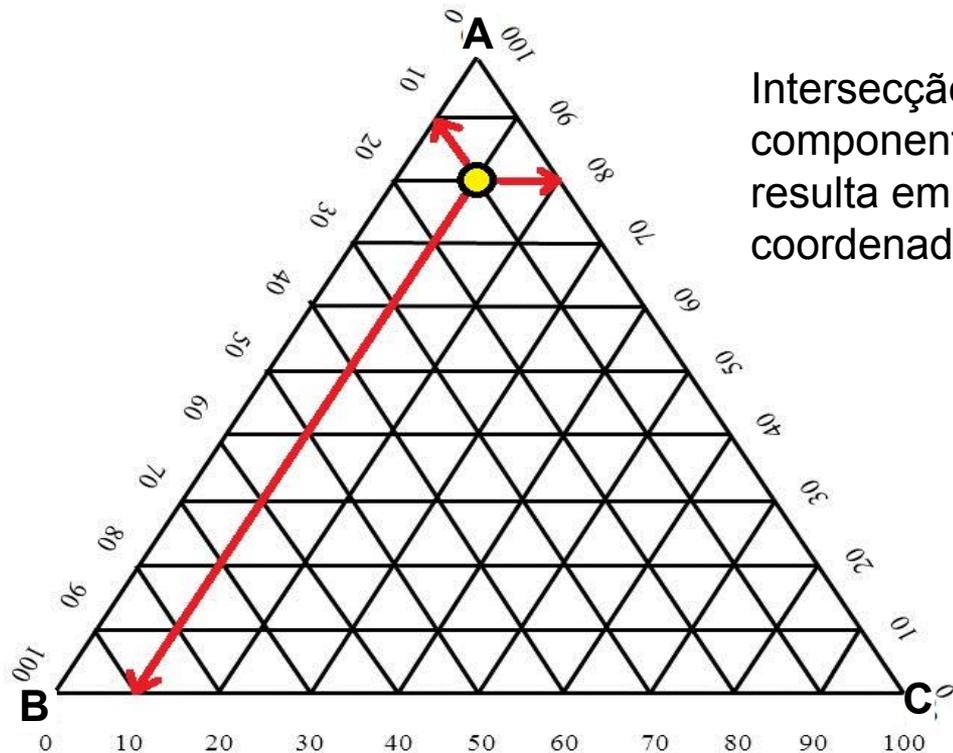
$$x_A = 0,6$$

$$x_B = 0,3$$

$$x_C = 0,1$$



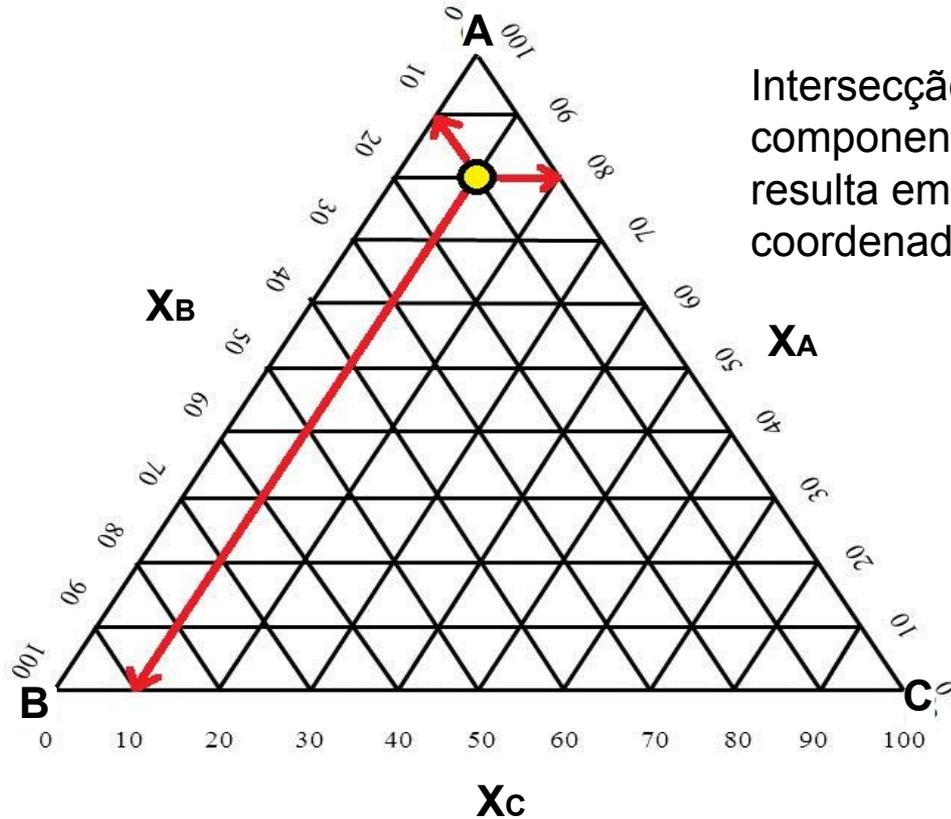
Como ler o diagrama: P e T constantes



Intersecção das linhas paralelas ao lado oposto ao componente de interesse. Por exemplo, a linha que resulta em **80% de A** deve estar **paralela** à coordenada em que estão as porcentagens de **C**.

80% de A
10% de B
10% de C

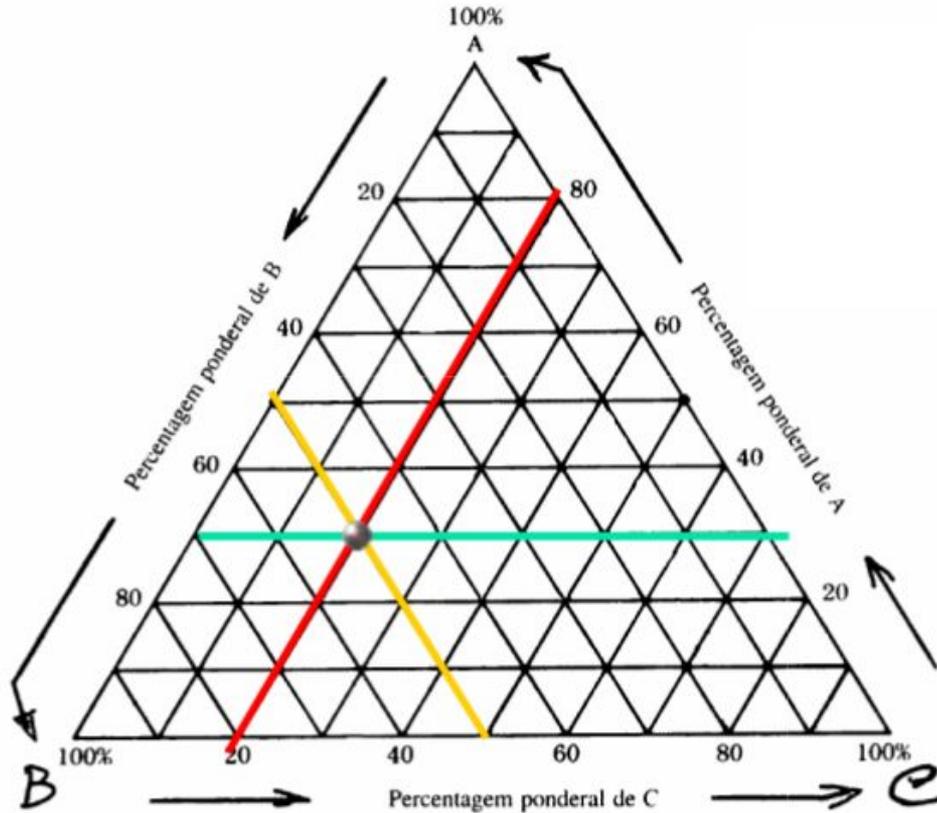
Como ler o diagrama: P e T constantes



Intersecção das linhas paralelas ao lado oposto ao componente de interesse. Por exemplo, a linha que resulta em **80% de A** deve estar **paralela** à coordenada em que estão as porcentagens de C.

80% de A
10% de B
10% de C

Como ler o diagrama

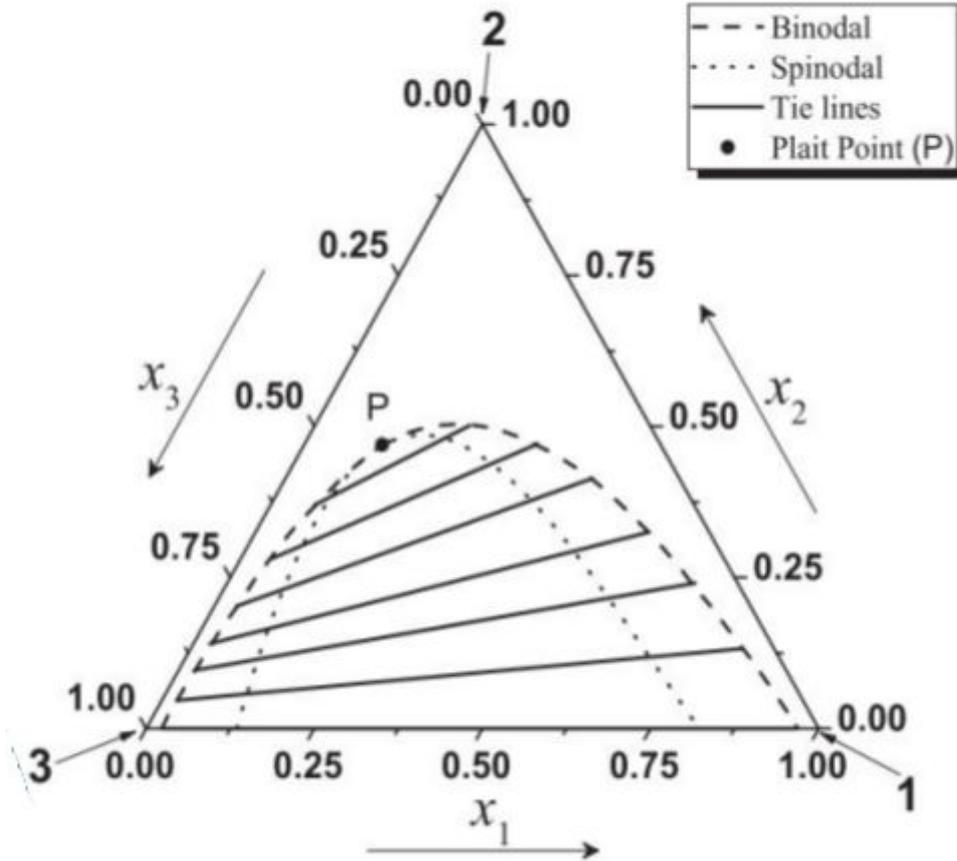


A% = 30%

B% = 50%

C% = 20%

Diagrama ternário



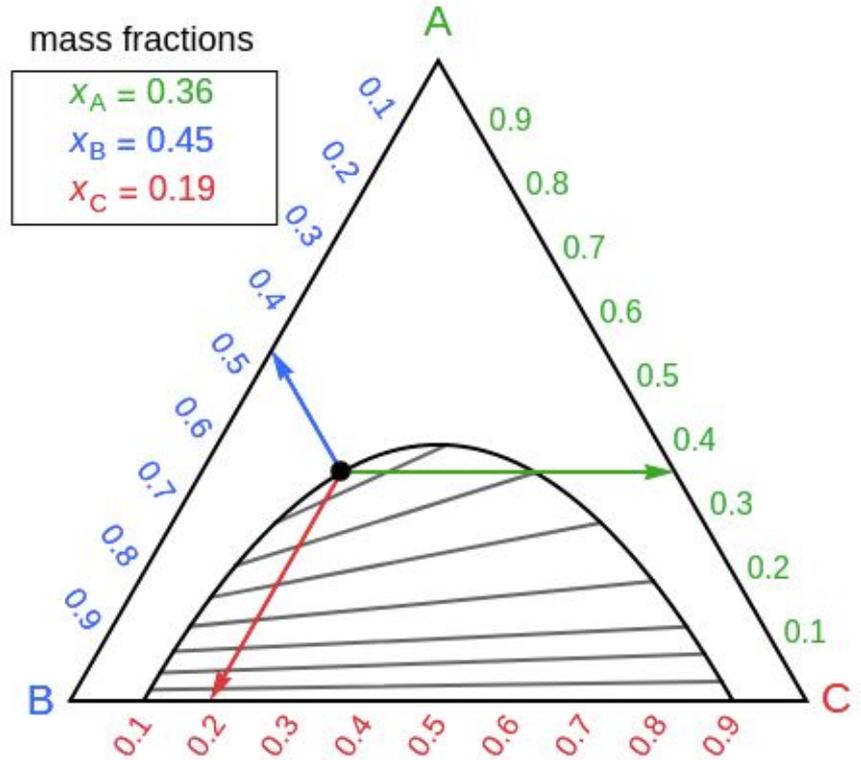
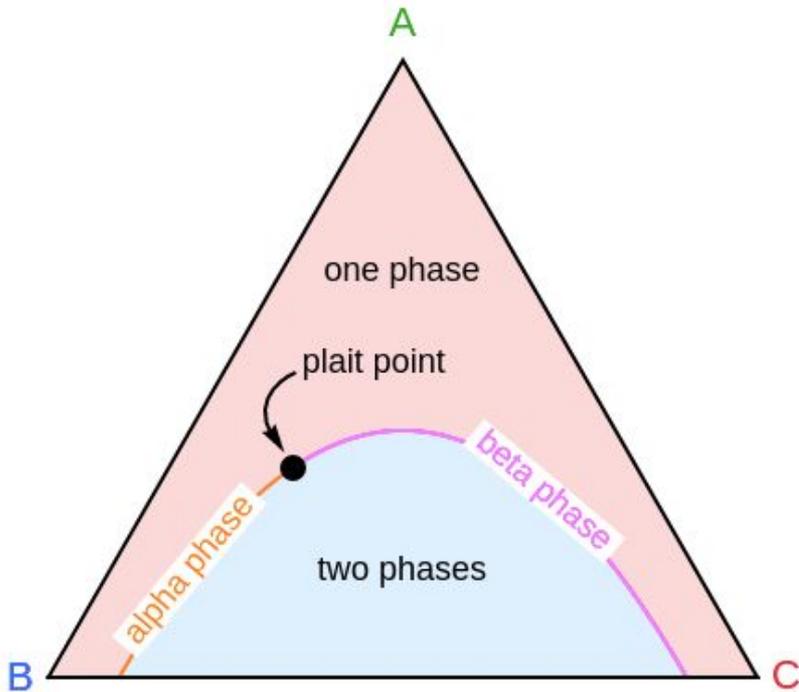
Curva binodal: separa regiões com uma e duas fases

Curva spinodal: separa região meta-estável

Linhas de amarração (tie lines): liga composições associadas.

Plait point: Intersecção entre binodal e spinodal, ponto onde as composições das duas fases são idênticas

Diagrama ternário



[Simulação de diagramas ternários \(Wolfram\)](#)

Diagrama ternário

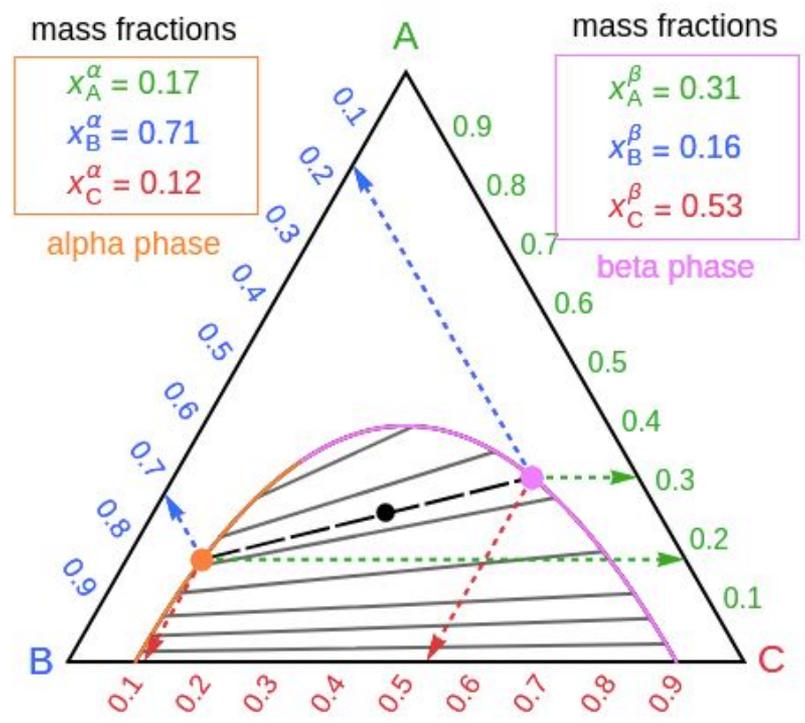
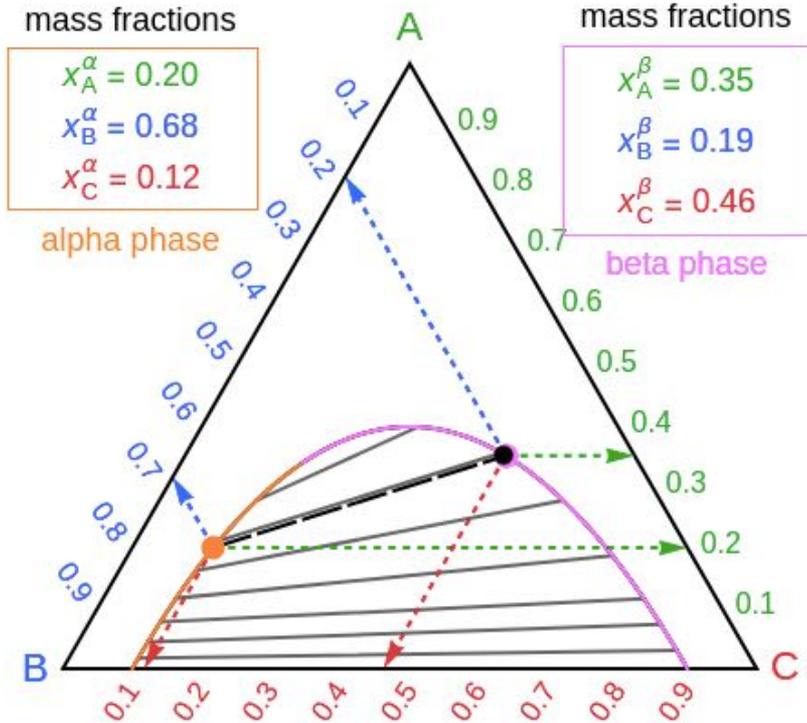
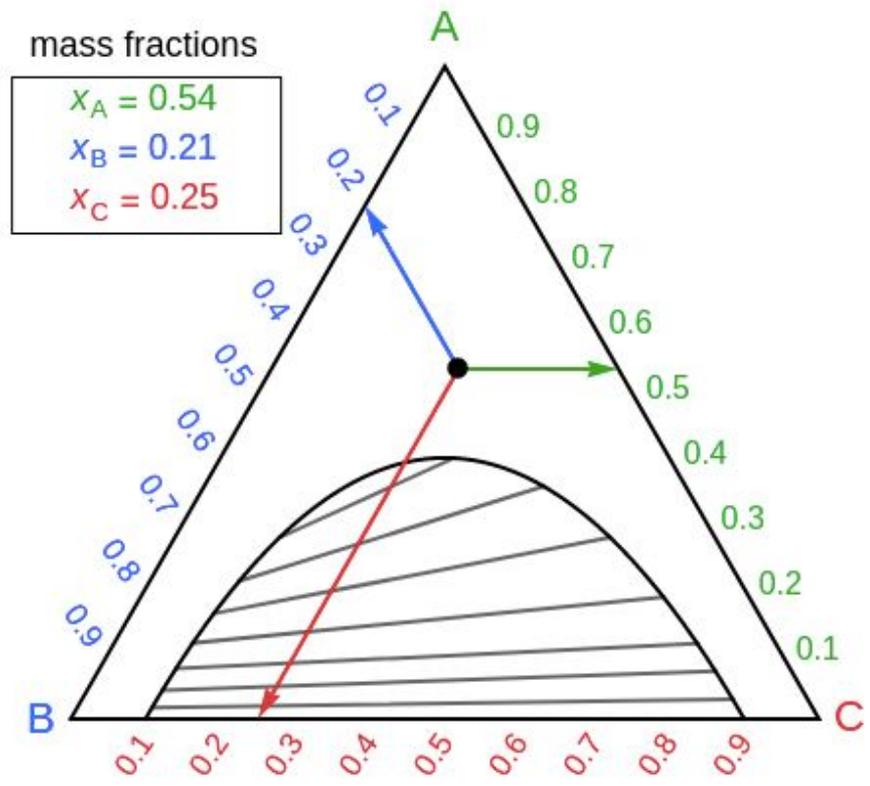
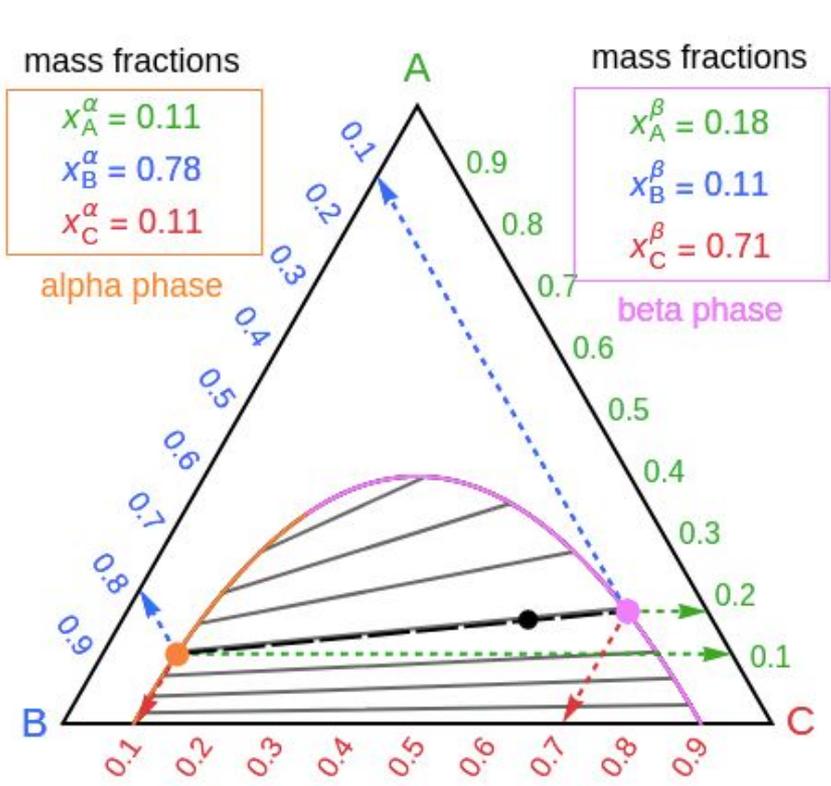


Diagrama ternário

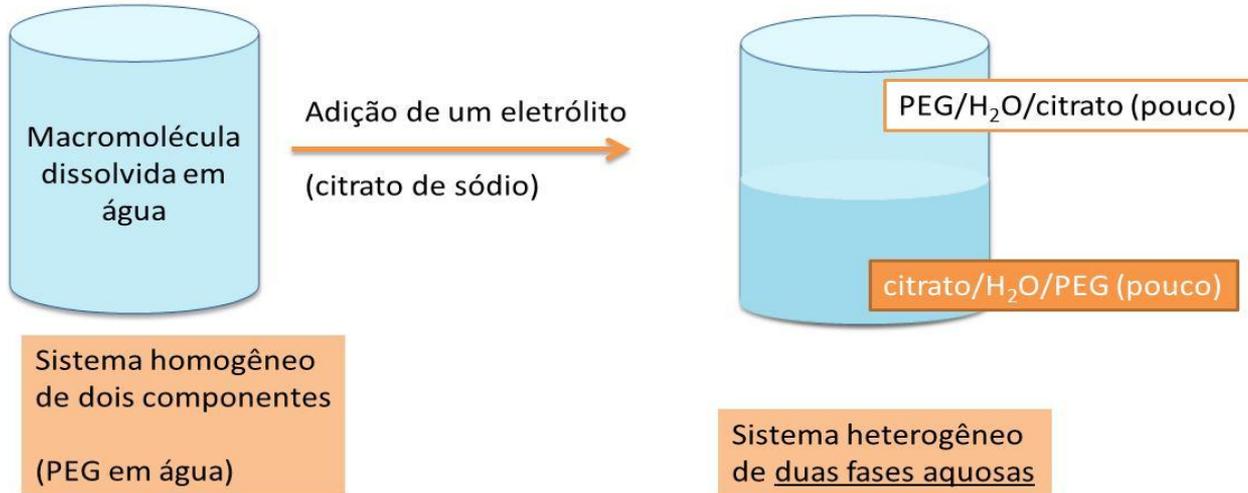


Efeito salting-out

Mudança da força iônica

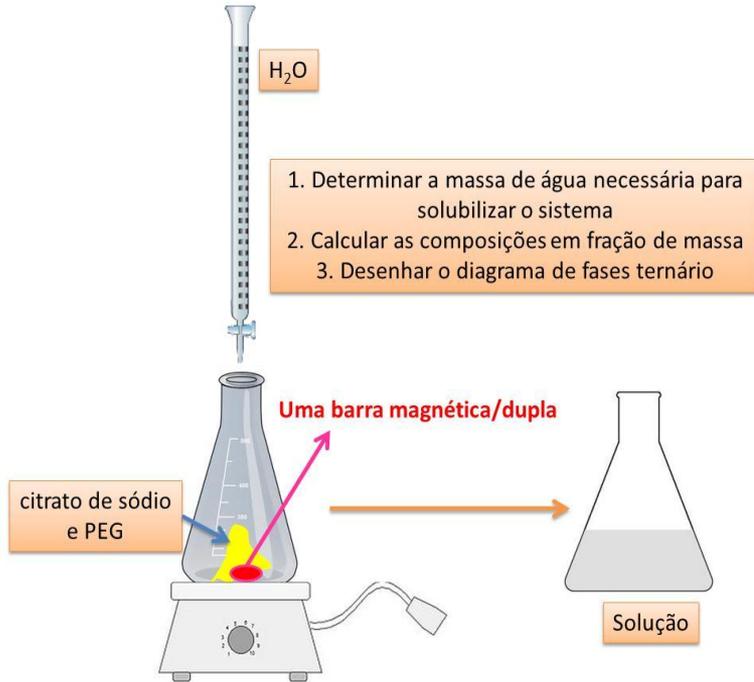
* Efeito *salting-out* geralmente é observado em sistemas ternários compostos por sal, macromoléculas hidrossolúveis (polímeros, proteínas) e água.

* Hidratação preferencial do sal leva à separação de fases, formando um sistema de duas fases aquosas.



Roteiro

A) Construção do diagrama ternário

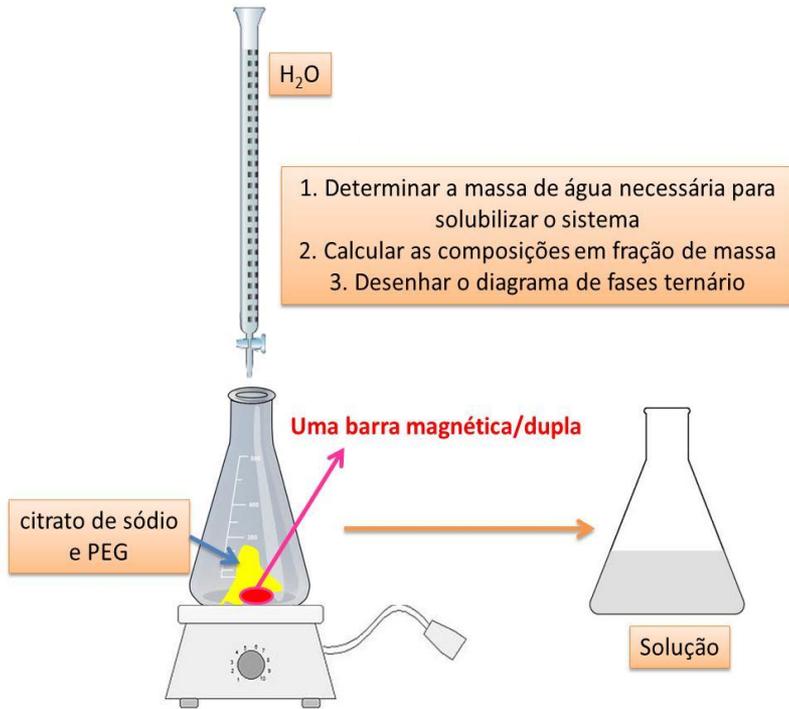


- Completar bureta limpa com água destilada
- Pesar erlenmeyer limpo e seco (com barra magnética)
- Preparar misturas 1 a 6 abaixo
- Adicionar 12,5 ml à mistura sólida e agitar (paciência)
- Meça a temperatura a cada 20 minutos

| Mistura | Massa Citrato de sódio / g | Massa PEG / g |
|---------|----------------------------|---------------|
| 1 | 4,500 | 1,000 |
| 2 | 3,500 | 2,000 |
| 3 | 4,000 | 2,000 |
| 4 | 2,000 | 5,000 |
| 5 | 3,000 | 3,000 |
| 6 | 3,000 | 2,500 |

Roteiro

A) Construção do diagrama ternário



- **Titule com água destilada até que o ponto de névoa desapareça**



Ponto de névoa



Translúcido

Roteiro

Construção do diagrama ternário

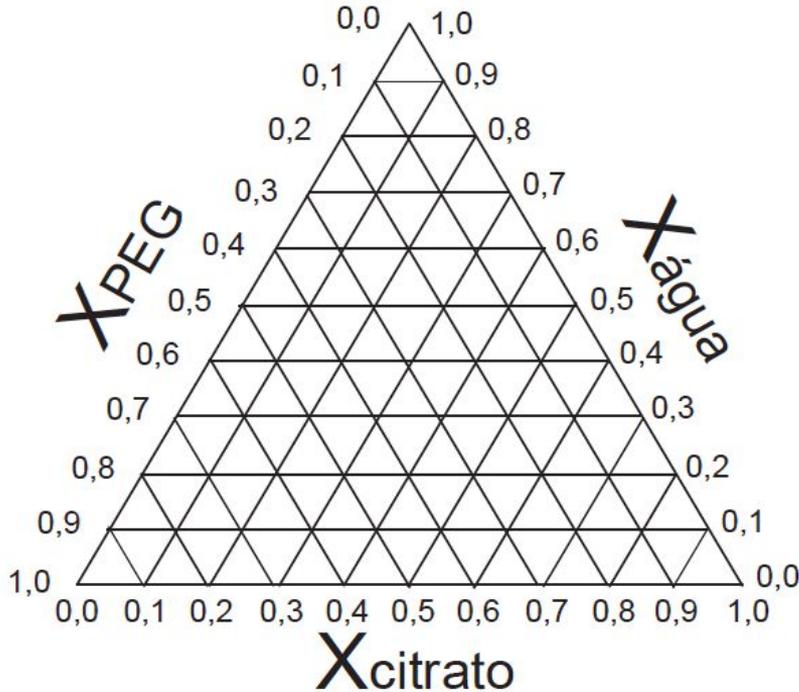
- Pese o sistema novamente e calcule a massa de água adicionada

| Mistura | Massa de água / g |
|---------|-------------------|
| 1 | |
| 2 | |
| 3 | |
| 4 | |
| 5 | |
| 6 | |

- Calcule, as frações em massa dos componentes do sistema ternário e trace a curva binodal no diagrama

| Mistura | % (m/m) citrato de sódio | % (m/m) PEG | % (m/m) água |
|---------|--------------------------|-------------|--------------|
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| 5 | | | |
| 6 | | | |

Construção do diagrama ternário



Para o Estudo Dirigido:

Apresente as tabelas com as frações em massa e a curva binodal referente ao sistema ternário.

Indique com uma seta o sentido do aumento da composição de cada componente no diagrama.

Responda às questões formuladas