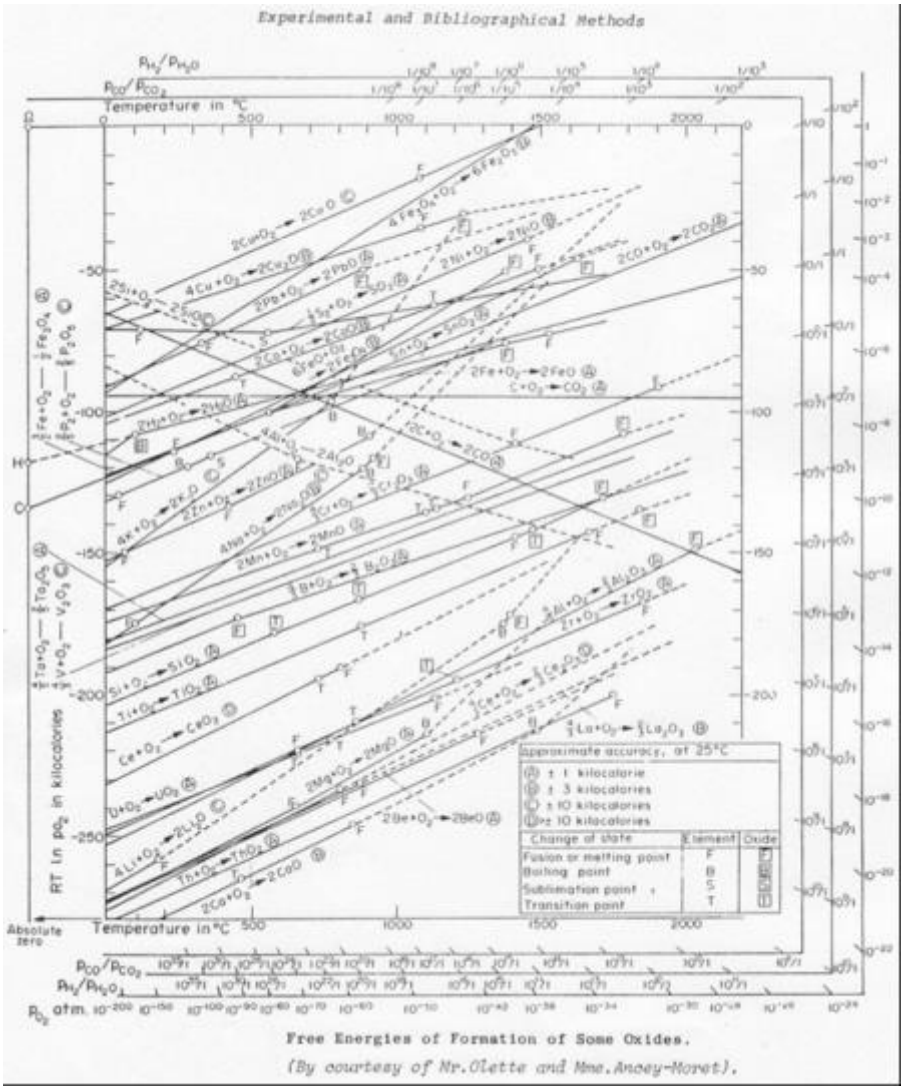
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

Ellingham traçou as relações entre ΔG° e T, determinadas experimentalmente, para a oxidação e sulfetação de uma série de metais. Encontrou que se podia aproximar estas relações a linhas retas em intervalos de temperatura onde não ocorrem mudanças de fase de produtos e reagentes. Isto é, experimentalmente, ΔG° pode ser expresso por:

$$\Delta G^\circ = A + BT \quad (6)$$

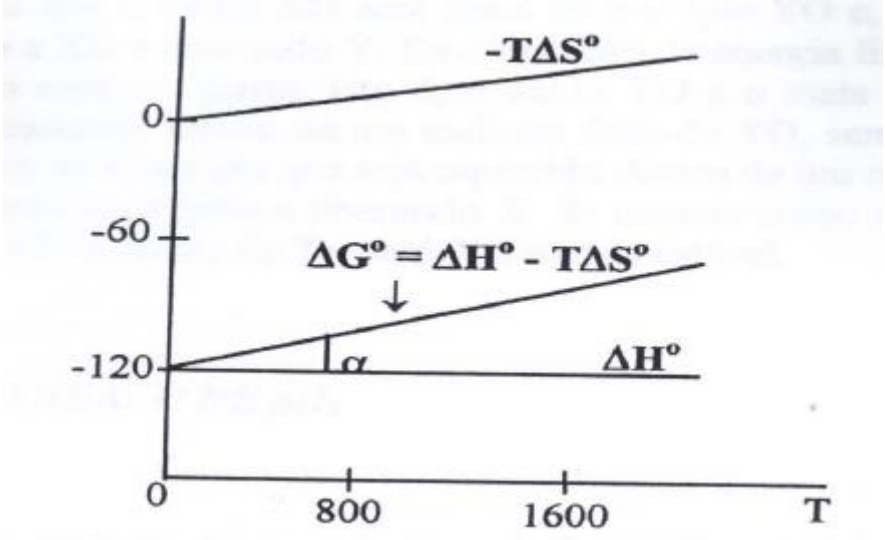
Lembrando que, por outro lado $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ e, supondo que ΔH° e ΔS° não sejam muito dependentes da temperatura, pode-se assimilar A, da equação (6) a ΔH° e B a $-\Delta S^\circ$. Traçando a equação (6) em função de T, ter-se-á pois, uma reta em que A= ΔH° será a interseção com o eixo das ordenadas para T = 0 e B = $-\Delta S^\circ$ será o coeficiente angular da reta.

A Figura 2 corresponde à sobreposição dos diagramas de Ellingham para oxidação de uma série de metais.



Vê-se que as linhas são grosseiramente paralelas com inclinação positiva, quando envolvem oxidação de metal sólido ou líquido. Isto ocorre porque ΔS° corresponde à diferença de entropia padrão do óxido e do metal somada à do oxigênio. No caso de o metal e óxido serem fases condensadas, sua entropia será possivelmente bem menor que a do oxigênio gasoso, de modo que –ΔS° será muito proximamente S° (O2). Assim, o coeficiente angular de todas as linhas será aproximadamente igual.

ΔG° para qualquer temperatura será a soma da contribuição da variação de entalpia ΔH° e da contribuição da variação de entropia, –TΔS°. As duas contribuições estão representadas, para o caso da oxidação do cobalto, na Figura 3. O valor de ΔG° neste caso é: ΔG° = –111.800 + 34,35 T cal (entre 298 e 1.763K), logo, ΔH° = –111.800 cal e ΔS° = –34,35 cal/K. Quanto mais negativo for o valor de ΔG°, mais estável será o oxido e, como ΔS° é sempre muito semelhante, para os diversos metais, pode-se dizer que quanto mais negativo ΔH°, mais estável será o óxido. Comparando, pois, diversos metais, aquele cuja linha do diagrama estiver mais baixa, possuirá o óxido mais estável.



Vê-se que as linhas são grosseiramente paralelas com inclinação positiva, quando envolvem oxidação de metal sólido ou líquido. Isto ocorre porque ΔS° corresponde à diferença de entropia padrão do óxido e do metal somada à do oxigênio. No caso de o metal e óxido serem fases condensadas, sua entropia será possivelmente bem menor que a do oxigênio gasoso, de modo que –ΔS° será muito proximamente S° (O2). Assim, o coeficiente angular de todas as linhas será aproximadamente igual.

ΔG° para qualquer temperatura será a soma da contribuição da variação de entalpia ΔH° e da contribuição da variação de entropia, –TΔS°. As duas contribuições estão representadas, para o caso da oxidação do cobalto, na Figura 3. O valor de ΔG° neste caso é: ΔG° = –111.800 + 34,35 T cal (entre 298 e 1.763K), logo, ΔH° = –111.800 cal e ΔS° = –34,35 cal/K. Quanto mais negativo for o valor de ΔG°, mais estável será o oxido e, como ΔS° é sempre muito semelhante, para os diversos metais, pode-se dizer que quanto mais negativo ΔH°, mais estável será o óxido. Comparando, pois, diversos metais, aquele cuja linha do diagrama estiver mais baixa, possuirá o óxido mais estável.

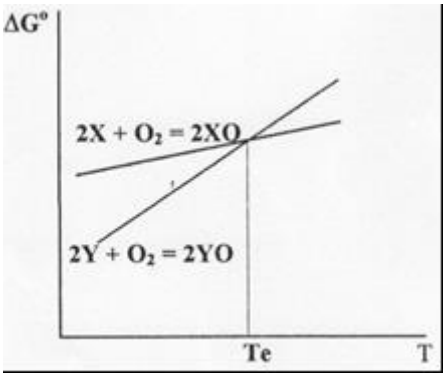


Figura 4

Quando a variação de energia livre de (c), que é a diferença da de (a) e (b), for negativa, isto significa que o óxido XO será mais estável que YO e, portanto o metal X pode reduzir YO, oxidando-se a XO e liberando Y. Se a variação de energia livre de (c) for positiva, a reação tenderá a ocorrer no sentido oposto, isto é, o oxido YO é o mais estável. Neste último caso, o metal X poderá ser aquecido dentro de um cadinho feito de YO, sem perigo de ser oxidado a XO. O metal Y, no entanto, não convém que seja aquecido dentro de um cadinho de XO, pois poderá ser oxidado a YO, atacando o cadinho e liberando X. Se ocorrer como na Figura 4, abaixo de Te o óxido mais estável será YO e, acima de Te, será XO o mais estável.