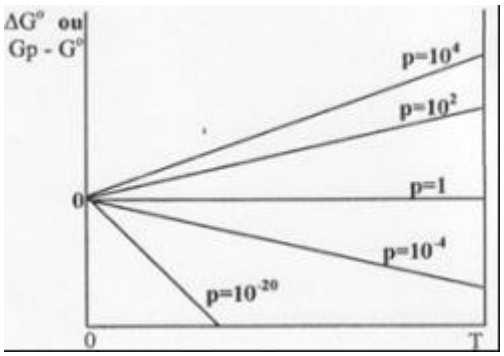
O ÁBACO DE pO2

A variação de energia livre de 1 mol de oxigênio ao passar da pressão de 1 atm a uma pressão qualquer p, é dada por:

Gp - G = RT Ln (p) (7)

Pode-se representar esta função de T no diagrama de Ellingham, como uma reta passando pelo ponto (0,0). Dependendo de o valor de p ser maior ou menor de l atm, ter-se-á retas com inclinação positiva ou negativa (Figura 5). Traçando muitas retas destas, para diferentes valores de p, e extrapolando-as para fora do diagrama, pode-se marcar suas intersecções com uma escala que circunda o diagrama, marcando aí, os valores da pressão correspondente (Figura 2 e Figura 5).



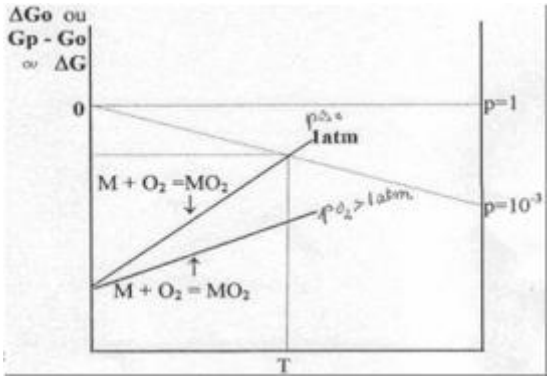
Seja agora uma linha no diagrama correspondente à formação de um óxido M/MO2. Para dada temperatura T, o valor de ΔG° estará definido. Para a reação de oxidação sabe-se que ΔG° = – RT lnK = RT ln p. Porém viu-se que RT ln p vale também Gp – G°. Logo, a que permite manter em equilíbrio o metal M e o oxido MO2, à temperatura T, será o mesmo valor que corresponde a linha Gp – Go, que corta a linha M/MO2, em T. Para saber este valor, sem fazer cálculos, basta traçar a reta que se inicia no ponto O (0,0) e intercepta a linha M/MO2 na temperatura T e, estendendo-a até o ábaco, ler aí o valor da pressão de oxigênio.

ΔG de Oxidação com pO2 Diferentes de 1 atm

O diagrama de Ellingham dá valores de ΔG°, isto é, variações de energia livre para a reação ocorrendo no estado-padrão e, portanto, com a pressão de O2 igual a l atm. Se se quiser obter de ΔG da reação para pressões diferentes de O2, basta girar a reta correspondente à oxidação do metal em questão, em torno do ponto de intersecção com a ordenada T = 0 K. A rotação será no sentido anti-horário para pressões inferiores a l atm e no sentido horário para pressões superiores a 1atm. Isto se deve a que, para a reação de oxidação de um metal:

real (8)

Logo, para dada temperatura T, a diferença entre ΔG e ΔG° será –RT ln(pO2), que corresponde a um valor positivo para p< l atm e negativo para p> l atm (Figura 6).



Os Óxidos de Carbono

O carbono forma dois óxidos gasosos, CO e CO2, de acordo com as reações:

C + O2 → CO2 ΔG°1 = –94.200 – 0,20T cal (9)

2C + O2 → 2CO ΔG°2= –53.400 – 41,90T cal (10)

A combinação de 9 e 10 resulta em:

2CO + O2 → 2CO2 ΔG°3 = –135.000 + 41,50T cal (11)

A linha da reação 9 possui uma pendente praticamente nula, já que ΔS° é muito pequeno porque um mol de gás desaparece e um mol aparece. A reação 10 é representada por uma linha de pendente negativa, isto é, possui variação de entropia positiva (1 mol de gás produz 2 móis de outro gás). A linha, no diagrama, que corresponde a reação 11 tem uma pendente positiva, já que o ΔS° é negativo, pois 3 móis de gás produzem 2 móis de gás.

Consideremos agora o equilíbrio:

C + CO2 → 2CO ΔG°12 = ΔG°10 – ΔG°9 = 40.800 –41,70T cal (12)

Na temperatura de 975 K, ΔG°12 = 0 e então K = l. Como K = (pCO2)^2/pCO2 , se a pressão total for de 2 atm, então CO e CO2, cada um a pressão de l atm, estarão em equilíbrio com grafite.

Seja agora que a pressão total é de l atm. Como K não é função da pressão, permanecerá K= l, porém o equilíbrio deverá se deslocar no sentido de mais formação de CO, isto é, teremos pCO> pCO2. Por outro lado, como ΔH° é positivo, a reação é endotérmica; logo, pelo princípio de Le Chatelier, se diminuirmos a temperatura, o equilíbrio se deslocará no sentido da formação de CO2. Se quisermos, portanto, diminuir a pressão do sistema e ao mesmo tempo conservar pCO = pCO2, então a temperatura deverá ser diminuída. Calculemos a temperatura em que pCO = pCO2 = 0,5 atm. Consideremos novamente 9:

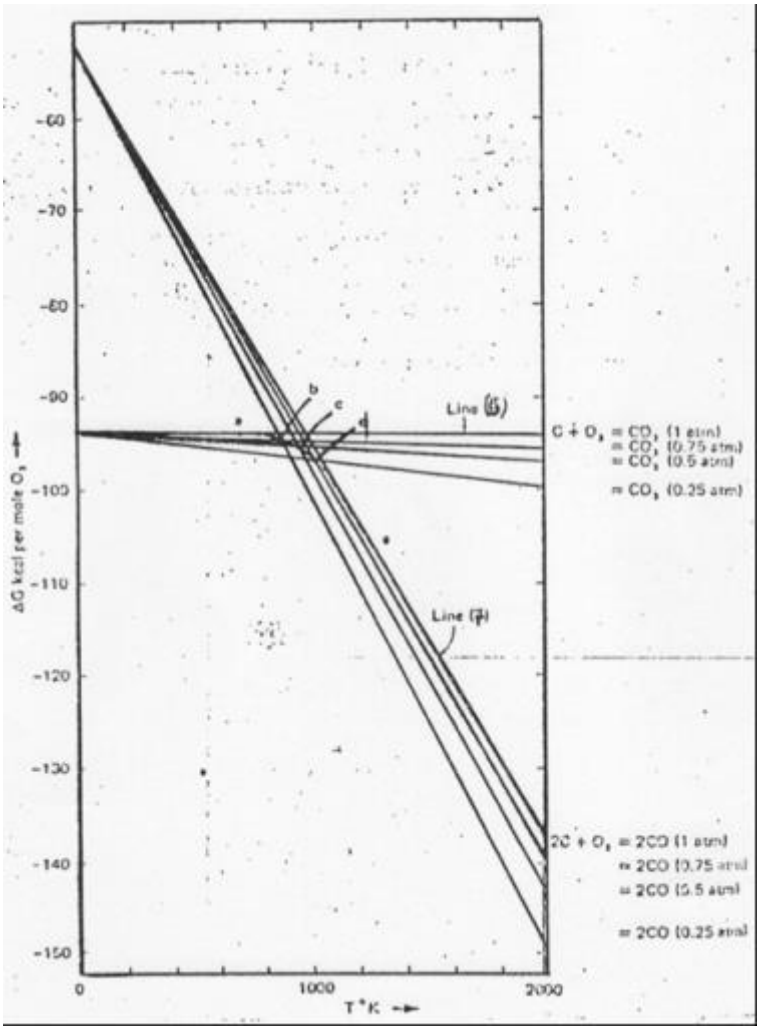
C + O2 → CO2 ΔGº = –94.200 – 0,20T cal (13)

Se a pressão do CO2, produzido a l atm, é decrescida para 0,5 atm, teremos para a reação:

CO2 (T, p = l atm) → CO2 (T, p = 0,5 atm)

uma diminuição de energia livre de ΔG13 = RT ln 0,5. Portanto, para a reação:

C + O2 (p = l atm) → CO2 (p = 0,5atm) (14)



Tal linha no diagrama de Ellingham é obtida pela rotação da linha da equação 9 no sentido horário em torno de seu ponto de interseção com $T = 0$, até que a separação vertical entre as duas linhas seja de RT ln 0,5 (*Figura 7*).

Do mesmo modo, a linha de Ellingham correspondente à reação:

$$2C + O_2\ (p = 1\ atm) \rightarrow 2CO\ (p = 0{,}5) \qquad (15)$$

é obtida pela soma de ΔG°_{18} e ΔG da reação

$$2CO\ (p{=}1\ atm) \rightarrow 2CO\ (p{=}0{,}5atm),$$

ou seja,

$$\Delta G_{15} = -53400 - 41{,}50T - 2\,RT \ln 0{,}5\ cal$$

Esta linha é obtida, rotando a correspondente da reação 10 em torno do seu ponto de interseção com $T = 0$, no sentido horário até que a separação entre ambas seja de $2RT$ ln 0,5.

Combinando as reações 14 e 15, teremos:

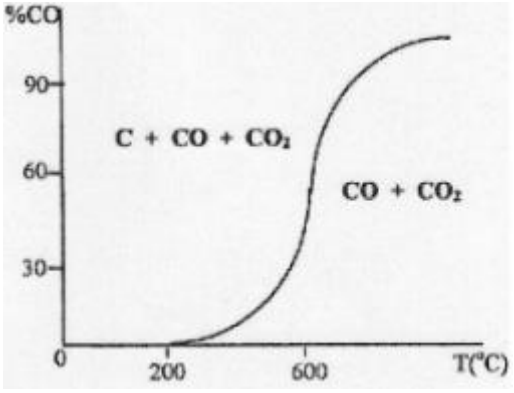
$$C + CO_2\ (p{=}0{,}5atm \rightarrow 2CO\ (p{=}0{,}5atm) \qquad (16)$$

para a qual $\Delta G_{16} = \Delta G^\circ_{15} + RT \ln 0{,}5 = 40.800 - 41{,}7T + RT \ln 0{,}5$ cal

Logo, CO_2 e CO, cada um à pressão de 0,5 atm, estarão em equilíbrio com grafite a temperatura que fizer $G_{16} = 0$, isto é, para a interseção das linhas 14 e 15.

Do mesmo modo, se pode determinar as temperaturas de equilíbrio para que CO, a pressão de 0,25 atm e CO_2 a pressão de 0,75 atm, por exemplo, estejam em equilíbrio com grafite.

Para uma mistura CO/CO_2 de pressão total de 1 atm que esteja em equilíbrio com grafite sólido, tem-se a composição em função da temperatura, na *Figura 8*.



Esta figura indica que abaixo de 400°C o gás em equilíbrio com grafite é praticamente CO_2, a pressão de 1 atm. Acima de 1.000°C o gás é virtualmente CO puro. Não se deve esquecer que a qualquer temperatura a mistura CO/CO_2 em equilíbrio com grafite exerce uma pressão de oxigênio através do equilíbrio 11. Se se quiser usar carbono como agente redutor de um oxido, é necessário que essa pressão de O_2 seja inferior á pressão de equilíbrio da reação:

$$M + O_2 \rightarrow MO_2$$

O equilíbrio $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

O equilíbrio entre CO, O_2 e CO_2: aparece no diagrama de Ellingham como uma linha cujo G° corresponde à variação de G quando O_2 está á pressão de 1 atm e CO e CO_2 ambos a pressão de 1 atm. O efeito de produzir CO_2 a outra pressão que não 1 atm, corresponde no diagrama de Ellingham a uma rotação da linha CE (*Figura 9*) em torno do ponto C, no sentido horário se a nova pressão for $p_{CO_2} < 1$ e no sentido anti-horário se $p_{CO_2} > 1$ atm. A rotação é tal que, para dada temperatura T, o deslocamento entre a linha original e a nova e de $2RT \ln p_{CO_2}$. Pode-se, pois, traçar uma série de linhas partindo do ponto C e que correspondem a diferentes pressões de CO_2, produzindo a partir de CO e O_2 a pressão de 1 atm. Na *Figura 9*, aparecem quatro linhas destas, correspondentes a pressão de CO_2 de 100, 10, 0,1 e 0,01 atm. Linhas idênticas poderiam ter sido geradas se se mudasse simultaneamente a pressão de CO_2 e CO, desde que a relação de pressões p_{CO_2}/p_{CO} fosse igual a 100, 10, 0,1 e 0,01 respectivamente.

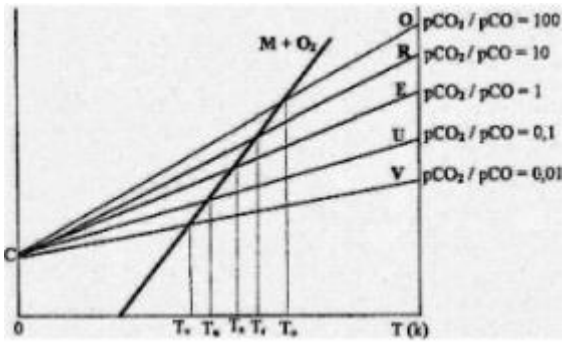


Figura 9

Verifique-se agora a correlação entre estas linhas e a possibilidade de usar misturas CO/CO_2 como redutor. A linha de Ellingham da oxidação de um metal está dada na *Figura 9*. A intersecção da mesma com a linha CE se dá à temperatura T_1. Para esta temperatura, o $G°$ da reação:

$$MO_2 + 2CO \rightarrow M + 2CO_2 \qquad (17)$$

será

$$G° = -2RT \ln (p_{CO_2} / p_{CO}) = 0 \qquad \text{ou} \qquad p_{CO_2} / p_{CO} = 1.$$

Uma mistura gasosa destas, com relação de pressões igual a 1, para $T > T_1$ será redutora para o óxido MO_2, pois nesta temperatura o G da reação será negativo, pois a linha correspondente à formação de CO_2 fica abaixo da linha de formação do óxido metálico. Esta mesma mistura será oxidante para o metal M, para temperatura $T_2 < T_1$ quando então a linha de formação do óxido metálico fica abaixo da de formação de CO_2.

Se se quiser que uma mistura CO/CO_2 seja redutora para o óxido, numa dada temperatura como $T_2 < T_1$, é preciso que a relação de pressões p_{CO_2} / p_{CO} seja feita menor que 1. Para a temperatura T_2, por exemplo, a linha M/MO_2 intercepta a linha CU. Nesta temperatura, a reação:

$$MO_2 + 2CO\ (1\ atm) \rightarrow M + 2CO_2\ (0{,}1\ atm) \qquad (18)$$

terá $G = 0$, isto é, estará em equilíbrio ou seja:

$$G_{18} = G°_{17} + RT \ln (p_{CO_2} / p_{CO})^2 = 0 \text{ ou } G_{18} + 2RT \ln (p_{CO_2} / p_{CO}) = 0$$

Como $p_{CO_2} / p_{CO} = 0{,}1/1$ é que $K = (0{,}1)^2$, portanto, qualquer relação de pressões de CO_2 e CO que seja igual a 0,1 (por exemplo, 10/100) manterá a reação:

$$MO_2 + 2CO \rightarrow M + 2CO_2 \qquad \text{em equilíbrio, à temperatura } T_2.$$

Do mesmo modo, se chega à conclusão que na temperatura T_3, a reação 17 ficará em equilíbrio com uma relação de pressões de CO_2/CO de 18, e assim por diante. Pode-se, pois,

acrescentar nos diagramas de Ellingham um ábaco que permita ler a relação entre as pressões de CO_2 e CO que pode manter em equilíbrio um determinado metal com seu óxido. Este valor se pode ler na escala correspondente, desde que se trace uma reta desde o ponto C até o ponto de T sobre a linha correspondente a oxidação do metal em questão. Estendendo a reta até o ábaco se lê ai o valor p_{CO_2} / p_{CO}.

De modo semelhante, também se pode acrescentar ainda outro ábaco que permite ler a relação de pressões de H_2 e H_2O que mantém em equilíbrio um óxido e o respectivo metal. A maneira se fazer a leitura é semelhante aquela utilizada para ler a relação p_{CO_2} / p_{CO}, porém tomando como ponto de partida para traçar a reta, o ponto H do diagrama (*Figura 2*).