REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS DE EQUILÍBRIO DOS SISTEMAS M-C-O

Quando se deseja representar graficamente os dados de equilíbrio de qualquer sistema, devem-se buscar dois objetivos: máxima clareza e máxima quantidade de informações. Ambos dependem muito do sistema de coordenadas que se utiliza. Como as relações de pCO2 / pCO que normalmente interessam, variam desde 10-14 até 108, é interessante usar para esta variável, por exemplo, escala logarítmica. A Figura 10 utiliza estas coordenadas: log (pCO2 /pCO) e T, permitindo um método claro de representar dados do equilíbrio dos sistemas C-O e C-O-metal.

Do equilíbrio: $2CO + O2 \rightarrow 2CO2$,

pode-se obter: $\log (pCO2 /pCO) = ½ \log pO2 + 135000 / (2.4,575T) – 41,5 / 2x4,575$

Na Figura 10, está representada essa relação, sob a forma de isóbaras de pO2 ; mostram como variam com a T a relação pCO2 /pCO.

O equilíbrio: $C(S) + CO2 \rightarrow 2CO$ (12) determina um limite inferior para a relação de pCO2 /pCO que se pode obter em uma dada temperatura. Efetivamente, para este equilíbrio:

$$\Delta G° = 40800 – 41,7T \text{ cal} = – RT \ln (pCO2 /pCO)^2$$

e, portanto, se pode calcular esta mínima relação como sendo: sendo x = K12

Se se tentar misturar CO2 e CO numa relação menor que esta, ocorrerá precipitação de carbono até se chegar à relação de equilíbrio.

$$r = \frac{2+x-\sqrt{(2+x)-4}}{\sqrt{(2+x)2-4-x}}$$

A linha ponto-traço representa a variação com a temperatura, da relação pCO2 /pCO em equilíbrio com grafite. Esta relação dá também um limite inferior para a pressão de oxigênio que se pode obter com misturas gasosas CO-CO2, para uma pressão total de l atm. A variação deste valor mínimo pode ser lida na Figura 10, nas intersecções das isóbaras de oxigênio com a linha ponto-traço, correspondente a precipitação de carbono.

Equilíbrios do tipo: $FeO(s)+ CO \rightarrow Fe(S) + CO2$; $\Delta Gº = –5450 + 5,8T$ cal

podem ser facilmente representados nestes gráficos. No presente caso temos:

$$\log K = \log(pCO2 /pCO) = 5450/4,575T – 5,8 / 4,575$$

Esta variação de K com T está representada na Figura 10 pela linha AB. Toda mistura gasosa cujo estado esteja acima de AB será oxidante em relação ao ferro e os estados abaixo da linha serão redutores para o FeO. As intersecções das isóbaras de oxigênio com AB representam as pressões de O2 que mantém em equilíbrio Fe e FeO. A temperatura na qual AB intercepta a linha de precipitação de carbono é a mínima temperatura na qual FeO pode ser reduzido a Fe pelo carbono sólido. Esta é a temperatura em que Fe, FeO, C e a mistura CO/CO2 coexistem em equilíbrio na pressão total de l atm, isto é, trata-se da temperatura em que:

$$pO_2(\text{eq. C/CO/CO}_2) = pO_2(\text{eq. Fe/FeO})$$

A linha AB termina em 560°C, porque a esta temperatura, a wüstita se dissocia em Fe e Fe_3O_4 (magnetita).

Ainda na Figura 10, a linha CD representa a variação do log pCO_2/pCO com T para o equilíbrio da reação:

$$CoO + CO \rightarrow Co + CO_2$$

para o qual valem os mesmos raciocínios que no caso anterior.

Pode-se ainda graficar os equilíbrios anteriores com outras coordenadas. Seja a Figura 11. Aí se graficou os mesmos dados constantes da Figura 10, porém sob a forma de uma relação entre log pCO_2/pCO e l/T. Lembrando que $\partial \ln k / \partial(1/T) = \Delta H°/R$, vê-se que a inclinação da curva representando qualquer equilíbrio, nos dará o valor de $\Delta H°$. Se este valor for independente da temperatura, o equilíbrio será representado por uma reta. Portanto, a inclinação da reta AB será $-\Delta H°/R$ para a reação $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$. De modo semelhante, a linha CD terá o mesmo sentido para o caso do cobalto. Também a intersecção das retas com o eixo 1/T=0, dá os respectivos valores $\Delta S°/R$. A inclinação de qualquer isóbara de oxigênio corresponde a $-\Delta H°/2R$ da reação:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2,$$

portanto as isóbaras de oxigênio neste caso são paralelas.

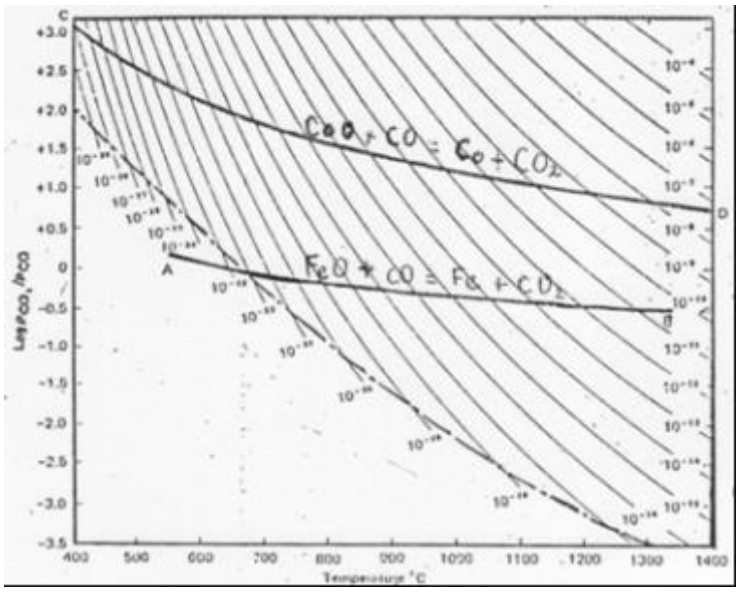


Figura 10

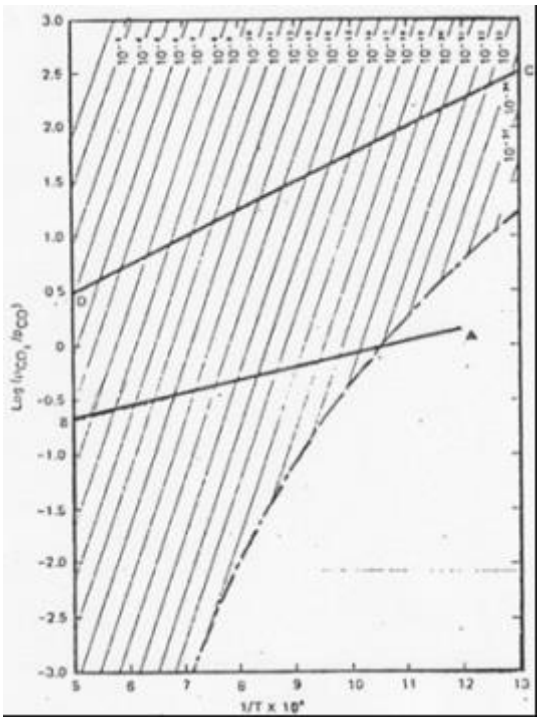


Figura 11