

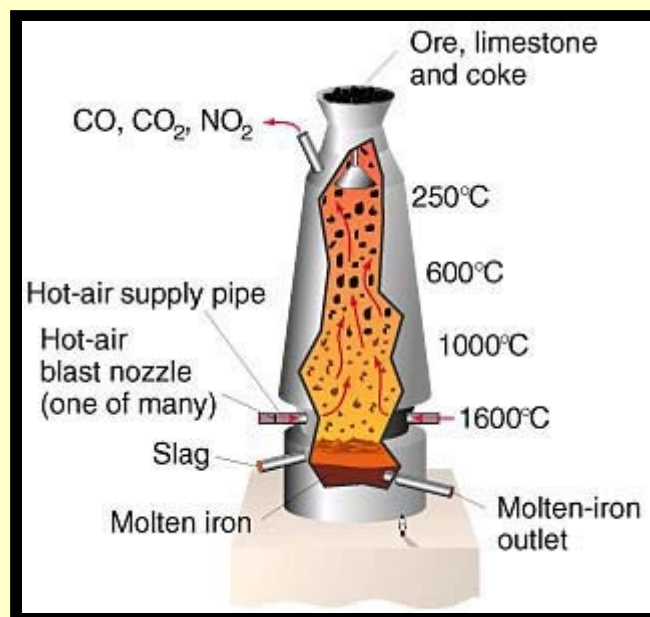


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

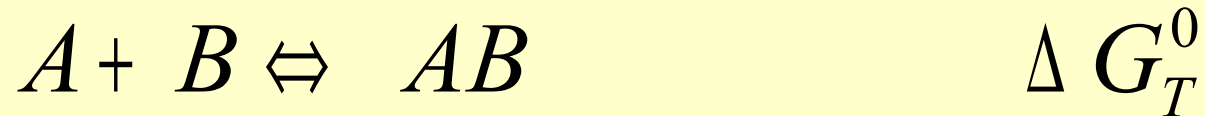
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS - DEMAR

Disciplina Pirometalurgia

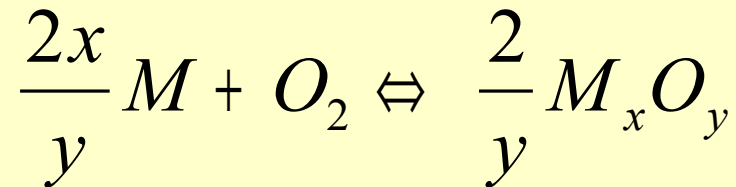


Professor: Carlos Angelo Nunes

Energia livre de formação – Diagrama de Ellingham



ΔG_T^0 (AB): variação de energia livre padrão de formação do composto AB => Medida de estabilidade do composto



$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_T$$

$$K_T = \frac{a_{M_x O_y}^{\frac{2}{y}}}{a_M^{\frac{2x}{y}} p_{O_2}} \frac{1}{p_{O_2}}$$

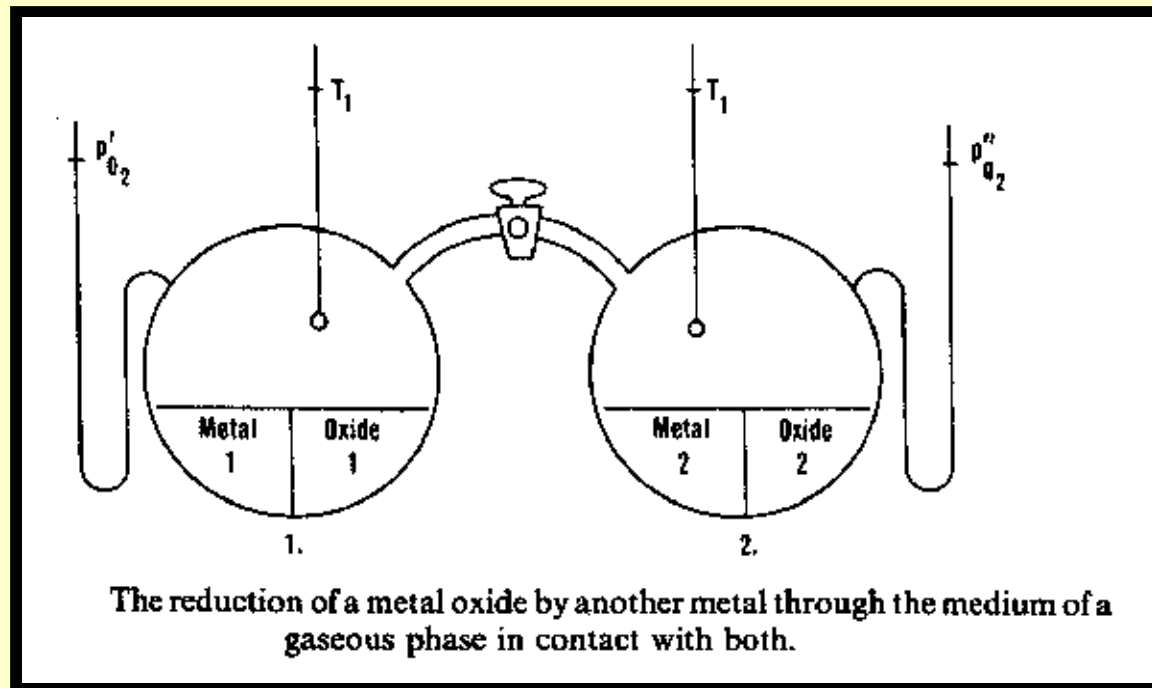
Se o metal e o óxido são ambos puros, sólidos ou líquidos
=> a (atividade) = 1

$$K_T = \frac{1}{p_{O_2}}$$

$$\Delta G_T^0 = RT \ln p_{O_2}$$

Menor pressão de oxigênio no equilíbrio implica em maior estabilidade do óxido. $\Delta G_T^0 = 0$ => equilíbrio entre metal e óxido correspondente ocorre sob $p(O_2) = 1 \text{ atm}$

Se a energia livre padrão de formação de dois óxidos são conhecidas a uma temperatura particular, então as pressões do oxigênio em equilíbrio com cada par metal-óxido pode ser calculada. Se estas pressões (de dissociação) são diferentes, é lógico que ambos os pares metal-óxido não podem estar em equilíbrio com a mesma atmosfera, assim, sob condições cinéticas favoráveis um dos metais irá reduzir o óxido do outro metal.



ΔG^0 FOR METAL OXIDES AS A FUNCTION OF TEMPERATURE

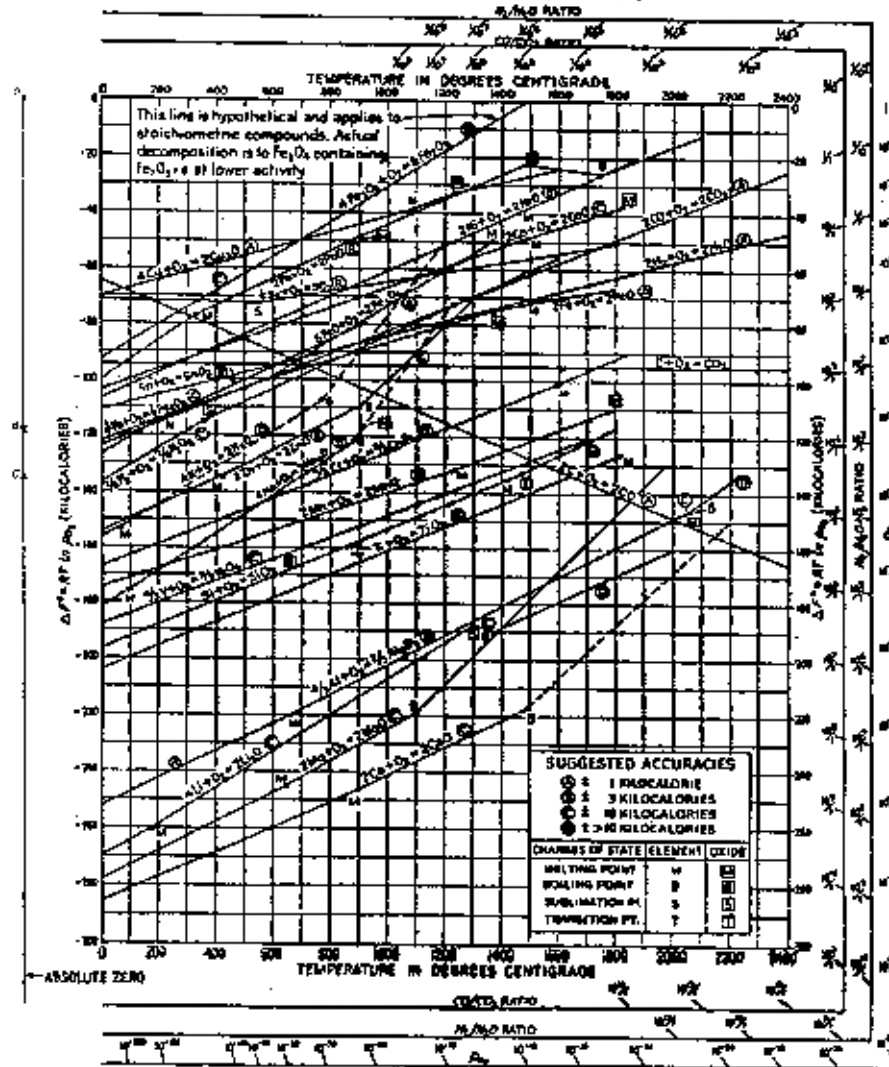


Figure E.2 The standard free energy of formation of metal oxides as a function of temperature. (From L.S. Darken and R.W. Gurry, 1953, *Physical Chemistry of Metals*, Fig. 14-4. Reprinted by permission of McGraw-Hill, Inc., New York.)

Diagrama de Ellingham

Diagrama de Ellingham

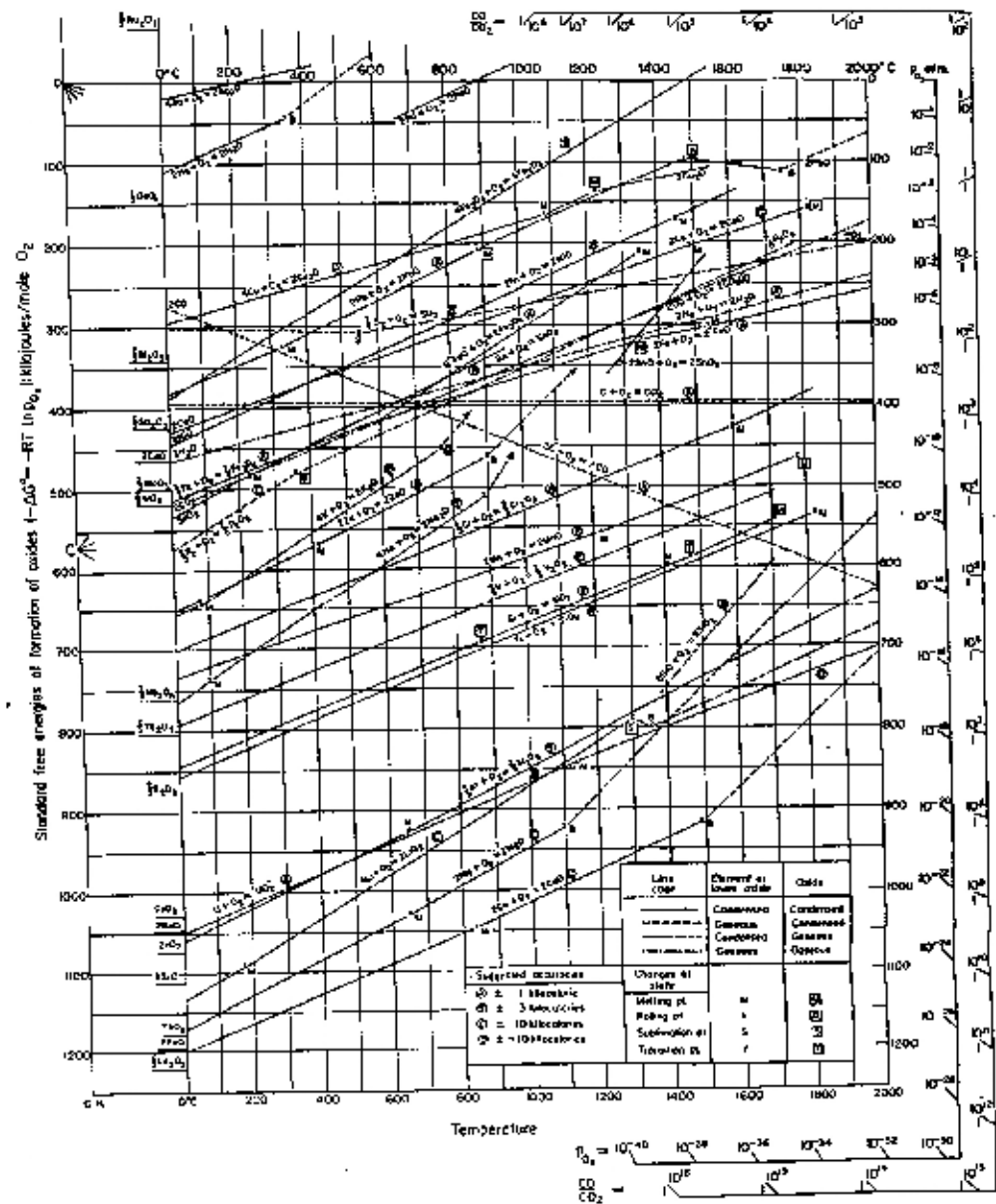


Fig. 40. The standard free energies of formation of oxides, the standard free energy of the gaseous oxides and gases at 1 atm pressure. Oxide for p_{O_2} and CO/CO_2 values are indicated by scales around the right margin, and distance from FeO to Fe is the temperature scale. Where values are not known accurately or where retention would lead to confusion the oxide is indicated by its formula at the zero, rather than at the ΔG° of 0. (Data compiled and arranged by R. Barin and J. O. Kjekshus.¹²)

Diagrama de Ellingham

- Gráfico de ΔG^0_T para vários pares metal-óxido;
- Cada par é representado por uma linha que é reta entre temperaturas nas quais o metal ou o óxido sofrem uma transformação de fase. Nestas temperaturas de transformação as inclinações das linhas normalmente mudam;
- Equação da linha: $\Delta G^0_T = \Delta H^0 - \Delta S^0.T$;
- O intercepto com o eixo de temperatura a 0 K dá o valor aproximado de ΔH^0 ;
- A inclinação em qualquer seção dá aproximadamente o valor de $(-\Delta S^0)$;
- Note que a inclinação de quase todas as linhas do Diagrama de Ellingham são similares. Isto porque a variação de entropia em todos estes casos é similar, sendo quase inteiramente devido à condensação do oxigênio. Exceção: linhas relativas a oxidação do carbono.

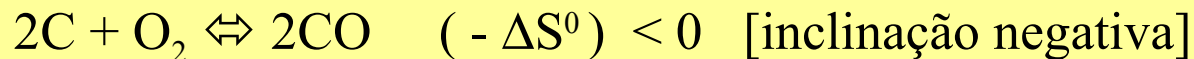
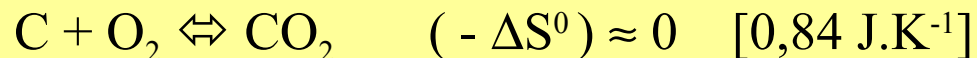


Diagrama de Ellingham (cont.)

- Observe que o CO é mais estável em altas que em baixas temperaturas. Isto significa que o carbono pode reduzir qualquer outro óxido desde que uma alta temperatura possa ser alcançada;



Note o comportamento da linha Mg/MgO em função de temperatura

- Um elemento pode reduzir o óxido de qualquer outro elemento que aparece acima dele em qualquer temperatura;
- Metais como prata, cujo óxido é prontamente redutível são encontrados no topo do diagrama. Note que no caso do Ag_2O a pressão de O_2 de equilíbrio é 1 atm em torno de 470 K (200°C), indicando que o óxido se dissociará em temperaturas mais altas;
- Elementos cujos óxidos são difíceis de reduzir: Si, Mn, Cr, Ti, V, que são importantes como desoxidantes na indústria de produção de aço.

Diagrama de Ellingham (cont.)

- Os óxidos de Al, Zr, Ca e Mg e outros, que aparecem na base do diagrama, são extremamente estáveis e de alto ponto de fusão, assim, muito difícil de serem reduzidos;
- As estabilidades de quaisquer dois óxidos podem ser comparadas a partir das equações de suas energias livres de formação versus temperatura.



$\Delta G^0_{\text{T}} (\text{Al}_2\text{O}_3) < \Delta G^0_{\text{T}} (\text{Cr}_2\text{O}_3) \Rightarrow \text{Al}$ pode ser usado como redutor do Cr_2O_3 .

- Como ler diretamente a partir do diagrama a pressão de oxigênio no equilíbrio metal-óxido a uma dada temperatura?
- Como descobrir diretamente do diagrama a relação CO/CO_2 no equilíbrio envolvendo esta mistura gasosa e determinado par metal-óxido?

Diagrama de Ellingham (cont.)

- Diagramas de energia livre podem ser desenhados para qualquer classe de reação, desde que haja um reagente comum presente, sempre com o mesmo número de mols na equação. Por exemplo, para a dissociação de carbonatos, sulfatos e para a formação (ou dissociação) de sulfetos;
- A ordem de estabilidade dos sulfetos é bastante similar àquela dos óxidos. Uma notável exceção é o composto CS_2 , que é um dos sulfetos menos estáveis. Assim, carbono não pode ser usado como agente redutor para sulfetos da mesma forma que para óxidos;
- Uma comparação dos Diagramas de Ellingham para óxidos e sulfetos mostra que as energias livres de formação da maioria dos óxidos são maiores (em módulo) que aquelas dos correspondentes sulfetos. Disto pode ser deduzido que a maioria dos sulfetos podem ser oxidados ao ar, formando o correspondente óxido e SO_2 (sob condições cinéticas favoráveis);

Exercícios:

- 1) Qual metal é mais estável em vapor d'água (vapor superaquecido) a 1000°C, Cr ou Ni? Mostre seus cálculos.
- 2) Determine a variação de entalpia e entropia padrão para a reação:
 $\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{MgO}(\text{s})$
- 3) Examine a reação $2 \text{Mg} + \text{O}_2 \Rightarrow 2 \text{MgO}$ no Diagrama de Ellingham e explique por que a inclinação aumenta a 1105°C. Faça o mesmo para a reação $2 \text{Pb} + \text{O}_2 \Rightarrow 2 \text{PbO}$ e explique por que a inclinação diminui a 1480°C.
- 4) Para a reação $\text{SiC}(\text{s}) \Rightarrow \text{Si}(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$, $\Delta G^0_{\text{T}} = 12770 - 1,66 \text{ T}$ [cal/mol] de 298 K a 1680 K. Usando estes dados, determine: (a) ΔS^0 a 1000 K; (b) ΔH^0 a 1500 K.
- 5) Três equações para a oxidação de um metal M são dadas abaixo. Uma destas equações é para a oxidação de M sólido, uma para oxidação de M líquido e uma para oxidação de M gasoso. Usando os valores de ΔG^0 dados abaixo, identifique as reações e o estado do metal reagente.

(a) $2\text{M} + \text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow 2 \text{MO}(\text{s})$	$\Delta G^0_{\text{T}} = - 290400 + 46,1 \text{ T}$
(b) $2\text{M} + \text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow 2 \text{MO}(\text{s})$	$\Delta G^0_{\text{T}} = - 358754 + 102,6 \text{ T}$
(c) $2\text{M} + \text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow 2 \text{MO}(\text{s})$	$\Delta G^0_{\text{T}} = - 298400 + 55,4 \text{ T}$

Exercícios (continuação)

- 6) A partir do Diagrama de Ellingham, calcule a constante de equilíbrio para a reação $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Cr}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a 1200°C e calcule a porcentagem de equilíbrio de vapor d'água nas pressões totais de 1 atm e 10 atm. Assuma que Cr_2O_3 e Cr estão presentes em seus estados padrão. A partir dos mesmos dados calcule ΔH^0 e ΔS^0 para as reações acima e na temperatura mencionada.
- 7) A partir do Diagrama de Ellingham, calcule a constante de equilíbrio para a reação $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ a 700°C e calcule a composição da mistura gasosa para $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 0,2; 1$ e 10 atm
- 8) Calcular a composição da mistura gasosa $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ em equilíbrio com o níquel metálico e seu óxido $\text{NiO}(\text{s})$ a 1227°C . Verifique se a esta temperatura, uma mistura gasosa contendo 10% H_2O e 90% H_2 é capaz de reduzir o $\text{NiO}(\text{s})$ ou oxidar o metal.
- 9) Usando o Diagrama de Ellingham, calcule a razão $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ em equilíbrio com FeO e ferro puro a 1027°C .
- 10) Determine a mais baixa temperatura para a qual o óxido cuproso $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ pode dissociar-se em um recipiente mantido a uma pressão de 10^{-5} mmHg. Sabe-se que para a reação: $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta G^0 = 40500 + 3,92.T.\log T - 29,5.T$ [cal], que é válida no intervalo de temperatura de 298 K a 1356 K.