METMAT

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

1944

$2x/y\langle M\rangle + (O_2) = 2/y\langle M_xO_y\rangle$

- **No equilíbrio:**
  - A p_{O2}: **<u>de equilíbrio</u>**
  - Varia somente com a temperatura (está dentro da constante de equilíbrio)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + R.T.\ln(K) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta G_T^o = -R.T.\ln\left(\frac{1}{p_{O_2}}\right) = R.T.\ln(p_{O_2}) = A + B.T$$

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

$$2x/y\langle M\rangle + (O_2) = 2/y\langle M_xO_y\rangle$$

- **Fora do equilíbrio para** p_{O2}= 1atm

$$\Delta G_T = \Delta G_T^{\circ} + R.T.\ln\left(\frac{1}{p_{O_2}}\right) = \Delta G_T^{\circ} + R.T.\ln\left(\frac{1}{1}\right) \Rightarrow$$

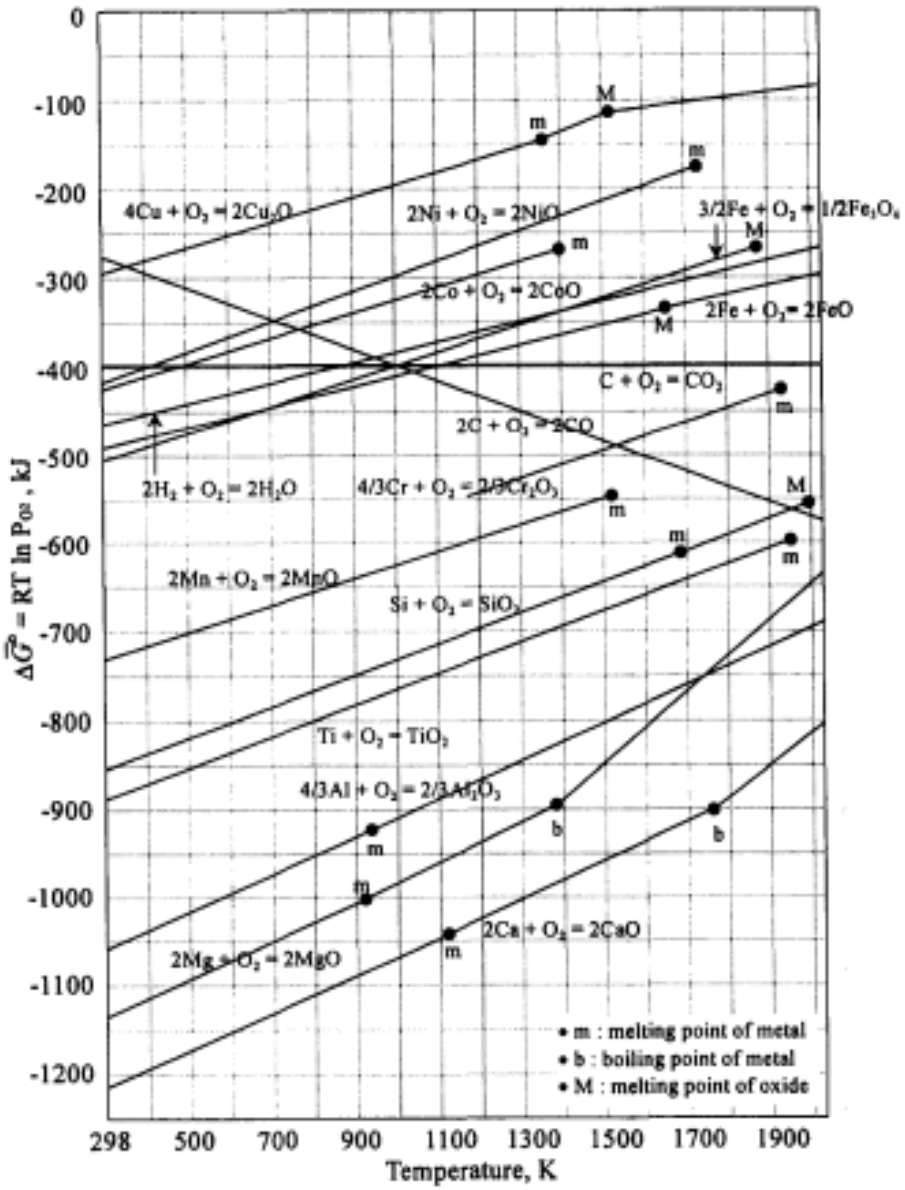
$$\Rightarrow \Delta G_T = \Delta G_T^{\circ} = A + B.T$$

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

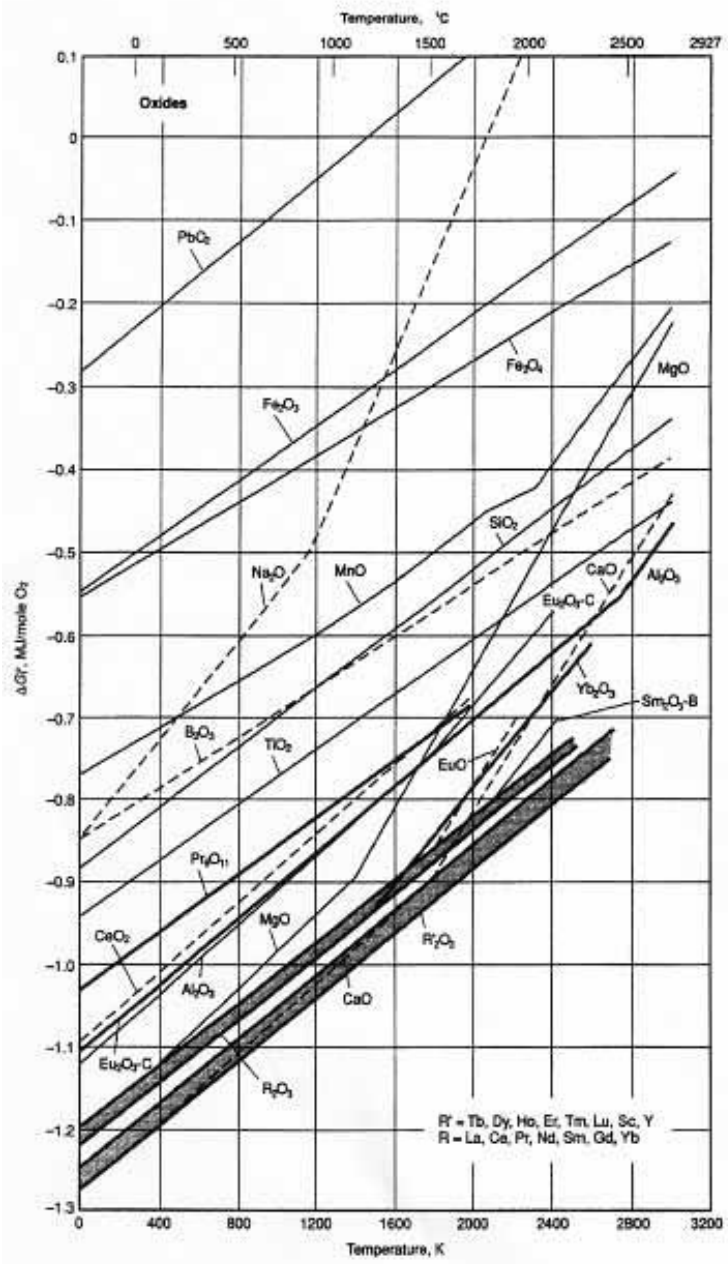
$$2x/y\langle M\rangle + (O_2) = 2/y\langle M_xO_y\rangle$$

- As duas situações podem ser expressas graficamente $\Delta G°xT$ e ΔGxT pela mesma equação
  - Para $\Delta G°$ - obtém-se a p_{O2} de equilíbrio
  - Para ΔG - obtém-se a estabilidade relativa
- Deve ser notado que todas as reações têm como base 1 mol de O_2

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



Nos dois websites abaixo este assunto está apresentado de forma bastante didática, principalmente no primeiro. Recomenda-se acessá-los

http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/index.php

http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/

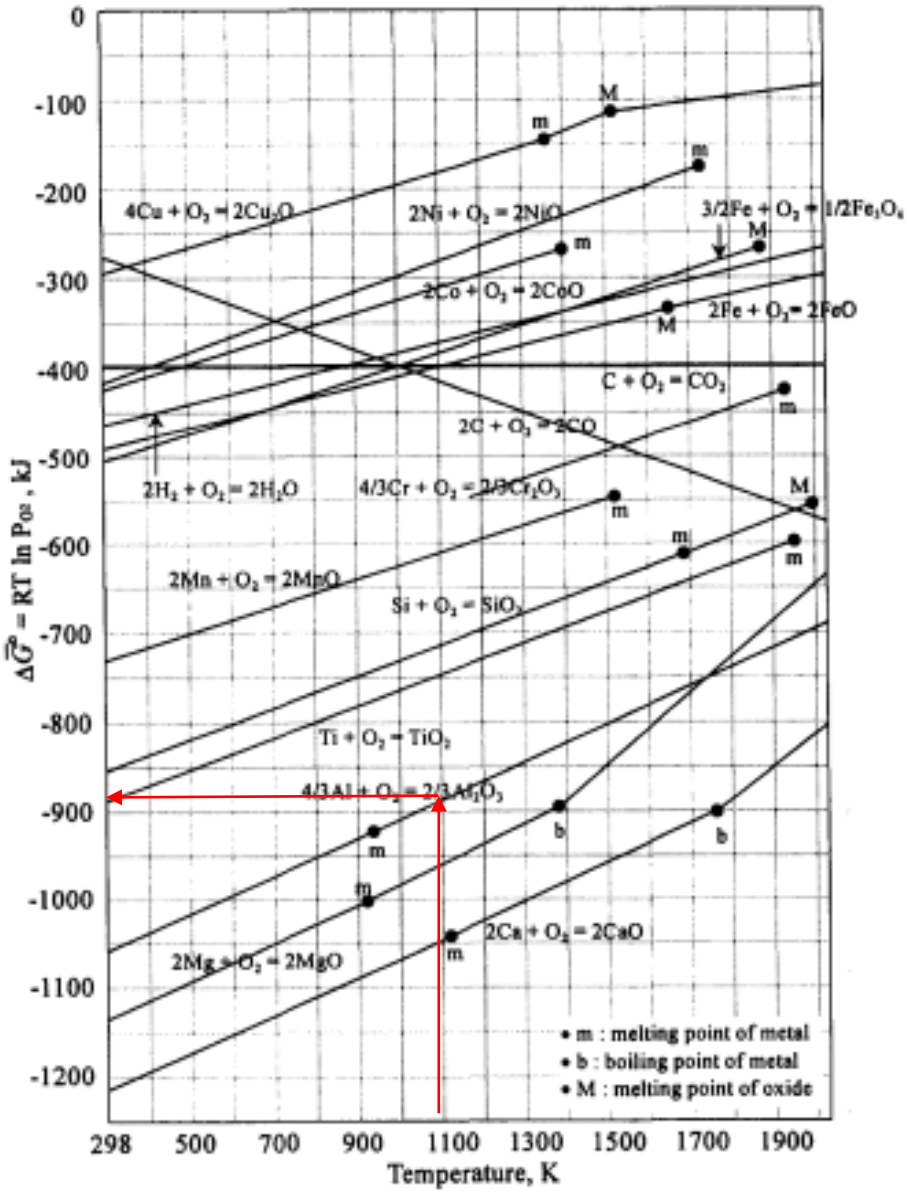
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

Para ΔG°xT

- Para a Al_2O_3 a 800°C:
  - $\Delta G° \cong -880$ kJ ou
  - $R.T.\ln p_{O2} = -880.000$
  - $p_{O2} \cong 10^{-42}$ atm

Para ΔGxT

- Para a Al_2O_3 a 800°C:
  - $\Delta G \cong -880$ kJ<0 ou
  - Reação possível para uma p_{O2}=1atm



DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

ESTABILIDADE RELATIVA

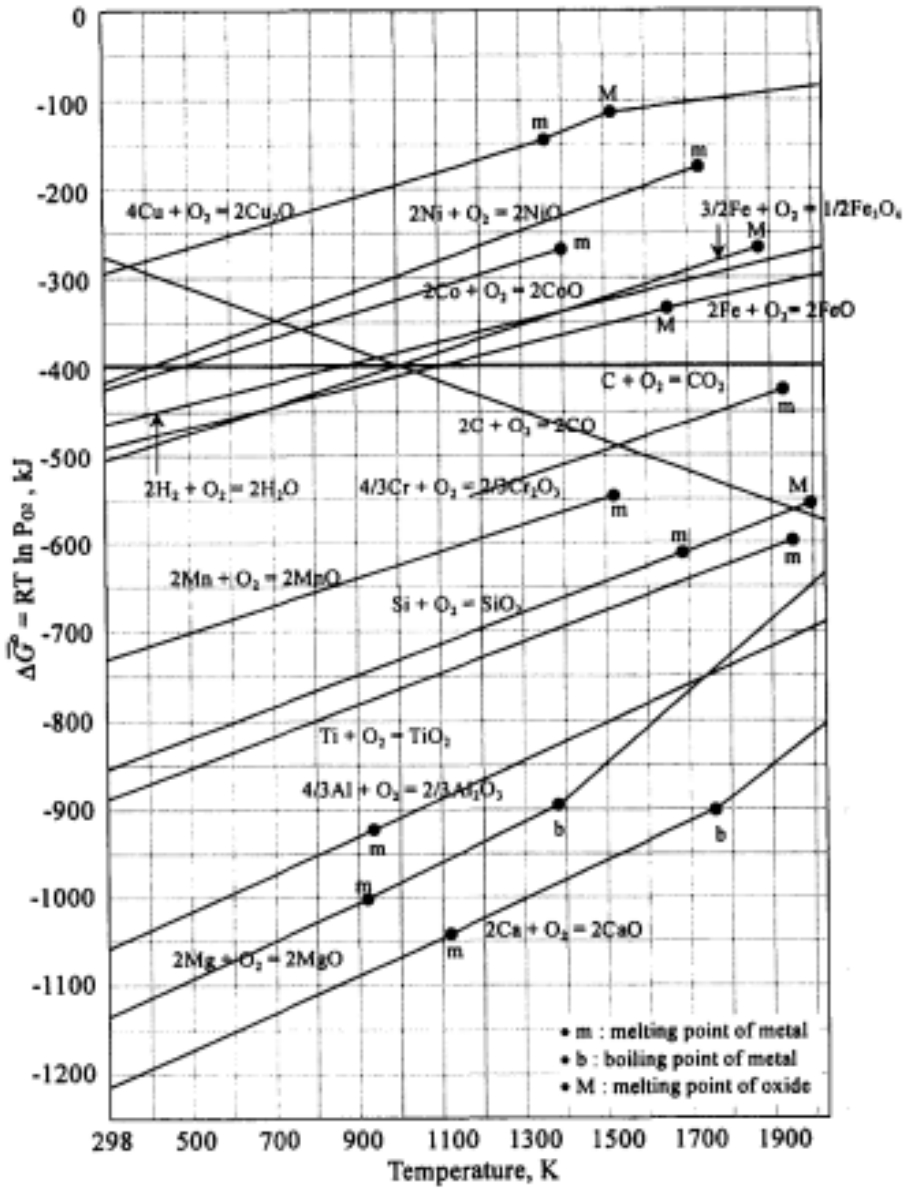
(1): $2x/y\langle M\rangle + (O_2) = 2/y\langle M_xO_y\rangle$

(2): $2x'/y'\langle M'\rangle + (O_2) = 2/y'\langle M'_{x'}O_{y'}\rangle$

(Total): $2x'/y'\langle M'\rangle + 2/y\langle M_xO_y\rangle = 2x/y\langle M\rangle + 2/y\langle M'_{x'}O_{y'}\rangle$

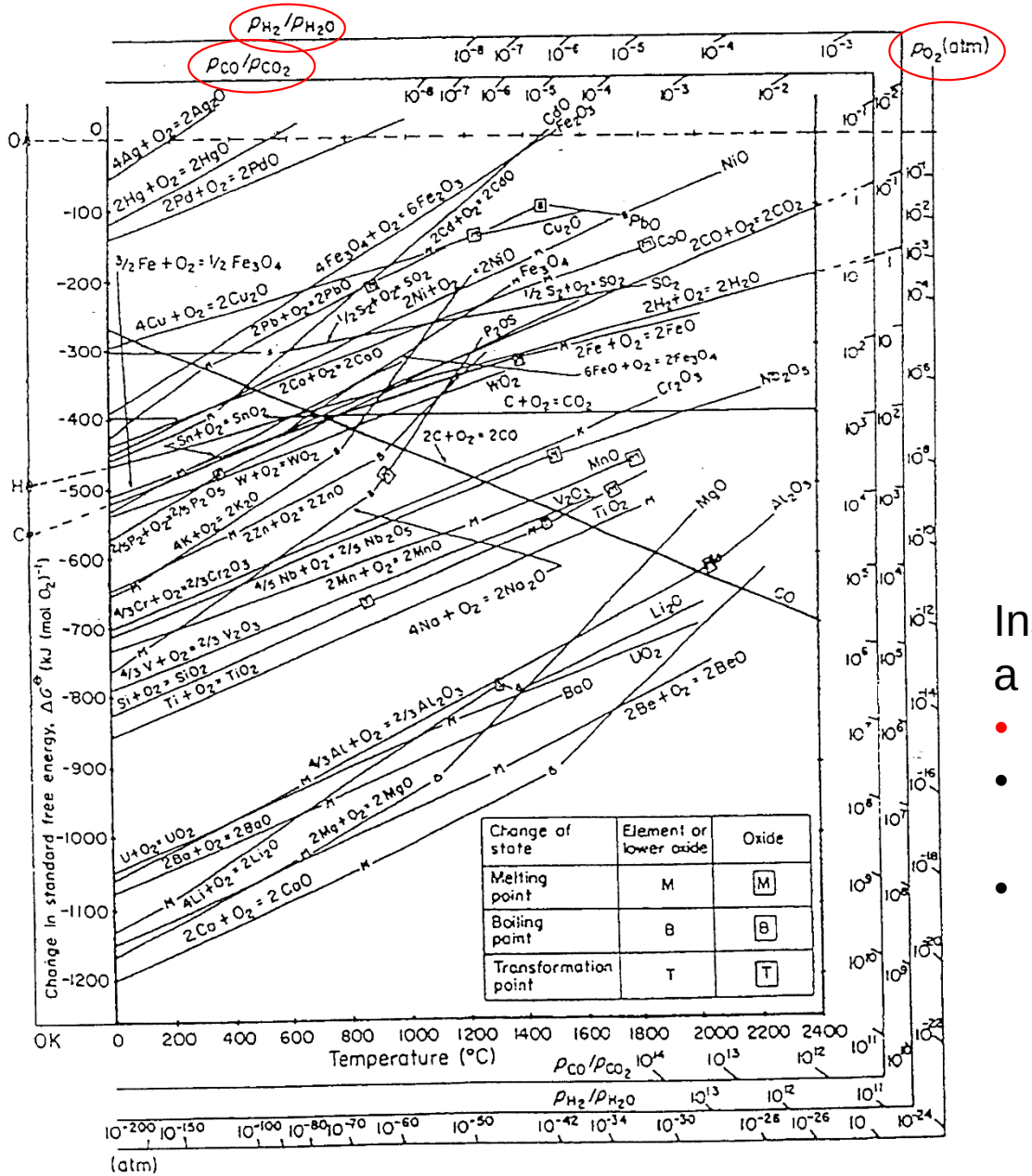
- Se $\Delta G_1 > \Delta G_2 \Rightarrow M'_{x'}O_{y'}$ <u>é mais estável</u> que M_xO_y
- Se $\Delta G_1 < \Delta G_2 \Rightarrow M_xO_y$ <u>é mais estável</u> que $M'_{x'}O_{y'}$
- QUANTO MAIS EMBAIXO NO DIAGRAMA ESTIVER O ÓXIDO MAIS ESTÁVEL ELE É E SEU METAL É REDUTOR DOS ÓXIDOS ACIMA DELE

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



- Estabilidade do óxido
- Poder redutor do metal

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



Ellingham-Richardson
ou
Ellingham-Richardson-Jeffes

Inseriram escalas auxiliares para a determinação :

- p_{O2} de equilíbrio
- Reação de redução pelo CO: relação de equilíbrio CO/CO_2
- Reação de redução pelo H_2 : relação de equilíbrio H_2/H_2O

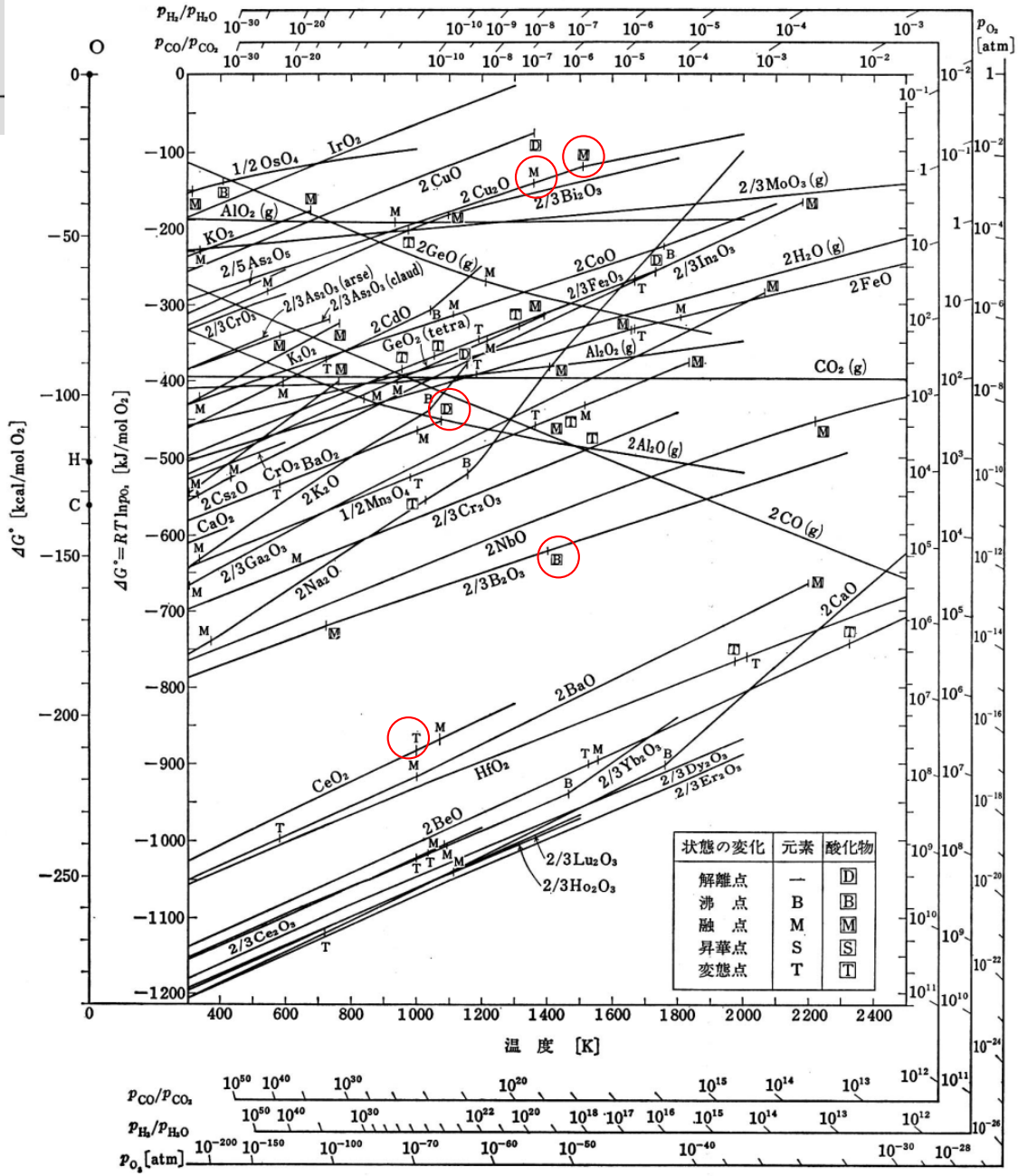


Diagrama de Ellingham para Óxidos

D ... decomposição

B ... ebulição

M ... fusão

S ... sublimação

T ... transformação de fase no estado sólido

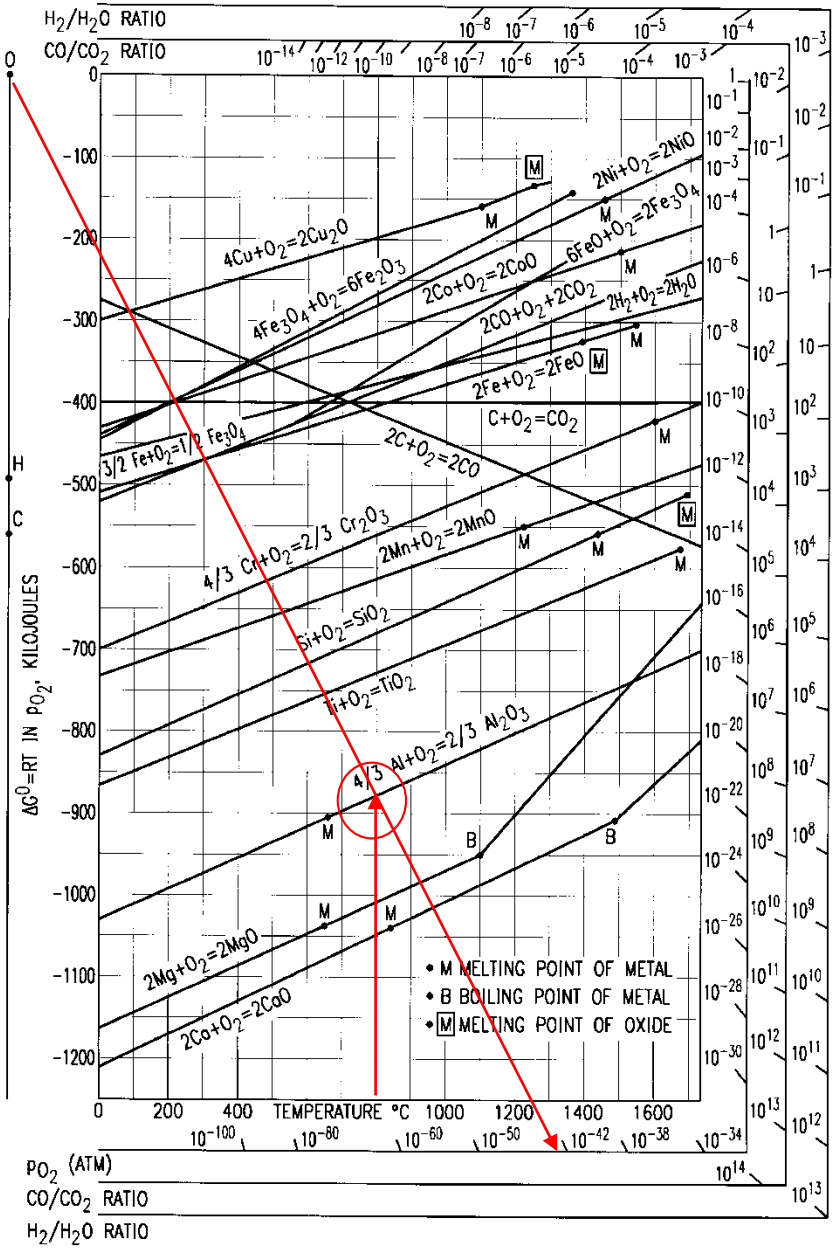
Se os símbolos estiverem dentro de quadrados, as transformações se referem aos óxidos

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

Para a Al_2O_3 a 800°C:

p_{O_2} de equilíbrio

10^{-43}



- Notar que qualquer ponto da reta tem a mesma p_{O2}

DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO

(1): $2x/y\langle M\rangle + (CO_2) = 2/y\langle M_xO_y\rangle + (CO)$

(2): $2x/y\langle M\rangle + (H_2O) = 2/y\langle M_xO_y\rangle + (H_2)$

- $K_1 = p_{CO}/p_{CO2}$
- Referência: ponto C
- $K_2 = p_{H2}/p_{H2O}$
- Referência: ponto H

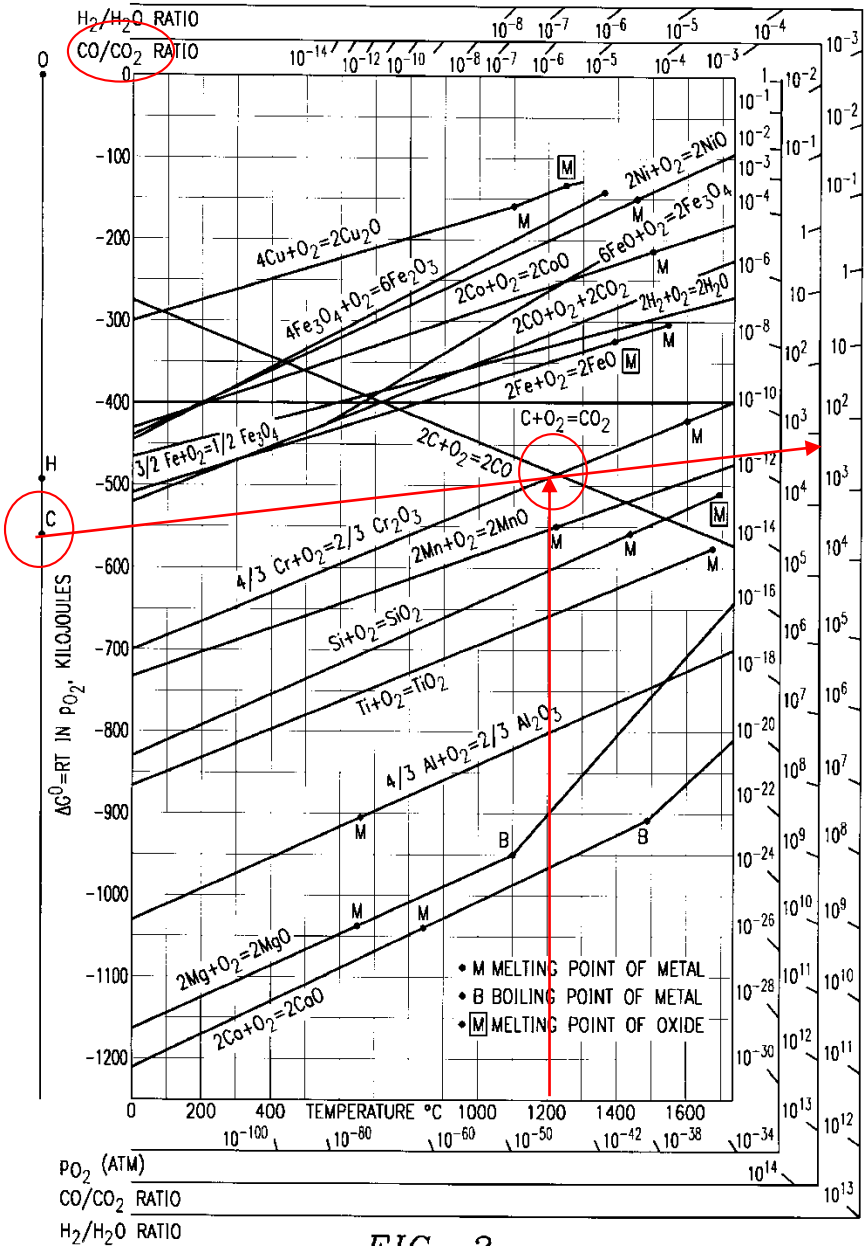
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

$$2x/y\langle M\rangle + (CO_2) = 2/y\langle M_xO_y\rangle + (CO)$$

Relação p_{CO}/p_{CO2} de equilíbrio

Para o Cr_2O_3 a 1220°C:

- $p_{CO}/p_{CO2} = 10^{3,2}$
- Qualquer ponto da reta tem a mesma p_{CO}/p_{CO2}



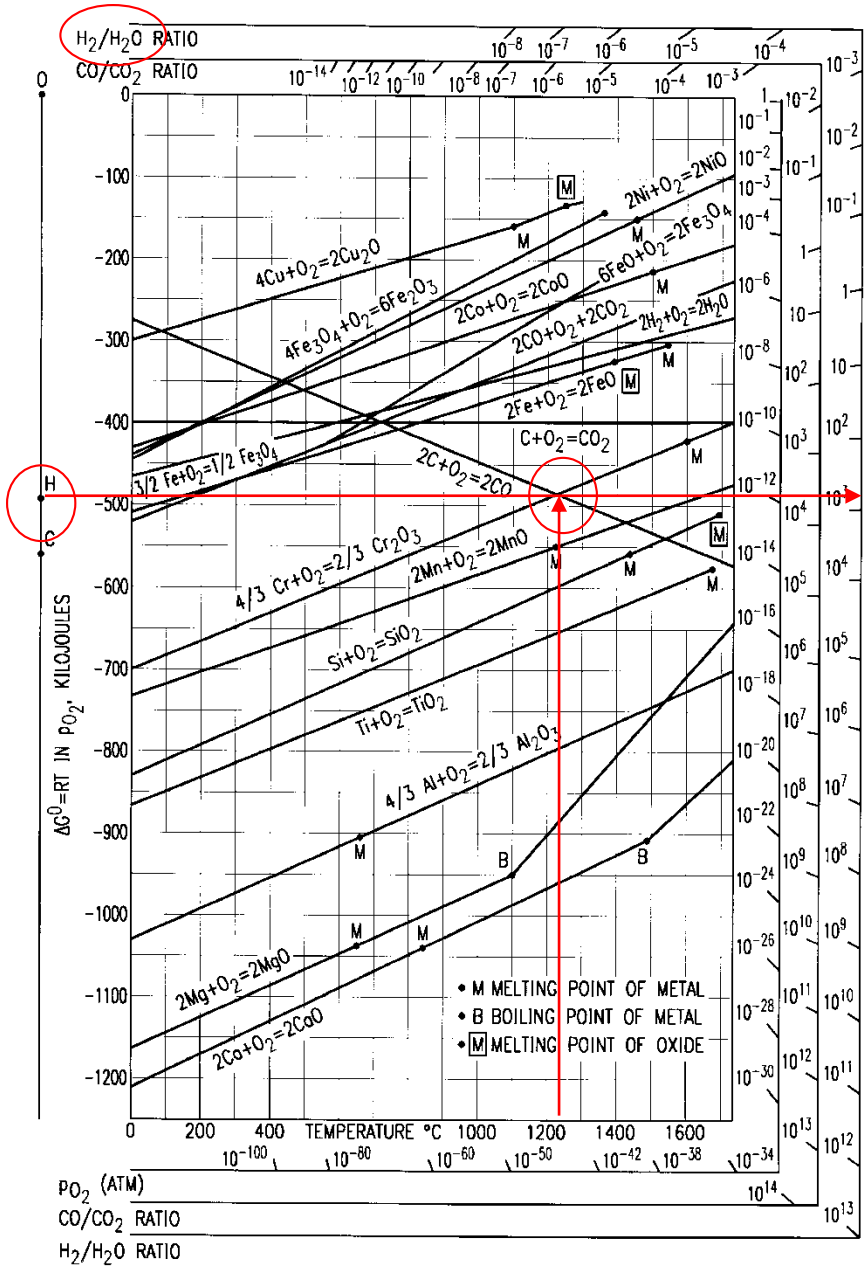
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

$$2x/y\langle M\rangle + (H_2O) = 2/y\langle M_xO_y\rangle + (H_2)$$

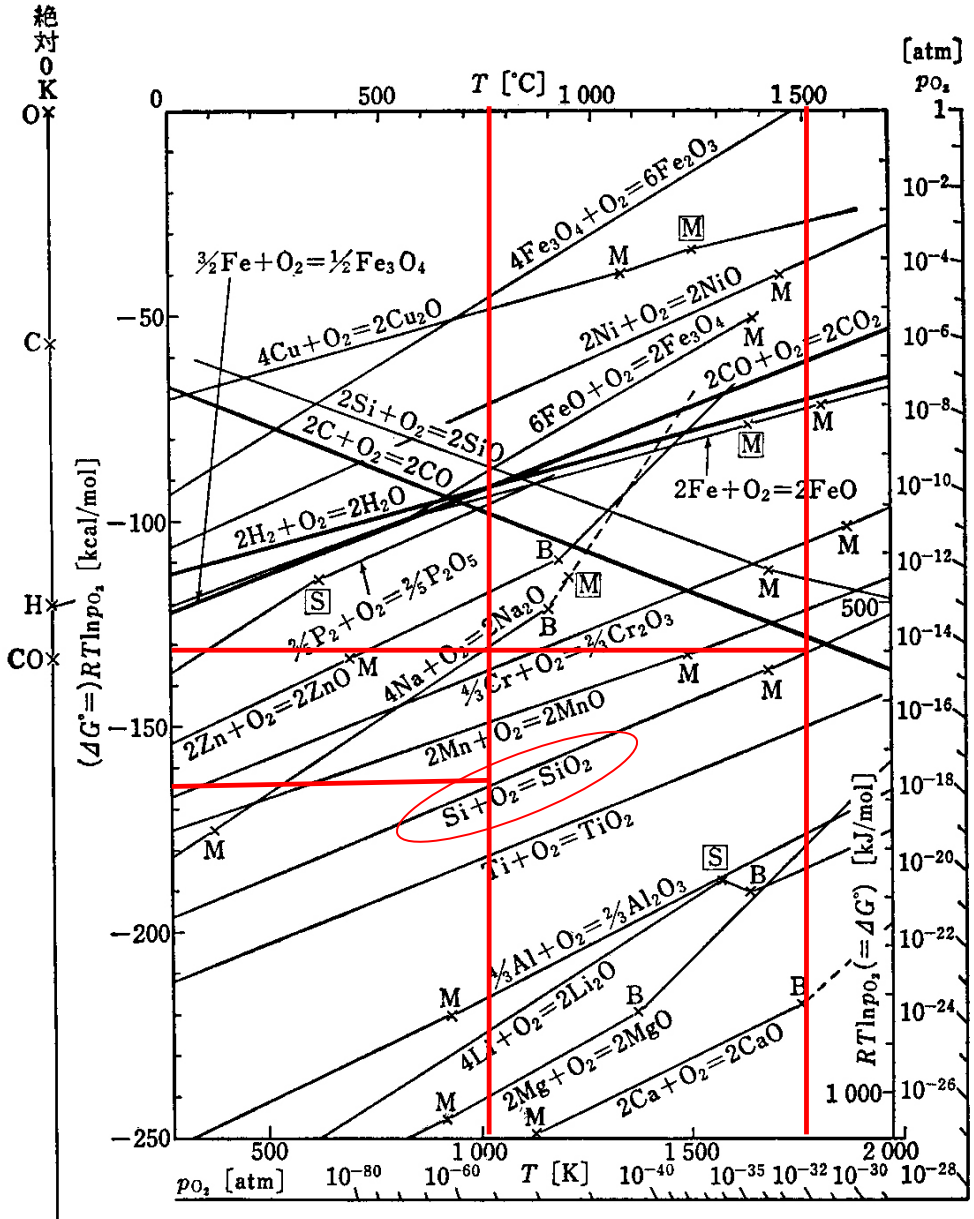
Relação p_{H2}/p_{H2O} de equilíbrio

Para o Cr_2O_3 a 1220°C:

- $p_{H2}/p_{H2O} = 10^{2,8}$
- Qualquer ponto da reta tem a mesma p_{H2}/p_{H2O}



Informações que podem ser extraídas do diagrama de Ellingham



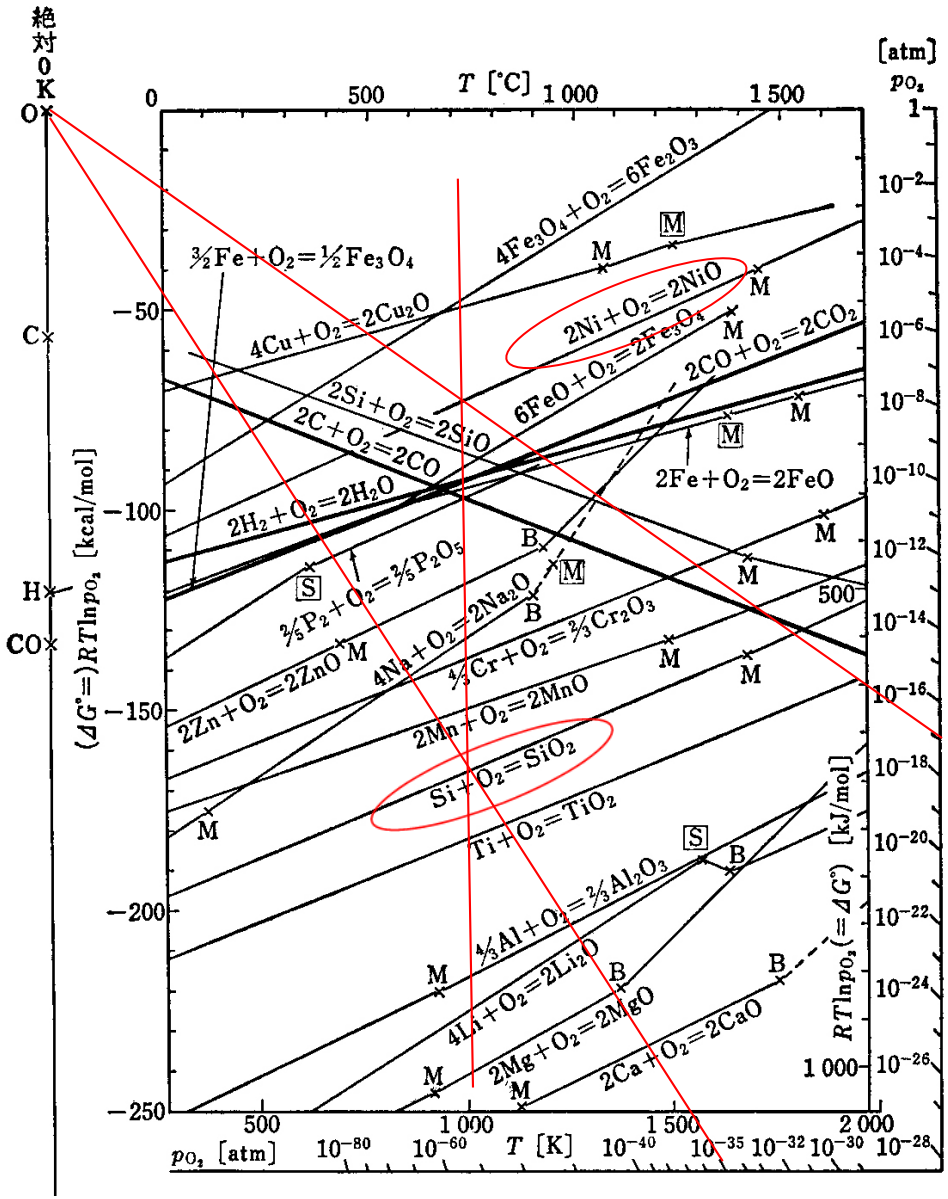
1) Valor de energia livre de Gibbs de uma reação a uma dada temperatura

Qual é o valor de ΔG^o da reação?

<Si> + (O_2) = <SiO_2> a 1000K ?

{Si} + (O_2) = <SiO_2> a 1800K ?

2) Análise da estabilidade relativa dos óxidos



$$\Delta G^o = RT.\ln(p_{O2})$$

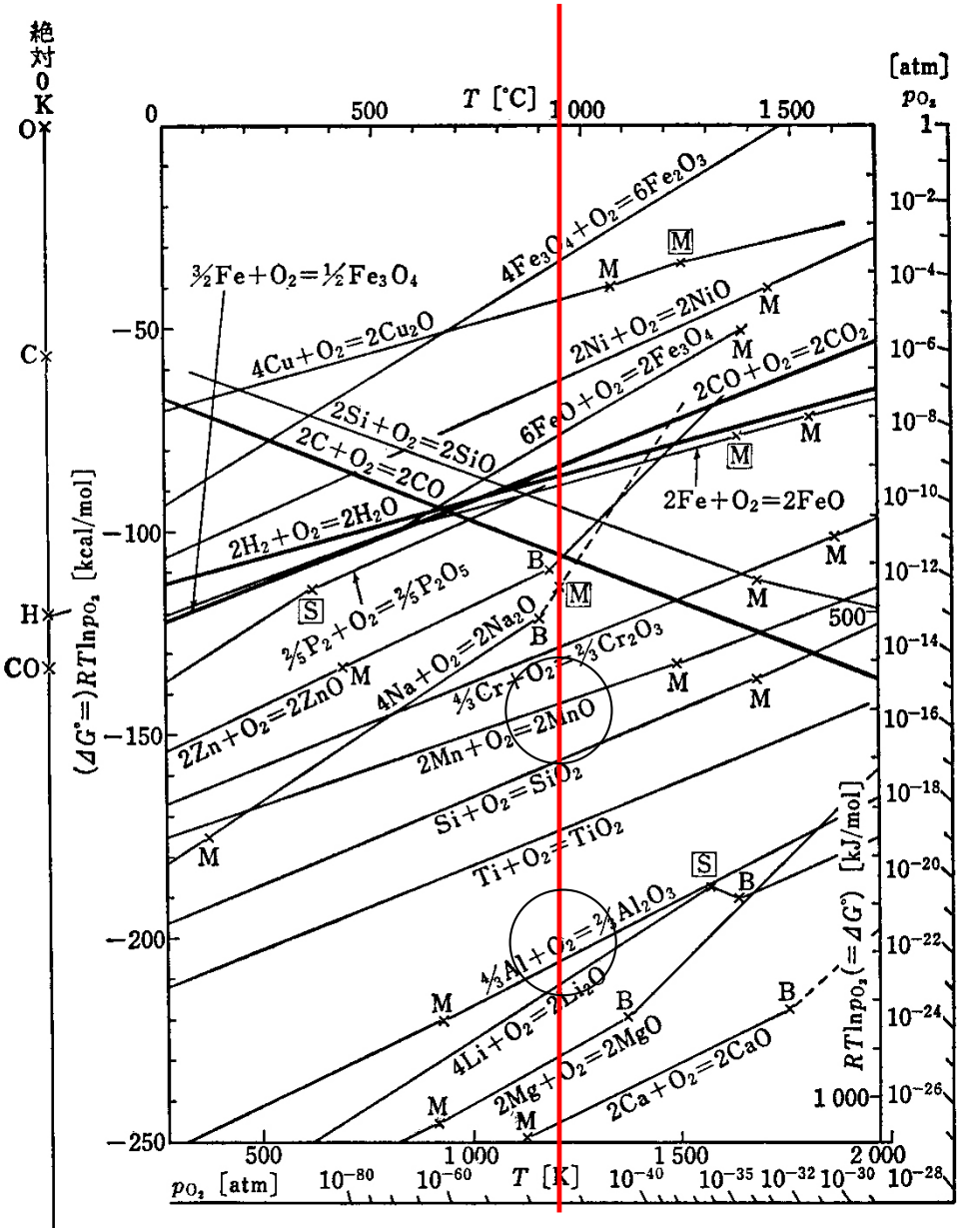
Quanto menor o valor de ΔG^o, menor é p_{O2};

- reflete o poder que o sistema tem para diminuir a pressão de oxigênio; em outras palavras, a afinidade do metal pelo oxigênio;

- A 1000K a magnitude do abaixamento de p_{O2} do sistema <Si> /<SiO_2> é maior do que a do sistema 2 <Ni> / 2 <NiO>

SiO_2 é mais estável que NiO;

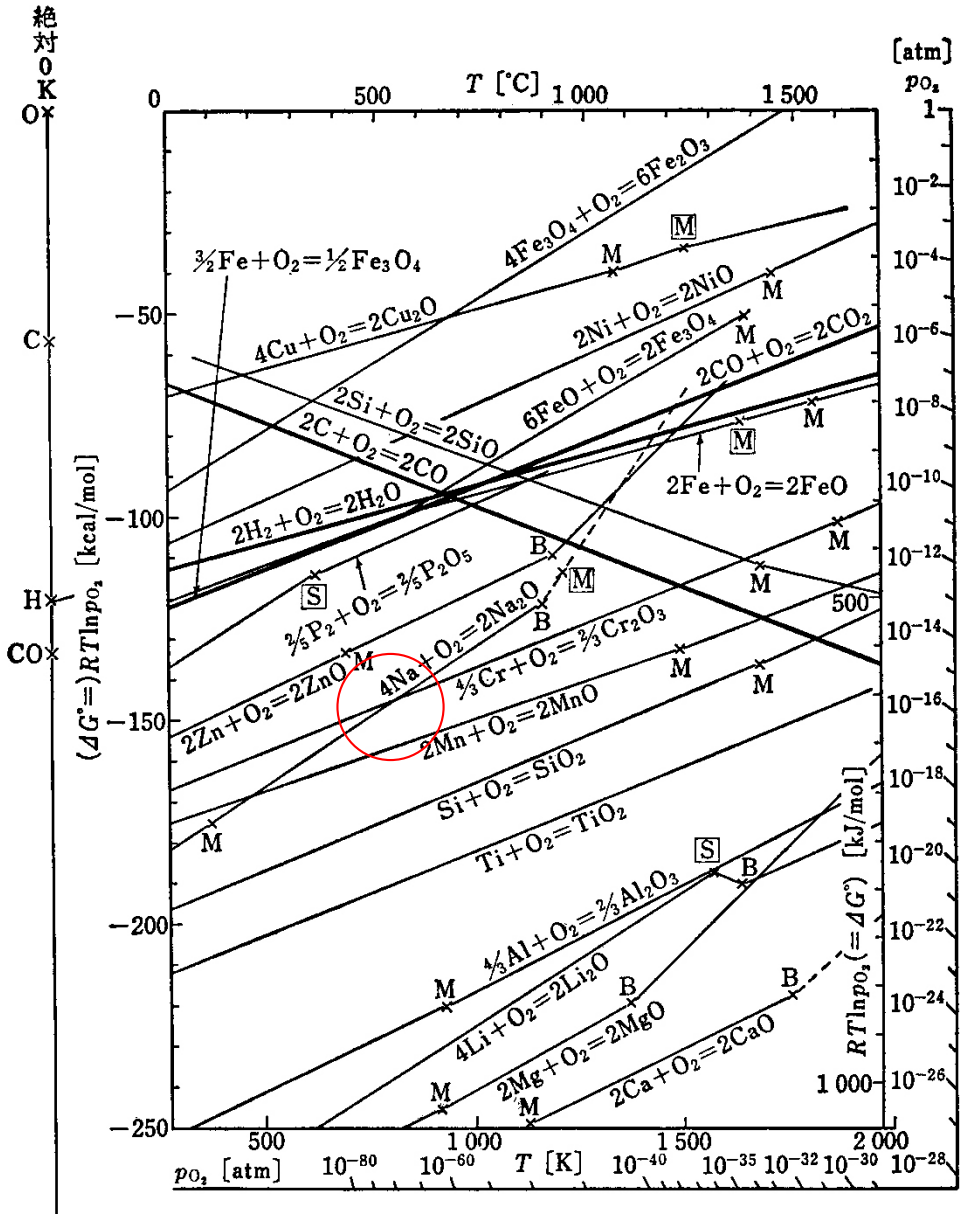
3) Capacidade redutora dos metais



$$\Delta G^o = RT.\ln(p_{O2})$$

- numa dada temperatura, um elemento metálico opera como redutor de qualquer óxido cuja linha representativa se encontra acima dele
- Alumínio pode ser (e é) utilizado como redutor de <MnO> para obtenção de <Mn> metálico

4) Equilíbrio entre compostos



- quando duas linhas se interceptam, a temperatura corresponde à igualdade de ΔG^o e portanto de equilíbrio na formação dos compostos

- a 850K, ΔG^o dos sistemas **4 {Na} / 2 <Na_2O>** e **4/3 <Cr> / 2/3 <Cr_2O_3>** são iguais

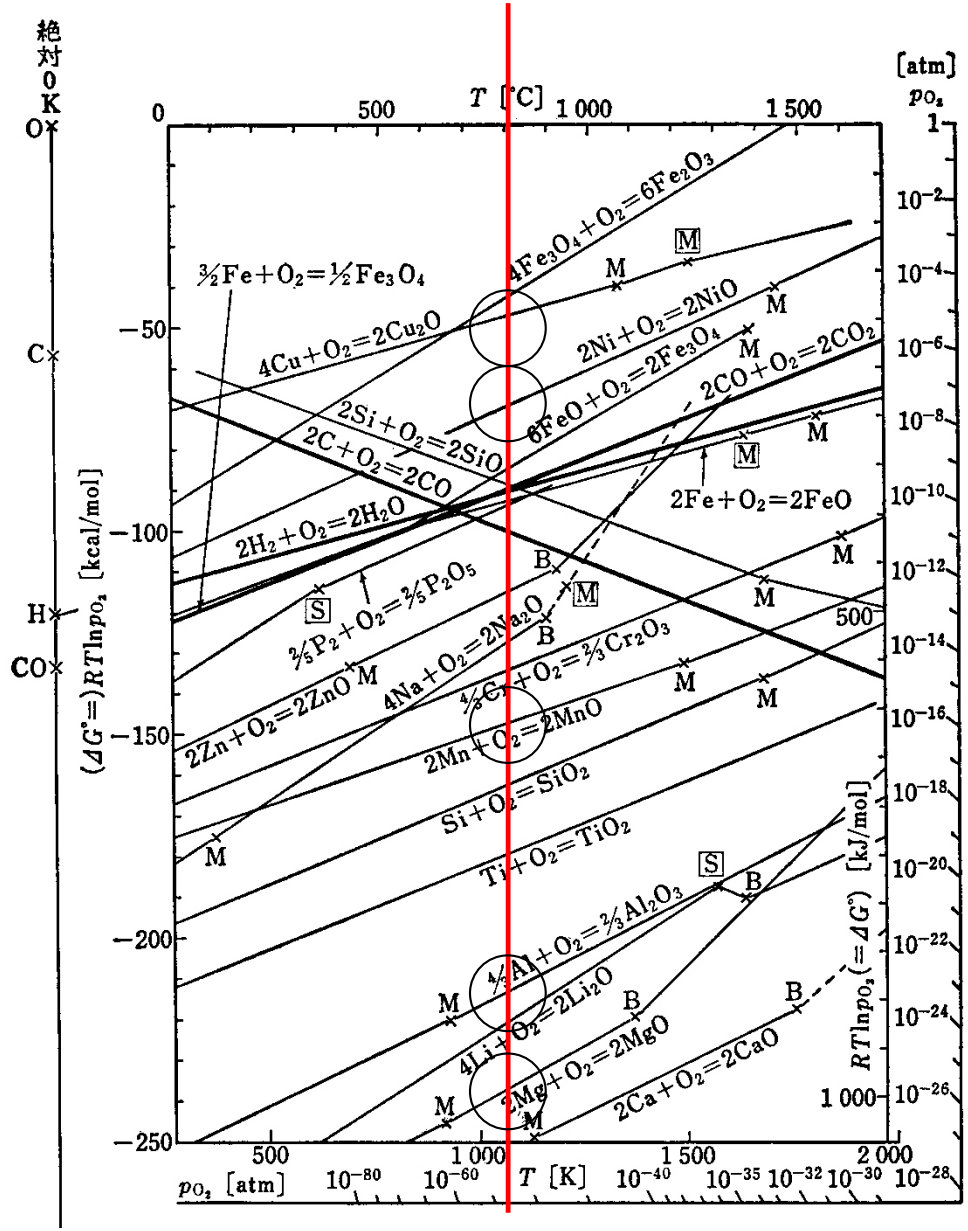
- a 850K existe o equilíbrio 4 {Na} + 2/3 <Cr_2O_3> = 2 <Na_2O> + 4/3 <Cr>

- abaixo de 850K, o <Na_2O> é mais estável que <Cr_2O_3>;

- a 850K, <Na_2O> e <Cr_2O_3> encontram-se em equilíbrio

- acima de 850K, <Cr_2O_3> é mais estável que <Na_2O>

5) Oxidação e redução seletivas



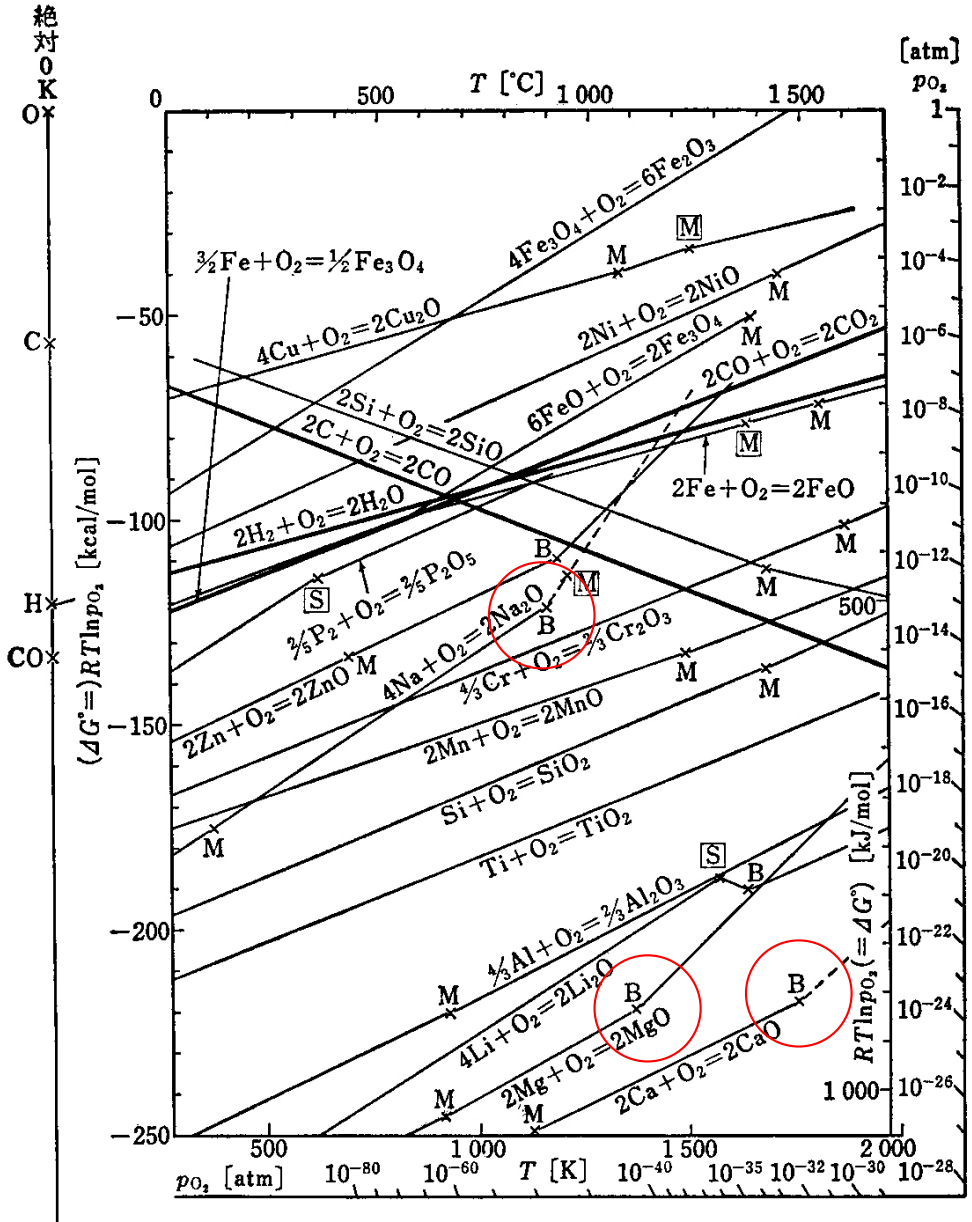
Considere-se um minério de Cu hipotético contendo NiO, MnO, MgO, CaO e **Cu_2O** como principal constituinte.

- Se Alumínio for utilizado como redutor deste minério, o cobre resultante da redução estará contaminado com Ni e Mn porque Al é redutor em relação aos óxidos Cu_2O, NiO e MnO;

- CaO e MgO não serão reduzidos porque estes óxidos são mais estáveis que Al_2O_3. Assim, CaO e MgO resultarão como componentes da escória do processo de redução

6) ΔS° da reação

$$\Delta G° = \Delta H° - T.\ \Delta S°$$



- Os valores de ΔS° são semelhantes, independentemente da reação considerada.
- Somente há grandes variações nas transformações L=G

ΔG° de formação dos óxidos é tanto mais negativa quanto mais baixa a T. Qual a implicação disto ?

Van't Hoff