

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

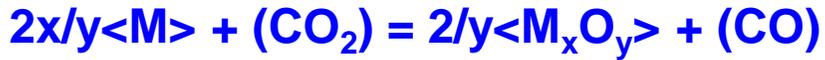
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM

REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO



- $K_1 = p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$
- Referência: ponto C
 - $K_2 = p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$
- Referência: ponto H

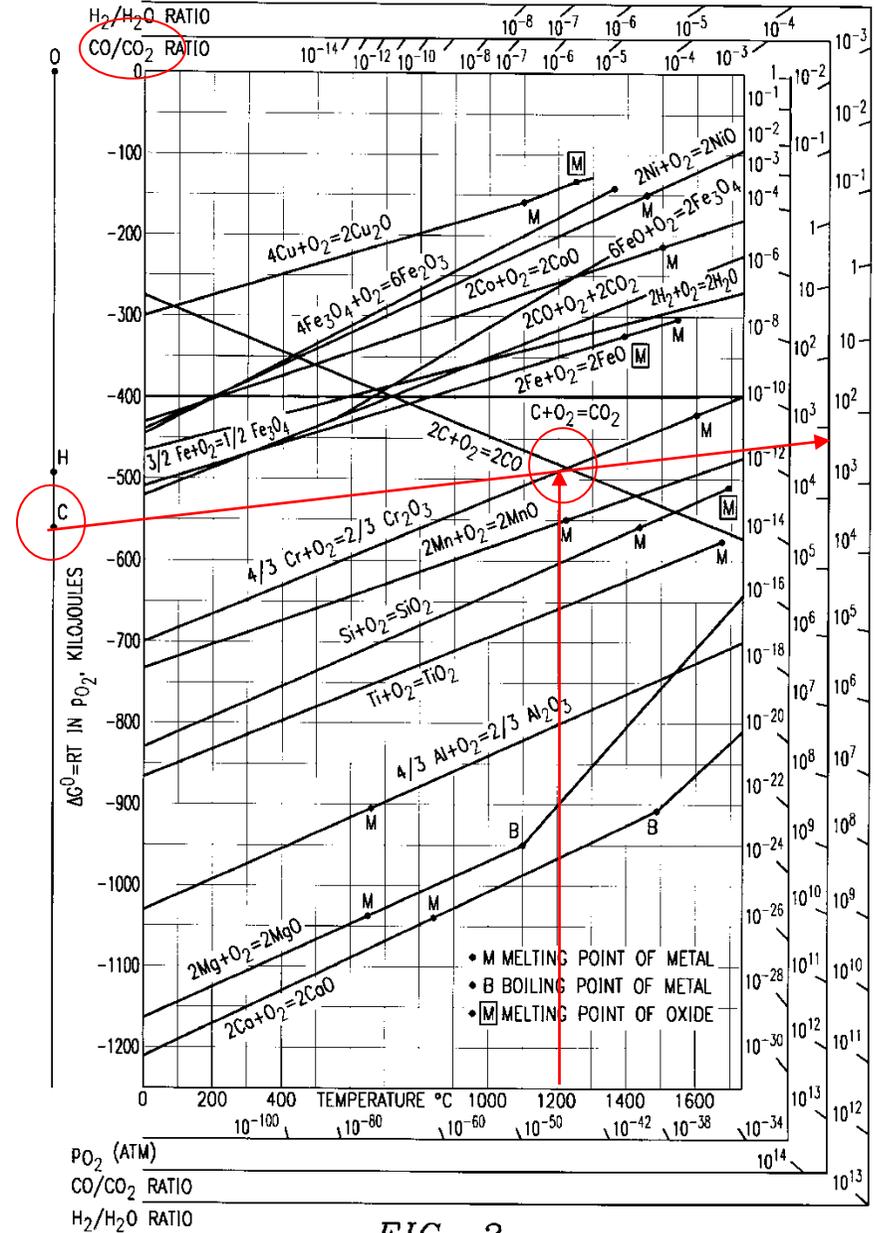
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



Relação p_{CO}/p_{CO_2} de equilíbrio

Para o Cr_2O_3 a $1220^\circ C$:

- $p_{CO}/p_{CO_2} = 10^{3,2}$
- Qualquer ponto da reta tem a mesma p_{CO}/p_{CO_2}



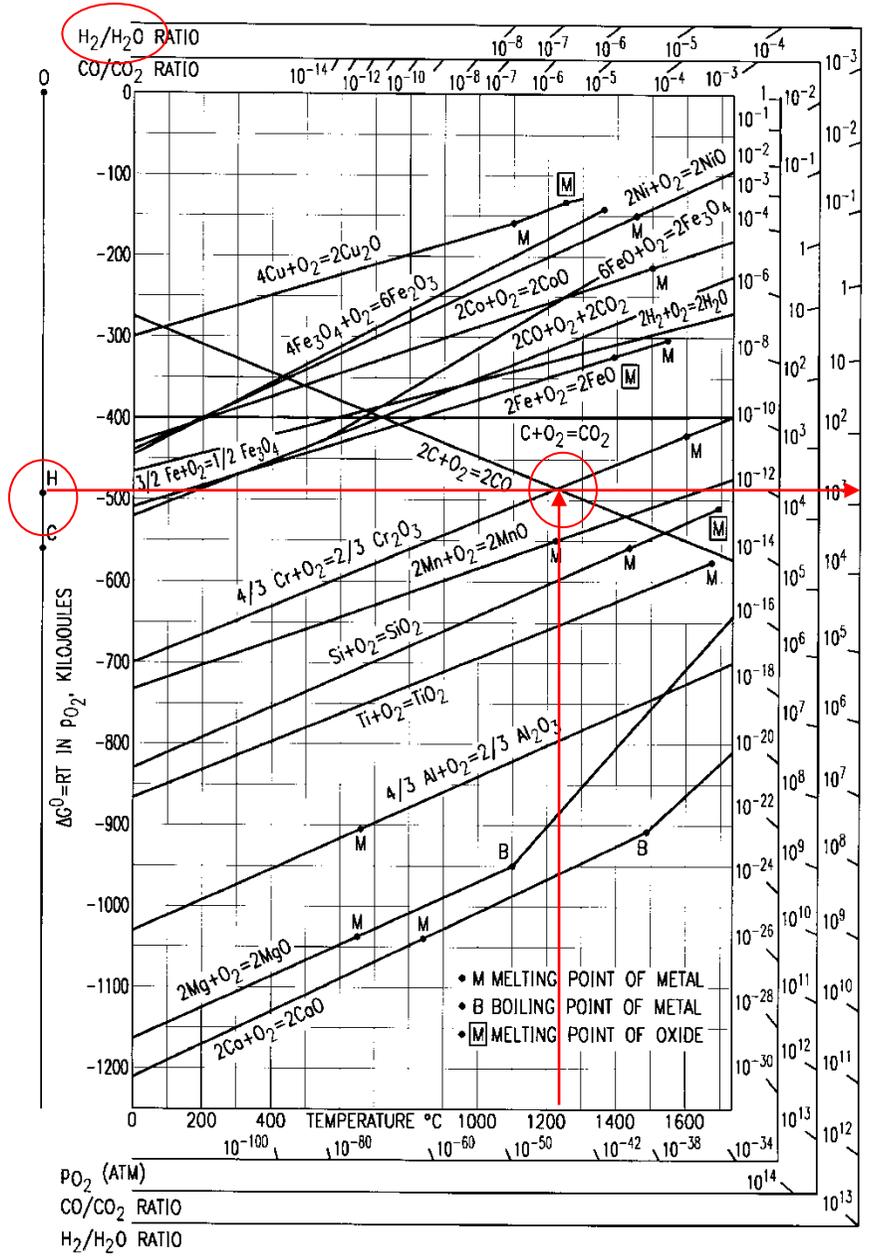
DIAGRAMAS DE ELLINGHAM



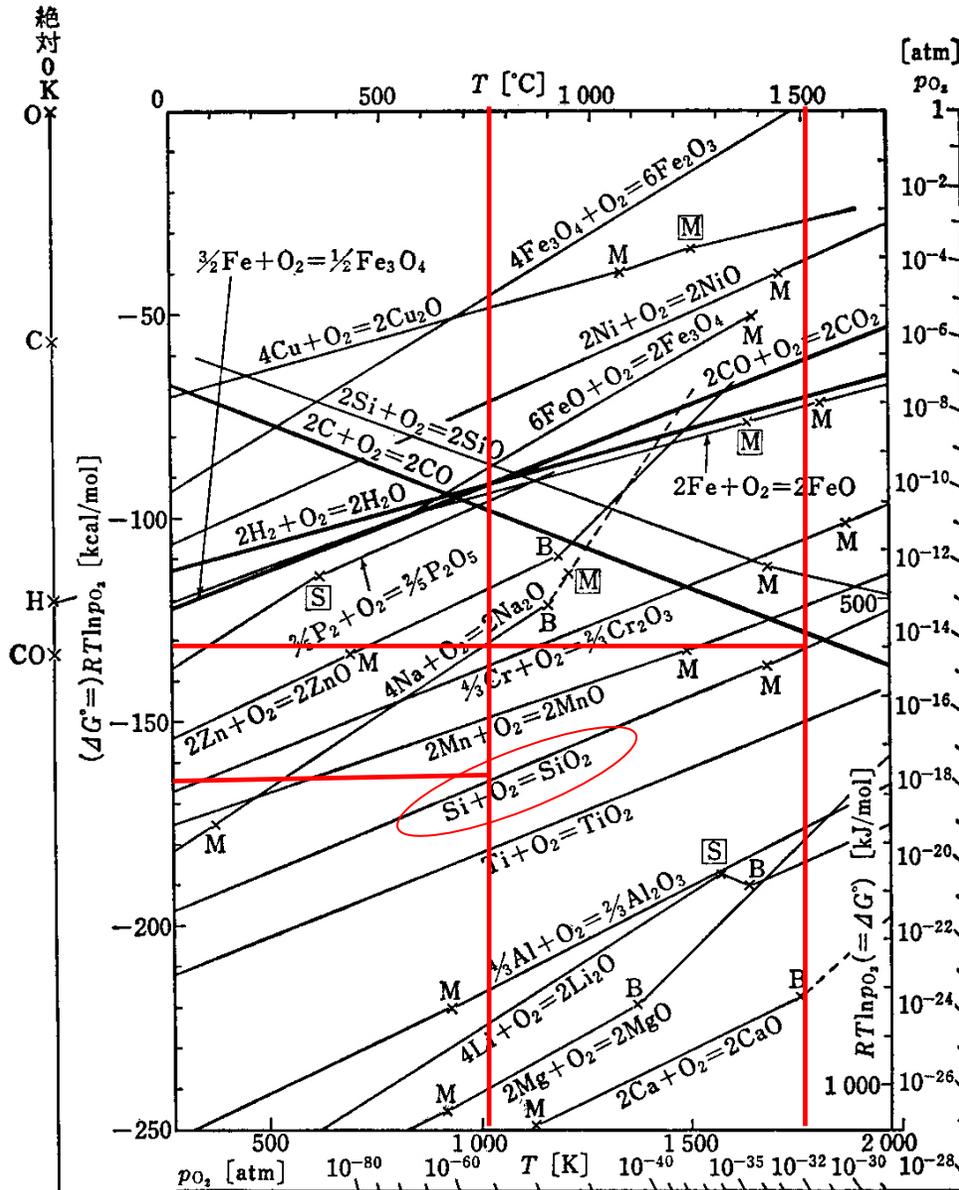
Relação p_{H_2}/p_{H_2O} de equilíbrio

Para o Cr_2O_3 a $1220^\circ C$:

- $p_{H_2}/p_{H_2O} = 10^{2,8}$
- Qualquer ponto da reta tem a mesma p_{H_2}/p_{H_2O}



Informações que podem ser extraídas do diagrama de Ellingham



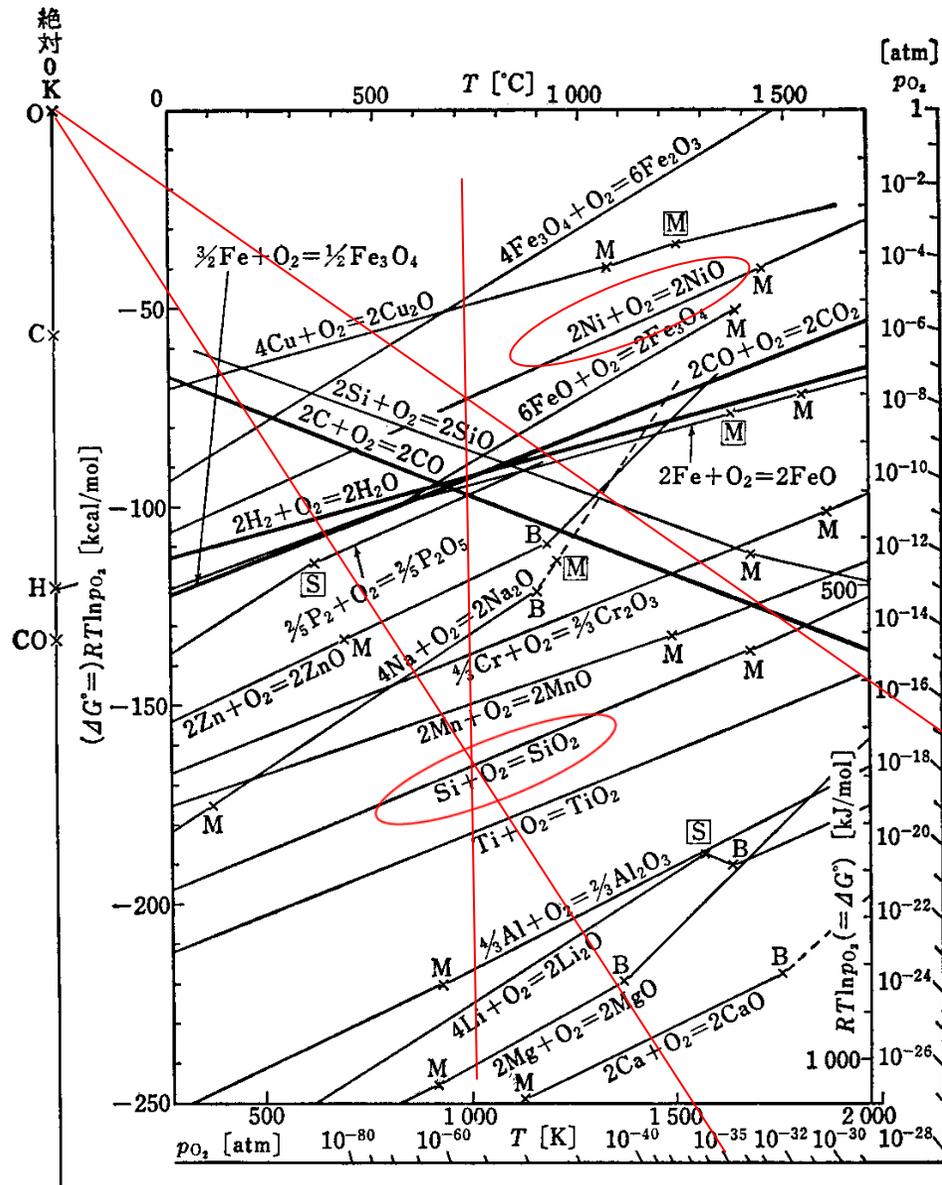
1) Valor de energia livre de Gibbs de uma reação a uma dada temperatura

Qual é o valor de ΔG° da reação?

$\langle \text{Si} \rangle + (\text{O}_2) = \langle \text{SiO}_2 \rangle$ a 1000K ?

$\{\text{Si}\} + (\text{O}_2) = \langle \text{SiO}_2 \rangle$ a 1800K ?

2) Análise da estabilidade relativa dos óxidos



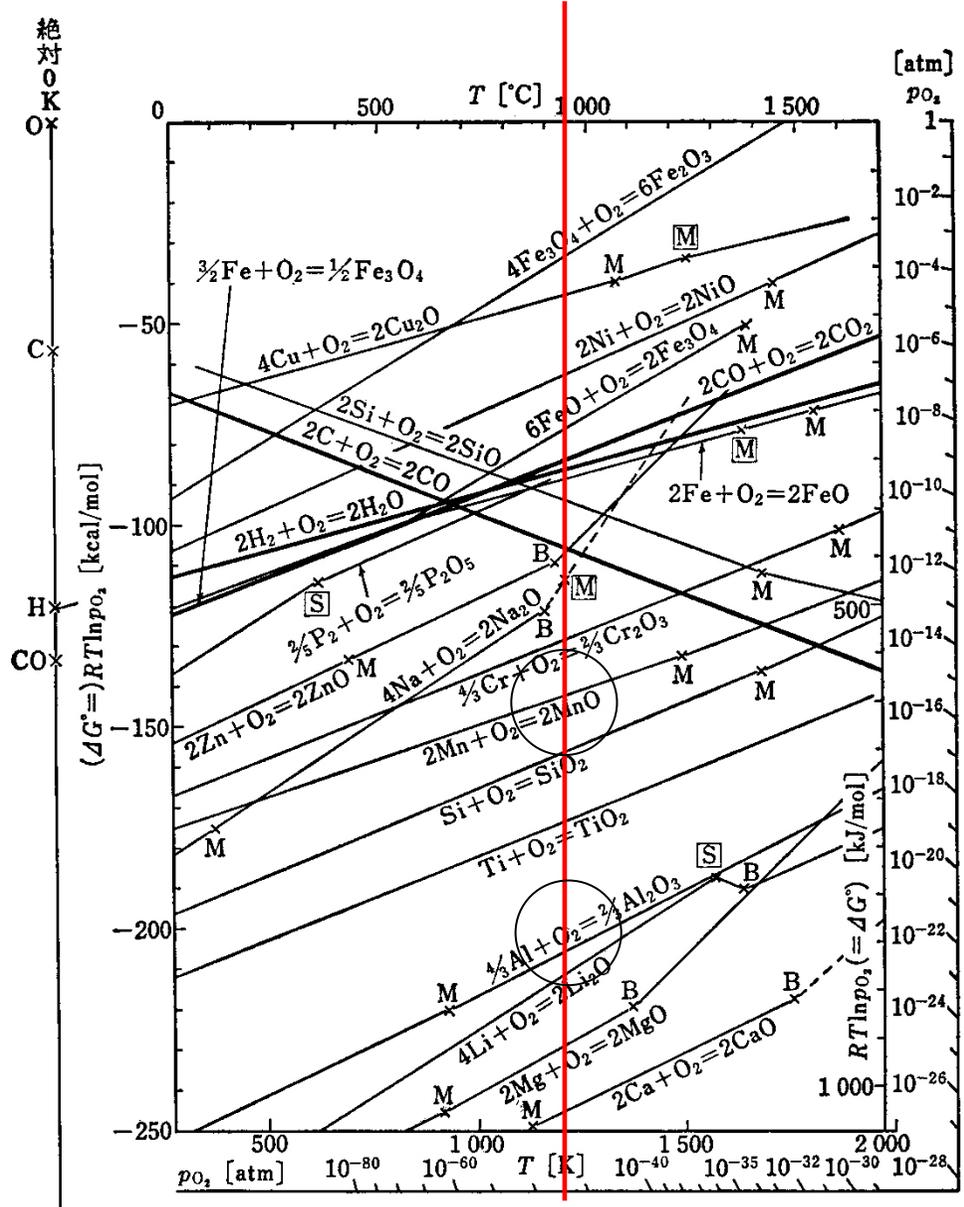
$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln(p_{O_2})$$

Quanto menor o valor de ΔG° , menor é p_{O_2} ;

- 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_{O_2} do sistema $\langle Si \rangle / \langle SiO_2 \rangle$ é maior do que a do sistema $2 \langle Ni \rangle / 2 \langle NiO \rangle$

SiO₂ é mais estável que NiO;

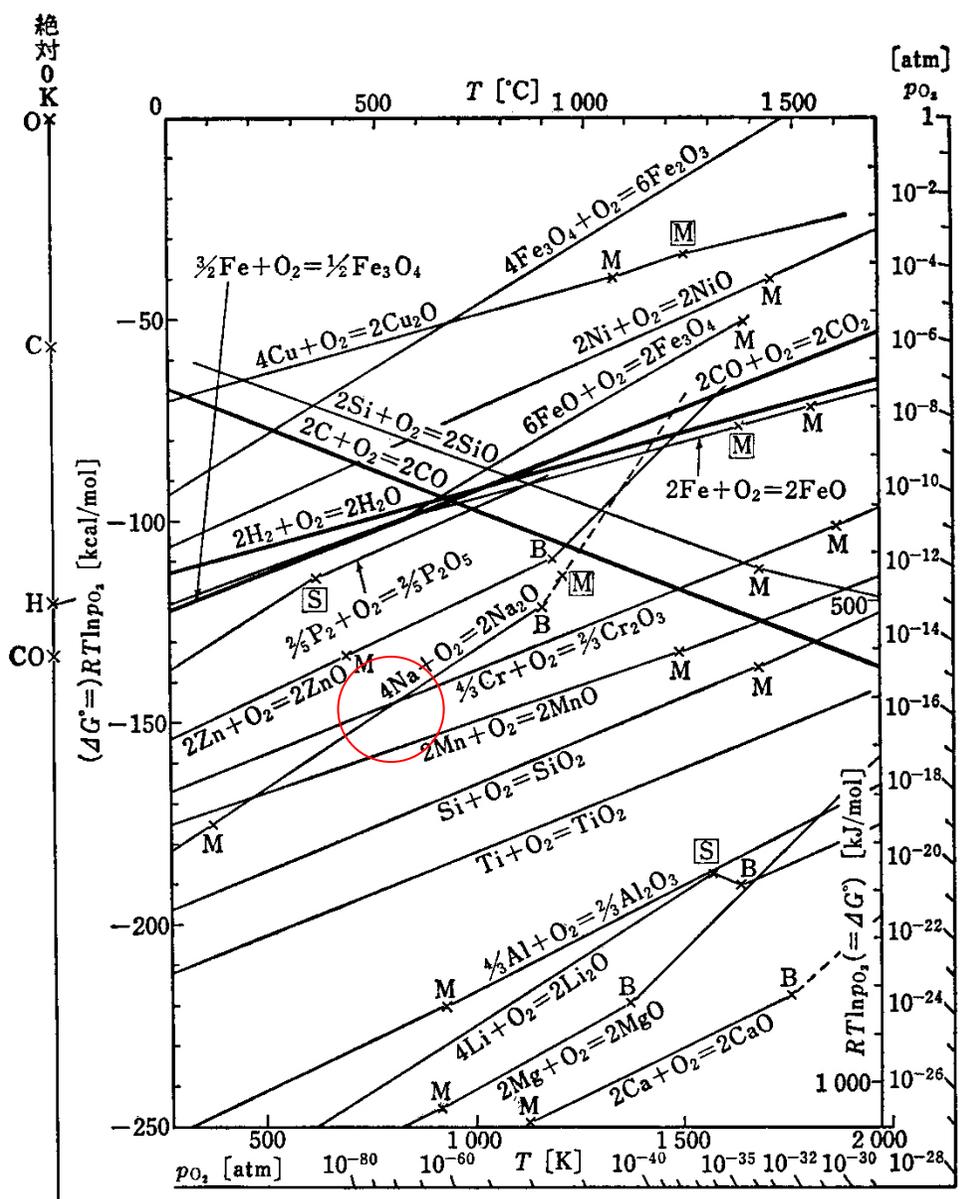
3) Capacidade redutora dos metais



$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln(p_{O_2})$$

- 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 $\langle MnO \rangle$ para obtenção de $\langle Mn \rangle$ metálico

4) Equilíbrio entre compostos



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

• a 850K, ΔG° dos sistemas $4 \{Na\} / 2 \langle Na_2O \rangle$ e $4/3 \langle Cr \rangle / 2/3 \langle Cr_2O_3 \rangle$ são iguais

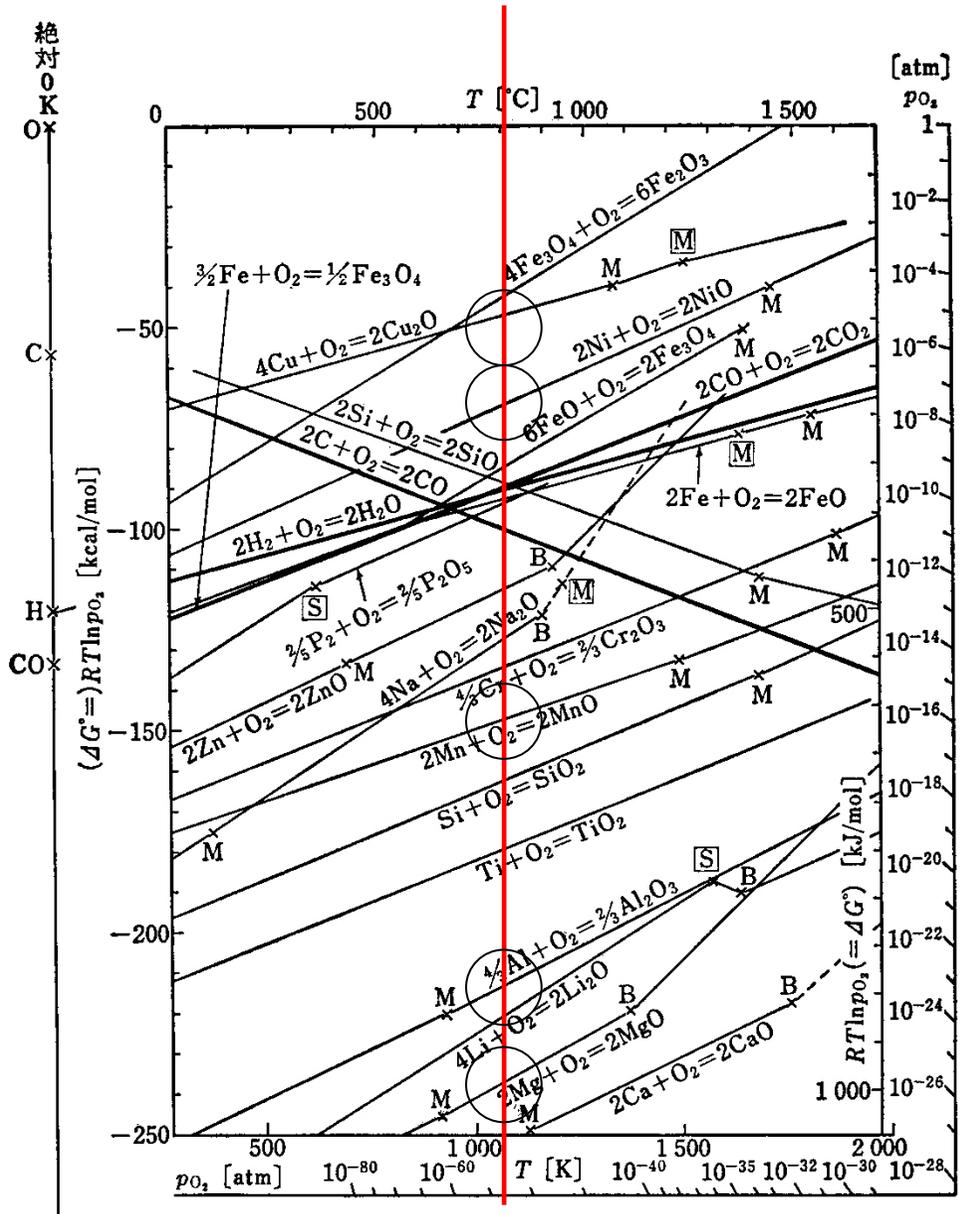
• a 850K existe o equilíbrio $4 \{Na\} + 2/3 \langle Cr_2O_3 \rangle = 2 \langle Na_2O \rangle + 4/3 \langle Cr \rangle$

• abaixo de 850K, o $\langle Na_2O \rangle$ é mais estável que $\langle Cr_2O_3 \rangle$;

• a 850K, $\langle Na_2O \rangle$ e $\langle Cr_2O_3 \rangle$ encontram-se em equilíbrio

• acima de 850K, $\langle Cr_2O_3 \rangle$ é mais estável que $\langle Na_2O \rangle$

5) Oxidação e redução seletivas

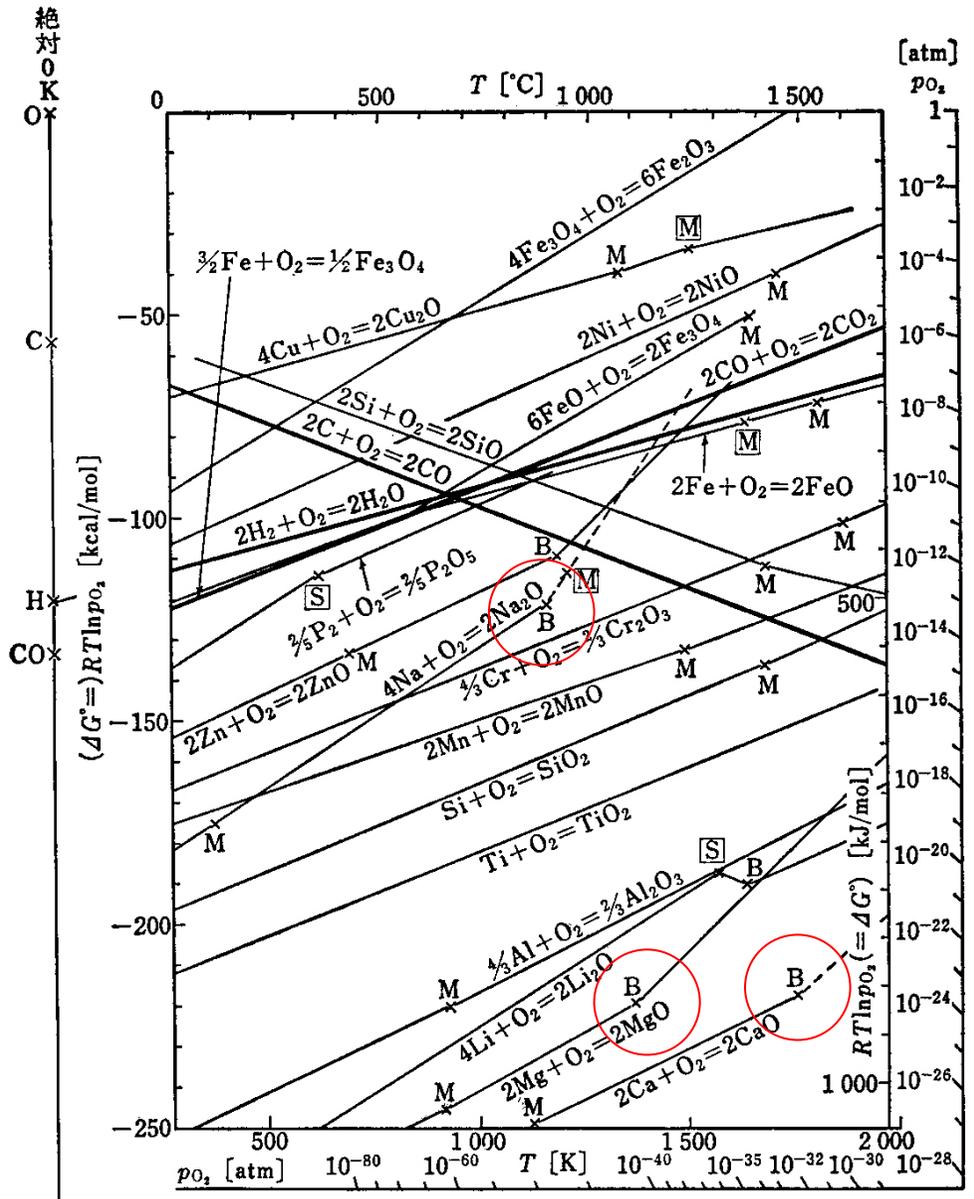


Considere-se um minério de Cu hipotético contendo NiO, MnO, MgO, CaO e **Cu₂O** como principal constituinte.

- 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 Cu₂O, NiO e MnO;
- CaO e MgO não serão reduzidos porque estes óxidos são mais estáveis que Al₂O₃. Assim, CaO e MgO resultarão como componentes da escória do processo de redução

6) ΔS° da reação

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$



- 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

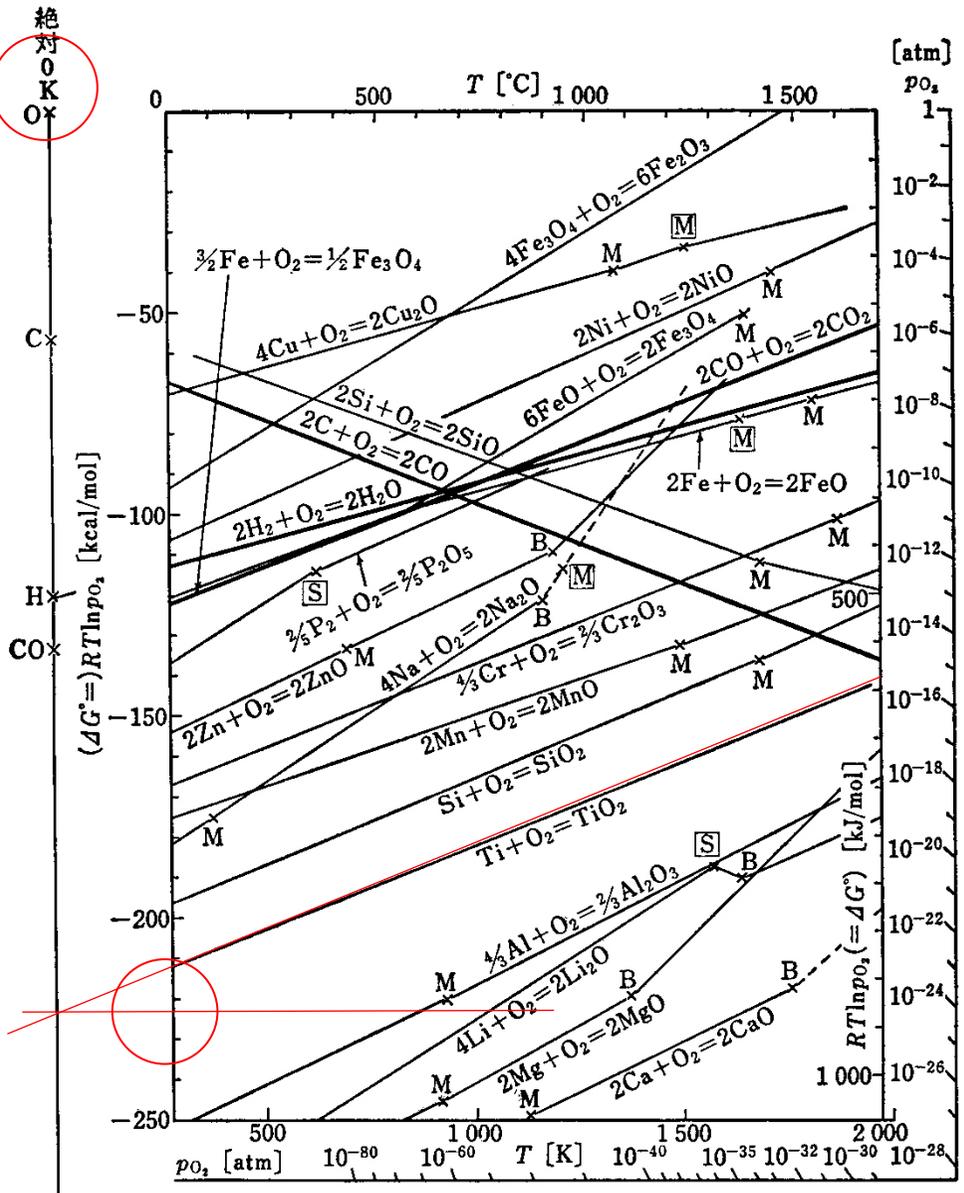
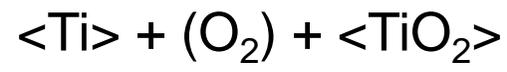
7) ΔH° da reação

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

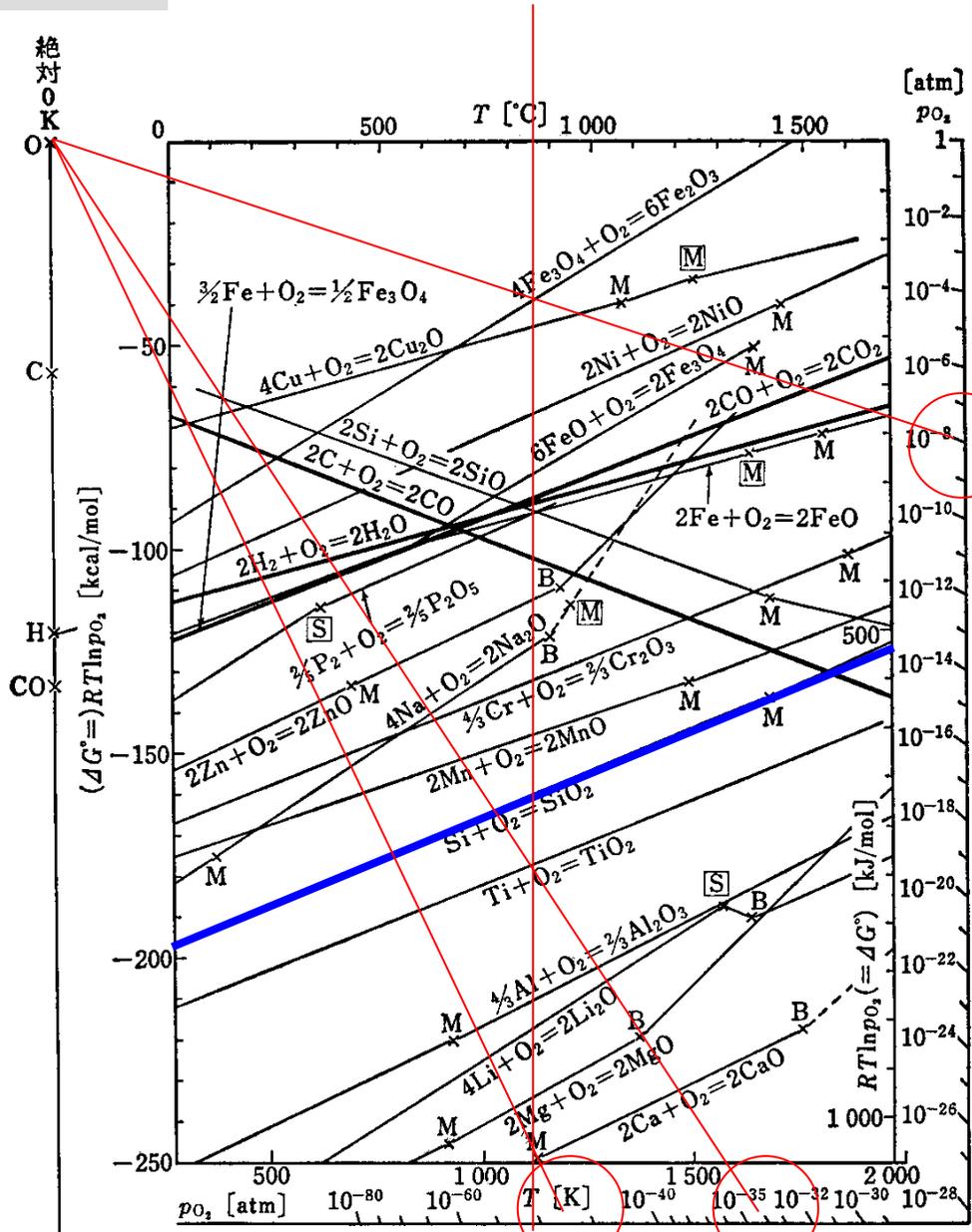
Para $T = 0K$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$$

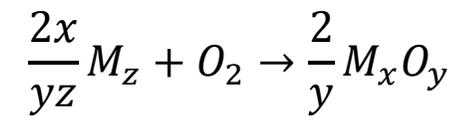
Determinar o valor de ΔH° da reação



8) Zonas de estabilidade do metal e do óxido

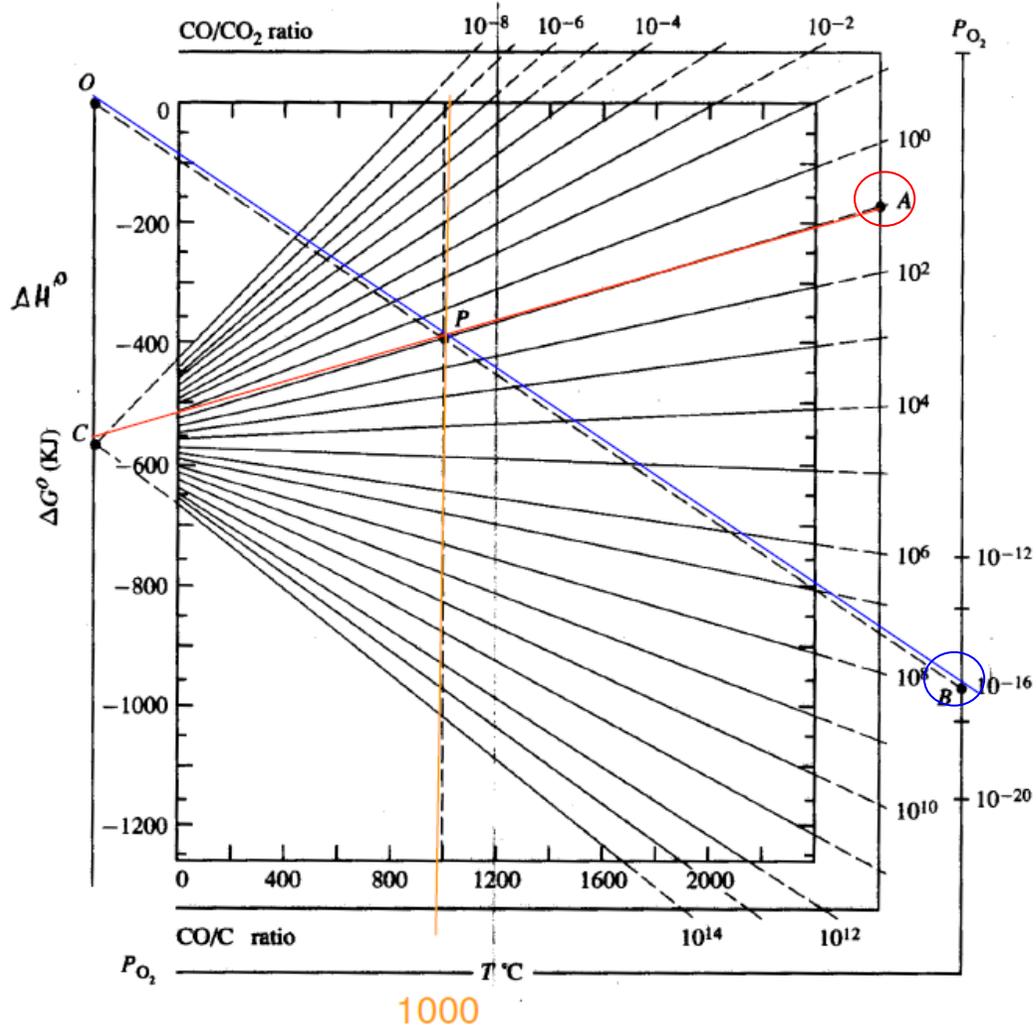


Considere a linha representativa do equilíbrio genérico



- na zona acima da linha p_{O_2} é maior. Consequentemente o óxido é estável
- na zona abaixo da linha de equilíbrio, o metal é mais estável

9) Controle de atmosfera



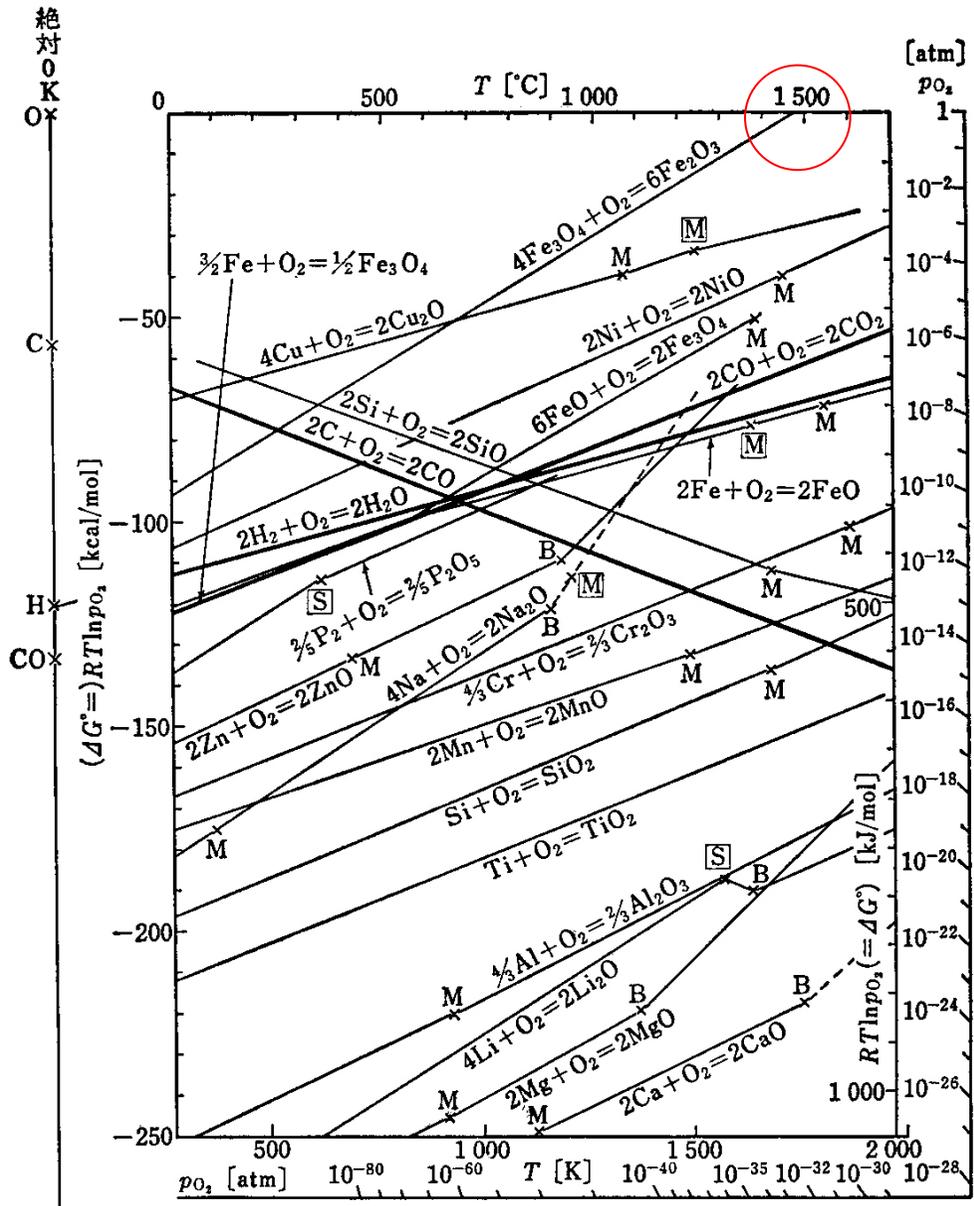
Para a temperatura de 1000°C:

- O ponto P tem:
 - Uma $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ de 10 (A)
 - Uma p_{O_2} igual a 10^{-16} (B)
 - na zona acima da linha p_{O_2} : sempre maior

Consequência: a atmosfera CO-CO₂ tem uma $p_{\text{O}_2} = 10^{-16}$

- Aumentando a relação CO/CO₂ a p_{O_2} diminui
- O mesmo acontece para as atmosfera contendo H₂-H₂O

10) Temperatura de decomposição

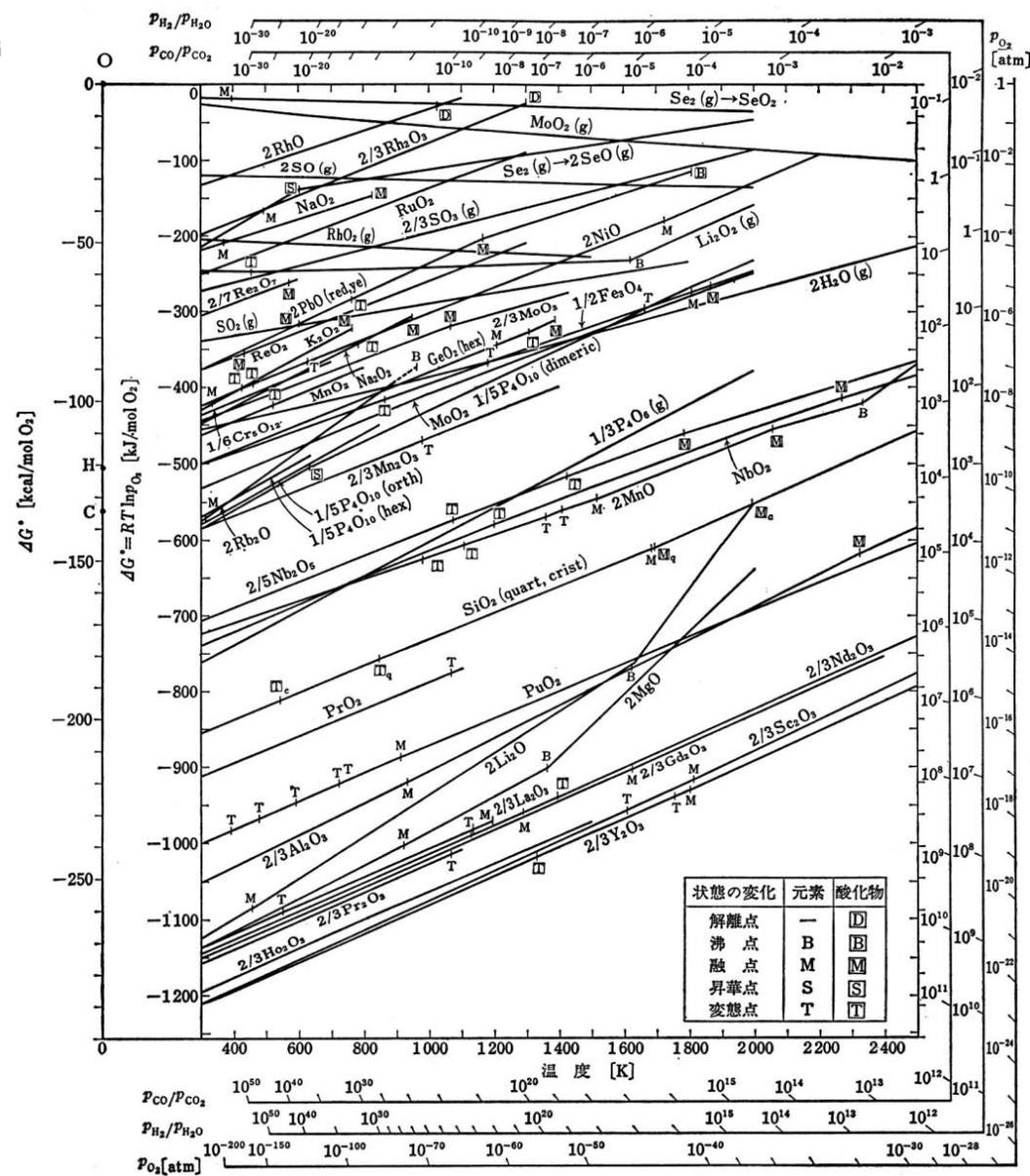
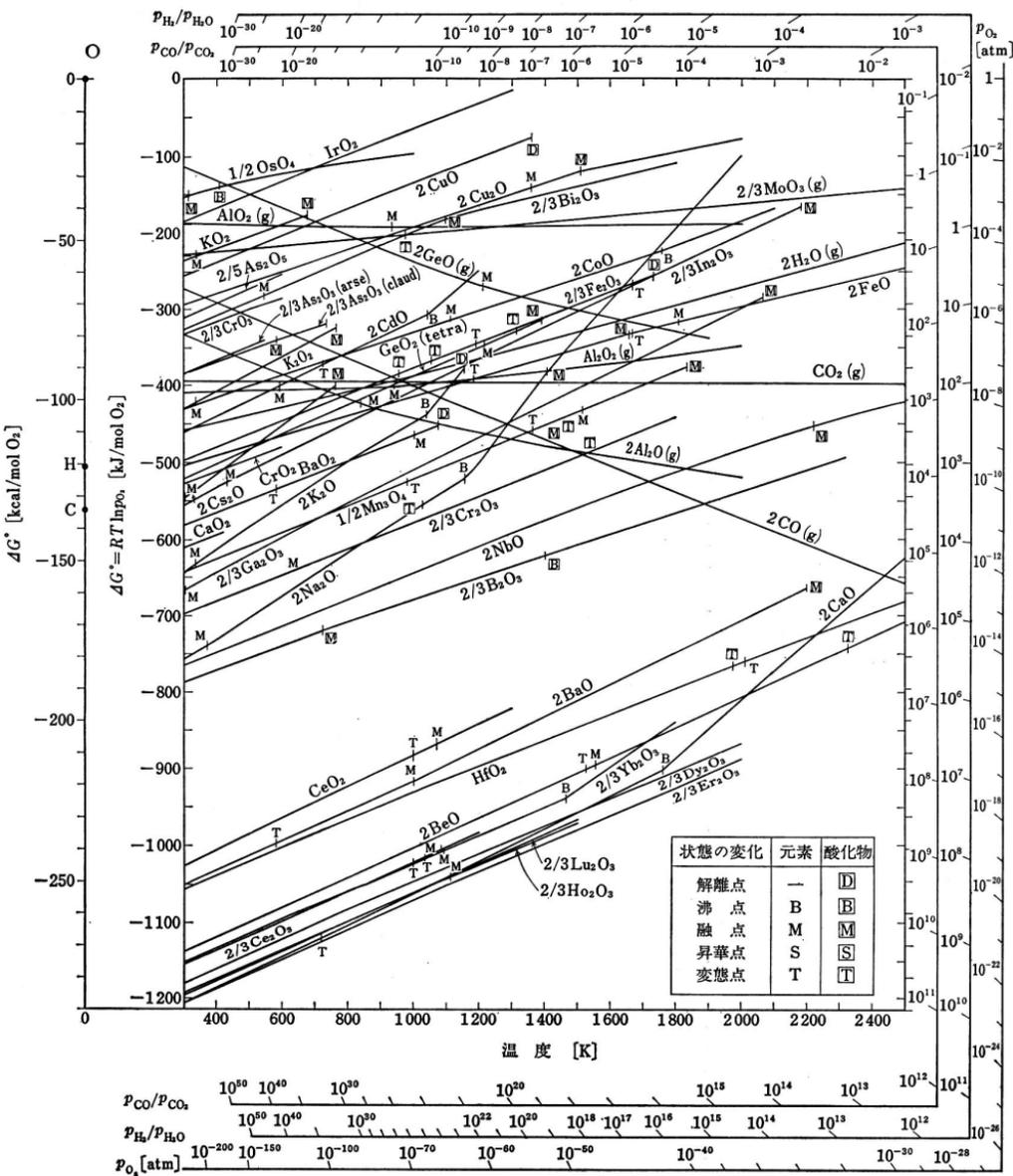


Temperatura que o ΔG torna-se positivo

$$\frac{2}{y} M_x O_y = \frac{2x}{yz} M_z + O_2$$

- é menor quanto menos estável for o óxido

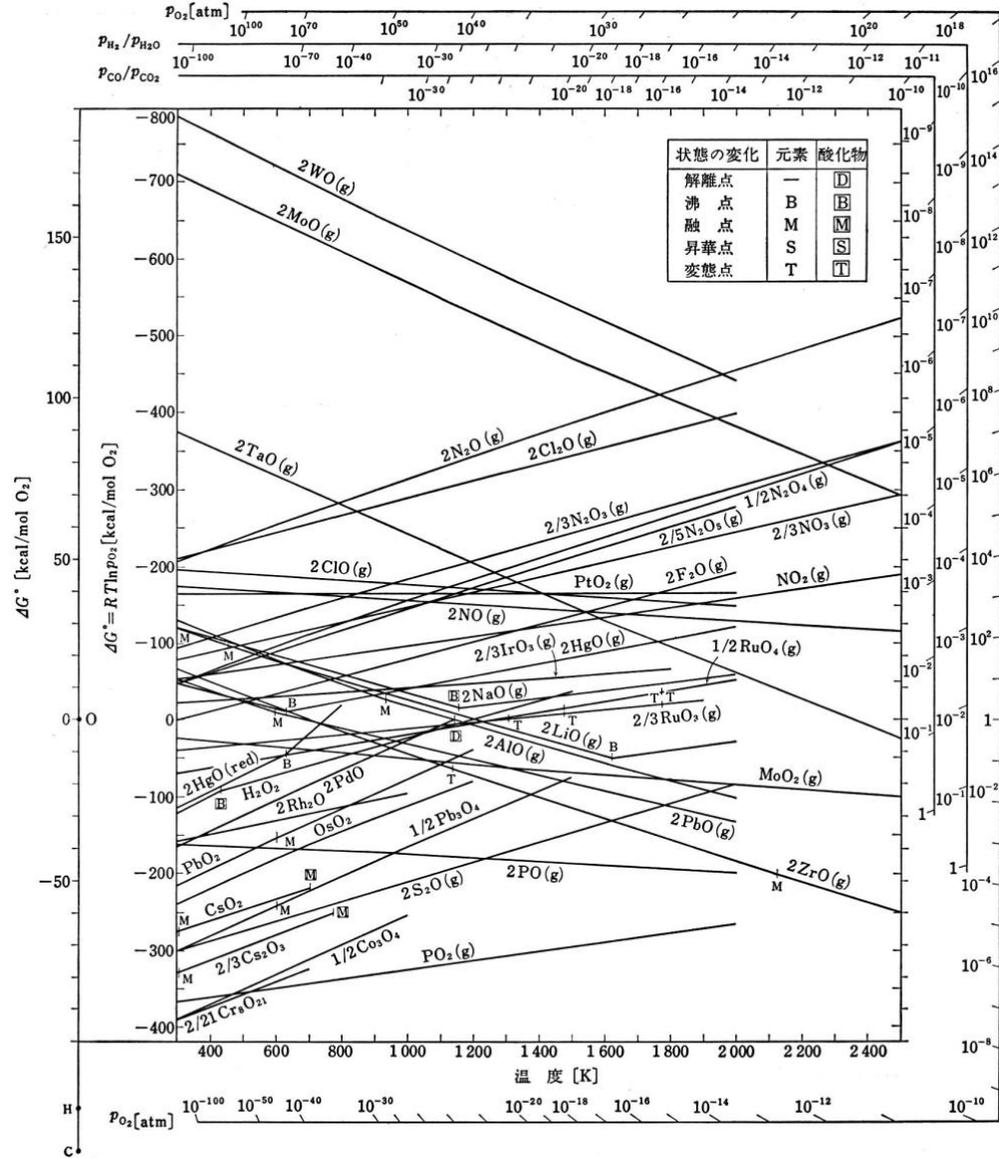
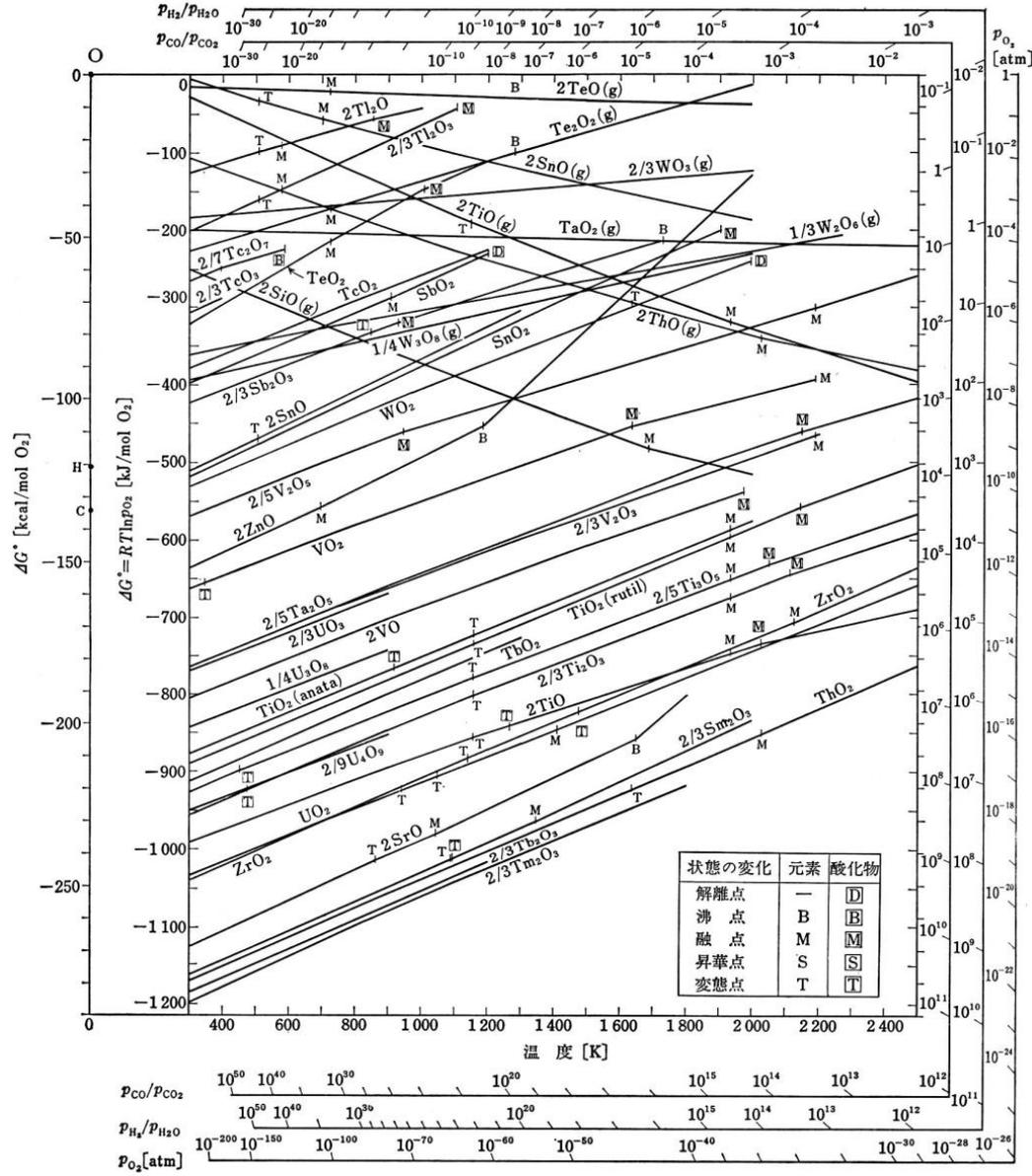
Diagramas de Ellingham para Óxidos (I)

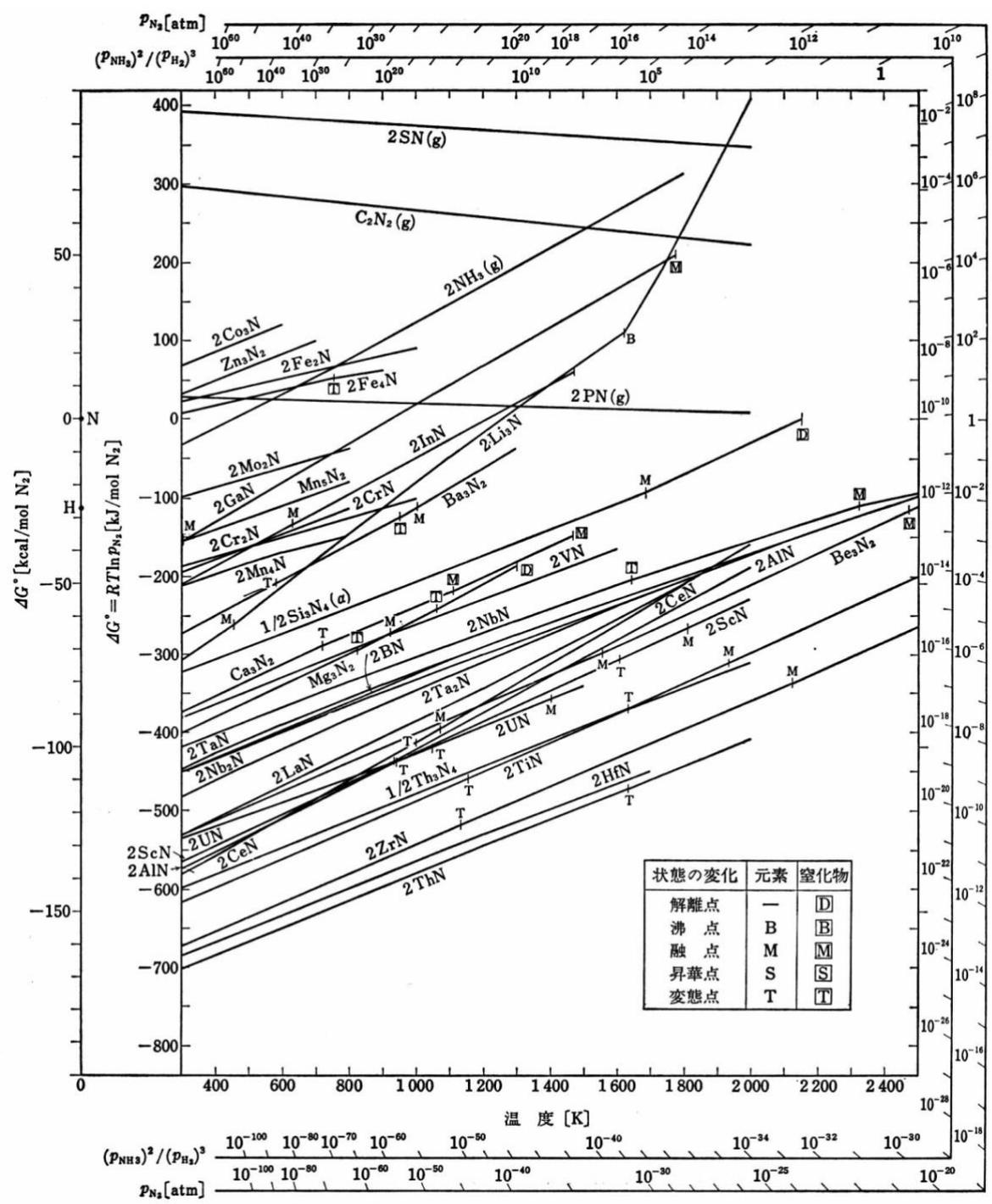




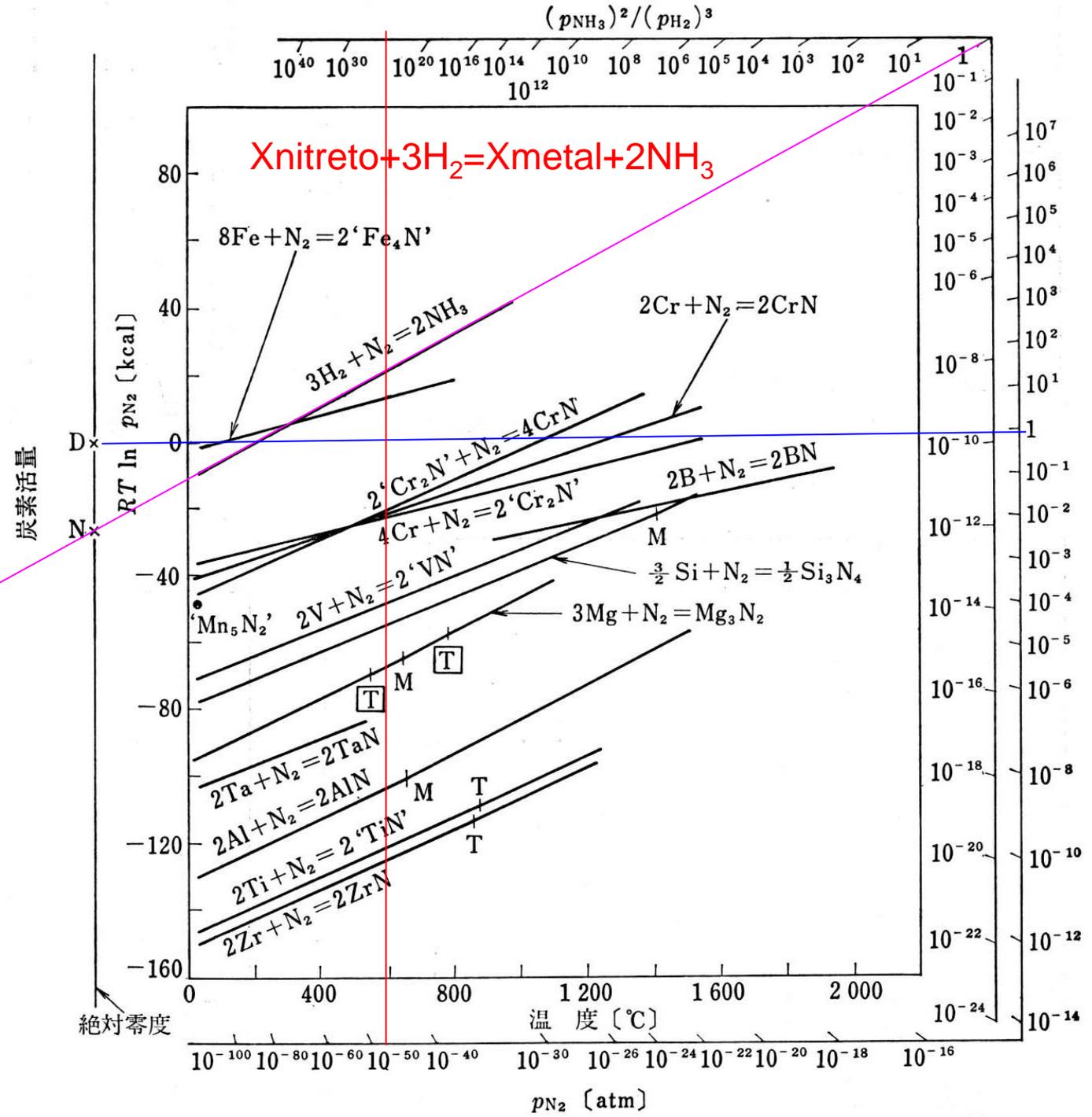
METMAT

Diagramas de Ellingham para Óxidos (II)





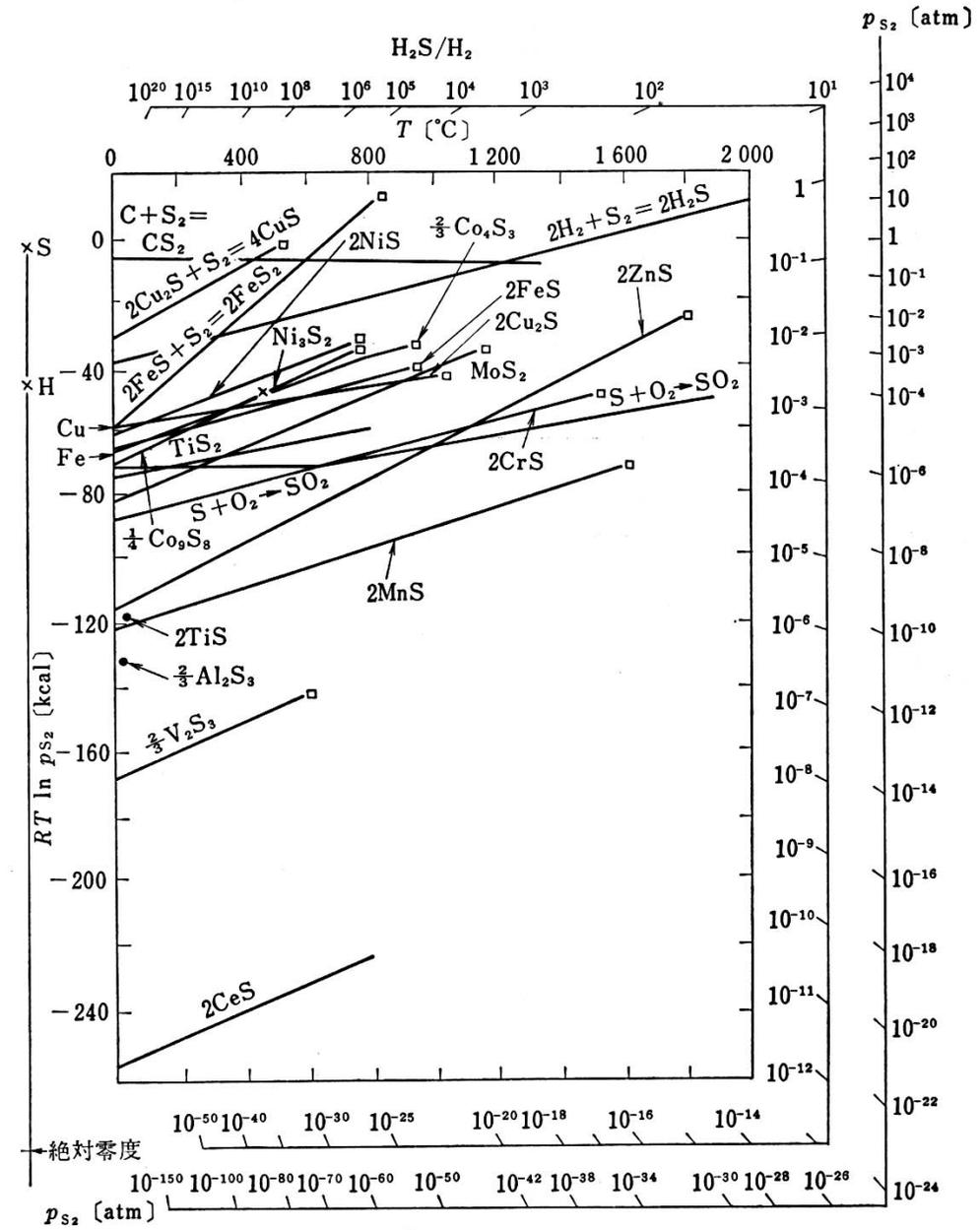
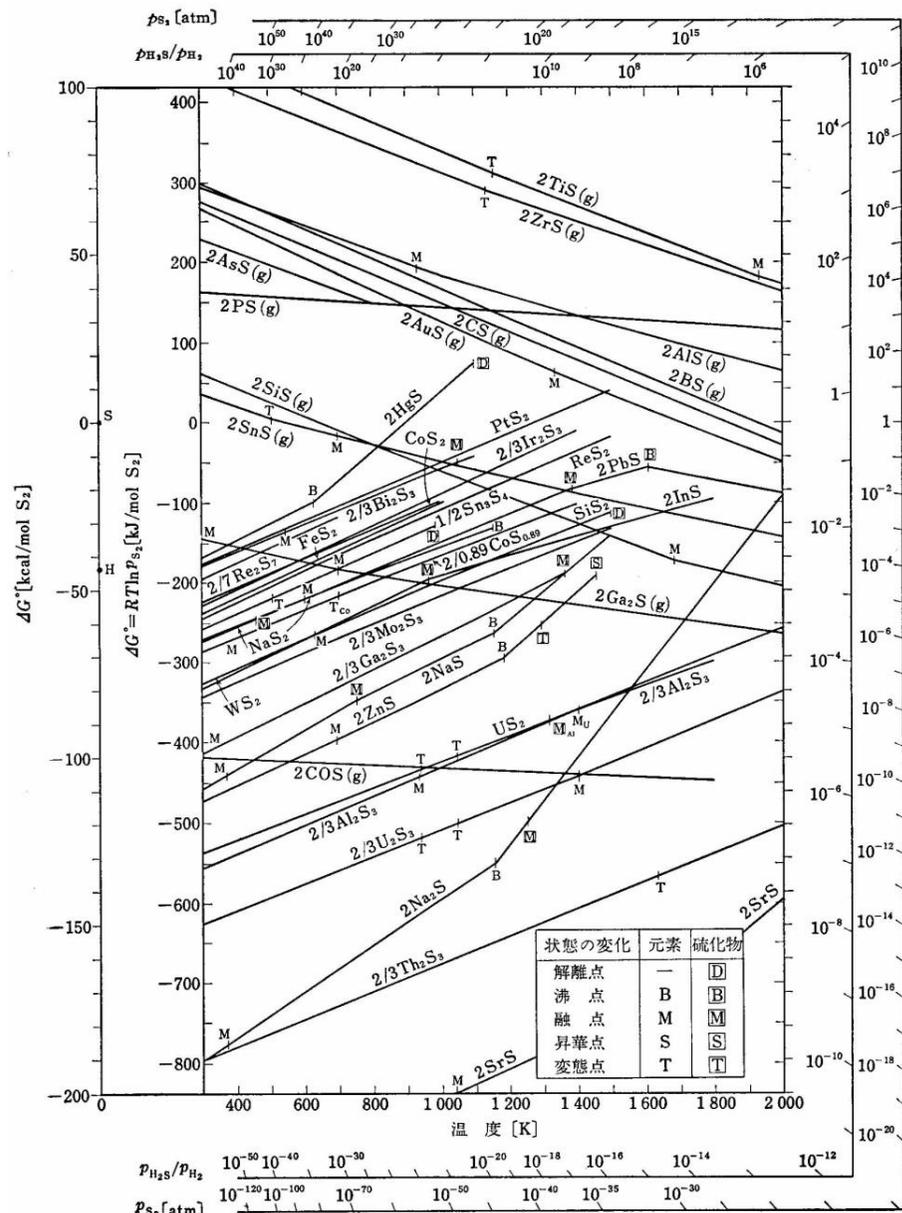
Diagramas de Ellingham para Nitretos



Diagramas de Ellingham para Nitretos



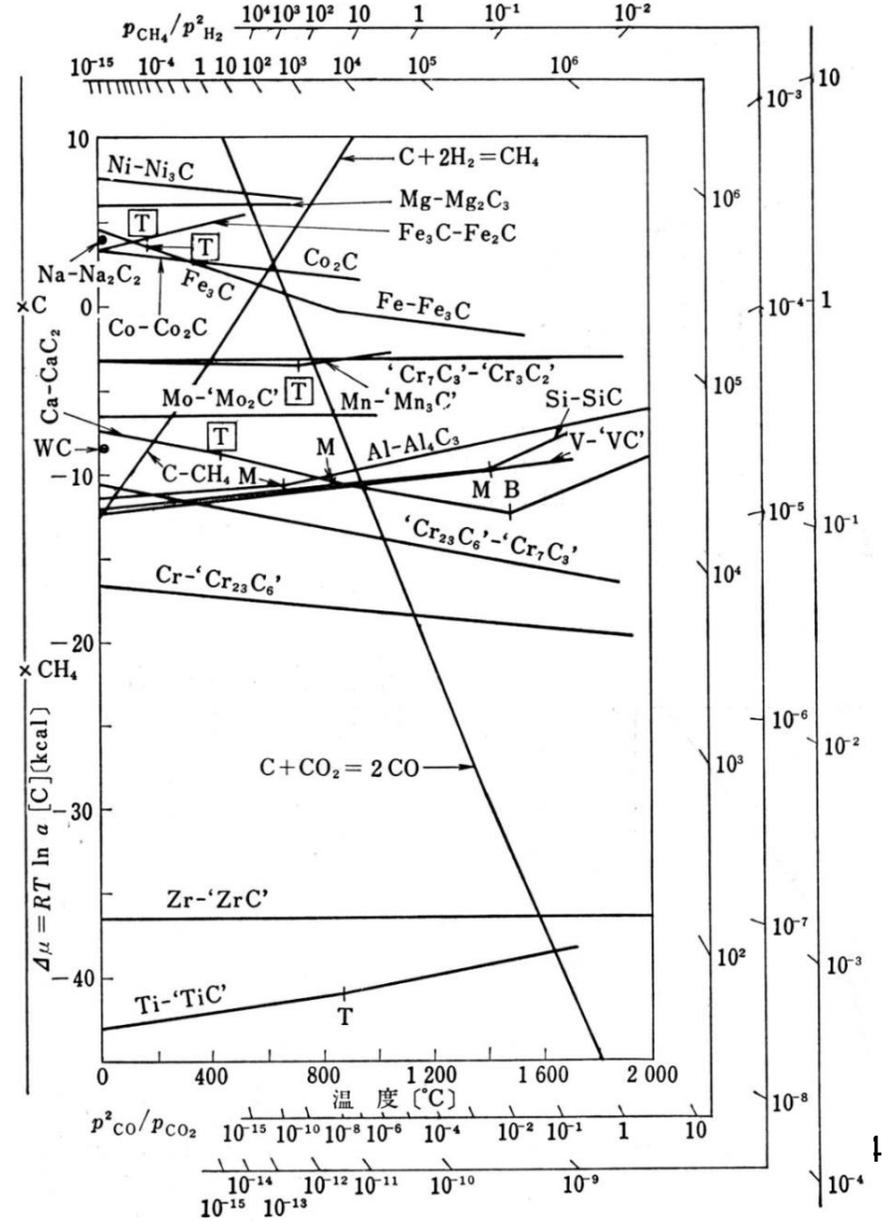
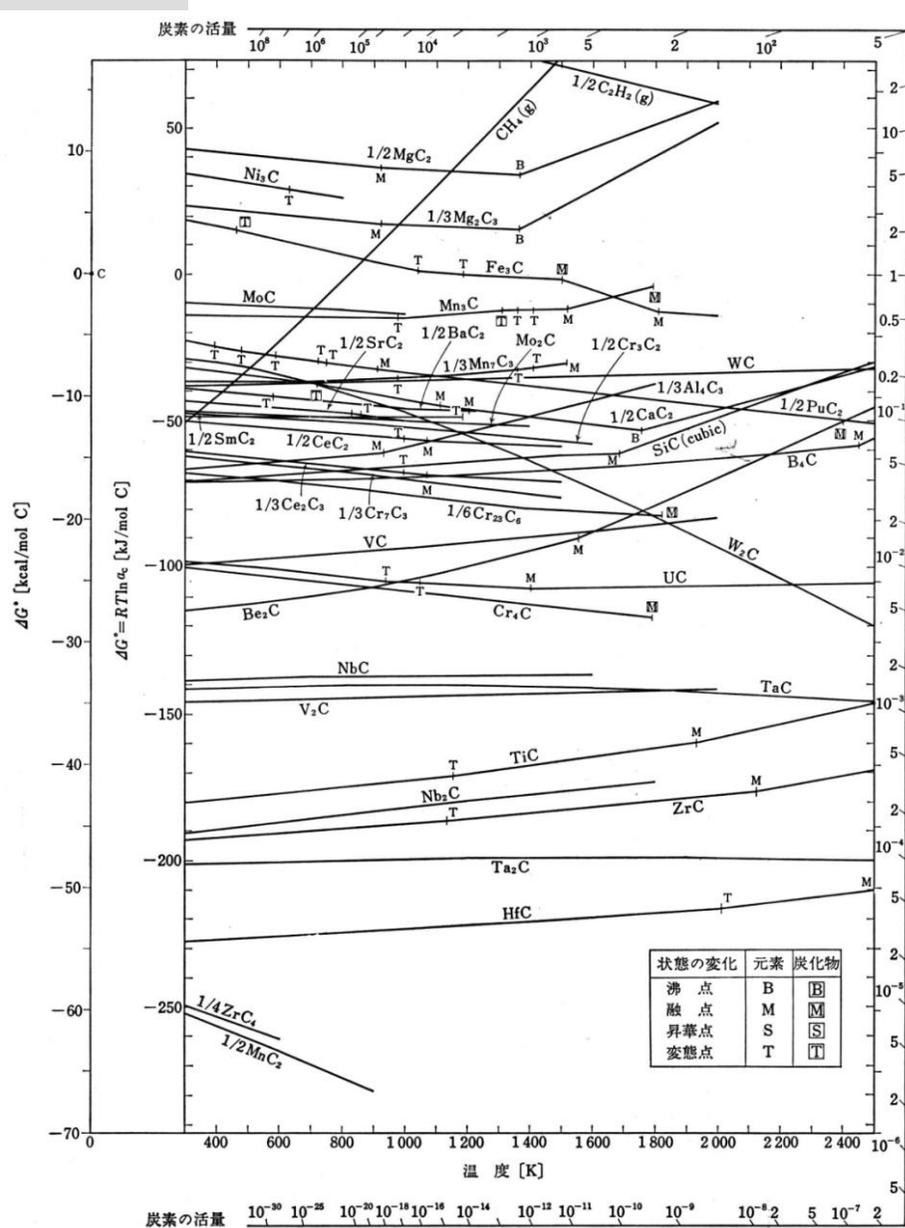
Diagramas de Ellingham para Sulfetos



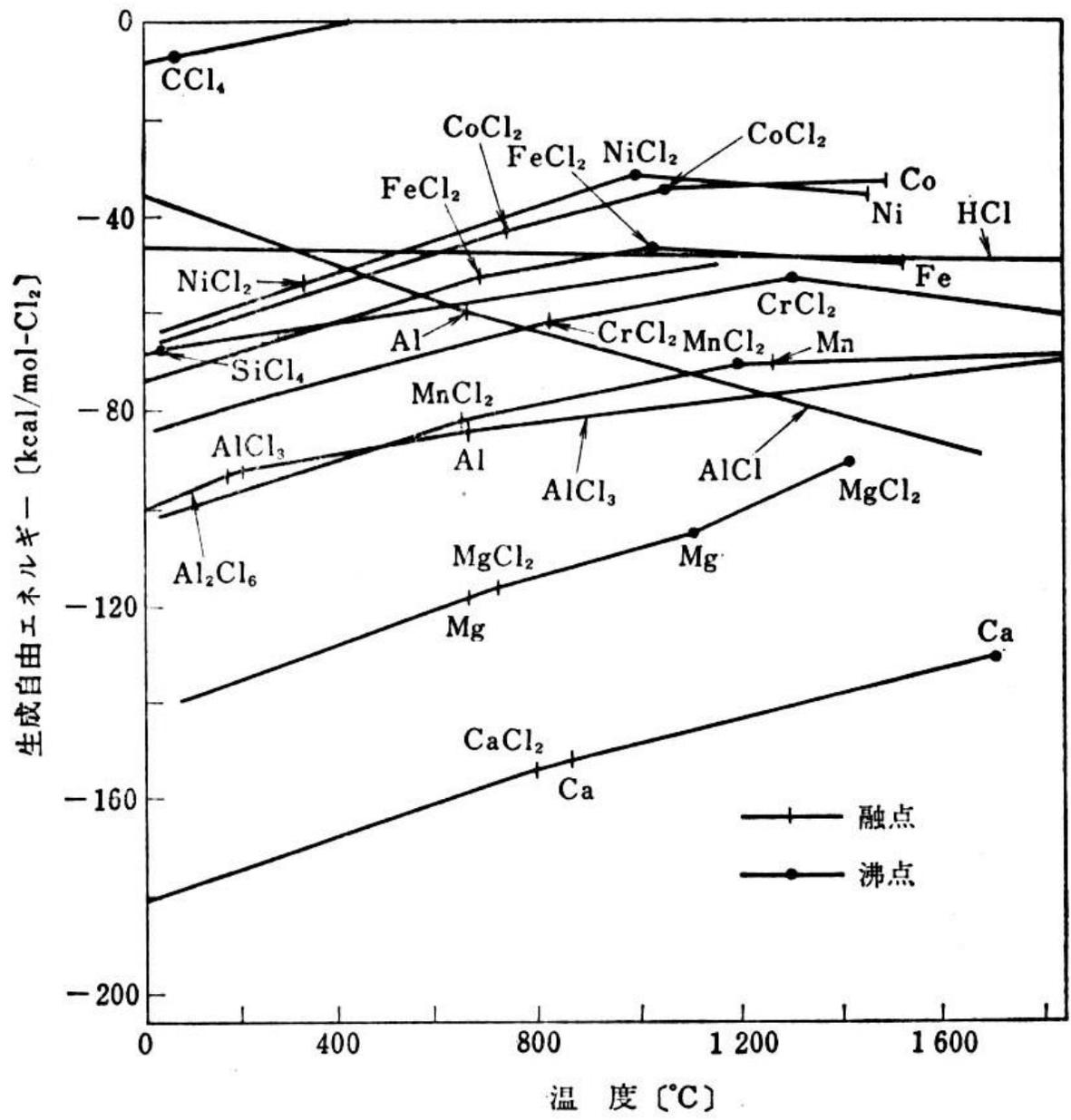


METMAT

Diagramas de Ellingham para Carbonetos

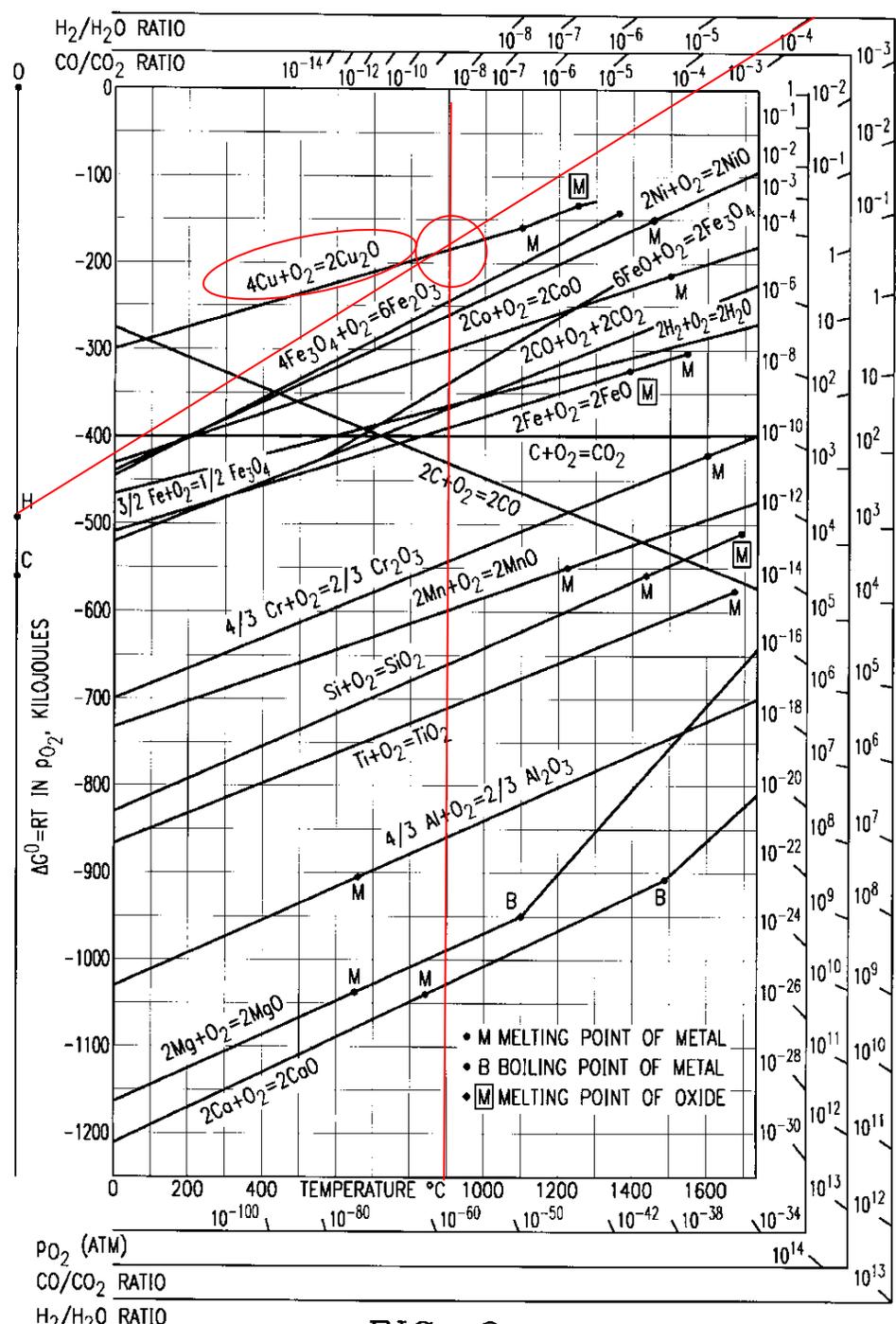


Diagramas de Ellingham para Cloretos



EXERCÍCIOS

- Qual a quantidade máxima de água que pode ser tolerada numa atmosfera de H_2 usada para prevenir a oxidação de amostras de cobre a $900^\circ C$?



$$\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right) = 10^4 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p_{H_2O} = 0,9999$$

FIG. 3

EXERCÍCIOS

- Magnésia (MgO) e quartzo (SiO_2) são materiais muito utilizados na confecção de cadinhos. Em que cadinho o alumínio a 900°C para não oxidaria? Qual é o outro efeito de um material de cadinho inadequado?

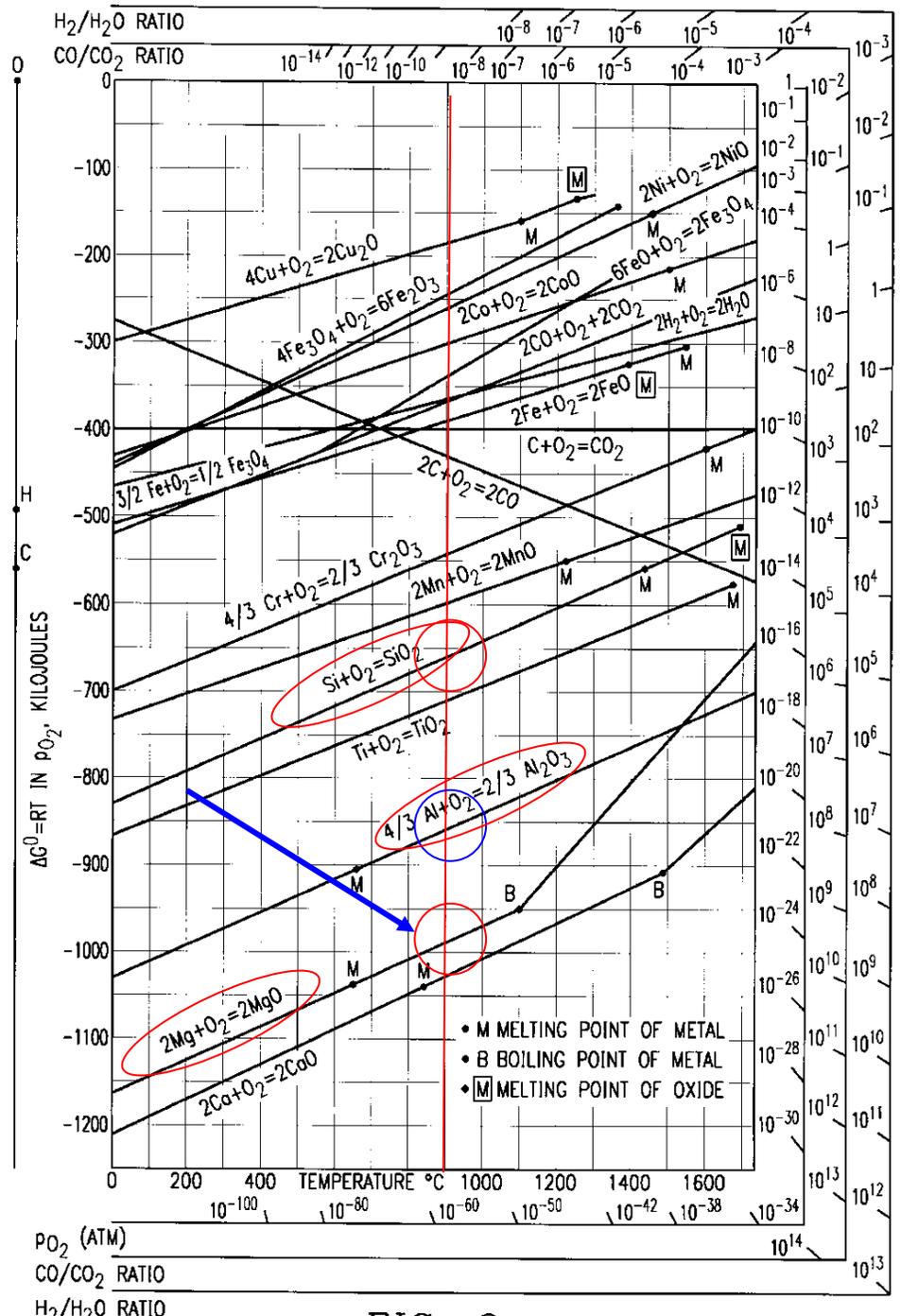


FIG. 3

EXERCÍCIOS

- Determine a temperatura na qual é termodinamicamente possível o carbono reduzir óxido de ferro para ferro na reação seguinte.
$$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$$

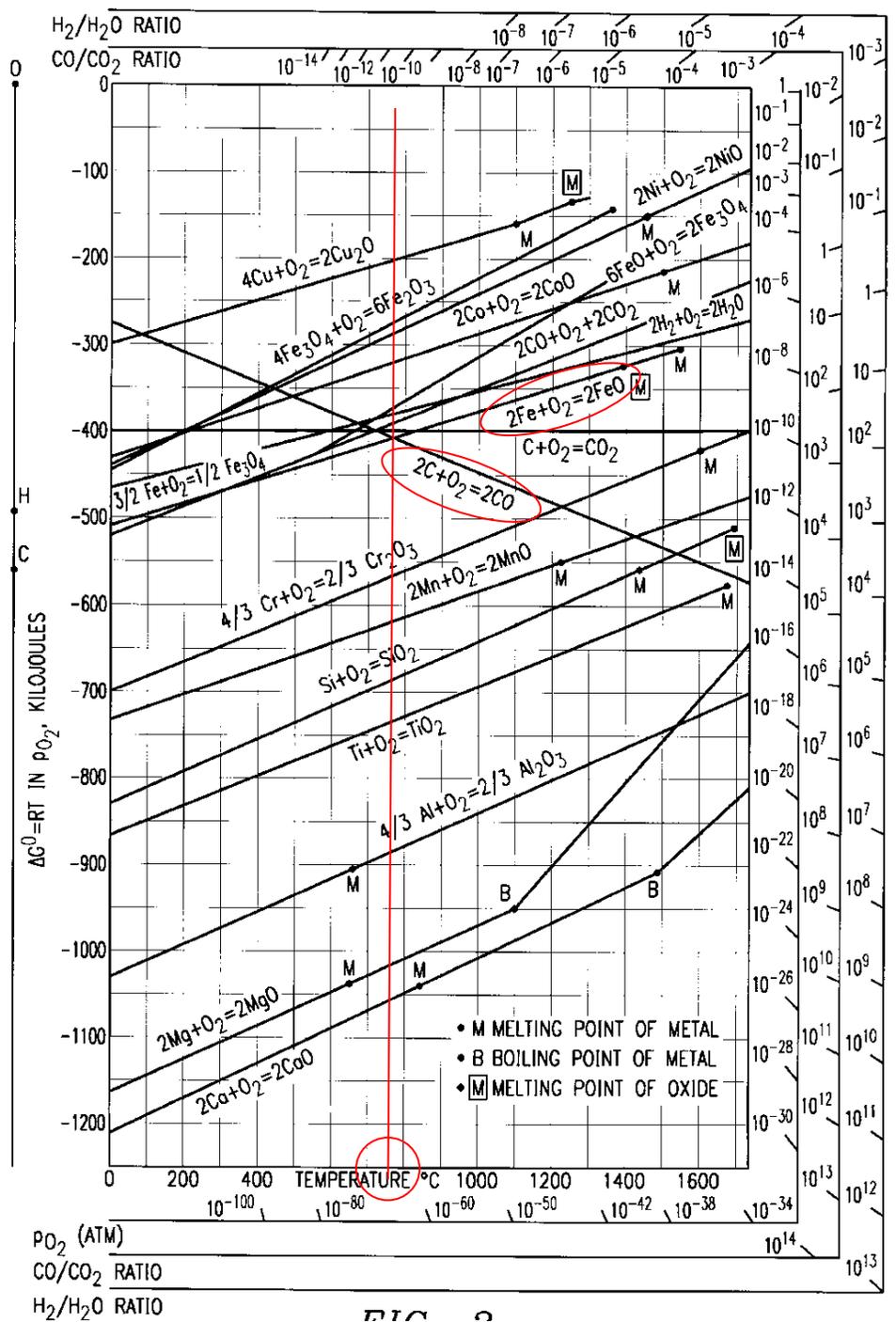
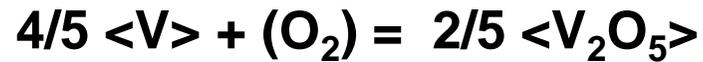


FIG. 2

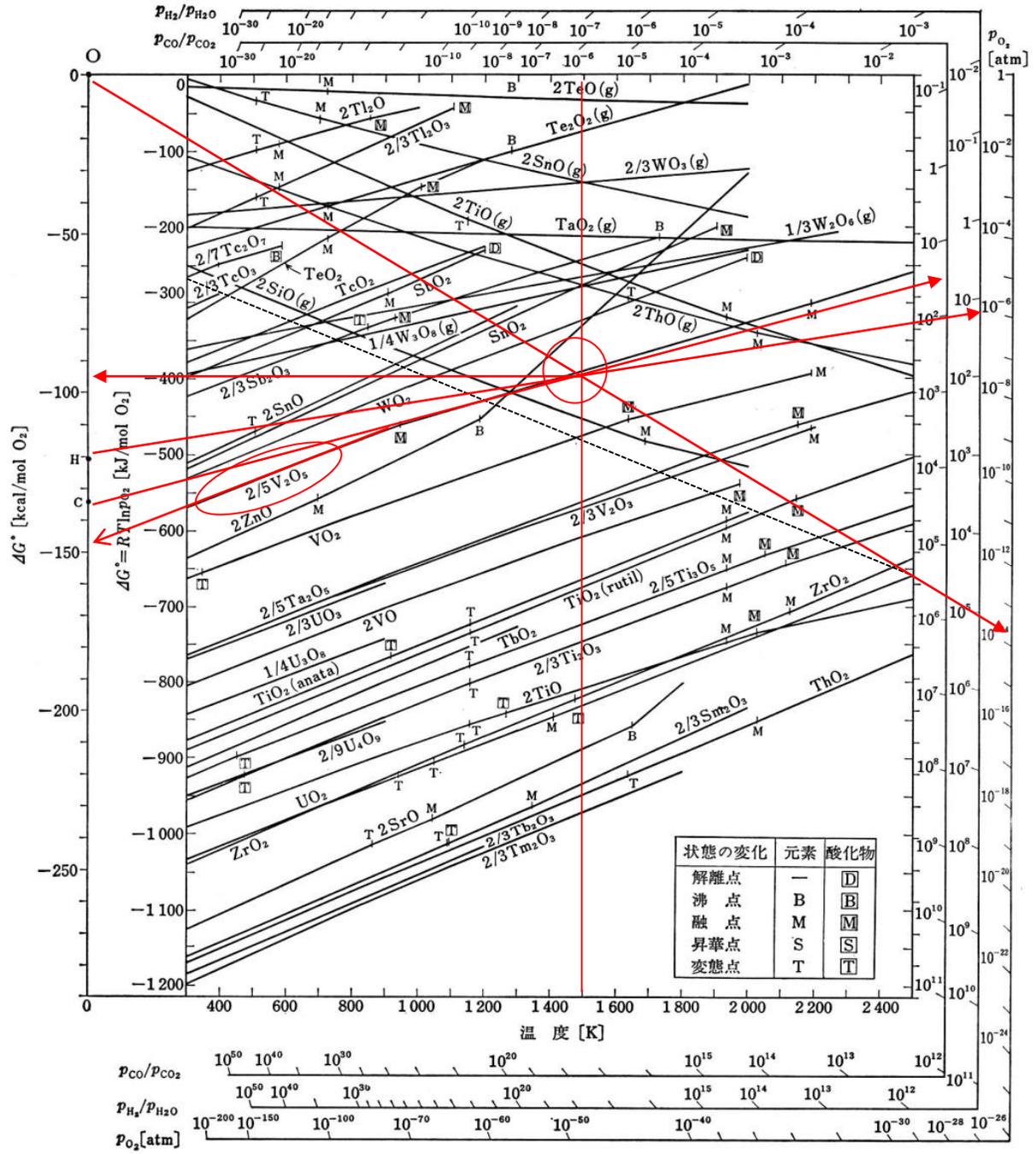
- Com relação à reação abaixo, determinar:



- a) ΔG° da reação a 1500K
- b) constante de equilíbrio da reação a 1500K
- c) ΔH° da reação
- d) ΔS° da reação
- e) p_{O_2} de equilíbrio a 1500K
- f) relação p_{CO}/p_{CO_2} destes gases em equilíbrio com V e V_2O_5 , a 1500K
- g) relação p_{H_2}/p_{H_2O} destes gases em equilíbrio com V e V_2O_5 , a 1500K



METMAT



EXERCÍCIOS

(para casa)

1. Quais são as condições para que ocorra a decomposição da sílica a 1500°C ?
2. É possível a redução do MnO para Mn por carbono a 1200°C ?
3. Quais são as condições para que ocorra a redução do óxido de Zn por $\text{CO}(\text{g})$ a 1200°C ?