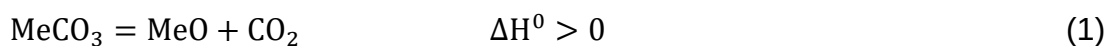


Diagrama $\log(p\text{CO}_2)$ em função de $1/T$

A reação de calcinação de um carbonato qualquer é dada por:



essa reação é endotérmica e, de acordo com a equação química acima, temos:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,3030RT \log \left[\frac{a_{\text{MeO}} \times p\text{CO}_2}{a_{\text{MeCO}_3}} \right] \quad (2)$$

Considerando o sistema em equilíbrio e a atividade das espécies sólidas iguais a unidade, temos:

$$\Delta G^0 = -2,3030RT \log(p\text{CO}_2) \quad (3)$$

Como,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

Combinando as equações (3) e (4),

$$-2,3030RT \log(p\text{CO}_2) = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5)$$

Rearranjando a equação (5),

$$\log(p\text{CO}_2) = -\frac{\Delta H^0}{2,3030RT} + \frac{\Delta S^0}{2,3030R} \quad (6)$$

Sendo assim, um gráfico de $\log(p\text{CO}_2)$ em função de $1/T$ será uma reta com inclinação negativa¹ e igual a $-\Delta H^0$. A Figura 1 mostra as retas obtidas quando a equação (6) é aplicada para diferentes carbonatos.

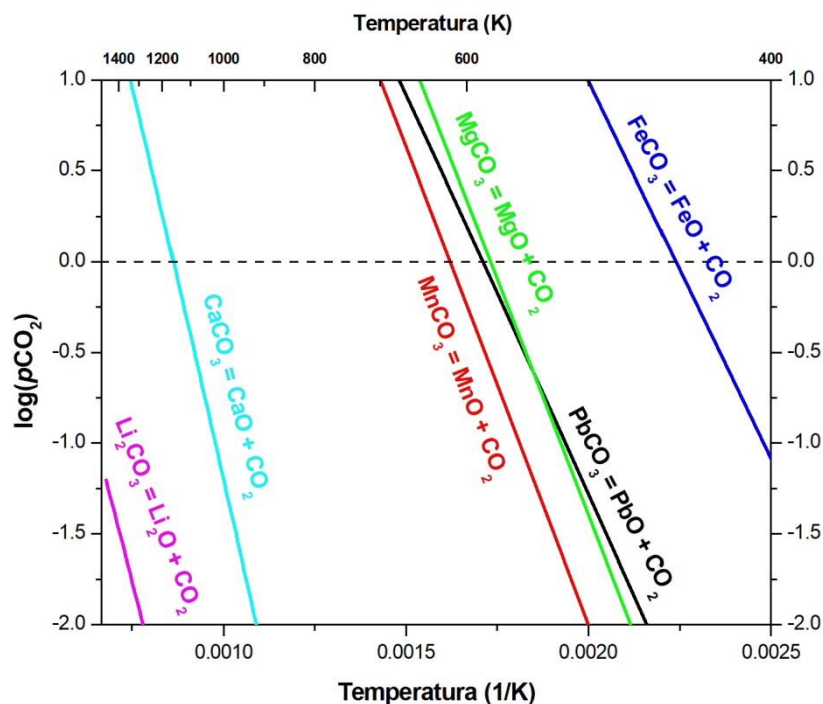


Figura 1. Diagrama $\log(p\text{CO}_2)$ em função de $1/T$ para diferentes carbonatos.

A temperatura de calcinação para os diferentes carbonatos em uma atmosfera com pressão externa de CO_2 de 1 atm pode ser lido diretamente no diagrama da Figura 1, para isso, basta determinar o ponto em que a reta representando a reação de calcinação de interesse cruza o ponto $\log(p\text{CO}_2) = 0$ (reta preta tracejada). A Figura 1 mostra também que o carbonato mais estável é o carbonato de lítio (maior temperatura de calcinação) e o carbonato menos estável é o carbonato de ferro (menor temperatura de calcinação). Também é possível concluir que o carbonato de lítio é o mais estável observando que a pressão interna de CO_2 para esse carbonato será sempre menor que a pressão interna de CO_2 de qualquer um dos carbonatos mostrados na figura (Isso é válido considerando todos os carbonatos na mesma temperatura).

¹ A inclinação será negativa pois a reação de calcinação é endotérmica.

A Figura 2 mostra o diagrama $\log(p\text{CO}_2)$ em função de $1/T$ para o carbonato de cálcio, observe que os pontos acima da reta que representa o equilíbrio $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ possuem valores de $p\text{CO}_2$ maiores que o valor de $p\text{CO}_2$ interno e que os pontos abaixo da curva possuem menores valores de $p\text{CO}_2$ do que o valor de $p\text{CO}_2$ interno (A comparação entre os valores de $p\text{CO}_2$ devem ser feitos para a mesma temperatura como mostra a reta vertical azul na Figura 2).

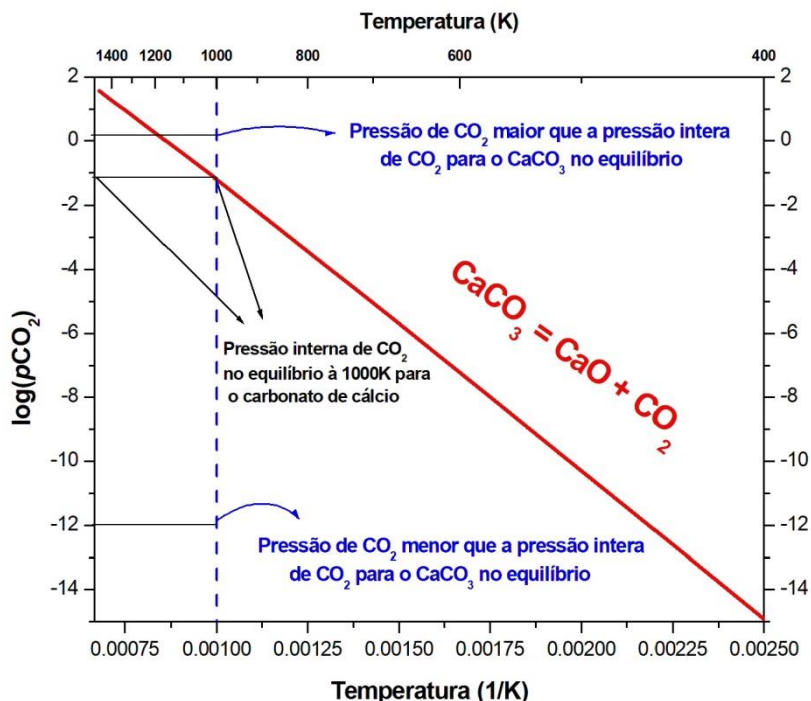


Figura 2. Diagrama $\log(p\text{CO}_2)$ em função de $1/T$ para a reação de calcinação do carbonato de cálcio.

Sendo assim, pode-se dizer que as regiões abaixo da reta de equilíbrio representam regiões de estabilidade para o óxido de cálcio e regiões acima da reta representam regiões de estabilidade para o carbonato e o diagrama pode ser visto como um diagrama de área como mostra a Figura 3.

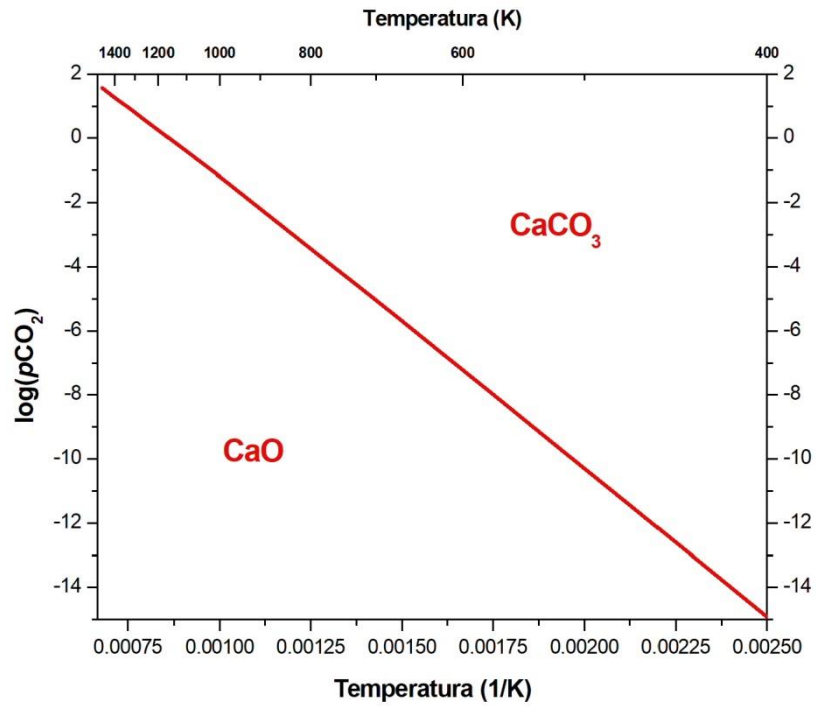


Figura 3. Diagrama $\log(p\text{CO}_2)$ em função de $1/T$ para a reação de calcinação do carbonato de cálcio.