

## Diagrama de Ellingham-Richardson

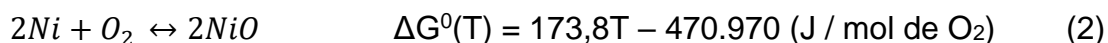
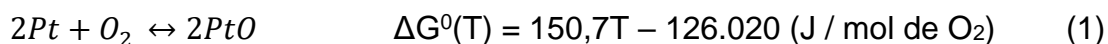
### Introdução

Os valores de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ) em função da temperatura para uma reação química qualquer é uma informação de grande interesse pois, dessa forma, podemos determinar se um processo será ou não espontâneo em uma determinada faixa de temperatura, quando se considera os reagentes e produtos no estado padrão. Utilizaremos a reação de formação do óxido de platina e do óxido de zinco para exemplificar o que foi dito.

Suponha que um engenheiro tenha a sua disposição dois filamentos metálicos: (i) um de platina e (ii) um de níquel. Esses serão utilizados como resistência para promover o aquecimento de um forno que vai operar na faixa de temperatura de 873,15K até 1173,15K. Varias questões técnicas podem ser levantadas, são elas:

- (i) Os metais disponíveis são bons condutores de calor?
- (ii) Na temperatura de operação do forno os metais vão sofrer alguma transformação de estado físico, i. e., algum dos filamentos vai fundir?
- (iii) Os filamentos possuem resistência mecânica para serem obtidos em escala industrial?
- (iv) Alguma reação química vai ocorrer na superfície do metal quando o mesmo for aquecido?

Para projetar o forno todas as questões levantadas acima devem ser levadas em consideração. No entanto, no momento estamos interessados em responder apenas ao questionamento (iv). O termo “alguma reação química” pode parecer muito vago para o estudante, mas acredito que essa pergunta ficaria mais clara caso eu afirmasse que o forno deve ser projetado para operar em uma atmosfera com 100% de  $O_2$  a 1 atm e, por isso, não devemos nos preocupar com a presença de outras substâncias gasosas ( $Cl_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) que possam reagir com um dos filamentos. Sendo assim, a pergunta que devemos responder é a seguinte: Na faixa de temperatura proposta, os filamentos metálicos irão reagir com o oxigênio presente no forno? Para isso, as seguintes equações químicas de formação dos óxidos metálicos a partir das espécies metálicas puras devem ser utilizadas:



Na faixa de temperatura de interesse, os valores de  $\Delta G^\circ$  para a reação de formação de óxido de níquel serão sempre negativos e os valores de  $\Delta G^\circ$  para

a reação de formação do óxido de platina serão sempre positivos<sup>1</sup>. Então, pode-se concluir que o níquel será oxidado na faixa de temperatura de operação do forno e a platina não será e, por isso, o melhor filamento a ser utilizado, frente às opções disponíveis, é a platina. É importante que o estudante observe que utilizando apenas os valores de energia livre padrão foi possível assumir que um metal “puro” será ou não oxidado (formação de óxido metálico “puro”) quando exposto a uma atmosfera oxidante (oxigênio “puro” 1 atm).

Finalmente, podemos dizer que a informação termodinâmica necessária para a solução do problema acima pode ser obtida diretamente do Diagrama de Ellingham para a formação de óxidos metálicos e que este será o assunto abordado nesta nota de aula.

### Construção do diagrama de Ellingham

O diagrama de Ellingham consiste na representação gráfica da equação que representa a variação da energia livre de Gibbs padrão com a temperatura dada por:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3)$$

Onde  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  são a energia livre de Gibbs padrão, a entalpia padrão e a entropia padrão para a reação, respectivamente. Como o estudo da influência da temperatura em reações que ocorrem a pressão constante (1 atm) é de grande interesse em engenharia metalúrgica e de materiais, esses diagramas são de importância fundamental para que o estudante tenha uma visão geral do comportamento das reações químicas em diferentes temperaturas.

A variação da entalpia ( $\Delta H^0$ ) com a temperatura a pressão constante é dada por:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^0(T) dT \quad (4)$$

Onde  $\Delta C_p^0$  é a capacidade térmica dos produtos puros menos a capacidade térmica dos reagentes puros com os coeficientes estequiométricos da reação de interesse balanceada. Para a escala de temperatura de interesse em nossos estudos, a energia envolvida nas reações químicas é, na maioria das vezes, muitas ordens de grandeza maiores que os valores de energia associados às variações de temperaturas dos reagentes e produtos da reação de interesse, vale destacar aqui que, nesse momento, estamos assumindo que nem os produtos nem os reagentes sofrem mudanças de estado na faixa de temperatura de interesse. Sendo assim, temos:

---

<sup>1</sup> Confira substituindo qualquer valor de temperatura, dentro da faixa de interesse, na equação para  $\Delta G^0$  como função da temperatura.

$$\Delta H^0(T_0) \gg \int_{T_0}^T \Delta C_p^0(T) dT \quad (5)$$

Então,

$$\Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^0(T) dT \approx \Delta H^0(T_0) \quad (6)$$

Daí,

$$\Delta H^0 \approx \Delta H^0(T_0) \quad (7)$$

A variação da entropia ( $\Delta S^0$ ) com a temperatura a pressão constante é dada por:

$$\Delta S^0 = \Delta S^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0(T)}{T} dT \quad (8)$$

e, assim como para a entalpia:

$$\Delta S^0(T_0) \gg \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0(T)}{T} dT \quad (9)$$

Consequentemente,

$$\Delta S^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0(T)}{T} dT \approx \Delta S^0(T_0) \quad (10)$$

Daí,

$$\Delta S^0 \approx \Delta S^0(T_0) \quad (11)$$

Em resumo, as equações de 5 até 11 mostram que, para muitas das reações de interesse, os valores de  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  podem ser considerados constantes e, conseqüentemente, a equação (3) pode ser escrita como:

$$\Delta G^0(T) = b + aT \quad (12)$$

Onde  $a = -\Delta S^0$  e  $b = \Delta H^0$ . Em outras palavras, para muitas das reações de interesse neste curso, a equação 3 pode ser considerada a equação de uma reta onde o coeficiente angular é dado por  $-\Delta S^0$  e o coeficiente linear é dado por  $\Delta H^0$ . Sendo assim, um gráfico de  $\Delta G^0$  em função de T será uma reta como mostra a Figura 1 para a reação de formação do óxido de silício. A tabela 1 mostra as variações nos valores de  $\Delta S^0$  e  $\Delta H^0$ , para a mesma reação, para que o estudante possa observar que apesar desses valores não serem constantes eles variaram muito pouco na faixa de temperatura mostrada na Figura 1.

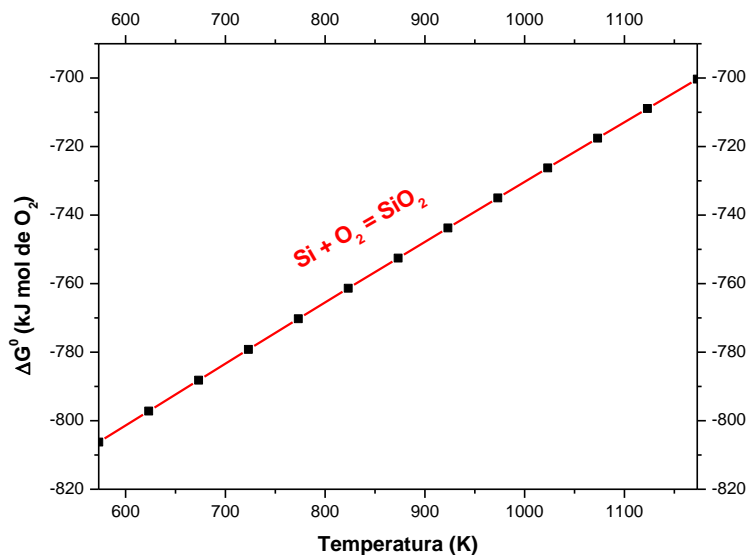


Figura 1. Diagrama de Ellingham para a reação de formação de óxido de silício.

Os valores de  $\Delta G^\circ$  utilizados para a construção do diagrama de Ellingham da Figura 1 também são mostrados na Tabela 1 e podem ser calculados utilizando a equação (3) aplicada a cada linha da Tabela 1.

Ex. Para a Temperatura de 723,15K, temos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -908.787(\text{J}) - (-179,197(\text{J/K}) \times 723,15(\text{K}))$$

$$\Delta G^\circ = -908.787 (\text{J}) - (-129.586,3 (\text{J}))$$

$$\Delta G^\circ = -779.200,6 (\text{J})$$

É importante o estudante observar que os valores de entropia estão em joules e os de entalpia em kilojoules!

Tabela 1. Valores de  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  e  $\Delta G^0$  para a reação de formação do óxido de silício.

<b>Si + O<sub>2</sub>(g) = SiO<sub>2</sub></b>			
	<b><math>\Delta H^0</math> (kJ)</b>	<b><math>\Delta S^0</math> (J/K)</b>	<b><math>\Delta G^0</math> (kJ)</b>
573,15	-910,217	-181,391	-806,253
623,15	-909,819	-180,726	-797,199
673,15	-909,343	-179,993	-788,181
<b>723,15</b>	<b>-908,787</b>	<b>-179,196</b>	<b>-779,201</b>
773,15	-908,144	-178,337	-770,262
823,15	-907,407	-177,415	-761,368
873,15	-906,091	-175,855	-752,543
923,15	-905,704	-175,424	-743,761
973,15	-905,318	-175,017	-735,000
1023,15	-904,930	-174,629	-726,259
1073,15	-904,541	-174,257	-717,537
1123,15	-902,116	-172,017	-708,915
1173,15	-901,684	-171,641	-700,324

### Transformações de fase e mudanças de estado físico no diagrama de Ellingham

As transformações de fase e/ou mudanças no estado físico dos reagentes e/ou produtos no diagrama de Ellingham promovem alterações na inclinação da reta que representa a reação de formação do óxido metálico. A Figura 2 mostra o diagrama de Ellingham para a formação do óxido de cádmio e será utilizada como modelo para explicar a influência das transformações de fase no comportamento das linhas do diagrama de Ellingham. Os valores da temperatura de fusão (594K) e de ebulição (1038K) do cádmio metálico são destacados na Figura 2 onde é possível observar uma mudança na inclinação da reta que representa essa reação, quero chamar a atenção do estudante para a mudança de estado físico do elemento cádmio representada nas equações químicas mostradas na Figura 2 (preto para Cd(s), vermelho para Cd(l) e verde para Cd(g)). Lembre-se que de acordo com a equação (3) a inclinação das retas no diagrama de Ellingham está relacionada com a variação na entropia da reação analisada e, sendo assim, para a reação de oxidação do cádmio metálico, temos as seguintes equações químicas:

$$2Cd(s) + O_2 = 2CdO(s) \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -516.930 - T(-195,9)\left(\frac{J}{mol\ de\ O_2}\right) \quad 273,15K < T < 594$$

(13)

$$2Cd(l) + O_2 = 2CdO(s) \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -525.180 - T(-209,8)\left(\frac{J}{mol\ de\ O_2}\right) \quad 594K < T < 1038K \quad (14)$$

$$2Cd(g) + O_2 = 2CdO(s) \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -709.390 - T(-388,1)\left(\frac{J}{mol\ de\ O_2}\right) \quad 1038K < T < 1800K \quad (15)$$

Observe que as equações (13), (14) e (15) possuem diferentes valores para o coeficiente linear e angular e, por isso, as retas mudam de inclinação e, caso o seguimento de reta que representa a equação de oxidação do cádmio, em um determinado estado físico, seja prolongado até tocar o eixo y para  $T = 0\ K$  (confira na Figura 3), o valor do coeficiente linear também será diferente do obtido para a oxidação do cádmio com outro estado físico.

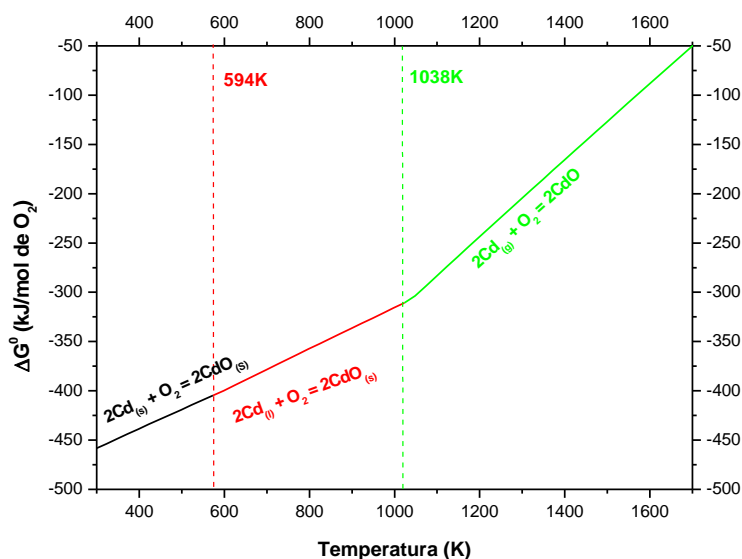


Figura 2. Diagrama de Ellingham para a reação de formação do óxido de cádmio.

Essas alterações nos coeficientes angular e linear das retas observadas se devem às alterações nos valores de entropia (coeficiente angular) e entalpia (coeficiente linear) promovidos pelas mudanças de estado físico. Sabemos que a mudança de estado físico de uma substância pura (neste caso o cádmio) promove alterações no valor da entropia e da entalpia dessa substância.

Considerando que o estudante tem conhecimento que a entropia do estado líquido é maior que a do estado sólido e que a entropia do estado gasoso é maior que a do estado líquido, uma forma bastante simples de explicar as mudanças na inclinação das retas no diagrama pode ser feita levando em consideração a seguinte equação química geral para a oxidação de um óxido metálico qualquer:



A fusão ou evaporação de um dos reagentes vai aumentar o valor da entropia dos reagentes, pois o valor considerado será de uma espécie líquida ou gasosa e não mais de uma espécie sólida. Consequentemente, teremos uma contribuição negativa para o valor de  $\Delta S^0$ , isto é, o valor da variação de entropia será mais negativo. Dessa forma, como:

$$\textit{inclinação da reta} = \alpha = -\Delta S^0 \quad (16)$$

A equação (16) mostra que a inclinação da reta vai aumentar. Caso algum dos produtos sofra uma mudança de estado que promova um aumento na entropia dos produtos a inclinação da reta vai diminuir<sup>2</sup> (Figura 4).

Finalmente, vale destacar que os valores de variação de entropia associados à mudança do estado físico sólido para o estado líquido, bem como mudanças de arranjos cristalinos nas espécies sólidas, são muito pequenos e, por isso, muitas vezes a alteração na inclinação das retas no diagrama de Ellingham não é “percebida”, por outro lado, a formação de espécies gasosas promovem grandes alterações nos valores de  $\Delta S^0$  e, consequentemente, grandes mudanças nos valores de inclinação das retas no diagrama de Ellingham podem ser observadas.

---

<sup>2</sup> Essa observação é de extrema importância para o estudo das reações de formação de haletos metálicos, pois como será visto, esses haletos são voláteis e erros podem ser introduzidos no diagrama de Ellingham caso o estudante não leve em consideração o estado físico do produto obtido.

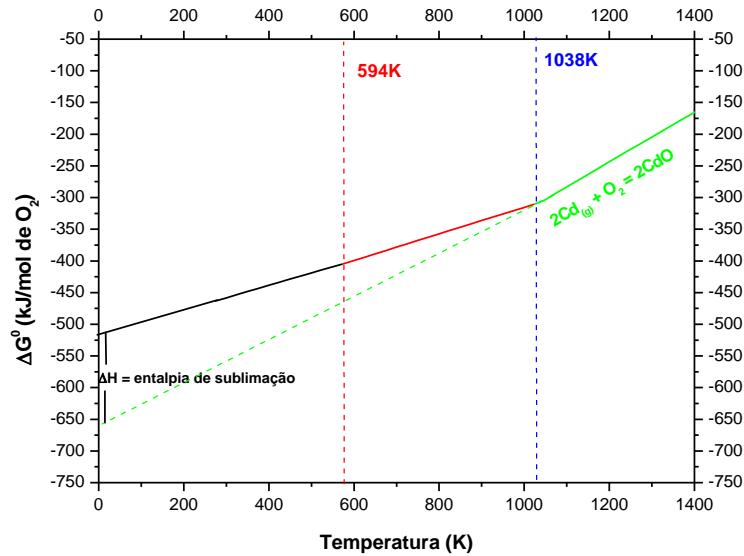


Figura 3. Diagrama de Ellingham para a formação do óxido de cálcio com destaque para a diferença no valor do coeficiente linear ( $\Delta H^0$ ) para os diferentes segmentos de reta.

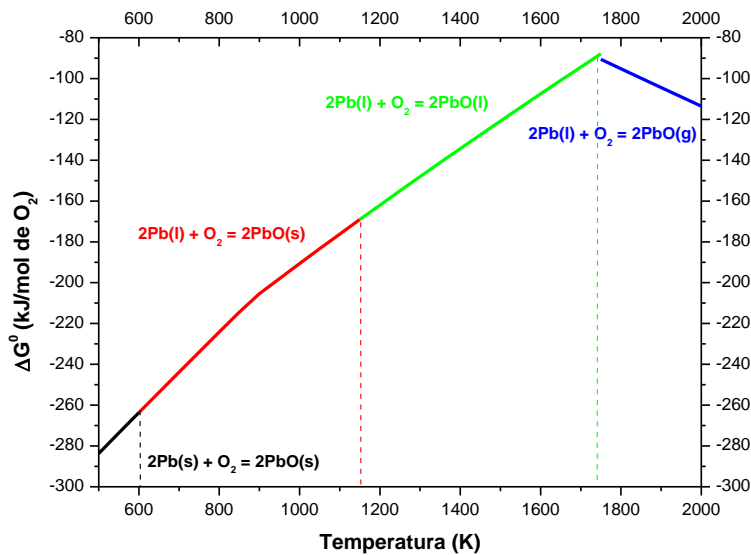


Figura 4. Diagrama de Ellingham para formação de óxido de chumbo (II) com destaque para as mudanças de inclinação da reta associadas com as transformações de fases dos reagentes e dos produtos.