

## Diagrama de Ellingham – Desenvolvimento

A Figura 1 mostra o diagrama de Ellingham para a formação de diferentes óxidos metálicos. Uma das grandes vantagens desse tipo de diagrama é a possibilidade de apresentar um grande número de informações de forma bastante reduzida. Primeiramente, gostaria de destacar que todas as reações de formação de óxidos metálicos foram escritas de forma que o elemento metálico está reagindo com 1 mol de oxigênio, como veremos no decorrer do curso, essa forma de representação é de fundamental importância para que seja possível comparar a estabilidade dos diferentes óxidos e metais, em outras palavras, todas as reações estão expressas em unidades de kJ por mol de O<sub>2</sub> e, por isso, podemos falar que estamos comparando grandezas com a mesma “unidade” (Observem que todos os diagramas de Ellingham são construídos dessa forma!). É importante destacar também que todos os metais mostrados no diagrama abaixo possuem apenas um estado de oxidação de interesse, isto é, pegando o óxido de níquel como exemplo, vamos assumir por enquanto que esse elemento forma apenas o óxido de níquel (II) – (NiO). Em outras palavras, apesar do elemento níquel poder existir em outros estados de oxidação (ex. Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a forma mais comum e de maior interesse metalúrgico é o óxido de níquel (II) e, por isso, apenas essa será mostrada no diagrama. O mesmo pode ser assumido para os outros óxidos metálicos presentes no diagrama. O diagrama de Ellingham para elementos metálicos capazes de formar diferentes óxidos serão estudados mais a frente neste curso.

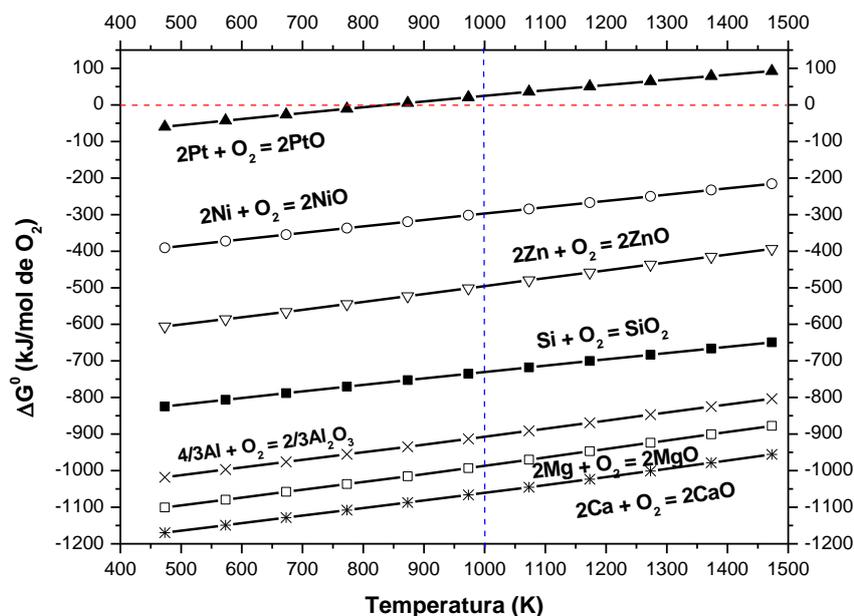


Figura 1. Diagrama de Ellingham para diferentes óxidos metálicos.

A informação fundamental encontrada no diagrama de Ellingham é o valor de  $\Delta G^0$  para a reação de formação de um óxido qualquer em uma determinada faixa de temperatura. Como exemplo, pode-se observar que para o óxido de zinco temos  $\Delta G_{900K}^0 = -519\text{kJ/mol de O}_2$ , observe que isso é o mesmo que falarmos que a reação de oxidação do zinco metálico, considerando os reagentes e produtos no estado padrão, será espontânea ( $\Delta G^0 < 0$ ).

A Figura 2 mostra o diagrama de Ellingham para a formação do óxido de platina, observe que os valores de  $\Delta G^0$  para essa reação são negativos para temperaturas inferiores a  $\sim 850\text{K}$  e positivos para temperaturas superiores a  $\sim 850\text{K}$ , isso quer dizer que a partir do estado padrão a platina seria oxidada em temperaturas menores do que  $850\text{K}$  (equação 1) e, por outro lado, o óxido de platina seria decomposto (reduzido) à platina metálica e oxigênio em temperaturas maiores que  $\sim 850\text{K}$  (equação 2).

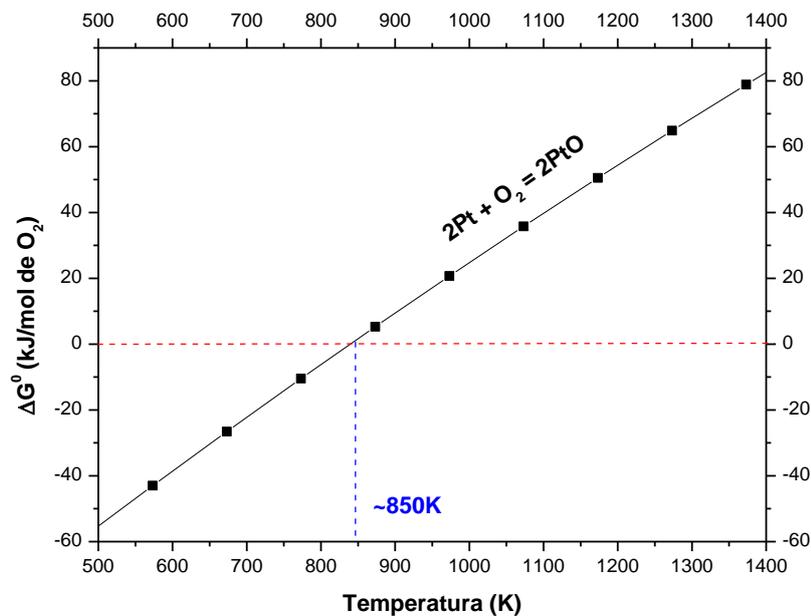
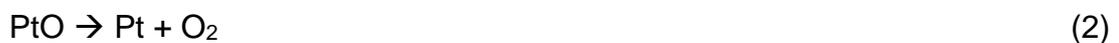


Figura 2. Diagrama de Ellingham para a reação de formação do óxido de platina.



Uma vez que as reações de formação dos óxidos metálicos promove o consumo de um reagente gasoso, a entropia do sistema diminui<sup>1</sup> e, sendo assim, os valores de  $\Delta S^0$  para essas reações será negativo ( $S_{\text{produto}} < S_{\text{reagentes}}$ ), conseqüentemente, as inclinações das retas serão positivas no diagrama de Ellingham ( $-\Delta S^0 = \alpha$ ). As inclinações positivas das retas mostram que a reação de oxidação de um metal qualquer (equação 3) desloca no sentido de formação de reagentes a medida que a temperatura é aumentada.



Isso é o mesmo que dizer que as reações de formação de óxidos metálicos são exotérmicas. No diagrama de Ellingham, os valores de  $\Delta H^0$  para as reações podem ser obtidos graficamente prolongando a reta que representa a reação de formação de óxido até tocar o eixo y no valor de temperatura igual a 0, pois como:

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

Temos que para  $T = 0$ ,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - 0\Delta S^0 \quad (5)$$

Daí,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 \quad (6)$$

A Figura 3 mostra os valores de  $\Delta H^0$  para as reações representadas na Figura 1 obtidos através do método gráfico.

---

<sup>1</sup> Isso é verdade por que na maioria das vezes o óxido formado é sólido ou líquido na temperatura de interesse. Lembre-se que isso pode não ser verdade se o produto formado estiver no estado gasoso.

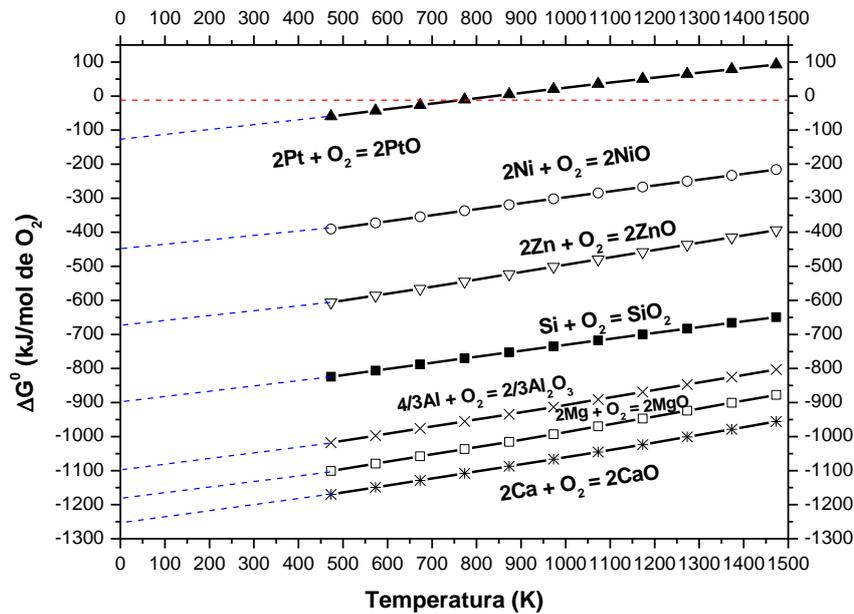


Figura 3. Diagrama de Ellingham para as reações de formação de óxidos metálicos (Os valores em que os prolongamentos das retas (linhas pontilhadas azuis) tocam o eixo y são os valores de  $\Delta H^\circ$  para as reações).

O estudante deve observar que para todos os óxidos da Figura 1 (exceção do PtO) a reação de oxidação do metal é espontânea em toda a faixa de temperatura mostrada. No entanto, à medida que a temperatura aumenta o equilíbrio se desloca no sentido de formação de reagentes, isto é, a posição do equilíbrio em maiores temperaturas está mais deslocada para a esquerda do que em menores temperaturas. Em outras palavras, a partir da mistura reacional no estado padrão, sempre ocorrerá formação de óxido (exceção para o PtO em temperaturas maiores que 850K) mas a constante de equilíbrio será cada vez menor!

Como a formação de óxido metálico é cada vez menos espontânea à medida que se aumenta a temperatura, pode-se concluir que em temperaturas muito altas essas reações não serão mais espontâneas e, conseqüentemente, todos os óxidos metálicos serão decompostos naturalmente de acordo com a seguinte equação química:



A temperatura de decomposição térmica dos diferentes óxidos pode ser encontrada prolongando a reta de formação do óxido no diagrama de Ellingham até que a mesma cruze a linha pontilhada vermelha na Figura 3 ( $\Delta G^\circ$

= 0). Observe que, entre os óxidos presentes no diagrama, o óxido de platina é o que será decomposto em menor temperatura (850K), por isso, ele pode ser considerado o óxido menos estável. Observe que no diagrama o óxido de cálcio é o mais estável, o prolongamento da reta que representa a reação de formação desse óxido no diagrama de Ellingham vai cruzar a reta vermelha na temperatura de  $\approx 6000\text{K}$ . Nesse momento, é importante que o estudante observe que diferente do óxido de platina, a maioria dos óxidos metálicos não poderão ser decompostos através do aquecimento simples, pois a temperatura necessária para isso seria extremamente alta.

O que foi discutido até o momento permite concluir que um óxido muito estável estará na parte inferior do diagrama de Ellingham enquanto que um óxido instável estará na parte superior do diagrama de Ellingham. Para os óxidos presentes na Figura 1, pode-se chegar à seguinte ordem de estabilidade CaO (mais estável) > MgO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> > ZnO > NiO > PtO (menos estável).

Finalmente, o diagrama de Ellingham para a formação de óxidos pode ser visto como um diagrama de afinidade dos metais pelo oxigênio. Pode-se dizer que óxidos muito estáveis são óxidos daqueles metais que possuem uma grande afinidade ao oxigênio e, por isso, são metais muito reativos. Os óxidos menos estáveis são óxidos de metais que possuem pouca afinidade ao oxigênio e, por isso, são metais pouco reativos (metais nobres). Sendo assim, a partir do digrama da Figura 1 podemos chegar à seguinte ordem de estabilidade (normalmente em sala de aula eu utilizo o termo “nobreza”<sup>2</sup>) dos metais: Pt (mais estável – metal mais “nobre”) > Ni > Zn > Si > Al > Mg > Ca (menos estável – metal menos “nobre”).

### **Conclusões:**

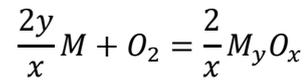
O estudante deve ser capaz de relacionar todas as observações abaixo com o conteúdo que foi descrito nos parágrafos acima:

- 1) A estabilidade dos óxidos metálicos diminui com a temperatura.
- 2) Os metais são mais estáveis em altas temperaturas.
- 3) Linhas de formação de óxidos metálicos situadas na região superior do diagrama de Ellingham são linhas que representam reações de formação de óxidos instáveis (metais estáveis).
- 4) Linhas de formação de óxidos metálicos situadas na região inferior do diagrama de Ellingham representam reações de formação de óxidos estáveis (metais reativos).

---

<sup>2</sup> O termo metal nobre normalmente é utilizado para descrever um metal com alto valor econômico. É importante que o estudante esteja atento que o termo será utilizado ao longo do curso para falar de metais que não possuem afinidade ao oxigênio e, por isso, são pouco reativos. Muitos metais nobres possuem um elevado valor econômico (ex. Au, Pt, Ag e Pd), por outro lado, muitos metais com elevado valor econômico não são metais nobres ( ex. Sn, Nb e Ta). Esses últimos são metais muito reativos.

- 5) Pode-se construir um diagrama de Ellingham para qualquer reação química. O diagrama de Ellingham para a formação de óxidos é de grande interesse neste curso pois em muitos dos minérios não ferrosos, os metais se encontram como óxidos.
- 6) A seguinte equação química representa uma reação química geral de formação de um óxido metálico:



Essas reações serão sempre representadas para 1mol de O<sub>2</sub> no diagrama de Ellingham.