

Pressão de oxigênio no equilíbrio

Considere o equilíbrio entre um metal M, seu óxido M_xO_y e o oxigênio gasoso representado pela seguinte equação química:



Considerando as espécies sólidas no estado padrão, temos $a_M = a_{M_xO_y} = 1$, e, conseqüentemente, temos:

$$K_{eq} = \frac{1}{pO_2} \quad (2)$$

Como,

$$\Delta G^0 = -2,303RT \log(K_{eq}) \quad (3)$$

Combinando as equações (2) e (3), temos:

$$\Delta G^0 = -2,303RT \log\left(\frac{1}{pO_2}\right) \quad (4)$$

Ou,

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(pO_2) \quad (5)$$

Vale lembrar que as constantes de equilíbrio devem ser expressas em termos de fugacidade ao invés de pressão parcial para espécies gasosas, mas a diferença entre essas duas grandezas não é significativa em altas temperaturas e baixas pressões. Utilizaremos a Tabela 1 para exemplificar o que foi discutido acima, observe que para a $T = 773,15$ K, temos $\Delta G^0 = -770,26$ kJ/mol de O_2 . Substituindo esses valores na equação (5), temos:

$$-770.260 \frac{J}{mol \text{ de } O_2} = 2,303R(773,15K) \log(pO_2) \quad (6)$$

Para $R = 8,314$ J/K.mol, temos:

$$\log(pO_2) = \frac{-770.260 \frac{J}{mol \text{ de } O_2}}{2,303 \times 8,314 \frac{J}{K \times mol} \times 773,15K} \quad (7)$$

Daí,

$$\log(pO_2) = -52,03 \quad (8)$$

Ou,

$$pO_2 = 9,291 \times 10^{-53} \text{ atm} \quad (9)$$

O estudante pode fazer os cálculos para qualquer um dos valores fornecidos na Tabela 1, basta substituir os valores de T e ΔG^0 , para os diferentes óxidos,

na equação (5) para obter os valores de pO_2 . Observe que o número obtido para o SiO_2 ($T = 773,15K$) é muito pequeno e, para darmos continuidade ao estudo, teremos que dar um significado para ele. Primeiramente, o valor calculado é a pressão (fugacidade) de O_2 no equilíbrio para o óxido de silício, esse valor não é uma medida de pressão mecânica e sim uma medida de potencial químico¹. Utilizaremos o termo pressão interna de O_2 para denominarmos os valores de pressão (fugacidade) no equilíbrio obtidos a partir do cálculo acima. Esse valor pode ser entendido como a “tendência” do oxigênio “sair” da rede cristalina do SiO_2 à temperatura de $773,15K$, como esse valor é muito pequeno podemos dizer que o O_2 têm pouca “tendência a sair” da rede cristalina do SiO_2 ou que o Si “segura” o oxigênio com muita “força” e, conseqüentemente, o O_2 “não consegue sair da rede”.

Tabela 1: Valores de ΔG^0 e pO_2 para diferentes óxidos em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	$2Pt + O_2(g) = 2PtO$		$Si + O_2(g) = SiO_2$		$4/3Al + O_2(g) = 2/3Al_2O_3$	
	ΔG^0 (kJ/mol)	pO_2 (atm)	ΔG^0 (kJ/mol)	pO_2 (atm)	ΔG^0 (kJ/mol)	pO_2 (atm)
673,15	-26,57	$8,69 \times 10^{-3}$	-788,18	$7,05 \times 10^{-62}$	-976,13	$1,84 \times 10^{-76}$
773,15	-10,47	$1,96 \times 10^{-1}$	-770,26	$9,29 \times 10^{-53}$	-955,33	$2,93 \times 10^{-65}$
873,15	5,29	2,07	-752,54	$9,70 \times 10^{-46}$	-934,60	$1,25 \times 10^{-56}$
973,15	20,70	12,9	-735,00	$3,58 \times 10^{-40}$	-913,31	$9,65 \times 10^{-50}$
1073,15	35,77	55,1	-717,54	$1,20 \times 10^{-35}$	-891,14	$4,27 \times 10^{-44}$

Agora, observe como os valores de pO_2 para o mesmo óxido variam com a temperatura. A Tabela 1 mostra que à medida que a temperatura aumenta, a pressão interna de O_2 aumenta. Isso é o mesmo que dizer que as reações de formação dos óxidos deslocam no sentido de formação dos reagentes² ou que o óxido se torna menos estável à medida que a temperatura aumenta. Os maiores valores de ΔG^0 também mostram a mesma coisa, isto é, a reação é menos espontânea à medida que a temperatura aumenta.

A Tabela 1 também mostra que, na mesma temperatura, os diferentes óxidos possuem diferentes valores de pressão interna de O_2 , isso significa que os metais possuem diferentes afinidades pelo O_2 ou que os diferentes metais “seguram” o oxigênio com “força” diferente. Observe que à temperatura de $973,15K$ os valores de pressão interna de O_2 para o PtO , SiO_2 e Al_2O_3 são de 12,9, $3,58 \times 10^{-40}$ e $9,65 \times 10^{-50}$ atm, respectivamente. Isso quer dizer que nessa temperatura a platina “segura” o oxigênio com menos “força” que o silício, que “segura” com menos “força” que o alumínio. Por isso, pode-se dizer que o óxido de platina é menos estável que o óxido de silício e o óxido de silício é menos estável que o óxido de alumínio. Caso seja necessário falar em estabilidade dos metais, pode-se dizer que a platina, por ser menos reativa ao

¹ Acredito que a diferença prática entre pressão mecânica e fugacidade vai se tornar mais clara no decorrer dessa nota de aula.

² Lembre-se que a oxidação de um metal é uma reação exotérmica e, por isso, o aumento da temperatura desloca o equilíbrio no sentido de formação de reagentes (Princípio de *Le Chatelier*).

oxigênio, não “segura” o elemento com força, e, por isso, é o metal mais nobre (menos reativo). Dessa forma, a ordem de reatividade dos metais seria Al (mais reativo – menos nobre) > Si > Pt (menos reativa – mais nobre).

A equação (5) mostra também que para um valor fixo de pO_2 um gráfico de ΔG^0 como função da temperatura será uma reta (Figura 1). As retas mostradas na Figura 1 consistem em um gráfico da equação (5) para as pressões de O_2 de 10^{-30} , 10^{-10} e 10^2 atm. As equações (11), (13) e (15) são as equações que descrevem as retas.

Para $pO_2 = 10^{-30}$, temos:

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(10^{-30}) = 2,303 \times 8,314 \times -30 \times T \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = -574,41T \quad (\text{Equação da reta} \rightarrow f(x) = -574,41 x) \quad (11)$$

Para $pO_2 = 10^{-10}$, temos:

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(10^{-10}) = 2,303 \times 8,314 \times -10 \times T \quad (12)$$

$$\Delta G^0 = -191,47T \quad (\text{Equação da reta} \rightarrow f(x) = -191,47 x) \quad (13)$$

Para $pO_2 = 10^2$, temos:

$$\Delta G^0 = 2,303RT \log(10^2) = 2,303 \times 8,314 \times 2 \times T \quad (14)$$

$$\Delta G^0 = 38,29T \quad (\text{Equação da reta} \rightarrow f(x) = 38,29 x) \quad (15)$$

Observe na Figura 1 que para pressões de O_2 maiores que 1 atm a inclinação da reta será positiva [Equação (15)] e para pressões menores que 1 atm a inclinação será negativa [Equações (11) e (13)]. A Figura 2 mostra o mesmo diagrama para pressões de O_2 variando de 10^3 até 10^{-31} atm. É possível observar que à medida que a pressão de O_2 diminui as retas giram no sentido horário a partir do ponto de $\Delta G^0 = 0^3$. Finalmente, para que não passe despercebido pelo estudante, destaca-se aqui que o eixo y à direita nos gráficos das Figuras 1 e 2 mostra os valores de $\log(pO_2)$ e não de ΔG^0 como o eixo y da esquerda.

³ É importante que o estudante observe que o eixo x do diagrama começa na temperatura de 0K. Quando a temperatura é fornecida em °C o valor de origem das curvas isobáricas de O_2 será deslocado para a temperatura de -273°C.

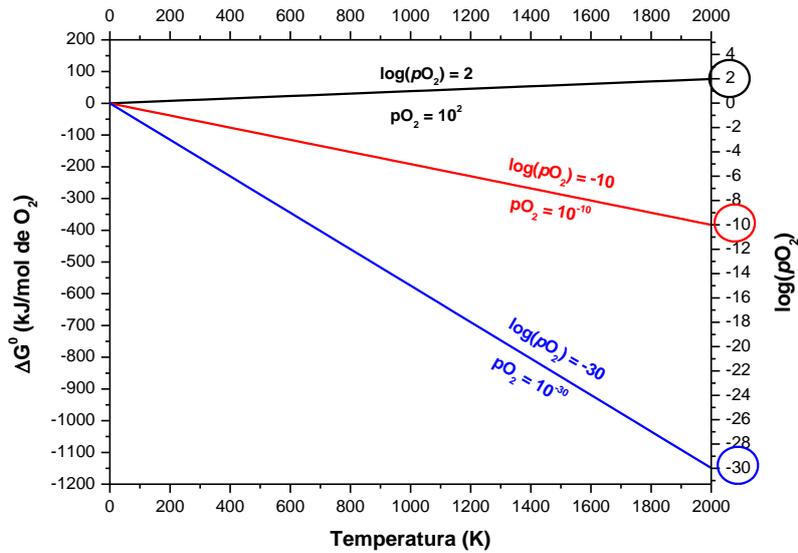


Figura 1. Gráfico de ΔG^0 como função da temperatura para diferentes curvas isobáricas de pO_2 .

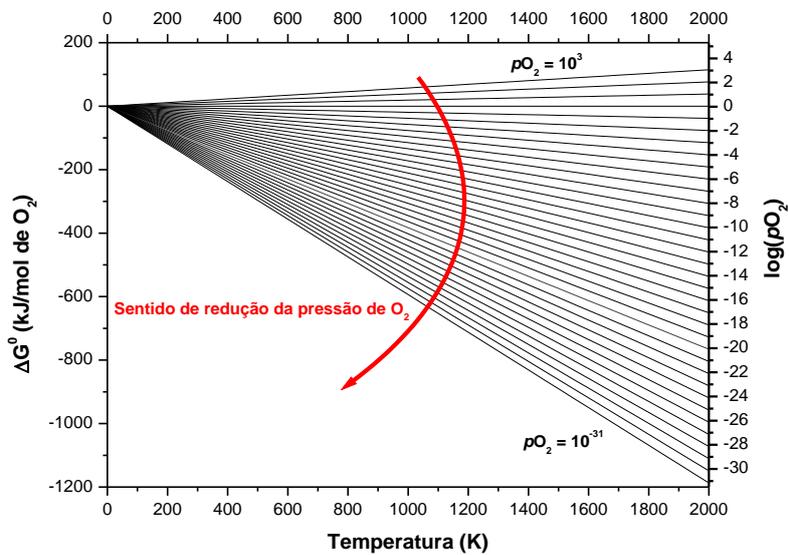


Figura 2. Gráfico de ΔG^0 como função da temperatura para diferentes curvas isobáricas de pO_2 .

As retas de ΔG^0 como função da temperatura para as reações de formação dos diferentes óxidos metálicos podem ser adicionadas ao diagrama da Figura 2 (Verifique notas de aulas “Diagrama de Ellingham – parte 1”). A Figura 3 mostra essas curvas (retas em vermelho) para as reações de formação dos óxidos de platina, silício e alumínio e as retas pretas mostram as isobáricas de

p_{O_2} . Algumas isobáricas foram removidas para facilitar a visualização⁴ (compare com a Figura 2).

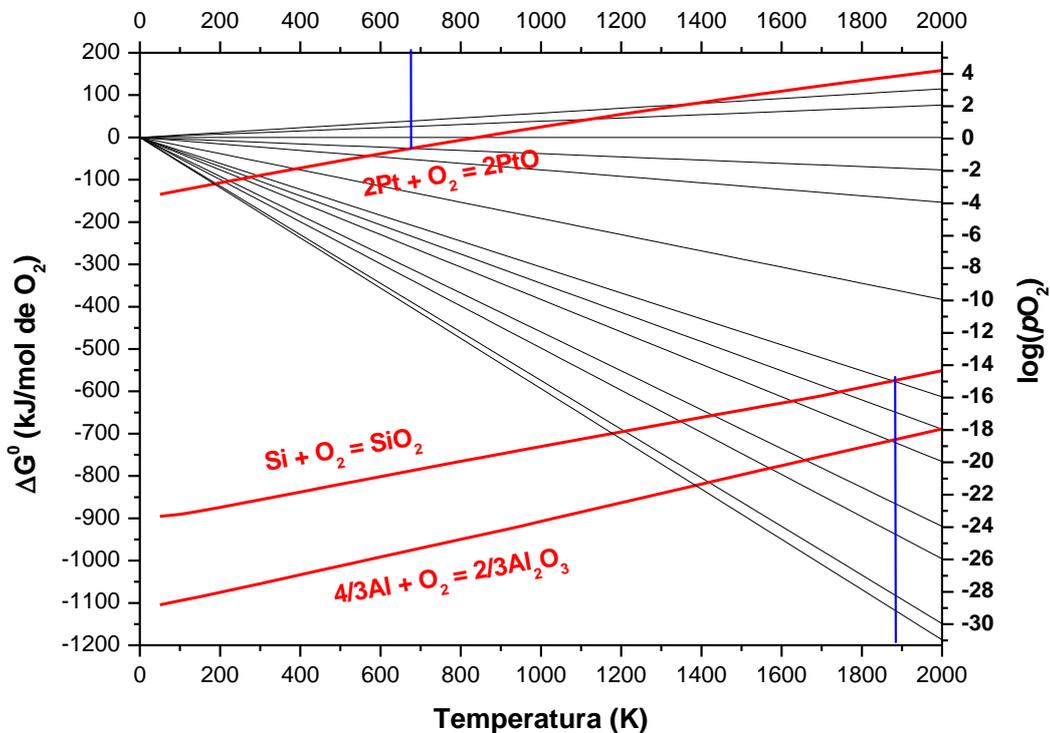


Figura 3. Diagrama de Ellingham para os óxidos de platina, silício e alumínio destacando as isobáricas de p_{O_2} .

Observe que a cada ponto do diagrama de Ellingham para a formação de óxidos metálicos pode-se associar um valor de pressão de O_2 ⁵ e, por isso, esse diagrama também pode ser chamado de diagrama de potencial de oxigênio. Na Figura 3 é possível observar que à temperatura de 680K a pressão interna de O_2 no equilíbrio para o óxido de platina é de $\approx 10^{-2}$ ponto de encontro entre a reta vermelha que representa a reação de formação do PtO, a reta vertical azul à temperatura de 680K e a reta isobárica ($p_{O_2} = 10^{-2}$).

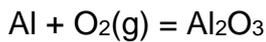
Exercício: Determine a pressão interna de O_2 para o óxido de silício e para o óxido de alumínio à temperatura de 1880K e verifique os cálculos utilizando o diagrama de Ellingham.

Dados: $\Delta_f G_{1880K}^0(Al_2O_3) = -714.598$ e $\Delta_f G_{1880K}^0(SiO_2) = -571.532$.

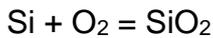
De acordo com os dados temos:

⁴ No diagrama de Ellingham todas as isobáricas são removidas e apenas o eixo y à direita é deixado para que a leitura da p_{O_2} possa ser feita com o auxílio de uma régua.

⁵ Outras retas partindo de $\Delta G^0 = 0$ podem ser traçadas. No entanto, o eixo y à direita precisa ser aumentado para que o valor de p_{O_2} possa ser lido, durante o curso veremos que os valores utilizados no diagrama são suficientes para muito dos problemas que serão abordados nesse curso.



$$\Delta G_{1880\text{K}}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = -714.598$$



$$\Delta_f G_{1880\text{K}}^0(\text{SiO}_2) = -571.532$$

Utilizando a equação (5), temos:

Para o alumínio,

$$-714.598 \frac{J}{\text{mol de O}_2} = 2,303R(1880\text{K})\log(p\text{O}_2)$$

$$\log(p\text{O}_2) = -19,85$$

$$p\text{O}_2 = 1,40 \times 10^{-20} \text{ atm}$$

Para o silício,

$$-571.532 \frac{J}{\text{mol de O}_2} = 2,303R(1880\text{K})\log(p\text{O}_2)$$

$$\log(p\text{O}_2) = -15,88$$

$$p\text{O}_2 = 1,34 \times 10^{-16} \text{ atm}$$

Os valores para $p\text{O}_2$ encontrados podem ser lidos diretamente do diagrama de Ellingham da Figura 3. Observe que a reta vertical azul na temperatura de 1880K cruza com a reta que representa a reação de formação do óxido de alumínio no mesmo ponto em que passa a reta isobárica para $p\text{O}_2 = 10^{-20}$ atm. Para o silício à temperatura de 1880K, a mesma reta vertical azul, cruza a reta que representa a reação de formação do óxido de silício no ponto em que passa a reta isobárica $p\text{O}_2 = 10^{-16}$ atm.

A Figura 4 abaixo mostra um o diagrama de Ellingham com o eixo externo de $p\text{O}_2$, forma mais usual de utilização. A leitura dos valores de $p\text{O}_2$ nesse diagrama devem ser feitas utilizando uma régua através dos seguintes passos:

- 1) Deve-se traçar uma reta vertical saindo da temperatura desejada até alcançar o óxido que se deseja saber a pressão interna - de acordo com o exercício resolvido 1607°C (1880K) para o SiO_2 (Figura 5 – reta azul).
- 2) Trace uma segunda reta passando pelos seguintes pontos:
 - a. Letra O vermelha no eixo y à extrema esquerda.
 - b. Ponto de encontro entre a reta vertical azul ($T = 1607^\circ\text{C}$) e a curva do óxido desejado (Neste caso o SiO_2).
- 3) A reta deve ser prolongada até alcançar o eixo externo de pressão de O_2 na extrema direita (Figura 5 – reta vermelha).

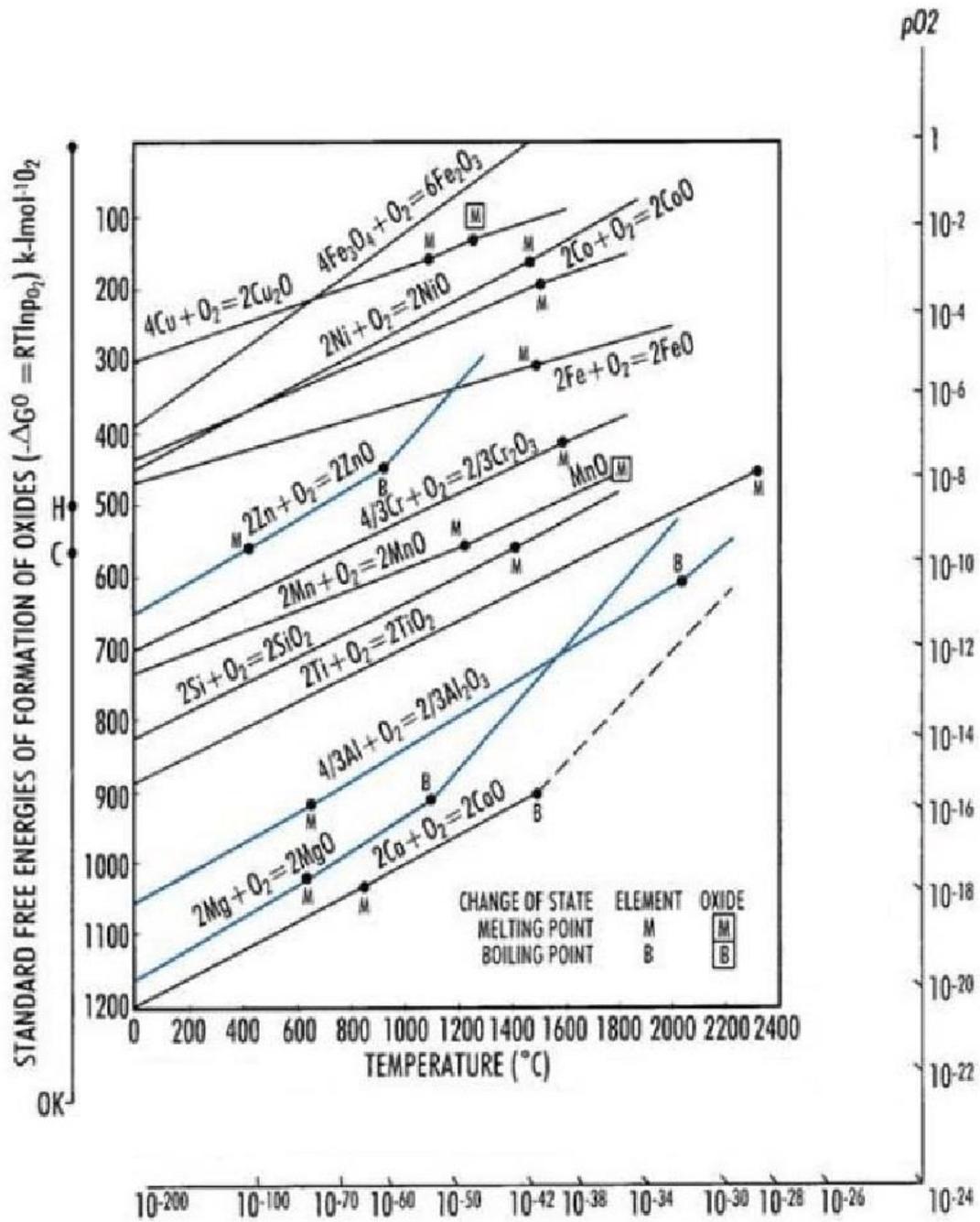


Figura 4. Diagrama de Ellingham.

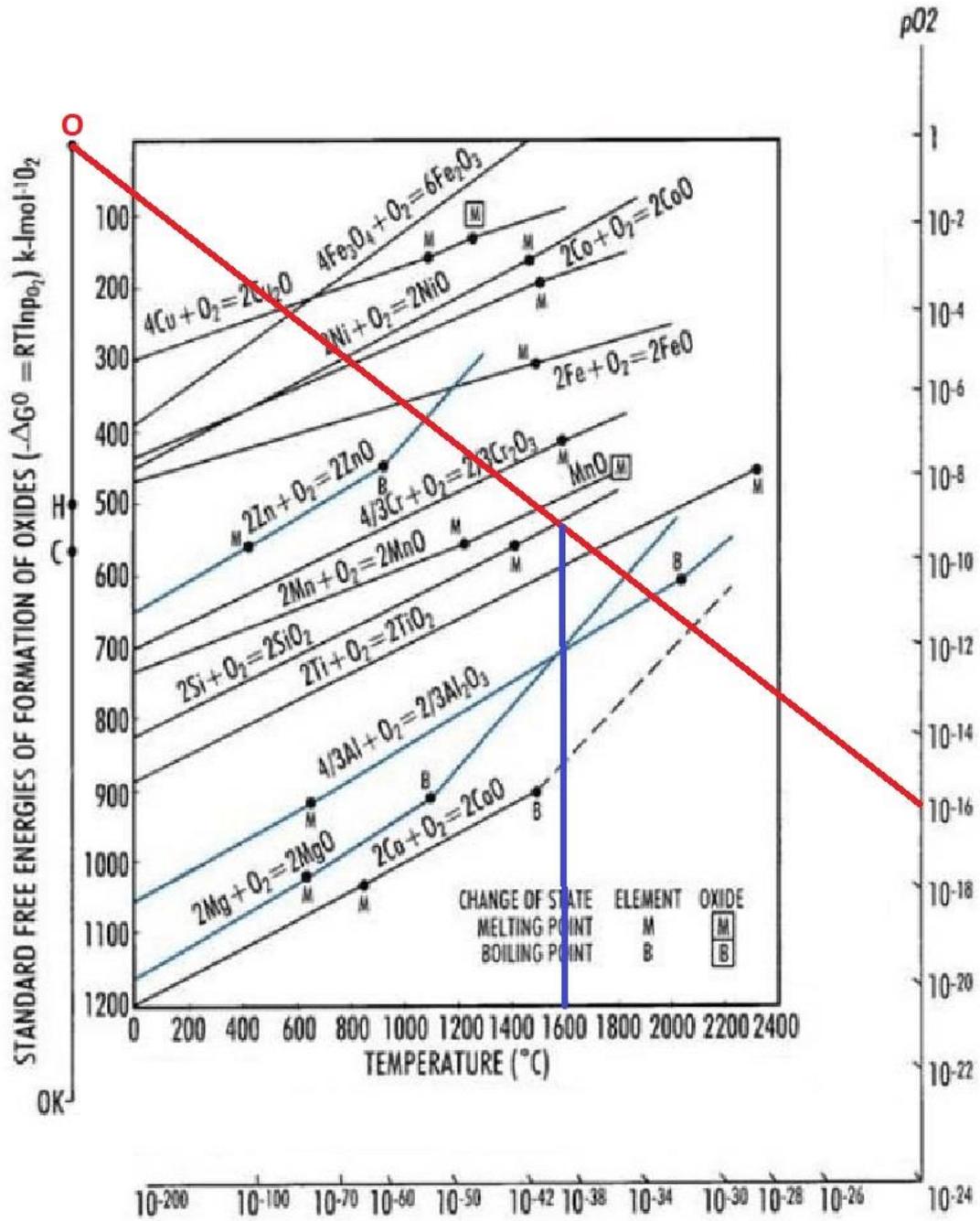


Figura 5. Diagrama de Ellingham e retas mostrando como fazer a leitura gráfico dos valores de p_{O_2} .