

Diagrama de Ellingham – Óxidos com mais de um estado de oxidação

Introdução

Como foi visto nos tópicos anteriores, a cada par ordenado $(T, \Delta G^0)$ no diagrama de Ellingham podemos associar um valor de pO_2 . Essa informação é de fundamental importância para a construção de diagramas para óxidos de metais com mais do que um estado de oxidação. A Figura 1 mostra o diagrama de Ellingham para o óxido de níquel que será utilizado como modelo para a construção de diagramas mais complexos.

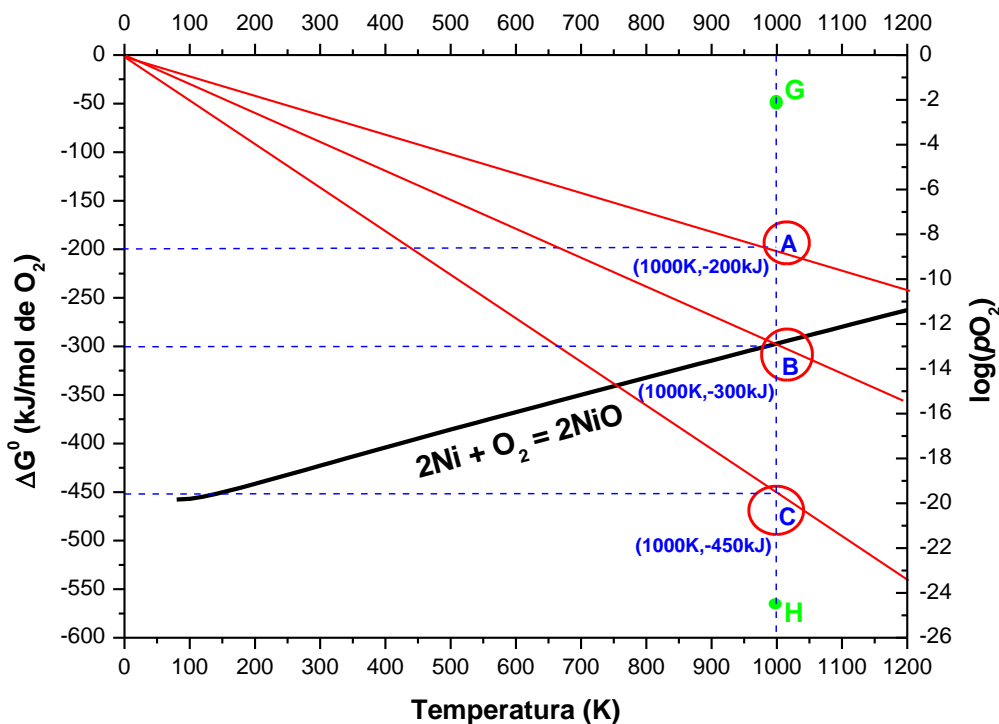


Figura 1. Diagrama de Ellingham para o óxido de níquel (II).

As coordenadas dos pontos A, B e C podem ser lidas diretamente no diagrama como mostra a Figura 1 (linhas tracejadas azuis). Para calcular os valores de $\log(pO_2)$ utiliza-se da equação (5), descrita abaixo (verificar documento Diagrama de Ellingham – parte 3):

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

Rearranjando a equação, temos:

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

Substituindo os valores de $(T, \Delta G^0)$ para os pontos A, B e C mostrados na Figura 1, os seguintes valores de $\log(pO_2)$ serão obtidos: (A) = -10,4; (B) -15,67 e (C) = -23,50. Esses valores podem ser lidos diretamente no diagrama (linhas vermelhas).

Para o ponto (B) o valor de pO_2 será de $2,15 \times 10^{-16}$ atm e, como discutido anteriormente, esse número significa o valor de pressão interna de O_2 gerado pelo óxido de níquel à temperatura de 1000K ou, de uma forma mais didática, a “tendência” do O_2 “escapar” da rede cristalina do NiO à temperatura de 1000K. Os valores de pO_2 para os pontos (A) e (C) são de $3,58 \times 10^{-11}$ e $3,14 \times 10^{-24}$, respectivamente. Como já era esperado, os valores de pO_2 são menores em regiões mais baixas do diagrama. Apesar de não existir retas pertencentes à óxidos específicos passando pelos pontos (A) e (B) e, por isso, não podemos atribuir esses valores de pressão de O_2 a algum óxido, falaremos que esses pontos representam valores de pressão externa de O_2 . O objetivo dessa introdução é mostrar ao estudante que, para a mesma temperatura, os pontos acima da reta que representa a reação de formação de um óxido no diagrama de Ellingham (no caso específico a reta do NiO) possuem valores de pO_2 maiores que o valor da pressão interna do óxido e, por outro lado, pontos abaixo da reta que representa a reação de formação de um óxido no diagrama de Ellingham possuem valores de pO_2 menores que o valor da pressão interna do óxido. É preciso ficar claro que estamos analisando o sistema na mesma temperatura, isto é, o que foi dito sempre será verdade à medida que percorremos o segmento de reta saindo do ponto (G) até o ponto (H) na Figura 1 (pontos verdes). O mesmo seria verdade caso esse segmento de reta fosse deslocado para a direita ou para a esquerda. Sendo assim, podemos concluir que se um ponto no diagrama de Ellingham está acima da reta que representa um determinado óxido de interesse, a pO_2 externa (calculada ou lida graficamente) será maior que a pO_2 interna do óxido. Por outro lado, se um ponto no diagrama de Ellingham está abaixo da reta que representa um determinado óxido de interesse, a pO_2 externa (calculada ou lida graficamente) será menor que a pO_2 interna do óxido.

Finalmente, visando à facilitar a construções dos diagramas, assumiremos que em regiões onde os valores de pO_2 externas são maiores¹ que os valores de pO_2 internos a espécie estável será a espécie mais oxidada presente na equação química representada na reta do óxido metálico, isto é, na região acima da linha que representa a reação de formação de um óxido no diagrama de Ellingham a espécie mais estável é a espécie mais oxidada. Por outro lado, em regiões onde os valores de pO_2 externas são menores² que os valores de pO_2 internos, a espécie estável será a espécie menos oxidada presente na equação química representada na reta do óxido metálico, isto é, na região abaixo da linha que representa a reação de formação de um óxido no diagrama de Ellingham, a espécie mais estável é a espécie menos oxidada. Dessa forma,

¹ Lembre-se que maiores pressões de O_2 significam regiões mais oxidantes, por isso, a espécie mais oxidada será a mais estável.

² Lembre-se que menores pressões de O_2 significam regiões menos oxidante, por isso, a espécie mais reduzida (menos oxidada) será a mais estável.

o diagrama de Ellingham da Figura 1 pode ser construído da forma mostrada na Figura 2.

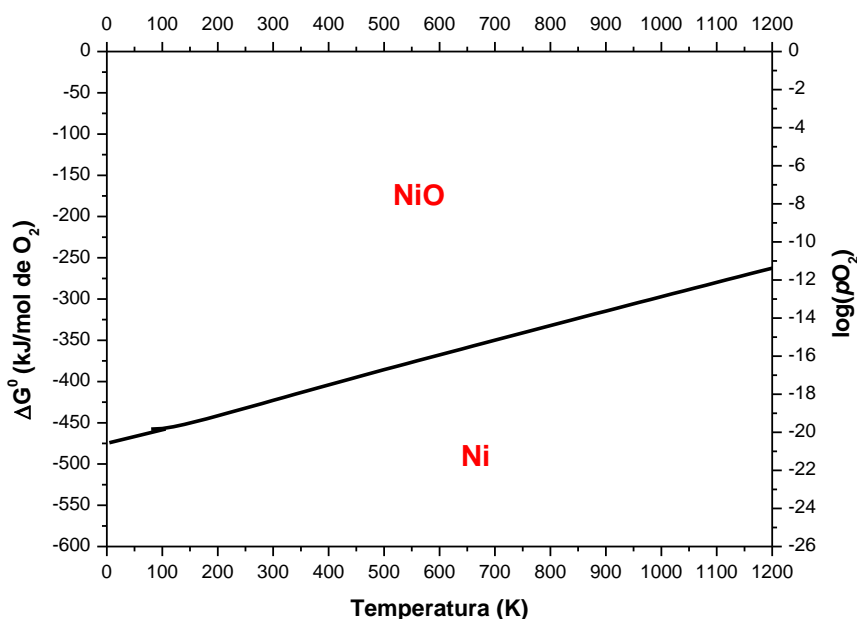


Figura 2. Diagrama de Ellingham para a formação de óxido de níquel.

Vale destacar que a reta representa a reação de formação do óxido de níquel a partir de um mol de oxigênio como foi discutido anteriormente.

Diagrama de Ellingham – “Bem Comportado”

Os dois principais óxidos de cobre são o Cu_2O e o CuO , o estado de oxidação do cobre nesses dois óxidos são Cu^+ e Cu^{2+} , respectivamente. Sendo assim, espera-se que quando o cobre é oxidado, esse passe do seu estado de menor oxidação para o estado de maior oxidação da forma descrita abaixo:



A mesma representação com os óxidos é feita da seguinte forma:



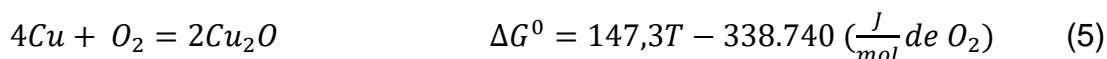
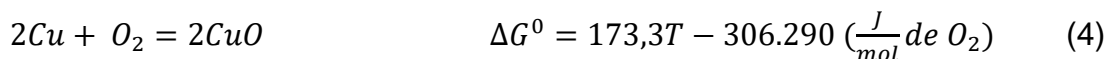
Os valores de ΔS^0 e ΔH^0 para a reação de formação desses óxidos³ a partir do cobre metálico são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de ΔS^0 e ΔH^0 para a reação de formação CuO e Cu_2O .

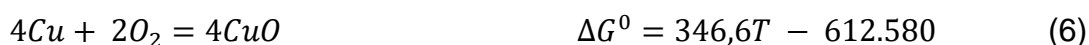
| Óxidos | ΔS^0 (J/K) | ΔH^0 (kJ) |
|---|--------------------|-------------------|
| Cu_2O | -147,3 | -338,74 |
| CuO | -173,3 | -306,29 |

³ Os valores sempre serão dados para a reação com 1 mol de O_2 .

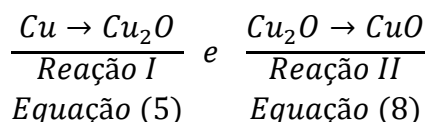
Com os dados da Tabela 1 pode-se concluir que os valores de ΔG^0 para as reações de formação dos diferentes óxidos como função da temperatura serão dados por:



Assumindo que a oxidação do cobre segue a sequência mostrada na equação (3), deve-se determinar o valor de ΔG^0 para a reação de oxidação do Cu_2O para CuO como uma função da temperatura. Para isso, pode-se somar o dobro da equação (4) com o inverso da equação (5) como mostrado abaixo:



Sendo assim, temos:



Então, as seguintes equações de retas devem ser adicionadas ao diagrama de Ellingham:

$$(I) \rightarrow \Delta G^0 = 147,3T - 338.740$$

$$(II) \rightarrow \Delta G^0 = 199,3T - 273.840$$

As duas equações possuem inclinação positiva e coeficientes lineares negativos e a reta (I) tem sua origem em um ponto abaixo da reta (II). Deve-se verificar se as retas se cruzam, isso pode ser feito igualando as equações das retas⁴.

$$147,3T - 338740 = 199,3T - 273.840$$

$$199,3T - 147,3T = 273840 - 338.740$$

$$52T = -64.900$$

⁴ Nesse caso, como a reta (I) tem sua origem abaixo da reta (II) e possui um coeficiente angular menor as retas não vão cruzar.

$T = -1248K$ Não existe temperatura negativa em Kelvin. As retas cruzam no eixo x negativo, isso não faz sentido físico.

Sendo assim, pode-se afirmar que as retas não se cruzam e, com essas informações, pode-se traçar o esboço do diagrama de Ellingham (Figura 3).

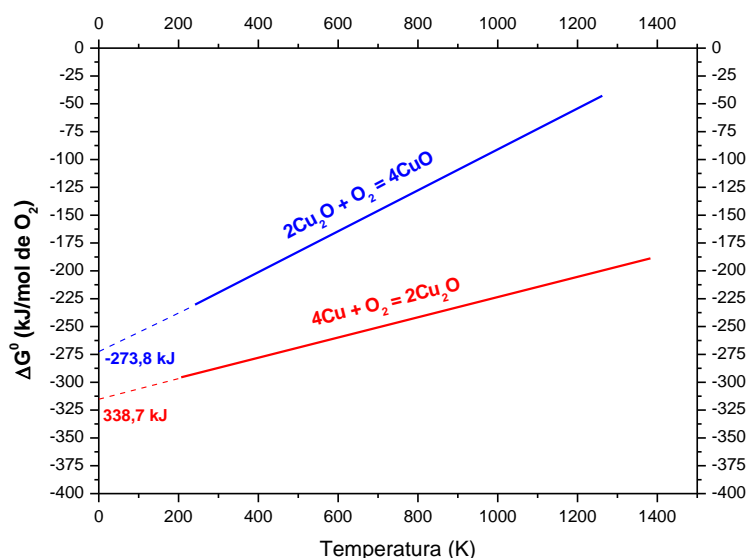


Figura 3. Esboço do diagrama de Ellingham para os diferentes óxidos de cobre.

Vale destacar mais uma vez que a equação da reta que representa o equilíbrio $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ (reta azul) possui um maior coeficiente angular e, por isso, foi representada com maior inclinação que a reta que representa o equilíbrio Cu/CuO (reta vermelha). Os coeficientes lineares (ΔH^0) também foram destacados no diagrama de Ellingham. Finalmente, é possível observar que o diagrama é dividido em três regiões. Cada uma dessas regiões pode ser vista como uma região de estabilidade para uma das espécies consideradas na construção do diagrama⁵. Como já foi explicado anteriormente, em regiões acima da reta que representa uma reação de oxidação, a espécie mais estável será a espécie mais oxidada presente na equação química representada pela reta. Em regiões abaixo da reta que representa uma reação de oxidação, a espécie mais estável será a espécie menos oxidada (mais reduzida) presente na reta. Sendo assim, as equações químicas podem ser omitidas e pode-se adicionar apenas o símbolo químico da espécie estável em cada um dos três campos de estabilidade presentes no diagrama (Figuras 4 e 5). Observe que não existe nenhum “conflito” entre as retas, isto é, abaixo da reta (I) a espécie estável será Cu (mais reduzido) e acima dessa mesma reta a espécie estável será Cu_2O (mais oxidado), para a reta (II) tem-se Cu_2O (mais reduzido) abaixo e CuO (mais oxidado) acima. O diagrama é chamado de diagrama “bem

⁵ Região de estabilidade pode ser lido como: “Campo de potencial de oxigênio” ou “Área com pressões de oxigênio” onde a espécie mais estável será....

comportado” pois existe um campo de estabilidade para todas as espécies de interesse em todo o intervalo de temperatura estudado.

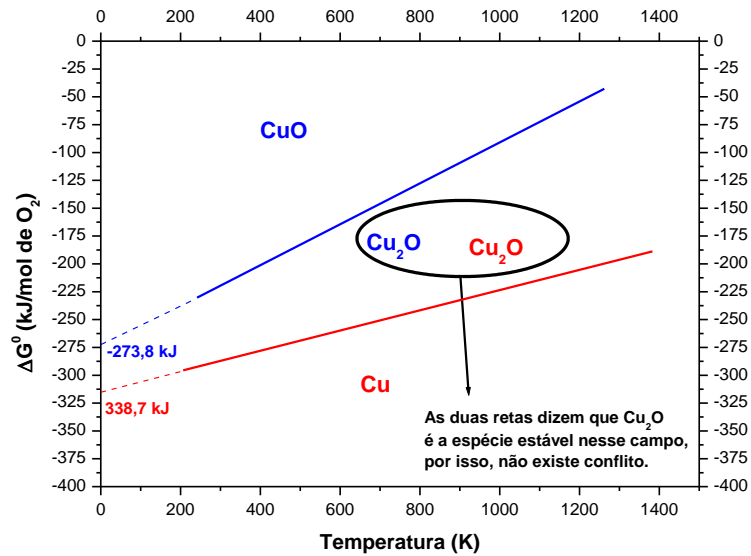


Figura 4. Construção do diagrama de Ellingham para os diferentes óxidos de cobre.

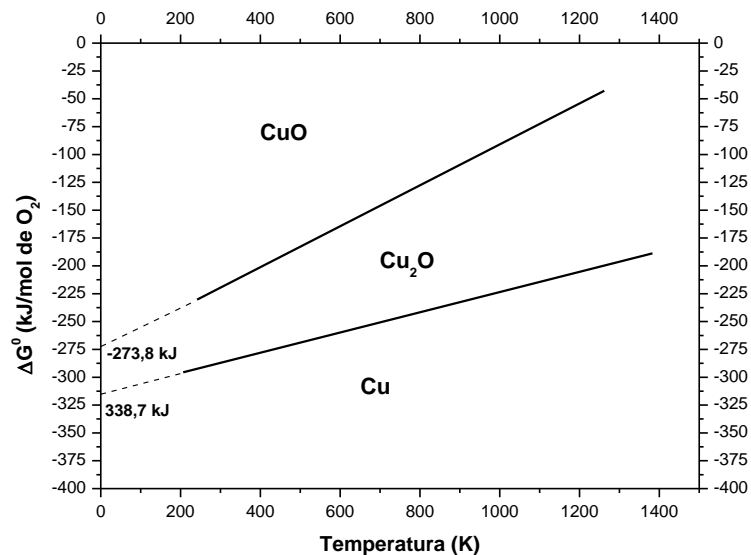


Figura 5. Esboço do diagrama de Ellingham para os diferentes óxidos de cobre.

Diagrama de Ellingham – “Mal Comportado”

Os principais óxidos de platina são a PtO e PtO_2 . Os estados de oxidação da platina são:



A mesma representação com os óxidos é feita da seguinte forma:



Os valores de ΔS^0 e ΔH^0 para a reação de formação desses óxidos⁶ a partir da platina metálica são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de ΔS^0 e ΔH^0 para os diferentes óxidos de platina.

| Óxido | $\Delta H^0(\text{J})$ | $\Delta S^0 (\text{J/k})$ |
|------------------|------------------------|---------------------------|
| PtO | -109.070 | -134,6 |
| PtO ₂ | -96.989 | -128,8 |

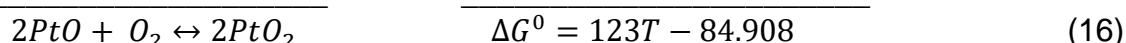
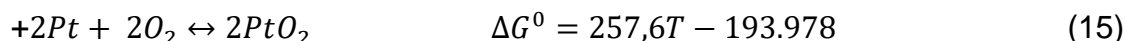
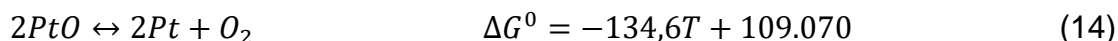
Os valores de ΔG^0 para as reações de formação dos diferentes óxidos como função da temperatura podem ser obtidos através dos dados disponíveis na Tabela 2:



Vamos assumir que a oxidação da platina segue a ordem mostrada na equação (10) e, por isso, além dos valores de ΔG^0 como função da temperatura para a Equação (11) precisamos determinar os valores de ΔG^0 como função da temperatura para a oxidação do óxido de platina (II) para óxido de platina (IV), isto é, devemos determinar o valor de ΔG^0 para a seguinte equação química:



Esses valores podem ser determinados somando o inverso da equação (11) com o dobro da equação (12):



Sendo assim, o esboço do diagrama de Ellingham para as reações de formação de óxido de platina pode ser construído utilizando-se das seguintes equações químicas:



⁶ Os valores sempre serão dados para a reação com 1 mol de O₂.



Para determinarmos o ponto em que as retas se cruzam devemos igualar as duas equações para ΔG^0 como função da temperatura, isto é:

$$134,6T - 109.070 = 123T - 84.908$$

$$134,6T - 123T = 109.070 - 84.908$$

$$11,6T = 24.162$$

$$T = 2083K$$

Sendo assim, devemos traçar duas retas com inclinação positiva com coeficientes lineares de -109.070 (reta I) e - 84.908 (reta II) que se cruzam na temperatura de 2083K (Figura 6). Observe que o valor de $\Delta G^0(2083K) = 171.292,5$ J/mol de O_2 .

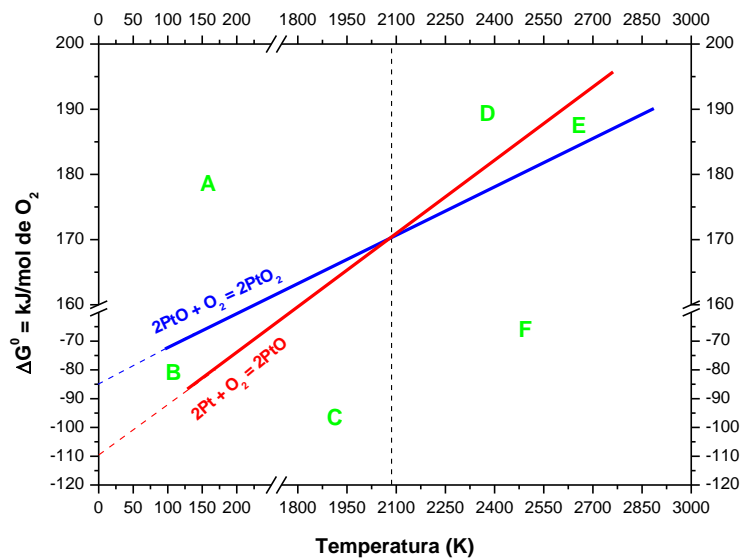


Figura 6. Construção do diagrama de Ellingham para os diferentes óxidos de platina.

O diagrama de Ellingham da Figura 6 foi dividido em 6 áreas, são elas: (A), (B) e (C) abaixo da temperatura que as retas se cruzam e (D), (E) e (F) acima da temperatura em que as retas se cruzam. A Figura 7 mostra o mesmo diagrama com a identificação da área de estabilidade para cada um dos óxidos, observe que nas áreas (A), (B) e (C) não existe conflito entre as espécies estáveis e, conseqüentemente, a construção do diagrama é feita da mesma forma que para um diagrama “bem comportado”. Por outro lado, muitos conflitos surgem quando a temperatura é maior que 2083K, como exemplo podemos citar que na área (E) uma reta indica que a espécie estável é o PtO_2 (reta azul) e a outra

reta “indica” que é o Pt (reta vermelha)⁷. Quando surge esse tipo de conflito dizemos que o diagrama é mal comportado e, por isso, devem-se seguir os seguintes passos para concluir a construção do diagrama⁸.

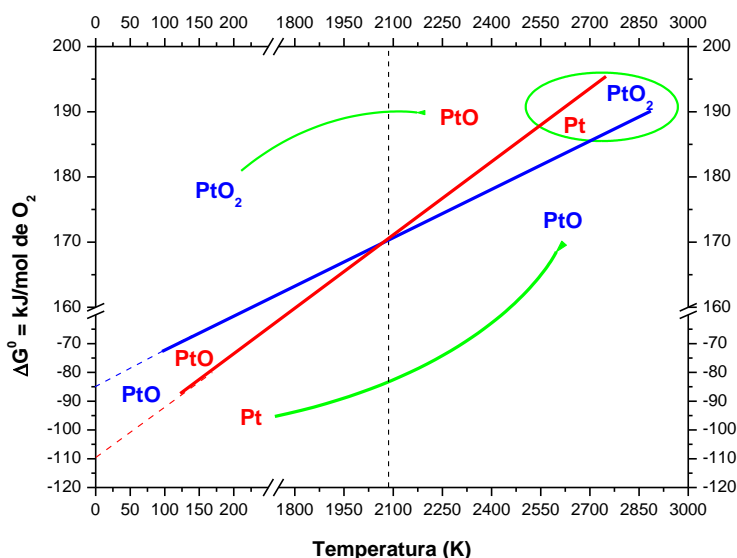


Figura 7. Construção do diagrama de Ellingham para o óxido de platina destacando a presença de conflitos.

Primeiramente é importante destacar que a presença de conflito indica que existe alguma espécie que não é estável a partir da temperatura em que o conflito começa a existir. Para a construção do diagrama de Ellingham para os óxidos de platina foi considerado apenas os equilíbrios entre as espécies Pt/PtO e PtO/PtO₂, equações (11) e (16). Após identificar a presença de conflitos, o estudante deve considerar o equilíbrio (III) em vermelho na Figura 8, descrito pela equação (12) abaixo:



A reta representando esse equilíbrio é mostrada na Figura 9 (reta verde), observe que o valor do coeficiente linear dessa reta está entre o valor do coeficiente linear das outras duas retas. Observe também que na temperatura de 2083K a reta (III) cruza as retas (I) e (II), isso pode ser calculado de uma das seguintes formas:

- 1) Igualando a equação da reta (I) com a equação da reta (III)

⁷ Deve-se seguir a mesma forma descrita para diagramas “bem comportados” para determinar a espécie estável em determinada área, isto é, a espécie mais oxidada fica acima da reta e a mais reduzida abaixo.

⁸ Caso o estudante esteja interessado em construir o diagrama de Ellingham para o óxido de platina em uma faixa de temperatura inferior a 2083K, não existirá nenhum conflito e, por isso, o diagrama será um diagrama “bem comportado”. Essa nomenclatura é utilizada pelo professor apenas para facilitar a abordagem do tema, o importante é saber construir o diagrama!

$$128,8T - 96.989 = 134,6T - 109.070$$

$$134,6T - 128,8T = 109070 - 96989$$

$$5,8T = 12.081$$

$$T = 2083K$$

2) Igualando a equação da reta (I) com a equação da reta (II)

$$128,8T - 96.989 = 123T - 84.908$$

$$128,8T - 123T = 96.989 - 84.908$$

$$5,8T = 12.081$$

$$T = 2083K$$

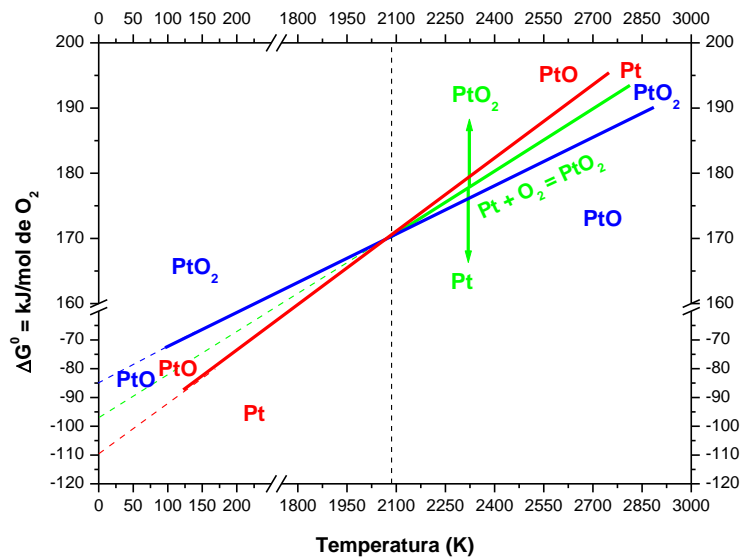


Figura 9. Construção do diagrama de Ellingham para os óxidos de platina.

Como não existe conflito para temperaturas inferiores à 2083K, desenha-se uma reta tracejada para representar o equilíbrio Pt/PtO₂. Para temperaturas maiores que 2083K a introdução da reta que representa esse equilíbrio resolve todos os conflitos antes existentes, para isso basta desconsiderar as retas que representam os equilíbrios PtO/PtO₂ e Pt/PtO acima da temperatura de 2083K. Essas retas não devem ser completamente apagadas e sim representadas por linhas tracejadas (Figura 10).

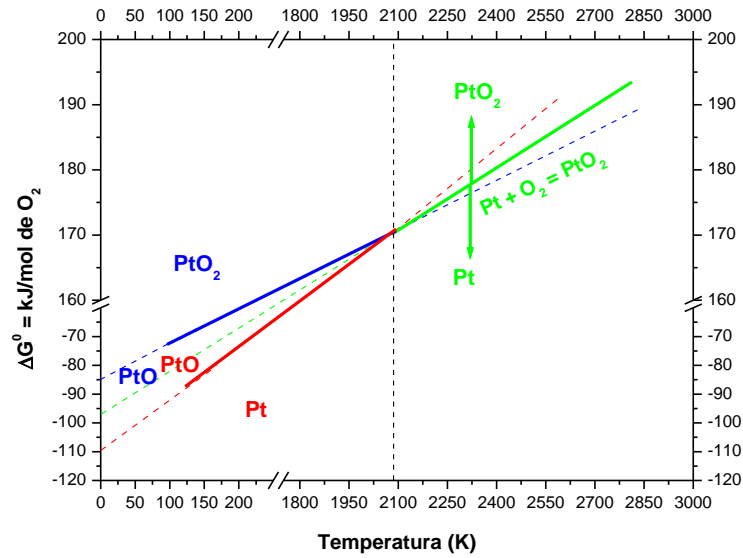


Figura 10. Construção do diagrama de Ellingham para os óxidos de platina.

Finalmente, as Figuras 11 e 12 mostram o esboço do diagrama de Ellingham para os óxidos de platina aqui discutidos. Vale lembrar que o desaparecimento da região de estabilidade do PtO no diagrama mostra que acima de 2083K essa espécie não é estável.

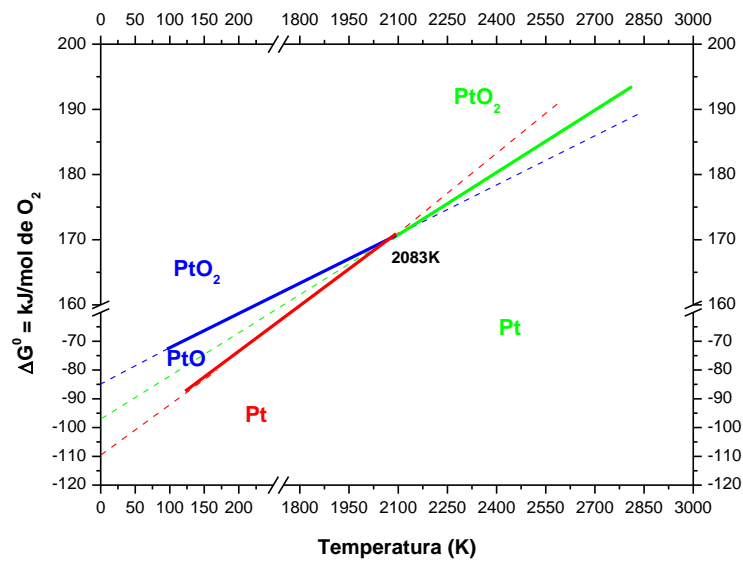


Figura 11. Diagrama de Ellingham para os óxidos de platina.

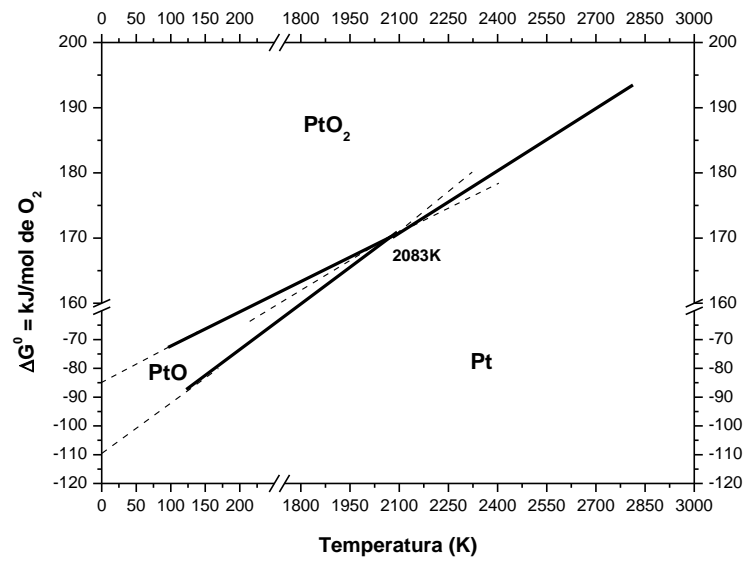


Figura 12. Diagrama de Ellingham para os óxidos de platina.