

Diagramas $\log(p_{H_2O}/p_{H_2})$ em função de $1/T$

Outra representação conveniente para o sistema M-O-H são os diagramas $\log(p_{H_2O}/p_{H_2})$ em função de T^{-1} , esses diagramas mostram de forma direta se uma mistura gasosa será ou não capaz de reduzir um determinado óxido metálico. Considere a seguinte equação química para a redução de um óxido qualquer pelo hidrogênio:



Para a reação acima temos:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = -2,303RT \log \left(\frac{a_M \times p_{H_2O}}{a_{MO} \times p_{H_2}} \right) \quad (3)$$

Combinando as equações (2) e (3),

$$-2,303RT \log \left(\frac{a_M \times p_{H_2O}}{a_{MO} \times p_{H_2}} \right) = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

Considerando a atividade das espécies sólidas igual a 1,

$$\log \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) = \frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{-2,303RT} \quad (5)$$

Rearranjando a equação (5),

$$\log \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) = -\frac{\Delta H^0}{2,303RT} + \frac{\Delta S^0}{2,303R} \quad (6)$$

A equação (6) mostra que um gráfico de $\log(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$ em função de T^{-1} será uma reta com inclinação negativa, se a reação de redução por hidrogênio for exotérmica, e com inclinação positiva, caso essa mesma reação seja endotérmica.

A Figura 1 abaixo mostra o diagrama $\log(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$ em função de T^{-1} para diferentes óxidos metálicos. As retas representam valores da razão $\log(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$ em equilíbrio com os diferentes óxidos nas diferentes temperaturas. Nesse diagrama, pontos acima de uma reta que representa a reação de redução por hidrogênio de um determinado óxido representam misturas gasosas oxidantes e, por isso, o equilíbrio da reação de redução será deslocado no sentido de formação de óxido metálico. Pontos abaixo da reta de equilíbrio para a reação de redução de um óxido metálico representam misturas gasosas redutoras e, por isso, a espécie que será formada vai ser a espécie mais reduzida. Normalmente, esses diagramas são representados com as linhas sendo identificadas apenas pelo óxido metálico de interesse como é mostrado na Figura 2.

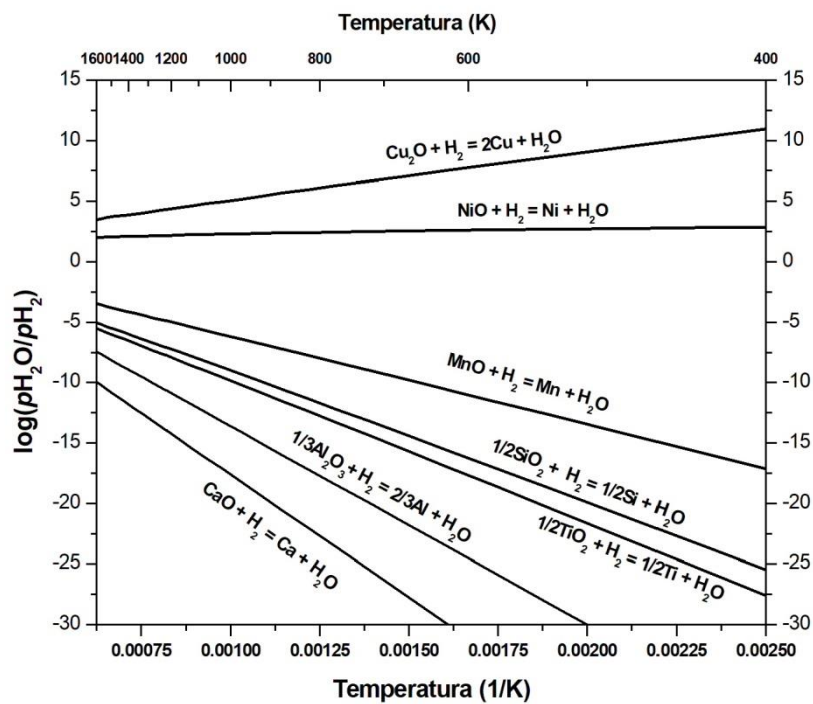


Figura 1. Diagrama $\log(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$ em função de T^{-1} para diferentes óxidos metálicos.

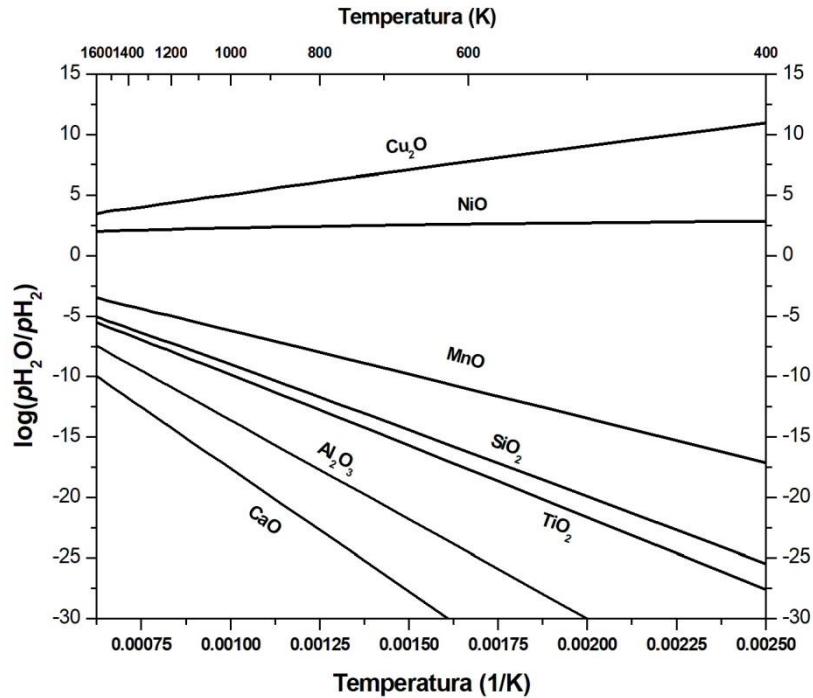


Figura 2. Diagrama $\log(p_{H_2O}/ p_{H_2})$ em função de T^{-1} para diferentes óxidos metálicos.

Diagrama $\log(p_{H_2O}/ p_{H_2})$ em função de T^{-1} para óxidos com diferentes estados de oxidação

Para a construção dos diagramas $\log(p_{H_2O}/ p_{H_2})$ em função de T^{-1} para óxidos com diferentes estados de oxidação utilizaremos o óxido de tungstênio como modelo e assumiremos que a redução dos óxidos de tungstênio pelo hidrogênio segue a seguinte ordem reacional:



Para o equilíbrio WO_3/WO_2 a seguinte equação química de redução pode ser escrita:



¹ A ordem de redução segue da espécie mais oxidada (W^{6+}) para a menos oxidada (W^0).

Para a reação (8),

$$\Delta G^0 = -2,303RT \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \times a_{\text{WO}_2}}{p_{\text{H}_2} \times a_{\text{WO}_3}} \right) \quad (9)$$

Combinando as equações (8) e (9), temos:

$$-2,303RT \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \times a_{\text{WO}_2}}{p_{\text{H}_2} \times a_{\text{WO}_3}} \right) = -16,2T + 2.692,1 \quad (10)$$

Considerando a atividade das espécies sólidas iguais a 1, temos:

$$-2,303RT \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) = -16,2T + 2.692,1 \quad (11)$$

Rearranjando,

$$\log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) = \frac{-16,2T + 2.692,1}{-2,303RT} \quad (12)$$

$$\log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) = -\frac{140,6}{T} + 0,846 \quad (13)$$

A equação (13) mostra que um gráfico de $\log(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$ em função de T^{-1} será uma reta com inclinação negativa como mostra a Figura 3 abaixo.

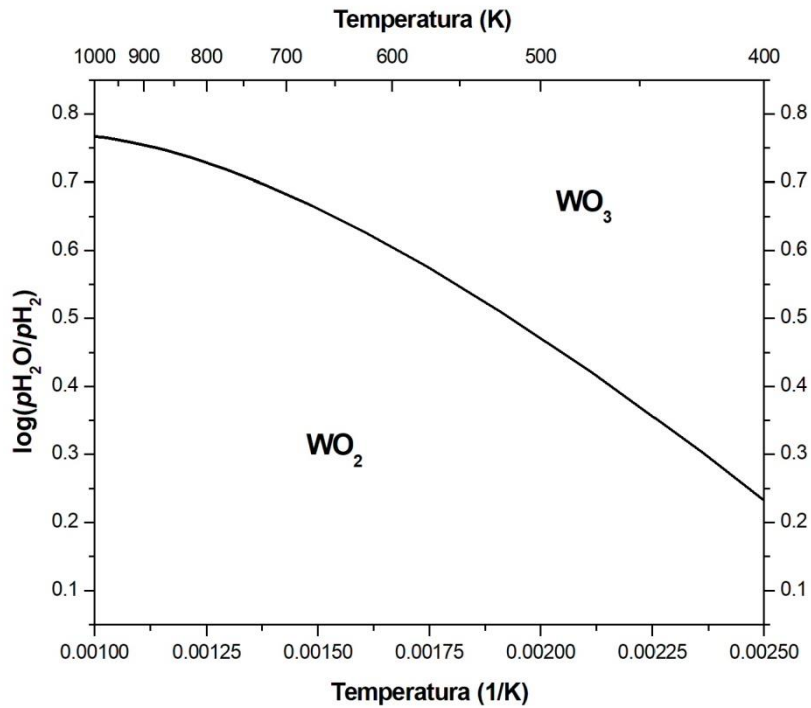


Figura 3. Construção do diagrama $\log(p_{H_2O}/p_{H_2})$ em função de T^{-1} para o sistema W-O-H.

Para o equilíbrio WO_2/W a seguinte equação química de redução pode ser escrita:



Para a reação (14),

$$\Delta G^0 = -2,303RT \log \left(\frac{p_{H_2O} \times a_W}{p_{H_2} \times a_{WO_2}} \right) \quad (15)$$

Combinando as equações (14) e (15), temos:

$$-2,303RT \log \left(\frac{p_{H_2O} \times a_{WO_2}}{p_{H_2} \times a_{WO_3}} \right) = -31,7T + 44.036 \quad (16)$$

Considerando a atividade das espécies sólidas iguais a 1, temos:

$$-2,303RT \log\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right) = -31,7T + 44.036 \quad (17)$$

Rearranjando,

$$\log\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right) = \frac{-31,7T + 44.036}{-2,303RT} \quad (18)$$

$$\log\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right) = -\frac{2.299,9}{T} + 1,656 \quad (19)$$

A equação (19) mostra que um gráfico de $\log(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$ em função de T^{-1} será uma reta com inclinação negativa como mostra a Figura 4 abaixo.

As equações (13) e (18) mostram que as retas irão se cruzar em uma temperatura muito alta e, por isso, fora da faixa de interesse para este estudo. Os cálculos são mostrados abaixo.

$$-\frac{2.299,9}{T} + 1,656 = -\frac{140,6}{T} + 0,846 \quad (20)$$

$$-0,81T = -2.159,3 \quad (21)$$

$$T = 2.665,8 \text{ K} \quad (22)$$

A Figura 5 mostra o diagrama $\log(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$ em função de T^{-1} para o sistema W-O-H considerando os diferentes óxidos de tungstênio. Observe que a introdução das duas retas no diagrama não gera nenhum conflito.

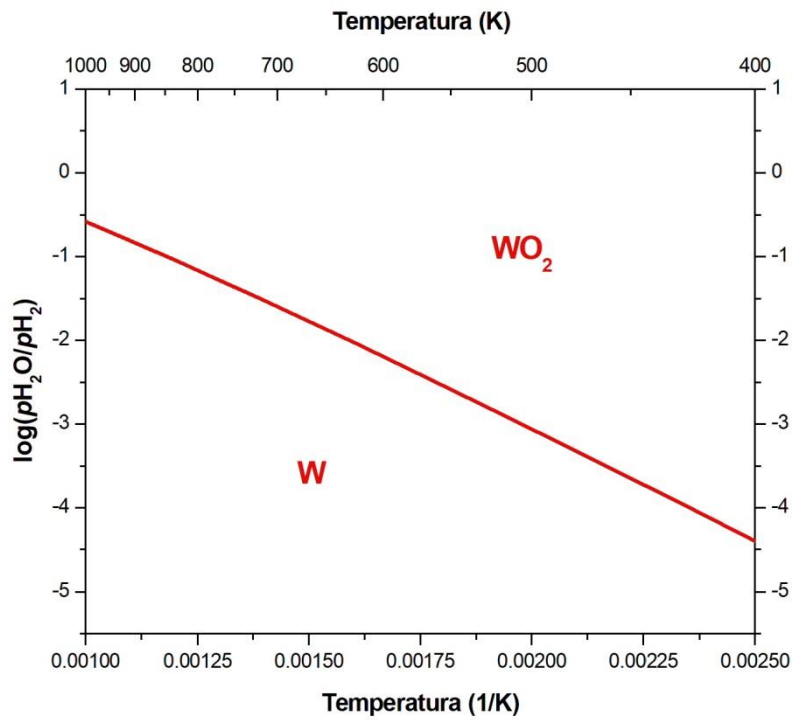


Figura 4. Construção do diagrama $\log(p_{H_2O}/p_{H_2})$ em função de T^{-1} para o sistema W-O-H.

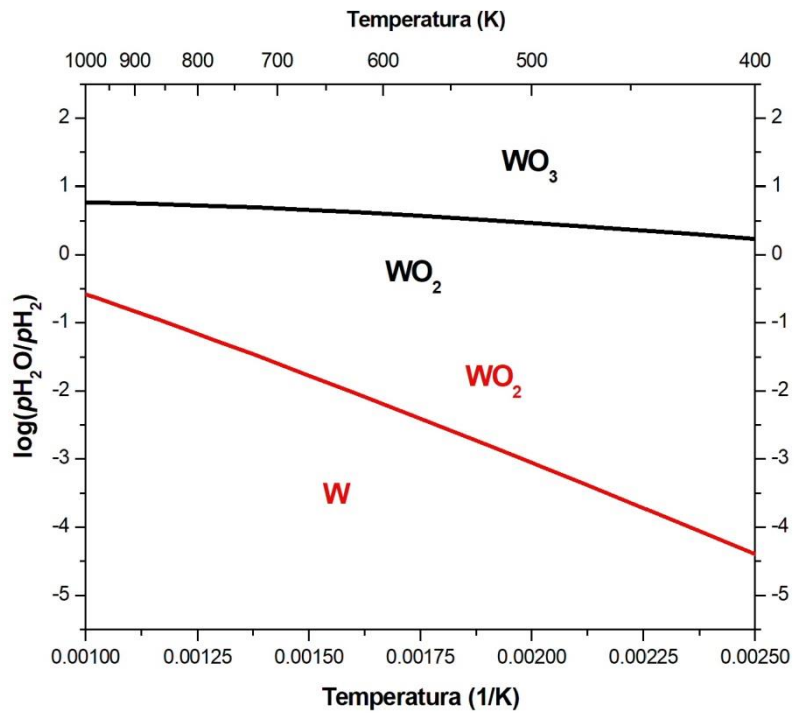
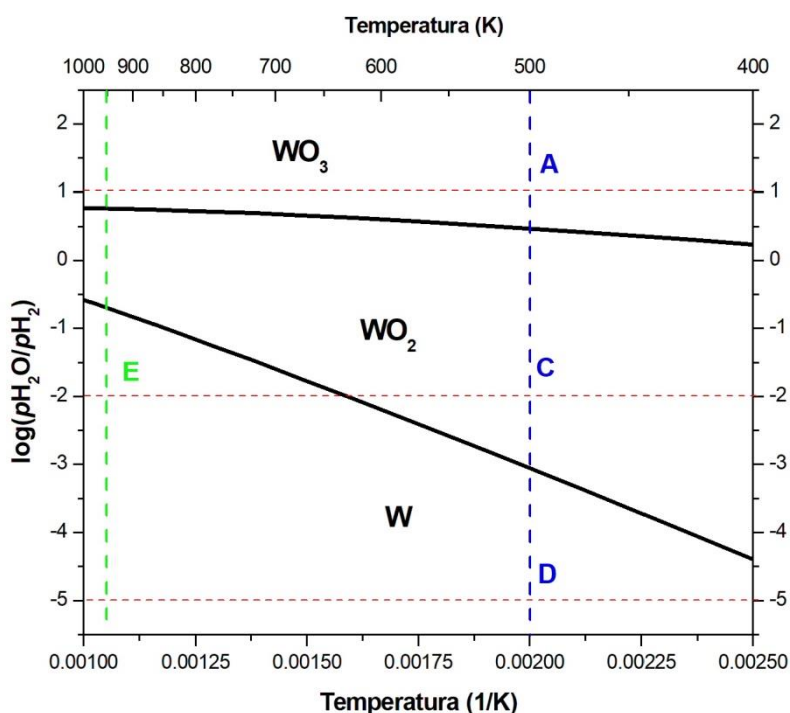


Figura 5. Diagrama $\log(p_{H_2O}/p_{H_2})$ em função de T^{-1} para o sistema W-O-H.

O diagrama final é mostrado na Figura 6 e será discutido com mais detalhes. Nesse diagrama é possível observar que uma mistura gasosa com 10 vezes mais água do que hidrogênio não será capaz de reduzir o WO_3 à temperatura de 500 K (ponto A em azul), mas, por outro lado, uma mistura com 100 vezes mais hidrogênio do que água será capaz de reduzir o trióxido de tungstênio para dióxido de tungstênio nessa mesma temperatura (ponto C em azul). Finalmente, o trióxido de tungstênio pode ser reduzido à tungstênio metálico à temperatura de 500 K quando se utiliza de uma mistura gasosa com razão $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 10^{-5}$ (99,999% de H_2). Ao sair do ponto A para o ponto C é possível observar que a quantidade de hidrogênio na mistura gasosa aumenta e, conseqüentemente, a mistura se torna mais redutora e, por isso, capaz de reduzir o óxido em questão. A reta tracejada (vermelha) que liga o ponto A ao ponto E (verde) representa o aquecimento de uma mistura gasosa com 100 vezes mais hidrogênio que água², o diagrama mostra que apesar de não ser possível reduzir o dióxido de tungstênio a tungstênio metálico na temperatura de 500 K isso não é verdade quando a temperatura é aumentada para 950 K, isto é, uma mistura gasosa com razão $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 10^{-2}$ é capaz de reduzir o dióxido de tungstênio para tungstênio metálico à temperatura de 950 K.

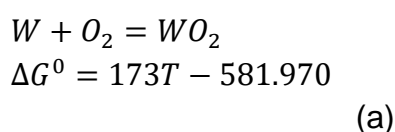


² Não se pode afirmar que o potencial de redução da mistura gasosa é constante, pois a pressão de O_2 da mistura gasosa muda durante o aquecimento, isso pode ser visto de forma bastante clara nos diagramas de Ellingham ou de oxidação.

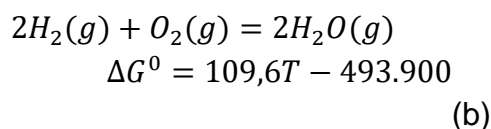
Figura 6. Diagrama $\log(p_{H_2O}/p_{H_2})$ em função de T^{-1} para o sistema W-O-H.

A pressão de oxigênio para a redução do dióxido de tungstênio pelo hidrogênio

Observe que a pressão interna de O_2 para o equilíbrio WO_2/W aumenta quando a temperatura do sistema aumenta (ponto C para o ponto E). Isso está de acordo com o que foi estudado no início do curso (A estabilidade dos óxidos diminui quando a temperatura aumenta).



À medida que a temperatura do sistema é aumentada o equilíbrio (a) será estabelecido caso não exista nenhum impedimento cinético. A pressão de O_2 na mistura gasosa vai aumentar com o aumento da temperatura de acordo com a seguinte equação:



$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,303RT \log \left(\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \times p_{O_2}} \right) \quad (c)$$

$$\begin{aligned} -2,303RT \log \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2 + \\ 2,303RT \log(p_{O_2}) &= 109,6T - 493.900 \end{aligned} \quad (d)$$

$$-\log(10^{-2})^2 + \log(p_{O_2}) = \frac{109,6T - 493.900}{2,303RT} \quad (e)$$

$$\log(p_{O_2}) = 1,72 - \frac{25.795}{T} \quad (f)$$

Observe que a mistura se torna mais oxidante à medida que a temperatura aumenta. Uma vez que estamos assumindo que a mistura gasosa está em contato o sistema reacional representado pela equação (a) o valor de pressão de oxigênio no sistema como um todo estará em um valor entre os indicados pela equação (f) e aquele indicado pelo equilíbrio (a). A pressão de oxigênio da mistura gasosa será igual à pressão interna calculada através da equação (a) quando a temperatura do sistema for igual a 628,79 K, ponto onde a reta tracejada vermelha cruza o equilíbrio WO_2/W e, acima dessa temperatura a pressão de oxigênio da mistura gasosa será sempre menor que a pressão interna de O_2 e, por isso, o equilíbrio (a) será deslocado no sentido de formação de W. O valor de pressão de oxigênio para o sistema vai depender da velocidade das reações (a) e (b) na temperatura analisada.

A Figura 7 abaixo mostra um diagrama $\log(p_{H_2O}/p_{H_2})$ em função de T^{-1} para o diferentes óxidos normalmente disponível em diferentes literaturas e sítios.

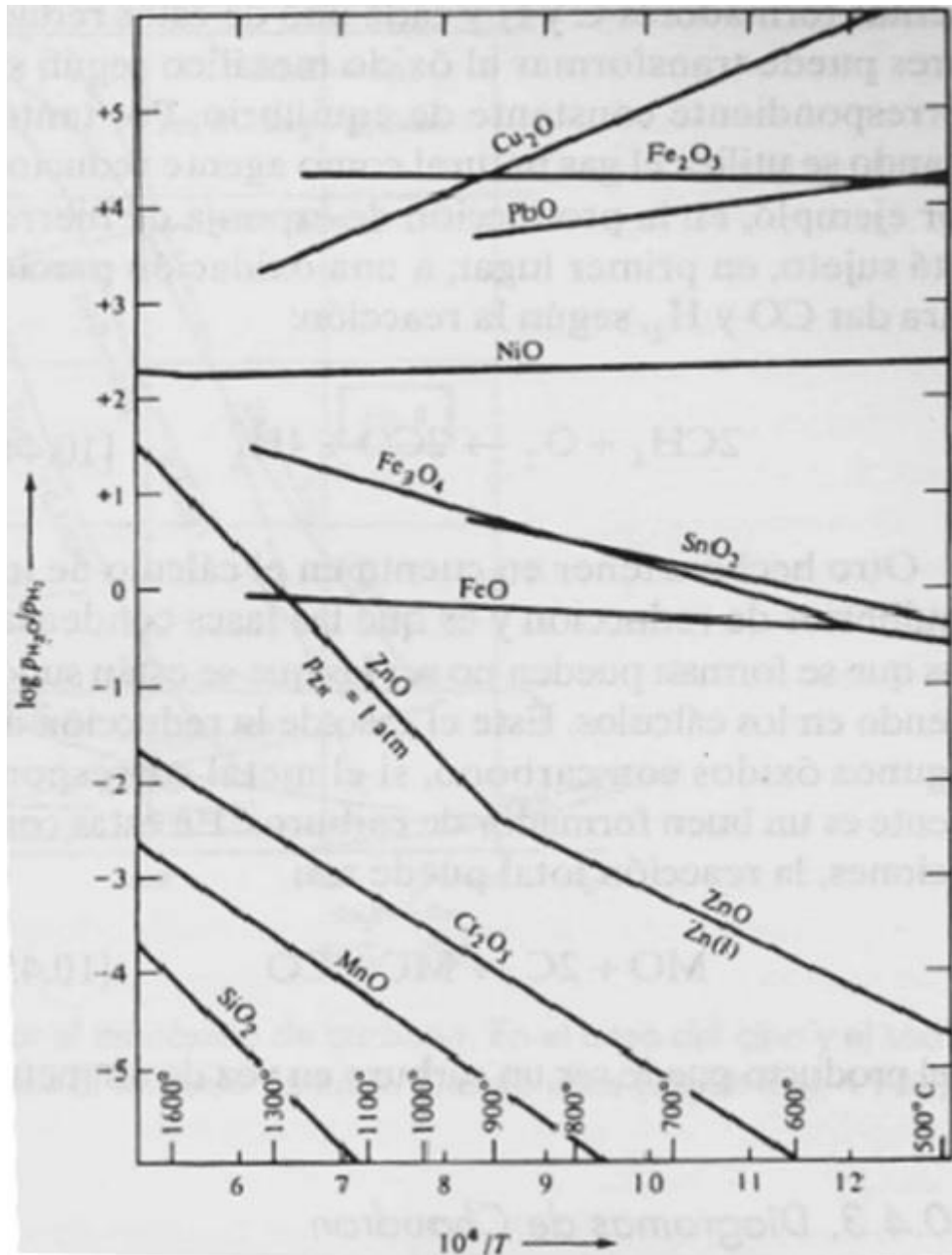


Figura 7. Diagrama $\log(p_{H_2O}/p_{H_2})$ em função de T^{-1} .