

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

Chapter 11
Multicomponent, multiphase reacting systems

(DeHoff: Thermodynamics in Materials Science)

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Capítulo 11

11.1 - Reactions in the gas phase

Affinity of the reaction (\bar{A}). Equilibrium constant (K)

Univariant reactions. Example 11-1: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

Multivariant reactions. Ex. 11-3: reactions of H_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4

11.2 - Reactions in multiphase systems

Example 11.4: $\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CuO}$. Partial pressure of oxygen

11.3 - Behavior in common reacting systems

Richardson – Ellingham charts for oxidation

Example 11.5: K for the oxidation of Zinc at 700 °C

Example 11.6: dissociation pressure of zinc oxide at 700 °C

Example 1.8: affinities for oxidation reactions for Cu, Ni, Zn, Ti and Al

Example 11.10: water tolerated in a hydrogen atmosphere used to prevent oxidation of copper samples

Reações: número de reações independentes:

c : # de componentes

e : # de elementos

$$r = c - e$$

Exemplo 1: Sistema contendo os elementos **C** e **O** ($e = 2$)

Espécies moleculares: O_2 , CO e CO_2 ($c = 3$)

$\Rightarrow r = 1$ uma única reação independente: $2CO + O_2 = 2CO_2$

Exemplo 2: Sistema contendo os elementos **C** e **O** ($e = 2$)

Espécies moleculares: C , O_2 , CO e CO_2 ($c = 4$)

$\Rightarrow r = 2$ duas reações químicas independentes: $C + O_2 = CO_2$ e $2C + O_2 = 2CO$

(a reação $C + CO_2 = 2CO$ é uma combinação linear das duas)

$r > 1$: multivariant reacting systems

Exercícios: DeHoff, problema 11-1

Reações na fase gasosa

Consideremos uma mistura gasosa de CO, CO₂ e O₂

$$\Rightarrow r = c - e = 3 - 2 = 1 \text{ uma única reação: } 2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$$

Condição de equilíbrio

ΔS para um sistema de uma fase:

$$dS' = \frac{1}{T} dU' + \frac{P}{T} dV' - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k$$

Em termos das três componentes:

$$dS' = \frac{1}{T} dU' + \frac{P}{T} dV' - \frac{1}{T} [\mu_{\text{CO}} dn_{\text{CO}} + \mu_{\text{O}_2} dn_{\text{O}_2} + \mu_{\text{CO}_2} dn_{\text{CO}_2}]$$

1-num sistema isolado, $dU' = 0$ e $dV' = 0$.

2-o numero de moles de cada elemento na reação não pode mudar

Reações na fase gasosa

O número de moles de cada elemento na reação não pode mudar: $\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{O número de moles de cada elemento} \\ \text{na reação não pode mudar:} \end{matrix}} \right\} dm_i = 0$

Para a reação: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

o número total de moles de carbono: $m_C = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}$

O número total de moles de oxigênio: $m_O = n_{\text{CO}} + 2n_{\text{CO}_2} + 2n_{\text{O}_2}$

Num sistema isolado: $\left\{ \begin{array}{l} dm_C = 0 = dn_{\text{CO}_2} + dn_{\text{CO}} \\ dm_O = 0 = dn_{\text{CO}} + 2dn_{\text{CO}_2} + 2dn_{\text{O}_2} \end{array} \right.$

Para cada mol de CO_2 formado, um mol de CO e meio mol de O_2 devem ser consumidos

A mudança de entropia do sistema:
$$dS_{iso} = -\frac{1}{T} \left[\mu_{CO_2} - \left(\mu_{CO} + \frac{1}{2} \mu_{O_2} \right) \right] dn_{CO_2}$$

Se define a **afinidade** da reação:
$$A \equiv \left[\mu_{CO_2} - \left(\mu_{CO} + \frac{1}{2} \mu_{O_2} \right) \right]$$

$$A = \mu(\text{produtos}) - \mu(\text{reagentes})$$

$$\Rightarrow dS_{iso} = -\frac{1}{T} A dn_{CO_2}$$

Se a T , a P , e a composição de uma mistura gasosa são conhecidos, então os potenciais químicos e a afinidade podem ser calculadas.

$A < 0$: $\mu(\text{reagentes}) > \mu(\text{produtos}) \Rightarrow dS_{iso} > 0$ se $dn_{CO_2} > 0$, o produto se forma

$A > 0$: $\mu(\text{reagentes}) < \mu(\text{produtos}) \Rightarrow dS_{iso} > 0$ se $dn_{CO_2} < 0$, produto decompõe

$A = 0$: $\mu(CO_2) - [\mu(CO) + \frac{1}{2} \mu(O_2)] = 0 \Rightarrow dS_{iso} = 0$ (max. de entropia)

Considerar a reação: $lL + mM = rR + sS$

Afinidade da reação: $A = \mu(\text{produtos}) - \mu(\text{reagentes})$

$$\Rightarrow A = (r\mu_R + s\mu_S) - (l\mu_L + m\mu_M)$$

Da definição de atividade a_k da componente k numa solução :

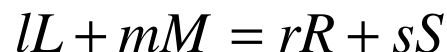
$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k = G_k^0 + RT \ln a_k$$

Obtemos uma expressão para a afinidade da reação:

$$A = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_L^l a_M^m} = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Proper quotient of activities: $Q \equiv \frac{a_R^r a_S^s}{a_L^l a_M^m}$

Constante de equilíbrio da reação:



Qualquer seja o estado inicial, o sistema evoluciona espontaneamente até alcançar uma composição específica que é seu estado de equilíbrio. Nessa composição:

$$K \equiv Q_{equil} = \left[\frac{a_R^r a_S^s}{a_L^l a_M^m} \right]_{equil}$$

Lembrando que a condição de equilíbrio corresponde a $A = 0$:

$$\Rightarrow A = 0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

A condição de equilíbrio numa reação será: $\Delta G^0 = -RT \ln K$

A afinidade da reação fica: $A = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K}$

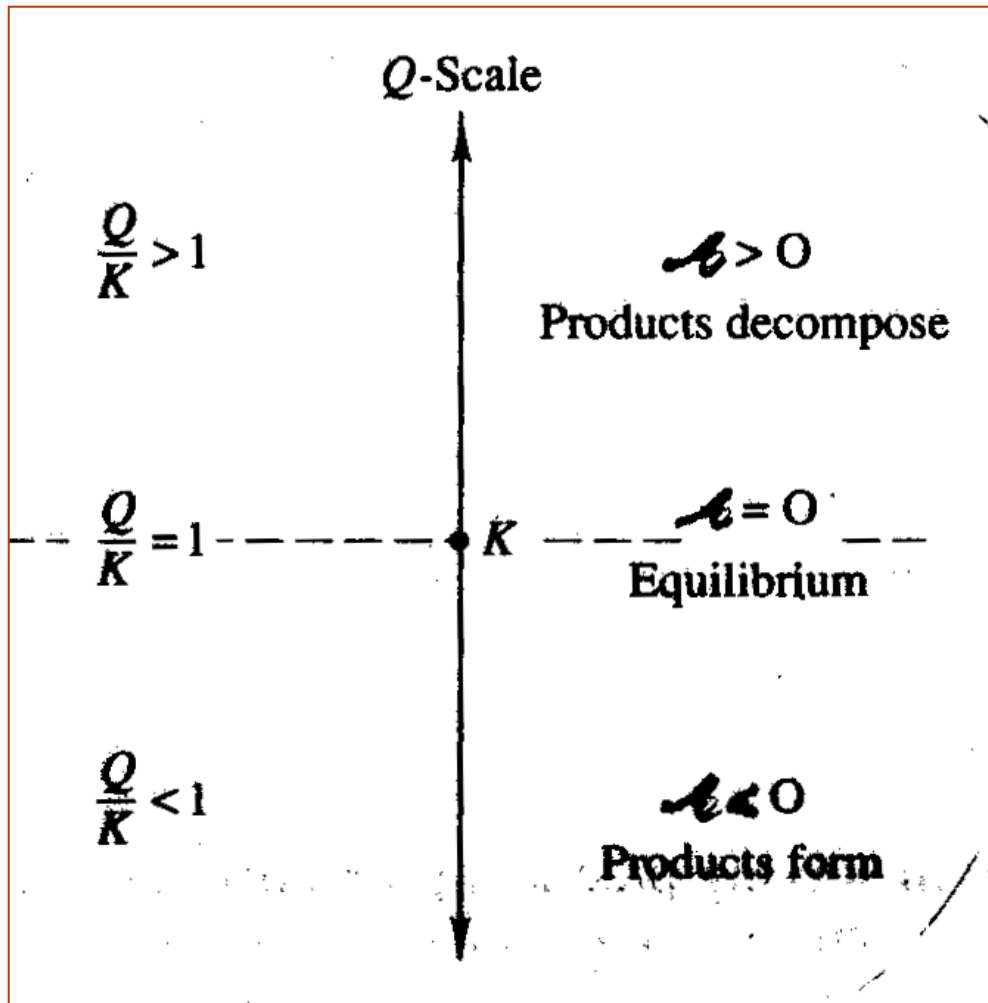
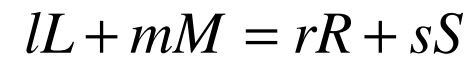


Diagrama das escalas de afinidade e de (Q/K) mostrando quando os produtos se formam e quando não se formam (decompõem)



$$Q \equiv \frac{a_R^r a_S^s}{a_L^l a_M^m}$$

$$A = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Exemplo 1: Mistura gasosa a 1 atm

Componente	H ₂	O ₂	H ₂ O
Fração molar X	0.01	0.03	0.96

Considerar a reação: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

A $T = 700\text{ °C}$ (973 K), $\Delta G^\circ = -393\text{ kJ}$.

A constante de equilíbrio para esta reação: $K = e^{-(\Delta G^\circ / RT)} = 1.25 \times 10^{21}$

A mistura gasosa pode ser considerada uma **solução ideal**. Neste caso, as atividades das componentes são dada pelas frações molares:

$$Q = \frac{a_{H_2O}^2}{a_{H_2}^2 a_{O_2}} = \frac{X_{H_2O}^2}{X_{H_2}^2 X_{O_2}} = \frac{(0.96)^2}{(0.01)^2 (0.03)} = 3.1 \times 10^5$$

$$\Rightarrow \frac{Q}{K} = 2.4 \times 10^{-16} \ll 1$$

Há uma forte tendência à formação do produto

Exemplo 3: Mistura gasosa:

Componente	H ₂	O ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄
Fração molar	0.05	0.05	0.15	0.25	0.40	0.10

Conservação do número de moles:

$$m_C = (0)n_{H_2} + (0)n_{O_2} + (0)n_{H_2O} + (1)n_{CO} + (1)n_{CO_2} + (1)n_{CH_4}$$

$$m_O = (0)n_{H_2} + (2)n_{O_2} + (1)n_{H_2O} + (1)n_{CO} + (2)n_{CO_2} + (0)n_{CH_4}$$

$$m_H = (2)n_{H_2} + (0)n_{O_2} + (2)n_{H_2O} + (0)n_{CO} + (0)n_{CO_2} + (4)n_{CH_4}$$

O número total de moles: $n_T = n_{H_2} + n_{O_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4}$

Frações molares:

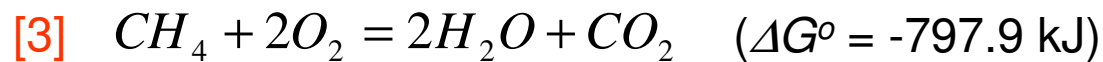
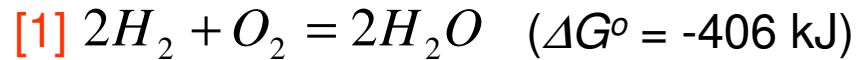
$$X_{CO} + X_{CO_2} + X_{CH_4} = 0.75$$

$$2X_{O_2} + X_{H_2O} + X_{CO} + 2X_{CO_2} = 1.3$$

$$2X_{H_2} + 2X_{H_2O} + 4X_{CH_4} = 0.8$$

Número de elementos (C, O, H): $e = 3$
 Número de espécies: $c = 6$

Número de reações independentes
 $r = c - e = 3$



A $T = 600$ °C (873 K):

$$Q_{[1]} = \frac{X_{H_2O}^2}{X_{H_2}^2 X_{O_2}} = 2 \times 10^{24}$$

$$Q_{[2]} = \frac{X_{CO_2}^2}{X_{CO}^2 X_{O_2}} = 6.3 \times 10^{24}$$

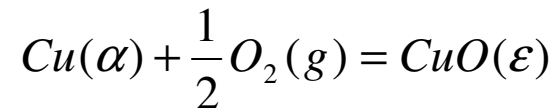
$$Q_{[3]} = \frac{X_{H_2O}^2 X_{CO_2}}{X_{CH_4} X_{O_2}^2} = 5.5 \times 10^{47}$$

Resolvendo o sistema de equações, obtemos as frações molares finais

Componentes	H ₂	O ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄
Fração molar	0.136	10 ⁻²⁴	0.144	0.23	0.445	0.052

11.2 Reações em sistemas multifásicos

A estratégia para encontrar as condições de equilíbrio pode ser aplicada agora a um sistema de três fases e três componentes. Consideremos a reação:



Fases: α (metálica), g (gasosa, moléculas O_2), ε (cerâmica; CuO , Cu_2O)

Componentes (c): Cu , O_2 , CuO . **Elementos (e):** Cu , O .

Número de reações independentes: $r = c - e = 1$

$$dS'_{iso} = [[\dots]] - \frac{1}{T} \left[\mu_{\text{CuO}}^{\varepsilon} - \left(\mu_{\text{Cu}}^{\alpha} + \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^g \right) \right] (dn_{\text{CuO}}^{\varepsilon})$$

Afinidade da reação: $A_{\text{CuO}} = \mu_{\text{CuO}}^{\varepsilon} - \left(\mu_{\text{Cu}}^{\alpha} + \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^g \right)$

A condição de equilíbrio neste sistema requer que $A_{\text{CuO}} = 0$

Expressando os potenciais químicos em termos das atividades correspondentes } $\Delta G_{CuO}^0 = -RT \ln K_{CuO}$

onde
$$\Delta G_{CuO}^0 = G_{CuO}^0 - \left(G_{Cu}^0 + \frac{1}{2} G_{O_2}^g \right)$$

e
$$K_{CuO} = \frac{a_{CuO}}{a_{Cu} a_{O_2}^{1/2}}$$

A condição de equilíbrio neste sistema multifases é formalmente idêntica à encontrada para reações na fase gasosa

Exemplo 4: reação da oxidação do cobre a 900 °C ($\Delta G^{\circ} = -184 \text{ kJ}$)

Constante de equilíbrio da reação: $K = e^{-(\Delta G^{\circ} / RT)} = 1.56 \times 10^8$

Atividade do cobre (sólido, 1 atm, 900 °C) : $a_{\text{Cu}} = 1$

Atividade do CuO (sólido, 1 atm, 900 °C) : $a_{\text{CuO}} = 1$

Atividade do oxigênio (gás, 1 atm, 900 °C) : $a_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^{\circ}}$

Como o estado de referência do ΔG° desta reação é 1 atm, a atividade do oxigênio é numericamente igual a sua pressão parcial.

A constante de equilíbrio fica:

$$K_{\text{CuO}} = \frac{a_{\text{CuO}}}{a_{\text{Cu}} a_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{1}{1 \times P_{\text{O}_2}^{1/2}} = 1.56 \times 10^8$$

Resolvendo:

$$P_{\text{O}_2} = \left(\frac{1}{1.56 \times 10^8} \right)^2 = 4.2 \times 10^{-17} \text{ atm}$$

Reações de oxidação: Diagrama de Richardson - Ellingham

Mudança da energia livre standard de uma reação:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Variação da entalpia com a T a P constante :

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_P^0(T) dT \cong \Delta H^0(T_0)$$

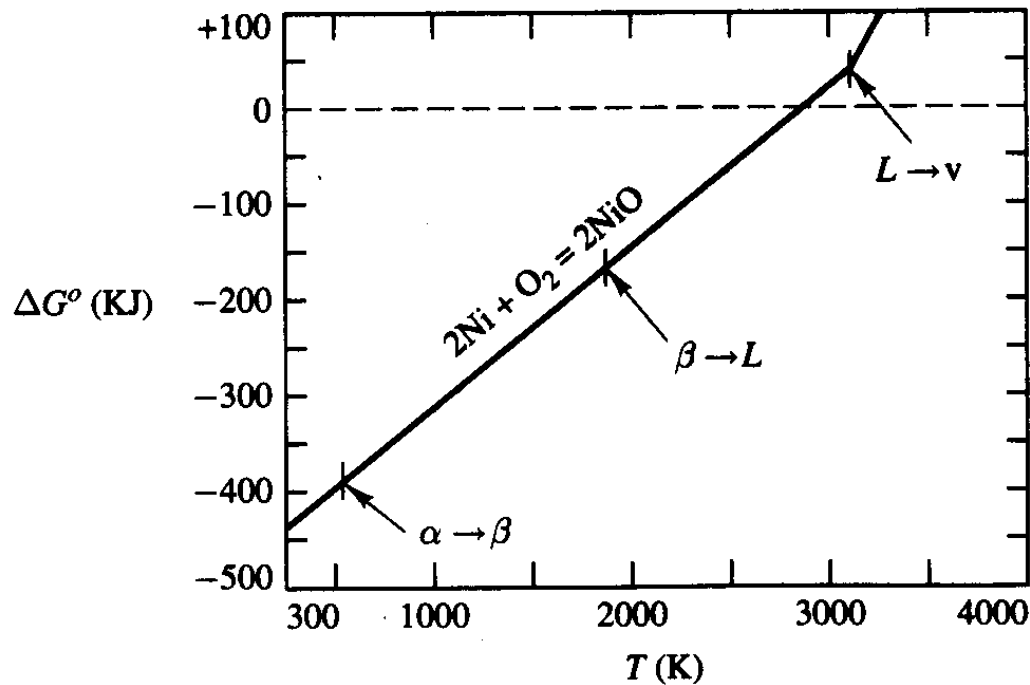
onde: $\Delta C_P^0 = C_P(\text{produto}) - C_P(\text{reagentes}) = \text{negligible}$

Da mesma forma:
$$\Delta S^0(T) = \Delta S^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0(T)}{T} dT \cong \Delta S^0(T_0)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T_0) - T\Delta S^0(T_0)}$$

Podemos fazer um gráfico de ΔG^0 vs T da reação tratando ΔH^0 e ΔS^0 como constantes. As curvas do gráfico são retas de inclinação ΔS^0

Gráfico de ΔG° vs T da reação do óxido de níquel



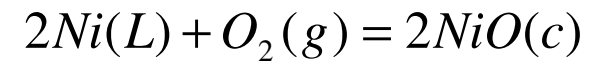
$$T_m = 1450 \text{ }^\circ\text{C}; T_v = 3380 \text{ }^\circ\text{C}$$

A curva tem três discontinuidades:

$T < 1450 \text{ }^\circ\text{C}$: estado de ref. Ni(FCC)



$T > 1450 \text{ }^\circ\text{C}$: estado de ref. Ni(L)



$T = 3380 \text{ }^\circ\text{C}$: vaporização do Ni

Diagrama de Richardson – Ellingham: ΔG vs T

→descontinuidades: mudanças na inclinação devida a mudanças de fase

→Cada curva descrita por: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$

Inclinação: $\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right) = -\Delta S^0$ Em $T = 0 \text{ K}$: $\Delta G^0 = \Delta H^0$

→a baixas T , onde o metal ou o óxido estão no estado sólido, os ΔS^0 são iguais

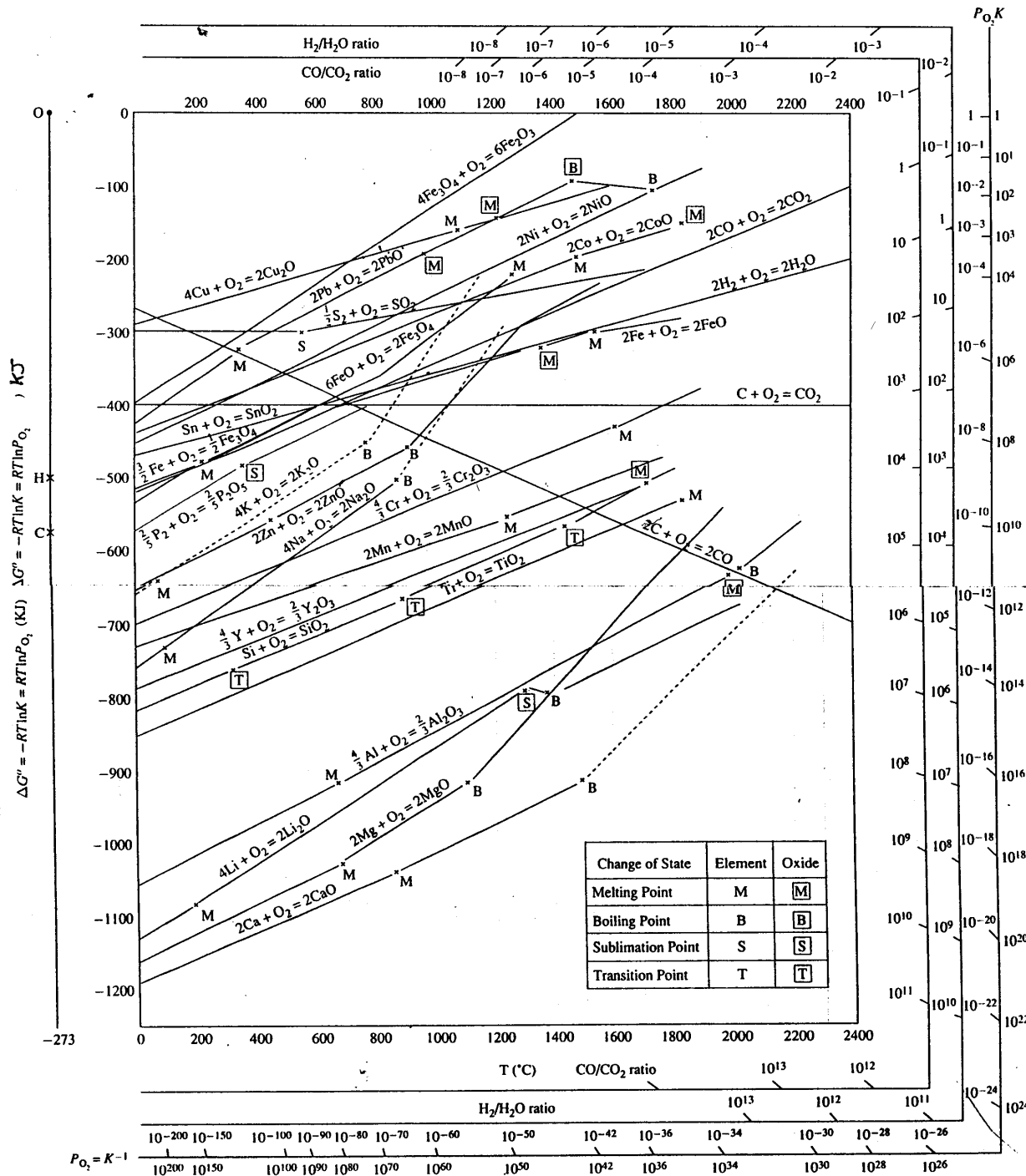
→a reação $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ é uma linha reta. (1 mol de gás forma 1 mol de gás)

→a reação $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ tem inclinação negativa (1 mol de gás forma 2 moles de gás). Envolve uma expansão (ΔV)

→O valor em $T = 0 \text{ K}$ (não em $0 \text{ }^\circ\text{C}$) fornece o calor da reação ΔG^0

→Cada reação de oxidação representada no diagrama esta na base de 1 mol de oxigênio consumido.

Diagrama de Richardson – Ellingham

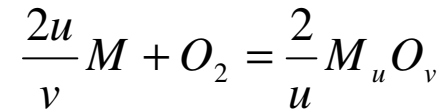


A entropia padrão de reação é semelhante para todos os metais, pois em cada caso há eliminação de oxigênio e a formação de óxido sólido. A dependência de ΔG° com T é semelhante para todos os metais (as inclinações das retas são semelhantes)

As mudanças de inclinação em altas T correspondem a evaporação dos metais. As menos pronunciadas ocorrem nas T de fusão dos metais e dos óxidos.

Diagrama de Richardson – Ellingham: ΔG vs T

Se a fórmula do óxido for M_uO_v , a equação balanceada da reação é:



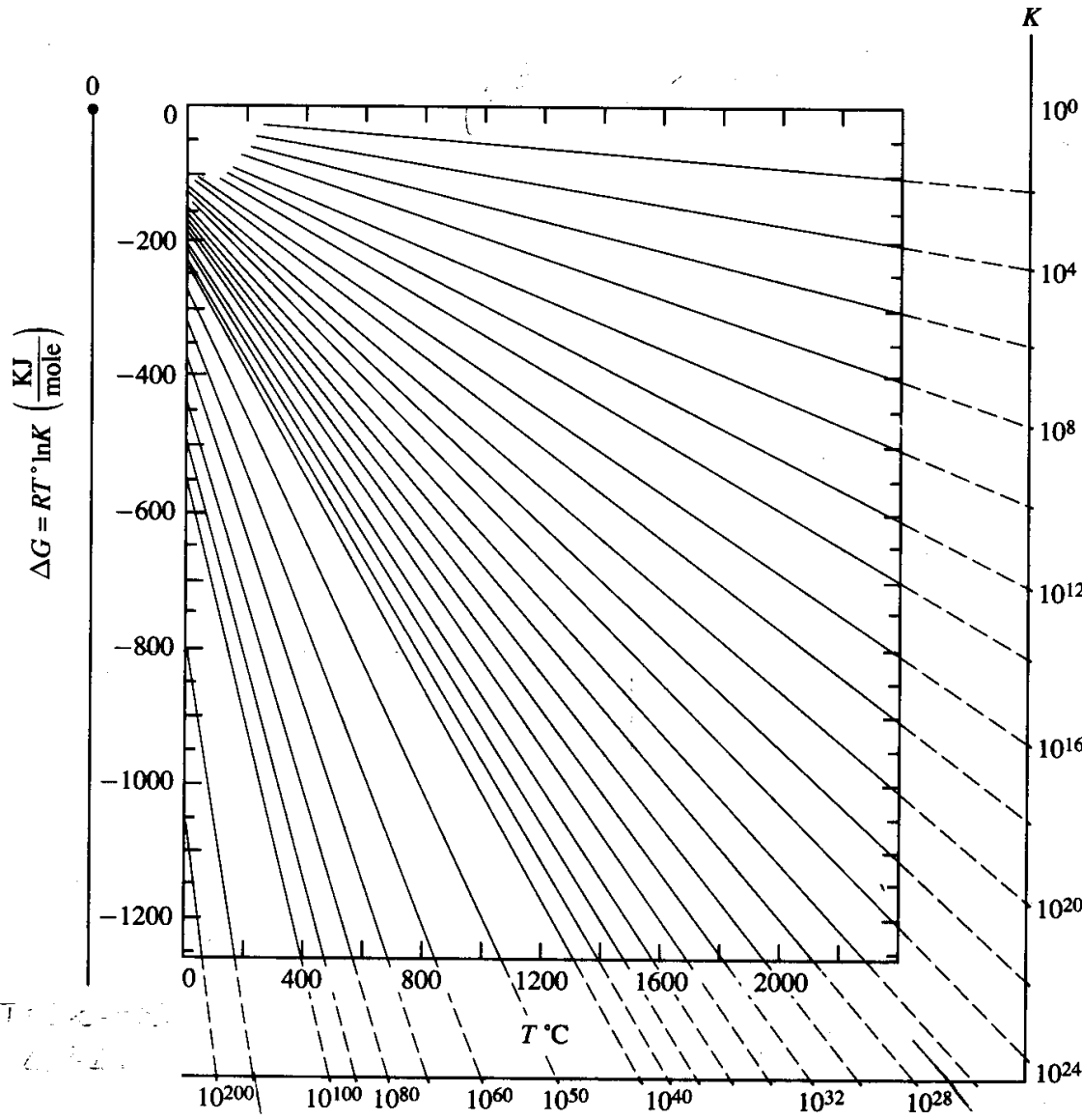
Consante de equilíbrio:

$$K = \frac{a_{M_uO_v}^{(2/v)}}{a_M^{(2u/v)} P_{O_2}}$$

A atividade do óxido é 1, e a atividade do metal puro - ou do solvente no caso de uma solução diluída – pode ser tomada também como 1. Neste caso

$$K = \frac{1}{P_{O_2}}$$

Esta é a pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com o metal puro e seu óxido



O diagrama de **Richardson – Ellingham** permite ler diretamente as constantes de equilíbrio e as pressões parciais de oxigênio.

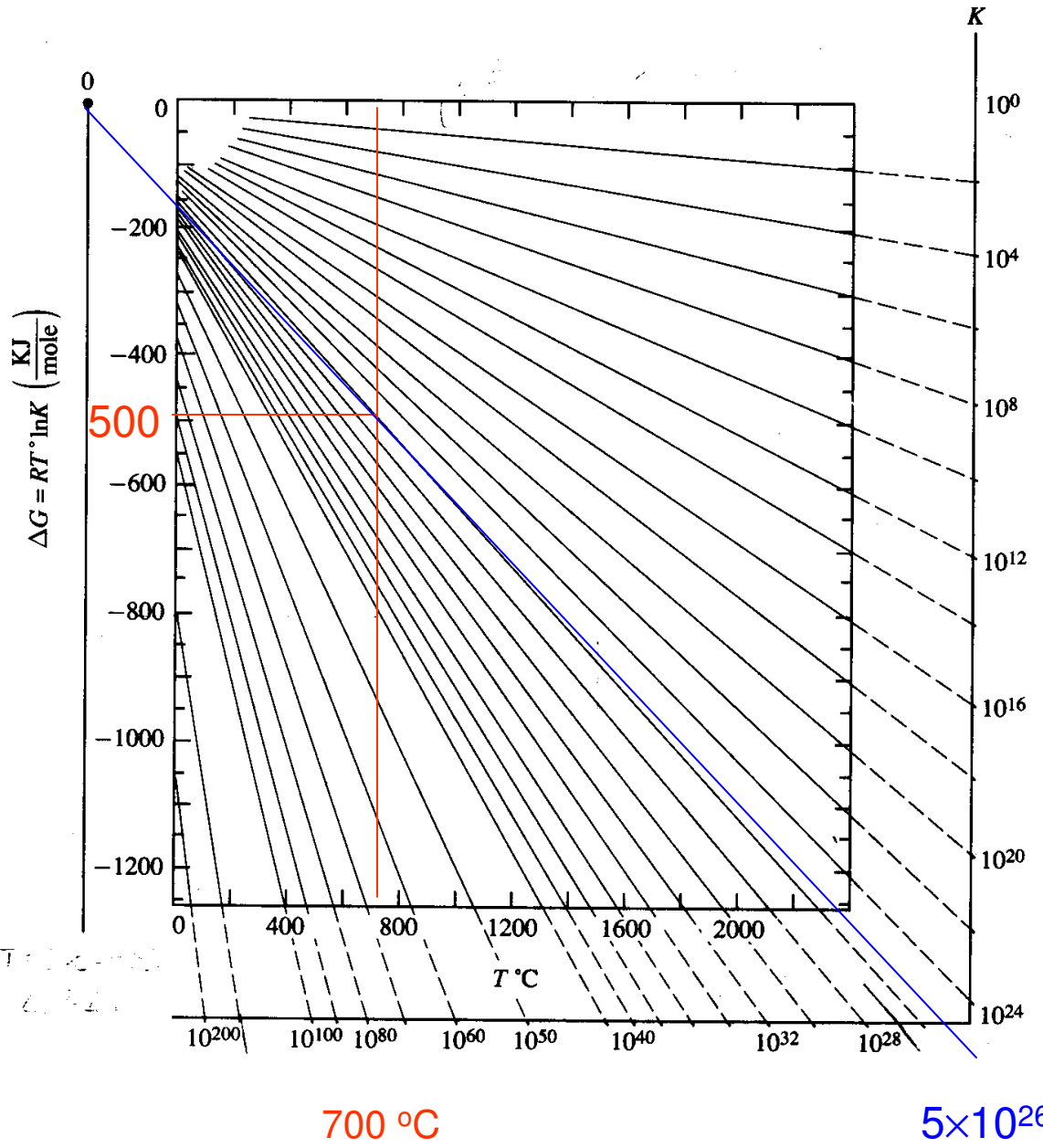
Para toda reação:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = (-R \ln K)T$$

Ponto no diagrama: $(\Delta G^0, T)$

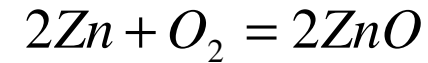
Inclinação: $(-R \ln K)$

O valor de K pode ser lido na escala externa



Exemplo 11-5

Encontrar a constante de equilíbrio para a oxidação do Zinc a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reação:



$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

No diagrama: $\Delta G^0 = -500\text{ kJ}$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT} = \frac{500 \times 10^3}{(8.314)(973)} = -61.5$$

$$\Rightarrow K = 5 \times 10^{26}$$

K também pode ser obtido do diagrama, unindo o ponto O com o ponto $(\Delta G^0, T)$ da reação

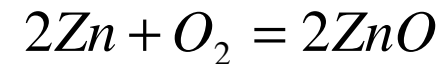
Oxygen potential: pressão parcial de oxigênio num sistema.

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^o + RT \ln P_{O_2}$$

Se $P_{O_2} > (P_{O_2})_{eq}$: o metal oxida

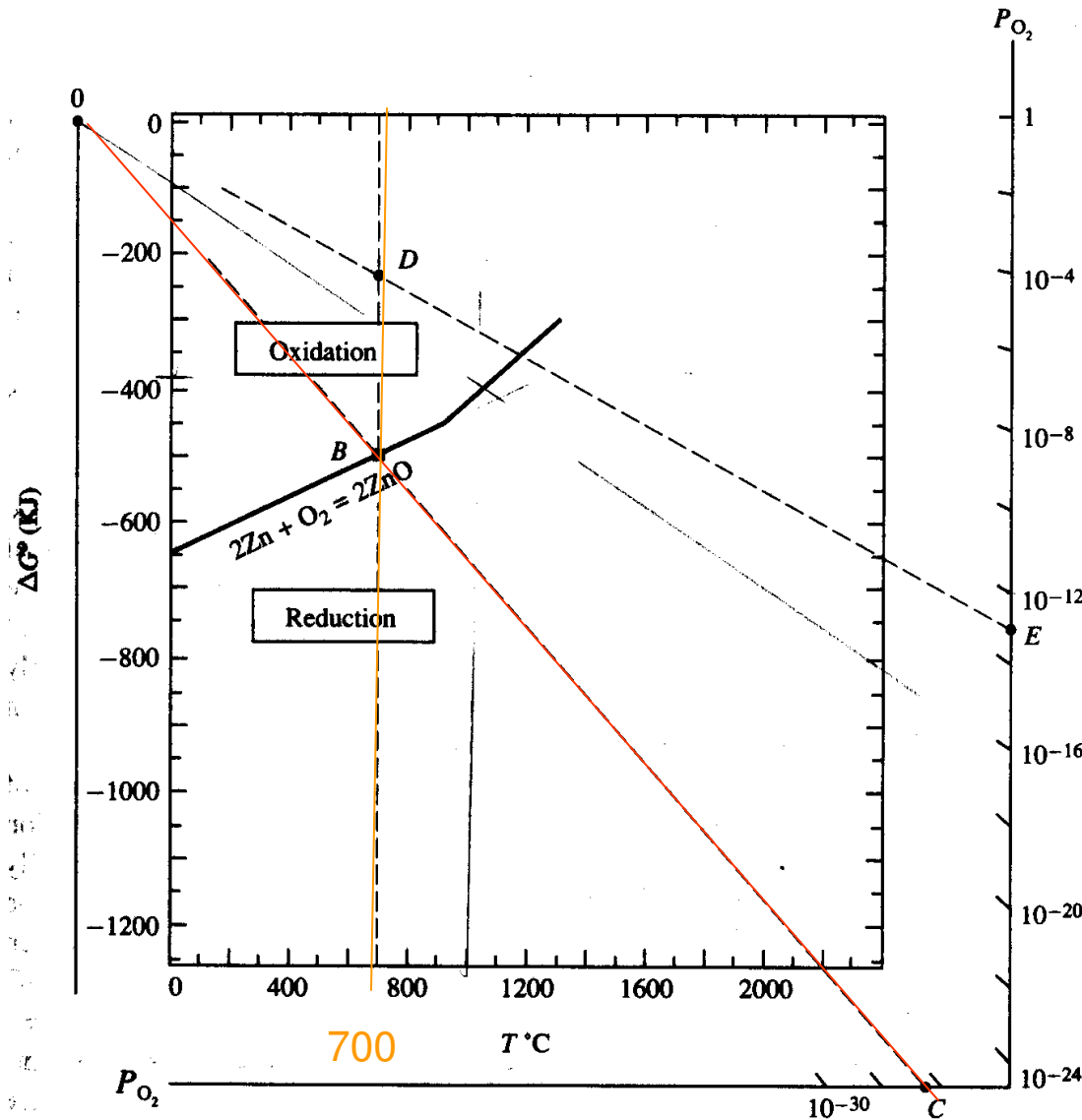
Se $P_{O_2} < (P_{O_2})_{eq}$: o oxido é instável e dissocia

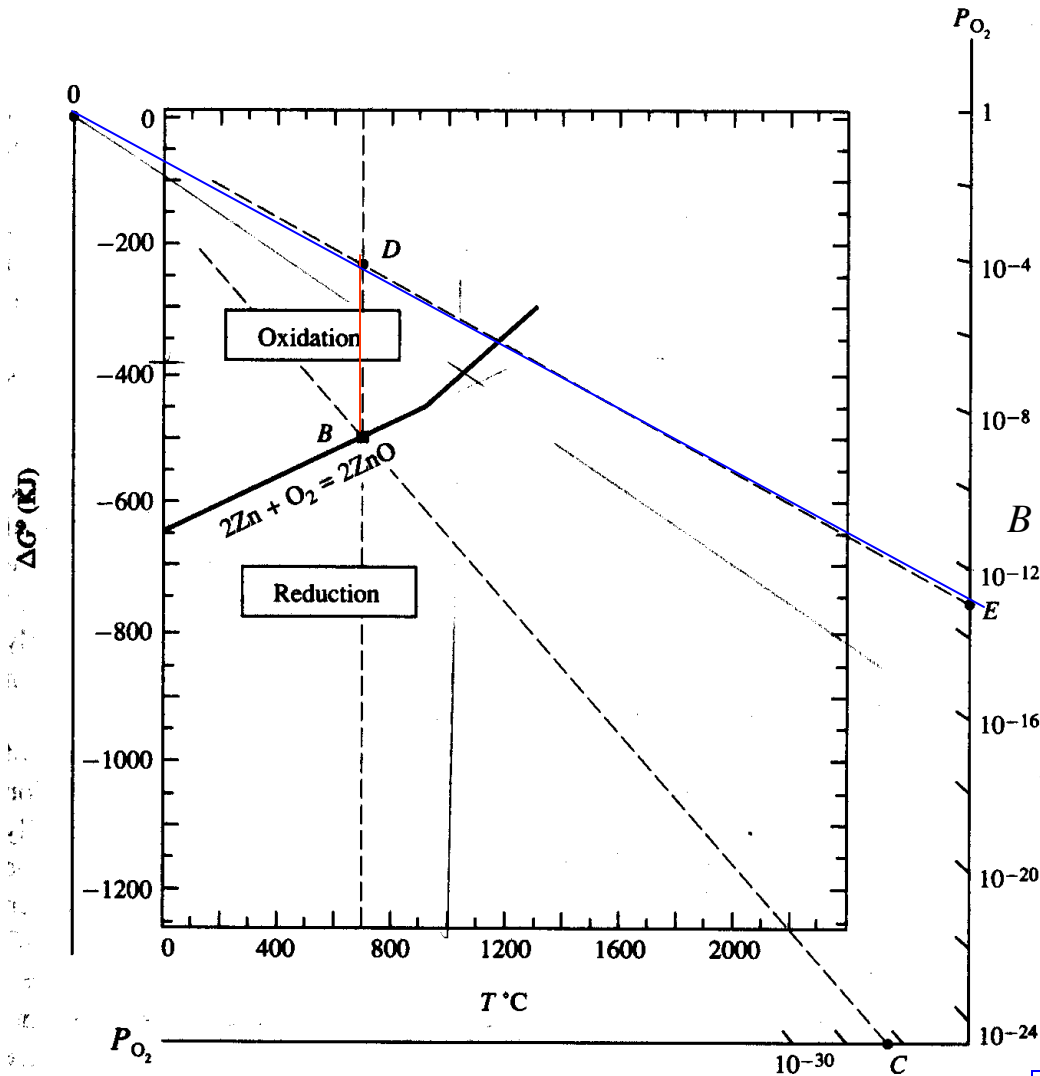
Exemplo: oxidação do Zn, 700 °C



Ponto B: ΔG^0 da reação (-500 kJ)

Ponto C: equilibrium oxygen potential





Consideremos um sistema com potencial de oxigênio no ponto **E**
 O ponto **D** tem valor:

$$D = RT \ln(P_{O_2})_E$$

O segmento (**B - D**) é:

$$B - D = RT \ln(P_{O_2})_{eq} - RT \ln(P_{O_2})_E = RT \ln \frac{(P_{O_2})_{eq}}{(P_{O_2})_E}$$

Esta diferença é precisamente a **afinidade** da reação

$$A = RT \ln \frac{Q}{K} = RT \ln \frac{(P_{O_2})_{eq}}{(P_{O_2})_E} = B - D$$

Se **BD** > 0, o produto (óxido) se forma
 Se **BD** < 0 o óxido é instável e dissocia

Exemplo 8: Encontrar as afinidades das reações de oxidação de cobre, titânio, zinco, e alumínio, num sistema a 1000 °C e potencial de oxigênio de 10^{-16} atm. Os valores de ΔG^0 , obtidos do diagrama de Richardson – Ellingham, são:

Componente	Cu ₂ O	NiO	ZnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃
ΔG^0 (kJ)	-176	-255	-427	-682	-853

O valor de $(RT \ln P_{O_2})$ em $T = 1000$ °C e $P_{O_2} = 10^{-16}$ atm é:

$$D = (8.314)(1273) \ln(10^{-16}) = -390.000$$

As correspondentes afinidades, dadas por $[\Delta G^0 - D]$, são:

Componente	Cu ₂ O	NiO	ZnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃
A (kJ)	214	135	-37	-292	-463

A > 0: $\mu(\text{produtos}) > \mu(\text{reagentes})$: o produto não se forma

A < 0: $\mu(\text{produtos}) < \mu(\text{reagentes})$: o produto (os óxidos) se forma

Nas condições deste exemplo, se formaram ZnO, TiO₂ e Al₂O₃ (estáveis).

Mudando a atmosfera para controlar o potencial de oxigênio

Se na fase gasosa O_2 é a única componente, P_{O_2} é controlado pela redução da pressão total do sistema. O “melhor” vacuo obtido em laboratório é $\sim 10^{-10}$ atm. A melhor forma de controlar P_{O_2} numa dada atmosfera é através do controle da composição química dos gases (CO/CO_2 , H_2/H_2O , etc). Consideremos uma atmosfera contendo CO e CO_2 . A razão entre eles controla P_{O_2} .

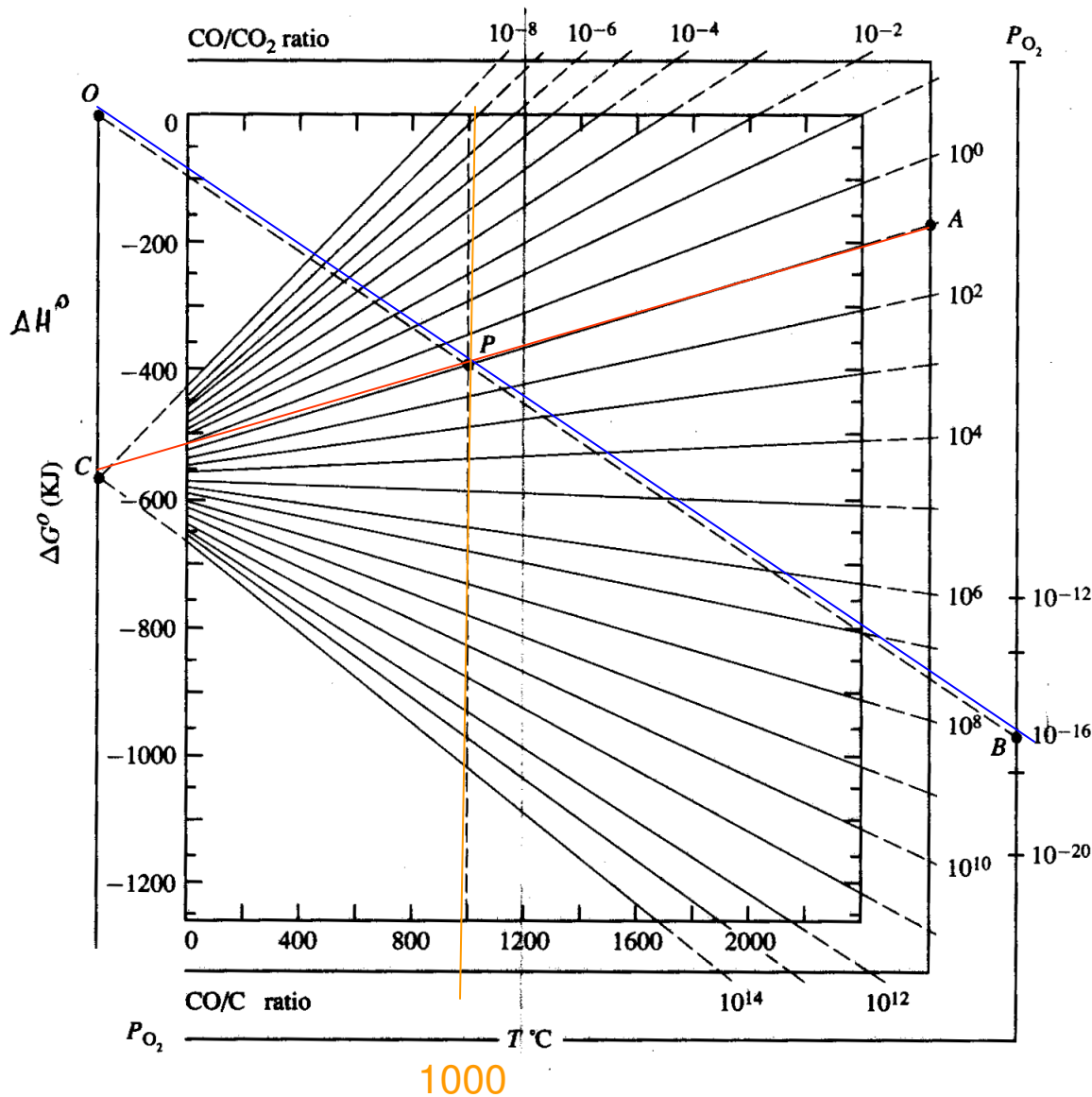


Cte. de equilíbrio:
$$K = \frac{X_{CO_2}^2}{X_{CO}^2} \frac{1}{X_{O_2}} = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2} \frac{1}{P_{O_2}} \quad \Rightarrow \quad P_{O_2} = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2} \frac{1}{K}$$

Uma razão elevada (CO_2/CO) leva a um potencial de oxigênio P_{O_2} mais alto. Para uma razão constante:

$$\Delta G_{[CO_2]}^0 = -RT \ln \left(\frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2} \frac{1}{P_{O_2}} \right)$$

Mudando a atmosfera para controlar o potencial de oxigênio

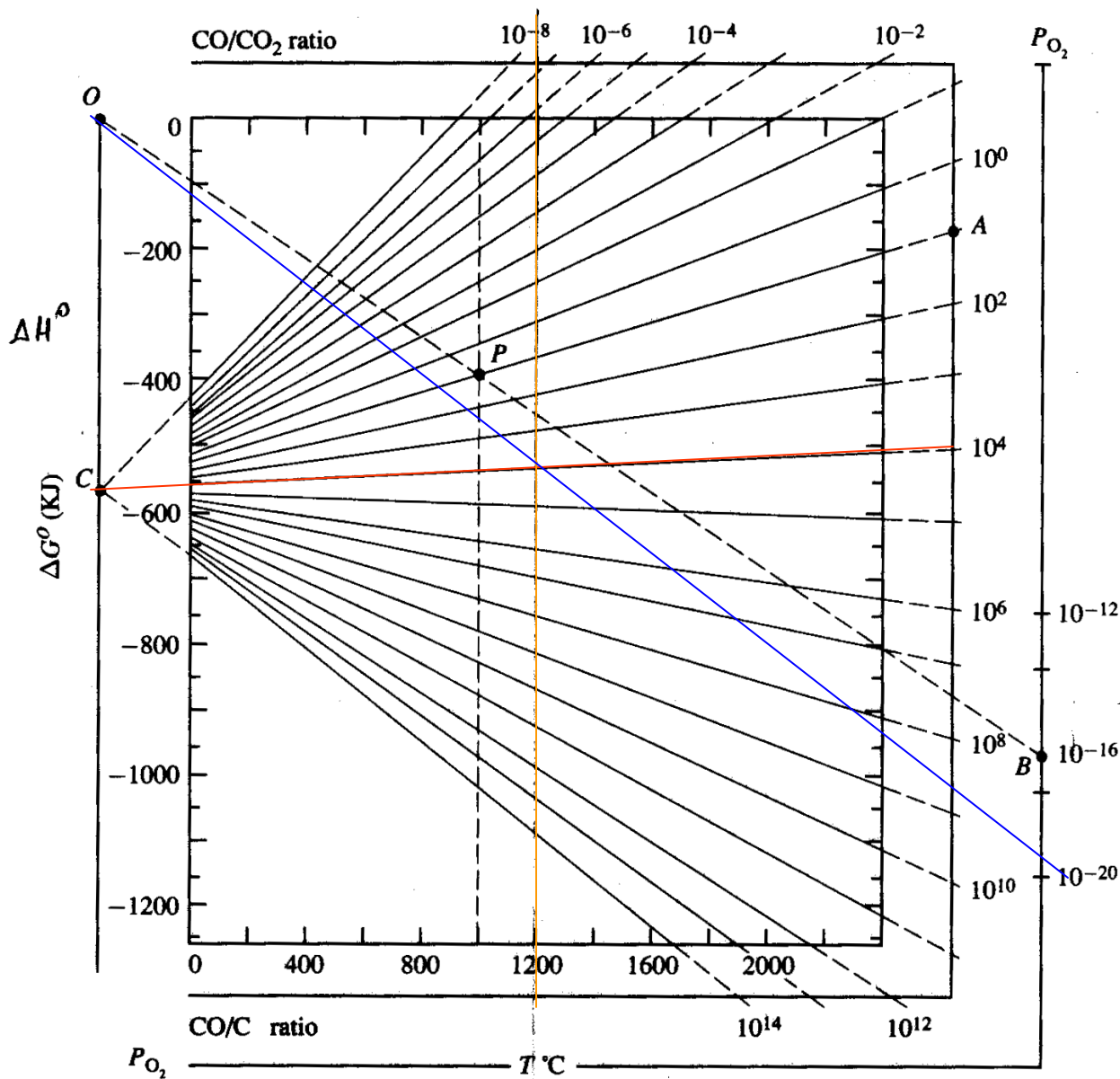


As linhas que convergem ao ponto **C** representam razões (CO/CO₂) ctes. permitindo a construção da nova escala.

Para calcular P_{O₂} para uma dada mistura (CO/CO₂) a uma dada T:

- ligar **C** com o (CO/CO₂): **A**
- obter **P** para T = 1000 C
- ligar **O** com **P** e obter P_{O₂}: **B**

Se procede da mesma forma para atmosferas com misturas (H₂/H₂O).



1200

Exemplo 9: determinar P_{O_2}

De uma mistura de gases com

$(CO_2/CO) = 10^{-4}$, a $1200\text{ }^\circ\text{C}$

Do diagrama: $\Delta G^0 = -310\text{ kJ}$

Constante de equilíbrio:

$$K = e^{-(-310000/8.314 \times 1473)} = 9.8 \times 10^{10}$$

Pressão parcial de oxigênio:

$$P_{O_2} = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2} \frac{1}{K} = (10^{-4})^2 \frac{1}{9.8 \times 10^{10}} = 10^{-19}$$

Graficamente:

-ligar **C** com $(CO/CO_2) = 10^4$

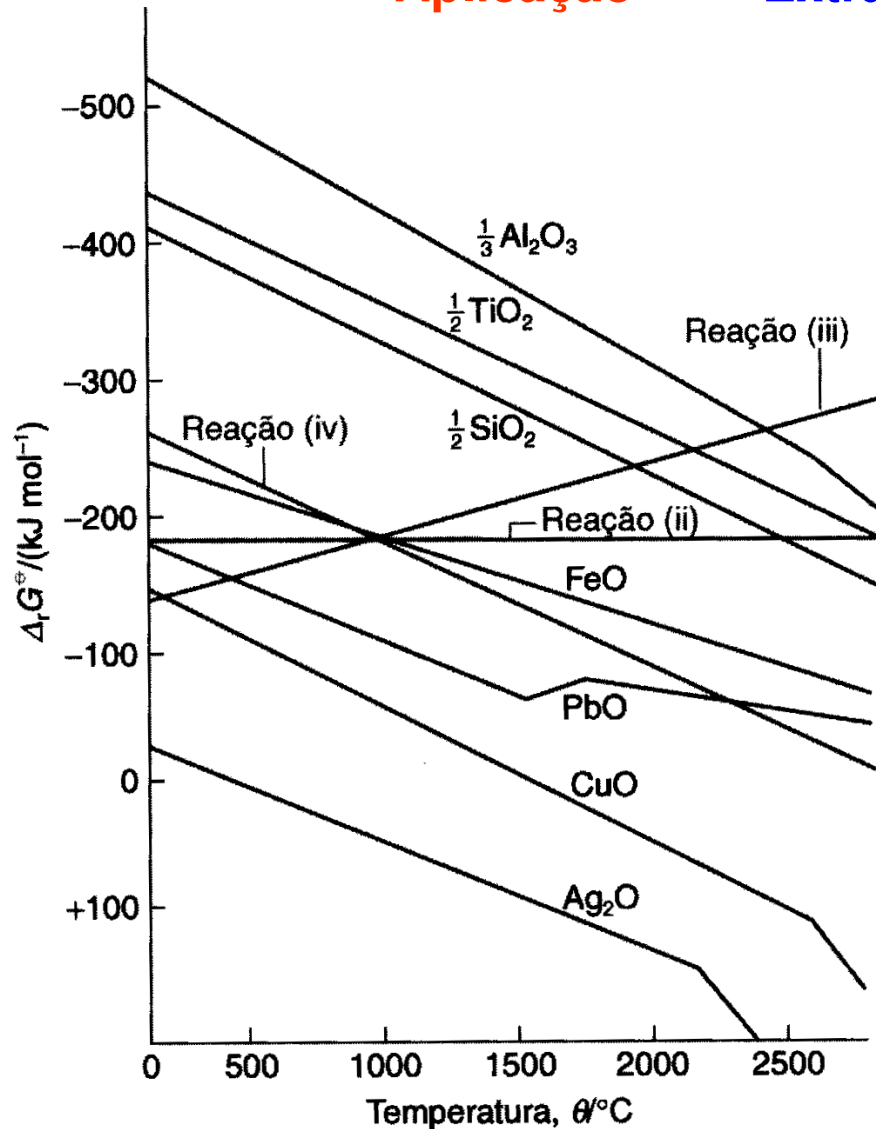
-obter ponto para $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$

-ligar **O** com esse ponto e

obter $P_{O_2} \approx 10^{-19}\text{ atm}$

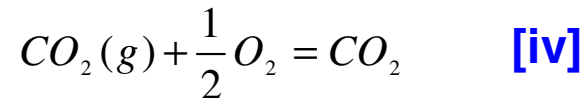
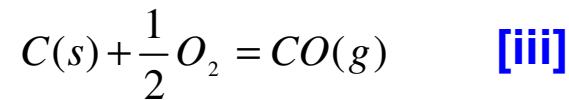
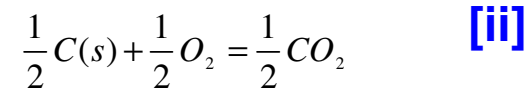
Aplicação

Extração de metais a partir dos seus óxidos



Atkins + de Paula: *Físico Química*

Os metais podem ser obtidos a partir dos respectivos óxidos pela redução com o carbono ou com CO



Na reação (iii) há um aumento líquido do # de moles de gás, ΔS^\ominus é grande e positiva; então ΔG^\ominus diminui com a elevação de T .

Na reação (iv) há diminuição líquida dos moles de gás e na reação (ii) o # de moles é constante e ΔG^\ominus varia pouco com T

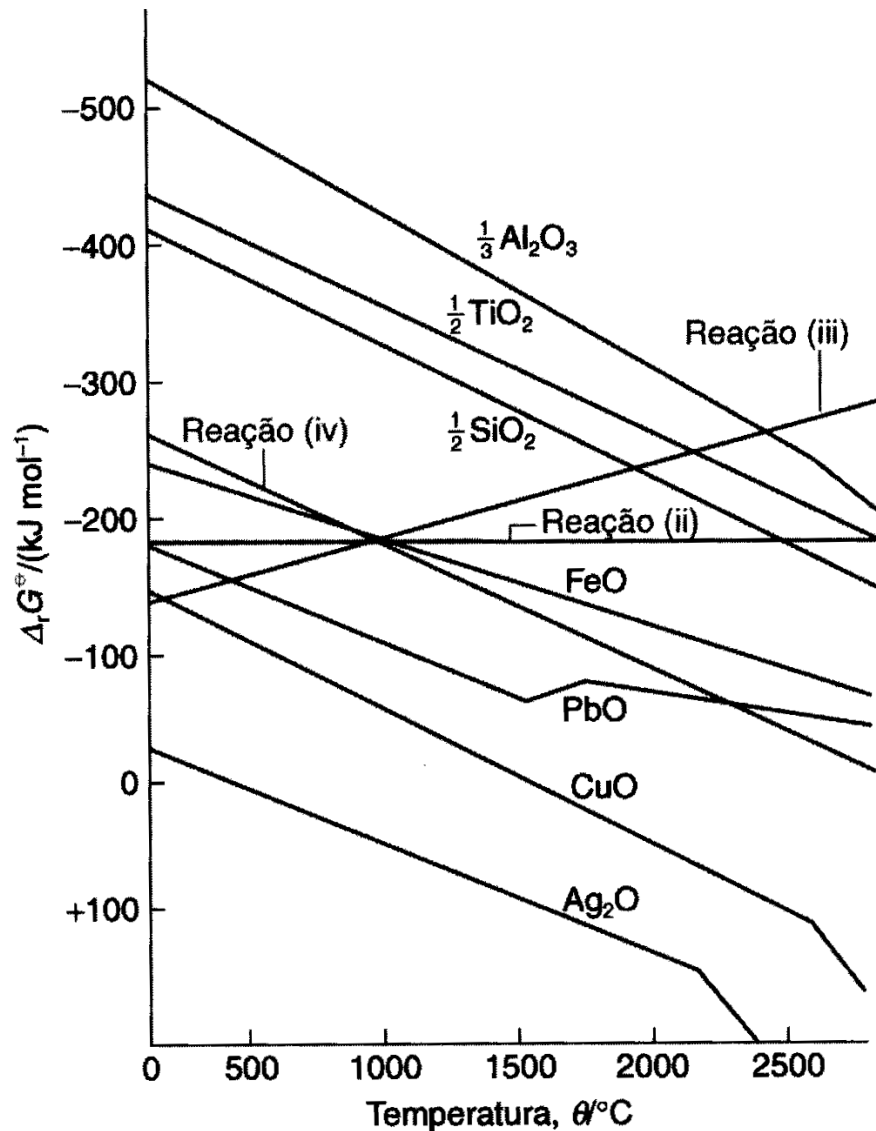
A redução de um óxido depende da competição entre o metal e o carbono pelo oxigênio ligado ao metal.

Exemplos:

CuO : pode ser reduzido a Cu em qualquer T superior à ambiente

AgO : mesmo na ausência de carbono ele se decompõe se for aquecido a mais de do que $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, pois ΔG° da reação $\text{M} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MO}$ fica positiva e a reação inversa é espontânea.

Al₂O₃ : não é reduzido pelo carbono em temperaturas mais baixas do que $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

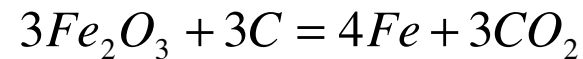


Aplicações

Exemplo 10: Qual a quantidade máxima de água que pode ser tolerada numa atmosfera de H_2 usada para prevenir a oxidação de amostras de cobre a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

2- Alumina (Al_2O_3) e quartzo (SiO_2) são materiais muito utilizados na confecção de cadinhos. Em que cadinho guardaria alumínio a $1700\text{ }^\circ\text{C}$ para que não oxide?

3- Determine a temperatura na qual é termodinamicamente possível o carbono reduzir óxido de ferro para ferro na reação seguinte. [Atkins, *Princípios de Química*]



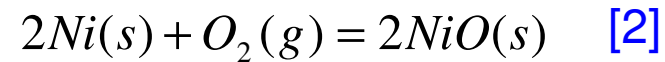
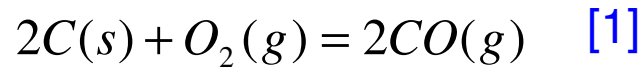
4- Decomposição da sílica a $1500\text{ }^\circ\text{C}$. [Lupis: *Chemical Thermodynamic of Materials*]

5- Redução do MnO para Mn por carbono a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [Gaskell: *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*. Example 10-2]

6- Redução dos óxidos de ferro por carbono. Redução do óxido de Zn por $CO(g)$ [Mesplede: *Thermodynamique Materiaux*. Chap. 8]

Aplicação

Preparação do Níquel: considerar as reações:



	ΔH_f (kJ/mol)	S° (J/K-mol)
CO(g)	-110.5	197.6
NiO(s)	-244.3	38
Ni(s)	0	29.9
C(s)	0	5.7
O ₂ (g)	0	205

$$\Delta G(T) = \Delta H_f - T\Delta S^\circ = RT \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)$$

Reação [1]:

$$\Delta G_1^\circ(T) = [2 \times (-110.5) - 0 - 2 \times 0] - [2 \times 197.6 - 205 - 2 \times 5.7] \times 10^{-3} T$$

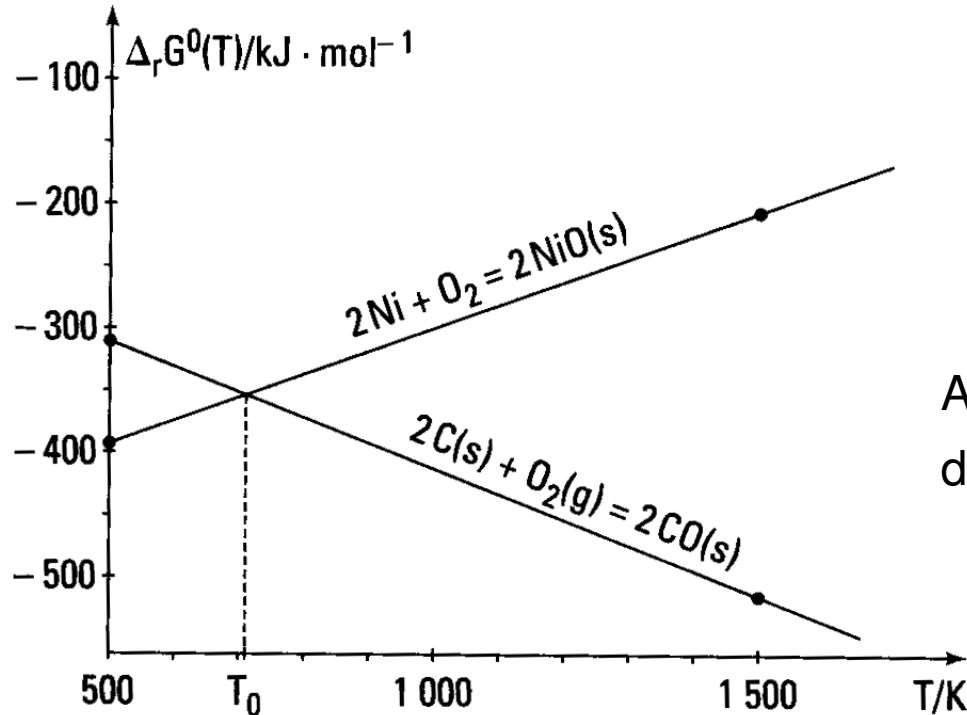
$$\Rightarrow \Delta G_1^\circ(T) = -221 - 0.179T$$

Reação [2]:

$$\Delta G_2^\circ(T) = [2 \times (-244.3) - 0 - 2 \times 0] - [2 \times 38 - 205 - 2 \times 29.9] \times 10^{-3} T$$

$$\Rightarrow \Delta G_2^\circ(T) = -488.6 + 0.189T$$

Diagrama de Ellingham das reações:



$$\Delta G_1^o(T) = -221 - 0.179T$$

$$\Delta G_2^o(T) = -488.6 + 0.189T$$

A partir de uma temperatura T_o , a redução do NiO pelo carbono não é mais possível

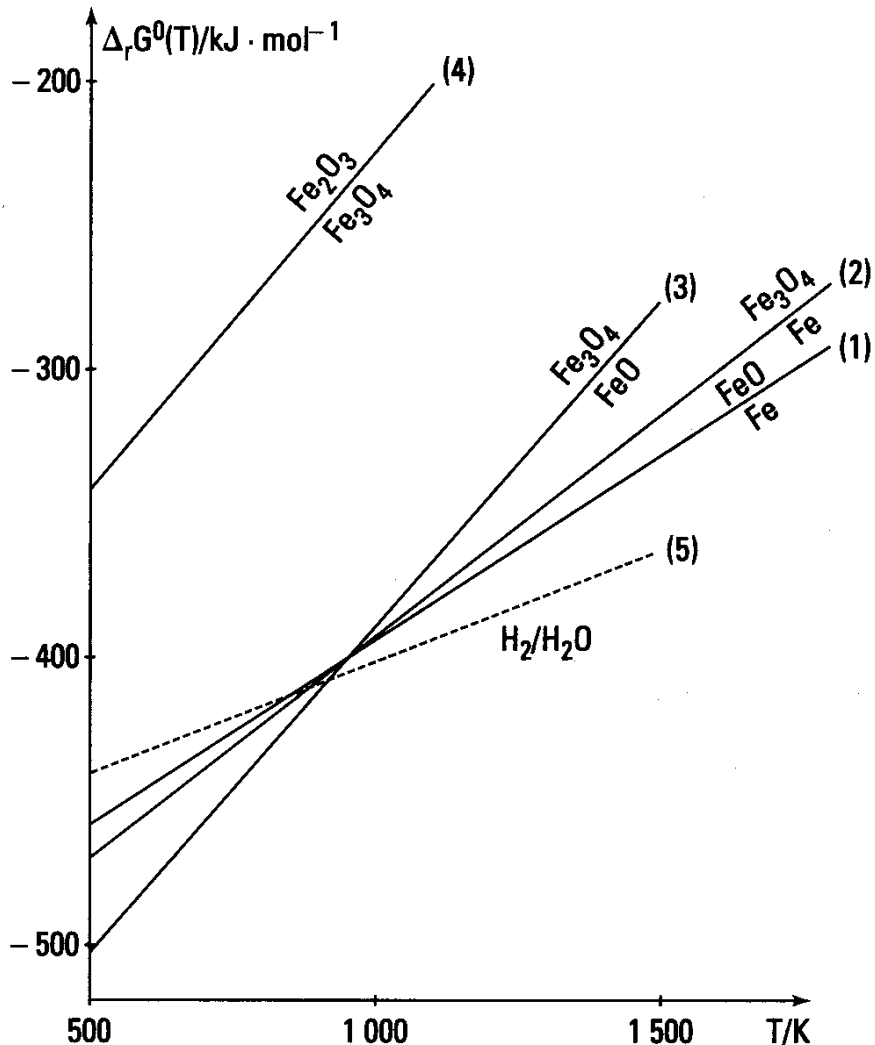


$$\Delta G_3(T) = \frac{1}{2} [\Delta G_1^o(T) - \Delta G_2^o(T)] = 133.8 - 0.184T$$

A redução do NiO(s) pelo C(s) é possível se $\Delta G_3(T) < 0 \Rightarrow T_o > 727 \text{ K}$

Ref: Mesplede: *Thermodynamique Materiaux*. Chap. 8

Diagrama dos óxidos de ferro

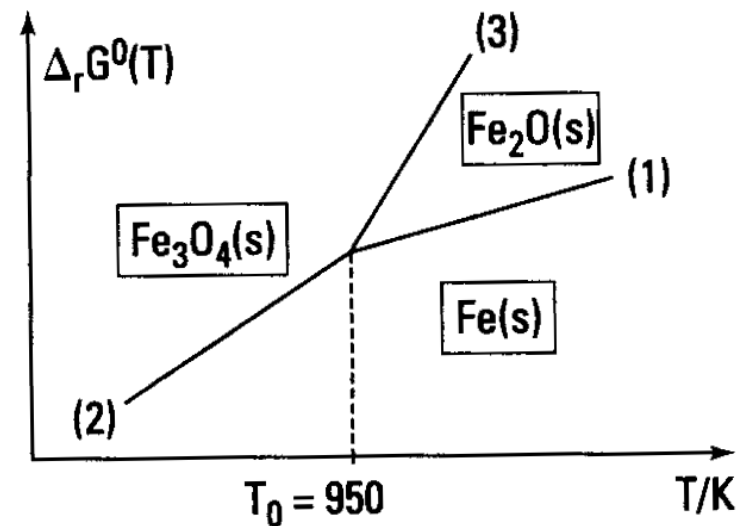
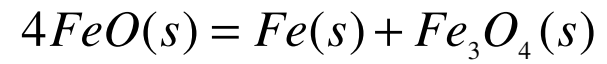


O FeO é instável para $T < T_0 = 950 \text{ K}$

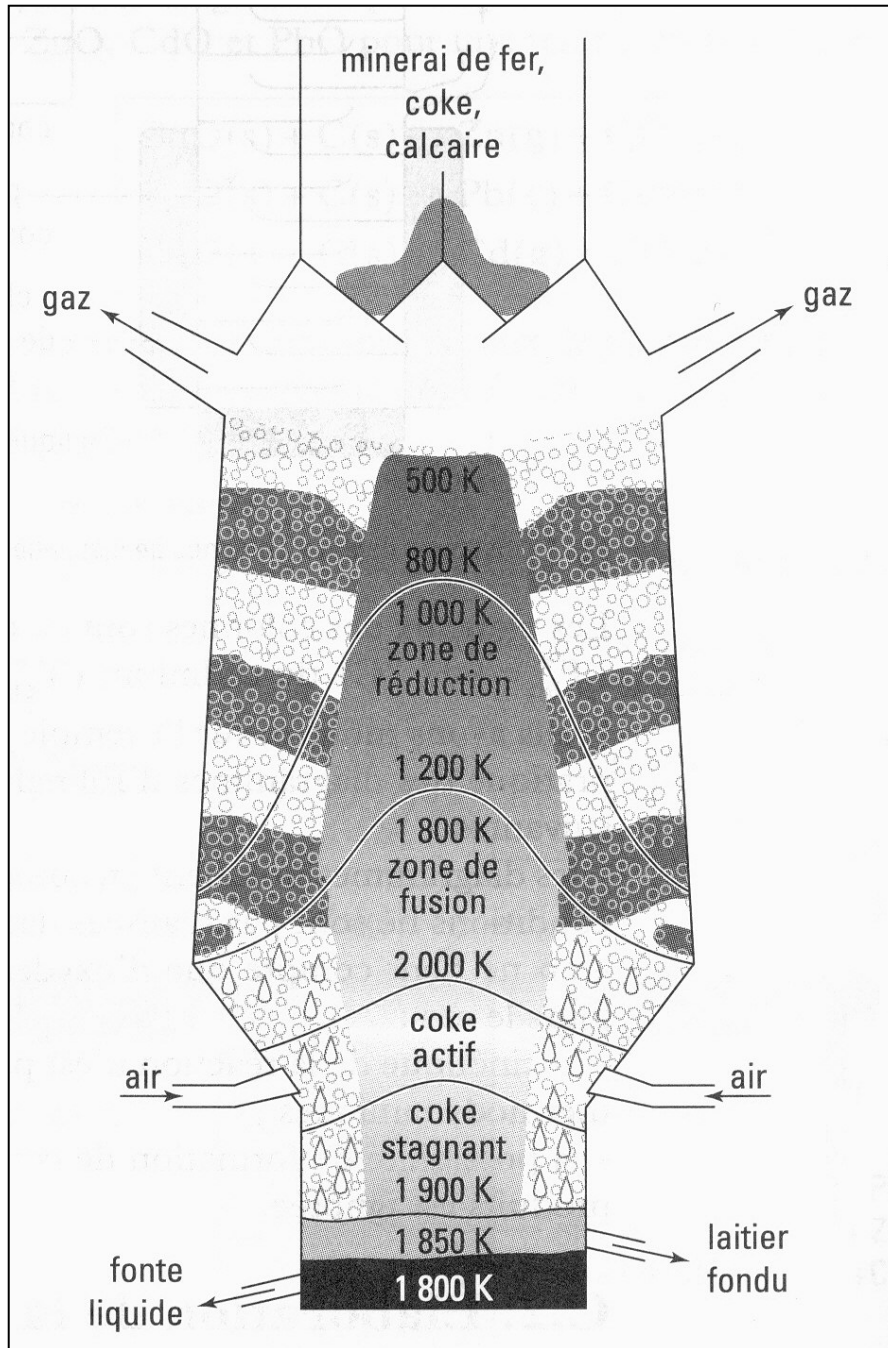
$T < T_0 : A(T) > 0$: some o FeO(s)

$T > T_0 : A(T) < 0$: some o Fe ou o Fe₃O₄

O óxido de ferro pode dismutar seguindo:



Dismutação do FeO em $T < 950 \text{ K}$

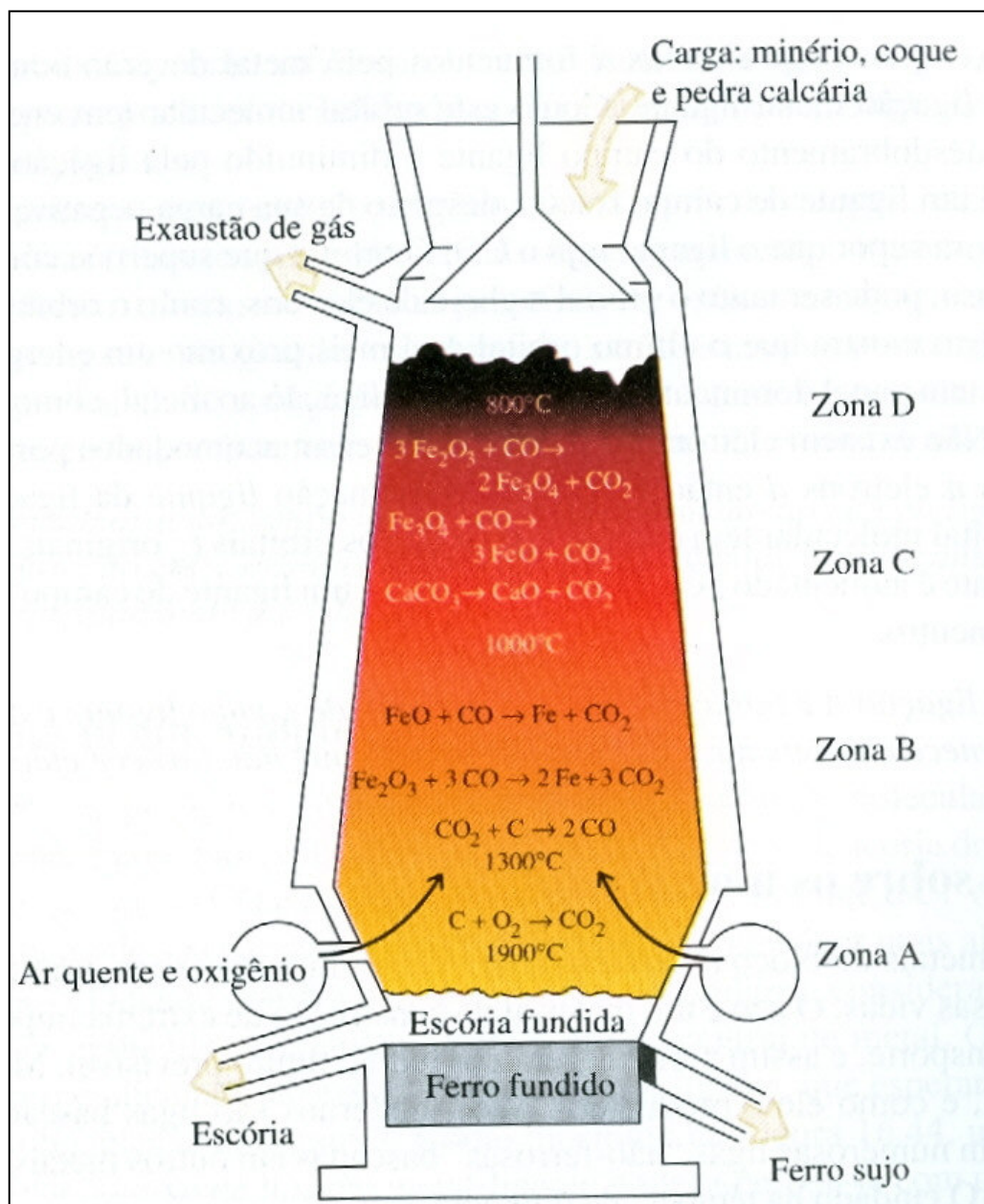


Pirometalúrgica dos óxidos de ferro

Os fornos são continuamente alimentados no topo, com uma mistura de minério (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) coque (carbono obtido pelo aquecimento do carvão em ausência de ar) e pedra calcária (carbonato de cálcio).

Cada kilo de ferro produzido requer 1.75 kg de minério, 0.75 kg de coque e 0.25 kg de pedra calcária. Esta última ajuda na remoção das impurezas do minério. A escoria resultante flutua na superfície do ferro fundido e pode ser retirada.

Atkins + Jones: *Princípios de Química*,
Oxtoby + Nachtrieb + Freemann: *Chemistry*.
Mespelede: *Thermodynamique Materiaux*.
Mauricio Prates de Campos: *Intr. a metalurgica extrativa e siderurgia*



Zona **A**: ar pre-aquecido é burbulhado no forno sob pressão e o coque é oxidado para aquecer o forno a 1900 °C e fornecer carbono para formar CO_2

O CO_2 move-se na direção da zona **B**, reage com parte do carbono adicionado produzindo CO . Esta reação endotérmica abaixa T para 1300 °C

Embora o ponto de fusão do ferro seja 1540 °C, quando misturado a 4% de carbono, o ferro funde a 1015 °C

O CO produzido sobe para as zonas **C** e **D** onde reduz o minério de ferro em uma série de reações. O ferro fundido sai como ferro sujo (90-95% Fe + 3-5% C + 2% Si).

Problemas propostos pelo autor

- 11.1 - Possible reactions in a gas mixture of H_2 , H_2O , O_2 , SiO_2 , Si , SiH_4
- 11.2 - Affinity for the reaction: $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$
- 11.3 to 5 - Equilibrium constant for the reactions of gas mixtures
- 11.6 - Formation of NiO upon exposure to a atmosphere containing O_2
- 11.7 - Oxidation of silicon with water vapor at $800\text{ }^\circ\text{C}$
- 11.9 and 10 - Richardson - Ellingham chart for oxides