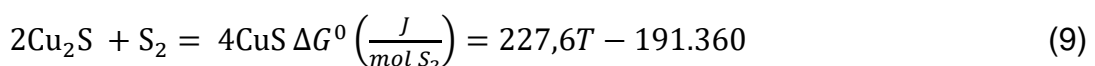
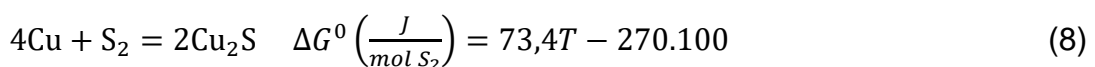
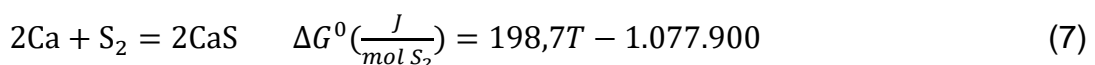
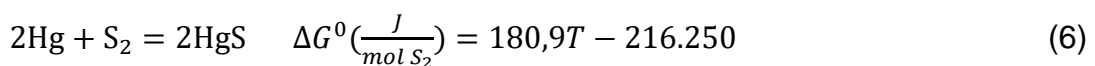
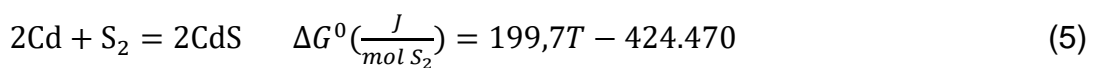
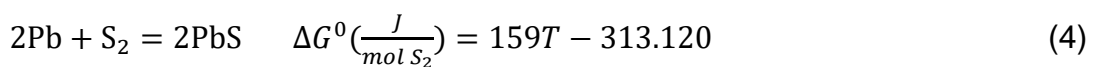
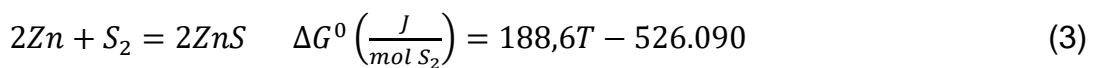
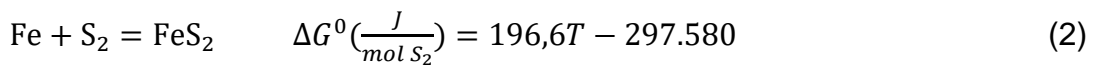
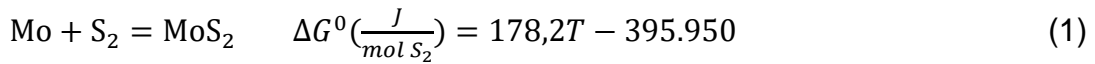


Diagrama de Ellingham para sulfetos metálicos

Para o estudo das reações de ustulação torna-se necessário utilizar o diagrama de Ellingham para sulfetos. Considere as equações químicas abaixo que representam as reações de formação de sulfetos metálicos a partir dos elementos metálicos.



Observe que os valores de ΔG^0 para as reações de formação de sulfetos metálicos foram dados para 1 mol de S_2 . Isso é importante, pois os valores de ΔG^0 possuem a mesma unidade, nesse caso kJ/mol de S_2 , o que permite comparar a estabilidade dos diferentes sulfetos.

A Figura 1 mostra o diagrama de Ellingham para diferentes sulfetos e nele é possível observar que a estabilidade dos sulfetos metálicos diminui com o aumento da temperatura, além disso, o sulfeto mais estável é o sulfeto de cálcio (CaS) e o menos estável o sulfeto de mercúrio. A linha pontilhada vermelha representa os valores de energia livre para a volatilização do enxofre (S_8) e é utilizada quando se deseja estudar as reações de sulfidização.

As equações de formação de sulfetos mostram que as reações são exotérmicas e a Figura 2 mostra a determinação da entalpia dessas reações através do método gráfico, i.e., no diagrama de Ellingham os valores de entalpia correspondem ao ponto onde as retas de formação de sulfetos tocam o eixo y (coeficiente linear das retas).

Finalmente, é importante destacar que os sulfetos metálicos seguem uma ordem de estabilidade parecida com a dos óxidos metálicos, mas como será visto, os óxidos normalmente são mais estáveis que seus respectivos sulfetos.

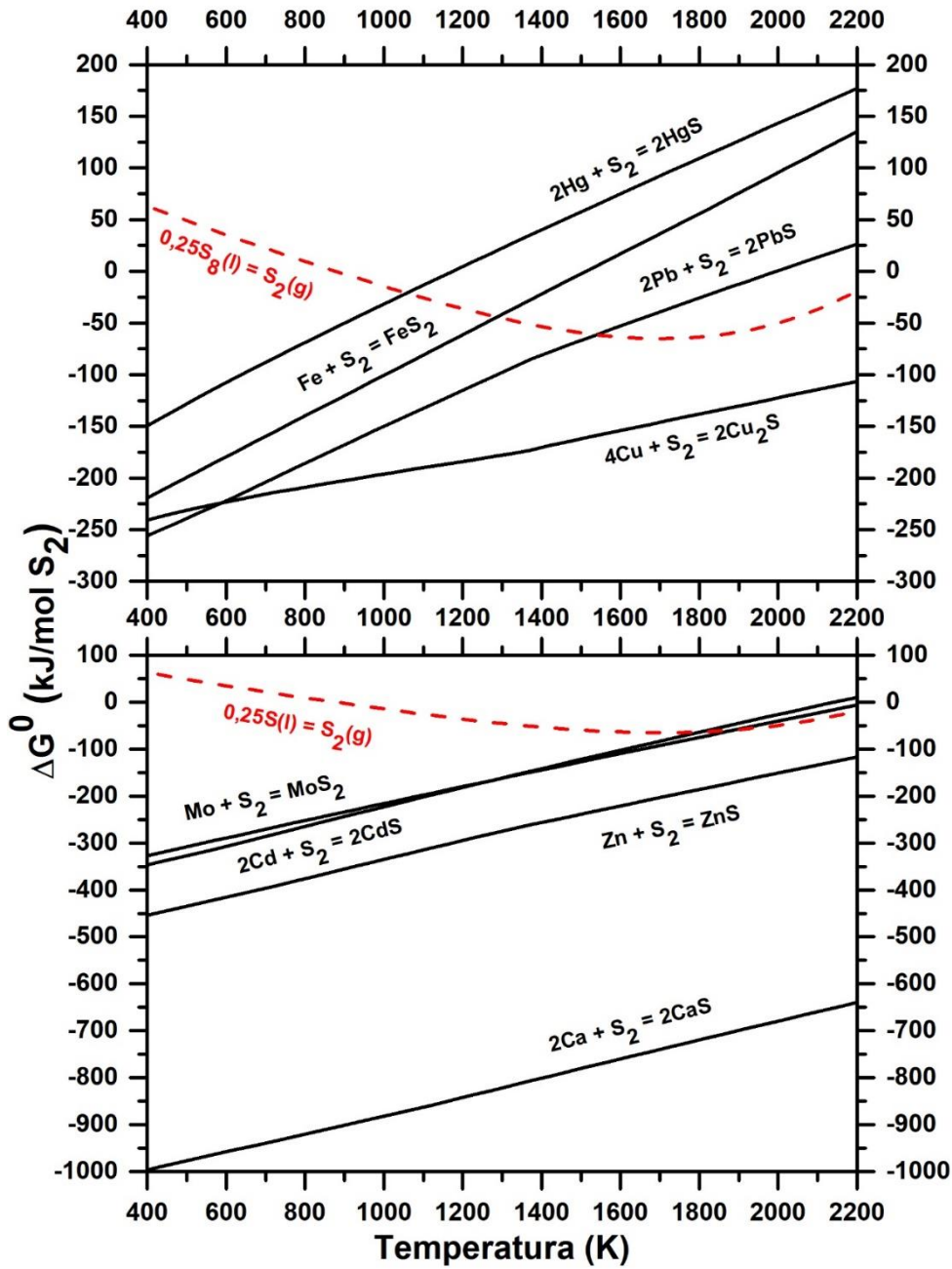


Figura 1. Diagrama de Ellingham para sulfetos metálicos.

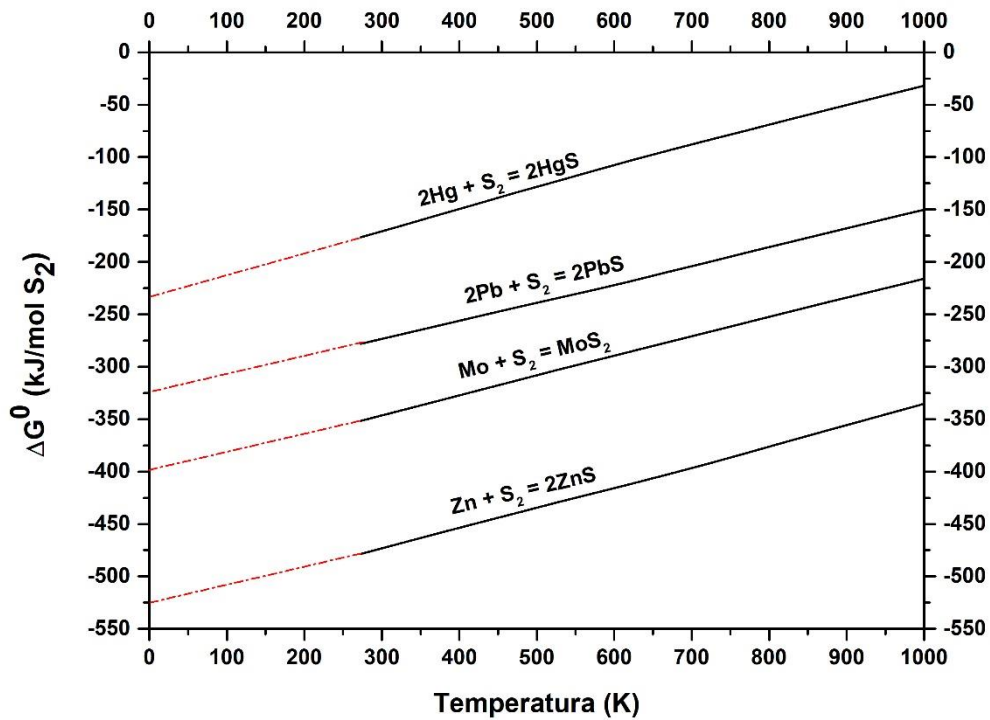


Figura 2. Diagrama de Ellingham com destaque para a determinação gráfica da entalpia da reação (prolongamento das retas em vermelho tracejado).

Para os sulfetos de elementos metálicos que possuem mais do que um estado de oxidação e, por isso, formam diferentes sulfetos metálicos, a construção do diagrama é feita de forma similar àquela discutida para os óxidos metálicos. As equações (8) e (9) mostram dois sulfetos de cobre, são eles: (i) CuS (covelita - sulfeto de cobre (II) e (ii) calcocita – sulfeto de cobre (I). A Figura 3 mostra o diagrama de Ellingham para os dois sulfetos de cobre onde é possível observar que as retas não se cruzam e, por isso, regiões de estabilidade para os dois sulfetos podem ser determinadas.

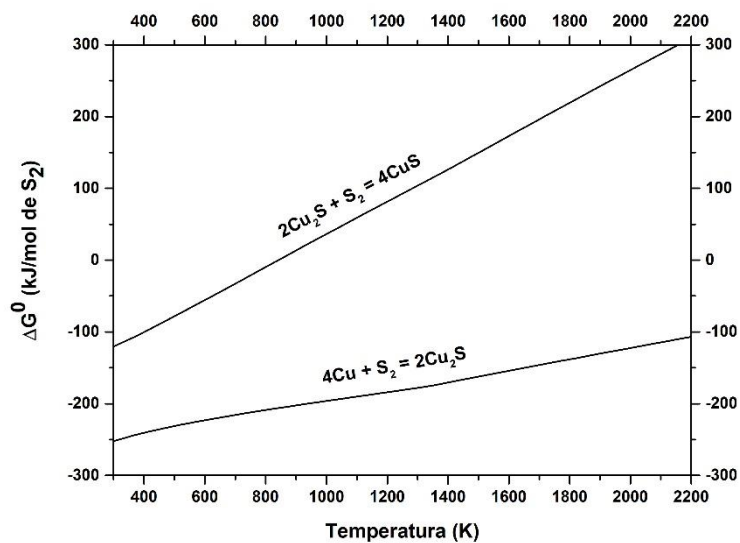


Figura 3. Diagrama de Ellingham para os diferentes sulfetos de cobre.

Assim como foi feito para os óxidos metálicos, assumindo que a região acima da reta representa regiões de estabilidade para a espécie mais oxidada e regiões abaixo da reta representam regiões de estabilidade para as espécies mais reduzidas, o diagrama de Ellingham para sulfetos pode ser interpretado como um diagrama de região de estabilidade. A Figura 4 mostra o diagrama de Ellingham para os sulfetos de cobre com destaque para as regiões de estabilidade das diferentes espécies sólidas.

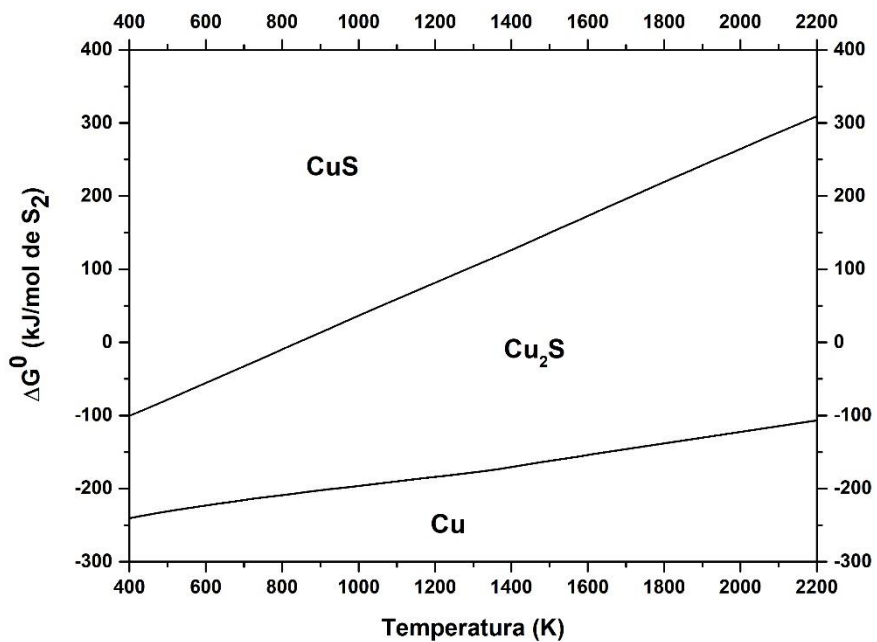


Figura 4. Diagrama de Ellingham para os diferentes sulfetos de cobre.