



Diagramas de Pourbaix (Potencial – pH)

Electroquímica 1540 y
Fisicoquímica de Iónica y Electrónica 1401

Dra. Karina Cruz Hernández



Seminario Diagramas de Pourbaix.

- ▶ Características
- ▶ Construcción
- ▶ Interpretación
- ▶ Usos



Diagramas de Pourbaix

Definición:

Es una representación gráfica que muestra las regiones de estabilidad termodinámica de las especies en los sistemas metal-electrolito acuoso [ASTM G 15-93].



Diagramas de Pourbaix

Características:

Es una representación gráfica del potencial (ordenada) en función del pH (abcisa) (diagramas E – pH) para un metal bajo condiciones termodinámicas estándar (1atm y $[10^{-6}]$).

Tiene en cuenta los **equilibrios** químicos y electroquímicos y permite determinar zonas de estabilidad para el electrolito (usualmente agua), el metal en estudio, iones y compuestos relacionados en el sistema tales como óxidos, hidróxidos e hidruros.



Diagramas de Pourbaix

Tienen tres tipos de línea:

Horizontal: reacciones que involucran electrones (ej. $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)

Vertical: reacciones que involucran H^+ u OH^-
(Ej. $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$)

Oblicua: reacciones que involucran ambos
(Ej. $\text{Fe}^0 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e$)



Diagramas de Pourbaix

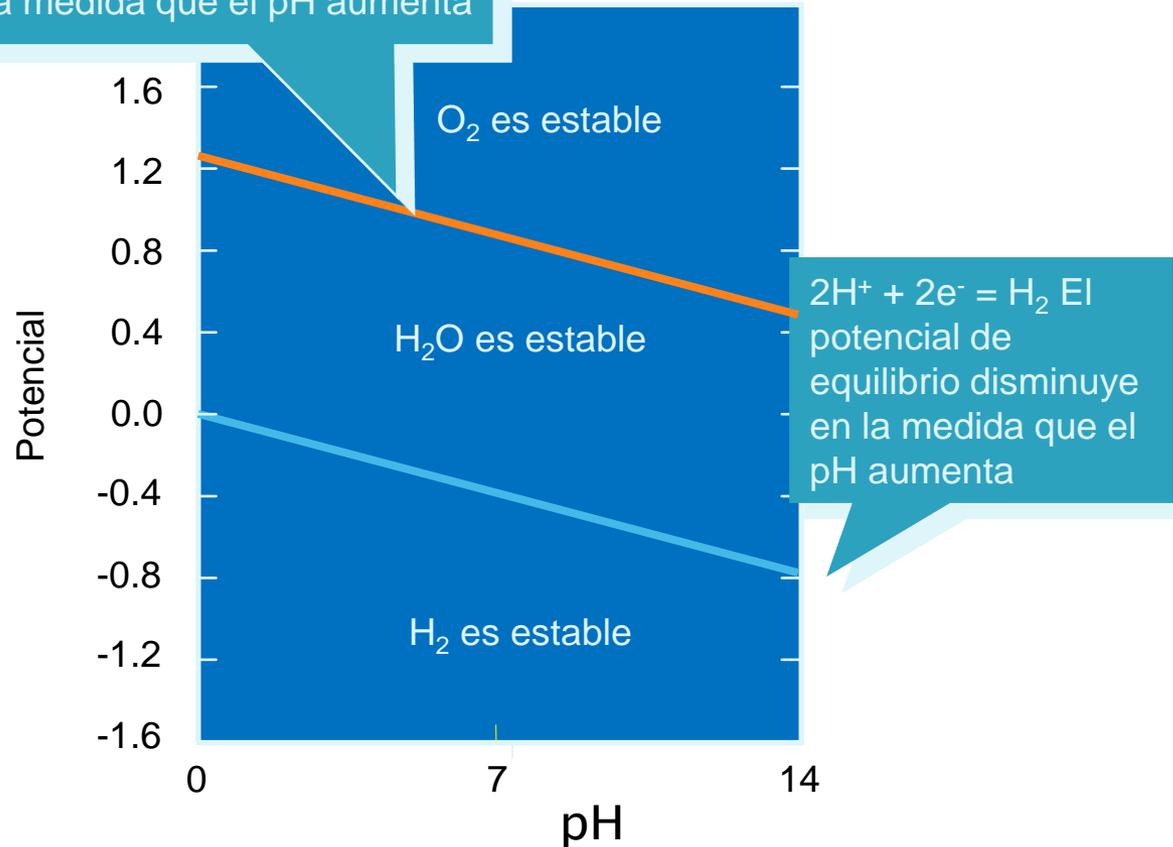
Generalmente presentan trazos continuos y trazos discontinuos

En donde los trazos discontinuos presentan las ecuaciones de equilibrio del agua



Diagrama de Pourbaix

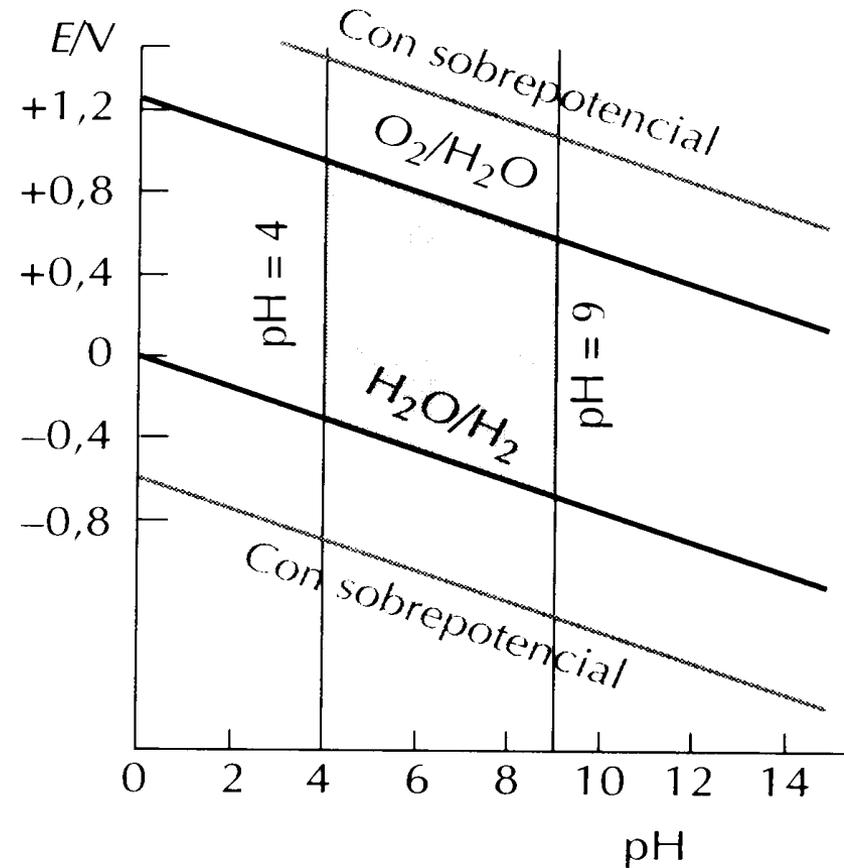
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
El potencial de equilibrio disminuye en la medida que el pH aumenta





Diagramas de Pourbaix

Intervalo de valores del potencial de reducción y del pH en el cual el agua es termodinámicamente estable a la oxidación y reducción





Definición de pH

El agua pura se ioniza:



Cuya constante de equilibrio se conoce como producto iónico del agua:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad \text{y}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ moles/L a } 25 \text{ C}$$

Además $[\text{H}_3\text{O}^+]$ se puede representar como $[\text{H}^+]$

Y p es el logaritmo negativo

$$\begin{array}{ll} \text{Por lo que:} & \text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{ó} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \\ & \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad \text{ó} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \\ & \text{y} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14 \end{array}$$



Definición de pH

pH = pondus Hydrogenii, literalmente: hidrógeno exponente

▶ Interpretaciones más comunes:

El pH se usa para especificar el grado de acidez o de basicidad (también llamada causticidad) de una solución acuosa.

▶ Definición Histórica:

El pH se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno presentes en una solución.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

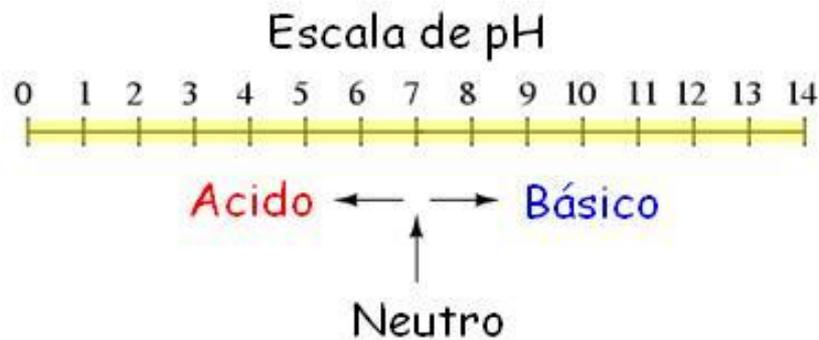
▶ Definiciones posteriores:

El pH se define como el logartimo negativo dela **actividad iónica** del hidrógeno en solución.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log \gamma[\text{H}^+]$$



Ejemplos de pH

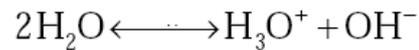


Substancia	Valor de pH
Acido estomacal	1.0
Jugo de limón	2.4
Vinagre	2.8
Jugo de Naranja	3.0
Jugo de tomate	4.0
El Café ffee	5.0
Detergente	6.5
Leche	6.8
Sangre	7.4
Agua de mar	8.0
Gaseosas a	9.0
Leche de magensia	10.7
[Blanqueadores	11.0
Soda cáustica	14.0



pH

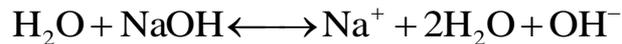
▶ Agua



▶ Ácido Clorhídrico



▶ Hidróxido de potasio



Concentración de iones hidrógeno en moles/litro a 25° C		
pH	H+	OH+
0	(10 ⁰)1	0.0000000000000001(10 ⁻¹⁴)
1	(10 ⁻¹)0.1	0.000000000000001(10 ⁻¹³)
2	(10 ⁻²)0.01	0.0000000000000001(10 ⁻¹²)
3	(10 ⁻³)0.001	0.00000000000000001(10 ⁻¹¹)
4	(10 ⁻⁴)0.0001	0.000000000000000001(10 ⁻¹⁰)
5	(10 ⁻⁵)0.00001	0.0000000000000000001(10 ⁻⁹)
6	(10 ⁻⁶)0.000001	0.00000000000000000001(10 ⁻⁸)
7	(10 ⁻⁷)0.0000001	0.000000000000000000001(10 ⁻⁷)
8	(10 ⁻⁸)0.00000001	0.0000000000000000000001(10 ⁻⁶)
9	(10 ⁻⁹)0.000000001	0.00000000000000000000001(10 ⁻⁵)
10	(10 ⁻¹⁰)0.0000000001	0.000000000000000000000001(10 ⁻⁴)
11	(10 ⁻¹¹)0.00000000001	0.0000000000000000000000001(10 ⁻³)
12	(10 ⁻¹²)0.000000000001	0.00000000000000000000000001(10 ⁻²)
13	(10 ⁻¹³)0.0000000000001	0.000000000000000000000000001(10 ⁻¹)
14	(10 ⁻¹⁴)0.00000000000001	1(10 ⁰)



pH

Oxidación del agua



Reducción del agua





Ecuación de Nernst

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

E_e = potencial de equilibrio, V

E^0 = potencial estándar de equilibrio, V

a_{ox} = actividad de la especie oxidada

a_{red} = actividad de la especie reducida



Diagrama de Pourbaix

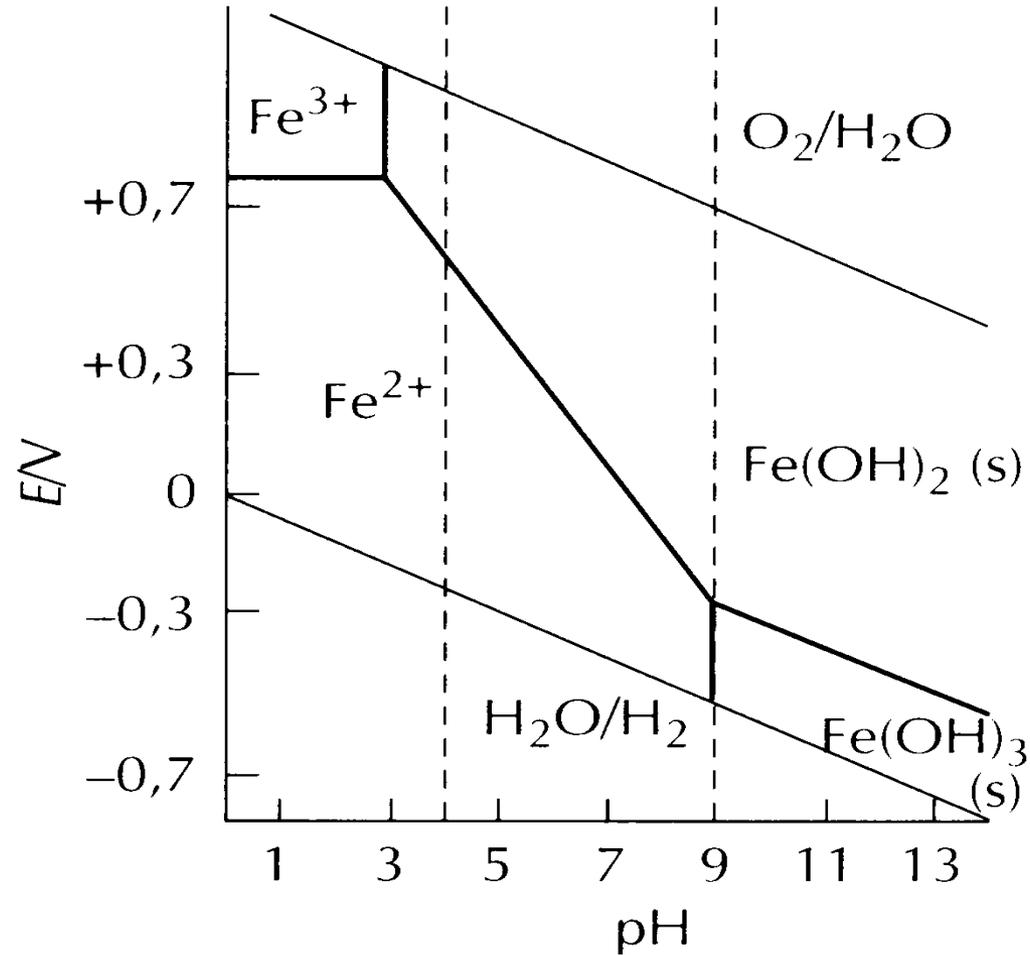




Diagrama de Pourbaix del Fe

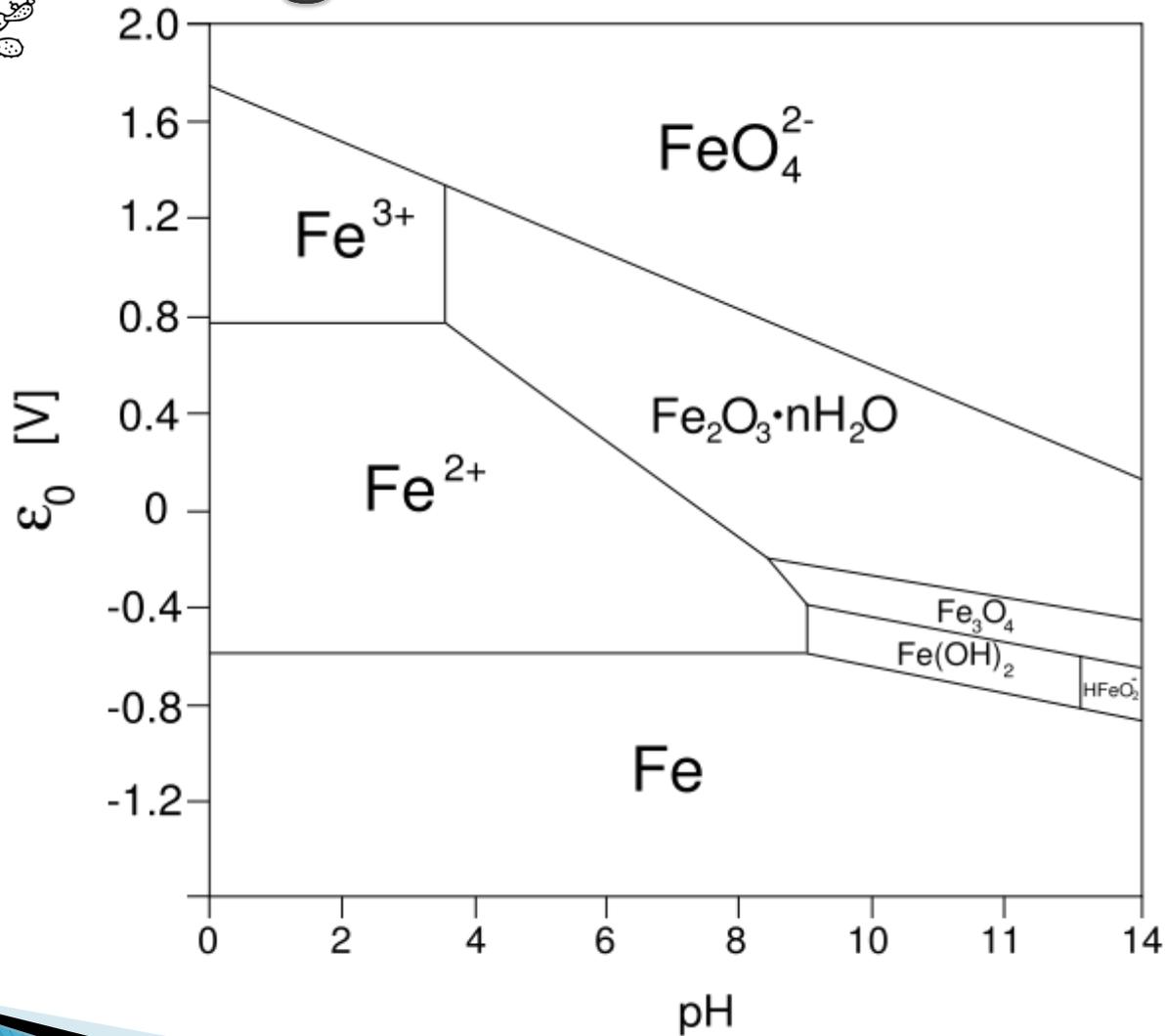
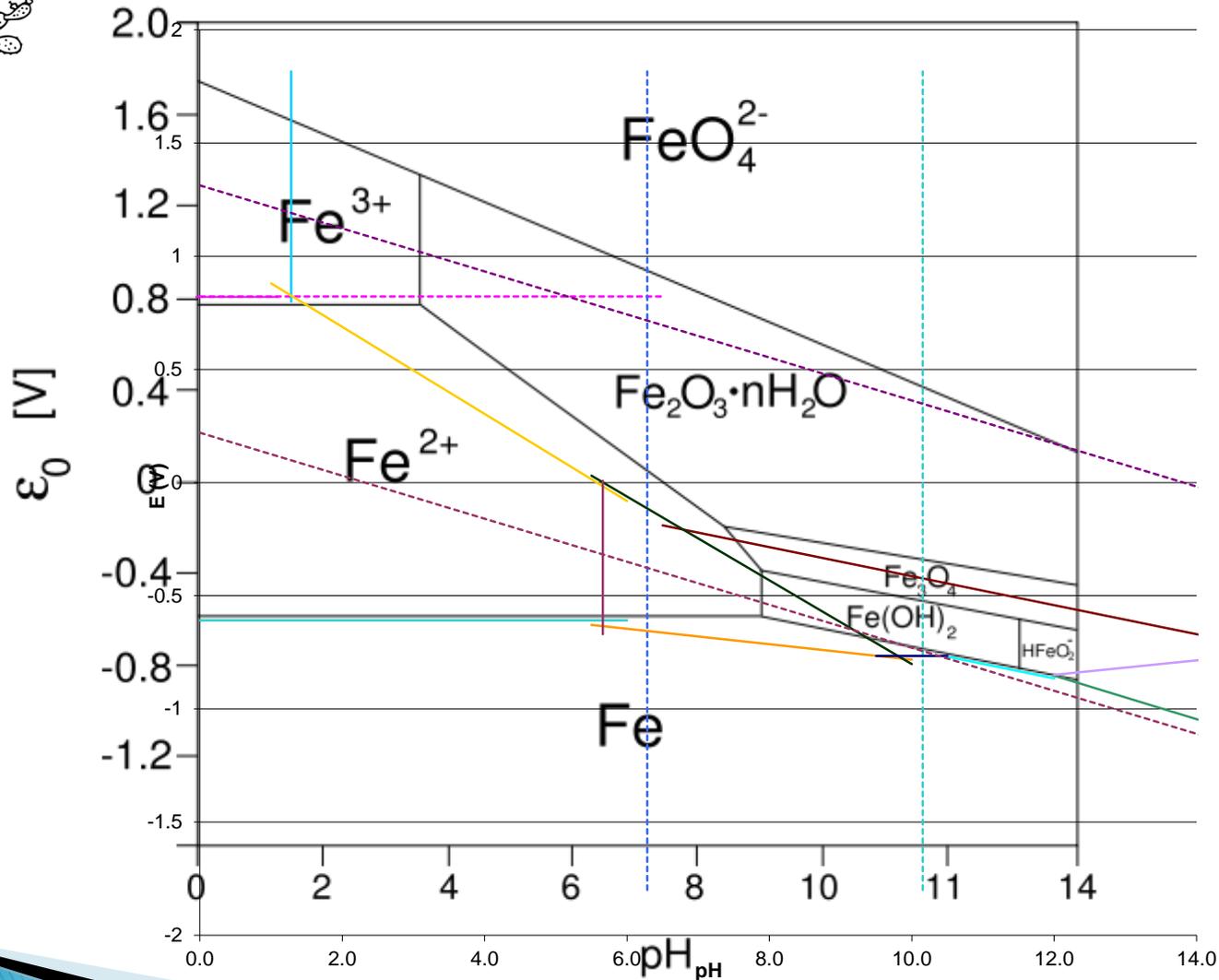




Diagrama de Pourbaix del Fe

pH-Potencial
Salvi & Bethune



Las líneas punteadas muestran las variaciones de las líneas a diferentes condiciones de temperatura



Diagrama de Pourbaix del Fe

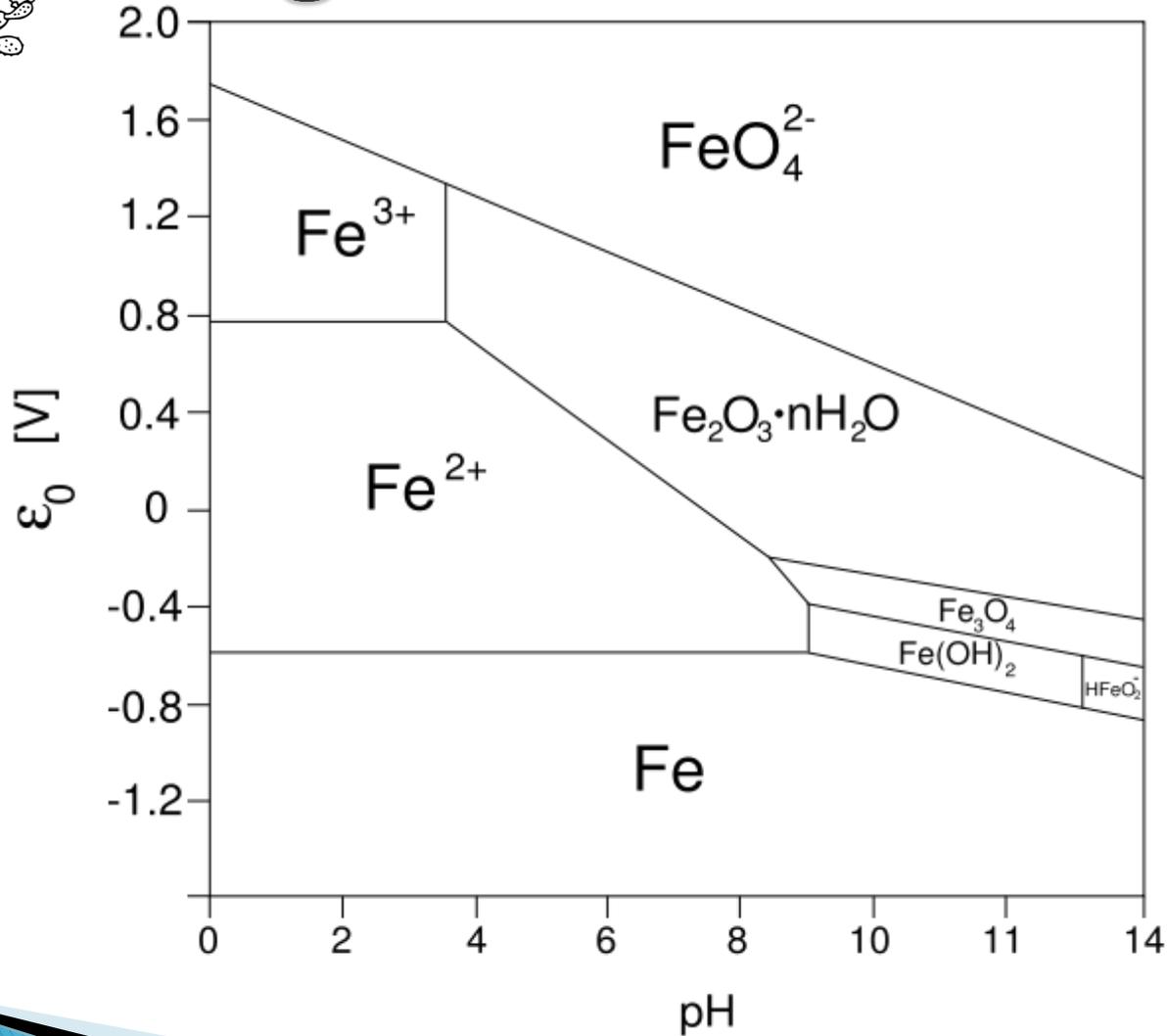
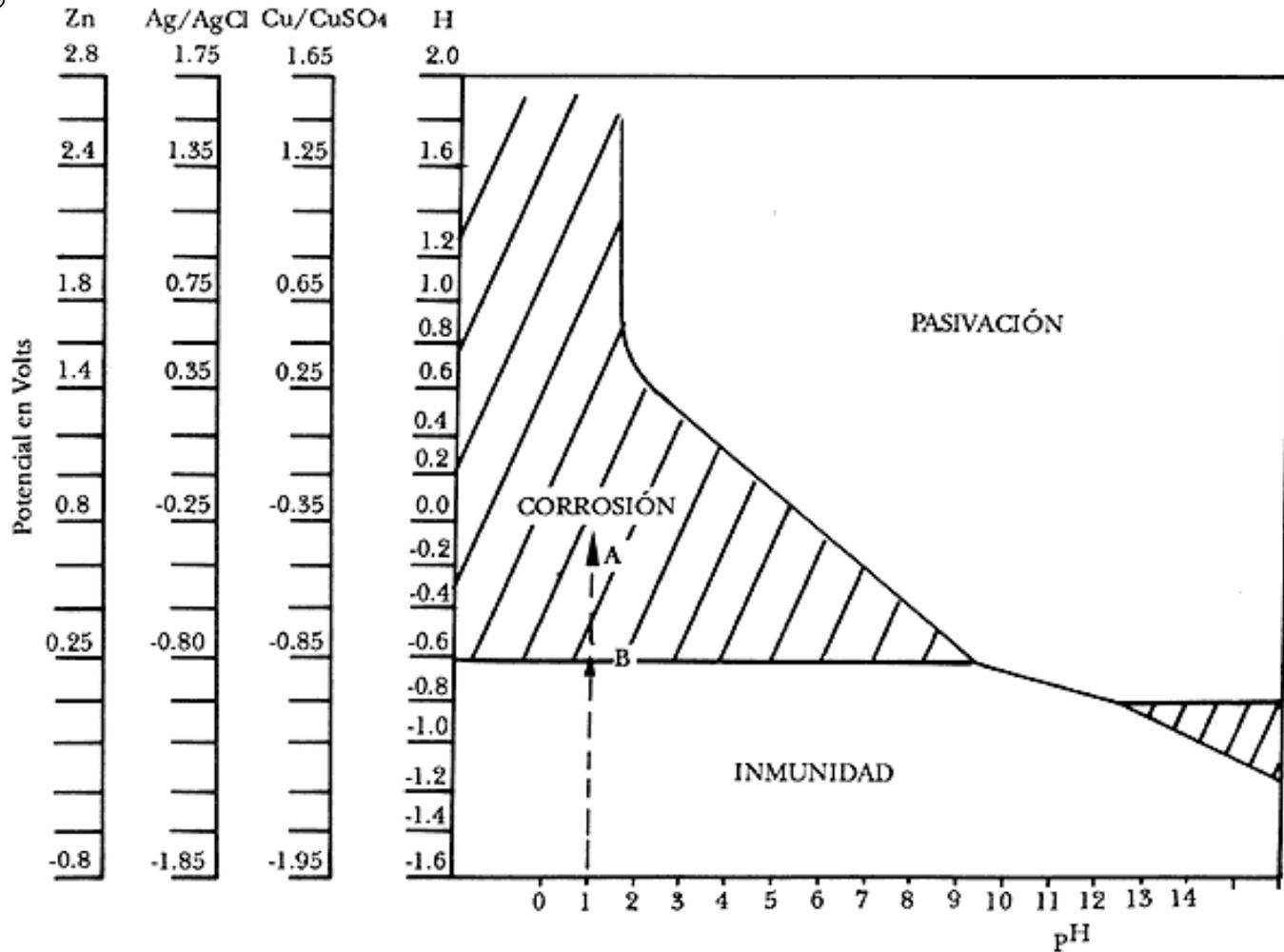




Diagrama de Pourbaix del Fe





Ecuación de Nernst

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

E_e = potencial de equilibrio

E^0 = potencial estándar de equilibrio

a_{ox} = actividad de la especie oxidada

a_{red} = actividad de la especie reducida

R = constante de los gases, 8.31 J/°mol.

T = temperatura absoluta en °K.



Ecuación de Nernst

$$E_e = E^0 + 2.303 \frac{RT}{zF} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Si $T = 298 \text{ °K}$, el término $2.303(RT / nF)$ tiene el valor de 0.059 mV/década cuando $n = 1$ y 0.03 cuando $n = 2$.



Ecuación de Nernst

$$E_e = E^0 + 0.059 \log \frac{[Ox]}{[red]}$$

Si $T = 298 \text{ °K}$, el término $2.303(RT / nF)$ tiene el valor de 0.059 mV/década cuando $n = 1$ y 0.03 cuando $n = 2$.



<i>Sistema</i>	<i>Semirreacción</i>	<i>Potencial E°, V A</i> 25°C	
Li + / Li	Li + 1e ⁻	Li	-3.045
K ⁺ / K	K ⁺ + 1e ⁻	K	-2.925
Cs ⁺ / Cs	Cs ⁺ + 1e ⁻	Cs	-2.923
Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻	Ba	-2.90
Sr ²⁺ / Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻	Sr	-2.89
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻	Ca	-2.87
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1e ⁻	Na	-2.714
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻	Mg	-2.37
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻	Al	-1.66
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻	Mn	-1.18
Cr ²⁺ / Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻	Cr	-0.913
V ³⁺ / V	V ³⁺ + 3e ⁻	V	-0.876
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻	Zn	-0.762
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻	Cr	-0.74
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻	Fe	-0.44
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻	Cd	-0.402
In ³⁺ / In	In ³⁺ + 3e ⁻	In	-0.342
Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e ⁻	Co	-0.277
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻	Ni	-0.250
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻	Sn	-0.136
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻	Pb	-0.126
Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻	Fe	-0.036
H ⁺ / H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂	0.000
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻	Cu	0.337
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻	2 Hg	0.789
Ag ²⁺ / Ag	Ag ²⁺ + 1e ⁻	Ag	0.799
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻	Hg	0.857
Pd ²⁺ / Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻	Pd	0.987
Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻	Pt	1.19
Au ³⁺ / Au	Au ²⁺ + 3e ⁻	Au	1.50



Interpretación de los Diagramas de Pourbaix

Los diagramas E – pH que permiten determinar zonas de estabilidad de metales, iones y compuestos sólidos en sistemas **EN EQUILIBRIO**



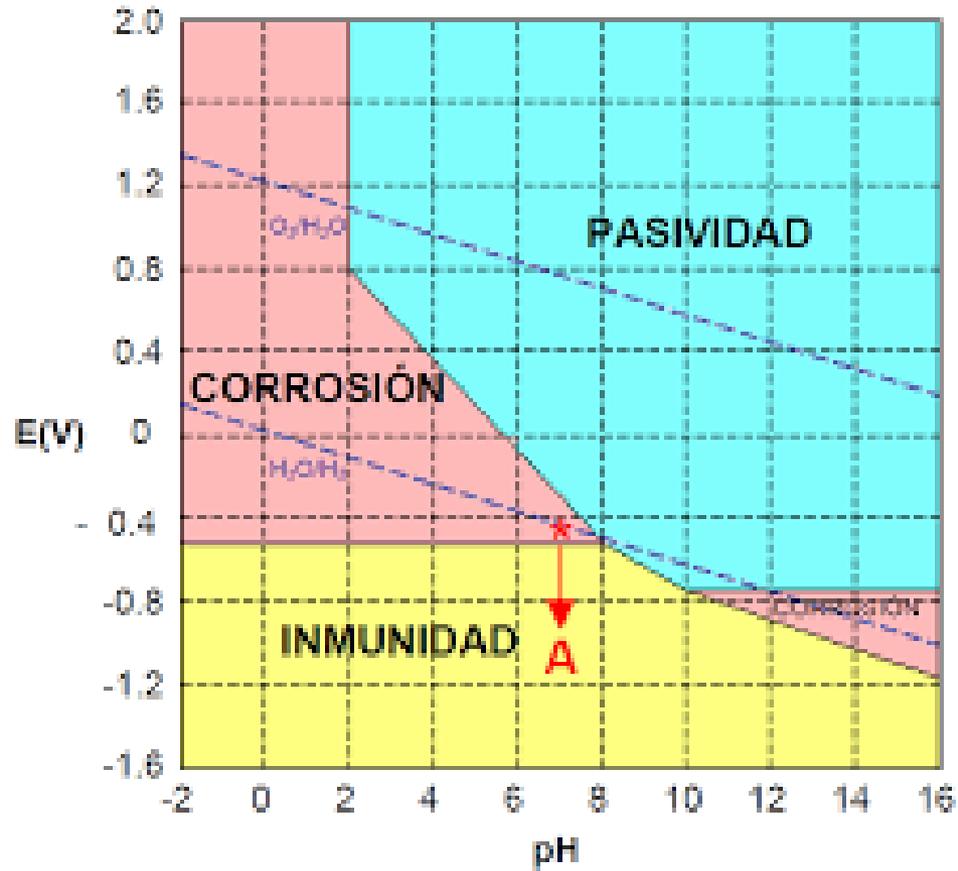
Interpretación de los Diagramas de Pourbaix

Son útiles para establecer las condiciones de estabilidad de especies químicas en el equilibrio, pero:

- No sirven fuera del equilibrio
- No nos dicen nada respecto de la velocidad de las reacciones
- Posición de líneas varía con concentración y temperatura (calculadas a 10^{-3} ó 10^{-6} M y a 25°C)
- pH relevante es el que existe en el sitio de reacción, no en el seno de la solución



Diagrama de Pourbaix para acero al carbón a 25°C y 1atm de presión





Usos Diagramas de Pourbaix

Los diagramas E – pH que permiten determinar zonas de estabilidad de metales, iones y compuestos sólidos en sistemas **EN EQUILIBRIO**



Usos Diagramas de Pourbaix

Los Diagramas de Pourbaix son utilizados en los campos de electrolisis industrial, recubrimientos, electroobtención, electrorefinado de metales, celdas eléctricas primarias y secundarias, tratamiento de aguas e hidrometalurgia.



Usos Diagramas de Pourbaix

Son particularmente útiles en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de materiales metálicos, ya que permiten predecir las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación de un metal en un determinado medio agresivo.