

# 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  $\text{H}^+$  u  $\text{OH}^-$   
(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

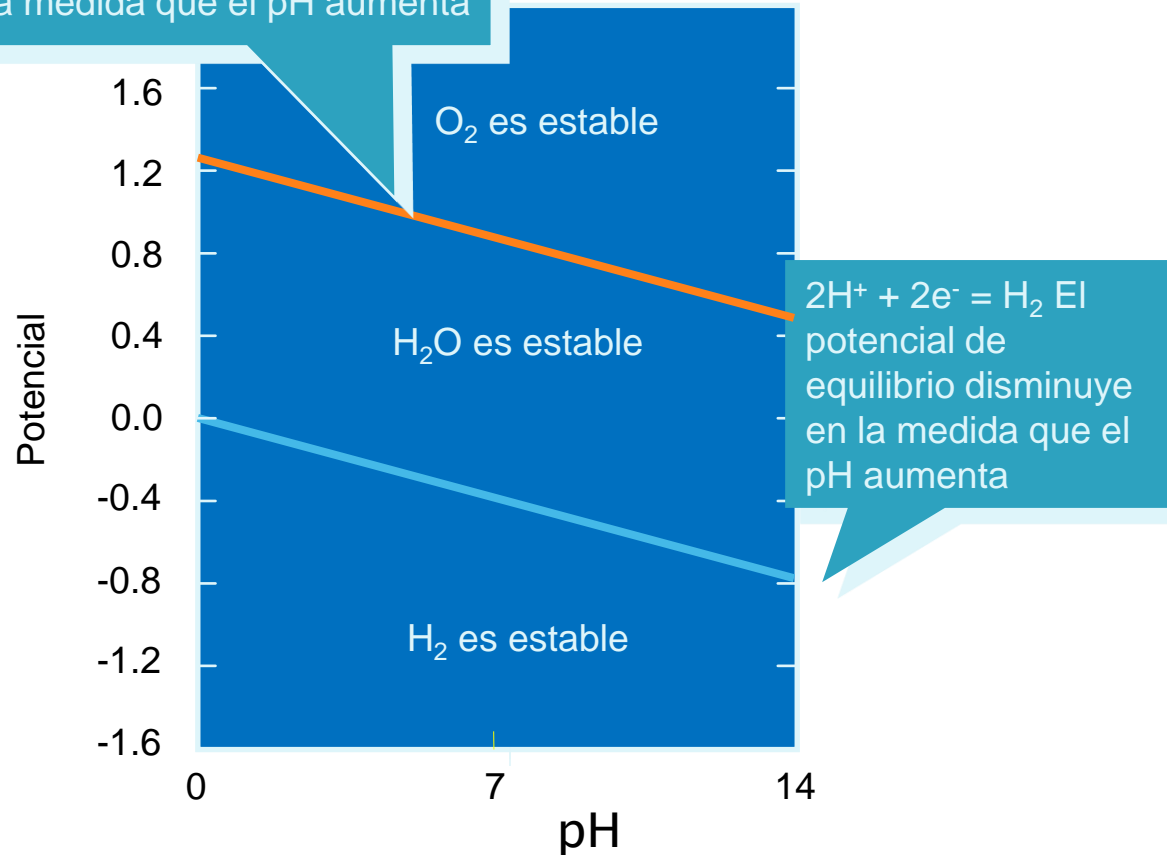
**Generalmente presentan trazos continuos y trazos discontinuos**

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



# Diagrama de Pourbaix

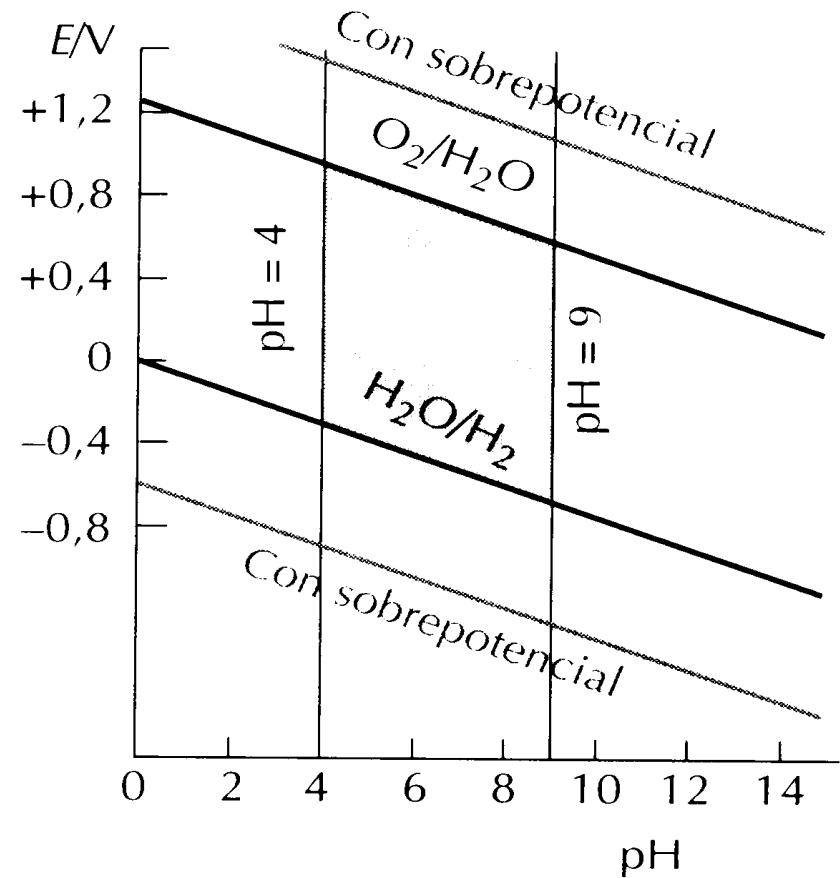
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$   
El potencial de equilibrio disminuye en la medida que el pH aumenta





# 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

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



# 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.

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

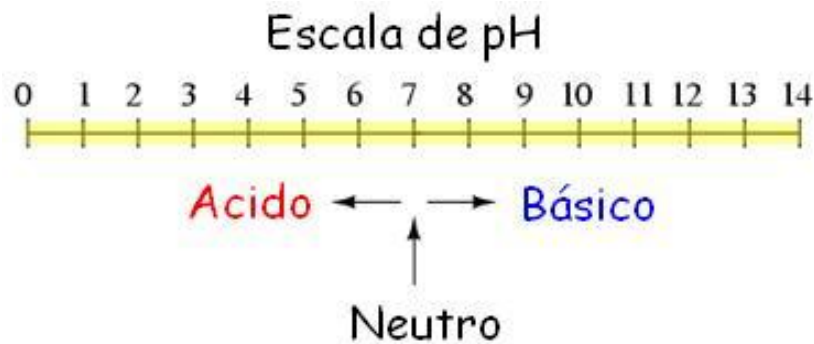
▶ Definiciones posteriores:

El pH se define como el logaritmo negativo de la **actividad iónica** del hidrógeno en solución.

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



# Ejemplos de pH

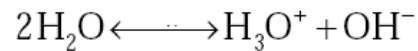


Substancia	Valor de pH
Acido estomacal	1.0
Jugo de limón	2.4
Vinagre	2.8
Jugo de Naranja	3.0
Jugo de tomate	4.0
El Café fee	5.0
Detergente	6.5
Leche	6.8
Sangre	7.4
Agua de mar	8.0
Gaseosas a	9.0
Leche de magensia	10.7
[Blanqueadores	11.0
Soda cáustica	14.0

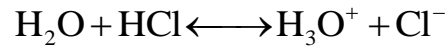


# pH

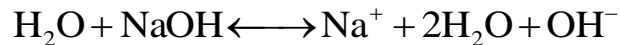
## ▶ Agua



## ▶ Ácido Clorhídrico



## ▶ Hidróxido de potasio

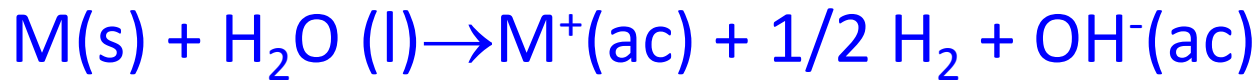


Concentración de iones hidrógeno en moles/litro a 25° C		
pH	H+	OH+
0	(10 <sup>0</sup> )1	0.000000000000001(10 <sup>-14</sup> )
1	(10 <sup>-1</sup> )0.1	0.00000000000001(10 <sup>-13</sup> )
2	(10 <sup>-2</sup> )0.01	0.000000000000001(10 <sup>-12</sup> )
3	(10 <sup>-3</sup> )0.001	0.0000000000000001(10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

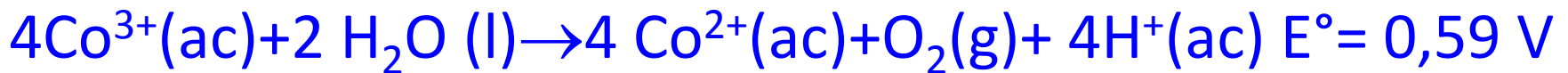
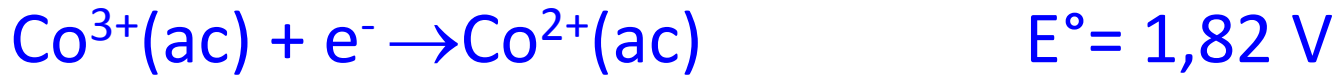
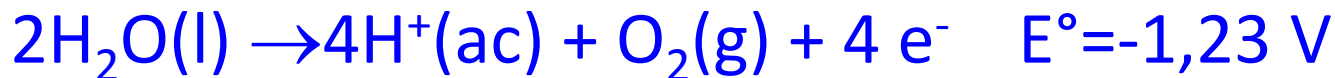


# pH

## 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

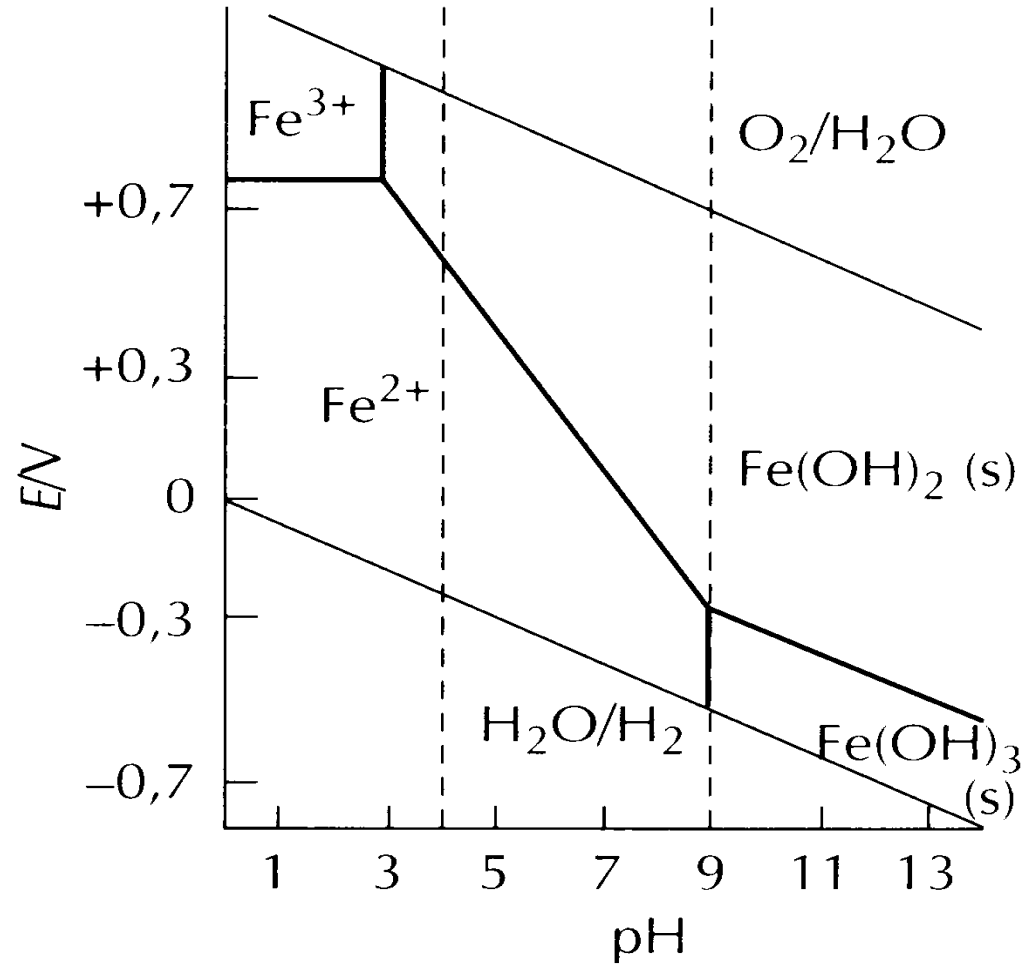
$E^0$  = potencial estándar de equilibrio, V

$a_{ox}$  = actividad de la especie oxidada

$a_{red}$  = actividad de la especie reducida

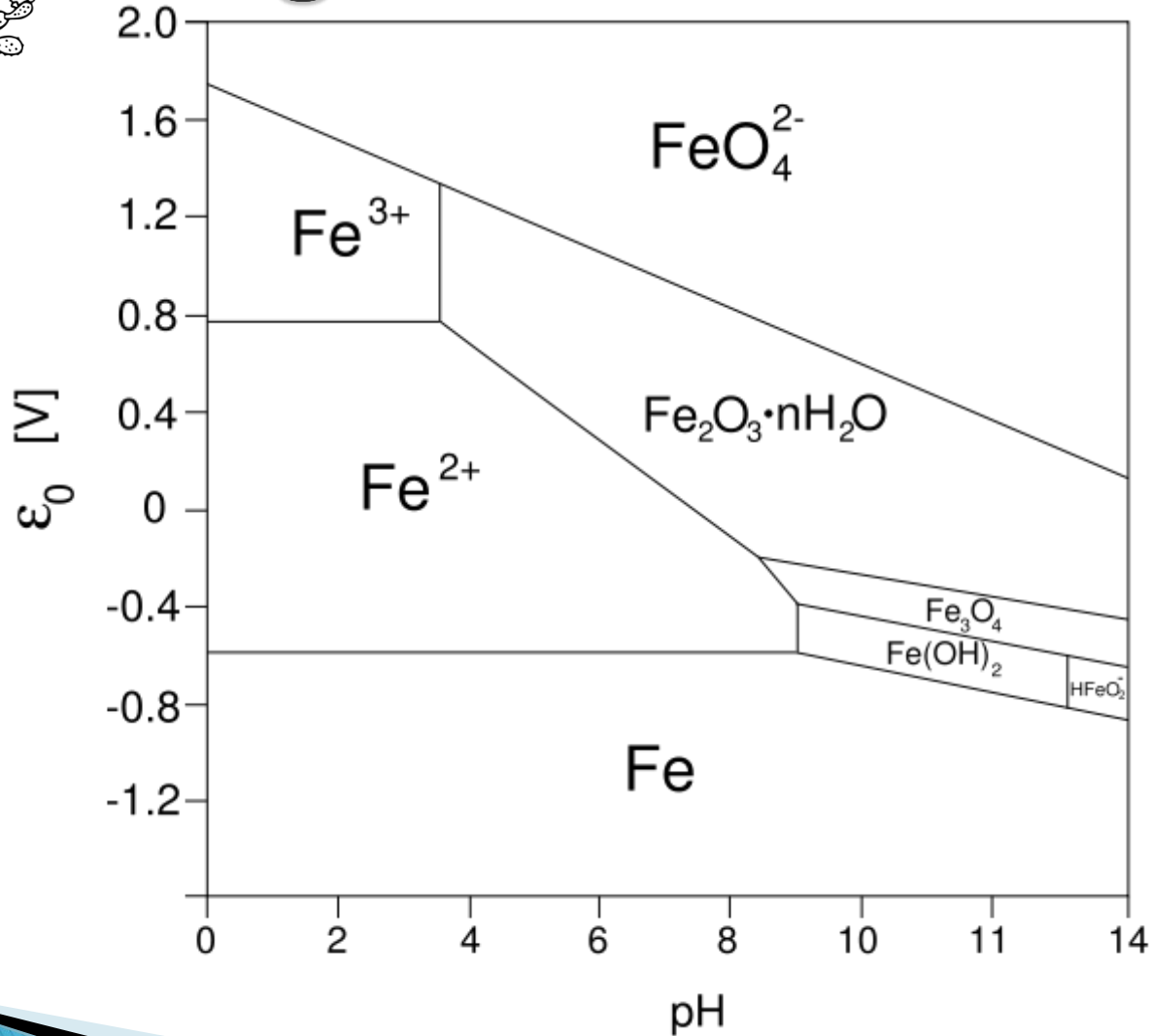


# Diagrama de Pourbaix





# Diagrama de Pourbaix del Fe

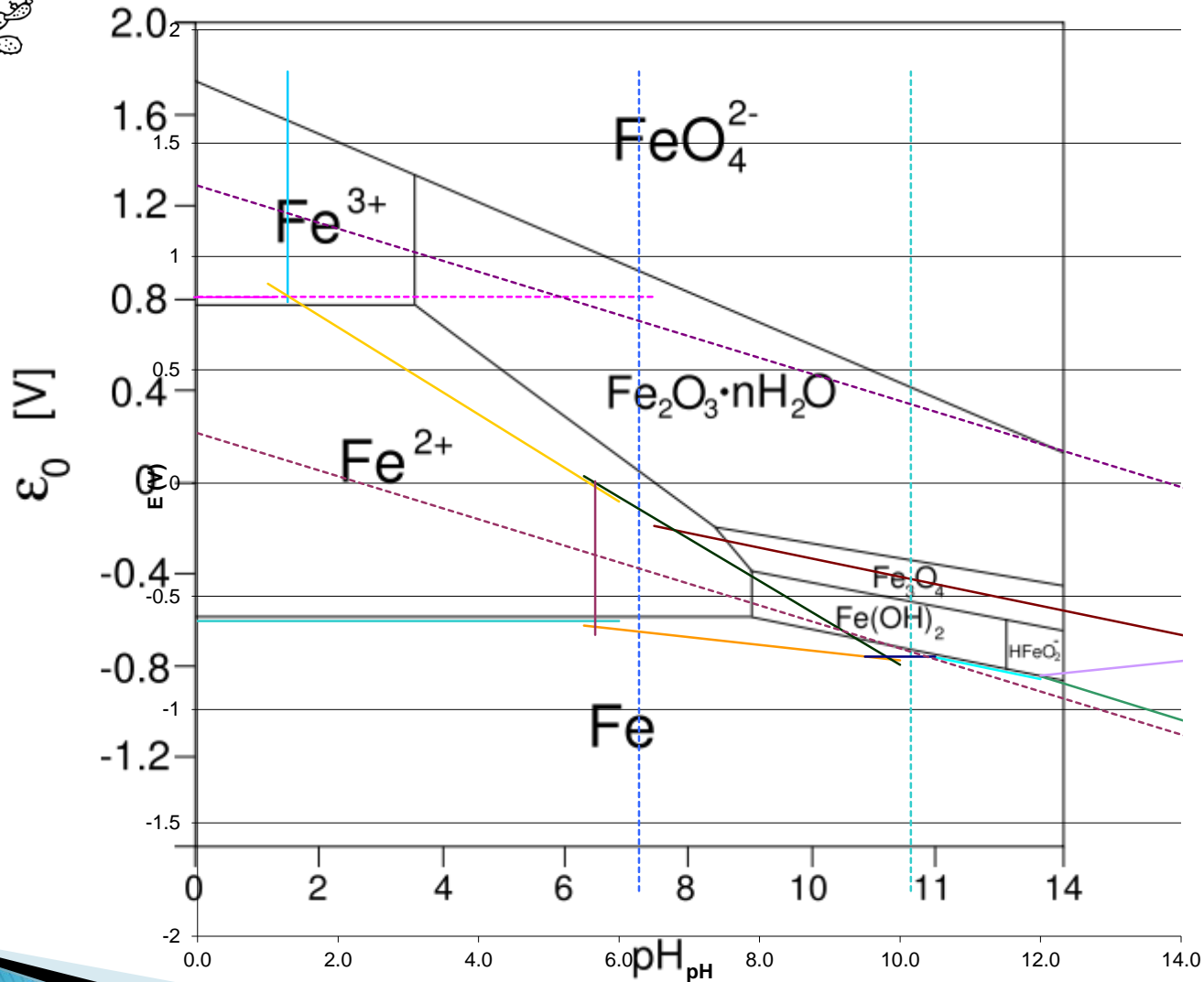






# Diagrama de Pourbaix del Fe

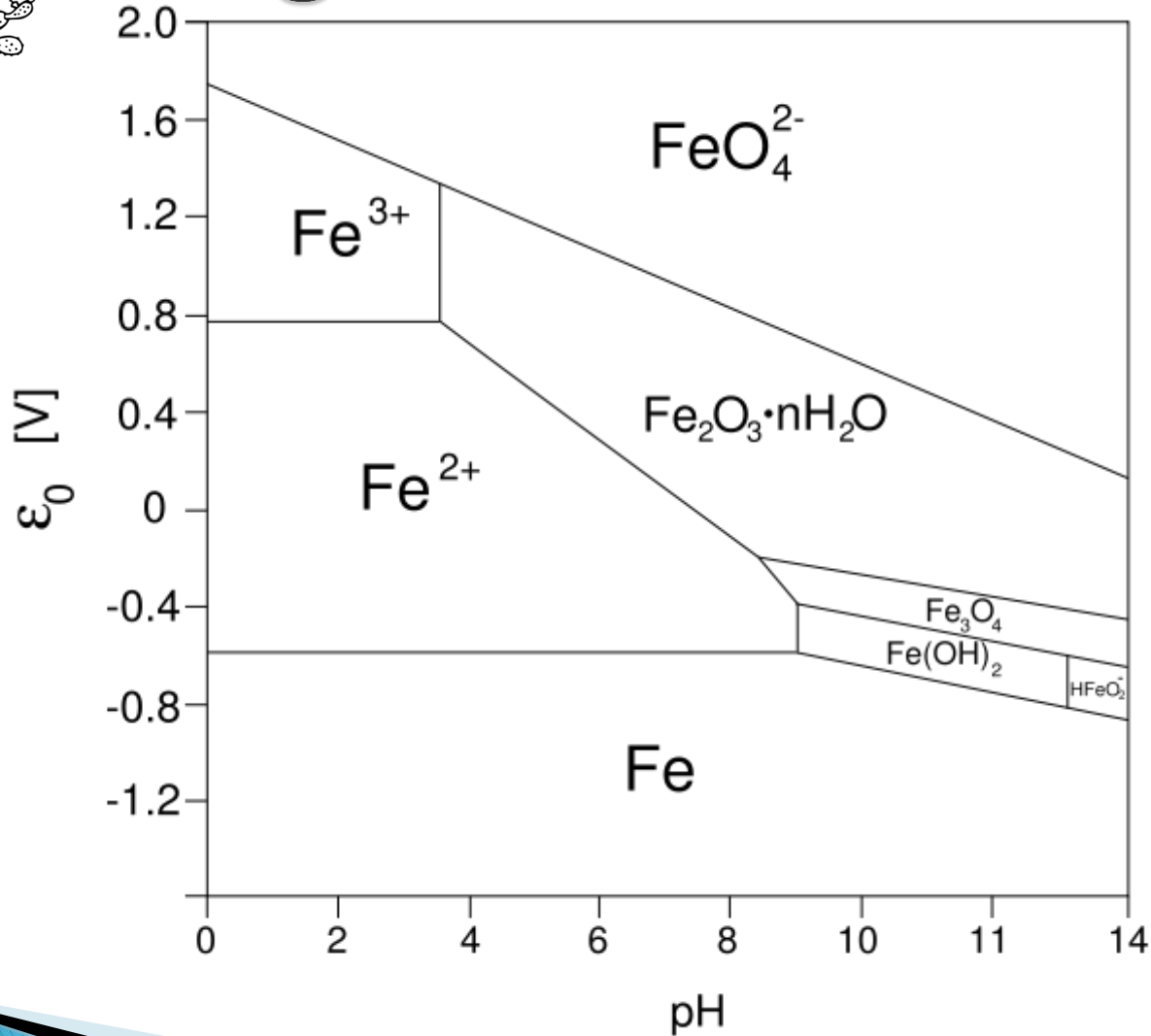
pH-Potencial  
Salvi & Bethune



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

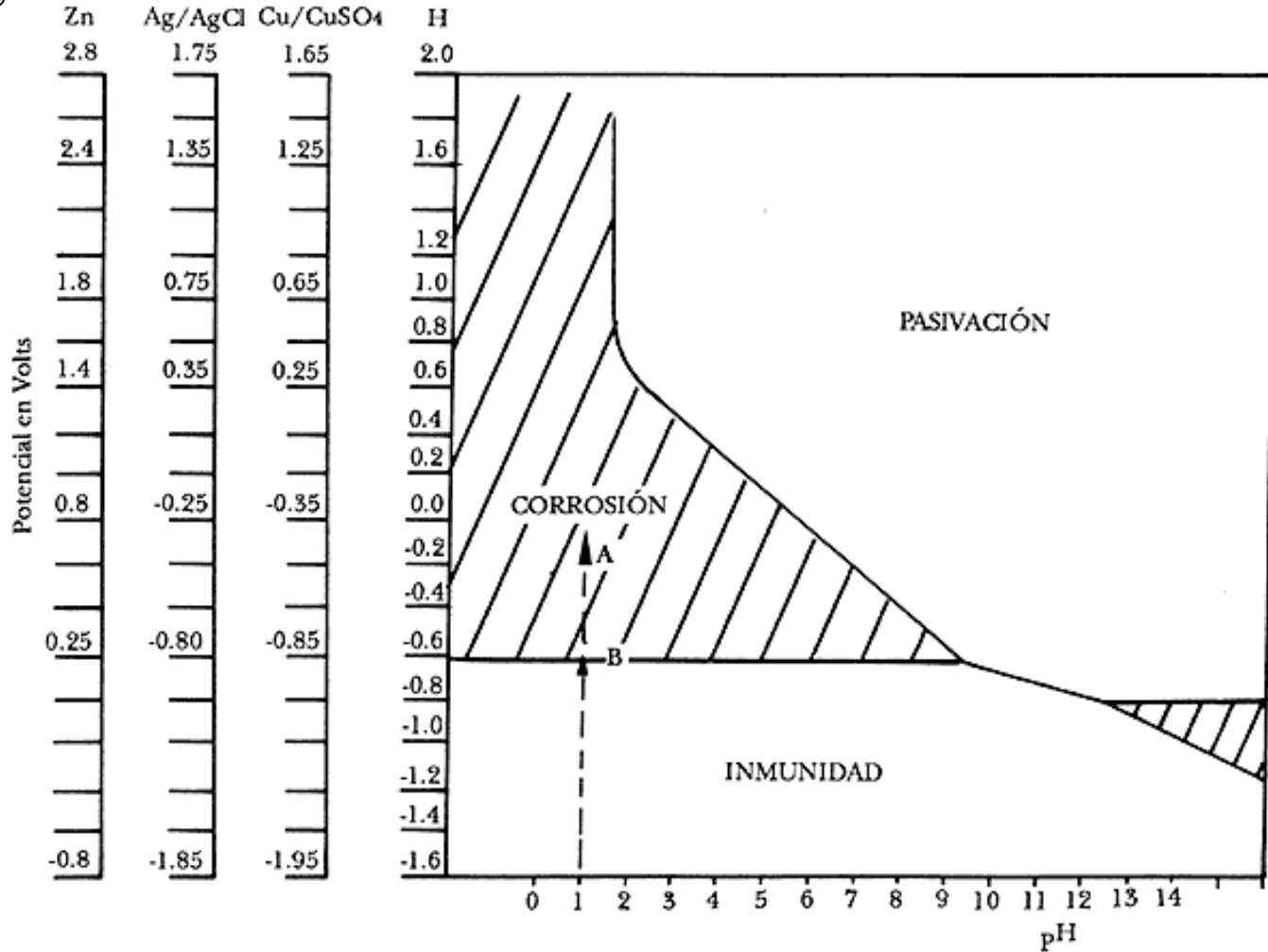


# Diagrama de Pourbaix del Fe





# 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  $0.059 \text{ mV/década}$  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  $0.059 \text{ mV/década}$  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 <sup>-</sup>	Li	-3.045
K <sup>+</sup> / K	K <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	K	-2.925
Cs <sup>+</sup> / Cs	Cs <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	Cs	-2.923
Ba <sup>2+</sup> / Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Ba	-2.90
Sr <sup>2+</sup> / Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Sr	-2.89
Ca <sup>2+</sup> / Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Ca	-2.87
Na <sup>+</sup> / Na	Na <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	Na	-2.714
Mg <sup>2+</sup> / Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Mg	-2.37
Al <sup>3+</sup> / Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	Al	-1.66
Mn <sup>2+</sup> / Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Mn	-1.18
Cr <sup>2+</sup> / Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Cr	-0.913
V <sup>3+</sup> / V	V <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	V	-0.876
Zn <sup>2+</sup> / Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Zn	-0.762
Cr <sup>3+</sup> / Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	Cr	-0.74
Fe <sup>2+</sup> / Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Fe	-0.44
Cd <sup>2+</sup> / Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Cd	-0.402
In <sup>3+</sup> / In	In <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	In	-0.342
Co <sup>2+</sup> / Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Co	-0.277
Ni <sup>2+</sup> / Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Ni	-0.250
Sn <sup>2+</sup> / Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Sn	-0.136
Pb <sup>2+</sup> / Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Pb	-0.126
Fe <sup>3+</sup> / Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	Fe	-0.036
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	0.000
Cu <sup>2+</sup> / Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Cu	0.337
Hg <sup>2+</sup> / Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	2 Hg	0.789
Ag <sup>2+</sup> / Ag	Ag <sup>2+</sup> + 1e <sup>-</sup>	Ag	0.799
Hg <sup>2+</sup> / Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Hg	0.857
Pd <sup>2+</sup> / Pd	Pd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Pd	0.987
Pt <sup>2+</sup> / Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	Pt	1.19
Au <sup>3+</sup> / Au	Au <sup>2+</sup> + 3e <sup>-</sup>	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**





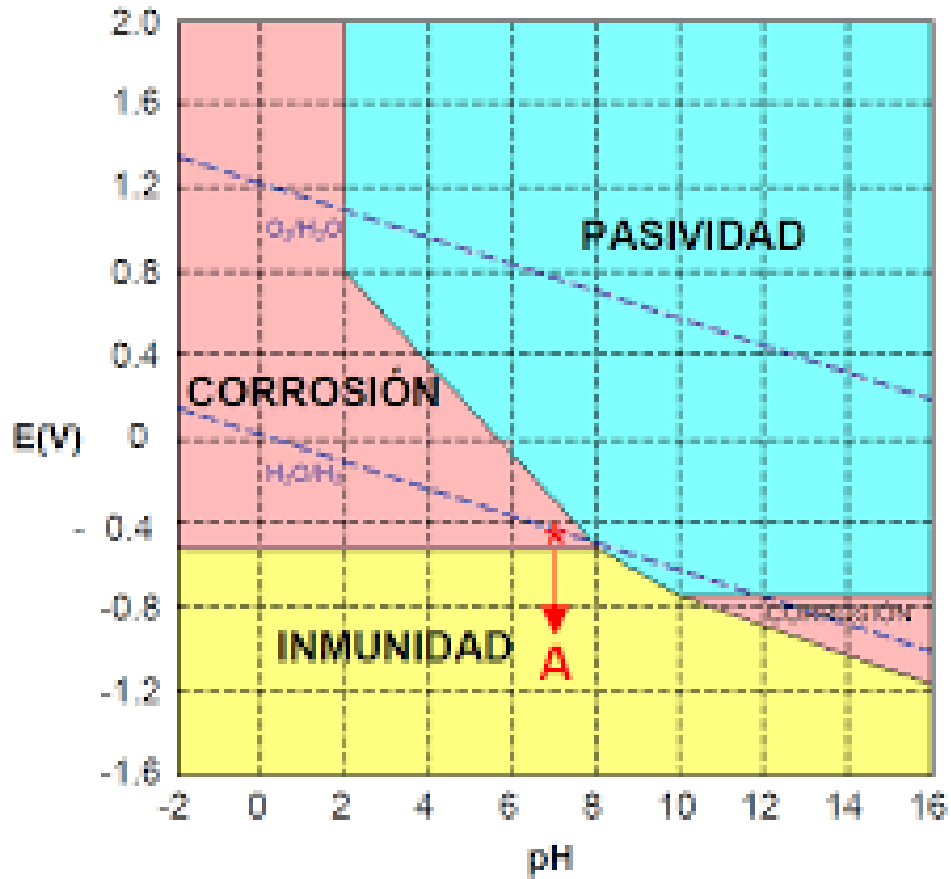
# Interpretación de los Diagramas de Pourbaix

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  $25^{\circ}\text{C}$ )
- 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.**