



# Construcción Diagramas de Pourbaix

Electroquímica 1540 y  
Fisicoquímica de Iónica y Electrónica 1401

**Dra. Karina Cruz Hernández**



# Diagramas de Pourbaix

## Construcción

**Los Diagramas de Pourbaix se construyen a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y de la constante de equilibrio de las distintas especies metálicas**



# Diagramas de Pourbaix

## Construcción

- ▶ Recopilar los valores de **energías libres de Gibbs** de formación estándar ( $\Delta G_f^\circ$ ) de todas las especies implicadas.
- ▶ Escribir las ecuaciones de las diferentes **reacciones** en las que intervienen las especies.
- ▶ Calcular las **condiciones de equilibrio** de las distintas reacciones
- ▶ Realizar la **representación del diagrama de Pourbaix** a partir de las condiciones de equilibrio calculadas previamente



# Diagramas de Pourbaix

## Construcción

Usando al cobre  
como ejemplo y  
tomando de la literatura  
los valores de Energía  
libre de Gibbs

\* En la tabla anexa  
viene en Kcal/mol

Especies	Número de oxidación	Estado <sup>1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ KJ/mol
H <sup>+</sup>		ac	0
H <sub>2</sub>		g	0
O <sub>2</sub>		g	0
H <sub>2</sub> O		l	- 237,178
OH <sup>-</sup>		ac	- 157,293
Cu	0	s	0
Cu <sub>2</sub> O	+1	s	- 148,1
CuO	+2	s	- 134
Cu(OH) <sub>2</sub>	+2	s	- 359,5
Cu <sup>+</sup>	+1	ac	50,3
Cu <sup>2+</sup>	+2	ac	65,7
HCuO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+2	ac	- 258,9
CuO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	+2	ac	- 183,9

<sup>1</sup> ac = acuoso, s = sólido, l = líquido y g = gas.



# Diagramas de Pourbaix

## Construcción

Para el sistema cobre-agua se consideran en total ocho especies:

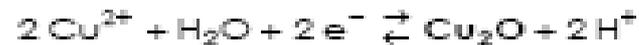
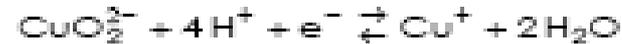
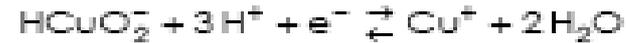
- ▶ Cuatro especies sólidas:  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .
- ▶ Cuatro especies acuosas:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{HCuO}_2^-$  y  $\text{CuO}_2^{2-}$



# Diagramas de Pourbaix

## Construcción

Las ecuaciones son:





# Diagramas de Pourbaix

## Construcción

Las ecuaciones son:





# Diagramas de Pourbaix

## Construcción

Se realiza el cálculo de las condiciones de equilibrio para las ecuaciones de interés.



# Diagramas de Pourbaix

## Construcción

para las reacciones electroquímicas con  $H^+$ :

- ▶ se utiliza la ecuación de Nernst para determinar el potencial de equilibrio
- ▶ se calcula el potencial estándar
- ▶ y la energía libre de la reacción



# Diagramas de Pourbaix

## Ecuación de Nernst

$$E_e = E^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\ ]_{ox}}{[\ ]_{red}}$$

$E_e$  = potencial de equilibrio

$E^0$  = potencial estándar de equilibrio

$[\ ]_{ox}$  = Concentración de la especie oxidada

$[\ ]_{red}$  = Concentración de la especie reducida

R = constante de los gases, 8.31 J/°mol, 1.98x10<sup>-3</sup> Kcal/molK

T = temperatura absoluta en °K.



# Diagramas de Pourbaix

## Ecuación de Nernst

$$E_e = E^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

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



# Diagramas de Pourbaix

## Cálculo del potencial Estándar

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{nF}$$

Donde  $\Delta G$  se calcula:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^o (\textit{productos}) - \sum \Delta G_f^o (\textit{reactivos})$$

F = constante de Faraday, 23.06 Kcal/molV



# Diagramas de Pourbaix

## Construcción

para las reacciones electroquímicas sin  $H^+$ :

- ▶ se utiliza la ecuación de Nernst para determinar el potencial de equilibrio



# Ecuación de Nernst

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

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



# Diagramas de Pourbaix

## Construcción

para las reacciones químicas con  $H^+$ :

- ▶ se determina la constante de equilibrio y se calcula el pH con la ecuación del logaritmo de la constante de equilibrio

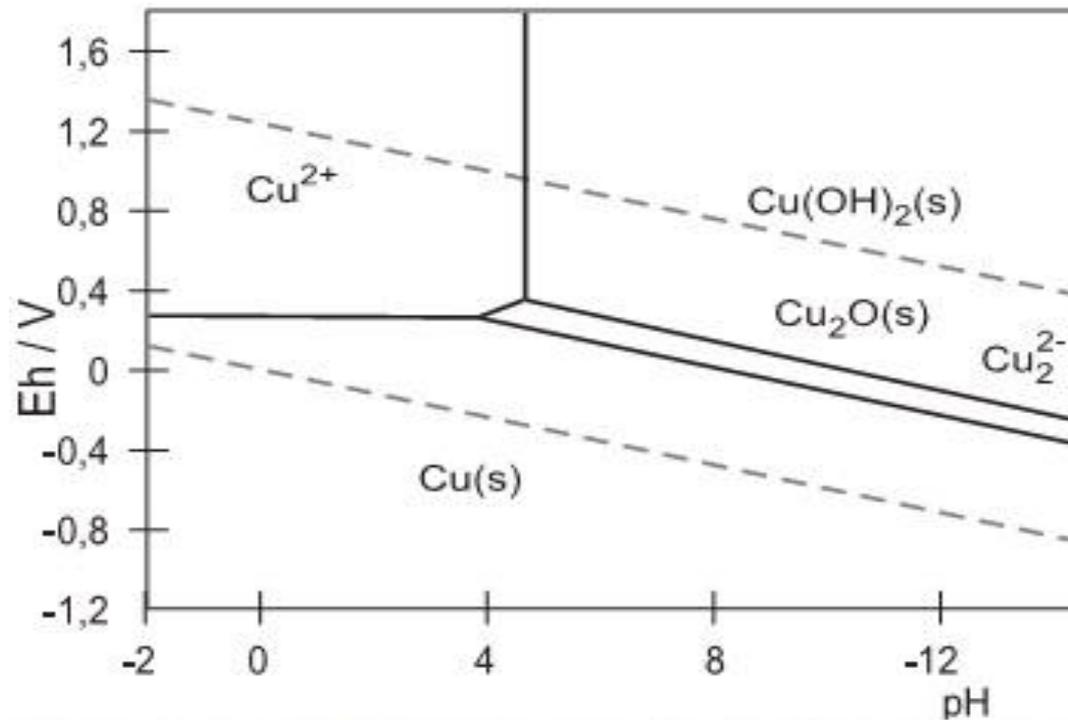
$$K = \left[ \frac{(B)^p (H_2O)^c}{(A)^a (H^+)^m} \right]$$

$$\log K = - \frac{\Delta G^\circ}{2.303 RT}$$



# Diagrama de Pourbaix del Cu

Una vez calculadas las condiciones de equilibrio para las distintas reacciones, se grafica el diagrama





# Interpretación de los Diagramas de Pourbaix

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



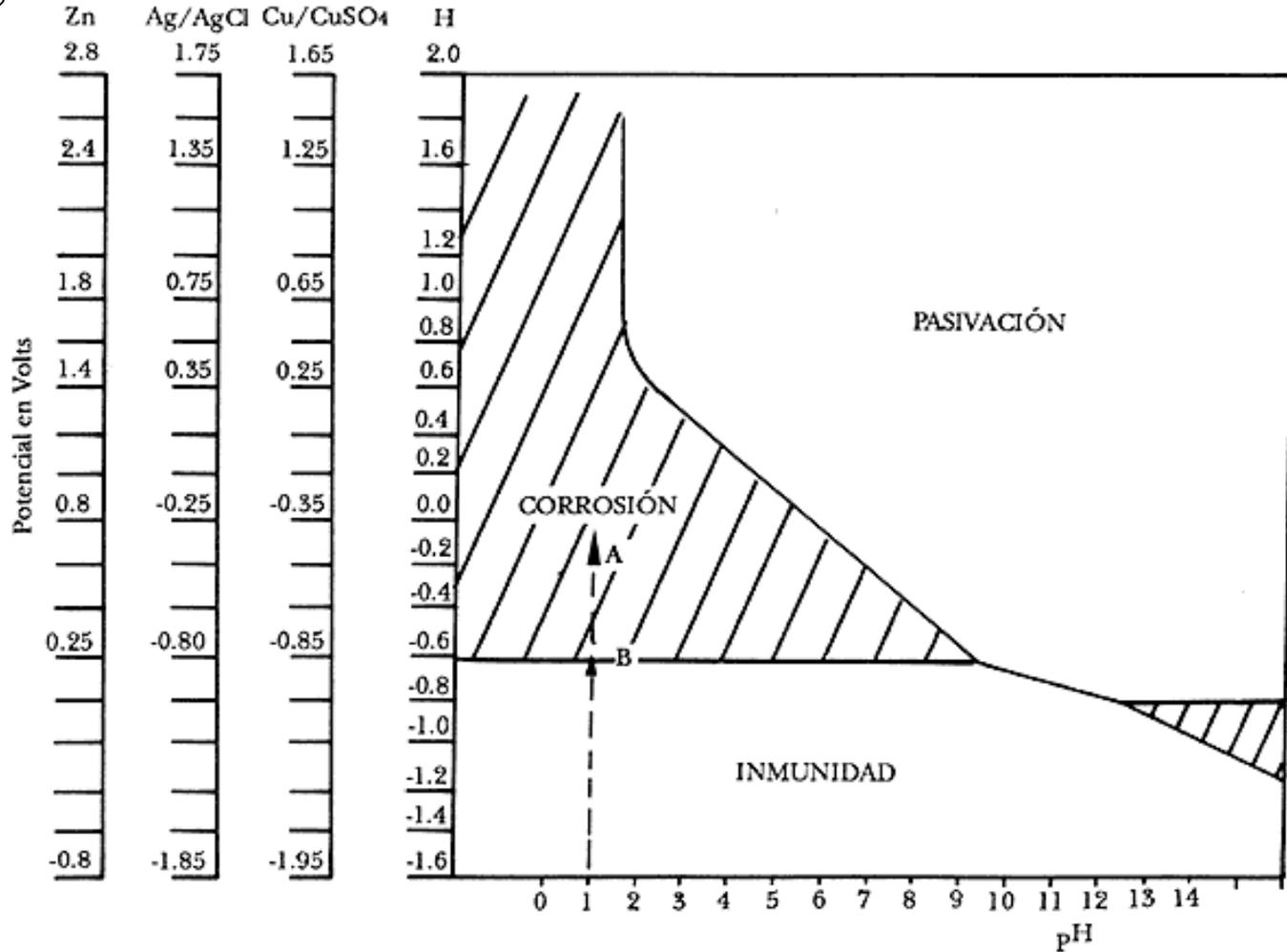
# Interpretación de los Diagramas de Pourbaix

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 del Fe





# Usos Diagramas de Pourbaix

**Los Diagramas de Pourbaix son utilizados en los campos de electrolisis industrial, recubrimientos, electro-obtención, 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.**



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

