

# CLASE 10. DIAGRAMAS TIPO POURBAIX

1

## DIAGRAMAS TIPO POURBAIX

Un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial (ordenada) en función del pH (abscisa) para un sistema redox.

El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos, se pueden construir a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos formados en el sistema de estudio (especies solubles e insolubles).

La presencia de agentes complejantes, como por ejemplo, cloruros, bromuros, cianuros, amoníaco, carbonatos, etc., puede modificar apreciablemente los diagramas de Pourbaix debido a la formación con el metal de complejos altamente estables en disolución o de sales insolubles. Como consecuencia, en los diagramas aparecen nuevas zonas de predominio para las especies iónicas en disolución y nuevos precipitados.

2

## DIAGRAMAS TIPO POURBAIX

Los diagramas de Pourbaix son de gran valor en la descripción de los procesos electroquímicos y químicos de sistemas acuosos y no acuosos, son particularmente útiles para definir las condiciones de precipitación o disolución selectiva (que involucren intercambio de electrones) en procesos tales como la extracción hidrometalúrgica y la pasivación de metales. (Rojas A. , 1995)

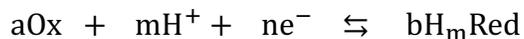


3

## POTENCIAL CONDICIONAL

Siempre que en una reacción se encuentren los iones  $H^+$  y  $OH^-$ , ésta se verá afectada por el pH, las reacciones redox no son la excepción. (Rojas A., 1993).

Por lo tanto, el potencial de un equilibrio que tenga la forma:



Planteando su ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]^a [H^+]^m}{[H_mRed]^b}$$

4

## POTENCIAL CONDICIONAL

Aplicando leyes de los logaritmos:

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{H}_m\text{Red}]^b} + \frac{0.06}{n} \log [\text{H}^+]^m$$

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{H}_m\text{Red}]^b} + \frac{m * 0.06}{n} \log [\text{H}^+]$$

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

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{H}_m\text{Red}]^b} - \frac{m * 0.06}{n} \text{pH}$$

5

## POTENCIAL CONDICIONAL

Como se puede observar, sin importar el valor de potencial estándar o el valor de la relación de concentraciones entre el oxidante y reductor, el resultado final del potencial se verá modificado por el valor de pH, por lo tanto, el potencial resultante se convierte en potencial condicional (de pH) denotándose de la manera  $E'$

$$E' = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{H}_m\text{Red}]^b} - \frac{m * 0.06}{n} \text{pH}$$

6

## EQUILIBRIOS REDOX GENERALIZADOS

Al igual que en las representaciones gráficas de los complejos y solubilidad y precipitación (DZP y DEP respectivamente), para la construcción de los Diagramas Tipo Pourbaix (**DTP**) es necesario utilizar el esquema de especies generalizadas.

Sin olvidar que en los sistemas redox los componentes presentan diferentes estados de oxidación (a diferencia de los sistemas ya mencionados) es necesario diferenciar un sistema generalizado redox de un sistema generalizado no redox.

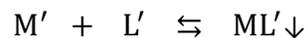
7

## EQUILIBRIOS REDOX GENERALIZADOS

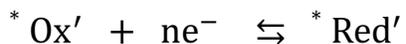
Equilibrio generalizado de complejación:



Equilibrio generalizado de precipitación:



Como se observa en estas representaciones solo indican un estado físico de la especie, ya sea en disolución o en forma de precipitado, para compensar esta representación en los equilibrios redox se hace la denotación con un asterisco (\*) antes de la especie para simbolizar que se puede encontrar en estado sólido o en disolución (Rojas A. , 1995).



8

## CONSTRUCCIÓN DE UN DIAGRAMA TIPO POURBAIX

Los Diagramas tipo Pourbaix (DTP) son representaciones gráficas  $E'=f(\text{pH})$  para sistemas multicomponentes, multirreaccionantes y multifásicos. (Rojas A. , 1995)

En los cuales se fijan las concentraciones de las especies involucradas, así como el intervalo de pH para el cual es válida la reacción. El resultado es una representación bidimensional en el plano  $E'/\text{pH}$ .

Para construirlo, se utilizan todos los datos reportados para el sistema como: constantes de complejación, ácido base, solubilidad y potenciales estándar los cuales son obtenidos de tablas.

9

## CONSTRUCCIÓN DE UN DIAGRAMA TIPO POURBAIX

La complejidad de los DTP puede ser tanta como condiciones sean impuestas. Un DTP condicional es aquel que solo presenta una sola condición, son los más sencillos de realizar, generalmente dependen del pH.

Al introducir alguna otra especie a una concentración determinada, se vuelve una condición más, por lo que el diagrama se vuelve bicondicional y así sucesivamente.

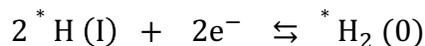
Sin importar el número de condiciones que contenga el diagrama, al igual que los diagramas DZP, DEP, DFC, los DTP tienen que cumplir con la continuidad entre los intervalos, es decir, todas las funciones deben coincidir en las fronteras.

10

## CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL HIDRÓGENO

Para comenzar con la metodología de construcción de los DTP se empezará con el sistema más sencillo, el sistema de referencia de hidrógeno.

Para comenzar la construcción del diagrama, primero se establece la semirreacción generalizada de reducción:



Consultar la literatura para obtener el dato de  $E^0$  para este sistema:

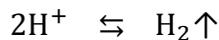
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0.00 \text{ V}$$

Recordemos que este es el electrodo estándar de hidrógeno, que por convenio se le asigna un valor de  $E^0$  de 0.00 V.

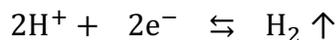
11

## CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL HIDRÓGENO

Se colocan las especies representativas de la reacción con balanceo de masa:



Se procede a balancear la carga de la semirreacción con electrones:



Se plantea la ecuación de Nernst para la semirreacción:

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[p\text{H}_2]}$$

Los valores entre corchetes corresponden a las concentraciones molares de cada una de las especies participantes, en el caso de los gases será la presión parcial (consideraremos 1), cuando se tiene un precipitado o un líquido puro se considera valor de 1.

12

## CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL HIDRÓGENO

Sustituyendo valores tenemos:

$$E = 0.00 + \frac{0.06}{2} \log [H^+]^2$$

Aplicando leyes de logatimos:

Recordando la definición de  $pH = -\log [H^+]$ :

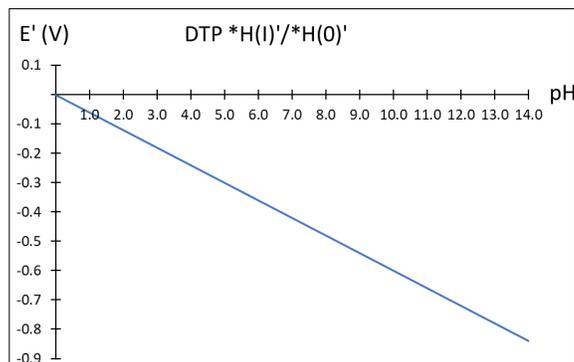
13

## CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL HIDRÓGENO

Se evalúa el valor del potencial condicional para el intervalo de pH:

0.0,  
14.0,

Se grafican los puntos obtenidos para obtener el DTP:



14

## CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL HIDRÓGENO

El equilibrio solo contiene un intervalo, por lo que se realiza la distribución de especies representativas:

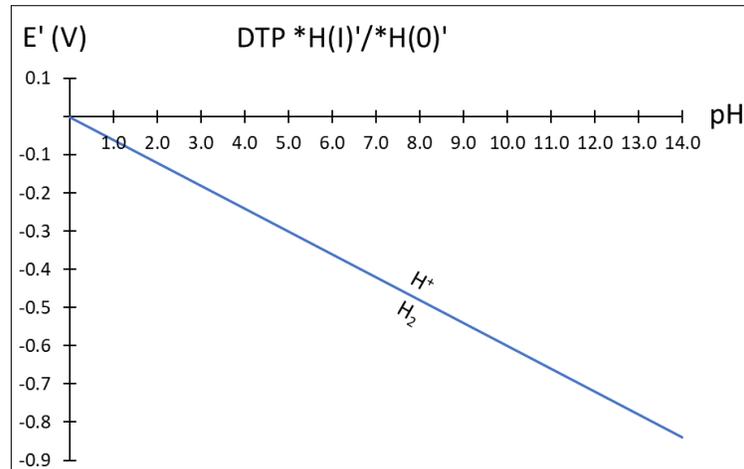


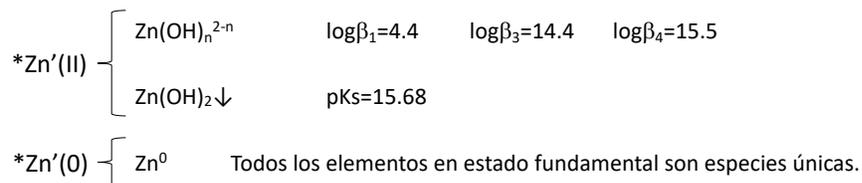
Diagrama Tipo Pourbaix (DTP) para el sistema  $*H(I)/*H_2(O)$ ,  $E' = f(pH)$ .<sup>15</sup>

## DTP PARA EL SISTEMA \*Zn(II) / \*Zn (0) / H<sub>2</sub>O

Para empezar la construcción del DTP se deben identificar las especies involucradas, para el caso del elemento Zinc, se tienen los siguientes estados de oxidación: Zn(II) y Zn(0).

El siguiente paso es encontrar la dependencia de cada una de las especies con el pH. Para eso se busca la formación de complejos solubles y precipitados, es decir, los datos para construir los DZP y DEP.

### Datos:



$$E_{Zn^{2+}/Zn^0}^0 = -0.762 \text{ V}$$

Con los datos se construye el DEP para Zn(II),  $pZn'_{sat} = f(pH)$ .

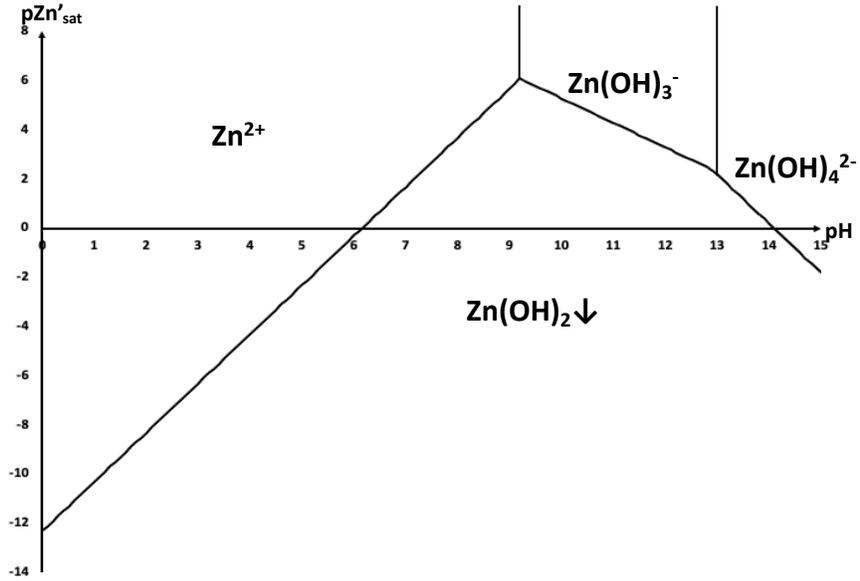


Diagrama de Existencia Predominio (DEP) para el sistema Zn (II) / H<sub>2</sub>O,  $pZn'_{sat} = f(pH)$

### DTP PARA EL SISTEMA \*Zn(II) / \*Zn (0) / H<sub>2</sub>O

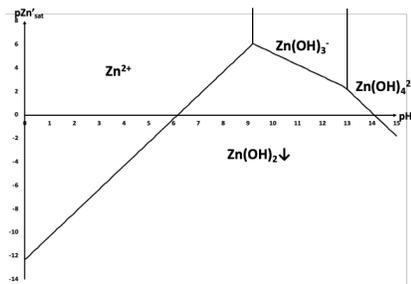


Diagrama de Existencia Predominio (DEP) para el sistema Zn (II) / H<sub>2</sub>O,  $pZn(II)'_{sat} = f(pH)$

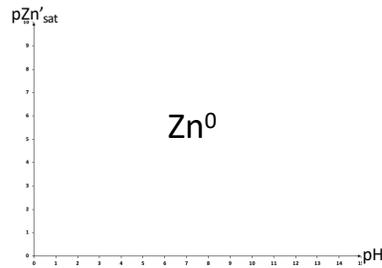
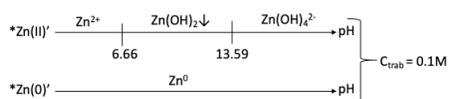


Diagrama de Existencia Predominio (DEP) para el sistema Zn (0) / H<sub>2</sub>O,  $pZn(0)'_{sat} = f(pH)$

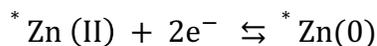
Se elige la concentración de trabajo, que para este caso será 0.1M.



## DTP PARA EL SISTEMA \*Zn(II) / \*Zn (0) / H<sub>2</sub>O



SEMIRREACCIÓN GENERALIZADA  
DE REDUCCIÓN:



Las semirreacciones de reducción representativas son:

Si  $\text{pH} \leq 6.66$

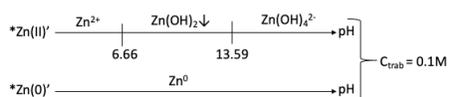


$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{0.06}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

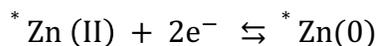
$$E' = \begin{cases} 0.0, \\ 6.66, \end{cases}$$

19

## DTP PARA EL SISTEMA \*Zn(II) / \*Zn (0) / H<sub>2</sub>O

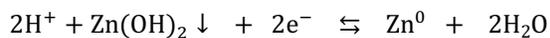
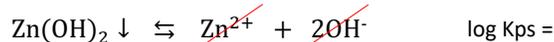
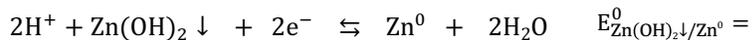


SEMIRREACCIÓN GENERALIZADA  
DE REDUCCIÓN:



Las semirreacciones de reducción representativas son:

Si  $6.66 \leq \text{pH} \leq 13.59$



20

## LEY DE HESS

### Keq

La constante de equilibrio es una propiedad extensiva (depende del tamaño del sistema).

### E<sup>0</sup>

El potencial es una propiedad intensiva (no depende del tamaño del sistema).

### ΔG

La energía libre de Gibbs es una propiedad que podemos relacionar con la Keq y con el E<sup>0</sup>. Lo anterior nos permitirá poder hacer la ley de Hess.

Cualquier reacción electroquímica puede presentarse como una combinación de dos medias reacciones las cuales producen un solo potencial, que está determinado por la relación:

$$-\Delta G = nFE$$

21

## LEY DE HESS

El signo negativo en la energía libre de Gibbs representa un proceso espontáneo así que recordando el convenio IUPAC para las semirreacciones, un proceso espontáneo está escrito en el sentido de la reducción, por lo que la expresión anterior representa el cálculo de la energía de Gibbs para una semirreacción de reducción:

$$\Delta G_{red}^0 = -nFE^0 \qquad \Delta G_{red}^0 = -nE^0 \text{ (eV)}$$

De manera análoga una semirreacción escrita en el sentido de la oxidación es un proceso no espontáneo, por lo tanto, tiene un valor de energía de Gibbs positivo.

$$\Delta G_{ox}^0 = +nFE^0 \qquad \Delta G_{ox}^0 = +nE^0 \text{ (eV)}$$

Así, en el Convenio Europeo (IUPAC), al escribir un equilibrio en sentido de la oxidación, se invierte el signo al cambio de la energía libre de Gibbs del proceso asociado, y no al potencial de electrodo.

22

## LEY DE HESS

Por otro lado, hay que recordar que para cualquier reacción química es posible definir un valor de  $\Delta G^0$  con la siguiente expresión:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

Sustituyendo los valores de las constantes:

$$\Delta G^0 = \left( \frac{-8.314 \text{ J}}{\text{K mol}} \right) \left( \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ J}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23}} \right) (298.15 \text{ K}) \ln K_{eq}$$

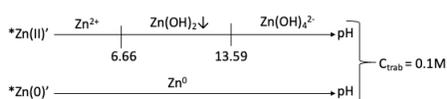
$$\Delta G^0 = -0.0257 \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^0 = -2.303 * 0.0257 \log K_{eq}$$

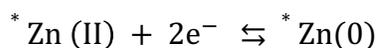
$$\Delta G^0 = -0.06 \log K_{eq}$$

23

## DTP PARA EL SISTEMA \*Zn(II) / \*Zn (0) / H<sub>2</sub>O

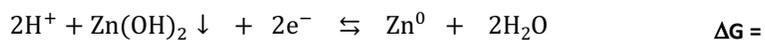
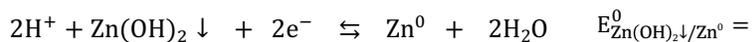


SEMIRREACCIÓN GENERALIZADA DE REDUCCIÓN:



Las semirreacciones de reducción representativas son:

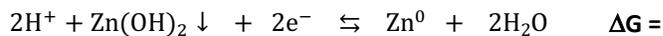
Si  $6.66 \leq \text{pH} \leq 13.59$



24

## DTP PARA EL SISTEMA \*Zn(II) / \*Zn (0) / H<sub>2</sub>O

Si  $6.66 \leq \text{pH} \leq 13.59$



$$\Delta G_{\text{red}}^0 = -nE^0$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G_{\text{red}}^0}{n} \quad E^0 = -\frac{\Delta G}{2e}$$

Planteando la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow / \text{Zn}^0}^0 + \frac{0.06}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

$$E' = \begin{cases} 6.66, \\ 13.59, \end{cases}$$

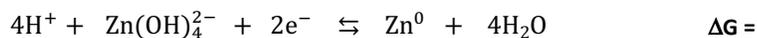
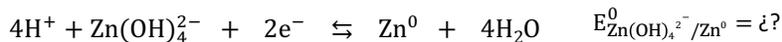
25

## DTP PARA EL SISTEMA \*Zn(II) / \*Zn (0) / H<sub>2</sub>O



Las semirreacciones de reducción representativas son:

Si  $\text{pH} \geq 13.59$

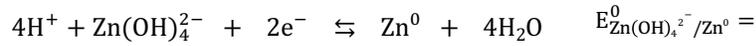


26

## DTP PARA EL SISTEMA \*Zn(II) / \*Zn (0) / H<sub>2</sub>O

Las semirreacciones de reducción representativas son:

Si  $\text{pH} \geq 13.59$



$\Delta G =$

$$E^0 = - \frac{\Delta G_{\text{red}}^0}{n} \quad E^0 = - \frac{\Delta G}{2e}$$

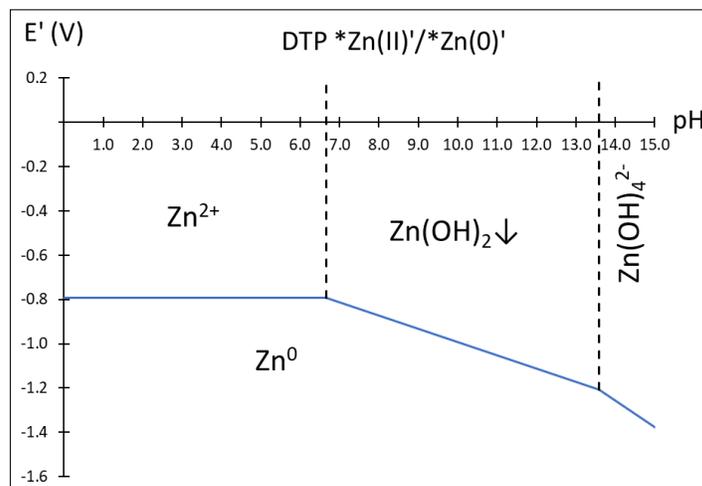
$$E = E_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{0.06}{2} \log [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}][\text{H}^+]^4$$

$$E' = \begin{cases} 13.59, \\ 15.0, \end{cases}$$

27

## DTP PARA EL SISTEMA \*Zn(II) / \*Zn (0) / H<sub>2</sub>O

Se asignan las especies representativas para cada estado de oxidación:

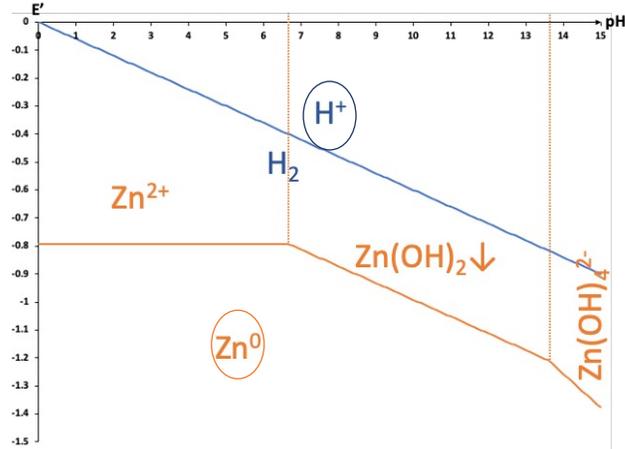


DTP para el sistema \*Zn(II)' / \*Zn(0)' / H<sub>2</sub>O, a una  $C_{\text{trab}}=0.1\text{M}$

28

## USO DE DTP PARA PREDICCIÓN DE REACCIONES REDOX

Se pone en contacto  $Zn^0$ , en una solución de HCl 0.1M y en otra de HCl  $10^{-5}M$ . Establecer la reacción redox que ocurre y calcular la  $Keq'$  para cada caso, concluyendo cuál de ellas será más espontánea.



29

## USO DE DTP PARA PREDICCIÓN DE REACCIONES REDOX

Se pone en contacto  $Zn^0$ , en una solución de HCl 0.1M y en otra de HCl  $10^{-5}M$ . Establecer la reacción redox que ocurre y calcular la  $Keq'$  para cada caso, concluyendo cuál de ellas será más espontánea.

Plantear las semirreacciones de oxidación y reducción balanceadas por masa y por carga:

Semirreacción de reducción

Semirreacción de oxidación

Como intercambian el mismo número de electrones, es posible sumarlas directamente:

$$\Delta G =$$

$$\Delta G =$$

$$\Delta G =$$

$$\Delta G = -0.06 \log Keq$$

30

## USO DE DTP PARA PREDICCIÓN DE REACCIONES REDOX

Se pone en contacto  $Zn^0$ , en una solución de HCl 0.1M y en otra de HCl  $10^{-5}M$ . Establecer la reacción redox que ocurre y calcular la  $K_{eq}'$  para cada caso, concluyendo cuál de ellas será más espontánea.

$$\Delta G =$$

$$\Delta G = -0.06 \log K_{eq}$$

$$\log K_{eq} = \frac{\Delta G}{-0.06} =$$

$$K_{eq} = 10$$

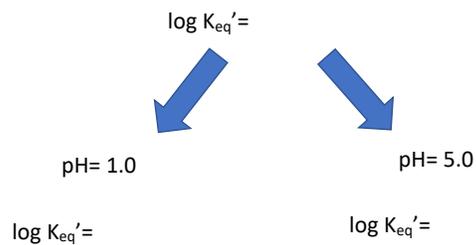
$$\log K_{eq}' =$$

31

## USO DE DTP PARA PREDICCIÓN DE REACCIONES REDOX

Se pone en contacto  $Zn^0$ , en una solución de HCl 0.1M y en otra de HCl  $10^{-5}M$ . Establecer la reacción redox que ocurre y calcular la  $K_{eq}'$  para cada caso, concluyendo cuál de ellas será más espontánea.

$$K_{eq} =$$



32

Tarea: Trazar el DTP para el sistema  $Al^{(III)} / Al^{(0)} / H_2O$

Analizar qué tan factible sería atacar una muestra de Al metálico con HCl, establecer el equilibrio redox y verificar su dependencia con el pH.

Tarea: Trazar el DTP para el sistema  $Ag^{(I)} / Ag^{(0)} / H_2O$

Analizar qué tan factible sería atacar una muestra de Ag metálica con HCl, establecer el equilibrio redox y verificar su dependencia con el pH.