

CLASE 12. DIAGRAMAS TIPO POURBAIX BAJO DOBLE AMORTIGUAMIENTO

1

DTP BAJO DOBLE AMORTIGUAMIENTO

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

DTP BAJO DOBLE AMORTIGUAMIENTO

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.

3

ATAQUE DE METALES NOBLES

Los metales nobles son aquellos metales que tienden a mantenerse estables sin reaccionar con otros elementos, especialmente con el oxígeno, por lo que no se oxidan y son resistentes a la corrosión. Por lo tanto, son muy usados por estas características en joyería y sistemas electrónicos complejos que ameritan que sus componentes no sufran cambios ni reacciones química indeseadas.

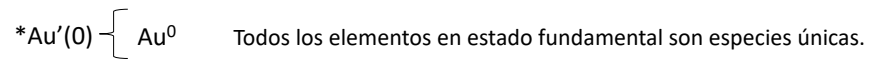
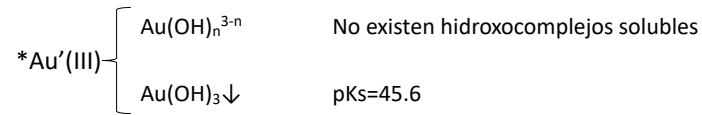
La «nobleza» de estos metales se basa precisamente en el detalle de que pueden ser manipulados y usados para fines duraderos y estables en el tiempo, por lo que no se corroen, garantizando de esta forma la calidad de los sistemas o productos donde son utilizados.

Los más conocidos son el oro y la plata (seminoble). Además del Platino, Paladio Rutenio, Osmio, Rodio, Iridio, etc.

4

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SITEMA *Au(III)'/*Au(0)'/H₂O

El estado de oxidación +I solo es estable en estado sólido o en forma de complejos estables como el anión lineal $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, ya que en disolución se desproporciona en oro y oro(III).

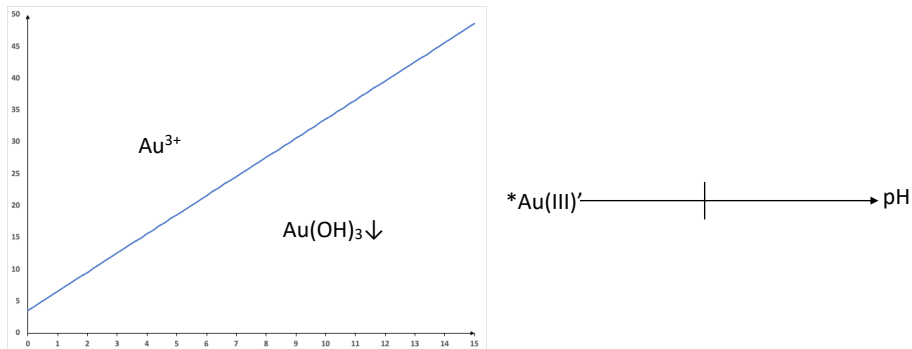


$$E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0}^0 = 1.52 \text{ V}$$

5

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SITEMA *Au(III)'/*Au(0)'/H₂O

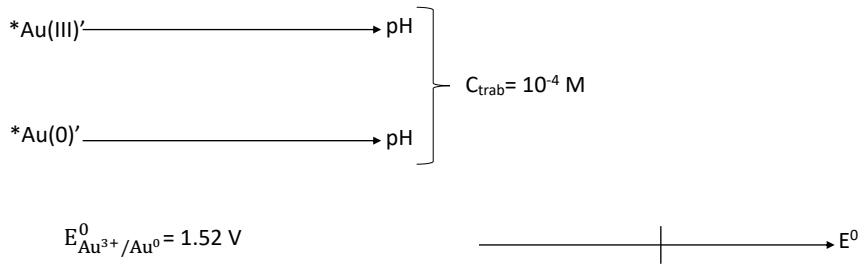
Con los datos anteriores se construyen los DEP para cada estado de oxidación y se realiza un corte a una concentración trabajo igual a 10^{-4} M.



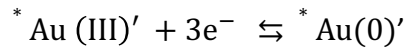
DEP para las especies de Au(III), $\text{pAu}'_{\text{sat}} = f(\text{pH})$

6

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SISTEMA *Au(III)'/*Au(0)'/H₂O

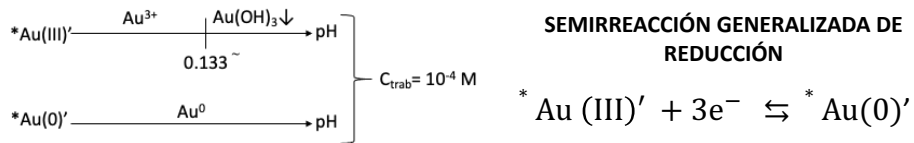


SEMIRREACCIÓN GENERALIZADA DE REDUCCIÓN



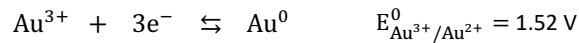
7

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SISTEMA *Au(III)'/*Au(0)'/H₂O



Las semirreacciones de reducción representativas son:

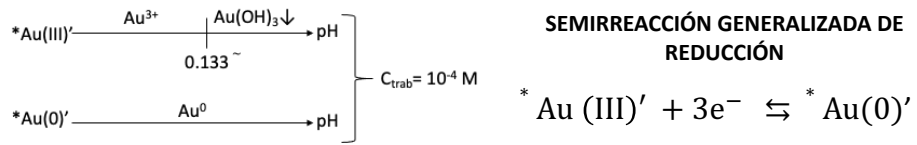
Si $\text{pH} \leq 0.133$



$$E' = \begin{cases} 0.0, \\ 0.133, \end{cases}$$

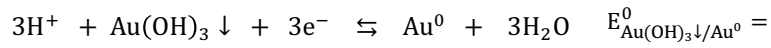
8

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SITEMA *Au(III)'/*Au(0)'/H₂O



Las semirreacciones de reducción representativas son:

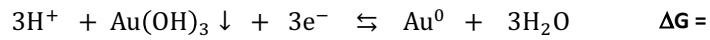
Si pH ≥ 0.133 ~



9

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SITEMA *Au(III)'/*Au(0)'/H₂O

Si pH ≥ 0.133 ~



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

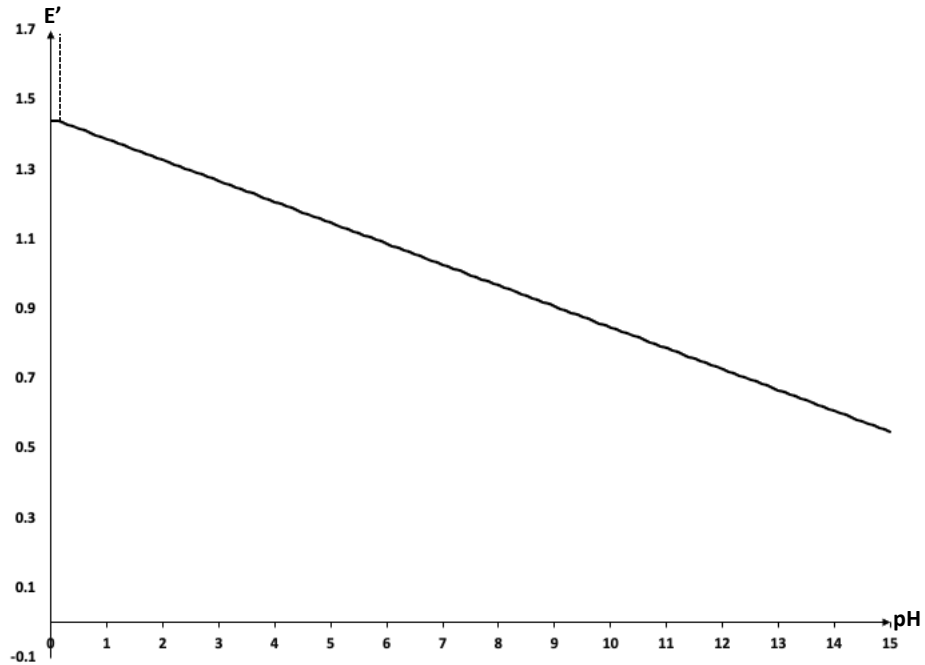
$$E^0 = - \frac{\Delta G_{\text{red}}^0}{n}$$

Planteando la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Au(OH)}_3 \downarrow / \text{Au}^0}^0 + \frac{0.06}{3} \log [\text{H}^+]^3$$

$$E' = \left. \begin{array}{l} 0.133 \sim, \\ 7.45, \end{array} \right\}$$

10



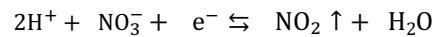
DTP para el sistema *Au(III)'/*Au(0)'/H₂O, E'=f(pH), a C_{trab}=10⁻⁴M

11

ATAQUE DE METALES NOBLES

Los metales con potenciales de reducción negativos se atacarán con ácidos no oxidantes (como el HCl). Los más nobles con ácidos oxidantes (HNO₃) o con agua regia (Au, Pt, Pd, etc).

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^0 = 0.94 \text{ V}$$



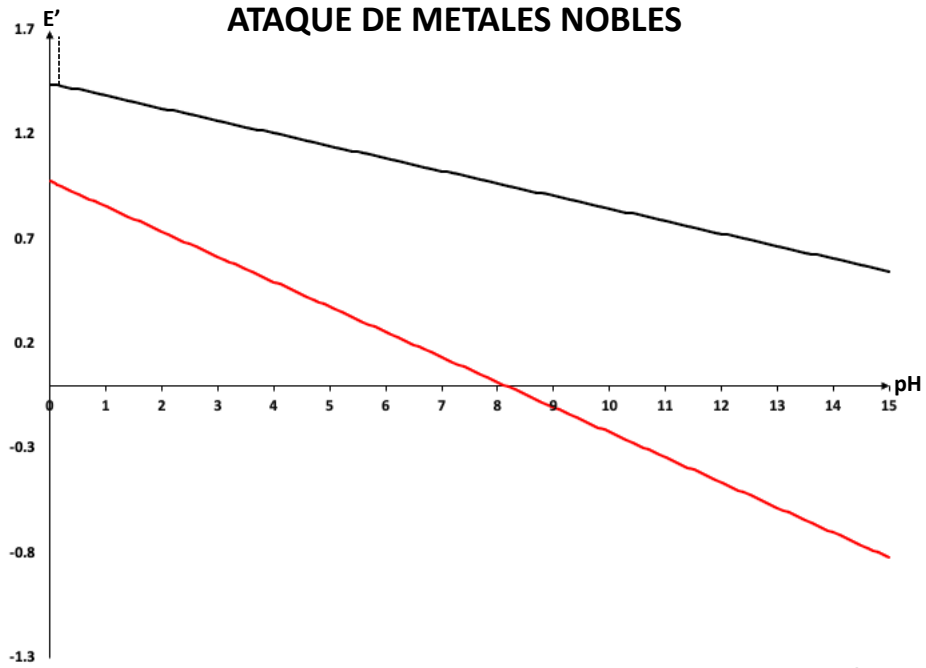
Suponiendo que el HNO₃ concentrado tiene una concentración 17M y que hacemos una dilución de una parte de HNO₃ concentrado por 3 de agua:

$$E = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^0 + 0.06 \log [\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2$$

$$[\text{HNO}_3] = 4.25 \text{ M}$$

$$E = \begin{matrix} 0, \\ | \\ 14.0, \end{matrix}$$

12



13

ATAQUE DE METALES NOBLES

Se pone en contacto Au^0 , en una solución de HNO_3 4.25 M. Establecer la reacción redox que ocurre y calcular la K_{eq} , concluyendo si el ataque al Au^0 por el medio oxidante será espontáneo.



→ E^0

Log K_{eq} =

Log K_{eq}' =

14

ATAQUE DE METALES NOBLES

El Agua regia (del lat. Aqua regia, Agua real) es una solución altamente corrosiva y fumante, de color amarillo, formada por la mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido clorhídrico concentrado generalmente en la proporción de una en tres. Fue llamada de esa forma porque puede disolver aquellos llamados metales regios, reales, o metales nobles.

Suponiendo que se prepara agua regia con una mezcla de HNO₃ y HCl concentrados, en relación 1:3, las concentraciones de NO₃⁻ y Cl⁻ en la mezcla será:

$$[\text{HNO}_3]_{\text{conc}} = 17\text{M}$$

$$[\text{HCl}]_{\text{conc}} = 12\text{M}$$

Las concentraciones en la mezcla:

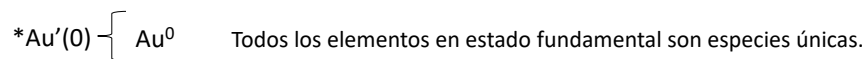
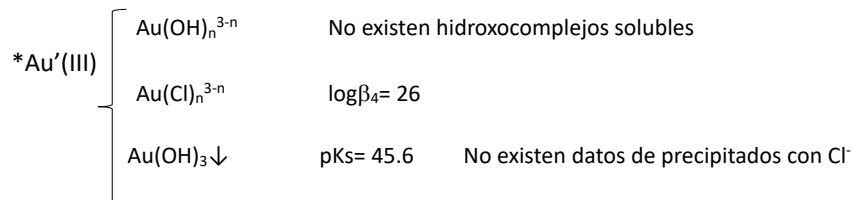
$$[\text{NO}_3^-]_{\text{mezcla}} = \quad \text{M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{mezcla}} = \quad \text{M}$$

15

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SISTEMA

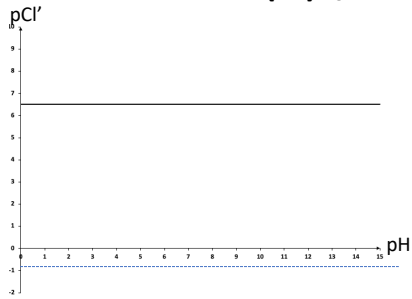
*Au(III)''/*Au(0)''/H₂O a pCl'=cte



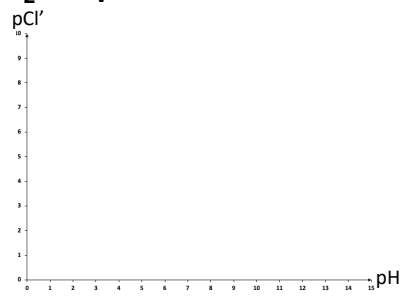
$$E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0}^0 = 1.52 \text{ V}$$

16

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SISTEMA *Au(III)''/*Au(0)''/H₂O a pCl'=cte

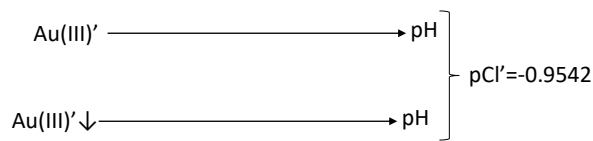


DZP para las especies de Au(III), pCl'=f(pH).



DFC para las especies de Au(III), pCl'=f(pH).

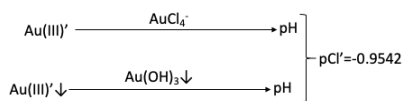
pCl'=



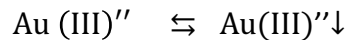
17

CONSTRUCCIÓN DEL DEP PARA EL SISTEMA Au(III)''/Cl'/H₂O a pCl'=cte

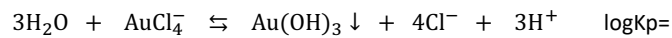
Para construir el DEP para las especies de Au(III)'' pCl'=f(pH) a pCl'=-0.9542



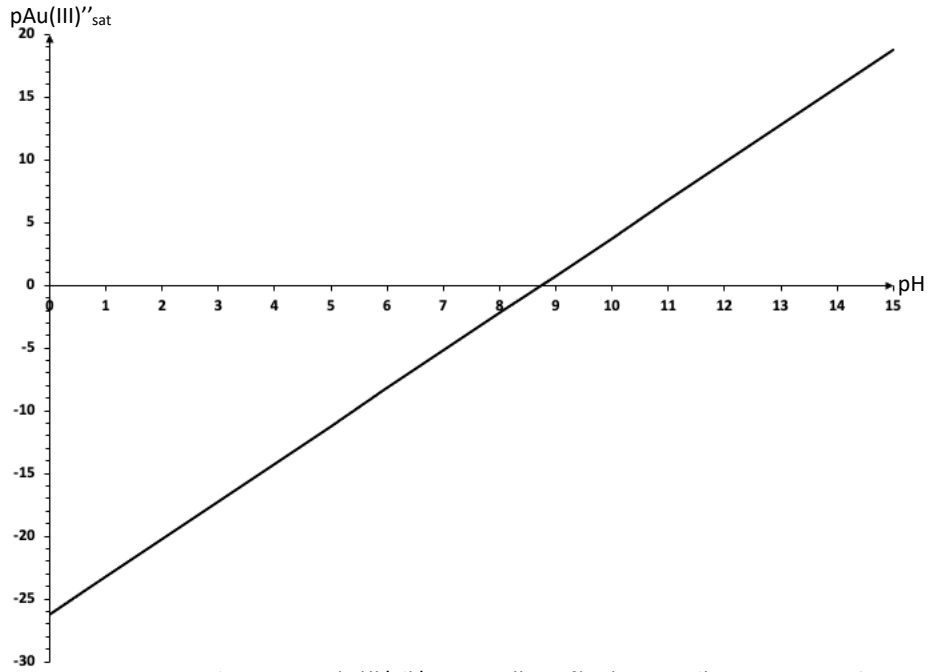
**EQUILIBRIO GENERALIZADO DE
PRECIPITACIÓN**



Para todo pH

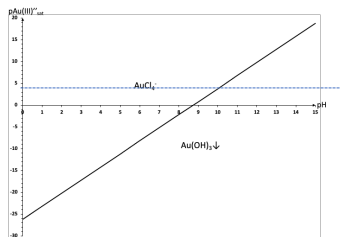


18



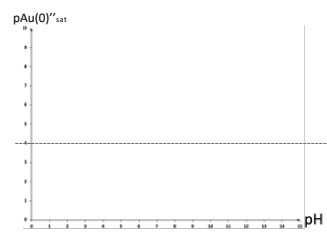
19

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SISTEMA *Au(III)''/*Au(0)''/H₂O a pCl'=cte

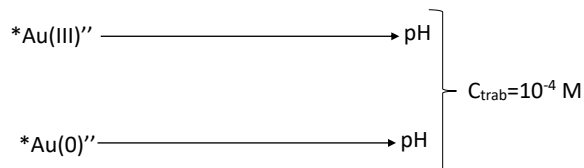


DEP para el sistema $\text{Au(III)''}/\text{Cl}'/\text{H}_2\text{O}$,
 $p\text{Au(III)''sat} = f(\text{pH})$ a un $p\text{Cl}' = -0.9542$

$p\text{Au}'' = 4.0$

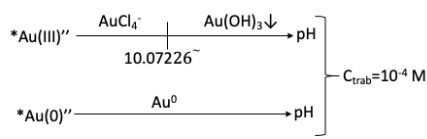


DEP para el sistema $\text{Au(0)''}/\text{Cl}'/\text{H}_2\text{O}$,
 $p\text{Au(0)''sat} = f(\text{pH})$ a un $p\text{Cl}' = -0.9542$

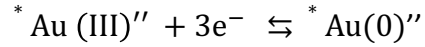


20

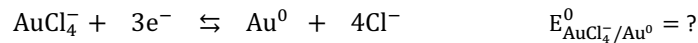
CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SITEMA *Au(III)''/*Au(0)''/H₂O a pCl'=cte



SEMIRREACCIÓN GENERALIZADA DE
REDUCCIÓN



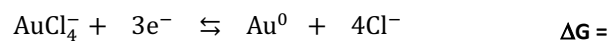
Las semirreacciones de reducción representativas son:
Si $\text{pH} \leq 10.07226$



21

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SITEMA *Au(III)''/*Au(0)''/H₂O

Si $\text{pH} \leq 10.07226$



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

$$E^0 = -\frac{\Delta G_{\text{red}}^0}{n}$$

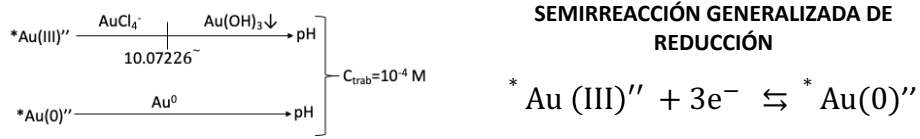
Planteando la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0}^0 + \frac{0.06}{3} \log \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Cl}^-]^4}$$

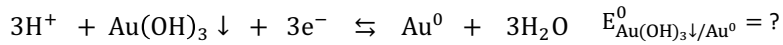
$$E'' = \begin{cases} 0.0, \\ 10.07226, \end{cases}$$

22

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SITEMA *Au(III)''/*Au(0)''/H₂O a pCl'=cte



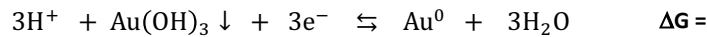
Las semirreacciones de reducción representativas son:
Si $\text{pH} \geq 10.07226$



23

CONSTRUCCIÓN DEL DTP PARA EL SITEMA *Au(III)'/*Au(0)'/H₂O

Si $\text{pH} \geq 10.07226$



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

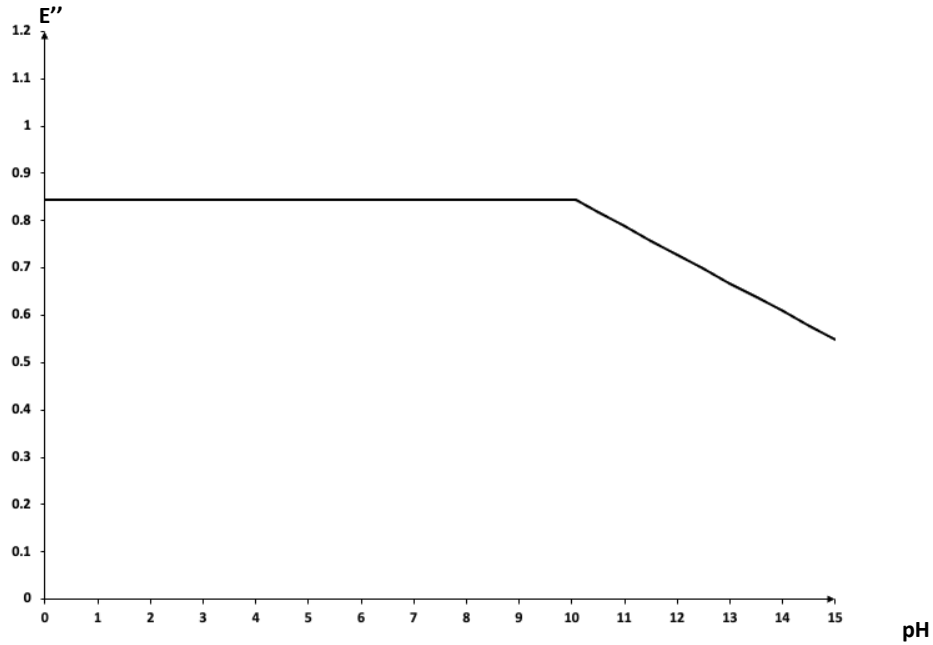
$$E^0 = -\frac{\Delta G_{\text{red}}^0}{n}$$

Planteando la ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Au(OH)}_3 \downarrow / \text{Au}^0}^0 + \frac{0.06}{3} \log [\text{H}^+]^3$$

$$E' = \left. \begin{array}{l} 10.07226, \\ 7.45, \end{array} \right\}$$

24



DTP para el sistema $\text{Au(III)}/\text{Au(0)}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$, a un $\text{pCl}' = -0.9542$ y una $C_{\text{trab}} = 10^{-4} \text{ M}$

ATAQUE DE METALES NOBLES

Se pone en contacto una muestra de Au0, con agua regia, preparada mezclando HNO_3 y HCl concentrados, en relación 1:3, las concentraciones de NO_3^- y Cl^- en la mezcla será:

$$[\text{HNO}_3]_{\text{conc}} = 17\text{M}$$

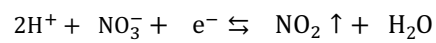
$$[\text{HCl}]_{\text{conc}} = 12\text{M}$$

Las concentraciones en la mezcla:

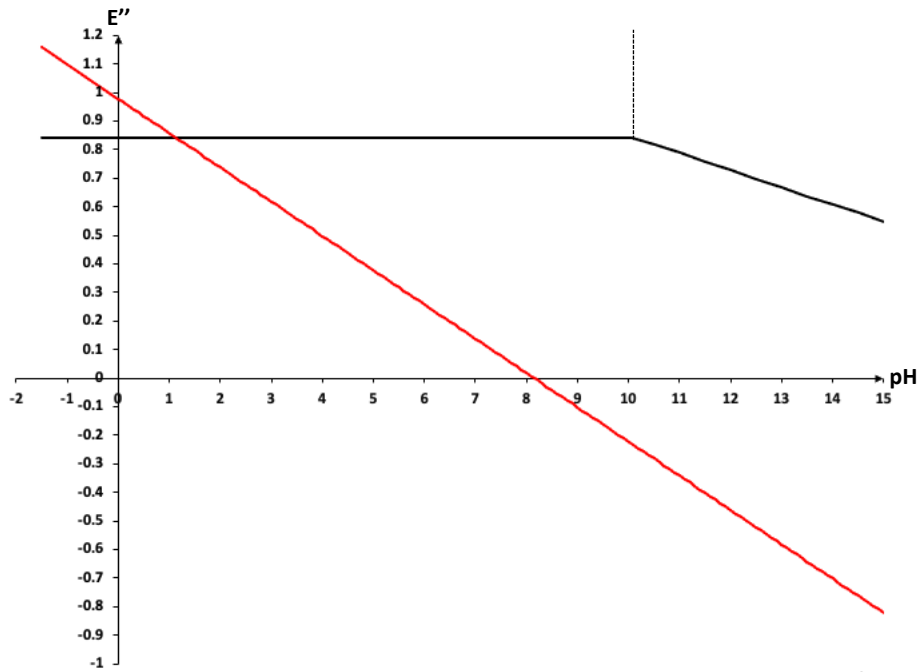
$$[\text{NO}_3^-]_{\text{mezcla}} = \quad \text{M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{mezcla}} = \quad \text{M}$$

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^0 = 0.94 \text{ V}$$



$$E = \begin{matrix} 0, \\ | \\ 14.0, \end{matrix}$$



27

ATAQUE DE METALES NOBLES

Se pone en contacto Au^0 , en una solución de agua regia. Establecer la reacción redox que ocurre y calcular la K_{eq}' , concluyendo si el ataque al Au^0 por el medio oxidante será espontáneo.

—————→ E^0

Log $K_{eq}' =$

Log $K_{eq} =$

Log $K_{eq}' =$

28