



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Construcción de los diagramas de Pourbaix para los sistemas ternarios metal-electrolito-agua

Apellidos, nombre	Muñoz Portero, María José (mjmunoz@iqn.upv.es)
Departamento	Ingeniería Química y Nuclear
Centro	Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales



1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a aprender cómo se construye un **diagrama de Pourbaix para un sistema ternario metal-electrolito-agua**. Todo ello lo veremos a través de ejemplos prácticos para facilitar el aprendizaje de los conceptos básicos descritos en el presente documento.

2 Objetivos

Una vez que el alumno se lea con detenimiento este documento, será capaz de:

- Calcular las condiciones de equilibrio termodinámico de las especies presentes en un diagrama de Pourbaix para un sistema ternario metal-electrolito-agua.
- Representar un diagrama de Pourbaix para un sistema ternario metal-electrolito-agua.

3 Introducción

Los aspectos termodinámicos de la corrosión pueden ser descritos a través de los diagramas potencial-pH, conocidos como **diagramas de Pourbaix**, debido a que fue el primero en sugerirlos en 1945, los cuales son "una representación gráfica que muestra las regiones de estabilidad termodinámica de las especies en los sistemas metal-electrolito acuoso" (ASTM G 15-93) [1]. Desde el punto de vista de la corrosión lo más interesante es establecer, en función de las condiciones de pH y potencial, si la forma estable es el metal en su forma elemental, lo que indicará condiciones de **inmunidad**; el catión, sea cual fuese su estado de oxidación, lo que corresponderá a condiciones de **corrosión**; aniones complejos solubles del catión en medio alcalino en el caso de metales anfóteros (como por ejemplo, Fe, Al, Zn y algunos otros), lo que se define como condiciones de **corrosión alcalina**; o bien productos sólidos estables como óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, etc., lo que definirán zonas de **pasivación** en el diagrama. Los diagramas de Pourbaix pueden construirlos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en la constante de equilibrio de las distintas especies metálicas [2-5].

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 nuevos dominios para las especies iónicas en disolución que ocupan espacios más amplios que los correspondientes a los sistemas metal-agua. Esto dará lugar a diagramas de Pourbaix para **sistemas ternarios metal-electrolito-agua**.

En un trabajo previo describimos como se construían los diagramas de Pourbaix para los sistemas binarios metal-agua [6]. En este documento vamos a ver como se construyen los diagramas de Pourbaix para los sistemas ternarios metal-electrolito-agua.



4 Desarrollo

Ahora vamos a ver como se construyen los diagramas de Pourbaix para los sistemas ternarios metal-electrolito-agua. Como ejemplo vamos a construir el diagrama de Pourbaix para el sistema ternario níquel-bromuro-agua a 25 °C, correspondiente al níquel en una disolución acuosa de bromuro de litio (LiBr) de 850 g/l a 25 °C, el cual se muestra en la Figura 1. Para construir un diagrama de Pourbaix es útil seguir los siguientes pasos:

- Recopilar los valores de las **energías libres de Gibbs de formación estándar (ΔG_f°)** de todas las especies implicadas.
- Escribir las ecuaciones de las diferentes **reacciones** en las que intervienen estas 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.

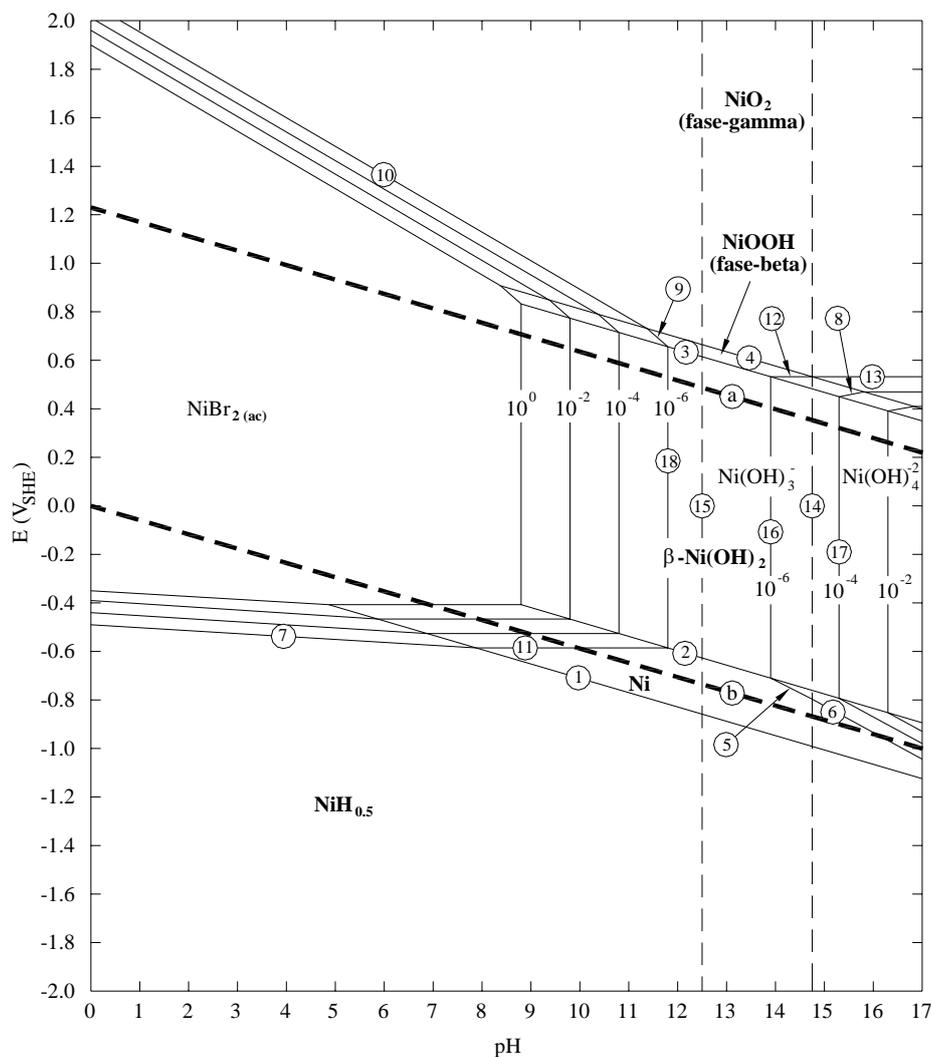


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para el sistema ternario níquel-bromuro-agua a 25 °C, correspondiente al níquel en una disolución acuosa de LiBr de 850 g/l a 25 °C.



4.1 Energías libres de Gibbs de formación estándar

Lo primero que vamos a hacer es establecer una lista de todas las especies que se van a considerar en el sistema ternario níquel-bromuro-agua. Después debemos buscar en la literatura los valores de las **energías libres de Gibbs de formación estándar (ΔG_f°)** a 25 °C de todas las especies [7,8]. Con estos valores hacemos una tabla, indicando también el número de oxidación de las especies de níquel (es decir, la carga aparente con la que el elemento níquel está funcionando en esa especie) y el estado (acuoso, sólido, líquido o gas). En la Tabla 1 puedes observar un ejemplo de dicha tabla para el sistema ternario níquel-bromuro-agua a 25 °C.

Para el sistema binario níquel-agua debes de considerar en total once especies de níquel:

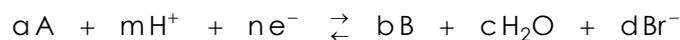
- Seis especies sólidas: Ni, NiH_{0.5}, β -Ni(OH)₂, NiO, NiOOH (fase-beta) y NiO₂ (fase-gamma).
- Cinco especies acuosas: Ni⁺², NiOH⁺, Ni(OH)₂, Ni(OH)₃⁻ y Ni(OH)₄⁻².

Para la construcción del diagrama de Pourbaix para el sistema ternario níquel-bromuro-agua debes de considerar tres especies adicionales además de las once especies para el sistema binario níquel-agua:

- Dos especies sólidas: NiBr_{2(s)} y NiBr₂·6H₂O.
- Una especie acuosa: NiBr_{2(ac)}.

4.2 Reacciones

Una vez recopilados los valores de las energías libres de Gibbs de formación estándar (ΔG_f°) de todas las especies, el siguiente paso es escribir las ecuaciones de las diferentes **reacciones** en las que intervienen las especies en el sistema ternario níquel-bromuro-agua. En cada reacción debes de considerar una pareja de especies (A y B), junto con el ion H⁺, la carga eléctrica (e⁻), el agua (H₂O) y el ion bromuro (Br⁻). Por tanto, las ecuaciones de las distintas reacciones tendrán la forma general mostrada en la ecuación 1:



Ecuación 1. Forma general de las ecuaciones de las distintas reacciones para el sistema metal-bromuro-agua.

donde A y B son dos especies conteniendo el elemento metálico implicadas en la reacción.

Para un sistema dado, si el número de especies es n, entonces el número de reacciones viene dado por la ecuación 2:

$$\text{Número de reacciones} = \frac{n(n-1)}{2}$$

Ecuación 2. Cálculo del número de reacciones.



Especies	Número de oxidación	Estado ¹	ΔG_r° (kJ/mol)
H ⁺		ac	0
H ₂		g	0
O ₂		g	0
H ₂ O		l	- 237,178
OH ⁻		ac	- 157,293
Ni	0	s	0
NiH _{0.5}	?	s	5,9
β -Ni(OH) ₂	+2	s	- 458,93
NiO	+2	s	- 211,10
NiOOH (fase-beta)	+3	s	- 328,6
NiO ₂ (fase-gamma)	+4	s	- 193,5
Ni ⁺²	+2	ac	- 46,3
NiOH ⁺	+2	ac	- 227,2
Ni(OH) ₂	+2	ac	- 406,0
Ni(OH) ₃ ⁻	+2	ac	- 586,5
Ni(OH) ₄ ⁻²	+2	ac	- 743,7
Br ⁻		ac	- 103,97
NiBr _{2(s)}	+2	s	- 213
NiBr ₂ ·6H ₂ O	+2	s	- 1646,51
NiBr _{2(ac)}	+2	ac	- 253,6

¹ ac = acuoso, s = sólido, l = líquido y g = gas.

Tabla 1. Energías libres de Gibbs de formación estándar (ΔG_r°) a 25 °C para el sistema ternario níquel-bromuro-agua.

En el caso del sistema binario níquel-agua tienes que considerar 11 especies, de forma que el número de reacciones es 55. En el caso del sistema ternario níquel-bromuro-agua tienes que considerar 14 especies, así es que el número de reacciones aumenta de 55 a 91.



Ahora tienes que agrupar las reacciones en cuatro tipos:

- **Reacciones electroquímicas con H⁺.** Estas reacciones dependen tanto del potencial como del pH. El número de reacciones es 31 para el sistema níquel-agua y 40 para el sistema níquel-bromuro-agua.
- **Reacciones electroquímicas sin H⁺.** Estas reacciones dependen del potencial y son independientes del pH. El número de reacciones es 3 para el sistema níquel-agua y 6 para el sistema níquel-bromuro-agua.
- **Reacciones químicas con H⁺.** Estas reacciones son independientes del potencial y dependen del pH. El número de reacciones es 18 para el sistema níquel-agua y 36 para el sistema níquel-bromuro-agua.
- **Reacciones químicas sin H⁺.** Estas reacciones son independientes tanto del potencial como del pH. El número de reacciones es 3 para el sistema níquel-agua y 9 para el sistema níquel-bromuro-agua.

Dentro de cada uno de los cuatro tipos de reacciones debes clasificarlas en:

- Reacciones homogéneas, con todas las especies solubles.
- Reacciones heterogéneas en las que intervienen dos sustancias sólidas.
- Reacciones heterogéneas en las que sólo interviene una sustancia sólida.

4.3 Condiciones de equilibrio

Una vez establecidas las ecuaciones de las reacciones posibles en el sistema metal-electrolito-agua, el siguiente paso es calcular las **condiciones de equilibrio** de dichas reacciones a partir de los datos de ΔG_i° . Para ello vamos a diferenciar entre reacciones electroquímicas y reacciones químicas.

4.3.1 Reacciones electroquímicas

4.3.1.1 Reacciones electroquímicas con H⁺

Para las **reacciones electroquímicas con H⁺**, los coeficientes estequiométricos n y m en la ecuación 1 son distintos de cero. El potencial de equilibrio (E) vendrá dado por la ecuación de Nernst (ecuación 3):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(A)^a (H^+)^m}{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d} \right]$$

Ecuación 3. Ecuación de Nernst para el cálculo del potencial de equilibrio en el sistema metal-bromuro-agua.

donde E° es el potencial estándar (V), R es la constante de los gases (8,3144 J/mol·K), T es la temperatura absoluta (298 K = 25 °C), n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday (96,485 C/mol) y (A),



(H⁺), (B), (H₂O) y (Br⁻) son las actividades de las especies que intervienen en la reacción (en el caso de las especies sólidas la actividad es 1).

El potencial estándar (E^o) vendrá dado por la ecuación 4:

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

Ecuación 4. Cálculo del potencial estándar.

donde ΔG^o es la energía libre de Gibbs estándar para la reacción (J), que se calcula mediante la ecuación 5:

$$\Delta G^{\circ} = \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{productos}) - \sum \Delta G_f^{\circ} (\text{reactivos})$$

Ecuación 5. Cálculo de la energía libre de Gibbs estándar para una reacción.

Como pH = - log (H⁺), es posible reescribir la ecuación 3 de la forma indicada en la ecuación 6:

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{nF} \log \left[\frac{(A)^a}{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d} \right] - \frac{m 2.303RT}{nF} \text{pH}$$

Ecuación 6. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones electroquímicas con H⁺ en el sistema metal-bromuro-agua.

En este caso, E es una función del pH. Estas reacciones tienen que representarse mediante **líneas oblicuas** en un diagrama de Pourbaix.

4.3.1.2 Reacciones electroquímicas sin H⁺

En el caso particular de las **reacciones electroquímicas sin H⁺**, el coeficiente estequiométrico m en la ecuación 1 es cero y la condición de equilibrio de la ecuación 6 se simplifica de la forma indicada en la ecuación 7:

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{nF} \log \left[\frac{(A)^a}{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d} \right]$$

Ecuación 7. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones electroquímicas sin H⁺ en el sistema metal-bromuro-agua.

En este caso, E es independiente del pH. Estas reacciones tienen que representarse mediante **líneas horizontales** en un diagrama de Pourbaix.



4.3.2 Reacciones químicas

4.3.2.1 Reacciones químicas con H⁺

Para las **reacciones químicas con H⁺**, el coeficiente estequiométrico n es cero en la ecuación 1, mientras que m es distinto de cero. La constante de equilibrio (K) vendrá dada por la ecuación 8:

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

Ecuación 8. Cálculo de la constante de equilibrio.

donde:

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

Ecuación 9. Cálculo del logaritmo de la constante de equilibrio.

Considerando que $\text{pH} = -\log (H^+)$, podemos reescribir la ecuación 8 de la forma indicada en la ecuación 10:

$$\text{pH} = \frac{\log K - \log \left(\frac{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d}{(A)^a} \right)}{m}$$

Ecuación 10. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas con H⁺ en el sistema metal-bromuro-agua.

En este caso, pH es independiente de E. Estas reacciones tienen que representarse mediante **líneas verticales** en un diagrama de Pourbaix.

4.3.2.2 Reacciones químicas sin H⁺

En el caso particular de las **reacciones químicas sin H⁺**, el coeficiente estequiométrico m en la ecuación 1 es cero y la constante de equilibrio de la ecuación 8 se simplifica como:

$$K = \left[\frac{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d}{(A)^a} \right]$$

Ecuación 11. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas sin H⁺ en el sistema metal-bromuro-agua.



Este tipo de reacciones no tienes que representarlas en un diagrama de Pourbaix, pero debes considerarlas para calcular las condiciones de equilibrio de los otros tres tipos de reacciones.

4.3.3 Reacciones del agua

Además de las reacciones del sistema metal-electrolito-agua en estudio, hay que considerar las **reacciones del agua**. El agua puede descomponerse en oxígeno y en hidrógeno. Las ecuaciones de Nernst para el cálculo de E en las reacciones de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno e hidrógeno vienen dadas por las ecuaciones 12 y 13, respectivamente:

$$E_a = 1,228 - 0,0591 \text{ pH}$$

Ecuación 12. Cálculo de las condiciones de equilibrio en la reacción de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno.

$$E_b = 0,000 - 0,0591 \text{ pH}$$

Ecuación 13. Cálculo de las condiciones de equilibrio en la reacción de descomposición del agua con desprendimiento de hidrógeno.

4.4 Representación del diagrama de Pourbaix

Una vez calculadas las condiciones de equilibrio para las distintas reacciones, el siguiente paso es realizar la **representación del diagrama de Pourbaix**. Para ello se representan en un diagrama potencial-pH las distintas líneas (oblicuas, horizontales o verticales) correspondientes a los equilibrios comentados anteriormente. Con ello podemos construir un diagrama de Pourbaix como el mostrado en la Figura 1 para el sistema ternario níquel-bromuro-agua a 25 °C, correspondiente al níquel en una disolución acuosa de LiBr de 850 g/l a 25 °C. Para la construcción de dicho diagrama se han tenido en cuenta finalmente las reacciones mostradas en la Tabla 2. Para el cálculo de las condiciones de equilibrio en el caso de la disolución acuosa de LiBr de 850 g/l (9,79 M) debes de tener en cuenta una actividad del ion bromuro de 650,06 y una actividad del agua de 0,216, obtenidas mediante el método propuesto por Meissner y Kusik [9,10]. La actividad del ion bromuro puedes calcularla convirtiendo la concentración molar de 9,79 M a la concentración molar de 13,14 m y utilizando el coeficiente de actividad de 49,472. La densidad de la disolución acuosa de LiBr de 850 g/l utilizada para la conversión de molaridad a molalidad es de 1,5948 g/cm³.

Como puedes observar en el diagrama aparecen líneas con distinto trazado: continuo y discontinuo. Las **líneas continuas** representan reacciones heterogéneas bien entre dos especies sólidas o bien entre una especie sólida y una especie soluble con distintos valores de actividad (10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-2} y 10^0). Las **líneas discontinuas finas** representan un equilibrio entre dos especies solubles (reacciones homogéneas). Por último, no debes de olvidar representar las reacciones de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno y de hidrógeno, las cuales debes de representar mediante **líneas discontinuas gruesas** y señalarlas como "a" y "b", respectivamente.



Reacciones electroquímicas con H ⁺		
Tipo	Ecuación	Nº
Heterogénea con dos especies sólidas	$\text{Ni} + 0,5 \text{H}^+ + 0,5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NiH}_{0,5}$	1
	$\beta\text{-Ni(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	2
	$\text{NiOOH (fase - beta)} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \beta\text{-Ni(OH)}_2$	3
	$\text{NiO}_2 \text{ (fase - gamma)} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH (fase - beta)}$	4
Heterogénea con una especie sólida	$\text{Ni(OH)}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 3\text{H}_2\text{O}$	5
	$\text{Ni(OH)}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 4\text{H}_2\text{O}$	6
	$\text{NiBr}_{2(\text{ac})} + 0,5\text{H}^+ + 2,5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NiH}_{0,5} + 2\text{Br}^-$	7
	$\text{NiOOH (fase - beta)} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_3^- + \text{H}^+$	8
	$\text{NiOOH (fase - beta)} + 3\text{H}^+ + 2\text{Br}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NiBr}_{2(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O}$	9
	$\text{NiO}_2 \text{ (fase - gamma)} + 4\text{H}^+ + 2\text{Br}^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NiBr}_{2(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O}$	10
Reacciones electroquímicas sin H ⁺		
Tipo	Ecuación	Nº
Heterogénea con una especie sólida	$\text{NiBr}_{2(\text{ac})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{Br}^-$	11
	$\text{NiOOH (fase - beta)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_3^-$	12
	$\text{NiO}_2 \text{ (fase - gamma)} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_4^{2-}$	13
Reacciones químicas con H ⁺		
Tipo	Ecuación	Nº
Homogénea	$\text{Ni(OH)}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_4^{2-} + \text{H}^+$	14
	$\text{NiBr}_{2(\text{ac})} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$	15
Heterogénea con una especie sólida	$\beta\text{-Ni(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_3^- + \text{H}^+$	16
	$\beta\text{-Ni(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	17
	$\text{NiBr}_{2(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \beta\text{-Ni(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$	18

¹ Las especies sólidas están marcadas en negrita.

Tabla 2. Reacciones consideradas en la construcción del diagrama de Pourbaix para el sistema ternario níquel-bromuro-agua a 25 °C, correspondiente al níquel en una disolución acuosa de LiBr de 850 g/l a 25 °C.



5 Cierre

A lo largo de este documento hemos aprendido cómo se construye un diagrama de Pourbaix para un sistema ternario metal-electrolito-agua. Para comprobar que realmente has aprendido qué es un diagrama de Pourbaix y cómo debe construirse, es el momento de que te pongas manos a la obra e intentes elaborar uno.

6 Bibliografía

[1] ASTM G 15-93: "Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing", Ed. ASTM International, 1993.

[2] Pourbaix, M.: "Lecciones de corrosión electroquímica, tercera edición", Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, 1987.

[3] "ASM Handbook, vol. 13: Corrosion, ninth edition", Ed. ASM International, 1996, pág. 24.

[4] Fontana, M.G.: "Corrosion Engineering, third edition", Ed. McGraw Hill, 1988, pág. 453.

[5] Otero Huerta, E.: "Corrosion y degradación de materiales", Ed. Síntesis, 1997, pág. 36.

[6] Muñoz Portero, María José: "Construcción de los diagramas de Pourbaix para los sistemas metal-agua", Riunet (repositorio institucional de la UPV), 2011. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10251/13709>

[7] Bard, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J.: "Standard potentials in aqueous solution", Ed. Marcel Dekker, 1985.

[8] Lide, D.R.: "Handbook of chemistry and physics, Eighty third edition.", Ed. CRC Press LLC, 2002.

[9] Meissner, H.P.: "Prediction of Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Systems", ACS Symposium Series, No. 133, 1980, pág. 495.

[10] Kusik, C.L.; Meissner, H.P.: "Vapor pressures of water over aqueous solutions of strong electrolytes", Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 12, No. 1, 1973, pág. 112.