



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

# Construcción de los diagramas de zonas de predominancia de pH para los sistemas metal-agua

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



## 1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a aprender cómo se construye un **diagrama de zonas de predominancia de pH** para un sistema metal-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 zonas de predominancia de pH para un sistema metal-agua.
- Representar un diagrama de zonas de predominancia de pH para un sistema metal-agua.

## 3 Introducción

Los diagramas de zonas de predominancia de pH son una representación de las regiones de estabilidad termodinámica de las especies en los sistemas metal-electrolito acuoso en función del pH para cada uno de los estados de oxidación de las especies. Estos diagramas pueden ser útiles para la construcción posterior de los diagramas de Pourbaix (diagramas potencial-pH), los cuales fueron descritos en trabajos previos [1-3]. Los diagramas de Pourbaix son una herramienta muy útil en el campo de la corrosión, ya que definen las regiones de estabilidad termodinámica de un metal, el electrolito (normalmente agua) y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros, en función del potencial y del pH a la temperatura de interés [4-7].

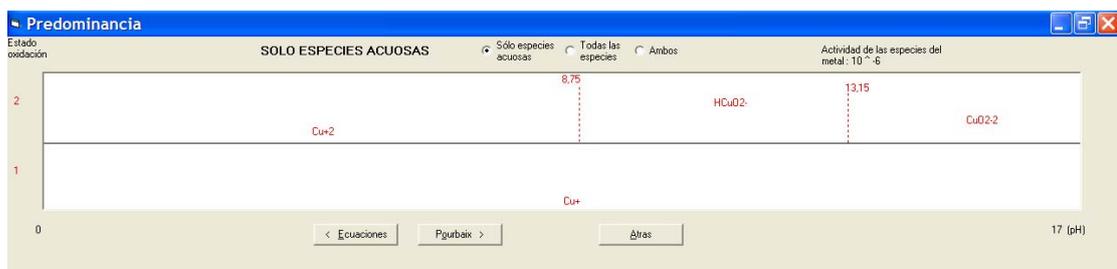
¿Cómo podemos construir un diagrama de zonas de predominancia de pH? Los diagramas de zonas de predominancia de pH podemos construirlos a partir de cálculos basados en la constante de equilibrio de las distintas especies metálicas. En este documento vamos a ver como se construyen dichos diagramas.

## 4 Desarrollo

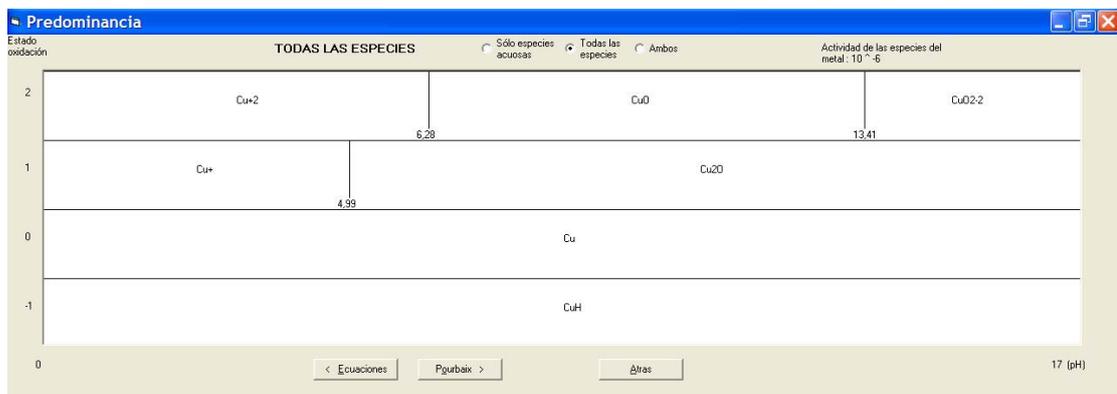
Ahora vamos a ver como se construyen los diagramas de zonas de predominancia de pH para los sistemas metal-agua. Como ejemplo vamos a construir los diagramas de zonas de predominancia de pH para el sistema cobre-agua a 25 °C para una actividad de las especies de cobre solubles de  $10^{-6}$ , los cuales se muestran en la Figura 1. En dicha Figura se muestran dos tipos de diagramas de zonas de predominancia de pH considerando: solo especies acuosas (Figura 1a) y todas las especies (Figura 1b). Dichos diagramas se han construido utilizando el software EpHGraph, cuyo manejo se ha descrito en un trabajo previo [8].

Para construir un diagrama de zonas de predominancia de pH es útil seguir los siguientes pasos:

- Recopilar los valores de las **energías libres de Gibbs de formación estándar ( $\Delta G_f^\circ$ )** de todas las especies implicadas **agrupadas por estados de oxidación**.
- Escribir las ecuaciones de las diferentes **reacciones** en las que intervienen estas especies para cada uno de los estados de oxidación.
- Calcular las **condiciones de equilibrio** de las distintas reacciones para cada uno de los estados de oxidación.
- Realizar la **representación del diagrama de zonas de predominancia de pH** a partir de las condiciones de equilibrio calculadas previamente.



(a)



(b)

Figura 1. Diagrama de zonas de predominancia de pH para el sistema cobre-agua a 25 °C para una actividad de las especies de cobre solubles de  $10^{-6}$  considerando: (a) solo especies acuosas y (b) todas las especies.

## 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 cobre-agua. Después debemos buscar en la literatura los valores de las **energías libres de Gibbs de formación estándar ( $\Delta G_f^\circ$ )** a 25 °C de todas las especies [9,10]. Con estos valores hacemos una tabla, indicando



también el número de oxidación de las especies de cobre (es decir, la carga aparente con la que el elemento cobre 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 cobre-agua a 25 °C.

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
CuH	- 1	g	259,4
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.

Tabla 1. Energías libres de Gibbs de formación estándar ( $\Delta G_f^\circ$ ) a 25 °C para el sistema cobre-agua.

Para el sistema cobre-agua debes de considerar en total nueve especies de cobre, las cuales debes de **agrupar por estados de oxidación**:

- Cuatro especies acuosas:  
Estado de oxidación 1: Cu<sup>+</sup>.  
Estado de oxidación 2: Cu<sup>2+</sup>, HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup> y CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.



- Cuatro especies sólidas:  
Estado de oxidación 0: Cu.  
Estado de oxidación 1: Cu<sub>2</sub>O.  
Estado de oxidación 2: CuO y Cu(OH)<sub>2</sub>.
- Una especie gaseosa:  
Estado de oxidación - 1: CuH.

## 4.2 Reacciones

Una vez recopilados los valores de las energías libres de Gibbs de formación estándar ( $\Delta G_f^\circ$ ) de todas las especies, el siguiente paso es escribir las ecuaciones de las diferentes **reacciones** en las que intervienen estas especies **para cada uno de los estados de oxidación**. En cada reacción debes de considerar una pareja de especies (A y B), junto con el ion H<sup>+</sup> y el agua (H<sub>2</sub>O). 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 cada uno de los estados de oxidación.*

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

Ahora tienes que agrupar las reacciones en dos tipos:

- **Reacciones químicas con H<sup>+</sup>**. Estas reacciones son dependientes del pH.
- **Reacciones químicas sin H<sup>+</sup>**. Estas reacciones son independientes del pH.

Dentro de cada uno de los dos 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, el siguiente paso es calcular las **condiciones de equilibrio** de dichas reacciones para cada uno de los estados de oxidación a partir de los datos de  $\Delta G_f^\circ$ . Para ello vamos a diferenciar entre reacciones químicas con y sin protones.

### 4.3.1 Reacciones químicas con H<sup>+</sup>

Para las **reacciones químicas con H<sup>+</sup>**, el coeficiente estequiométrico m es distinto de cero. La constante de equilibrio (K) vendrá dada por la ecuación 2:



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

*Ecuación 2. Cálculo de la constante de equilibrio.*

donde (B), (H<sub>2</sub>O), (A) y (H<sup>+</sup>) son las actividades de las especies que intervienen en la reacción (en el caso del H<sub>2</sub>O y de las especies sólidas la actividad es 1).

El logaritmo de K vendrá dado por la ecuación 3:

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

*Ecuación 3. Cálculo del logaritmo de la constante de equilibrio.*

donde  $\Delta G^\circ$  es la energía libre de Gibbs estándar para la reacción (J), R es la constante de los gases (8,3144 J/mol·K) y T es la temperatura absoluta (298 K = 25 °C).  $\Delta G^\circ$  se calcula mediante la ecuación 4:

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

*Ecuación 4. Cálculo de la energía libre de Gibbs estándar para una reacción.*

Considerando que  $\text{pH} = -\log (H^+)$ , podemos reescribir la ecuación 2 de la forma indicada en la ecuación 5:

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

*Ecuación 5. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas con H<sup>+</sup>.*

Estas reacciones tienen que representarse mediante **líneas verticales** en un diagrama de zonas de predominancia de pH.

### 4.3.2 Reacciones químicas sin H<sup>+</sup>

En el caso particular de las **reacciones químicas sin H<sup>+</sup>**, el coeficiente estequiométrico m en la ecuación 1 es cero y la constante de equilibrio de la ecuación 2 se simplifica como:

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

*Ecuación 6. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas sin H<sup>+</sup>.*

Este tipo de reacciones no tienen que representarse en un diagrama de zonas de predominancia de pH, pero debes considerarlas para calcular las condiciones de equilibrio del otro tipo de reacciones.



## 4.4 Representación del diagrama de zonas de predominancia de pH

Una vez calculadas las condiciones de equilibrio de las distintas reacciones para cada uno de los estados de oxidación, el siguiente paso es realizar la **representación del diagrama de zonas de predominancia de pH**. Para ello se representan en un diagrama en función del pH las distintas líneas verticales correspondientes a los equilibrios de las reacciones químicas con  $H^+$  comentadas anteriormente para cada uno de los estados de oxidación. Con ello podemos construir un diagrama de zonas de predominancia de pH como los mostrados en la Figura 1 para el sistema cobre-agua a 25 °C, considerando una actividad de las especies de cobre soluble de  $10^{-6}$ . Para la construcción de dichos diagramas se han tenido en cuenta finalmente las reacciones mostradas en la Tabla 2. En dicha Tabla puedes ver el tipo de reacción, el estado de oxidación, la ecuación de la reacción y el pH al cual se establecen las condiciones de equilibrio.

Tipo	Estado de oxidación	Ecuación	pH
Homogénea	2	$Cu^{2+} + 2 H_2O \rightleftharpoons HCuO_2^- + 3 H^+$	8,75
	2	$HCuO_2^- \rightleftharpoons CuO_2^{2-} + H^+$	13,15
Heterogénea con una especie sólida	1	$2 Cu^+ + H_2O \rightleftharpoons Cu_2O + 2 H^+$	4,99
	2	$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuO + 2 H^+$	6,28
	2	$CuO + H_2O \rightleftharpoons CuO_2^{2-} + 2 H^+$	13,41

<sup>1</sup> Las especies sólidas están marcadas en negrita.

*Tabla 2. Reacciones químicas con  $H^+$  consideradas en la construcción de los diagramas de zonas de predominancia de pH para el sistema cobre-agua a 25 °C.*

Como puedes observar en la Figura 1 aparecen dos tipos de diagramas: uno con líneas discontinuas (Figura 1a) y otro con líneas continuas (Figura 1b). Las **líneas discontinuas** representan un equilibrio entre dos especies solubles (reacciones homogéneas). Por tanto, para la construcción de estos diagramas se consideran solo las especies acuosas. Las **líneas continuas** representan reacciones heterogéneas bien entre dos especies sólidas o bien entre una especie sólida y una especie soluble con un valor de actividad de  $10^{-6}$ . Por tanto, para la construcción de estos diagramas se consideran todas las especies del sistema. A continuación vamos a ver como se ha realizado la representación de ambos tipos de diagramas.



#### 4.4.1 Diagrama con solo especies acuosas

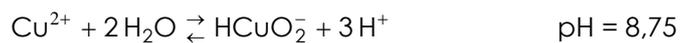
Vamos a representar el diagrama de zonas de predominancia de pH considerando solo especies acuosas, tal como se muestra en la Figura 1a. Para la representación de dicho diagrama se han considerado cuatro especies:

Estado de oxidación 1:  $\text{Cu}^+$ .

Estado de oxidación 2:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{HCuO}_2^-$  y  $\text{CuO}_2^{2-}$ .

La Figura 1a muestra que la especie  $\text{Cu}^+$  es la única que existe en el estado de oxidación 1, por lo que aparece representada en todo el rango de pH en el diagrama para dicho estado de oxidación.

Para el estado de oxidación 2 pueden aparecer tres especies en el diagrama:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{HCuO}_2^-$  y  $\text{CuO}_2^{2-}$ . A continuación se indican las ecuaciones y las condiciones de equilibrio para las distintas reacciones entre las tres especies:



Ahora tenemos que seleccionar de las tres reacciones aquella cuyo valor de pH de equilibrio sea menor. De las tres reacciones la que tiene el menor valor de pH es la correspondiente al equilibrio entre  $\text{Cu}^{2+}/\text{HCuO}_2^-$ , la cual se representa en el diagrama de la Figura 1a mediante una línea vertical a pH 8,75. Por tanto, por debajo de pH 8,75 la especie que predomina es  $\text{Cu}^{2+}$  y por encima de pH 8,75 la especie que predomina es  $\text{HCuO}_2^-$ . Sin embargo, a pH 13,15 existe un equilibrio entre  $\text{HCuO}_2^-/\text{CuO}_2^{2-}$ , el cual se representa en el diagrama de la Figura 1a mediante una línea vertical a ese pH. Por tanto, la especie  $\text{HCuO}_2^-$  predomina para valores de pH por encima de 8,75 y por debajo de 13,15, mientras que la especie  $\text{CuO}_2^{2-}$  predomina para valores de pH por encima de 13,15.

#### 4.4.2 Diagrama con todas las especies

Ahora vamos a representar el diagrama de zonas de predominancia de pH considerando todas las especies (acuosas, sólidas y gaseosas), tal como se muestra en la Figura 1b. Para la representación de dicho diagrama se han considerado las nueve especies:

Estado de oxidación - 1: **CuH**.

Estado de oxidación 0: **Cu**.

Estado de oxidación 1:  $\text{Cu}^+$  y **Cu<sub>2</sub>O**.

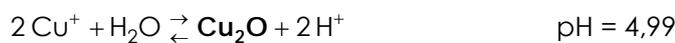
Estado de oxidación 2:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{HCuO}_2^-$ ,  $\text{CuO}_2^{2-}$ , **CuO** y **Cu(OH)<sub>2</sub>**.



Las especies sólidas están marcadas en negrita para diferenciarlas de las especies acuosas.

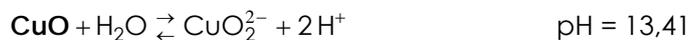
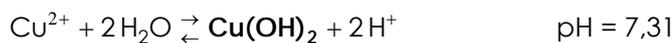
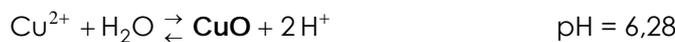
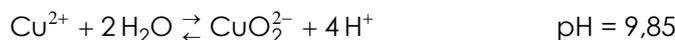
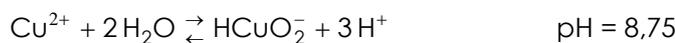
La Figura 1b muestra que la especie  $\text{CuH}$  es la única que existe en el estado de oxidación  $-1$ , por lo que aparece representada en todo el rango de pH en el diagrama para dicho estado de oxidación. Lo mismo ocurre con la especie  $\text{Cu}$ , la cual aparece representada en todo el rango de pH para el estado de oxidación  $0$ .

Para el estado de oxidación  $1$  pueden aparecer dos especies en el diagrama:  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La ecuación y la condición de equilibrio para la reacción entre ambas especies se indican a continuación:



Dicha reacción se representa en el diagrama de la Figura 1b mediante una línea vertical a pH  $4,99$ . Por debajo de pH  $4,99$  la especie que predomina es  $\text{Cu}^+$  y por encima de pH  $4,99$  la especie que predomina es  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Para el estado de oxidación  $2$  pueden aparecer cinco especies en el diagrama:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{HCuO}_2^-$ ,  $\text{CuO}_2^{2-}$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu(OH)}_2$ . A continuación se indican las ecuaciones y las condiciones de equilibrio para las distintas reacciones entre todas las especies:



Ahora tenemos que seleccionar de todas las reacciones aquella cuyo valor de pH de equilibrio sea menor. De todas las reacciones la que tiene el menor valor de pH es la correspondiente al equilibrio entre  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}$ , la cual se representa en el diagrama de la Figura 1b mediante una línea vertical a pH  $6,28$ . Por tanto, por debajo de pH  $6,28$  la especie que predomina es  $\text{Cu}^{2+}$  y por encima de pH  $6,28$  la especie que predomina es  $\text{CuO}$ . Sin embargo, a valores de pH superiores aparecen dos equilibrios para la especie  $\text{CuO}$ : un equilibrio entre  $\text{CuO}/\text{HCuO}_2^-$  a pH  $13,68$  y otro equilibrio entre  $\text{CuO}/\text{CuO}_2^{2-}$  a pH  $13,41$ . De los dos equilibrios se selecciona aquel que ocurre a un valor menor de pH, el cual corresponde al equilibrio entre  $\text{CuO}/\text{CuO}_2^{2-}$ , que se representa en el diagrama de la Figura 1b mediante una línea vertical a pH  $13,41$ . Por tanto, la



especie **CuO** predomina para valores de pH por encima de 6,28 y por debajo de 13,41, mientras que la especie  $\text{CuO}_2^{2-}$  predomina para valores de pH por encima de 13,41.

## 5 Cierre

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

## 6 Bibliografía

[1] Muñoz Portero, María José: "Características y usos de los diagramas de Pourbaix", Riunet (repositorio institucional de la UPV), 2011. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10251/13708>

[2] 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>

[3] Muñoz Portero, María José: "Construcción de los diagramas de Pourbaix para los ternarios metal-electrolito-agua", Riunet (repositorio institucional de la UPV), 2012. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10251/16340>

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

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

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

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



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

[8] Muñoz Portero, M.J.; Nachiondo, T.: "Development of a software application for the construction of the simplified Pourbaix diagrams used in the study of the corrosion", 7<sup>th</sup> International Technology, Education, and Development Conference (INTED 2013), 2013.

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

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