



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Cálculo de las condiciones de equilibrio para los sistemas metal-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 realiza el **cálculo de las condiciones de equilibrio electroquímico y químico** 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 electroquímico y químico de las distintas reacciones para un sistema metal-agua.

3 Introducción

¿Cómo se calculan las condiciones de equilibrio de las distintas reacciones para un sistema metal-agua? En este documento vamos a ver como se calculan las condiciones de equilibrio tanto electroquímico como químico para un sistema metal-agua. Estos datos pueden ser útiles por ejemplo para la construcción de los diagramas de Pourbaix (diagramas potencial-pH), los cuales fueron descritos en trabajos previos [1-3]. Los diagramas de Pourbaix se usan ampliamente para predecir procesos de corrosión. Dichos diagramas representan las áreas de estabilidad termodinámica de las especies sólidas o acuosas en función del potencial y del pH a la temperatura de interés. De este modo, los diagramas indican bajo que condiciones de potencial y pH el metal es estable termodinámicamente (o inmune a la corrosión) y bajo que condiciones puede causar su disolución para formar iones (corrosión) o su transformación en óxidos, hidróxidos, hidruros o sales metálicas que pueden producir pasivación [4-8].

4 Desarrollo

Ahora vamos a ver como se calculan las condiciones de equilibrio químico y electroquímico para los sistemas metal-agua. Como ejemplo vamos a calcular las condiciones de equilibrio para el sistema cobre-agua a 25 °C para una actividad de las especies de cobre soluble de 10^{-6} .

Para calcular las condiciones de equilibrio 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 electroquímico y químico** de las distintas reacciones.



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 (ΔG_f°)** 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 ¹	ΔG_f° (kJ/mol)
H ⁺		ac	0
H ₂		g	0
O ₂		g	0
H ₂ O		l	- 237,178
OH ⁻		ac	- 157,293
CuH	- 1	g	259,4
Cu	0	s	0
Cu ₂ O	+1	s	- 148,1
CuO	+2	s	- 134
Cu(OH) ₂	+2	s	- 359,5
Cu ⁺	+1	ac	50,3
Cu ²⁺	+2	ac	65,7
HCuO ₂ ⁻	+2	ac	- 258,9
CuO ₂ ²⁻	+2	ac	- 183,9

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

Tabla 1. Energías libres de Gibbs de formación estándar (ΔG_f°) a 25 °C para el sistema cobre-agua.



Para el sistema cobre-agua debes de considerar en total nueve especies de cobre:

- Cuatro especies sólidas: Cu, Cu₂O, CuO y Cu(OH)₂.
- Cuatro especies acuosas: Cu⁺, Cu²⁺, HCuO₂⁻ y CuO₂²⁻.
- Una especie gaseosa: CuH.

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 estas especies. En cada reacción debes de considerar una pareja de especies (A y B), junto con el ion H⁺, la carga eléctrica (e⁻) y el agua (H₂O). 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.

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

Para un sistema metal-agua 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.

En el caso del sistema cobre-agua, el número de reacciones es 28.

Ahora tienes que agrupar las reacciones en cuatro tipos:

- **Reacciones electroquímicas con H⁺.** Estas reacciones dependen tanto del potencial como del pH.
- **Reacciones electroquímicas sin H⁺.** Estas reacciones dependen del potencial y son independientes del pH.
- **Reacciones químicas con H⁺.** Estas reacciones son independientes del potencial y dependen del pH.
- **Reacciones químicas sin H⁺.** Estas reacciones son independientes tanto del potencial como del pH.

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 a partir de los datos de ΔG_f° . Para ello vamos a diferenciar entre reacciones electroquímicas y reacciones químicas.



4.3.1 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):

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

Ecuación 3. Ecuación de Nernst para el cálculo del potencial de equilibrio.

donde E^o 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) y (H₂O) son las actividades de las especies que intervienen en la reacción (en el caso del H₂O y 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:

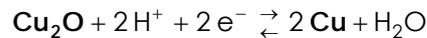
$$E = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{nF} \log \left[\frac{(A)^a}{(B)^b (H_2O)^c} \right] - \frac{m 2,303RT}{nF} \text{pH}$$

Ecuación 6. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones electroquímicas con H⁺.

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

4.3.1.1 Ejemplo de cálculo de las condiciones de equilibrio para reacciones electroquímicas con H⁺

Ahora vamos a hacer como ejemplo el cálculo de las condiciones de equilibrio para una reacción electroquímica con H⁺, como es el caso de la reacción de equilibrio entre Cu₂O y Cu:



Ecuación 7. Ecuación de la reacción electroquímica con H⁺ entre Cu₂O y Cu.

Lo primero que tenemos que hacer es calcular ΔG° para la reacción mediante la ecuación 5 y los datos de la Tabla 1:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 2 \Delta G_f^\circ (\text{Cu}) + \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ (\text{Cu}_2\text{O}) - 2 \Delta G_f^\circ (\text{H}^+) = \\ &= 0 + (-237,178) - (-148,1) - 2(0) = -89,078 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Ecuación 7. Cálculo de la energía libre de Gibbs estándar para la reacción electroquímica con H⁺ entre Cu₂O y Cu.

El siguiente paso es calcular E^o para la reacción mediante la ecuación 4, teniendo en cuenta que el valor de ΔG° debe estar expresado en J y el número de electrones intercambiados (n) es 2:

$$E^\circ = - \frac{(-89078)}{2 * 96485} = 0,462 \text{ V}$$

Ecuación 8. Cálculo del potencial estándar para la reacción electroquímica con H⁺ entre Cu₂O y Cu.

Por último, calculamos la condición de equilibrio utilizando la ecuación 6, teniendo en cuenta que el coeficiente estequiométrico m es 2, la actividad de las especies sólidas Cu₂O y Cu es 1 y la actividad del agua es 1:

$$\begin{aligned}E &= E^\circ + \frac{2,303RT}{nF} \log \left[\frac{(\text{Cu}_2\text{O})}{(\text{Cu})(\text{H}_2\text{O})} \right] - \frac{m 2,303RT}{nF} \text{pH} = \\ 0,462 + \frac{2,303 * 8,3144 * 298}{2 * 96485} \log \left[\frac{(1)}{(1)(1)} \right] - \frac{2 * 2,303 * 8,3144 * 298}{2 * 96485} \text{pH} &= \\ &= 0,462 - 0,059 \text{pH}\end{aligned}$$

Ecuación 9. Cálculo de la condición de equilibrio para la reacción electroquímica con H⁺ entre Cu₂O y Cu.

Esta reacción se representa en un diagrama de Pourbaix (potencial-pH) mediante una línea oblicua de pendiente - 0,059 y ordenada en el origen 0,462. Por debajo de esa línea la especie estable será Cu y por encima de esa línea la especie estable será Cu₂O.

4.3.2 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 10:



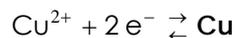
$$E = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{nF} \log \left[\frac{(A)^a}{(B)^b (H_2O)^c} \right]$$

Ecuación 10. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones electroquímicas sin H⁺.

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

4.3.2.1 Ejemplo de cálculo de las condiciones de equilibrio para reacciones electroquímicas sin H⁺

Ahora vamos a hacer como ejemplo el cálculo de las condiciones de equilibrio para una reacción electroquímica sin H⁺, como es el caso de la reacción de equilibrio entre Cu²⁺ y Cu:



Ecuación 11. Ecuación de la reacción electroquímica sin H⁺ entre Cu²⁺ y Cu.

Lo primero que tenemos que hacer es calcular ΔG° para la reacción mediante la ecuación 5 y los datos de la Tabla 1:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_f^{\circ} (Cu) - \Delta G_f^{\circ} (Cu^{2+}) = (0) - (65,7) = -65,7 \text{ kJ}$$

Ecuación 12. Cálculo de la energía libre de Gibbs estándar para la reacción electroquímica sin H⁺ entre Cu²⁺ y Cu.

El siguiente paso es calcular E^o para la reacción mediante la ecuación 4, teniendo en cuenta que el valor de ΔG° debe estar expresado en J y el número de electrones intercambiados (n) es 2:

$$E^{\circ} = - \frac{(-65700)}{2 * 96485} = 0,340 \text{ V}$$

Ecuación 13. Cálculo del potencial estándar para la reacción electroquímica sin H⁺ entre Cu²⁺ y Cu.

Por último, calculamos la condición de equilibrio utilizando la ecuación 10, considerando una actividad de la especie acuosa Cu²⁺ de 10⁻⁶ y teniendo en cuenta que la actividad de la especie sólida Cu es 1:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{nF} \log \left[\frac{(Cu^{2+})}{(Cu)} \right] =$$
$$0,340 + \frac{2,303 * 8,3144 * 298}{2 * 96485} \log \left[\frac{(10^{-6})}{(1)} \right] = 0,163 \text{ V}$$

Ecuación 14. Cálculo de la condición de equilibrio para la reacción electroquímica sin H⁺ entre Cu²⁺ y Cu.



Esta reacción se representa en un diagrama de Pourbaix (potencial-pH) mediante una línea horizontal a un potencial de 0,163 V. Para valores de potencial por debajo de 0,163 V la especie estable será Cu y para valores de potencial por encima de 0,163 V la especie estable será Cu²⁺.

4.3.3 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 15:

$$K = \frac{[\text{B}]^b (\text{H}_2\text{O})^c}{[\text{A}]^a (\text{H}^+)^m}$$

Ecuación 15. Cálculo de la constante de equilibrio.

donde:

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

Ecuación 16. Cálculo del logaritmo de la constante de equilibrio.

Considerando que $\text{pH} = -\log (\text{H}^+)$, podemos reescribir la ecuación 15 de la forma indicada en la ecuación 17:

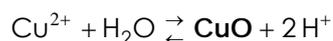
$$\text{pH} = \frac{\log K - \log \left(\frac{[\text{B}]^b (\text{H}_2\text{O})^c}{[\text{A}]^a} \right)}{m}$$

Ecuación 17. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas con H⁺.

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

4.3.3.1 Ejemplo de cálculo de las condiciones de equilibrio para reacciones químicas con H⁺

Ahora vamos a hacer como ejemplo el cálculo de las condiciones de equilibrio para una reacción química con H⁺, como es el caso de la reacción de equilibrio entre Cu²⁺ y CuO:



Ecuación 18. Ecuación de la reacción química con H⁺ entre Cu²⁺ y CuO.

Lo primero que tenemos que hacer es calcular ΔG° para la reacción mediante la ecuación 5 y los datos de la Tabla 1:



$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_f^{\circ}(\text{CuO}) + 2 \Delta G_f^{\circ}(\text{H}^+) - \Delta G_f^{\circ}(\text{Cu}^{2+}) - \Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$(-134) + 2(0) - (65,7) - (-237,178) = 37,478 \text{ kJ}$$

Ecuación 19. Cálculo de la energía libre de Gibbs estándar para la reacción química con H⁺ entre Cu²⁺ y CuO.

El siguiente paso es calcular el logaritmo de la constante de equilibrio (K) para la reacción mediante la ecuación 16, teniendo en cuenta que el valor de ΔG° debe estar expresado en J:

$$\log K = - \frac{37478}{2,303 * 8,3144 * 298} = - 6,568$$

Ecuación 20. Cálculo del logaritmo de la constante de equilibrio para la reacción química con H⁺ entre Cu²⁺ y CuO.

Por último, calculamos la condición de equilibrio utilizando la ecuación 17, teniendo en cuenta que el coeficiente estequiométrico m es - 2, la actividad de la especie acuosa Cu²⁺ es 10⁻⁶, la actividad de la especie sólida CuO es 1 y la actividad del agua es 1:

$$\text{pH} = \frac{\log K - \log \left(\frac{(\text{CuO})(\text{H}_2\text{O})^1}{(\text{Cu}^{2+})} \right)}{m} = \frac{-6,568 - \log \left(\frac{(1)(1)^1}{(10^{-6})} \right)}{-2} = 6,28$$

Ecuación 21. Cálculo de la condición de equilibrio para la reacción química con H⁺ entre Cu²⁺ y CuO.

Esta reacción se representa en un diagrama de Pourbaix (potencial-pH) mediante una línea vertical a pH 6,28. Para valores de pH inferiores a 6,28 la especie estable será Cu²⁺ y para valores de pH superiores a 6,28 la especie estable será CuO.

4.3.4 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 15 se simplifica como:

$$K = \left[\frac{(\text{B})^b (\text{H}_2\text{O})^c}{(\text{A})^a} \right]$$

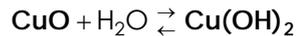
Ecuación 22. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas sin H⁺.

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



4.3.4.1 Ejemplo de cálculo de las condiciones de equilibrio para reacciones químicas sin H⁺

Ahora vamos a hacer como ejemplo el cálculo de las condiciones de equilibrio para una reacción química sin H⁺, como es el caso de la reacción de equilibrio entre CuO y Cu(OH)₂:



Ecuación 23. Ecuación de la reacción química sin H⁺ entre CuO y Cu(OH)₂.

Lo primero que tenemos que hacer es calcular ΔG° para la reacción mediante la ecuación 5 y los datos de la Tabla 1:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta G_f^\circ (\text{Cu(OH)}_2) - \Delta G_f^\circ (\text{CuO}) - \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = \\ &(-359,5) - (-134) - (-237,178) = 11,678 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Ecuación 24. Cálculo de la energía libre de Gibbs estándar para la reacción química sin H⁺ entre CuO y Cu(OH)₂.

El siguiente paso es calcular la constante de equilibrio (K) para la reacción aplicando antilogaritmo en la ecuación 16, teniendo en cuenta que el valor de ΔG° debe estar expresado en J:

$$K = \text{antilog} \left[-\frac{11678}{2,303 * 8,3144 * 298} \right] = 8,983 * 10^{-3}$$

Ecuación 25. Cálculo de la constante de equilibrio para la reacción química sin H⁺ entre CuO y Cu(OH)₂.

Por último, calculamos la condición de equilibrio utilizando la ecuación 22, teniendo en cuenta que la actividad de las especies sólidas CuO y Cu(OH)₂ es 1:

$$K = \left[\frac{(\text{Cu(OH)}_2)(\text{H}_2\text{O})^{-1}}{(\text{CuO})} \right] = \left[\frac{(1)(\text{H}_2\text{O})^{-1}}{(1)} \right] = 8,983 * 10^{-3}$$
$$(\text{H}_2\text{O}) = 111,32$$

Ecuación 26. Cálculo de la condición de equilibrio para la reacción química sin H⁺ entre CuO y Cu(OH)₂.

Para valores de la actividad del agua inferiores a 111,32 la especie estable es CuO y para valores superiores a 111,32 la especie estable es Cu(OH)₂.

5 Cierre

A lo largo de este documento hemos aprendido cómo se calculan las condiciones de equilibrio electroquímico y químico para un sistema metal-agua, poniendo como ejemplo el caso del sistema cobre-agua. Todo ello lo has visto con ejemplos prácticos para los diferentes tipos de reacciones involucradas. Los cálculos de las



condiciones de equilibrio podrás utilizarlos por ejemplo para la construcción de los diagramas de Pourbaix (diagramas potencial-pH), los cuales son una herramienta muy útil en el campo de la corrosión.

6 Bibliografía

[1] 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>

[2] 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>

[3] 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/10251/137098>

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

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

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

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

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

[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.