



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

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

## 3 Introducción

¿Cómo se calculan las condiciones de equilibrio de las distintas reacciones para un sistema ternario metal-electrolito-agua? En este documento vamos a ver como se calculan las condiciones de equilibrio tanto electroquímico como químico para un sistema ternario metal-electrolito-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. 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 puedes construirlos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en la constante de equilibrio de las distintas especies metálicas [4-8].

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**.



## 4 Desarrollo

Ahora vamos a ver como se calculan las condiciones de equilibrio químico y electroquímico para los **sistemas ternarios metal-electrolito-agua**. Como ejemplo vamos a calcular las condiciones de equilibrio 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 y considerando una actividad de las especies de níquel soluble de  $10^{-6}$ . 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 0,6506 y una actividad del agua de 0,216, obtenidas mediante el método propuesto por Meissner y Kusik [9,10], tal como se describió en un trabajo previo [11].

Para calcular las condiciones de equilibrio 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.
- 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 ternario níquel-bromuro-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 [12,13]. 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 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 ternario níquel-bromuro-agua a 25 °C.

Para el sistema ternario níquel-bromuro-agua debes de considerar en total catorce especies de níquel:

- Ocho especies sólidas: Ni, NiH<sub>0,5</sub>,  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, NiO, NiOOH (fase-beta), NiO<sub>2</sub> (fase-gamma), NiBr<sub>2(s)</sub> y NiBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.
- Seis especies acuosas: Ni<sup>+2</sup>, NiOH<sup>+</sup>, Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ni(OH)<sub>4</sub><sup>-2</sup> y NiBr<sub>2(ac)</sub>.



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
Ni	0	s	0
NiH <sub>0.5</sub>	?	s	5,9
$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	+2	s	- 458,93
NiO	+2	s	- 211,10
NiOOH (fase-beta)	+3	s	- 328,6
NiO <sub>2</sub> (fase-gamma)	+4	s	- 193,5
Ni <sup>+2</sup>	+2	ac	- 46,3
NiOH <sup>+</sup>	+2	ac	- 227,2
Ni(OH) <sub>2</sub>	+2	ac	- 406,0
Ni(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+2	ac	- 586,5
Ni(OH) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	+2	ac	- 743,7
Br <sup>-</sup>		ac	- 103,97
NiBr <sub>2(s)</sub>	+2	s	- 213
NiBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	+2	s	- 1646,51
NiBr <sub>2(ac)</sub>	+2	ac	- 253,6

<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 ternario níquel-bromuro-agua.



## 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. En cada reacción debes de considerar una pareja de especies (A y B), junto con el ion  $H^+$ , la carga eléctrica ( $e^-$ ), el agua ( $H_2O$ ) 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 ternario 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.*

En el caso del sistema ternario níquel-bromuro-agua, el número de reacciones es 91.

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  $\Delta G_f^\circ$ . 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):



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

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

donde  $E^{\circ}$  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<sup>+</sup>), (B), (H<sub>2</sub>O) y (Br<sup>-</sup>) 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 ( $E^{\circ}$ ) vendrá dado por la ecuación 4:

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

*Ecuación 4. Cálculo del potencial estándar.*

donde  $\Delta G^{\circ}$  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  $\text{pH} = -\log (H^+)$ , es posible reescribir la ecuación 3 de la forma indicada en la ecuación 6:

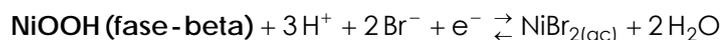
$$E = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{nF} \log \left[ \frac{(A)^a}{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d} \right] - \frac{m 2,303RT}{nF} \text{pH}$$

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

#### 4.3.1.1 Ejemplo de cálculo de las condiciones de equilibrio para reacciones electroquímicas con H<sup>+</sup>

Ahora vamos a hacer como ejemplo el cálculo de las condiciones de equilibrio para una reacción electroquímica con H<sup>+</sup>, como es el caso de la reacción de equilibrio entre NiOOH (fase-beta) y NiBr<sub>2(ac)</sub>:



*Ecuación 7. Ecuación de la reacción electroquímica con H<sup>+</sup> entre NiOOH (fase-beta) y NiBr<sub>2(ac)</sub>.*



Lo primero que tenemos que hacer es calcular  $\Delta G^\circ$  para la reacción mediante la ecuación 5 y los datos de la Tabla 1:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta G_f^\circ (\text{NiBr}_{2(\text{ac})}) + 2 \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ (\text{NiOOH (fase-beta)}) \\ &\quad - 3 \Delta G_f^\circ (\text{H}^+) - 2 \Delta G_f^\circ (\text{Br}^-) = \\ &= (-253,6) + 2(-237,178) - (-328,6) - 3(0) - 2(-103,97) = -191,416 \text{ kJ}\end{aligned}$$

*Ecuación 8. Cálculo de la energía libre de Gibbs estándar para la reacción electroquímica con  $\text{H}^+$  entre NiOOH (fase-beta) y  $\text{NiBr}_{2(\text{ac})}$ .*

El siguiente paso es calcular  $E^\circ$  para la reacción mediante la ecuación 4, teniendo en cuenta que el valor de  $\Delta G^\circ$  debe estar expresado en J y n es 1:

$$E^\circ = - \frac{(-191416)}{1 \cdot 96485} = 1,984 \text{ V}$$

*Ecuación 9. Cálculo del potencial estándar para la reacción electroquímica con  $\text{H}^+$  entre NiOOH (fase-beta) y  $\text{NiBr}_{2(\text{ac})}$ .*

Por último, calculamos la condición de equilibrio utilizando la ecuación 6, teniendo en cuenta que el coeficiente estequiométrico m es 3, la actividad de la especie sólida NiOOH (fase-beta) es 1, la actividad de la especie acuosa  $\text{NiBr}_{2(\text{ac})}$  es  $10^{-6}$ , la actividad del ion bromuro es 650,06 y la actividad del agua es 0,216:

$$\begin{aligned}E &= E^\circ + \frac{2,303RT}{nF} \log \left[ \frac{(\text{NiOOH (fase-beta)})}{(\text{NiBr}_{2(\text{ac})})(\text{H}_2\text{O})^2 (\text{Br}^-)^2} \right] - \frac{m 2,303RT}{nF} \text{pH} = \\ 1,984 + \frac{2,303 \cdot 8,3144 \cdot 298}{1 \cdot 96485} \log \left[ \frac{(1)}{(10^{-6})(0,216)^2 (650,06)^{-2}} \right] - \frac{3 \cdot 2,303 \cdot 8,3144 \cdot 298}{1 \cdot 96485} \text{pH} = \\ &= 2,750 - 0,177 \text{ pH}\end{aligned}$$

*Ecuación 10. Cálculo de la condición de equilibrio para la reacción electroquímica con  $\text{H}^+$  entre NiOOH (fase-beta) y  $\text{NiBr}_{2(\text{ac})}$ .*

Esta reacción se representa en un diagrama de Pourbaix (potencial-pH) mediante una línea oblicua de pendiente  $-0,177$  y ordenada en el origen  $2,750$ . Por debajo de esa línea la especie estable será  $\text{NiBr}_{2(\text{ac})}$  y por encima de esa línea la especie estable será NiOOH (fase-beta).

#### 4.3.2 Reacciones electroquímicas sin $\text{H}^+$

En el caso particular de las **reacciones electroquímicas sin  $\text{H}^+$** , 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 11:



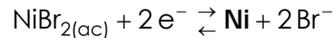
$$E = E^{\circ} + \frac{2,303RT}{nF} \log \left[ \frac{(A)^a}{(B)^b (H_2O)^c (Br^-)^d} \right]$$

*Ecuación 11. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones electroquímicas sin H<sup>+</sup> 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.

#### 4.3.2.1 Ejemplo de cálculo de las condiciones de equilibrio para reacciones electroquímicas sin H<sup>+</sup>

Ahora vamos a hacer como ejemplo el cálculo de las condiciones de equilibrio para una reacción electroquímica sin H<sup>+</sup>, como es el caso de la reacción de equilibrio entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y Ni:



*Ecuación 12. Ecuación de la reacción electroquímica sin H<sup>+</sup> entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y Ni.*

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

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= \Delta G_f^{\circ} (Ni) + 2 \Delta G_f^{\circ} (Br^-) - \Delta G_f^{\circ} (NiBr_{2(ac)}) = \\ &(0) + 2(-103,97) - (-253,6) = 45,66 \text{ kJ} \end{aligned}$$

*Ecuación 13. Cálculo de la energía libre de Gibbs estándar para la reacción electroquímica sin H<sup>+</sup> entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y Ni.*

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

$$E^{\circ} = - \frac{(45660)}{2 * 96485} = - 0,237 \text{ V}$$

*Ecuación 14. Cálculo del potencial estándar para la reacción electroquímica sin H<sup>+</sup> entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y Ni.*

Por último, calculamos la condición de equilibrio utilizando la ecuación 11, teniendo en cuenta que la actividad de la especie acuosa NiBr<sub>2(ac)</sub> es 10<sup>-6</sup>, la actividad de la especie sólida Ni es 1 y la actividad del ion bromuro es 650,06:

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} + \frac{2,303RT}{nF} \log \left[ \frac{(NiBr_{2(ac)})}{(Ni)(Br^-)^2} \right] = \\ -0,237 + \frac{2,303 * 8,3144 * 298}{2 * 96485} \log \left[ \frac{(10^{-6})}{(1)(650,06)^2} \right] &= -0,580 \text{ V} \end{aligned}$$

*Ecuación 15. Cálculo de la condición de equilibrio para la reacción electroquímica sin H<sup>+</sup> entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y Ni.*



Esta reacción se representa en un diagrama de Pourbaix (potencial-pH) mediante una línea horizontal a un potencial de  $-0,580$  V. Para valores de potencial por debajo de  $-0,580$  V la especie estable será Ni y para valores de potencial por encima de  $-0,580$  V la especie estable será  $\text{NiBr}_{2(\text{ac})}$ .

### 4.3.3 Reacciones químicas con $\text{H}^+$

Para las **reacciones químicas con  $\text{H}^+$** , 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 16:

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

*Ecuación 16. Cálculo de la constante de equilibrio.*

donde:

$$\log K = - \frac{\Delta G^\circ}{2,303 RT}$$

*Ecuación 17. Cálculo del logaritmo de la constante de equilibrio.*

Considerando que  $\text{pH} = -\log (\text{H}^+)$ , podemos reescribir la ecuación 16 de la forma indicada en la ecuación 18:

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

*Ecuación 18. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas con  $\text{H}^+$  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.

#### 4.3.3.1 Ejemplo de cálculo de las condiciones de equilibrio para reacciones químicas con $\text{H}^+$

Ahora vamos a hacer como ejemplo el cálculo de las condiciones de equilibrio para una reacción química con  $\text{H}^+$ , como es el caso de la reacción de equilibrio entre  $\text{NiBr}_{2(\text{ac})}$  y  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ :



*Ecuación 19. Ecuación de la reacción química con  $\text{H}^+$  entre  $\text{NiBr}_{2(\text{ac})}$  y  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ .*

Lo primero que tenemos que hacer es calcular  $\Delta G^\circ$  para la reacción mediante la ecuación 5 y los datos de la Tabla 1:



$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= \Delta G_f^{\circ} (\beta\text{-Ni(OH)}_2) + 2 \Delta G_f^{\circ} (\text{H}^+) + 2 \Delta G_f^{\circ} (\text{Br}^-) \\ &\quad - \Delta G_f^{\circ} (\text{NiBr}_{2(\text{ac})}) - 2 \Delta G_f^{\circ} (\text{H}_2\text{O}) = \\ &(-458,93) + 2(0) + 2(-103,97) - (-253,6) - 2(-237,178) = 61,086 \text{ kJ}\end{aligned}$$

*Ecuación 20. Cálculo de la energía libre de Gibbs estándar para la reacción química con H<sup>+</sup> entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y β-Ni(OH)<sub>2</sub>.*

El siguiente paso es calcular el logaritmo de K para la reacción mediante la ecuación 17, teniendo en cuenta que el valor de ΔG° debe estar expresado en J:

$$\log K = - \frac{61086}{2,303 * 8,3144 * 298} = - 10,705$$

*Ecuación 21. Cálculo del logaritmo de la constante de equilibrio para la reacción química con H<sup>+</sup> entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y β-Ni(OH)<sub>2</sub>.*

Por último, calculamos la condición de equilibrio utilizando la ecuación 18, teniendo en cuenta que el coeficiente estequiométrico m es - 2, la actividad de la especie acuosa NiBr<sub>2(ac)</sub> es 10<sup>-6</sup>, la actividad de la especie sólida β-Ni(OH)<sub>2</sub> es 1, la actividad del ion bromuro es 650,06 y la actividad del agua es 0,216:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \frac{\log K - \log \left( \frac{(\beta\text{-Ni(OH)}_2)(\text{H}_2\text{O})^{-2} (\text{Br}^-)^2}{(\text{NiBr}_{2(\text{ac})})} \right)}{m} = \\ &\frac{-10,705 - \log \left( \frac{(1)(0,216)^{-2} (650,06)^2}{(10^{-6})} \right)}{-2} = 11,83\end{aligned}$$

*Ecuación 22. Cálculo de la condición de equilibrio para la reacción química con H<sup>+</sup> entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y β-Ni(OH)<sub>2</sub>.*

Esta reacción se representa en un diagrama de Pourbaix (potencial-pH) mediante una línea vertical a pH 11,83. Para valores de pH inferiores a 11,83 la especie estable será NiBr<sub>2(ac)</sub> y para valores de pH superiores a 11,83 la especie estable será β-Ni(OH)<sub>2</sub>.

#### 4.3.4 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 16 se simplifica como:



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

*Ecuación 23. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas sin H<sup>+</sup> 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.

#### 4.3.4.1 Ejemplo de cálculo de las condiciones de equilibrio para reacciones químicas sin H<sup>+</sup>

Ahora vamos a hacer como ejemplo el cálculo de las condiciones de equilibrio para una reacción química sin H<sup>+</sup>, como es el caso de la reacción de equilibrio entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y Ni<sup>+2</sup>:



*Ecuación 24. Ecuación de la reacción química sin H<sup>+</sup> entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y Ni<sup>+2</sup>.*

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

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_f^\circ (Ni^{+2}) + 2 \Delta G_f^\circ (Br^-) - \Delta G_f^\circ (NiBr_{2(ac)}) = \\ &(-46,3) + 2(-103,97) - (-253,6) = -0,64 \text{ kJ} \end{aligned}$$

*Ecuación 25. Cálculo de la energía libre de Gibbs estándar para la reacción química sin H<sup>+</sup> entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y Ni<sup>+2</sup>.*

El siguiente paso es calcular K para la reacción aplicando antilogaritmo en la ecuación 17, teniendo en cuenta que el valor de ΔG° debe estar expresado en J:

$$K = \text{antilog} \left[ - \frac{(-640)}{2,303 * 8,3144 * 298} \right] = 1,295$$

*Ecuación 26. Cálculo de la constante de equilibrio para la reacción química sin H<sup>+</sup> entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y Ni<sup>+2</sup>.*

Por último, calculamos la condición de equilibrio utilizando la ecuación 23, teniendo en cuenta que la actividad de las especies acuosas NiBr<sub>2(ac)</sub> y Ni<sup>+2</sup> es 10<sup>-6</sup>:

$$K = \left[ \frac{(Ni^{+2})(Br^-)^2}{(NiBr_{2(ac)})} \right] = \left[ \frac{(10^{-6})(Br^-)^2}{(10^{-6})} \right] = 1,295$$

$$(Br^-) = 1,138$$

*Ecuación 27. Cálculo de la condición de equilibrio para la reacción química sin H<sup>+</sup> entre NiBr<sub>2(ac)</sub> y Ni<sup>+2</sup>.*



Para valores de la actividad del ion bromuro inferiores a 1,138 la especie estable es  $\text{Ni}^{2+}$  y para valores superiores a 1,138 la especie estable es  $\text{NiBr}_{2(\text{ac})}$ .

## 5 Cierre

A lo largo de este documento hemos aprendido cómo se calculan las condiciones de equilibrio electroquímico y químico para un sistema ternario metal-electrolito-agua, poniendo como ejemplo el caso del sistema níquel-bromuro-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.



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

[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.

[11] Muñoz Portero, María José: "Cálculo de actividades en disoluciones acuosas de electrolitos fuertes", Riunet (repositorio institucional de la UPV), 2012. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10251/16831>

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

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