



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

# Construcción de los diagramas de Pourbaix 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 Pourbaix** 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 Pourbaix para un sistema metal-agua.
- Representar un diagrama de Pourbaix para un sistema metal-agua.

## 3 Introducción

Los equilibrios químicos y electroquímicos se resumen normalmente en los diagramas de Pourbaix, los cuales son diagramas potencial-pH. Los diagramas de Pourbaix 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]. 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 [2-5].

¿Cómo podemos construir un diagrama de Pourbaix?. Los diagramas de Pourbaix podemos construirlos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y 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 Pourbaix. Como ejemplo vamos a construir el diagrama de Pourbaix para un sistema metal-agua, como es el caso del sistema cobre-agua a 25 °C, mostrado 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 ( $\Delta G_f^\circ$ )** de todas las especies implicadas.
- Escribir las ecuaciones de las diferentes **reacciones** en las que intervienen estas especies.
- Calcular las **condiciones de equilibrio** de las distintas reacciones.



- Realizar la **representación del diagrama de Pourbaix** a partir de las condiciones de equilibrio calculadas previamente.

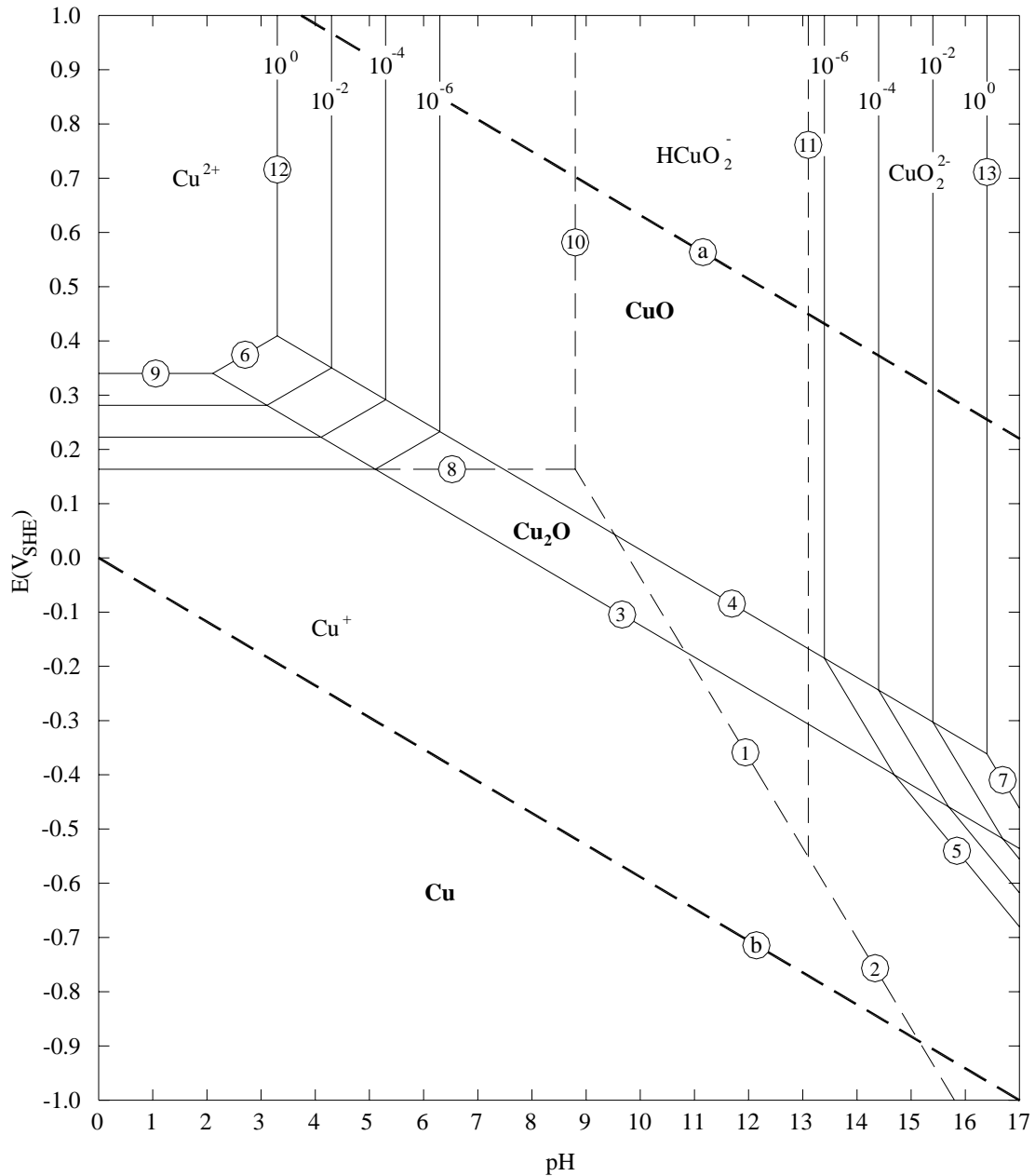


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-agua a 25 °C.

#### 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 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 [6,7]. 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>	$\Delta G_f^\circ$
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
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.*

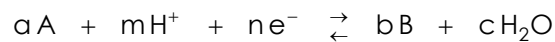
Para el sistema cobre-agua debes de considerar en total ocho especies de cobre:

- Cuatro especies sólidas: Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO y Cu(OH)<sub>2</sub>.
- Cuatro especies acuosas: Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup> y CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.



## 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 ( $e^-$ ) y el agua ( $H_2O$ ). 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.

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, 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

#### 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):

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

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

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  $(A)$ ,  $(H^+)$ ,  $(B)$  y  $(H_2O)$  son las actividades de las especies que intervienen en la reacción (en el caso del  $H_2O$  y 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  $pH = -\log (H^+)$ , es posible reescribir la ecuación 3 de la forma indicada en la ecuación 6:

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

*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.

#### 4.3.1.2 Reacciones electroquímicas sin H<sup>+</sup>

En el caso particular de las **reacciones electroquímicas sin H<sup>+</sup>**, 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:

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

*Ecuación 7. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones electroquímicas sin H<sup>+</sup>.*

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<sup>+</sup>

Para las **reacciones químicas con H<sup>+</sup>**, 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:

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

*Ecuación 8. Cálculo de la constante de equilibrio.*

donde:

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

*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:



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

*Ecuación 10. Cálculo de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas con H<sup>+</sup>.*

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<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 8 se simplifica como:

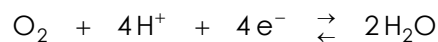
$$K = \left[ \frac{(\text{B})^b (\text{H}_2\text{O})^c}{(\text{A})^a} \right]$$

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

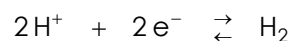
Este tipo de reacciones no tienen que representarse en un diagrama de Pourbaix, pero debes considerarlas para calcular las condiciones de equilibrio de los otros tres tipos de reacciones.

#### 4.3.3 Reacciones del agua

Además de las reacciones del sistema metal-agua en estudio, hay que considerar las **reacciones del agua**. El agua puede descomponerse en oxígeno y en hidrógeno, de acuerdo con las reacciones mostradas en las ecuaciones 12 y 13, respectivamente:



*Ecuación 12. Reacción de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno.*



*Ecuación 13. Reacción de descomposición del agua con desprendimiento de hidrógeno.*

Las ecuaciones de Nernst para el cálculo de E vienen dadas por las ecuaciones 14 y 15:





$$E_a = E_a^\circ + \frac{0,0591}{4} \log \left[ p_{O_2} (H^+)^4 \right]$$

*Ecuación 14. Ecuación de Nernst para el cálculo del potencial de equilibrio en la reacción de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno.*

$$E_b = E_b^\circ + \frac{0,0591}{2} \log \left[ \frac{(H^+)^2}{p_{H_2}} \right]$$

*Ecuación 15. Ecuación de Nernst para el cálculo del potencial de equilibrio en la reacción de descomposición del agua con desprendimiento de hidrógeno.*

Considerando presiones de 1 atm de oxígeno ( $p_{O_2}$ ) e hidrógeno ( $p_{H_2}$ ) y teniendo en cuenta los potenciales estándar ( $E_a^\circ$  y  $E_b^\circ$ ) correspondientes a las reacciones mostradas en las ecuaciones 12 y 13, respectivamente, las condiciones de equilibrio se reducen a las ecuaciones 16 y 17:

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

*Ecuación 16. 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 17. 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 cobre-agua a 25 °C. Para la construcción de dicho diagrama se han tenido en cuenta finalmente las reacciones mostradas en la Tabla 2.

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 <sup>+</sup>		
Tipo	Ecuación	Número
Homogénea	$\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1
	$\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	2
Heterogénea con dos especies sólidas	<b><math>\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}</math></b>	3
	<b><math>2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}</math></b>	4
Heterogénea con una especie sólida	$\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	5
	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	6
	$2\text{CuO}_2^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	7
Reacciones electroquímicas sin H <sup>+</sup>		
Tipo	Ecuación	Número
Homogénea	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	8
Heterogénea con una especie sólida	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	9
Reacciones químicas con H <sup>+</sup>		
Tipo	Ecuación	Número
Homogénea	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+$	10
	$\text{HCuO}_2^- \rightleftharpoons \text{CuO}_2^{2-} + \text{H}^+$	11
Heterogénea con una especie sólida	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} + 2\text{H}^+$	12
	<b><math>\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}_2^{2-} + 2\text{H}^+</math></b>	13

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

Tabla 2. Reacciones consideradas en la construcción del diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-agua a 25 °C.



## 5 Cierre

A lo largo de este documento hemos aprendido cómo se construye un diagrama de Pourbaix para un sistema metal-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] Bard, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J.: "Standard potentials in aqueous solution", Ed. Marcel Dekker, 1985.

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