

FORMA SIMPLE DE ELABORAR UN DIAGRAMA POTENCIAL- pH O DE POURBAIX

*Hernán Arango M.
Departamento de Química
Universidad del Valle*

Resumen

Se muestra la forma de elaborar un diagrama de Pourbaix considerando sólo datos termodinámicos, la ecuación de Nerst y la ecuación isotérmica de Van't Hoff. El método se ilustra mediante la elaboración e interpretación del diagrama potencial- pH para el sistema platino-agua a 25°C.

Introducción

M Pourbaix (1) y sus colaboradores en el Centro Belga para el Estudio de la Corrosión (CEBELCOR), de la Universidad Libre de Bruselas, idearon un método para resumir, mediante diagramas compactos, gran cantidad de información termodinámica acerca de las reacciones químicas y electroquímicas que un metal puede sufrir en medio acuoso. Dichos diagramas dan las condiciones de equilibrio termodinámico del comportamiento del potencial eléctrico del metal a diferentes actividades contra el pH de la solución acuosa. Los diagramas producidos por este método tienen amplia aplicación en la corrosión, sirviendo para delinear las condiciones específicas de potencial y pH las cuales un metal se corroe.

La corrosión puede considerarse como la reacción de un metal con su ambiente de servicio, por ejemplo, la reacción $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$, ocurre cuando un trozo de hierro se coloca en agua. Lo esencial de la corrosión es que el

metal se disuelve pasando del estado sólido al iónico y cambiando su estado de oxidación; en este proceso hay una transferencia electrónica en la cual el metal queda cargado y se crea un potencial eléctrico sobre el metal, el cual puede ser medido con la ayuda de un electrodo de referencia. Cuando el producto de la corrosión es menor de 10^{-6} mol L^{-1} , la corrosión no es significativa y puede ser tolerada por el metal sin sufrir daño considerable.

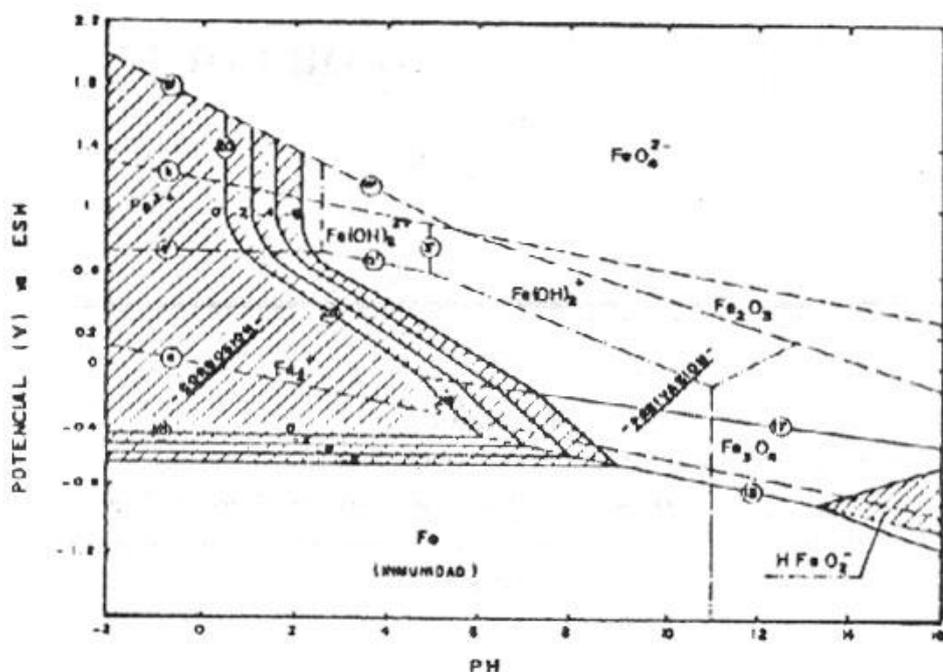


Figura 1. Diagrama de equilibrio potencial- pH para el sistema hierro-agua a $25^{\circ}C$

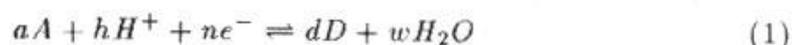
La Figura 1 muestra el diagrama potencial- pH para el sistema hierro-agua (2) a $25^{\circ}C$; en el cual se han rotulado algunas áreas como: Corrosión, inmunidad y pasivación. Cuando las condiciones experimentales permiten una alta reactividad del metal con su ambiente (variaciones de pH y/o potencial) son rotuladas como zonas en las cuales ocurre la corrosión. Cuando la reactividad es muy pequeña (concentraciones de producto menores de 10^{-6} mol L^{-1}) se considera que no hay corrosión y se trata de una zona de inmunidad, o sea una región en la cual el medio ambiente tiene poca o ninguna influencia sobre la velocidad de corrosión. Las zonas de pasivación

son regiones en las cuales la superficie del metal es modificada por la formación de óxidos y/o iones complejos, cuando el metal está inmerso en un ácido, una base o se imprime un potencial externo sobre él. Aún cuando los datos con que se construyen los diagramas son de tipo termodinámico, y por lo tanto no dan información de tipo cinético, una de las aplicaciones más importantes de los diagramas de Pourbaix es servir como punto de partida en los estudios de la corrosión y su control, ya que ellos describen las zonas de alto riesgo en las cuales ocurre el fenómeno.

La construcción de los diagramas utilizando datos termodinámicos es relativamente simple, incluso se han construido para varios metales a temperaturas diferentes de 25°C utilizando métodos de simulación con la ayuda de un computador (3). El procedimiento matemático en la literatura (1) para la construcción es abstracto, confuso y en parte innecesario, lo cual hace perder claridad en la interpretación física de los fenómenos de inmunidad, pasivación y corrosión del metal o sus aleaciones. El método aquí utilizado hace uso sólo de la ecuación de Nernst y de la ecuación isotérmica de Van't Hoff para determinar las líneas de equilibrio de las reacciones de naturaleza electroquímica y química respectivamente, que puede sufrir el metal en medio acuoso.

Procedimiento

Las definiciones de los términos son idénticas a las utilizadas por Pourbaix, sin embargo las reacciones químicas y electroquímicas se escriben de acuerdo a la IUPAC (4). En los cálculos se utilizan unidades SI. Sea la reacción general



en donde A y D son respectivamente, la especie aceptora y dadora de electrones. La ecuación de Nernst a 25°C puede escribirse

$$E = E^{\circ} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_D^d \cdot a_{H_2O}^w}{a_A^a \cdot a_{H^{+}}^h} \quad (2)$$

donde:

$$\begin{aligned}
 E &= \text{Potencial de la celda} \\
 E^{\circ} &= \text{Potencial estándar de la celda} \\
 n &= \text{Número de electrones libres} \\
 \frac{a_D^d \cdot a_{H_2O}^w}{a_A^a \cdot a_H^h} &= Q \text{ Cociente de actividades} \\
 \text{Pero,} \\
 E^{\circ} &= -\frac{\Delta G^{\circ}}{n \cdot F}
 \end{aligned}$$

donde:

ΔG° = Cambio de energía libre estándar de la reacción

F = Constante de Faraday = 96 487 JV^{-1}

Si se toma $a_{H_2O} = 1$ y $pH = -\log a_H$, reemplazando estos valores conjuntamente con el valor de E° en la ecuación (2) se obtiene:

$$E = -\frac{\Delta G^{\circ}}{n \cdot F} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_D^d}{a_A^a} - \frac{h}{n} 0.05916 pH \quad (3)$$

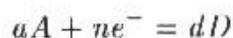
El primer término de la ecuación es una constante característica de cada reacción, cuyos valores pueden obtenerse de la literatura (5), (6). Si se supone un coeficiente de actividad igual a uno, entonces la actividad de las especies en solución tiende a ser igual a la concentración. Esta presunción es admisible ya que la construcción de diagramas potencial pH , admite concentraciones del orden de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Lo anterior hace que el término $\log \frac{a_D^d}{a_A^a}$ sea constante (7). En esta forma la ecuación (3) se transforma en:

$$E = \text{constante} - \frac{h}{n} 0.05916 pH \quad (4)$$

la cual es la ecuación de una línea recta con pendiente igual a $-0.05916 h/n$. Los diagramas de Pourboix ¹ pueden ser construidos con base en el conocimiento de la estequiometría de las reacciones y del análisis de los posibles equilibrios químicos y electroquímicos del sistema considerado. Dependiendo de los reactivos y productos de la reacción considerada sólo es posible obtener tres tipos de rectas: horizontales, verticales y rectas con pendientes negativas con valores comprendidos entre cero e infinito. Estas rectas resultan de una de las siguientes consideraciones:

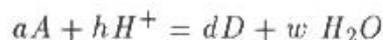
¹En el diagrama de la Figura 1, la serie de líneas (20) y (23) llevan los números 0, -2, -4, -6, dichos números corresponden a actividades del orden de 10^0 , 10^{-2} , 10^{-4} y 10^{-6} , existiendo entre una y otra línea horizontal una diferencia de sólo 58 mV, y aproximadamente 0.19 unidades de pH en las rectas verticales

1. Una reacción que involucra una sustancia sólida, una sustancia disuelta y electrones libres, pero sin la presencia de hidrogeniones, con lo cual la ecuación (1) se simplifica en



La cual es la ecuación de una reacción electroquímica. Al aplicar la ecuación (4) a esta reacción resulta una línea horizontal y paralela al eje del pH , ya que $h = 0$, con lo cual la pendiente será cero y la ecuación se reduce a $E = \text{constante}$

2. Cuando en una reacción se encuentra presente una sustancia sólida, una sustancia disuelta en agua, e hidrogeniones, pero no hay electrones libres.



Se trata de una reacción química ya que no hay cambios en el número de oxidación. Estas reacciones dan líneas rectas verticales independientes del potencial. En este caso se emplea la ecuación de Van't Hoff.

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_a$$

3. Una reacción en la cual participan: una sustancia sólida, una sustancia disuelta en agua, hidrogeniones y electrones libres (ecuación (1)). Este equilibrio da una línea recta con pendiente igual a $-0.05916 h/n$, con lo cual el potencial variará con el pH (ecuación (3)).

Con base en las consideraciones anteriores elaboraremos el diagrama potencial $-pH$ para el sistema platino-agua a $25^\circ C$, el cual se caracteriza por tener tres especies sólidas presentes: Pt , PtO y PtO_2 y una especie disuelta, Pt^{2+} . Sólo se mostrarán los cálculos para las tres primeras reacciones de la Tabla 1.

Tabla 1. Datos Termodinámicos para el sistema $Pt - H_2O$ a $25^\circ C$

No.	Reacción	$\Delta G^\circ / J.mol^{-1}$	Tipo de Reacción
1	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	-185 770	Electroquímica
2	$PtO + 2H^+ = Pt^{2+} + H_2O$	- 3 261	Química
3	$PtO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pt^{2+} + 2H_2O$	-204 907	Electroquímica
4	$PtO + 2H^+ + 2e^- = Pt + H_2O$	-189 021	Electroquímica
5	$PtO_2 + 2H^+ + 2e^- = PtO + H_2O$	-201 656	Electroquímica

Ejemplo 1. Una reacción que cumple las consideraciones dadas en 1. De los datos de la Tabla 1, sólo la primera reacción cumple con estas consideraciones:



Debido a que la reacción es Redox, se utiliza la ecuación (3)

$$E = - \left(\frac{-185\,700 \text{ J}}{2 \times 96\,487 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1}} \right) - \frac{0.05916}{2} (-\log a_{Pt^{2+}})$$

$$E = 0.9627 \text{ V} + 0.02958 \log(a_{Pt^{2+}}) \text{ V} \quad (5)$$

para

$$a_{Pt^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1},$$

resulta el valor

$$E = 0.7852 \text{ V}$$

Al variar los valores de pH , E no varía, y el valor anterior origina la línea horizontal marcada 1 en el diagrama de la Figura 2. La ecuación 5 es la ecuación generalizada de Pourbaix, la cual generaría una serie de líneas paralelas a 1 al variar los valores de $a_{Pt^{2+}}$. (En la Figura 1 corresponden a la serie de líneas marcadas 23).

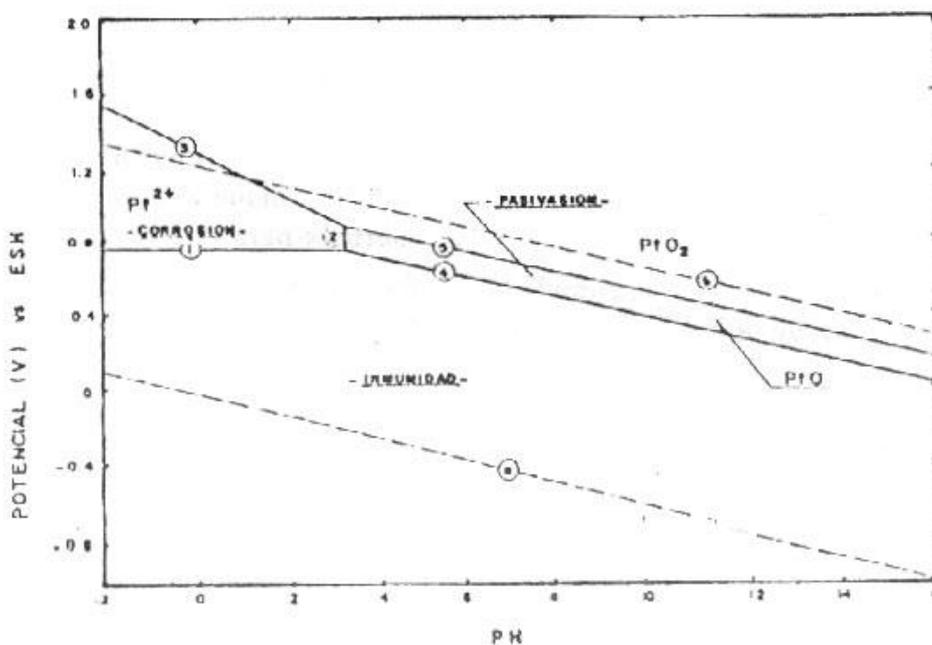


Figura 2. Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema platino-agua a 25°C

Ejemplo 2. Una reacción que cumpla las consideraciones enunciadas en 2. La reacción 2 de la tabla cumple con lo anterior



Observe que el número de oxidación del platino no varía, por tanto se considera la reacción de tipo químico. En este caso se asume que la actividad del agua y del óxido de platino (II) son iguales a la unidad, en esta forma:

$$K_a = \frac{a_{Pt^{2+}}}{a_{H^+}^2}$$

$$\log K_a = \log a_{Pt^{2+}} - 2 \log a_{H^+} \quad (6)$$

$$\log K_a = \log a_{Pt^{2+}} + 2 pH$$

Para evaluar el valor de $\log K_a$, hacemos uso de la ecuación de Van't Hoff

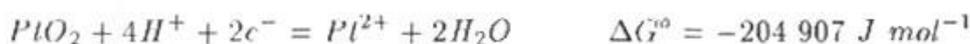
$$\log K_a = -\frac{\Delta G^\circ}{2.303 RT} = -\frac{-3251 \text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}$$

Reemplazando el valor anterior en la ecuación (6), y tomando $a_{Pt^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, resulta

$$pH = 0.285 - \frac{1}{2} \log a_{Pt^{2+}} = 3.285 \quad (7)$$

Al variar el potencial a valores de pH constantes, por ejemplo a 3.285, resultan rectas paralelas al eje del potencial, como la rotulada 2 en la Figura 2. La ecuación (7) es la ecuación general de Pourbaix para este caso.

Ejemplo 3. Una reacción que cumpla las condiciones requeridas en 3. Una de las ecuaciones de la Tabla 1 que cumple estas condiciones es la reacción 3.



Al sustituir valores en la ecuación (3) se obtiene

$$E = 1.0618 - 0.02958 \log(a_{Pt^{2+}}) - 0.1183 pH \quad (8)$$

Cuando $a_{Pt^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, entonces

$$E = 1.239 - 0.1183 pH$$

la cual es la expresión para la línea recta (3), con pendiente negativa. La ecuación (8), es la expresión generalizada de Pourbaix para el caso considerado.

El Diagrama de Equilibrio

La Figura 2 muestra el diagrama de equilibrio potencial pH para el sistema platino-agua a $25^\circ C$. Las líneas punteadas (a) y (b), corresponden a los potenciales de equilibrio para el desprendimiento de hidrógeno y oxígeno respectivamente a una atmósfera de presión. En la región comprendida entre (a) y (b) el agua es estable. Por debajo de la línea (a), el agua tiende a descomponerse formando hidrógeno gaseoso, y por encima de (b) se descompone dejando libre oxígeno gaseoso. Los números sobre las demás líneas corresponden a los equilibrios de las reacciones tabuladas en la Tabla 1. La descomposición del agua en oxígeno e hidrógeno gaseoso sólo se alcanza por encima de un potencial de 1.229 voltios a $25^\circ C$.

Cuando el potencial de equilibrio de la reacción metal-ión metálico se encuentra por debajo de la línea a), el metal tiene la tendencia a disolverse

con desprendimiento de hidrógeno en soluciones acuosas desaireadas. Observe, que ésto no ocurre para el platino, ya que la línea de equilibrio (1) está en la zona comprendida entre (a) y (b), por lo tanto ésta será una región de inmunidad para el platino. (Aquí no se considera la posibilidad de formación de un hidruro de platino con los datos estudiados).

Cuando el potencial de equilibrio de la reacción está comprendido entre (a) y (b), el metal se disuelve espontáneamente en solución aireada pero no en solución desaireada. En el caso del platino todas las líneas de equilibrio consideradas caen en esta región; sinembargo sólo en la región delineada por los equilibrios (1), (2) y (3) ocurre la corrosión propiamente dicha del platino por disolución del metal. Las condiciones para que ocurra el fenómeno son: potenciales positivos grandes (0.75 a 1.5 V), y valores de *pH* bajos (-2 a 3). Por debajo de un potencial de 0.75 V y *pH* por debajo de (3) el platino no es atacado. Observe además, que la región comprendida entre (3) y (4) es una región en la cual debe haber corrosión por estar entre (a) y (b), sinembargo en ella aparece el PtO , el cual es un óxido estable, se dice entonces que en esta región el platino está pasivado, o que ocurre la pasivación del metal. Para *pH* mayores de 2 y potenciales por encima de la descomposición del agua se forma PtO_2 , el cual es un óxido estable. Esta región también es de pasivación.

Cuando el potencial de equilibrio esté por encima de la línea (b), la solución acuosa no ataca espontáneamente el metal a menos que un oxidante fuerte esté presente (ver la primera parte de la línea (3)).

Conclusiones

Los diagramas de equilibrio potencial *pH* proporcionan un resumen de las reacciones de transferencia de electrones, transferencia de protones y transferencia de electrones y protones, las cuales se ven favorecidas termodinámicamente cuando un metal se sumerge en una solución particular. Sinembargo éstos deben utilizarse con precaución, por ejemplo: cuando el diagrama indique que un proceso de corrosión puede ocurrir espontáneamente, ésto no significa que la corrosión se dé realmente en la práctica. Para que ésto suceda es necesario que el proceso ocurra a una velocidad apreciable. Por otra parte, cuando en un diagrama potencial *pH* indica que un metal es inmune a la corrosión, lo es siempre que el *pH* en la inmediata vecindad de su superficie sea el que se supone que debe ser, ya que experimentalmente se comprueba que sólo tiene importancia el *pH* de la solución adyacente al metal y no el *pH* del seno de la solución. En

cuanto a la formación de óxidos se debe tener gran precaución ya que éstos no implican, necesariamente pasivación, debido a que capas de óxido causantes de pasivación deben poseer las propiedades inherentes, tales como ser mecánicamente estables y continuas.

Los diagramas elaborados por este método se fundamentan en datos termodinámicos y ecuaciones termodinámicas. La termodinámica define una condición necesaria pero no suficiente para la corrosión. Determina el sentido en que una reacción general de corrosión tiende a ocurrir, pero la determinación de la velocidad y control del sistema que se corroe puede obtenerse a través de la cinética del proceso de la corrosión.

Bibliografía

1. Pourbaix, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, Nace (1974)
2. Pourbaix, M. *Corrosión*. 25, 267, (1969)
3. Lee, J.B. *Corrosión*. 37, 467, (1981)
4. Licht, T.S., *De Béthune*, A.J. J. Chem. Educ. 34, 433, (1957)
5. Weast, R.C. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Pres, 64a. edition, (1984)
6. Rossini, E.D., Waagman D., Evans, S. Levine, Jaffe, I. *Selected Values of Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards, circular 500 parte 1, (1961)
7. Bockris, J.O.M., Reddy, A.K.N. *Electroquímica Moderna*, Reverté S.A., Barcelona, Tomo 2, (1978)
8. Guy, A.G., Rhines, F.N. *Metal Progress*, Feb. (1964), p.117