

Diagramas de Pourbaix y el efecto de la actividad, para sistemas M^+-H_2O .

Marissa Vargas-Ramírez*, Víctor E. Cruz Reyes.

Centro de Investigaciones de Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

marissav@uaeh.reduaeh.mx

RESUMEN

Debido a la relación directa entre las actividades, el potencial de celda y las energías libres de Gibbs es posible construir diagramas Potencial- pH que muestren los valores de estas variables en las que son estables las posibles especies metálicas, que forman el sistema M^+-H_2O . Este trabajo presenta el estudio de especiación determinado por Δg_f° y E , así como el efecto de las actividades, bajo la consideración de las especies que contienen el metal base, las reacciones que dan lugar a estas especies y los valores de Δg_f° , E y actividades de cada reacción. En este trabajo se realizó una comparación entre los dos mecanismos de obtención de los diagramas de Pourbaix, así como un estudio del efecto de la actividad sobre el diagrama, a partir de una presentación interactiva que permite visualizar los diagramas.

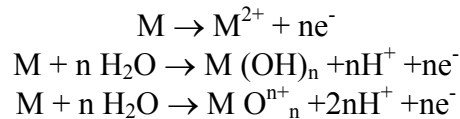


1. INTRODUCCIÓN.

Debido a la relación directa entre las actividades, el potencial de las celdas y las energías libres de Gibbs, es posible construir diagramas de Potencial-pH que muestren los valores de estas variables en las que son estables las posibles especies que conforman un sistema determinado. Estos diagramas fueron inicialmente propuestos por M.J.N. Pourbaix en 1946 en Bélgica por lo que llevan su nombre.

1.1. Construcción de diagramas de Pourbaix.

A continuación se indican los pasos, como lo describe J.A. Romero, (1998), para la determinación de las especies más estables en términos de las coordenadas (potencial y pH). Para el sistema Ni- H₂O a 298.15 K, las actividades de las especies acuosas son iguales a 1×10^{-6} . Para determinar el diagrama de Pourbaix a partir de potencial, lo menciona Hae-Geon Lee, (2000), se consideran las siguientes reacciones y las expresiones siguientes:



$$E = E^\circ + E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{(a_A)^a}{(a_B)^b} - \frac{m}{n} 0.059 pH \quad (1)$$

En donde:

$$E^\circ = \frac{RT \ln k}{nF} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (2)$$

del cual:

- E Potencial (V)
- E° Potencial inicial (V)
- a_A actividad de producto
- a_B actividad de reactivo
- a, b coeficientes de reacción

En las ecuaciones (1) y (2) podemos observar la relación entre E , actividades, k y ΔG . Existe una significativa diferencia entre ΔG y E ; G es una propiedad extensiva del sistema así que cuando el número de moles cambia, G es ajustando concordantemente, E es una propiedad intensiva del sistema así que es independiente del tamaño del sistema.

Paso No. 1

Establecer las especies iónicas o neutras que contienen al elemento de base y que pueden ser estables a la temperatura deseada. Para el sistema Ni-H₂O el elemento de base es el níquel, y las especies que podrían aparecer en el diagrama a 298.15°K son:

- a) $\text{Ni}_{(s)}$
- b) $\text{Ni}^{+2}_{(ac)}$
- c) $\text{Ni}(\text{OH})^{+1}$
- d) $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$
- e) $\text{Ni}(\text{OH})_{2(ac)}$
- f) $\text{NiO}_{(s)}$
- g) $\text{Ni}(\text{OH})_3$

Paso No. 2

Determinar la energía libre de formación de todas las especies que contienen el metal base. Aunado a lo anterior será necesario determinar la energía libre de formación del H^+ y del H_2O . En la mayoría de las compilaciones de datos termodinámicos de especies iónicas se incluye la energía libre de formación; sin embargo, si dichos datos no se conocen se pueden calcular mediante procedimientos ya conocidos

Tabla I - Energías libres de formación de las especies del sistema Ni-H₂O a 298.15°K.

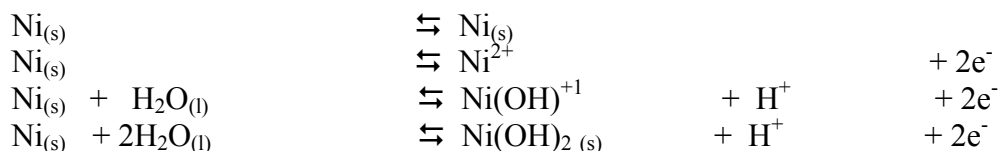
Especie	Δg°_f (kJ/mol)
$\text{Ni}_{(s)}$	0
$\text{Ni}^{+2}_{(ac)}$	-46.4
$\text{Ni}(\text{OH})^{+1}$	-227.6
$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$	-453.1
$\text{Ni}(\text{OH})_{2(ac)}$	-360.2
$\text{NiO}_{(s)}$	-216
$\text{Ni}(\text{OH})_3$	-541.8
H_2O	-237.21
H^+	0

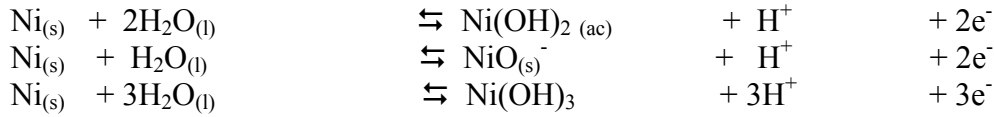
Paso No. 3

Escribir las reacciones que dan lugar a cada especie cumpliendo con las siguientes reglas:

- 1) Considerar 1 mol del elemento base.
- 2) Balancear el oxígeno con el número de moles necesarios de H_2O .
- 3) Balancear el hidrógeno con el número necesario de moles de H^+ .
- 4) Balancear los moles de otros elementos con la especie iónica necesaria. Por ejemplo Cl^- , CN^- , F^- , etc.
- 5) Balancear la carga con electrones.

Siguiendo estas reglas se presenta a continuación las reacciones para las especies del sistema Ni -HO₂:





A continuación se presentan las expresiones de energía libre de las reacciones del paso No.3 en términos del potencial y de pH, y las expresiones de E de acuerdo a la ecuación (1).

a) $\text{Ni}_{(s)}$

$$\Delta g_{\text{Ni}} = 0 \quad (3)$$

b) Ni^{+2}

$$\Delta g_{\text{Ni}^{2+}} = \Delta g_{f, \text{Ni}^{2+}}^{\circ} - \Delta g_{f, \text{Ni}}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}}} \right) - 2FE$$

$$\Delta g_{\text{Ni}^{2+}} = -46400 - (0) + (8.314)(298.15) \ln \left(\frac{1 \cdot 10^{-6}}{1} \right) - 2(96487)(0.2)E$$

$$\Delta g_{\text{Ni}^{2+}} = -80607.702 - 192974E \quad (4)$$

$$E = -0.24 + \frac{0.059}{1} \log \frac{(1 \times 10^{-6})^1}{(1)^1} - \frac{(0)}{1} 0.059 \text{pH}$$

$$E = -0.42 \quad (5)$$

c) $\text{Ni}(\text{OH})^{+1}$

$$\Delta g_{\text{Ni}(\text{OH})^+} = \Delta g_{f, \text{Ni}(\text{OH})^+}^{\circ} + \Delta g_{f, \text{H}^+}^{\circ} - \Delta g_{f, \text{Ni}}^{\circ} - \Delta g_{f, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Ni}(\text{OH})^+} (a_{\text{H}^+})}{a_{\text{Ni}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) - 2FE$$

$$\Delta g_{\text{Ni}(\text{OH})^+} = -188862 + 2(0) - (0) - (-237210) + RT[\ln(a_{\text{Ni}(\text{OH})^+})] + RT(2.303)[2 \log_{10}(a_{\text{H}^+})] - 2FE$$

$$\Delta g_{\text{Ni}(\text{OH})^+} = -24597.702 - 5701.284 \text{pH} - 192974E \quad (6)$$

$$E = -0.127 - 0.030 \text{pH} \quad (7)$$

d) $\text{Ni}(\text{OH})_2 \text{ (s)}$

$$\Delta g_{Ni(OH)_2} = \Delta g_{f,Ni(OH)_2}^{\circ} + 2\Delta g_{f,H^+}^{\circ} - \Delta g_{f,Pb}^{\circ} - 2\Delta g_{f,H_2O}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{Ni(OH)_2} (a_{H^+})^2}{a_{Ni} (a_{H_2O})} \right) - 2FE$$

$$\Delta g_{Ni(OH)_2} = -453100 + 2(0) - (0) - 2(-237210) + RT(2.303)[2 \log_{10}(a_{H^+})] - 2FE$$

$$\Delta g_{Ni(OH)_2} = 21320 - 11402.567 pH - 192974E \quad (8)$$

$$E = 0.11 - 0.059 pH \quad (9)$$

e) Ni(OH)_{2(ac)}

$$\Delta g_{Ni(OH)_2} = \Delta g_{f,Ni(OH)_2}^{\circ} + 2\Delta g_{f,H^+}^{\circ} - \Delta g_{f,Pb}^{\circ} - 2\Delta g_{f,H_2O}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{Ni(OH)_2} (a_{H^+})^2}{a_{Ni} (a_{H_2O})} \right) - 2FE$$

$$\Delta g_{Ni(OH)_2} = -360200 + 2(0) - (0) - 2(-237210) + RT(2.303)[2 \log_{10}(a_{H^+})] - 2FE$$

$$\Delta g_{Ni(OH)_2} = 89912.298 - 11402.567 pH - 192974E \quad (10)$$

$$E = 0.415 - 0.059 pH \quad (11)$$

f) NiO_(s)

$$\Delta g_{NiO} = \Delta g_{f,NiO}^{\circ} + 2\Delta g_{f,H^+}^{\circ} - \Delta g_{f,Ni}^{\circ} - \Delta g_{f,H_2O}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{(a_{NiO})(a_{H^+})^2}{a_{Ni}(a_{H_2O})} \right) - 2FE$$

$$\Delta g_{NiO} = -216000 + 2(0) - (0) - (-237210) + RT(2.303)[\log_{10}(a_{H^+})^2] - 2FE$$

$$\Delta g_{NiO} = 21210 - 11402.567 pH - 192974E \quad (12)$$

$$E = 0.11 - 0.059 pH \quad (13)$$

g) Ni(OH)₃

$$\Delta g_{Ni(OH)_3} = \Delta g_{f,Ni(OH)_3}^{\circ} + 2\Delta g_{f,H^+}^{\circ} - \Delta g_{f,Ni}^{\circ} - 3\Delta g_{f,H_2O}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{(a_{Ni(OH)_3})(a_{H^+})^2}{a_{Ni}(a_{H_2O})^3} \right) - 3FE$$

$$\Delta g_{Ni(OH)_3} = -541800 + 2(0) - (0) - 3(-237210) + RT(2.303) \left[\log_{10} (a_{H^+})^2 \right] - 3FE$$

$$\Delta g_{Ni(OH)_3} = 169830 - 17103.851pH - 289461E \quad (14)$$

$$E = 0.587 - 0.059pH \quad (15)$$

Las ecuaciones (3), (4), (6), (8), (10), (12) y (14) permiten determinar el valor de las energías libres para condiciones dadas de pH y potencial. La especie más estable será la que presenten el valor más negativo de energía libre. La Tabla II muestra algunos ejemplos de los cálculos de las especies más estables a diferentes valores de pH y potencial.

Las ecuaciones (5), (7), (9), (11), (13) y (15) permiten determinar las líneas límite de cada campo, bien sea a partir de los valores de E° ó de k^s , esto es recomendable cuando se conocen las especies que tienen campos de estabilidad vecino.

Así el límite entre Ni(s)-Ni⁺² es la ecuación (5), el límite entre Ni(s)-NiO es la ecuación (13), el límite entre Ni⁺²-NiO es la igualación de la expresión (5) y (13) obteniendo pH=8.9 y el límite entre Ni⁺²- Ni(OH)₃ es la ecuación (15).

Tabla II - Valores de energías libres para la estabilidad de las especies en el sistema Pb-H₂O a 298.15°K. los valores están dados en KJ.

	pH	E	Ni(s)	Ni ⁺²	Ni(OH) ⁺	Ni(OH) _{2(s)}	Ni(OH) _{2(ac)}	NiO(s)	Ni(OH) ₃
a	3	-1	0	112	173	180	239	180	408
b	3	0.5	0	-177	-116	-109	-50	-109	-26
c	3	3	0	-659	-598	-591	-533	-591	-750
d	7	-1	0	112	150	134	193	134	339
e	7	0.5	0	-177	-139	-155	-96	-155	-95
f	7	3	0	-650	-621	-637	-579	-637	-818
g	12	-1	0	112	122	77	136	77	254
h	12	0.5	0	-177	-167	-211	-153	-212	-180
i	12	3	0	112	-650	-694	-636	-695	-904

La Figura 1 presenta el diagrama de Pourbaix del sistema Ni-H₂O a 298.15°K, en la cual se identifican los puntos indicados en la Tabla II, las actividades de las especies iónicas y acuosas son iguales a 1×10^{-6} en estado estándar, este diagrama es calculado a partir de un programa interactivo realizado en Visual Basic, este programa permite en forma general obtener diagramas de M⁺-H₂O. Observando a partir de las ecuaciones (3)-(15), que el diagrama obtenido por ΔG y E es el mismo.

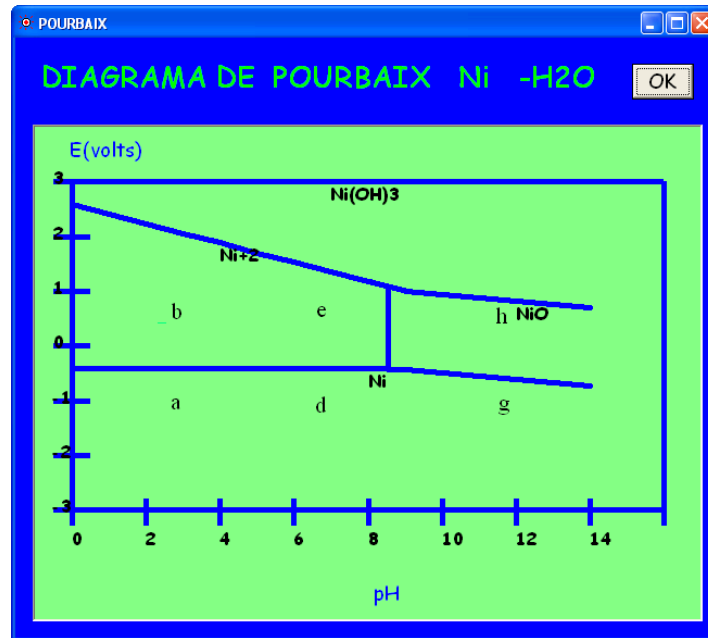


Figura 1. Diagrama de Porbaix del sistema Ni-H₂O a 298.15°K

2. Actividad en Soluciones Acuosas

Las propiedades termodinámicas de una solución electrolítica son generalmente descritas usando la actividad de diferentes especies iónicas presentes en la solución. El problema es definir actividades aunque es más complicado en soluciones electrolíticas que en soluciones no-electrolíticas para lo cual Hae-Geon Lee (2000), Ira n. Levine (1990) y John Wiley & Sons, (2000), mencionan como determinar estas actividades.

El requerimiento para la electroneutralidad en la solución previene algunos incrementos en el cambio existente en los iones negativos. Considerando 1:1 AB electrolito con la disociación A⁺ y B⁻ en la solución acuosa:



La energía libre molar parcial de los dos iones es, \overline{G}_{A^+} , \overline{G}_{B^-} son

$$\overline{G}_{A^+} = G_{A^+}^O + RT \ln a_{A^+} \quad \text{y} \quad \overline{G}_{B^-} = G_{B^-}^O + RT \ln a_{B^-} \quad (17)$$

De la definición de energía libre molar parcial:

$$\overline{G}_{A^+} = \left[\frac{\partial G}{\partial m_{A^+}} \right]_{B^-, T, P} \quad \overline{G}_{B^-} = \left[\frac{\partial G}{\partial m_{B^-}} \right]_{A^+, T, P} \quad (18)$$

donde:

m_{A^+} , m_{B^-} molalidades de A^+ y B^- respectivamente, en la solución

Para determinar la actividad es a partir de la siguiente definición: $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$

donde

a_{\pm} es la actividad de las especies iónicas

γ_{\pm} es el coeficiente de actividad

m_{\pm} es la molalidad

La actividad en soluciones acuosas electrolíticas es definida con respecto a la molalidad en estado estándar, la actividad de una especie iónica es igual a su molalidad como la concentración aproximada a cero (ley de Henry)

$$\lim_{m_{A^+} \rightarrow 0} \left[\frac{a_{A^+}}{m_{A^+}} \right] = 1 \quad \lim_{m_{B^-} \rightarrow 0} \left[\frac{a_{B^-}}{m_{B^-}} \right] = 1 \quad (19)$$

De donde para diluciones infinitas, $\gamma_{A^+} = 1$, $\gamma_{B^-} = 1$ de aquí $a_{\pm} = m_{\pm}$. Considerando ahora electrolito no simétrico, $A_x B_y$, con la disociación A^{z^+} ión positivo y B^{z^-} ión negativo en una solución acuosa:



Para la disolución de una mol de $A_x B_y$

$$G = x \overline{G}_{A^+} + y \overline{G}_{B^-}$$

$$G = x G_{A^{z^+}}^O + y G_{B^{z^-}}^O + RT \ln(a_{A^{z^+}}^x a_{B^{z^-}}^y) \quad (21)$$

G es la expresión de la energía total de $(x+y)$ moles de iones, si sustituimos la expresión de actividad obtenemos:

$$G = x G_{A^{z^+}}^O + y G_{B^{z^-}}^O + RT \ln(m_{A^{z^+}}^x m_{B^{z^-}}^y) + RT \ln(\gamma_{A^{z^+}}^x \gamma_{B^{z^-}}^y)$$

$$G = G^{id} + RT \ln \gamma_{\pm}^{(x+y)} \quad (22)$$

donde:

G^{id} valor ideal de la energía libre de Gibbs de la solución

Debye y Hückel (1923) partieron de un modelo muy simplificado de una disolución de electrolitos y mediante la mecánica estadística dedujeron expresiones teóricas para los

coeficientes de actividades iónicos en la escala de molalidades (γ_{\pm}). Con la consideración de la derivación de una solución diluida desde la idealidad es causada completamente por las interacciones electrostáticas, el coeficiente de actividad puede ser calculado desde la ley Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad \text{Solución acuosa diluida a 25° C} \quad (23)$$

donde

z_+ , z_- cambio iónico positivo y negativo, respectivamente

$$I \quad \text{fuerza iónica de la solución} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$$

A continuación veremos el efecto de la actividad a partir de la determinación del coeficiente de actividad para la siguiente reacción:



$$z_+ = 2, z_- = -1$$

suponiendo $m_{\text{Ni}^{2+}} = 0.1$ molalidad $I = 0.2$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 | -2 | \frac{(0.2)^{1/2}}{1 + (0.2)^{1/2}} = -0.314$$

$$\text{de donde: } \gamma_{\pm} = 0.48 \quad a_{\text{Ni}^{2+}} = 0.048$$

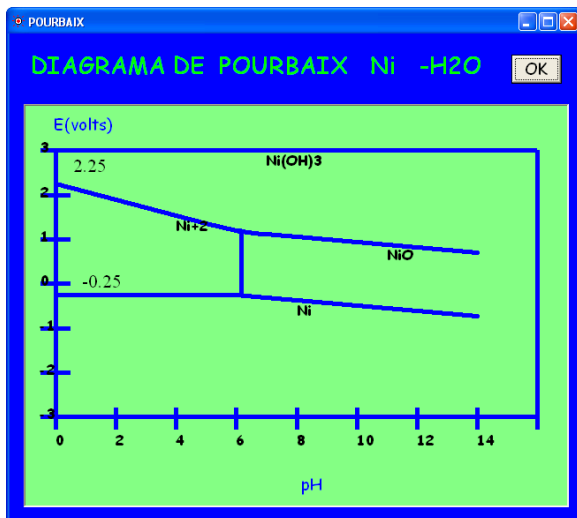
En la Tabla III. se presenta el valor de E , a partir de ser calculada usando concentraciones ó actividades.

Tabla III - Potencia de Ni en solución acuosa

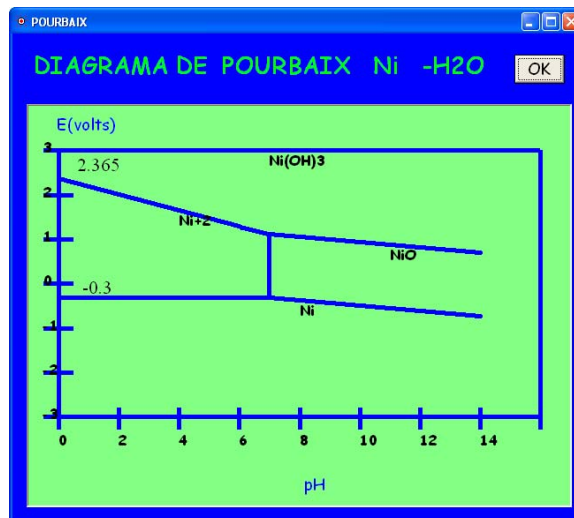
Concentración (mol/kg) Ni	$E(V)$ Usando c	Actividad a	$E(V)$ Usando a	$\Delta E(V)$
3	-0.225	0.568	-0.248	0.021
1	-0.240	0.253	-0.258	0.018
0.1	-0.270	0.048	-0.279	0.009
0.001	-0.299	0.0075	-0.303	0.004
0.0001	-0.329	0.0009	-0.330	0.001

Observamos que cuando la concentración tiende a cero el valor de E tiende a ser igual en ambos casos, es decir ΔE tiende a cero.

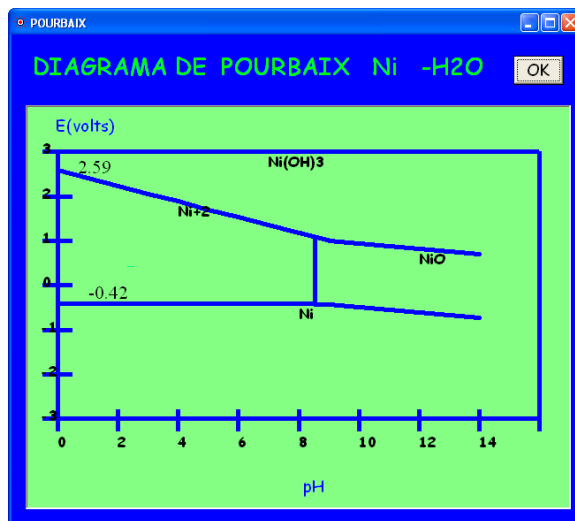
En la Figura 3, se muestran los diagramas de Pourbaix a concentraciones de 3, 0.01 y 1e-6 mol/kg.



a) 3 mol/kg



b) 0.01 mol/ kg



c) 1e-6 mol/kg

Figura 2. Diagramas de Pourbaix a diferentes concentraciones de Ni

Donde podemos observar el efecto de la concentración sobre el valor de E , observando que a mayor concentración menor valor del potencial (E), es decir los campos de las especies se hacen más pequeños, tanto en el eje de las Y referente al potencial como sobre el eje de las X, donde podemos observar que el límite entre Ni⁺²-NiO el pH disminuye con forme aumenta la concentración.

3. CONCLUSIONES.

Por definiciones y expresiones empíricas el potencial, las actividades, las k y las ΔG están relacionadas entre sí, permitiendo la obtención de diagramas de Potencial-pH.

Hay una significativa diferencia entre ΔG y E ; G es una propiedad extensiva del sistema así que cuando el número de moles cambia, G es ajustando concordantemente, E es una propiedad intensiva del sistema así que es independiente del tamaño del sistema.

Se determinó la actividad del ión Ni^{+2} a diferentes concentraciones, observando el efecto de esta sobre el Potencial (E), se obtuvo que a mayor concentración menor valor del potencial (E), es decir los campos de las especies se hacen más pequeños, tanto en el eje de las Y referente al potencial como sobre el eje de las X, donde se observó que el límite entre Ni^{+2} -NiO, siendo el pH, disminuye con forme aumenta la concentración.

La contribución de este trabajo es un programa interactivo que permite la obtención de diagramad Potencial- pH para sistemas M^+ - H_2O a partir de los valores de ΔG y E . Otra de las contribuciones es el procesamiento de concentraciones molales y el cálculo de actividades de las especies iónicas, permitiendo obtener un comportamiento lo más cercano al real.

Este trabajo es básico para el estudio de sistemas de mas de una especie iónica, donde el programa interactivo presenta una forma fácil de obtener y de comprender el efecto de las variables involucradas (potencial, actividades, k y ΔG) sobre los diagramas de Potencial-pH.

4. REFERENCIAS.

- Hae-Geon Lee, (2000) *Chemical Thermodynamics for Metals and Materials*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 260-270 pp.
- Ira n. Levine, (1990), *Fisicoquímica*, McGrawHill, 172-175 pp.
- John Wiley & Sons, (2000) *Modern Electroplating*, Four Edition, Edited by Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, 1-6pp.
- Romero Serrano J.A., (1998) *Termodinámica Metalúrgica y de Materiales*, DIM-ESIQIE-IPN, 344- 352 pp.