

11.2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

ESTUDIO TERMODINAMICO DEL HIERRO EN
CARBONATOS BICARBONATOS BAJO
CONDICIONES HIDROTERMICAS EN
EL RANGO DE 25 A 100 °C

TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
METALURGICO

P R E S E N T A N

ROSA MA. LUCINA AMBROSIO GONZALEZ
JOSE ALVARO SANCHEZ QUIJANO



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

CAPITULO		PAGINA
I	INTRODUCCION	1
II	ANTECEDENTES	6
III	METODOS DE CONSTRUCCION:	15
	a) Descripción del método de Criss y Cobble	16
	b) Descripción del método de Salvi y De Bethune	19
	c) Descripción del método de Kodakovski	22
IV	CORRECCION DE pH PARA EL SISTEMA Fe-CO ₂ -H ₂ O A TEMPERATURAS ELEVADAS.	29
V	REACCIONES Y CALCULOS PARA LA CONSTRUCCION DEL DIAGRAMA DE POURBAJ Y PARA EL SISTEMA Fe-CO ₂ -H ₂ O A 25°C	30
VI	REACCIONES Y CALCULOS A 70°C UTILIZANDO EL METODO DE SALVI Y DE BETHUNE	50
VII	REACCIONES Y CALCULOS A 70°C UTILIZANDO EL METODO DE CRISS Y COBBLE	80
VIII	DISCUSION Y CONCLUSIONES	115
IX	APENDICES	124
	BIBLIOGRAFIA	151

C A P I T U L O I

INTRODUCCION

I N T R O D U C C I O N

Uno de los aspectos importantes en el estudio termodinámico de la corrosión, ha sido el conocimiento, construcción y manejo de los diagramas de equilibrio pH-potencial, comúnmente conocidos como diagramas de Pourbaix.

Los diagramas pH-potencial los cuáles presentan datos termodinámicos para el sistema metal-agua-óxido, han sido comúnmente utilizados para interpretar los resultados de experimentos de corrosión. Un proceso de corrosión, es por su misma naturaleza un proceso no homogéneo y debido a sus cambios de temperatura es un poco complejo.

En los últimos años se han venido estudiando los medios ambientales que producen agrietamientos por corrosión bajo tensión de varias aleaciones. El agrietamiento de corrosión bajo tensión es bien conocido en varios medios acuosos, pero también ocurre en ciertos metales líquidos, sales fundidas y líquidos inorgánicos no acuosos. La presencia de oxidantes ejerce una pronunciada influencia en la tendencia a agrietarse.

El agrietamiento por corrosión bajo tensión se refiere a grietas causadas por la presencia simultánea de tensiones tensiles y un medio corrosivo específico⁽¹⁾.

Generalmente las estructuras, recipientes o dispositivos metálicos que serán sometidos a esfuerzos mecánicos se diseñan en base al criterio de límite de fluencia. Es decir, el material se elige conociendo su curva de tensión -- contra deformación, para que trabaje en el rango de comportamiento elástico.

Por otra parte, en presencia de un medio corrosivo: una solución acuosa, la atmósfera, etc., y en ausencia de tensiones mecánicas menores, el mismo material puede corroerse muy lentamente, observándose la aparición de un ligero empañado superficial o de un picado incipiente que no afecta apreciablemente su resistencia mecánica. Generalmente, en los medios que provocan la corrosión bajo tensiones, la mayor parte de la superficie metálica se halla pasivada, presentándose solamente una ruptura localizada de la pasividad, de modo que la pérdida de peso que experimenta el material después de la fractura es despreciable. Sin embargo, la aparición de las fisuras reduce rápidamente la sección efectiva en condiciones de soportar la carga aplicada y de ahí la extrema peligrosidad de este fenómeno ⁽²⁾.

En una reciente revisión sobre el tema, R. N. Parkins ⁽³⁾ plantea que la mayor parte de los casos conocidos de corrosión bajo tensión pueden abarcar un espectro de comportamientos en donde un extremo está constituido por los sistemas susceptibles, siendo la disolución anódica el factor dominante, y el otro por aquellos donde ese papel lo cumple la tensión aplicada o residual.

Desde el punto de vista de los mecanismos que operan, dicho espectro puede ser subdividido en tres regiones que corresponden a tres situaciones diferentes, pero sin que exista entre las mismas una separación real:

- a) Preexistencia de caminos con disolución anódica-preferencial,
- b) Caminos de disolución anódica preferencial generados por deformación, y
- c) Adsorción específica en sitios donde la energía-requerida para producir la fractura es menor.

Fuera del espectro se mencionan dos situaciones límites: la corrosión intergranular en ausencia de tensiones-mecánicas de los aceros inoxidables sensitizados y la fractura frágil en ausencia de un medio corrosivo que presentan, por ejemplo, los aceros de alta resistencia⁽²⁾.

El agrietamiento de corrosión bajo tensión se ha observado en tuberías cuyo diámetro varía de 8 a 30 pulgadas y con espesores de pared de 0.18 a 0.50 pulgadas, fabricadas por arco sumergido, flash o soldadura de resistencia eléctrica y también en tuberías de vapor. Muchas de las fracturas de corrosión bajo tensión han ocurrido en lugares donde no hay indicios de tensiones secundarias que pudieran haber causado la tensión anterior a la tensión nominal calculada. Sin embargo, la fractura se ha encontrado en diversas ocasiones alrededor de las uniones de las tuberías y en las abolladuras de la superficie de la tubería⁽³⁾.

Uno de los ejemplos más típicos es el de los aceros-empleados en los gaseoductos subterráneos, utilizados para transportar grandes volúmenes de gas de diversos tipos. La característica cinética de dicho material en medios ambientales de carbonatos-bicarbonatos, la cual es susceptible a esta falla bajo condiciones electroquímicas muy específicas, ha sido llevada a cabo en proyectos de investigación simultánea en el Departamento de Metalurgia de la Fac. de Química al momento de desarrollar el tema de la presente tesis.

Dicho estudio cinético estaría incompleto sin una caracterización termodinámica de las especies oxidadas y productos de corrosión necesariamente presentes durante el proceso de propagación de la grieta.

Es por esto que, comprendiendo la necesidad de brindar un apoyo al proyecto central a través de la construcción de diagramas a altas temperaturas para el sistema - Fe - CO₂ - H₂O, nos propusimos estudiar este problema -- desde un punto de vista termodinámico, empleando los métodos propuestos por Criss y Cobble⁽⁴⁾ y De Bethune⁽⁵⁾.

C A P I T U L O I I

ANTECEDENTES

A N T E C E D E N T E S

La etapa de transición del comportamiento elástico - al plástico, debido a las propiedades mecánicas que afectan a las tuberías, están en función directa con la regla de tensiones en las fracturas ocurridas por corrosión bajo tensión⁽²⁾.

La presencia de esfuerzos de tracción de una magnitud apropiada se interrelacionan con el comportamiento electroquímico del sistema y las propiedades fisicoquímicas de la aleación, para conducir a la corrosión bajo tensión a través de un proceso de disolución muy localizado.

Si la estructura y la composición del acero son tales que originan una heterogeneidad, generalmente a lo largo de los límites de grano, y a su vez existe un comportamiento anódico diferente entre éstos y la matriz, dichos caminos preexistentes harán que la susceptibilidad a la corrosión intergranular sea activada por la presencia de tensiones.

Se cree que muchas, si no es que todas las fracturas de corrosión bajo tensión en gasoductos, se forman en ambientes conteniendo carbonatos-bicarbonatos. El proceso de corrosión bajo tensión aquí se realiza a través de un balance crítico entre una conducta activa en la punta de la grieta y una conducta pasiva en las paredes de la misma⁽³⁾.

Las fracturas se inician desde el lado del suelo y siguen esencialmente una trayectoria intergranular en el acero.

La superficie de fractura de corrosión bajo tensión se distingue de la superficie de fractura rápida por un depósito negro que consiste principalmente de magnetita, aunque algunas veces también está presente el carbonato de hierro⁽³⁾. Las implicaciones termodinámicas del comportamiento electroquímico de las tuberías de acero en solución de carbonatos-bicarbonatos, dan origen a la formación de diversas especies de óxidos y oxianiones estables. Las relaciones pH-potencial son capaces de definir los dominios de estabilidad para cada una de las especies involucradas en el sistema.

Se ha demostrado que existe un estrecho rango de potenciales en el cual es posible que ocurra la fractura. Dicho proceso ocurrirá de acuerdo a las condiciones cinéticas del sistema, las cuales están reflejadas a través de curvas de polarización del mismo⁽³⁾.

Para un material reactivo como el acero al carbón, muchas de las superficies expuestas estarán relativamente --inactivas solo si las superficies adquieren una capa pasivante. Consecuentemente los medios ambientales en los que ocurre la corrosión bajo tensión son semejantes a tener un alto potencial de oxidación.

Los nitratos, hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos, los cuales son inhibidores de la corrosión de aceros al carbón en circunstancias apropiadas, tienen tales características y son aquellos iones que están más comunmente asociados con la fractura de corrosión bajo tensión en los aceros.

Existen cinco factores esenciales que, interrelacionados entre sí, tienen una fuerte influencia sobre la incidencia y propagación de las fracturas de corrosión bajo

tensión en tuberías, los cuales son:

- 1) La composición química del medio ambiente,
- 2) El potencial de electrodo del acero en el medio ambiente,
- 3) La estructura y composición del acero,
- 4) Las condiciones tensiles, y
- 5) La temperatura.

En principio, controlando apropiadamente cualesquiera de estos factores, se podría prevenir o retardar significativamente la fractura de corrosión bajo tensión, pero existen muchas razones de tipo técnico o económico que los hacen imprácticos. Por ejemplo, si no se aplicara protección catódica a las tuberías, probablemente no ocurriría la corrosión bajo tensión, debido a que no se generaría un medio ambiente de $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$ o no se llevaría a efecto el -- rango de potencial crítico en el que sucede tal fenómeno.

Similarmente, el control de las fluctuaciones de presión no es una solución real en el problema de la fractura de las tuberías, puesto que el rango de frecuencias sobre el cual ocurre la fractura implica magnitudes de diversos órdenes.

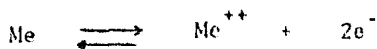
Las fracturas de corrosión bajo tensión, como formas de corrosión electroquímica, pueden ser controladas usando sustancias inhibidoras apropiadas. Es imperativo que esas sustancias sean efectivas dentro del rango de potenciales que resultan en el agrietamiento, puesto que un sistema sujeto a protección catódica se encuentra bajo un amplio rango de potenciales. Desgraciadamente, esta modificación -- del medio químico sólo es aplicable para sistemas cerrados y no abiertos, como es el caso de las tuberías en donde el suelo es el medio agresivo.

La corrosión de metales en estructuras subterráneas, es un problema que ocasiona grandes pérdidas, sobre todo en tuberías, ya que en éstas es muy común la presencia de grietas ocasionadas por la corrosión bajo tensión.

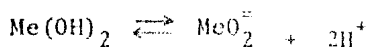
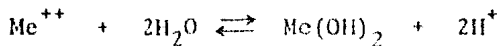
Las condiciones del suelo provocan cambios importantes en los equilibrios pH-potencial para un sistema binario, Fe - H₂O, debido a la presencia de sustancias solubles sólidas y gaseosas que se encuentran en el medio ambiente; estas sustancias reaccionan química y electroquímicamente con la estructura. En estas condiciones se lleva a cabo un gran número de reacciones que involucran --- equilibrios químicos y/o electroquímicos, produciendo así una gran cantidad de información termodinámica procedente de cada una de las reacciones que tienen lugar en el medio ambiente y sólo pueden ser analizadas gráficamente.

Pourbaix desarrolló un método para resumir todos los datos de las reacciones en cuestión en un sólo diagrama - que correlaciona todas estas reacciones en función del po tencial y el pH al cuál se llevan a cabo⁽⁶⁾.

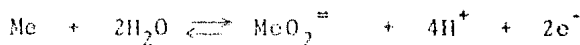
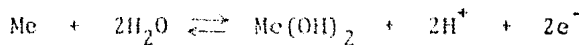
Cada línea en el diagrama de Pourbaix representa las condiciones de algún equilibrio. Las líneas horizontales corresponden a reacciones con intercambio de electrones, - independientes del pH:



Las líneas verticales corresponden a aquellas reacciones dependientes del pH pero independientes del potencial:



Y las líneas transversales dependen tanto del potencial como del pH, pudiéndose presentar diferentes pendientes:



De esta manera al representar estas reacciones en el diagrama pH-potencial quedan delimitadas las zonas de estabilidad termodinámicas de las diferentes especies químicas.

Estas líneas dividen el diagrama en zonas de inmunidad, corrosión y pasivación.

La zona de inmunidad, es aquella en donde la especie química termodinámicamente estable, es el metal (Me); éste no solo no se atacará, sino que si existen iones del mismo metal (Me^{++}) en el medio, éstos tenderán a depositarse.

La zona de corrosión, es aquella zona del diagrama donde las fases estables son especies disueltas; en esta zona el metal tenderá a transformarse totalmente a Me^{++} y $\text{MeO}_2^=$.

Finalmente, la zona de pasividad será aquella en la cual se lleva a cabo la formación de productos sólidos, -- $\text{Me}(\text{OH})_2$, los cuales van a producir una capa protectora en el metal y un entorpecimiento del proceso de corrosión. De este modo, el diagrama de Pourbaix permite determinar el comportamiento a esperarse de un metal en diferentes condiciones de pH y potencial.

Estos diagramas son de gran utilidad práctica, porque representan las condiciones de estabilidad termodinámica de todos los compuestos que pueden ser formados en un sistema metal-agua, ya que en diagramas de este tipo se pueden representar todos los equilibrios que afectan a la corrosión metálica.

Pourbaix en su libro Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions⁽⁶⁾, publicó diagramas de equilibrio pH-potencial para todos los sistemas binarios metal-agua a 25°C.

Desafortunadamente, la utilidad de estos diagramas es muy limitada, ya que son aplicables estrictamente a temperaturas de 25°C y a sistemas aislados totalmente libres de sustancias que puedan formar especies solubles complejas, o sales insolubles con los elementos considerados. Como es bien sabido, el agua corriente contiene una gran cantidad de sustancias disueltas tales como: CO_3^{2-} , HCO_3^- , Ca^{++} , H_2CO_3 , H^+ , OH^- ; así como sustancias condensadas y gaseosas tales como CO_2 , H_2O y O_2 .

Cuando un metal se pone en contacto con un medio de estas características, como es el caso de los gaseoductos en suelos, no se puede hablar de diagramas de equilibrio pH-potencial para un sistema binario, puesto que la influencia de estos iones provoca variaciones muy importantes en -

la forma de estos diagramas por la formación de otros compuestos no considerados en un sistema binario. Por tales consideraciones surge la necesidad de construir un diagrama ternario Fe - CO₂ - H₂O el cuál, por ser más completo - desde un punto de vista termodinámico, nos va a describir más fácilmente el proceso corrosivo del sistema para el acero en soluciones de carbonatos-bicarbonatos.

En la práctica una gran variedad de reacciones se llevan a cabo a temperaturas superiores a 25°C, no sólo en el amplio campo de la corrosión acuosa, sino también en geoquímica, hidrometalurgia bajo presión, energía industrial, desalinación de agua de mar, etc.

La temperatura tiene un fuerte efecto en la rapidez - de crecimiento de la fractura y la probabilidad de establecer condiciones electroquímicas apropiadas para la formación de la misma. A pesar de la importancia que presenta el efecto del incremento de la temperatura, en toda reacción, existe poca información relevante a temperaturas elevadas debido a la escasez de datos termodinámicos a otras temperaturas.

La existencia de diagramas de equilibrio pH-potencial a elevadas temperaturas, proporcionaría una valiosa guía - permitiendo una rápida identificación de reacciones posibles. Por esto, consideramos de suma importancia extender los diagramas originalmente establecidos sólo a 25°C a - - - otras temperaturas más elevadas.

Algunos investigadores han establecido diagramas de equilibrio pH-potencial a altas temperaturas⁽⁴⁾ por extrapolación, es decir, con la ayuda de datos termodinámicos y tomando como referencia los datos disponibles a 25°C, su-

plementada con hipótesis empíricas sobre la influencia de la temperatura en los valores de capacidad calorífica.

Ideando una correlación entre propiedades termodinámicas a 25°C y temperaturas elevadas, algunos autores han establecido principios de correspondencia de iones a mayores temperaturas si las entropías a 25°C son conocidas, - tal es el caso de los métodos de Criss y Cobble y Rhodakovski^(4 y 7).

Un método diferente de abordar el problema, es la de terminación de coeficientes de temperatura de potenciales de equilibrio estándar de reacciones electroquímicas; éste se conoce como el método de De Bethune⁽⁶⁾.

Los métodos sobre los cuáles descansará la construcción de los diagramas pH-potencial para el sistema ----- Fe - CO₂ - H₂O a varias temperaturas, en el presente trabajo, serán exclusivamente el método de "Principio de Correspondencia" de Criss y Cobble, y el método de De Bethune. A continuación se describen brevemente dichos métodos junto con el de Rhodakovski, el cuál, aunque no es utilizado en este estudio, se describe con un objetivo meramente informativo.

CAPITULO III

METODOS DE CONSTRUCCION

MÉTODOS DE CONSTRUCCION

a) DESCRIPCION DEL METODO DE CRISS Y COBBLE.

Los diagramas pueden ser construídos a partir de los conocimientos básicos de la estequiometría de las ecuaciones y de los datos de la energía libre para las especies involucradas. Puede utilizarse la ecuación de Nernst o las isothermas de Van't Hoff para la determinación de las líneas de equilibrio, dependiendo de si la reacción es de naturaleza química o electroquímica.

Para la construcción de los diagramas pH-potencial a temperaturas elevadas, son necesarios los datos de energía libre de las sustancias involucradas. La energía libre de una sustancia a la temperatura T_2 puede ser determinada a partir de la energía libre de la misma sustancia a la temperatura T_1 , es decir a 25°C , por la siguiente relación termodinámica⁽⁸⁾:

$$\bar{G}_{T_2}^\circ = \bar{G}_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} (-\bar{S}^\circ dT + \bar{V}^\circ dP) \dots (1)$$

donde \bar{V} , P y \bar{S} , representan el volúmen, presión y entropía de la sustancia respectivamente; la línea que está en cima de los símbolos denota el valor molar para las sustancias puras y el valor molar, para los componentes en solución. Los subíndices denotan el estado estándar de las sustancias.

Para sólidos y sustancias disueltas, la contribución del término $\bar{V}^\circ dP$ a la energía libre debido al cambio en la presión de vapor del agua entre 25 y 150°C es pequeño y puede ser despreciable. Así⁽⁴⁾:

$$\begin{aligned} \bar{G}_{T_2}^o &= \bar{G}_{T_1}^o - \int_{T_1}^{T_2} \bar{S}^o dT \\ &= \bar{G}_{T_1}^o - \bar{S}_{T_1}^o (T_2 - T_1) - T_2 \int_{T_1}^{T_2} (\bar{C}_p^o / T) + \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_p^o dT \quad (2) \end{aligned}$$

donde \bar{C}_p^o es la capacidad calorífica molar.

Para fases puras, es decir: sólidas, líquidas y gaseosas, las capacidades caloríficas molares exactas en la forma de la ecuación (3) están disponibles en la literatura, no así las capacidades caloríficas molares -- parciales iónicas

$$\bar{C}_p^o (T) = A + BT + CT^{-2} \quad \dots \dots \dots (3)$$

Entonces la ecuación (2) debe ser modificada. Usando la aproximación:

$$\int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_p^o dT = (T_2 - T_1) / \ln(T_2/T_1) \int_{T_1}^{T_2} (\bar{C}_p^o / T) dT$$

podemos escribir:

$$\int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_p^o dT = [(T_2 - T_1) / \ln(T_2/T_1)] (\bar{S}_{T_2}^o - \bar{S}_{T_1}^o)$$

usando la relación:

$$\bar{S}_{T_2}^o = \bar{S}_{T_1}^o + \int_{T_1}^{T_2} (\bar{C}_p^o / T) dT$$

sustituyendo esas expresiones en la ecuación (2):

$$\bar{G}_{T_2}^o = \bar{G}_{T_1}^o - (T_2 \bar{S}_{T_2}^o - T_1 \bar{S}_{T_1}^o) + [(T_2 - T_1) / \ln(T_2/T_1)] (\bar{S}_{T_2}^o - \bar{S}_{T_1}^o) \dots (4)$$

Por la ecuación (4), $\bar{G}_{T_2}^o$ puede ser estimado si el valor de $\bar{S}_{T_2}^o$ se conoce. Usando el principio de correspondencia de Criss y Cobble para la entropía, pueden calcu

larse valores de alta exactitud de la entropía para especies iónicas. A continuación se da una breve descripción del principio de correspondencia de Criss y Cobble.

La entropía absoluta del ión hidrógeno a 25 °C, -- $S_{H}^{\circ}(25^{\circ}C)$, es estimado como -5.0 u.e., Criss y Cobble normalizaron todos los valores de la literatura de la entropía iónica a 25°E para usar la escala absoluta como sigue, por medio de la relación:

$$S_{25}^{\circ}(i, \text{abs}) = S_{25}^{\circ}(i, \text{convencional}) - 5.0 Z \dots (5)$$

donde $S_{25}^{\circ}(i, \text{abs})$ es la entropía absoluta de i a 25°C, y Z es la carga iónica (incluyendo el signo) de i , y la escala convencional se basa en $S_{H}^{\circ} = 0$ para cualquier temperatura.

Criss y Cobble muestran que la ecuación (5) es válida para cualquier temperatura T_2 . La entropía a la temperatura deseada se calcula conociendo T_1 por la siguiente ecuación:

$$S_{T_2}^{\circ}(i, \text{abs}) = a(T_2) + b(T_2)^{-1} S_{25}^{\circ}(i, \text{abs}) \dots (6)$$

Las bases para la ecuación (6) descansan en el análisis de Criss y Cobble y de los datos experimentales disponibles en la literatura. Los valores de las constantes a y b , dependen del tipo de ión considerado y se encuentran tabulados en la literatura⁽⁴⁾.

b) DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE SALVI Y DE BETHUNE.

El coeficiente de temperatura de potencial de equilibrio estándar E° , de una reacción electroquímica puede ser experimentalmente definida en relación al electrodo de hidrógeno estándar de dos maneras⁽⁹⁾:

1) en relación al electrodo de hidrógeno de referencia a través de la misma temperatura, conforme el electrodo ha sido estudiado, es decir el coeficiente de relación isotérmica de De Bethune, o

2) en relación al electrodo de hidrógeno de referencia mantenido a una temperatura dada, es decir, el "coeficiente térmico" de De Bethune.

De Bethune ha demostrado⁽⁹⁾ que el valor de estos dos coeficientes puede ser determinado a partir de datos termodinámicos a 298.15°K. El "coeficiente isotérmico" de temperatura de potencial de equilibrio estándar incluye dos términos:

1) el "primer coeficiente isotérmico", el cual es la primera derivada del potencial de equilibrio estándar en relación a la temperatura absoluta es:

$$\left(\frac{dE^\circ}{dt} \right)_{\text{iso}} = \frac{\Delta S^\circ(298)}{nF} \dots\dots\dots(7)$$

2) el "segundo coeficiente isotérmico", el cual es la segunda derivada del mismo potencial de equilibrio estándar, es:

$$\left(\frac{d^2E^\circ}{dT^2} \right)_{\text{iso}} = \frac{\Delta C_p^\circ(298)}{nFT} \dots\dots\dots(8)$$

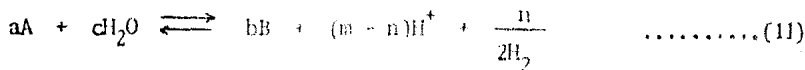
Donde ΔS° y ΔC_p° son, respectivamente, la variación de la entropía:

$$\Delta S^\circ_{(298)} = bS_B^\circ + (m-n)S_{H^+}^\circ + \frac{n}{2S_{H_2}^\circ} - aS_A^\circ - cS_{H_2O}^\circ \dots(9)$$

y la variación de calor específico:

$$\Delta C_p^\circ_{(298)} = bC_{p,B}^\circ + (m-n)C_{p,H^+}^\circ + \frac{n}{2C_{p,H_2}^\circ} - aC_{p,A}^\circ - cC_{p,H_2O}^\circ \dots(10)$$

a 298°K de la reacción química general:



el cual es transportado a los dos electrodos de la celda galvánica isotérmica simple:

$$e.h.s. // \text{electrolito} / \text{electrodo} \dots\dots(12)$$

donde nF y T son el número de Faradays transportados a la reacción (11) y la temperatura absoluta para la cual se aplica la relación (12), respectivamente.

Finalmente, la influencia de la temperatura sobre el potencial de equilibrio estándar de una reacción electroquímica puede estar expresada como:

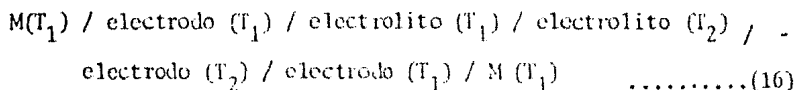
$$E_T^\circ = E^\circ_{(25)} + \left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{iso} (T - 25) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E^\circ}{dT^2} \right) (T - 25)^2 \dots\dots(13)$$

$$E_T^\circ = E^\circ_{(298)} + \left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{iso} (T - 298) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E^\circ}{dT^2} \right) (T - 298)^2 \dots\dots(14)$$

El "coeficiente térmico" de temperatura del potencial de equilibrio estándar de una reacción electroquímica se define como:

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right) = \frac{\Delta S_E^\circ}{nF} \dots\dots\dots(15)$$

entonces, en la celda térmica



Los efectos del termopar metálico, termodifusión (efecto Soret), y el potencial de unión líquida térmica son eliminadas.

En la ecuación (15), $\Delta S_E^{\circ*}$ representa la entropía iónica estándar del transporte electroquímico para la reacción electroquímica transportada en la celda térmica (reacción 16). La entropía estándar de transporte electroquímico $S_E^{\circ*}(\text{H}^+)$ del ión H^+ es igual a -4.48 cal/°mol, las entropías estándar de transporte electroquímico $S_E^{\circ*}$ de los otros iones se obtiene por:

$$S_E^{\circ*} = S^{\circ} + Z(-4.48) \text{ cal/°mol} \dots\dots\dots(17)$$

donde Z es la carga iónica incluyendo el signo.

c) DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE KHODAKOVSKI.

Aunque este método no va a ser evaluado en este estudio por ser de uso poco extenso, sin embargo, se describe por ser un método alternativo.

Khodakovski estableció otro principio de correspondencia de entropías iónicas a 298.15°K y T(°K), formulando:

$$S_T^\circ = a_T - d_T / Z / + c_T S_{298}^\circ \dots\dots\dots(18)$$

donde: $|Z|$, es el valor absoluto de la carga iónica, c_T y d_T son constantes que dependen de la temperatura absoluta y categorías iónicas.

En la expresión de Khodakovski del principio de correspondencia de las entropías, S° es la entropía convencional basada en $S_{298}^\circ(H^+) = 0$ cal/°mol. Khodakovski ha expresado también la relación contra calor específico y entropía a 298.15°K como:

$$Cp(298) = a - d / Z / - 2/3 S^\circ(298) \dots\dots\dots(19)$$

En sus estudios sobre energías libres de formación de iones en soluciones acuosas Khodakovski ha demostrado que el calor molar específico es proporcional a la temperatura absoluta, como:

$$Cp^\circ = b T \dots\dots\dots(20)$$

donde b, es una constante, la cual puede ser fácilmente deducida de los valores experimentales de Cp° a cualquier temperatura.

Es preferible, sin embargo, usar la temperatura de referencia de 298.15°K para obtener un mejor valor entre valores calculados y experimentales hasta 300°C.

La ecuación (20) puede entonces ser escrita:

$$C_p^{\circ} = C_{p298}^{\circ} \frac{T}{298.15} = 3,554 \times 10^{-5} T C_{p298}^{\circ} \dots\dots\dots (21)$$

La ecuación:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta G_{298}^{\circ} - (T-298) \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT - T \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} \frac{dT}{T} \dots (22)$$

viene a ser entonces:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta G_{298}^{\circ} - (T-298) \Delta S_{298}^{\circ} - \frac{\Delta C_p^{\circ}}{2(298.15)} (T - 298)^2 \dots\dots\dots (23)$$

6

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta G_{298}^{\circ} - (T-298) \Delta S_{298}^{\circ} - 1,677 \times 10^{-3} \Delta C_{p298}^{\circ} (T - 298)^2 \dots (24)$$

C A P I T U L O I V

CORRECCION DEL pH PARA EL SISTEMA

Fe-CO₂-H₂O A TEMPERATURAS ELEVADAS

CORRECCION DEL pH PARA EL SISTEMA Fe-O₂-H₂O A ELEVADAS TEMPERATURAS

INTRODUCCION:

Muy poco se conoce acerca de la hidrólisis de las reacciones de iones inorgánicos a altas temperaturas. Muchos datos antiguos sobre coeficientes de temperatura de cationes simples se han obtenido mediante procesos de dimerización y polimerización.

Un buen número de autores⁽¹⁰⁾ han discutido las constantes de disociación del agua como una función de la temperatura. Y varios de ellos mismos han hecho cálculos de las funciones termoquímicas para el H⁺ y OH⁻ a altas temperaturas. Sin embargo, las capacidades caloríficas calculadas a partir de dichas constantes de equilibrio no concuerdan con los valores experimentales directos del Cp° para H⁺ y OH⁻ determinados calorimétricamente.

METODO:

El producto iónico del agua tiene el valor preciso de 1×10^{-14} a 24°C y se define como $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$

En soluciones neutras $a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}$ g-iones/l. Puesto que el pH es el logaritmo negativo de la actividad del H⁺, el pH de una solución acuosa neutra a 24°C es 7.0

A 90°C el valor de K_w se eleva a $1 \times 10^{-12.4}$ y el punto neutro se encuentra a un pH de 6.20. La actividad del H⁺ en solución de pH = 9 a 24°C es 10^{-9} g-ion/l, y la actividad del OH⁻ es 10^{-5} g-ion/l. Conforme la temperatura se eleva, cantidades equivalentes de H⁺ y OH⁻ adicionales se generarán como un resultado de la desviación en el equilibrio de la ionización del agua, así:

$$K_w = (a_{H^+}^{24^\circ} + x) (a_{OH^-}^{24^\circ} + x) \quad \dots (1)$$

donde x es el incremento en la actividad del ión como resultado del cambio de la temperatura de 24°C a $T^{\circ}\text{C}$.

$$\text{A } 24^{\circ}\text{C y pH} = n, a_{\text{H}^+} = 10^{-n} \text{ y } a_{\text{OH}^-} = 10^{-(14-n)}$$

$$\text{entonces: } K_w = (10^{-n} + x) (10^{-(14-n)} + x) \quad \dots(2)$$

El nuevo "pH" entonces viene a ser $-\log_{10}(10^{-n} + x)$ en una solución no amortiguada, como por ejemplo, una solución de $\text{pH} = 9$ a 24°C tiene un "pH" de 7.39 a 90°C . En presencia de una solución amortiguada el efecto de la temperatura en x es menos marcado.

En la construcción de los diagramas se anota la variación del producto iónico del agua con la temperatura; de tal forma que puede ser utilizado para comparar el comportamiento de un electrodo a 25°C de una solución a cualquier pH -- con un electrodo idéntico en una solución similar a otra -- temperatura con el pH corregido.

CORRECCION DEL pH PARA EL SISTEMA Fe - CO₂ - H₂O a 70°C

Del Apendice III tabla I, encontramos los valores de Kw a esta temperatura.

Utilizando la ecuación (2) y sustituyendo los valores de Kw, tenemos:

$$\begin{aligned}K_w &= (10^{-n} + x) (10^{-(14-n)} + x) \\ \text{Para pH}=0 \quad 10^{-12.84} &= (10^0 + x) (10^{-14} + x) \\ &= 10^{-14} + x 10^{-14} + x + x^2\end{aligned}$$

Acomodando términos:

$$x^2 + x - 1.345 \times 10^{-13} = 0$$

Resolviendo la ecuación de 2o. Grado:

$$x_1 = 0, \quad x_2 = -1$$

Utilizando la ecuación: pH = -log (10⁻ⁿ + x)

$$\text{Tenemos:} \quad \text{pH} = -\log (10^0 + 0) = 0$$

Por lo tanto: pH = 0

$$\begin{aligned}\text{Para pH} = 2 \quad 10^{-12.84} &= (10^{-2} + x)(10^{-12} + x) \\ 1.445 \times 10^{-13} &= 10^{-14} + x10^{-2} + x^2 \\ x^2 + x10^{-2} + 1.345 \times 10^{-12} &= 0 \\ x_1 &= 1.340 \times 10^{-11}, \quad x_2 = -0.01 \\ \text{pH} &= -\log (10^{-2} + 1.340 \times 10^{-11}) = 2\end{aligned}$$

Por lo tanto pH = 2

Para pH = 4

$$10^{-12.84} = (10^{-4} + x)(10^{-10} + x)$$

$$1.445 \times 10^{-13} = 10^{-14} + x \cdot 10^{-4} + x^2$$

$$x^2 + x \cdot 10^{-4} - 1.345 \times 10^{-13} = 0$$

$$x_1 = 1.345 \times 10^{-9}, x_2 = -1 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log(10^{-4} + 1.345 \times 10^{-9}) = 4$$

Por lo tanto: pH = 4

Para pH = 6

$$10^{-12.84} = (10^{-6} + x)(10^{-8} + x)$$

$$1.445 \times 10^{-13} = 10^{-14} + x \cdot 10^{-8} + x \cdot 10^{-6} + x^2$$

$$x^2 + 1.01x(10^{-6}) - 1.345 \times 10^{-13} = 0$$

$$x_1 = 1.191 \times 10^{-7}, x_2 = -1.129 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log(10^{-6} + 1.191 \times 10^{-7}) = 5.951$$

Por lo tanto: pH = 5.95

para pH = 8

$$10^{-12.84} = (10^{-8} + x)(10^{-6} + x)$$

$$1.445 \times 10^{-13} = 10^{-14} + x \cdot 10^{-8} + x \cdot 10^{-6} + x^2$$

$$x^2 + 1.01 \times (10^{-6}) - 1.345 \times 10^{-13} = 0$$

$$x_1 = 1.191 \times 10^{-7}, x_2 = -1.129 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log(10^{-8} + 1.191 \times 10^{-7}) = 6.889$$

Por lo tanto: pH = 6.89

Para pH = 10

$$10^{-12.84} = (10^{-10} + x)(10^{-4} + x)$$

$$1.445 \times 10^{-13} = 10^{-14} + x \cdot 10^{-10} + x \cdot 10^{-4} + x^2$$

$$x^2 + x \cdot 10^{-4} - 1.345 \times 10^{-13} = 0$$

$$x_1 = 1.345 \times 10^{-9}, x_2 = -1 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log(10^{-10} + 1.345 \times 10^{-9}) = 8.840$$

por lo tanto: pH = 8.84

Para pH = 12

$$10^{-12.84} = (10^{-12} + x)(10^{-2} + x)$$

$$1.445 \times 10^{-13} = 10^{-14} + x10^{-12} + x10^{-2} + x^2$$

$$x_2 + x10^{-2} + 1.345 \times 10^{-12} = 0$$

$$x_1 = 1.340 \times 10^{-6}, \quad x_2 = -0.01$$

$$pH = -\log(10^{-12} + 1.340 \times 10^{-11}) = 10.842$$

Por lo tanto:

$$pH = 10.84$$

Para pH = 14

$$10^{-12.84} = (10^{-14} + x)(10^0 + x)$$

$$1.445 \times 10^{-13} = 10^{-14} + x10^{-14} + x = x^2$$

$$x^2 + x - 1.345 \times 10^{-13} = 0$$

$$x_1 = 0, \quad x_2 = -1$$

$$pH = -\log(10^{-14} + 0) = 14$$

Extrapolando tenemos:

$$\text{Por lo tanto: } pH = 12.84$$

para pH = 15.33

$$10^{-12.84} = (10^{-15.33} + x)(10^{1.33} + x)$$

$$1.445 \times 10^{-13} = 10^{-14} + x(10^{1.33}) + x10^{-15.33} + x^2$$

$$x^2 + x10^{1.33} - 1.345 \times 10^{-15} = 0$$

$$x_1 = -5 \times 10^{-11}, \quad x_2 = -21.528$$

$$pH = -\log(10^{-15.33} - 5 \times 10^{-11}) = 15.33$$

Extrapolando tenemos:

$$\text{Por lo tanto: } pH = 14.17$$

C A P I T U L O V

REACCIONES Y CALCULOS PARA LA CONSTRUCCION
DEL DIAGRAMA DE POURBAIX PARA EL SISTEMA
Fe-CO₂-H₂O A 25°C

REACCIONES Y CALCULOS PARA LA CONSTRUCCION DEL DIAGRAMA
DE POURBAIX PARA EL SISTEMA Fe-CO₂-H₂O A 25°C.

Las reacciones que se han utilizado para la construcción de los diagramas para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 25°C y a otras temperaturas, son las siguientes:

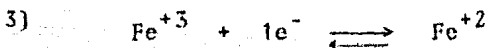
- 3) $\text{Fe}^{+3} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$
- 9) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 13) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 14) $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 16) $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$
- 17a) $\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$
- 17b) $2\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$
- 19) $\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$
- 20) $\text{HFeO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 22a) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 22b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 23) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HFeO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

- 26) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$
- 29) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{HFeO}_2^-$
- 41) $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
- 42) $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{=} + \text{H}^+$
- 45) $\text{FeCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2 + \text{CO}_3^{=} + 2\text{H}^+$
- 46) $\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{CO}_3$
- 47) $\text{FeCO}_3 + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{HCO}_3^-$
- 48) $\text{FeCO}_3 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_3^{=}$
- 50) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 51) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{CO}_3^{=} + 8\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 52a) $\text{Fe(OH)}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+ + 1e^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 52b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 53a) $\text{Fe(OH)}_3 + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+ + 1e^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 53b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 54) $\text{Fe(OH)}_3 + \text{CO}_3^{=} + 3\text{H}^+ + 1e^- \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 55) $\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+$
- 58) $\text{FeCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HFeO}_2^- + \text{CO}_3^{=} + 3\text{H}^+$

La numeración que se sigue para identificar cada equilibrio está de acuerdo a las usadas por Pourbaix⁽⁶⁾. A continuación se presentan los cálculos para los equilibrios de estas reacciones a las temperaturas de 25°C y 70°C, a manera de ejemplificar el método de construcción. A otras temperaturas se sigue un procedimiento similar variando solamente los valores termodinámicos de las especies involucradas a las temperaturas empleadas.

Los datos termodinámicos empleados en los cálculos de los equilibrios para el sistema que aquí se estudia, han sido obtenidos tanto de la literatura como de las aproximaciones empleadas por los métodos de construcción de los diagramas pH-potencial a temperaturas elevadas, que aquí se describen. Todos estos datos, además de los valores de las constantes empleadas, se hayan compilados en el apéndice II.

REACCIONES Y CALCULOS A 25°C.



$$\Delta G_T^{\circ} = (G_{\text{Fe}^{+2}}^{\circ}) - (G_{\text{Fe}^{+3}}^{\circ})$$

$$\Delta G_T^{\circ} = (-20300) - (-2530) = -17770 \text{ cal.}$$

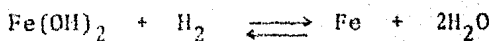
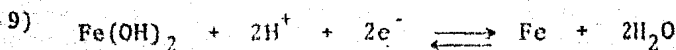
$$E^{\circ} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{nF}$$

$$E^{\circ} = - \frac{(-17770)}{(1)(23062)} = 0.7705 \text{ volts}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E = 0.7705 - \frac{(2.303)(1.987)(298)}{(1)(23062)} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$E = 0.7705 - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$



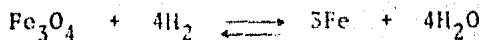
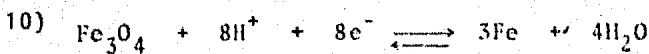
$$\Delta G_T^{\circ} = (G_{\text{Fe}}^{\circ} + 2G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}) - (G_{\text{Fe(OH)}_2}^{\circ} + G_{\text{H}_2}^{\circ})$$

$$\Delta G_T^{\circ} = [0 + 2(-56689.9)] - [(-115570) + 0] = 2190.2 \text{ cal.}$$

$$E^{\circ} = - \frac{2190.2}{2(23062)} = -0.0475 \text{ volts}$$

$$E = -0.0475 + \frac{(2.303)(1.987)(298)}{2(23062)} \log [\text{H}^{+}]^2$$

$$E = -0.0475 - 0.0591 \text{ pH}$$



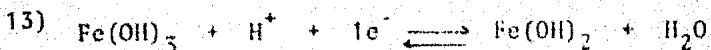
$$\Delta G_T^\circ = (3G_{\text{Fe}}^\circ + 4G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + 4G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= 3(0) + 4(-56689.9) - (-242400 + 4(0)) \\ &= 15640.4 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = -\frac{15640.4}{8(23062)} = -0.0848$$

$$E_T = -0.0848 + \frac{(2.303)(1.987)(298)}{8(23062)} \log [\text{H}^+]^8$$

$$E_T = -0.0848 - 0.0591 \text{ pH}$$

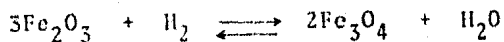
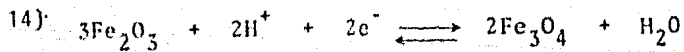


$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe(OH)}_2}^\circ + G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe(OH)}_3}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [-115570 + (-56689.9)] - [-166000 + 0] \\ &= -6259.9 \text{ Cal.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = -\frac{(-6259.9)}{23062} = 0.2714 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.2714 - 0.0591 \text{ pH}$$

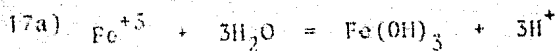


$$\Delta G_T^\circ = (2G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (3G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ + G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [2(-242400) + (-56689.9)] - [3(-177100) + 0] \\ &= -10189.9 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = \frac{-(-10189.9)}{2(23062)} = 0.2209 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.2209 - 0.0591 \text{ pH}$$



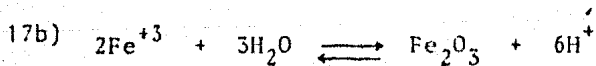
$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^\circ + 3G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{Fe}^{+3}}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [-166000 + 3(0)] - [-2530 + 3(-56689.9)] \\ &= 6599.7 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$\Delta G_T^\circ = -2.303RT \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$\frac{6599.7}{(1.987)(2.303)(298)} = \log [\text{Fe}^{+3}] - 3 \log [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{Fe}^{+3}] = 4.8397 - 3 \text{ pH}$$

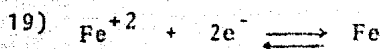


$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ + 6G_{\text{H}^+}^\circ) - (2G_{\text{Fe}^{+3}}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [-177100 + 6(0)] - [2(-2530) + 3(-56689.9)] \\ &= -1970.3 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$\frac{-1970.3}{2(2.303)(1.987)(298)} = \log [\text{Fe}^{+3}] - 3 \log [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{Fe}^{+3}] = -0.7223 - 3 \text{ pH}$$

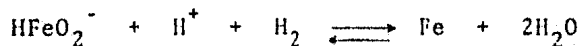
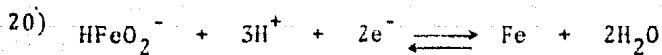


$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe}}^\circ + 2G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{Fe}^{+2}}^\circ + G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [0 + 2(0)] - [-20300 + 0] = 20300 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = -\frac{20300}{2(23062)} = -0.4401 \text{ volts}$$

$$E_T = -0.4401 + 0.0295 \log [\text{Fe}^{+2}]$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe}}^\circ + 2G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{HFeO}_2^-}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ + G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [0 + 2(-56689.9)] - [-90627 + 0 + 0]$$

$$= -22752.8 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-22752.8)}{2(23062)} = 0.4953 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.4953 + 0.0295 \log [\text{HFeO}_2^-] - 0.0887 \text{ pH}$$



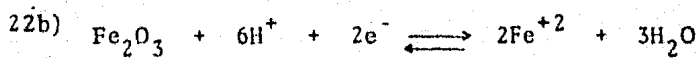
$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe}^{+2}}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe(OH)}_3}^\circ + 3G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [-20300 + 3(-56689.9)] - [-166000 + 3(0)]$$

$$= -24369.7 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-24369.7)}{23062} = 1.0567 \text{ volts}$$

$$E_T = 1.0567 - 0.0591 \log [\text{Fe}^{+2}] - 0.1774 \text{ pH}$$

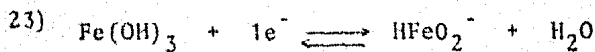


$$\Delta G_T^\circ = (2G_{\text{Fe}^{+2}}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ + 6G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [2(-20300) + 3(-56689.9)] - [-177100] \\ &= -33569.7 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = - \frac{(-33569.7)}{2(23062)} = 0.7278 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.7278 - 0.0591 \log [\text{Fe}^{+2}] - 0.1774 \text{ pH}$$

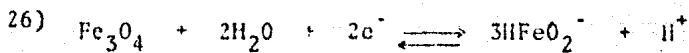


$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{HFeO}_2^-}^\circ + G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [-90627 + (-56689.9)] - [-166000] \\ &= 18683.1 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = - \frac{(18683.1)}{2(23062)} = -0.8101 \text{ volts}$$

$$E_T = -0.8101 - 0.0591 \log [\text{HFeO}_2^-]$$

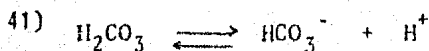


$$\Delta G_T^\circ = (3G_{\text{HFeO}_2^-}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + 2G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [3(-90627)] - [-242400 + 2(-56689.9)] \\ &= 83898.8 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = -\frac{83898.8}{2(23062)} = -1.8190 \text{ volts}$$

$$E_T = -1.8190 - 0.0887 \log [\text{HFeO}_2^-] + 0.0295 \text{ pH}$$

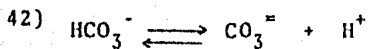


$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{HCO}_3^-}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [-140310 + (0)] - [-149000] = 8690 \text{ cal.}$$

$$\frac{8690}{(2.303)(298)(1.987)} = -\log \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{H}_2\text{CO}_3] = \text{pH} - 6.3725$$

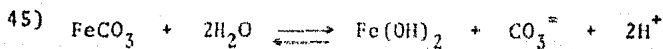


$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{CO}_3^{=}}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{HCO}_3^-}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [-126220 + 0] - [-140310] = 14090 \text{ cal.}$$

$$\frac{14090}{(2.303)(1.987)(298)} = -\log \frac{[\text{CO}_3^{=}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\log [\text{CO}_3^{=}] - \log [\text{HCO}_3^-] = \text{pH} - 10.3324$$



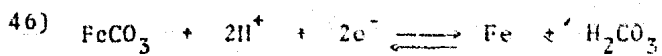
$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe(OH)}_2}^\circ + G_{\text{CO}_3^{=}}^\circ + 2G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 2G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [-115570 + (-126220) + (0)] - [-161060 + 2(-56689.9)]$$

$$= 32649.8 \text{ cal.}$$

$$\frac{32649.8}{(1.987)(2.303)(298)} = -\log [\text{CO}_3^{=}] [\text{H}^+]^2$$

$$\log [\text{CO}_3^{=}] = 2 \text{ pH} - 23.9427$$



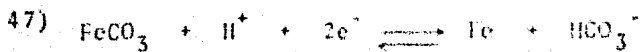
$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe}}^\circ + G_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ) - (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 2G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [0 + (-149000)] - [-161060 + 2(0)]$$

$$= 12060 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = -\frac{12060}{2(23062)} = -0.2615 \text{ volts}$$

$$E_T = -0.2615 - 0.0295 \log [\text{H}_2\text{CO}_3] - 0.0591 \text{ pH}$$



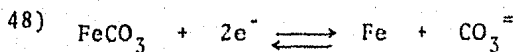
$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe}}^\circ + G_{\text{HCO}_3^-}^\circ) - (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [0 + (-140310)] - [-161060 + 0]$$

$$= 20750 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = -\frac{20750}{2(23062)} = -0.4499 \text{ volts}$$

$$E_T = -0.4499 - 0.0295 \log [\text{HCO}_3^-] - 0.0295 \text{ pH}$$

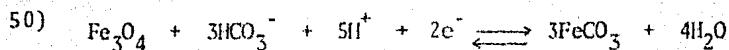


$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe}}^\circ + G_{\text{CO}_3^{=}}^\circ) - (G_{\text{FeCO}_3}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [0 + (-126220)] - [-161060] = 34840 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{34840}{2(23062)} = -0.7554 \text{ volts}$$

$$E_T = -0.7554 - 0.0295 \log [\text{CO}_3^{=}]$$



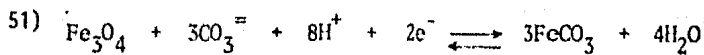
$$\Delta G_T^\circ = (3G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 4G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + 3G_{\text{HCO}_3^-}^\circ + 5G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [3(-161060) + 4(-56689.9)] - [-242400 + 3(-140310)]$$

$$= -46609.6 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-46609.6)}{2(23062)} = 1.0105 \text{ volts}$$

$$E_T = 1.0105 + 0.0887 \log [\text{HCO}_3^-] - 0.1478 \text{ pH}$$

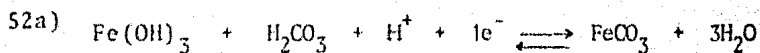


$$\Delta G_T^\circ = (3G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 4G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + 3G_{\text{CO}_3^{\equiv}}^\circ + 8G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [3(-161060) + 4(-56689.9)] - [-242400 + 3(-126220) + 8(0)] \\ &= -88879.6 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = - \frac{(-88879.6)}{2(23062)} = 1.9270 \text{ volts}$$

$$E_T = 1.9270 + 0.0887 \log [\text{CO}_3^{\equiv}] - 0.2365 \text{ pH}$$

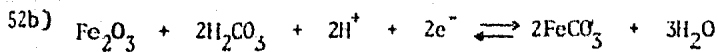


$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe(OH)}_3}^\circ + G_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [-161060 + 3(-56689.9)] - [-166000 + (-149000)] \\ &= -16129.7 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = - \frac{(-16129.7)}{23062} = 0.6994 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.7994 + 0.0591 \log [\text{H}_2\text{CO}_3] - 0.0591 \text{ pH}$$



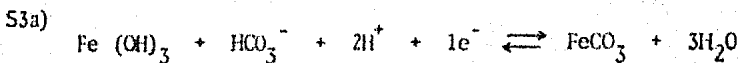
$$\Delta G_T^\circ = (2G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 3G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ) - (G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ + 2G_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ + 2G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [2(-161060) + 3(-56689.9)] - [-177100 + 2(-149000)]$$

$$= -17089.7 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-17089.7)}{2(23062)} = 0.3705 \text{ volts.}$$

$$E_T = 0.3705 + 0.0591 \log [\text{H}_2\text{CO}_3] - 0.0591 \text{ pH}$$



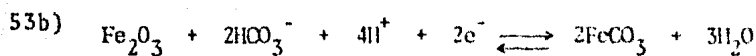
$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^\circ + G_{\text{HCO}_3^-}^\circ + 2G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [-161060 + 3(-56689.9)] - [-166000 + (-140310)]$$

$$= -24819.7 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-24819.7)}{23062} = 1.0762 \text{ volts}$$

$$E_T = 1.0762 + 0.0591 \log [\text{HCO}_3^-] - 0.1183 \text{ pH}$$



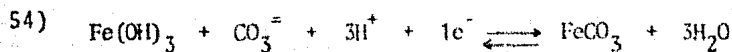
$$\Delta G_T^\circ = [2G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ] - [G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ + 2G_{\text{HCO}_3^-}^\circ + 4G_{\text{H}^+}^\circ]$$

$$\Delta G_T^\circ = [2(-161060) + 3(-56689.9)] - [-177100 + 2(-140310)]$$

$$= -34469.7 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{34469.7}{2(23062)} = 0.7473 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.7473 + 0.0591 \log [\text{HCO}_3^-] - 0.1185 \text{ pH}$$



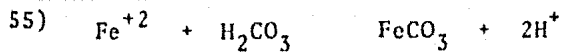
$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe(OH)}_3}^\circ + G_{\text{CO}_3^{=}}^\circ + 3G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [-161060 + 3(-56689.9)] - [-166000 + (-126220)]$$

$$= -38909.7 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-38909.7)}{23062} = 1.6872 \text{ volts}$$

$$E_T = 1.6872 + 0.0591 \log [\text{CO}_3^{=}] - 0.1774 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 2G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{Fe}^{+2}}^\circ + G_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = -161060 - 20300 + (-149000)$$

$$= 8240 \text{ cal.}$$

$$\frac{8240}{(1.987)(2.303)(298)} = \log [\text{Fe}^{+2}] + \log [\text{H}_2\text{CO}_3] + \log [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{Fe}^{+2}] + \log [\text{H}_2\text{CO}_3] = 6.0425 - 2 \text{ pH}$$

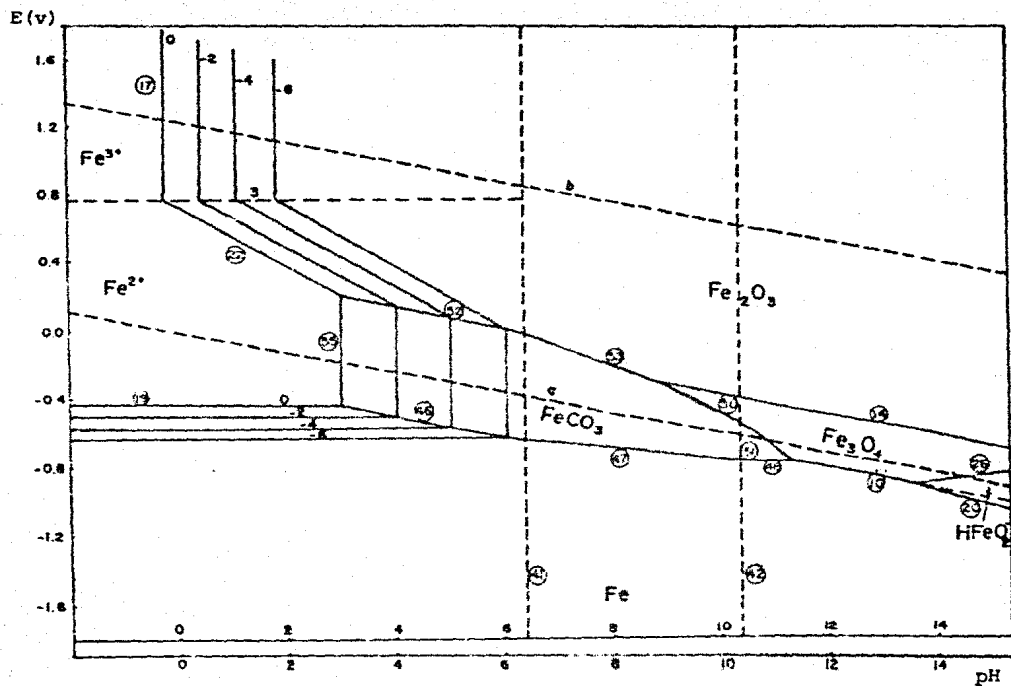


Fig. 1 Diagrama pH-potencial para el sistema $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C considerando la formación de óxidos.

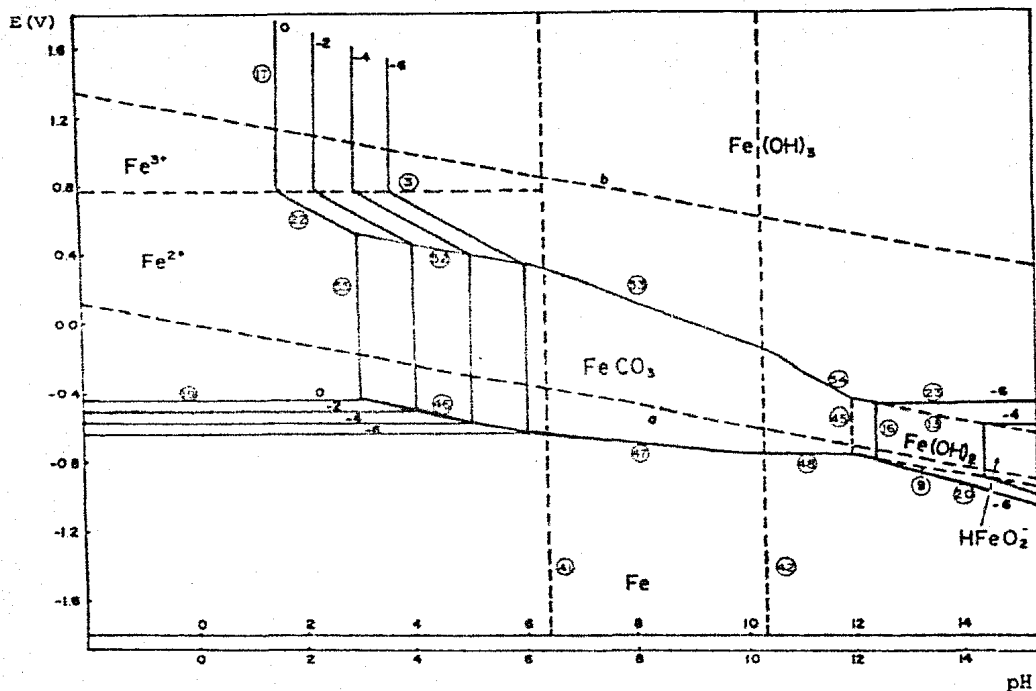


Fig. 2 Diagrama pH-potencial para el sistema $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C considerando la formación de hidróxidos.

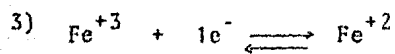
C A P I T U L O VI

REACCIONES Y CALCULOS A 70°C UTILIZANDO
EL METODO DE SALVI Y DE BETHUNE

REACCIONES Y CALCULOS A 70°C UTILIZANDO EL METODO

DE SALVI Y DE BETHUNE

Todos los valores de E° y S° a 25°C, utilizados en este método, se encuentran en el apéndice II.



$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{th} = \frac{S_E^{\circ*}}{nF} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$S_E^{\circ*} = S^\circ + n(-4.48) \text{ cal/}^\circ\text{C} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$E_T = E^\circ + \left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{th} (T_2 - T_1) + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad \dots\dots\dots (6)$$

Calculamos $S^{\circ*}$ para Fe^{+3} , utilizando la ecuación (5)

$$S_{\text{Fe}^{+3}}^{\circ*} = -70.1 + 3(-4.48) = -83.54 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

Para Fe^{+2} , tenemos:

$$S_{\text{Fe}^{+2}}^{\circ*} = -27.1 + 2(-4.48) = -36.06 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{Fe}^{+2}}^{\circ*} - S_{\text{Fe}^{+3}}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = (-36.06) - (-83.54) = 47.48 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

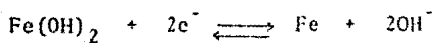
Sustituyendo en la ecuación (4), tenemos:

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{th} = \frac{47.48}{1(23062)} = 2.0588 \times 10^{-3} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

Sustituyendo en la ecuación (6):

$$E_T = 0.7705 + (2.0588 \times 10^{-3})(70 - 25) - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$E_T = 0.8632 - 0.0681 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$



Calculamos $S^{\circ*}$ para OH^- :

$$S_{\text{OH}}^{\circ*} = -2.49 + (-1)(-4.48) = 1.99 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{Fe}}^{\circ} + 2S_{\text{OH}}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe(OH)}_2}^{\circ})$$

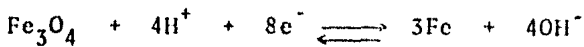
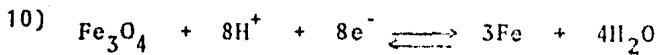
$$S_E^{\circ*} = 6.49 + 2(1.99) - (19) = -8.53 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^{\circ}}{dT} \right)_{\text{th}} = \frac{(-8.53)}{2(23062)} = -1.8494 \times 10^{-4} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = -0.0475 + (-1.8494 \times 10^{-4})(70 - 25)$$

$$+ \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{H}^+]^2$$

$$E_T = -0.0558 - 0.0681 \text{ pH}$$



Calculamos $S^{\circ*}$ para H^+

$$S_{\text{H}^+}^{\circ*} = 0 + 1(-4.48) = -4.48 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

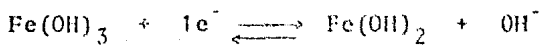
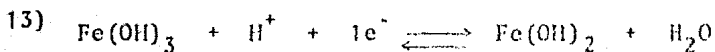
$$S_{\text{E}}^{\circ*} = (3S_{\text{Fe}}^{\circ} + 4S_{\text{OH}^-}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} + 4S_{\text{H}^+}^{\circ*})$$

$$S_{\text{E}}^{\circ*} = [3(6.49) + 4(1.99)] - [35 + 4(-4.48)] = 10.35 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_{\text{th}} = \frac{10.35}{8(23062)} = 5.6099 \times 10^{-5} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = -0.0848 + (5.6099 \times 10^{-5})(70 - 25) + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{8(23062)} \log[\text{H}^+]^8$$

$$E_T = -0.0823 - 0.0681 \text{ pH}$$



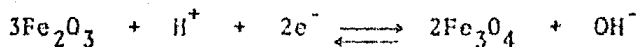
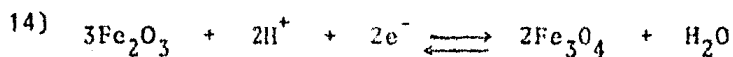
$$S_{\text{E}}^{\circ*} = (S_{\text{Fe(OH)}_2}^{\circ} + S_{\text{OH}^-}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe(OH)}_3}^{\circ})$$

$$S_{\text{E}}^{\circ*} = (19 + 1.99) - (23) = -2.01 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_{\text{th}} = \frac{(-2.01)}{1(23062)} = -8.7156 \times 10^{-5} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = 0.2714 + (-8.7156 \times 10^{-5})(70 - 25) \\ + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{1(23062)} \log [H^+]$$

$$E_T = 0.2675 - 0.0681 \text{ pH}$$



$$S_E^* = (2S_{Fe_3O_4}^{\circ} + S_{OH^-}^{\circ}) - (3S_{Fe_2O_3}^{\circ} + S_{H^+}^{\circ})$$

$$S_E^* = [2(35) + 1.99] - [3(21.5) + (-4.48)] = 11.97 \text{ cal/}^{\circ}\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^{\circ}}{dT}\right)_{th} = \frac{11.97}{2(23062)} = 2.5952 \times 10^{-4} \text{ volt/}^{\circ}\text{C}$$

$$E_T = 0.2209 + (2.5952 \times 10^{-4})(70 - 25) \\ + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [H^+]^2$$

$$E_T = 0.2326 - 0.0681 \text{ pH}$$



Calculamos S° para $HFeO_2^-$:

$$S_{HFeO_2^-}^* = 12.417 + (-1)(-4.48) = 16.897 \text{ cal/}^{\circ}\text{C}$$

$$S_E^{o*} = (S_{\text{HFeO}_2}^{o*} + S_{\text{H}^+}^{o*}) - (S_{\text{Fe(OH)}_2}^{o*})$$

$$S_E^{o*} = [16.897 + (-4.48)] - [(19)] = -6.583 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\int_{\ln K_0}^{\ln K_1} d(\ln K) = \int_{T_0}^{T_1} \frac{H^o}{RT^2} dT \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad \dots\dots\dots(8)$$

Sustituyendo la ec. (8) en (7), tenemos:

$$\int_{\ln K_0}^{\ln K_1} d(\ln K) = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta G^o + T\Delta S^o}{RT^2} dT \quad \dots\dots\dots(9)$$

Resolviendo la integral y acomodando términos, tenemos:

$$\ln K_1 = \frac{\Delta G^o}{R} \left(\frac{1}{T_0} \right) - \left(\frac{1}{T_1} \right) + \frac{\Delta S^o}{R} \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + \ln K_0 \dots\dots(10)$$

$$\Delta G^o = -RT_0 \ln K_0 \quad \dots\dots\dots(11)$$

Sustituyendo la ec. (11) en (10) tenemos:

$$\ln K_1 = \frac{\Delta S^o}{R} \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) - \frac{\Delta G^o}{RT_1} \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$\Delta G_{25}^o = (G_{\text{HFeO}_2}^o + G_{\text{H}^+}^o) - (G_{\text{Fe(OH)}_2}^o)$$

$$\Delta G_{25}^o = (-90630 + 0) - (-115570) = 24940 \text{ cal}$$

Sustituyendo en la ec. (12) tenemos:

$$\ln K_1 = \frac{(-6.583)}{1.987} \ln \left(\frac{343}{298} \right) - \frac{24940}{(1.987)(343)}$$

$$\ln K_1 = -37.0595 \quad \text{y} \quad K_1 = 8.0403 \times 10^{-17}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln [\text{HFeO}_2^-][\text{H}^+] \quad \dots\dots\dots (13)$$

Sustituyendo la ec.(11) en la ec.(13), y acomodando términos, tenemos:

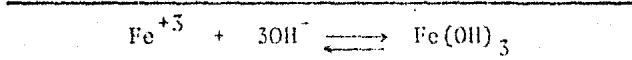
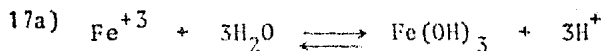
$$\ln K_1 = \ln [\text{HFeO}_2^-][\text{H}^+]$$

$$6: \quad \log K_1 = \log [\text{HFeO}_2^-][\text{H}^+] \quad \dots\dots\dots (14)$$

Sustituyendo en la ecuación (14):

$$\log(8.0403 \times 10^{-17}) = \log [\text{HFeO}_2^-] - \text{pH}$$

$$\log [\text{HFeO}_2^-] = \text{pH} - 16.0947$$



$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^\circ) - (S_{\text{Fe}^{+3}}^{\circ*} + 3S_{\text{OH}^-}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = (23) - [-85.54 + 3(1.99)] = 100.57 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

Sustituyendo en la ec.(12):

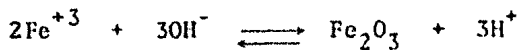
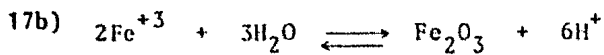
$$\ln K_1 = \frac{100.57}{1.987} \ln \left(\frac{343}{298} \right) - \frac{6599.7}{(1.987)(343)}$$

$$= -2.5653$$

$$K_1 = 7.6896 \times 10^{-2}$$

$$\log(7.6896 \times 10^{-2}) = \log[\text{Fe}^{+3}] + 3\text{pH}$$

$$\log[\text{Fe}^{+3}] = 1.1141 - 3\text{pH}$$



$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} + 3S_{\text{H}^+}^{\circ*}) - (2S_{\text{Fe}^{+3}}^{\circ*} + 3S_{\text{OH}^-}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = [21.5 + 3(-4.48)] - [2(-83.54) + 3(1.99)]$$

$$= 169.17 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

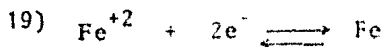
$$\ln K_1 = \frac{169.17}{1.987} \ln \left(\frac{343}{298} \right) - \frac{(-1970.3)}{(1.987)(343)}$$

$$= 14.8646$$

$$K_1 = 2.8549 \times 10^6$$

$$\log(2.8549 \times 10^6) = -2 \log[\text{Fe}^{+3}] - 6 \text{ pH}$$

$$\log[\text{Fe}^{+3}] = -3.2278 - 3 \text{ pH}$$



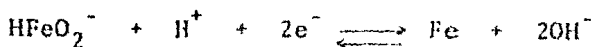
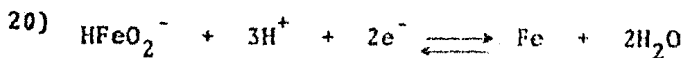
$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{Fe}}^{\circ} - S_{\text{Fe}^{+2}}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = 6.49 - (-36.06) = 42.55 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^{\circ}}{dT} \right)_{\text{th}} = \frac{42.55}{2(23062)} = 9.2251 \times 10^{-4} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = -0.4401 + (9.2251 \times 10^{-4})(70 - 25) + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log[\text{Fe}^{+2}]$$

$$E_T = -0.3986 + 0.0340 \log[\text{Fe}^{+2}]$$



$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{Fe}}^{\circ} + 2S_{\text{OH}^-}^{\circ*}) - (S_{\text{HFeO}_2^-}^{\circ*} + S_{\text{H}^+}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = [6.49 + 2(1.99)] - [16.897 + (-4.48)]$$

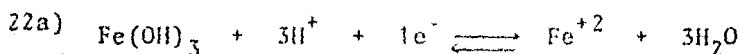
$$= -1.947 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{\text{th}} = \frac{(-1.947)}{2(23062)} = -4.2212 \times 10^{-5} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = 0.4933 + (-4.2212 \times 10^{-5})(70 - 25)$$

$$+ \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log[\text{HFeO}_2^-][\text{H}^+]^3$$

$$E_T = 0.4914 + 0.0340 \log[\text{HFeO}_2^-] - 0.1021 \text{ pH}$$



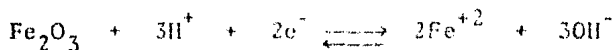
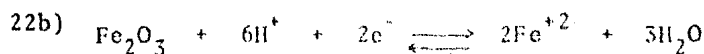
$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{Fe}^{+2}}^{\circ*} + 3S_{\text{OH}^-}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe(OH)}_3}^{\circ})$$

$$S_E^{\circ*} = [-36.06 + 3(1.99)] - (23) = -53.09 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_{th} = \frac{(-53.09)}{1(23062)} = -2.3021 \times 10^{-3} \text{ volt}/^\circ\text{C}$$

$$E_T = 1.0567 + (-2.3021 \times 10^{-3})(70 - 25) \\ - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{1(23062)} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$E_T = 0.9531 - 0.0681 \log[\text{Fe}^{+2}] - 0.2042 \text{ pH}$$



$$S_E^{\circ*} = (2S_{\text{Fe}^{+2}}^{\circ*} + 3S_{\text{OH}^-}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ*} + 3S_{\text{H}^+}^{\circ*})$$

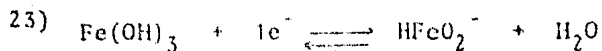
$$S_E^{\circ*} = [2(-36.06) + 3(1.99)] - [21.5 + 3(-4.48)]$$

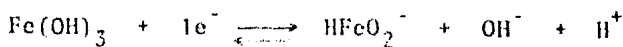
$$= -74.21 \text{ cal}/^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_{th} = \frac{(-74.21)}{2(23062)} = -1.6089 \times 10^{-3} \text{ volt}/^\circ\text{C}$$

$$E_T = 0.7278 + (-1.6089 \times 10^{-3})(70 - 25) \\ - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]^2}{[\text{H}^+]^6}$$

$$E_T = 0.6554 - 0.0681 \log[\text{Fe}^{+2}] - 0.2042 \text{ pH}$$





$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{HFeO}_2^-}^{\circ*} + S_{\text{OH}^-}^{\circ*} + S_{\text{H}^+}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\circ})$$

$$S_E^{\circ*} = [16.897 + 1.99 + (-4.48)] - [(23)]$$

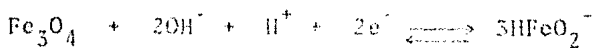
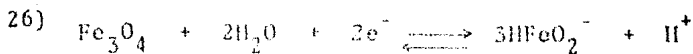
$$= -8.593 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{\text{th}} = \frac{(-8.593)}{1(23062)} = -3.7260 \times 10^{-4} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = -0.8101 + (-3.7260 \times 10^{-4})(70 - 25)$$

$$- \frac{(1.987)(2.303)(343)}{1(23062)} \log[\text{HFeO}_2^-]$$

$$E_T = -0.8269 - 0.0681 \log[\text{HFeO}_2^-]$$



$$S_E^{\circ*} = (3S_{\text{HFeO}_2^-}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} + 2S_{\text{OH}^-}^{\circ*} + S_{\text{H}^+}^{\circ*})$$

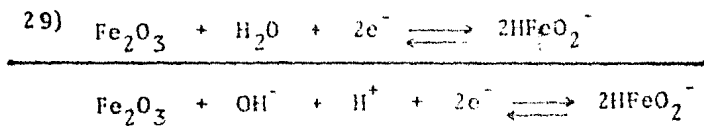
$$S_E^{\circ*} = [3(16.897)] - [35 + 2(1.99) + (-4.48)]$$

$$= 16.191 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{\text{th}} = \frac{16.191}{2(23062)} = 3.5103 \times 10^{-4} \text{ volts/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = -1.8190 + (3.5103 \times 10^{-4})(70 - 25) - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{HFeO}_2^-]^3 [\text{H}^+]$$

$$E_T = -1.8032 - 0.1021 \log [\text{HFeO}_2^-] + 0.0340 \text{ pH}$$



$$S_E^{\circ*} = (2S_{\text{HFeO}_2^-}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ*} + S_{\text{OH}^-}^{\circ*} + S_{\text{H}^+}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = 2(16.897) - [21.5 + 1.99 + (-4.48)]$$

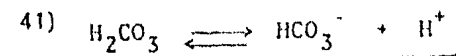
$$= 14.784 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{\text{th}} = \frac{14.784}{2(23062)} = 3.2053 \times 10^{-4} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = -1.1390 + (3.2053 \times 10^{-4})(70 - 25)$$

$$+ \frac{(1.987)(2.303)(242)}{2(23062)} \log [\text{HFeO}_2^-]^2$$

$$E_T = -1.1246 + 0.0681 \log [\text{HFeO}_2^-]$$



Calculamos $S^{\circ*}$ para HCO_3^- :

$$S_{\text{HCO}_3^-}^{\circ*} = 22.2 + (-1)(-4.48) = 26.68 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{HCO}_3^-}^{\circ*} + S_{\text{H}^+}^{\circ*}) - (S_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ})$$

$$S_E^{\circ*} = [26.68 + (-4.48)] - [(45.1)] = -22.9 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\ln K_1 = \frac{(-22.9)}{1.987} \ln\left(\frac{343}{298}\right) - \frac{8690}{(1.987)(343)}$$

$$= -14.3714$$

$$K_1 = 5.7359 \times 10^{-7}$$

$$\log(5.7359 \times 10^{-7}) = (1.987)(2.303)(343) \log \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\log[\text{HCO}_3^-] - \log[\text{H}_2\text{CO}_3] = \text{pH} - 6.2414$$



Calculamos $S^{\circ*}$ para $\text{CO}_3^{=}$:

$$S_{\text{CO}_3^{=}}^{\circ*} = -13 + (-2)(-4.48) = -4.04 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{CO}_3^{=}}^{\circ*} + S_{\text{H}^+}^{\circ*}) - (S_{\text{HCO}_3^-}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = [-4.01 + (-4.48)] - [(26.68)] = -35.2 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

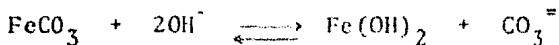
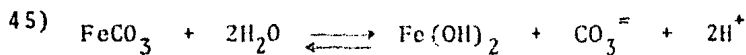
$$\ln K_1 = \frac{(-35.2)}{1.987} \ln\left(\frac{343}{298}\right) - \frac{14090}{(1.987)(343)}$$

$$= -23.1651$$

$$K_1 = 8.6997 \times 10^{-11}$$

$$\log(8.6997 \times 10^{-11}) = (1.987)(2.303)(343) \log \frac{[\text{CO}_3^{=}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\log[\text{CO}_3^{=}] - \log[\text{HCO}_3^-] = \text{pH} - 10.0605$$



$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{Fe(OH)}_2}^{\circ} + S_{\text{CO}_3^{=}}^{\circ*}) - (S_{\text{FeCO}_3}^{\circ} + 2S_{\text{OH}^-}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = [19 + (-4.04)] - [22.2 + 2(1.99)] = -11.22 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

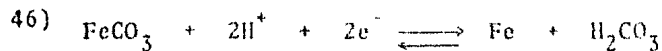
$$\ln K_1 = \frac{(-11.22)}{1.987} \ln\left(\frac{343}{298}\right) - \frac{32649.8}{(1.987)(343)}$$

$$= -48.7000$$

$$K_1 = 7.0773 \times 10^{-22}$$

$$\log(7.0773 \times 10^{-22}) = (1.987)(2.303)(343) \log[\text{CO}_3^{=}][\text{H}^+]^2$$

$$\log[\text{CO}_3^{=}] = 2 \text{ pH} - 21.1501$$



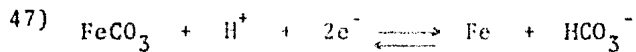
$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{Fe}}^{\circ} + S_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ}) - (S_{\text{FeCO}_3}^{\circ} + 2S_{\text{H}^+}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = [6.49 + 45.1] - [22.2 + 2(-4.48)] = 38.35 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_{\text{th}} = \frac{38.35}{2(23062)} = 8.3145 \times 10^{-4} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = -0.2615 + (8.3145 \times 10^{-4})(70 - 25) \\ - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log \frac{[H_2CO_3]}{[H^+]^2}$$

$$E_T = -0.2241 - 0.0340 \log [H_2CO_3] - 0.0681 \text{ pH}$$



$$S_E^{\circ*} = (S_{Fe}^{\circ} + S_{HCO_3^-}^{\circ*}) - (S_{FeCO_3}^{\circ} + S_{H^+}^{\circ*})$$

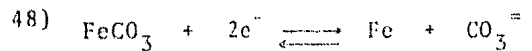
$$S_E^{\circ*} = [6.49 + 26.68] - [22.2 + (-4.48)] = 15.45 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{th} = \frac{15.45}{2(23062)} = 3.3497 \times 10^{-4} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = -0.4499 + (3.3497 \times 10^{-4})(70 - 25)$$

$$- \frac{(1.987)(2.303)(345)}{2(23062)} \log \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$E_T = -0.4348 - 0.0340 \log [HCO_3^-] - 0.0340 \text{ pH}$$



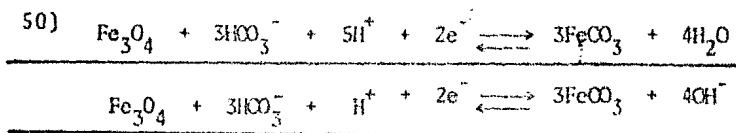
$$S_E^{\circ*} = (S_{Fe}^{\circ} + S_{CO_3^{=}}^{\circ*}) - (S_{FeCO_3}^{\circ})$$

$$S_E^{\circ*} = [6.49 + (-4.04)] - [22.2] = -19.75 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{th} = \frac{(-19.75)}{2(23062)} = -4.2819 \times 10^{-4} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = -0.7554 + (-4.2819 \times 10^{-4})(70 - 25) \\ - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{CO}_3^{=}]$$

$$E_T = -0.7747 - 0.0340 \log [\text{CO}_3^{=}]$$



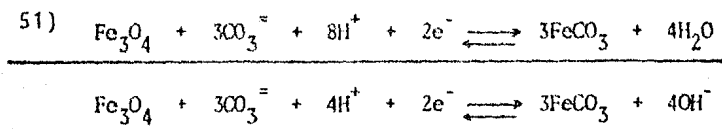
$$S_E^{\circ*} = (3S_{\text{FeCO}_3}^{\circ} + 4S_{\text{OH}^-}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} + 3S_{\text{HCO}_3^-}^{\circ*} + S_{\text{H}^+}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = [3(22.2) + 4(1.99)] - [35 + 3(26.68) + (-1.48)] \\ = -36.0 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{\text{th}} = \frac{(-36)}{2(23062)} = -7.8051 \times 10^{-4} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = 1.0105 + (-7.8051 \times 10^{-4})(70 - 25) \\ + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{HCO}_3^-]^3 [\text{H}^+]^5$$

$$E_T = 0.9754 + 0.1021 \log [\text{HCO}_3^-] - 0.1701 \text{ pH}$$



$$S_E^{\circ*} = (3S_{\text{FeCO}_3}^{\circ} + 4S_{\text{OH}^-}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} + 3S_{\text{CO}_3^{=}}^{\circ*} + 4S_{\text{H}^+}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = [3(22.2) + 4(1.99)] - [35 + 3(-4.04) + 4(-4.48)]$$

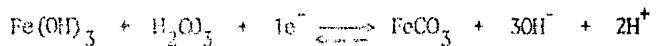
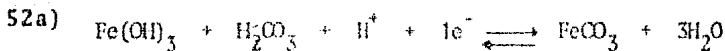
$$= 69.6 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_{\text{th}} = \frac{69.6}{2(23062)} = 1.5090 \times 10^{-3} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = 1.9270 + (1.5090 \times 10^{-3})(70 - 25)$$

$$+ \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{CO}_3^{=}]^3 [\text{H}^+]^8$$

$$E_T = 1.9949 + 0.1021 \log [\text{CO}_3^{=}] - 0.2722 \text{ pH}$$



$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{FeCO}_3}^\circ + 3S_{\text{OH}^-}^{\circ*} + 2S_{\text{H}^+}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe(OH)}_3}^\circ + S_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ)$$

$$S_E^{\circ*} = [22.2 + 3(1.99) + 2(-4.48)] - [23 + 45.1]$$

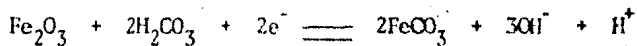
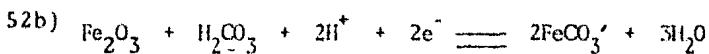
$$= -48.89 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_{\text{th}} = \frac{(-48.89)}{1(23062)} = -2.1199 \times 10^{-3} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = 0.6994 + (-2.1199 \times 10^{-3})(70 - 25)$$

$$+ \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{H}_2\text{CO}_3][\text{H}^+]$$

$$E_T = 0.6040 + 0.0681 \log [\text{H}_2\text{CO}_3] - 0.0681 \text{ pH}$$



$$S_E^{\circ*} = (2S_{\text{FeCO}_3}^{\circ} + 3S_{\text{OH}^-}^{\circ*} + S_{\text{H}^+}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} + 2S_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ})$$

$$S_E^{\circ*} = [2(22.2) + 3(1.99) + (-4.48)] - [21.5 + 2(45.1)]$$

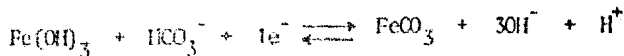
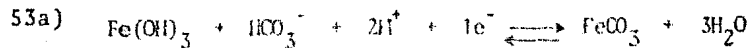
$$= -65.81 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{\text{th}} = \frac{(-65.81)}{2(23062)} = -1.4268 \times 10^{-3} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = 0.3705 + (-1.4268 \times 10^{-3})(70 - 25)$$

$$+ \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log[\text{H}_2\text{CO}_3]^2 [\text{H}^+]^2$$

$$E_T = 0.3063 + 0.0681 \log[\text{H}_2\text{CO}_3] - 0.0681 \text{ pH}$$



$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{FeCO}_3}^{\circ} + 3S_{\text{OH}^-}^{\circ*} + S_{\text{H}^+}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\circ} + S_{\text{HCO}_3^-}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = [22.2 + 3(1.99) + (-4.48)] - [23 + 26.68]$$

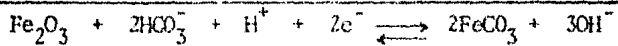
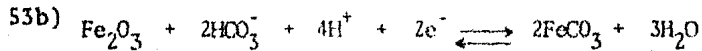
$$= -25.99 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{\text{th}} = \frac{(-25.99)}{1(23062)} = -1.1270 \times 10^{-3} \text{ volt/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = 1.0762 + (-1.1270 \times 10^{-3})(70-25)$$

$$+ \frac{(1.987)(2.303)(343)}{1(23062)} \log [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]^2$$

$$E_T = 1.0255 + 0.0681 \log [\text{HCO}_3^-] - 0.1361 \text{ pH}$$



$$S_E^{\circ*} = (2S_{\text{FeCO}_3}^{\circ} + 3S_{\text{OH}^-}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} + 2S_{\text{HCO}_3^-}^{\circ*} + S_{\text{H}^+}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = [2(22.2) + 3(1.99)] - [21.5 + 2(26.68) + (-4.48)]$$

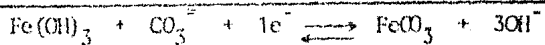
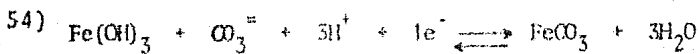
$$= -20.01 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{\text{th}} = \frac{(-20.01)}{2(23062)} = -4.3383 \times 10^{-4} \text{ volts/}^\circ\text{C}$$

$$E_T = 0.7473 + (-4.3383 \times 10^{-4})(70 - 25)$$

$$+ \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^4$$

$$E_T = 0.7278 + 0.0681 \log [\text{HCO}_3^-] - 0.1361 \text{ pH}$$



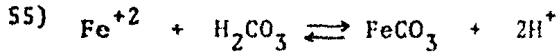
$$S_E^{\circ*} = (S_{\text{FeCO}_3}^{\circ} + 3S_{\text{OH}^-}^{\circ*}) - (S_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\circ} + S_{\text{CO}_3^{2-}}^{\circ*})$$

$$S_E^{\circ*} = [22.2 + 3(1.99)] - [23 + (-4.04)] = 9.21 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_{\text{th}} = \frac{9.21}{1(23062)} = 3.9936 \times 10^{-4} \text{ volts/}^\circ\text{C}$$

$$E = 1.6872 + (3.9936 \times 10^{-4})(70-25) + 0.0681 \log [\text{CO}_3^{2-}] - 0.2042 \text{ pH}$$

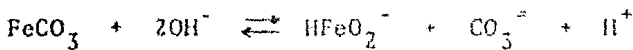
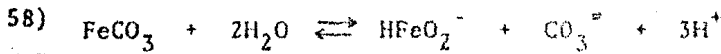
$$E = 1.7052 + 0.0681 \log [\text{CO}_3^{2-}] - 0.2042 \text{ pH}$$



$$\ln K_1 = \frac{-4.76}{1.987} \ln \left(\frac{343}{298} \right) - \frac{8240}{(1.987)(343)} = -12.4272$$

$$K_1 = 4.0081 \times 10^{-6}$$

$$\log [\text{Fe}^{+2}] = 5.3971 - \log [\text{H}_2\text{CO}_3] - 2 \text{ pH}$$



$$\ln K_1 = \frac{(-17.803)}{1.987} \ln \left(\frac{343}{298} \right) - \frac{57589.8}{(1.987)(343)} = -85.7595$$

$$K_1 = 5.6904 \times 10^{-38}$$

$$\log [\text{HFeO}_2^-] + \log [\text{CO}_3^{2-}] = 3 \text{ pH} - 37.2449$$

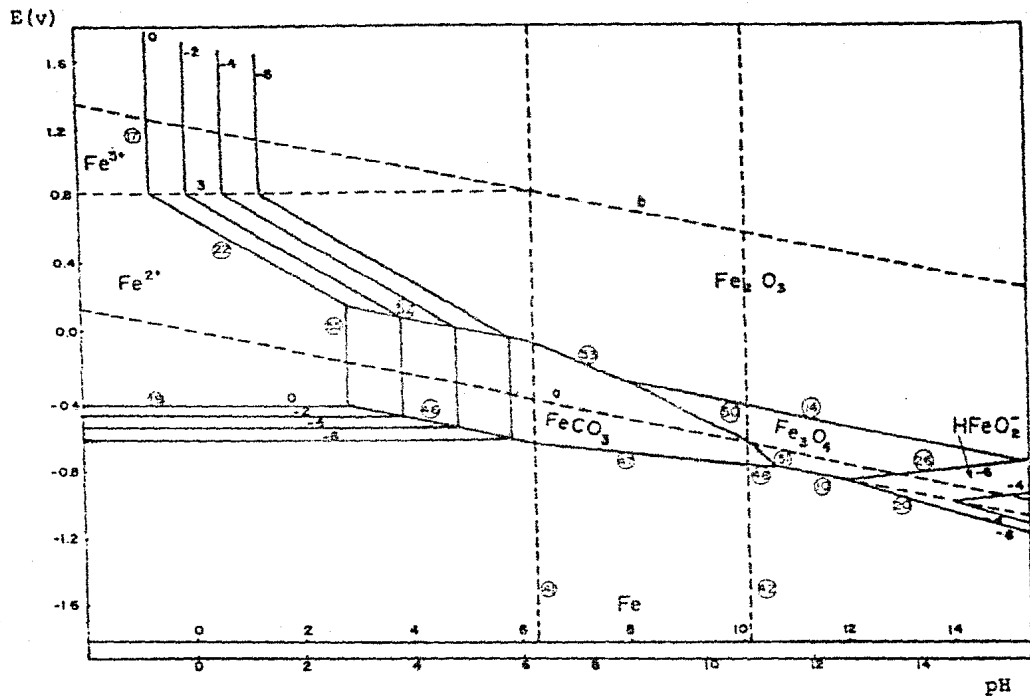


Fig. 3 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 50°C considerando la formación de óxidos. Método usado: Salvi y De Bethune.

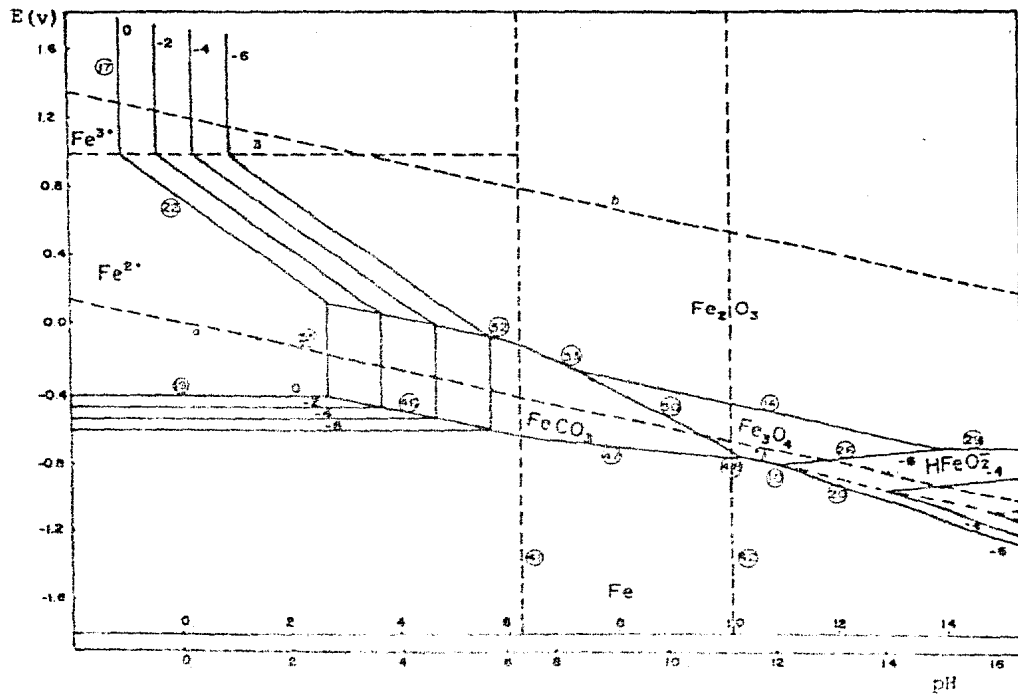


Fig. 4 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 70°C considerando la formación de óxidos. Método usado: Salvi & De Bethune.

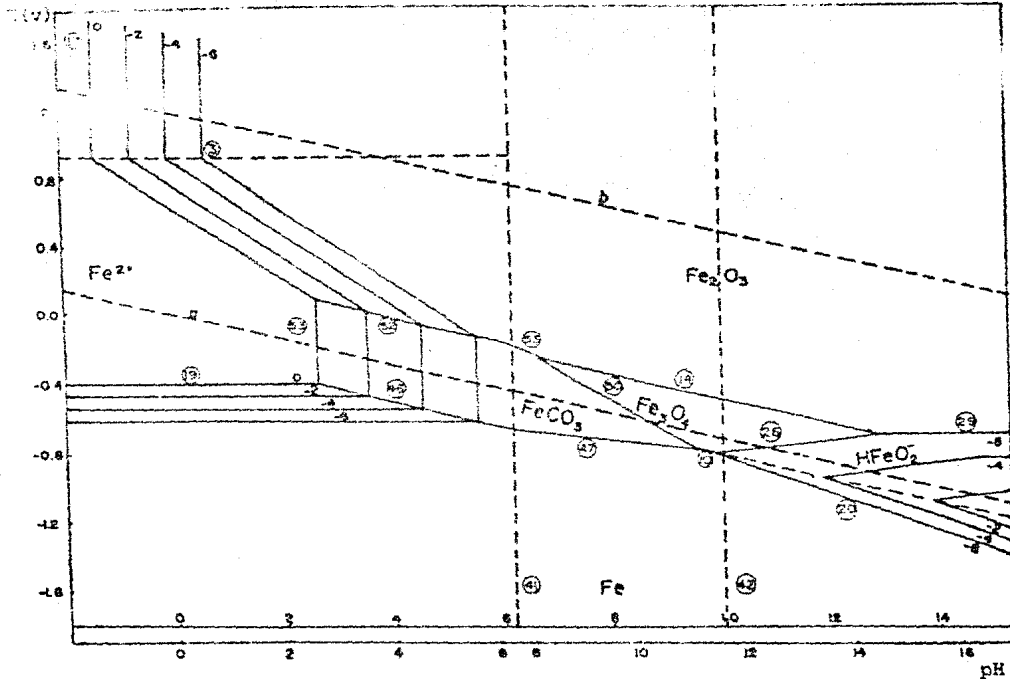


Fig. 5 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 90°C considerando la formación de óxidos. Método usado: Salvi y De Bethune.

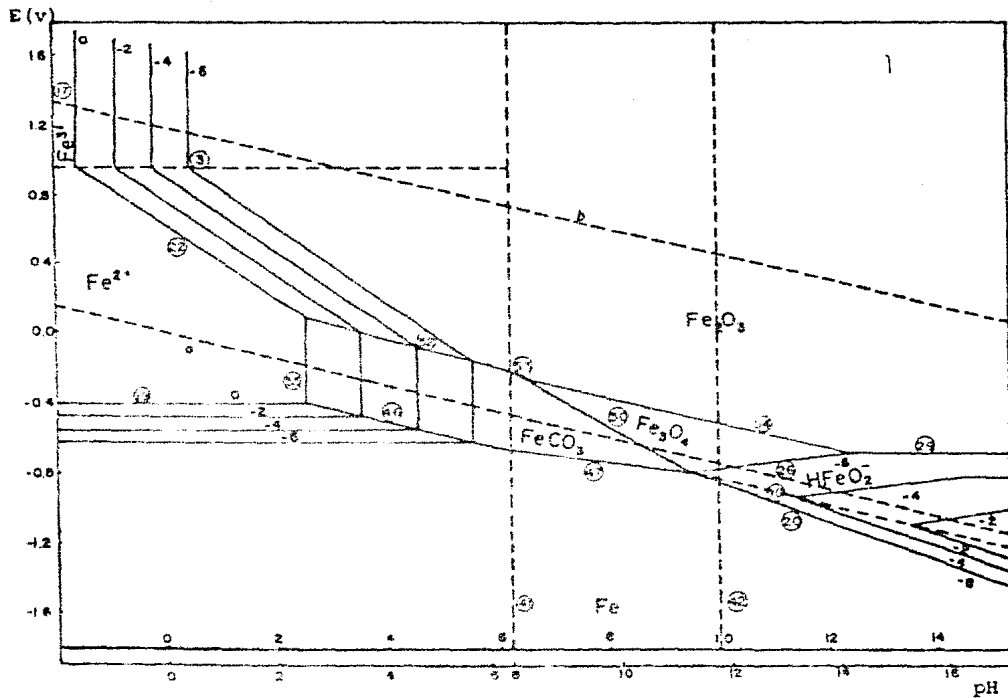


Fig. 6 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 100°C considerando la formación de óxidos. Método usado: Salvi y De Bethune.

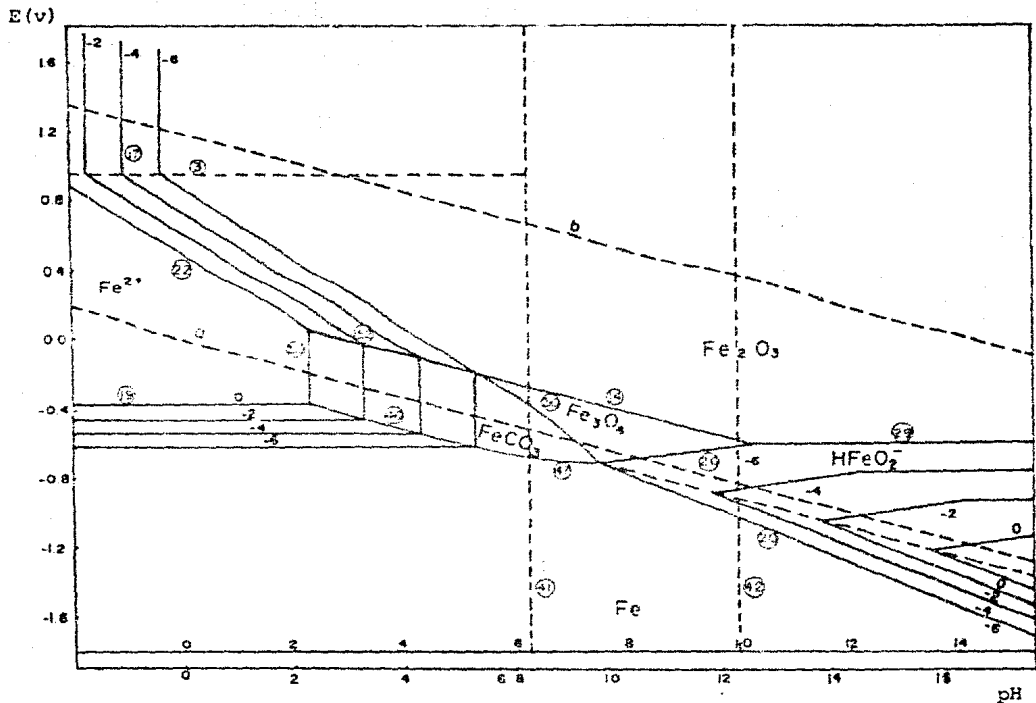


Fig. 7 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 150°C considerando la formación de óxidos. Método usado: Salvi y De Bethune.

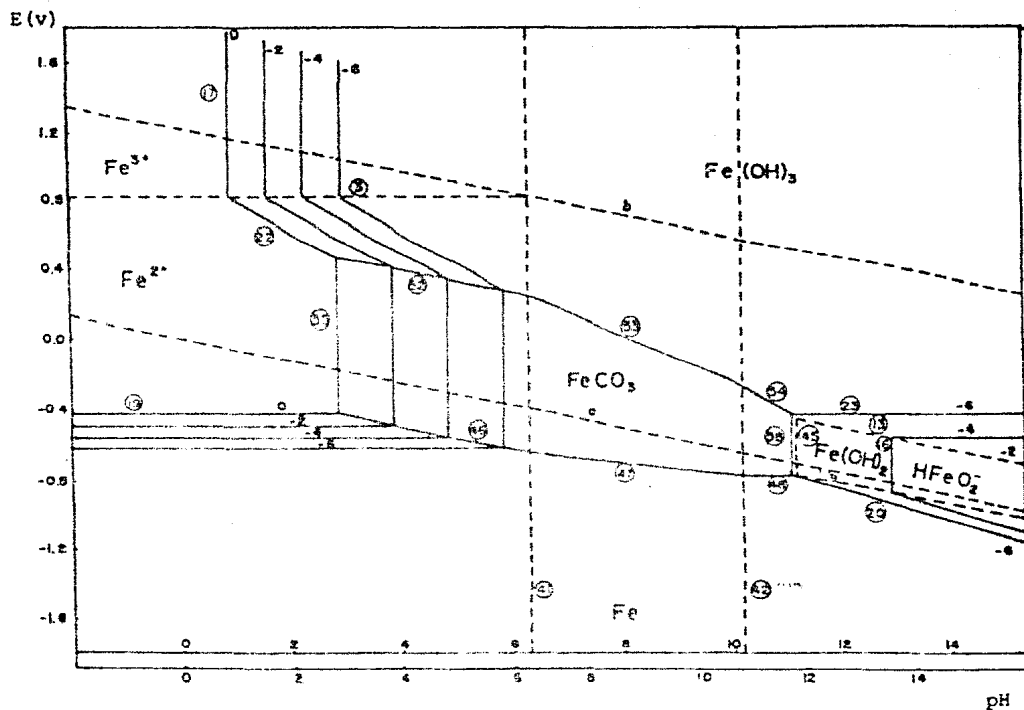


Fig. 8 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 50°C considerando la formación de hidróxidos. Método usado: Šalvi y De Bethune.

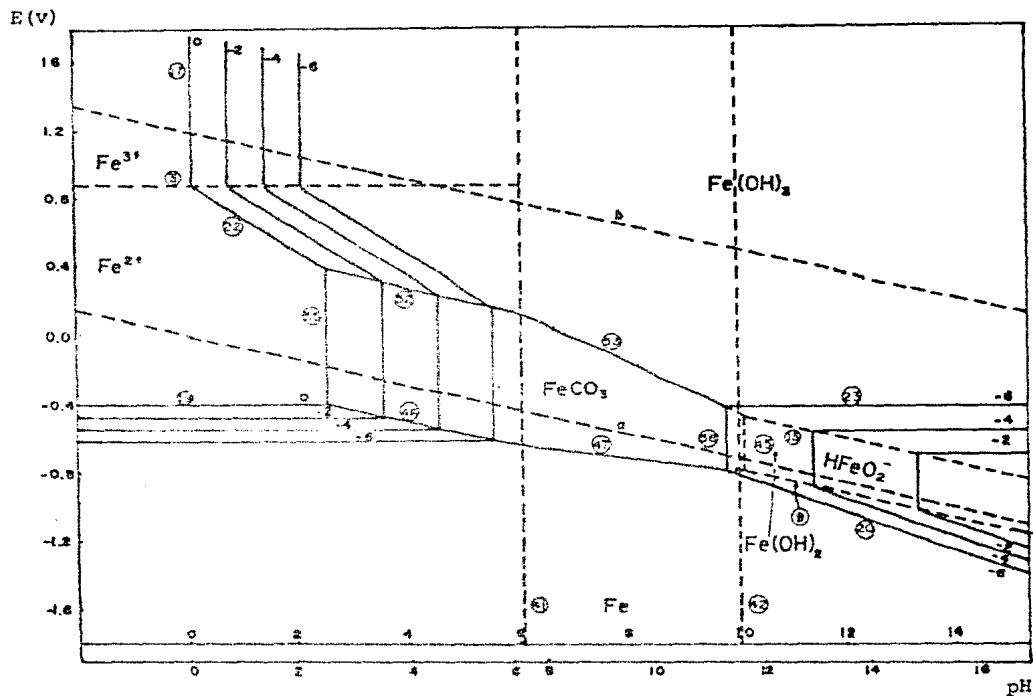


Fig. 9 Diagrama pH-potencial para el sistema $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 70°C considerando la formación de hidróxidos. Método usado: Salvi y De Bethune.

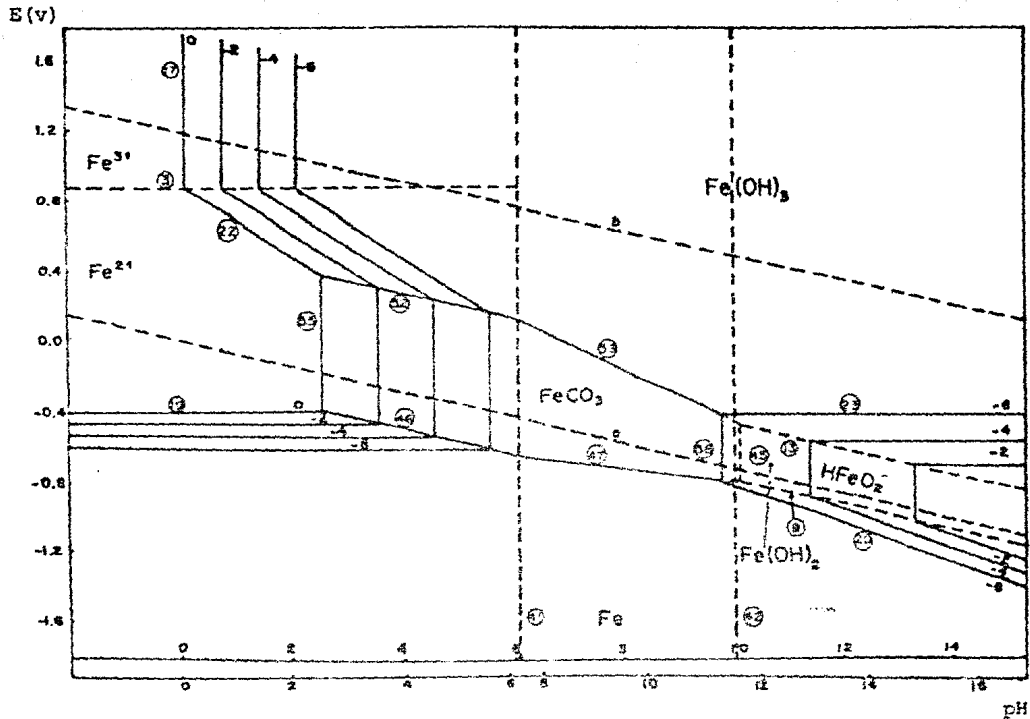


Fig 10 Diagrama pH-potencial para el sistema $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 90°C considerando la formación de hidróxidos. Método usado: Salvi y De Bethune.

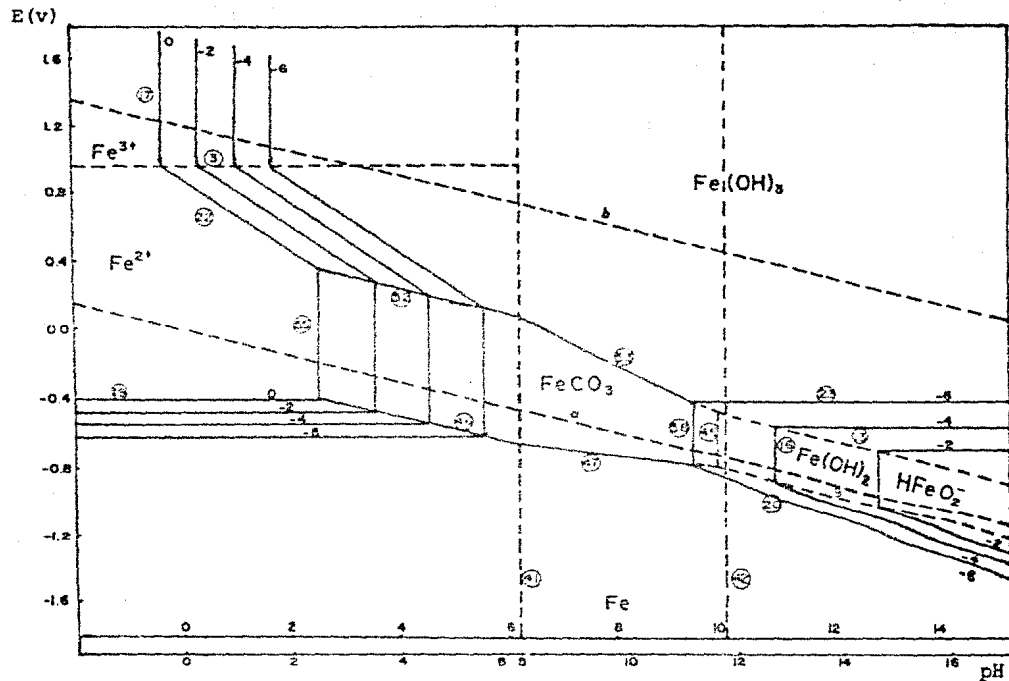


Fig. 11 Diagrama pH-potencial para el sistema $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 100°C considerando la formación de hidróxidos. Método usado: Salvi y De Bethune.

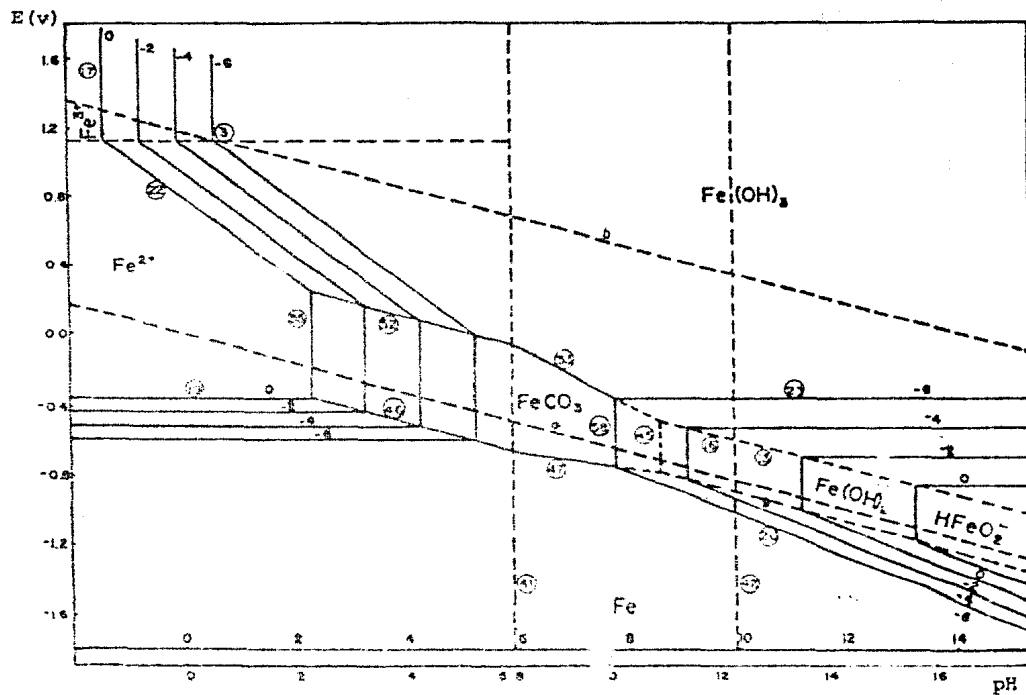


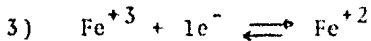
Fig. 12 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 150°C considerando la formación de hidróxidos. Método usado: Salvi y De Bethune.

C A P I T U L O VII

REACCIONES Y CALCULOS A 70°C UTILIZANDO EL METODO DE CRISS Y COBBLE

UTILIZANDO EL METODO DE CRISS Y COBBLE.

REACCIONES Y CALCULOS A 70° C.



Calculamos $G_{T_2}^{\circ}$ para Fe^{+3}

$$S_{T_2}^{\circ} = a + bS_{T_1}^{\circ} \quad \dots\dots(1)$$

Del apéndice II encontramos los valores para las constantes a y b.

$$S_{T_2}^{\circ} = 5.5 + 0.935(-85.1) = -74.07 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

$$G_{T_2}^{\circ} = G_{T_1}^{\circ} - (T_2 S_{T_2}^{\circ} - T_1 S_{T_1}^{\circ}) + \frac{(T_2 - T_1)}{\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)} (S_{T_2}^{\circ} - S_{T_1}^{\circ}) \dots\dots(2)$$

$$G_{T_2}^{\circ} = -2530 - [(343)(-74.07) - (298)(-85.1)] \\ + \frac{(343 - 298)}{\ln\left(\frac{343}{298}\right)} (-74.07 + 85.1) = 1045.51 \text{ cal.}$$

Calculamos $G_{T_2}^{\circ}$ para Fe^{+2}

Utilizando la ecuación (1); y usando la ecuación (2):

$$S_{T_2}^{\circ} = 5.5 + 0.935(-37.1) = -29.19 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

$$G_{T_2}^{\circ} = -20300 - [(343)(-29.19) - (298)(-37.1)] \\ + \frac{(343 - 298)}{\ln\left(\frac{343}{298}\right)} (-29.19 + 37.1) = -18812.65 \text{ cal.}$$

Calculamos la energía libre de la reacción total:

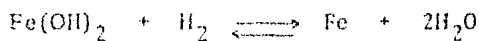
$$\Delta G_T^\circ = (G_{Fe^{+2}}^\circ + 2) - (G_{Fe^{+3}}^\circ + 3)$$

$$\Delta G_T^\circ = (-18812.65) - (1045.51) = -19858.16 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-19858.16)}{23062} = 0.8611 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.8611 - \frac{(2.303)(1.987)(343)}{(1)(23062)} \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

$$E_T = 0.8611 - 0.0681 \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$



Calculamos $G_{T_2}^\circ$ para Fe :

$$G_{T_2}^\circ = G_{T_1}^\circ - S_{T_1}^\circ(T_2 - T_1) - T_2 \int_{298}^{343} \frac{C_p^\circ}{T} dT + \int_{298}^{343} C_p^\circ dT \dots\dots(3)$$

Calculamos primero las integrales del C_p° :

$$\int_{298}^{343} \frac{C_p^\circ}{T} dT = \int_{298}^{343} \frac{3.04 + 7.58 \times 10^{-3} T - 0.60 \times 10^{-5} T^2}{T} dT$$

$$= 3.04 \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + 7.58 \times 10^{-3} (T_2 - T_1) + \frac{0.60 \times 10^{-5}}{2} (T_2^2 - T_1^2)$$

$$\begin{aligned}
 &= 3.04 \ln\left(\frac{343}{298}\right) + 7.58 \times 10^{-3} (343 - 298) \\
 &\quad + 0.30 \times 10^5 [(343)^{-2} - (298)^{-2}] = 0.686 \text{ cal/}^\circ\text{K}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int_{298}^{343} C_p^\circ dT &= \int_{298}^{343} (3.04 + 7.58 \times 10^{-3} T - 0.60 \times 10^5 T^{-2}) dT \\
 &= 3.04 (T_2 - T_1) + \frac{7.58 \times 10^{-3}}{2} (T_2^2 - T_1^2) \\
 &\quad + 0.60 \times 10^5 (T_2^{-1} - T_1^{-1}) \\
 &= 3.04 (343 - 298) + 3.79 \times 10^{-3} [(343)^2 - (298)^2] \\
 &\quad + 0.60 \times 10^5 [(343)^{-1} - (298)^{-1}] = 219.71 \text{ cal.}
 \end{aligned}$$

Utilizando la ecuación (3), y los valores del apéndice II :

$$G_{T_2}^\circ = 0 - 649(343 - 298) - 343(0.686) + 219.71 = -307.64 \text{ cal.}$$

Calculamos $G_{T_2}^\circ$ para H_2O :

$$\begin{aligned}
 \int_{298}^{343} \frac{C_p^\circ}{T} dT &= \int_{298}^{343} \frac{7.17 + 2.56 \times 10^{-3} T + 0.08 \times 10^5 T^{-2}}{T} dT \\
 &= 7.17 \ln\left(\frac{343}{298}\right) + 2.56 \times 10^{-3} (343 - 298) \\
 &\quad - 0.04 \times 10^5 [(343)^{-2} - (298)^{-2}] \\
 &= 1.135 \text{ cal/}^\circ\text{K.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int_{298}^{343} C_p^\circ dT &= \int_{298}^{343} (7.17 + 2.56 \times 10^{-3} T + 0.08 \times 10^{-5} T^{-2}) dT \\
&= 7.17(343 - 298) + 1.28 \times 10^{-3} [(343)^2 - (298)^2] \\
&\quad + 0.08 \times 10^{-5} [(343)^{-1} - (298)^{-1}] \\
&= 363.09 \text{ cal.}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G_{T_2}^\circ &= -56690 - 16.75(343 - 298) - 343(1.135) + 363.09 \\
&= -57469.83 \text{ cal.}
\end{aligned}$$

Calculamos $G_{T_2}^\circ$ para H_2 :

$$\begin{aligned}
\int_{298}^{343} \frac{C_p^\circ}{T} dT &= \int_{298}^{343} \frac{6.52 + 0.78 \times 10^{-3} T + 0.12 \times 10^{-5} T^{-2}}{T} dT \\
&= 6.52 \ln \left(\frac{343}{298} \right) + 0.78 \times 10^{-3} (343 - 298) \\
&\quad + \frac{0.12 \times 10^{-5}}{2} [(343)^{-2} - (298)^{-2}] \\
&= 0.969 \text{ cal/}^\circ\text{K}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int_{298}^{343} C_p^\circ dT &= \int_{298}^{343} (6.52 + 0.78 \times 10^{-3} T + 0.12 \times 10^{-5} T^{-2}) dT \\
&= 6.52(343 - 298) + 0.39 \times 10^{-3} [(343)^2 - (298)^2] \\
&\quad + 0.12 \times 10^{-5} [(343)^{-1} - (298)^{-1}] \\
&= 309.93 \text{ cal.}
\end{aligned}$$

$$G_{T_2}^{\circ} = 0 - 31.22(343 - 298) - 343(0.969) + 4509.93$$

$$= -1427.20 \text{ cal.}$$

Calculamos $G_{T_2}^{\circ}$ para $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$\int_{298}^{343} \frac{C_P^{\circ}}{T} dT = \int_{298}^{343} \frac{31.77}{T} dT = 31.77 \ln \left(\frac{343}{298} \right)$$

$$= 4.468 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

$$\int_{298}^{343} C_P^{\circ} dT = \int_{298}^{343} (31.77) dT = 31.77(343 - 298)$$

$$= 1429.65 \text{ cal}$$

$$G_{T_2}^{\circ} = -115570 - 19(343 - 298) - 343(4.468) + 1429.65$$

$$= -116527.87 \text{ cal.}$$

$$\Delta G_T^{\circ} = (G_{\text{Fe}}^{\circ} + 2G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}) - (G_{\text{Fe}(\text{OH})_2}^{\circ} + G_{\text{H}_2}^{\circ})$$

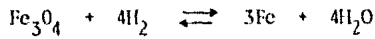
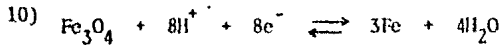
$$\Delta G_T^{\circ} = [-307.64 + 2(-57469.83)] - [-116527.87 + (-1427.20)]$$

$$= 2707.77 \text{ cal.}$$

$$E^{\circ} = - \frac{2707.77}{2(23062)} = -0.0587 \text{ volts}$$

$$E_T = -0.0587 + \frac{(2.303)(1.987)(343)}{2(23062)} \log [\text{H}^+]^2$$

$$E_T = -0.0587 - 0.0681 \text{ pH}$$



Calculamos $G_{T_2}^\circ$ para Fe_3O_4 :

$$\begin{aligned} \int_{298}^{343} \frac{C_p^\circ}{T} dT &= \int_{298}^{343} \frac{21.88 + 48.2 \times 10^{-5} T}{T} dT \\ &= 21.88 \ln \left(\frac{343}{298} \right) + 48.2 \times 10^{-5} (343 - 298) \\ &= 5.25 \text{ cal/}^\circ\text{K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{298}^{343} C_p^\circ dT &= \int_{298}^{343} (21.88 + 48.2 \times 10^{-5} T) dT \\ &= 21.88(343 - 298) + 24.1 \times 10^{-5} [(343)^2 - (298)^2] = 1679.76 \text{ cal} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_{T_2}^\circ &= -242400 - 35(343 - 298) - 343(5.25) + 1679.76 \\ &= -244094.66 \text{ cal} \end{aligned}$$

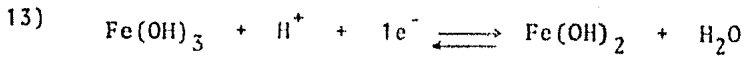
$$\Delta G_T^\circ = (3G_{\text{Fe}}^\circ + 4G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + 4G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [3(-307.64) + 4(-57469.85)] - [-244094.66 + 4(-1427.20)] \\ &= 19001.22 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = -\frac{19001.22}{8(23062)} = -0.1030 \text{ volts}$$

$$E_T = -0.1030 + \frac{(2.303)(1.987)(343)}{8(23062)} \log [\text{H}^+]^8$$

$$E_T = -0.1030 - 0.0681 \text{ pH}$$



Calculamos $G_{T_2}^\circ$ para Fe(OH)_3 :

$$\int_{298}^{343} \frac{C_p^\circ}{T} dT = \int_{298}^{343} \frac{43.24}{T} dT = 43.24 \ln \left(\frac{343}{298} \right)$$

$$= 6.081 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\int_{298}^{343} C_p^\circ dT = \int_{298}^{343} (43.24) dT = 43.24(343 - 298)$$

$$= 1945.8 \text{ cal.}$$

$$G_{T_2}^\circ = -166000 - 23.065(343 - 298) - 343(6.081) + 1945.8$$

$$= -167177.91 \text{ cal.}$$

Calculamos $G_{T_2}^\circ$ para H^+ :

Del apéndice II, encontramos:

$$S_T^\circ = -5.0 \text{ cal/}^\circ\text{K} \quad \text{y} \quad S_T^\circ = -1.375 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$G_{T_2}^\circ = 0 - (343)(-1.375) - (298)(-5.0) + \frac{(343 - 298)}{\ln \left(\frac{343}{298} \right)} (-1.375 + 5)$$

$$= 141.53 \text{ cal.}$$

$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe(OH)}_2}^\circ + G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe(OH)}_3}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ)$$

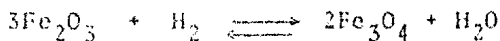
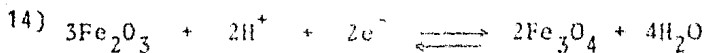
$$\Delta G_T^\circ = [-116527.87 - 57469.83] - [-167177.91 + 141.53]$$

$$= -6961.32 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-6961.32)}{1(23062)} = 0.3019 \text{ volts.}$$

$$E_T^\circ = 0.3019 + \frac{(2.303)(1.987)(343)}{1(23062)} \log [H^+]$$

$$E_T^\circ = 0.3019 - 0.0681 \text{ pH}$$



Calculamos $G_{T_2}^\circ$ para Fe_2O_3 :

$$\int_{298}^{343} \frac{C_p^\circ}{T} dT = \int_{298}^{343} \frac{23.49 + 18.60 \times 10^{-3} T - 3.55 \times 10^{-5} T^{-2}}{T} dT$$

$$= 23.49 \ln \left(\frac{343}{298} \right) + 18.60 \times 10^{-3} (343 - 298)$$

$$+ \frac{3.55 \times 10^5}{2} [(343)^{-2} - (298)^{-2}]$$

$$= 3.65 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\int_{298}^{343} C_p^\circ dT = \int_{298}^{343} (23.49 + 18.60 \times 10^{-3} T - 3.55 \times 10^{-5} T^{-2}) dT$$

$$= 23.49(343 - 298) + 9.30 \times 10^{-3} [(343)^2 - (298)^2]$$

$$+ 3.55 \times 10^5 [(343)^{-1} - (298)^{-1}] = 1169.02 \text{ cal.}$$

$$G_{T_2}^{\circ} = -177100 - 21.5(343 - 298) - 343(3.65) + 1169.02$$

$$= -178150.43 \text{ cal.}$$

$$\Delta G_T^{\circ} = (2G_{Fe_3O_4}^{\circ} + G_{H_2O}^{\circ}) - (3G_{Fe_2O_3}^{\circ} + G_{H_2}^{\circ})$$

$$\Delta G_T^{\circ} = [2(-244094.66) + (-57469.83)]$$

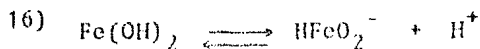
$$- [3(-178150.43) + (-1427.20)]$$

$$= -9780.66 \text{ cal.}$$

$$E^{\circ} = - \frac{(-9780.66)}{2(23062)} = 0.2121 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.2121 + \frac{2.303(1.987)(343)}{2(23062)} \log [H^+]^2$$

$$E_T = 0.2121 - 0.0681 \text{ pH}$$



Calculamos $G_{T_2}^{\circ}$ para HFeO_2^- :

$$S_T^{\circ} = -17.7 + 1.5085(10.02) = -2.585 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

$$G_{T_2}^{\circ} = -90627 - [(343)(-2.585) - (298)(10.02)]$$

$$+ \frac{(343 - 298)}{\ln\left(\frac{343}{298}\right)} (-2.585 - 10.02)$$

$$= -90787.64 \text{ cal.}$$

$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{HFeO}_2^-}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{Fe(OH)}_2}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [(-90787.64 + 141.53)] - [(-116527.87)]$$

$$= 25881.76 \text{ cal.}$$

$$25881.76 = -(2.303)(1.987)(343) \log [\text{HFeO}_2^-] [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{HFeO}_2^-] = \text{pH} - 16.4895$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe(OH)}_3}^\circ + 3G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{Fe}^{+3}}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)$$

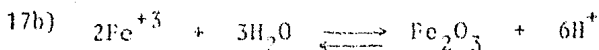
$$\Delta G_T^\circ = [-167177.91 + 3(141.53)] - [1045.51 + 3(-57469.83)]$$

$$= 4610.66 \text{ cal.}$$

$$4610.66 = (2.303)(1.987)(343) (\log [\text{Fe}^{+3}] - \log [\text{H}^+]^3)$$

$$2.9375 = 3 \text{ pH} + \log [\text{Fe}^{+3}]$$

$$\log [\text{Fe}^{+3}] = 2.9375 - 3 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ + 6G_{\text{H}^+}^\circ) - (2G_{\text{Fe}^{+3}}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)$$

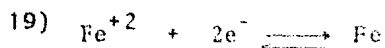
$$\Delta G_T^\circ = [-178150.43 + 6(141.53)] - [2(1045.51) + 3(-57469.83)]$$

$$= -6982.78 \text{ cal.}$$

$$-6982.78 = -(1.987)(2.303)(343)(\log [H^+]^6 - \log [Fe^{+3}]^2)$$

$$4.449 = -6 \text{ pH} - 2 \log [Fe^{+3}]$$

$$\log [Fe^{+3}] = -2.2244 - 3 \text{ pH}$$



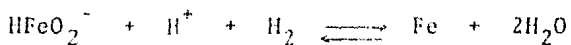
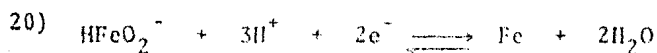
$$\Delta G_T^\circ = (G_{Fe}^\circ + 2G_{H^+}^\circ) - (G_{Fe^{+2}}^\circ + G_{H_2}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [-307.64 + 2(141.53)] - [-18812.65 + (-1427.20)] \\ &= 20215.27 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = -\frac{20215.27}{2(23062)} = -0.4383 \text{ cal.}$$

$$E_T = -0.4383 + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [Fe^{+2}]$$

$$E_T = -0.4383 + 0.0340 \log [Fe^{+2}]$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{Fe}^\circ + 2G_{H_2O}^\circ) - (G_{HFeO_2^-}^\circ + G_{H^+}^\circ + G_{H_2}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [-307.64 + 2(-57469.83)] - [-90787.64 + 141.53 + (-1427.2)]$$

$$= -23173.99 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-23173.99)}{2(23062)} = 0.5024 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.5024 + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} (\log [\text{HFeO}_2^-] [\text{H}^+]^3)$$

$$E_T = 0.5024 + 0.0340 \log [\text{HFeO}_2^-] - 0.1021 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe}^{+2}}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe(OH)}_3}^\circ + 3G_{\text{H}^+}^\circ)$$

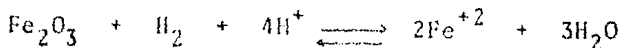
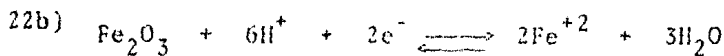
$$\Delta G_T^\circ = [-18812.85 + 3(-57469.83)] - [-167177.91 + 3(141.53)]$$

$$= -24469.00 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-24469.0)}{1(23062)} = 1.0610 \text{ volts}$$

$$E_T = 1.0610 - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{1(23062)} (\log [\text{Fe}^{+2}] [\text{H}^+]^3)$$

$$E_T = 1.0610 - 0.0681 \log [\text{Fe}^{+2}] - 0.2042 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^\circ = (2G_{\text{Fe}^{+2}}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ + G_{\text{H}_2}^\circ + 4G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [2(-18812.83) + 3(-57469.83)] - [-178150.43 + (-1427.20) + 4(141.53)]$$

$$= -31023.64 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = -\frac{-31023.64}{2(23062)} = 1.345 \text{ volts}$$

$$E_T = 1.345 - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} (\log [\text{Fe}^{+2}]^2 [\text{H}^+]^6)$$

$$E_T = 1.345 - 0.0681 \log [\text{Fe}^{+2}] - 0.2042 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{HFeO}_2^-}^\circ + G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^\circ)$$

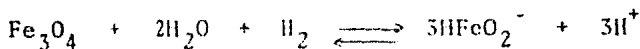
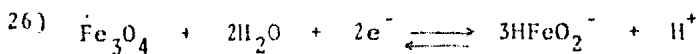
$$\Delta G_T^\circ = [-90787.64 + (-57469.83)] - [-167177.91]$$

$$= 18920.44 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = -\frac{18920.44}{1(23062)} = -0.8204 \text{ volts}$$

$$E_T = -0.8204 - \frac{(2.303)(1.987)(343)}{1(23062)} (\log [\text{HFeO}_2^-])$$

$$E_T = -0.8204 - 0.0681 \log [\text{HFeO}_2^-]$$



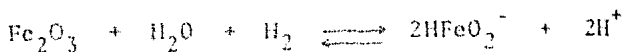
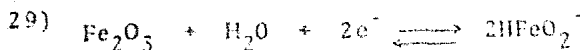
$$\Delta G_T^\circ = (3G_{\text{HFeO}_2^-}^\circ + 3G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + 2G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [3(-90787.64) + 3(141.53)] \\ &\quad - [-244094.66 + 2(-57469.83) + (-1427.20)] \\ &= 88523.19 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$E^\circ = -\frac{88523.19}{2(23062)} = -1.9192 \text{ volts}$$

$$E_T = -1.9192 - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} (\log [\text{HFeO}_2^-]^3 [\text{H}^+])$$

$$E_T = -1.9192 - 0.1021 \log [\text{HFeO}_2^-] + 0.0340 \text{ pH}$$



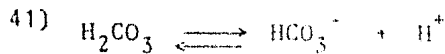
$$\Delta G_T^\circ = (2G_{\text{HFeO}_2^-}^\circ + 2G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ + G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= [2(-90787.64) + 2(141.53)] \\ &\quad - [-178150.43 + (-57469.83) + (-1427.20)] \\ &= 55755.24 \text{ cal.} \end{aligned}$$

$$E^{\circ} = - \frac{55755.24}{2(23062)} = -1.2088 \text{ volts}$$

$$E_T = -1.2088 - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{HFeO}_2^-]^2$$

$$E_T = -1.2088 - 0.0681 \log [\text{HFeO}_2^-]$$



Del apéndice II obtenemos $G_{T_2}^{\circ}$ para H_2CO_3

$$G_{T_2}^{\circ} = -151064.75 \text{ cal.}$$

Calculamos $G_{T_2}^{\circ}$ para HCO_3^- :

$$S_T^{\circ} = -17.7 + 1.5085(23.04) = 17.06 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$$

$$G_{T_2}^{\circ} = -140310 - [(343)(17.06) - (298)(23.04)]$$

$$+ \frac{(343 - 298)}{\ln\left(\frac{343}{298}\right)} (17.06 - 23.04)$$

$$= -141209.10 \text{ cal}$$

$$\Delta G_T^{\circ} = (G_{\text{HCO}_3^-}^{\circ} + G_{\text{H}^+}^{\circ}) - (G_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ})$$

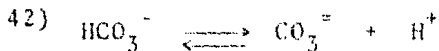
$$\Delta G_T^{\circ} = [-141209.10 + 141.53] - [-151064.75]$$

$$= 9997.18 \text{ cal.}$$

$$9997.18 = -(2.303)(1.987)(343) \log \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$6.3693 = \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} - \text{pH}$$

$$\log[\text{HCO}_3^-] - \log[\text{H}_2\text{CO}_3] = \text{pH} - 6.3693$$



Calculamos $G_{T_2}^\circ$ para $\text{CO}_3^{=}$:

$$S_T^\circ = -18.25 + 1.282(-10.44) = -31.63 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\begin{aligned} G_{T_2}^\circ &= -126220 - \left[(343)(-31.63) + (298)(-10.44) \right] \\ &\quad + \frac{(343 - 298)}{\ln\left(\frac{343}{298}\right)} (-31.63 + 10.44) \end{aligned}$$

$$= -125262.25 \text{ cal.}$$

$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{CO}_3^{=}}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{HCO}_3^-}^\circ)$$

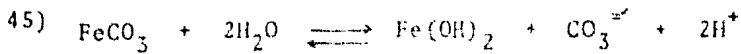
$$\Delta G_T^\circ = (-125262.25 + 141.53) - (-141209.10)$$

$$= 16088.38 \text{ cal.}$$

$$16088.38 = -(1.987)(2.303)(343) \log \frac{[\text{CO}_3^{=}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$-10.2501 = \log \frac{[\text{CO}_3^{=}]}{[\text{HCO}_3^-]} - \text{pH}$$

$$\log[\text{CO}_3^{=}] - \log[\text{HCO}_3^-] = \text{pH} - 10.2501$$



Calculamos $G_{T_2}^\circ$ para FeCO_3 :

$$\int_{298}^{343} \frac{C_p^\circ}{T} dT = \int_{298}^{343} \frac{22.7}{T} dT = 22.7 \ln\left(\frac{343}{298}\right)$$

$$= 3.19 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\int_{298}^{343} C_p^\circ dT = \int_{298}^{343} (22.7) dT = 22.7(343 - 298)$$

$$= 1021.5 \text{ cal.}$$

$$G_{T_2}^\circ = -161060 - 22.2(343 - 298) - 343(3.19) + 1021.5$$

$$= -162131.67 \text{ cal.}$$

$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe(OH)}_2}^\circ + G_{\text{CO}_3^{2-}}^\circ + 2G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 2G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)$$

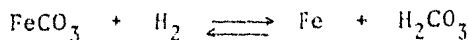
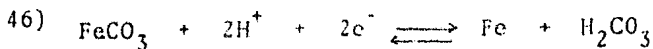
$$\Delta G_T^\circ = [-116527.87 + (-125262.25) + 2(141.53)]$$

$$- [-162131.67 + 2(-57469.83)]$$

$$= 35564.27 \text{ cal.}$$

$$35564.27 = -(1.987)(2.303)(343) \log [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]^2$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = 2 \text{ pH} - 22.6583$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{Fe}^\circ + G_{H_2CO_3}^\circ) - (G_{FeCO_3}^\circ + G_{H_2}^\circ)$$

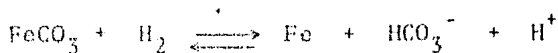
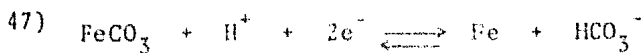
$$\Delta G_T^\circ = [-307.64 + (-151064.75)] - [-162131.67 + (-1427.2)]$$

$$= 12186.48 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = -\frac{12186.48}{2(23062)} = -0.2642 \text{ volts}$$

$$E_T = -0.2642 - \frac{1.987(343)(2.303)}{2(23062)} \log \frac{[H_2CO_3]}{[H^+]^2}$$

$$E_T = -0.2642 - 0.0340 \log [H_2CO_3] - 0.0681 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{Fe}^\circ + G_{HCO_3^-}^\circ + G_{H^+}^\circ) - (G_{FeCO_3}^\circ + G_{H_2}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [-307.64 + (-141209.10) + 141.53]$$

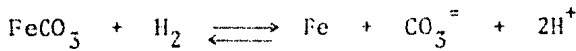
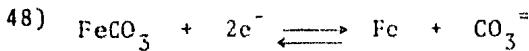
$$- [-162131.67 + (-1427.20)]$$

$$= 22183.66 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = -\frac{22183.66}{2(23062)} = -0.4810 \text{ volts}$$

$$E_T = -0.4810 - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$E_T = -0.4810 - 0.0340 \log[\text{HCO}_3^-] - 0.0340 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{Fe}}^\circ + G_{\text{CO}_3^{=}}^\circ + 2G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [-307.64 + (-125262.25) + 2(141.53)]$$

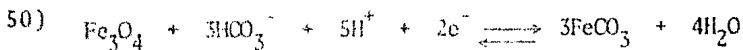
$$- [-162131.67 + (-1427.20)]$$

$$= 38272.04 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{38272.04}{2(23062)} = -0.8298 \text{ volts}$$

$$E_T = -0.8298 - \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log[\text{CO}_3^{=}]$$

$$E_T = -0.8298 - 0.0340 \log[\text{CO}_3^{=}]$$



$$\Delta G_T^\circ = (3G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 4G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + 3G_{\text{HCO}_3^-}^\circ + 3G_{\text{H}^+}^\circ + G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [3(-162131.67) + 4(-57469.85)]$$

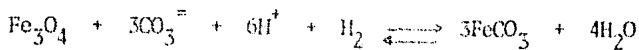
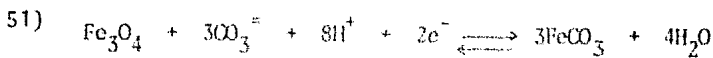
$$- [-244094.66 + 3(-141209.10) + 3(141.53) + (-1427.20)]$$

$$\Delta G_T^\circ = -47549.76 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-47549.76)}{2(23062)} = 1.0309 \text{ volts}$$

$$E_T = 1.0309 + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{HCO}_3^-]^3 [\text{H}^+]^5$$

$$E_T = 1.0309 + 0.1021 \log [\text{HCO}_3^-] - 0.1701 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^\circ = (3G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 4G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + 3G_{\text{CO}_3^{=}}^\circ + 6G_{\text{H}^+}^\circ + G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [3(-162131.67) + 4(-57469.83)]$$

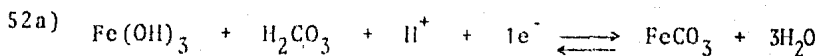
$$- [-244094.66 + 3(-125262.25) + 6(141.53) + (-1427.20)]$$

$$= -95814.90 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-95814.90)}{2(23062)} = 2.0773 \text{ volts}$$

$$E_T = 2.0773 + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{CO}_3^{=}]^3 [\text{H}^+]^8$$

$$E_T = 2.0773 + 0.1021 \log [\text{CO}_3^{=}] - 0.2722 \text{ pH}$$



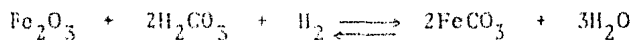
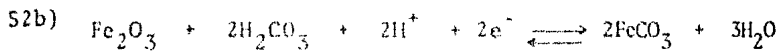
$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe(OH)}_3}^\circ + G_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ + G_{\text{H}^+}^\circ)$$

$$\begin{aligned}\Delta G_T^\circ &= [-162131.67 + 3(-57469.83)] \\ &\quad - [-167177.91 + (-151064.75) + 141.53] \\ &= -16440.03 \text{ cal.}\end{aligned}$$

$$E^\circ = -\frac{(-16440.03)}{1(23062)} = 0.7129 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.7129 + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{1(23062)} \log [\text{H}_2\text{CO}_3][\text{H}^+]$$

$$E_T = 0.7129 + 0.0681 \log [\text{H}_2\text{CO}_3] - 0.0681 \text{ pH}$$



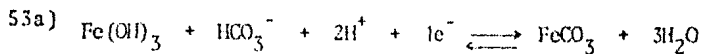
$$\Delta G_T^\circ = (2G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ + 2G_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ + G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\begin{aligned}\Delta G_T^\circ &= [2(-162131.67) + 3(-57469.83)] \\ &\quad - [-178150.43 + 2(-151064.75) + (-1427.20)] \\ &= -14968.70 \text{ cal.}\end{aligned}$$

$$E^\circ = -\frac{(-14968.70)}{2(23062)} = 0.3245 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.3245 + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{H}_2\text{CO}_3]^2 [\text{H}^+]^2$$

$$E_T = 0.3245 - 0.0681 \text{ pH} + 0.0681 \log[\text{H}_2\text{CO}_3]$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe(OH)}_3}^\circ + G_{\text{HCO}_3^-}^\circ + 2G_{\text{H}^+}^\circ)$$

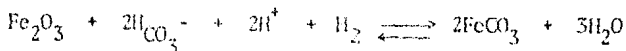
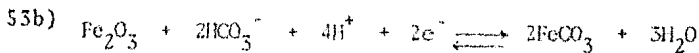
$$\Delta G_T^\circ = [-162131.67 + 3(-57469.83)] \\ - [-167177.91 + (-141209.10) + 2(141.53)]$$

$$= -26437.21 \text{ cal.}$$

$$E^\circ = - \frac{(-26437.21)}{1(23062)} = 1.1464 \text{ volts}$$

$$E_T = 1.1464 + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{1(23062)} \log[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]^2$$

$$E_T = 1.1464 + 0.0681 \log[\text{HCO}_3^-] - 0.1363 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^\circ = (2G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ + 2G_{\text{HCO}_3^-}^\circ + 2G_{\text{H}^+}^\circ + G_{\text{H}_2}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [2(-162131.67) + 3(-57469.83)]$$

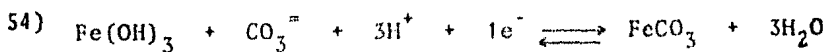
$$- [-178150 + 2(-141209.10) + 2(141.53) + (-1427.20)]$$

$$= -34960.49 \text{ cal.}$$

$$E^{\circ} = - \frac{(-34960.49)}{2(23062)} = 0.7580 \text{ volts}$$

$$E_T = 0.7580 + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{2(23062)} \log [\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^4$$

$$E_T = 0.7580 + 0.0681 \log [\text{HCO}_3^-] - 0.1361 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^{\circ} = (G_{\text{FeCO}_3}^{\circ} + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}) - (G_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\circ} + G_{\text{CO}_3^{=}}^{\circ} + 3G_{\text{H}^+}^{\circ})$$

$$\Delta G_T^{\circ} = [-162131.67 + 3(-57469.83)]$$

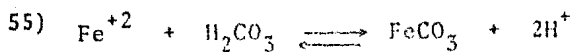
$$- [-167177.91 + (-125262.25) + 3(141.53)]$$

$$= -42525.59 \text{ cal.}$$

$$E^{\circ} = - \frac{(-42525.59)}{1(23062)} = 1.8440 \text{ volts}$$

$$E_T = 1.8440 + \frac{(1.987)(2.303)(343)}{1(23062)} \log [\text{CO}_3^{=}] [\text{H}^+]^3$$

$$E_T = 1.8440 + 0.0681 \log [\text{CO}_3^{=}] - 0.2042 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^{\circ} = (G_{\text{FeCO}_3}^{\circ} + 2G_{\text{H}^+}^{\circ}) - (G_{\text{Fe}^{+2}}^{\circ} + G_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ})$$

$$\Delta G_T^{\circ} = [-162131.67 + 2(141.53)] - [-18812.83 + (-151064.75)]$$

$$G_T^\circ = 8028.97 \text{ cal}$$

$$8028.97 = (1.987)(2.303)(343) \log \frac{[\text{Fe}^{+2}][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\log [\text{Fe}^{+2}] + \log [\text{H}_2\text{CO}_3] = 5.1153 - 2 \text{ pH}$$



$$\Delta G_T^\circ = (G_{\text{HFeO}_2^-}^\circ + G_{\text{CO}_3^{=}}^\circ + 3G_{\text{H}^+}^\circ) - (G_{\text{FeCO}_3}^\circ + 2G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ)$$

$$\Delta G_T^\circ = [-90787.64 + (-125262.25) + 3(141.53)]$$

$$- [-162131.67 + 2(-57469.83)]$$

$$= 61446.03 \text{ cal.}$$

$$61446.03 = -(1.987)(343)(2.303) \log [\text{HFeO}_2^-][\text{CO}_3^{=}] [\text{H}^+]^3$$

$$\log [\text{HFeO}_2^-] + \log [\text{CO}_3^{=}] = 3 \text{ pH} - 39.1478$$

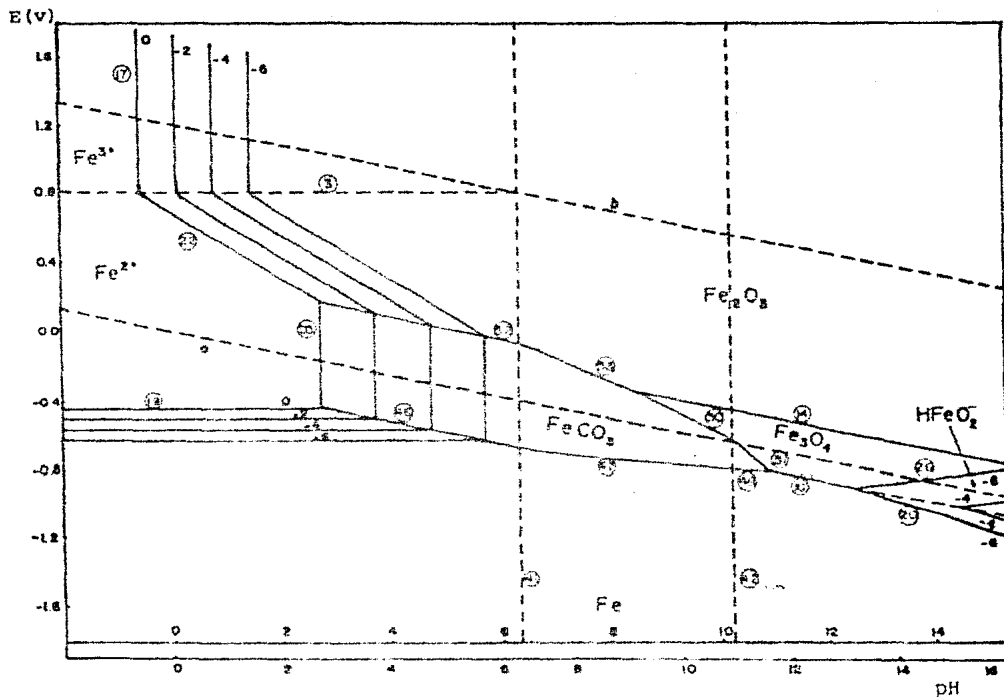


Fig. 13 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 50°C considerando la formación de óxidos. Método usado: Criss y Cobble

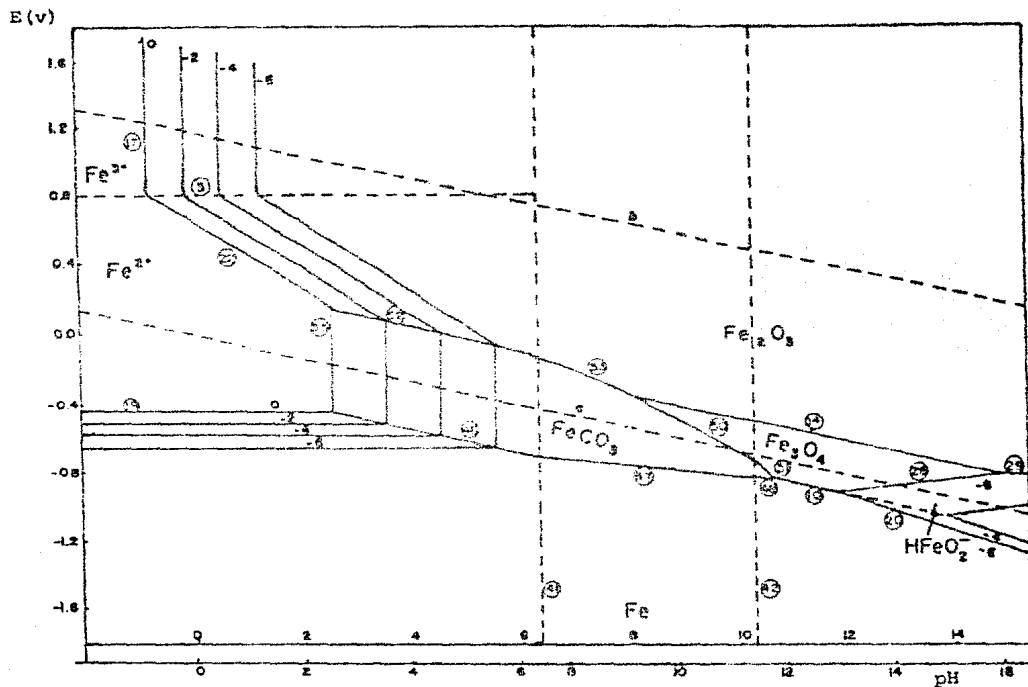


Fig. 14 Diagrama pH-potencial para el sistema $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 70°C considerando la formación de óxidos. Método usado: Criss y Cobble.

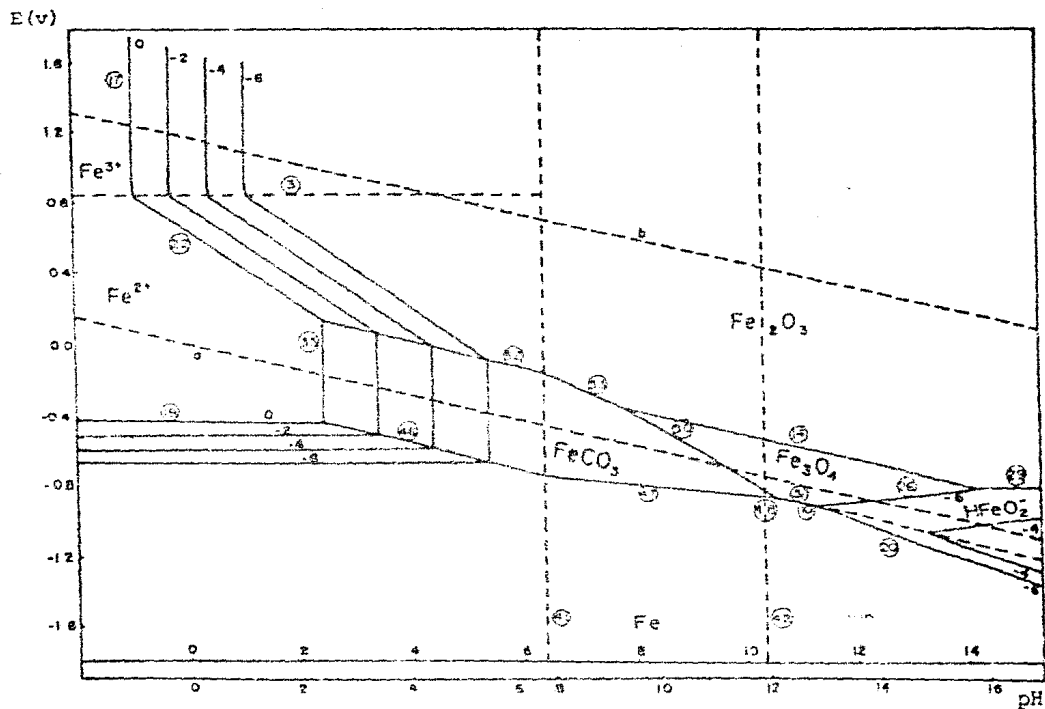


Fig.15 Diagrama pH-potencial para el sistema $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 90°C considerando la formación de óxidos. Método usado: Criss y Cobble.

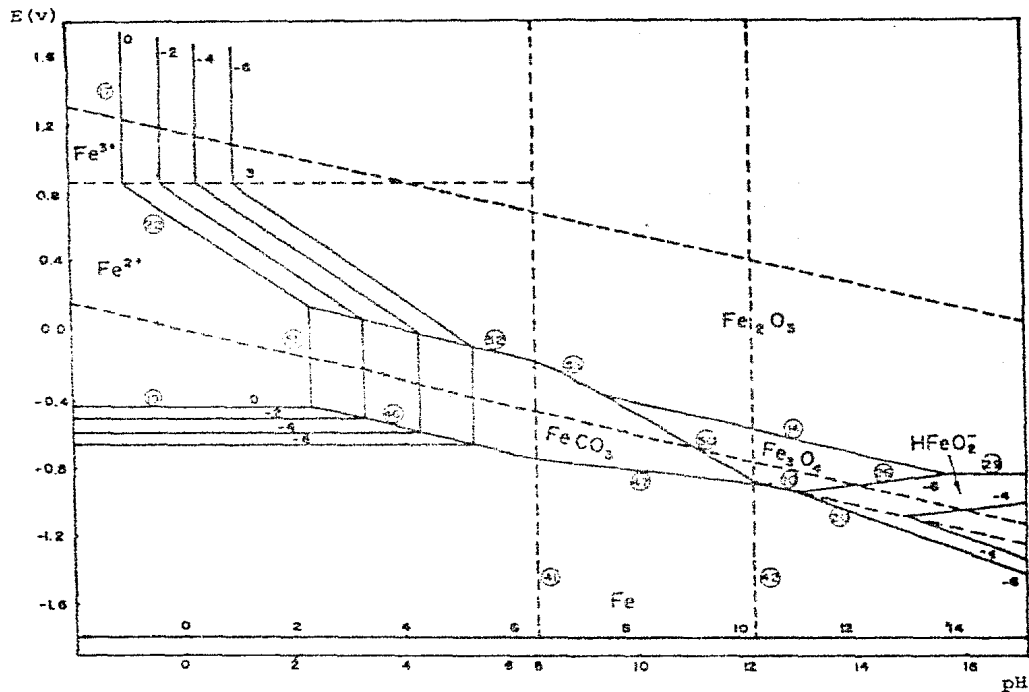


Fig. 16 Diagrama pH-potencial para el sistema $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 100°C considerando la formación de óxidos. Método usado: Criss y Cobble.

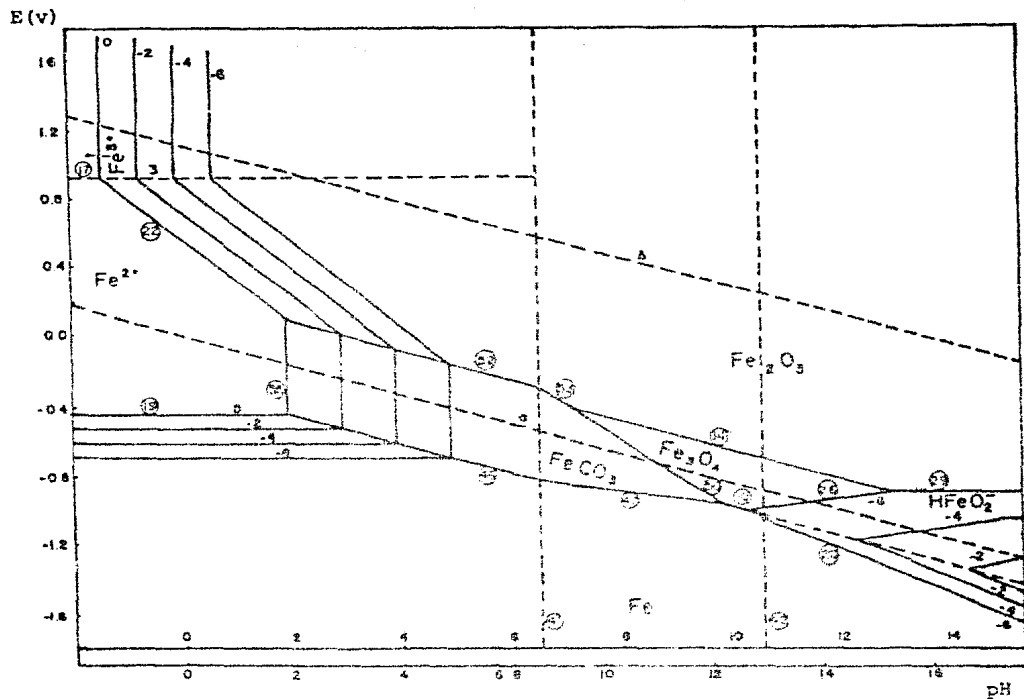


Fig. 17 Diagrama pH-potencial para el sistema $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 150°C considerando la formación de óxidos. Método usado: Criss y Cobble.

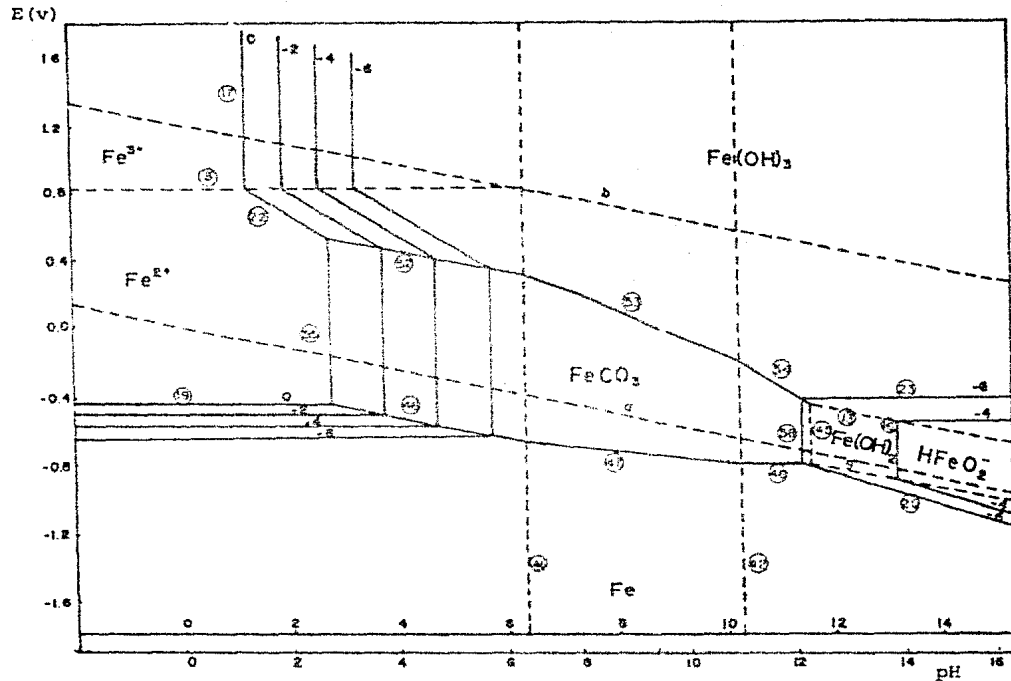


Fig. 18 Diagrama pH-potencial para el sistema $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 50°C considerando la formación de hidróxidos. Método usado: Criss y Cobble.

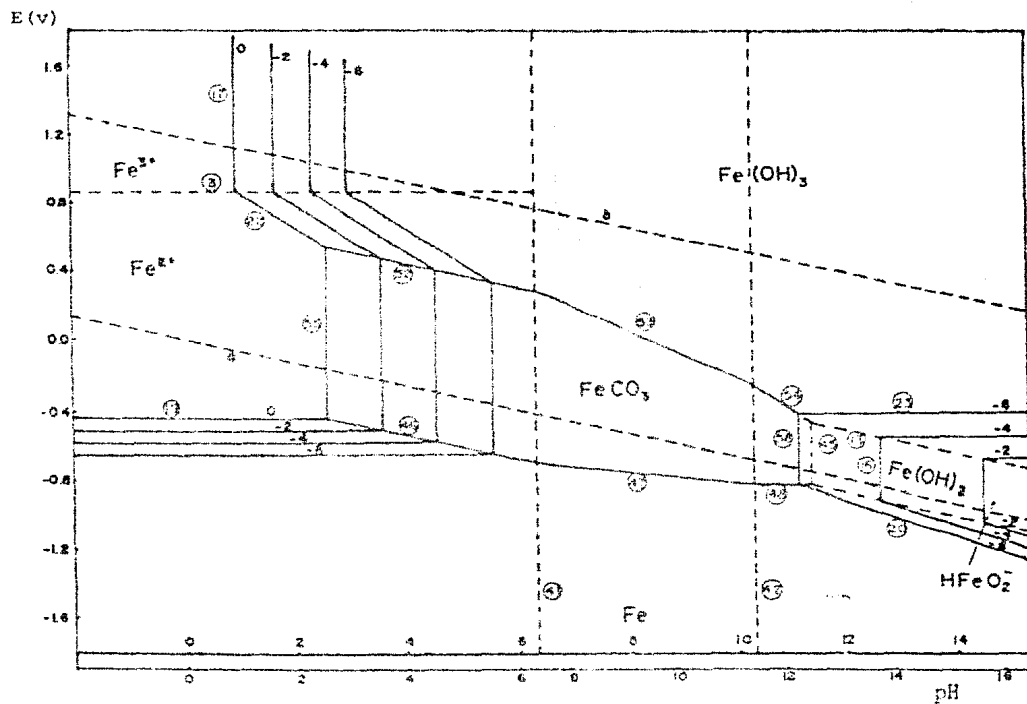


Fig. 19 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 70°C considerando la formación de hidróxidos. Método usado: Criss y Cobble.

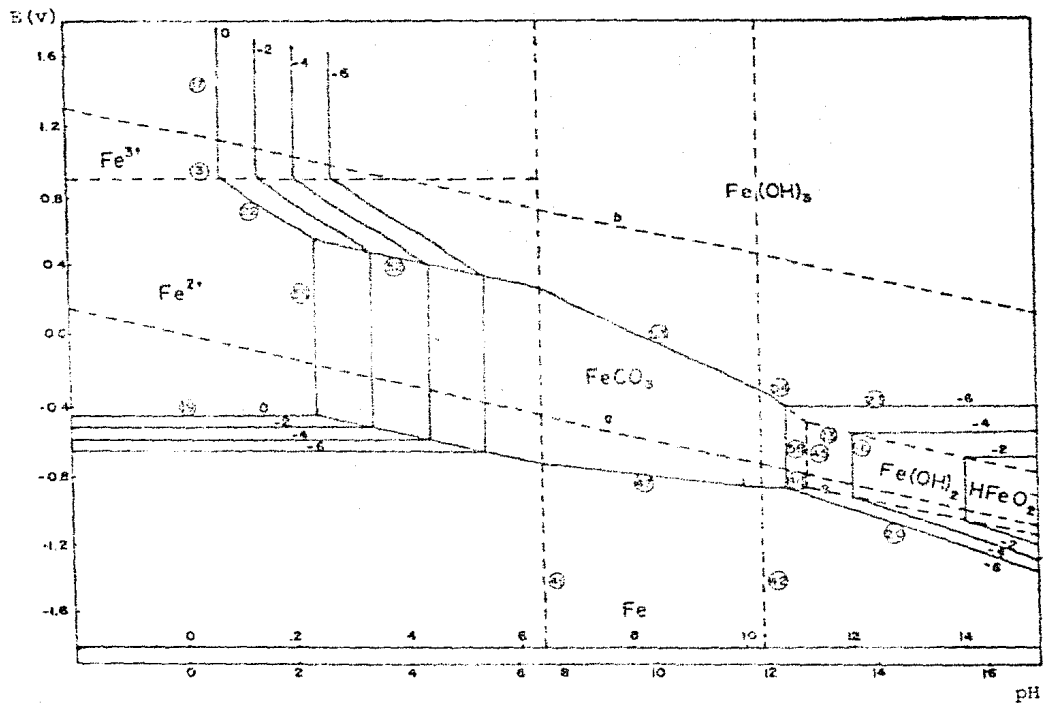


Fig. 20 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 90°C considerando la formación de hidróxidos. Método usado: Criss y Cobble.

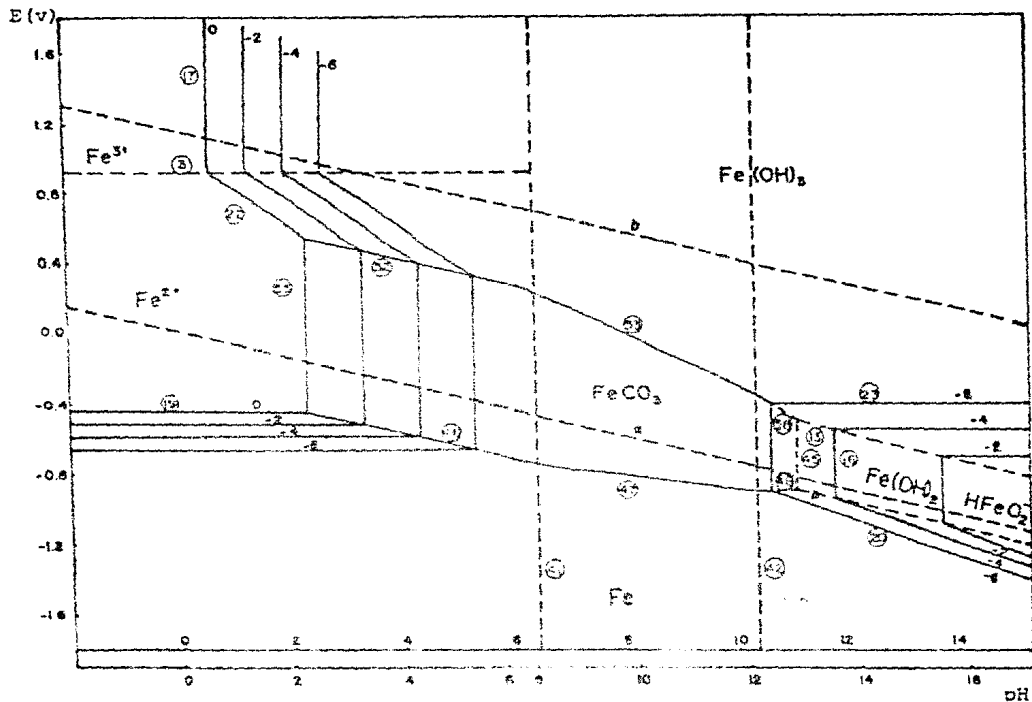


Fig. 21 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 100°C considerando la formación de hidróxidos. Método usado: Criss y Cobble.

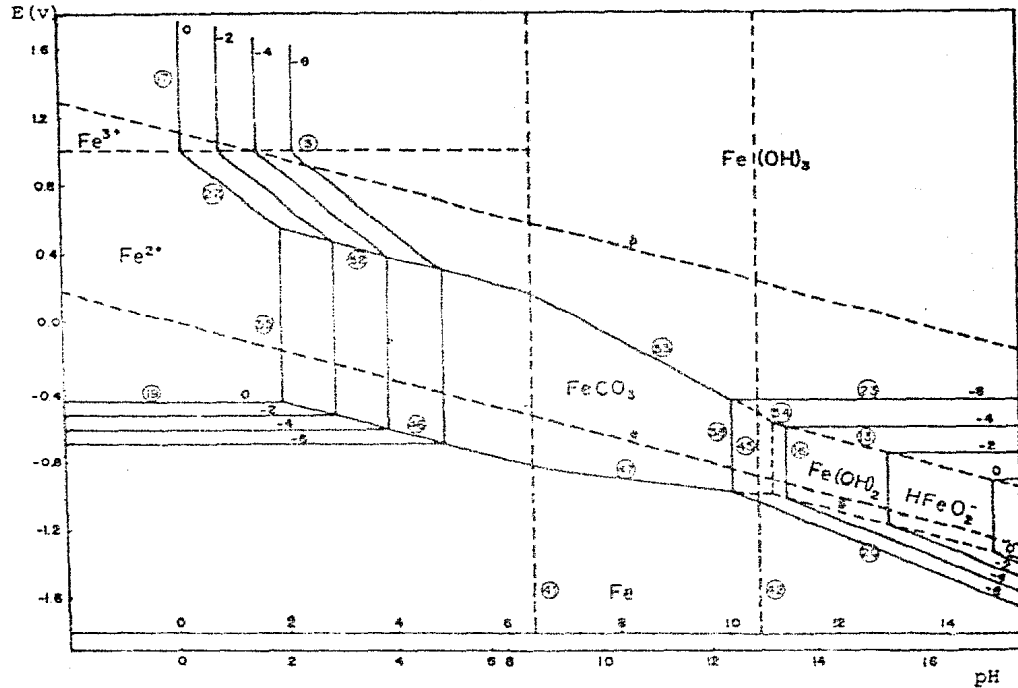


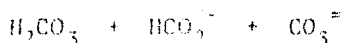
Fig. 22 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-CO₂-H₂O a 150°C considerando la formación de hidróxidos. Método usado: Criss y Cobble.

C A P I T U L O V I I I

DISCUSION Y CONCLUSIONES

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Las Figs. 1 y 2 presentan los diagramas del sistema Fe-CO₂-H₂O a 25°C considerando las sustancias sólidas Fe, FeCO₃, Fe₃O₄, Fe₂O₃ (Fig. 1) y FeCO₃, Fe(OH)₂ y Fe(OH)₃ (Fig. 2). Las actividades de las especies iónicas del Fe se tomaron como 10⁻⁶ g/l y la concentración de CO₂ es de 1 mol/l en la forma de:



Las Figs 1 y 2 muestran el dominio de estabilidad del Fe como metal. Se aprecia que es inestable en agua y que por lo tanto el hierro se corroerá en tales soluciones con la evolución del hidrógeno. Esta reacción es vigorosa a pH ácidos pero disminuye a valores de pH más elevados cesando casi por completo en el rango de pH de 6 - 13 en donde el hierro se cubre de óxidos y carbonatos.

Mientras que el hierro está en contacto con solución de ácido carbónico, carbonatos y bicarbonatos se formará el FeCO₃ cuyas condiciones de estabilidad con respecto al hierro y sus iones están establecidas por las reacciones: 45, 46, 47, 48, 50, 51, 52a, 52b, 53a, 53b, 54, 55 y 58.

Los diagramas de las figuras 1 y 2 indican las condiciones de estabilidad para el carbonato de hierro y -

la formación del depósito de carbonato de hierro sobre hierro; sin embargo, debe mencionarse que no existe ind ca ci ón en la literatura de que este depósito proteja al hierro de la corrosión.

Los diagramas pH-potencial para Fe-CO₂-H₂O a las temperaturas de 50°, 70°, 90°, 100° y 150°C han sido con str ui dos considerando las especies sólidas: Fe, FeCO₃, Fe₂O₃ y Fe₃O₄ por el método de Bethune (Figs. 3 a 7) y por el método del "Principio de Correspondencia" de Cr iss y C ob ble (Figs. 13 a 17).

Considerando las especies sólidas: Fe, FeCO₃, Fe(OH)₂ y Fe(OH)₃ se construyeron los diagramas para el mismo sistema a 50°, 70°, 90°, 100° y 150°C usando el m é t o d o de Salvi y De Bethune (Figs. 8 a 12) y el método de Cr iss y C ob ble (Figs. 18 a 22).

El procedimiento para construir diagramas pH-potencial a temperaturas elevadas consiste como hemos mencionado anteriormente en que la f.e.m. estándar de una celda a cualquier temperatura, se calcula la var ia ci ón de e n er g ía l i b r e, ΔG° , para esa temperatura (Ec. 2). Esto p u e d e cal cul ar s e a partir de los valores de C_p° de las especies involucradas, como una función de la temperatura como en el método de Cr iss y C ob ble para especies iónicas, o bien como en el método alternativo de Sal vi y De Beth u ne en donde se calcula una corrección de temperatura para el cambio de energía libre, ΔG° , de cada reacción (coe

ficiente de temperatura para cada electrodo). En este método, el coeficiente se obtiene simplemente conociendo los datos de las entropías estándar, S° , para las especies de interés y despreciando la dependencia de la temperatura de las capacidades caloríficas, C_p° . Esta omisión puede ser grave para reacciones que involucran especies iónicas como se discutirá más adelante. Así la ecuación (2) se convierte en:

$$(\Delta G^\circ) = - S^\circ (25^\circ) T$$

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_{iso} = \frac{S_E^*}{nF}$$

El grado de desacuerdo entre los dos métodos se aprecia al comparar los diagramas obtenidos por los dos métodos a las diversas temperaturas, considerando tanto las especies sólidas: Fe_3O_4 y Fe_2O_3 como $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$.

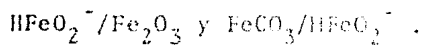
ESPECIES CONSIDERADAS: Fe_3O_4 y Fe_2O_3

El aspecto más notable en ambos métodos es la gran área de estabilidad para el carbonato de hierro en comparación con las demás áreas para otras especies. Se observa que el dominio del carbonato de hierro en los diagramas generados por el método de Bethune (Figs. 3 a 7) se reduce y se recorre hacia la izquierda del diagrama.

Los diagramas obtenidos por el método de Criss y Cobble (Figuras 14 a 17) muestran asimismo, que la zona del carbonato de hierro se ve disminuida con el aumento-

de la temperatura, pero sin embargo, esta disminución es más leve que la que presenta el método de Bethune.

Se observa un correspondiente decremento en la especie oxidada Fe_3O_4 tanto por el método de Bethune como por el método de Criss y Cobble. Sin embargo, se aprecia nuevamente que la disminución de estabilidad de esta especie sucede en un grado mucho menor que la predicha por el método de Bethune. Además, como esta disminución ocurre principalmente en el equilibrio $HFeO_2^-/Fe_3O_4$, los límites del equilibrio $FeCO_3/Fe_3O_4$ no se alteran incluso estando en la zona de pH más ácido. Otro cambio en los diagramas calculados por el método de Criss y Cobble y de Bethune es la presencia de los equilibrios:



La aparición del nuevo equilibrio $HFeO_2^-/Fe_2O_3$ ocurre, según el método del "Principio de Correspondencia", a una temperatura alrededor de los $70^\circ C$ mientras que el método de Bethune predice este mismo equilibrio a partir de $50^\circ C$. El rango de potencial y pH en el cual existe el equilibrio Fe_3O_4/Fe se ve reducido con un aumento en la temperatura, esto para ambos métodos de construcción. Sin embargo, se observa de los diagramas construídos por el método de Criss y Cobble que este equilibrio se mantiene vigente incluso hasta la temperatura de $150^\circ C$ (Fig. 17) mientras que según el método de Bethune, el equilibrio Fe_3O_4/Fe desaparece alrededor de los $90^\circ C$ dando orí

gen al nuevo equilibrio $\text{FeCO}_3/\text{HFeO}_2^-$.

Una diferencia más entre los diagramas pH-potencial obtenidos empleando técnicas de correlaciones empíricas-- para estimar los C_p° en el uso de la ecuación (2) y los diagramas construídos despreciando el ΔC_p° es la dependencia de la temperatura predicha para la estabilidad de la especie básica soluble HFeO_2^- .

Los diagramas construídos por el método de Bethune predicen una estabilidad monotónica creciente para el HFeO_2^- a temperaturas elevadas. El uso de la ecuación de equilibrio empleada por este método asegura que todos los cambios en energía libre sean monotónicos. Esto sugiere que para cierta temperatura el HFeO_2^- dominará el diagrama. Por otro lado, los diagramas construídos por el uso de estimaciones de los C_p° (método de Criss y Cobble); figs 13 a 17 predice que la zona de estabilidad del HFeO_2^- no se incrementará desmesuradamente a temperaturas elevadas.

ESPECIES CONSIDERADAS: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$

De igual manera que para el caso de las especies Fe_3O_4 y Fe_2O_3 consideradas en las figuras 13 a 17, el dominio del FeCO_3 generado por el método de Criss y Cobble se ve disminuido al aumentar la temperatura. Esta disminución no es tan drástica como la mostrada por el método de Bethune; además la amplitud de esta zona es mayor para los diagramas de Criss y Cobble que los generados por

las ecuaciones de Bethune.

De la Fig. 2 se observa que la existencia de Fe(OH)_2 a 25°C está restringida a una zona de estabilidad muy estrecha para una concentración de 10^{-6} g/l. Para temperaturas superiores a los 25°C esta dependencia no puede existir a este valor de concentración.

La magnitud de la zona de estabilidad para el ión HFeO_2^- es de nuevo mayor en el método de Bethune que para el método de Criss y Cobble, siendo esto válido a cualquier temperatura.

Una última diferencia observada entre los dos métodos es la referente a la rapidez con que tiende a desaparecer la zona de estabilidad Fe^{+5} al aumentar la temperatura. Se observa que en el método de Bethune la tendencia es más rápida que en el método de Criss y Cobble. Esto se observa claramente a temperaturas mayores de 90°C .

Debido al tratamiento termodinámico más completo y estricto del método de Criss y Cobble ó "Principio de Correspondencia" para construir diagramas pH-potencial a temperaturas elevadas adoptamos este método para calcular e interpretar los correspondientes diagramas para el sistema $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a temperaturas diferentes de 25°C . Cualquier discusión de las implicaciones cinéticas y termodinámicas para valores dados de pH y potencial serán basadas en lo futuro en la posición de las líneas de equilibrio derivadas por este método.

CONCLUSIONES:

Se han construido los diagramas pH-potencial para el sistema $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ para las temperaturas de 25° , 50° , 70° , 90° , 100° y 150°C considerando como especies sólidas al Fe , FeCO_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Los diagramas muestran la formación de carbonato de hierro siempre que el hierro entra en contacto con soluciones de ácido carbónico, carbonatos y bicarbonatos. Se indican las condiciones de estabilidad del FeCO_3 y la formación del FeCO_3 sobre hierro.

De los dos métodos usados en la construcción de los diagramas para el sistema $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ a temperaturas elevadas, método de Salvi y Bethune y el método del "Principio de Correspondencia" de Criss y Cobble, se observaron diferencias fundamentales en la magnitud de las áreas de estabilidad de especies involucradas así como en la posición de líneas de equilibrio. Esto se debe fundamentalmente a que en el método de Salvi y De Bethune se omite la dependencia de la temperatura en las capacidades caloríficas de las especies de interés. Esta omisión es muy grave para reacciones que involucran especies iónicas.

Se adopta el método de Criss y Cobble para calcular e interpretar los correspondientes diagramas $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ a altas temperaturas por constituir un método de construcción que posee un tratamiento termodinámico más completo y estricto.

El método de Salvi y De Bethune sólo sería de utilidad para generar información rápida, aunque no muy exacta, debido a la facilidad de cálculo.

C A P I T U L O IX

A P E N D I C E S

APENDICE I

A P E N D I C E I

TABLA 1.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Criss y Cobble.

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
3)	$Fe^{+3} + 1e^{-} = Fe^{+2}$	50	$E_T = 0.8217 - 0.0641(\log Fe^{+2} - \log Fe^{+3})$
		70	$= 0.8611 - 0.0681(\log Fe^{+2} - \log Fe^{+3})$
		90	$= 0.8986 - 0.0720(\log Fe^{+2} - \log Fe^{+3})$
		100	$= 0.9166 - 0.0740(\log Fe^{+2} - \log Fe^{+3})$
		150	$= 1.0021 - 0.0839(\log Fe^{+2} - \log Fe^{+3})$
9)	$Fe(OH)_2 + 2H^{+} + 2e^{-} = Fe + 2H_2O$	50	$E_T = -0.9536 - 0.0641 \text{ pH}$
		70	$= -0.0587 - 0.0681 \text{ pH}$
		90	$= -0.0637 - 0.0720 \text{ pH}$
		100	$= -0.0684 - 0.0740 \text{ pH}$
		150	$= -0.0849 - 0.0839 \text{ pH}$
10)	$Fe_3O_4 + 8H^{+} + 8e^{-} = 3Fe + 4H_2O$	50	$E_T = -0.0250 - 0.0641 \text{ pH}$
		70	$= -0.1030 - 0.0681 \text{ pH}$
		90	$= -0.1106 - 0.0720 \text{ pH}$
		100	$= -0.1195 - 0.0740 \text{ pH}$
		150	$= -0.1375 - 0.0839 \text{ pH}$
13)	$Fe(OH)_3 + H^{+} + 1e^{-} = Fe(OH)_2 + H_2O$	50	$E_T = 0.2894 - 0.0641 \text{ pH}$
		70	$= 0.3019 - 0.0681 \text{ pH}$
		90	$= 0.3118 - 0.0720 \text{ pH}$
		100	$= 0.3162 - 0.0740 \text{ pH}$
		150	$= 0.3309 - 0.0839 \text{ pH}$

A P E N D I C E I

TABLA 1.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Criss y Cobble (cont.)

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
14)	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	50	$E_T = 0.2096 - 0.0641 \text{ pH}$
		70	$= 0.2121 - 0.0681 \text{ pH}$
		90	$= 0.2087 - 0.0720 \text{ pH}$
		100	$= 0.2495 - 0.0740 \text{ pH}$
		150	$= 0.1955 - 0.0839 \text{ pH}$
16)	$\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$	50	$\text{pH} = \log \text{HFeO}_2^- + 17.1778$
		70	$= \log \text{HFeO}_2^- + 16.4895$
		90	$= \log \text{HFeO}_2^- + 15.9432$
		100	$= \log \text{HFeO}_2^- + 15.7162$
		150	$= \log \text{HFeO}_2^- + 15.0154$
17a)	$\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	50	$3\text{pH} = 5.7260 - \log \text{Fe}^{+3}$
		70	$= 2.9375 - \log \text{Fe}^{+3}$
		90	$= 2.2193 - \log \text{Fe}^{+3}$
		100	$= 1.8919 - \log \text{Fe}^{+3}$
		150	$= 0.5914 - \log \text{Fe}^{+3}$
17b)	$2\text{Fe}^{+3} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	50	$3\text{pH} = -1.6415 - \log \text{Fe}^{+3}$
		70	$= -2.2244 - \log \text{Fe}^{+3}$
		90	$= -2.7768 - \log \text{Fe}^{+3}$
		100	$= -2.9492 - \log \text{Fe}^{+3}$
		150	$= -4.1414 - \log \text{Fe}^{+3}$

A P E N D I C E I

TABLA I.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Criss y Cobble (cont.)

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
19)	$Fe^{+2} + 2e^{-} = Fe$	50	$E = -0.4391 + 0.0320 \log Fe^{+2}$
		70	$= -0.4383 + 0.0340 \log Fe^{+2}$
		90	$= -0.4570 + 0.0360 \log Fe^{+2}$
		100	$= -0.4570 + 0.0370 \log Fe^{+2}$
		150	$= -0.4369 + 0.0420 \log Fe^{+2}$
20)	$HFeO_2^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} = Fe + 2H_2O$	50	$E = 0.4969 - 0.0961pH + 0.0320 \log HFeO_2^{-}$
		70	$= 0.5024 - 0.1021pH + 0.0340 \log HFeO_2^{-}$
		90	$= 0.5103 - 0.1080pH + 0.0360 \log HFeO_2^{-}$
		100	$= 0.5132 - 0.1110pH + 0.0370 \log HFeO_2^{-}$
		150	$= 0.5453 - 0.1259pH + 0.0420 \log HFeO_2^{-}$
22a)	$Fe(OH)_3 + 3H^{+} + 1e^{-} = Fe^{+2} + 3H_2O$	50	$E = 1.0605 - 0.1920pH - 0.0641 \log Fe^{+2}$
		70	$= 1.0610 - 0.2042pH - 0.0631 \log Fe^{+2}$
		90	$= 1.0584 - 0.2101pH - 0.0720 \log Fe^{+2}$
		100	$= 1.0566 - 0.2220pH - 0.0740 \log Fe^{+2}$
		150	$= 1.0349 - 0.2518pH - 0.0839 \log Fe^{+2}$
22b)	$Fe_2O_3 + 6H^{+} + 2e^{-} = 2Fe^{+2} + 3H_2O$	50	$E = 0.6949 - 0.1923pH - 0.0641 \log Fe^{+2}$
		70	$= 0.6726 - 0.2042pH - 0.0631 \log Fe^{+2}$
		90	$= 0.6487 - 0.2101pH - 0.0720 \log Fe^{+2}$
		100	$= 0.6416 - 0.2220pH - 0.0740 \log Fe^{+2}$
		150	$= 0.5723 - 0.2518pH - 0.0839 \log Fe^{+2}$

A P E N D I C E I

TABLA I.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Criss y Cobble (cont.)

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
25)	$Fe(OH)_3 + 1e^- = HFeO_2^- + H_2O$	50	$E = -0.8115 - 0.0641 \log HFeO_2^-$
		70	$= -0.8204 - 0.0681 \log HFeO_2^-$
		90	$= -0.8365 - 0.0720 \log HFeO_2^-$
		100	$= -0.8470 - 0.0740 \log HFeO_2^-$
		150	$= -0.8294 - 0.0859 \log HFeO_2^-$
26)	$Fe_3O_4 + 2H_2O + 2e^- = 3HFeO_2^- + H^+$	50	$E = -1.8705 + 0.0320pH - 0.0961 \log HFeO_2^-$
		70	$= -1.9192 + 0.0340pH - 0.1021 \log HFeO_2^-$
		90	$= -1.9738 + 0.0360pH - 0.1080 \log HFeO_2^-$
		100	$= -2.0178 + 0.0370pH - 0.1110 \log HFeO_2^-$
		150	$= -2.1857 + 0.0420pH - 0.1259 \log HFeO_2^-$
29)	$Fe_2O_3 + H_2O + 2e^- = 2HFeO_2^-$	50	$E = -1.1751 - 0.0641 \log HFeO_2^-$
		70	$= -1.2084 - 0.0681 \log HFeO_2^-$
		90	$= -1.2463 - 0.0720 \log HFeO_2^-$
		100	$= -1.2674 - 0.0740 \log HFeO_2^-$
		150	$= -1.3920 - 0.0839 \log HFeO_2^-$
41)	$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$	50	$pH = 6.3573 + \log HCO_3^- - \log H_2CO_3$
		70	$= 6.3693 + \log HCO_3^- - \log H_2CO_3$
		90	$= 6.3900 + \log HCO_3^- - \log H_2CO_3$
		100	$= 6.4006 + \log HCO_3^- - \log H_2CO_3$
		150	$= 6.4975 + \log HCO_3^- - \log H_2CO_3$

A P E N D I C E I

TABLA I.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Criss y Cobble (cont.)

No. -	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
42)	$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	50	$\text{pH} = 10.2387 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		70	$= 10.2501 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		90	$= 10.3256 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		100	$= 10.3849 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		150	$= 10.5826 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
45)	$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	50	$\text{z pH} = 23.1290 + \log \text{CO}_3^{2-}$
		70	$= 22.0583 + \log \text{CO}_3^{2-}$
		90	$= 22.3116 + \log \text{CO}_3^{2-}$
		100	$= 22.1924 + \log \text{CO}_3^{2-}$
		150	$= 21.6898 + \log \text{CO}_3^{2-}$
46)	$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{H}_2\text{CO}_3$	50	$E = -0.2630 - 0.0641\text{pH} - 0.0320 \log \text{H}_2\text{CO}_3$
		70	$= -0.2642 - 0.0681\text{pH} - 0.0330 \log \text{H}_2\text{CO}_3$
		90	$= -0.2652 - 0.0720\text{pH} - 0.0360 \log \text{H}_2\text{CO}_3$
		100	$= -0.2681 - 0.0740\text{pH} - 0.0370 \log \text{H}_2\text{CO}_3$
		150	$= -0.2784 - 0.0839\text{pH} - 0.0420 \log \text{H}_2\text{CO}_3$
47)	$\text{FeCO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{HCO}_3^-$	50	$E = -0.4667 - 0.0320\text{pH} - 0.0320 \log \text{HCO}_3^-$
		70	$= -0.4819 - 0.0340\text{pH} - 0.0340 \log \text{HCO}_3^-$
		90	$= -0.4954 - 0.0360\text{pH} - 0.0360 \log \text{HCO}_3^-$
		100	$= -0.5049 - 0.0370\text{pH} - 0.0370 \log \text{HCO}_3^-$
		150	$= -0.5510 - 0.0420\text{pH} - 0.0420 \log \text{HCO}_3^-$

A P E N D I C E I

TABLA I.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Criss y Cobble (cont.)

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
48)	$FeCO_3 + 2e^- = Fe + CO_3^{=}$	50	$E = -0.7948 - 0.0320 \log CO_3^{=}$
		70	$= -0.8298 - 0.0340 \log CO_3^{=}$
		90	$= -0.8672 - 0.0360 \log CO_3^{=}$
		100	$= -0.8892 - 0.0370 \log CO_3^{=}$
		150	$= -0.9951 - 0.0420 \log CO_3^{=}$
50)	$Fe_3O_4 + 3HCO_3^- + 8H^+ + 2e^- = 3FeCO_3 + 4H_2O$	50	$E = 1.0281 - 0.1602pH + 0.0961 \log HCO_3^-$
		70	$= 1.0399 - 0.1701pH + 0.1021 \log HCO_3^-$
		90	$= 1.0437 - 0.1801pH + 0.1080 \log HCO_3^-$
		100	$= 1.0476 - 0.1850pH + 0.1110 \log HCO_3^-$
		150	$= 1.1031 - 0.2098pH + 0.1259 \log HCO_3^-$
51)	$Fe_3O_4 + 3CO_3^{=} + 8H^+ + 2e^- = 3FeCO_3 + 4H_2O$	50	$E = 2.0944 - 0.2564pH + 0.0961 \log CO_3^{=}$
		70	$= 2.0773 - 0.2722pH + 0.1021 \log CO_3^{=}$
		90	$= 2.1593 - 0.2881pH + 0.1080 \log CO_3^{=}$
		100	$= 2.1897 - 0.2961pH + 0.1110 \log CO_3^{=}$
		150	$= 2.4355 - 0.3357pH + 0.1259 \log CO_3^{=}$
52a)	$Fe(OH)_3 + H_2CO_3 + H^+ + 1e^- = FeCO_3 + 3H_2O$	50	$E = 0.7089 - 0.0641pH + 0.0641 \log H_2CO_3$
		70	$= 0.7129 - 0.0681pH + 0.0681 \log H_2CO_3$
		90	$= 0.7156 - 0.0720pH + 0.0720 \log H_2CO_3$
		100	$= 0.7178 - 0.0839pH + 0.0839 \log H_2CO_3$

A P E N D I C E I

TABLA I.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Criss y Cobble (cont)

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
52b)	$Fe_2O_3 + 2H_2CO_3 + 2H^+ + 2e^- = 2FeCO_3 + 3H_2O$	50	$E = 0.3425 - 0.0641pH + 0.0641 \log H_2CO_3$
		70	$= 0.3245 - 0.0681pH + 0.0681 \log H_2CO_3$
		90	$= 0.3051 - 0.0720pH + 0.0720 \log H_2CO_3$
		100	$= 0.3006 - 0.0740pH + 0.0740 \log H_2CO_3$
		150	$= 0.2552 - 0.0839pH + 0.0839 \log H_2CO_3$
53a)	$Fe(OH)_3 + HCO_3^- + 2H^+ + 1e^- = FeCO_3 + 3H_2O$	50	$E = 1.1156 - 0.1282pH + 0.0641 \log HCO_3^-$
		70	$= 1.1464 - 0.1361pH + 0.0681 \log HCO_3^-$
		90	$= 1.1751 - 0.1441pH + 0.0720 \log HCO_3^-$
		100	$= 1.1893 - 0.1480pH + 0.0740 \log HCO_3^-$
		150	$= 1.2632 - 0.1679pH + 0.0839 \log HCO_3^-$
53b)	$Fe_2O_3 + 2HCO_3^- + 4H^+ + 2e^- = 2FeCO_3 + 3H_2O$	50	$E = 0.7499 - 0.1282pH + 0.0641 \log HCO_3^-$
		70	$= 0.7589 - 0.1361pH + 0.0681 \log HCO_3^-$
		90	$= 0.7654 - 0.1441pH + 0.0720 \log HCO_3^-$
		100	$= 0.7743 - 0.1480pH + 0.0740 \log HCO_3^-$
		150	$= 0.8006 - 0.1679pH + 0.0839 \log HCO_3^-$
54)	$Fe(OH)_3 + CO_3^{=} + 3H^+ + 1e^- = FeCO_3 + 3H_2O$	50	$E = 1.7718 - 0.1922pH + 0.0641 \log CO_3^{=}$
		70	$= 1.8440 - 0.2042pH + 0.0681 \log CO_3^{=}$
		90	$= 1.9189 - 0.2161pH + 0.0720 \log CO_3^{=}$
		100	$= 1.9579 - 0.2220pH + 0.0740 \log CO_3^{=}$
		150	$= 0.8006 - 0.1679pH + 0.0839 \log CO_3^{=}$

A P E N D I C E I

TABLA I.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Criss y Cobble (cont.)

No.-	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
55)	$Fe^{+2} + H_2CO_3 = FeCO_3 + 2H^+$	50	$E_{pH} = 5.4978 - (\log H_2CO_3 + \log Fe^{+2})$
		70	$= 5.1173 - (\log H_2CO_3 + \log Fe^{+2})$
		90	$= 4.7692 - (\log H_2CO_3 + \log Fe^{+2})$
		100	$= 4.6075 - (\log H_2CO_3 + \log Fe^{+2})$
		150	$= 3.7776 - (\log H_2CO_3 + \log Fe^{+2})$
58)	$FeCO_3 + 2H_2O = HFeO_2^- + CO_3^{=2-} + 3H^+$	50	$3pH = 40.3068 + \log HFeO_2^- + \log CO_3^{=2-}$
		70	$= 39.1478 + \log HFeO_2^- + \log CO_3^{=2-}$
		90	$= 38.2548 + \log HFeO_2^- + \log CO_3^{=2-}$
		100	$= 37.8986 + \log HFeO_2^- + \log CO_3^{=2-}$
		150	$= 36.7052 + \log HFeO_2^- + \log CO_3^{=2-}$
a)	$2H^+ + 2e^- = H_2$	50	$E = -0.0641 \text{ pH}$
		70	$= -0.0681 \text{ pH}$
		90	$= -0.0720 \text{ pH}$
		100	$= -0.0740 \text{ pH}$
		150	$= -0.0839 \text{ pH}$
b)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	50	$E = 1.2077 - 0.0641 \text{ pH}$
		70	$= 1.1909 - 0.0681 \text{ pH}$
		90	$= 1.1745 - 0.0720 \text{ pH}$
		100	$= 1.1652 - 0.0740 \text{ pH}$
		150	$= 1.1223 - 0.0839 \text{ pH}$

133

A P E N D I C E I

TABLA II.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Salvi y De Bethune.

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
3)	$Fe^{+3} + 1e^{-} \rightleftharpoons Fe^{+2}$	50	$E = 0.8220 - 0.0641(\log Fe^{+2} - \log Fe^{+3})$
		70	$= 0.8632 - 0.0681(\log Fe^{+2} - \log Fe^{+3})$
		90	$= 0.9043 - 0.0720(\log Fe^{+2} - \log Fe^{+3})$
		100	$= 0.9249 - 0.0740(\log Fe^{+2} - \log Fe^{+3})$
		150	$+ 1.0279 - 0.0839(\log Fe^{+2} - \log Fe^{+3})$
9)	$Fe(OH)_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe + 2H_2O$	50	$E = -0.0521 - 0.0641 \text{ pH}$
		70	$= -0.0558 - 0.0681 \text{ pH}$
		90	$= -0.0593 - 0.0720 \text{ pH}$
		100	$= -0.0614 - 0.0740 \text{ pH}$
		150	$= -0.0706 - 0.0839 \text{ pH}$
10)	$Fe_3O_4 + 8H^{+} + 8e^{-} \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O$	50	$E = -0.0834 - 0.0641 \text{ pH}$
		70	$= -0.0823 - 0.0681 \text{ pH}$
		90	$= -0.0812 - 0.0720 \text{ pH}$
		100	$= -0.0806 - 0.0740 \text{ pH}$
		150	$= -0.0778 - 0.0839 \text{ pH}$
13)	$Fe(OH)_3 + H^{+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + H_2O$	50	$E = 0.2692 - 0.0641 \text{ pH}$
		70	$= 0.2675 - 0.0681 \text{ pH}$
		90	$= 0.2657 - 0.0720 \text{ pH}$
		100	$= 0.2649 - 0.0740 \text{ pH}$
		150	$= 0.2605 - 0.0839 \text{ pH}$

A P E N D I C E I

TABLA II.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Salvi y De Bethune (cont.)

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
14)	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	50	E = 0.2274 - 0.0641 pH
		70	= 0.2326 - 0.0681 pH
		90	= 0.2378 - 0.0720 pH
		100	= 0.2404 - 0.0740 pH
		150	= 0.2533 - 0.0839 pH
16)	$\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+$	50	pH = 16.9923 + log HFeO ₂ ⁻
		70	= 16.0947 + log HFeO ₂ ⁻
		90	= 15.3907 + log HFeO ₂ ⁻
		100	= 14.9372 + log HFeO ₂ ⁻
		150	= 13.3907 + log HFeO ₂ ⁻
17a)	$\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	50	3pH = 2.6961 - log Fe ⁺³
		70	= 1.1141 - log Fe ⁺³
		90	= 0.3634 - log Fe ⁺³
		100	= -1.0672 - log Fe ⁺³
		150	= -4.2895 - log Fe ⁺³
17b)	$2\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	50	3pH = -2.1560 - log Fe ⁺³
		70	= -3.2278 - log Fe ⁺³
		90	= -4.2409 - log Fe ⁺³
		100	= -4.7275 - log Fe ⁺³
		150	= -6.9848 - log Fe ⁺³

A P E N D I C E I

TABLA II.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenido por el método de Salvi y De Bethune (cont.)

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
19)	$Fe^{+2} + 2e^{-} = Fe$	50	$E = -0.4170 + 0.0320 \log Fe^{+2}$
		70	$= -0.3986 + 0.0340 \log Fe^{+2}$
		90	$= -0.3801 + 0.0360 \log Fe^{+2}$
		100	$= -0.3709 + 0.0370 \log Fe^{+2}$
		150	$= -0.3248 + 0.0420 \log Fe^{+2}$
20)	$HFeO_2^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} = Fe + 2H_2O$	50	$E = 0.4922 - 0.0961 \text{ pH} + 0.0320 \log HFeO_2^{-}$
		70	$= 0.4914 - 0.1021 \text{ pH} + 0.0340 \log HFeO_2^{-}$
		90	$= 0.4906 - 0.1080 \text{ pH} + 0.0360 \log HFeO_2^{-}$
		100	$= 0.4901 - 0.1110 \text{ pH} + 0.0370 \log HFeO_2^{-}$
		150	$= 0.4880 - 0.1259 \text{ pH} + 0.0420 \log HFeO_2^{-}$
22a)	$Fe(OH)_3 + 3H^{+} + 3e^{-} = Fe^{+2} + 3H_2O$	50	$E = 0.9992 - 0.1920 \text{ pH} - 0.0641 \log Fe^{+2}$
		70	$= 0.9531 - 0.2042 \text{ pH} - 0.0681 \log Fe^{+2}$
		90	$= 0.9071 - 0.2161 \text{ pH} - 0.0720 \log Fe^{+2}$
		100	$= 0.8840 - 0.2220 \text{ pH} - 0.0740 \log Fe^{+2}$
		150	$= 0.7689 - 0.2518 \text{ pH} - 0.0839 \log Fe^{+2}$
22b)	$Fe_2O_3 + 6H^{+} + 2e^{-} = 2Fe^{+2} + 3H_2O$	50	$E = 0.6876 - 0.1923 \text{ pH} - 0.0641 \log Fe^{+2}$
		70	$= 0.6554 - 0.2042 \text{ pH} - 0.0681 \log Fe^{+2}$
		90	$= 0.6232 - 0.2161 \text{ pH} - 0.0720 \log Fe^{+2}$
		100	$= 0.6071 - 0.2220 \text{ pH} - 0.0740 \log Fe^{+2}$
		150	$= 0.5267 - 0.2518 \text{ pH} - 0.0839 \log Fe^{+2}$

A P E N D I C E I

TABLA II.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenido por el método de Salvi y De Bethune (cont.)

No.	REACCIONES	TEMP (°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
23)	$Fe(OH)_3 + 3e^- = HFeO_2^- + H_2O$	50	$E = -0.8194 - 0.0641 \log HFeO_2^-$
		70	$= -0.8269 - 0.0681 \log HFeO_2^-$
		90	$= -0.8343 - 0.0720 \log HFeO_2^-$
		100	$= -0.8380 - 0.0740 \log HFeO_2^-$
		150	$= -0.8567 - 0.0839 \log HFeO_2^-$
26)	$Fe_3O_4 + 2H_2O + 2e^- = 3HFeO_2^- + H^+$	50	$E = -1.8102 + 0.0320 \text{ pH} - 0.0961 \log HFeO_2^-$
		70	$= -1.8032 + 0.0340 \text{ pH} - 0.1021 \log HFeO_2^-$
		90	$= -1.7962 + 0.0360 \text{ pH} - 0.1080 \log HFeO_2^-$
		100	$= -1.7927 + 0.0370 \text{ pH} - 0.1100 \log HFeO_2^-$
		150	$= -1.7751 + 0.0420 \text{ pH} - 0.1258 \log HFeO_2^-$
29)	$Fe_2O_3 + H_2O + 2e^- = 2HFeO_2^-$	50	$E = -1.1310 - 0.0641 \log HFeO_2^-$
		70	$= -1.1346 - 0.0681 \log HFeO_2^-$
		90	$= -1.1382 - 0.0720 \log HFeO_2^-$
		100	$= -1.1350 - 0.0740 \log HFeO_2^-$
		150	$= -1.0259 - 0.0539 \log HFeO_2^-$
41)	$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$	50	$\text{pH} = 6.2835 + \log HCO_3^- - \log H_2CO_3$
		70	$= 6.2414 + \log HCO_3^- - \log H_2CO_3$
		90	$= 6.2209 + \log HCO_3^- - \log H_2CO_3$
		100	$= 6.2157 + \log HCO_3^- - \log H_2CO_3$
		150	$= 6.2434 + \log HCO_3^- - \log H_2CO_3$

A P E N D I C E I

TABLA II.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenido por el método de Salvi y De Bethune (cont.)

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
42)	$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	50	$\text{pH} = 10.1542 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		70	$= 10.0605 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		90	$= 10.0018 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		100	$= 9.9835 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		150	$= 9.9753 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
45)	$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	50	$2\text{pH} = 22.2911 - \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		70	$= 21.1501 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		90	$= 20.1428 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		100	$= 19.6824 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
		150	$= 17.7295 + \log \text{CO}_3^{2-} - \log \text{HCO}_3^-$
46)	$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{H}_2\text{CO}_3$	50	$E = -0.2407 - 0.0641 \text{ pH} - 0.0320 \log \text{H}_2\text{CO}_3$
		70	$= -0.2241 - 0.0681 \text{ pH} - 0.0340 \log \text{H}_2\text{CO}_3$
		90	$= -0.2075 - 0.0360 \text{ pH} - 0.0360 \log \text{H}_2\text{CO}_3$
		100	$= -0.1991 - 0.0740 \text{ pH} - 0.0370 \log \text{H}_2\text{CO}_3$
		150	$= -0.1576 - 0.0839 \text{ pH} - 0.0420 \log \text{H}_2\text{CO}_3$
47)	$\text{FeCO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{HCO}_3^-$	50	$E = -0.4415 - 0.0320 \text{ pH} - 0.0320 \log \text{HCO}_3^-$
		70	$= -0.4348 - 0.0340 \text{ pH} - 0.0340 \log \text{HCO}_3^-$
		90	$= -0.4281 - 0.0360 \text{ pH} - 0.0360 \log \text{HCO}_3^-$
		100	$= -0.4248 - 0.0370 \text{ pH} - 0.0370 \log \text{HCO}_3^-$
		150	$= -0.4080 - 0.0420 \text{ pH} - 0.0420 \log \text{HCO}_3^-$

A P E N D I C E I

TABLA II.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Salvi y De Bethune (cont.)

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
48)	$\text{FeCO}_3 + 2e^- = \text{Fe} + \text{CO}_3^{=}$	50	E = -0.7661 - 0.0320 log $\text{CO}_3^{=}$
		70	" -0.7747 - 0.0340 log $\text{CO}_3^{=}$
		90	" -0.7832 - 0.0360 log $\text{CO}_3^{=}$
		100	" -0.7875 - 0.0370 log $\text{CO}_3^{=}$
		150	" -0.8089 - 0.0420 log $\text{CO}_3^{=}$
50)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	50	E = 0.9910 - 0.1602 pH + 0.0961 log HCO_3^-
		70	" 0.9754 - 0.1701 pH + 0.1021 log HCO_3^-
		90	" 0.9598 - 0.1801 pH + 0.1080 log HCO_3^-
		100	" 0.9520 - 0.1850 pH + 0.1110 log HCO_3^-
		150	" 0.9129 - 0.2098 pH + 0.1259 log HCO_3^-
51)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{CO}_3^{=} + 8\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	50	E = 1.9407 - 0.2564 pH + 0.0961 log $\text{CO}_3^{=}$
		70	" 1.9949 - 0.2722 pH + 0.1021 log $\text{CO}_3^{=}$
		90	" 2.0251 - 0.2881 pH + 0.1080 log $\text{CO}_3^{=}$
		100	" 2.0402 - 0.2961 pH + 0.1110 log $\text{CO}_3^{=}$
		150	" 2.1156 - 0.3357 pH + 0.1259 log $\text{CO}_3^{=}$
52a)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+ + 1e^- = \text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	50	E = 0.6464 - 0.0641 pH + 0.0641 log H_2CO_3
		70	" 0.6040 - 0.0681 pH + 0.0681 log H_2CO_3
		90	" 0.5616 - 0.0720 pH + 0.0720 log H_2CO_3
		100	" 0.5404 - 0.0740 pH + 0.0740 log H_2CO_3
		150	" 0.4344 - 0.0839 pH + 0.0839 log H_2CO_3

A P E N D I C E I

TABLA II.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Salvi y De Bethune (cont)

No.	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIAL DE ELECTRODO o pH
52b)	$Fe_2O_3 + 2H_2CO_3 + 2H^+ + 2e^- = 2FeCO_3 + 3H_2O$	50	$E = 0.3348 - 0.0641 \text{ pH} + 0.0641 \log H_2CO_3$
		70	$= 0.3063 - 0.0681 \text{ pH} + 0.0681 \log H_2CO_3$
		90	$= 0.2778 - 0.0720 \text{ pH} + 0.0720 \log H_2CO_3$
		100	$= 0.2635 - 0.0740 \text{ pH} + 0.0740 \log H_2CO_3$
		150	$= 0.1922 - 0.0839 \text{ pH} + 0.0839 \log H_2CO_3$
53a)	$Fe(OH)_3 + HCO_3^- + 2H^+ + 1e^- = FeCO_3 + 3H_2O$	50	$E = 1.0489 - 0.1282 \text{ pH} + 0.0641 \log HCO_3^-$
		70	$= 1.0235 - 0.1360 \text{ pH} + 0.0681 \log HCO_3^-$
		90	$= 1.0030 - 0.1441 \text{ pH} + 0.0720 \log HCO_3^-$
		100	$= 0.9917 - 0.1480 \text{ pH} + 0.0740 \log HCO_3^-$
		150	$= 0.9353 - 0.1679 \text{ pH} + 0.0839 \log HCO_3^-$
53b)	$Fe_2O_3 + 2HCO_3^- + 4H^+ + 2e^- = 2FeCO_3 + 3H_2O$	50	$E = 0.7365 - 0.1282 \text{ pH} + 0.0641 \log HCO_3^-$
		70	$= 0.7278 - 0.1361 \text{ pH} + 0.0681 \log HCO_3^-$
		90	$= 0.7191 - 0.1441 \text{ pH} + 0.0720 \log HCO_3^-$
		100	$= 0.7148 - 0.1480 \text{ pH} + 0.0740 \log HCO_3^-$
		150	$= 0.6931 - 0.1679 \text{ pH} + 0.0839 \log HCO_3^-$
54)	$Fe(OH)_3 + CO_3^{2-} + 3H^+ + 1e^- = FeCO_3 + 3H_2O$	50	$E = 1.6972 - 0.1922 \text{ pH} + 0.0641 \log CO_3^{2-}$
		70	$= 1.7052 - 0.2042 \text{ pH} + 0.0681 \log CO_3^{2-}$
		90	$= 1.7132 - 0.2161 \text{ pH} + 0.0720 \log CO_3^{2-}$
		100	$= 1.7172 - 0.2220 \text{ pH} + 0.0740 \log CO_3^{2-}$
		150	$= 1.7371 - 0.2518 \text{ pH} + 0.0839 \log CO_3^{2-}$

A P E N D I C E I

TABLA II.- Valores de Potenciales de Electrodo obtenidos por el método de Salvi y De Bethune (cont)

No.-	REACCIONES	TEMP(°C)	POTENCIALES DE ELECTRODO o pH
55)	$Fe^{+2} + H_2CO_3 = FeCO_3 + 2H^+$	50	2 pH = 5.6597 - (log H ₂ CO ₃ + log Fe ⁺²)
		70	= 5.5971 - (log H ₂ CO ₃ + log Fe ⁺²)
		90	= 5.1667 - (log H ₂ CO ₃ + log Fe ⁺²)
		100	= 5.0620 - (log H ₂ CO ₃ + log Fe ⁺²)
		150	= 4.6221 - (log H ₂ CO ₃ + log Fe ⁺²)
58)	$FeCO_3 + 2H_2O = HFeO_2^- + CO_3^{=2} + 3H^+$	50	3 pH = 39.2834 + log HFeO ₂ ⁻ + log CO ₃ ⁼
		70	= 37.2449 + log HFeO ₂ ⁻ + log CO ₃ ⁼
		90	= 35.4435 + log HFeO ₂ ⁻ + log CO ₃ ⁼
		100	= 34.6196 + log HFeO ₂ ⁻ + log CO ₃ ⁼
		150	= 31.1202 + log HFeO ₂ ⁻ + log CO ₃ ⁼

APENDICE II

A P E N D I C E II

TABLA I.- Constantes de Entropía por el Método de Criss y Cobble.
(cal-mol⁻¹ -gdc⁻¹)

t, °c	Cationes Simples		Aniones Simples		Oxianiones		Oxianiones Acidos		Entropía de H ⁺ (aq) ^a (Estado Estándar)
	a(t)	b(t)	y	OH ⁻	XO _n ^m		XO _n (OH) _s ^m		
25	0	1.000	0	1.000	0	1.000	0	1.000	-5.0
60	3.9	0.955	-5.1	0.969	-14.0	1.217	-15.5	1.380	-2.5
100	10.3	0.876	-13.0	1.000	-31.0	1.476	-30.3	1.894	2.0
150	16.2	0.792	-21.3	0.989	-46.4	1.687	(-50.0) ^b	(2.381) ^b	6.5
200	(23.3) ^b	(0.711) ^b	(30.2) ^b	(0.981) ^b	(-67.0) ^b	(2.020) ^b	(-70.0) ^b	(2.960) ^b	(11.1) ^b

^aSe asigna la entropía de H⁺(aq)

^bEstas constantes fueron estimadas por extrapolación de los valores correspondientes de a(t) y b(t) a partir de temperaturas menores y están sujetas a errores muy grandes.

143

A P E N D I C E II

TABLA II.- Datos de capacidad calorífica y valores de Entropías utilizados para las especies participantes en las reacciones para el sistema Fe-CO₂-H₂O

ESPECIE	$\bar{G}^{\circ}(25)$, cal	$\bar{S}^{\circ}(25)$, ues	$\bar{C}_p(t)$, cal/°k	$\bar{S}^{\circ}(25) = \bar{S}^{\circ}(25) - 5.02$, ues
H ₂ (g)	0	31.22	$6.52 + 0.78 \times 10^{-3}T + 0.12 \times 10^{-5}T^{-2}$	31.22
O ₂ (g)	0	49.01	$7.16 + 1.00 \times 10^{-3}T - 0.40 \times 10^{-5}T^{-2}$	49.01
H ₂ O(l)	- 56 690	16.75	$7.17 + 2.56 \times 10^{-3}T + 0.08 \times 10^{-5}T^{-2}$	16.75
Fe(s)	0	6.49	$3.04 + 7.58 \times 10^{-3}T - 0.60 \times 10^{-5}T^{-2}$	6.49
Fe ²⁺	- 20 300	-27.1		-37.1
Fe ³⁺	- 2 520	-70.1		-85.1
Fe ₂ O ₃ (α)	-177 100	21.5	$23.49 + 18.60 \times 10^{-3}T - 3.55 \times 10^{-5}$	21.5
Fe ₃ O ₄ (α)	-242 400	35.0	$21.88 + 48.20 \times 10^{-3}T$	35.0
HFeO ₂ ⁻	- 90 627			10.02
OH ⁻	- 77 595	- 2.519		2.48
H ⁺	0	0		- 5.0
Fe(OH) ₂	-115 570	19.0	31.77	19.0
Fe(OH) ₃	-166 000	23.065	43.24	23.065
H ₂ CO ₃	-149 000			
HCO ₃ ⁻	-140 310			23.04
CO ₃ ⁼	-126 220			-10.44
FeCO ₃	-161 060	22.22	22.7	22.2

141

A P E N D I C E II

TABLA III.- Valores de Energía libre para el Sistema Fe-CO₂-H₂O en cal obtenidos por el Método de Criss y Cobble.

ESPECIES QUIMICAS	G°(50°C)	G°(70°C)	G°(90°C)	G°(100°C)	G°(150°C)
H ₂ (g)	- 794.64	- 1427.20	- 2045.21	- 2410.38	- 4062.17
O ₂ (g)	- 1232.43	- 2228.28	- 3232.50	- 3735.57	- 6290.58
H ₂ O(l)	- 57116.11	- 57469.83	- 57833.70	- 57998.53	- 58971.53
Fe(α)	- 167.02	- 307.64	- 454.30	- 529.99	- 884.51
Fe ²⁺	- 19422.92	- 18812.65	- 18310.12	- 18097.15	- 17244.39
Fe ³⁺	- 472.30	1045.51	2412.38	3051.40	5865.26
Fe ₂ O ₃ (α)	-177663.45	-178150.43	-178668.36	-178941.61	-180403.20
Fe ₃ O ₄ (α)	-243312.38	-244031.66	-244921.60	-245352.86	-247658.48
HFeO ₂ ⁻	- 90789.74	- 90787.64	- 90659.64	- 90548.33	- 89480.54
H ⁺	102.52	141.53	127.79	102.69	- 165.63
Fe(OH) ₂	-116977.51	-116527.87	-117015.23	-117271.18	-118681.06
Fe(OH) ₃	-116620.83	-167177.91	-167785.63	-168104.98	-169884.93
H ₂ CO ₃	-150137.14*	-151064.73*	-152010.25*	-152483*	-154700*
HCO ₃ ⁻	-140842.94	-141209.10	-141523.61	-141660.65	-141987.43
CO ₃ ⁼	-125811.80	-125262.25	-124499.48	-124037.70	-121367.27
FeCO ₃	-161638.59	-162131.67	-162653.74	-162921.07	-164360.90

* Estos valores fueron obtenidos por interpolación a partir de los datos tabulados por EPRI Research Proj. 1167-2, March. 1979.

APENDICE II

TABLA IV

Valores de Potencial de Electrodo Standard y Coeficiente de Temperatura Térmica del Potencial de Electrodo obtenidos por el Método de Salvi y de Bethune, para el sistema Fe - CO₂ - H₂O.

141

No.	REACCION	E° (25°C) Volts	$\frac{dE^\circ}{dt}$ th mV/°C
3	$Fe^{+3} + 1e^- = Fe^{+2}$	-0.7705	+2.059
9	$Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O$	-0.0475	-0.185
10	$Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^- = 3Fe + 4H_2O$	-0.0848	+0.056
13	$Fe(OH)_3 + H^+ + 1e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$	+0.2714	-0.087
14	$3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2Fe_3O_4 + H_2O$	+0.2209	+0.259
19	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.4401	+0.923
20	$HFeO_2^- + 3H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O$	+0.4933	-0.042
22a	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + 1e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$	+1.0567	-2.302
22b	$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- = 2Fe^{2+} + 3H_2O$	+0.7278	-1.609
23	$Fe(OH)_3 + 1e^- = HFeO_2^- + H_2O$	-0.8101	-0.373
26	$Fe_3O_4 + 2H_2O + 2e^- = 3HFeO_2^- + H^+$	-1.8190	+0.351
46	$FeCO_3 + 2H^+ + 2e^- = Fe + H_2CO_3$	-0.2615	+0.832
47	$FeCO_3 + H^+ + 2e^- = Fe + HCO_3^-$	-0.4499	+0.335
48	$FeCO_3 + 2e^- = Fe + CO_3^{--}$	-0.7554	-0.428

A P E N D I C E II

(2)

TABLA IV

Valores de Potencial de Electrodo Standard y Coeficiente de Temperatura del Potencial de Electrodo obtenidos por el Método de Salvi y de Bethune, para el sistema Fe - CO₂ - H₂O. (cont)

No.	REACCION	E° (25°C) Volts	$\frac{dE^\circ}{dT}$ th mV/°C
50	$Fe_3O_4 + 3HCO_3^- + 5H^+ + 2e^- = 3FeCO_3 + 4H_2O$	+1.0105	+0.781
51	$Fe_3O_4 + 3CO_3^{=2-} + 8H^+ + 2e^- = 3FeCO_3 + 4H_2O$	+1.9270	+1.509
52a	$Fe(OH)_3 + H_2CO_3 + H^+ + 1e^- = FeCO_3 + 3H_2O$	+0.6994	-2.120
52b	$Fe_2O_3 + 2H_2CO_3 + 2H^+ + 2e^- = 2FeCO_3 + 3H_2O$	+0.3705	-1.427
53a	$Fe(OH)_3 + HCO_3^- + 2H^+ + 1e^- = FeCO_3 + 3H_2O$	+1.0762	-1.127
53b	$Fe_2O_3 + 2HCO_3^- + 4H^+ + 2e^- = 2FeCO_3 + 3H_2O$	+0.7473	-0.434
54	$Fe(OH)_3 + CO_3^{=2-} + 3H^+ + 1e^- = FeCO_3 + 3H_2O$	+1.6872	+0.399
a	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.0000	+0.871
b	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+1.2291	-0.391

APENDICE III

A P E N D I C E 111

TABLA I.- Constantes de Ionización del agua a altas temperaturas* utilizadas para la corrección del pH mediante la ecuación (1).

T(°C)	pKw
25	13.997
60	13.05
100	12.21
150	11.65
200	11.30
250	11.18
300	11.19
350	11.33

* Obtenidos de The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solution, C.M. Criss and J.W Cobble, J. Am. Chem. Soc. 86,5390 (1964).

A P E N D I C E III

TABLA II.- Valores de pH a diferentes Temperaturas utilizando el Método de corrección de Criss y Cobble por medio de la ecuación (1)

pH(25°C)	TEMP(°C)				
	50	70	90	100	150
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
2	2	2	2	2	2
4	4	4	4	4	4
6	5.98	5.95	5.89	5.85	5.68
8	7.33	6.89	6.53	6.36	5.97
10	9.32	8.84	8.42	8.21	7.65
12	11.32	10.84	10.42	10.21	9.65
14	13.32*	12.84*	12.42*	12.21*	11.65*
15.33	14.64*	14.17*	13.75*	13.54*	12.98*

* Obtenidos por Extrapolación.

BIBLIOGRAFIA

REFERENCIAS

- 1) **Materials in Engineering Applications, Vol. 1, December 1978, R.N. Parkins and R.R. Fessler, Pág. 80**
- 2) **Corrosion Nace Vol. 28, No. 8, August, 1972 J.M. Sutcliffe, - R.R. Fessler, W.K.Boyd's and R.N.Parkins.**
- 3) **Materials in Engineering Applications, Vol. 1, December 1978, R.N. Parkins and R.R. Fessler, Pág. 172.**
- 4) **C.M. Criss and J.W. Cobble, J. Am. Chem. Soc. 86, 5385 (1964)**
- 5) **A.J. De Bethune, T.S. Licht and N. Swendeman, J. Electrochem. Soc. 106, 616 (1959)**
- 6) **M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon - Pres, London (1966).**
- 7) **Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 4, Electrochemical Materials Science.**
- 8) **Chemical Engineering Thermodynamics, Stanley I.Sandler,1977-Ed. Wiley.**
- 9) **G.R. Salvi and A.J. De Bethune, J. Electrochem. Soc. 108, -- 672 (1961)**
- 10) **Th. Ackermann Z. Elektrochem, 62, 411 (1958)**