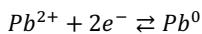




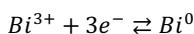
APELLIDOS – Nombre propio:

Parte 1. Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas redox – acidez colateral.

Es posible realizar un estudio electroquímico sobre la electrorreducción de cationes metálicos en disolución acuosa, tales como el plomo(II) y el bismuto(III) en condiciones de amortiguamiento de los niveles de acidez. Se conocen los potenciales normales de reducción las siguientes especies. Considere que la temperatura es tal que el cociente $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0.06 V$.

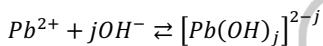


$$E^0 = -0.126 V \text{ vs. ENH}$$

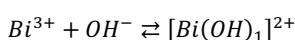


$$E^0 = 0.316 V \text{ vs. ENH}$$

Además, se reporta la siguiente información concerniente a la formación de compuestos coordinados con hidróxido.



$$\log \beta_j^{Pb^{2+}|OH} = (1)4.3; (2)7.7; (3)10.3; (4)12.0$$



$$\log \beta_1^{Bi^{3+}|OH} = 12.4$$

Preguntas.

- 1) Escriba la expresión numérica para el coeficiente $\alpha_{Pb^{2+}(H)}$.

$$\alpha_{Pb^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-9.7} + 10^{2pH-20.3} + 10^{3pH-31.7} + 10^{4pH-44.0}$$

- 2) Escriba la expresión numérica para el coeficiente $\alpha_{Bi^{3+}(H)}$.

$$\alpha_{Bi^{3+}(H)} = 1 + 10^{pH-1.6}$$

- 3) Escriba la expresión numérica que permite describir la variación del potencial de celda observado para el sistema $(Pb^{2+})'/Pb^0$ en función del pH y de los coeficientes de especiación adecuados.

$$\Delta E = E^0(Pb^{2+}/Pb^0) + \frac{0.06V}{2} \log[Pb^{2+}'] + \frac{0.06V}{2} \log \left[\frac{1}{\alpha_{Pb^{2+}(H)}} \right]$$

Donde $E^0(Pb^{2+}/Pb^0) = -0.126 V \text{ vs. ENH}$

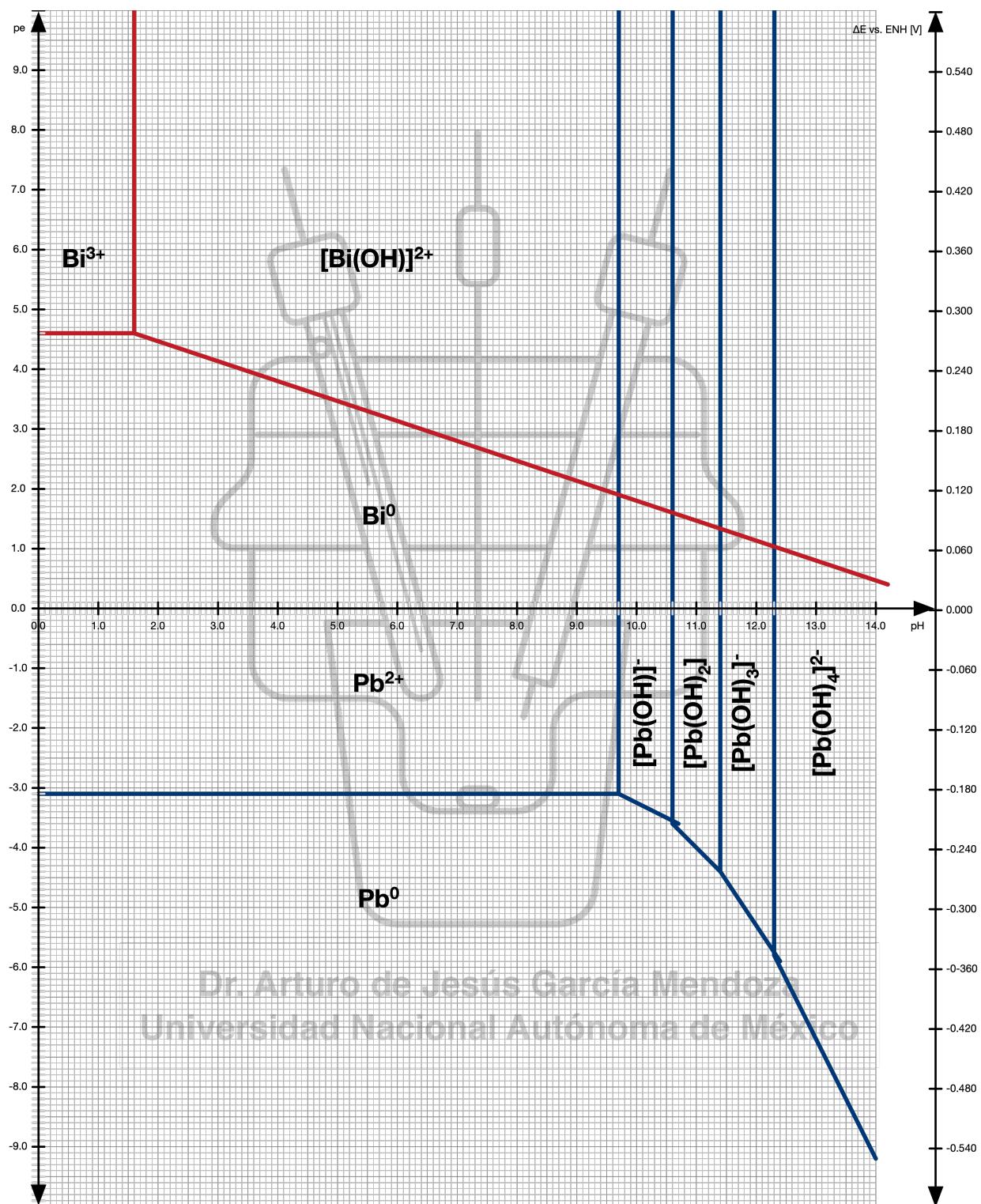
- 4) Escriba la expresión numérica completa que permite describir la variación del *pe* asociado el sistema $Bi^0/(Bi^{3+})'$ en función del pH y de los coeficientes de especiación adecuados.

$$pe = \left(\frac{pK_r(Bi^0/Bi^{3+})}{3} + \frac{1}{3} \log[Bi^{3+}'] + \frac{1}{3} \log \left[\frac{1}{\alpha_{Bi^{3+}(H)}} \right] \right) \quad \text{Donde } pK_r(Bi^0/Bi^{3+}) = 15.8$$

- 5) Elaborare juntos los diagramas $pe = f(pH)$. Para los sistemas $Pb^0/(Pb^{2+})'$ y $Bi^0/(Bi^{3+})'$. Considere que $C_0 = 0.01 mol L^{-1}$. Indique sobre el diagrama las especies representativas a cada zona de predominio. Anexar la hoja de papel milimetrado con los diagramas solicitados. Utilice una amplitud de $-10 \leq pe \leq 10$ para el eje y.
- 6) ¿En qué valor de pH sería posible la reducción de las dos especies metálicas con la mínima brecha de potencial esperada? Señale, además, las reacciones que ocurrirían en disolución.

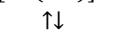
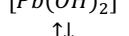
Se observa la mínima brecha de potencial en el intervalo de valores $9.6 \leq pH \leq 9.9$. Las reacciones particulares que ahí acontecen son: $[Bi(OH)]^{2+} + 3e^- + H^+ \rightleftharpoons Bi^0 + H_2O$ y $[Pb(OH)]^+ + 2e^- + H^+ \rightleftharpoons Pb^0 + H_2O$.

Pregunta 5. Diagrama de Pourbaix para los sistemas $(\text{Pb}^{2+})' - \text{OH}^-$ y $(\text{Bi}^{3+})' - \text{OH}^-$ en disolución acuosa. Se considera que la concentración inicial de cada catión en la disolución es $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$.

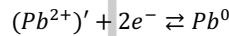


Resolución comentada – Sección 1.

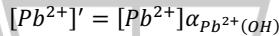
Paso 1. Esquema de reacción



Paso 2. Esquema de reacción.



Paso 3. Definir especies generalizadas



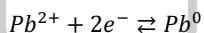
Paso 4. Definir coeficientes de especiación.

$$\alpha_{Pb^{2+}(OH)} = 1 + 10^{4.3-pOH} + 10^{7.7-2pOH} + 10^{10.3-3pOH} + 10^{12.0-4pOH}$$

Para el coeficiente presentado, es necesario hacer un cambio de variable $pOH = 14 - pH$.

$$\alpha_{Pb^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-9.7} + 10^{2pH-20.3} + 10^{3pH-31.7} + 10^{4pH-44.0}$$

Paso 5. Presentar el polinomio que describe la condicionalidad química.



Para transformar un potencial normal de un par redox hacia una constante de formación, se debe plantear la siguiente expresión.

$$pK_r(\text{Red}/\text{Ox}) = \frac{E^0(\text{Ox}/\text{Red})n}{0.06 \text{ V}}$$

En donde n corresponde al número de electrones intercambiados por el par en cuestión.

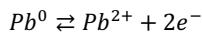
Para el ejemplo desarrollado en cuestión,

$$pK_r(Pb^0/Pb^{2+}) = \frac{E^0(Pb^{2+}/Pb^0)2}{0.06 \text{ V}} = \frac{(-0.126 \text{ V vs. ENH})2}{0.06 \text{ V}} = -4.2$$

Además, se debe recordar que $pK_{di} = \log K_{fi}$, por lo que

$$\log K_{f1,2}^{Pb^{2+}|e} = -4.2$$

Con esta información es posible presentar la constante de disociación del par:



$$K_r(Pb^0/Pb^{2+}) = \frac{[Pb^{2+}][e^-]^2}{[Pb^0]}$$

Es importante recordar que una condición operatoria de este tipo de ensayos precisa que el metal se encuentre previamente sumergido en la disolución, formando la interfase concomitante entre el conductor electrónico y el conductor electródico. De esta forma, la actividad de la fase sólida es unitaria.

$$K_r(Pb^0/Pb^{2+}) = [Pb^{2+}][e^-]^2$$

Por otro lado, se retoma la especie generalizada presentada en el Paso 3 y se despeja la concentración molar efectiva del metal libre, para después sustituirse sobre la expresión anterior de $K_r(Pb^0/Pb^{2+})$

$$[Pb^{2+}]' = [Pb^{2+}]\alpha_{Pb^{2+}(OH)}$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{[Pb^{2+}]'}{\alpha_{Pb^{2+}(OH)}}$$

Sustituyendo

$$K_r(Pb^0/Pb^{2+}) = \frac{[Pb^{2+}]'}{\alpha_{Pb^{2+}(OH)}} [e^-]^2$$

Despejando la concentración molar efectiva del electrón a la interfase, se tiene

$$[e^-]^2 = K_r(Pb^0/Pb^{2+}) \left(\frac{\alpha_{Pb^{2+}(OH)}}{[Pb^{2+}]'} \right)$$

Aplicando logaritmos.

$$2 \log[e^-] = \log K_r(Pb^0/Pb^{2+}) + \log \alpha_{Pb^{2+}(OH)} - \log[Pb^{2+}]'$$

Multiplicando por (-1).

$$(2)(-\log[e^-]) = -\log K_r(Pb^0/Pb^{2+}) - \log \alpha_{Pb^{2+}(OH)} + \log[Pb^{2+}]'$$

El concepto de pe es análogo al pH , aunque sus fines de aplicación tienden a ser pocos. Se recuerda que $pe = -\log[e^-]$

$$(2)pe = pK_r(Pb^0/Pb^{2+}) + \log[Pb^{2+}]' - \log \alpha_{Pb^{2+}(OH)}$$

Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

Despejando el pe

Universidad Nacional Autónoma de México

$$pe = \frac{pK_r(Pb^0/Pb^{2+})}{2} + \frac{1}{2} \log[Pb^{2+}]' + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{\alpha_{Pb^{2+}(OH)}} \right)$$

El término $[Pb^{2+}]'$ se refiere a la concentración condicional del plomo que es igual a la suma de las concentraciones molares efectivas de todas las formas químicas en las que plomo pueda presentarse. Como el experimento precisa de la existencia previa del metal en el sistema, entonces el término $[Pb^{2+}]'$ se refiere íntegramente a todas las formas solubles del plomo y eso es igual a la concentración analítica, C_0 .

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{\alpha_{Pb^{2+}(OH)}} \right)$$

Esta expresión puede ser fácilmente presentada en una hoja de cálculo. El parámetro adimensional pe es totalmente equivalente a la diferencia de potencial de celda cuando se multiplica por 0.06V. Así

$$pe(0.06V) = \left(\frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{\alpha_{Pb^{2+}(OH)}} \right) \right) (0.06V)$$

$$\Delta E = -0.126V + \frac{0.06V}{2} \log C_0 + \frac{0.06V}{2} \log \left(\frac{1}{\alpha_{Pb^{2+}(OH)}} \right)$$

Esta última expresión corresponde a una ecuación de ecuación de Nernst.

Cualesquiera de las dos formas presentadas son susceptibles a presentarse gráficamente con ayuda de la metodología de trazo rápido, mediante la simplificación de los coeficientes de especiación de acuerdo con las zonas de predominio que resulten del análisis del polisistema $Pb^{2+}/[Pb(OH)]^+/[Pb(OH)_2]/[Pb(OH)_3]/[Pb(OH)_4]^{2-}$.

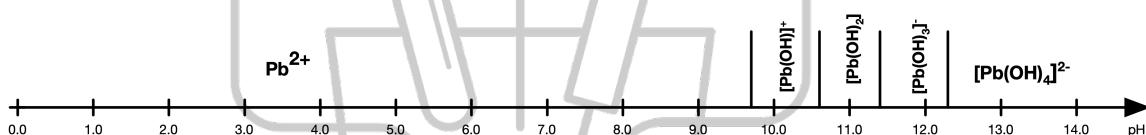
Se tiene que

$$Pb^{2+} + jOH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)]^{2-j}$$

$$\log \beta_j^{Pb^{2+}|OH} = (1)4.3; (2)7.7; (3)10.3; (4)12.0$$

$$pK_{di} = (1)4.3; (2)3.4; (3)2.6; (4)1.7$$

El DUZP será.



Por lo que se tendrán cinco zonas de predominio en las que se presentarán reacciones particulares que obedecen la forma de la reacción generalizada.

Zona 1. Para valores de $0.0 \leq \text{pH} \leq 9.7$ predomina el Pb^{2+} en disolución, por lo que el polinomio puede simplificarse.

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{\alpha_{Pb^{2+}(H)}} \right)$$

Dr. Arturo de Jesús García Mendoza
Universidad Nacional Autónoma de México

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{1 + 10^{pH-9.7} + 10^{2pH-20.3} + 10^{3pH-31.7} + 10^{4pH-44.0}} \right)$$

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{1} \right)$$

Para una concentración de prueba $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ se tiene.

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log(0.01) + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{1} \right)$$

$$pe = -3.1$$

Este pe corresponde a un potencial de -0.186 V vs. E.N.H.

Zona 2. Para valores de $9.7 \leq \text{pH} \leq 10.6$ predomina el $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$ en disolución, por lo que el polinomio puede simplificarse.

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{\alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{H})}} \right)$$

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{1 + 10^{pH-9.7} + 10^{2pH-20.3} + 10^{3pH-31.7} + 10^{4pH-44.0}} \right)$$

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{10^{pH-9.7}} \right)$$

Para una concentración de prueba $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ se tiene.

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log(0.01) - \frac{1}{2} pH + \frac{9.7}{2}$$

$$pe = 1.75 - \frac{1}{2} pH$$

Zona 3. Para valores de $10.6 \leq \text{pH} \leq 11.4$ predomina el $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ en disolución, por lo que el polinomio puede simplificarse.

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{\alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{H})}} \right)$$

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{1 + 10^{pH-9.7} + 10^{2pH-20.3} + 10^{3pH-31.7} + 10^{4pH-44.0}} \right)$$

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{10^{2pH-20.3}} \right)$$

Para una concentración de prueba $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ se tiene.

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log(0.01) - \frac{2}{2} pH + \frac{20.3}{2}$$

$$pe = 7.05 - pH$$

Zona 4. Para valores de $11.4 \leq \text{pH} \leq 12.3$ predomina el $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ en disolución, por lo que el polinomio puede simplificarse.

Dr. Arturo de Jesús García Mendoza
Universidad Nacional Autónoma de México

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{1 + 10^{pH-9.7} + 10^{2pH-20.3} + 10^{3pH-31.7} + 10^{4pH-44.0}} \right)$$

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{10^{3pH-31.7}} \right)$$

Para una concentración de prueba $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ se tiene.

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log(0.01) - \frac{3}{2} pH + \frac{31.7}{2}$$

$$pe = 12.75 - \frac{3}{2} pH$$

Zona 5. Para valores de $12.3 \leq pH \leq 14.0$ predomina el $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ en disolución, por lo que el polinomio puede simplificarse.

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{\alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{H})}} \right)$$

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{1 + 10^{pH-9.7} + 10^{2pH-20.3} + 10^{3pH-31.7} + 10^{4pH-44.0}} \right)$$

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log C_0 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{1}{10^{4pH-44.0}} \right)$$

Para una concentración de prueba $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ se tiene.

$$pe = \frac{-4.2}{2} + \frac{1}{2} \log(0.01) - \frac{4}{2} pH + \frac{44.0}{2}$$

$$pe = 18.9 - 2pH$$

El conjunto de estas cuatro rectas permite crear el diagrama por trazo rápido.



Dr. Arturo de Jesús García Mendoza
Universidad Nacional Autónoma de México

Referencias.

- Baeza, A. (2011). *Química Analítica. Expresión Gráfica de las reacciones químicas*. S y G.
- Baeza, A. & García-Mendoza, A. (2021). *Química Analítica I-II-III. Principios y operaciones analíticas*. Cruz Ulloa Alejandro (978-607-99579).
- Briones-Guerash-S., U., García-Mendoza, A. & Aguilar-Cordero, J. C. (2023). Spreadsheet Methodology for the Calculation of Equilibrium Diagrams Including Precipitation Reactions and Formation of Mixed Ligand and Polynuclear Hydroxo Complexes. *Journal of Chemical Education*, 100(12), 4663–4673.
- Rodríguez-de-San-Miguel, E. (2018). A New Model for the Full Inclusion of Precipitation Reactions in the General Ionic Equilibrium Framework of Homogeneous Solutions Based on the Fraction of Species Concept in Heterogeneous Systems. *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling*, 7, 39–51.
- Scholz, F. & Kahlert, H. (2019). *Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. Springer International Publishing.
- Sillén, L. G. (1952). Redox diagrams. *Journal of Chemical Education*, 29(12), 600–608.

Objetivo didáctico.

Proporcionar un cuestionario sobre temáticas propias de la Química Analítica para estimar la capacidad de asimilación de los conceptos revisados en clase mediante un proceso de autoevaluación ulterior apoyado en las TIC.

Licencia.

"Serie B2A – Diagramas de Predominio de Estados en condiciones de amortiguamiento simple para los sistemas Pb(II), OH⁻ y Bi(III), OH⁻" © 2025 por "Arturo de Jesús García Mendoza", Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México.

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Atribución/Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional. Para ver una copia de esta licencia, visite: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/> (CC-BY-NC-SA).



Forma sugerida de citar:

García Mendoza A. [RUA UNAM – Oficial]. (03 de diciembre de 2025). *"Serie B2A – Diagramas de Predominio de Estados en condiciones de amortiguamiento simple para los sistemas Pb(II), OH⁻ y Bi(III), OH⁻"* [Archivo PDF]. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM.

Cursos relacionados.

UNAM. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Química (Plan 2004, Clave 1122) → Química Analítica 3 (Clave 1616) → Laboratorio de Paquete Terminal (Clave 1935)

Ingeniería Química (Plan 2004, Clave 1118) → Química Analítica 2 (Clave 1523)

Química Industrial (Plan 2012, Clave 1600) → Química Analítica 2 (Clave 1411) → Química Analítica 3 (Clave 1513)

Bioquímica Diagnóstica (Plan 2008, Clave 1316) → Química Analítica Aplicada (Clave 1439).

Farmacia (Plan 2008, Clave 1317) → Química Analítica Aplicada (Clave 1542).

UNAM. Facultad de Química.

Química (Plan 2005, Clave 2192) → Química Analítica 2 (Clave 1504) → Química Analítica 3 (Clave 1604)

Química Farmacéutico Biológico (Plan 2005, Clave 2191) → Química Analítica 2 (Clave 1504)

Química de Alimentos (Plan 2005, Clave 2190) → Química Analítica 2 (Clave 1504)

Ingeniería Química (Plan 2005, Clave 2188) → Química Analítica 2 (Clave 1504)

Agradecimientos.

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE200325.