



APELLIDOS – Nombre propio:

**Parte 1. Operaciones analíticas. Valoración volumétrica de sistemas redox. Uso de indicadores visuales del  $V_{p.f.v.}$ .**

El  $\text{Fe}^{2+}$  presente en muestras farmacéuticas puede cuantificarse usando  $\text{Ce}^{4+}$  en medio ácido a  $pH = 0$  como titulante (patrón primario) directamente. El punto final de valoración se detecta por medio del potencial de equilibrio a la equivalencia empleando un electrodo inerte de platino. Se sabe que:

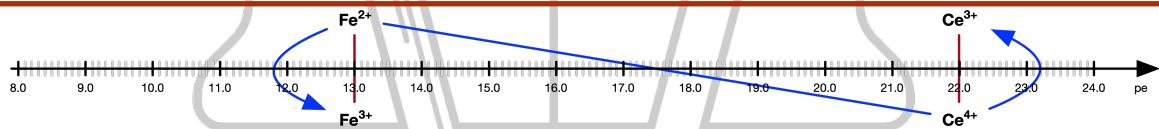
$$pK_r(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 13.0$$

$$pK_r(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}) = 22.0$$

Para el estudio teórico, se propone analizar una alícuota de  $\text{FeSO}_4$  con una  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , en un volumen suficiente para generar un medio dispersivo (a  $pH = 0$ ) que cubra los electrodos. Posteriormente, se realizarán adiciones controladas de una disolución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  de concentración conveniente, utilizando una bureta. Considere que la temperatura es tal que el cociente  $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0.06 \text{ V}$ .

Preguntas.

- 1) Determine la reacción operativa de valoración volumétrica por medio de una escala de pe.



- 2) ¿Cuál es el valor de  $\log K_{reac}$  de la reacción operativa de valoración volumétrica (válida para  $pH = 0$ )?

$$\log K_{reac} = \log \beta_1^{\text{Ce}(IV)/e^-} - \log \beta_1^{\text{Fe}^{3+}/e^-} = 22.0 - 13.0 = 9.0$$

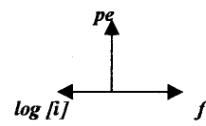
- 3) Presente la tabla de variación de especies en función del parámetro adimensional de operación analítica,  $f$ . Considere que dicho parámetro se define como  $f = n_{\text{ag}}/n_0$ .

Se define el parámetro adimensional de operación analítica,  $f = n_{\text{ag}}/n_0$ . A la equivalencia,  $f = 1$

	$\text{Fe}^{2+}$	$+ \text{Ce}^{4+}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{3+}$	$+ \text{Ce}^{3+}$
Inicio	$C_0$				
Agrega		$f C_0$			
$0 < f < 1$	$C_0(1-f)$	$\epsilon$	$f C_0$	$f C_0$	
$f = 1$	$\epsilon'$	$\epsilon'$	$C_0$	$C_0$	
$f > 1$	$\epsilon''$	$C_0(f-1)$	$C_0$	$C_0$	

- 4) Presente la curva teórica de valoración volumétrica con un diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas acoplado, con la siguiente amplitud para los ejes. Puede utilizar el cuadrante auxiliar de la Página 3 para realizarlo por trazo rápido.

- Eje x, parte de la izquierda:  $-10.0 \leq \log [i] \leq 0.0$
- Eje x, parte de la derecha:  $0.0 \leq f \leq 2.0$
- Eje y:  $6.0 \leq \text{pe} \leq 24.0$

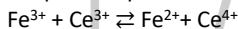


- 5) Complete la siguiente tabla de acuerdo con la información obtenida con la curva teórica de titulación volumétrica.

Porcentaje de avance de la operación analítica	$f$	pe	$\Delta E$ vs. E.N.H. [V]
0%	0	7.5	0.450
1%	0.01	11.0	0.660
10%	0.10	12.0	0.720
50%	0.50	13.0	0.780
90%	0.90	14.0	0.840
99%	0.99	15.0	0.900
100%	1.00	17.5	1.050
101%	1.01	20.0	1.200
110%	1.10	21.0	1.260
150%	1.50	21.7	1.302
200%	2.00	22.0	1.320

- 6) ¿Cuál es el valor del potencial a la equivalencia y qué equilibrio lo determina?

El equilibrio que impone el  $\Delta E_{\text{equivalencia}}$  es el proceso poco cuantitativo contrario a la operación analítica.



$$\Delta E_{\text{equivalencia}} = 1.050 \text{ V vs. E.N.H.}$$

- 7) Determine la cuantitatividad química de la reacción operativa de valoración volumétrica a la equivalencia. Reporte en porcentaje, usando el formato XX.XXXX%.

A la equivalencia  $pe = 17.5$ , cuando  $\log [\text{Fe}^{2+}] = \log [\text{Ce}^{4+}]$ . En ese punto,  $\log (1-q) = -4.5$ , en consecuencia:

$$q = 1 - 10^{-4.5} = 0.999968$$

A la equivalencia %q = 99.9968%

- 8) Considere que se analizan distintas valoraciones por separado para determinar qué indicador es el más adecuado para la determinación. Recuerde que, tanto las disoluciones de hierro como las de cerio son incoloras. Complete la siguiente tabla y señale el indicador idóneo, coloreando en rojo la fila completa correspondiente a él.

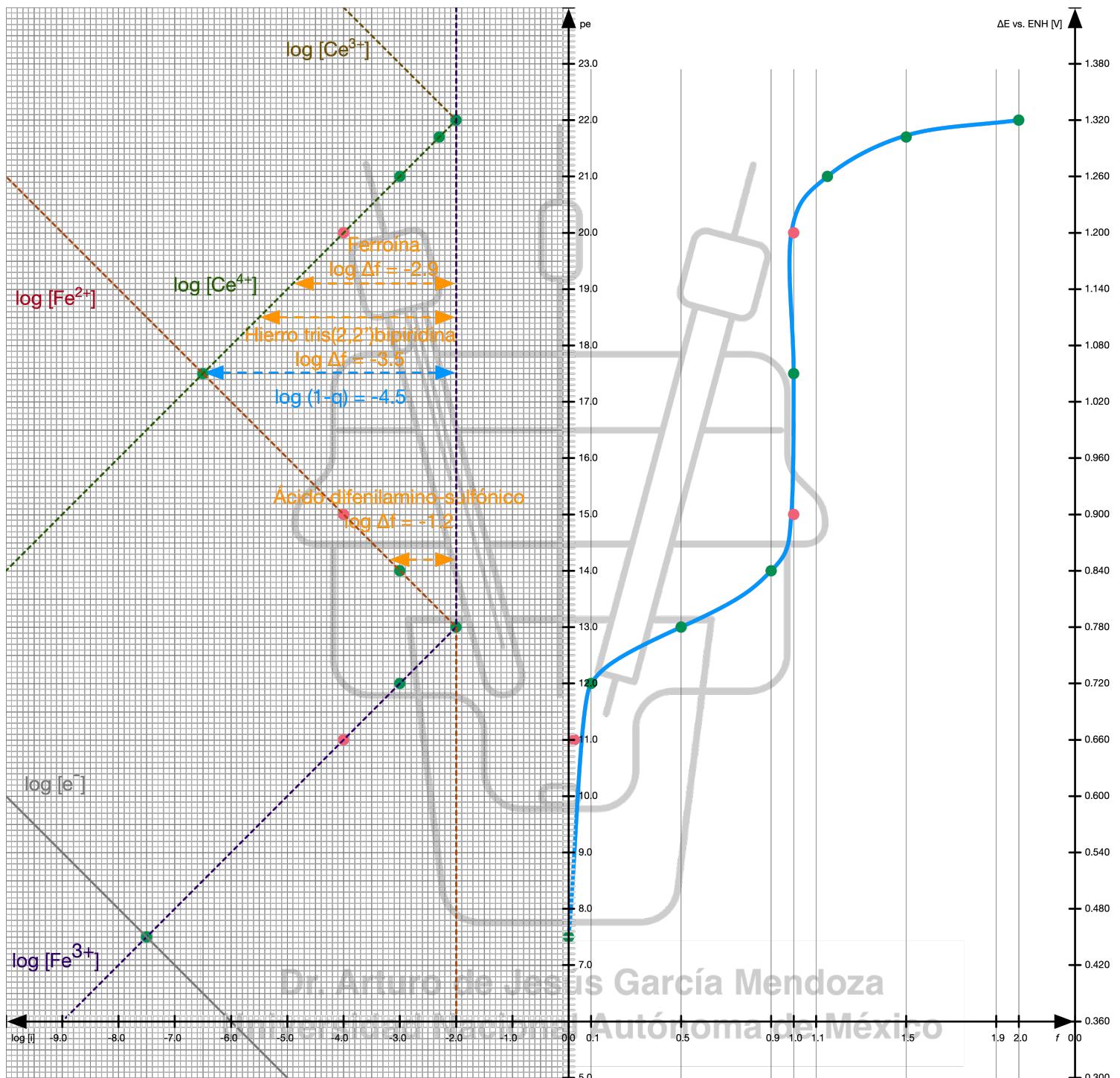
Indicador	Color		
	Oxidado	Reducido	E°
Fenosafrinina	Rojo	Incoloro	0.28
Tetrasulfonato de indigo	Azul	Incoloro	0.36
Azul de metileno	Azul	Incoloro	0.53
Difenilamina	Violeta	Incoloro	0.75
4'-Etoxi-2,4-diaminoazobenceno	Amarillo	Rojo	0.76
Ácido difenilaminosulfónico	Rojo-violeta	Incoloro	0.85
Ácido difenilbencidinsulfónico	Violeta	Incoloro	0.87
Hierro tris(2,2'-bipiridina)	Azul claro	Rojo	1.120
Hierro tris(1,10-fenantrolina) (ferroína)	Azul claro	Rojo	1.147
Hierro tris(5-nitro-1,10-fenantrolina)	Azul claro	Rojo-violeta	1.25
Rutenio tris(2,2'-bipiridina)	Azul claro	Amarillo	1.29

Indicador utilizado	Color inicial de la disolución	Color de la disolución al vire del punto final	Valor de $\Delta E$ vs. ENH del vire	Valor de pe del vire	Tipo de error (por exceso o por defecto)	% $\Delta f$
Ácido difenilamino-sulfónico	Incoloro	Rojo-violeta	0.852	14.2	Defecto	6.310%
Ferroína	Rojo	Morado	1.146	19.1	Exceso	0.126%
Hierro tris(2,2'-bipiridina)	Rojo	Morado	1.110	18.5	Exceso	0.032%

- 9) ¿La cuantitatividad química de esta reacción operativa de titulación es una función de  $C_0$ ? Argumente su respuesta.

A la equivalencia se tiene que  $\log [\text{Fe}^{2+}] = \log [\text{Ce}^{4+}]$ . Este cruce se conserva para cualquier valor de  $C_0$  y es independiente de la recta de  $\log [e^-]$ , por lo que no tiene una influencia evidente del disolvente.

Pregunta 4. Cuadrante acoplado auxiliar para presentar la curva teórica de valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen del punto final de valoración.



*Solución detallada.*

- Determine la reacción operativa de valoración volumétrica por medio de una escala de pe.

Resulta conveniente representar la fuerza relativa de los pares redox en una escala de pe. Se determinan los valores de  $pK_r$  de los pares redox involucrados.

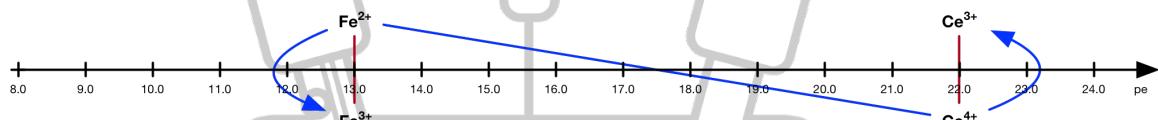
Para el par conjugado  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ :

$$pK_r(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = \frac{E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})(n)}{0.06 V} = \frac{0.771 V (1)}{0.06 V} = 13.0$$

Para el par conjugado  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ :

$$pK_r(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}) = \frac{E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})(n)}{0.06 V} = \frac{1.320 V (1)}{0.06 V} = 22.0$$

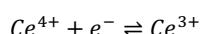
La predicción de la reacción será, por tanto:



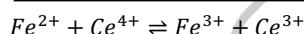
De esta manera la reacción operativa de titulación puede escribirse con ayuda de la Ley de Hess:



$$-\log K_{f,1,1}^{\text{Fe}^{3+}/e^-} = -13.0$$



$$\log K_f^{\text{Ce}^{4+}/e^-} = 22.0$$



- ¿Cuál es el valor de  $\log K_{reac}$  de la reacción operativa de valoración volumétrica (válida para  $pH = 0$ )?

El  $\log K_{reac}$  puede calcularse rápidamente a partir a partir del planteamiento anterior.

$$\log K_{reac} = \log K_f^{\text{Ce}^{4+}/e^-} - \log K_f^{\text{Fe}^{3+}/e^-} = 22.0 - 13.0 = 9.0$$

- Presente la tabla de variación de especies en función del parámetro adimensional de operación analítica,  $f$ . Considere que dicho parámetro se define como  $f = n_{ag}/n_0$ .

Se determina el valor de  $f$  a la equivalencia ( $f = \frac{n_{ag}}{n_0} = 1$ ) y a partir de la reacción operativa de valoración escribimos.

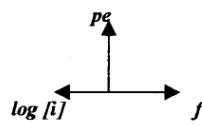
	$\text{Fe}^{2+}$	$+$	$\text{Ce}^{4+}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{3+}$	$+$	$\text{Ce}^{3+}$
Inicio	$C_0$						
Agrega			$f C_0$				
$0 < f < 1$	$C_0(1-f)$		$\epsilon$	$f C_0$	$f C_0$		
$f = 1$	$\epsilon'$		$\epsilon'$	$C_0$	$C_0$		
$f > 1$	$\epsilon'$		$C_0(f-1)$	$C_0$	$C_0$		

**Dr. Arturo de Jesús García Mendoza**

**Universidad Nacional Autónoma de México**

- Presente la curva teórica de valoración volumétrica con un diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas acoplado, con la siguiente amplitud para los ejes. Puede utilizar el cuadrante auxiliar de la Página 3 para realizarlo por trazo rápido.

- Eje x, parte de la izquierda:  $-10.0 \leq \log [i] \leq 0.0$
- Eje x, parte de la derecha:  $0.0 \leq f \leq 2.0$
- Eje y:  $6.0 \leq \text{pe} \leq 24.0$

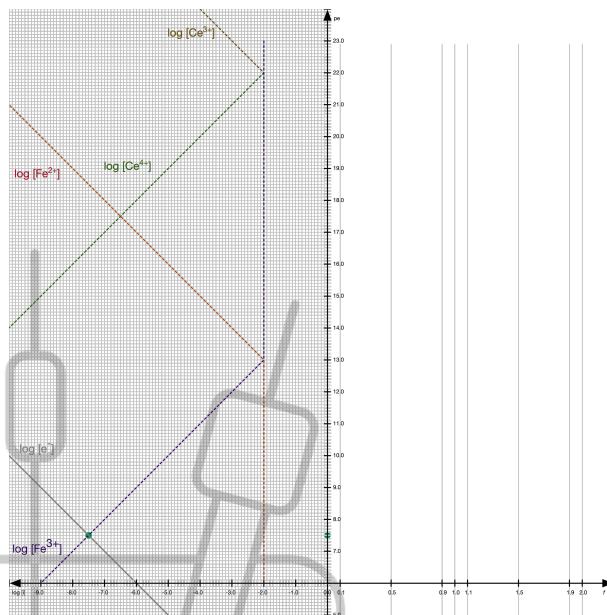


A continuación, se justifican los distintos porcentajes del avance de la operación analítica de valoración.

**f = 0:** Estado de equilibrio antes del inicio de la operación analítica. No se ha adicionado  $Ce(NO_3)_4$ , es decir, se tiene el 0% del proceso. El equilibrio químico que fija el *pE* es la reacción de disociación del reductor:

Inicio	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$
Equilibrio	$C_0$
	$C_0(1-\alpha)$ $\alpha C_0$ $\alpha C_0$

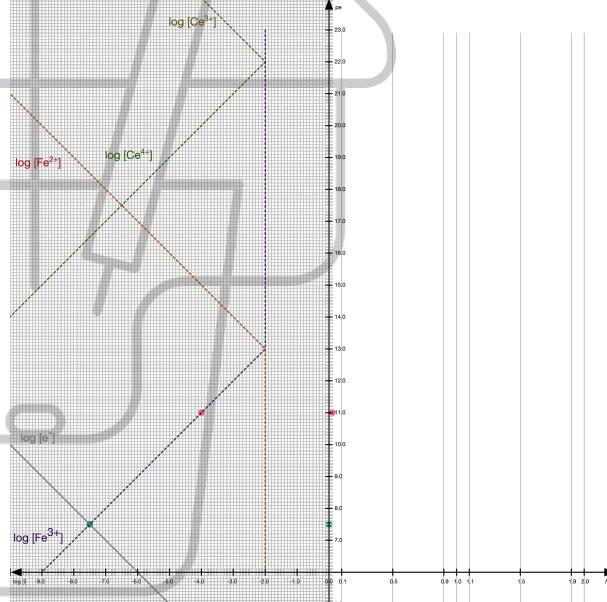
Se cumple que  $\log[Fe^{3+}] = \log[e^-] = \log(\alpha C_0)$ , por lo que el *pE* está dado por la intersección de las rectas de  $\log[Fe^{3+}]$  y  $\log[e^-]$ .



**f = 0.01:** La primera adición de  $Ce(NO_3)_4$  es equivalente al 1% de  $FeSO_4$ . Se consume una centésima parte del reductor y se produce otra tanta del oxidante.

$$[Fe^{3+}] = fC_0 = 0.01C_0 = \frac{1}{100}C_0$$

Se cumple que  $\log[Fe^{3+}] = \log\left(\frac{C_0}{100}\right) = \log C_0 - 2$ . El *pE* está dado por la coordenada en el diagrama de  $\{\log C_0 - 2\}$  sobre la recta de  $\{\log[Fe^{3+}]\}$ .

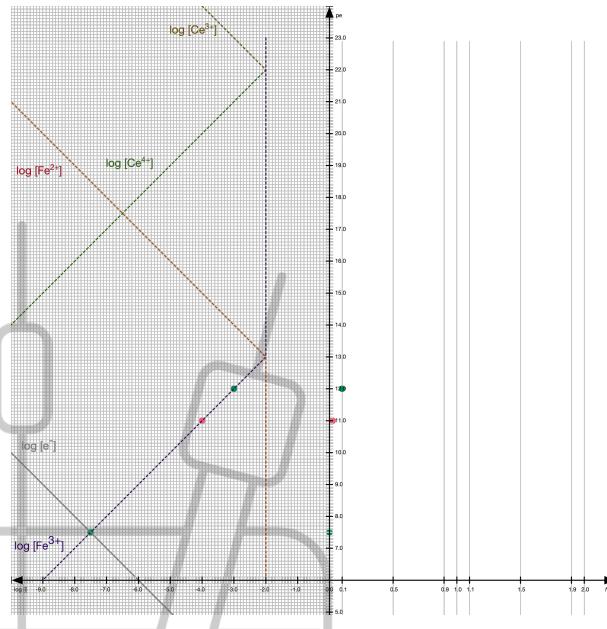


**Dr. Arturo de Jesús García Mendoza**  
**Universidad Nacional Autónoma de México**

$f = 0.1$ : Se ha agregado  $Ce(NO_3)_4$  equivalente al 10% de  $FeSO_4$ . Se consume una décima parte del reductor y se produce otra tanta del oxidante.

$$[Fe^{3+}] = fC_0 = 0.1C_0 = \frac{1}{10}C_0$$

Se cumple que  $\log[Fe^{3+}] = \log\left(\frac{C_0}{10}\right) = \log C_0 - 1$ . El  $pe$  está dado por la coordenada en el diagrama de  $\{\log C_0 - 1\}$  sobre la recta de  $\{\log[Fe^{3+}]\}$ .

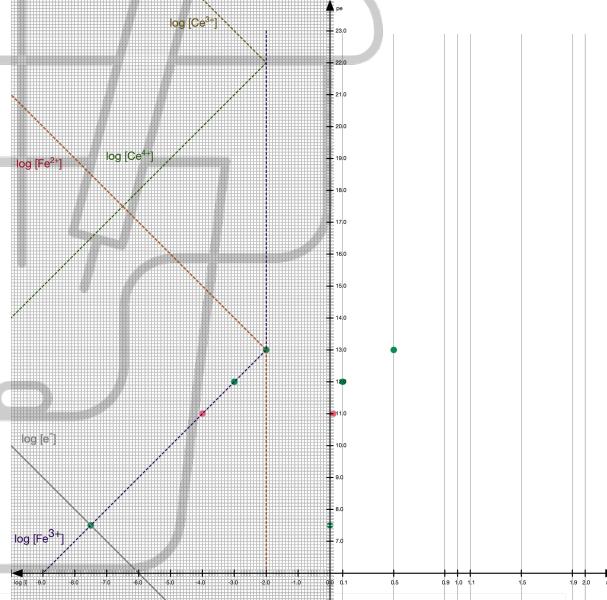


$f = 0.5$ : Se tiene el 50% del proceso. Ha reaccionado la mitad del reductor y se produce una cantidad igual de Fe(III):

$$[Fe^{3+}] = fC_0 = 0.5C_0 = \frac{1}{2}C_0$$

$$[Fe^{2+}] = C_0(1 - f) = C_0(1 - 0.5) = \frac{1}{2}C_0$$

Se cumple que  $\log[Fe^{3+}] = \log\left(\frac{C_0}{2}\right) = \log C_0 - 0.3 = \log[Fe^{2+}]$ . El  $pe$  está dado en la intersección de las rectas de  $\log[Fe^{3+}]$  y  $\log[Fe^{2+}]$ , es decir, en el  $pK_r(Fe^{2+}/Fe^{3+})$ .

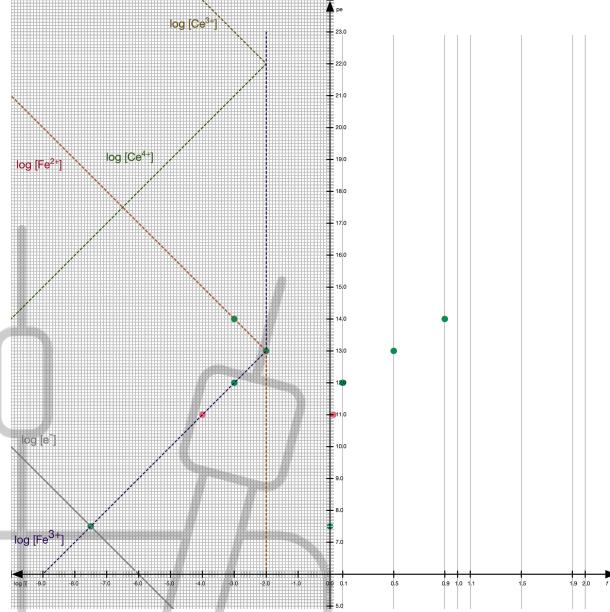


**Dr. Arturo de Jesús García Mendoza**  
**Universidad Nacional Autónoma de México**

**f = 0.9:** Se ha llegado al 90% del proceso. En este punto se ha neutralizado el 90% del Fe(II) y queda de éste un 10% sin neutralizar:

$$[Fe^{2+}] = C_0(1 - f) = C_0(1 - 0.9) = \frac{1}{10} C_0$$

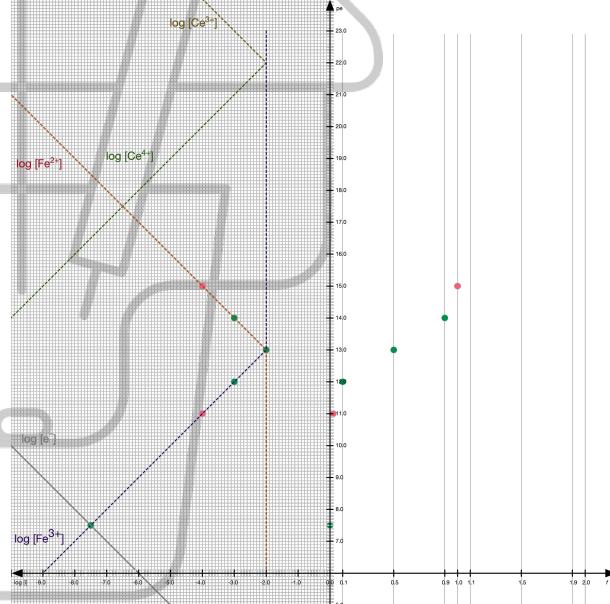
Se cumple que  $\log[Fe^{2+}] = \log\left(\frac{C_0}{10}\right) = \log C_0 - 1$ .



**f = 0.99:** Se ha llegado al 99% del proceso y se está muy cerca del punto de equivalencia, pues se ha neutralizado el 99% del Fe(II) y queda de éste un 1% sin neutralizar:

$$[Fe^{2+}] = C_0(1 - f) = C_0(1 - 0.99) = \frac{1}{100} C_0$$

Se cumple que  $\log[Fe^{2+}] = \log\left(\frac{C_0}{100}\right) = \log C_0 - 2$

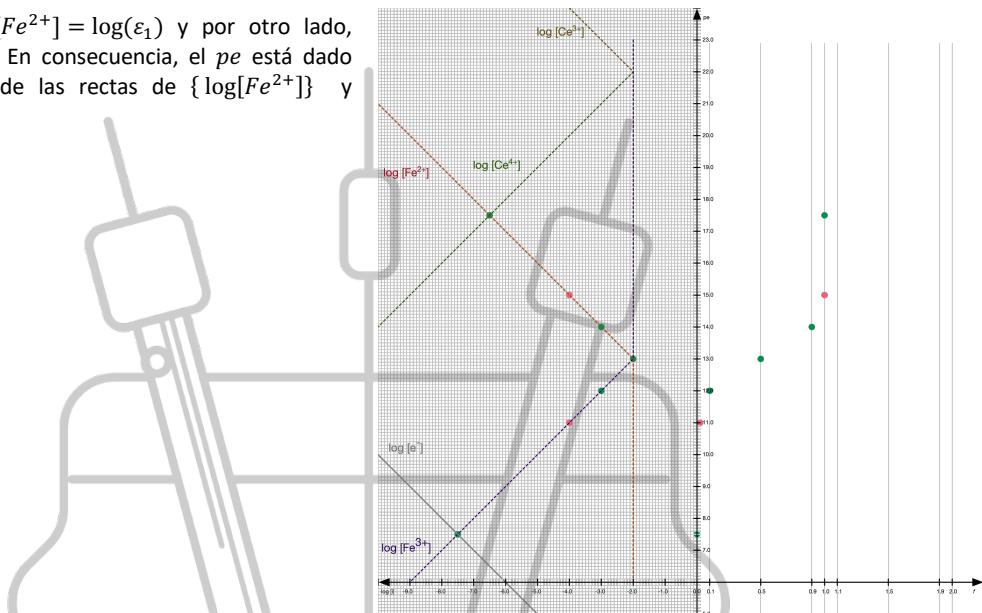


**Dr. Arturo de Jesús García Mendoza**  
**Universidad Nacional Autónoma de México**

$f = 1.0$ : Se ha llegado al 100% del proceso. Este es el punto de equivalencia, donde se ha añadido el 100% del  $Ce(NO_3)_4$  con respecto al  $FeSO_4$  inicial. El  $pe$  queda impuesto por el equilibrio químico entre el oxidante y el reductor débil.

Equilibrio	$Fe^{3+}$	$Ce^{3+}$	$\rightleftharpoons$	$Fe^{2+}$	$Ce^{4+}$
	$C_0$	$C_0$		$\varepsilon_1$	$\varepsilon_1$

Se cumple que  $\log[Fe^{2+}] = \log(\varepsilon_1)$  y por otro lado,  $\log[Ce^{4+}] = \log(\varepsilon_1)$ . En consecuencia, el  $pe$  está dado por la intersección de las rectas de  $\{\log[Fe^{2+}]\}$  y  $\{\log[Ce^{4+}]\}$ .



$f = 1.01$ : Se tiene el 101% del proceso global, es decir, se ha adicionado el 100% del oxidante fuerte equivalente al  $FeSO_4$  inicial y un ligero exceso del 1% más de dicho oxidante.

$$[Ce^{3+}] = C_0(f - 1) = C_0(1.01 - 1) = 0.01C_0 \\ = C_0 \left( \frac{1}{100} \right)$$

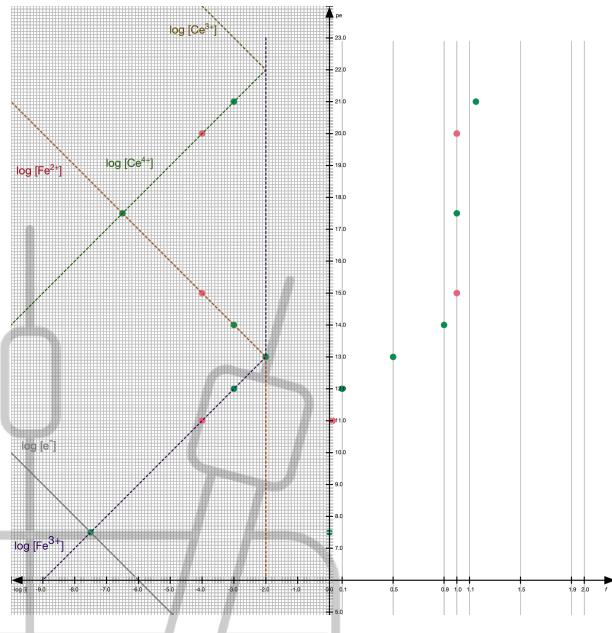
$$\log[Ce^{3+}] = \log \left( \frac{C_0}{100} \right) = \log C_0 - 2$$

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

$f = 1.1$ : Se tiene el 110% del proceso global, es decir, se ha adicionado el 100% del oxidante fuerte equivalente al  $FeSO_4$  inicial y un exceso del 10% más de dicho oxidante.

$$[Ce^{3+}] = C_0(f - 1) = C_0(1.1 - 1) = 0.1C_0 \\ = C_0\left(\frac{1}{10}\right)$$

$$\log[Ce^{3+}] = \log\left(\frac{C_0}{10}\right) = \log C_0 - 1$$

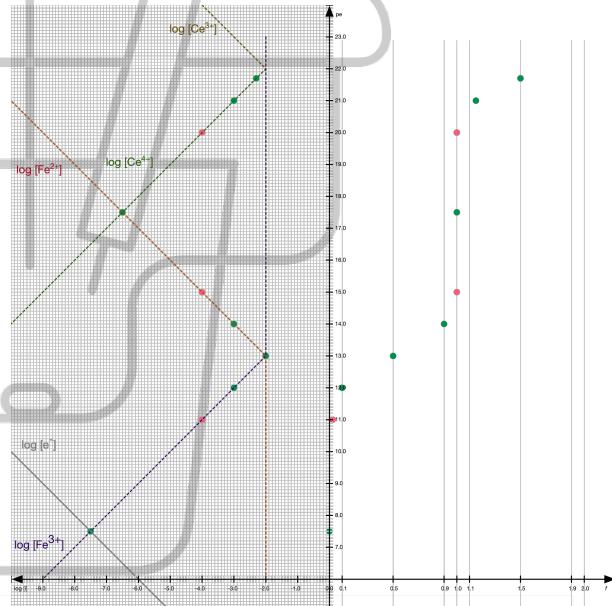


$f = 1.5$ : Se tiene un 150% del proceso global. En este caso se tiene un 50% de exceso de oxidante fuerte añadido:

$$[Ce^{3+}] = C_0(f - 1) = C_0(1.5 - 1) = 0.5C_0 = C_0\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$\log[Ce^{3+}] = \log\left(\frac{C_0}{2}\right) = \log C_0 - 0.3$$

El  $pE$  está dado por la intersección de  $\log[Ce^{3+}]$  y  $\{\log C_0 - 0.3\}$  sobre la recta de  $\{\log(C_0)\}$  del titulante. Esto corresponde aproximadamente al valor de  $pK_r(Ce^{3+}/Ce^{4+})$  pues el par  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  impone el valor de  $pE$ .



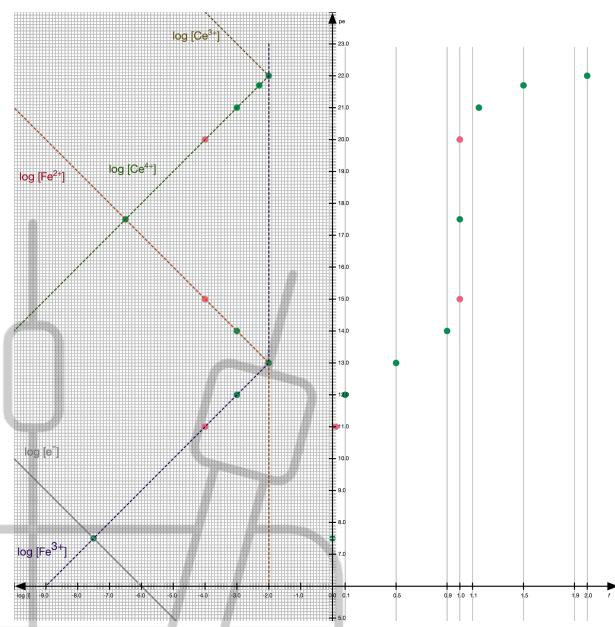
**Dr. Arturo de Jesús García Mendoza**  
**Universidad Nacional Autónoma de México**

$f = 2.0$ : Se llega al 200% del proceso global. Se ha añadido el 100% de  $Ce(NO_3)_4$  con respecto al  $FeSO_4$  inicial y además un 100% de este oxidante fuerte:

$$[Ce^{3+}] = C_0(f - 1) = C_0(2 - 1) = C_0$$

$$\log[Ce^{3+}] = \log C_0$$

La última coordenada que fija el  $pe$  en el diagrama está en el cruce de  $\log[Ce^{3+}]$  y  $\{\log(C_0)\}$  sobre la recta de  $\{\log(C_0)\}$  del titulante.



- 5) Complete la siguiente tabla de acuerdo con la información obtenida con la curva teórica de titulación volumétrica.

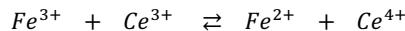
En la pregunta anterior se presentó la deducción de todas las intersecciones sugeridas. Para cada una de ellas corresponde un valor de  $pe$  al equilibrio que puede reportarse en términos del potencial de celda en V vs. el E.N.H., pues este electrodo de referencia fue el que se empleó para determinar los potenciales normales de partida. Así,

$$\Delta E = pe(0.06V)$$

Porcentaje de avance de la operación analítica	pe	$\Delta E$ vs. E.N.H. [V]
0%	7.5	0.450
1%	11.0	0.660
10%	12.0	0.720
50%	13.0	0.780
90%	14.0	0.840
99%	15.0	0.900
100%	17.5	1.050
101%	20.0	1.200
110%	21.0	1.260
150%	21.7	1.302
200%	22.0	1.320

- 6) ¿Cuál es el valor del potencial a la equivalencia y qué equilibrio lo determina?

A la equivalencia, se tiene que  $p_e = 17.5$ . Este valor corresponde a un potencial de  $\Delta E = 1.050 V vs. ENH$  y está vinculado al equilibrio químico entre el oxidante y el reductor débil, es decir, por el proceso poco cuantitativo contrario a la operación analítica.



- 7) Determine la cuantitatividad química de la reacción operativa de valoración volumétrica a la equivalencia. Reporte en porcentaje, usando el formato XX.XXXX%.

La cuantitatividad química de la reacción operativa de valoración puede calcularse a partir de la lectura del diagrama logarítmico. Así, el valor  $\log(1 - q)$  será:

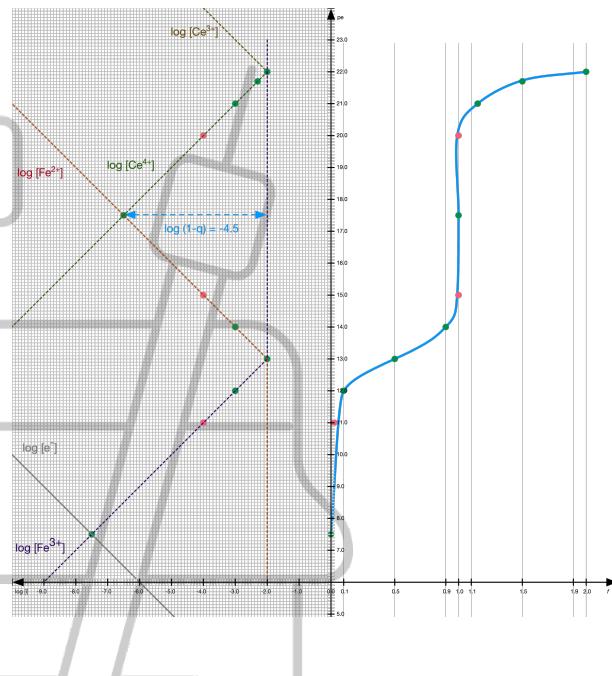
$$\log(1 - q) = -4.5$$

La deducción de la cuantitatividad es inmediata:

$$q = 1 - 10^{-4.5} = 0.999968$$

$$\%q \cong 99.9968\%$$

Por lo que el proceso es apto para análisis químico (bajo un enfoque meramente termodinámico).



- 8) Considere que se analizan distintas valoraciones por separado para determinar qué indicador es el más adecuado para la determinación. Recuerde que, tanto las disoluciones de hierro como las de cerio son incoloras. Complete la siguiente tabla y señale el indicador idóneo, coloreando en rojo la fila completa correspondiente a él.

Indicador	Oxidado	Reducido	$E^\circ$
Fenosafranina	Rojo	Incoloro	0,28
Tetrasulfonato de indigo	Azul	Incoloro	0,36
Azul de metileno	Azul	Incoloro	0,53
Difenilamina	Violeta	Incoloro	0,75
4'-Etoxi-2,4-diaminoazobenceno	Amarillo	Rojo	0,76
Ácido difenilamino-sulfónico	Rojo-violeta	Incoloro	0,85
Ácido difenilbenzeno-sulfónico	Violeta	Incoloro	0,87
Hierro tris(2,2'-bipiridina)	Azul claro	Rojo	1,120
Hierro tris(1,10-fenantrolina) (ferroína)	Azul claro	Rojo	1,147
Hierro tris(5-nitro-1,10-fenantrolina)	Azul claro	Rojo-violeta	1,25
Rutenio tris(2,2'-bipiridina)	Azul claro	Amarillo	1,29

Para este análisis se consideran tres premisas esenciales:

- Se considera que el potencial estándar de cada uno de los indicadores redox propuestos, corresponde a su  $\Delta E_{vire}$ , y en consecuencia, a su  $p_e_{vire}$ .
- Al inicio se tienen la disolución de  $FeSO_4$  con una  $C_0 = 0.01 mol L^{-1}$  en agua suficiente para alcanzar un medio dispersivo a  $pH = 0$ . Este sistema es capaz de fijar un potencial en la celda, descrito por la condición de  $f = 0$ . Así, el  $\Delta E_{f=0} = 0.450 V vs. ENH$ .
- A la equivalencia se tiene un equilibrio entre el oxidante débil y el reductor débil generados *in situ*, por lo que manifiesta un potencial en la celda, descrito por la condición de  $f = 1.0$  en la que  $\Delta E_{f=1} = 1.050 V vs. ENH$ , y, en términos adimensionales,  $p_e_{f=1} = 17.5$ .

De esta forma, para el primer indicador propuesto, el ácido difenilamino-sulfónico, se reporta un  $\Delta E_{vire} = 0.852 V vs. ENH$ , que corresponden a un  $p_e_{vire} = 14.2$ . Como  $p_e_{vire} < p_e_{f=1}$ , se tendrá un vire por defecto, debido a que se estará deteniendo la operación analítica al observar el vire del indicador que ocurre de incoloro a rojo – violeta y en este punto aún no se ha alcanzado la equivalencia, por lo que existe un error en la determinación.

En el diagrama logarítmico acoplado, se ubica la especie química más diluida y que además sea partícipe de la reacción. Para el  $pE_{vire} = 14.2$ , se tiene la recta de  $\log[Fe^{2+}]$ . En este valor se puede determinar fácilmente la expresión siguiente:

$$\log(\Delta f) = \log[Fe^{2+}]_{vire} - \log C_0 = -1.2$$

Por lo tanto, se tiene un porcentaje de error por defecto del 6.310%.

$$\% \Delta f = 100(10^{-1.2}) = 6.310\%$$



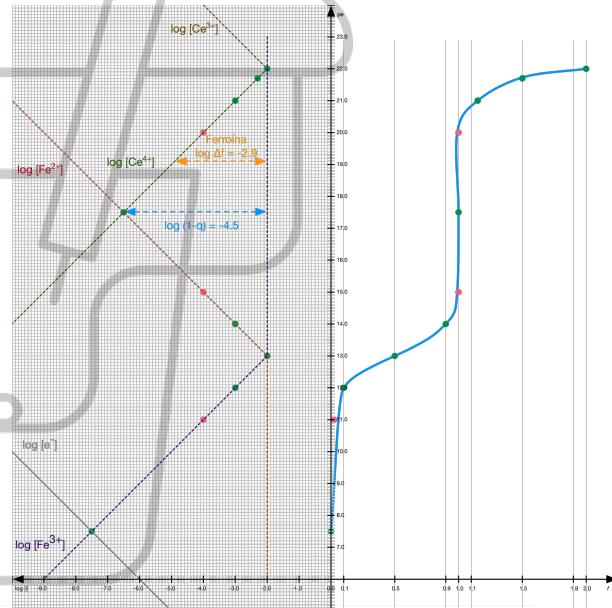
Para el segundo indicador propuesto, la ferroína, se reporta un  $\Delta E_{vire} = 1.146 V vs. ENH$ , que corresponden a un  $pE_{vire} = 19.1$ . Como  $pE_{vire} > pE_{f=1}$ , se tendrá un vire por exceso, debido a que se estará deteniendo la operación analítica al observar el vire del indicador que ocurre de rojo a morado y en este apunto ya se ha alcanzado la equivalencia, por lo que existe un error en la determinación.

En el diagrama logarítmico acoplado, se ubica la especie química más diluida y que además sea partícipe de la reacción. Para el  $pE_{vire} = 19.1$ , se tiene la recta de  $\log[Ce^{4+}]$ . En este valor se puede determinar fácilmente la expresión siguiente:

$$\log(\Delta f) = \log[Ce^{4+}]_{vire} - \log C_0 = -2.9$$

Por lo tanto, se tiene un porcentaje de error por defecto del 0.126%.

$$\% \Delta f = 100(10^{-2.9}) = 0.126\%$$



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

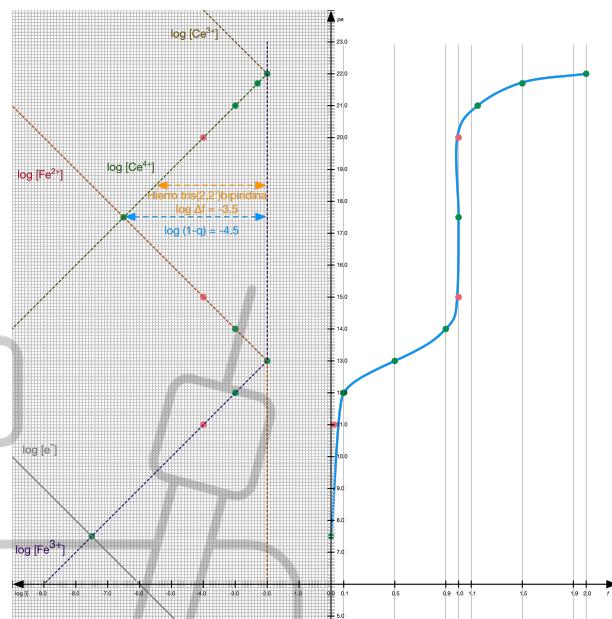
Finalmente, para el tercer indicador propuesto, el hierro tris(2,2')-bipiridina, se reporta un  $\Delta E_{vire} = 1.110 V vs. ENH$ , que corresponden a un  $p_{e,vire} = 18.5$ . Como  $p_{e,vire} > p_{ef=1}$ , se tendrá un vire por exceso, debido a que se estará deteniendo la operación analítica al observar el vire del indicador que ocurre de rojo a morado y en este apunto apenas se ha alcanzado la equivalencia, por lo que existe un error en la determinación; sin embargo, se espera menor que en los dos casos anteriores.

En el diagrama logarítmico acoplado, se ubica la especie química más diluida y que además sea partícipe de la reacción. Para el  $p_{e,vire} = 18.5$ , se tiene la recta de  $\log[Ce^{4+}]$ . En este valor se puede determinar fácilmente la expresión siguiente:

$$\log(\Delta f) = \log[Ce^{4+}]_{vire} - \log C_0 = -3.5$$

Por lo tanto, se tiene un porcentaje de error por defecto del 0.032%.

$$\% \Delta f = 100(10^{-3.5}) = 0.032\%$$



En suma, se observa al usar hierro tris(2,2')-bipiridina como indicador químico para determinar el volumen del punto final de valoración, se estará cometiendo un error por exceso de apenas el 0.032%, que resulta el menor entre los indicadores propuestos, como se puede observar en la siguiente tabla.

Indicador utilizado	Color inicial de la disolución	Color de la disolución al vire del punto final	Valor de $\Delta E$ vs. ENH del vire	Valor de $p_e$ del vire	Tipo de error (por exceso o por defecto)	$\% \Delta f$
Ácido difenilamino-sulfónico	Incoloro	Rojo-violeta	0.852	14.2	Defecto	6.310%
Ferroína	Rojo	Morado	1.146	19.1	Exceso	0.126%
Hierro tris(2,2')-bipiridina	Rojo	Morado	1.110	18.5	Exceso	0.032%

9) ¿La cuantitatividad química de esta reacción operativa de titulación es una función de  $C_0$ ? Argumente su respuesta.

A la equivalencia se tiene que  $\log [Fe^{2+}] = \log [Ce^{4+}]$ . Este cruce se conserva para cualquier valor de  $C_0$  y es independiente de la recta de  $\log [e^-]$ , por lo que no se tiene una influencia evidente del disolvente.

#### Conclusión.

El modelo de intercambio de partículas constituye un elemento esencial para la comprensión de la reactividad química en disolución acuosa. La naturalidad con la que se abordan los equilibrios ácido-base y de compuestos de coordinación puede ser extendida a los equilibrios redox mediante la aplicación del concepto  $p_e$  (pronunciado como "p" de electrón). Con el fin de evitar interpretaciones erróneas o literales en su definición, el término  $p_e$  debe considerarse como un instrumento matemático que facilita la integración de los equilibrios redox al modelo de intercambio de partículas.

### **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 A4E – Valoración volumétrica de Fe(II) usando Ce(IV) como titulante" © 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 A4E – Valoración volumétrica de Fe(II) usando Ce(IV) como titulante" [Archivo PDF]. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM.

### **Cursos relacionados.**

#### **UNAM. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.**

Química (Plan 2004, Clave 1122) → Química Analítica 1 (Clave 1417) → Química Analítica 2 (Clave 1518)  
Ingeniería Química (Plan 2004, Clave 1118) → Química Analítica 1 (Clave 1425) → Química Analítica 2 (Clave 1523)  
Química Industrial (Plan 2013, Clave 1600) → Química Analítica 2 (Clave 1411) → Química Analítica 3 (Clave 1513)

#### **UNAM. Facultad de Química**

Química (Plan 2005, Clave 2192) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Química Analítica 2 (Clave 1504)  
Química Farmacéutico Biológica (Plan 2005, Clave 2191) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Q. Analítica 2 (Clave 1504)  
Química de Alimentos (Plan 2005, Clave 2190) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Química Analítica 2 (Clave 1504)  
Ingeniería Química (Plan 2005, Clave 2188) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Química Analítica 2 (Clave 1504)

### **Agradecimientos.**

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