



APELLIDOS – Nombre propio:

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

El etanol puede cuantificarse mediante una valoración volumétrica empleando algún oxidante fuerte en disolución, como es el caso del anión permanganato, MnO_4^- . Para maximizar la cuantitatividad de la operación analítica, es necesario ajustar los niveles de acidez con ácido sulfúrico a $pH = 0$. 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:

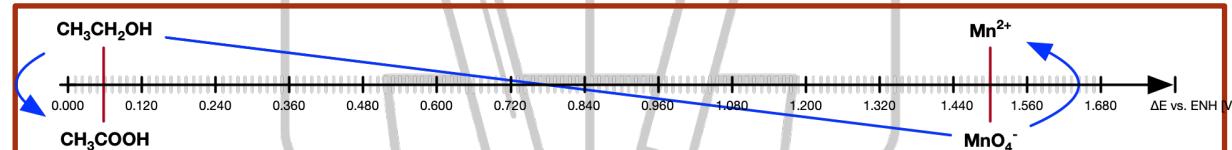


Para este problema, se tiene una disolución de etanol en agua con un $C_0 = 0.50 \text{ mol L}^{-1}$ (considere que $\log C_0 = -0.3$) y un $V_0 = 9.0 \text{ mL}$; y se pretende seguir el potencial de electrodo durante el proceso de valoración volumétrica de la disolución del analito, mediante la adición paulatina de una disolución de $KMnO_4$ estandarizado de concentración $C_{titulante} = 0.40 \text{ mol L}^{-1}$ (considere que $\log C_{titulante} = -0.4$) desde una bureta. Considere que la temperatura es tal que el cociente $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0.06 \text{ V}$.

Preguntas.

Nota: Para responder los siguientes cuestionamientos, considere el modelo electroquímico de la ecuación de Nernst.

- 1) Determine la reacción operativa de valoración volumétrica por medio de una escala de ΔE vs. ENH.



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

$$\log K_{reac} = \frac{(E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) - E^0(CH_3COOH/CH_3CH_2OH))n_1n_2}{0.06 V} = \frac{(1.50V - 0.06V) \times 4 \times 5}{0.06 V} = 480$$

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

Se define el parámetro adimensional de operación analítica, $f = n_{ag}/n_0$. A la equivalencia, $f = 4/5$

	$5CH_3CH_2OH + 4 MnO_4^- + 12 H^+ \rightleftharpoons 5CH_3COOH + 4 Mn^{2+} + 11H_2O$
Inicio	C_0
Agrega	$f C_0$
$0 < f < 4/5$	ϵ
$f = 4/5$	$5\epsilon'$
$f > 4/5$	ϵ''
	$C_0(f - 4/5)$

- 4) ¿Cómo podría determinarse el volumen de titulante añadido a partir de los valores de f presentados?

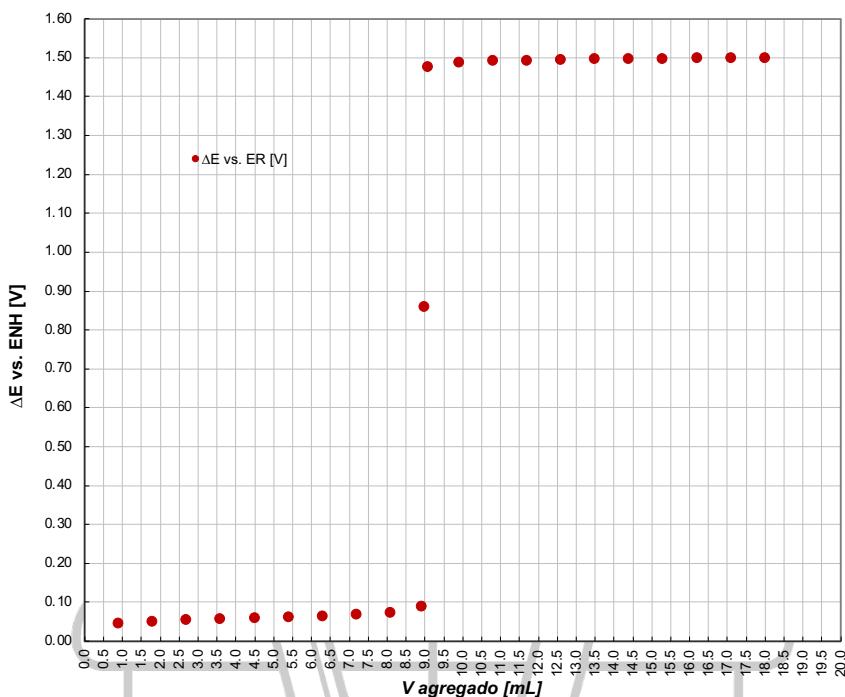
Toda vez que $f = \frac{n_{agregado}}{n_0}$, y considerando que el producto $n = CV$ es válido para el titulante y el analito, se procede a sustituir sobre la expresión de f . De la expresión resultante, $f = \frac{C_{titulante} \times v}{C_0 \times V_0}$, se despeja $v = \frac{f \times C_0 \times V_0}{C_{titulante}}$.

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

Considera que se utiliza una bureta con una graduación mínima de 0.01 mL.

Porcentaje de avance de la operación analítica	f	V [mL]	ΔE vs. E.N.H. [V]
0%	0/500	0.00	No es posible determinarlo
10%	40/500	0.90	0.046
20%	80/500	1.80	0.051
30%	120/500	2.70	0.054
40%	160/500	3.60	0.057
50%	200/500	4.50	0.060
60%	240/500	5.40	0.063
70%	280/500	6.30	0.066
80%	320/500	7.20	0.069
90%	360/500	8.10	0.074
99%	396/500	8.91	0.090
100%	400/500	9.00	0.860
101%	404/500	9.09	1.476
110%	440/500	9.90	1.488
120%	480/500	10.80	1.492
130%	520/500	11.70	1.494
140%	560/500	12.60	1.495
150%	600/500	13.50	1.496
160%	640/500	14.40	1.497
170%	680/500	15.30	1.498
180%	720/500	16.20	1.499
190%	760/500	17.10	1.499
200%	800/500	18.00	1.500

- 6) Presente la curva teórica de valoración volumétrica mediante un gráfico realizado en MS Excel®. Puede utilizar el siguiente cuadrante auxiliar.
- Eje x, $0.0 \leq V [mL] \leq 20.0$
 - Eje y: $0.0 \leq \Delta E \text{ vs. ENH} \leq 1.60$



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

El equilibrio que impone el $\Delta E_{\text{equivalencia}}$ es la disociación parcial de uno de los productos de la reacción, el Mn^{2+} , vía:

$$Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$$

$$\Delta E_{\text{equivalencia}} = 1.254 \text{ V vs. E.N.H.}$$

- 8) Determine la cuantitatividad química de la reacción operativa de valoración volumétrica a la equivalencia. Reporte en porcentaje y en términos del parámetro $\log(1-q)$.

A la equivalencia $p_e = 20.9$, cuando $\log[MnO_4^-] = \log[e^-]$. En ese punto, $\log(1-q) = -20.5$, en consecuencia:

$$q = 1 - 10^{-20.5} \approx 1$$

A la equivalencia $\%q \approx 100.0\%$

- 9) El rutenio tris(2,2'-bipiridina)azul es un indicador redox que puede ser utilizado como medio de monitoreo visual de esta operación analítica. Tiene $E_{vire} = 1.29 \text{ V vs. ENH}$ y un $pK_{r,vire} = 21.5$. En su forma reducida es amarillo y en su forma oxidada presenta una coloración azul clara. Complete lo siguiente:

El color de vire de la disolución a la equivalencia será de amarillo a azul verdoso en un $\Delta E \approx 1.29 \text{ V vs. E.N.H.}$, lo que quiere decir que el punto final de valoración se obtiene por ~~exceso / defecto~~.

Al emplear rutenio tris(2,2'-bipiridina)azul como indicador se obtiene un error del $\% \Delta f = 0\%$

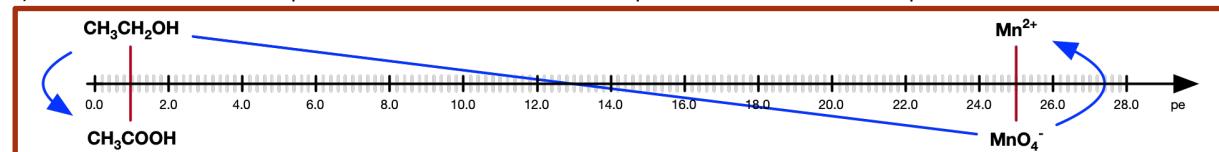
- 10) ¿Cuál es el error que se cometería al utilizar como indicador del punto final la auto indicación que se produce por el exceso de permanganato añadido? Consideré que la mínima cantidad de permanganato distinguible al ojo humano corresponde a una $C_{\text{exceso}} = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Repórtele en términos de $\% \Delta f$ y comente si es válida para el análisis.

Se puede emplear autoindicación debido al exceso de permanganato y detener el vire cuando la disolución pase de incoloro a morado, cuando $\log[MnO_4^-] = -4.0$ y $\Delta E = 1.458 \text{ V vs. ENH}$ (o el $p_e = 24.3$). En ese punto $\log \Delta f = -3.7$, por lo que $\% \Delta f = 0.019\%$. Al parecer es válido para análisis.

Preguntas.

Nota: Para responder los siguientes cuestionamientos, considere el modelo de intercambio de partículas que integra al electrón (e^-) como una entidad descrita por el pe.

- 1) Determine la reacción operativa de valoración volumétrica por medio de una escala de pe. Utilizar 0.06 V.



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

$$\log K_{reac} = 4 \log K_f^{MnO_4^- / e^-}_{1,5} - 5 \log K_f^{CH_3COOH / H^+ / e^-}_{1,4,4} = 4 \times 125 - 5 \times 4 = 480$$

- 3) Presente la tabla de variación de especies en función del parámetro adimensional de operación analítica, f .

Se define el parámetro adimensional de operación analítica, $f = n_{ag}/n_o$. A la equivalencia, $f = 4/5$

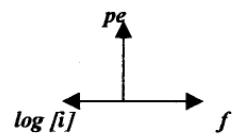
	5CH ₃ CH ₂ OH +	4 MnO ₄ ⁻ +	12 H ⁺ ⇌	5CH ₃ COOH +	4 Mn ²⁺ +	11H ₂ O
Inicio	C_0		10^{-pH}			
Agrega		$f C_0$				
$0 < f < 4/5$	$C_0(1-f(5/4))$	ϵ		$5/4 f C_0$	$f C_0$	
$f = 4/5$	$5\epsilon'$	$4\epsilon'$		C_0	$4/5 C_0$	
$f > 4/5$	ϵ''	$C_0(f-4/5)$		C_0	$4/5 C_0$	

- 4) ¿Cómo podría determinarse el volumen de titulante añadido a partir de los valores de f presentados?

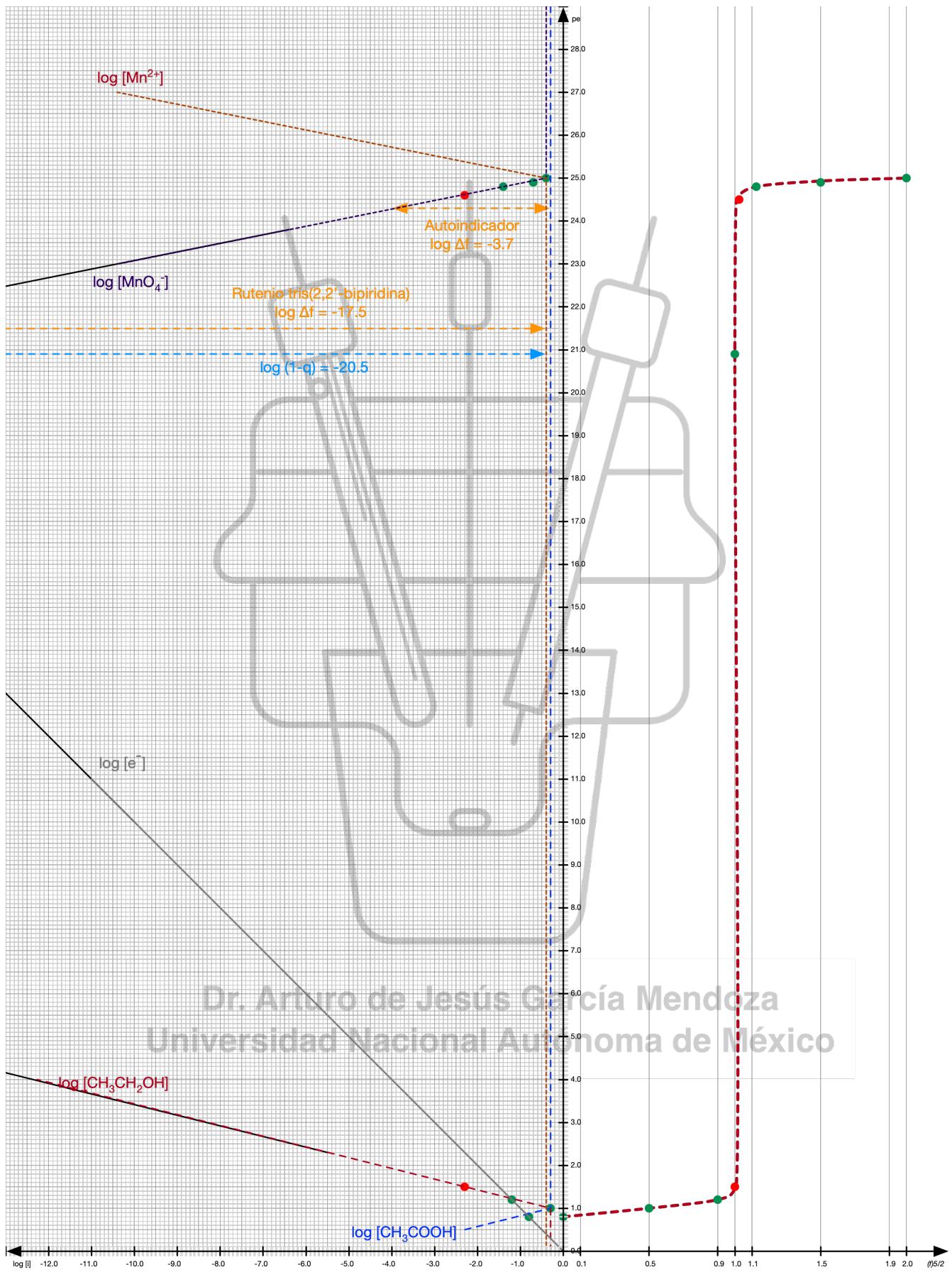
Toda vez que $f = \frac{n_{agregado}}{n_o}$, y considerando que el producto $n = CV$ es válido para el titulante y el analito, se procede a sustituir sobre la expresión de f . De la expresión resultante, $f = \frac{C_{titulante} \times v}{C_0 \times V_0}$, se despeja $v = \frac{f \times C_0 \times V_0}{C_{titulante}}$.

- 5) 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 siguiente página para realizarlo por trazo rápido.

- Eje x, parte de la izquierda: $-12.0 \leq \log [i] \leq 0.0$
- Eje x, parte de la derecha: $0.0 \leq (5/4)f \leq 2.0$
- Eje y: $0.0 \leq pe \leq 28.0$



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



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

- 6) Complete la siguiente tabla de acuerdo con la información obtenida con la curva teórica de titulación volumétrica. Considera que se utiliza una bureta con una graduación mínima de 0.01 mL.

Porcentaje de avance de la operación analítica	f	V [mL]	pe	ΔE vs. E.N.H. [V]
0%	0/5	0.00	0.75	0.045
50%	200/500	4.95	1.0	0.060
90%	360/500	8.51	1.2	0.072
99%	396/500	8.96	1.5	0.090
100%	4/5	9.05	20.9	1.254
101%	404/500	9.50	24.7	1.482
110%	440/500	10.35	24.8	1.488
150%	600/500	13.50	24.9	1.494
200%	800/500	18.00	25.0	1.500

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

El equilibrio que impone el $pe_{equivalencia}$ es la disociación parcial de uno de los productos de la reacción, el Mn^{2+} , vía:

$$Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$$

$$pe_{equivalencia} = 20.9.$$

- 8) Determine la cuantitatividad química de la reacción operativa de valoración volumétrica a la equivalencia. Reporte en porcentaje y en términos del parámetro log (1-q).

A la equivalencia $pe = 20.9$, cuando $\log [MnO_4^-] = \log [e^-]$. En ese punto, $\log (1-q) = -20.5$, en consecuencia:

$$q = 1 - 10^{-20.5} \approx 1$$

A la equivalencia $\%q \approx 100.0\%$

- 9) El rutenio tris(2,2'-bipiridina)azul es un indicador redox que puede ser utilizado como medio de monitoreo visual de esta operación analítica. Tiene $E_{vire} = 1.29 V$ vs. ENH y un $pK_{rvire} = 21.5$. En su forma reducida es amarillo y en su forma oxidada presenta una coloración azul clara. Complete lo siguiente:

El color de vire de la disolución a la equivalencia será de amarillo a azul verdoso en un $\Delta E \approx$ 1.29 V vs. E.N.H., lo que quiere decir que el punto final de valoración se obtiene por exceso / defecto.

Al emplear rutenio tris(2,2'-bipiridina)azul como indicador se obtiene un error del $\% \Delta f =$ 0%

- 10) ¿Cuál es el error que se cometería al utilizar como indicador del punto final la auto indicación que se produce por el exceso de permanganato añadido? Considera que la mínima cantidad de permanganato distinguible al ojo humano corresponde a una $C_{exceso} = 10^{-4} mol L^{-1}$. Repórtelo en términos de $\% \Delta f$ y comente si es válida para el análisis.

Se puede emplear autoindicación debido al exceso de permanganato y detener el vire cuando la disolución pase de incoloro a morado, cuando $\log [MnO_4^-] = -4.0$ y $\Delta E = 1.458 V$ vs. ENH (o el $pe = 24.3$). En ese punto $\log \Delta f = -3.7$, por lo que $\% \Delta f = 0.019\%$. Al parecer es válido para análisis.

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 A4I – Valoración volumétrica de etanol usando permanganato de potasio como titulante, en términos del ΔE y del pe" © 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-Compartirl igual 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 A4I – Valoración volumétrica de etanol usando permanganato de potasio como titulante, en términos del ΔE y del pe"* [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.