

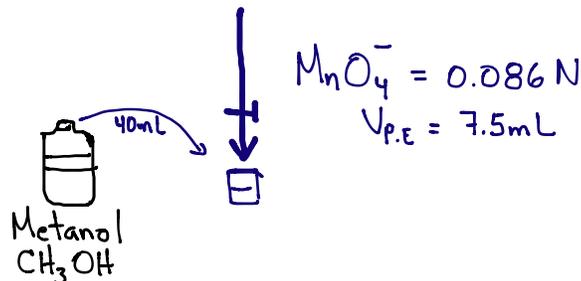
3. Para determinar el contenido de metanol en una muestra líquida se tomaron 40 mL de la muestra y se valoraron con KMnO_4 0.086 N a $\text{pH} = 0$, gastándose 7.5 mL de para alcanzar el punto de equivalencia.

- Determinar la concentración en molar, normal y % (p/v) del metanol en la muestra problema.
- Plantear la Tabla de variación de especies molar para la valoración en términos del volumen agregado de valorante.
- Calcular el potencial de equilibrio del sistema cuando se ha agregado $\frac{1}{2}$ VPE, 2VPE y en el punto de equivalencia

$$E^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2} = 0.27\text{V}$$

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.5\text{V}$$

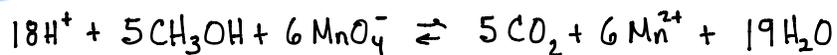
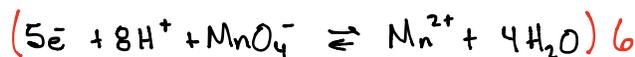
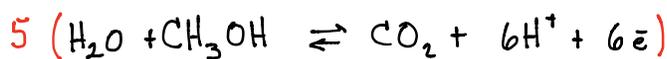
$$\text{P.M. CH}_3\text{OH} = 32\text{g/mol}$$



a) Balanceo de la ecuación y cálculo de la K_{eq} (Medio ácido)

$$E^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2} = 0.27\text{V}$$

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.5\text{V}$$



$$K_{eq} = 10^{\frac{30(1.5 - 0.27)}{0.06}} = 10^{615}$$

$$K_{eq} = 10^{615}$$

b) Cuantificación (Concentración molar, normal y % (p/v))

✓ Sabiendo que $N_1V_1 = N_2V_2$

$$N_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{V_{\text{P.E}} N_{\text{MnO}_4^-}}{V_{\text{aliquota}}} = \frac{(7.5 \text{ mL})(0.086 \text{ N})}{40 \text{ mL}} = 0.016125 \text{ N de CH}_3\text{OH}$$

✓ Para la molaridad necesito el número de equivalentes por mol

$$0.016125 \frac{\text{meq CH}_3\text{OH}}{\text{mL}} \left[\frac{1 \text{ mmol CH}_3\text{OH}}{6 \text{ meq CH}_3\text{OH}} \right] = 2.6875 \times 10^{-3} \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 2.69 \times 10^{-3} \text{ M}$$

✓ Para el porcentaje necesito la cantidad en gramos por cada 100 ml de solución

$$2.6875 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left[\frac{32 \text{ g}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \right] [0.1 \text{ L}] = 0.086 \text{ g en 100 ml de solución} \\ = 0.086 \% \text{ (p/v)}$$

✓ La concentración del CH_3OH es:

$$\begin{array}{l} 0.016 \text{ N} \\ 2.69 \times 10^{-3} \text{ M} \\ \text{y} \\ 0.086 \% \text{ (p/v)} \end{array}$$

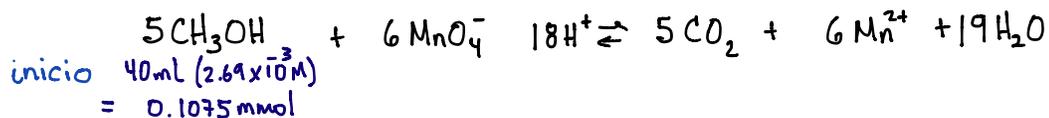
* Para IS-I: 5 mL de CH_3OH
 $V_{\text{P.E}} = 17.5 \text{ mL}$
 $[MnO_4^-] = 0.086 \text{ N}$

$$[CH_3OH] = \begin{array}{l} 3.01 \text{ N} \\ 0.50 \text{ M} \\ 1.605 \% \text{ p/v} \end{array}$$

(c) Tabla de variación de especies molar para la valoración en términos del volumen de valorante agregado

Necesito la molaridad del MnO_4^- :

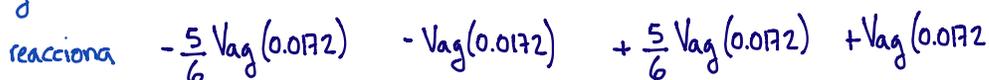
$$M_{\text{MnO}_4^-} \Rightarrow 0.086 \frac{\text{meq}}{\text{mL}} \text{ MnO}_4^- \left[\frac{1 \text{ mol}}{5 \text{ meq MnO}_4^-} \right] = 0.0172 \text{ M de MnO}_4^-$$



agrego $V_{\text{ag}}(0.0172 \text{ M})$

APE

$V_{\text{ag}} < 7.5 \text{ mL}$



Equilibrio	$\frac{0.1075 - \frac{5}{6} V_{ag}(0.0172)}{40\text{mL} + V_{ag}}$	6 f	$\frac{\frac{5}{6} V_{ag}(0.0172)}{40\text{mL} + V_{ag}}$	$\frac{V_{ag}(0.0172)}{40\text{mL} + V_{ag}}$
------------	--	-----	---	---

P.E

$V_{ag} = 7.5\text{mL}$ reacciona

	-0.1075mmol	-7.5mL(0.0172M)	+0.1075mmol	+ $\frac{6}{5} (0.1075\text{mmol})$
--	-------------	-----------------	-------------	-------------------------------------

Equilibrio	5 f	6 f	$\frac{0.1075\text{mmol}}{47.5\text{mL}}$	$\frac{0.129\text{mmol}}{47.5\text{mL}}$
------------	-----	-----	---	--

D.P.E

$V_{ag} > 7.5\text{mL}$ reacciona

	-0.1075mmol	$V_{ag}(0.0172) - \frac{6}{5}(0.1075)$	+0.1075mmol	+0.129mmol
--	-------------	--	-------------	------------

Equilibrio	5 f	$\frac{V_{ag}(0.0172) - 0.129\text{mmol}}{40 + V_{ag}}$	$\frac{0.1075\text{mmol}}{40 + V_{ag}}$	$\frac{0.129\text{mmol}}{40 + V_{ag}}$
------------	-----	---	---	--

d) Para calcular el potencial cuando $V_{ag} = \frac{1}{2} V_{p.E}$, $V_{ag} = V_{p.E}$ y $V_{ag} = 2 V_{p.E}$

A.P.E El potencial lo impone el par $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$

$$E_{V_{ag}} = \frac{1}{2} V_{p.E} = E^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2} + \frac{0.06}{6} \log \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$$

$$E_{V_{ag}=3.75\text{mL}} = 0.27\text{V} + 0.01 \log \frac{\frac{0.05375\text{mmol}}{43.75\text{mL}}}{\frac{0.05375\text{mmol}}{43.75\text{mL}}}$$

$$E_{V_{ag}=3.75\text{mL}} = 0.27\text{V} + 0.01 \log(1)$$

$$E_{V_{ag}=3.75\text{mL}} = 0.27\text{V}$$

D.P.E De manera similar, El potencial lo impone el par $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

$$E_{V_{ag}} = 2 V_{p.E} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

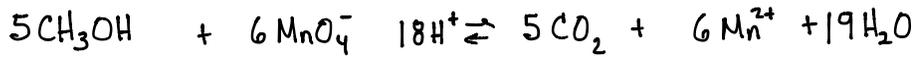
$$E_{V_{ag}=15\text{mL}} = 1.5\text{V} + 0.012 \log \frac{\frac{0.129\text{mmol}}{55\text{mL}}}{\frac{0.129\text{mmol}}{55\text{mL}}}$$

$$E_{V_{ag}=15\text{mL}} = 1.5\text{V}$$

En el P.E

$$E_{P.E} = \frac{6(0.27) + 5(1.5)}{11} + \frac{0.06}{11} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{CO}_2]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{CH}_3\text{OH}]}$$

De acuerdo a la estequiometría de la reacción:



se tienen las siguientes relaciones:

$$6[\text{MnO}_4^-] = 5[\text{CH}_3\text{OH}] \quad \text{y} \quad 6[\text{Mn}^{2+}] = 5[\text{CO}_2]$$

entonces:

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{5}{6}[\text{CH}_3\text{OH}] \quad \text{y} \quad [\text{Mn}^{2+}] = \frac{5}{6}[\text{CO}_2]$$

- Sustituyendo en:

$$\log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{CO}_2]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{CH}_3\text{OH}]} = \log \frac{\frac{5}{6}[\text{CH}_3\text{OH}][\text{CO}_2]}{\frac{5}{6}[\text{CO}_2][\text{CH}_3\text{OH}]} \Rightarrow \log \frac{\frac{5}{6}[\text{CH}_3\text{OH}][\text{CO}_2]}{\frac{5}{6}[\text{CO}_2][\text{CH}_3\text{OH}]}$$

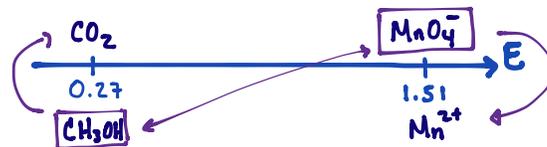
Entonces

$$E_{P.E} = \frac{6(0.27) + 5(1.5)}{11} + \frac{0.06}{11} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{CO}_2]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{CH}_3\text{OH}]}$$

$$E = 0.829\text{V}$$

Análisis:

Reaccion



A.P.E. \Rightarrow El reactivo limitante es el valorante = MnO_4^-



El potencial lo impone el oxidante más fuerte (CO_2) y el reductor más fuerte (CH_3OH)

⇒ (E) lo impone el par $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (un par redox)

$$E = E^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2} + \frac{0.06}{6} \log \frac{[\text{CO}_2][\text{H}^+]^6}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$$

D.P.E. El reactivo limitante es el valorado (analito)



El (E) lo impone el par $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (Un par redox)

$$E = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

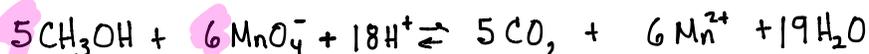
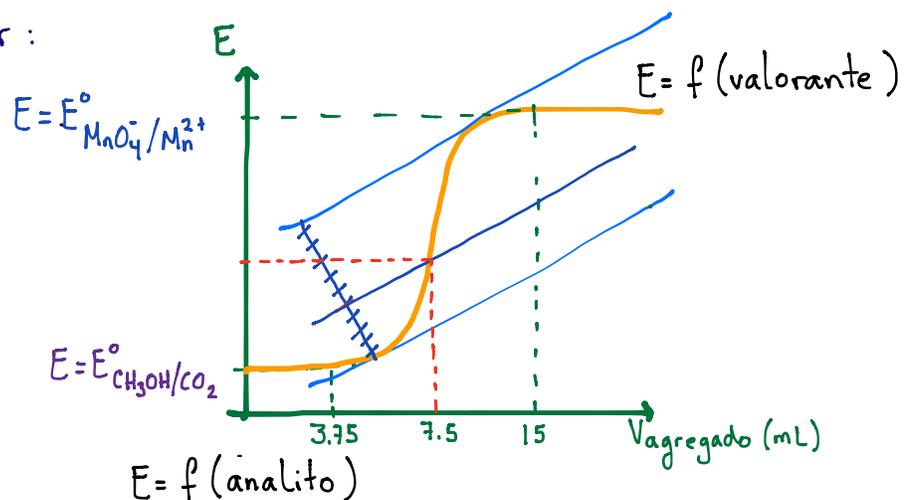
En el P.E. No hay reactivo limitante



El (E) está dado por dos especies (Ox/Red) pero de diferente par:

$$E = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2} + \frac{0.06}{n_1 + n_2} \log \frac{[\text{Ox}_1]^r [\text{Ox}_2]^r \dots}{[\text{Red}_1]^r [\text{Red}_2]^r \dots}$$

c) Para graficar:



$$y \quad E_{p.E} = \frac{6(0.27) + 5(1.5)}{11} = 0.82909$$

$$E_{p.E} = 0.83 \text{ V}$$

o bien:

$$E_{p.E} = \frac{6(0.27) + 5(1.5)}{11} + \frac{0.06}{11} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{CO}_2]}{[\text{Mn}^{2+}] [\text{CH}_3\text{OH}]}$$

Sustituyendo concentraciones al equilibrio:

$$E_{p.E} = 0.829 \text{ V} + (5.4546 \times 10^{-3}) \log \frac{(6 \text{ g}) \left(\frac{0.1075}{47.5} \right)}{\frac{6}{5} \left(\frac{0.1075}{47.5} \right) (5 \text{ g})}$$

$$\log \frac{(6 \text{ g}) \left(\frac{0.1075}{47.5} \right)}{\frac{6}{5} \left(\frac{0.1075}{47.5} \right) (5 \text{ g})} = \log \frac{6 \text{ g} \left(\frac{0.1075}{47.5} \right)}{\frac{6}{5} (5 \text{ g}) \left(\frac{0.1075}{47.5} \right)} = \log (1) = \phi$$

Entonces

$$E_{p.E} = 0.829 \text{ V} + (5.4546 \times 10^{-3}) \log \frac{(6 \text{ g}) \left(\frac{0.1075}{47.5} \right)}{\frac{6}{5} \left(\frac{0.1075}{47.5} \right) (5 \text{ g})}$$

$$E_{p.E} = 0.83 \text{ V}$$