

## SEMINARIO 3

### **Conceptos Importantes**

- Potencial electroquímico.
- Transporte entre fases de distinto potencial.
- FEM de una pila.

### **Fórmulas básicas**

$$\Delta\phi \equiv \phi(\text{cátodo}) - \phi(\text{ánodo})$$

- $\Delta G = -nF\Delta\phi$

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta T} = nF\Delta S$$

- $\tilde{\mu}_{i,a} = \mu_{i,a} + z_i F \phi_a$

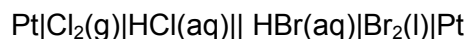
### **Preguntas Conceptuales**

1. Explique cómo determinar la energía libre estándar de una reacción electroquímica a partir de medidas de potencial. ¿De qué manera calcularía las variaciones de entropía y entalpía?
2. Indique mediante un ejemplo cómo pueden utilizarse medidas de potencial para determinar las propiedades termodinámicas de reacciones que no son de óxido-reducción.
3. Escriba la condición de equilibrio en función de las concentraciones, para el transporte de iones  $A^+$  entre dos soluciones que se encuentran a distinto potencial eléctrico. ¿Es el potencial químico del ión en estas soluciones el mismo?

### **Problemas**

#### **Problema 1**

Escriba las hemirreacciones y la reacción global para las siguientes celdas. Además indique si, en condiciones estándar, cada celda funciona espontáneamente en el sentido escrito.



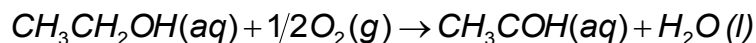
### **Problema 2**

Para la celda  $Pt(s)|Fe^{+2}(a=2), Fe^{+3}(a=1.2)||I^{-1}(a=0.1)|I_2(s)|Pt(s)$

- a) Escriba la reacción de la pila.
- b) Calcule  $\Delta\phi_{298}$ .
- c) ¿Cuál terminal está a mayor potencial?
- d) ¿Cuándo la pila se pone en funcionamiento, hacia qué terminal fluyen los electrones?

### **Problema 3**

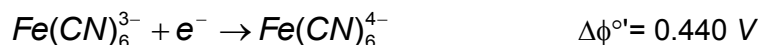
Considere la reacción



- a) Calcule  $\Delta\phi^\circ$  para esta reacción a 25°C.
- b) Calcule la energía libre estándar (en Kcal/mol) para la reacción a 25°C.
- c) Calcule la constante de equilibrio a 25°C.
- d) Calcule  $\Delta\phi$  para la reacción a 25°C cuando las actividades son:  $a(\text{etanol}) = 0.1$ ,  $P_{O_2} = 4 \text{ atm}$ ,  $a(\text{acetaldehído}) = 1$ , y  $a(\text{agua}) = 1$ .
- e) Calcule  $\Delta G$  para la reacción en las condiciones del ítem (d).

### **Problema 4**

Los citocromos son hemo proteínas en las cuales un anillo de porfirina está coordinado, a través de su nitrógeno central, a un átomo de hierro que puede sufrir una óxido-reducción de 1 electrón. El citocromo-f es un ejemplo de esta clase de moléculas que actúa como un agente "redox" en fotosíntesis. El potencial de reducción estándar  $\Delta\phi^\circ$  del citocromo-f a pH 7 se puede determinar acoplándolo a un agente de  $\Delta\phi^\circ$  conocido, tal como ferricianuro/ferrocianuro:



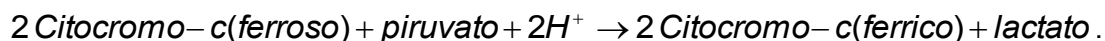
En un experimento típico, llevado a cabo espectrofotométricamente, una solución a 25°C y pH 7 que contiene una relación,  $[Fe(CN)_6^{4-}]/[Fe(CN)_6^{3-}] = 2.0$ , se encuentra que tiene una relación de equilibrio  $[Cit_{red}]/[Cit_{ox}] = 0.1$ .

- a) Calcule  $\Delta\phi^\circ$  (reducción) para el citocromo-f.

b) En base al resultado anterior indique si puede considerarse al citocromo-f un buen oxidante, tal como para causar la formación de  $O_2$  a partir de  $H_2O$  a 25 °C y pH 7?.

### **Problema 5**

Considere la siguiente reacción en la cual son transferidos dos electrones.

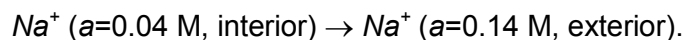


- ¿Cuál es el  $\Delta\phi^{\circ}$  para esta reacción a pH 7 y 25°C?
- Calcule la constante de equilibrio para la reacción a pH 7 y 25°C.
- Calcule el cambio de energía libre estándar a pH 7 y 25°C.
- Calcule el cambio de energía libre (a pH 7 y 25°C) si la concentración de *lactato* es 5 veces la concentración del *piruvato* y el *citocromo-c (ferrico)* es 10 veces el *citocromo-c (ferroso)*.

### **Problema 6**

En las células vivas, la concentración de iones sodio en el interior de las células se mantiene constante y a un nivel menor que en el exterior de la célula, pues los iones sodio son transportados activamente desde la célula.

Considere el siguiente proceso a 37°C y 1 atm.:



Asumiendo que el potencial eléctrico es el mismo en el exterior que en el interior:

- Calcule  $\Delta G$  molar para este proceso. ¿Es espontáneo?
- ¿Cuál es el  $\Delta G$  correspondiente a la transferencia de tres moles de  $Na^+$  desde el interior al exterior?
- ¿Cuánto vale el  $\Delta G$  cuando el sistema está en equilibrio? ¿Cómo será la relación de concentraciones en este caso?
- La hidrólisis de *ATP* se puede utilizar para potenciar la bomba de iones sodio.



Para una relación  $[ATP]/[ADP]=10$  ¿Cuál debe ser la concentración de fosfato necesaria para mantener el sistema en equilibrio?

### **Problema 7**

Una membrana celular a 37 °C es permeable a los iones  $Ca^{++}$ . Un análisis mostró que la concentración interna fue 0.1M y la externa 0.001M.

- ¿Qué diferencia de potencial debe existir a través de la membrana para que el calcio esté en

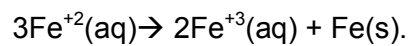
equilibrio en las condiciones antedichas?

b) ¿Es el potencial en el interior menor o mayor que en el exterior?

c) Si el potencial interno medido es  $+10 \text{ mV}$  con respecto al exterior: ¿Cuál es el mínimo trabajo (reversible) requerido para transferir un mol de iones calcio del exterior al interior en estas condiciones?

### Problema 8

Usando sólo los electrodos de la tabla, diseñe tres pilas diferentes en las cuales ocurra la reacción



Calcule  $\Delta\phi^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  para cada una de esas celdas a  $25^\circ\text{C}$ .