

SEMINARIO 3

Conceptos Importantes

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

Fórmulas básicas

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

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

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

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

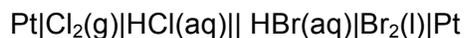
Preguntas Conceptuales

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.



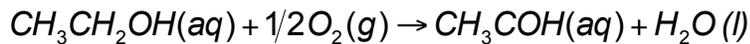
Problema 2

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

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

Problema 3

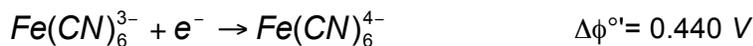
Considere la reacción



- Calcule $\Delta\phi^\circ$ para esta reacción a 25°C.
- Calcule la energía libre estándar (en Kcal/mol) para la reacción a 25°C.
- Calcule la constante de equilibrio a 25°C.
- 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 $a(\text{agua}) = 1$.
- Calcule ΔG 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:



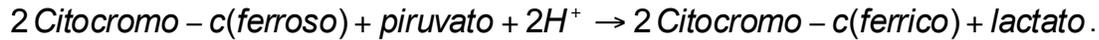
En un experimento típico, llevado a cabo espectrofotométricamente, una solución a 25°C y pH 7 que contiene una relación, $[Fe(CN)_6^{4-}]/[Fe(CN)_6^{3-}] = 2.0$, se encuentra que tiene una relación de equilibrio $[Cit_{red}]/[Cit_{ox}] = 0.1$.

- 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 $25^\circ C$ y pH 7?.

Problema 5

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

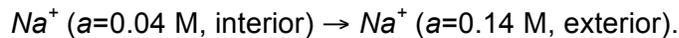


- ¿Cuál es el $\Delta\phi^{\circ}$ para esta reacción a pH 7 y $25^\circ C$?
- Calcule la constante de equilibrio para la reacción a pH 7 y $25^\circ C$.
- Calcule el cambio de energía libre estándar a pH 7 y $25^\circ C$.
- Calcule el cambio de energía libre (a pH 7 y $25^\circ C$) si la concentración 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 $37^\circ C$ y 1 atm.:



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

- Calcule ΔG molar para este proceso. ¿Es espontáneo?
- ¿Cuál es el ΔG correspondiente a la transferencia de tres moles de Na^+ desde el interior al exterior?
- ¿Cuánto vale el ΔG 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 $37^\circ C$ 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 ΔG° para cada una de esas celdas a 25°C .