

Problemas equilibrios de oxidación-reducción (Biotecnología)- 2013

Se supone que el alumno debería ser capaz de resolver los ejercicios 3.1, 3.2 y 3.3 al inicio del tema)

3-1.- (resolver por el alumno) Ajustar las siguientes ecuaciones por el método del ión electrón. Identificar en cada caso el oxidante y el reductor.

- $\text{KMnO}_4 + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{MnBr}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4 + \text{NO}_2 + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3-2 (resolver por el alumno).-A partir de los siguientes valores de potenciales normales contestar las cuestiones que figuran a continuación:

Ag^+/Ag	Cu^{2+}/Cu	Pb^{2+}/Pb	Fe^{2+}/Fe	Zn^{2+}/Zn	Mg^{2+}/Mg
0,80 v	0,34 v	-0,13 v	-0,44 v	-0,76 v	-2,37 v

- Indicar qué especie es el oxidante más fuerte y cuál es el oxidante más débil?
- Ordene los agentes oxidantes en orden de fuerza creciente.
- ¿Cuál de los agentes oxidantes podrá oxidar al plomo en condiciones normales?
- ¿Cuál de los agentes reductores puede reducir al ión plata? Dibuje en este caso los diagramas de intervalos de predominio, señalando las especies predominantes en el equilibrio.

3-3 (resolver por el alumno).- Se construye una celda voltaica con un electrodo de cadmio sumergido en una disolución 1 molar de sulfato de cadmio y un electrodo de zinc sumergido en una disolución 1 molar de sulfato de zinc. Sin consultar la tabla de potenciales normales de reducción:

- Haga un diagrama y describa completamente la célula a partir de las siguientes observaciones: 1) la masa del electrodo de zinc disminuye y la concentración del ión zinc aumenta alrededor del electrodo; 2) La concentración de Cd^{2+} disminuye en el otro electrodo.
- Calcule el potencial normal de la célula consultando los valores necesarios en la tabla de potenciales estándar.
- Calcule la constante de equilibrio de la reacción que se produce espontáneamente

3-4. Calcule el potencial de cada una de las siguientes celdas voltaicas a 25°C:

- $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}(4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M})//\text{Ag}^+(0,1\text{M})/\text{Ag}$
- $\text{Pt}/\text{H}_2(1\text{atm})/\text{HCl}(0,00623\text{M})//\text{Cu}^{2+}(0,05\text{M})/\text{Cu}$

Datos: $E^\circ \text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0 = -0,14 \text{ v}$ $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag}^0 = 0,80 \text{ v}$; $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = 0,34 \text{ v}$

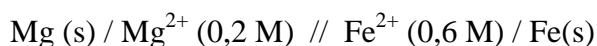
3-5.- Justifica termodinámicamente cuál de los siguientes pares redox es el agente reductor más fuerte. Indica en qué condiciones es válida tu respuesta

Ferredoxina oxidada/ferredoxina reducida	$E^\circ = -0,43 \text{ V}$
Ubiquinona/hidroquinona	$E^\circ = +0,10 \text{ V}$
Piruvato/lactato	$E^\circ = -0,19 \text{ V}$
$\text{NADP}^+/\text{NADPH}$	$E^\circ = -0,32 \text{ V}$
Glutation Oxidado/glutation reducido	$E^\circ = -0,23 \text{ V}$

Indicar si reaccionará el glutatión oxidado con el lactato. Dibujar los diagramas de intervalos de predominio y que especies serán predominantes en el equilibrio.

Nota- E° es el potencial redox normal para sistemas biológicos (a pH=7)

3-6 (actividad para el alumno) Dada la celda electroquímica siguiente:

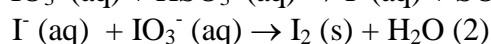
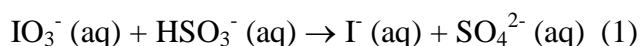


Conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es el ánodo y cuál el cátodo?
- ¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción global?
- ¿Cuál es el potencial eléctrico de la celda en condiciones estándar a 25°C?
- ¿Cuánto vale ΔG de la reacción?
- ¿Se podría aplicar esta reacción redox para protección de metales frente a la oxidación? Buscar en información sobre como actúa un ánodo de sacrificio

Datos: $E^0 \text{ Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2,37 \text{ V}$; $E^0 \text{ Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$

3-7 El NaIO_3 puede utilizarse para obtener yodo en un proceso en dos etapas en medio ácido:



Una muestra de 10 mL de disolución de NaIO_3 cuya concentración es 10 g/L se trata con una cantidad estequiométrica de NaHSO_3 (s). A continuación se añade a la mezcla de la reacción anterior otra cantidad estequiométrica de NaIO_3 (aq) para producir la segunda reacción. Se pide:

- El potencial estándar de la reacción (2) indicando qué especie se reduce y cuál se oxida.
- La masa de NaHSO_3 (s) que hace falta añadir en la primera etapa.
- El volumen de disolución de NaIO_3 que es necesario añadir en la segunda etapa
- Razonar si en la segunda la entropía aumenta o disminuye
- Calcular ΔG^0 de la reacción

Datos: $E^0 (\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1.2 \text{ V}$; $E^0 = (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535 \text{ V}$;

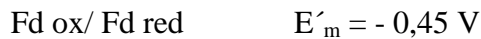
3-8.- Considerando las semirreacciones que se indican a continuación y los valores de potencial estándar bioquímico a pH=7:



- Indicar cuál de estos pares redox actúa como oxidante y cuál como reductor. ¿Por qué?
- Escribir la reacción redox espontánea que ocurre en condiciones estándar bioquímicas y calcular la ΔG^0 y la constante de equilibrio.
- Calcular la variación de la energía libre cuando se añade el enzima lactato deshidrogenasa a una disolución que contiene piruvato, lactato, NAD^+ y NADH en las siguientes proporciones de concentración:
 - lactato/piruvato = 1 y $\text{NAD}^+/\text{NADH}=1$
 - lactato/piruvato = 1000 y $\text{NAD}^+/\text{NADH}=1000$
- Teniendo en cuenta el resultado obtenido en el apartado b, escribir las reacciones espontáneas que ocurrirán en cada caso (c1 o c2).

3-9 En un complejo que capta energía luminosa (Fotosistema) se lleva a cabo la siguiente reacción global: Plastocianina red + Ferredoxina ox + hv ----- PC ox + Fd red

Sabiendo que los potenciales redox de los pares implicados son:



- a) Calcular el cambio de energía libre estándar del proceso. *Sol.: -91,9 kJ/mol*
b) Si no se aporta luz, ¿se produciría la reacción?

3.10 En la oxidación del NADH: $\text{NADH} + \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O}$

a) E° para el sistema redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (a pH 7)

b) Calcular ΔG° a pH=7

b) Calcular la eficiencia del proceso en términos de % de cambio de energía libre disponible si se forman 3 ATP (en la formación de ATP $\Delta G^{\circ} = 30,5 \text{ kJ/mol}$)

DATOS: E° para $\text{NAD}^+/\text{NADH} = -0,32 \text{ V}$; $E^{\circ} \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,23 \text{ V}$

3.11- Calcule el ΔE de la reacción a 37°C : $\text{Piruvato} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{lactato} + \text{NAD}^+$ en las siguientes condiciones:



Indique si la reacción es o no espontánea en estas condiciones.

Datos: $\text{Piruvato} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{lactato} \quad E^{\circ} = -0,185 \text{ v}$

$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NADH} \quad E^{\circ} = -0,320 \text{ v}$

3.12 Se pesan 0,225 g de un ácido débil HA y se disuelven en agua hasta 250 mL. Con esta disolución y un electrodo de platino en hidrógeno gaseoso a 1 atm se forma uno de los componentes de la celda. El otro se forma con un alambre de cobre introducido en una disolución 0,1 M de sulfato de cobre.

- a) Calcule el pH de la disolución ácida, haga un esquema de la celda, escriba la notación de la celda e indique cuales son el cátodo y el ánodo.
b) Escriba las reacciones iónicas que se producen (anódica, catódica y global)
c) Calcule el potencial estándar y la constante de equilibrio de la reacción redox correspondiente.
d) Calcule la f.e.m. de la celda

Datos: Masa molar HA = 90; $K_a = 2,5 \cdot 10^{-6}$; $E^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,337 \text{ V}$. $E^{\circ} \text{H}^+/\text{H}_2 = 0 \text{ V}$.

3-13 Para calcular el pH de una disolución se sumerge en ella un electrodo de hidrógeno a la presión de 1 atm y se construye una pila con este electrodo y el electrodo formado por una disolución de catión Cu^{2+} 0,1M y una barra de Cu metálico. Sabiendo que la f.e.m de la pila es 0,81 v.

- a) Calcular el pH de la disolución en la que se halla sumergido el electrodo de hidrógeno.
b) Escribir la notación de la pila

Datos: $E^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = 0,34 \text{ V}$.

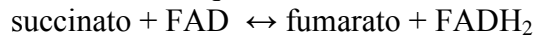
3.14 La concentración interna de Na^+ en una célula de vertebrado es de 12 mM. La célula está rodeada de plasma sanguíneo que contiene 145 mM Na^+ . ¿Cuál sería la diferencia de potencial a ambos lados de la membrana motivada exclusivamente por la diferencia de concentración?

3-15 Calcular el valor del potencial después de mezclar 100 mL de solución de Fe^{2+} 0.1 N a pH 2 con:

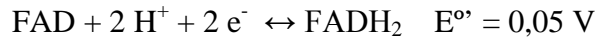
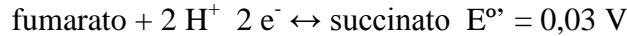
- a) 10 mL de KMnO_4 0,1 N
b) 101 mL de disolución de KMnO_4 0,1 N

Datos: $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77 \text{ V}$ $E^\circ \text{KMnO}_4/\text{Mn}^{2+} = 1.51 \text{ V}$

3-16 Todas las reacciones redox del ciclo de Krebs utilizan NAD^+ como aceptor de electrones, excepto la oxidación del succinato a fumarato que utiliza FAD , de acuerdo a la siguiente reacción:



en la que participan las siguientes semirreacciones



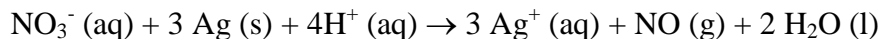
a) considerando estos valores de E° y el de la reducción de la semirreacción NAD/NADH ($E^\circ = -0,32 \text{ V}$), indique cuál de los cofactores producirá un valor de ΔG° negativo para la reacción.

b) ¿Cuál será la relación de concentraciones de productos / reactivos utilizando FAD que dará un valor de $\Delta G = 0$, para la reacción a 37°C ? repita los cálculos para NAD^+

c) Suponga que en el equilibrio la relación de concentraciones $\text{NADH}/\text{NAD}^+ = 0,01$ y de $\text{FADH}_2/\text{FAD} = 0,01$, cómo será la relación fumarato/succinato si la reacción utilizara FAD y si la reacción utilizara NAD^+ ? ¿Por qué el FAD es un aceptor de electrones más adecuado para esta reacción que el NAD^+ ?

Dato adicional: $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{NADH} \quad E^\circ = -0,32 \text{ v}$

3-17 Dada la reacción:



En la que el $\text{pH} = 3,6$ y la $[\text{NO}_3^-] = [\text{Ag}^+] = 1 \text{ M}$ y $p_{\text{NO}} = 1 \text{ atm}$.

a) Calcule el valor del potencial de Nernst y determine si la reacción es espontánea a ese pH

b) Calcule el pH para que la reacción alcance el estado de equilibrio

(Datos, $E^\circ (\text{NO}_2^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$)

3-18 Las sales del ácido sulfhídrico (sulfuros) se utilizan en numerosas aplicaciones, tanto industriales (pinturas, semiconductores,...) como clínicas (tratamientos dermatológicos). Uno de los usos conocidos del sulfuro de sodio es la eliminación de pelo de las pieles de vacuno en los procesos tradicionales del curtido. Las concentraciones de sulfuro requeridas para esta operación varían entre 2 y 3 % del peso de la piel. El coste medioambiental de estos procesos comporta unos vertidos de aguas residuales con un alto contenido en sólidos suspendidos, en materia orgánica y concentraciones elevadas de sulfuro. La normativa de vertido de aguas, que regula en cada cuenca los niveles máximos que pueden contener las aguas de vertido, establece valores máximos de concentración para el sulfuro en aguas de 100 mg/L.

Un método clásico para la determinación de la concentración de sulfuro en aguas se basa en la oxidación del sulfuro a azufre elemental, mediante la adición de un exceso de iodo en medio ácido (tamponado a $\text{pH} 5,5$ con HAc/NaAc) y posterior valoración del exceso de iodo con tiosulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ que se oxida a tetrionato, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) utilizando almidón como indicador.

a) Escribe y ajusta todas las reacciones que tienen lugar en el método de determinación indicado.

b) Calcula la concentración de H_2S en un agua residual procedente de una curtiduría que se ha analizado según el siguiente procedimiento: 200 mL de muestra de agua acidificada a $\text{pH} 5,5$ se le añaden 20 mL de disolución de I_2 0.015M, se agita un momento y se añaden 5 gotas de indicador. La disolución se valora con tiosulfato sódico 0.02 M consumiéndose 17.8 mL

c) Indica si el agua residual cumple con la normativa