

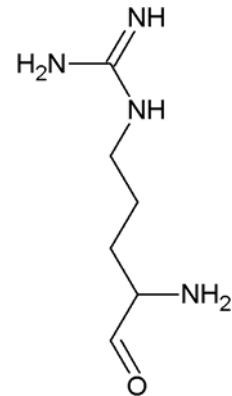
5. PROBLEMAS SOBRE EQUILIBRIOS ACIDO – BASE & AMINOACIDOS

Para realizar estos problemas se aconseja consultar una tabla con las propiedades de los aminoácidos proteinógenos, que se puede encontrar en cualquier manual de Bioquímica, o bien la que se adjunta al final.

1. ¿Cuál es el rango de concentración de hidrogeniones en el plasma de sangre humana, cuyo pH debe estar comprendido entre 7.35 y 7.45?
2. Sean los siguientes ácidos: ácido bórico, $pK_a = 9.23$ (primera disociación); ácido láctico, $pK_a = 3.86$; metilamina, $pK_a = 10.63$; ácido palmítico, $pK_a = 4.78$ y ácido pirúvico, $pK_a = 2.39$:
 - a) Escriba la fórmula de dichos ácidos y de sus bases conjugadas.
 - b) Ordene los ácidos de mayor a menor de acuerdo con su fuerza de disociación.
 - c) ¿En qué rango(s) de pH actuaría cada par de ácido – base conjugada como sistema tampón? ¿Cuál de ellos podría utilizarse para preparar una solución tampón a $pH = 7$?
3. Calcule la relación entre las concentraciones de ácido carbónico y de bicarbonato en sangre ($pH = 7.4$), siendo la K_a de este equilibrio igual a $7.94 \cdot 10^{-7}$.
4. ¿Cuál es el pH de las siguientes mezclas de disoluciones amortiguadoras?
 - a) ácido láctico 1 M y lactato de sodio 0.5 M ($K_a = 1.38 \cdot 10^{-4}$).
 - b) amoníaco 0.5 M e ion amonio 0.7 M ($pK_a = 9.25$).
- 6.

6. Si el pK_a de la aspirina (ácido acetilsalicílico) es de 3.5, indique razonadamente:
- si la aspirina es un ácido ó una base débil.
 - ¿Cuál es la forma predominante en el estómago ($pH = 2$)? Base su respuesta en la ecuación de Henderson-Hasselbalch
 - ¿Cuál es la forma predominante en sangre ($pH = 7.4$)? Base su respuesta en la ecuación de Henderson-Hasselbalch.
7. Teniendo en cuenta que la K_b del ion amonio es $1.78 \cdot 10^{-5}$, calcule la proporción relativa de iones amonio y amoniaco en sangre.
8. Sea una solución acuosa de Gly 0.1 M. Calcule la concentración de las distintas especies iónicas a $pH = 0$, $pH = pI$ y $pH = 14$. Indique los equilibrios que se establecen entre las distintas formas iónicas en todo el rango de pH .
9. Si se tiene una solución de Ala y Asn, ¿es posible separarlos por electroforesis en papel a $pH = 6.0$? ¿Por qué?
- Escriba la fórmula desarrollada y calcule la carga neta de ambos aminoácidos a $pH = 6.0$.
 - ¿En que condiciones de pH sería posible separar estos dos aminoácidos?
10. Escriba la forma que presenta cada uno de los siguientes aminoácidos a $pH = 8$: Ile, Thr, Asp & Lys.
11. ¿Cuál es la concentración de cada una de las formas iónicas del aminoácido lisina en una solución 0.01 M y $pH = 9.4$?
12. En una disolución de histidina a $pH = 7$ determinar:
- Las formas del aminoácido presentes en la disolución y su abundancia relativa.
 - La carga promedio de una molécula de histidina a ese pH .
 - El punto isoeléctrico.

13. Considere el siguiente aminoácido y sus valores de pK_a : $pK_C = 2.17$;
 $pK_N = 9.04$; $pK_R = 12.48$.



- ¿De qué aminoácido se trata?
- Dibuje la estructura del aminoácido al cambiar el pH de la disolución de muy ácido a muy básico.
- ¿Qué forma del aminoácido se encuentra presente en el punto isoeléctrico?
- Calcule el punto isoeléctrico.
- ¿En qué dirección se moverá el aminoácido cuando se coloque en un campo eléctrico a valores de pH de 3 y 9?

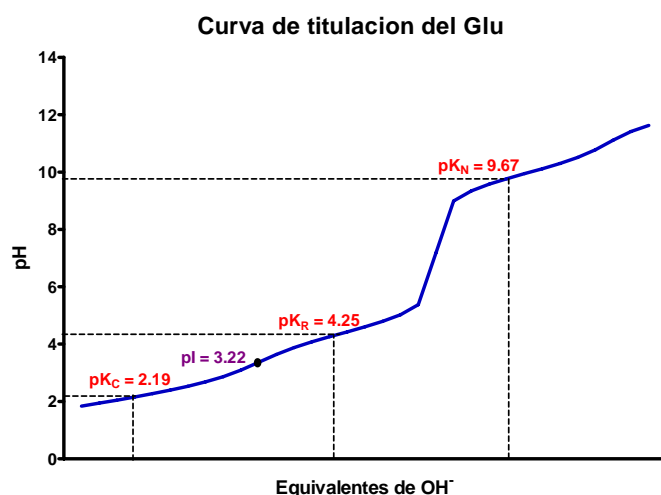
14. Aplicando la ecuación de Henderson-Hasselbalch, calcular la relación de concentraciones de las formas predominantes de la glicina (pK_a : 2,3 y 9,6) a: **a)** pH = 1; **b)** pH = 9.6; **c)** pH = 6.

15. La Treonina tiene un $pK_{a1} = 2.1$ y un $pK_{a2} = 9.1$. Utilice la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular la proporción de formas protonadas y desprotonadas a pH= 1.5 y pH = 10.0.

16. Dados los siguientes aminoácidos: leucina, histidina y aspartato,

- Escriba los diferentes estados de ionización.
- ¿Qué estado de ionización predominará a pH 1, 3, 7 y 11?
- Calcular el pl de cada uno de ellos.
- Elija de entre estos tres aminoácidos, uno que tampone adecuadamente a pH 2, 6, 9 y 12.

17. En el tema 4 aparece la siguiente figura que muestra la curva de valoración del glutamato, donde se indican los valores para cada uno de los pK.



- a) Escriba las diferentes formas iónicas que presentaría el ácido glutámico en los diferentes tramos de la curva de valoración.
- b) Identifique los puntos de la gráfica en los que la carga neta media sea -2.0, -0.5 y +1.
- c) Identifique el punto en el que el $\text{pH} = \text{pI}$
- d) Indique el punto donde el grupo ionizable de la cadena lateral se ha titulado completamente.
- e) Indique los rangos de pH en los que el glutamato podría actuar como tampón.
- f) ¿A qué pH dicho aminoácido no se movería en un campo eléctrico?
18. Prediga el movimiento relativo de una mezcla de Leu, His y Asp en distintas electroforesis en papel llevadas a cabo a $\text{pH} = 2, 6$ y 11 .
19. Determine la dirección y la velocidad relativa de migración de cada componente en cada una de las siguientes mezclas de aminoácidos:
- a) Val, Glu & His a $\text{pH} = 7.6$
- b) Gly, Phe & Ser a $\text{pH} = 5.7$
- c) Gly, Phe & Ser a $\text{pH} = 5.5$
- d) Gly, Phe & Ser a $\text{pH} = 6.0$
20. Se practicó una electroforesis sobre papel, a $\text{pH} 6,0$, de una mezcla de Gly, Ala, Glu, Lys, Arg & Ser. Determine:
- a) ¿Cuál(es) de los compuestos se mueve hacia el ánodo?
- b) ¿Cuál de ellos emigra hacia el cátodo?
- c) ¿Cuál de ellos permanece en, o cerca de, el origen?
21. Si un compuesto tiene dos grupos ionizables, siendo K_{a1} y K_{a2} las constantes de disociación ácida de cada uno, ¿cómo se podría calcular el valor del pI si se conocen los valores de K_{a1} y K_{a2} ?
22. Para la mayoría de los aminoácidos libres, el valor pK_a del $\alpha\text{-COOH}$ es aproximadamente 2.0. Sin embargo, cuando el mismo grupo se sitúa en el extremo carboxilo de un polipéptido, su pK_a es cercano a 4.0. ¿Cómo se explicaría esto?

23. a) Compruebe que cuando $\text{pH} = \text{pK}_a$, entonces $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$ y explicar qué relación tiene dicha proporción con la capacidad tamponante del par ácido-base.
- b) Calcule la proporción de $[\text{A}^-]$ y $[\text{AH}]$ cuando $\text{pH} = \text{pK}_a + 1$ y cuando $\text{pH} = \text{pK}_a + 2$.
25. Compruebe, utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch, que efectivamente se cumple que para un aminoácido neutro el $\text{pI} = \frac{1}{2} (\text{pK}_C + \text{pK}_N)$ [sugerencia: emplear la glicina como aminoácido modelo]. Realice el mismo estudio para un aminoácido ácido y para otro básico.

Tabla resumen de las propiedades de los aminoácidos proteinógenos

Aminoácido	Código 1 letra	Código 3 letras	Pm medio (Da)	pI	pK _C	pK _N	pK _R
Alanina	A	Ala	89.09404	6.01	2.35	9.87	-
Cisteína	C	Cys	121.15404	5.05	1.92	10.70	8.18
Ácido aspártico	D	Asp	133.10384	2.85	1.99	9.90	3.90
Ácido glutámico	E	Glu	147.13074	3.15	2.10	9.47	4.07
Fenilalanina	F	Phe	165.19184	5.49	2.20	9.31	-
Glicina	G	Gly	75.06714	6.06	2.35	9.78	-
Histidina	H	His	155.15634	7.60	1.80	9.33	6.04
Isoleucina	I	Ile	131.17464	6.05	2.32	9.76	-
Lisina	K	Lys	146.18934	9.60	2.16	9.06	10.54
Leucina	L	Leu	131.17464	6.01	2.33	9.74	-
Metionina	M	Met	149.20784	5.74	2.13	9.28	-
Asparragina	N	Asn	132.11904	5.41	2.14	8.72	-
Prolina	P	Pro	115.13194	6.30	1.95	10.64	
Glutamina	Q	Gln	146.14594	5.65	2.17	9.13	-
Arginina	R	Arg	174.20274	10.76	1.82	8.99	12.48
Serina	S	Ser	105.09344	5.68	2.19	9.21	-
Treonina	T	Thr	119.12034	5.60	2.09	9.10	-
Valina	V	Val	117.14784	6.00	2.39	9.74	-
Triptófano	W	Trp	204.22844	5.89	2.46	9.41	-
Tirosina	Y	Tyr	181.19124	5.64	2.20	9.21	10.46

Modificado de: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Amino_acids

Creative Commons Attribution-Share Alike license