

III. DISTRIBUCION IONICA ALREDEDOR DE UN COLOIDE O MACROION EN SOLUCION.

III.1. Ecuación de Poisson-Boltzmann.

El análisis de la interacción entre las cargas fijas a una partícula (coloide o macroion) y los iones móviles que la rodean se realiza mediante la ecuación de Poisson-Boltzmann (33 y 34). Dada una partícula con una distribución promedio de cargas fijas y con un sistema de referencia solidario a la misma, la función potencial eléctrico con respecto a ese sistema se obtiene mediante la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi = -(4\pi/\epsilon_1)(\rho_f + \rho_m) \quad (\text{III.1})$$

donde el significado de cada símbolo es el siguiente:

∇^2 operador laplaciano.

ϵ_1 constante dieléctrica del solvente.

ρ_f densidad volumétrica de cargas fijas.

ρ_m densidad volumétrica de cargas móviles.

En la ecuación (III.1) el potencial eléctrico Ψ y la densidad de carga ρ_m son promedios estadísticos y ρ_f es distinto de cero solo dentro de una región bien definida del espacio. Suponiendo que las cargas fijas en la partícula son negativas, la ecuación de Poisson-Boltzmann se obtiene reemplazando en la ec. (III.1) a ρ_m por la expresión siguiente:

$$\rho_m = Ze[c_+(r) - c_-(r)] \quad (\text{III.2})$$

donde Z es la valencia de los iones ($Z_+ = Z_- = Z$), e es la carga del electrón, $c_+(r)$ y $c_-(r)$ son las concentraciones numéricas de cationes y aniones respectivamente que se calculan mediante las distribuciones de Boltzmann siguientes:

$$c_+(r) = c_+(r_0) \exp(-Ze\Psi(r)/KT) \quad (\text{III.3})$$

$$c_-(r) = c_-(r_0) \exp(+Ze\Psi(r)/KT) \quad (\text{III.4})$$

donde $c_+(r_0)$ y $c_-(r_0)$ son las concentraciones numéricas de cationes y aniones respectivamente en el punto de referencia r_0 para el cual $\Psi(r_0)=0$, K es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

III.2 Dos placas cargadas paralelas sumergidas en una solución salina

Este sistema es analizado por VERWEY y OVERBEEK (35). Suponen que las placas tienen una extensión infinita, que las caras planas enfrentadas están a una distancia $2d$ y tienen una densidad superficial de carga uniforme, σ . Despreciando efectos de borde, el potencial, Ψ , y la densidad de carga, ρ_m , dependen solo de la coordenada (x) normal a las placas. En estas condiciones, la ecuación de Poisson-Boltzmann (III.1) para la región $0 < x < 2d$ resulta:

$$d^2\Psi/dx^2 = -(4\pi/\epsilon_1)\rho_m \quad (\text{III.5})$$

donde:

$$\begin{aligned} \rho_m &= e\{c_+(x=\infty)\exp(-Ze\Psi/KT) - c_-(x=\infty)\exp(+Ze\Psi/KT)\} \\ &= 2ec_0\sinh(Ze\Psi/KT) \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

aquí $c_+(x=\infty) = c_-(x=\infty) = c_0$ y c_0 es el número de iones por cm^3 lejos de las superficies donde el potencial eléctrico se anula. Si se definen las magnitudes dimensionales :

$$y = Ze\Psi/KT, \quad z = Ze\Psi_0/KT \quad \text{y} \quad \xi = \kappa x \quad (\text{III.7})$$

donde Ψ_0 es el potencial eléctrico sobre las placas y

$$\kappa = (8\pi c_0 Z^2 e^2 / \epsilon_1 K T)^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

es la constante de Debye-Hückel

$$d^2y/d\xi^2 = \sinh y \quad (\text{III.9})$$

con las condiciones de contorno siguientes:

$$y = Ze\psi(d)/KT = u \quad \text{y} \quad dy/d\xi = 0 \quad \text{para } x=d \quad (\text{III.10})$$

Integrando una vez la ecuación (III.9) se obtiene:

$$dy/d\xi = -[2 \cosh(y) - 2 \cosh(u)]^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

A fin de encontrar la función potencial eléctrico se integra una segunda vez y resulta:

$$\int_z^u [2 \cosh(y) - 2 \cosh(u)]^{-1/2} dy = -\kappa d \quad (\text{III.12})$$

Una vez hallado el valor del potencial eléctrico (adimensional), u , a media distancia entre las placas, d , se obtiene el potencial eléctrico y en función de x empleando nuevamente la ecuación (III.11):

$$\int_z^y [2 \cosh(y) - 2 \cosh(u)]^{-1/2} dy = -\kappa x \quad (\text{III.13})$$

Si no existe interacción entre las placas, es decir si el potencial eléctrico y su derivada $dy/d\xi$ se anulan para $d=\infty$, la solución de la ecuación (III.9) es:

$$ey/2 = \{e^{z/2} + 1 + (e^{z/2} - 1)e^{-\xi}\} / \{e^{z/2} + 1 - (e^{z/2} - 1)e^{-\xi}\} \quad (\text{III.14})$$

Para $\xi \gg 1$ y z arbitrario:

$$y = 4\mathcal{V}e^{-\xi} \quad \text{con} \quad \mathcal{V} = (e^{z/2} - 1) / (e^{z/2} + 1) \quad (\text{III.15})$$

La relación entre la densidad superficial de carga y el campo eléctrico para $x=0$ se obtiene mediante la ley de Gauss de la electrostática y vale:

$$\sigma = -(\epsilon_1/4\pi)(d\psi/dx)_{x=0} \quad (\text{III.16})$$

La Figura III.1 muestra una representación esquemática del potencial eléctrico entre dos placas en interacción en comparación con el de la región exterior a las mismas.

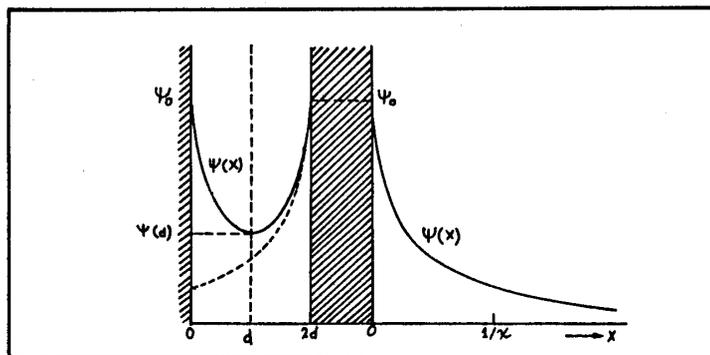


Figura III.1

III.3 Macroiones cilíndricos en solución con exceso de sal.

ALEXANDROWICZ (38) aplica la ecuación de Poisson-Boltzmann a una solución de macroiones cilíndricos, de radio a y longitud L con N cargas fijas distribuidas uniformemente sobre su superficie. La valencia de los iones de la sal adicionada la elige $Z=1$.

Realiza las siguientes suposiciones:

- Los cilindros en solución están dispuestos en forma paralela y son equidistantes, a una distancia $2R$ entre sus ejes.
- El potencial eléctrico ψ tiene simetría cilíndrica alrededor de cada partícula.
- El valor absoluto del potencial eléctrico, $|\psi|$, que es máximo sobre la superficie de los cilindros, pasa por un mínimo ($(\nabla\psi)_{R=0}$) en la superficie del subvolumen cilíndrico de radio R que encierra a cada macroion. Este mínimo es el mismo para todos los macroiones del conjunto (solución).

-El subvolumen mencionado arriba, denominado tambien "volumen libre", coincide con el ocupado en promedio por cada macroion en la solución, es decir:

$$\pi R^2 L = c_1^{-1} \quad (\text{III.17})$$

donde c_1 es el número promedio de macroiones por unidad de volumen en la solución.

-El sistema de varillas cargadas se encuentran en equilibrio de diálisis con una solución salina.

Con la condición $(\nabla\psi)_{R=0}$ se establece la electro-neutralidad en cada subvolumen. Pero además existe una diferencia de potencial entre las capas superficiales de los subvolumenes por un lado y la solución salina externa por el otro. Esto se muestra en la Figura III.2 que es una representación esquemática del potencial eléctrico ψ dentro de la solución de polielectrolito y fuera de ella.

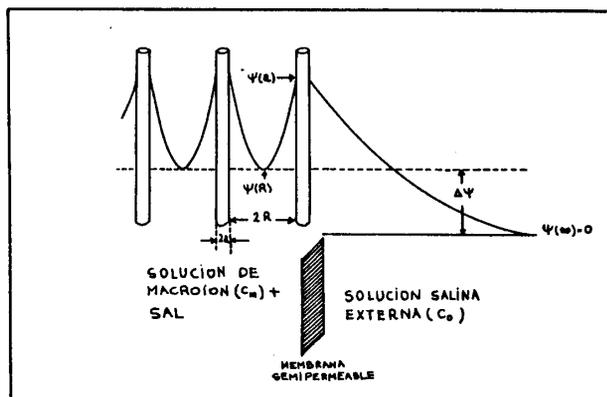


Figura III.2

La ecuación de Poisson-Boltzmann (III.5) para este sistema se escribe:

$$(1/r)(d/dr)[r(d\psi/dr)] = -(8\pi e/\epsilon_1)c_o \sinh(e\psi/KT) \quad (\text{III.18})$$

Esta ecuación difiere de la presentada por ALEXANDROWICZ (38) debido a un cambio en la elección del punto de referen-

cia para el potencial nulo. Mientras que en aquel trabajo se hace cero el potencial en la periferia de los subvolumenes cilindricos de radio R, aquí tomamos como referencia un punto dentro del solvente en equilibrio de diálisis con la solución de macroiones, $r_0 = \infty$.

Para ρ_m se usó la ec.(III.6), con $c_+(r=\infty) = c_-(r=\infty) = c_0$, donde c_0 es el número de iones por cm^3 en la solución salina externa.

Las condiciones de contorno para la ecuación (III.18) son las siguientes:

$$d\Psi/dr]_{r=R} = 0 \quad , \quad d\Psi/dr]_{r=a} = -(4\pi/\epsilon_1) \quad (\text{III.19})$$

donde $\sigma = -Ne/(2\pi aL)$ es la densidad superficial de carga.

Introduciendo el potencial adimensional $y = e\Psi/KT$ y la distancia adimensional $x = \kappa r$, donde κ es la constante de Debye-Hückel dada en la ecuación (III.8), la ecuación de Poisson-Boltzmann se reduce a:

$$(1/x)(d/dx)[x(dy/dx)] = \sinh y \quad (\text{III.20})$$

Esta última ecuación no tiene solución analítica, excepto para algunos casos especiales. Por ejemplo para potenciales débiles con $y \ll 1$ la ecuación (III.20) se transforma en la siguiente ecuación de Bessel modificada de orden cero:

$$x^2(d^2y/dx^2) + x(dy/dx) - x^2y = 0 \quad (\text{III.21})$$

Si no existe interacción entre los macroiones, es decir si $y(R=\infty) = 0$ la solución de esta ecuación es:

$$y^{(DH)} = (y_0^{(DH)}/K_0(x_0)) K_0(x) \quad y \ll 1 \quad (\text{III.22})$$

donde y_0 es el potencial en la superficie del cilindro $x_0 = \kappa a$ y $K_0(x)$ es la función modificada de Bessel de segunda clase y orden cero.

Relación entre la densidad numérica lineal de carga,

$\Psi = N/L$, y el potencial eléctrico y_0 :

El campo eléctrico en la superficie del cilindro se obtiene aplicando el teorema de Gauss del flujo eléctrico:

$$(dy^{(DH)}/dx)_{x_0} = -2(N/L)e^2/(x_0\epsilon_1KT) \quad (\text{III.23})$$

Otra expresión para el campo eléctrico en la superficie se encuentra derivando $y_0^{(DH)}$ de la ecuación (III.22) respecto de x

$$(dy^{(DH)}/dx)_{x_0} = -y_0^{(DH)}K_1(x_0)/K_0(x_0) \quad (\text{III.24})$$

Igualando las ecuaciones (III.23) y (III.24) resulta la siguiente expresión para $y_0^{(DH)}$

$$y_0^{(DH)} = (2e^2/\epsilon_1KT)(N/L)[K_0(x_0)/x_0K_1(x_0)] \quad (\text{III.25})$$

Para eliminar la restricción de validez para potenciales pequeños se introduce un factor de corrección β dependiente de x_0 e y_0 que se determina mediante la integración numérica de la ecuación (III.20). Este procedimiento es realizado por STIGTER (37).

$$y_0 = [1/\beta(x_0, y_0)](2e^2/\epsilon_1KT)(N/L)[K_0(x_0)/x_0K_1(x_0)] \quad (\text{III.26})$$

Para cilindros con una gran densidad de carga STIGTER (38) define una densidad de carga equivalente de manera que su curva potencial-distancia coincida en la región de potenciales pequeños ($y_0 \ll 1$) con la curva correspondiente al potencial de Debye-Hückel de la ecuación (III.22). En la Fig. III.3 se aclara esta definición.

Para encontrar la densidad de carga equivalente se realizan las mismas operaciones que llevaron a las ecuaciones (III.23) y (III.24) pero correspondientes a superficies cilíndricas con radio arbitrario x en lugar de x_0 . Se llega a la siguiente expresión para la densidad lineal numérica de carga equivalente

$$V_e = [\epsilon_1 K T / (2e^2)] [y_0 \langle DH \rangle / K_0(x_0)] \lim_{x \rightarrow 0} [x K_1(x)] \quad (\text{III.27})$$

El limite en la ecuación (III.27) vale 1. Además se define el factor de corrección $\chi(x_0, y_0) = y_0 / y_0 \langle DH \rangle$ que elimina la restricción de validez para potenciales pequeños. Este se encuentra resolviendo numéricamente la ecuación (III.20).

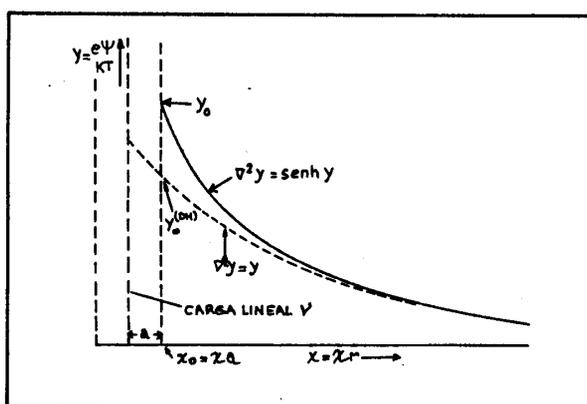


Figura III.3

Procediendo de esta manera se llega a la siguiente expresión para la densidad numérica lineal de carga equivalente

$$V_e = \{\epsilon_1 K T / [2e^2 \chi(x_0, y_0)]\} [y_0 / K_0(x_0)] \quad (\text{III.28})$$

STIGTER (37) tabula los factores de corrección $\beta(x_0, y_0)$ y $\chi(x_0, y_0)$.

Empleando las ecuaciones (III.22) y (III.27) el potencial lejos del macroion, donde $y \ll 1$, puede escribirse

$$\Psi = (2V_e e / \epsilon_1) K_0(\kappa r) \quad (\text{III.29})$$

Mientras que el campo eléctrico resulta

$$E = -\partial\psi/\partial r = (2v_+e/\epsilon_1)K K_1(K r) \quad (\text{III.30})$$

III.4. Condensación de contraiones.

G. S. MANNING⁽³⁹⁾ elaboró una teoría que analiza la interacción entre pequeños iones con macroiones cilíndricos. De acuerdo con esta teoría, los contraiones se "condensan" alrededor del polielectrolito cilíndrico hasta que la suma de sus cargas originales más las de los iones condensados cae a un valor característico dependiente de la valencia de los contraiones, de la constante dieléctrica del solvente y de la temperatura del sistema. La demostración de la condensación de contraiones está basada en un análisis de la interacción entre un cilindro cargado y iones pequeños según la teoría de la mecánica estadística para soluciones iónicas de Mayer. Este análisis muestra la divergencia de la energía libre cuando la densidad de carga lineal del macroion es mayor que un valor crítico y cuando la concentración de cilindros tiende a cero. Se define la densidad de carga adimensional $Q = (e^2/\epsilon_1 K T)(N/L)$ donde (N/L) es el número de cargas por unidad de longitud del macroion. El valor crítico de Q resulta ser $Q_{\text{crit.}} = |z|^{-1}$ donde z es la valencia de los contraiones. Para $z=1$ el valor crítico de la densidad lineal de carga real correspondiente es $e(N/L)_{\text{crit.}} = 6,6 \times 10^{-3}$ esu/cm. Si el parámetro Q es mayor que la unidad, y solo están presentes contraiones univalentes, entonces esos contraiones se condensan en la línea cargada hasta que el valor neto de Q sea igual a 1.

Un concepto fundamental de la teoría de condensación es que después de ocurrida la misma, esto es, cuando $Q = Q_{\text{crit.}}$, toda interacción entre los iones sin condensar y la entidad compuesta por el cilindro más los iones condensados puede tratarse mediante la aproximación de Debye-Hückel.

En un trabajo posterior ⁽⁴⁰⁾ MANNING cuantifica el volumen de la solución dentro del cual están localizados los contraiones condensados. Supone que los contraiones condensados ocupan una capa cilíndrica libre de coiones de volumen

V_p rodeando al polion. Aunque los contraiones condensados están atrapados radialmente, se los considera libre de trasladarse sobre la superficie del macroion, es decir se los considera territorialmente ligados. La carga del macroion se reemplaza por una línea de cargas discretas igualmente espaciadas. Para el caso de macroiones de ADN los contraiones ligados ($1-Q^{-1}=0,76$ por grupo fosfato) ocupan una región que se extiende radialmente desde la superficie de la molécula (radio= 10Å) hasta una distancia de 7Å .

III.5. Cálculo aproximado de la distribución de iones alrededor de macroiones cilíndricos en solución.

-Sin exceso de sal:

La distribución de los iones alrededor de los macroiones de una solución, es determinada en forma aproximada por F.OOSAWA (41) empleando un modelo de "dos fases" que se explica a continuación.

En la figura III.4, r es la distancia al eje del cilindro, $r=R$ es la periferia del subvolumen de cada macroion definido en la sección III.3 y $r=b$ determina la superficie cilíndrica de separación entre "dos fases", la fase de contraiones ligados (pero móviles) al macroion (región $a < r < b$) y la fase de contraiones libres (región $b < r < R$).

La distribución de equilibrio entre los iones libres y ligados se expresa, de la siguiente manera:

$$N_B/v = \{(N-N_B)/[(V/M)-v]\} \exp(-e\delta\psi/KT) \quad (\text{III.31})$$

donde el significado de cada símbolo es el siguiente:

M : número de macroiones de la solución.

V : volumen de la solución.

N_B : número de contraiones ligados al macroion

v : volumen aparente del macroion (cilindro de longitud L y radio b).

$\delta\psi = \psi_1 - \psi_2$ es la diferencia de potencial promedio entre la región interna (con potencial ψ_1) y la región externa (con

potencial Ψ_*). Esta diferencia de potencial promedio, $\delta\Psi$, es una función de $(N-N_B)$ y del tamaño y forma del macroion. Para el modelo cilíndrico se expresa aproximadamente mediante la siguiente relación:

$$\delta\Psi = -[2e(N-N_B)/\epsilon_1 L] \ln(R/b) \quad (\text{III.32})$$

Reemplazando la ecuación (III.32) en la ecuación (III.31) y definiendo la fracción de volumen de contraiones ligados $f=Mv/V$ y el grado de disociación $\xi=(N-N_B)/N$, la ecuación que determina el equilibrio entre iones libres y ligados resulta:

$$\ln[(1-\xi)/\xi] = \ln[f/(1-f)] + \xi Q \ln(1/f) \quad (\text{III.33})$$

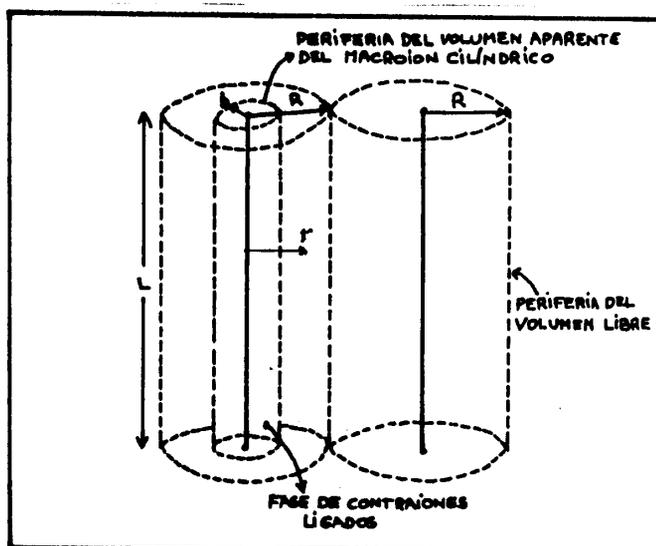


Figura III.4

donde $Q=(e^2/\epsilon_1 KT)(N/L)$.

-Con exceso de sal:

Si J es el número total de moléculas de sal en la solución y se supone $Jv/NV = j \ll 1$ (pequeña concentración sa-

lina), la ecuación de equilibrio iónico (III.33) se transforma de la siguiente manera

$$\ln\left[\frac{1-\xi}{\xi+j/f}\right] = \ln\left[\frac{f}{1-f}\right] + \xi Q \ln(1/f) \quad (\text{III.34})$$

OOSAWA⁽⁴²⁾ fue capaz de predecir el fenómeno de condensación de contraiones empleando el modelo en dos fases para describir la distribución de contraiones y encontró el mismo valor crítico para el parámetro Q , que la teoría más rigurosa de MANNING (sección III.4). El requerimiento matemático para la condensación de contraiones establecido por el modelo de dos fases es que la concentración de macroiones sea nula. Sin embargo también a la luz de este modelo se prueba que la condensación de contraiones es numéricamente insensible de la concentración especialmente para concentración de volumen menores que 0,1⁽⁴²⁾.