

POLIELECTROLITOS LINEALES EN SOLUCIÓN DE VALENCIA MIXTA: ANÁLISIS DE POISSON-BOLTZMANN DE EXPERIMENTOS DE CONDUCTOMETRÍA

O. Olguin, S. Guidugli, M. Villegas, J. C. Benegas *

Departamento de Física, Instituto de Matemática Aplicada (IMASL) Facultad de Ciencias Físicas Matemáticas y Naturales, Universidad Nacional de San Luis, Ejército de los Andes 950, (5700) San Luis.

La ecuación de Poisson-Boltzmann (P-B) es resuelta numéricamente en geometría cilíndrica para tratar las interacciones electrostáticas de una solución acuosa conteniendo polielectrolitos lineales y sales simples de contraiones de valencia mixta. Se desarrolla el concepto de contraion condensado o ligado territorialmente para calcular las fracción libre y ligada al polielectrolito de las especies iónicas presentes. Los resultados son comparados con los datos experimentales de conductometría y con los de cálculos obtenidos por medio de una extensión de la teoría de Condensación de Contraiones (C-C). La solución de la ecuación de P-B reproduce correctamente estos resultados en toda la titulación, aunque con diferencias a muy bajos valores de la sal 1:2.

The Poisson-Boltzmann (P-B) equation is solve numerically to study the polyelectrolytic interactions in aqueous solutions of linear polyelectrolytes in the presence of mono and divalent counterions. Free and territorially binded counterions are defined and the results are compared with conductometric experimental date and with calculations obtained by the application of the Counterion-Condensation (C-C) theory. Our results reproduce correctly these data along the whole titration, with same defferences at very low values of the 1:2 salt.

I. INTRODUCCIÓN

La descripción de las interacciones polielectrolíticas conteniendo contraiones de valencia mixta es de gran importancia teórica y práctica. Una pequeña cantidad de iones divalentes puede provocar grandes alteraciones en el sistema, modificando o alterando el rol biológico de los polímeros iónicos involucrados.

El objetivo de este trabajo es desarrollar una solución numérica de la ecuación de Poisson-Boltzmann para un sistema polielectrolito lineal en solución acuosa conteniendo sales simples con contraiones de distinta valencia. La geometría es cilíndrica y el modelo se lo denomina generalmente de celdas¹. Este modelo tiene la ventaja de introducir la concentración polimérica de manera autoconsistente y de permitir el conocimiento de la distribución radial de todas las especies de iones simples presentes.

En la descripción de los experimentos de conductometría nos interesa conocer la fracción de iones "libres" y de aquellos "condensados", o captados por el campo eléctrico del polielectrolito². Por analogía con el concepto de volumen de condensación de la teoría de condensación de contraiones, consideraremos en este trabajo que todos aquellos

contraiones contenidos entre el radio a del polielectrolito y la distancia $a+\Delta$, en la cual la interacción atractiva electrostática es igualada por la térmica dispersiva, son considerados "ligados territorialmente" al polion. Los que están fuera de este volumen los consideramos libres. Los resultados de este cálculo son comparados con los datos experimentales de experimentos conductométricos²⁻⁵ realizados en ácidos poliacrílico y polimetacrílico en soluciones conteniendo sales 1:1 de diversos contraiones monovalentes (Li , Ne ó K) y divalentes (Mg).

II. TEORÍA

La descripción de una solución polielectrolítica, formada por un solvente de constante dieléctrica ϵ que contiene iones de distinto tipo y carga y poliones (polímeros ionizados), puede ser realizada mediante la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann (P-B). Nuestro interés son los polielectrolitos lineales y por lo tanto desarrollamos una solución para geometría cilíndrica a la que se denomina *Modelos de Celdas*¹, el cual se representa en detalle en la Fig. 1. En el centro de cada celda se encuentra localizada una cadena polimérica. El radio de esta celda

(*) Investigador CONICET

queda determinado autoconsistentemente por la concentración del polímero. Los iones en la solución que rodea al polímero se toman como cargas puntuales no correlacionadas inmersas en un medio de permitividad eléctrica constante. Su tipo y cantidad están determinados por el requerimiento de electro-neutralidad de la solución³.

Fijado el ion central de radio a , el resto del volumen se lo considera como una densidad de carga continua que se supone responde a una ley de distribución de Boltzmann.

Bajo estas hipótesis si en la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = \frac{-4\pi\xi}{\epsilon}$$

utilizamos para la densidad de carga la forma:

$$\xi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n C_i z_i q \exp\left(\frac{-q z_i \psi(\vec{r})}{k_B T}\right)$$

donde q es la carga electrónica, K_B la Constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, C_i la concentración y z_i la valencia de la especie i . La suma se realiza sobre todas las especies iónicas existentes. Obtenemos así la ecuación de Poisson-Boltzmann (P-B):

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = \frac{-4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^n C_i z_i q \exp\left(\frac{-q z_i \psi(\vec{r})}{k_B T}\right)$$

Para resolver la ecuación se imponen las siguientes condiciones de contorno (la distancia desde el eje del cilindro se indica por ρ):

- El potencial tiene que ser mínimo a una distancia equidistante de los ejes de dos celdas adyacentes, es decir, en el borde de las mismas:

$$\left. \frac{d\psi(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=R} = 0$$

- Siguiendo la ley de Gauss, sobre la superficie del polielectrolito tenemos:

$$\left. \frac{d\psi(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=a} = \frac{-4\pi\sigma}{\epsilon} = \frac{-2qz}{ab\epsilon}$$

donde σ es la densidad de carga superficial y b la distancia entre cargas.

- Arbitrariamente se toma el cero del potencial en la superficie de la celda:

$$\psi(\rho) \Big|_{\rho=R} = 0$$

Con estas condiciones se determina el potencial, usando el método numérico de cuarto orden de Runge-Kutta² y con él la función de distribución de los iones pequeños entorno al polion.

Podemos ahora calcular el número de iones que se encuentra dentro de una cierta distancia desde la superficie del polímero por unidad de carga polimérica (o grupo monomérico), r_i , integrando la densidad de carga de tal ion:

$$r_i(\Delta) = \frac{2\pi b}{qC_p} \int_a^{a+\Delta} \xi_i(\rho) \rho d\rho$$

En analogía a la teoría de condensación de contraiones, podemos imaginar a Δ como la distancia de corte, tal que para $\rho < (a + \Delta)$ los iones se consideran ligados territorialmente al macroion y para $\rho > (a + \Delta)$ se consideran libres.

III. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En el siguiente trabajo se ha seguido para el cálculo de fracción es libres, el criterio de M. Gueron y G. Weisbuch⁴, según el cual el límite de integración Δ corresponde al valor de ρ para el cual $e\psi = K_B T$.

En la región interna, $a < \rho < a + \Delta$, $e\psi / K_B T$ es grande de manera que el contenido de coiones será pequeño. En la región externa el pequeño valor de $e\psi / K_B T$ justifica no tener en cuenta la interacción polion-polion.

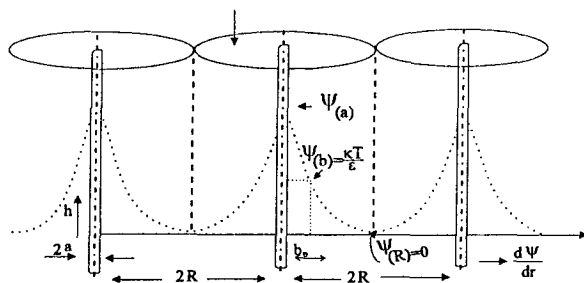


Fig. 1: Modelo de celdas. b_0 es la distancia reducida para el cual se cumple la condición $e\psi = k_B T$.

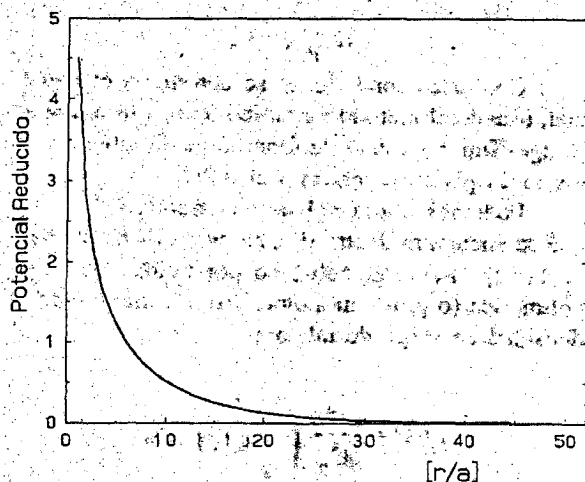


Fig. 2: Potencial electrostático reducido $\Phi(x)$, dado como una función de x para una concentración polimérica $C_p = 2\text{mM}$ en ausencia de sal simple ($C_m = 0$). Concentración de sal divalente agregada $C_d = 1\text{ mM}$.

En la Teoría de Condensación de Contraiones⁷ la separación entre iones libres y ligados (condensados) es directa, dado que en esta teoría se define el volumen de condensación dentro del cual se encuentra la fracción r_c de contraiones condensados.

En la Fig. 2, hemos representado la variación radial del potencial electrostático mientras que en la Fig. 3 mostramos

las distribuciones de iones mono y divalentes para un punto particular de la titulación. Con estas curvas y el criterio de integración adoptado podemos calcular la fracción de pequeños iones libres y condensados.

En la Fig. 4 representamos la fracción de contraiones monovalentes libres en función de la concentración de la sal 1:2, es decir de la concen-

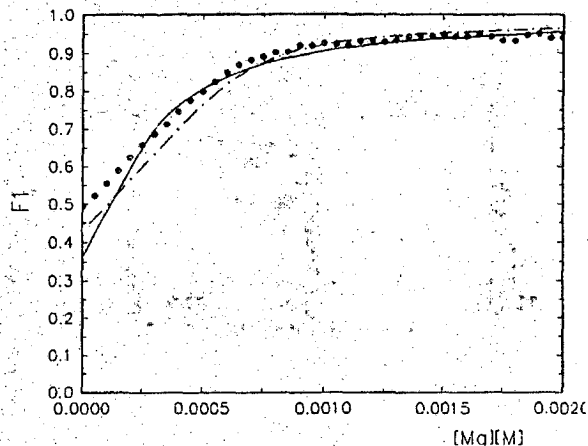


Fig. 4: Fracción de contraiones monovalentes libres en función de la concentración de la sal 1:2. ••• Datos experimentales; — Teoría P-B, - - - Teoría C-C.

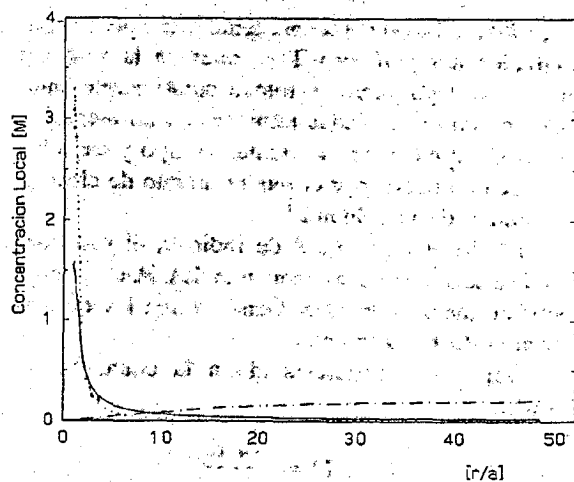


Fig. 3: Concentraciones calculadas (molar) de cationes mono y divalentes en función de la distancia reducida $x = r/a$. ••• C^{2+} (cationes divalentes); — ($C^+ * 10$) (cationes monovalentes); - - - ($C^- * 100$) (aniones monovalentes)

tración de contraiones divalentes presentes en solución. Observamos el buen acuerdo cualitativo con los datos experimentales y con los resultados teóricos de C-C. Existe sin embargo una diferencia de alrededor del 10% entre los cálculos realizados por los dos métodos en el punto inicial de la titulación.

En la Fig. 5 hemos graficado la fracción de contraiones divalentes libres. Observamos nuevamente el acuerdo cualitativo global y la pequeña discrepancia al comienzo de la titulación.

En la Fig. 6 hemos representado la fracción de carga polimérica compensada por los contraiones mono y divalentes "condensados". El buen acuerdo experimental-teórico permite apreciar el proceso de intercambio de iones que se produce durante la titulación. Al comienzo solo iones monovalentes tien-

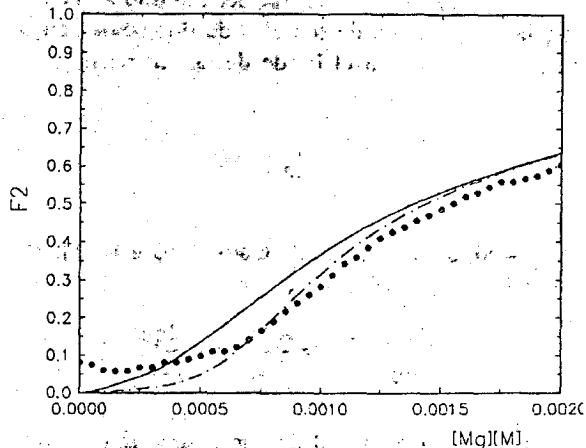


Fig. 5: Fracción de contraiones divalentes libres en función de la concentración de la sal 1:2. ••• Datos experimentales; — Teoría P-B, - - - Teoría C-C.

den a apantallar el campo eléctrico del polion. Estos iones monovalentes son paulatinamente reemplazados por los divalentes a medida que la concentración de estos últimos aumenta en la titulación.

La principal diferencia entre los dos cálculos teóricos reside en que al comienzo de la titulación C-C predice que todos los iones divalentes agregados a la solución son inmediatamente "condensados", con la consiguiente liberación de iones monovalentes. Esta diferencia que se refleja en la distribución de contraiones monovalentes libres (Fig. 4) es en parte motivada por la naturaleza continua de distribución de iones según Poisson-Boltzmann, en contraposición al modelo de dos estados propuestos por G. S. Manning⁷.

Esta línea de trabajo continua en nuestro grupo, dada la importancia de mostrar acuerdos y desacuerdos entre ambos enfoques teóricos y sus consecuencias fenomenológicas.

REFERENCIAS

1. Dolar D., Peterlin A., J. Chem. Phys. 50, 3011 (1969).
2. De Jong H., Lyklema J. and van Leeuwen H., Biophys. Chem. 27, 173 (1987).
3. Kvan, Bjarne. *Tesis Doctoral*, The University of Trondheim,

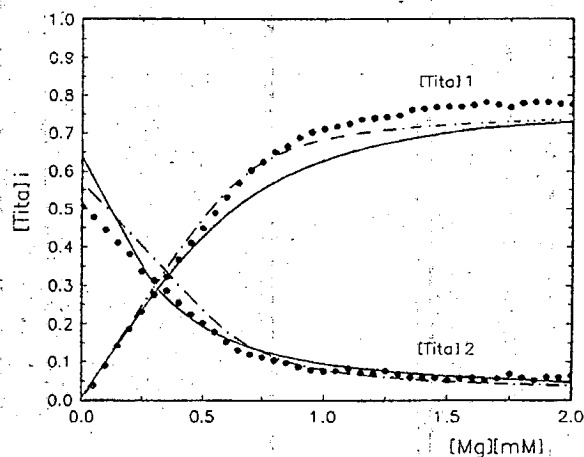


Fig. 6: Fracción de carga polimérica compensada por los contraiones mono y divalentes "condensados". *** Datos experimentales; — Teoría P-B, - - Teoría C-C.

The Norwegian Institute of Technology (1987).

4. Gueron M., Weisbuch G., J. of Phys. Chem., 83, 15 (1979).
5. Benegas J., Paoletti S., Cesaro A., van den Hoop, M. y van Leeuwen, H., Biophys. Chem. 42, 297-303 (1992).
6. Paoletti, S., Cesaro A., van den Hoop, M.A., Benegas J., Anales AFA 3, 439-442 (1991).
7. Manning G.S., Q. Rev. Biophys., 11, 179 (1978).

