

CONDENSACION DE CONTRAIONES SOBRE UN POLIELECTROLITO LINEAL: COMPETENCIA DE IONES MONO Y DIVALENTES

S. Paoletti, A. Cesaro

*Dipartimento di Biofisica, Biochimica e Chimica delle Macromolecole
Universita di Trieste, 34100, Trieste, Italia*

M.A.G.T. van den Hoop

*Department of Colloids and Physical Chemistry,
Wageningen University Wageningen, Holanda*

y J. C. Benegas*

*Escuela de Física, Instituto de Matemática Aplicada, Facultad de Ciencias Físicas,
Matemáticas y Naturales, Universidad Nacional de San Luis, 5700, San Luis.*

En este trabajo se considera el problema de describir las propiedades de polielectrolitos lineales en una solución conteniendo contraiones de distinta valencia. El procedimiento teórico consiste en escribir expresiones adecuadas para los distintos términos de la energía libre exceso del sistema, minimizando luego esta energía libre total con respecto a la cantidad total de contraiones condensados y a la fracción de una de las componentes con el fin de obtener las fracciones condensadas en equilibrio. Este procedimiento se realiza en el marco del modelo cuasi-químico de la teoría de Condensación de Contraiones (CC), desarrollada principalmente por G.S. Manning⁽¹⁾. Un excelente acuerdo se obtiene al comparar datos experimentales obtenidos por titulación conductométrica con el cálculo teórico de las fracciones condensadas de especies mono y divalentes.

I- TEORIA

Seguiremos aquí el formalismo de la teoría de Condensación de Contraiones (CC) para polielectrolitos lineales, en la forma desarrollada en trabajos previos de este grupo^(2,3). Como es usual, el polielectrolito lineal es idealizado por una cadena infinita de cargas puntuales separadas por una distancia b , que es la proyección sobre el eje del polímero de la distancia real entre dos cargas consecutivas. Se define así el parámetro densidad de carga, ξ , característico de esta teoría, mediante

$$\xi = l_b / b \quad (1)$$

donde l_b es la longitud de Bjerrum. Por simplicidad consideramos solamente dos tipos de contraiones de valencia, z_i y z_j , respectivamente. La energía libre total reducida es factorizada en dos términos, g^{el} y g^{mez} , que representan las contribuciones electrostáticas y las de entropía de mezcla, respectivamente.

De acuerdo con la teoría de CC tenemos,

$$g^{el} = - \xi (q_{ef})^2 \cdot \ln (1 - \exp (-\kappa b)) \quad (2)$$

donde q_{ef} es la carga "efectiva" de cada sitio ionizable y κ es la constante de Debye-Hückel.

Definiendo como r , r_i y r_j , las fracciones de contraiones condensados total, y de valencia z_i y z_j , respectivamente, podemos escribir:

$$r = r_i + r_j \quad (3)$$

La carga efectiva por grupo ionizable viene dada por:

$$q_{ef} = q_{estr} \cdot (1 - (r_i \cdot z_i + r_j \cdot z_j)) \quad (4)$$

donde q_{estr} es la carga (estructural) de cada grupo ionizable del polímero. En g^{mez} consideramos las siguientes contribuciones entrópicas de las distintas especies de iones móviles:

$$g^{mez} = (g_i)^{cond} + (g_j)^{cond} + (g_i)^{lib} + (g_j)^{lib} + g_{coion} + g_{solv} \quad (5)$$

donde

$$(g_i)^{cond} = r \cdot x_i \cdot \ln ((r \cdot x_i) / (1 + R_i \cdot v_p \cdot c_p)) \quad (6)$$

o

$$(g_j)^{cond} = r \cdot (1 - x_i) \cdot \ln ((r \cdot (1 - x_i)) / (R_j \cdot v_p \cdot c_p))$$

* Investigador CONICET

(7)

$$(g_j)^{\text{cond}} = r_i(1-x_i) \cdot \ln \left(\frac{r_i(1-x_i)}{R_j \cdot v_p c_p} \right)$$

$$(g_j)^{\text{lib}} = (1 + R_i - r_i x_i) \cdot \ln \left[\frac{(1 + R_i - r_i x_i)}{(1 + R_i) \cdot (1 - v_p c_p)} \right] \quad (8)$$

$$(g_j)^{\text{lib}} = (R_j - r_i(1-x_i)) \cdot \ln \left[\frac{(R_j - r_i(1-x_i))}{(R_j \cdot (1 - v_p c_p))} \right] \quad (9)$$

$$g_{\text{coion}} = (z_i R_i + z_j R_j) \cdot \ln(1/(1 - v_p c_p)) \quad (10)$$

donde $R_i(R_j) = c_i/c_p$ es la razón molar entre la concentración de la especie de valencia $z_i(z_j)$ y la concentración equivalente de grupos cargados del polielectrolito; v_p es el volumen molar de la fase condensada, expresada en litros por mol de cargas fijas.

Consideramos r y x_i , las variables independientes del sistema, en este caso la energía libre total debe ser un mínimo con respecto a dichas variables, o sea, se debe cumplir que:

$$\delta g^{\text{ion}} / \delta r = 0 \quad (12)$$

y

$$\delta g^{\text{ion}} / \delta x_i = 0 \quad (13)$$

Aplicando la condición de dilución límite⁽¹⁾, de la ecuación (12), obtenemos:

$$\xi \cdot (1 - r \cdot x_i (z_j - (z_j - z_i))) \cdot (z_i x_i + z_j (1 - x_i)) = 1 \quad (14)$$

Con esta condición en la ecuación (12) obtenemos una expresión analítica para el volumen de condensación, v_p . Finalmente, de la ecuación (13) obtenemos numéricamente el valor de equilibrio de la fracción x_i .

RESULTADOS

Consideramos a continuación el caso más usual de competencia entre iones mono y divalentes. En la Fig.1 mostramos la dependencia de las distintas fracciones de contraiones condensados r , r_1 y r_2 en función de la fracción x_1 para dos densidades de carga, $\xi = 1$ y $\xi = 0.85$.

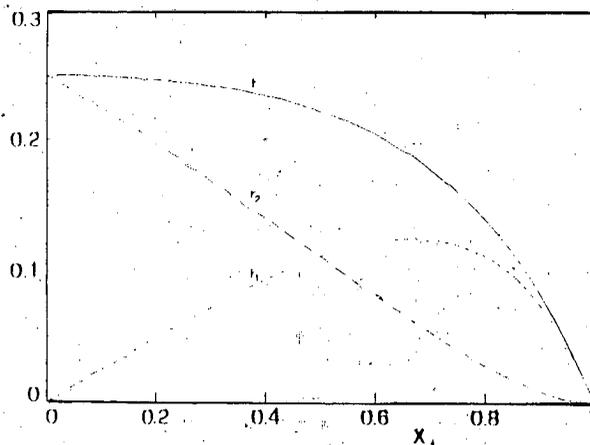


Figura 1a): Variación de las fracciones de contraiones condensados total, r (-----), monovalentes, r_1 (- - - - -) y divalentes r_2 (-.-.-.-.-) en función de la fracción x_1 , para una densidad de carga $\xi = 1$.

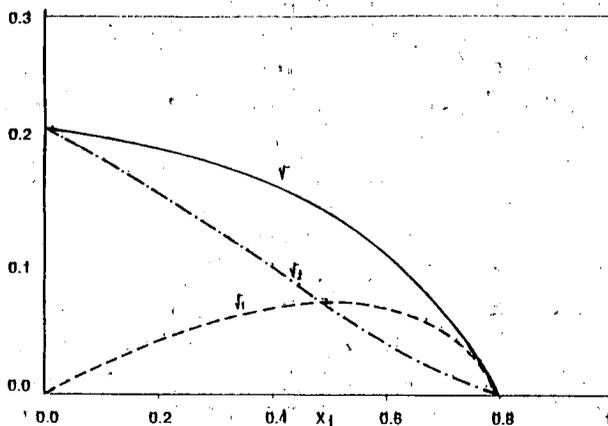


Figura 1b): Idem para una densidad de carga $\xi = 0.85$.

Observamos que en ambos casos existen amplias zonas de x_1 con condensación de contraiones monovalentes. Este comportamiento se contrapone con la teoría original de Manning⁽⁴⁾, para la cual

no existe condensación de contraiones monovalentes para polielectrolitos de $\xi \leq 1$. Vemos también que en el caso límite de solo contraiones divalentes ($x_1=0$), esta teoría predice el valor de r_2 en total acuerdo con la teoría original de CC⁽⁴⁾.

Por otro lado es importante notar que el valor de x_1 obtenido como solución de la ecuación (13) depende las variables físico-químicas del sistema. Esto puede verse en las figuras 2a), 2b) y 2c). En la primera hemos representado los valores de x_1, r_1, r_2 que se obtienen para $\xi = 0.85$, $c_p = 0.00075$ M y $c_1 = 0$, como una función de la cantidad de sal divalente agregada a la solución. Vemos que existe un valor mínimo de c_2 , la concentración de sal divalente, necesaria para que exista solución al sistema (y por lo tanto para que se cree un volumen de condensación). Interpretamos este resultado como un efecto de competición y sinergia entre los contraiones monovalentes y divalentes en la solución, y su equilibrio dentro y fuera del volumen de condensación. El equilibrio entre las cantidades condensadas de contraiones mono y divalentes es representado en la fig 2b) mediante la gráfica del coeficiente de intercambio $\nu_{1,2}$, que nos dice cuantos contraiones monovalentes son liberados cuando uno divalente es condensado. Nuevamente notamos que las curvas comienzan para un valor umbral $dec_2 > 0$. Esto puede apreciarse dramáticamente en la gráfica 2c), similar a la 2b) pero con una concentración mayor de la sal monovalente. Aquí esa cantidad umbral de contraiones divalentes es mayor que en el caso anterior. En este caso la gran cantidad de contraiones monovalentes presentes en la solución hace que el sistema se comporte para bajos valores de c_2 como si fuera una solución con solo iones monovalentes (y por lo tanto no existe condensación para este valor de $\xi < 1$).

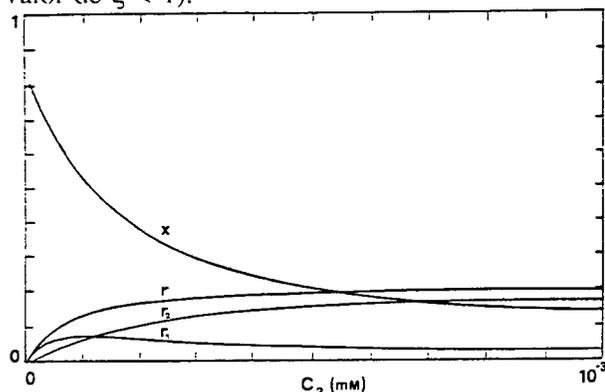
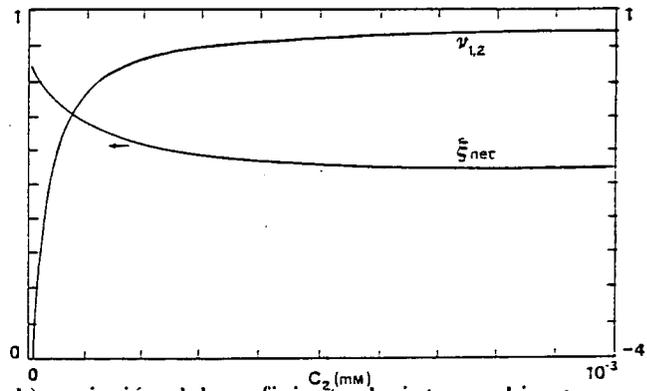
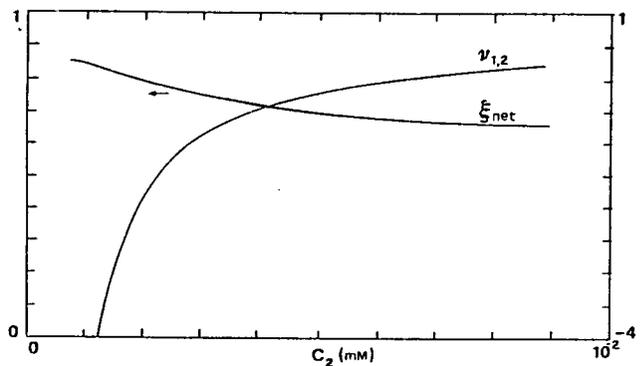


Figura 2: a) Variación de las fracciones r, r_1, r_2 y x en función de sal divalente c_2 para $c_p = 0.001$ M, $c_1 = 0$ y $\xi = 0.85$.



b) variación del coeficiente de intercambio, $\nu_{1,2}$ y de la densidad de carga efectiva, ξ_{net} en función de c_2 para $c_1 = 0$ y $c_p = 0.001$.



c) Idem, con concentración mayor de la sal monovalente

Por otro lado es de singular importancia observar los valores absolutos de $\nu_{1,2}$. Notamos que al comienzo de la titulación tiene valores negativos (y de alto valor absoluto). Esta es una manifestación clara de la sinergia que existe entre ambas especies de contraiones. Apenas la presencia de iones divalentes posibilita la creación del volumen de condensación, una gran cantidad de iones monovalentes es condensada (seguramente como resultado del equilibrio entre las especies libres y condensadas), contradiciendo también en este sentido la teoría original de CC, puesto que esta predice una compensación exacta (de naturaleza puramente electrostática) entre iones mono y divalentes (o sea $\nu_{1,2} = 2$ en todos los casos).

Para comprobar algunas de las predicciones de la teoría se han realizado experimentos de conductimetría. En la fig. 3a) observamos la variación de la fracción de contraiones mono y divalentes libres deducidos de experimentos de titulación conductométrica^(5,6) para el sistema ácido polimetacrílico-MgCl₂(PMA/Mg)⁽⁷⁾. Observamos el excelente

acuerdo entre valores teóricos (línea continua para $\xi=2.29$) y experimentales. La diferencia que existe para el valor inicial puede ser debido tanto al modelo utilizado, como a la interpretación de los resultados experimentales. En particular hemos representado con la línea de trazos los valores teóricos para $\xi=2.0$. En este caso tendríamos un polielectrolito de densidad de carga menor en solución que en estado sólido. La línea de puntos representa la predicción del modelo original de Manning^(1,4), que si bien sigue cualitativamente el comportamiento experimental, no lo ajusta en sus detalles como lo hace la teoría aquí desarrollada. En la fig. 3b) representamos $\nu_{1,2}$ para el caso de $\nu=2.29$. Los valores del coeficiente de intercambio comienzan por encima de 1.2 y alcanzan monótonicamente un valor límite de 1.46. Estos valores están en excelente acuerdo con los datos experimentales obtenidos por conductometría para los casos de PMA/Mg, PMA/ Ca y PMA/Zn, obtenidos integralmente para todo el rango de C_2 estudiado.

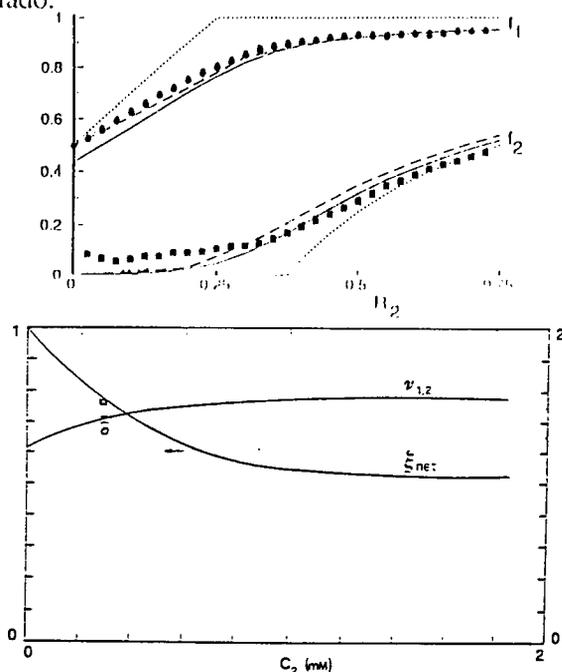


Figura 3 a): Fracción de contraiones libres mono-valentes, f_1 (●), y divalentes, f_2 (■), en función de $R_2=c_2/c_p$ para $c_p=0.002$ M y $c_1=0$. Datos experimentales de titulación conductométrica. Curvas teóricas: este modelo para $\xi=2.29$ (-----) y $\xi=2.00$ (-----), y modelos de Manning⁽⁴⁾ (.....) para $\xi=2.29$. b) ξ_{net} y $\nu_{1,2}$ en función de c_2 para las mismas condiciones de a). Valores experimentales de $\nu_{1,2}$ para los sistemas Zn/PMA, Ca/PMA y Mg/PMA en orden decreciente.

Por último notamos que en las gráficas 2b), 2c) y 3b) hemos representado la variación de la densidad de carga efectiva, ξ_{net} , la cual disminuye a medida que aumenta la condensación de contraiones divalentes, con un comportamiento particular de acuerdo a la ec. (4).

CONCLUSIONES

El modelo presentado para el estudio de las interacciones entre un polielectrolito y pequeños iones en solución permite una buena descripción de los fenómenos de competencia entre iones de distinta valencia, fenómeno ya notado en diferentes resultados experimentales^(7,8). Un nuevo concepto, la cooperatividad entre iones de distinta valencia, aparece naturalmente en el modelo y es de suma importancia para la descripción de estos procesos. Se impone ahora encontrar experimentos adecuados que la comprueben y afirmen.

Es importante destacar que el formalismo permite introducir otros efectos, no modelados hasta ahora, como la especificidad de algunas interacciones y la flexibilidad de los polielectrolitos en solución. En ambas direcciones se está trabajando en nuestros grupos de investigación.

BIBLIOGRAFIA

- 1- G.S Manning, Q. Rev. Biophys., 11 (1978), p. 179.
- 2- S. Paoletti, J. Benegas, A. Cesaro, G. Manzini, F. Fogolari y V. Crescenzi, Biophys. Chem. en prensa, (1991).
- 3- A. Cesaro, S. Paoletti, R. Urbani y J. Benegas, Int J. Biol. Macrom. 11, (1989), p.66.
- 4- G.S. Manning, J. Phys. Chem. 88, (1984) p.66-54.
- 5- H.de Jong, J. Lykema y H.P. van Leeuwen, Biophys. Chem. 27, (1987), p 173.
- 6- H.P. van Leeuwen, Colloids and Surfaces, 51, (1990), p.359.
- 7- J. Benegas, S. Paoletti, A. Cesaro, M.A.G.T. van den Hoop, y H.P. van Leeuwen, Biophys. Chem. en prensa, (1991).
- 8- S. Nilsson, L. Picullel y B. Jönsson, Macro molecules, 22, (1989), p. 2237.