

“Estudio de la Interfase de una Membrana Semipermeable”

Tesis de Maestría que presenta el Físico:

Felipe Jiménez Ángeles

para la obtención del grado de Maestro en Ciencias (Física).

Junio de 1998

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Agradecimientos:

Primeramente quiero agradecer a Dios, por darme voluntad y capacidad para la realización de este trabajo. También quiero agradecer a mis padres los señores Felipe Jiménez e Irma Ángeles, por su apoyo durante mis estudios.

Quiero agradecer al Dr. Marcelo Lozada Cassou su valiosa contribución con sus conocimientos, apoyo y amistad.

Agradezco las facilidades y apoyo brindado por La Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, El Sistema Nacional de Investigadores y El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Quiero dedicar este trabajo a mis hermanos Lalo, Luis, Elsa, Gera, a mi abuelita Juanita y a mi novia Norma Negrete, a quien agradezco su apoyo incondicional.

Índice

INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1	
TERMODINÁMICA Y MECÁNICA ESTADÍSTICA	5
1.1 Equilibrio entre fases	5
1.2 Funciones de Distribución en Líquidos	9
1.3 La Ecuación de Orstein-Zernike	12
1.4 Fluidos Inhomogéneos (Método Directo)	14
1.5 Ecuación de Poisson-Boltzmann	16
Capítulo 2	
ECUACIÓN HNC/MSA	19
2.1 Modelo	19
2.2 Ecuación HNC/MSA	20
2.3 La carga inducida en el fluido	26
2.4 Cálculo de la presión Osmótica	27
Capítulo 3	
MÉTODO DE SOLUCIÓN Y RESULTADOS	31
3.1 Método de Elemento Finito	31
3.2 Las funciones base	32
3.3 Resultados	35
3.4 Conclusiones	43
APÉNDICE A	45
APÉNDICE B	50
APÉNDICE C	54
REFERENCIAS	60

Introducción

El estudio de las membranas es de interés desde el punto de vista de la investigación básica y aplicada. Para la biología el entendimiento de estos sistemas es importante ya que las células y sus organelos están delimitados por membranas. En el ambiente celular se encuentran principalmente agua, varias especies de iones, además de organelos celulares y proteínas. Una de las funciones principales de la membrana es la de regular la cantidad y tipo de material que pasa al interior de la célula, para ello se vale de varios mecanismos de selección, de los cuales nos ocuparemos más adelante.

Una membrana biológica se encuentra constituida principalmente de moléculas anfifílicas, esto es de moléculas que tienen un grupo polar y una cadena de hidrocarburo que es la parte hidrofóbica de la molécula. Cuando las moléculas anfifílicas se encuentran en un solvente polar, la parte polar de la molécula es compatible con el solvente y la cadena de hidrocarburos es incompatible con el solvente, de tal forma que cuando la concentración de moléculas anfifílicas aumenta tienden a formar estructuras en donde la parte polar está en contacto con el solvente y la parte no polar se encuentra aislada del solvente [1].

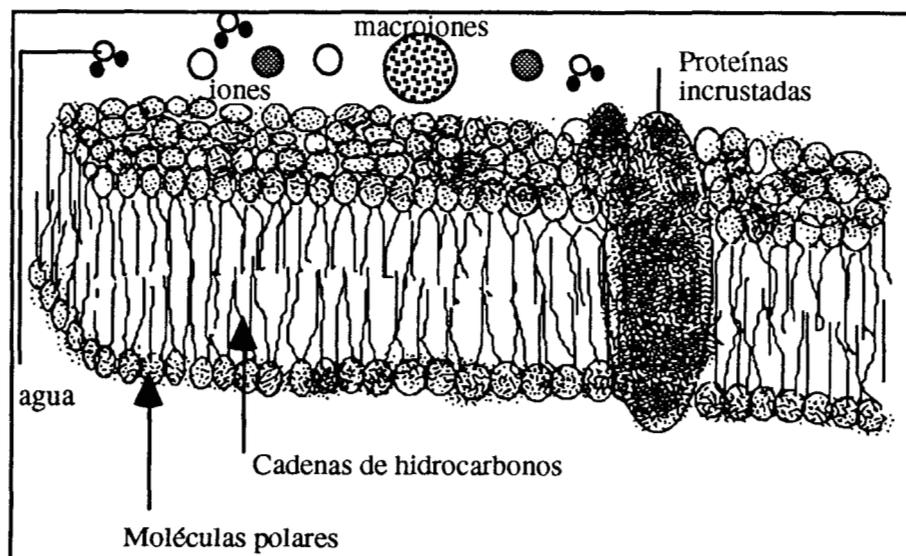


Figura 1. Representación de una membrana biológica en el ambiente celular. Aquí podemos ver la representación de algunas moléculas que se encuentran en el ambiente celular, como son agua, iones y proteínas.

Una membrana biológica se forma de una bicapa de moléculas anfífilas. La parte exterior de la membrana está formada por la parte polar de las moléculas y la parte interior por las cadenas de hidrocarburos (ver figura 1). En la membrana se encuentran insertadas algunas proteínas, azúcares y grasas. Las membranas biológicas no tienen una composición química simétrica, esto quiere decir que hay ciertos compuestos en el lado exterior que no se encuentran en el lado del citoplasma.

La membrana celular es permeable y selectiva, esto le permite mantener distintos ambientes en sus dos lados. Algunas moléculas pequeñas pueden pasar a través de la bicapa de lípidos por simple difusión tal es el caso de algunos gases como por ejemplo O_2 , CO_2 y N_2 y pequeñas moléculas sin carga, como son etanol, glicerol y urea. Existen otros tipos de mecanismos de transporte a través de la membrana, como es el paso de iones por medio de canales formados por proteínas. Estos canales son selectivos al tipo de iones que transportan. Las concentraciones típicas de algunos iones en el ambiente intracelular y extracelular son [2]:

Ion	Citoplasma	Fluido Extracelular
	Concentración [M]	Concentración [M]
K^+	0.139	0.004
Na^+	0.012	0.145
Cl^-	0.004	0.116
HCO_3^-	0.012	0.029
Proteínas	0.138	0.009
Mg^{2+}	0.0008	0.0015
Ca^{2+}	$<0.5 \cdot 10^{-6}$	0.0018

Las proteínas en solución son susceptibles de cargarse y dependiendo del pH de la solución la carga para una sola proteína puede variar [3].

La composición química asimétrica de una membrana produce diferentes densidades superficiales de carga en cada lado de la membrana. La densidad de carga superficial reportada para algunas membranas biológicas puede llegar hasta 0.38 C/m^2 [4]. Debido a la presencia de la membrana y a la densidad de carga superficial sobre la membrana los iones en el fluido se distribuyen de manera inhomogénea alrededor de la membrana, induciendo una carga en el fluido para cancelar la carga sobre la membrana. Este efecto en el fluido se conoce históricamente como la *doble capa eléctrica* (DCE). La doble capa eléctrica ha sido ampliamente estudiada desde los trabajos clásicos de Guy [5] y Chapman [6]. En su teoría, Guy y Champman (GC) resolvieron la ecuación de Poisson-Boltzmann para el siguiente modelo: Los iones son cargas puntuales, el solvente es un medio uniforme, la fase sólida es una pared rígida de extensión infinita con carga uniformemente distribuida en su superficie y el material del cual está hecha la pared se considera de constante dieléctrica igual a la del medio. Una forma de tomar en cuenta los efectos de tamaño entre los iones y la pared fue propuesta por Stern [7], en donde estos efectos son tomados en cuenta al asumir una distancia de máximo acercamiento entre la pared y los iones.

En este trabajo vamos a estudiar la DCE y la termodinámica de una placa inmersa en un electrolito de tres especies cuando la membrana es impermeable a una de las especies. Existen varios métodos fundamentados en la Mecánica Estadística de Equilibrio para estudiar el problema de la doble capa eléctrica con geometría plana [8-14]. En todos estos trabajos se considera que hay fluido de un solo lado de la pared y no se toma en cuenta una pared que separa dos fluidos. Sin embargo en el caso de una pared que separa a dos fluidos cargados, cada lado de la pared no siempre puede ser tratado de manera independiente. El método que usaremos en este trabajo es conocido como Método Directo (MD) [15,16]. La idea principal del MD es considerar un campo externo como una partícula del fluido a dilución infinita y como en física lo que define a una partícula es su interacción con las demás partículas pueden derivarse diferentes ecuaciones para distintas geometrías, dependiendo del potencial de interacción de la partícula a dilución infinita con las demás

partículas. Al construir de esta forma las ecuaciones para la DCE implícitamente estamos imponiendo el potencial químico constante para todo el fluido. El MD ha sido empleado para estudiar la DCE en distintas geometrías además de la geometría plana [17-20].

Una de las motivaciones principales para realizar este trabajo son los resultados obtenidos por Lozada-Cassou y J. Yu [20]. En dicho trabajo se muestra una correlación entre las cargas inducidas en un fluido separado por una placa. Tales resultados muestran una violación de la electroneutralidad local en el fluido, es decir la carga inducida en un lado del fluido no siempre es igual a la carga en ese lado de la placa. Un efecto similar se ha observado en fluidos confinados [21- 23].

El problema de las membranas selectivas ha sido estudiado desde principios de este siglo, y fue Donnan [3,24] quien por primera vez trató el problema de un electrolito de tres especies, separado por una membrana impermeable a una de las especies. En su trabajo, Donnan derivó una expresión para la presión osmótica en términos de las concentraciones de equilibrio del electrolito, a partir de las siguientes consideraciones: igualdad de potenciales químicos para el fluido que se encuentra de los dos lados de la membrana, la electroneutralidad del fluido en el bulto y, se supone que el coeficiente de actividad de los iones es el mismo en ambos lados de la membrana. En los cálculos de Donnan no se toma en cuenta el tamaño de las componentes del electrolito, además de otros factores que son importantes cuando las concentraciones no pueden considerarse bajas.

En el primer capítulo de este trabajo damos los resultados de Donnan para la presión osmótica de soluciones diluidas, más adelante nos ocupamos de los resultados generales de la Mecánica Estadística de Equilibrio para fluidos. En el segundo capítulo planteamos el modelo y las ecuaciones del problema derivadas de los métodos presentados en el primer capítulo. También escribimos las ecuaciones para la presión osmótica y la carga inducida en el fluido. Por último en el tercer capítulo mostramos el método general de solución de las ecuaciones, los resultados y nuestras conclusiones.

Capítulo 1

Termodinámica y Mecánica Estadística

1.1 Equilibrio entre fases

En esta sección vamos a resumir los resultados de Gibbs para equilibrio entre fases fluidas.

Cuando dos fases son puestas en contacto existe una transferencia de calor y masa hasta que se alcanza el equilibrio entre las fases. Consideremos dos fases interactuando entre sí, pero aisladas del exterior, esto es que pueden intercambiar energía y materia entre sí pero no con el exterior. La primera ley de la termodinámica nos dice que la energía de dicho sistema debe permanecer constante. La segunda ley define el estado de equilibrio como aquel para el cual la entropía ha alcanzado su máximo valor. De esta forma si hay un cambio de energía o materia entre fases no debe haber un cambio en la energía o entropía total. Si $E^{(p)}$ y $S^{(p)}$ representan la energía y la entropía de la fase p , entonces

$$\sum_p dE^{(p)} = \sum_p dS^{(p)} = 0, \quad (1.1)$$

de aquí se sigue que cada fase debe de tener la misma temperatura y, para fases en las cuales puede haber intercambio entre sus componentes, cada fase debe tener además la misma presión. La propiedad más importante de los sistemas en equilibrio es que: *El potencial químico de una especie que puede permear a las dos fases debe de ser constante.* En el caso de fluidos cargados debe tomarse en cuenta que el fluido debe conservar su neutralidad, esto quiere decir que si hay transferencia de materia debe de hacerse de tal forma que se mantenga la electroneutralidad del fluido en el bulto.

La condición que nos interesa estudiar es la de una membrana semipermeable entre dos fases. A menos que la membrana sea un aislante térmico ésta no impide la transferencia de calor, de aquí que la temperatura entre las dos fases sea igual. Sin embargo la presión entre las fases puede ser diferente ahora. La condición de que el potencial químico sea el mismo en ambas fases se sigue manteniendo para las especies que pueden pasar libremente por la membrana, sin embargo para las componentes para las cuales la membrana es impermeable no existe transferencia de masa y dicha condición no se aplica.

Tomando en cuenta las condiciones anteriormente mencionadas F. G. Donnan derivó una relación entre las concentraciones de equilibrio del electrolito en ambos lados de la membrana, y calculó la diferencia de presiones en ambos lados de la membrana para sistemas diluidos [3,24]. Para el caso de iones, el potencial químico no solamente depende del coeficiente de actividad, sino también del potencial eléctrico, i.e.,

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln b_i + z_i e \Phi, \quad (1.2)$$

donde cada término significa

- μ_i potencial químico de la especie i ,
- μ_i^0 potencial químico de referencia de la especie i ,
- b_i actividad para la especie i ,
- k constante de Boltzmann,
- T temperatura del fluido,
- Φ potencial eléctrico en el fluido.

Si consideramos un electrolito simétrico en la carga, para que el fluido esté en equilibrio a través de la membrana se requiere que el potencial químico para la especie i sea igual en ambas fases, esto es

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad (1.3)$$

sustituyendo la ecuación (1.2) en la ecuación (1.3), y dado que μ_i^0 es el mismo en ambas fases obtenemos

$$kT \ln b_i^\alpha = kT \ln b_i^\beta + z_i \Delta \Phi.$$

Como estamos considerando un electrolito simétrico en las cargas tenemos que $z_1 = -z_2$, i.e.,

$$kT \ln b_1^\alpha = kT \ln b_1^\beta + z_1 \Delta \Phi,$$

$$kT \ln b_2^\alpha = kT \ln b_2^\beta - z_1 \Delta \Phi.$$

Sumando ambas ecuaciones obtenemos

$$b_1^\alpha b_2^\alpha = b_1^\beta b_2^\beta, \quad (1.4)$$

Dado que la actividad está dada por $b_i = \gamma_i \rho_i$, donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i . En el límite de baja concentración $\gamma_i \rightarrow 1$ y también $b_i \rightarrow \rho_i$, por lo que tenemos.

$$\rho_1^\alpha \rho_2^\alpha = \rho_1^\beta \rho_2^\beta. \quad (1.5)$$

La electroneutralidad de la fase α requiere que $\rho_1^\alpha = \rho_2^\alpha$. Por otra parte, como la fase β contiene macroiones con concentración ρ_c y carga z_c , y como el fluido también es electroneutro en el bulto tenemos

$$z_1(\rho_1^\beta - \rho_2^\beta) + z_c \rho_c = 0. \quad (1.6)$$

La presión osmótica está dada como la diferencia de presiones en el bulto de ambas fases

$$\Pi = \Pi_{\beta} - \Pi_{\alpha}, \quad (1.7)$$

si se considera que las componentes están diluidas se tiene

$$\Pi = kT(\rho_1^{\beta} + \rho_2^{\beta} + \rho_c - \rho_1^{\alpha} - \rho_2^{\alpha}) \quad (1.8a)$$

Cuando la concentración del coloide es suficientemente baja y tomando en cuenta las ecuaciones (1.5) y (1.6), esta ecuación puede escribirse de la siguiente manera

$$\frac{\Pi}{kT\rho_c} = 1 + \frac{z_c^2 \rho_c}{4z_1^2 \rho_1}, \quad (1.8b)$$

donde z_1 es la valencia de los iones positivos en la fase que contiene macroiones, y ρ_1 es la concentración de la misma especie en la misma fase. Pensando en esta ecuación como un desarrollo virial a segundo orden, podemos identificar la contribución eléctrica al segundo coeficiente virial como

$$B_2^{elec} = \frac{z_c^2}{4z_1^2 \rho_1}.$$

Para tomar en cuenta las contribuciones por volumen excluido, se toma en cuenta dicha contribución al segundo coeficiente virial, por el siguiente término

$$B_2^{ve} = \frac{uN_A}{2},$$

donde u es el volumen excluido por el coloide y N_A el número de Avogadro. De tal forma que la ecuación para la presión osmótica puede escribirse como

$$\frac{\Pi}{kT\rho_c} = 1 + B_2\rho_c. \quad (1.8c)$$

donde $B_2 = B_2^{elec} + B_2^{ve}$.

La teoría anteriormente presentada funciona razonablemente bien a concentraciones bajas para la sal y el coloide. Esta teoría se ha usado para estimar pesos moleculares y tamaños de macromoléculas, mediante experimentos de osmometría. Sin embargo, para estudiar la estructura del fluido cerca de la membrana es necesario usar una teoría microscópica de la materia, de la cual nos ocuparemos el resto del capítulo.

1.2 Funciones de Distribución en Líquidos

La estructura microscópica de un sistema determina las propiedades termodinámicas de dicho sistema, sin embargo las cantidades macroscópicas detectadas en el laboratorio son solamente cantidades promedio del estado microscópico del sistema. Con los métodos de la mecánica estadística podemos calcular la estructura promedio de un fluido que a su vez nos sirve para calcular las propiedades termodinámicas del fluido. A continuación vamos a resumir algunos resultados de la Mecánica Estadística de Equilibrio (MEE) para fluidos [25,26].

Para conocer la estructura del fluido se hace uso del concepto de función de distribución, la cual nos da la densidad de probabilidad de encontrar al fluido en una cierta configuración. En un sistema de partículas a T , V y N constantes que interactúan vía un potencial dado, la probabilidad de encontrar a la partícula 1 entre \mathbf{r}_1 y $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$, a la partícula 2 entre \mathbf{r}_2 y $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$, etc., está dada por

$$f(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)}}{Z_N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (1.9)$$

donde $Z_N = \int \dots \int e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$ es la función de partición configuracional en el ensamble canónico y $u(\mathbf{r}^N)$ es la energía configuracional de las N partículas. La densidad de probabilidad de encontrar a la partícula 1 en \mathbf{r}_1 , ..., y a la partícula n en \mathbf{r}_n , independientemente de donde se encuentren las restantes, se encuentra integrando sobre las restantes coordenadas de las partículas desde $n+1$ hasta N

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N}. \quad (1.10)$$

Por otro lado la densidad de probabilidad de encontrar a cualquier partícula en \mathbf{r}_1, \dots , y a cualquier partícula en \mathbf{r}_n , independientemente del resto de las partículas está dada por

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} f^{(n)}(\mathbf{r}^n). \quad (1.11)$$

La función de correlación $g^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ se define por

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}^n), \quad (1.12)$$

donde ρ es la concentración. Usando la ecuación (1.10) podemos ver que

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N},$$

$$= V^n (1 + \vartheta(N^{-1})) \frac{\int \dots \int e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N}. \quad (1.13)$$

La función de correlación más importante desde el punto de vista experimental es $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, ya que esta puede ser medida mediante experimentos de dispersión de luz. La cantidad $\rho g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ nos mide la concentración local de partículas en \mathbf{r}_2 , dado que tenemos una partícula en \mathbf{r}_1 . Para un fluido de partículas esféricas $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ depende solamente de la distancia entre las dos partículas, por lo que para este caso se denota como $g(r)$. Debe notarse que

$$\int_0^{\infty} \rho g^{(2)}(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N. \quad (1.14)$$

Pueden escribirse cantidades termodinámicas en función de $g(r)$, como por ejemplo la energía interna se escribe de la siguiente manera

$$U = \frac{3}{2} NkT + \frac{N}{2} \int_0^{\infty} \rho u(r) g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (1.15)$$

de la misma forma para la presión puede escribirse una ecuación análoga

$$p = \rho kT - \frac{\rho^2}{6} \int_0^{\infty} r u'(r) g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (1.16)$$

Una forma conveniente de escribir $g^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ es

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = e^{-\beta w^{(n)}(\mathbf{r}^n)}, \quad (1.17)$$

donde la cantidad $w^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ se define al sustituir ésta en la definición de $g^{(n)}$ (Ec. (1.13)), tomar el logaritmo de ambos lados, y tomar el gradiente con respecto a las coordenadas de una de las n partículas, lo cual nos da como resultado

$$-\nabla_j w^{(n)} = \frac{\int \dots \int e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)} (-\nabla_j u) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}. \quad (1.18)$$

Como sabemos $-\nabla_j u$ es la fuerza que actúa sobre la partícula j para cualquier configuración de las N partículas, por lo que la ecuación (1.18) nos representa la fuerza media $f_j^{(n)}$ sobre la partícula j , promediada sobre la configuración de todas las $n+1, \dots, N$ partículas. Es decir $w^{(n)}$ es el potencial que da la fuerza promedio actuando sobre la partícula j .

1.3 La Ecuación de Orstein-Zernike

Se define a la función de correlación total como $h(r_{12}) \equiv g(r_{12}) - 1$, para un fluido de una sola especie. En 1914 Orstein y Zernike propusieron dividir $h(r_{12})$ en dos partes, una parte directa y una parte indirecta. La parte directa dada por la función $c(r_{12})$ llamada la función de correlación directa. La parte indirecta es la influencia propagada directamente de la partícula 1 a la partícula 3, la cual actúa sobre la partícula 2 directamente e indirectamente a través de otras partículas. Este efecto es pesado por la concentración y promediado sobre todas las posiciones de la partícula 3. Con esta descomposición de $h(r_{12})$, se escribe

$$h(\mathbf{r}_{12}) = c(\mathbf{r}_{12}) + \rho \int c(\mathbf{r}_{13}) h(\mathbf{r}_{23}) d\mathbf{r}_3. \quad (1.19)$$

Esquemáticamente lo podemos entender de la siguiente forma:

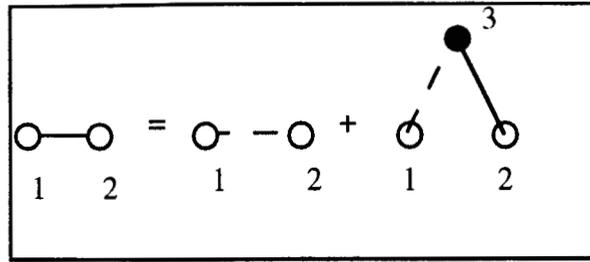


Figura 1.1 Representación gráfica de la ecuación de Ornstein-Zernike. Representamos la correlación directa por una línea punteada y la correlación total por la línea continua. Denotamos la partícula 3 como un punto negro indicando que se promedia sobre todas las posiciones posibles de la partícula 3.

Ésta es una ecuación integral conocida como la ecuación de Ornstein-Zernike y se considera como una definición de la función de correlación directa. Como podemos ver en esta ecuación tenemos dos funciones y ambas son desconocidas, de manera que para resolver esta ecuación tenemos que emplear una teoría que nos de una relación entre la función de correlación directa y la función de correlación total. Se han propuesto varias aproximaciones fundamentadas en métodos de la MEE para la función de correlación directa. Entre estas aproximaciones tenemos las siguientes

$$c(r) = \frac{f(r)g(r)}{e(r)}, \quad (1.20)$$

$$c(r) = -\beta u(r), \quad (1.21)$$

$$c(r) = h(r) - \ln g(r) - \beta u(r), \quad (1.22)$$

en donde

$$e(r) = e^{-\beta u(r)}, \quad (1.23)$$

y

$$f(r) = e(r) - 1. \quad (1.24)$$

Las ecuaciones (1.20),(1.21) y (1.22) son conocidas como la aproximación de Percus-Yevick (PY), la aproximación esférica media (MSA) y la aproximación de cadena hipertejida (HNC) respectivamente, $f(r)$ es conocida como la función de Mayer.

La función de distribución se puede expresar como un desarrollo en serie en la concentración, los coeficientes de este desarrollo pueden ser expresados como diagramas de Mayer. Calcular la función de distribución con alguna de las aproximaciones anteriores, en términos diagramáticos corresponde a eliminar diferentes conjuntos de diagramas del total de ellos. Los diagramas que se eliminan en la aproximación HNC pertenecen a la clase de diagramas llamados *diagramas puente*, mientras que en la aproximación PY además de los diagramas puente se eliminan los *diagramas producto*. En notación diagramática los diagramas puente son todos aquellos diagramas que no contienen puntos nodales, excluyendo al los diagramas producto. Los diagramas producto son aquellos que pueden descomponerse como el producto de dos o más diagramas simples. A continuación mostramos los primeros dos términos del desarrollo en serie de la función de distribución de manera exacta y en las aproximaciones HNC y PY, para un fluido homogéneo de una sola componente.

		g(r)		
n		Exacto	HNC	PY
1				
2		  	 	

La ecuación de Orstein-Zernike puede ser generalizada para varias especies y en este caso se escribe como

$$h_{ij}(\mathbf{r}_{21}) = c_{ij}(\mathbf{r}_{21}) + \sum_{m=1}^n \rho_m \int h_{im}(\mathbf{r}_{23}) c_{mj}(\mathbf{r}_{13}) d\mathbf{r}_3. \quad (1.25)$$

las aproximaciones anteriores (1.20),(1.21) y (1.22) también pueden generalizarse para varias especies.

1.4 Fluidos Inhomogéneos (Método Directo)

En física la equivalencia entre partículas y campos está bien establecida, es decir las partículas y los campos se definen a través de su interacción con otras partículas o campos. En las teorías anteriormente presentadas no existe restricción en cuanto al tipo de partícula, el número de especies en el fluido y la concentración de cada especie, así que un campo externo puede ser considerado como una especie a dilución infinita. Esta idea ha sido empleada para derivar teorías de fluidos inhomogéneos [15,16]. Si llamamos especie α a la partícula que representa el campo externo, la función de correlación entre la especie α y la especie j está dada por:

$$h_{\alpha j}(\mathbf{r}_{21}) = c_{\alpha j}(\mathbf{r}_{21}) + \sum_{m=1}^n \rho_m \int h_{\alpha m}(\mathbf{r}_{23}) c_{mj}(\mathbf{r}_{13}) d\mathbf{r}_3, \quad (1.26)$$

donde la sumatoria sólo se realiza sobre las n especies del fluido sin tomar en cuenta la especie α , ya que su concentración tiende a cero. La función de correlación directa entre la macropartícula y la especie j también puede aproximarse por cualquiera de las cerraduras PY, MSA ó HNC, las cuales tienen la siguiente forma funcional

$$c_{\alpha i}(\mathbf{r}) = \frac{f_{\alpha i}(\mathbf{r}) g_{\alpha i}(\mathbf{r})}{e_{\alpha i}(\mathbf{r})}, \quad (1.27)$$

$$c_{\alpha i}(\mathbf{r}) = -\beta u_{\alpha i}(\mathbf{r}), \quad (1.28)$$

$$c_{\alpha i}(\mathbf{r}) = h_{\alpha i}(\mathbf{r}) - \ln g_{\alpha i}(\mathbf{r}) - \beta u_{\alpha i}(\mathbf{r}), \quad (1.29)$$

en donde

$$e_{\alpha i}(\mathbf{r}) = e^{-\beta u_{\alpha i}(\mathbf{r})}, \quad (1.30)$$

y

$$f_{\alpha i}(\mathbf{r}) = e_{\alpha i}(\mathbf{r}) - 1. \quad (1.31)$$

De esta forma pueden construirse distintas teorías de líquidos dependiendo de la aproximación que se use para la función de correlación directa entre el campo externo y las partículas, y la función de correlación directa entre las partículas en el bulto. La notación que se usa para identificar las aproximaciones que se hacen en dichas teorías es la siguiente:

Siglas que denotan a $c_{\alpha i}$ / Siglas que denotan a c_{ij}

Ejemplo de las teorías que podemos emplear son:

HNC/HNC, PY/HNC, MSA/HNC, etc.

1.5 Ecuación de Poisson-Boltzmann

La ecuación de Poisson-Boltzmann nos sirve para tratar fluidos cargados en presencia de campos eléctricos externos. En esta teoría se hace uso de la Electrostática y la Mecánica Estadística. Consideremos un electrolito alrededor de una macropartícula. De la electrostática sabemos que el potencial eléctrico depende de la distribución de carga como lo indica la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi\rho_{el}(\mathbf{r})}{\epsilon}, \quad (1.32)$$

donde $\rho_{el}(\mathbf{r})$ es la densidad local de carga en \mathbf{r} la cual está definida por

$$\rho_{el}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n z_i e \rho_i(\mathbf{r}), \quad (1.33)$$

donde $\rho_i(\mathbf{r})$ es la concentración local de la especie i . Si calculamos el promedio de ensamble de ambos lados de la ecuación (1.33) tenemos como resultado

$$\nabla^2 \langle \psi(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{4\pi}{\epsilon} \langle \rho_{el}(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^n z_i e \langle \rho_i(\mathbf{r}) \rangle, \quad (1.34)$$

donde los promedios sobre ensamble se indican con las cantidades entre corchetes. El promedio de la concentración local de la especie i está relacionada con la función de distribución por

$$\langle \rho_i(\mathbf{r}) \rangle = \rho_i g_{\alpha i}(\mathbf{r}), \quad (1.35)$$

donde $g_{\alpha i}(\mathbf{r})$ es la función de distribución de la especie i alrededor de la especie α y ρ_i es la concentración de bulto de la especie i . La ecuación (1.34) se puede escribir como

$$\nabla^2 \langle \psi(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^n z_i e \rho_i g_{\alpha i}(\mathbf{r}). \quad (1.36)$$

De la ecuación (1.17) sabemos que la función de distribución de la especie i alrededor de α está dada por

$$g_{\alpha i}(\mathbf{r}) = e^{-\beta w_{\alpha i}(\mathbf{r})}, \quad (1.37)$$

donde $w_{\alpha i}(\mathbf{r})$ es el potencial de la fuerza promedio sobre la partícula i en \mathbf{r} . La teoría de Debye-Hückel supone un fluido de iones puntuales, por lo que

$$w_{\alpha i}(\mathbf{r}) = z_i e \langle \psi(\mathbf{r}) \rangle, \quad (1.38)$$

si denotamos $\langle \psi(\mathbf{r}) \rangle = \varphi(\mathbf{r})$, la ecuación (1.36) se escribe como

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^n z_i e \rho_i e^{-\beta z_i e \varphi(\mathbf{r})}, \quad (1.39)$$

Esta ecuación diferencial es conocida como ecuación de Poisson-Boltzmann. De la electrostática sabemos que el potencial electrostático en un punto \mathbf{r} puede calcularse como

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho_{el}(\mathbf{r}_l) d\mathbf{r}_l}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}_l|}, \quad (1.40)$$

donde $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ es la contribución al potencial debida a la presencia de la partícula α , y el segundo término es la contribución al potencial debida a la presencia del electrolito. Por lo que otra forma de escribir la ecuación de Poisson-Boltzmann es

$$\begin{aligned}
 g_{\alpha i}(\mathbf{r}) &= \exp\left\{-\beta u_{\alpha i}^{el}(\mathbf{r}) - \frac{z_i e \beta}{\epsilon} \int \frac{\rho_{el}(\mathbf{r}_l) d\mathbf{r}_l}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_l|}\right\}, \\
 &= \exp\left\{-\beta u_{\alpha i}^{el}(\mathbf{r}) - \frac{z_i e \beta}{\epsilon} \sum_{i=1}^n \int \frac{\rho_i g_{\alpha i}(\mathbf{r}_l) d\mathbf{r}_l}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_l|}\right\},
 \end{aligned} \tag{1.41}$$

en donde $u_{\alpha i}^{el}(\mathbf{r}) = z_i e \varphi_\alpha(\mathbf{r})$. Esta es la versión integral de la ecuación de Poisson-Boltzmann.

Capítulo 2

Ecuación HNC/MSA

2.1 Modelo

El modelo para el fluido y la pared que se emplea en este trabajo consiste en una placa de ancho d , cargada de ambos lados con densidades de carga σ_1 y σ_2 , para los lados izquierdo y derecho respectivamente; inmersa en un electrolito de tres especies dos de ellas del mismo tamaño pero con distinta carga y la tercera especie de distinto tamaño y carga. Se considera que la membrana es permeable a las especies 1 y 2, por lo que éstas se encuentran de ambos lados de la membrana, e impermeable a la tercera especie, por lo que solamente la encontramos de un lado de la pared. Cada especie se considera como un fluido de esferas duras de diámetro a_i , con carga $z_i e$ en el centro, donde e es la carga protónica y los efectos del solvente se toman a través de la constante dieléctrica ϵ . Si se supone que el solvente es polar, éste mantiene solvatados a los iones, el efecto producido por ello se considera en el tamaño de los iones. La membrana se considera de constante dieléctrica igual a la del solvente.

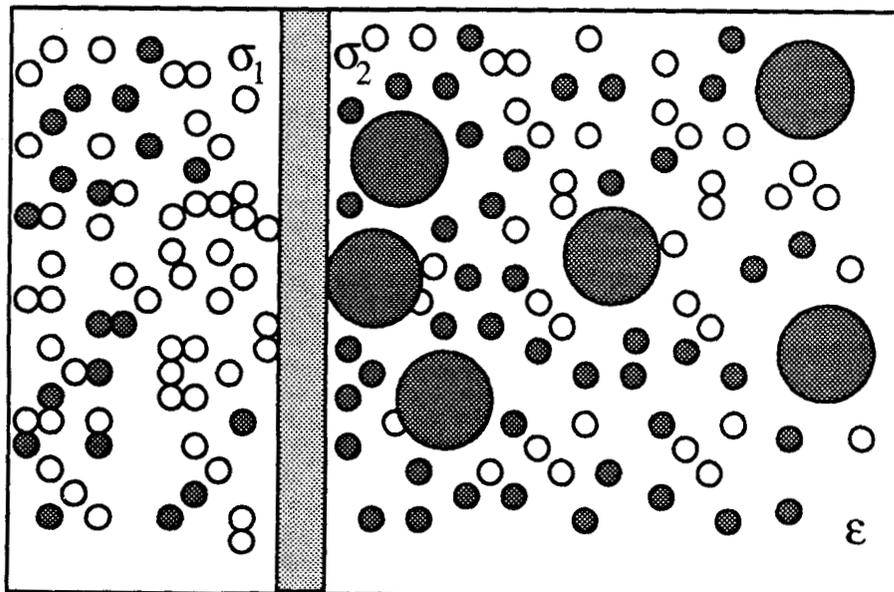


Figura 2.1 Representación de un fluido separado por una membrana impermeable a las bolas grandes. Las bolas grises tienen carga de signo opuesto a las bolas blancas. En el caso más general las bolas grandes y las bolas chicas grises difieren en la cantidad de carga.

Es importante remarcar que en cada fase el fluido lejos de la membrana debe de ser electroneutro, es decir en el bulto de cada fase se debe de cumplir

$$\sum_{i=1}^2 z_i \rho_i^\alpha = \sum_{i=1}^3 z_i \rho_i^\beta = 0, \quad (2.1)$$

donde ρ_i^α es la concentración de bulto de especie i en la fase libre de macroiones y ρ_i^β es la concentración de bulto de la especie i en la fase que contiene macroiones. Sin embargo la electroneutralidad en cada fase no puede ser tomada arbitrariamente ya que los iones que pueden permear a las dos fases deben tener el mismo potencial químico. Los detalles acerca de la condición de electroneutralidad que debe usarse, van a discutirse a continuación al escribir la ecuación HNC/MSA.

2.2 Ecuación HNC/MSA

Se construye la ecuación HNC/MSA para una placa usando la aproximación HNC para la función de correlación directa entre el electrolito y la pared (Ec. (1.29)), y tomando la ecuación MSA para la función de correlación directa entre las componentes del electrolito (Ec. (1.21)). La ventaja de usar MSA para el electrolito es que se tienen resultados analíticos para la función de correlación directa. La ecuación HNC/MSA para tres especies y la placa está dada por:

$$g_{\alpha i}(\mathbf{r}_{21}) = \exp \left\{ -\beta u_{\alpha i}(\mathbf{r}_{21}) + \sum_{j=1}^3 \rho_j \int_V h_{\alpha j}(\mathbf{r}_{23}) c_{ji}(\mathbf{r}_{31}) d\mathbf{r}_3 \right\}, \quad (2.2)$$

donde $u_{\alpha i}(\mathbf{r}_{21})$ es el potencial de interacción entre la placa y el electrolito, $\beta = \frac{1}{kT}$, y $c_{ij}(s)$ es la función de correlación directa en la aproximación esférica media (MSA). El potencial se puede descomponer en dos partes

$$u_{\alpha i}(\mathbf{r}_{21}) = u_{\alpha i}^{el}(\mathbf{r}_{21}) + u_{\alpha i}^*(\mathbf{r}_{21}), \quad (2.3)$$

la primera es la parte eléctrica del potencial, que está dada por

$$\begin{aligned} u_{\alpha i}^{el}(\mathbf{r}_{21}) &= -\frac{2\pi}{\epsilon}(\sigma_1 + \sigma_2)(x - \infty) & \text{si } x \geq \frac{d}{2}, \\ u_{\alpha i}^{el}(\mathbf{r}_{21}) &= -\frac{2\pi}{\epsilon}(\sigma_1 + \sigma_2)(-x - \infty) - \frac{2\pi}{\epsilon}(\sigma_1 - \sigma_2)d & \text{si } x \leq -\frac{d}{2}, \end{aligned} \quad (2.4a)$$

donde x es la distancia perpendicular medida desde el centro de la placa a la posición de la partícula. La segunda parte del potencial es la parte de interacción rígida entre la partícula y la pared. Para las especies que pueden permear a ambos lados de la pared está dada como

$$\begin{aligned} u_{\alpha i}^*(\mathbf{r}_{21}) &= \infty & \text{si } |x| \leq \frac{d + a_i}{2}, \\ u_{\alpha i}^*(\mathbf{r}_{21}) &= 0 & \text{si } |x| > \frac{d + a_i}{2}. \end{aligned} \quad (2.4b)$$

La especie 3 ve a la pared como una barrera de potencial de la siguiente forma

$$\begin{aligned} u_{\alpha 3}^*(\mathbf{r}_{21}) &= \infty & \text{si } x \leq \frac{d + a_3}{2}, \\ u_{\alpha 3}^*(\mathbf{r}_{21}) &= 0 & \text{si } x > \frac{d + a_3}{2}, \end{aligned} \quad (2.4c)$$

donde d y a_i es el ancho de la placa y el diámetro de la especie i respectivamente. Pensar que la impenetrabilidad de la especie 3 está dada por el potencial de interacción nos ayuda a ver que los fluidos del lado derecho e izquierdo de la pared son el mismo, y el hecho de que la especie 3 no se encuentre del lado izquierdo de la membrana es por causa del potencial de interacción no por la función de correlación directa. Esto quiere decir que la función de correlación directa de la especie 3 tiene un valor distinto de cero en el lado libre de

macroiones. El valor de ρ_j (“concentración de bulto”) que se usa en la ecuación (2.2) es el mismo para todo el espacio. Debemos remarcar que no estamos usando $\rho_j = \rho_j^\alpha$ para el lado izquierdo de la placa y $\rho_j = \rho_j^\beta$ para el lado derecho. Usar el mismo valor de ρ_j para ambos lados de la placa es equivalente a fijar el potencial químico de la especie j , mas esto *no es equivalente* a fijar la misma concentración de bulto de la especie j de ambos lados del fluido, ya que la concentración de bulto del lado izquierdo está dada por

$$\rho_j^\alpha = \rho_j g_{\alpha j}(-\infty), \quad (2.5a)$$

y para el lado derecho por

$$\rho_j^\beta = \rho_j g_{\alpha j}(\infty). \quad (2.5b)$$

Vamos a usar ρ_j como el valor de la concentración de bulto de la especie j del lado derecho por lo que de aquí en adelante vamos a denotar $\rho_j^\beta \equiv \rho_j$, la cual además debe de satisfacer la siguiente condición

$$\sum_{i=1}^3 z_i \rho_i = 0. \quad (2.5c)$$

De la ecuación (2.5a) podemos ver que la concentración de bulto de la especie j en el lado izquierdo de la membrana queda referida con respecto a la concentración de bulto de la misma especie en el lado derecho, de aquí que la condición de electroneutralidad en el lado izquierdo de la membrana está dada por

$$\sum_{i=1}^2 z_i \rho_i^\alpha = \sum_{i=1}^2 z_i \rho_i g_{\alpha i}(-\infty) = 0, \quad (2.6)$$

tal que $g_{\alpha i}(-\infty) \neq 1$, en general.

La función de correlación directa para el electrolito puede escribirse como

$$c_{ij}(s) = c_{ij}^{SR}(s) + c_{ij}^{HS}(s) - \beta \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon s}, \quad (2.7)$$

donde las expresiones para las funciones $c_{ij}^{SR}(s)$ y $c_{ij}^{HS}(s)$ están dadas en el apéndice A.

Tomando ventaja de la simetría del problema hacemos coincidir el vector \mathbf{r}_{21} con el eje x del sistema de coordenadas cilíndricas mostrado en la Fig.(2.2). Por lo que denotamos $|\mathbf{r}_{21}| = x_1$. La ecuación (2.2) se escribe de la siguiente forma

$$g_{\alpha i}(x_1) = \exp \left\{ -\beta u_{\alpha i}(x_1) + \sum_{j=1}^3 \rho_j \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} h_{\alpha j}(\mathbf{r}_{23}) c_{ji}(\mathbf{r}_{31}) d\phi_3 r_3 dr_3 dx_3 \right\}. \quad (2.8)$$

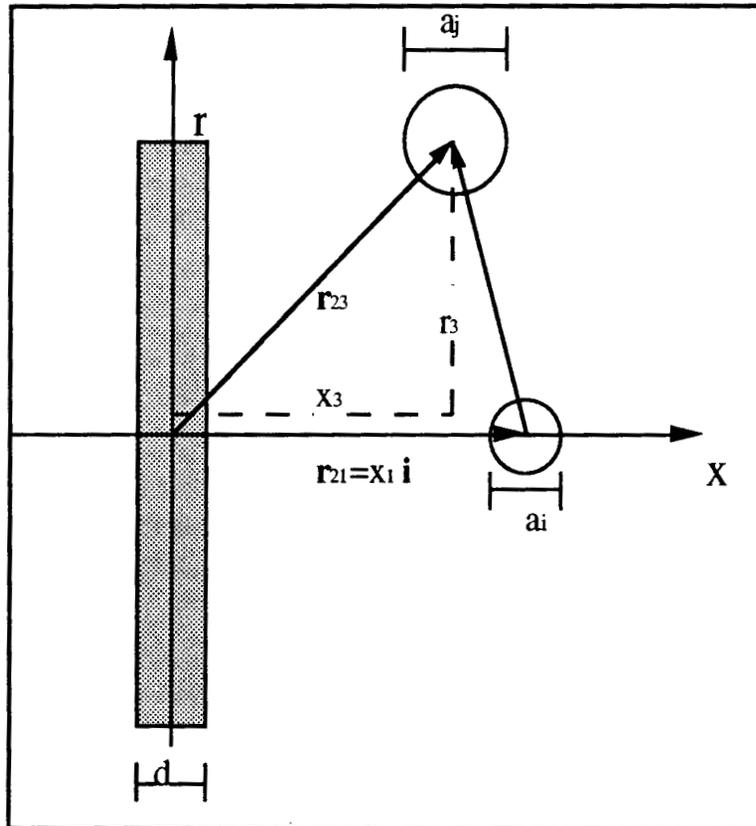


Figura 2.2. Geometría del problema. Las coordenadas convenientes en este caso son las coordenadas cilíndricas. En esta figura representamos a la pared en el origen y dos partículas arbitrarias.

De la figura (2.2) es fácil ver que

$$|\mathbf{r}_{3I}|^2 = |\mathbf{r}_{23}|^2 + |\mathbf{r}_{2I}|^2 - 2\mathbf{r}_{23} \cdot \mathbf{r}_{2I},$$

$$\mathbf{r}_{23} \cdot \mathbf{r}_{2I} = x_1 x_3.$$

Denotando $|\mathbf{r}_{3I}| = s$, $x_1 = x$ y $x_3 = y$, se escribe

$$s^2 = r_3^2 + y^2 - 2xy + x^2.$$

y derivando de ambos lados obtenemos

$$r_3 dr_3 = s ds.$$

Integrando por el ángulo en la ecuación (2.2), y sustituyendo la relación anterior obtenemos

$$g_{\alpha i}(x) = \exp \left\{ -\beta u_{\alpha i}(x) + \sum_{j=1}^3 2\pi\rho_j \int_{-\infty}^{\infty} h_{\alpha j}(y) dy \int_{|x-y|}^{\infty} c_{ji}(s) s ds \right\}. \quad (2.9)$$

Sustituyendo las expresiones para la función de correlación directa y el potencial obtenemos

$$\begin{aligned} g_{\alpha i}(x) = \exp \left\{ \frac{2\beta\pi e}{\varepsilon} (\sigma_1 + \sigma_2)(|x| - \infty) + \sum_{j=1}^2 2\pi\rho_j \int_{-\infty}^{\frac{d+a_j}{2}} h_{\alpha j}(y) dy (K_{ji}(x, y) + L_{ji}(x, y)) \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^3 2\pi\rho_j \int_{\frac{d+a_j}{2}}^{\infty} h_{\alpha j}(y) dy (K_{ji}(x, y) + L_{ji}(x, y)) dy - 2\pi A_i(x) \right. \\ \left. + \frac{2\pi\beta e^2 z_i}{\varepsilon} \left(\sum_{j=1}^2 \int_{-\infty}^{\frac{d+a_j}{2}} z_j \rho_j g_{\alpha j}(y) (|x-y| - \infty) dy + \sum_{j=1}^n \int_{\frac{d+a_j}{2}}^{\infty} z_j \rho_j h_{\alpha j}(y) (|x-y| - \infty) dy \right) \right\}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde se ha denotado

$$K_{ji}(x, y) = \int_{|x-y|}^{\infty} c_{ji}^{HS}(s) s ds, \quad (2.11a)$$

$$L_{ji}(x, y) = \int_{|x-y|}^{\infty} c_{ji}^{SR}(s) s ds. \quad (2.11b)$$

Las expresiones para estas funciones se encuentran dadas en el apéndice A. Haciendo uso de la ecuación (B.23) se obtiene

$$\begin{aligned} g_{\alpha i}(x) = & \exp\left\{ \frac{2\beta\pi e}{\varepsilon} (\sigma_1 + \sigma_2)(|x|) - 2\pi A_i(x) + \right. \\ & \sum_{j=1}^2 2\pi\rho_j \int_{-\infty}^{\frac{d+a_j}{2}} h_{\alpha j}(y) dy (K_{ji}(x, y) + L_{ji}(x, y)) + \sum_{j=1}^3 2\pi\rho_j \int_{\frac{d+a_j}{2}}^{\infty} h_{\alpha j}(y) dy (K_{ji}(x, y) L_{ji}(x, y)) dy \\ & \left. + \frac{2\pi\beta e^2}{\varepsilon} z_i \left(\sum_{j=1}^2 \int_{-\infty}^{\frac{d+a_j}{2}} z_j \rho_j g_{\alpha j}(x) (|x-y|) dx_3 + \sum_{j=1}^3 \int_{\frac{d+a_j}{2}}^{\infty} z_j \rho_j h_{\alpha j}(y) (|x-y|) dy \right) \right\}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde

$$\begin{aligned} A_i(x) = & \rho_3 \int_{-\infty}^{\frac{d+a_3}{2}} (K_{3i}(x, y) + L_{3i}(x, y)) dy + z_i z_3 \rho_3 \frac{\beta e^2}{\varepsilon} \int_{\frac{d+a}{2}}^{\frac{d+a_3}{2}} |x-y| dy + \\ & \sum_{j=1}^2 \rho_j \int_{-\frac{d+a_j}{2}}^{\frac{d+a_j}{2}} (K_{ji}(x, y) + L_{ji}(x, y)) dy + \frac{2\pi\beta d}{\varepsilon} (\sigma_1 - \sigma_2) \Theta\left(-x - \frac{d}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

donde $\Theta(x)$ es la función escalón de Heaviside definida como $\Theta(x) = 0$ si $x < 0$, $\Theta(x) = 1$ si $x \geq 0$.

2.3 La carga inducida en el fluido

Cuando la placa se encuentra inmersa en el fluido se crea una inhomogeneidad en él debido principalmente dos factores: el volumen excluido por la placa y al campo eléctrico producido por la carga de la placa. La inhomogeneidad induce carga en el fluido pero el sistema como un todo permanece neutro, de tal forma que la carga inducida en el fluido mas la carga en la placa debe ser igual a cero

$$Q + \int_V \rho_{el}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (2.14)$$

donde $\rho_{el}(\mathbf{r})$ es la densidad de carga volumétrica inducida en el fluido y Q es la carga sobre la placa. Esta condición se conoce como Condición de Electroneutralidad Total (CET). Podemos expresar esta condición en términos de la densidad superficial de carga en la placa y la densidad superficial de carga en el fluido

$$\sigma_1 + \sigma_2 + \int_{-\infty}^{-\frac{d}{2}} \rho_{el}(x) dx + \int_{\frac{d}{2}}^{\infty} \rho_{el}(x) dx = 0, \quad (2.15)$$

donde la primera integral es la carga inducida en la fase α y la segunda integral representa la carga inducida en la fase β , por lo que definimos

$$\sigma_\alpha \equiv \int_{-\infty}^{-\frac{d}{2}} \rho_{el}(x) dx, \quad (2.16a)$$

$$\sigma_\beta \equiv \int_{\frac{d}{2}}^{\infty} \rho_{el}(x) dx. \quad (2.16b)$$

2.4 Cálculo de la presión Osmótica

Consideraremos únicamente las fuerzas que actúan sobre un elemento del fluido en la dirección x , ya que el fluido es homogéneo en las direcciones y y z . En la figura 2.3 F_1 y F_2 representan las fuerzas ejercidas sobre el fluido debidas a la presión en el fluido y qE es la carga contenida en el elemento de fluido multiplicada por el campo eléctrico que siente dicho elemento de fluido.

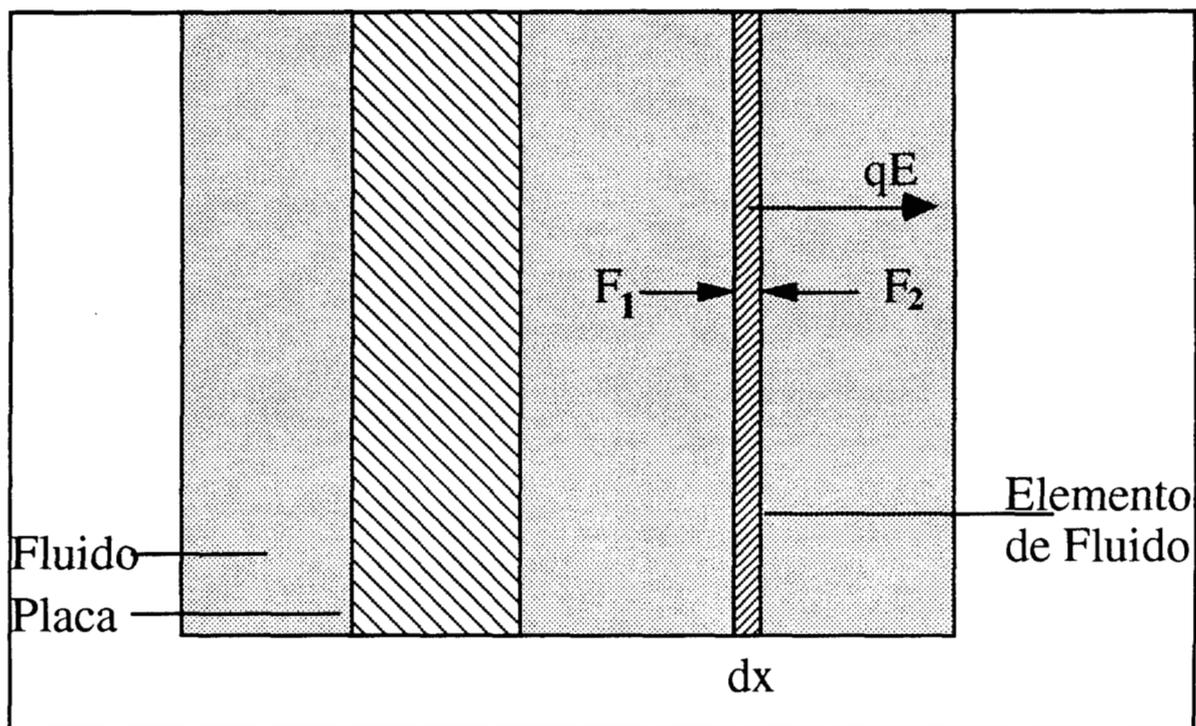


Figura 2.3. Diagrama de fuerzas que actúan sobre un elemento del fluido en geometría plana

Como es un fluido en equilibrio la suma de todas las fuerzas es cero, por lo que

$$F_1 + F_2 + qE = 0. \quad (2.16)$$

Las fuerzas están dadas por

$$\mathbf{F}_1 = Ap(x)\mathbf{i},$$

$$\mathbf{F}_2 = -Ap(x + dx)\mathbf{i}.$$

La carga por

$$q = Adx\rho_{el}(x),$$

y el campo eléctrico por

$$\mathbf{E} = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)\mathbf{i},$$

A es el área del elemento de fluido, \mathbf{i} es el vector unitario en la dirección x y φ es el potencial eléctrico. Sumado todas las fuerzas tenemos

$$p(x) - p(x + dx) = \rho_{el}(x)\frac{d\varphi}{dx}dx. \quad (2.17)$$

Haciendo un desarrollo en serie a primer orden para $p(x + dx)$ tenemos

$$p(x + dx) = p(x) + \left(\frac{dp}{dx}\right)dx + \dots,$$

y usando la ecuación de Poisson

$$\rho_{el}(x) = -\frac{\epsilon}{4\pi}\left(\frac{d^2\varphi}{dx^2}\right),$$

obtenemos, al sustituir en (2.17)

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d^2\varphi}{dx^2} \frac{d\varphi}{dx},$$

integrando esta ecuación entre ∞ y x tenemos

$$p(x) - p(\infty) = \frac{\varepsilon}{4\pi} \int_{\infty}^x \frac{d^2\varphi}{dy^2} \frac{d\varphi}{dy} dy.$$

Integrando por partes obtenemos

$$p(x) - p(\infty) = \frac{\varepsilon}{8\pi} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2.$$

Si definimos $p(\infty) \equiv \Pi_b$, que es la presión en el bulto, tenemos que

$$p(x) = \frac{\varepsilon}{8\pi} E(x)^2 + \Pi_b. \quad (2.18)$$

Sabemos que la presión sobre una pared es igual al intercambio de ímpetu por unidad de área por unidad de tiempo. Por lo que en el contacto con la pared se tiene para el lado derecho

$$p_{\beta}\left(\frac{d}{2}\right) = kT \sum_{i=1}^3 \rho_i \left(\frac{a_i+d}{2} \right) = \frac{\varepsilon}{8\pi} E\left(\frac{d}{2}\right)^2 + \Pi_{\beta}. \quad (2.19)$$

De la misma forma, la presión sobre la pared del lado izquierdo está dada por

$$p_{\alpha}\left(-\frac{d}{2}\right) = kT \sum_{i=1}^2 \rho_i \left(-\frac{a_i+d}{2} \right) = \frac{\varepsilon}{8\pi} E\left(-\frac{d}{2}\right)^2 + \Pi_{\alpha}. \quad (2.20)$$

Por otra parte sabemos que

$$E\left(-\frac{d}{2}\right) = \frac{4\pi}{\varepsilon} \sigma_{\alpha}, \text{ y } E\left(\frac{d}{2}\right) = \frac{4\pi}{\varepsilon} \sigma_{\beta},$$

por lo que al sustituir en las ecuaciones para la presión (2.19) y (2.20) se tiene

$$kT\rho_{\alpha}\left(-\frac{d}{2}\right) = \frac{2\pi}{\varepsilon} \sigma_{\alpha}^2 + \Pi_{\alpha}, \text{ y } \quad kT\rho_{\beta}\left(\frac{d}{2}\right) = \frac{2\pi}{\varepsilon} \sigma_{\beta}^2 + \Pi_{\beta}, \quad (2.21)$$

donde se ha definido

$$\rho_{\alpha}(x) = \sum_{i=1}^2 \rho_i(x) \quad \text{si } x < 0,$$

$$\rho_{\beta}(x) = \sum_{i=1}^3 \rho_i(x) \quad \text{si } x > 0,$$

de aquí que la presión osmótica queda escrita de la siguiente manera

$$\Pi = \Pi_{\beta} - \Pi_{\alpha} = kT\left(\rho_{\beta}\left(\frac{d}{2}\right) - \rho_{\alpha}\left(-\frac{d}{2}\right)\right) - \frac{2\pi}{\varepsilon}(\sigma_{\beta}^2 - \sigma_{\alpha}^2) \quad (2.22)$$

Capítulo 3

Método de Solución y Resultados

3.1 Método de Elemento Finito

La solución de la ecuación integral (2.12) requiere del uso de métodos numéricos debido a la imposibilidad para obtener resultados analíticos. El Método de Elemento Finito (MEF) se puede usar para resolver ecuaciones diferenciales e integrales, en este caso lo aplicaremos a la solución de un sistema de ecuaciones integrales no lineales [32].

Sea la función $f(x)$, definida sobre el intervalo $a \leq x \leq b$, la cual satisface un ecuación integral de la siguiente forma:

$$f(x) = \exp \left\{ M(x) + \int_a^b f(y)c(x, y)dy \right\} - I. \quad (3.1)$$

En el MEF se propone dividir el dominio de la función en N intervalos finitos y se hace un desarrollo de la función en una base conveniente

$$f(x) = \sum_{k=1}^N \omega_k \phi_k(x), \quad b \leq x \leq a \quad (3.2)$$

donde el conjunto $\{\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_N(x)\}$ es una base definida sobre el intervalo de la función y $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N\}$ son los coeficientes del desarrollo de la función en su dominio.

Sustituyendo (3.2) en la ecuación (3.1) se obtiene

$$\sum_{k'=1}^N \omega_k \phi_k(x) = \exp \left\{ M(x) + \int_a^b \sum_{k=1}^N \omega_{k'} \phi_k(y) c(x, y) dy \right\} - 1, \quad (3.3)$$

si definimos

$$C_{k'}(x) = \int_a^b \phi_{k'}(y) c(x, y) dy, \quad (3.4)$$

entonces la ecuación anterior se transforma en

$$\sum_{k'=1}^N \omega_k \phi_k(x) = \exp \left\{ M(x) + \sum_{k'=1}^N \omega_{k'} C_{k'}(x) \right\} - 1, \quad (3.5)$$

3.2 Las funciones base

La idea central del MEF es que las funciones base estén definidas por pedazos sobre subregiones del espacio llamados elementos finitos, y que sobre cada subdominio la función tome una forma muy sencilla, como son los polinomios de los primeros ordenes. Para construir las funciones base primero se divide el dominio de la función en cierto número finito de elementos de longitud arbitraria. A los puntos de la partición se les denomina nodos, y al conjunto de elementos y puntos nodales que constituyen el dominio del problema aproximado se les conoce como malla del elemento finito. Las funciones base se generan bajo los siguientes criterios:

- a).- Las funciones base se generan a través de funciones sencillas definidas por pedazos de la malla.
- b).- Las funciones base se generan de tal forma que los coeficientes ω_i (que definen la solución aproximada de $f(x)$), coincidan con los valores de la solución exacta en los nodos de la malla.

En este trabajo se han seleccionado como funciones base polinomios cuadráticos, obteniéndose de proponer un polinomio de segundo orden para cada elemento, y definiendo un punto auxiliar dentro del elemento en cuestión. Se define la coordenada local para un elemento finito como

$$\xi = \frac{2x - x_I - x_D}{x_I - x_D}, \quad \text{de aquí que } -1 \leq \xi \leq 1 \quad (3.7)$$

donde x_I y x_D representan las posiciones de los nodos izquierdo y derecho respectivamente que delimitan al elemento en cuestión. Las funciones bases para cada elemento de la malla se seleccionan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{2}\xi(\xi - 1), \\ \phi_2 &= 1 - \xi^2, \\ \phi_3 &= \frac{1}{2}\xi(\xi + 1). \end{aligned} \quad (3.8)$$

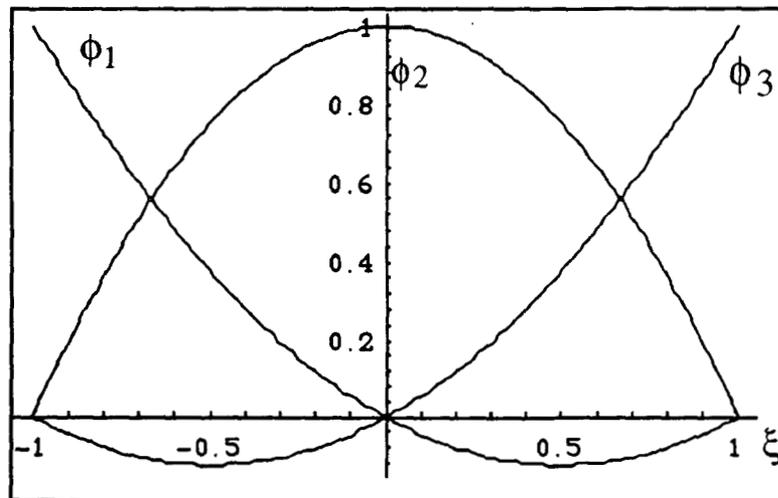


Figura 3.1. Funciones base en un elemento finito, ξ representa la coordenada local del elemento finito. Los valores de las funciones base oscilan entre 0 y 1. En el punto en donde una de las funciones base vale uno, las otras dos son cero. Fuera del elemento se considera que las funciones base son cero.

La versión de colocación del MEF propone que las funciones de peso de la ecuación (3.5) sean exactamente el valor de la función en dicho punto, de tal forma que al evaluar la ecuación (3.8) en dicho punto se obtiene

$$\omega_k = \exp\left\{M(x_k) + \sum_{k'=1}^N \omega_{k'} C_{k'}(x_k)\right\} - 1 = \exp\left\{M_k + \sum_{k'=1}^N C_{kk'} \omega_{k'}\right\} - 1, \quad (3.9)$$

ya que el valor de las funciones base está dado por

$$\phi_k(x_{k'}) = \delta_{kk'}, \quad (3.10)$$

donde se ha denotado

$$C_{k'}(x_k) = C_{kk'}, \quad (3.11)$$

donde $\delta_{kk'}$ es la delta de Kronecker y $x_{k'}$ son los nodos de la malla. Con el método de elemento finito se ha reducido el problema de una ecuación integral a un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales

$$\begin{aligned} f_1(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N) &= \omega_1 - \exp\{M_1 + C_{11}\omega_1 + C_{12}\omega_2 + \dots + C_{1N}\omega_N\} + 1 = 0, \\ f_2(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N) &= \omega_2 - \exp\{M_2 + C_{21}\omega_1 + C_{22}\omega_2 + \dots + C_{2N}\omega_N\} + 1 = 0, \\ &\vdots \\ &\vdots \\ f_N(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N) &= \omega_N - \exp\{M_N + C_{N1}\omega_1 + C_{N2}\omega_2 + \dots + C_{NN}\omega_N\} + 1 = 0. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Para la solución de este sistema de ecuaciones algebraicas aplicamos el método iterativo de Newton para un sistema de ecuaciones, el cual se escribe de la siguiente forma.

$$\omega_k^{(n+1)} = \omega_k^{(n)} - \sum_{i=1}^N A_{ki} f_i(\omega_1^{(n)}, \omega_2^{(n)}, \dots, \omega_N^{(n)}), \quad (3.13)$$

donde A_{ik} son las componentes de la matriz inversa del Jacobiano. Las componentes del Jacobiano están dadas por

$$J_{ij} = \frac{\partial f_i(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N)}{\partial \omega_j} = \delta_{ij} - C_{ij} \exp\left\{M_i + \sum_{k=1}^N C_{ik} \omega_k\right\}, \quad (3.14)$$

y

$$A_{ij} = [J^{-1}]_{ij}. \quad (3.15)$$

3.3 Resultados

Hemos resuelto la ecuación HNC/MSA para una placa cargada, con densidades de carga superficial σ_1 y σ_2 para los lados izquierdo y derecho respectivamente, inmersa en un electrolito de tres especies, i.e., ecuación (2.12). La solución de esta ecuación nos da los perfiles de concentración y con éstos calculamos la densidad de carga inducida en el fluido en cada lado de la placa, a través de las ecuaciones (2.16). La condición de electroneutralidad impuesta para el lado derecho del fluido es

$$z_c \rho_c + z_+ \rho_+ + z_- \rho_- = 0, \quad (3.16)$$

en donde:

z_c valencia de los macroiones,

ρ_c concentración de los macroiones,

- z_+ valencia de los iones positivos,
- ρ_+ concentración de los iones positivos,
- z_- valencia de los iones negativos,
- ρ_- concentración de los iones negativos.

Hemos obtenido resultados para electrolitos 1:1 y 2:2. Cuando consideramos un electrolito 1:1 imponemos $\rho_- = 1M$ y en el caso de un electrolito 2:2 imponemos $\rho_- = 0.5M$. En ambos casos conociendo ρ_c calculamos ρ_+ con la ecuación (3.16). Todos los cálculos fueron hechos para $T = 298K$ y $\epsilon = 78.5$. La constante dieléctrica de la placa se ha considerado igual a la del solvente para evitar cargas imagen. En todos los cálculos el diámetro iónico a para la sal se considera igual a 4.25\AA . La presión osmótica ha sido calculada como función de ρ_c , para distintos valores del diámetro a_3 de los macroiones a través de la ecuación (2.22). En todos los cálculos hemos considerado $z_c = -10$. También hemos calculado la densidad de carga inducida en el fluido como función del ancho d de la placa para distintos valores de a_3 , en un electrolito 1:1 y un electrolito 2:2.

En el conjunto de figuras 1 (figuras 1a, 1b, 1c, y 1d) mostramos los perfiles de concentración reducida en función de la distancia a la placa para el coloide y una sal 1:1, en donde $\rho_c = 0.01 M$, $\rho_- = 1 M$, $\rho_+ = 1.1 M$ y $a_3 = 3.8a$. En la figura 1a y 1b $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$ y $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$. En la figura 1a $d = 1a$ y en la figura 1b $d = 1000a$. Para los casos de las figuras 1c y 1d, $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$ y $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$. En la figura 1c se muestra el caso $d = 1a$ y, en la figura 1d $d = 1000a$. Es importante notar que para cada uno de estos casos $g_-(x) = 1.0758$ y $g_+(x) = 0.97797$ cuando $x \rightarrow -\infty$. Estos valores en el bulto de la función de distribución no implican que se esté violando la electroneutralidad de el fluido en el bulto, recordemos que la condición de electroneutralidad la fase α está dada por la ecuación (2.6), la cual se satisface con estos valores. Dado que no encontramos variación de la concentración de bulto en la fase α al variar σ_1, σ_2 y d , la presión osmótica no debe de depender de los parámetros de la

membrana, ya que ésta es una propiedad del bulto. Por otro lado, la ecuación para la presión osmótica, i.e., ecuación (2.22) es una función explícita de los parámetros de la membrana, ya que cada término en ella depende de dichos parámetros. Al calcular la presión osmótica a través de la ecuación (2.22), no encontramos dependencia de ésta con los parámetros de la membrana, tal resultado nos da confianza en nuestros cálculos

Llamamos coiones de una fase dada a aquellos componentes que tienen el mismo signo de la carga sobre el lado de la placa que está en contacto con dicha fase y contraiones a aquellos que tienen el signo opuesto.

En la figura 1a observamos un comportamiento anómalo de las funciones de distribución en el contacto del lado derecho, ya que en este caso los coiones están siendo atraídos hacia la placa y los contraiones desplazados de ella. También debemos notar que la función de distribución de los macroiones en el contacto es mucho mayor que de los iones negativos, aunque no así la concentración de contacto, ya que éstas son del mismo orden. Puede observarse que después de la primera capa de macroiones, la concentración local de éstos disminuye abruptamente, para dar lugar a la formación de una capa de contraiones. Se observa además que los macroiones forman una estructura de mayor alcance que los iones. Para el lado izquierdo de la placa el comportamiento es normal, aunque llama la atención que los coiones son desplazados por completo en el contacto.

En la figura 1b el comportamiento de las funciones de distribución es normal. En el contacto del lado derecho de la placa, los coiones han sido desplazados por los contraiones. Debemos observar que, la concentración local de los macroiones cerca de la placa es prácticamente cero, no encontramos macroiones hasta un valor aproximado de $x = a_3$. En el lado izquierdo de la placa podemos observar un pronunciamiento mayor de los valores de la función de distribución en el contacto, que en la figura 1a .

En la figura 1c encontramos otra vez un comportamiento anómalo de las funciones de distribución en el contacto para el lado izquierdo de la placa, ya que los coiones son atraídos hacia la placa. En el lado derecho encontramos una capa formada únicamente por

contraiones y después una caída abrupta a cero de las funciones de distribución de los contraiones, para dar lugar a la formación de una segunda capa formada por coiones. El comportamiento cualitativo de las funciones de distribución es similar al mostrado en la figura 1a, pero en este caso la separación de capas es más marcada.

En la figura 1d encontramos que el fluido del lado izquierdo tiene las características esperadas de un fluido cerca de una pared negativa. En el lado derecho de la placa encontramos dos capas bien definidas, una positiva y una negativa. Aunque la estructura del fluido del lado derecho es similar a la mostrada en la figura 1c, debemos notar que los valores de contacto de los contraiones se han incrementado aproximadamente por un factor de dos con respecto a los de la figura 1c, es decir se ha inducido más carga negativa del lado derecho.

En el conjunto de figuras 2 (figuras 2a, 2b, 2c y 2d), mostramos los perfiles de concentración reducida en función de la distancia. Las concentraciones y cargas para la sal y el coloide son las mismas que para los perfiles mostrados en las figuras 1. En este caso el diámetro del macroión es $a_3 = 7a$. En la figura 2a y 2b $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$ y $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$. En la figura 2a $d = 1a$ y en de la figura 2b $d = 1000a$. Para las figuras 2c y 2d $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$ y $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$. En la figura 2c se muestra cuando $d = 1a$, mientras que en la figura 2d $d = 1000a$. Los valores de las funciones de distribución son $g_-(x) = 1.1938$, y $g_+(x) = 1.0853$ cuando $x \rightarrow -\infty$. Notamos que estos valores asintóticos son mayores que los encontrados para $a_3 = 3.8a$ (figuras 1). El aumento del tamaño del macroión en cierta medida es equivalente a la disminución de la densidad de carga superficial sobre éste. En todas estas figuras la estructura del fluido del lado izquierdo es muy similar su parte correspondiente en 1.

De la comparación de la figura 2a con la figura 1a, dado que los parametros del fluido son los mismos, excepto el tamaño del macroión, podemos observar que: La estructura del fluido del lado derecho es parecida a la estructura mostrada en la figura 1a, el aumento de tamaño del macroión se ve reflejado en un aplanamiento de las funciones de

distribución, también podemos observar que el alcance de las funciones de distribución es mayor y, que el valor en el contacto de la función de distribución del macroión es menor . El valor de contacto de las funciones de distribución para la sal del lado derecho, es comparable en ambos casos, encontrándose valores un poco mayores en la figura 2a.

En la figura 2b podemos observar que la estructura del fluido es muy similar a la mostrada en la figura 1a, incluso los valores de contacto para la sal son muy similares en ambos casos. La única diferencia en este caso, es que la función de distribución de los macroiones es de mayor alcance.

En las figuras 2c y 2d, la estructura del fluido del lado derecho de la placa, no presentan similitud alguna con las figuras 1c y 1d, respectivamente; a pesar de que en cada caso los valores de los parametros del fluido y la placa son los mismos con excepción del tamaño del coloide. En estos dos casos (Figs. 2c y 2d) la concentración de los iones negativos pequeños en el contacto, es mayor que la de los macroiones, mientras que en las figuras 1c y 1d se obtiene lo opuesto.

En el conjunto de figuras 3 (figuras 3a, 3b, 3c, y 3d) mostramos los perfiles de concentración reducida en función de la distancia a la placa para el coloide en una sal 2:2. En donde $\rho_c = 0.01 M$, $\rho_- = 0.5 M$, $\rho_+ = 0.55 M$ y $a_3 = 3.8a$. En la figura 3a y 3b $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$ y $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$. En la figura 3a $d = 1a$ y en la figura 3b $d = 1000a$. Para los casos mostrados en las figuras 3c y 3d $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$ y $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$. En la figura 3c se muestra el caso $d = 1a$, y en la figura 3d $d = 1000a$. Para cada uno de estos casos $g_-(x) = 1.0768$ y $g_+(x) = 0.97892$ cuando $x \rightarrow -\infty$. En este conjunto de figuras encontramos la formación de estructuras del lado izquierdo que no se observan en el caso de una sal 1:1, es decir se presentan oscilaciones en las funciones de distribución que son típicas en una sal 2:2.

Si comparamos la figura 3a con la figura 1a notamos que el valor de las funciones de distribución del coloide en el contacto es mucho menor en el caso de una sal 2:2 que en una sal 1:1. Los valores de contacto del lado derecho para la sal son comparables en ambos

casos. El comportamiento encontrado en la figura 3a es también un comportamiento anómalo, ya que los coiones están siendo atraídos hacia la placa.

Comparando la figura 3b con la figura 1b encontramos que el lado derecho cualitativamente es muy similar en ambos casos.

En la figura 3c encontramos la formación de una estructura muy compleja del lado derecho de la placa en donde tenemos la atracción de los contraiones hacia la placa, la formación de una doble estructura por parte de los coiones alrededor del coloide. La doble estructura alrededor del coloide se sigue observando en la figura 3d, además de un aumento en los valores de contacto de las funciones de correlación con respecto a la figura 3c.

En el conjunto de figuras 4 (figuras 4a, 4b, 4c y 4d) mostramos los perfiles de concentración reducida en función de la distancia. La concentración y carga para la sal y el coloide son las mismas que para los perfiles mostrados en las figuras 3. El diámetro del macroión es $a_3 = 7a$. En la figura 4a y 4b $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$ y $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$. En la figura 4a $d = 1a$ y en la figura 4b $d = 1000a$. Para las figuras 4c y 4d $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$ y $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$. La figura 4c muestra cuando $d = 1a$ y la figura 4d $d = 1000a$. Los valores de las funciones de distribución son $g_-(x) = 1.1999$ y $g_+(x) = 1.0909$ cuando $x \rightarrow -\infty$. Otra vez mayores que los encontrados para $a_3 = 3.8a$. En este conjunto de figuras podemos observar que la participación del coloide es muy reducida en la estructura del fluido, pues como podemos ver las funciones de distribución para la sal del lado izquierdo en la figura 4a, son muy parecidas a las funciones de distribución para la sal del lado derecho en la figura 4c, y el lado derecho de la figura 4a es similar a el lado izquierdo de la figura 4c. Este efecto también se observa entre el lado izquierdo de las figura 4b y el lado derecho de la figura 4d. La similaridad de las funciones de distribución para la sal, reflejan la poca participación del coloide en la estructura del fluido, aunque el aumento del tamaño del coloide sí influye en la presión osmótica y en la concentración de bulto de la sal del lado derecho.

En las figuras 5a y 5b mostramos la densidad de carga inducida en el fluido en cada lado de la placa en función de la el ancho d de la placa para el coloide en una sal 1:1, en donde $\rho_c = 0.01 M$, $\rho_- = 1.0 M$, $\rho_+ = 1.1M$. En cada caso $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$ y $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$. En la figura 5a $a_3 = 3.8a$, y en la figura 5b $a_3 = 7a$. En la figura 5a se observa asimetría en la carga inducida cuando $d \rightarrow 0$, es decir cuando el espesor de la placa es cero la carga efectiva de la placa que ve cada fase es igual, sin embargo la carga inducida sobre el fluido no es la misma en cada fase. Por otra parte podemos ver que cuando $d \rightarrow \infty$ la carga inducida en cada fase es la igual a el negativo de la carga sobre la cara de la placa en contacto con dicha fase. En la figura 5b podemos observar la carga inducida en cada fase tiende al mismo valor cuando $d \rightarrow 0$, i.e. la carga inducida es simétrica. El efecto cuando $d \rightarrow \infty$ es el mismo que en la figura 5a.

En las figuras 6a y 6b mostramos la densidad de carga inducida en el fluido en cada lado de la placa en función de la el ancho d de la placa para el coloide en una sal 2:2 en donde $\rho_c = 0.01 M$, $\rho_- = 0.5 M$, $\rho_+ = 0.55M$. Las densidades de carga sobre la placa son $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$ y $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$. En la figura 6a $a_3 = 3.8a$, y en la figura 6b $a_3 = 7a$. En la figura 6a podemos ver que el efecto de asimetría en el fluido cuando $d \rightarrow 0$ es menos marcado que en el caso mostrado en la figura 5a. Cuando $d \rightarrow \infty$ el efecto es el mismo en los cuatro casos.

Calculamos la presión osmótica en un electrolito 1:1 y en un electrolito 2:2 en función de ρ_c para $z_c = -10$, y distintos valores de a_3 . En el caso de un electrlito 1:1 $\rho_- = 1.0 M$, y en el caso de un electrolito 2:2 $\rho_- = 0.5 M$. En cada caso ρ_+ fue ajustada de acuerdo a la ecuación (3.16). Los resultados que se muestran en la figura 7 corresponden a la presión osmótica en un electrolito 1:1 mientras que en la figura 8 se muestran los resultados correspondientes en un electrolito 2:2. Podemos observar que el aumento de la concentración produce un aumento de la presión osmótica. En el caso en el que el coloide está muy diluido la presión osmótica es independiente del tamaño, pero cuando la concentración del coloide aumenta observamos que la presión osmótica depende

del tamaño del coloide. Se observa una presión osmótica mayor para coloides de mayor tamaño. En el caso de un electrolito 2:2 el efecto es el mismo.

En la figura 9a y 9b mostramos los valores de $g_+(-\infty)$ y $g_-(-\infty)$ respectivamente en función de ρ_c , obtenidos del cálculo de la presión osmótica para distintos tamaños del macroión, en un electrolito 1:1. Observamos que los valores en el bulto no dependen del tamaño del macroión cuando $\rho_c \rightarrow 0$, pero observamos una dependencia importante en el tamaño cuando la concentración aumenta. Los resultados para $g_+(-\infty)$ y $g_-(-\infty)$ de un electrolito 2:2 se muestran en las figuras 10a y 10b, los resultados son similares a los mostrados en las figuras 9a y 9b. Un aspecto importante de los resultados mostrados en estas figuras, es la dependencia con el tamaño de la concentración de la sal en la fase libre de macroiones. Dicho resultado no puede obtenerse con la teoría de Donnan.

En la figura 11 se muestran los datos experimentales de la presión osmótica para la *serum albúmina bobina*, en una solución 0.15M de NaCl comparados con los datos de presión osmótica calculada con la ecuación (2.22). La albúmina bobina es una proteína de un peso molecular de aproximadamente 69,000 u.m.a. y en un pH de 7 se estima que la carga neta sobre la proteína es de $-12 e$. Se sabe por difracción de rayos X que el radio de la molécula sin solvatar es de aproximadamente 38 Å [1,3]. Los resultados que se obtienen de la teoría comparados con los resultados experimentales son muy similares.

3.4 Conclusiones y perspectivas

Hemos resuelto la ecuación HNC/MSA para una membrana inmersa en un electrolito de tres especies, cuando la membrana es impermeable a una de las especies. Al usar el método directo para construir la ecuación integral implícitamente estamos manteniendo constante el potencial químico de las especies que pueden permear a ambos lados de la membrana, con lo cual dadas las concentraciones de equilibrio del electrolito del lado derecho calculamos las concentraciones de equilibrio de la sal del lado izquierdo.

Al variar el tamaño del macroión, encontramos una baja influencia de éste en la estructura de la sal cerca de la membrana, al aumentar su tamaño. La influencia en la estructura de la sal cerca de la membrana es menor en una sal 2:2, que en una sal 1:1. Cuando la carga es fija, el aumento de tamaño es equivalente a una disminución en la densidad de carga superficial. Es por ello que cuando el tamaño del macroión aumenta la estructura de la sal tiende a comportarse como un fluido sin macroiones. Este comportamiento es cierto tanto en las funciones de correlación de la sal, como en las gráficas para la carga inducida en el fluido, pero no para la presión osmótica, donde un aumento en el tamaño del macroión contribuye de manera significativa.

En los cálculos para la presión osmótica no encontramos dependencia de ésta con la carga y el ancho de la membrana. Tampoco encontramos dependencia con los parámetros de la membrana en la densidad de bulto del lado izquierdo. La presión osmótica depende únicamente de los parámetros del fluido. Hemos encontrado que para dos coloides con la misma carga, misma concentración, en una sal a la misma concentración pero con distinto tamaño, la presión osmótica es mayor para el coloide de mayor tamaño. Bajo estas mismas condiciones la concentración de la sal en la fase libre de macroiones, es más alta entre mayor sea el tamaño de los macroiones. Este resultado no se puede predecir con la teoría de Donnan, además de que con la teoría de Donnan no obtenemos información de la estructura

del fluido cerca de la membrana. Es importante enfatizar que la presión osmótica fue calculada a partir de la estructura del fluido cerca de la pared a pesar de que se trata de una propiedad del bulto.

El estudio de fluidos confinados por membranas semipermeables, es un aspecto importante a considerarse en el futuro. Creemos que el confinamiento del fluido enriquece el problema y podrían observarse nuevos efectos.

APÉNDICE A

La Aproximación Esférica Media

En las aproximaciones de Percus-Yevick y MSA se han obtenido soluciones analíticas para la función de correlación directa para esferas duras y esferas duras cargadas respectivamente, de ahí la importancia de estas aproximaciones [27-30]. La aproximación MSA fue resuelta para un fluido de esferas duras cargadas de distinto tamaño por Lesser Blum [29,31]. La única condición requerida en ese trabajo es la de electroneutralidad del fluido.

La solución de esta ecuación está dada por

$$c_{ij}(s) = c_{ij}^{SR}(s) + c_{ij}^{HS}(s) - \beta \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon s}, \quad (\text{A.1})$$

en donde

$$c_{ij}^{SR}(s) = \frac{e^2 \beta}{\epsilon} \left(\zeta_{ij} + \frac{z_i z_j}{s} \right), \quad \text{cuando } 0 \leq s \leq \lambda_{ij} \quad (\text{A.1.a})$$

$$\text{donde } \lambda_{ij} \equiv \frac{|a_i - a_j|}{2}, \text{ y } a_{ij} \equiv \frac{a_i + a_j}{2}.$$

Cuando $\lambda_{ij} < s \leq a_{ij}$

$$c_{ij}^{SR}(s) = \frac{e^2 \beta}{\epsilon} \left(\frac{\alpha_{ij} + z_i z_j}{s} - \gamma_{ij} + \eta_{ij} s + \zeta_{ij} s^3 \right), \quad (\text{A.1.b})$$

y

$$c_{ij}^{SR}(s) = 0, \text{ para } s > a_{ij}.$$

$c_{ij}^{HS}(s)$ es la función de correlación para una mezcla de esferas duras en la aproximación de

PY, la cual está dada por

$$c_{ii}^{HS}(s) = -v_i - \chi_i s - \delta s^3, \quad \text{para } s < a_i, \quad (\text{A.1.c})$$

$$c_{ii}^{HS}(s) = 0, \text{ para } s > a_i.$$

$$\begin{aligned}
c_{13}^{HS}(s) &= c_{23}^{HS}(s) = \alpha_1, \text{ si } s \leq \lambda, \\
&= \alpha_1 + \frac{[\nu x^2 + 4\lambda \delta x^3 + \delta x^4]}{s}, \text{ si } \lambda < s \leq a_{13}.
\end{aligned} \tag{A.1.d}$$

$$c_{13}^{HS}(s) = 0 \text{ para } s > a_{13}$$

Las constantes están definidas por

$$s_i = (n_i + \Gamma x_i), \tag{A.2}$$

$$\zeta_{ij} = 2 \left[z_i n_j - x_i s_i + \frac{a_i}{3} s_i^2 \right],$$

$$\alpha_{ij} = (a_i - a_j) \left\{ \frac{(x_i + x_j)}{4} [s_i - s_j] - \frac{(a_i - a_j)}{16} \left[(n_i + \Gamma x_i + n_j + \Gamma x_j)^2 - 4n_i n_j \right] \right\}, \tag{A.3}$$

$$\gamma_{ij} = (x_i - x_j)(n_i - n_j) + (x_i^2 + x_j^2)\Gamma + (a_i + a_j)n_i n_j - \frac{1}{3}[a_i s_i^2 + a_j s_j^2], \tag{A.4}$$

$$\eta_{ij} = \frac{x_i}{a_i} s_i + \frac{x_j}{a_j} s_j + n_i n_j - \frac{1}{2}[s_i^2 + s_j^2], \tag{A.5}$$

$$\varsigma_{ij} = \frac{s_j}{6a_j^2} + \frac{s_i}{6a_i^2}, \tag{A.6}$$

donde Γ se obtiene de la solución de la ecuación algebraica de la siguiente ecuación

$$\Gamma = \frac{\pi e^2 \beta}{\varepsilon} \sum_{i=1}^n \rho_i (z_i + n_i a_i)^2, \tag{A.7}$$

Las n_i se obtienen de la solución del sistema de ecuaciones lineales

$$-(z_i + n_i a_i)\Gamma = n_i + c a_i \sum_{j=1}^n (z_j + n_j a_j), \tag{A.8}$$

donde $c = \frac{\pi}{2} \left[1 - \frac{\pi}{6} \sum_{j=1}^n \rho_j^0 a_j^3 \right]^{-1}$, y x_i está definida por $x_i \equiv z_i + n_i a_i$. Las constantes que aparecen están definidas continuación

$$v_1 = v_2 = \frac{\partial \beta p(\rho_1 + \rho_2, \rho_3)}{\partial (\rho_1 + \rho_2)}, \quad (\text{A.9})$$

$$v_3 = \frac{\partial \beta p(\rho_1 + \rho_2, \rho_3)}{\partial \rho_3}, \quad (\text{A.10})$$

$$\chi_1 = \chi_1 = -6 \left[\eta_1 a^2 g_{11}^2(a) + \eta_3 a_3^2 g_{33}^2(a_3) \right], \quad (\text{A.11})$$

$$v = -6 \left[\eta_1 a g_{11}(a) + \eta_3 a_3 g_{33}(a_3) \right] a_{13} g_{13}(a_{13}), \quad (\text{A.12})$$

$$\delta = \frac{1}{2} [\eta_1 v_1 + \eta_3 v_3], \quad (\text{A.13})$$

$$\beta p = \frac{(\rho_1 + \rho_2 + \rho_3) \left[1 + \xi + \xi^2 \right] - \frac{18}{\pi} \eta_1 \eta_3 (a_3 - a) \left[(a + a_3) + a a_3 (\eta_1 a_1^2 + \eta_3 a_3^2) \right]}{(1 - \xi)^3}, \quad (\text{A.14})$$

$$g_{11}(a) = \left\{ \left[1 + \frac{1}{2} \xi \right] + \frac{3}{2} \eta_3 a_3^3 (a - a_3) \right\} (1 - \xi)^{-2}, \quad (\text{A.15})$$

$$g_{13}(a_{13}) = [a_3 g_{11}(a) + a g_{33}(a_3)], \quad (\text{A.16})$$

$$\xi = \eta_1 a^3 + \eta_3 a_3^3, \quad (\text{A.17})$$

$$\eta_1 = \frac{\pi}{6} (\rho_1 + \rho_2), \quad (\text{A.18})$$

$$\eta_3 = \frac{\pi}{6} \rho_3, \quad (\text{A.19})$$

y χ_3 , $g_{33}(a_3)$ se obtienen de intercambiar η_1 , a_1 con η_3 , a_3 , en las expresiones para χ_1 , $g_{11}(a)$

$$K_{ji}(x, y) = \int_{|x-y|}^{\infty} c_{ji}^{HS}(s) s ds,$$

$$K_{ii}(x, y) = -\frac{\nu_i}{2} (a_{ii}^2 - (x-y)^2) - \frac{\chi_i}{3} (a_{ii}^3 - |x-y|^3) - \frac{\delta}{5} (a_{ii}^5 - |x-y|^5), \quad (\text{A.20})$$

para $a_{ii} \geq |x-y|$.

$$K_{ii}(x, y) = 0 \text{ para } a_{ii} \leq |x-y|,$$

$$K_{I3}(x, y) = K_{3I}(x, y) = \frac{\alpha_I}{2} (a_{I3}^2 - (x-y)^2) + \frac{\nu}{3} a^3 + \delta \lambda a^4 + \frac{\delta}{5} a^5, \quad (\text{A.21.a})$$

para $|x-y| \leq \lambda$

$$K_{I3}(x, y) = K_{3I}(x, y) = \frac{\alpha_I}{2} (a_{I3}^2 - (x-y)^2) + \frac{\nu}{3} (a^3 - (|x-y| - \lambda)^3) + \delta \lambda (a^4 - (|x-y| - \lambda)^4) + \frac{\delta}{5} (a^5 - (|x-y| - \lambda)^5), \quad (\text{A.21.b})$$

para $\lambda < |x-y| \leq a_{I3}$.

$$K_{I3}(x, y) = 0, \text{ si } a_{I3} < |x-y|.$$

$$L_{ji}(x, y) = \int_{|x-y|}^{\infty} c_{ji}^{SR}(s) s ds,$$

$$L_{ij}(s) = \frac{e^2 \beta}{\epsilon} \left[\frac{\zeta_{ij}}{2} (\lambda_{ij}^2 - (x-y)^2) + z_i z_j (a_{ij} - |x-y|) + \alpha_{ij} (a_{ij} - \lambda_{ij}) - \frac{\gamma_{ij}}{2} (a_{ij}^2 - \lambda_{ij}^2) + \frac{\eta_{ij}}{3} (a_{ij}^3 - \lambda_{ij}^3) + \frac{\varsigma_{ij}}{5} (a_{ij}^5 - \lambda_{ij}^5) \right],$$

(A.22.a)

para $0 \leq |x - y| \leq \lambda_{ij}$

$$L_{ij}(x, y) = \frac{e^2 \beta}{\varepsilon} \left[(\alpha_{ij} + z_i z_j)(a_{ij} - |x - y|) - \frac{\gamma_{ij}}{2} (a_{ij}^2 - |x - y|^2) + \frac{\eta_{ij}}{3} (a_{ij}^3 - |x - y|^3) + \frac{\zeta_{ij}}{5} (a_{ij}^5 - |x - y|^5) \right],$$

(A.22.b)

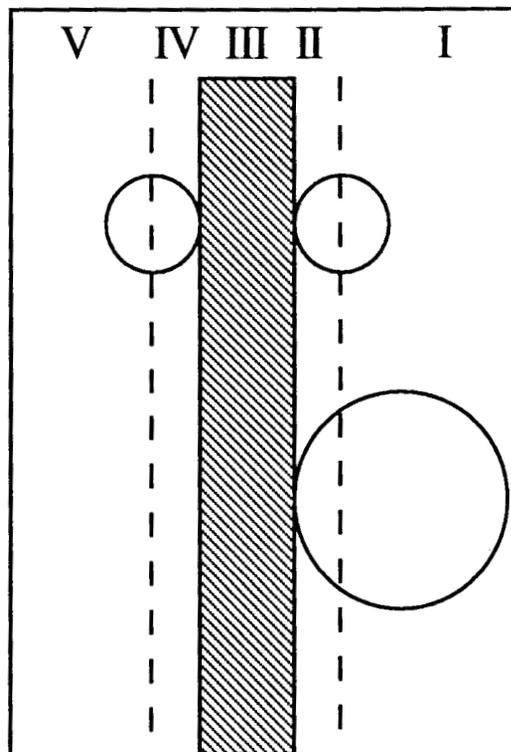
para $\lambda_{ij} < |x - y| \leq a_{ij}$

$$L_{ij}(x, y) = 0, \text{ si } a_{ij} < |x - y|$$

APÉNDICE B

Electrostática

Dividimos el espacio en 5 regiones mostradas en la siguiente figura



El potencial eléctrico está dado por la Ecuación de Poisson en las regiones I y V

$$\nabla^2 \psi(x) = -\frac{4\pi\rho_{el}(x)}{\epsilon}, \quad (\text{B.1})$$

y por la ecuación de la Laplace en las regiones libres de carga II, III, IV.

$$\nabla^2 \psi(x) = 0, \quad (\text{B.2})$$

donde $\rho_{el}(x)$ está dada por

$$\rho_{el}(x) = \sum_{i=1}^n z_i e \rho_i g_{\alpha i}(x), \quad (\text{B.3})$$

En la región I la ecuación (B.1) en coordenadas cartesianas, y dado que $\psi(x)$ es solo función de x , se escribe

$$\frac{d^2\psi_I(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho_{el}(x)}{\epsilon}, \quad (\text{B.4})$$

integrando de ambos lados de la ecuación (B.4)

$$\frac{d\psi_I(x)}{dx} = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_x^\infty \rho_{el}(y)dy, \quad (\text{B.5})$$

donde se ha tomado en cuenta que $\frac{d\psi_I(x)}{dx} \rightarrow 0, x \rightarrow \infty$. Integrando otra vez la ecuación (B.5) se encuentra que

$$\psi_I(x) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \int_x^\infty dx' \int_{x'}^\infty \rho_{el}(y)dy, \quad (\text{B.6})$$

donde se ha tomado en cuenta que $\psi_I(x) \rightarrow 0, x \rightarrow \infty$. Integrando por partes la ecuación (B.6)

$$\psi_I(x) = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_x^\infty (x-y)\rho_{el}(y)dy, \quad (\text{B.7})$$

para la región II el potencial está dado por

$$\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} = 0, \quad (\text{B.8})$$

$$\psi_{II}(x) = A_2x + B_2, \quad (\text{B.9})$$

Usando la condición de continuidad para el potencial y su derivada en $x = \frac{d+a}{2}$ tenemos

$$\psi_{II}(x) = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_{\frac{d+a}{2}}^{\infty} (x-y)\rho_{el}(y)dy, \quad (\text{B.10})$$

para la región III el potencial está dado por

$$\frac{d^2\psi_{III}(x)}{dx^2} = 0, \quad (\text{B.11})$$

por lo que la solución a la ecuación de Laplace en la región III es

$$\psi_{III}(x) = A_3x + B_3, \quad (\text{B.12}).$$

Las condiciones de frontera en este caso están dadas por la continuidad del potencial, y la discontinuidad de la derivada del potencial, debido a la densidad de carga sobre la superficie en $x = \frac{d}{2}$, lo que significa

$$\psi_{II}\left(x = \frac{d}{2}\right) = \psi_{III}\left(x = \frac{d}{2}\right), \quad (\text{B.13})$$

$$\left(\frac{d\psi_{III}(x)}{dx}\right)_{x=\frac{d}{2}} - \left(\frac{d\psi_{II}(x)}{dx}\right)_{x=\frac{d}{2}} = \frac{4\pi\sigma_2}{\epsilon}, \quad (\text{B.14})$$

por lo que obtenemos

$$\psi_{III}(x) = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_{\frac{d+a}{2}}^{\infty} (x-y)\rho_{el}(y)dy + \frac{4\pi}{\epsilon}\sigma_2\left(x - \frac{d}{2}\right), \quad (\text{B.15})$$

para la región IV tenemos

$$\psi_{IV}(x) = A_4x + B_4, \quad (\text{B.16})$$

de la misma forma las condiciones en la interfase donde hay densidad de carga se debe satisfacer

$$\psi_{III}\left(x = -\frac{d}{2}\right) = \psi_{IV}\left(x = -\frac{d}{2}\right), \quad (\text{B.17})$$

$$\left(\frac{d\psi_{III}(x)}{dx}\right)_{x=\frac{d}{2}} - \left(\frac{d\psi_{IV}(x)}{dx}\right)_{x=\frac{d}{2}} = -\frac{4\pi\sigma_1}{\epsilon}, \quad (\text{B.18})$$

por lo que

$$\psi_{IV}(x) = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_{\frac{d+a}{2}}^{\infty} (x-y)\rho_{el}(y)dy + \frac{4\pi}{\epsilon} \sigma_T \left(x + \frac{d}{2}\right) - \frac{4\pi}{\epsilon} \sigma_2 d, \quad (\text{B.19})$$

donde $\sigma_T \equiv \sigma_1 + \sigma_2$. Para la región V la solución a la ecuación de Poisson se obtiene de la misma manera que en (B.1)

$$\frac{d^2\psi_V(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho_{el}(x)}{\epsilon}, \quad (\text{B.20})$$

por lo que

$$\frac{d\psi_V(x)}{dx} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \int_{-\infty}^x \rho_{el}(y)dy, \quad (\text{B.21})$$

de la misma forma encontramos

$$\psi_V(x) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \int_{-\infty}^x (x-y)\rho_{el}(y)dy. \quad (\text{B.22})$$

De la condición de continuidad para las derivada del potencial en $x = -\frac{d+a}{2}$ se obtiene que

$$\sigma_T = - \int_{-\infty}^{-(a+d)/2} \rho_{el}(y)dy - \int_{(a+d)/2}^{\infty} \rho_{el}(y)dy. \quad (\text{B.23})$$

APÉNDICE C

Figuras

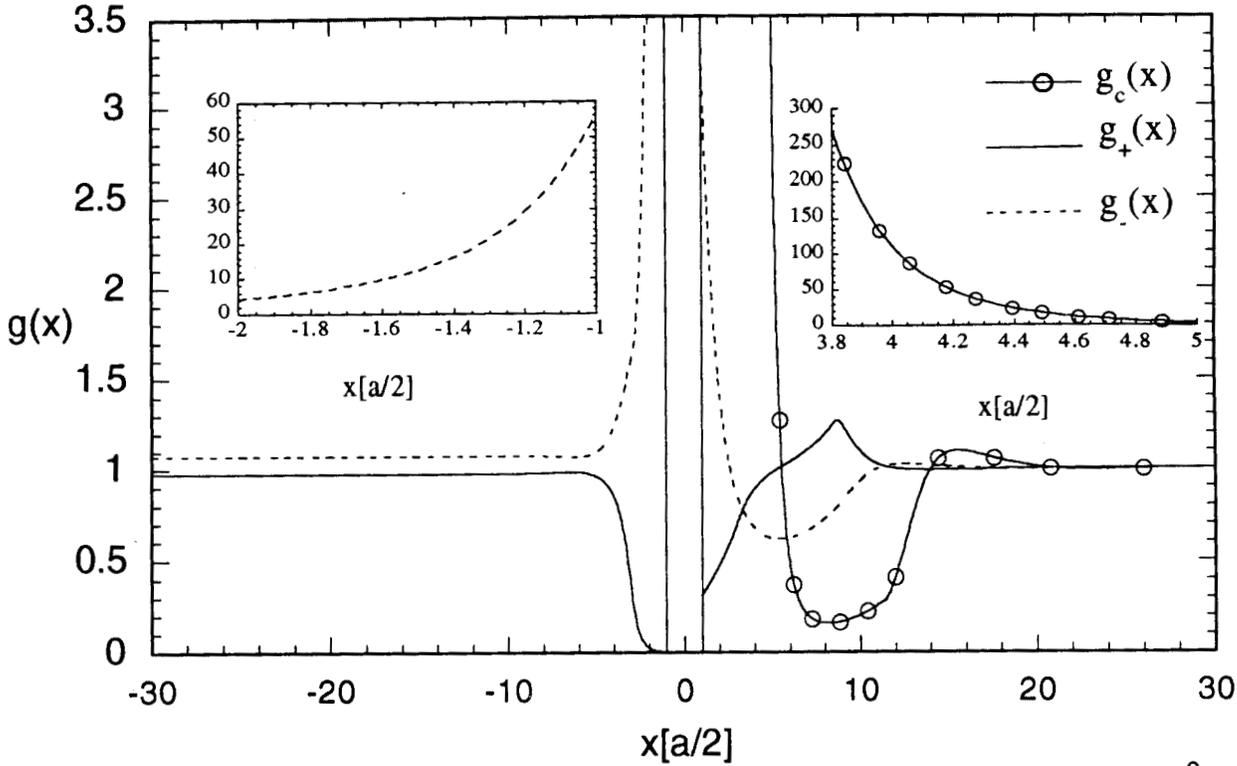


Figura 1a $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=1.1 M$, $\rho_-=1.0M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$, $d=1a$
 $1:1$, $a_3=3.8a$, $z_3=-10$

FIG. 1a. Perfiles de concentración para los lados izquierdo y derecho de la membrana, en función de la distancia a la membrana. La distancia a la membrana es medida en radios iónicos y no se muestra su espesor. El fluido consiste en una sal monovalente y un macroión. Los valores de los parámetros del fluido y la membrana son $\rho_c = 0.01 M$, $\rho_- = 1 M$, $\rho_+ = 1.1 M$, $a_3 = 3.8a$, $z_3 = -10$, $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$, $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$ y $d = 1a$. Los valores asintóticos de las funciones de distribución del lado izquierdo son $g_-(-\infty) = 1.0758$ y $g_+(-\infty) = 0.97797$. Las curvas sólida y discontinua son los perfiles de concentración de los iones positivos y negativos, respectivamente. La curva con círculos es el perfil de concentración de los macroiones. En el recuadro de la izquierda se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado izquierdo. En el recuadro de la derecha se muestra el perfil de concentración en el contacto del coloide.

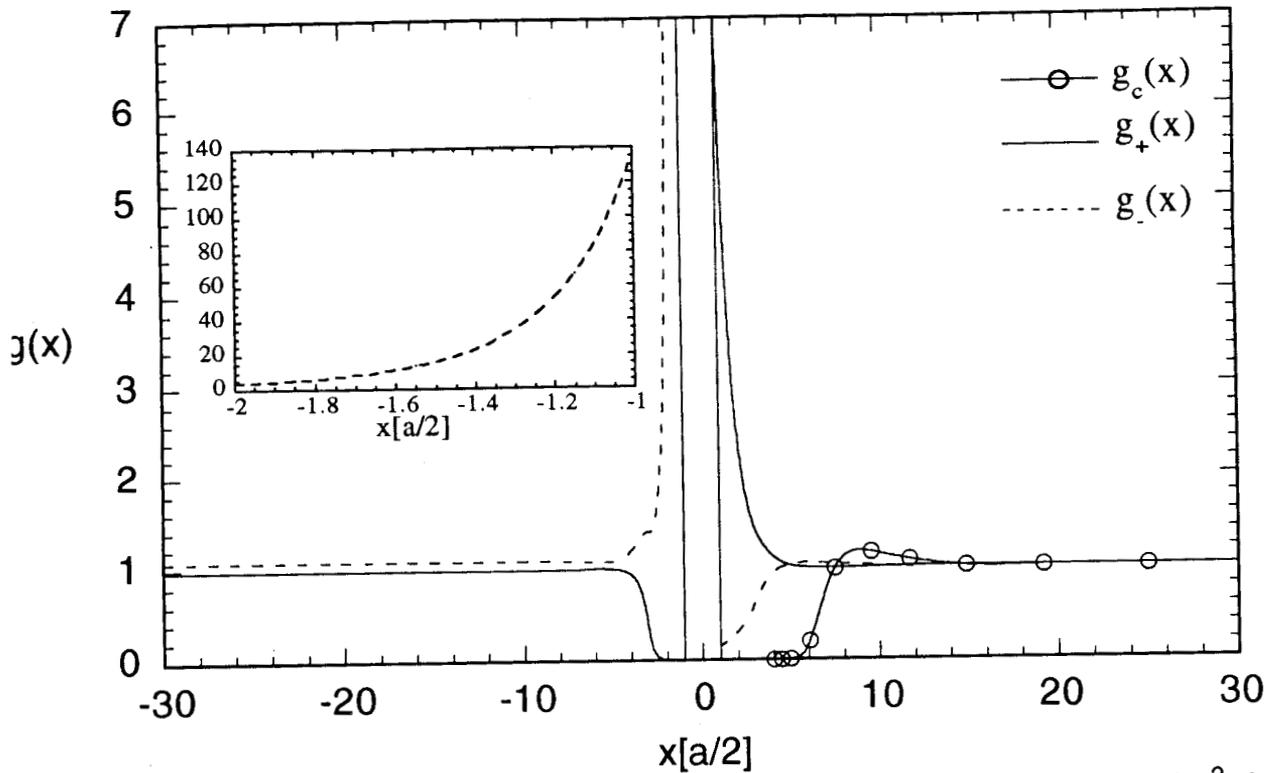


Figura 1b $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=1.1 M$, $\rho_-=1.0M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$, $d=1000a$
 $1:1$, $a_3=3.8a$, $z_3=-10$

FIG. 1b. Lo mismo que en la Fig. 1a, en este caso $d = 1000a$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 1a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 1a. El significado de las curvas es el mismo que en la Fig. 1a. En el recuadro se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado izquierdo.

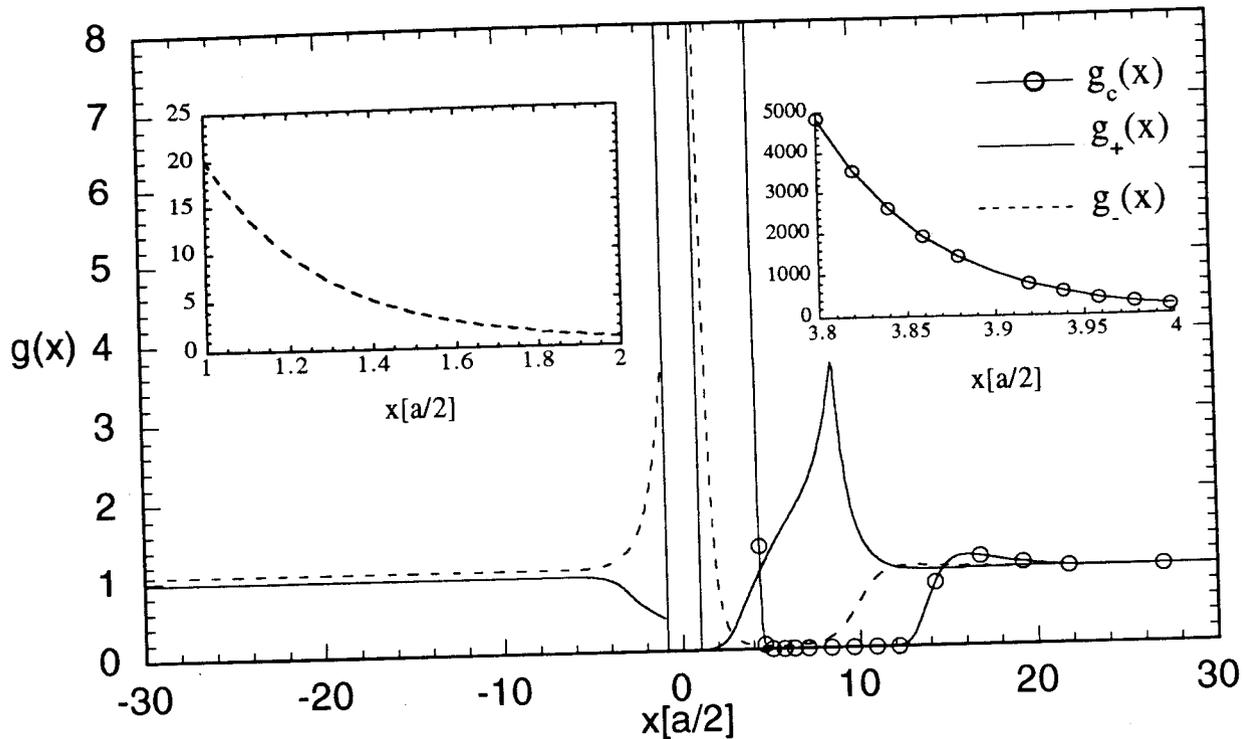


Figura 1c $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=1.1 M$, $\rho_-=1.0M$, $\sigma_1=-0.136 C/m^2$, $\sigma_2=0.68 C/m^2$, $d=1a$
 1:1, $a_3=3.8a$, $z_3=-10$

FIG. 1c. Lo mismo que en la Fig. 1a, en este caso $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$ y $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 1a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 1a. El significado de las curvas es el mismo que en la Fig. 1a. En el recuadro de la izquierda se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado derecho. En el recuadro de la derecha se muestra el perfil de concentración del coloide, en el contacto.

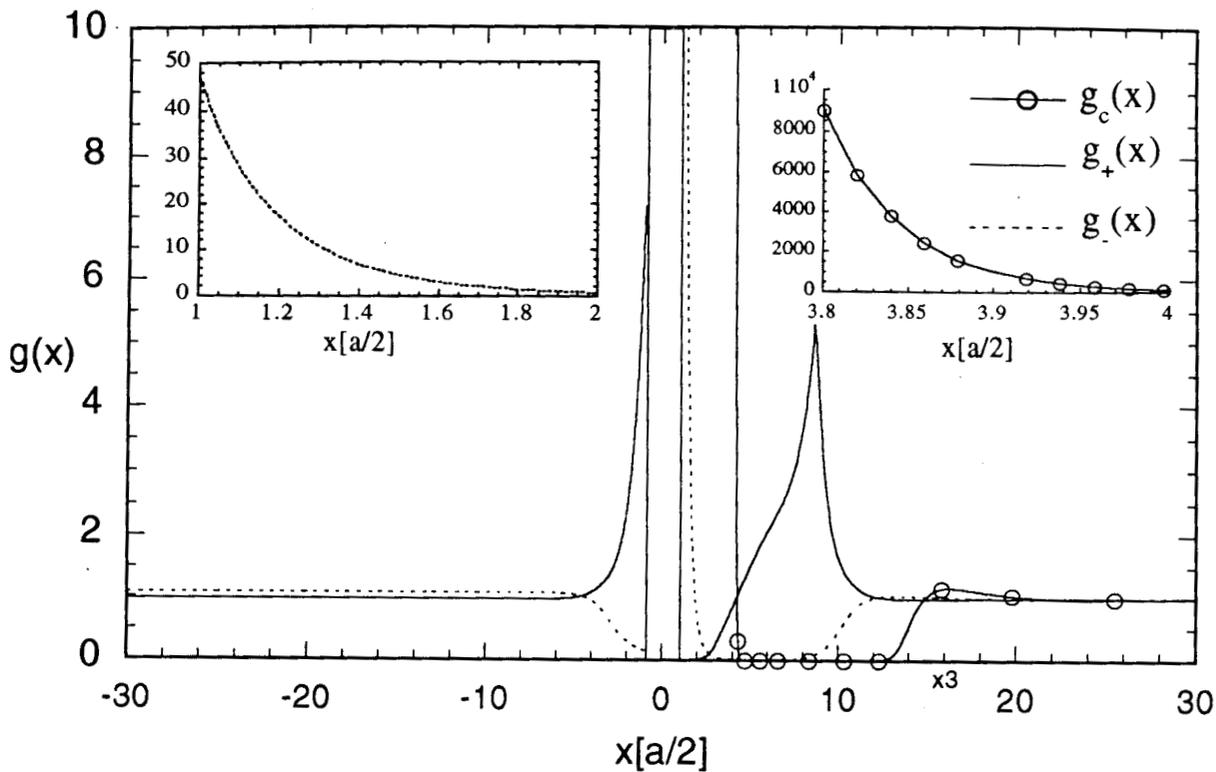


Figura 1d $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=1.1 M$, $\rho_-=1.0M$, $\sigma_1=-0.136 C/m^2$, $\sigma_2=0.68 C/m^2$, $d=1000a$
 1:1, $a_3=3.8a$, $z_3=-10$

FIG. 1d. Lo mismo que en la Fig. 1a, en este caso $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$, $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$ y $d = 1000a$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 1a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 1a. El significado de las curvas es el mismo que en la Fig. 1a. En el recuadro de la izquierda se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado izquierdo. En el recuadro de la derecha se muestra el perfil de concentración del coloide, en el contacto.

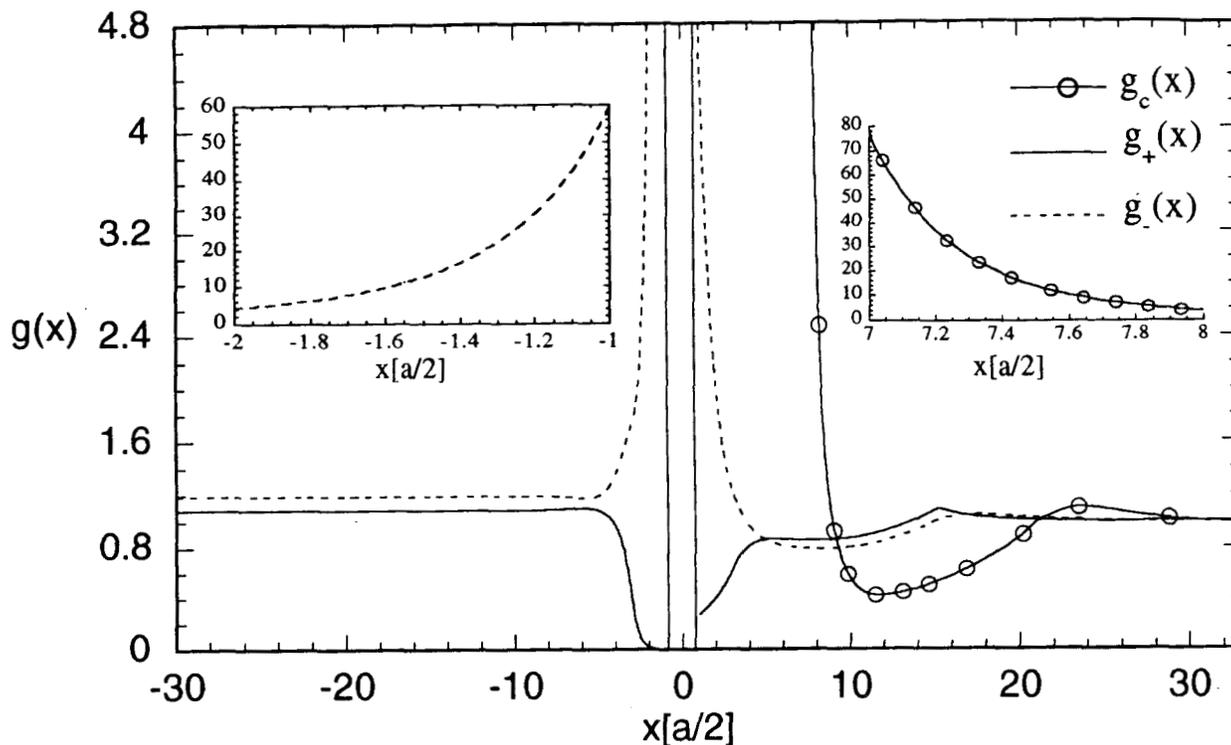


Figura 2a $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=1.1 M$, $\rho_-=1.0M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$, $d=1a$
 $1:1$, $a_3=7a$, $z_3=-10$

FIG. 2a. Perfiles de concentración para los lados izquierdo y derecho de la membrana, en función de la distancia a la membrana. El fluido consiste en una sal monovalente y un macroión. Los valores de los parámetros del fluido y la membrana son $\rho_c = 0.01 M$, $\rho_- = 1 M$, $\rho_+ = 1.1 M$, $a_3 = 7a$, $z_3 = -10$, $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$, $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$ y $d = 1a$. Los valores asintóticos de las funciones de distribución del lado izquierdo son $g_-(-\infty) = 1.1938$ y $g_+(-\infty) = 1.0853$. Las curvas sólida y discontinua son los perfiles de concentración de los iones positivos y negativos, respectivamente. La curva con círculos es el perfil de concentración de los macroiones. En el recuadro de la izquierda se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado izquierdo. En el recuadro de la derecha se muestra el perfil de concentración del coloide, en el contacto.

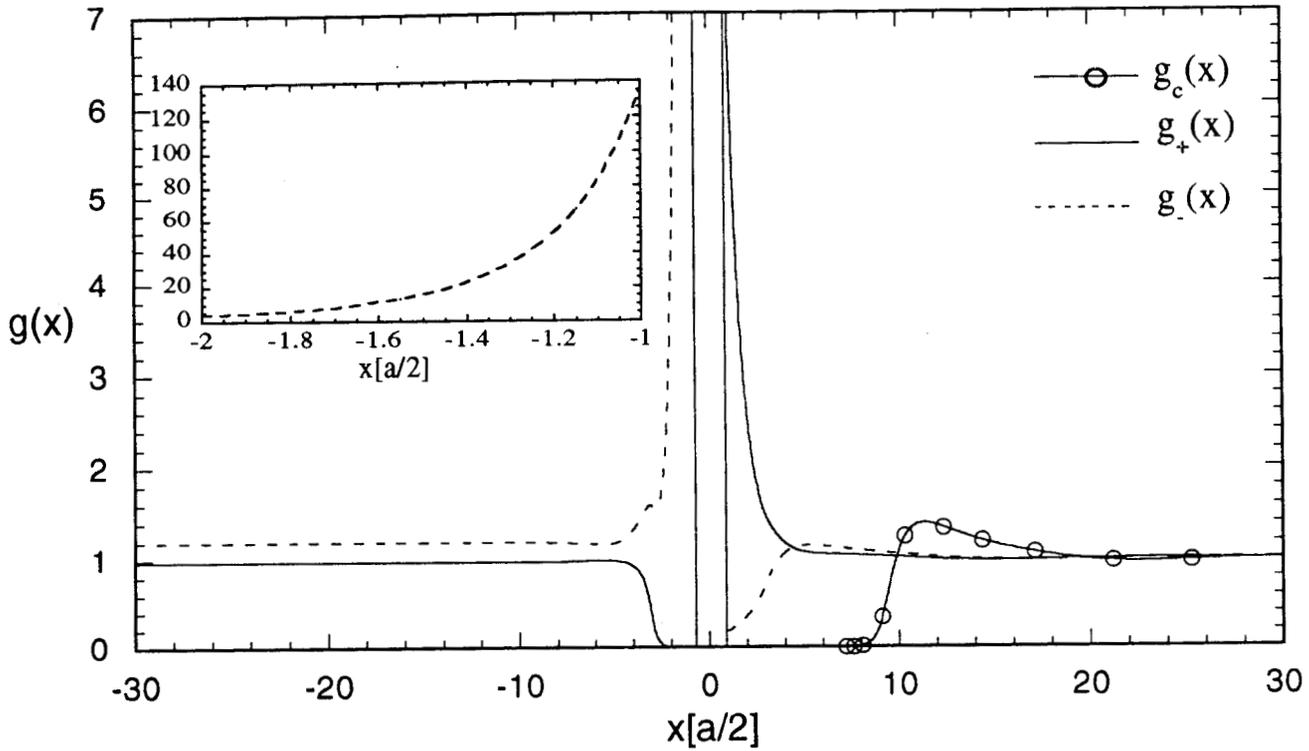


Figura 2b $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=1.1 M$, $\rho_-=1.0M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$, $d=1000a$
 1:1, $a_3=7a$, $z_3=-10$

FIG. 2b. Lo mismo que en la Fig. 2a, en este caso $d = 1000a$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 2a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 2a. El significado de las curvas es el mismo que en la Fig. 2a. En el recuadro se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado izquierdo.

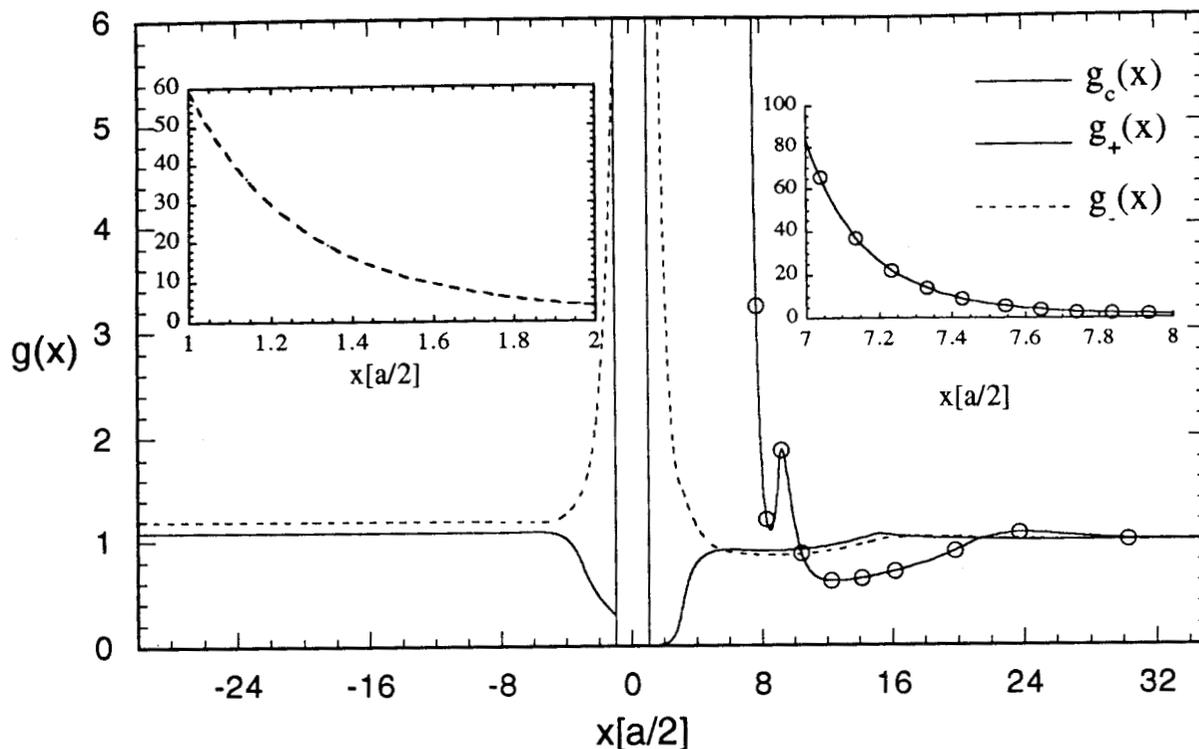


Figura 2c $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=1.1 M$, $\rho_-=1.0M$, $\sigma_1=-0.136 C/m^2$, $\sigma_2=0.68 C/m^2$, $d=1a$
 $1:1$, $a_3=7a$, $z_3=-10$

FIG. 2c. Lo mismo que en la Fig. 2a, en este caso $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$ y $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 2a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 2a. El significado de las curvas es el mismo que en la Fig. 2a. En el recuadro de la izquierda se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado derecho. En el recuadro de la derecha se muestra el perfil de concentración del coloide, en el contacto.

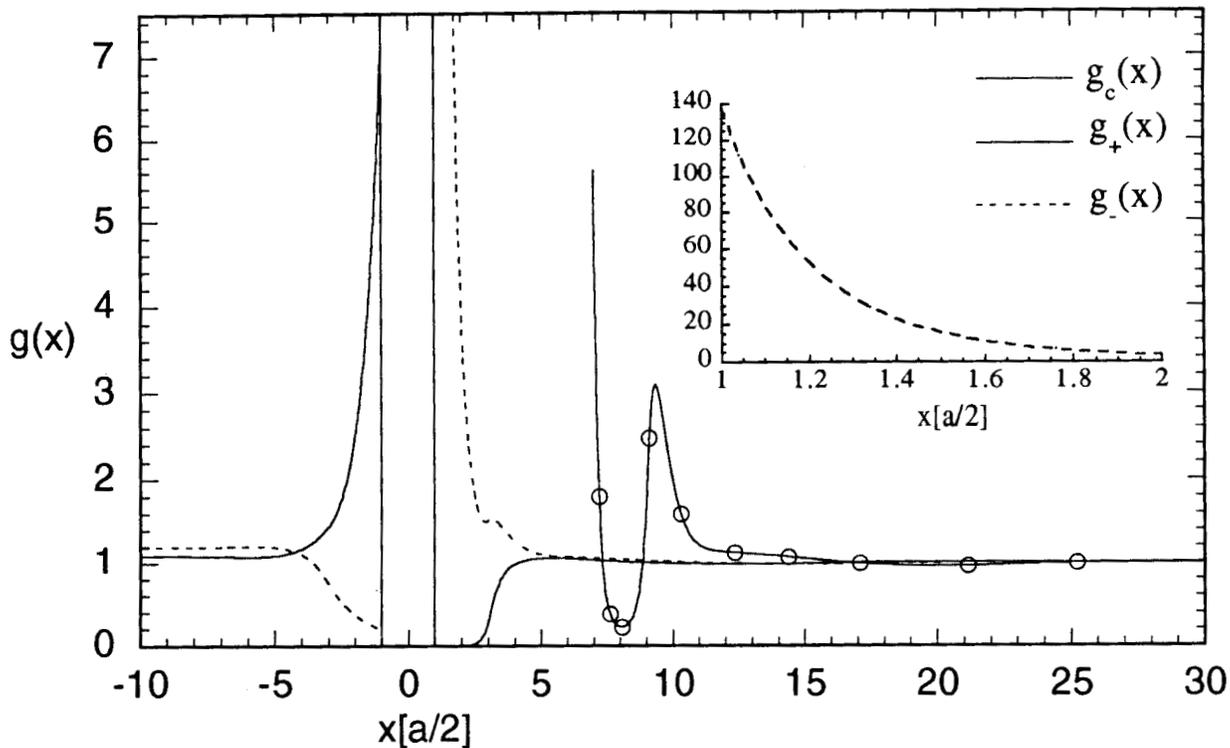


Figura 2d $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=1.1 M$, $\rho_-=1.0M$, $\sigma_1=-0.136 C/m^2$, $\sigma_2=0.68 C/m^2$, $d=1000a$
 $1:1$, $a_3=7a$, $z_3=-10$

FIG. 2d. Lo mismo que en la Fig. 2a, en este caso $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$, $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$ y $d = 1000a$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 2a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 2a. El significado de las líneas es el mismo que en la Fig. 2a. En el recuadro se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado derecho.

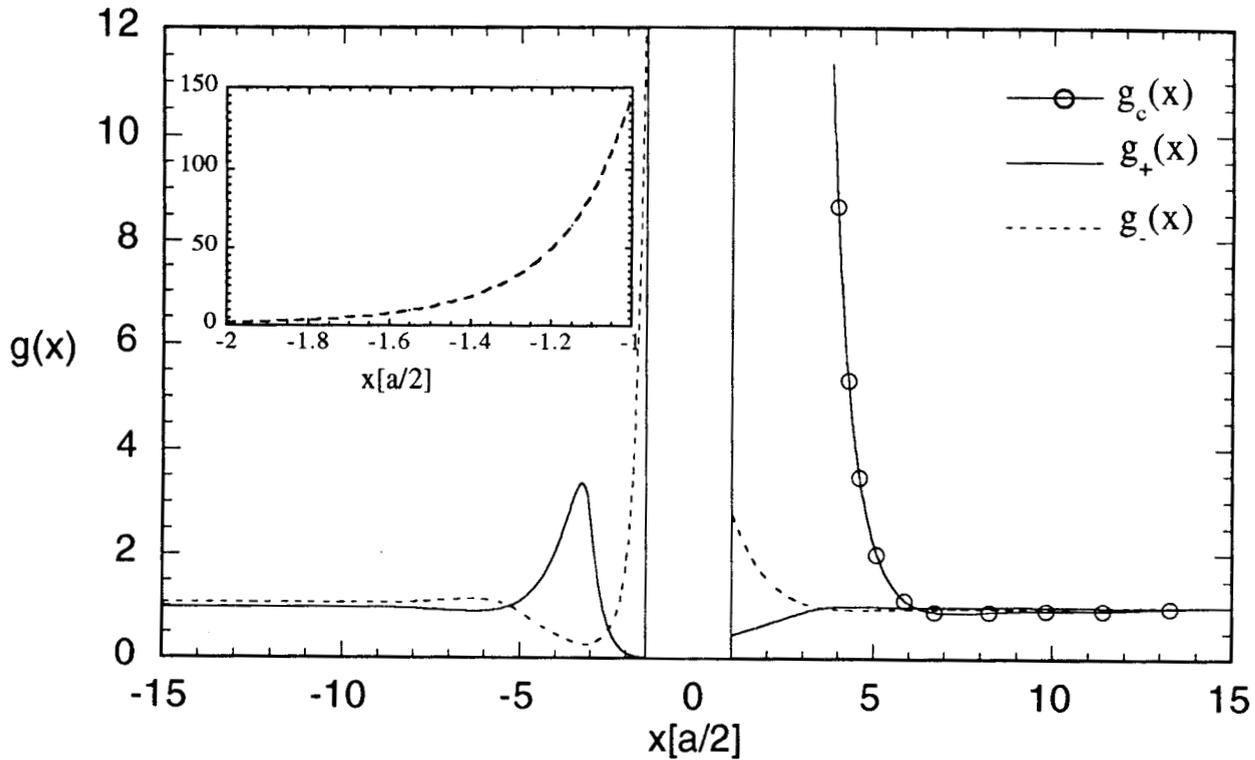


Figura 3a $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=0.55 M$, $\rho_-=0.5M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$, $d=1a$
 $2:2$, $a_3=3.8a$, $z_3=-10$

FIG. 3a. Perfiles de concentración para los lados izquierdo y derecho de la membrana, en función de la distancia a la membrana. El fluido consiste en una sal divalente y un macroión. Los valores de los parámetros del fluido y la membrana son $\rho_c = 0.01 M$, $\rho_- = 0.5 M$, $\rho_+ = 0.55 M$, $a_3 = 7a$, $z_3 = -10$, $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$, $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$ y $d = 1a$. Los valores asintóticos de las funciones de distribución del lado izquierdo son $g_-(-\infty) = 1.0768$ y $g_+(-\infty) = 0.97892$. Las curvas sólida y discontinua son los perfiles de concentración de los iones positivos y negativos, respectivamente. La curva con círculos es el perfil de concentración de los macroiones. En el recuadro se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado izquierdo.

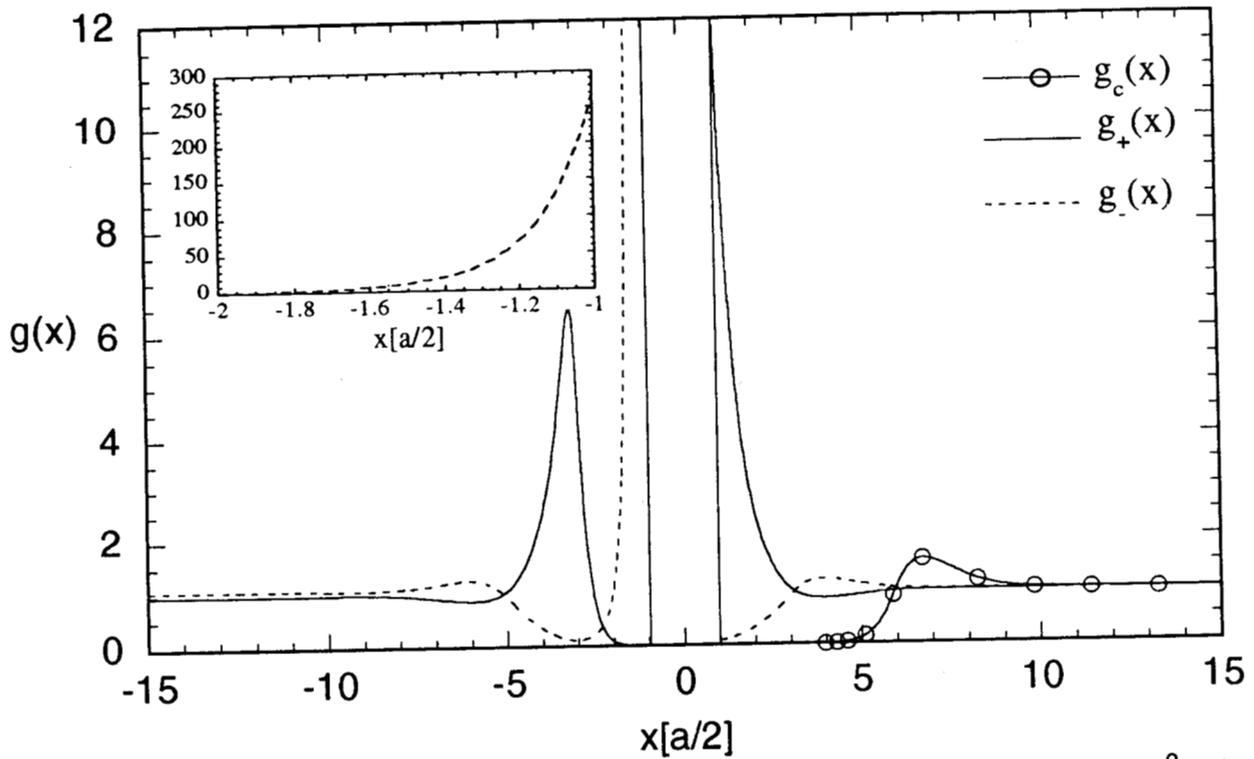


Figura 3b $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=0.55 M$, $\rho_-=0.5M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$, $d=1000a$
 $2:2$, $a_3=3.8a$, $z_3=-10$

FIG. 3b. Lo mismo que en la Fig. 3a, en este caso $d = 1000a$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 3a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 3a. El significado de las líneas es el mismo que en la Fig. 3a. En el recuadro se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado izquierdo.

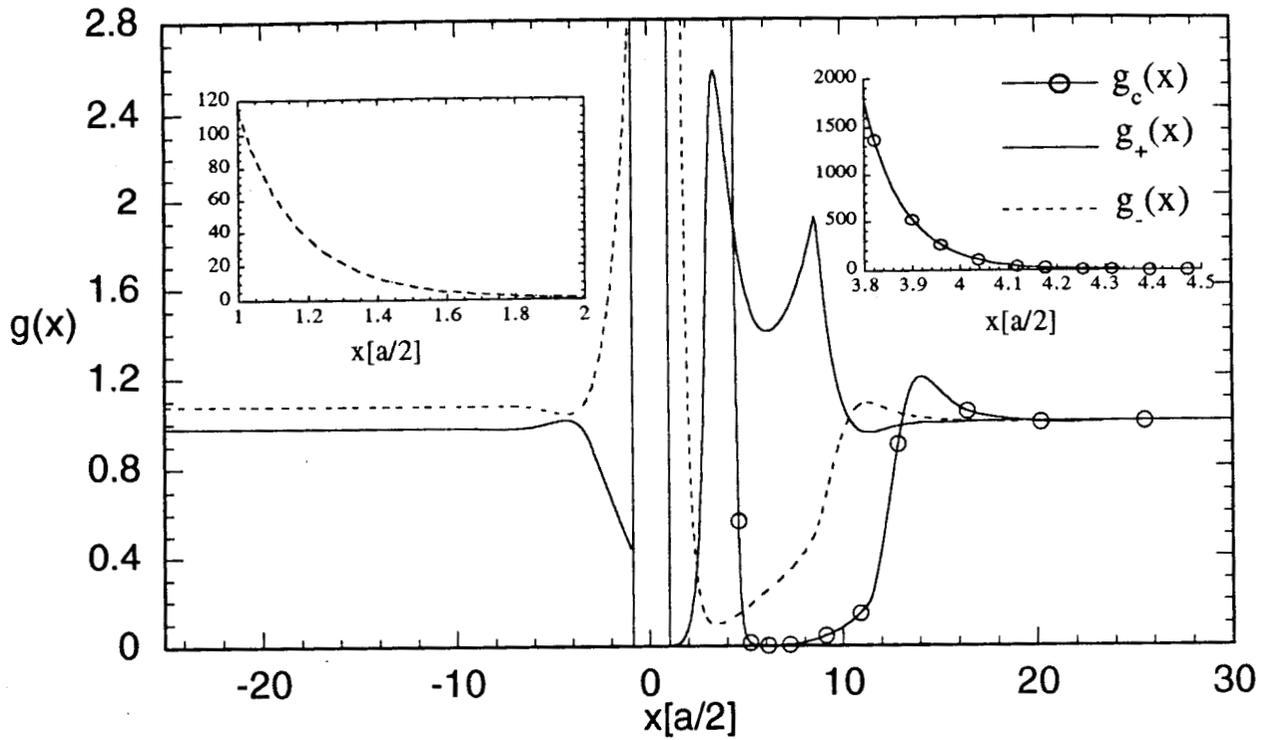


Figura 3c $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=0.55 M$, $\rho_-=0.5M$, $\sigma_1=-0.136 C/m^2$, $\sigma_2=0.68 C/m^2$, $d=1a$
 $2:2$, $a_3=3.8a$, $z_3=-10$

FIG. 3c. Lo mismo que en la Fig. 3a, en este caso $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$ y $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 3a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 3a. El significado de las líneas es el mismo que en la Fig. 3a. En el recuadro de la izquierda se muestra la concentración en el contacto de los iones negativos del lado derecho. En el recuadro de la derecha se muestra el perfil de concentración del coloide, en el contacto.

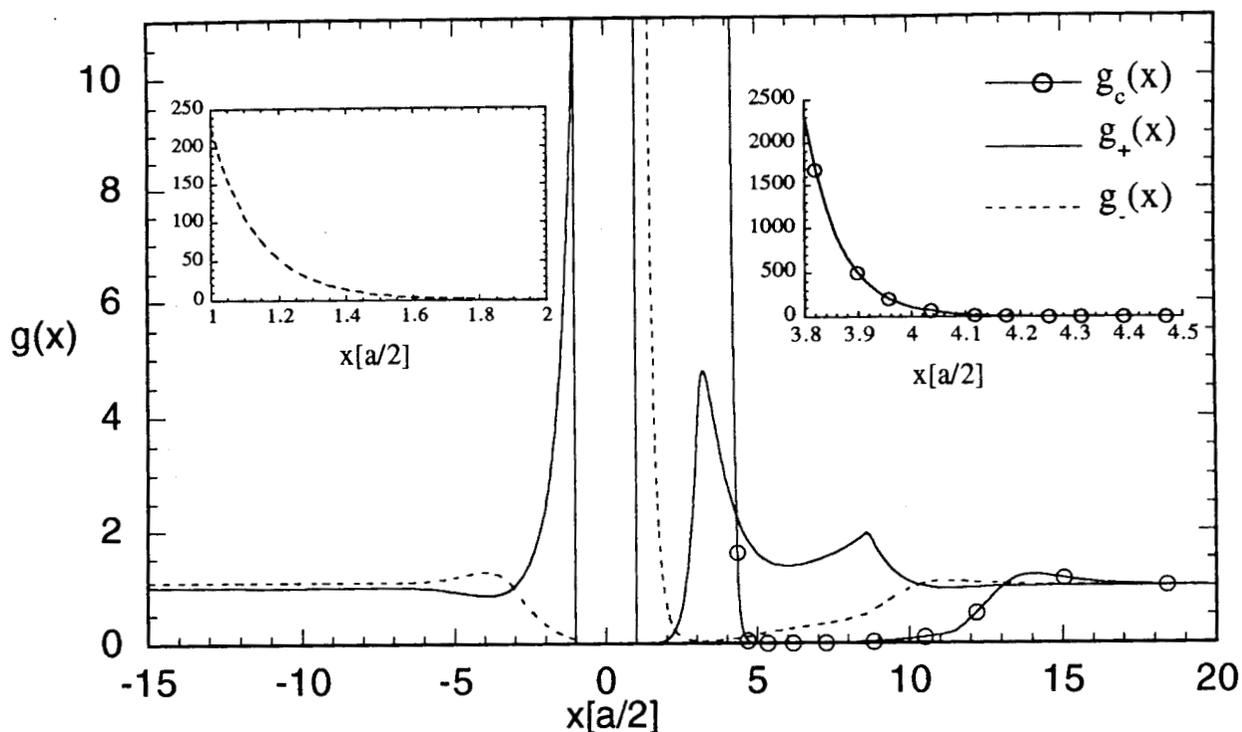


Figura 3d $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=0.55 M$, $\rho_-=0.5M$, $\sigma_1=-0.136 C/m^2$, $\sigma_2=0.68 C/m^2$, $d=1000a$
 $2:2$, $a_3=3.8a$, $z_3=-10$

FIG. 3d. Lo mismo que en la Fig. 3a, en este caso $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$, $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$ y $d = 1000a$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 3a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 3a. El significado de las líneas es el mismo que en la Fig. 3a. En el recuadro de la izquierda se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado derecho. En el recuadro de la derecha se muestra el perfil de concentración del coloide, en el contacto.

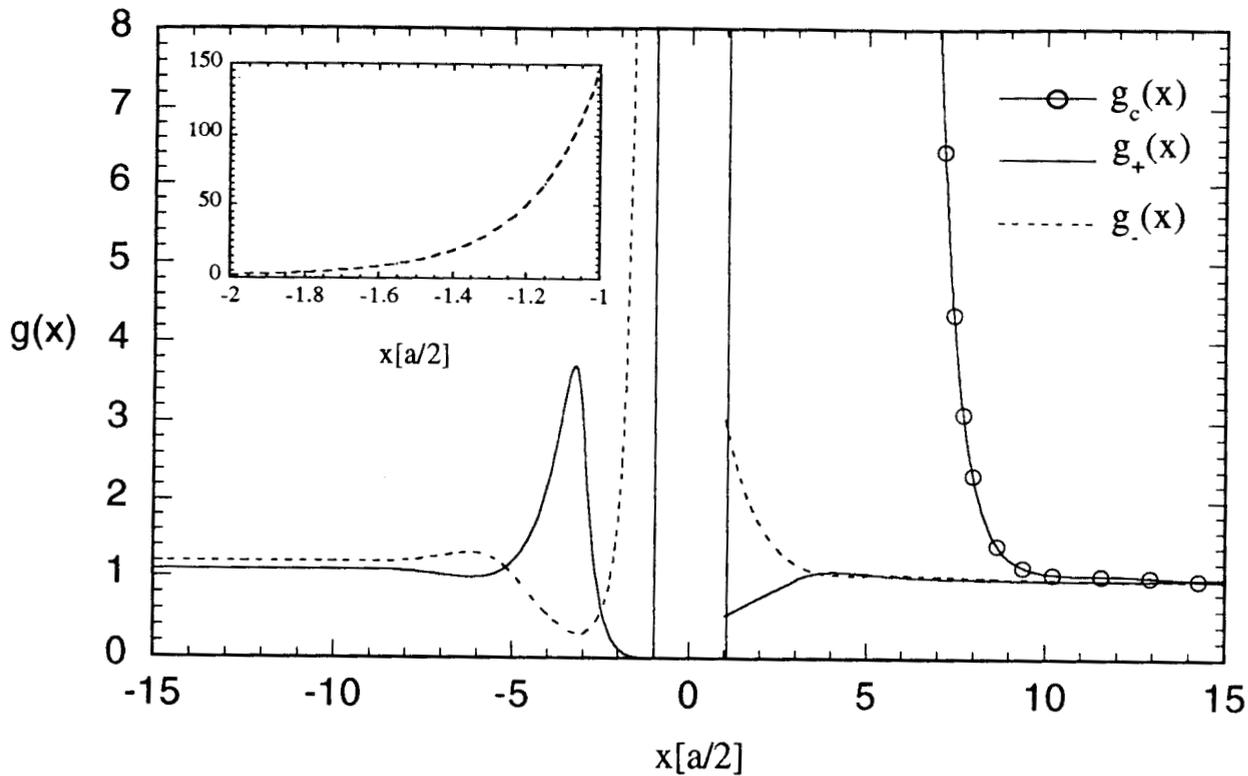


Figura 4a $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=0.55 M$, $\rho_-=0.5M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$, $d=1a$
 $2:2$, $a_3=7a$, $z_3=-10$

FIG. 4a. Perfiles de concentración para los lados izquierdo y derecho de la membrana, en función de la distancia a la membrana. El fluido consiste en una sal divalente y un macroión. Los valores de los parámetros del fluido y la membrana son $\rho_c = 0.01 M$, $\rho_- = 0.5M$, $\rho_+ = 0.55 M$, $a_3 = 7a$, $z_3 = -10$, $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$, $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$ y $d = 1a$. Los valores asintóticos de las funciones de distribución del lado izquierdo son $g_-(-\infty) = 1.1999$ y $g_+(-\infty) = 1.0909$. Las curvas sólida y discontinua son los perfiles de concentración de los iones positivos y negativos, respectivamente. La curva con círculos es el perfil de concentración de los macroiones. En el recuadro se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado izquierdo.

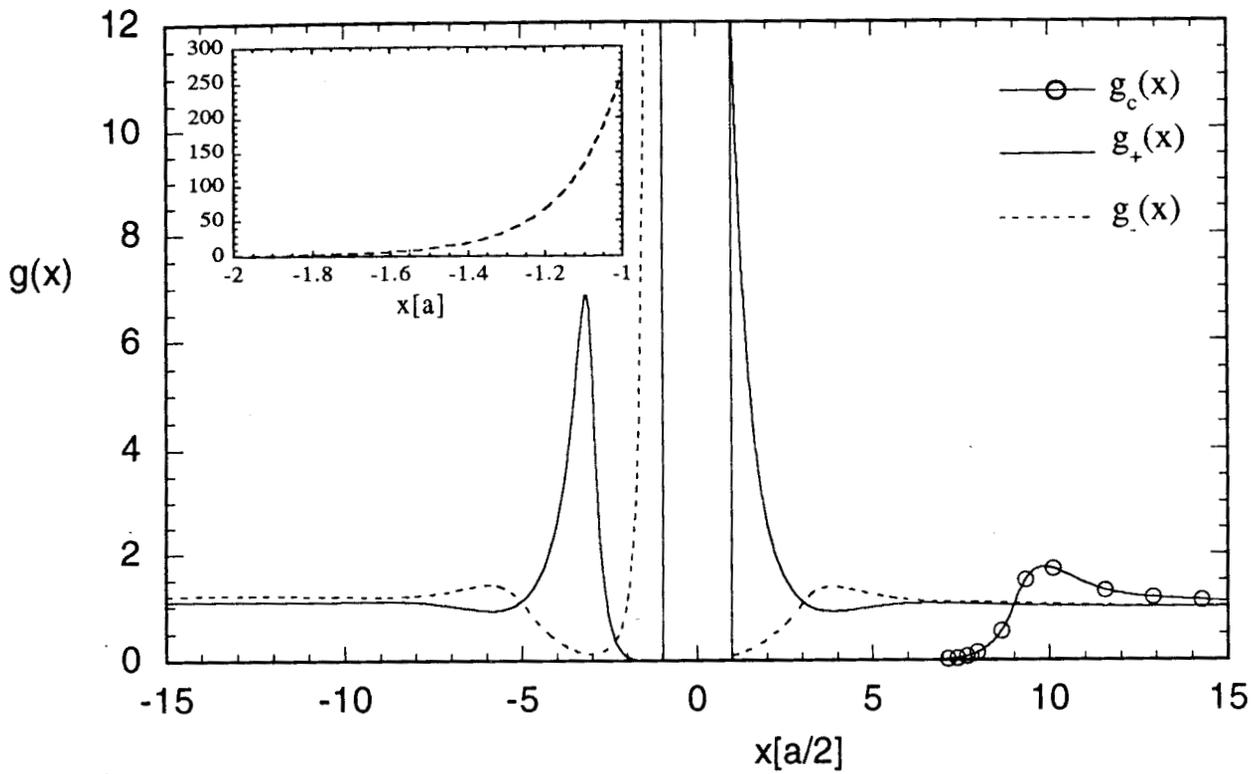


Figura 4b $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=0.55 M$, $\rho_-=0.5M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$, $d=1000a$
 $2:2$, $a_3=7a$, $z_3=-10$

FIG. 4b. Lo mismo que en la Fig. 4a, en este caso $d = 1000a$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 4a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 4a. El significado de las curvas es el mismo que en la Fig. 4a. En el recuadro se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado izquierdo.

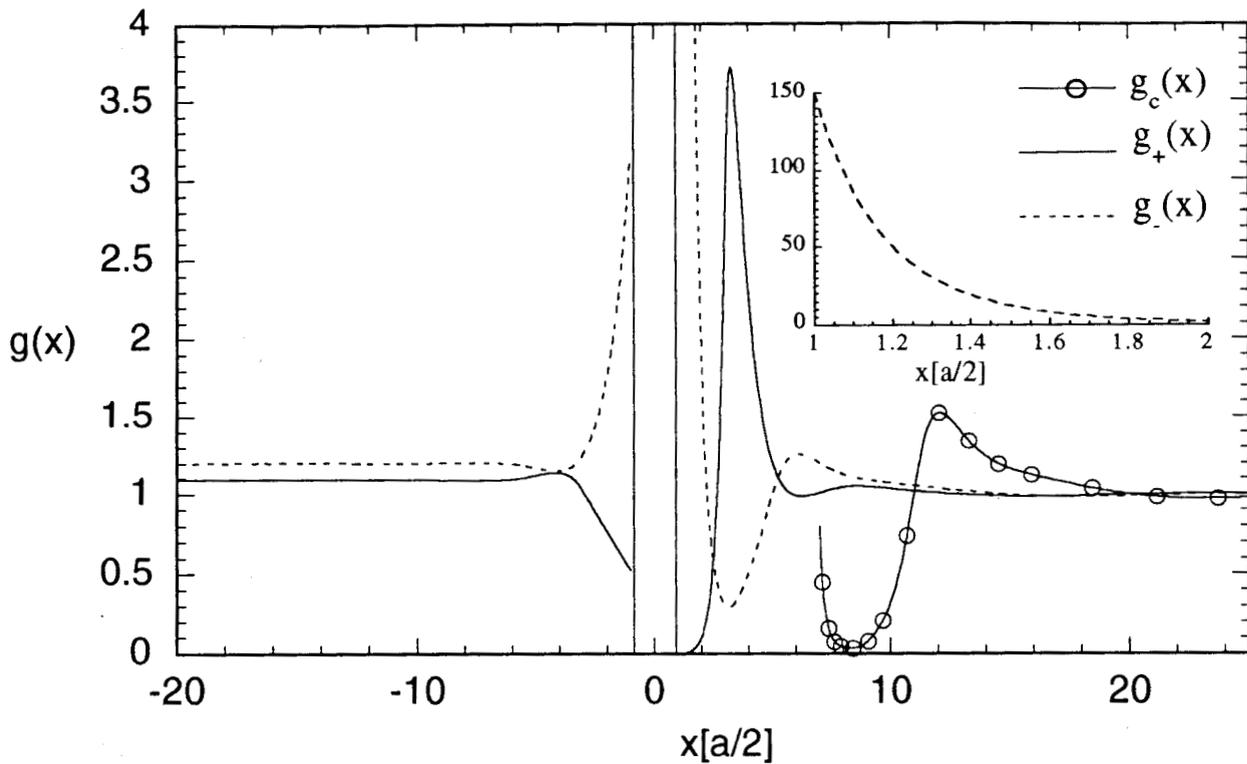


Figura 4c $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=0.55 M$, $\rho_-=0.5M$, $\sigma_1=-0.136 C/m^2$, $\sigma_2=0.68 C/m^2$, $d=1a$
 $2:2$, $a_3=7a$, $z_3=-10$

FIG. 4c. Lo mismo que en la Fig. 4a, en este caso $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$ y $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 4a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 4a. El significado de las curvas es el mismo que en la Fig. 4a. En el recuadro se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado derecho.

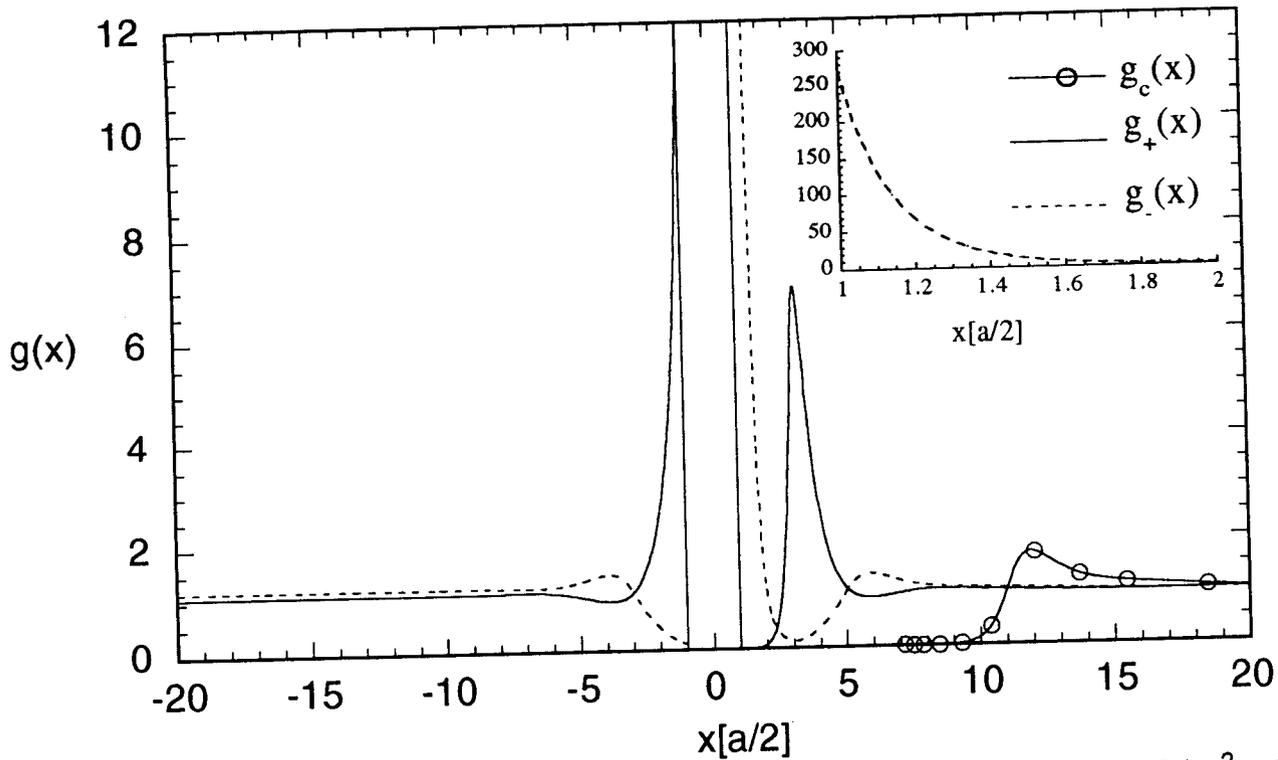


Figura 4d $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=0.55 M$, $\rho_-=0.5M$, $\sigma_1=-0.136 C/m^2$, $\sigma_2=0.68 C/m^2$, $d=1000a$
 $2:2$, $a_3=7a$, $z_3=-10$

FIG. 4d. Lo mismo que en la Fig. 4a, en este caso $\sigma_1 = -0.136 C/m^2$, $\sigma_2 = 0.68 C/m^2$ y $d = 1000a$. Los demás parámetros tienen el mismo valor que en la Fig. 4a. Los valores asintóticos para las funciones de distribución del lado izquierdo son los mismos que en la Fig. 4a. El significado de las curvas es el mismo que en la Fig. 4a. En el recuadro se muestra el perfil de concentración de los iones negativos, en el contacto del lado derecho.

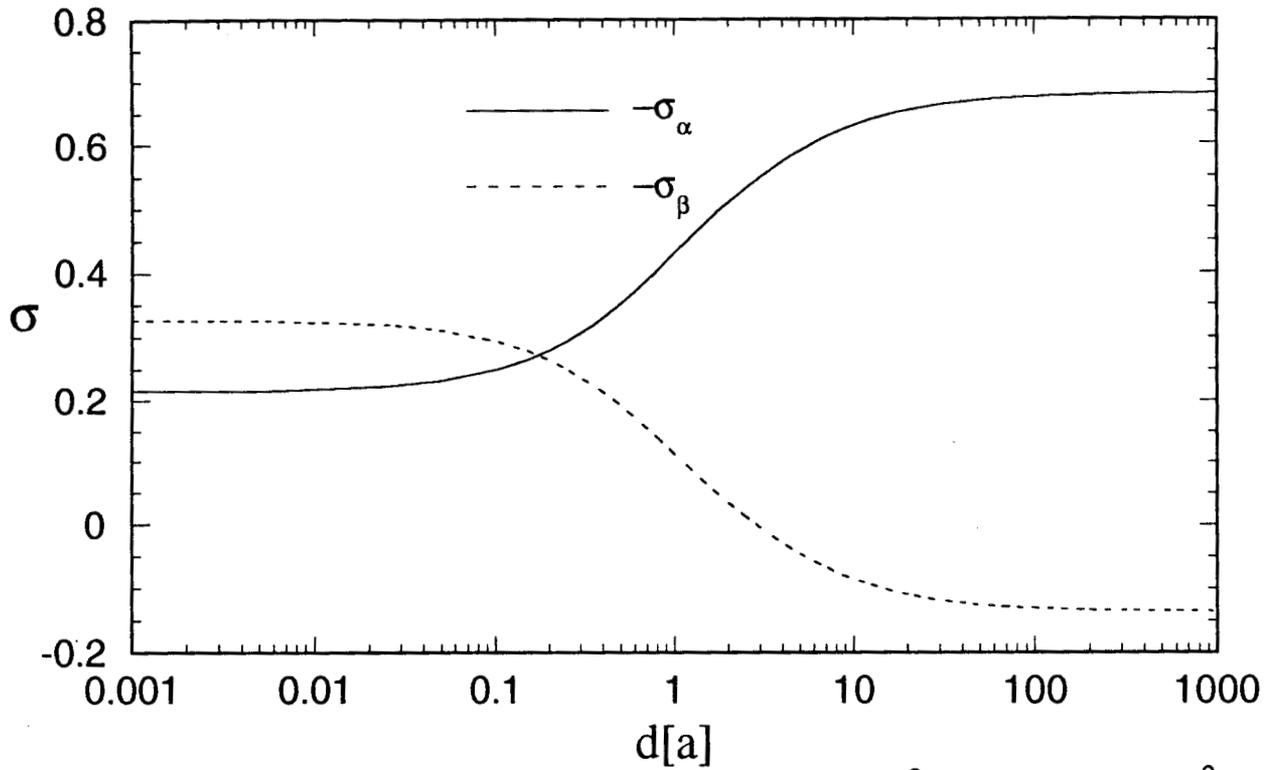


Figura 5a $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=1.1 M$, $\rho_-=1.0M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$,
 1:1, $a_3=3.8a$, $z_3=-10$

FIG. 5a. El negativo de la densidad de carga inducida en el fluido por la membrana, en función del ancho de la membrana (medida en diámetros iónicos). El fluido consiste en una sal monovalente y un macroión. Los parámetros del fluido y la membrana son $\rho_c = 0.01 M$, $\rho_- = 1 M$, $\rho_+ = 1.1 M$, $a_3 = 3.8a$, $z_3 = -10$, $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$ y $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$. σ_α es la densidad de carga inducida en la fase libre de macroiones y σ_β es la densidad de carga inducida en la fase que contiene macroiones.

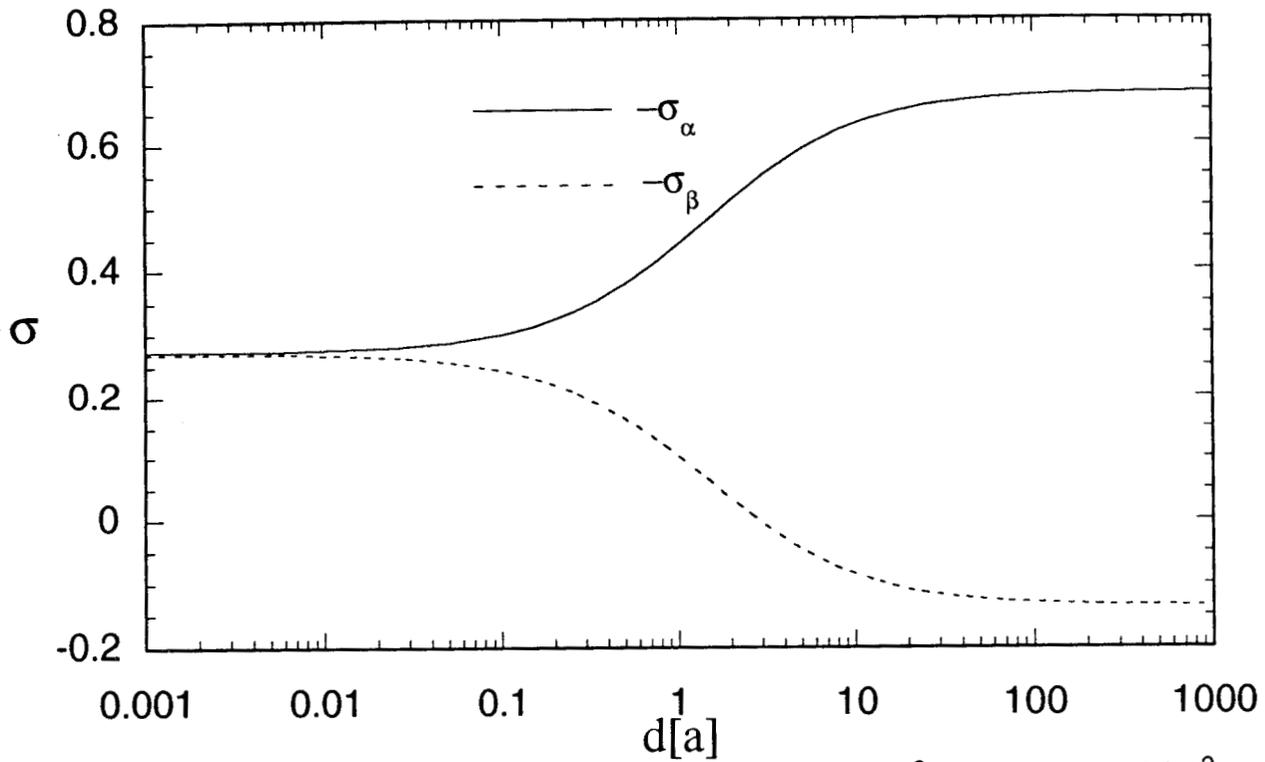


Figura 5b $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=1.1 M$, $\rho_-=1.0M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$,
 $1:1$, $a_3=7a$, $z_3=-10$

FIG. 5b. Lo mismo que en la Fig. 5a. Los parámetros de la membrana y el fluido son los mismos que en la Fig. 5a, pero en este caso $a_3 = 7a$. El significado de las curvas es el mismo que en la Fig. 5a.

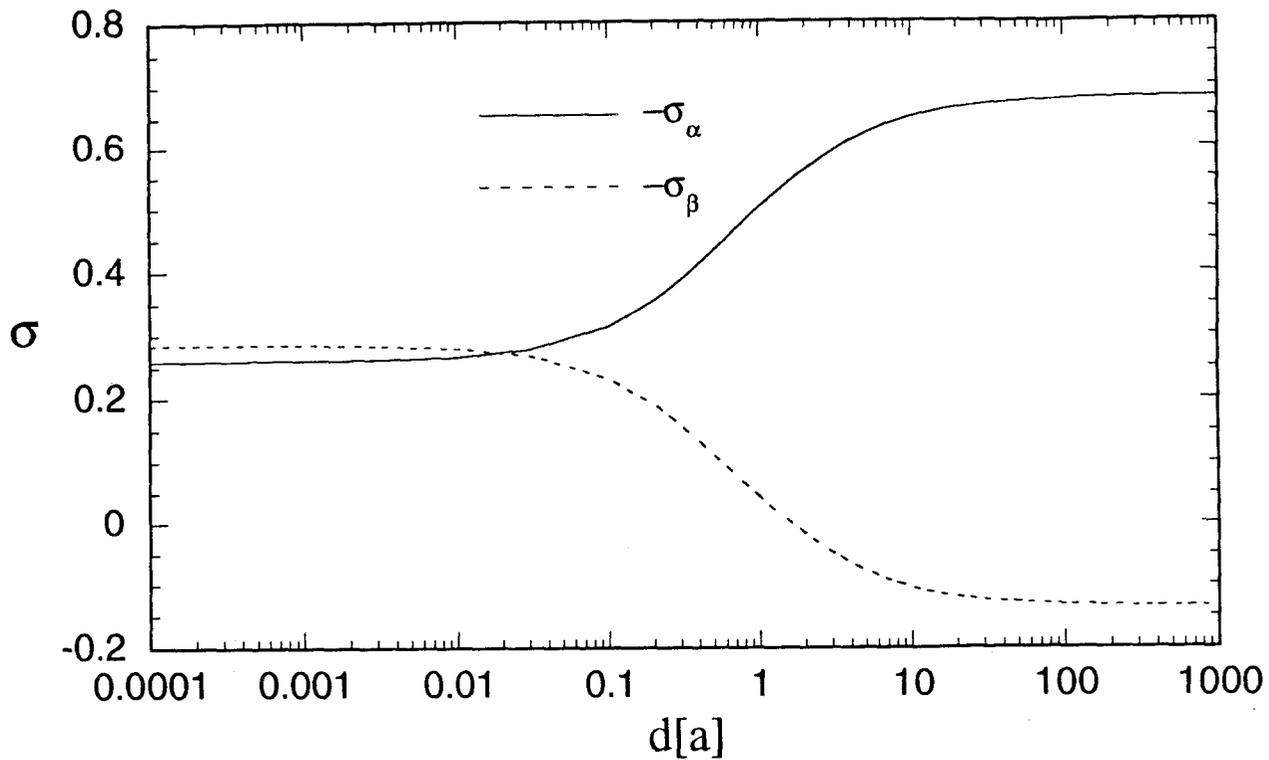


Figura 6a $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=0.55 M$, $\rho_-=0.5M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$,
 $2:2$, $a_3=3.8a$, $z_3=-10$

FIG. 6a. El negativo de la densidad de carga inducida en el fluido por la membrana, en función del ancho de la membrana (medida en diámetros iónicos). El fluido consiste en una sal divalente y un macroión. Los parámetros del fluido y la membrana son $\rho_c = 0.01 M$, $\rho_- = 0.5 M$, $\rho_+ = 0.55 M$, $a_3 = 3.8a$, $z_3 = -10$, $\sigma_1 = 0.68 C/m^2$ y $\sigma_2 = -0.136 C/m^2$. σ_α es la densidad de carga inducida en la fase libre de macroiones y σ_β es la densidad de carga inducida en la fase que contiene macroiones.

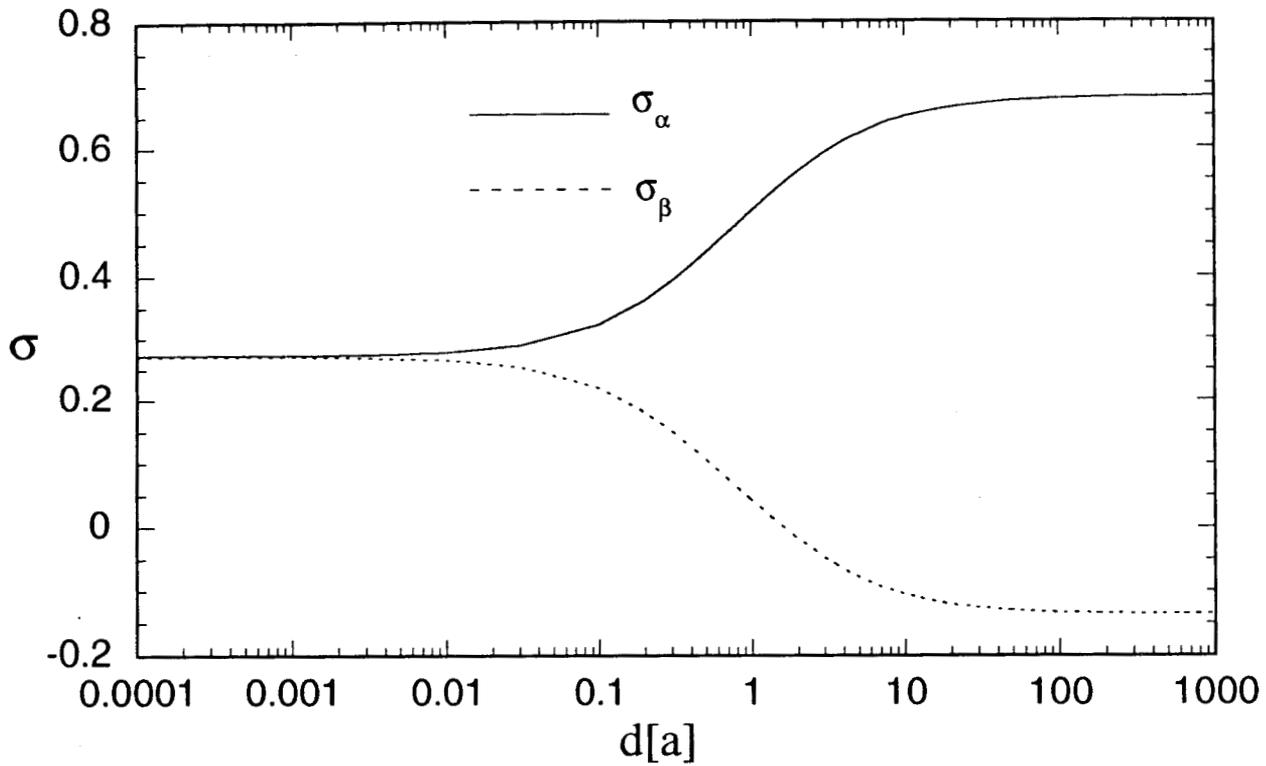


Figura 6b $\rho_3=0.01M$, $\rho_+=0.55 M$, $\rho_-=0.5M$, $\sigma_1=0.68 C/m^2$, $\sigma_2=-0.136 C/m^2$,
 $2:2$, $a_3=3.8a$, $z_3=-10$

FIG. 6b. Lo mismo que en la Fig. 6a. Los parámetros de la membrana y el fluido son los mismos que en la Fig. 6a, pero en este caso $a_3 = 7a$. El significado de las curvas es el mismo que en la Fig. 6a.

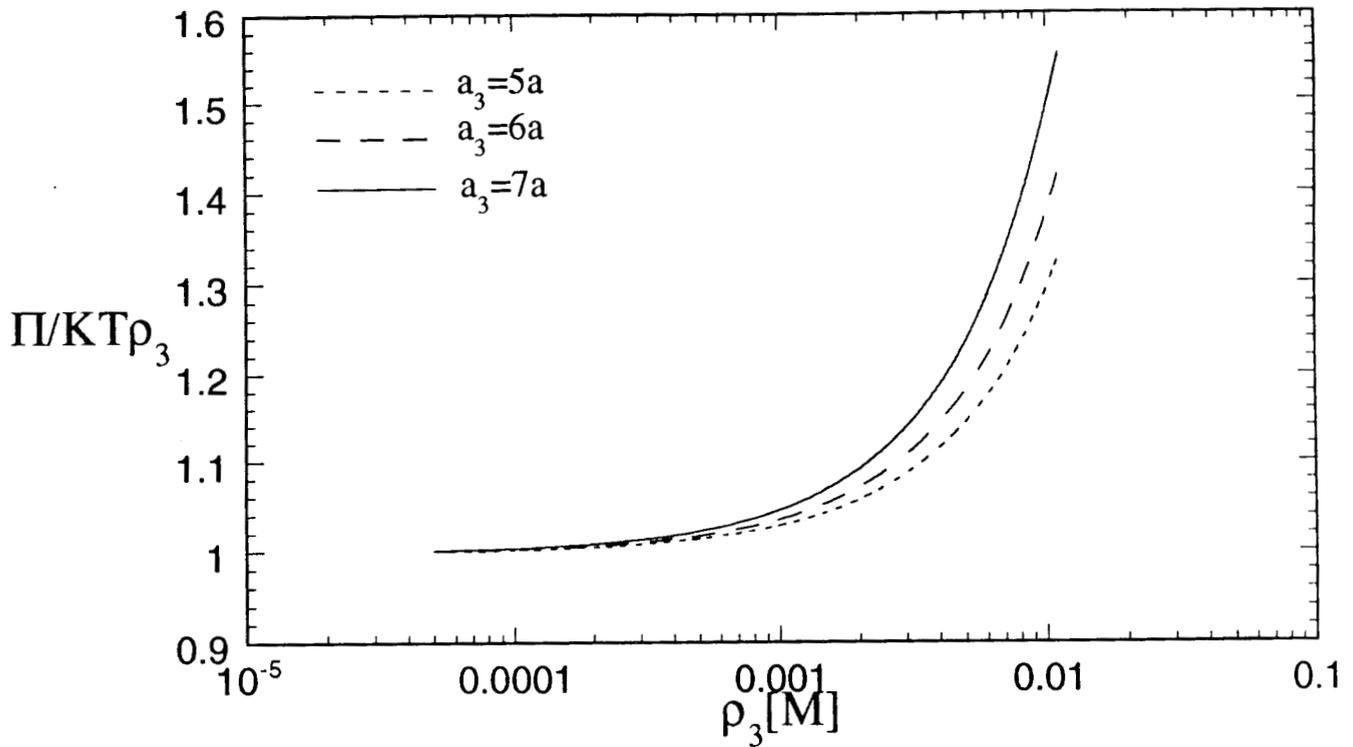


Figura 7 1:1, $z_3 = -10$, $\rho_- = 1.0M$

FIG. 7. Presión Osmótica en función de la concentración del coloide. La sal es monovalente y los únicos parámetros fijos en este caso son $z_3 = -10$ y $\rho_- = 1M$. Dados estos parámetros calculamos ρ_+ a través de la Ec. 3.16, para cada valor de ρ_c . Las curvas continua, discontinua y punteada son para $a_3 = 7a$, $a_3 = 7a$ y $a_3 = 5a$, respectivamente.

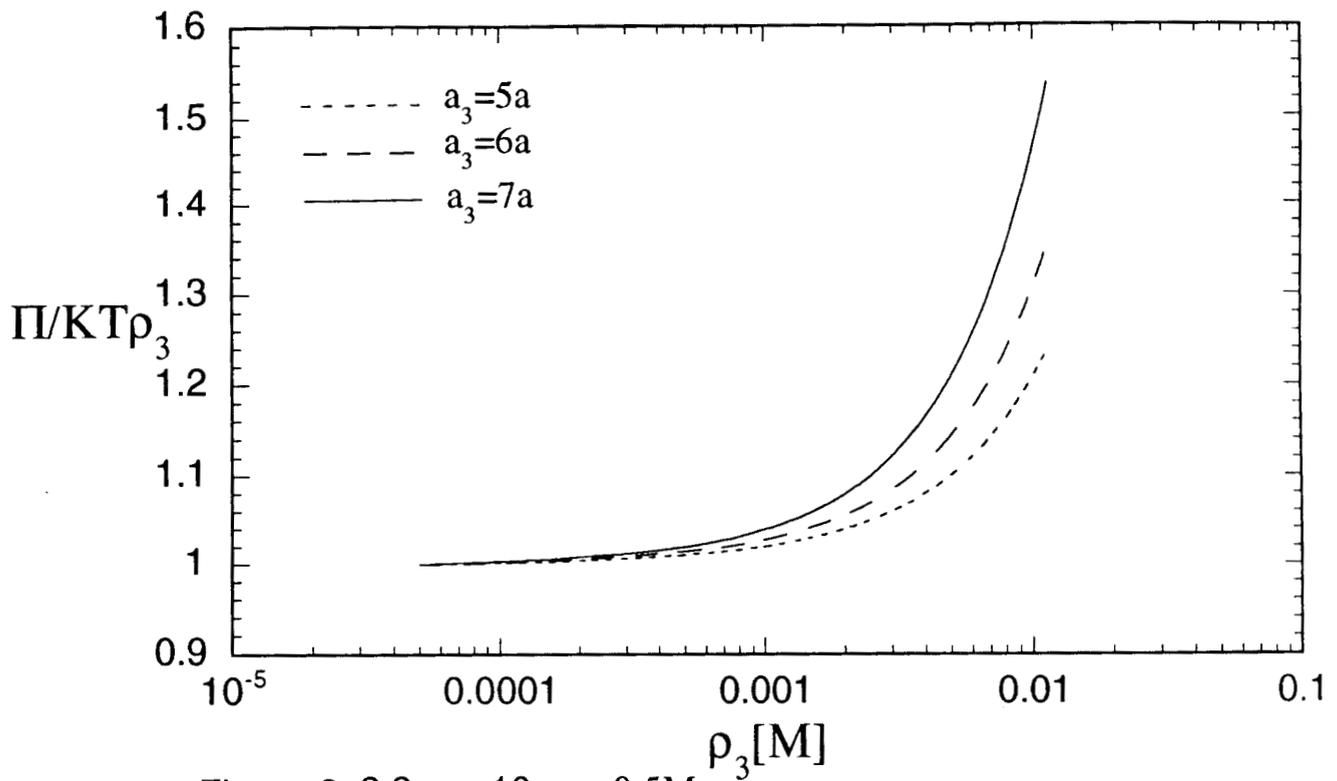


Figura 8 2:2, $z_3=-10$, $\rho_- = 0.5M$

FIG. 8. Presión Osmótica en función de la concentración del coloide. La sal es divalente y los únicos parámetros fijos en este caso son $z_3 = -10$ y $\rho_- = 0.5 M$. Dados estos parámetros calculamos ρ_+ a través de la Ec. 3.16, para cada valor de ρ_c . El significado de las curvas es el mismo que en la Fig. 7.

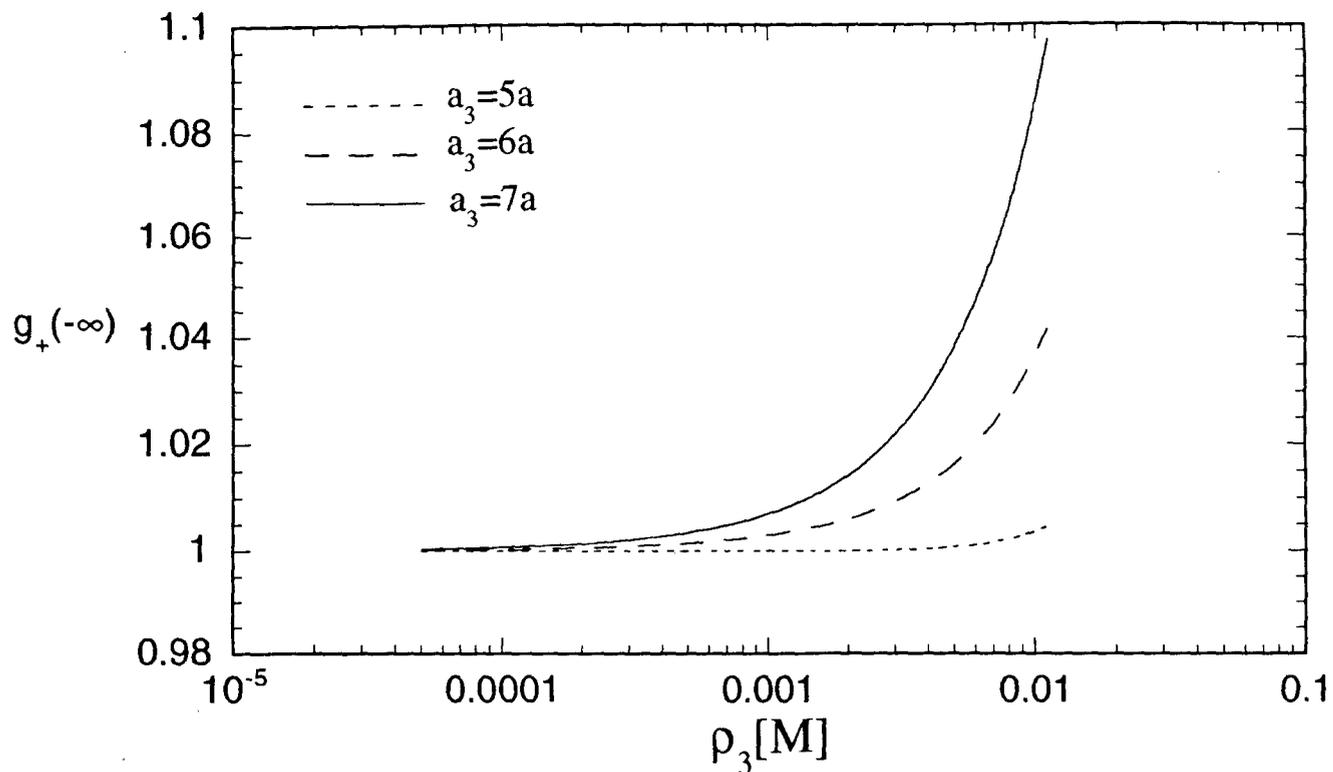


Figura9a 1:1, $z_3=-10$, $\rho_- = 1.0M$

FIG. 9a. Valores de la función de distribución de iones positivos en el bulto, en la fase libre de macroiones; en función de la concentración del coloide. Los parámetros del fluido son los mismos que en la Fig. 7. Las curvas continua, discontinua y punteada son para $a_3 = 7a$, $a_3 = 7a$ y $a_3 = 5a$, respectivamente.

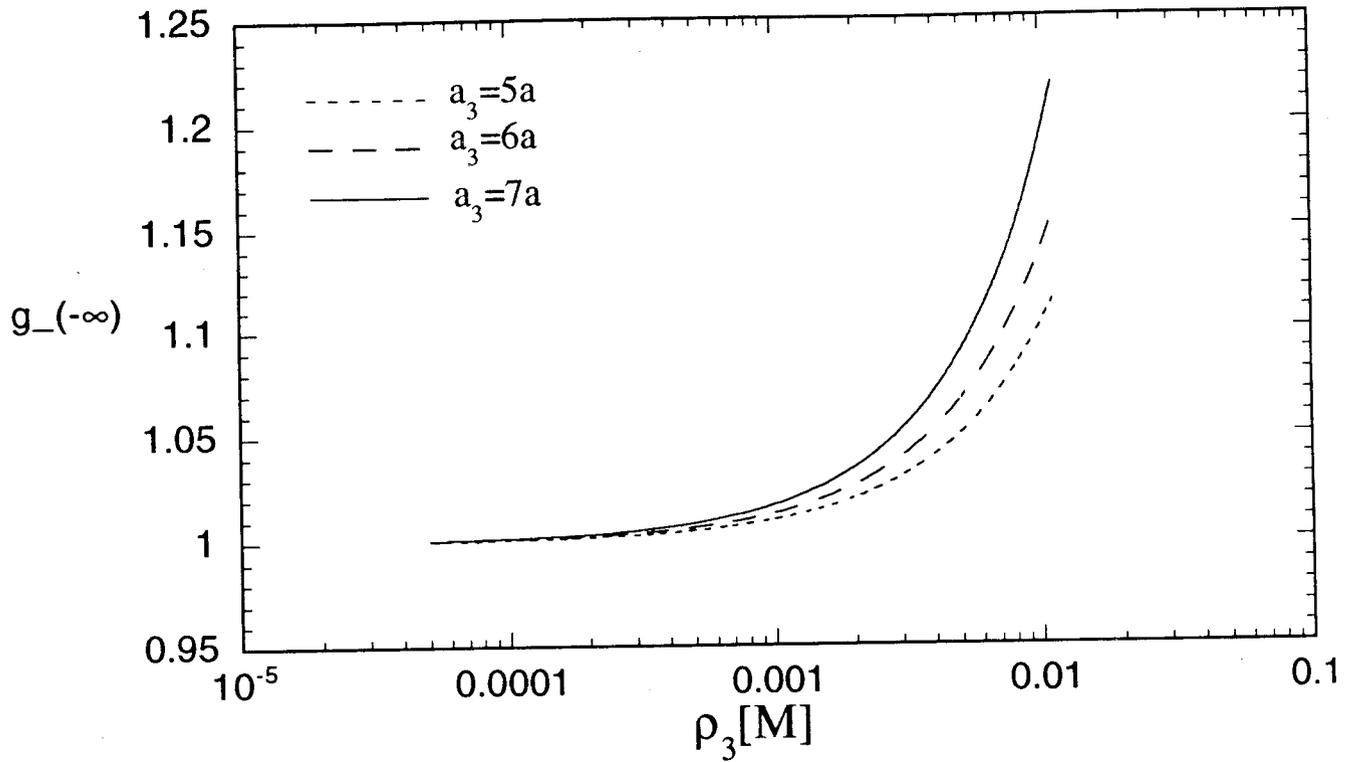


Figura9b 1:1, $z_3=-10$, $\rho_- = 1.0M$

FIG. 9b. Valores de la función de distribución de iones negativos en el bulto, en la fase libre de macroiones; en función de la concentración del coloide. Los parámetros del fluido son los mismos que en la Fig. 7. Las curvas significan lo mismo que en la Fig. 9a.

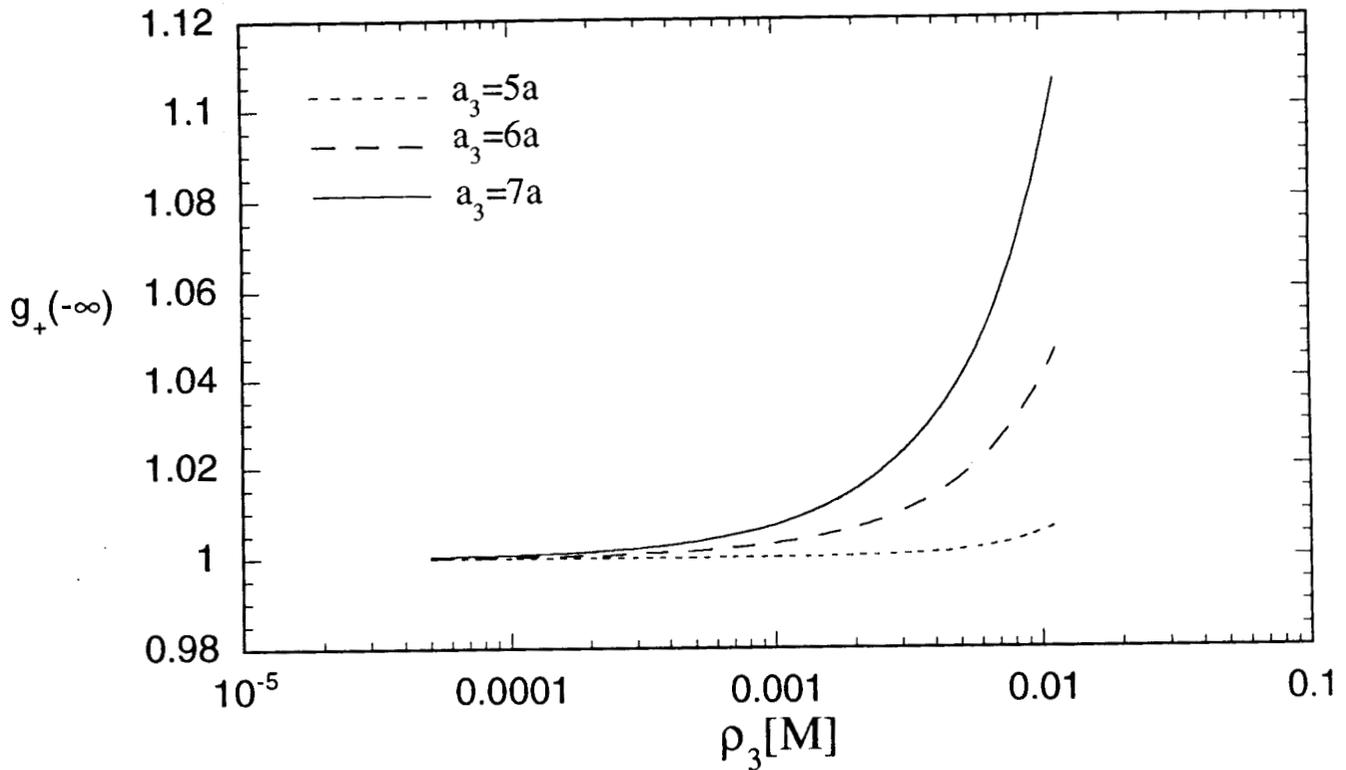


Figura10a 2:2, $z_3=-10$, $\rho_-=0.5M$

FIG. 10a. Valores de la función de distribución de iones positivos en el bulto, en la fase libre de macroiones; en función de la concentración del coloide. Los parámetros del fluido son los mismos usados en la Fig. 8. Las curvas continua, discontinua y punteada son para $a_3 = 7a$, $a_3 = 7a$ y $a_3 = 5a$, respectivamente.

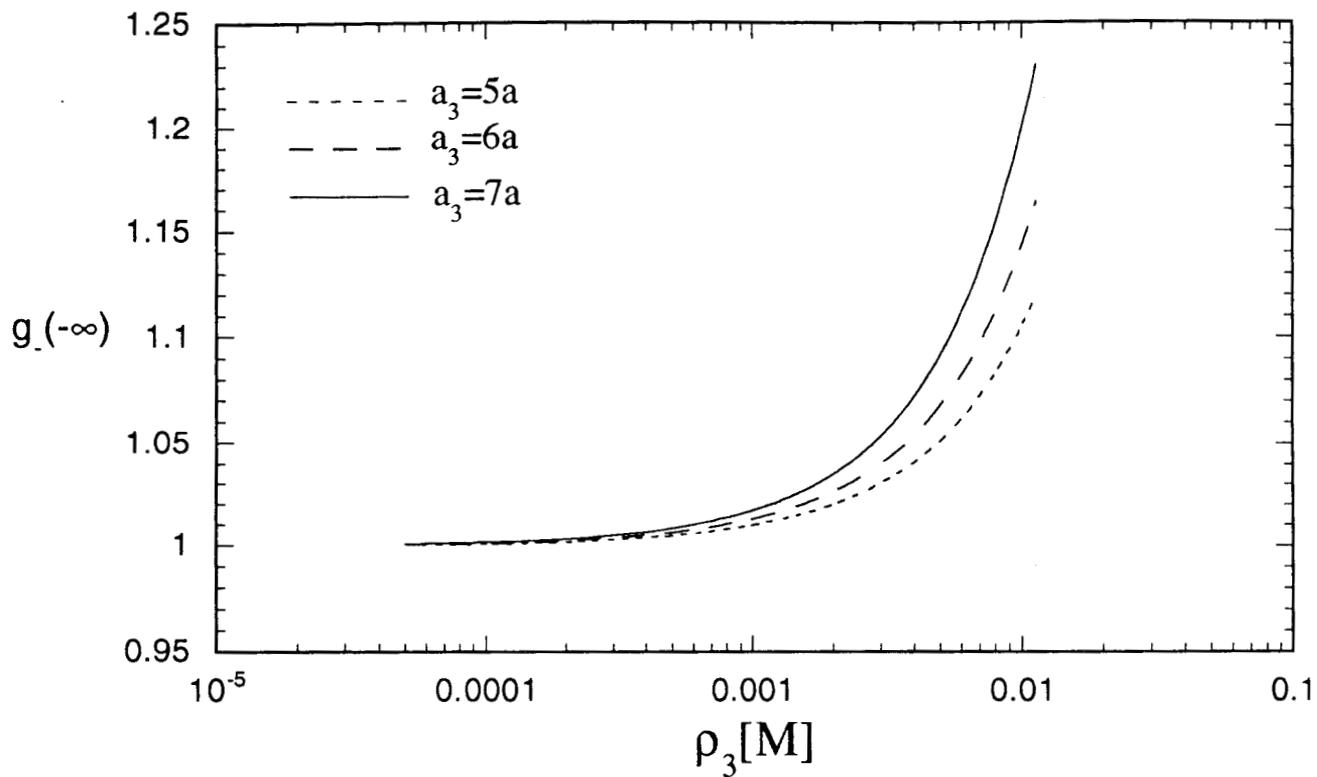


Figura10b 2:2, $z_3=-10$, $\rho_-=0.5M$

FIG. 10b. Valores de la función de distribución de iones negativos en el bulto, en la fase libre de macroiones; en función de la concentración del coloide. Los parámetros del fluido son los mismos que en la Fig. 8. Las curvas significan lo mismo que en la Fig. 10a.

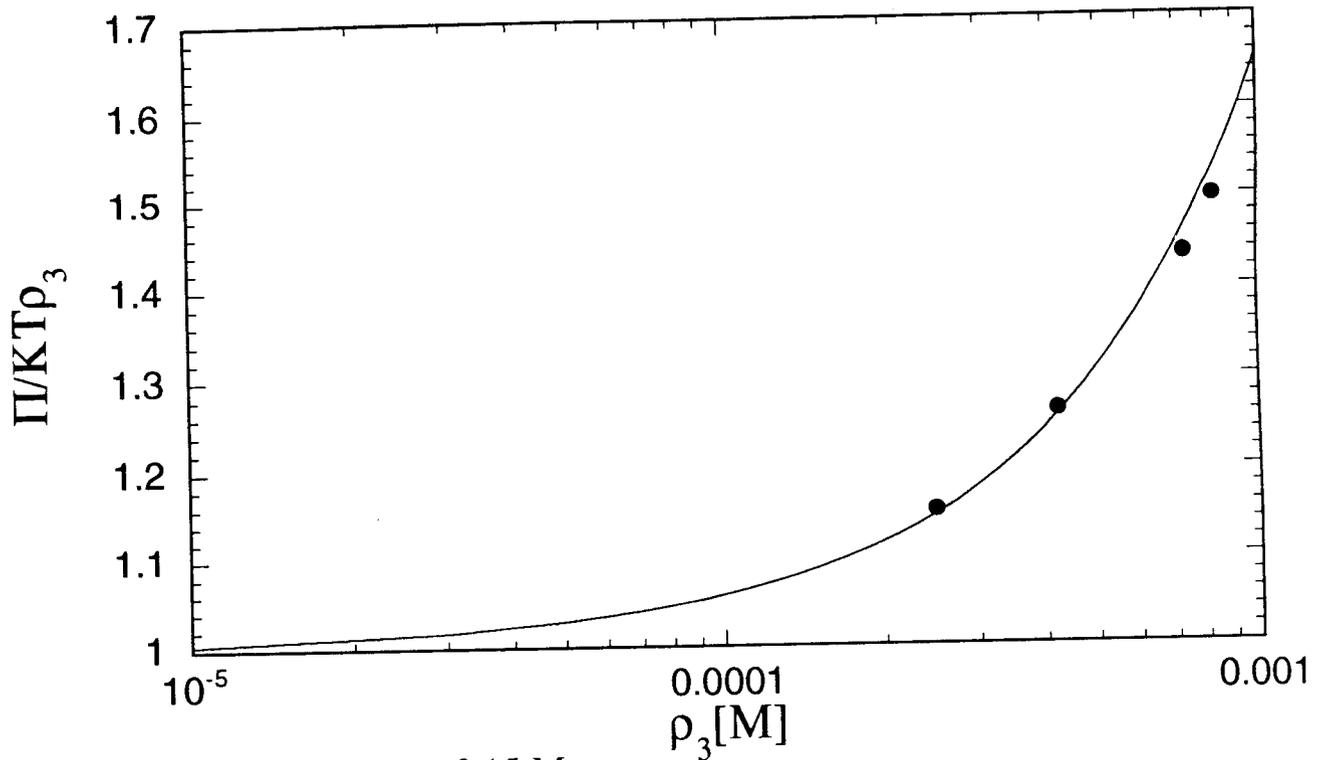


Figura 11 1:1, $\rho_+ = 0.15$ M
 $z_3 = 12$, $a_3 = 38 \text{ \AA}$

FIG. 11. Comparación entre datos teóricos y experimentales, para la presión osmótica en función de la concentración del coloide. Los puntos negros son resultados experimentales son para *cerum albumina bobina*, en una solución 0.15 M de NaCl. La curva sólida son los cálculos realizados para un macroión de $a_3 = 38$, $z_3 = 12$, en una sal monovalente donde $\rho_+ = 0.15$ M.

Referencias

- [1] Paul C. Himenz, *Principles of Colloid and Chemistry*, Second Edition, Merceel Dekker New York 1986.
- [2] Medical Cell Biology, Edited by Steven R. Goodman, JB Lipipincott Co., Philadelphia 1994
- [3] Charles Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons, New York, 1961.
- [4] N. Lakshiminarayaniah, *Equations of Membrane Biophysics*, Chap. 3, Academic Press Inc. 1984, y referencias ahí citadas.
- [5] G. Guy, *J. Phys.* **9**, 457(1910)
- [6] D.L. Chapman, *Philos. Mag.* **25**, 475(1913)
- [7] Stern, *Z. Electrochem.* 30,508(1934)
- [8] F.H. Stillinger and J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **33**,1282(1960)
- [9] D. Henderson and L. Blum, *J. Chem. Phys.***69**, 5441(1976); *J. Electroanal. Chem.* **93**, 151(1978); D. Henderson, L. Blum and W.R. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **63**, 3819(1979)
- [10] C.W. Outhaite, *J. C. S. Faraday II* **74**, 1214 (1978); *Chem. Phys. Lett.* **7**, 636, (1970); S. Levine and C.W. Outhaite, *J. C. S. Faraday II* **74**, 1670 (1978)
- [11] L. Blum, *J. Phys. Chem.* **81**, 136(1977)
- [12] F.P. Puff and F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **37**, 1(1962); **39**, 1911(1963); J.E. Mayer and M.G. Mayer, *Statistical Mechanics* (Willey, Ney York, 1940)
- [13] G.R. Feat and S. Levine and C.W. Outhaite, *J. C. S. Faraday II* **73**, 1345 (1977);**73**, 1359 (1977)
- [14] G.M. Bell and S. Levine, en *Chemical Physics of Ionic Solutions*, Editado por B.E. Conway and R.G. Barradas (Wiley, New York. 1964)
- [15] Marcelo Lozada-Cassou , *J. Chem. Phys.* **75**, 1412(1981)