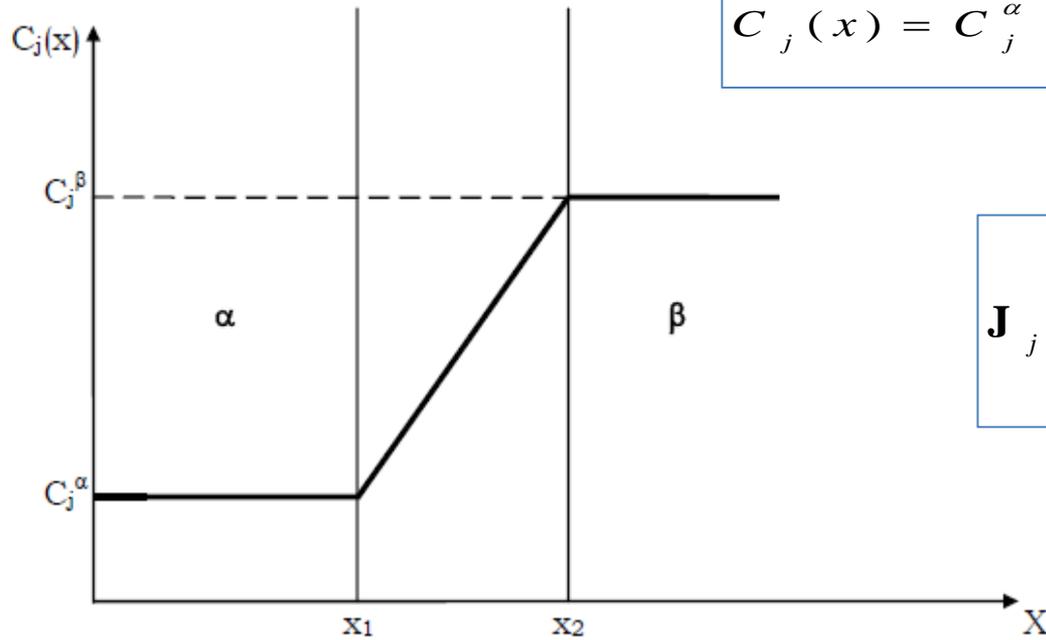


CAIDA DE POTENCIAL EN UNA UNION LIQUIDA



$$C_j(x) = C_j^\alpha + \frac{(C_j^\beta - C_j^\alpha)x}{d}$$

$$d \equiv x_2 - x_1$$

$$\mathbf{J}_j = - \left[D_j^\alpha \left(\frac{\partial C_j^\alpha}{\partial x} \right) + u_j^\alpha C_j^\alpha \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right]$$

$$D_j^\alpha = \frac{u_j^\alpha RT}{|Z_j| F}$$

Estado estacionario en flujos tanto para α como para β

$$J_+ = J_-$$

$$\mathbf{J}_+ = -u_+ RT \left(\frac{\partial C_+}{\partial x} \right) - u_+ C_+ Z_+ F \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)$$

$$Z_+ F J_+ = |Z_-| F J_-$$

$$\mathbf{J}_- = -u_- RT \left(\frac{\partial C_-}{\partial x} \right) - u_- C_- |Z_-| F \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)$$

Estado estacionario en densidad de corriente

$$j_+ = j_-$$

CAIDA DE POTENCIAL EN UNA UNION LIQUIDA

$$-RT \left[u_- \left(\frac{\partial C_-}{\partial x} \right) + u_+ \left(\frac{\partial C_+}{\partial x} \right) \right] = F \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \left[u_+ C_+ Z_+ + u_- C_- |Z_-| \right]$$

Electrolito binario Z_+Z_- valente;

$$t_- = \frac{|Z_-|u_-}{Z_+u_+ + |Z_-|u_-} \quad t_+ = \frac{Z_+u_+}{Z_+u_+ + |Z_-|u_-}$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = - \frac{RT}{F} \sum_k \left[\frac{t_k}{Z_k} \left(\frac{\partial \ln C_k}{\partial x} \right) \right]$$

Tanto para α como para β entre distancias desde x_1 a x_2

Ecuación de carácter general y explica la forma de variación del potencial eléctrico a lo largo de la coordenada de movimiento de los iones. Como ambas derivadas son con respecto a la coordenada, la simple integración de esta ecuación nos permite conocer la forma de variación de la concentración iónica a lo largo de la trayectoria de los iones en el campo de caída de potencial $\Delta\Phi_{\text{Union Líquida}}$

$$\Delta\phi \Big|_{\text{Union Líquida}} \equiv \phi^\beta - \phi^\alpha = - \frac{RT}{F} \sum_k \frac{t_k}{Z_k} \int_{C_\alpha}^{C_\beta} \left(\frac{dC_k}{C_k} \right) \quad \text{entre } x_1 \text{ y } x_2$$

Para electrolitos simples de número de oxidación Z_k ; $t_j = \frac{Z_j u_j}{\sum_k Z_k u_k}$
 por lo que sustituyendo se obtiene:

$$\Delta \phi \Big|_{U L} = - \frac{RT}{F} \frac{\sum_k u_k (C_k^\beta - C_k^\alpha)}{\sum_k u_k Z_k (C_k^\beta - C_k^\alpha)} \ln \left(\frac{\sum_k Z_k u_k C_k^\beta}{\sum_k u_k Z_k C_k^\alpha} \right)$$

Ecuación de Henderson

Casos Particulares de la Ecuación de Henderson

1.- Para la unión líquida formada por un mismo electrolito a diferentes concentraciones se cumple la siguiente ecuación introduciendo t_k

Ecuación de Planck-Henderson

$$\Delta \phi \Big|_{U L} = - \frac{RT}{F} \sum_k \frac{t_k}{Z_k} \ln \left(\frac{C_k^\beta}{C_k^\alpha} \right)$$

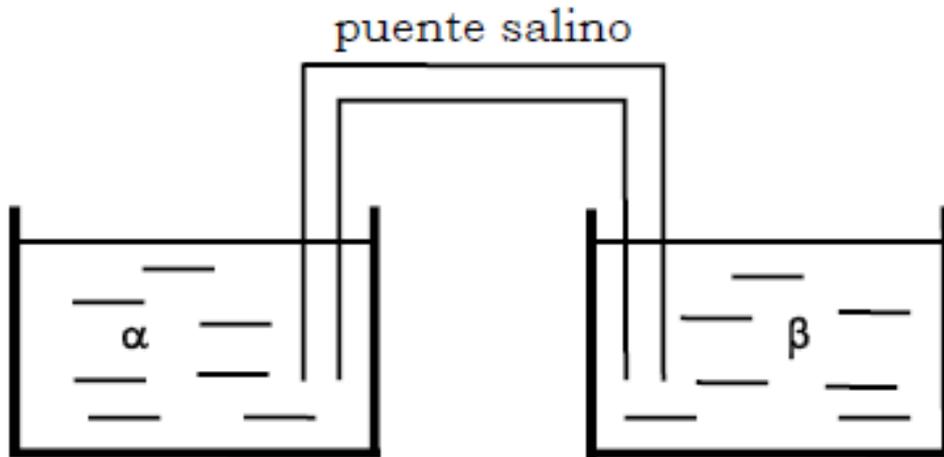
2.- El potencial de unión líquida para el caso de electrolitos diferentes (MA y M' A) a la misma concentración con un ion común A, la ecuación se reduce a la

Ecuación de Lewis-Sargent

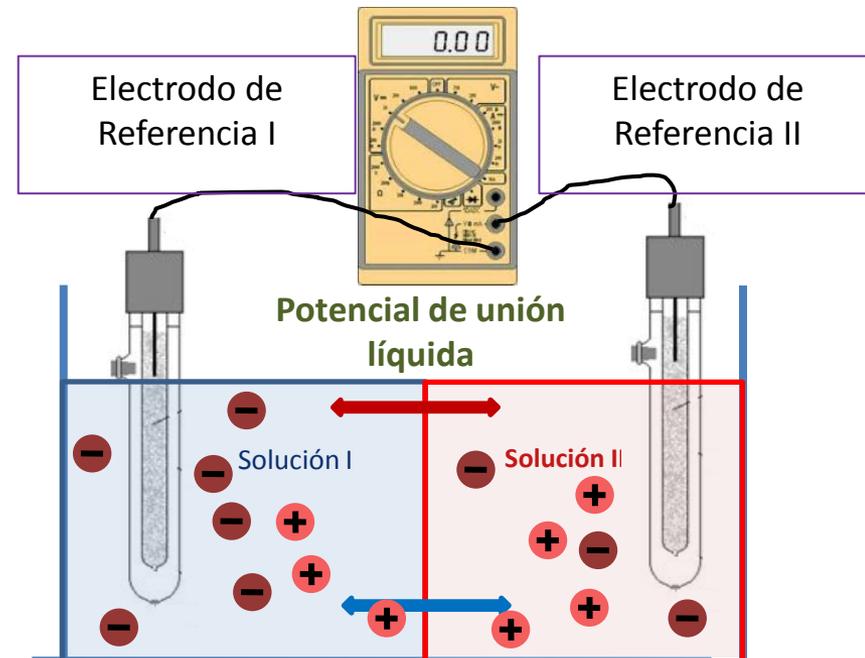
$$\Delta \phi \Big|_{U L} = - \frac{RT}{ZF} \ln \left(\frac{\Lambda_{MA}^\beta}{\Lambda_{M'A}^\alpha} \right)$$

MINIMIZACION DE LA UNION LIQUIDA Y PUENTE SALINO

La base teórica para el uso de dichos puentes, es que los iones constituyentes del mismo se deben encontrar en gran exceso con respecto a los iones de las disoluciones α y β .



La forma de medida es con un voltímetro de alta impedancia con dos electrodos de referencia idénticos sumergidos en las disoluciones α y β .



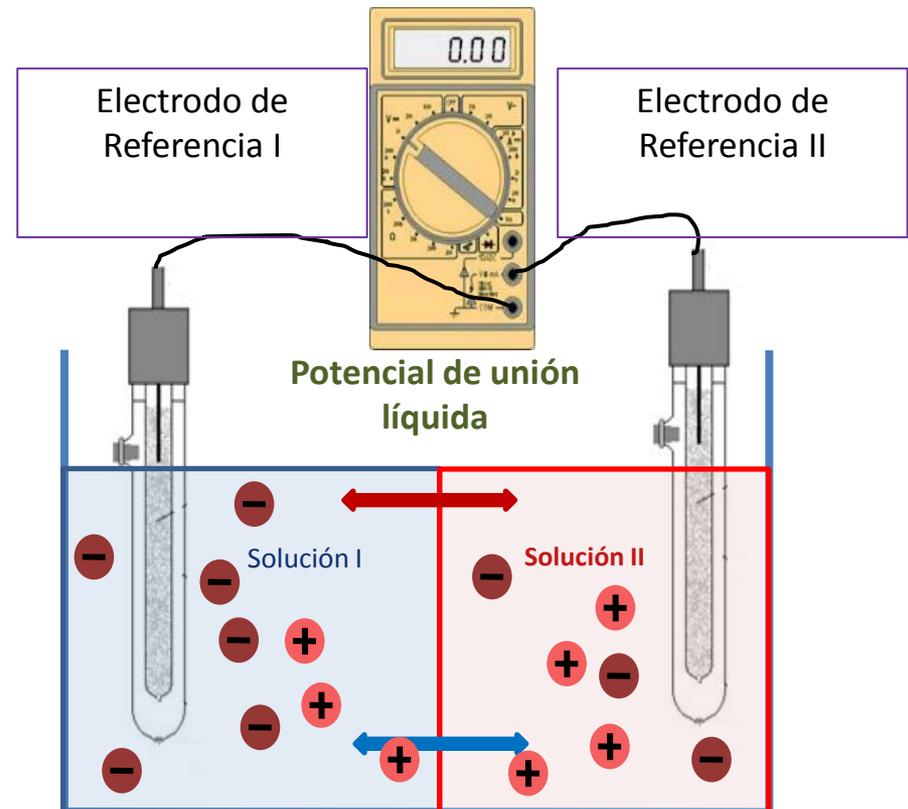
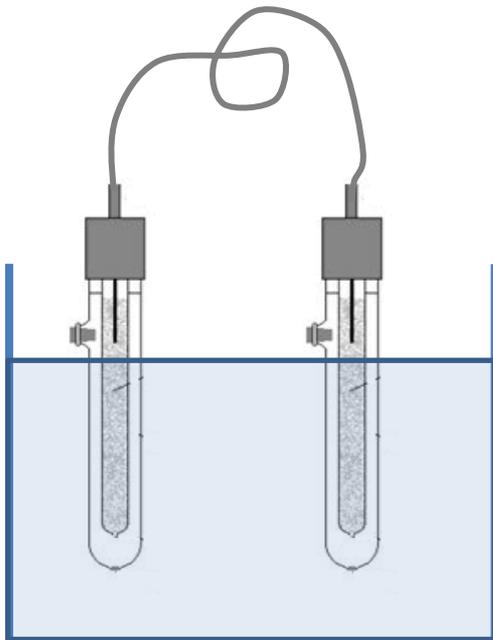
TABLA

$(\Delta\phi)_{ul}/mV$	Concentración de KCl/mol dm ⁻³
27	0.10
20	0.20
8.4	1.0
3.4	2.5
1.1	3.5
<1	4.2 (saturada)

METODO DE PINKHOFF

La forma de medida es con dos electrodos de referencia idénticos sumergidos en las disoluciones α y β . Si los electrodos no son iguales en potencial, aunque sean los mismos en naturaleza (ej. Ag/AgCl o Hg₂Cl₂/Hg), los podemos obligar a ser isopotencial cortocircuitándolos en la misma disolución por un tiempo largo, como por 1 o 2 meses. Ese método es el de **Pinkhoff**. Luego se puede controlar el valor de potencial o directamente medir el valor de la **UL** en el sistema de la derecha.

Cortocircuitar electrodos



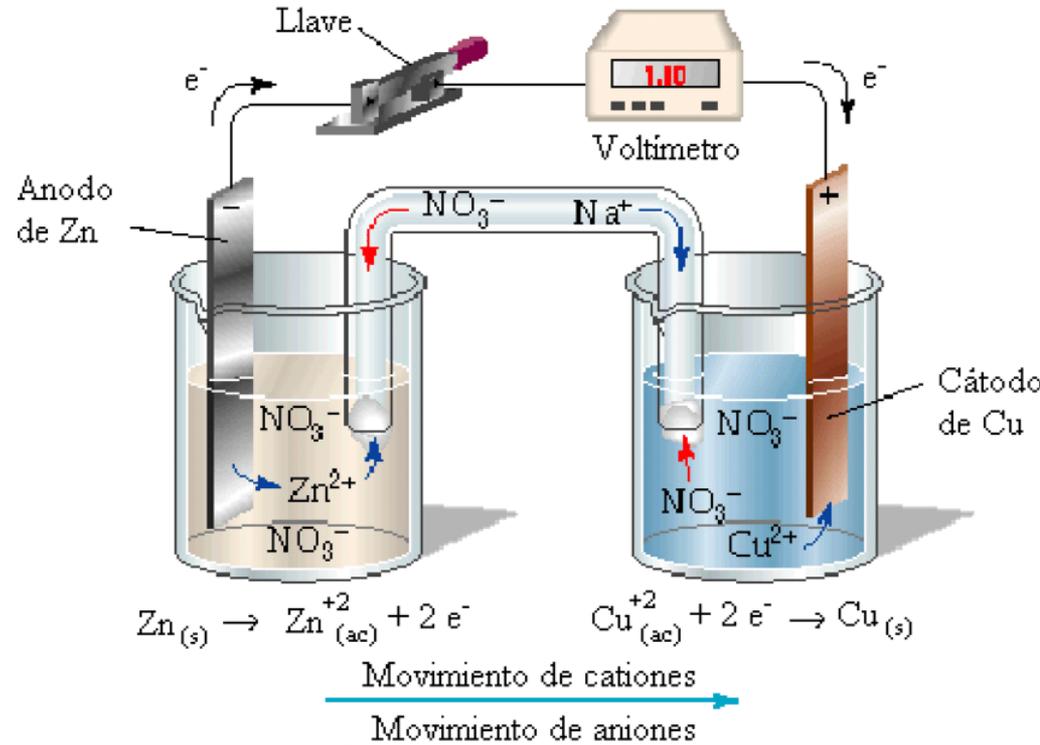
CAIDA DE POTENCIAL EN UNA UNION LIQUIDA Y PUENTE SALINO

3.- Si se considera un electrolito binario mono-monovalente del tipo **AB** (con **A⁺** y **B⁻**), en el que **u₊ = u₋** (excepto para H⁺ y OH⁻), se cumple que **C_A = C_B = C_{AB}**, y que por lo tanto, $\partial \ln(C_A) / \partial x = \partial \ln(C_B) / \partial x = \partial \ln(C) / \partial x$, se llega a la expresión simplificada:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = - \frac{RT}{F} \left(\frac{\partial \ln C}{\partial x} \right)$$

$$\Delta \phi \Big|_{U L} = \frac{-RT}{F} \ln \left(\frac{C^\beta}{C^\alpha} \right)$$

Esa constitución de electrolitos con movilidades iguales es la que se utiliza en los **puentes salinos** donde el electrolito en exceso tiene cationes y aniones con la misma movilidad a saturación, por ejemplo, sodio, potasio, amonio con nitrato, sulfato, perclorato.



Potencial de Donnan

Surge cuando la membrana es impermeable a algún ion, pero permeable a los demás.

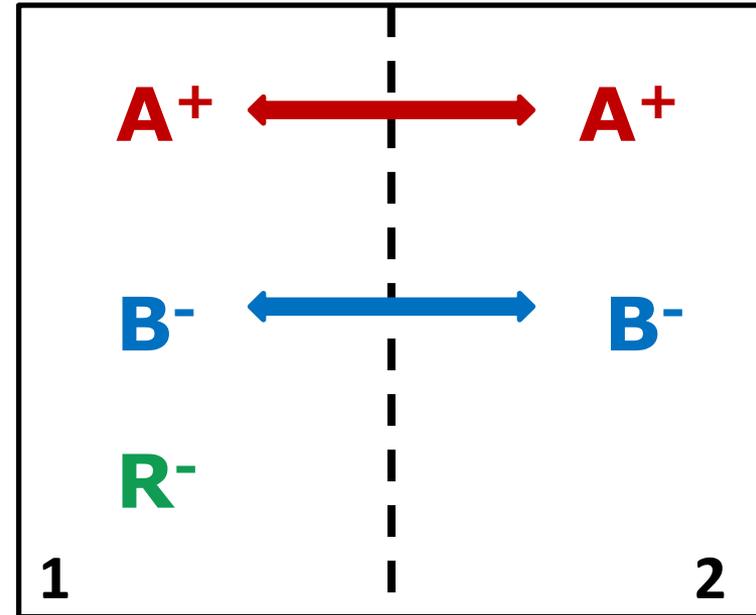
Los iones permeables alcanzan su equilibrio termodinámico, igualando los potenciales electroquímicos pero los impermeables no. No hay flujo neto de iones permeables.

Las concentraciones de iones en el seno de ambas soluciones son diferentes, pero se mantiene la electroneutralidad.

A partir de estas igualdades, se ve que $[A^+]_1 > [B^-]_1$.

Esto se cumple sólo cuando $[A^+]_1 > [A^+]_2$ y $[B^-]_1 < [B^-]_2$

El flujo de iones provoca un desbalance de cargas en las proximidades de la membrana, que establecen una diferencia de potencial (**potencial de Donnan**).



$$[A^+]_1 = [B^-]_1 + [R^-]$$

$$[A^+]_2 = [B^-]_2$$

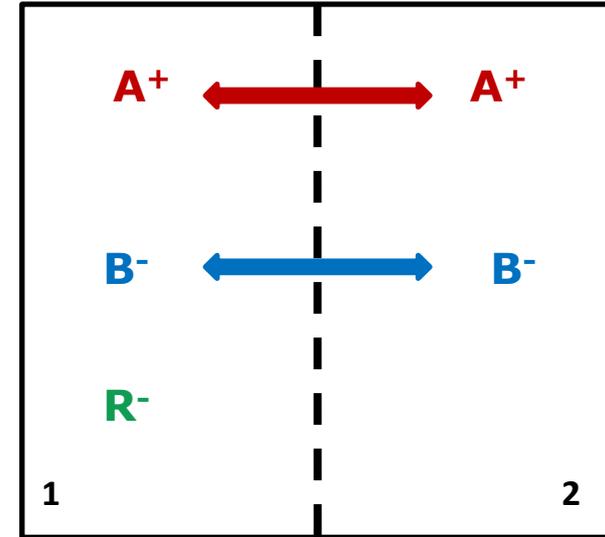
Potencial de Donnan

electrolito mono-monovalente

Se supone un electrolito AB, en el que el catión se designa como A^+ y el anión como B^- .

El componente impermeable se denomina R y se ubica en la fase 1.

Las fases 1 y 2 están en equilibrio, por lo que los iones permeables (A^+ y B^-) están en equilibrio entre las dos fases.



$$[A^+]_1 = [B^-]_1 + [R^-]$$

$$[A^+]_2 = [B^-]_2$$

Para que los iones estén en equilibrio, su potencial electroquímico debe ser igual en las fases 1 y 2. Por lo tanto:

$$\tilde{\mu}_{A^+}^1 = \mu_{A^+}^1 + F\phi^1 = \tilde{\mu}_{A^+}^2 = \mu_{A^+}^2 + F\phi^2$$

$$\tilde{\mu}_{B^-}^1 = \mu_{B^-}^1 - F\phi^1 = \tilde{\mu}_{B^-}^2 = \mu_{B^-}^2 - F\phi^2$$

Al sumar estas ecuaciones (para cada fase) se obtiene:

$$\mu_{A^+}^1 + \mu_{B^-}^1 = \mu_{A^+}^2 + \mu_{B^-}^2$$

Potencial de Donnan

Al sustituir cada potencial químico por su expresión y suponiendo que los potenciales estándar de la misma especie son iguales en ambas fases, se obtiene el equilibrio de Donnan:

$$\mu_{B^-}^{o,1} = \mu_{B^-}^{o,2} \quad \mu_{A^+}^{o,1} = \mu_{A^+}^{o,2}$$

$$a_{A^+}^1 \cdot a_{B^-}^1 = a_{A^+}^2 \cdot a_{B^-}^2$$

En el que a_i^α es la actividad de la especie i en determinada fase α .

El potencial de Donnan se calcula como la diferencia de los potenciales eléctricos entre las fases 1 y 2, es decir, $\Delta \phi_D = \phi^1 - \phi^2$

A partir de las ecuaciones de potencial electroquímico, se obtiene que el potencial de Donnan está determinado por la ecuación:

$$\Delta \phi_D = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{A^+}^2}{a_{A^+}^1} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{B^-}^1}{a_{B^-}^2} \right)$$

Al ver esta ecuación, surge la siguiente pregunta:

¿qué valor tiene la actividad de cada ion en las fases 1 y 2?

Potencial de Donnan

Balance de masas

Como se vio anteriormente, para mantener la electroneutralidad a ambos lados de la membrana se debe cumplir:

$[A^+]_1 + Z_R[R^-] = [B^-]_1$, suponiendo que R está cargado negativamente.

$$[A^+]_2 = [B^-]_2$$

Recordando el equilibrio de Donnan, se puede sustituir la actividad por concentraciones:

$$\gamma_{A^+} [A^+]_1 \cdot \gamma_{B^-} [B^-]_1 = \gamma_{A^+} [A^+]_2 \cdot \gamma_{B^-} [B^-]_2$$

Si se define $a_2 = a_2(A^+) = a_2(B^-)$ y se sustituye $[B^-]_1$ por $[A^+]_1 + Z_R[R^-]$, se llega a la expresión:

$$\gamma_{A^+} [A^+]_1 \gamma_{B^-} ([A^+]_1 + Z_R [R^-]_1) = a_{A^+}^2$$

- Este paso es necesario para trabajar con una sola incógnita, $[A^+]_1$, ya que $[B^-]_1$ tampoco se conoce. Se puede realizar el mismo despeje para $[B^-]_1$.
- El valor de $[R]$, la concentración del ion no permeable, es un dato esencial y generalmente conocido.

Potencial de Donnan

El siguiente paso es suponer que $\gamma_A = \gamma_B = \gamma_{\pm}$, definido como $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{A^+} \gamma_{B^-}}$. De ese modo:

$$\gamma_{\pm} [A^+]_I \gamma_{\pm} ([A^+]_I + Z_R [R]_I) = (a_{A^+}^2)^2$$

Al desarrollar esta expresión, se llega a una ecuación de segundo grado, en la que $a_1(A^+)$ es la incógnita. Al resolver dicha ecuación se obtiene el valor de $a_1(A^+)$:

$$a_{A^+}^1 = \sqrt{\left(\frac{1}{2} \gamma_{\pm} Z_R [R]\right)^2 + a_{A^+}^2} - \frac{1}{2} (\gamma_{\pm} Z_R [R])$$

La expresión para $a_1(A^+)$ puede introducirse en la ecuación para determinar el **potencial de Donnan**:

$$\Delta \phi_D = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{A^+}^2}{a_{A^+}^1} \right)$$

Dando como resultado:

$$\Delta \phi_D = \frac{RT}{F} \ln \left(\sqrt{1 + \left(\frac{Z_R [R]}{a_{A^+}^2}\right)^2} + \frac{Z_R [R] \gamma_{\pm}}{2 a_{A^+}^2} \right)$$

Si el desarrollo se hace en función de $a_1(B^-)$, se llega al mismo resultado.

Potencial de Donnan

Un caso particular de interés ocurre cuando la concentración de ion impermeable (R) es mucho más alta que la del electrolito sin ion impermeable, es decir, cuando $|Z_R|[R]\gamma_{\pm} \gg a_{A^+}^2$

En ese caso, la ecuación para el potencial de Donnan se simplifica a:

$$\Delta \phi_D = \pm \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{|Z_R|[R]\gamma_{\pm}}{a_{A^+}^2} \right)$$

Siendo positivo cuando Z_R es positivo y negativo cuando Z_R es negativo.

Si $Z_R < 0$, $[A^+]_1 \approx [R^-]$ y $[B^-]_1$ es despreciable.

Electrolito con varios componentes de igual valencia

Se supone un sistema en el que varios componentes de **valencia Z** están disueltos en la fase 2, **libre de iones fijos** (R).

Sólo uno de los iones tiene la misma carga que R (es decir, si $Z_R < 0$, sólo un tipo de anión está presente en la fase 2).

El problema que se plantea es determinar las concentraciones de equilibrio en la fase 1 de los diferentes cationes, además del **potencial de Donnan**.

Al igual que en el caso anterior, el potencial electroquímico de cada especie j debe ser igual en ambas fases, es decir, $\tilde{\mu}_j^1 = \tilde{\mu}_j^2$.

Por lo tanto, para cada especie j :

$$\tilde{\mu}_j^1 = \mu_j^1 + Z_j F \phi^1 = \tilde{\mu}_j^2 = \mu_j^2 + Z_j F \phi^2$$

Para cada especie iónica j , el potencial de Donnan estará determinado por:

$$\Delta \phi_D = \phi^1 - \phi^2 = \frac{RT}{Z_j F} \ln \left(\frac{a_j^2}{a_j^1} \right)$$

Dado que el potencial de Donnan es único y que todos los iones tienen igual Z , la relación a_j^2/a_j^1 debe ser constante para todos los iones.

Potencial de Donnan

Para dos cationes **A** y **C** con la misma valencia, se cumple el equilibrio:

$$\frac{[A]^2 [C]^1}{[A]^1 [C]^2} = K = \frac{\gamma_A^1 \gamma_C^2}{\gamma_A^2 \gamma_C^1}$$

Dado que para iones con la misma valencia los coeficientes γ son prácticamente iguales, $K \approx 1$. Por ello, los cocientes de concentraciones $[A]/[C]$ son iguales en ambas fases.

Si se quiere calcular el potencial de Donnan, se debe conocer el valor de a^j de alguna especie **j**. Para ello, es necesario considerar la condición de electroneutralidad en ambas fases:

$$\sum Z_j [A_j]^1 + Z_B [B]^1 + Z_R [R] \qquad \sum Z_j [A_j]^2 + Z_B [B]^2$$

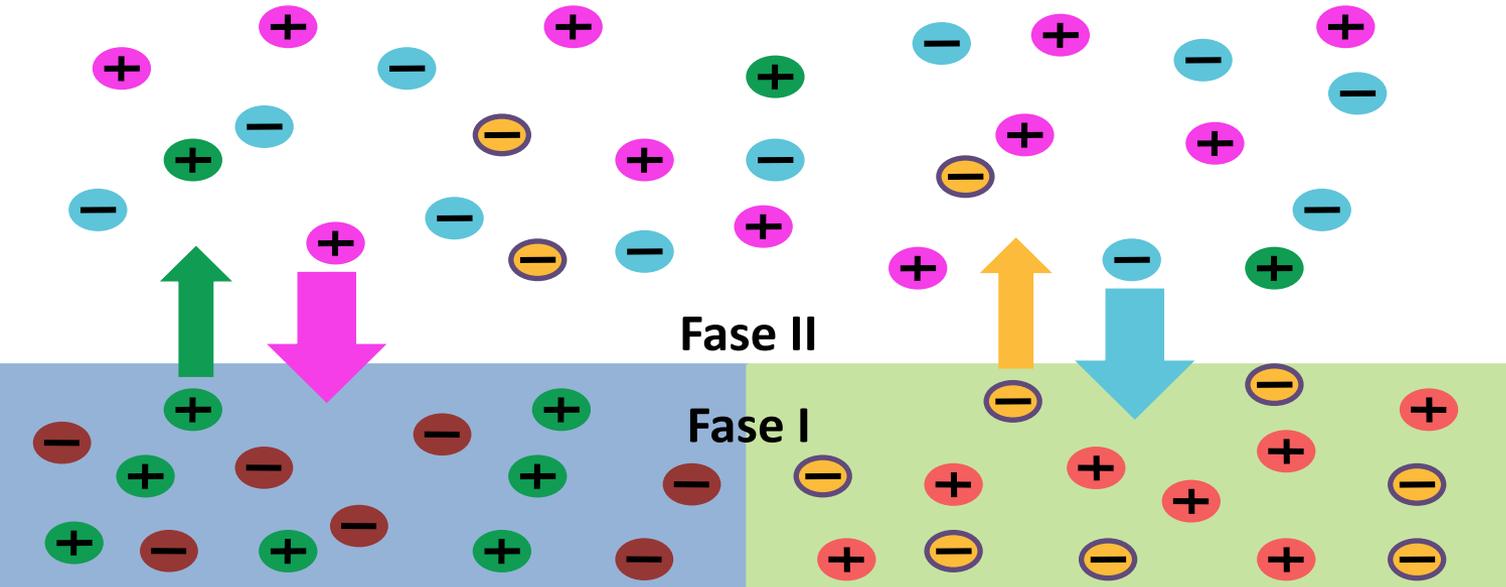
Siendo A_j las diferentes especies catiónicas y **B** la especie aniónica para $Z_R < 0$.

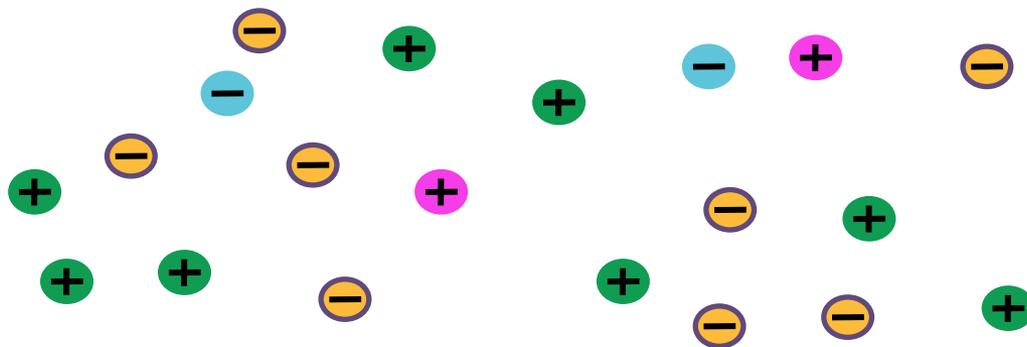
Ejemplo: purificación de agua

La desionización del agua ocurre al hacerla circular por una serie de intercambiadores catiónicos (con grupos R^-) y aniónicos (con grupos R^+) a un tiempo suficientemente pequeño para que sea efectivo el proceso.

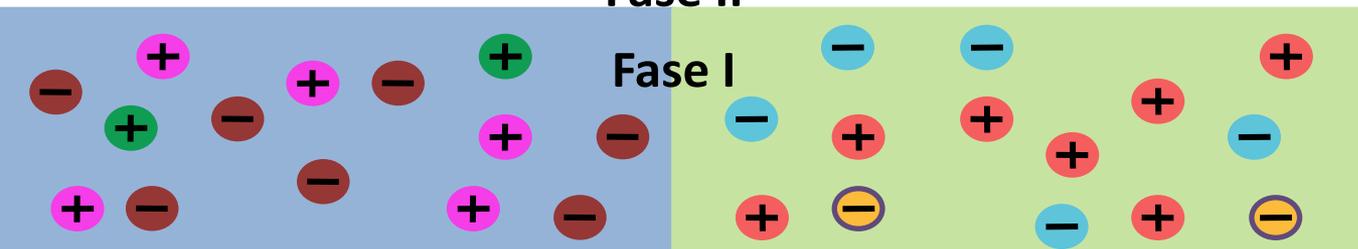
Los grupos R^- deben tener H^+ como contraión, mientras que los R^+ deben tener OH^- .

La fase II, libre de grupos R, sería el agua que se quiere desionizar, considerada como una solución de NaCl a pH = 7.





Fase II



Fase I

En la fase II, la relación $[Na^+] / [H^+]$ es alta, por lo que iones Na^+ pasan a la resina (fase I, con grupos R^-) mientras que iones H^+ pasan de la fase I a la II, hasta igualar los cocientes.

De la misma manera, en los intercambiadores aniónicos la relación $[Cl^-] / [OH^-]$ es alta, por lo que iones Cl^- pasan a la fase I (resina) e iones OH^- a la fase II (agua).

Los iones H^+ y OH^- intercambiados se combinan para formar agua, que “sustituye” al $NaCl$ disuelto. Así, se obtiene agua relativamente pura.

Potencial de difusión-migración en Membranas

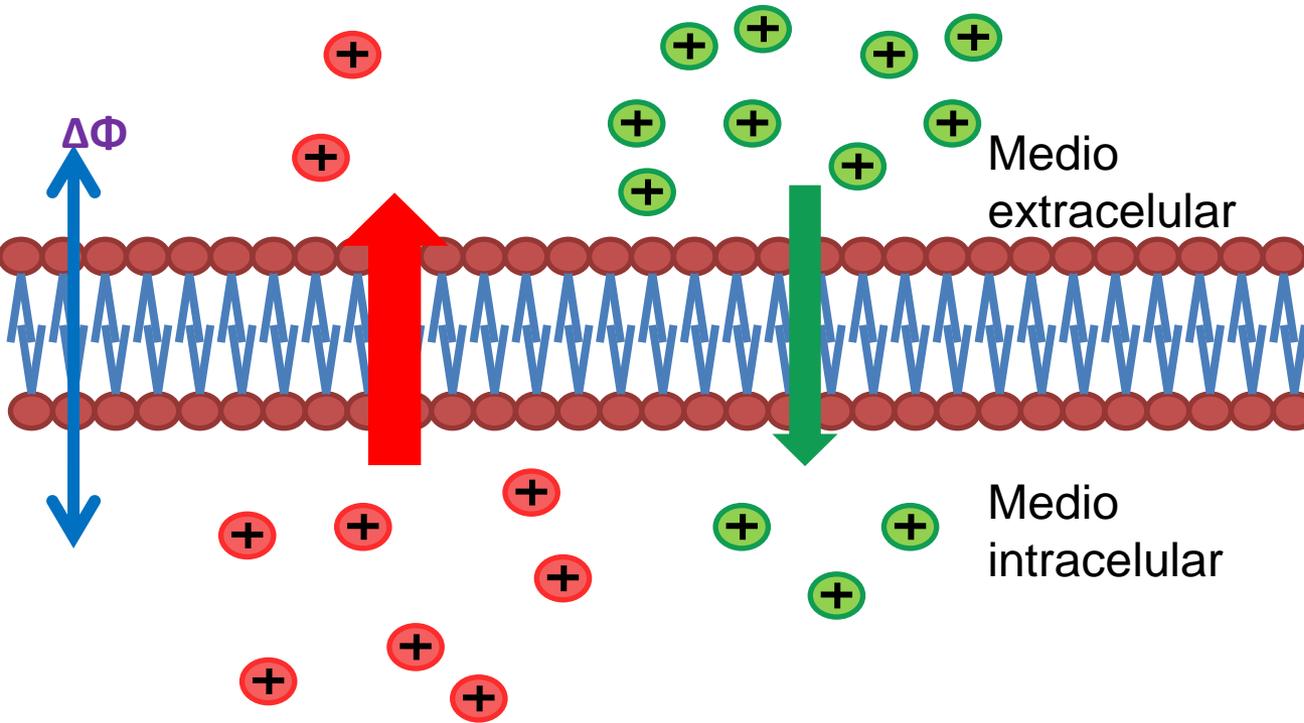
Ecuación de Goldman–Hodgkin–Katz

Es el más adecuado para describir el caso de una membrana biológica.

Se genera a través de una membrana permeable a varios iones.

Existe flujo neto iónico a través de la membrana bajo la condición de **corriente neta cero** (la suma de cargas en movimiento es cero).

Se genera una **diferencia de potencial** similar al potencial de unión líquida pero considerando la diferente permeabilidad iónica.



Ecuación de Goldman – Hodgkin – Katz

El **flujo neto** de un ion j resulta de la suma de la difusión y migración del mismo a través de la membrana.

$$J_{neto, j} = J_{dif, j} + J_{mig, j} = -D_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial x} + \frac{FZ_j}{RT} C_j \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)$$

$$J_{dif, j} = -D_j \frac{\partial C_j}{\partial x}$$

$$J_{mig, j} = -u_j C_j \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

La **densidad de corriente neta** de un ion j será:

$$j_{neto, j} = Z_j F J_{neto, j} = -Z_j F D_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial x} \right) - \frac{D_j F^2 Z_j^2}{RT} C_j \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)$$

Suponiendo una membrana permeable a 3 especies (Cl^- , Na^+ y K^+), si se resuelve esta ecuación para $j_{neto} = 0$, se llega a la **ecuación de Goldman - Hodgkin - Katz (GHK)** para el **potencial de membrana**: $\Delta \phi_m$

$$\Delta \phi_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{Cl^-} [Cl^-]_e + P_{K^+} [K^+]_e + P_{Na^+} [Na^+]_e}{P_{Cl^-} [Cl^-]_i + P_{K^+} [K^+]_i + P_{Na^+} [Na^+]_i} \right)$$

$P_j = \frac{RTu_j}{F\delta}$ donde P_j es la permeabilidad de la membrana respecto al ion j , u_j es la movilidad iónica del ion j y δ el espesor de la membrana (aprox. el de Nernst).

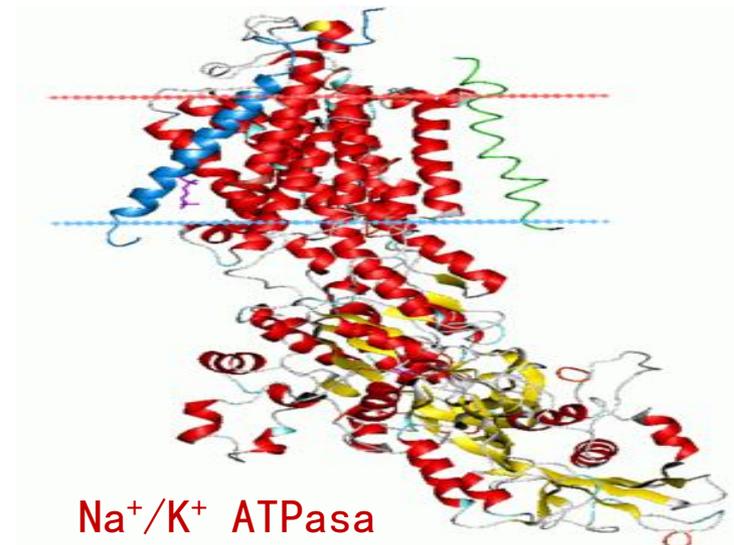
Ecuación de Goldman – Hodgkin – Katz

Como se puede ver en la ecuación de **GHK**, si la membrana es permeable a un único ion, la ecuación se simplifica a la ecuación similar a la de Nernst (con la salvedad que no es un potencial de electrodo).

Una consecuencia de la ecuación de GHK es que el potencial de membrana tenderá al valor del potencial de equilibrio del ion más permeable.

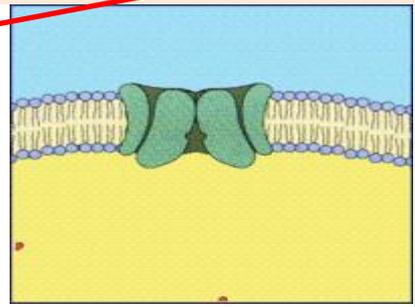
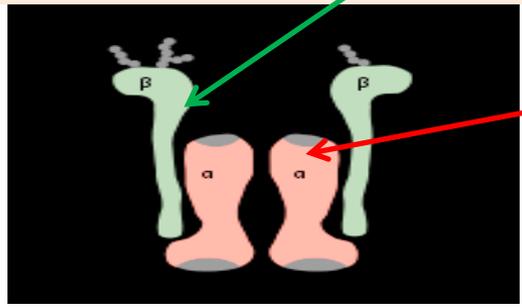
En el citoplasma, la **bomba de sodio/potasio** (**Na⁺/K⁺ATPasa**) constantemente bombea **tres** iones **Na⁺** hacia el exterior (extracelular), por cada **dos** **K⁺** que bombea hacia el interior, consumiendo energía. Esto genera una pequeña corriente extra, que puede considerarse al calcular el potencial de membrana cuando $I_{neta} = 0$.

Este bombeo permanente permite mantener el gradiente electroquímico de los iones con una concentración **elevada** de **potasio dentro** de la célula y bajo fuera, mientras que la concentración de **sodio** es **baja dentro** de la célula y elevada fuera.



Ecuación de Goldman – Hodgkin – Katz

La **bomba sodio-potasio** es una enzima (una ATP-asa) que realiza un transporte bombeando cationes. Su estructura es compleja con α (transporte) y β (traslación y estabilidad)

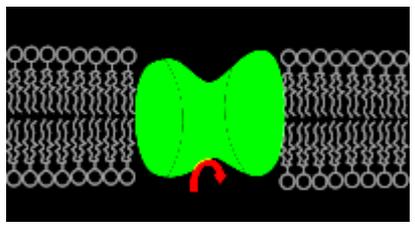


Movimiento de iones mediante la bomba de sodio y potasio cambia las conformaciones.

Mullins y Noda modificaron la ecuación de **GHK** para contemplar el efecto de la Na^+/K^+ ATPasa, sin considerar el ión cloruro:

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{rP_{K^+} [K^+]_e + P_{Na^+} [Na^+]_e}{rP_{K^+} [K^+]_i + P_{Na^+} [Na^+]_i} \right)$$

Flujo de iones.



El parámetro **r** representa el número de iones Na^+ expulsados por cada K^+ ingresado, es decir, 1.5.

La inclusión del parámetro **r** tiene poca influencia en el valor del potencial de membrana (aprox. 3 mV), pero el papel de la Na^+/K^+ ATPasa es fundamental para mantener los gradientes de concentración que establecen la diferencia de potencial.