

**UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**Licenciatura en Bioquímica**

**FISICOQUÍMICA DE LAS INTERFASES (BFQ02)**  
**(Plan 2003)**

DICTADA EN EL QUINTO SEMESTRE. (se adicionan 2 semanas de teóricos (4 de 2hrs c/u)

**Carga horaria:** 78 horas

**Teóricos:** 36 horas

**Práctico:** 28 horas

**Ejercicios:** 14 horas

**Créditos:** 9

**Área temática:** Química

***PREVIATURAS:*** Tener aprobados los cursos de Matemática y Física Básicos (para Química y Bioquímica), como así también los de Fisicoquímica I y Química Analítica.

***CONDICIONES:*** Simultánea a Fisicoquímica Biológica

**OBJETIVOS**

- 1) Entendimiento de los procesos de superficies y electrodo en Interfases de los procesos químicos y bioquímicos. Análisis de metodologías útiles en sistemas interfaciales.
- 2) Aprendizaje de nueva metodología de trabajo en Electroquímica, Coloides e Interfases en general. Diseño de celdas de trabajo.
- 3) Interpretación de las reacciones desde el punto de vista de la Ciencia de las Superficies y Membranas.
- 4) Familiarización con los procesos heterogéneos para interfases electrificadas.

**Programa de la asignatura:**

**Temario**

**1. Las Ciencias de las Interfases y su relación con las otras ciencias.**

Definición. Nuevas Teorías para su conceptualización. Electroquímica Física. Teoría de Marcus. Aplicaciones Industriales y Biológicas.

Definición de magnitudes eléctricas. Potencial físico absoluto. Campo Eléctrico Interfacial. Densidad de corriente y de carga eléctrica. Modelos de la interfase bioelectroquímica.

**2. El contacto de dos o más fases: la interfase y la interfaz.**

El problema de la doble capa eléctrica. Modelo de Bockris-Devanathan-Mueller.

Potencial de interfase, tensión interfacial, capacidades diferenciales en la doble capa, potencial de carga cero. Potencial dipolar y polarizabilidad de la interfase. Interfases físicas y biológicas. Ejemplos.

### **3. Procesos electroquímicos en una interfase.**

Fenómenos pseudocapacitivos y faradaicos. Definición de electrodo y su diferencia con una interfase electrificada. Reacción electroquímica. Potenciales de electrodo relativos. Electrodo de trabajo, referencia y auxiliar.

Sistemas electroquímicos; productores de energía, generadores de sustancia, autodestructivos, bioelectroquímicos. Ejemplos.

### **4. Definición y propiedades eléctricas de sistemas electroquímicos comunes.**

El sobrepotencial y la polarización. Densidad de corriente y eficiencia faradaica. Potencial reversible, de reposo y mixto. Procesos fundamentales en una reacción electroquímica. Transferencia de carga eléctrica, transporte de masa, fenómeno superficial, reacciones químicas y superficiales acopladas, etc.

### **5. Reacciones electrocatalíticas y electroquímicas comunes.**

Utilización del concepto de recubrimiento superficial macroscópico y microscópico. Isotermas electroquímicas de adsorción: Langmuir, Temkin límite y Frumkin. Definición de flujo y velocidad de transporte. Transporte de electrolitos por difusión pura. Transporte de electrolitos por migración; difusión y migración simultáneas. Transporte de electrolitos por difusión-convectiva. Unión líquida; Ecuación de potencial de membrana de Henderson. Número de transporte.

Tratamientos potenciodinámicos para reacciones electrocatalíticas simples.

Voltamperometría cíclica por barrido triangular y cuadrada. Respuestas de corriente y de carga.

### **6. Bioelectroquímica.**

Introducción. Celdas biológicas y sus membranas. Anomalías de la Bioelectroquímica clásica.

Evidencias en favor del desarrollo de la Bioelectroquímica interfacial; años 1960-1990. Conductividad electrónica en Biología. Conductividad protónica en materiales biológicos.

Modelos de la Transferencia electrónica hacia y desde una proteína en contacto con la solución (electrolito).

### **7. Bioenergética y Metabolismo.** Visión microelectrónica moderna. Introducción.

Dificultades en la Teoría Clásica del Metabolismo. Biología Celular y Electrónica en Bioenergética. El modelo de la Celda de Combustible para el Metabolismo.

Almacenamiento biológico y electroquímico de energía. Nuevas contribuciones al desarrollo de la teoría del Metabolismo.

La Electroquímica del NAD<sup>+</sup> y del NADH. La reducción del NAD<sup>+</sup>. La oxidación del NADH. Reacciones en electrodos modificados. Efectos químicos. Catálisis en la oxidación del NADH. Actividad iónica. Potencial de electrodo y su dependencia con la concentración. Clasificación de electrodos. Celdas galvánicas. Propiedades electroquímicas de las celdas galvánicas bajo condiciones de circuito abierto.

Aspectos biológicos y electroquímicos de la cadena respiratoria.

Introducción. Aspectos fundamentales. Mecanismos de funcionamiento. Reversibilidad, irreversibilidad e invertibilidad de reacciones electroquímicas. Equilibrio químico y electroquímico.

## **8. Desarrollo del Modelo de la Cinética Electroquímica en Bioelectroquímica.**

El trabajo en membranas *BLM*. Modelos basados en membranas de polipirrol. Expresión general para el potencial de membrana controlado por transferencia electrónica interfacial. Deducción de la expresión intensidad- potencial para control redox en membranas para pasaje neto de corriente.

Sobrepotencial de Transferencia de Carga. Casos especiales de la ecuación de Butler – Volver; Tafel y Bajos sobrepotenciales.

Relación entre la estructura de la interfase y la velocidad de las reacciones de transferencia de carga. Resistencia de transferencia de carga: interfases polarizables y no polarizables. Corriente Neta Cero: Ecuación de Nernst. Sobrepotenciales de Transferencia de Masa. Difusión Pura: Sobrepotencial de Difusión. Transporte de Masa por Difusión y Migración. Transferencia de Carga y Masa simultáneas.

Aplicabilidad de los fenómenos de transferencia electrónica interfacial en procesos biológicos.

La circulación eléctrica en tejidos nerviosos. Estructura de un nervio. El fenómeno esencial en la conductividad nerviosa. La generación de un potencial de acción. El circuito equivalente de Hodgkin y Huxley. Fenómenos bioelectroquímicos en el desarrollo del potencial de pico de transición. Velocidad real de propagación. Acción de las drogas. Transmisión sináptica.

Malas concepciones para el Modelo de Hodgkin y Huxley. Cinética electroquímica para la conducción eléctrica en los nervios. La necesidad de una nueva teoría para la conducción nerviosa.

## **9. Reacciones de transferencia electrónica heterogénea en Bioelectroquímica.**

Reacciones de transferencia electrónica heterogénea entre sustratos metálicos y soluciones de proteínas. El trabajo de Hill *et al.*. Los trabajos para electrodos modificados. Proteínas de acción Redox.

Enzimas en electrodos. Electrodos modificados y sensores. Principios de funcionamiento. Aplicaciones; medida de hidrógeno, oxígeno, anhídrido carbónico, peróxido de hidrógeno, monóxido de carbono, etc.

Teorías semi-electródicas del Metabolismo. La Teoría de Mitchell y Williams.

Introducción y desarrollo de la Teoría. La Teoría *Quimiosmótica*. Aplicaciones de los Modelos de Mitchell y Williams.

## **10.- Coloides y fenómenos electrocinéticos**

Coloideoquímica. La naturaleza coloidal. Soluciones coloidales; Descripción y estabilidad.

Fenómenos electrocinéticos; Electroforesis. Transporte de coloides. Fundamentos de la electroforesis y Aplicaciones. Electroósmosis. Diálisis y electrodiálisis. Potencial de flujo.

Potencial de sedimentación. Electrodecantación

Crecimiento Oseo.

El esqueleto humano. Introducción biológica y electroquímica. Consideraciones estructurales. Procesos iónicos. Formación de fases. Geometría del crecimiento de nuevas fases. Fracturas. Otras aplicaciones.

Mecanismos electroquímicos en enfermedades humanas.

Formación lateral de radicales peróxido y superóxido en enfermedades comunes.  
Métodos de combate. Reacciones laterales. Trombosis y enfermedades del corazón.  
Coagulación de la sangre.

Aproximación electroquímica al mecanismo del desarrollo de células cancerosas.  
Mecanismos de defensas.

### **PRÁCTICOS**

- 1) pH, potencial redox y celdas galvánicas.
- 2) Actividad de iones; Ley de Debye-Hueckel.
- 3) Propiedades termodinámicas en una celda; Gibbs-Helmholz.
- 4) Potencial de unión líquida y membrana; Ecuación de Henderson.
- 5) Conductividad y migración iónica; Ley de Kohlrausch.
- 6) Ley de Faraday y número de transporte; Método de Hittorf.
- 7) Cinética electroquímica. Electrólisis; Ley de Tafel.
- 8) Cinética mixta de movimientos de carga y masa.

### **BIBLIOGRAFÍA**

- 1) "A Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 10 "Bioelectrochemistry" (1985) (J.O'M. Bockris, E. B. Yeager and B. Conway, eds.).
- 2) "Modern Electrochemistry vol 1 y 2", J. O'M. Bockris & A. K. N. Reddy, Plenum Publishing Corporation, New York, U.S.A., 1977.
- 3) K. Mischenko, A. Ravdel, A. Ponomariova, *Prácticas de Química Física*, Ed. Mir, Moscú, 1985.
- 4) D. M<sup>ac</sup> Innes, *Principles of Electrochemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA
- 5) R. Chang, *Fisicoquímica con Aplicaciones a Sistemas Biológicos*, CECSSA, México, 1987
- 6) "Electroquímica Fundamental" C. F. Zinola, Ed. DIRAC, Facultad de Ciencias (1999).
- 7) "Electroquímica Fundamental; Ejercicios y Problemas resueltos" C. F. Zinola, Ed. DIRAC, Facultad de Ciencias (2001.)