



## Potencial Químico da Água

Adaptado de Nobel (2009) (Cap 2).

O potencial químico das espécies da natureza indica a energia livre associada e que está disponível para a realização de trabalho. Plantas e animais requerem uma entrada contínua de energia livre. Se for removida a fonte de energia livre, os organismos tenderiam ao equilíbrio com consequente cessação da vida. A fonte primária de energia livre na Terra é o Sol. A fotossíntese, em última instância, converte energia radiante abundante na natureza em energia livre, a qual é armazenada primeiramente em unidades de energia como o ATP e depois que então em ligações químicas resultantes da reação entre  $H_2O$  e  $CO_2$  para forma carboidrato e  $O_2$ . Quando a totalidade das reações fotossintéticas são revertidas durante a respiração, a energia livre é reconvertida em unidades de energia utilizáveis como o ATP. Assim, energia livre pode realizar trabalho biológico, como transportar aminoácidos para dentro das células, bombear o sangue, ativar reações elétricas no cérebro, ou levantar um objeto pesado. Para cada um desses processos, tanto na escala molecular como global, a energia livre decresce. Na verdade, a estrutura das células, tal como aquela do ecossistema, é governada pelo suprimento de energia livre e pelas leis inexoráveis da termodinâmica que descrevem o consumo de energia livre.

Ao contrário de observar todo o universo, a termodinâmica foca em uma pequena parte dele, que é referido como um sistema. Tal sistema pode ser o  $K^+$  dissolvido na água, uma célula vegetal, uma folha, ou mesmo uma planta inteira. Imagine que alguma coisa ocorreu no sistema... a concentração de  $K^+$  aumentou, uma reação química aconteceu, uma folha caiu ou a água se moveu dentro de uma planta. Pode-se dizer que o sistema mudou do estado A para B. A mínima quantidade de trabalho requerido para mudar de A e B é o aumento da energia livre associada com ele. Ou ainda, que a redução da energia livre ao migrar do estado B para o A representa a quantidade máxima de trabalho que pode resultar dessa transição. Se não houver perdas por fricção ou outras perdas irreversíveis, as palavras “mínimo” e “máximo” nessa pequena análise não seriam necessárias. Portanto, os limites do trabalho realizado no ou pelo sistema quando ele passa por uma transição de um estado para outro envolve na verdade mudanças no seu estado de energia livre. Conhecer sobre a energia livre em um estado em comparação com o outro nos permite prever a direção da mudança espontânea ou movimento: uma mudança espontânea no sistema à temperatura e pressão constantes ocorre no sentido de decréscimo da energia livre.

Muitos sistemas de interesse em biológico são sujeitos à pressão (atmosférica) constante e permanece também à temperatura constante, pelo menos, por um curto período de tempo. **Ao se discutir os processos energéticos de um sistema à temperatura e pressão constantes, a quantidade apropriada é a energia livre de Gibbs.** A energia livre de Gibbs tem uma propriedade muito importante: ela decresce em processos espontâneos à temperatura e pressão constantes. Nessas condições, **o decréscimo da energia livre de Gibbs é igual a máxima quantidade de energia disponível para o trabalho.** Ao contrário, se ela aumenta em alguma transição, a mudança na energia livre de Gibbs representa a mínima quantidade de energia requerida para o trabalho. Note que o total de energia livre de Gibbs de um sistema é dado pelo somatório da energia livre de cada espécie molecular presente.



Para cada componente químico em um sistema pode-se atribuir uma quantidade de energia livre de Gibbs por mol dessa espécie. Esta quantidade é chamada de potencial químico da espécie  $j$  e recebe um símbolo  $\mu_j$ . Nós podemos chamar  $\mu_j$  de uma propriedade da substância  $j$ , indicando como essa espécie reagiria dado uma mudança, por exemplo, uma transição do estado A para o estado B. Durante essa transição, o potencial químico da espécie  $j$  muda de  $\mu_j^A$  para  $\mu_j^B$ . Se  $\mu_j^B$  é menor do que  $\mu_j^A$  então a energia livre por mol da espécie  $j$  diminui. Tal processo pode ocorrer espontaneamente tal logo a espécie  $j$  seja, por exemplo, a água fluindo morro abaixo. A máxima quantidade de trabalho que pode ser feita por mol da espécie  $j$  é  $\mu_j^A - \mu_j^B$ . Suponha  $\mu_j^A = \mu_j^B$ . Neste caso não haveria realização de trabalho na transição entre os estados A e B porque a espécie  $j$  estaria em equilíbrio entre esses dois estados. Por fim, consideremos o caso em que  $\mu_j^B$  é maior do que  $\mu_j^A$ . Uma mudança aumentando o potencial químico no sistema poderia ocorrer apenas se alguma outra mudança no sistema suprisse a energia livre requerida. O bombeamento de sangue pelas artérias, usando ATP para causar a contração dos músculos do coração é um exemplo no qual o aumento do potencial químico da água no sangue é acompanhado por um decréscimo ainda maior na energia livre associada com o ATP. A mínima quantidade de trabalho que precisa ser feita por mol da espécie  $j$  para causar uma transição energeticamente acima é  $\mu_j^B - \mu_j^A$ .

A condição para uma mudança espontânea – um decréscimo no potencial químico – tem implicações importantes para discutir os fluxos de uma região para outra. Em particular, nós podemos usar as diferenças de potencial químico entre dois locais como uma medida da força motriz (“*driving force*”) para o movimento desse componente. Quanto maior a diferença de potencial químico  $\mu_j^A - \mu_j^B$ , mais rápida a mudança espontânea pode ocorrer e, neste caso, maior é a densidade de fluxo da espécie  $j$  da região A para a região B.

O potencial químico de uma substância depende da sua composição, mas também é influenciada por outros fatores. Um dos fatores que influenciam o potencial químico é a aleatoriedade (entropia) do sistema e que a concentração é uma descrição quantitativa dessa aleatoriedade. Por exemplo, o processo passivo de difusão descreve o movimento de moléculas o movimento espontâneo das moléculas se movendo de uma região para outra onde sua concentração é menor. De modo mais formal, a difusão líquida da espécie  $j$  vai na direção decréscimo de  $\mu_j$ , que neste caso é o mesmo do que decrescer sua concentração. O conceito de potencial químico esteve então implícito no desenvolvimento da equação de Fick, que já foi discutida na aula 3 deste curso. A importância dos gradientes de concentração (ou diferenças) ao movimento de uma substância foi também estabelecida na discussão da difusão. Aqui nós apresentamos o efeito da concentração no potencial químico de uma maneira um pouco mais sofisticada, usando aquela parte da concentração que é termodinamicamente ativa.

Potencial químico também depende da pressão, a qual em situação de interesse da biologia usualmente significa pressão hidrostática ou pressão do ar. A existência de gradientes de pressão pode causar movimentos dos fluidos – o fluxo de óleo cru por longas distâncias em dutos, sangue nas artérias, seiva no xilema e o ar nos furacões indicam que diferenças de pressão podem afetar a direção nas mudanças espontâneas.

Potencial elétrico também pode afetar o potencial químico de partículas carregadas, e isso precisa ser considerado para prever a direção do seu movimento. Por definição, trabalho



precisa ser feito para mover uma partícula positivamente carregada para um potencial elétrico mais alto. Nesse sentido, se uma diferença de potencial elétrico é imposta através de uma solução eletrolítica contendo inicialmente uma concentração uniforme de íons, os cátions se moverão espontaneamente em uma direção (na direção do cátodo, i.e., para a região com menor potencial elétrico) e os ânions se moverão no sentido oposto (na direção do ânodo). Para descrever o potencial químico de uma espécie carregada nós precisamos incluir um termo elétrico em  $\mu_j$ .

Outra contribuição para o potencial químico é a gravidade. Nós podemos prontamente apreciar que a posição do campo gravitacional afeta  $\mu_j$  porque o trabalho precisa ser feito para mover uma substância verticalmente para cima. Embora o termo gravitacional possa ser negligenciado para movimentos de íons e da água através de células de plantas e membranas, é importante para o movimento da água em grandes árvores e no solo.

Em resumo, o potencial químico de uma substância depende da sua concentração, da pressão, do potencial elétrico e da gravidade. Nós podemos comparar o potencial químico de uma substância em dois lados de uma barreira para decidir se elas estão em equilíbrio ou não. Se  $\mu_j$  é o mesmo dos dois lados, nós não devemos esperar nenhum movimento da espécie  $j$  ocorrer espontaneamente através da barreira. O valor relativo do potencial químico da espécie  $j$  em vários locais pode ser usado para prever a direção do movimento espontâneo que a substância química (em direção a um menor valor de  $\mu_j$ ), assim como as temperaturas são comparadas para prever o fluxo de calor (em direção ao ponto de menor  $T$ ). Nós vamos, portanto, encontrar que  $\Delta\mu_j$  de uma região para outra fornece uma medida conveniente da força motriz da espécie  $j$ .

Como demonstrado como experimentalmente válido, o potencial químico da água pode ser representado pela seguinte equação:

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln a_j + \bar{V}_j P + z_j F E + m_j g h \quad (1)$$

Depois de definir e descrever os vários termos contribuidores para  $\mu_j$  indicados na Equação 1, consideraremos os termos em maior detalhe para o caso especial e mais importante no qual a espécie  $j$  é a água. Note que a unidade de  $\mu_j$  e  $\mu_j^*$  é energia por volume (e.g.  $\text{J mol}^{-1}$ ).

O potencial químico, assim como potenciais elétricos e gravitacionais, precisa ser expresso em relação a um nível arbitrário de energia. Uma constante desconhecida, ou um nível de referência,  $\mu_j$ , foi, portanto, incluído na Equação 1. Como ele contém uma constante desconhecida, o valor real do potencial químico não é determinável. Para nossas aplicações de potencial químico, entretanto, nós estamos interessados na diferença de potencial químico entre dois locais específicos, de modo que apenas valores relativos são importantes. Especificamente, como  $\mu_j^*$  foi adicionado a cada um dos potenciais a serem comparados, ele se cancela quando o potencial químico de um local é subtraído do potencial químico de outro para se obter a diferença entre eles.

Em certos casos, nós podemos descrever adequadamente as propriedades químicas da espécie  $j$  pelo uso da concentração desse soluto,  $c_j$ . Devido às interações moleculares, entretanto, isso usualmente requer que a concentração total de solutos seja baixa. Moléculas das espécies de solutos  $j$  interagem uma com a outra bem como com outros solutos na solução, e isso influencia



o comportamento da espécie  $j$ . Tais interações intermoleculares aumentam conforme a solução se torna mais concentrada. O uso de concentrações para descrever as propriedades termodinâmicas de algum soluto indica em alguma medida uma aproximação, exceto para o caso limite em que há diluição infinita para o qual as interações entre as moléculas de solutos são negligíveis. Nos casos em que a precisão é necessária, a *atividade* (que pode neste caso ser denominada como concentração “corrigida”) pode ser usada. Conseqüentemente, para considerações gerais termodinâmicas (como na Equação 1) a influência da quantidade da espécie  $j$  no seu potencial químico é considerado não pela sua concentração propriamente dita, mas pela sua atividade,  $a_j$ . A atividade de um soluto  $j$  é relacionado com a sua concentração por meio de um coeficiente de atividade  $\gamma_j$ :

$$a_j = \gamma_j c_j$$

O coeficiente de atividade é usualmente menor do que 1 porque a concentração termodinamicamente efetiva da espécie (sua atividade) é usualmente menor do que a sua concentração.

Para um soluto ideal,  $\gamma_j$  é igual a 1, e a atividade da espécie  $j$  é igual a sua concentração. Esta condição pode ser próxima em situações reais em certas soluções aquosas, especialmente por espécies neutras. O coeficiente de atividade para espécies carregadas pode ser bem inferior a 1 por causa da importância das suas interações elétricas.

A atividade de um solvente é definida diferentemente daquela de um soluto. O solvente é a espécie que tem a maior fração molar na solução; fração molar indica a fração do número total de moles num sistema daquela espécie. Para um solvente,  $a_j$  é dado por  $\gamma_j/N_j$ , sendo  $N_j$  a sua fração molar. Um solvente ideal tem  $\gamma_{\text{solvente}}$  igual a 1, o que significa que as interações das moléculas do solvente com as moléculas do entorno são indistinguíveis das suas interações presentes no solvente puro. Uma solução ideal tem todos os seus coeficientes de atividade iguais a 1.

Na expressão do potencial químico (Eq. 1), o termo relativo a atividade é dado por  $RT \ln a_j$ . Portanto, quanto maior a atividade da espécie  $j$  (ou quanto maior a sua concentração), maior será seu potencial químico. A forma logarítmica pode ser justificada a partir de observações empíricas. O fator  $RT$  que multiplica  $\ln a_j$ , sendo  $R$  a constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura na escala absoluta, resulta em unidade de energia por mol.

O termo  $\bar{V}_j P$  na equação 1 representa o efeito da pressão no potencial químico. Como essencialmente todas as medidas em biologia são feitas sob pressão atmosférica,  $P$  é convenientemente definido como a pressão em excesso a isso, e nós podemos adotar uma convenção para cálculos envolvendo este termo.  $\bar{V}_j'$  é o incremento diferencial de volume no sistema quando uma quantidade de espécies  $j$  é adicionada a ele, com temperatura, pressão, potencial elétrico, gravitacional e posição permanecem constantes.

A influência do potencial elétrico no potencial químico de um íon é expressa pelo termo  $z_j F E$  na Equação 1, em que  $z_j$  é uma integral representando o número de cargas da espécie  $j$ ,  $F$  é uma constante conhecida como constante de Faraday e  $E$  é o potencial elétrico. Como a água não é carregada ( $z_w = 0$ ), o termo elétrico não contribui para o potencial químico. No entanto, o



potencial elétrico é de central importância quando se discute íons e a origem do potencial de membranas.

A Equação 1 também inclui um termo gravitacional ( $m_jgh$ ), expressando a quantidade de trabalho requerido para levantar um objeto com massa molar  $m_j$  numa distância vertical  $h$ , sendo  $g$  a aceleração da gravidade (aproximadamente  $9,8 \text{ m s}^{-2}$ ). Sabe-se que trabalho é força vezes distância e força é massa vezes aceleração (segunda lei de Newton) e neste caso temos  $m_jg$ , sendo a distância envolvida no trabalho gravitacional relacionado com a posição vertical,  $h$ . O termo gravitacional no potencial químico da água é importante para explicar a queda da chuva, da neve, do granizo, além de afetar a percolação de água para baixo no solo através dos seus poros, além do movimento de subida da água nos poros do xilema de uma árvore. O termo gravitacional ( $m_jgh$ ) tem unidade de  $(\text{kg mol}^{-1})(\text{m s}^{-2})(\text{m})$ , que em suma é  $\text{J mol}^{-1}$ .

O termo aditivo constante  $\mu_j^*$  da Equação 1 representa o potencial químico da espécie  $j$  para um estado de referência específico. A partir das definições precedentes das várias quantidades envolvidas, este estado de referência é atingido quando as seguintes condições ocorrem: a atividade da espécie  $j$  é igual a 1 ( $RT \ln a_j = 0$ ); a pressão hidrostática é igual a pressão atmosférica ( $\bar{V}_j P = 0$ ); a espécie não é eletricamente carregada ( $z_j FE = 0$ ); nós estamos no nível zero para o termo gravitacional ( $m_jgh = 0$ ); e a temperatura é igual a temperatura do sistema circundante. Nessas condições,  $\mu_j = \mu_j^*$  (Eq. 1).

Em certas aplicações em fisiologia vegetal, um outro termo frequentemente incluído no potencial químico é a pressão matricial (ou potencial mátrico). A pressão matricial não representa nenhuma força nova, mas a inclusão deste termo é importante para descrever as interações que ocorrem nas interfaces. Como exemplo, considere a influência de uma interface sólido-líquido no potencial químico da água nas superfícies dos colóides. Colóide é um termo genérico para partículas sólidas com aproximadamente  $0,002$  até  $1 \mu\text{m}$  de diâmetro suspensas em um líquido, tal como proteínas, ribossomos, e alguns tipos de organelas revestidas por membranas. Esta força se manifesta especialmente na interação da água com os microporos do solo e é responsável por explicar a ascensão capilar da água no solo ou os altos valores de umidade no ponto de murcha permanente em solos argilosos.

Quando as moléculas de água são associadas com interfaces tais como aquelas oferecidas por membranas ou partículas coloidais, elas têm menor tendência de tanto reagir quimicamente na solução ou para escapar para a fase vapor. As interfaces, portanto, reduzem a atividade termodinâmica da água, especialmente próxima à superfície. Solutos também reduzem a atividade da água.

Considerando o potencial mátrico na composição dos potenciais da água, pode-se reescrever a Eq. 1 da seguinte forma:

$$\mu_w = \mu_w^* + \bar{V}_w P - \Pi \bar{V}_w + m_w gh \quad (2)$$

em que o termo  $z_j FE$  foi excluído porque a água não é eletricamente carregada. Como mencionado, o termo  $\mu_w - \mu_w^*$  é importante para a discussão de relações hídricas em plantas, uma vez que ele representa o trabalho envolvido na movimentação de  $1 \text{ mol}$  de um reservatório de água pura na pressão atmosférica, na mesma temperatura do sistema, no nível gravitacional zero, para algum outro ponto arbitrário do sistema. Uma diferença entre esses dois locais no

valor  $\mu_w - \mu_w^*$  indica que a água não está em equilíbrio – a água tende a fluir em direção a região onde  $\mu_w - \mu_w^*$  é menor.

Uma quantidade proporcional a  $\mu_w - \mu_w^*$  que é comumente utilizada em estudos de relações hídricas em plantas é o potencial de água ( $\psi$ ), definido como:

$$\Psi = \frac{\mu_w - \mu_w^*}{\bar{V}_w} = +P - \Pi + \rho_w gh \quad (3)$$

Que foi derivada diretamente da Eq. 2 mas expressa na forma de massa molar da água ( $m_w$ ) dividido pelo volume molar da água ( $\bar{V}_w$ ), o que resulta em densidade da água ( $\rho_w$ ). A Eq. 3 indica que um aumento na pressão hidrostática aumenta o potencial da água e que um aumento no potencial osmótico causa sua redução.

Uma vez que trabalho precisa ser realizado para elevar um objeto no campo gravitacional da Terra, a posição vertical também afeta o potencial químico. Conseqüentemente, o termo  $\rho_w gh$  fica explícito na Eq. 3 para contemplar este aspecto e é importante para considerar o movimento da água ao longo de distâncias verticais apreciáveis no campo gravitacional.

Certas convenções são usadas para descrever os potenciais da água e uma delas estabelece que:

$$\Psi = \Psi_p + \Psi_{\Pi} + \Psi_h \quad (4)$$

em que  $\Psi_p$  ( $=P$ ) é chamada de potencial hidrostático ou potencial de pressão,  $\Psi_{\Pi}$  ( $= -\Pi$ ) é o potencial osmótico, e  $\Psi_h$  ( $=\rho_w gh$ ) é o potencial gravitacional. Embora a uniformidade da Eq. 4, um método para medida do potencial de água em plantas é mostrado na Figura 1 e tem grande utilidade nos estudos envolvendo estudos sobre relações hídricas vegetais.

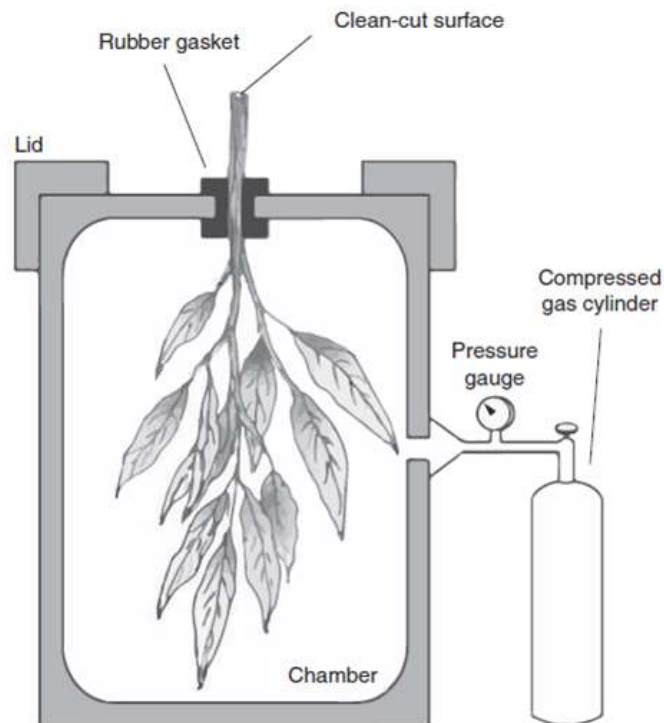




Figura 1. Diagrama esquemático da “Câmara de Scholander” que pode ser usada para medir a pressão no xilema média de todo material vegetal que está dentro da câmara. Para medir a pressão, posiciona-se uma parte de material vegetal cortado recentemente e então aplica-se uma pressão crescente dentro da câmara até que haja exsudação da seiva na superfície cortada, observada por uma lupa ou microscópio. Neste momento, admite-se que a pressão da câmara é igual ao potencial da água do tecido vegetal dentro da câmara.

#### Referência

Nobel, P.S. Physicochemical and environmental plant physiology. Academic Press. 2009.