

POTENCIAL QUÍMICO, POTENCIAL DA ÁGUA E SEUS COMPONENTES  
NO SISTEMA SOLO-PLANTA

Lairson Couto<sup>1</sup>

## I. POTENCIAL QUÍMICO

A primeira lei da Termodinâmica define uma função de estado, a "Energia", e restringe os processos concebíveis àqueles nos quais a energia é conservada. Matematicamente,

$$dU = dq + dw$$

onde U é energia interna, q é calor absorvido pelo sistema e w é trabalho feito no sistema. Se nenhum trabalho, a não ser trabalho de pressão-volume, estiver envolvido, então a equação pode ser escrita como:

$$dU = dq - PdV - VdP$$

onde P é pressão e V é volume. Em sistemas onde a pressão é constante a equação acima pode ser expressa como:

$$dU = dq - PdV \quad (1)$$

A segunda lei da Termodinâmica define também uma função de estado, a "Entropia", e determina a direção em que o processo procederá num dado sistema:

$$dS = \frac{dq}{T} \quad (\text{processo reversível}) \quad (2)$$

onde S é Entropia e T temperatura termodinâmica.

Substituindo eq. (2) em (1) temos:

$$dU = TdS - PdV \quad (3)$$

Esta equação fundamental é válida apenas para sistemas fechados, sem transferência de matéria para fora ou dentro do sistema. O sistema deve estar em equilíbrio, isto é, os processos estão ocorrendo reversivelmente.

Para sistemas abertos um certo termo deve ser levado em conta para a energia trazida ou tirada do sistema junto com a matéria. Consideremos a adição de uma quantidade infinitesimal de matéria,  $dn_1$ , ao sistema. A energia adicional devido à matéria adicionada é proporcional a  $dn_1$  e

<sup>1</sup> Pesquisador do Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo-EMBRAPA  
Caixa Postal 151 - 35700 - Sete Lagoas, MG.

pode ser dada como  $\mu_1 dn_1$ .

$n_1$  pode ser definido como o número de moles da substância 1 e  $\mu_1$  como a energia associada com a substância 1 (mas somente se não ocorrer mudança de energia devido ao processo de mistura, em si, de outra forma  $\mu_1$  é energia molar mais energia de mistura).

Se mais de uma substância é envolvida na transferência, a energia associada com a transferência de cada substância será:  $\mu_1 dn_1$ ,  $\mu_2 dn_2$ ,  $\mu_3 dn_3$ , etc. Portanto para um sistema aberto a eq. (3) pode ser escrita como:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4)$$

onde  $i = 1, 2, 3 \dots$  e denota a substância envolvida.

A eq. (4) é uma das quatro equações de Gibbs que são fundamentais para sistemas abertos em equilíbrio.

As outras equações são:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6)$$

$$dF = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

onde H é entalpia, A é energia livre de Helmholtz e F é energia livre de Gibbs.

Para obter as outras equações de Gibbs a partir da eq. (4) utiliza-se a transformação de "Legendre".

Para ilustrar como obter a eq. (5) definimos a função entalpia como:

$$H \equiv U + PV$$

$$dH = dU + d(PV)$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

substituindo dU da equação (4) resulta a equação (5)

$$dH = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Usando as definições  $F \equiv H - TS$  e  $A = U - TS$  e efetuando as devidas transformações podemos derivar as outras duas equações de Gibbs.

Para a eq. (7) se mantivermos a  $T$ ,  $P$  e todas as substâncias, exceto a substância  $i$  constantes, então:

$$dF = 0 + 0 + \mu_i dn_i$$

Dividindo ambos os lados por  $dn_i$ :

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i$$

onde  $j$  denota todas as substâncias exceto a substância  $i$ , isto é

$$j = 1, 2, 3, 4 \dots\dots$$

Similarmente, das eq. (4), (5) e (6) obtemos, respectivamente:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \mu_i$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \mu_i$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \mu_i$$

Naturalmente,  $\mu_i$  é o potencial químico do componente  $i$ , embora em nossa derivação nós iniciamos usando  $\mu_i$  com uma definição muito restrita, entretanto o significado de  $\mu_i$  é muito mais amplo como foi mostrado em suas relações com  $F$ ,  $U$ ,  $H$  e  $A$ . Referir-se a  $\mu_i$  como energia livre parcial molar é também muito restritivo.

O potencial químico determina a direção de transporte de qualquer substância (sem carga elétrica) e determina também quando o equilí-

brío é alcançado. Uma substância, sem carga elétrica, sempre move de onde seu potencial químico é alto para onde ele é baixo, quando o movimento não é evitado por uma barreira impermeável. Em um sistema em equilíbrio com respeito a substância  $i$ ,  $\mu_i$  é constante em qualquer ponto do sistema.

O conceito de atividade química ( $a$ ) é mais familiar em química elementar, sendo que a atividade de uma substância  $i$  ( $a_i$ ) está relacionada com sua concentração molar ( $c$ ) pelo seu coeficiente de atividade ( $\gamma$ ).

$$a_i = \gamma_i C_i$$

Grosseiramente, podemos dizer que atividade é "concentração efetiva".

Em Físico-Química, o tratamento mais universal não relaciona atividade ( $a_i$ ) com concentração molar, mas sim com fração molar e a define em termos de Potencial Químico.

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$$

onde  $\mu_i^{\circ}$  é o potencial químico da substância  $i$  no estado standard de referência e é uma constante,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

## II. POTENCIAL DA ÁGUA

O estado de energia da água no solo ou na planta é descrito pelo "Potencial da Água", representado pela letra maiúscula psi ( $\Psi$ ), que é o potencial químico da água relativo ao seu estado de referência (água pura, pressão atmosférica), expressa na base de volume.

Quantitativamente,

$$\Psi = \frac{\mu_w - \mu_w^{\circ}}{\bar{V}_w} \quad \text{onde,}$$

$\mu_w^{\circ}$  é o potencial químico da água no estado de referência, isto é,  $\mu$  da água pura, pressão atmosférica e temperatura do sistema em consideração;

$\bar{V}_w$  é o volume parcial molar da água (aproximadamente  $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ).

Os potenciais químicos são expressos em unidades de energia por unidade de matéria (ergs/mol). Portanto, potencial de água tem unidades de energia por unidade de volume (ergs/cm<sup>3</sup>). Entretanto, tem sido expresso, tradicionalmente, como pressão (força por unidade de área), que é equivalente a energia por unidade de volume.

$$P = \frac{F}{A} = \frac{F \times L}{A \times L} = \frac{E}{V}$$

P = Pressão, F = Força, A = Área, L = Comprimento (distância) E = Energia, V = Volume

As unidades mais usadas são:

$$\text{Bar} = 10^6 \text{ dinas/cm}^2 = 10^6 \text{ ergs/cm}^3$$

$$\text{Atmosfera} = 1,013 \text{ bars}$$

### III. COMPONENTES DO POTENCIAL DE ÁGUA

O potencial da água  $\Psi$  é afetado por todos os parâmetros que afetam a energia livre da água. Os principais parâmetros para o sistema Solo-Planta são: pressão hidrostática, solutos, interação da água com uma "matriz" sólida e força gravitacional.

O potencial total da água é uma função de todos estes fatores ou variáveis de tal forma que:

$$\Psi = \Psi_p + \Psi_s + \Psi_m + \Psi_g \quad (8)$$

As letras minúsculas psi ( $\Psi$ ) denotam os componentes do potencial da água. Expresso em palavras, é a soma dos componentes do potencial da água que são variáveis essencialmente independentes. Para brevidade, são referidos como potencial de pressão, de soluto, matricial e gravitacional, respectivamente.

Entretanto, quando nós dizemos potencial de pressão, etc., nós realmente estamos expressando o componente do potencial de água devido a pressão, devido a presença de solutos, devido a interação com a "matriz" e devido a gravidade.

O potencial de pressão é equivalente a pressão hidrostática. Uma vez que o estado de referência é água pura, a pressão atmosférica, é

positivo quando o sistema está sob pressão maior do que a atmosférica, mas negativo quando o sistema está sob pressão menor do que a atmosférica, ou realmente sob tensão. Os potenciais de soluto (osmótico) e matricial (má-trico) são sempre zero ou negativo, desde que a presença de solutos ou a interação com a "matriz" sempre reduz a atividade ou potencial da água para um valor abaixo daquele para água pura. Quanto maior a concentração dos solutos ou mais forte a interação com a "matriz" mais baixo (mais negativo) é  $\Psi_s$  ou  $\Psi_g$ . O estado de referência para  $\Psi_g$  é escolhido para cada caso em particular. Portanto  $\Psi_g$  pode ser positivo, negativo ou zero.

A água a uma altura de 1 metro acima do nível de referência teria um  $\Psi_g$  de 0,1 bar. Similarmente,  $\Psi_g$  para a água situada 10 metros abaixo do nível de referência seria - 1,0 bar.

No interior delimitado pela membrana de células vivas da planta, a concentração de solutos (orgânicos e inorgânicos) é alta. Portanto,  $\Psi_s$  é baixo (ex. - 8 bars . ou mais baixo). Quando a célula não está muito deficiente em água sua turgescência é positiva, isto é,  $\Psi_p$  é positivo ( ex. + 5 bars).

No xilema a concentração de solutos é baixa e portanto  $\Psi_s$  assume valores próximo de zero (ex. -0,3 a -1,0 bar). Se a transpiração é vigorosa a água no xilema está sob considerável tensão e seu potencial de pressão,  $\Psi_p$ , é negativo (ex. -7,0 bars).

Quando a transpiração é muito lenta, como p.ex. à noite, pressão pode ocorrer no xilema ("pressão radicular") elevando  $\Psi_p$  para um valor positivo (ex. +1,0 bar). Em plantas, geralmente o potencial matricial é negligível, exceto quando o tecido está extremamente deficiente em água.

O potencial gravitacional usualmente é negligível também, exceto no caso de árvores altas.

Em solos agrícolas a concentração de solutos é geralmente considerada baixa e o potencial de soluto assume valores próximos de zero. Quando o solo não está saturado, a água nos poros do solo está essencialmente em contato com a atmosfera, portanto,  $\Psi_p$  é zero. Por outro lado  $\Psi_m$  é frequentemente o único componente de potencial significativo. À medida que o solo seca, o filme de água na "matriz" do solo torna-se cada vez mais fino, resultando em  $\Psi_m$  mais negativo.

O potencial gravitacional é um componente muito importante quando o solo está próximo da saturação, mas torna-se menos e menos signi-

ficante à medida que o solo drena e seca, porque ele é suplantado pelo potencial mátrico que se torna progressivamente mais negativo.

A água move segundo um gradiente do potencial total da água. Equilíbrio é alcançado quando o gradiente torna-se zero, isto é,  $\Psi$  é constante através de todo o trajeto. Entretanto, os potenciais componentes podem diferir de local para local, em um sistema em equilíbrio.

NOTA: Traduzido das notas de aula dos cursos WS-104 e WS-201, ministrados pelo professor Theodore C. HSiao, da Universidade da Califórnia, Davis.