

Química-Física I

Aula 38-39

- Fenómenos de Transporte



O movimento de moléculas a través de membranas é regulado por:

- Questões termodinâmicas: tendência para que o deslocamento ocorra espontaneamente
- Questões cinéticas: velocidade do processo

A tendência para que o deslocamento ocorra espontaneamente depende de:

- Diferenças de concentração entre o interior e o exterior das membranas
- No caso de iões, diferenças de potencial elétrico através das membranas

A cinética depende de:

- Diferenças de concentração entre o interior e o exterior das membranas
- Permeabilidade da membrana
 - As membranas são completamente permeáveis a H_2O e espécies como CO_2 , e O_2
 - Menos permeáveis a iões e moléculas polares (água é a exceção)
 - Essencialmente impermeáveis a moléculas grandes como proteínas
- Mecanismos de transporte das moléculas, que são essencialmente de dois tipos:
 - Difusão simples: o processo é espontâneo
 - Difusão assistida: o processo não é espontâneo, sendo necessário gastar energia para o promover.

19.1 Aspectos termodinâmicos do transporte de moléculas neutras e carregadas através de membranas

Do ponto de vista termodinâmico, a tendência para deslocar espontaneamente uma espécie A através de uma membrana, é determinada pela diferença de potencial químico da espécie entre o interior (μ_{in}) e o exterior (μ_{out}) da membrana.

- No caso de uma molécula neutra essa diferença é determinada pela diferença de concentração existente através da membrana.
- No caso de um ião a diferença depende do gradiente de concentração, da carga do ião e da diferença de potencial existente através da membrana.

19.1.1 Moléculas neutras

Admitindo que a espécie A obedece ao modelo das soluções reais tem-se que:

$$\mu_{in} = \mu^{\circ} + RT \ln a_{in} \quad (19.1)$$

$$\mu_{out} = \mu^{\circ} + RT \ln a_{out} \quad (19.2)$$

Nessas condições a variação de energia de Gibbs associada ao processo:



vem dada por:

$$\Delta G_m = \mu_{in} - \mu_{out} = \cancel{\mu^{\circ}} + RT \ln a_{in} - \cancel{\mu^{\circ}} - RT \ln a_{out}$$

donde:

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{a_{in}}{a_{out}} \quad (19.4)$$

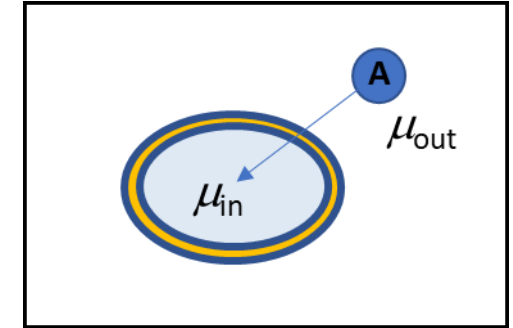


Figura 37.2. A tendência para migração espontânea de uma molécula neutra através de uma membrana biológica é determinada pela diferença de potencial químico entre o interior (μ_{in}) e o exterior (μ_{out}) da membrana. Essa diferença é determinada pela diferença de concentração existente através da membrana.

Utilizando o modelo das soluções ideais obtém-se:

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{[A]_{in}}{[A]_{out}} \quad (19.5)$$

Das equações (19.4) e (19.5) conclui-se que:

Se $a_{in} < a_{out}$ ou $[A]_{in} < [A]_{out} \Rightarrow \Delta G_m < 0 \Rightarrow$ Processo espontâneo

Se $a_{in} > a_{out}$ ou $[A]_{in} > [A]_{out} \Rightarrow \Delta G_m > 0 \Rightarrow$ Processo não espontâneo

19.1.2 Iões

As concentrações de iões existentes entre as faces interiores e exteriores das membranas celulares não são iguais. Isso origina a existência de uma diferença de potencial designada por potencial transmembranar. Consequentemente, o transporte de iões A^z , de carga z , através de uma membrana, implica, também, atravessar essa diferença de potencial:

$$\Delta\phi = \phi_{\text{in}} - \phi_{\text{out}} \quad (19.6)$$

Para dar conta desse efeito é necessário adicionar à equação (19.4) um termo que representa o trabalho posto em jogo no processo. Vimos quando abordámos as células galvânicas que a expressão correspondente a esse trabalho, w , podia ser obtida da seguinte forma:

$$\left. \begin{aligned} w &= Fx \\ F &= \frac{q\Delta\phi}{x} \end{aligned} \right\} w = q\Delta\phi \quad (19.7)$$

onde F representa a força eletrostática, x a distância percorrida e q a carga transportada. Para 1 mol:

$$q = zF \quad (19.8)$$

onde F é a constante de Faraday e z a carga do ião. Substituindo (19.8) em (19.7) vem:

$$w = zF\Delta\phi \quad (19.9)$$

Neste caso a equação (19.4) toma a forma:

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{a_{\text{in}}}{a_{\text{out}}} + zF\Delta\phi \quad (19.10)$$

A equação (19.10) indica que existe uma tendência chamada **transporte passivo** para que um ião A^z se mova através de uma membrana quando a conjugação das diferenças de concentração e de potencial elétrico tornam $\Delta G_m < 0$. Num processo de **transporte ativo** o ião A^z move-se contra um gradiente de concentração e/ou de potencial elétrico sendo o processo promovido por acoplamento a uma reação como a hidrólise do ATP:

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{a_{\text{in}}}{a_{\text{out}}} + zF\Delta\phi + \underbrace{\Delta_r G_m(\text{ATP})}_X \quad (19.11)$$

O valor $\Delta_r G_m(\text{ATP})$ é negativo, e para que o processo de transporte ativo funcione tem que ser maior em valor absoluto do que o termo X na equação (19.11) é positivo.

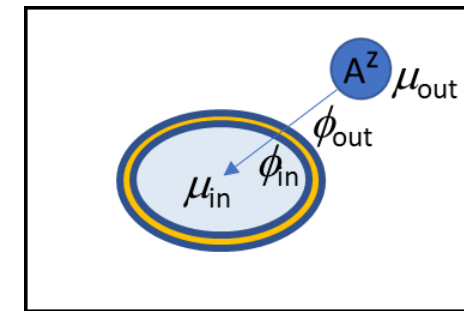


Figura 37.3. A tendência para migração espontânea de um ião com carga z através de uma membrana biológica é determinada pela diferença de potencial químico entre o interior (μ_{in}) e o exterior (μ_{out}) da membrana. Esta diferença depende da carga do ião, do gradiente de concentração, e da diferença de potencial existente através da membrana.

O **potencial transmembranar de repouso** pode ser estimado tendo em conta que no equilíbrio $\Delta G_m = 0$. Nessas condições da equação (19.10) vem :

$$RT \ln \frac{a_{in}}{a_{out}} + zF \Delta \phi = 0$$

donde

$$\Delta \phi = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{in}}{a_{out}} \quad (19.12)$$

ou

$$\Delta \phi = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{in} [A^z]_{in}}{\gamma_{out} [A^z]_{out}} \quad (19.13)$$

onde γ_{in} e γ_{out} são, respetivamente, os coeficientes de atividade do ião A^z nos meios intra e extracelular. Estes podem, por sua vez, ser calculados usando equações resultantes da teoria de Debye-Hückel, como:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 I^{1/2} \quad (19.14)$$

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} \quad (19.15)$$

introduzidas a propósito do equilíbrio ácido-base e onde I representa a força iónica.

Admitindo, por simplicidade que é válido o modelo da solução ideal ($\gamma_{in} = \gamma_{out}$) e sabendo, por exemplo, que, tipicamente, numa célula viva, $[K^+]_{out} = 15 \text{ mM}$ e $[K^+]_{in} = 150 \text{ mM}$ é possível concluir que a 298 K:

$$\Delta \phi = -\frac{8.314 \times 298}{1 \times 96485} \ln \frac{150}{15} = -0.0591 \text{ V} = -59 \text{ mV}$$

Embora este modelo conduza a um valor próximo do potencial transmembranar experimental (e.g. -62 mV em neurónios) não é adequado. De facto, a célula nunca está em equilíbrio, e diferentes tipos de iões cruzam continuamente a membrana, que é mais permeável a alguns deles do que a outros. A **equação de Goldman** permite calcular o potencial de repouso tendo em conta a intervenção de vários iões e a respetiva permeabilidade. No caso de espécies monovalentes tem-se que:

$$\Delta \phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i P_i [M_i^+]_{out} + \sum_j P_j [X_j^-]_{in}}{\sum_i P_i [M_i^+]_{in} + \sum_j P_j [X_j^-]_{out}} \quad (19.16)$$

onde P_i e P_j são as permeabilidades do catião, M_i^+ , e do anião, X_j^- , respectivamente, e os somatórios são estendidos a todos os catiões e aniões, existentes nas faces interna e externa da membrana.

Assim, por exemplo, considerando apenas os iões K^+ , Na^+ e Cl^- , que são os intervenientes mais importantes e admitindo que:

$$T = 298 \text{ K}$$

$$P(K^+) = 1.0$$

$$P(Na^+) = 0.04$$

$$P(Cl^-) = 0.45$$

$$[K^+]_{in} = 400 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$[Na^+]_{in} = 50 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$[Cl^-]_{in} = 50 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$[K^+]_{out} = 20 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$[Na^+]_{out} = 500 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$[Cl^-]_{out} = 560 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$\Delta\phi = \frac{8.314 \times 298}{96485} \ln \frac{(1 \times 20) + (0.04 \times 500) + (0.45 \times 50)}{(1 \times 400) + (0.04 \times 50) + (0.45 \times 560)}$$

$$= -0.0603 \text{ V}$$

$$= -60.3 \text{ mV}$$

19.2 Aspectos cinéticos do transporte de moléculas neutras e carregadas através de membranas

A velocidade à qual as moléculas se movem no seio de um líquido pode ser o passo limitante de um processo Químico ou Bioquímico. É, por isso, importante, identificar os fatores que limitam o movimento molecular num líquido.

Em meio líquido, cada molécula está cercada por outras moléculas. Por isso, tipicamente, percorre apenas uma fração do seu diâmetro (talvez porque as moléculas vizinhas se afastam momentaneamente) antes de colidir. Conforme ilustrado na Figura 37.4, o movimento molecular em líquidos consiste, assim, numa série de passos curtos, cuja direção muda constantemente.

Este processo de migração por meio de um movimento aleatório, aos encontrões, através de um líquido é denominado **difusão**. Se existir inicialmente um gradiente de concentração no líquido (uma solução pode ter uma elevada concentração de soluto numa região específica), então a velocidade à qual as moléculas se difundem é proporcional ao gradiente de concentração podendo-se escrever que:

$$\text{Velocidade de difusão} \propto \text{Gradiente de concentração}$$

Para exprimir matematicamente esta relação, introduz-se a noção de fluxo, J , que representa o número de partículas que atravessam uma janela imaginária de área A , colocada no seio da solução numa dada posição x , por unidade de área da janela e por unidade de tempo (Figura 37.5):

$$J = \frac{\text{Número de partículas que atravessam uma secção de solução com área } A}{\text{Área } (A) \text{ da janela} \times \text{Intervalo de tempo } (t)} \quad (19.17)$$

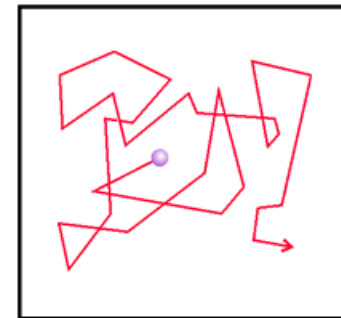


Figura 37.4. Ilustração do movimento molecular num processo de difusão.

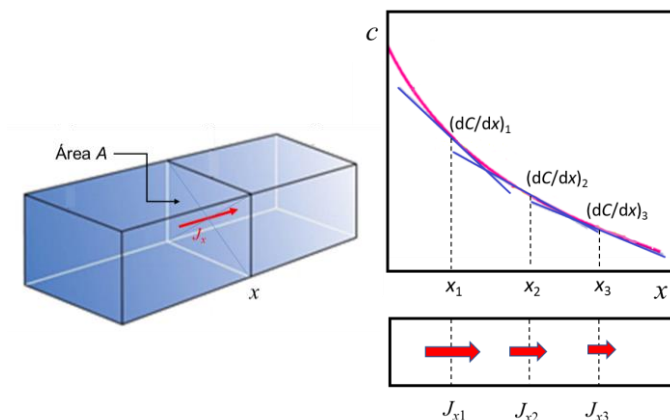


Figura 37.5. O fluxo, J_x , de partículas que atravessam uma janela imaginária de área A , colocada no seio da solução numa posição x é proporcional ao gradiente de concentração nessa posição dC/dx . Neste caso $(dC/dx)_1 > (dC/dx)_2 > (dC/dx)_3$ e, portanto, $J_{x1} > J_{x2} > J_{x3}$.

19.2.1 Primeira Lei de Fick

A relação (19.17) é traduzida pela **1ª lei de Fick**:

$$J_x = -D \frac{dC}{dx} \quad (19.18)$$

Na equação anterior J_x ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) representa o fluxo na posição x (m), C (mol m^{-3}) a concentração correspondente e D é o coeficiente de difusão, que é uma característica da molécula em causa e do meio em que se move. Alguns valores de D para moléculas seleccionadas são apresentados na Tabela 19.1. Da equação (19.18) conclui-se que as unidades SI de D são:

$$D = -J_x \frac{dx}{dC} \equiv \frac{(\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}) \times (\text{m})}{\text{mol m}^{-3}} = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$$

A primeira lei do Fick permite prever a velocidade a que a concentração de soluto varia com a posição (Figura 37.6):

- Se a concentração varia muito rapidamente com a posição (dC/dx tem um valor elevado) a difusão será rápida.
- Será tanto mais rápida quanto maior o coeficiente de difusão, D .
- O sinal “-” é uma convenção para forçar J_x a ser positivo no sentido concentração elevada \rightarrow concentração baixa, uma vez que nestas condições o gradiente é negativo, decrescendo C no sentido positivo de x .

Para determinar a quantidade de substância (mol) que atravessa uma determinada janela virtual de área A , num dado intervalo de tempo, basta multiplicar o fluxo, pela área da janela e pelo o intervalo de tempo ($n = J_x \times A \times t$). Multiplicando o resultado pelo nº de Avogadro pode obter-se o número de moléculas, N , correspondente ($N = N_A \times n$).

Tabela 19.1. Coeficientes de Difusão em água

Molécula	$D \times 10^9 / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
<chem>CC(N)(C)CC(=O)OC</chem> (Acetilcolina)	0.3
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (Sacarose)	0.522
NH_2CH_2COOH	1.05
C_2H_5OH	1.24
O_2	2.42
N_2	2.0
NO	3.3
H_2	5.11

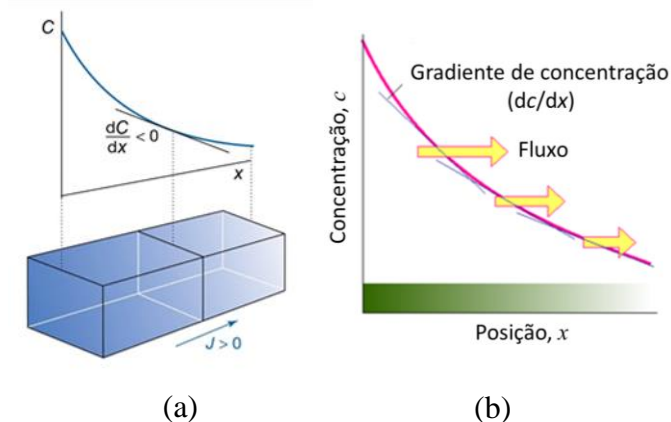


Figura 37.6. (a) O fluxo de partículas que atravessam uma janela imaginária de área A , colocada no seio da solução numa posição x é proporcional ao gradiente de concentração nessa posição dC/dx . O fluxo é positivo no sentido em que a concentração decresce. (b) O fluxo é maior em posições onde o gradiente é mais acentuado (à esquerda).

19.2.2 Segunda Lei de Fick

A **2ª lei de Fick** permite prever a variação da concentração de soluto com o tempo (a velocidade de variação da concentração) numa dada posição quando a concentração da solução não é uniforme. Essa lei é expressa pela chamada **equação de difusão**. A origem da equação de difusão pode ser entendida recorrendo ao esquema da Figura 37.6.

- A quantidade de substância (mol) de soluto que entra na janela de área A , localizada em x , durante um intervalo de tempo infinitesimal, dt , é:

$$n_1 = J_x A dt$$

onde J_x é o fluxo no ponto x .

- A quantidade de substância (mol) de soluto que sai na janela de área A , localizada em $x+dx$, no mesmo intervalo de tempo dt é:

$$n_2 = J_{x+dx} A dt$$

onde J_{x+dx} é o fluxo no ponto $x+dx$.

O fluxo de entrada e o fluxo de saída serão diferentes se os gradientes de concentração forem diferentes nas duas janelas. A variação de quantidade de substância, Δn , na região situada entre x e $x+dx$ será dada por:

$$\begin{aligned} dn &= n_1 - n_2 = \underbrace{J_x A dt}_{\text{soluto que entra}} - \underbrace{J_{x+dx} A dt}_{\text{soluto que sai}} \\ &= (J_x - J_{x+dx}) A dt \end{aligned} \quad (19.19)$$

Expressando os fluxos em termos dos gradientes de concentração dados pela equação (19.18) vem:

$$dn = \left[-D \left(\frac{dC}{dx} \right)_x + D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x+dx} \right] A dt \quad (19.20)$$

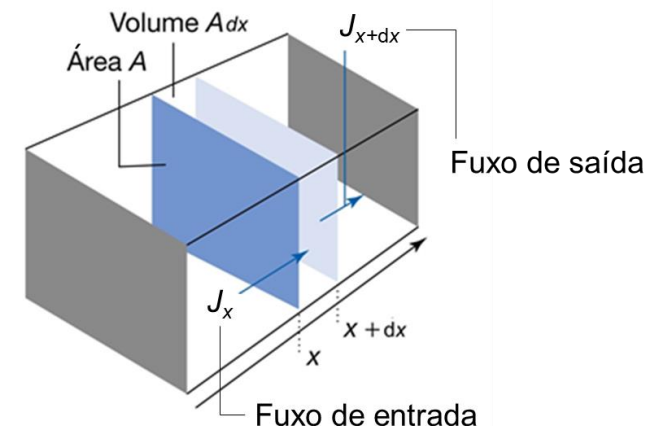


Figura 37.7. Para calcular a variação de concentração na região entre as duas secções de área A , é necessário avaliar o resultado do influxo de partículas à esquerda e seu efluxo à direita.

Dado que:

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x+dx} = \left(\frac{dC}{dx}\right)_x + \left(\frac{d^2C}{dx^2}\right)_x dx \quad (19.21)$$

substituindo (19.21) em (19.20) vem:

$$\begin{aligned} dn &= \left[-D \cancel{\left(\frac{dC}{dx}\right)_x} + D \cancel{\left(\frac{dC}{dx}\right)_x} + D \left(\frac{d^2C}{dx^2}\right)_x dx \right] A dt \\ &= D \left(\frac{d^2C}{dx^2}\right)_x \underbrace{dx A}_{V} dt \\ &= D \left(\frac{d^2C}{dx^2}\right)_x V dt \end{aligned}$$

onde V é o volume situado entre as duas secções de área A .

$$\begin{aligned} \underbrace{\frac{dn}{V}}_{dC} &= D \left(\frac{d^2C}{dx^2}\right)_x dt \\ dC &= D \left(\frac{d^2C}{dx^2}\right)_x dt \end{aligned}$$

Rearranjando obtém-se, finalmente, a segunda lei de Fick:

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{d^2C}{dx^2}\right)_x \quad (19.22)$$

A equação (19.22) indica que a variação de concentração com o tempo, num ponto fixo x de um líquido não homogéneo, é proporcional à curvatura, $(d^2C/dx^2)_x$, da função que traduz o gradiente de concentração nesse ponto. Em particular (Figura 37.8):

- Fluxos de entrada e de saída idênticos numa região de espessura $dx \Rightarrow$ concentração uniforme na região dx .
- $(d^2C/dx^2)_x > 0$ (depressão, curvatura positiva) $\Rightarrow (dC/dt) > 0 \Rightarrow$ concentração tende a aumentar com o tempo (o vale tende a encher)
- $(d^2C/dx^2)_x < 0$ (máximo, curvatura negativa) $\Rightarrow (dC/dt) < 0 \Rightarrow$ concentração tende a diminuir com o tempo (o cume tende a esbater-se).

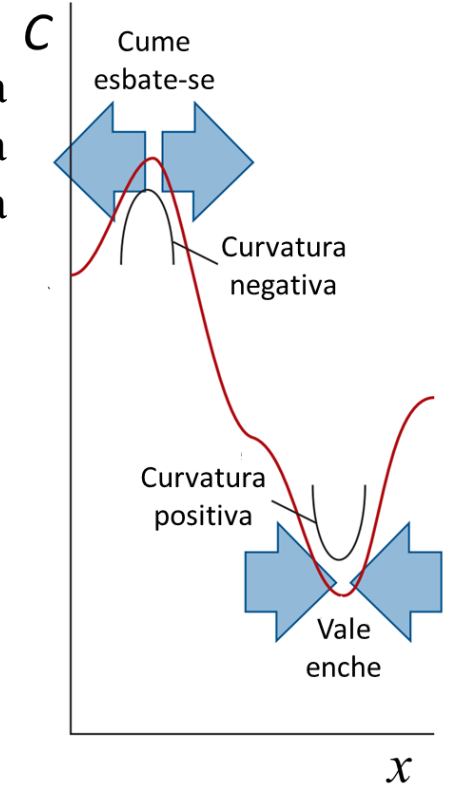


Figura 37.8. A equação de difusão indica que, numa solução não homogénea, “cumes” de concentração (regiões de curvatura negativa) tendem a esbater-se e “vales” de concentração (regiões de curvatura positiva) tendem a encher.

Podemos compreender a natureza da difusão tendo em conta que, embora uma molécula possa dar muitos passos num determinado intervalo de tempo, tem apenas uma pequena probabilidade de ser encontrada longe do seu ponto de partida. De facto, conforme ilustrado na Figura 37.4 embora alguns dos passos possam afastá-la do ponto inicial, outros fazem-na retroceder.

É possível demonstrar que distância que uma molécula percorre por difusão num dado intervalo de tempo é dada por:

$$d = \sqrt{2Dt} \quad (19.23)$$

Esta equação mostra que a distância percorrida aumenta com a raiz quadrada do tempo. Isso significa que, para que uma molécula seja encontrada duas vezes mais longe (em média) de seu ponto de partida, é necessário que decorra um tempo quatro vezes superior.

Usando a equação (19.23) é possível prever, por exemplo, que uma molécula de O₂ demora cerca de 1 dia a percorrer 2 cm por difusão em água. De facto, sabendo que o coeficiente de difusão do O₂ em água é 2.42×10⁻⁹ m² s⁻¹ (Tabela 19.1) pode concluir-se que:

$$t = \frac{d^2}{2D} = \frac{0.02^2}{2 \times (2.42 \times 10^{-9})} = 82645 \text{ s} \approx 23\text{h}$$

O coeficiente de difusão aumenta com a temperatura porque um aumento na temperatura permite que uma molécula escape mais facilmente das forças de atração exercidas pelas moléculas vizinhas. Essa dependência é normalmente expressa por uma equação do tipo Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (19.24)$$

onde E_a , é a energia de ativação do processo. Como seria des esperar, a velocidade de difusão é maior num meio pouco viscoso e essa dependência é expressa pela equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (19.25)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, η a viscosidade do meio e a o raio hidrodinâmico da molécula. Substituindo (19.25) em (19.24) vem:

$$\frac{k_B T}{6\pi\eta a} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 a} e^{-E_a/RT}$$

$$\eta = \eta_0 e^{E_a/RT} \quad (19.26)$$

A equação (19.26) indica que, tal como esperado, a viscosidade diminui quando a temperatura aumenta.

19.3 Cinética de processos de transporte passivo na ausência de campos elétricos

Consideremos o transporte passivo de uma espécie A através de uma membrana biológica de espessura l . Admitamos, por simplicidade, que (Figura 37.9) há um balanço perfeito entre a velocidade do processo que mantém uma concentração constante (estacionária) de A na face exterior da membrana, $[A]_o$, e a do processo que a consome instantaneamente uma vez chegada à face interior, de modo a que no final da migração $[A] = 0$. Nesse caso, em qualquer ponto do percurso:

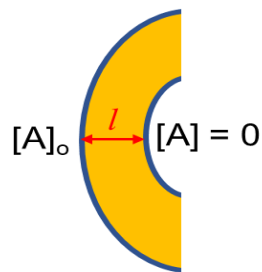


Figura 37.9. Modelo de transporte passivo de uma espécie neutra, A , através de uma membrana biológica de espessura l em que a concentração na superfície exterior é constante e nula na superfície interior.

Da equação (19.29) vem:

$$d[A] = a dx \quad (19.30)$$

e integrando entre as condições limite:

$$\int_{[A]_o}^{[A]} d[A] = a \int_0^x dx \quad (19.31)$$

$$[A] - [A]_o = ax \quad (19.32)$$

Para obter a recorre-se às condições fronteira:

$$[A]_{x=0} = [A]_o$$

$$[A]_{x=l} = 0$$

que, conjugadas com a equação (19.32) conduzem a:

$$0 - [A]_o = al$$

$$a = -\frac{[A]_o}{l} \quad (19.33)$$

substituindo o valor de a dado pela equação (19.33) em (19.32) vem:

$$[A] - [A]_o = -\frac{[A]_o}{l} x$$

$$[A] = [A]_o \left(1 - \frac{x}{l} \right) \quad (19.34)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 \quad (19.27)$$

Atendendo à segunda lei de Fick (equação 19.22) pode escrever-se que:

$$\frac{d[A]}{dt} = D \frac{d^2[A]}{dx^2} = 0 \quad (19.28)$$

O facto de $d^2[A]/dx^2 = 0$ implica que:

$$\frac{d[A]}{dx} = a \quad (19.29)$$

sendo a uma constante.

A equação (19.34) mostra que $[A]$ decresce linearmente com a distância no interior da membrana.

Conjugando agora a 1ª lei de Fick (equação 19.18) com a equação (19.34) conclui-se que o fluxo de moléculas A através da membrana é dado por:

$$\begin{aligned} J_x &= -D \frac{d[A]}{dx} \\ &= -D \frac{d}{dx} \left([A]_o - \frac{x}{l} [A]_o \right) \\ &= -D \left(-\frac{[A]_o}{l} \right) \end{aligned}$$

donde:

$$J_x = D \frac{[A]_o}{l} \quad (19.35)$$

19.3 Cinética de transporte de iões assistido por um campo elétrico

A análise cinética baseada nas equações de Fick aplica-se a moléculas neutras ou iões na ausência de um campo elétrico. Na presença de um campo elétrico como o existente entre o exterior e o interior de uma membrana observam-se dois efeitos que condicionam o movimento:

- Quando o ião é sujeito a um campo elétrico acelera.
- Porém, quanto mais depressa se move maior a força de atrito que sobre ele atua devido à viscosidade do meio.

Como resultado destes dois efeitos que se contrariam, acaba por atingir uma velocidade constante, s , proporcional à intensidade do campo aplicado, E :

$$s = uE \quad (19.36)$$

A constante de proporcionalidade, u , designa-se por **mobilidade** e depende de::

- Carga do ião, z .
- Raio hidrodinâmico do ião, a .
- Viscosidade do meio, η .

A força associada ao campo que provoca a aceleração é:

$$F_1 = zeE \quad (19.36)$$

A força de atrito é dada pela lei de Stokes:

$$F_2 = 6\pi\eta as \quad (19.37)$$

Quando o estado estacionário é atingido:

$$F_1 = F_2$$

$$zeE = 6\pi\eta as \quad (19.38)$$

Substituindo a equação (19.36) na equação (19.38) obtém-se:


$$u = \frac{ze}{6\pi\eta a} \quad (19.39)$$

A equação (19.39) indica que a mobilidade é tanto maior quanto:

- Maior a carga do íon, z .
- Menor o raio hidrodinâmico do íon, a .
- Menor a viscosidade do meio, η .

Esta conclusão parece inconsistente com as mobilidades determinadas experimentalmente para metais alcalinos pois, conforme ilustrado na Tabela 19.2 os valores crescem à medida que o raio iônico, r , aumenta:

$$u(\text{Li}^+) < u(\text{Na}^+) < u(\text{K}^+) < u(\text{Rb}^+)$$



 r

Na realidade a deve ser tomado como o raio hidrodinâmico. Nesse caso, o Li^+ , que é mais pequeno possui uma carga mais concentrada e quando se desloca arrasta uma camada de solvatação maior, possuindo um maior raio hidrodinâmico.

O valor anormalmente elevado de $u(\text{H}^+)$ é explicado devido a um processo de transferência de protão pelo mecanismo de Grotthus ilustrado na Figura 19.2. De acordo com este mecanismo cada protão desloca-se apenas entre duas moléculas de água adjacentes, mas o resultado final é equivalente ao deslocamento de um protão a longa distância.

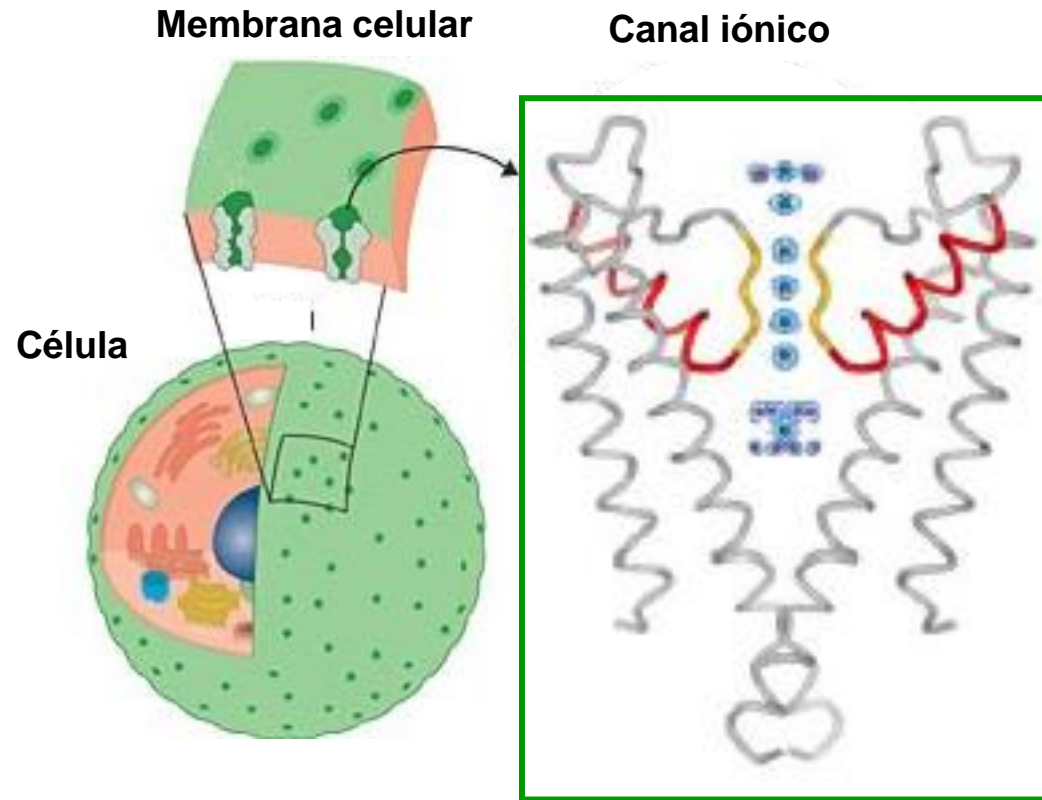
Tabela 19.2. Raios iônicos e mobilidade em água

	r/pm	$u \times 10^8 / \text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
Li^+	90	4.01
Na^+	116	5.19
K^+	152	7.62
Rb^+	166	8.06
Cs^+	181	8.00
H^+	2	36.23



Figura 37.10. Modelo simplificado do movimento de protões em água através do mecanismo de Grotthus.

19.4 Canais iónicos

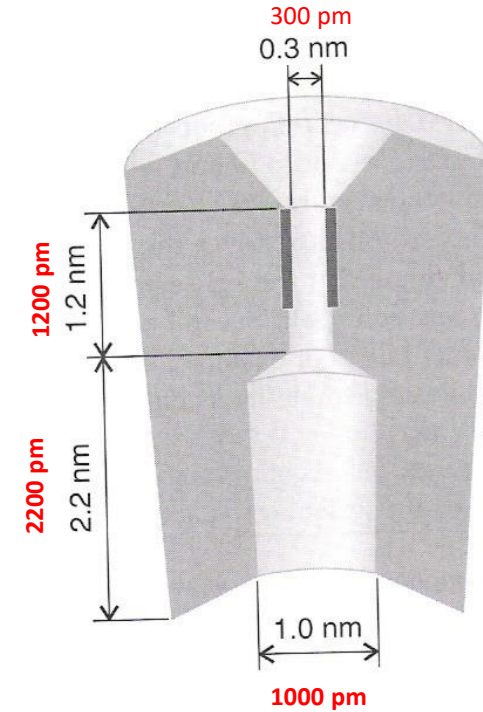
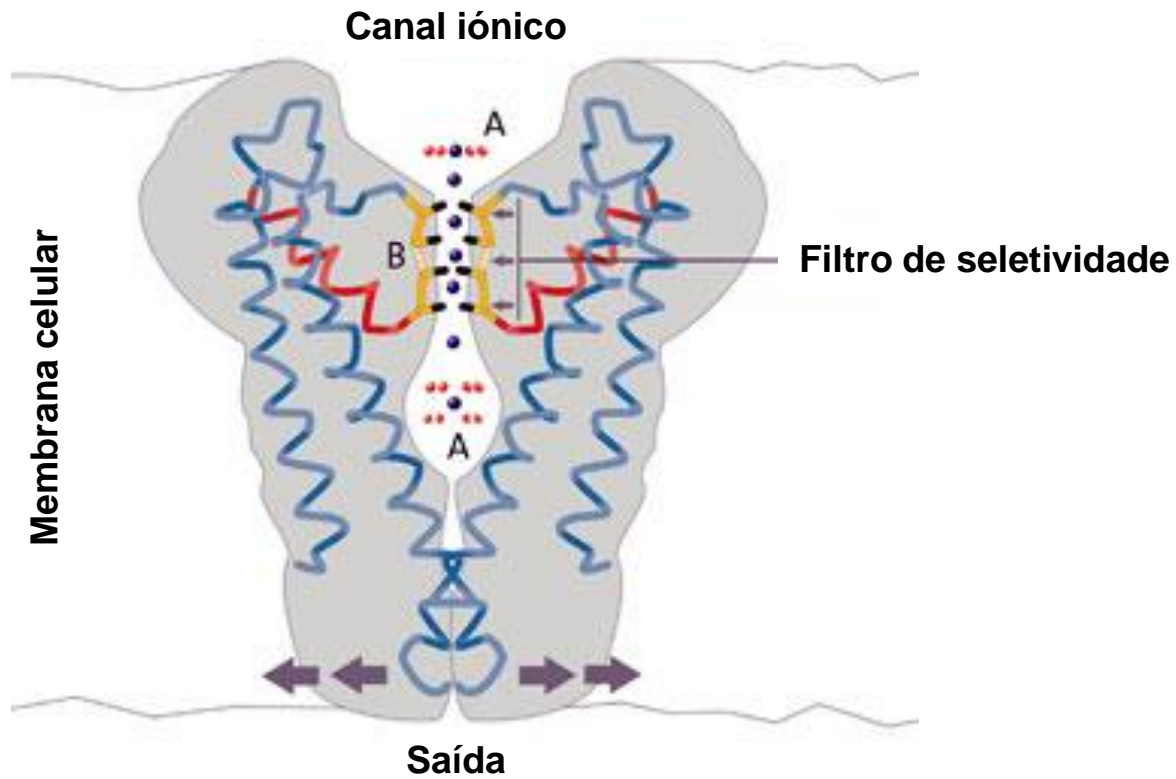


$$r(\text{K}^+) = 152 \text{ pm}$$

$$a(\text{K}^+) = 125 \text{ pm}$$

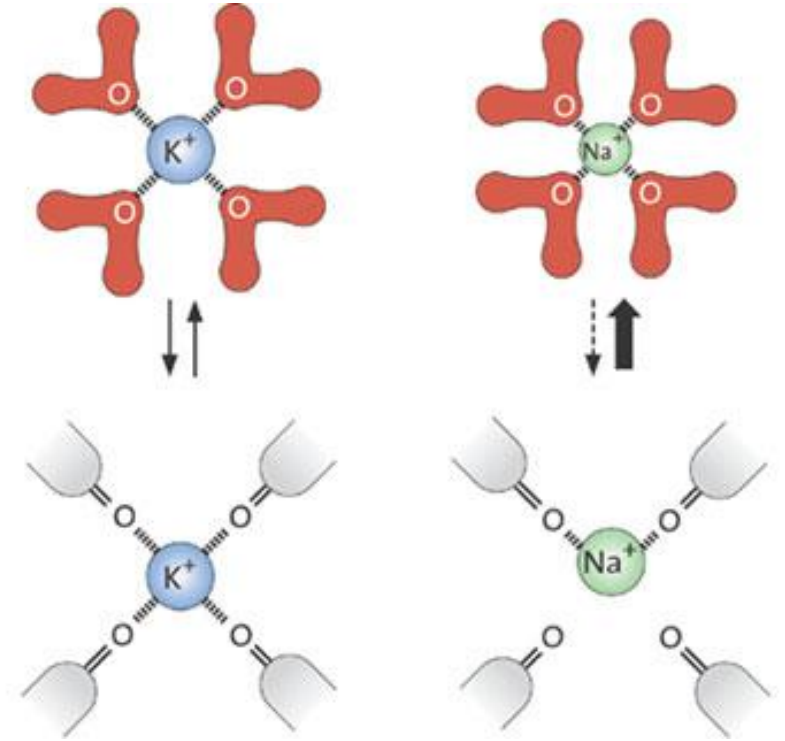
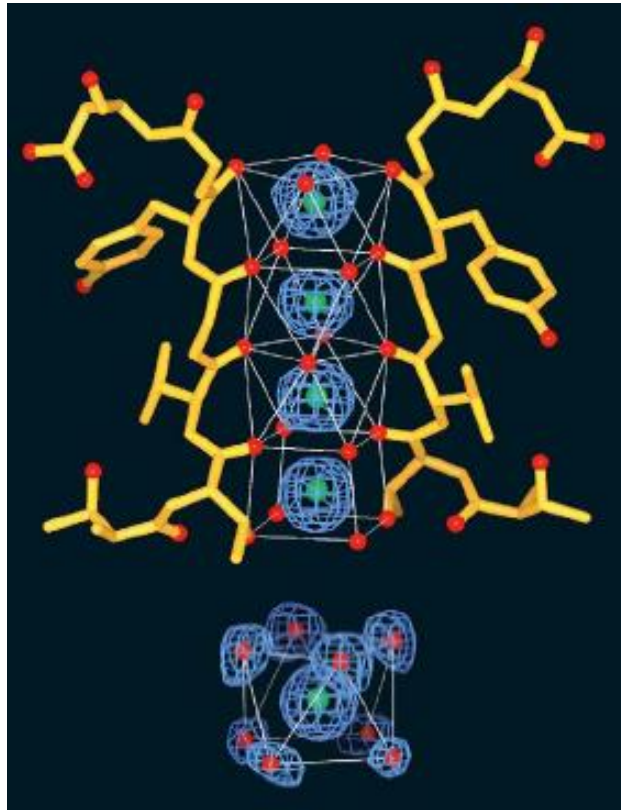
$$r(\text{Na}^+) = 116 \text{ pm}$$

$$a(\text{Na}^+) = 184 \text{ pm}$$



A Desidratação é altamente endergónica:

	$\Delta_r G_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$		
Na^+	304	$r(\text{Na}^+) = 116 \text{ pm}$	$a(\text{Na}^+) = 184 \text{ pm}$
K^+	295	$r(\text{K}^+) = 152 \text{ pm}$	$a(\text{K}^+) = 125 \text{ pm}$
Tl^+	300	$r(\text{Tl}^+) = 164 \text{ pm}$	



A Desidratação é altamente endergónica:

	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Na ⁺	304
K ⁺	295
Tl ⁺	300

$$r(\text{Na}^+) = 116 \text{ pm}$$

$$r(\text{K}^+) = 152 \text{ pm}$$

$$r(\text{Tl}^+) = 164 \text{ pm}$$

$$a(\text{Na}^+) = 184 \text{ pm}$$

$$a(\text{K}^+) = 125 \text{ pm}$$