

2. FENÓMENOS DE TRANSPORTE

Concentración de una solución

Es la relación numérica que existe entre la cantidad de soluto y la cantidad de solución, o, si no, la relación entre las cantidad de soluto y la cantidad de solvente.

Existen varias maneras de expresar la concentración. Podemos expresarla indicando los gramos de soluto por cada litro o por cada metro cúbico de solución. Frecuentemente se utiliza la **Molaridad (M)**, que indica cuántos moles de soluto existen por cada litro de solución.

En los sistemas biológicos es habitual la presencia de soluciones acuosas, esto es mezclas homogéneas de uno o más componentes (los *solutos*) disueltos en agua (el *solvente*); como por ejemplo una solución de agua y azúcar.

Frecuentemente es de interés estudiar cómo ocurre el desplazamiento de estas sustancias de un lugar a otro; este proceso es un caso particular de los llamados *fenómenos de transporte*. El hecho de que las moléculas de un fluido se muevan todo el tiempo y al azar determina que algunos de estos procesos físicos tengan características comunes. Por ejemplo, aunque la *difusión* es un fenómeno de transporte de materia y la *conducción del calor* es un fenómeno de transporte de energía, en la unidad de termodinámica veremos que ambos procesos son casi idénticos.

En este capítulo nos ocuparemos del transporte de materia: la difusión y la *ósmosis*.

2.a. Difusión

Si ponemos una cucharadita de azúcar en una taza de café, el azúcar se acumula en el fondo. Sin embargo, si esperamos suficiente tiempo el azúcar del fondo se irá incorporando lentamente al líquido: o sea que se disuelve. A este fenómeno, en el que las partículas de un componente viajan desde las regiones en las que están muy concentradas hacia las regiones de menor concentración se lo conoce como difusión simple (o difusión, sin más). La práctica habitual de revolver el café reemplaza el lento proceso difusivo por una rápida disolución turbulenta. La difusión es muy importante en los procesos biológicos ya que es el mecanismo de transporte de oxígeno y nutrientes en las células.

Una magnitud importante en la difusión es el *flujo* $\vec{\Phi}$ (fi mayúscula), definido como la masa que atraviesa una cierta sección, por unidad de tiempo, cuyo módulo es:

$$\Phi = \frac{\text{masa}}{\text{tiempo}} .$$

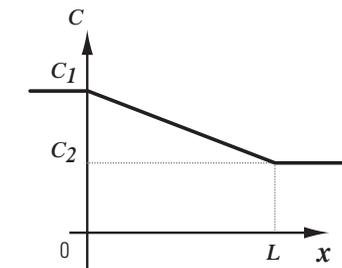
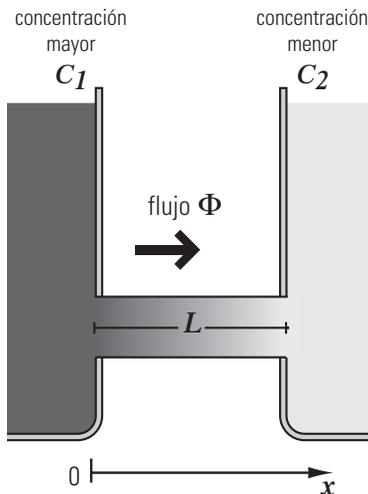
Sus unidades de medida pueden ser kg/seg o cualquier unidad de masa dividida cualquiera de tiempo (por ejemplo, mg/día).

Si un recipiente con una solución se conecta mediante un tubo con otro recipiente que contiene una solución más diluída de la misma sustancia, existirá un flujo de soluto desde el lugar de mayor concentración hacia la región de menor concentración. Si a pesar de este pasaje suponemos que las concentraciones en ambos recipientes se mantienen constantes, entonces la difusión es *estacionaria*. En este caso el flujo de soluto en la dirección de la difusión es el mismo a través de cualquier sección transversal y , en consecuencia, la concentración en todos los puntos intermedios tampoco cambia en el tiempo. En la figura de la izquierda se muestra que la concentración disminuye linealmente con la posición a lo largo del tubo de longitud L .

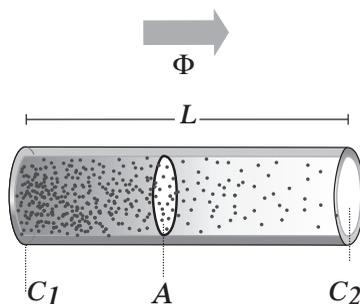
Se comprueba experimentalmente que el flujo de soluto entre dos regiones es directamente proporcional al valor absoluto de la diferencia de concentración Δc entre esas regiones y al área A de la sección transversal, e inversamente proporcional a la distancia L entre las regiones.

Esto está expresado en la *ley de Fick* para la difusión estacionaria.

$$|\vec{\Phi}| = D \cdot A \cdot \frac{|\Delta c|}{L} ,$$



La concentración disminuye linealmente con la posición a lo largo del tubo de longitud L .



Remarquemos que el flujo siempre está dirigido desde la región de mayor concentración hacia la de menor concentración. El factor D , que depende de cuáles sean el soluto y el solvente, se conoce como *coeficiente de difusión* y suele depender fuertemente de la temperatura (normalmente aumenta con ella). Sus unidades son m^2/seg .

Ejemplo

Un tubo de sección uniforme de 10 cm^2 y 5 cm de longitud separa dos soluciones acuosas de pepsina 50 g/m^3 y 30 g/m^3 , respectivamente, a 20°C . El coeficiente de difusión de la pepsina en agua a esa temperatura es $9 \cdot 10^{-11}\text{ m}^2/seg$. ¿Cuál es el flujo de pepsina a través del tubo?

Aplicando la ley de Fick:

$$\Phi = D \cdot A \frac{\Delta c}{L} = 9 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{s} \cdot 10^{-3} m^2 \cdot \frac{(50 - 30) \frac{g}{m^3}}{0,05 m} = 3,6 \cdot 10^{-11} \frac{g}{s}$$

Forma "compacta" de la ley de Fick

La ley de Fick se puede escribir en una forma más breve utilizando las siguientes magnitudes:

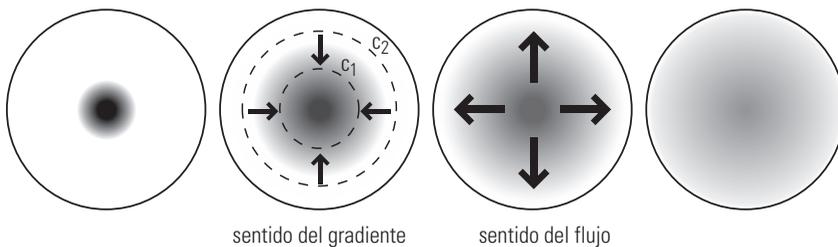
- 1) el cociente entre el flujo difusivo $\vec{\Phi}$ y el área A , $\vec{\phi} = \vec{\Phi}/A$, denominado *densidad de flujo*, cuyas unidades son $kg \cdot seg^{-1} \cdot m^{-2}$
- 2) el *gradiente de concentración*, $|\text{grad } c| = dc / dx$ (derivada $c'(x)$), medido en kg/m^4 .

Entonces:

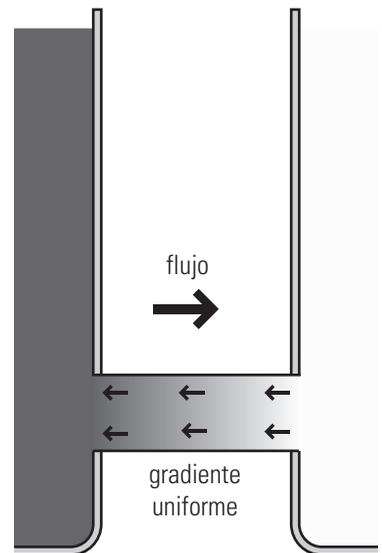
$$\vec{\phi} = -D \cdot \text{grad } c$$

donde el signo menos significa que la densidad de flujo y el gradiente tienen distinto sentido.

En realidad, el gradiente de concentración es un vector que apunta hacia donde más aumenta la concentración e indica cuánto varía la concentración por unidad de longitud. El flujo de soluto también es un vector y apunta en sentido contrario al gradiente, es decir desde la zona de mayor concentración hacia la de menor concentración, y por eso tiende a hacer más uniforme la concentración.^[11]



Si esperamos lo suficiente luego de echar una gota de tinta en un vaso con agua, veremos que toda el agua se colorea.



En la difusión estacionaria la concentración en cada punto se mantiene constante en el tiempo. El gradiente a lo largo del tubo que comunica los dos recipientes es el mismo en todos los puntos; o sea, la variación de concentración por unidad de longitud es en todos lados igual: yendo de izquierda a derecha la concentración disminuye linealmente con la posición.

[11] En física y matemática se considera que el gradiente apunta hacia la zona donde hay mayor concentración (o, en general, hacia donde es mayor cualquier magnitud intensiva que dependa de la posición). La difusión pasiva ocurre entonces, naturalmente, en contra del gradiente. Sin embargo, en algunos libros de biología y medicina es común decir que la difusión pasiva ocurre a favor del gradiente. En ambos casos se entiende que el flujo se dirige desde donde hay una mayor concentración, hacia donde la concentración es menor.

Prohibida la reproducción total o parcial de este material sin el permiso de la cátedra.

Desplazamiento cuadrático medio

Supongamos que tiramos una gota de sangre en un vaso con agua. Al principio la gota de sangre formará una mancha muy concentrada y se irá difundiendo de manera que la mancha irá creciendo y disminuyendo su concentración. De acuerdo con la ley de Fick la "fuerza" difusiva se irá debilitando a medida que la mancha se vuelva menos concentrada. Es previsible, entonces, que el borde de la mancha disminuya su velocidad de desplazamiento a medida que pasa el tiempo. Se puede demostrar que el cuadrado del desplazamiento del borde de la mancha, llamado *desplazamiento cuadrático medio* $\langle L^2 \rangle$, es proporcional al tiempo, siendo la constante de proporcionalidad el doble del coeficiente de difusión:

$$\langle L^2 \rangle = 2 \cdot D \cdot t .$$

Ejemplo

¿Cuánto tiempo demora el oxígeno en difundirse desde la pared de un capilar sanguíneo de $5 \mu\text{m}$ de radio hasta el centro del capilar si el coeficiente de difusión del oxígeno en la sangre es de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$?

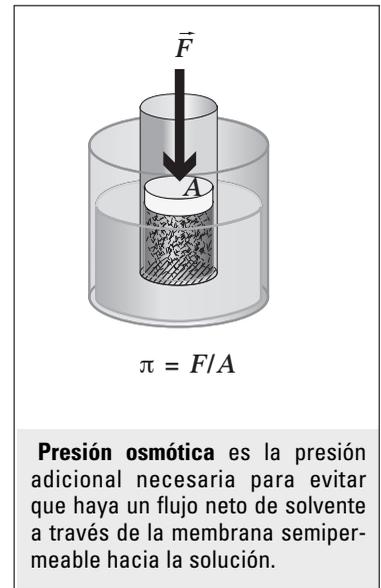
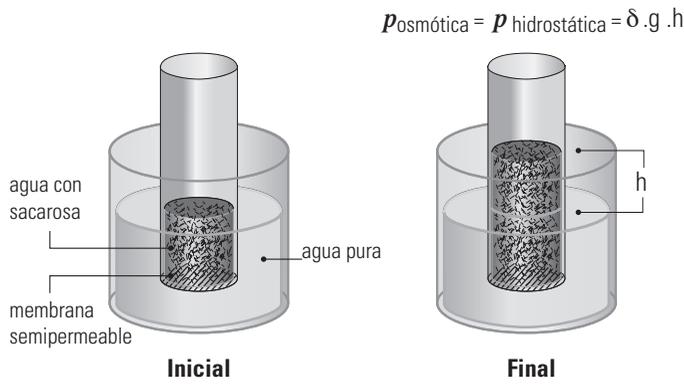
Despejando el tiempo, de la expresión del desplazamiento cuadrático medio:

$$t = \frac{\langle L^2 \rangle}{2 \cdot D} = \frac{(5 \cdot 10^{-6})^2 \text{ m}^2}{2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} = 0,0125 \text{ s} .$$

2. b. Ósmosis

Uno de los métodos más empleados para desinflamar las encías, consiste en hacer buches con una solución salina de alta concentración. Aunque la sal no pasa con facilidad a través de las encías, el agua sí lo hace y pasa desde el interior del cuerpo (baja concentración salina) hacia la solución (alta concentración salina). Además, cuanto más caliente esté la solución del buche, más rápida será la pérdida de agua.

A este fenómeno de pasaje del solvente (el agua, en el ejemplo) a través de una *membrana semipermeable* (deja pasar el solvente, pero no el soluto) se lo denomina *ósmosis*, que en griego significa "impulso" o "acción de empujar". Efectivamente, se puede asociar la ósmosis con una presión. Para ello imaginemos el siguiente experimento, ilustrado en la página siguiente. Tomamos un tubo que contiene una solución muy concentrada de sacarosa en agua y que está cerrado en su parte inferior con una membrana semipermeable (deja pasar el agua pero no la sacarosa). A continuación sumergimos el extremo inferior del tubo en agua pura (es decir, sin sacarosa). De acuerdo con la explicación anterior ocurrirá ósmosis, es decir que el agua pura pasará, a través de la membrana hacia el interior del tubo (la zona de mayor concentración) y el nivel en el tubo ascenderá. Sin embargo, el nivel no ascenderá indefinidamente, sino que se llegará a una situación de equilibrio. En el equilibrio, podemos decir que la presión hidrostática de la columna líquida contrarresta la tendencia a la ósmosis, por lo que podemos asociar a la ósmosis con una "*presión osmótica* (π)", que en el equilibrio resulta igual a la presión hidrostática de la columna.



Ecuación de van't Hoff

En muchos aspectos una solución diluida (es decir, lejos de la saturación) se comporta como un gas ideal. Esto permite calcular la presión osmótica π de una solución mediante la ecuación de los gases ideales:

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T ,$$

donde V es el volumen de la solución, n el número de moles de soluto que no atraviesa la membrana semipermeable, R la constante universal de los gases: $0,082 \text{ lt.atm}/(\text{K.mol})$ y T la temperatura absoluta (en grados Kelvin) de la solución. La expresión anterior se puede poner en forma algo más breve, utilizando el cociente entre el número de moles de soluto y el volumen, $M = n/V$, llamado *molaridad* de la solución:

$$\pi = M \cdot R \cdot T .$$

Esta es la *ecuación de van't Hoff*, válida para soluciones diluidas. Normalmente, a ambos lados de una membrana biológica semipermeable existe una solución distinta, cada una con su propia presión osmótica. Si queremos, por ejemplo, calcular la masa molecular relativa del soluto de una de las soluciones, tendremos que considerar la diferencia de presiones osmóticas a ambos lados de la membrana.

$$\Delta\pi = \Delta M \cdot R \cdot T$$

Ejemplo

Calcular la presión osmótica de una solución de 10 g de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) en un litro de agua a 27°C .

Para aplicar la ecuación de van't Hoff debemos calcular primero la molaridad, es decir pasar de g/lt a moles/lt. Para ello, evaluamos la masa molecular relativa de la glucosa:

$$Mr(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = (6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16) = 180$$

Como 180 g corresponde a un mol, 10 g corresponden a $10/180$ moles = 0,056 moles.

Entonces, como el volumen es de un litro, la molaridad es de $M = 0,056$ moles/lt y aplicando la ecuación de van't Hoff:

$$\pi = M \cdot R \cdot T = 0,056 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \cdot 0,082 \frac{\text{lt} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300\text{K} = 1,37 \text{ atm} .$$

Osmolaridad

Si la solución contiene distintos solutos que no pasan por la membrana, la presión osmótica de la solución será, como en la ley de Dalton, la suma de las presiones parciales de los solutos, cada uno contribuyendo con su molaridad.

$$\pi = (M_1 + M_2 + M_3 + \dots) \cdot R \cdot T .$$

Algunos compuestos iónicos, como la sal de cocina (NaCl), se disocian, es decir que separan sus componentes al entrar en solución. En el caso del NaCl, se disocia en Na^+ y Cl^- y resulta que cada mol de NaCl da como resultado dos moles de partículas. Naturalmente, si calculáramos la presión osmótica sin tener en cuenta este fenómeno de disociación obtendríamos un valor que sería la mitad del verdadero. Para tener en cuenta este efecto, se introduce un coeficiente i en la ecuación de van't Hoff, conocido como *factor de disociación* o *factor de van't Hoff*:

$$\pi = i \cdot M \cdot R \cdot T .$$

En el caso del NaCl, el factor de disociación es $i = 2$.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, para calcular la presión osmótica se introduce el concepto de *osmolaridad*, que mide, en un litro de solución, la cantidad de moles de partículas independientes que no atraviesan la membrana semipermeable. Utilizando la osmolaridad, el cálculo de la presión osmótica se realiza con:

$$\pi = OsM \cdot R \cdot T$$

Dos soluciones son *isotónicas* si tienen igual osmolaridad; si están a ambos lados de una membrana semipermeable no se produce un flujo neto de solvente, no hay ósmosis. En el caso de que dos soluciones de distintas osmolaridades estén separadas por una membrana semipermeable el solvente pasará de la *hipotónica* (de menor osmolaridad) hacia la *hipertónica* (de mayor osmolaridad). Para frenar este proceso espontáneo debe existir una presión adicional sobre la solución hipertónica de valor igual a la diferencia de presiones osmóticas de las soluciones.

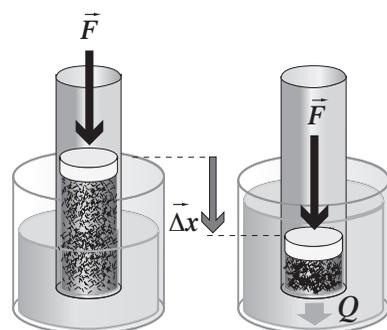
$$p_{extra} = \Delta\pi = \Delta OsM \cdot R \cdot T = (OsM_A - OsM_B) \cdot R \cdot T .$$

La osmolaridad se expresa en osmoles/litro. Así por ejemplo, si introducimos 0,3 moles de NaCl en un litro de agua la osmolaridad de la solución será:

$$OsM = i \cdot M = 2 \cdot 0,3 \text{ moles/lit} = 0,6 \text{ osmoles/lit}$$

Ósmosis inversa

El flujo osmótico a través de una membrana semipermeable es un proceso que ocurre naturalmente (es pasivo, sin gasto de energía) desde la solución de menor osmolaridad hacia la de mayor osmolaridad. Sin embargo ese flujo puede invertirse: hacer que se mueva en sentido contrario. Para hacer esto, que se conoce como *ósmosis inversa*, hay que ejercer mediante un émbolo, una presión mecánica que supere a la diferencia de presiones osmóticas, sobre la solución de mayor osmolaridad. Naturalmente, este proceso es activo, es decir que demanda un gasto de energía. La potencia requerida para este proceso es, como mínimo:



Ósmosis inversa

$$Pot = \frac{L}{\Delta t} = \frac{F \cdot \Delta x}{\Delta t} = \frac{\Delta\pi \cdot A \cdot \Delta x}{\Delta t} = \Delta\pi \cdot A \cdot v = \Delta\pi \cdot Q ,$$

donde $\Delta\pi$ es la diferencia de presiones osmóticas entre ambas soluciones y Q el caudal conseguido para el flujo inverso de agua.

Este proceso se utiliza para obtener agua potable a partir del agua de mar, más salada.