

Introducción al enfoque biofísico del organismo humano

Como uno de los objetivos de nuestra asignatura es, textualmente, “*Integrar las leyes y principios de la Física al estudio y comprensión de sistemas y sucesos biológicos que ocurren especialmente en el Hombre*”; vamos a realizar, en este apunte, una introducción a la termodinámica. Utilizando un lenguaje sencillo analizaremos las evoluciones de distintos sistemas termodinámicos hasta llegar a la aplicación de las leyes de la termodinámica a organismos vivos.

Antes que nada debemos aclarar que para la Biofísica, la palabra “*calor*” significa algo distinto a lo que se entiende por calor en nuestra vida cotidiana; todo el tiempo escuchamos frases tales como “*tengo calor*”, o “*hace calor*”, o “*esto está caliente*”, pero debemos aclarar que en el ámbito de la Física y de la Biofísica, “*calor*” no es algo que se tenga o se carezca. Los sistemas termodinámicos no “*tienen calor*” en el sentido de que el **calor** no es una *propiedad intensiva* (como la densidad o la temperatura) ni tampoco *extensiva* (como el peso o el volumen); calor es energía en tránsito. **Calor es la energía que pasa desde un cuerpo de mayor temperatura a uno de menor temperatura.**

Propiedades intensivas y extensivas de la materia

Las propiedades **intensivas** son las que no dependen de la cantidad de sustancia ni del tamaño de un cuerpo; en tanto que las propiedades **extensivas** son las que sí dependen de la cantidad de sustancia o del tamaño de un cuerpo.

Ese calor, esa energía en tránsito, siempre pasa *espontáneamente* del cuerpo de mayor temperatura al de menor temperatura. En otras palabras, la condición de espontaneidad le da una dirección determinada al calor.

Debemos prestar especial atención al adverbio “*espontáneamente*”. En nuestras casas todo el tiempo hacemos lo contrario de lo que acabamos de enunciar: nuestras heladeras y refrigeradores continuamente propician el paso de calor de cuerpos fríos (bebidas, alimentos, etc.) hacia cuerpos que están a mayor temperatura (el ambiente que rodea a la heladera). Pero esto no ocurre espontáneamente. Para que esto ocurra debemos consumir energía eléctrica, es decir, debemos darle energía a ese sistema. Si queremos cambiar la dirección natural del calor, debemos consumir energía de otra clase, por ejemplo, energía eléctrica.

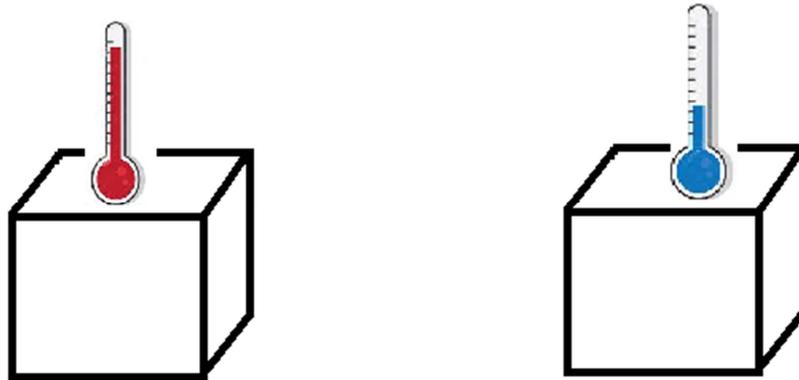
Por el contrario, si sacamos nuestros alimentos de la heladera y los dejamos sobre la mesa de la cocina, veremos que su temperatura comienza a elevarse hasta alcanzar la misma temperatura que tiene el ambiente que los rodea, y esto ocurre *espontáneamente*, y este proceso no consume energía eléctrica.

Ley Cero de la Termodinámica

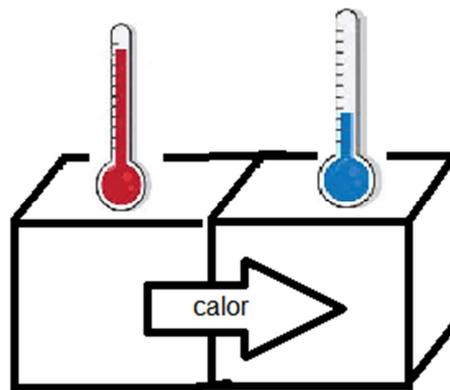
Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí.

Entonces podemos decir que dos cuerpos que en un principio estén a diferentes temperaturas, puestos en contacto, tienden a una situación de equilibrio de forma espontánea, de tal modo que el cuerpo que tenía la temperatura mayor cederá energía (calor) al cuerpo que tenía la menor temperatura, y esto seguirá ocurriendo espontáneamente hasta que ambos cuerpos alcancen

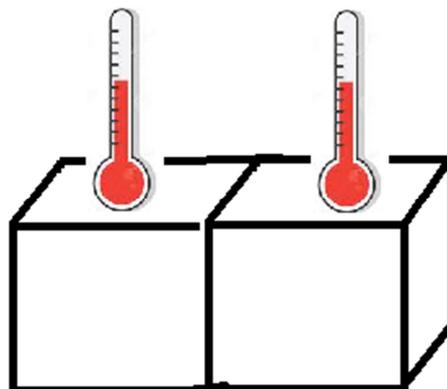
lo que se conoce como **equilibrio térmico**, es decir, cuando ambos tengan la misma temperatura. Este comportamiento es lo que enuncia la **Ley cero de la Termodinámica**.



Imaginemos dos cuerpos a diferentes temperaturas



Si los ponemos en contacto, pasará calor desde el más caliente hacia el más frío



Cuando tengan la misma temperatura, dejará de pasar calor: **EQUILIBRIO TÉRMICO**

Resumiendo: decimos que un cuerpo está más caliente que otro cuando tiene mayor temperatura que ese otro, ¡pero no porque tenga más calor! El calor es energía en tránsito entre cuerpos de diferente temperatura. El calor no es “*algo que se tenga*”. La confusión se da porque antiguamente se pensaba que el calor era algo que los cuerpos tenían, y a ese algo le llamaban “*calórico*”, pero está ampliamente demostrado y comprobado que *la teoría del calórico* es errónea.

Entonces, si los cuerpos calientes no tienen más calor que los fríos, ¿qué es lo que tienen?

La cantidad que sí tienen los cuerpos a una determinada temperatura se llama **energía interna**, entonces podemos decir que cuando un cuerpo caliente se pone en contacto con un cuerpo frío, el caliente le transfiere energía (que llamamos calor) y disminuye su energía interna, mientras que el cuerpo que al principio estaba más frío, al recibir esa transferencia de energía (calor) aumenta su energía interna.

Podemos decir que mientras mayor sea la energía interna de un cuerpo, más agitadas y móviles están las partículas que lo componen. De modo que si un cuerpo se enfría cediendo energía en forma de calor, las partículas que lo componen tendrán menos energía cinética de traslación, de rotación, de vibración, etc.

Entonces, ¿qué es la **temperatura**? Mientras que la energía interna es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de las partículas de un cuerpo, la *temperatura refleja el valor promedio de esas energías*. Relean lo anterior y verán la diferencia. Notarán que la energía interna es una propiedad extensiva, mientras que la temperatura es intensiva. Supongamos, por ejemplo, que tenemos un cuerpo a una determinada temperatura; en él las partículas se mueven y vibran a diferentes velocidades, es decir, con diferentes energías cinéticas. Ahora bien, si las partículas están distribuidas uniformemente, puedo tomar una parte de ese cuerpo y constatar que mantiene la misma temperatura, pero como en esa porción hay menos partículas, habrá menos energía interna porque son menos las partículas a sumar. Dicho con otro ejemplo: imaginen que están tomando mate a la orilla del mar, el agua para el mate está más caliente que el agua del mar, porque el *promedio* de energía cinética es mayor que el promedio de energía cinética de las partículas del mar, pero el mar tiene muchísima más energía interna que el agua para el mate, porque la *cantidad* de agua del mar es gigantescamente mayor que la que hay en el termo para el mate. ¿Se entiende la diferencia?

Bueno, hasta ahora sólo hemos considerado el paso de energía entre dos cuerpos a diferentes temperaturas y dijimos que el cambio que ocurría por esa transferencia de calor era que disminuía la energía interna del que originalmente estaba más caliente y aumentaba la energía interna del que originalmente estaba más frío. ¿Cuándo termina ese intercambio de energía? Cuando ambos cuerpos adquirirían la misma temperatura, o lo que es igual, cuando se alcanza el equilibrio térmico.

Energía Interna

La energía interna es la suma de toda la energía cinética de las moléculas o átomos que constituyen a ese cuerpo, de sus energías de rotación, traslación y vibración, además de la energía potencial intermolecular debida a las fuerzas de tipo gravitatorio, electromagnético y nuclear.

Energía Cinética y Temperatura

A nivel microscópico la energía cinética promedio de las moléculas de un gas define su temperatura.

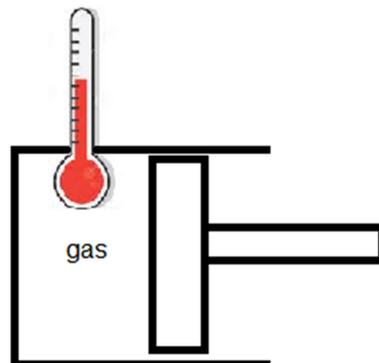
¿Cómo es esa transferencia de calor a nivel molecular? Imaginemos que podemos ver las moléculas de un cuerpo caliente: veremos que se agitan violentamente (y si es un gas o un líquido, se desplazan a grandes velocidades). Cuando ese cuerpo caliente se pone en contacto con uno más frío, en la zona de contacto ocurre lo siguiente: las moléculas del cuerpo caliente chocan con las moléculas del cuerpo frío, de tal modo que las del cuerpo caliente se frenan y las del frío se aceleran, es decir, la energía cinética pasa de una molécula a otra, de tal modo que al disminuir la energía cinética de las moléculas del cuerpo caliente, disminuye su suma (disminuye su energía interna) y disminuye su valor promedio (disminuye su temperatura); mientras que al otro lado de la zona de contacto aumentó la energía cinética de las moléculas tanto en su suma (aumenta su energía interna) y aumenta su valor promedio (aumenta su temperatura). Cuando se igualan las temperaturas, el valor neto de ese intercambio de energía por choques vale cero, es decir, no se transfiere calor. ¿Se entiende?

¿Pero qué ocurre si uno de esos dos cuerpos es un gas? Los gases no tienen volumen propio y sabemos, por la ecuación general del estado gaseoso, que un gas disminuye su temperatura al expandirse.

Imaginemos que tenemos un sistema formado por un recipiente con un gas, en donde una de sus paredes es un émbolo deslizante, que no deja escapar al gas, pero sí le permite expandirse o contraerse.

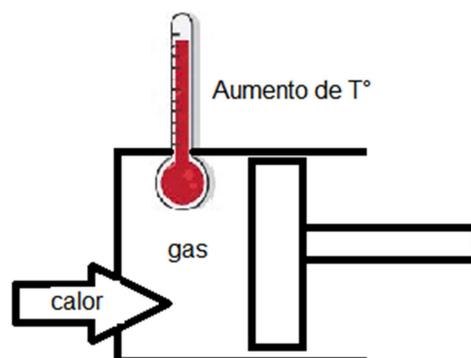
Sistema termodinámico

Sistema termodinámico es una parte del Universo que se aísla para su estudio

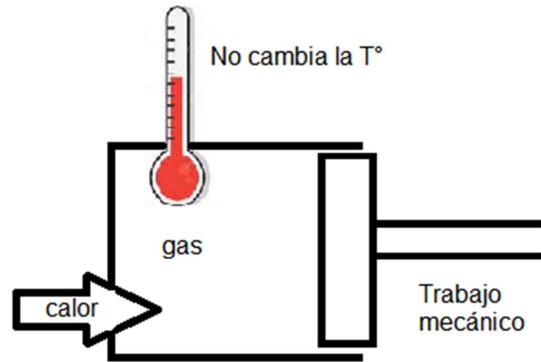


Ahora bien, vamos a poner a este sistema en contacto con un cuerpo más caliente. ¿Qué ocurrirá? Pasará calor desde esa fuente caliente hacia nuestro sistema. Y a partir de aquí pueden ocurrir dos cosas según permitamos o no permitamos que el émbolo se desplace.

Primer caso: El émbolo no se desplaza. De este modo, tal como ya lo contamos antes, aumentará la suma de energías cinéticas de las moléculas del gas (aumento de la energía interna) y aumentará el valor promedio de la energía cinética (aumento de la temperatura). En este caso todo el calor se utilizó para aumentar la temperatura.



Segundo caso: El émbolo sí se desplaza. Cuando la energía cinética de las moléculas del gas aumenta, chocan con más fuerza que antes sobre la superficie del émbolo y lo desplazan, el gas se expande y al hacerlo se realiza un trabajo mecánico. Ahora bien, las moléculas que chocaron contra el émbolo le cedieron parte de su energía cinética. Podemos suponer una situación tal que toda la energía que se transfirió como calor se utilizó en desplazar el émbolo, y en este caso no se verifica aumento de temperatura.



Estas situaciones nos permiten verificar que la energía en tránsito que se manifiesta como calor puede transformarse en cambios en la energía interna y/o como trabajo mecánico. Como el principio de conservación de la energía indica que la energía no se crea ni se destruye, sino que se transforma, podemos decir que el calor aportado al sistema será igual la variación de energía interna menos lo que se consuma como trabajo mecánico. Como los símbolos son

Calor = Q (por convención tiene signo (+) cuando ingresa al sistema)

Trabajo = W (por convención tiene signo (+) cuando se expande, o sea trabajo del sistema sobre el entorno)

Variación de Energía Interna = ΔU (es decir, la Energía Interna final menos la Energía Interna inicial)

Podemos anotar que

$$Q = \Delta U - W$$

Y se suele reordenar de esta manera:

$$\Delta U = Q - W$$

Primera Ley de la Termodinámica

El primer principio es una ley de conservación de la energía. Afirma que, como la energía no puede crearse ni destruirse la cantidad de energía transferida a un sistema en forma de calor más la cantidad de energía transferida en forma de trabajo sobre el sistema debe ser igual al aumento de la energía interna (U) del sistema. El calor y el trabajo son mecanismos por los que los sistemas intercambian energía entre sí.

Esta es la formulación de la **Primera ley de la Termodinámica**.

Debemos recordar que el (-) es parte de la fórmula, independientemente de los signos de Q y de W

Volvamos al primer caso: como no hubo W, resulta que $\Delta U = Q$; es decir, toda la energía que ingresó como calor se utilizó para aumentar la energía interna. Como no cambió el volumen del gas, se dice que ocurrió una **transformación termodinámica isocórica**, es decir a volumen constante.

Transformaciones o procesos termodinámicos

Isobáricos: cuando la presión no varía a lo largo de la transformación, es decir, cuando la presión es constante.

Isocóricos: cuando el límite del sistema es rígido y no permite que el volumen varíe a lo largo de la transformación, es decir, cuando el volumen es constante.

Isotérmicos: cuando la temperatura no varía a lo largo de la transformación, es decir, cuando la temperatura es constante.

Adiabáticos: cuando el límite del sistema es una pared adiabática y no permite el intercambio de calor con el entorno.

En una **transformación termodinámica isocórica** el valor de Q puede calcularse con la fórmula

$$Q_{\text{Volumen constante}} = m C_e \Delta T$$

Y se lee: el calor a volumen constante es igual al producto de la masa del gas, por el calor específico del gas, por la variación de temperatura registrada

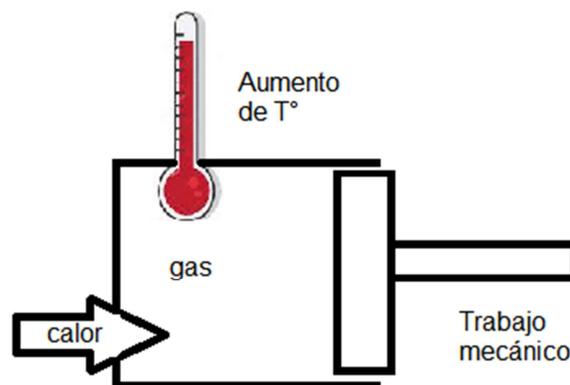
En el segundo caso, como propusimos que toda la energía que en forma de calor asimiló se utilizó para realizar trabajo mecánico, no cambió la temperatura, es decir, ocurrió una **transformación termodinámica isotérmica**. En este caso, no hubo variación de Energía Interna, entonces $0 = Q - W$, y se reordena en $Q = W$ (como ya dijimos, todo el calor se transformó en trabajo mecánico)

Como en esta caso tanto el volumen como la presión varían durante la transformación, el W resulta de la resolución de una integral que da por resultado esta ecuación:

$$W = nRT \ln V_f/V_i$$

Y se lee: trabajo mecánico es igual al producto del número de moles del gas, por la constante universal de los gases, por la temperatura en escala absoluta, por el logaritmo natural o neperiano del cociente del volumen final del gas dividido entre el volumen inicial del gas.

Un tercer caso ocurre cuando se permite el movimiento del émbolo pero se asegura que la presión se mantenga constante durante la transformación termodinámica. Esto se denomina **transformación termodinámica isobárica** y en este caso se verificará un cambio de la energía interna y un trabajo mecánico, al mismo tiempo.



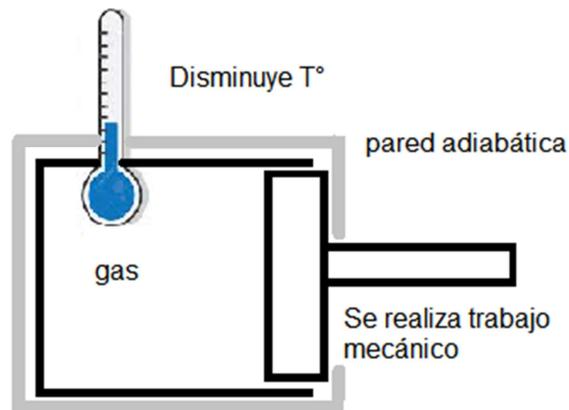
En este caso el trabajo mecánico (W) será igual al producto de la presión (P) por la variación del volumen (ΔV), entonces el Primer principio de la Termodinámica se expresa así:

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

Una cuarta posibilidad es que se impida que el sistema intercambie energía en forma de calor con el entorno, lo que determina que la transformación ocurra en condiciones adiabáticas, es decir, se trata de una **transformación termodinámica adiabática**. En este caso, como el

émbolo sí puede deslizarse, pero no puede recibir calor del entorno, los choques de las moléculas de gas sobre el émbolo lo empujan pero hay una pérdida de energía cinética de las moléculas, o sea, se realiza trabajo mecánico a costa de una pérdida de energía interna. Como Q vale cero, el gas se expande mientras se enfría. Es decir que $\Delta U = -W$



En los otros tres casos siempre una variable se mantuvo constante, o la presión, o el volumen, o la temperatura. En las transformaciones adiabáticas ¿qué es lo que se mantiene constante?

El producto PV^γ es constante

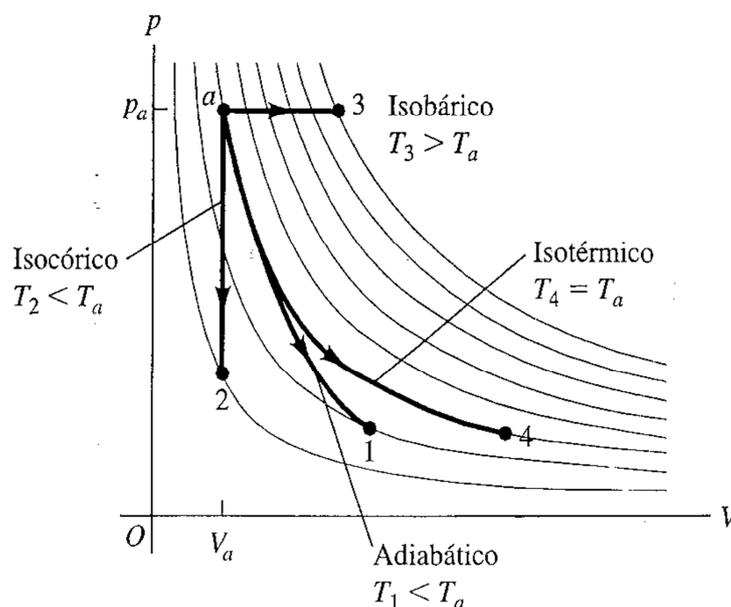
Esto se lee: presión multiplicada por volumen elevado a la gamma es constante. ¿Y qué es gamma? Gamma (γ) es el *índice politrópico* del gas, que a su vez surge de dividir el calor específico de ese gas a presión constante entre el calor específico de ese gas a volumen constante

$$\gamma = C_p / C_v$$

Para un gas monoatómico, γ toma el valor 5/3

Para un gas diatómico, γ toma el valor 7/5

En la siguiente gráfica, en un sistema de coordenadas que tiene en el eje de las abscisas al volumen y en el de las ordenadas a la presión, se representan estas cuatro transformaciones termodinámicas



Si bien hemos analizado cuatro tipos de transformaciones ideales (*isocórica, adiabática, isotérmica e isobárica*) debemos decir que cualquier transformación termodinámica puede realizarse por muy diversas maneras: se puede llegar de un estado inicial a un estado final por diferentes caminos, y el interés de la termodinámica se centra en los estados inicial y final de las transformaciones, independientemente del camino seguido. Eso es posible gracias a las **funciones de estado**. Y a las magnitudes físicas que presentan un valor inicial y final, sin atender al “camino” seguido durante el cambio, las llamaremos **variables de estado**. Entonces, volumen, presión y temperatura son variables de estado.

A su vez, las transformaciones termodinámicas pueden clasificarse en transformaciones reversibles e irreversibles: Una transformación es reversible si se realiza mediante una sucesión de estados de equilibrio del sistema con su entorno y es posible devolver al sistema y su entorno al estado inicial por el mismo camino. Reversibilidad y equilibrio son, por tanto, equivalentes. Si una transformación no cumple estas condiciones se llama irreversible. En la realidad, las transformaciones reversibles no existen sino que son idealizaciones como cuando al estudiar Dinámica se desprecia el rozamiento.

Cuando se estudiaron y midieron los valores exactos de calor y trabajo mecánico en las transformaciones termodinámicas se verificó un límite importante: mientras que podían diseñarse sistemas que permitían que todo el trabajo se transformase en calor, era imposible diseñar un dispositivo que transformase todo el calor en trabajo mecánico. Siempre una parte de la energía que fluye como calor se “pierde” calentando partes del sistema y no se puede transformar en trabajo mecánico.

El Primer Principio de la Termodinámica nos decía que la energía no se destruye: el calor (Q) que recibe un sistema se transforma en variación de la Energía Interna (ΔU) y en trabajo mecánico (W); pero aquí aparece una importante limitación a esa transformación entre formas de energía, repetimos: es imposible diseñar un dispositivo que transformase todo el calor

VARIABLES, ECUACIONES Y FUNCIONES DE ESTADO TERMODINÁMICO

Las **variables termodinámicas** o **variables de estado** son las magnitudes que se emplean para describir el estado de un sistema termodinámico. Dependiendo de la naturaleza del sistema termodinámico objeto de estudio, pueden elegirse distintos conjuntos de variables termodinámicas para describirlo. En el caso de un gas, estas variables son: masa, volumen, temperatura y presión.

Cuando un sistema se encuentra en equilibrio, las variables termodinámicas están relacionadas mediante una ecuación denominada **ecuación de estado**.

Una **función de estado** es una propiedad de un sistema termodinámico que depende sólo del estado del sistema, y no de la forma en que el sistema llegó a dicho estado. La energía interna es una función de estado. **El calor y el trabajo no son funciones de estado**, ya que su valor depende del tipo de transformación que experimenta un sistema desde su estado inicial a su estado final.

Las funciones de estado pueden verse como propiedades del sistema, mientras que las funciones que no son de estado representan procesos en los que las funciones de estado varían.

ALGUNOS ENUNCIADOS DE LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Enunciado de Clausius: el calor no puede pasar de forma espontánea de una fuente fría a otra más caliente.

Enunciado de Lord Kelvin: no todo el calor de una fuente puede transformarse en trabajo; sino que parte de ese calor deberá cederse a una fuente a menor temperatura.

Enunciado de Kelvin-Planck: es imposible la existencia de una máquina que solamente absorba calor y produzca trabajo.

(Q) en trabajo mecánico (W). Esto se conoce como **Segundo Principio de la Termodinámica**, y si bien puede expresarse de diferentes maneras, en definitiva significa que el calor (Q) es una forma de energía “de menor calidad” que las otras. El calor (Q) no puede aprovecharse completamente como trabajo.

Además de conocer cómo se transforma la energía en sus diferentes formas: Energía Interna (U), trabajo mecánico (W) y calor (Q) cuando ocurre una transformación termodinámica; interesa saber si un proceso ocurrirá espontáneamente o no. Ya dijimos que el calor fluye espontáneamente desde el cuerpo más caliente al más frío, y también dijimos que cuando un gas se expande espontáneamente, disminuye su temperatura. Por la experiencia cotidiana nos resulta obvio y evidente que nunca pasa calor espontáneamente desde un cuerpo frío a uno más caliente, y tampoco pasa, espontáneamente, que de pronto un gas se contraiga y se caliente. Entonces, en estos ejemplos es previsible en qué sentido ocurrirán espontáneamente estas transformaciones; el problema es que hay infinidad de situaciones en que no es tan evidente ni obvio en qué sentido ocurrirán espontáneamente. Aquí aparece la utilidad de otra función de estado llamada **entropía (S)**, ya que en los procesos espontáneos la entropía del universo aumenta, en los sistemas en equilibrio la entropía no cambia, y en los que ocurren en sentido contrario al espontáneo, la entropía del universo disminuye.

Entropía

La palabra entropía la procede del griego y significa evolución o transformación.

El segundo principio de la termodinámica nos dice que la Naturaleza impone una limitación: no es posible convertir todo el calor en trabajo mecánico; entonces, decíamos, en termodinámica, resulta sumamente útil conocer alguna función de estado que permita determinar la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo. Esa magnitud, esa función de estado se denomina **entropía (S)**. Repetimos: La entropía (S) es una propiedad extensiva y siempre aumenta en las evoluciones espontáneas de los sistemas termodinámicos. En los procesos reversibles su variación vale cero.

La entropía se calcula aplicado la siguiente ecuación:

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{dq_{rev}}{T}$$

Y esto se lee: La entropía del estado B (estado final) es igual a la entropía del estado A (estado inicial) más la integral entre A y B del cociente entre el diferencial del calor intercambiado en condiciones reversibles y la temperatura en escala absoluta a la que ocurrió el intercambio de calor.

Para un proceso reversible, los cambios en esta propiedad están dados por:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Esta es una relación muy importante y útil que puede escribirse de muchas maneras equivalentes, como por ejemplo pasando T multiplicando a la izquierda y relacionando Q con la Primera Ley de la Termodinámica, se obtiene

$$TdS = \delta Q$$

$$TdS = dU - \delta W$$

Si el único parámetro externo de relieve es el volumen V del sistema, entonces el trabajo realizado sobre el mismo es $\delta W = -pdV$ si su presión media es p. En este caso se reduce a

$$TdS = dU + pdV$$

Entonces, el cambio de entropía de cualquier sistema y su ambiente considerados como un todo (es decir, el universo), cuando evoluciona espontáneamente es positivo y se aproxima a cero para cualquier proceso que se aproxime a la reversibilidad. Todos los procesos naturales dan por resultado un incremento de la entropía total del universo. La expresión matemática de la segunda ley es simplemente:

$$\Delta S_{total} \geq 0$$

Para decirlo con otras palabras, la segunda ley de la termodinámica afirma que en un sistema aislado el paso desde un estado A a un estado B sólo es posible si $S_B \geq S_A$ y que es imposible en

Interpretación física de la entropía y de la Segunda Ley de la Termodinámica

Ludwig Eduard Boltzmann introdujo la definición de entropía de un sistema como la medida de su nivel de desorden. La evaluación del grado de desorden de las partículas de un sistema puede hacerse referido a distintas variables, como por ejemplo, respecto a los niveles de energía, respecto a la posición del espacio, respecto al impulso, etc. Así, la significación física de la entropía, S, del estado de un sistema es la medida de la degeneración de este estado, es decir, del número de configuraciones diferentes a escala microscópica correspondientes a este estado a escala macroscópica, y por tanto, del desorden del estado del sistema.

La entropía (S) es una medida cuantitativa del desorden.

Todo sistema, en un estado dado, no cesa de cambiar, a escala microscópica, de una a otra configuración correspondiente a su estado, y este conjunto de configuraciones es el que permite definir el estado del sistema. Por lo tanto, es necesario un intervalo de tiempo Δt , no infinitamente pequeño para poder determinar el estado del sistema, es decir, las complejiones a las que puede acceder. En consecuencia no es posible hablar del valor instantáneo de la entropía, puesto que, por su propia naturaleza, requiere de un intervalo de tiempo para determinarla.

sentido contrario. En el caso que $S_B = S_A$ es posible pasar tanto de A a B como de B a A, y el proceso se denomina reversible.

Cuando ΔS es igual a 0 ($\Delta S = 0$), el proceso es reversible y el sistema se encuentra en estado de equilibrio.

Cuando ΔS es mayor que 0 ($\Delta S > 0$), el proceso es espontáneo.

Cuando ΔS es menor que 0 ($\Delta S < 0$), el proceso es improbable.

Entonces, recapitulando, podemos decir que en un proceso irreversible, siempre aumenta la entropía del universo y siempre se desperdicia cierta capacidad de producir trabajo.

Para redondear este tema de la entropía (S) y la capacidad o falta de capacidad de convertir calos (Q) en trabajo mecánico (W), les proponemos estos experimentos mentales: Imaginen dos recipientes comunicados por una válvula, uno de ellos con un gas a elevada presión y el otro a presión atmosférica, al abrir la válvula el gas contenido en el recipiente a presión pasará al otro recipiente hasta que se igualen las presiones. Este proceso es espontáneo por lo que la entropía global. El primer principio de la termodinámica nos indica que si mantenemos la temperatura del proceso constante y los depósitos son adiabáticos, la energía se conservará, ya que la energía interna del sistema no cambia. Y al mismo tiempo podemos intuir que en este proceso podríamos haber producido un trabajo, pero que llegado el estado final ya no lo podremos realizar. En efecto, la energía se ha conservado en este proceso, pero podríamos decir que se ha degradado, porque en el estado inicial teníamos la posibilidad de producir trabajo, mientras que una vez producido el proceso irreversible ya no es cierto.

Otro ejemplo: Cuando un cuerpo a elevada temperatura lo dejamos interaccionar en un ambiente frío, evolucionando hasta la temperatura del ambiente. Este es un proceso espontáneo, irreversible, en el que crece la entropía global. En este ejemplo la energía ha pasado del cuerpo al ambiente, conservándose de manera global, pero hemos perdido la posibilidad de ceder ese calor a una máquina térmica produciendo trabajo, y cediendo finalmente calor al ambiente.

Y otro ejemplo más de cómo puede perderse la posibilidad de producir trabajo: Imaginen un cuerpo que, desde una cierta altura, cae hasta el suelo. En este proceso la energía potencial del cuerpo en virtud de su altura, se ha transformado en energía cinética en su caída, transformándose finalmente en aumentar la temperatura del cuerpo. También se trata de un proceso espontáneo con aumento de entropía, en donde hemos perdido la posibilidad de producir un trabajo. Si hubiésemos dispuesto un cable en el cuerpo, por medio de una polea, podíamos haber utilizado la energía de la caída para elevar una carga.

En resumen, relacionando estos ejemplos citados, podemos decir que el segundo principio de la termodinámica establece que en el sentido de los procesos espontáneos va en el sentido de las temperaturas decrecientes, de las presiones decrecientes, de las alturas decrecientes. En definitiva, el segundo principio de la termodinámica limita el sentido decreciente de las propiedades intensivas del sistema que son las que producen trabajo. Recordamos en este punto que el trabajo procede siempre de una diferencia en una propiedad intensiva. Una diferencia de presiones (Δp) produce movimiento en un fluido capaz de producir trabajo, una

diferencia de temperaturas (ΔT) produce un flujo de calor que puede producir trabajo, una diferencia de alturas (Δh) produce un movimiento en los cuerpos capaz de producir trabajo, etc. Como conclusión podemos decir que el segundo principio de la termodinámica nos dice que en los procesos espontáneos, que son los que vemos todos los días la naturaleza, se disminuye inexorablemente la capacidad de producir trabajo, debido a la degradación de la energía producida por las irreversibilidades. Desde este punto de vista, se dice, que el primer principio de la termodinámica es el principio de la conservación de la energía o de la cantidad de energía, mientras que el segundo es el principio de la degradación de la energía o de la calidad de la energía

Hasta ahora hemos mencionado varias funciones de estado: presión, volumen, temperatura, energía interna (U) y entropía (S); y ahora introduciremos una nueva función de estado llamada **entalpía** (H):

Recordemos que anteriormente, formalizamos la expresión matemática del primer Principio, a través de esta ecuación:

$$\Delta U = Q - W$$

A partir de ella, reordenando y despejando Q , obtenemos la expresión:

$$Q = \Delta U + W$$

Esta expresión que nos permite calcular el calor que se transfiere en un proceso termodinámico, permite definir una nueva magnitud termodinámica que se denomina **entalpía** y cuyo símbolo es H , tal que:

$$H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

Entalpía

Entalpía (H) es una magnitud termodinámica cuya variación expresa la cantidad de energía absorbida o cedida en forma de calor por un sistema termodinámico durante una transformación isobárica

La entalpía (H) es una magnitud termodinámica, que como tal, es una función de estado, por lo cual su valor sólo depende del estado del sistema y su variación (ΔH) dependerá del estado inicial y el final del sistema.

Para calcular el cambio entálpico en un proceso termodinámico usaremos la ecuación:

$$\Delta H = \Delta U + W$$

Y dado que: $W = P\Delta V$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Esta última expresión, nos permite calcular el cambio de entalpía en un proceso termodinámico a presión (P) constante.

Otro concepto importante es el de **trabajo útil**: Se define trabajo útil ($W_{\text{útil}}$) a todo trabajo diferente del de expansión o el de compresión, *por ejemplo el trabajo del paso de solutos de un lado a otro de una membrana*, y se calcula como la diferencia entre el trabajo total (W_{total}) menos el de expansión ($W_{\text{expansión}}$) a presión constante.

Trabajo útil

Trabajo útil ($W_{\text{útil}}$) se refiere a todo tipo de trabajo distinto del de expansión ($W_{\text{expansión}}$). Ejemplos de trabajo útil son el trabajo mecánico producido por el vapor generado a partir de la combustión del petróleo, el trabajo eléctrico que se puede obtener de una celda electroquímica, el trabajo magnético y el trabajo superficial, etc.

$$W_{\text{útil}} = W_{\text{total}} - W_{\text{expansión}} = W - P\Delta V$$

Sigamos la deducción que viene; ya definimos el cambio entálpico como

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Ahora reemplacemos a ΔU por la expresión que conocemos:

$$\Delta U = Q - W$$

Entonces

$$\Delta H = Q - (W_{\text{útil}} + P\Delta V)$$

Entonces, cuando no hay ni compresión ni expansión:

$$\Delta H = Q - W_{\text{útil}}$$

Esta nueva expresión del cambio entálpico, tiene aplicación en los casos en que el sistema realiza un trabajo útil donde se exceptúa al trabajo de expansión $P \Delta V$

Así mismo, cuando un sistema realiza un trabajo de expansión, $P \cdot \Delta V$ a presión constante y no realiza un trabajo útil ($W_{\text{util}} = 0$), el cambio entálpico resultará igual a:

$$\Delta H = Q$$

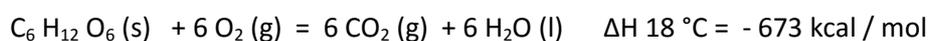
Es decir, cuando un sistema realiza una transformación a presión constante, no realiza trabajo útil y en ese caso, el cambio de entalpía es igual al calor que se transfiere durante la transformación.

Una aplicación interesante de esta última equivalencia se da en las reacciones químicas, en donde el cambio de entalpía es igual al calor transferido, y estas son las condiciones en que ocurren la mayor parte de las reacciones químicas en recipientes abiertos, a presión atmosférica y a cierta temperatura.

Así el cambio entálpico asociado a una reacción química, da cuenta de la energía calórica que se absorbe o se desprende de la reacción.

El calor de reacción es la cantidad de calor que se absorbe o se desprende cuando ocurre una reacción química, o para decirlo más técnicamente, el calor que se absorbe o se desprende al reaccionar varias sustancias en las cantidades estequiométricas que figuran en la reacción y a la temperatura constante especificada.

La entalpía es una función de estado y como tal, sólo depende de los estados inicial y final del sistema. Se consignó que $\Delta H = Q$ y se aplica a las reacciones químicas del metabolismo ya que los sistemas biológicos se encuentran en reposo, no se están comprimiendo ni expandiendo. Por ello, el cambio de entalpía puede utilizarse en la valoración energética de alimentos. Por ejemplo: la oxidación completa de un mol de glucosa, tiene un cambio entálpico a 18 °C de -673 kcal/mol , según la ecuación siguiente:



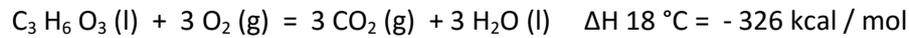
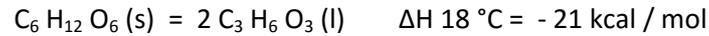
Reacciones endotérmicas y exotérmicas

Quando ocurre una reacción química en un sistema, la temperatura del mismo inmediatamente después de que la reacción ocurre será diferente a la inicial. Para que el sistema retome su temperatura original se debe establecer un flujo de calor desde o hacia el sistema. Si el sistema está más caliente después de la reacción, el calor debe fluir hacia los alrededores y se dice que la reacción es **exotérmica**. Si el sistema está más frío después de la reacción, entonces el flujo de calor fluirá hacia el sistema y se dice que la reacción es **endotérmica**.

Ley de Hess

En una transformación química a presión constante y a una temperatura determinada y sin trabajo útil, la cantidad de calor absorbida o desprendida de las sustancias reactivas y productos, depende de sus estados inicial y final y no depende de los pasos intermedios de la transformación..

Si medimos los cambios entálpicos de la combustión de un mol de glucosa en dos pasos, nos dará la misma cifra. Esto es, midiendo el ΔH de la transformación de glucosa en ácido láctico y la de ácido láctico en dióxido de carbono más agua, la suma nos dará la misma cifra anterior:



La variación de entalpía total es:

$$\Delta H \text{ total} = 2 \cdot (- 326 \text{ kcal / mol}) + (- 21 \text{ kcal / mol}) = - 673 \text{ kcal / mol}$$

Comprobamos así, que la ΔH sólo depende del estado inicial y final del sistema de reacción y no del camino de la reacción.

Ahora vamos a analizar lo siguiente: ya dijimos que en todo proceso espontáneo la entropía (S) del universo aumenta, pero en ocasiones conviene sólo considerar los parámetros del sistema, sin verificar los parámetros del entorno. En este contexto (sin evaluar al universo sino sólo evaluando nuestro sistema), ¿cómo se puede predecir la espontaneidad de una transformación termodinámica? Aquí aparece a nuestro auxilio el concepto de **energía libre de Gibbs (G)**.

En los sistemas biológicos, es de interés la energía interna que le es “útil” al sistema. Esta magnitud se denomina energía libre de Gibbs (G), llamada así en honor al químico norteamericano Josiah Willard Gibbs; y su medición tiene sentido como función de estado, es decir, que interesa el cambio o variación de G (ΔG) y no su valor absoluto.

La ecuación de Gibbs, nos permite integrar a la energía libre, las magnitudes termodinámicas más importantes que hemos visto hasta aquí.

La ecuación de Gibbs expresa:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para transformaciones a presión y temperatura constantes. La segunda ley de la termodinámica postula que una reacción química espontánea hace que la entropía del universo aumente, así mismo, está en función de la entropía de alrededor y del sistema. Por lo general solo importa lo que ocurre en el sistema en estudio y; por otro lado el cálculo de la entropía de alrededores puede ser complicado. Por esta razón fue necesario otra función termodinámica, la energía libre de Gibbs, que sirva para calcular si una reacción ocurre de forma espontánea tomando en cuenta solo las variables del sistema.

Se puede enunciar así: La variación de energía útil de un sistema en una transformación es igual a la variación en su contenido calórico o entálpico menos el producto de la temperatura absoluta por el cambio de entropía.

Si un proceso termodinámico ocurre a temperatura y presión constantes, podemos expresar la ecuación de Gibbs, del modo que sigue:

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

Esta última expresión es muy versátil para su aplicación en procesos que ocurren en seres vivos y en experimentos de laboratorio.

Analicemos un proceso reversible a presión y temperatura constantes y cómo aplicaríamos esta ecuación.

Sigamos la deducción:

De la expresión $\Delta S = Q / T$ podemos despejar Q así: $Q = T \cdot \Delta S$

De la expresión $\Delta U = Q - W$ podemos despejar Q así: $Q = \Delta U + W$

Deducimos: $T \cdot \Delta S = \Delta U + W$

Siendo un proceso reversible, $\Delta S = 0$ entonces $\Delta U + W = 0$ entonces $\Delta U = -W$

En la expresión $\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$ podemos reemplazar:

$$\Delta G = -W + P\Delta V - T\Delta S$$

Si recordamos que un W útil resulta de la diferencia entre el W total y el W de expansión:

$$W_{\text{util}} = W_{\text{total}} - W_{\text{expansión}} = W_{\text{total}} - P\Delta V$$

Por lo tanto: $\Delta G = -W + P \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S$

Si la transformación es reversible, $\Delta S = 0$

La expresión final es:

$$\Delta G = -W_{\text{util}}$$

A partir de esta expresión podemos concluir: Cuando en un sistema ocurre una transformación termodinámica reversible a presión y temperatura constantes, la variación de energía libre (ΔG) es igual al trabajo útil reversible cambiado de signo ($-W_{\text{util}}$).

$$\Delta G = -W_u$$

Si el sistema sólo realiza un trabajo de expansión, como la $W_{\text{útil}} = 0$, en ese caso, el cambio de energía libre es nulo (ΔG)

$$\Delta G = 0$$

Este análisis nos es muy útil en cuanto a su aplicación a los sistemas biológicos, ya que las transformaciones que ocurren en ellos, por lo general, ocurren a temperatura y presión constantes y esto hace posible “predecir” en qué dirección tendrá lugar la transformación.

Esto se debe a una comprobación experimental de Josiah W. Gibbs que lo llevó a afirmar: *En condiciones de presión y temperatura constantes, todos los sistemas que sufren transformaciones, ocurren de manera tal que la energía libre tiende a reducirse a un mínimo.*

Así por ejemplo, una reacción metabólica que ocurre a presión y temperatura constantes en un sistema biológico, interesa el cambio de energía libre (ΔG) entre los reactivos y los productos. En esta aplicación, el cambio de energía libre se expresará:

$$\Delta G = G_{\text{productos}} - G_{\text{reactivos}}$$

Podemos generalizar aún más esta ley de Gibbs y expresar:

Cuando la transformación de un sistema cursa a temperatura y presión constantes, si ocurre:

Con $\Delta G < 0$ (negativa), es un proceso espontáneo en la dirección de la disminución de G .

Con $\Delta G > 0$ (positiva), es un proceso que no puede ocurrir espontáneamente.

Con $\Delta G = 0$ (nula), el sistema está en equilibrio.

Es importante re-significar el concepto del término “libre”, puesto que energía libre significa energía “útil o disponible para realizar un trabajo”. Luego, si un proceso ocurre con gasto de energía libre ($\Delta G < 0$ o negativo) esto garantiza que el proceso es espontáneo a la temperatura dada.

Experimentalmente, se han podido medir valores de energía libre bajo ciertas condiciones, llamadas estándares (G^0); si se trata de un gas a temperatura ambiente, se mide su G^0 a 1 atmósfera de presión. Si es una sustancia líquida debe encontrarse al estado puro. Si es una disolución, su concentración debe ser 1 molar y si se trata de un elemento químico, debe estar en su forma alotrópica más abundante a 25 °C y a 1 atmósfera de presión.

Cuando la energía libre es útil permite predecir cuándo un proceso es espontáneo ($\Delta G < 0$) Pero a la vez, para predecir el signo de ΔG , hay que conocer los valores y signos de ΔH y de ΔS .

Veamos las cuatro posibilidades:

Cuando ΔH y ΔS son positivos (proceso endotérmico y con aumento del desorden), ΔG será negativo solamente cuando el término $T \cdot \Delta S > 0$. Esta condición se cumple a altas temperaturas.

Cuando ΔH es positivo y ΔS es negativo, o sea que el proceso es endotérmico y con tendencia a aumentar el orden, entonces, ΔG será siempre positivo a cualquier temperatura.

Si ΔH es negativo (proceso exotérmico) y ΔS es positivo (aumenta el desorden molecular), entonces ΔG será negativo independientemente de la temperatura.

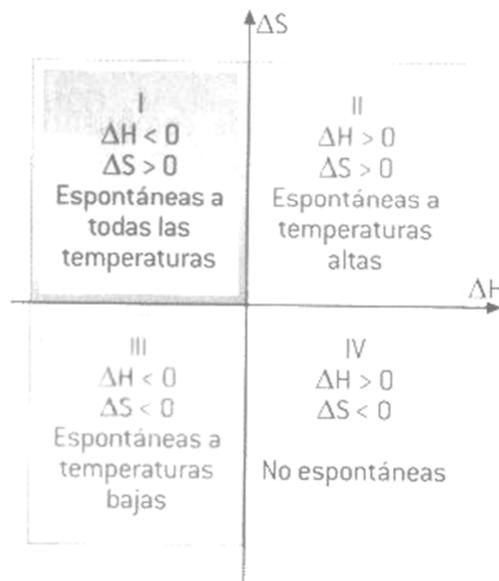
Si ΔH es negativo (proceso exotérmico) y ΔS es negativo (disminuye el desorden molecular), entonces ΔG será negativo sólo cuando el término $T \cdot \Delta S$ sea de menor magnitud que ΔH . Esta condición se cumple a bajas temperaturas.

$$\Delta G = \Delta H - (T \cdot \Delta S)$$

Situaciones posibles:

si ΔH es (+)	y ΔS es (+)	ΔG será (-) a altas T°
si ΔH es (+)	y ΔS es (-)	ΔG será (+)
si ΔH es (-)	y ΔS es (+)	ΔG será (-)
si ΔH es (-)	y ΔS es (-)	ΔG será (-) a bajas T°

$\Delta G < 0$ proceso espontáneo en el sentido directo
 $\Delta G = 0$ estado de equilibrio (p.c. cambios de fase)
 $\Delta G > 0$ proceso espontáneo en el sentido inverso



Otra aplicación importante de la ecuación de Gibbs es en los cambios de fase. Así cuando el sistema está a la temperatura de la transición de fase (por ejemplo en el Punto de fusión o en el Punto de ebullición) el sistema está en equilibrio, por lo que la ecuación de Gibbs se expresa:

$$\Delta G = 0$$

$$0 = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Bien, hasta ahora hemos estado analizando sistemas termodinámicos que parecen alejados de los sistemas biológicos, pero queremos decir que esa lejanía es aparente. Todas las leyes termodinámicas se aplican a los sistemas biológicos, y esto se basa en **la ley de van't Hoff**, ya que esta ley nos enseña que el soluto componente de una solución se comporta como si fuera un gas; y los sistemas biológicos son, básicamente, sistemas de soluciones de distintos solutos (iones, moléculas neutras, macromoléculas)

De acuerdo con la teoría cinética de los gases, las moléculas del soluto están distribuidas en el volumen de la solución que las contiene y se desplazan como moléculas de un gas. Su energía cinética aumenta con la temperatura y la presión osmótica depende de esa energía y del volumen, como ocurre también con los gases. El enunciado de la ley establece que: “la presión osmótica de una solución, su temperatura y el número de moles de soluto están ligados por la misma relación que existe entre análogas magnitudes en el caso de un gas”.

La relación se estableció como sigue:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Reemplazando los términos anteriores y ahora aplicándolo a las soluciones, (y recordando que π es la presión osmótica) tenemos que:

$$\pi V (\text{de la solución}) = n \cdot R \cdot T$$

Introduciendo algunas modificaciones en la ecuación anterior y haciéndola útil en la práctica se tiene que:

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

Bibliografía

- ABBOTT, M.M., VANNESS, H.C., (1991): Termodinámica. 2a. ed. México: McGraw-Hill.
- CALLEN, H.B., (1985): Thermodynamics. New York: Wiley & Sons.
- REIF, F., (1983): Berkeley physics course - volumen 5. Barcelona: Reverté.
- THELLIER, M., RIPOLL, C., (1992): Bases Thermodynamiques de la Biologie Cellulaire. Paris: Masson.
- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, Fundamentos de Termodinámica Técnica, Barcelona, Reverté, 1993.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, Thermodynamics. From concepts to applications, London, PrenticeHall, 1995.
- J. M. SEGURA, Termodinámica Técnica, Madrid, AC, 1980
- K. WARK, Termodinámica (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill
- SEARS, M. y col. Física Universitaria. Tomos 1 y 2. 1.999. Pearson.
- PARISI, M. Temas de Biofísica. 2001. Mc Garw Hill.
- FRUMENTO, A. Biofísica. 3ª edición. 1995. Mosby-Doyna Libros.
- DVORKIN, M.A.; CARDINALI, D.P. Best & Taylor Bases Fisiológicas de la Práctica Médica. 13ª edición en español. 2003. Ed. Médica Panamericana.
- LODYSH, H y col Biología Celular y Molecular. 4ª edición. 2002. Ed. Médica Panamericana.
- HEWITT, R. Física Conceptual. 2000. Pearson.
- GETTYS, E. Física Clásica y Moderna. 1.991. Mc Graw Hill.
- SERWAY. Física. Tomos 1 y 2. 1998. Mc Graw Hill.
- BARROW, G. M. Química Física. Tomo 1. 3ª edición. 1975. Ed. Reverté