
TERMODINÁMICA Y SUS APLICACIONES A LOS SERES VIVOS

La **termodinámica** es una rama de la física que estudia los efectos de los cambios de la temperatura, presión y volumen de los sistemas físicos a un nivel macroscópico. Aproximadamente, [calor](#) significa "energía en tránsito" y dinámica se refiere al "movimiento", por lo que, en esencia, la termodinámica estudia la circulación de la energía y cómo la energía infunde movimiento. La termodinámica se desarrolló a partir de la necesidad de aumentar la eficiencia de las primeras [máquinas de vapor](#).

SISTEMA TERMODINÁMICO

Se define como una cantidad de materia limitada por una superficie cerrada.

Los cuerpos que no forman parte del sistema se llama: Medio exterior o medio ambiente, también se le llama alrededores.

Por consiguiente un sistema se separa de su medio ambiente con ayuda de su superficie límite, esto implica que todo sistema termodinámico interactúa con su medio ambiente a través de su superficie límite

Para poder entender las magnitudes involucradas se hace necesario definir los conceptos de **interacciones**, **sistema** y **estado** de un sistema.

Interacciones

a) Interacción Mecánica

El sistema realiza trabajo sobre el medio ambiente, o el medio ambiente realiza trabajo sobre el sistema

b) Interacción Térmica

Consiste en el intercambio de calor entre partes del mismo sistema o entre el sistema con el medio exterior.

Sistemas.

Se puede definir un **sistema** como un conjunto de materia, que está limitado por una superficie, que le pone el observador, real o imaginaria. Si en el sistema no entra ni sale materia, se dice que se trata de un **sistema cerrado**, o **sistema aislado** si no hay intercambio de materia y energía, dependiendo del caso. En la naturaleza, encontrar un sistema estrictamente aislado es, por lo que sabemos, imposible, pero podemos hacer aproximaciones. Un sistema del que sale y/o entra materia, recibe el nombre de **abierto**.

Sistemas Termodinámicos

- a) **Sistema abierto:** cuando el sistema puede hacer intercambio de materia con el medio exterior. Hay interacción de masa, ejemplo: los flujos de gas y vapor en las turbinas y tuberías.
- b) **Sistema cerrado:** si la materia no sale fuera de los límites del sistema. No hay intercambio de masa, ejemplo: un reloj de cuerda, no introducimos ni sacamos materia de él. Solo precisa un aporte de energía que emplea para medir el tiempo.
- c) **Sistema aislado:** aquel que no tiene intercambio ni de energía, ni de materia con el medio ambiente. Éste es un sistema cerrado, ejemplo: un termo lleno de comida caliente es una aproximación, ya que el envase no permite el intercambio de materia e intenta impedir que la energía (*calor*) salga de él.
- d) **Sistema adiabático:** aquel que no puede hacer intercambio de calor con el medio exterior.

Medio externo o medio ambiente

Se llama **medio externo o ambiente** a todo aquello que no está en el sistema pero que puede influir en él.

Todo sistema está rodeado por su medio ambiente, y la unión de ambos forma el universo, podemos escribir:

$$\text{UNIVERSO} = \text{SISTEMA} + \text{MEDIO AMBIENTE}$$

Estado de un sistema termodinámico

Un sistema termodinámico queda especificado cuando se conocen las coordenadas termodinámicas o variables de estado, las que usualmente pueden ser observadas cuantitativamente.

Entre las principales coordenadas termodinámicas se pueden citar:

- a) La temperatura absoluta
- b) La presión absoluta
- c) El volumen específico

Presión: está considerada por la interacción de las moléculas del sistema y la superficie límite, es numéricamente igual a la fuerza que actúa en una unidad de área en la superficie del sistema, dirigida según la normal a ésta.

Según la teoría cinético-molecular la presión en un gas está dada por:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m\bar{v}^2}{2}$$

Donde: n : número de moléculas por unidad de volumen

m : masa de la molécula

\bar{v}^2 : velocidad media cuadrática del movimiento de traslación de las moléculas.

Volumen específico: es el volumen por unidad de masa de la sustancia. Para una sustancia homogénea el volumen específico está dado por:

$$v = \frac{V}{m} \quad \text{o} \quad v = \frac{1}{\rho}$$

Donde: V : volumen del cuerpo

m : masa del sistema o cuerpo

ρ : densidad del sistema o cuerpo.

Temperatura: es una magnitud que caracteriza el grado de calentamiento de un cuerpo. Según la teoría cinético-molecular “*La temperatura de un cuerpo es una magnitud proporcional a la energía cinética media de las moléculas que la constituyen*”, es decir:

$$E_k = \frac{3}{2} K_B T$$

Donde: E_k : Energía cinética media

K_B : Constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23} \text{J/}^\circ\text{K}$

T : Temperatura absoluta

Esta relación es válida para cualquier sustancia cuyos átomos o moléculas tienen su movimiento a las leyes de Newton.

EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Se produce cuando las coordenadas termodinámicas son constantes en el tiempo, e iguales en todos los puntos del sistema.

Cuando se trata de sistemas heterogéneos cada parte constituyente se encuentra en equilibrio termodinámico.

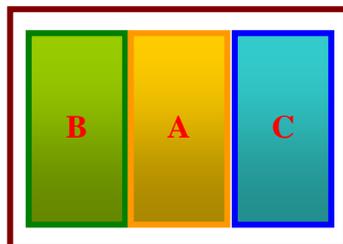
EQUILIBRIO TÉRMICO

El equilibrio térmico se presenta cuando dos cuerpos con temperaturas diferentes se ponen en contacto, y el que tiene mayor temperatura cede calor al que tiene más baja, hasta que ambos alcanzan la misma temperatura.

Si dos sistemas se encuentran en equilibrio térmico se dice que tienen la misma [temperatura](#). Entonces se puede definir la temperatura como una propiedad que permite determinar si un sistema se encuentra o no en equilibrio térmico con otro sistema.

LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA

Establece “**Si dos sistemas A y B están en equilibrio termodinámico y B está en equilibrio termodinámico con C, entonces A y C a su vez en equilibrio termodinámico**”.



Es decir una vez que se ha alcanzado el equilibrio térmico si:

$$T_B = T_A \quad \text{y} \quad T_A = T_C$$

Se sigue inmediatamente en virtud de la Ley Cero de la termodinámica que:

$$T_B = T_C$$

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La Primera Ley de la Termodinámica, es un enunciado del Principio de la Conservación de la Energía, donde se afirma:

“El intercambio total de energía a través de los límites de un sistema es igual a la variación de energía del sistema”.

Para estos fines es suficiente considerar dos tipos de energía, que se transfiere a través de una superficie que contiene a un sistema termodinámico, estos tipos son:

- a) El trabajo que el sistema realiza (tiene un valor positivo ya que se trata de una expansión), o al trabajo que el sistema recibe (tiene un valor negativo por tratarse de una compresión).
- b) El calor que se transmite por conducción o por radiación. La cantidad de calor es positivo cuando el sistema absorbe calor y negativo cuando el sistema “pierde” calor.

En efecto, desde el punto de vista de la conservación de la energía, cada vez que se transmite energía a un sistema, la energía de éste aumenta en una cantidad exactamente igual a la energía total transmitida.

Si U_1 : representa la energía del sistema al inicio de una transformación.

U_2 : la energía en el estado final de la transformación.

Q : Calor total que fluye al sistema durante el proceso.

W_{sist} : Trabajo realizado por el sistema durante la transformación.

Entonces el aumento de energía del sistema es $U_2 - U_1$ y es igual a:

$$U_2 - U_1 = Q - W_{sist.} \quad (1)$$

Esta es la ecuación de la Primera Ley de la Termodinámica

Llamaremos U energía interna del sistema en lugar de energía simplemente puesto que:

$$W_{sist.} = -W_{ext.} \quad (2)$$

De la ecuación (1) se puede escribir:

$$U_2 - U_1 = Q + W_{ext.} \quad (3)$$

De esta forma la **Primera Ley de la Termodinámica** la podemos enunciar:

“La variación de la energía interna de un sistema al pasar éste de un estado inicial a otro final es igual a la suma de la cantidad de calor que se transmite al sistema y el trabajo que las fuerzas exteriores realizan sobre el sistema”

Las ecuaciones (1) y (3) toman el siguiente aspecto siendo $\Delta U = U_2 - U_1$, la variación de la energía interna:

$$\Delta U = Q - W_{sist.} \quad (4)$$

$$\Delta U = Q + W_{ext.} \quad (5)$$

Debe tenerse muy en cuenta que:

- a) La energía interna es sólo función del estado del sistema teniéndose claro que el término “**estado**” implica estado de equilibrio termodinámico, y no depende de su historia anterior.
- b) La variación de la energía interna es la misma, cualquiera sean los caminos recorridos para llevar a un sistema desde un estado inicial a otro final en cualquier tipo de proceso, la condición necesaria es que los puntos iniciales y final sean los mismos para todos los caminos recorridos, por eso se dice que la energía interna es una función “punto” y queda expresado por una ecuación diferencial.

De esta manera para una transformación infinitesimal la primera ley de la termodinámica resulta:

$$dU = d'Q - d'W_{sist.} \quad (6)$$

$$dU = d'Q + d'W_{exter.} \quad (7)$$

Es decir aunque $d'Q$ y $d'W$ son ambos diferenciales inexactos, su diferencial dU es una diferencial exacta.

- c) La energía interna de un gas ideal es únicamente función de la temperatura y a una temperatura dada, es la misma si el gas ocupa un volumen grande como si ocupa uno pequeño o cuando está sometido a presiones diferentes. Esto nos permite afirmar que a temperatura constante, la energía interna de un gas ideal es independiente del volumen, o de la densidad y de la presión.
- d) La energía interna de un sistema no puede identificarse ni con el trabajo, ni con el calor, estos términos se usan únicamente vinculados a un flujo o intercambio de energía entre un sistema y su medio ambiente.

- e) Cuando un sistema realiza un ciclo: $U_2 = U_1$ de la ecuación (4):

$$Q = W_{sist.} \quad (8)$$

Esto significa que el calor total que entra al sistema, es igual al trabajo total que realiza el sistema, este resultado indica que es imposible construir una máquina cíclica que operando en un número cualquiera de ciclos entregue energía en forma de trabajo mayor que la absorbida en forma de calor. Una máquina que realiza este tipo de transformación se llama **móvil perpetuo de primera especie**. Pero la evidencia experimental señala que es imposible construir tal máquina, por eso la primera ley de la termodinámica se enuncia diciendo que:

“No puede existir un móvil perpetuo”

Trabajo

El término trabajo, se refiere a una de las formas de intercambio de energía entre un sistema y su medio ambiente: es el resultado de la interacción mecánica del sistema con su medio ambiente.

Hay trabajo cuando cambia el estado de un sistema: éste cambio es producido por fuerzas externas y fuerzas internas, las primeras son las que ejerce el medio ambiente sobre el sistema, y las otras a son fuerzas ejercidas sobre las partes del sistema por otras partes del mismo sistema.

El trabajo en le termodinámica (similar a la mecánica) se determina por el resultado que se obtiene multiplicando la fuerza (externa o interna) que actúa sobre el sistema, por el camino de su acción.

Trabajo de expansión o “Trabajo del Sistema”

Se caracteriza por:

- dV es positivo y el sistema pasa de un volumen inicial (V_0) a otro final (V_f) que cumple con la relación $V_f > V_0$.
- El trabajo que llamamos $W_{sist.}$. Es positivo, esto indica que es el mismo sistema que produce el trabajo. Por eso al trabajo de expansión se le denomina también “trabajo del sistema”.

Su expresión matemática es:

$$W_{sist.} = \int_{V_0}^{V_f} PdV$$

Aquí el sistema entrega trabajo al medio ambiente ya que:

$W_{sist.}$ es positivo.

Trabajo de compresión o “Trabajo Externo”

Se caracteriza por:

- a) dV es negativo y el sistema pasa de un volumen inicial (V_o) a otro final (V_f), que cumple la relación $V_f < V_o$.
- b) El trabajo que llamamos $W_{ext.}$ es negativo, esto significa que el sistema no realiza trabajo, sino que para su comprensión se gasta el trabajo del exterior teniendo en cuenta la ecuación para el trabajo externo:

$$W_{ext.} = \int_{V_o}^{V_f} PdV$$

Aquí se entrega trabajo al sistema ya que $W_{ext.}$ es negativo.

$$W_{ext.} = -W_{sist.}$$

Transformación o proceso termodinámico

Se llama transformación o proceso a cualquier cambio del estado termodinámico de un sistema con el tiempo.

Isotransformaciones o Isoprocesos:

Muchos procesos están caracterizados por el hecho de que alguna variable de estado permanezca constante durante el proceso, a este tipo de transformaciones se les denomina **Isotransformaciones**

Y se pueden distinguir:

a) Transformación Isovolumétrica o Isocórica:

Son las transformaciones termodinámica que se cumplen permaneciendo constante el volumen del sistema

$$V = constante$$

b) Transformación Isobárica o Isopiética

Son las que transcurren permaneciendo constante la presión,

$$P = constante$$

c) Transformación Isotérmica

Son las transformaciones termodinámica que ocurren permaneciendo constante la temperatura

$$T = constante$$

Los procesos también se pueden caracterizar por el intercambio de energía con el medio ambiente, así tenemos:

d) Transformación Adiabática

Que se caracteriza por el hecho de que el sistema la cumple sin que se produzca intercambio de calor con su medio ambiente, o sea, **el calor Q no se suministra al sistema y no se extrae de este.**

La ecuación matemática de un proceso adiabático es:

$$Q = \int d'Q = 0 \quad (9)$$

También es útil definir las transformaciones cíclicas o ciclos. Un sistema realiza un ciclo cuando después de una serie de transformaciones vuelve a su estado inicial.

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Proceso o transformación Reversible

Tiene lugar cuando el sistema pasa de un estado inicial a otro final por sucesivos estados de equilibrio y da la posibilidad de que el sistema retorne a su estado inicial sin que el medio ambiente persista variación alguna.

De esta manera la condición necesaria y suficiente para que un proceso sea reversible es la de ser una sucesión de estados de equilibrio

Proceso o transformación Irreversible

Es aquel en el cual es imposible que el sistema retorne a su estado inicial sin que en el medio ambiente persista variación alguna. Una transformación irreversible no es una sucesión de estados de equilibrio: en el sentido directo son espontáneas pero su realización en sentido inverso (de manera que el sistema retorne a su estado inicial) requiere de una transformación compensadora en el medio ambiente (en los cuerpos externos) que hace que el estado de este sea diferente al inicial.

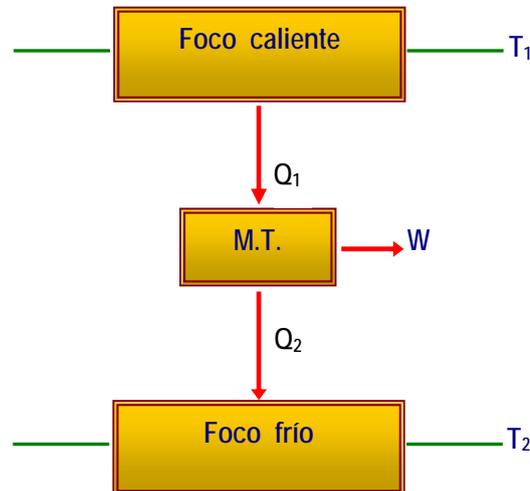
Las transformaciones irreversibles, como no son una sucesión de estados de equilibrio, no se pueden representar en los diagramas termodinámicos. Pero en la práctica lo que interesa generalmente es conocer las características integrales del paso del sistema desde el estado de equilibrio inicial a otro final, por eso toda transformación irreversible se puede sustituir por otra reversible que sea “**equivalente**” a aquella, es decir, que haga que el sistema pase del estado inicial al final de manera que el trabajo que haga al ocurrir esto y la cantidad de calor que absorban sea respectivamente:

$$W = W_{irrev.} \quad (1)$$

$$Q = Q_{irrev.}$$

Máquinas Térmicas

Entendemos por máquina térmica a todo mecanismo al cual se le suministra una cierta cantidad de calor Q_1 de un cuerpo a la temperatura T_1 (foco caliente), parte de esa cantidad de calor lo transforma en trabajo mecánico W y el resto que llamemos Q_2 lo cede a un cuerpo más frío a una temperatura T_2 (foco frío) repitiéndose el proceso cíclicamente.



Foco Caliente: llamado también emisor del calor, es el cuerpo que cede la energía en forma de calor al sistema termodinámico que se estudia.

Foco Frío: llamado receptor del calor, es el cuerpo que recibe la energía en forma de calor del sistema termodinámico que se estudia.

Agente de transformación: es la denominación que se le da al sistema termodinámico que cumple el ciclo en la instalación térmica.

En las máquinas o motores térmicos el agente de transformación recibe energía en forma de calor y parte de esta energía lo devuelve en forma de trabajo, en las instalaciones de refrigeración el agente de transformación recibe energía en forma de trabajo y transporta energía en forma de calor desde un cuerpo más frío a otro más caliente.

Existen diferentes tipos de motores térmicos como: la máquina de vapor, el motor de combustión interna, las turbinas de vapor y de gas, el motor de retropropulsión, etc.

APLICACIÓN DE LOS PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA A LOS SERES VIVOS:

La característica principal de los seres vivos que debe llamarnos la atención, a fin de analizarlos desde el punto de vista termodinámico, es la constancia de sus propiedades en comparación con las grandes transformaciones energéticas que ocurren en ellas. Esta constancia se refleja básicamente en la composición química. **A pesar de mantener constantes tales propiedades, los organismos vivos no son sistemas en equilibrio, pues no ocurriría en ellos ningún proceso.**

Los organismos vivos son sistemas abiertos que intercambian constantemente materia y energía con su entorno. **Los seres vivos no son por lo tanto, sistemas en equilibrio; no somos compatibles con la condición de equilibrio estático definido anteriormente.** Si se analizan en un momento dado, los contenidos de los diferentes elementos que participan en las reacciones que tienen lugar dentro del ser vivo, observaremos con asombro que casi todos los reactantes y productos permanecen estables en el tiempo; o sea, que a pesar del flujo constante de materia y energía, nuestras concentraciones permanecen constantes, estables en el tiempo, que parecieran que mantuviéramos un “equilibrio”.

Para resolver tal incongruencia conceptual, se ideó un concepto que algunos autores denominan *Estado Estable* y otros lo llaman *Equilibrio Fluido*, en donde las reacciones y transformaciones se están produciendo constantemente.

Si a un ser vivo se le priva del suministro de materia, su integridad en poco tiempo se verá comprometida. Pero un sistema biológico también pierde la capacidad para mantener su equilibrio fluido con el paso del tiempo, es decir, con el temido envejecimiento.

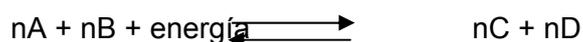
En resumen, podemos establecer que los organismos vivos somos sistemas termodinámicos abiertos que permanecemos en estado estable o de equilibrio fluido.

Primer Principio de la Termodinámica:

Este principio conocido también con el nombre de “**Principio de la Indestructibilidad o Conservación de la Energía**” fue formulado en 1842 por el joven médico alemán Robert Mayer, a raíz de sus investigaciones en los nativos de Java sobre la influencia del calor sobre los gases sanguíneos. A su vez, este principio fue demostrado experimentalmente por Joule en 1842 quien estableció la equivalencia entre calor y energía mecánica.

Este principio fundamental establece que “**la energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma**”. Este principio nos habla del contenido total de energía del Universo. Si consideramos la división arbitraria del Universo en sistema y entorno, el principio establece que la energía del sistema junto a la del entorno permanece constante. Si por ejemplo, en un sistema cerrado ocurre una transformación o proceso, ello conllevará a un cambio en la energía del sistema; en el entorno por lo tanto, deberá existir también un cambio energético similar, en la misma magnitud, de forma tal que la cantidad de energía del sistema más la del entorno permanezca constante.

Lo anterior, se puede analizar mejor en términos de una reacción química:



El principio establece que la energía absorbida en la reacción directa, es igual a la desprendida en la reacción inversa. La variación de energía en la reacción anterior vendrá dada por:

$$\Delta E = Q - W$$

donde: Q: calor y W: trabajo.

Así, cada vez que un sistema absorbe calor y ejecuta un trabajo, se producirá dentro del sistema un cambio en su energía que será igual a la cantidad de calor que el sistema absorbe, menos la cantidad de trabajo que el sistema realiza sobre su entorno. A este cambio de energía es lo que denominamos *cambio o variación de la energía interna*. Así, introducimos el concepto general de energía interna dentro de la 1ra ley de la termodinámica.

La energía interna de un sistema resulta de la suma de las energías correspondientes a la de traslación, rotación y vibración de las moléculas, la energía de los electrones de los átomos y la energía residente en los núcleos atómicos. Su determinación en cantidades absolutas es casi imposible con los medios actuales. Lo único que podemos medir es el *cambio* en la energía interna del sistema (ΔE), más que el valor absoluto de esta energía.

Así, en una reacción química no nos interesa si los productos tienen mayor o menor energía interna que los sustratos, sino cual es el cambio de energía ocurrido en el curso de la reacción.

La energía interna es una función de estado, y por lo tanto su variación (ΔE) es independiente de la ruta a través de la cual transcurre la transformación o proceso. No debemos olvidar tampoco, que esta 1ra ley de la termodinámica predice además como la energía se transforma de una forma a otra, o como se transfiere de un sistema a otro (o a su entorno) y viceversa.

Ahora bien, los procesos que tienen lugar en el interior de las células no transcurren a volumen constante (aunque son mínimos los cambios), pero si a presión constante. Una forma de trabajo (T) realizado por un sistema a presión constante, viene dada por el producto de la presión (P), por la variación de volumen (Δv) que tiene lugar:

$$W = P \cdot \Delta v$$

Si recordamos que: $\Delta E = Q - W$

Sustituyendo (T) por su respectivo valor queda que:

$$\Delta E = Q - P \cdot \Delta v$$

donde Q es el cambio o variación de calor ocurrido a presión constante.

Despejando Q nos queda que:

$$Q = \Delta E + P \cdot \Delta v$$

Ya que ΔE , P y Δv son funciones de estado, Q también es una función de estado.

Ahora bien, el cambio calórico ocurrido en estas circunstancias, o sea, a presión constante, se denomina con el término de **Variación de Entalpía**.

La entalpía constituye también una función de estado. Así, reescribiendo queda que:

$$\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta v$$

El valor de la variación de entalpía dependerá sólo del contenido calórico de los estados final e inicial del sistema, y no del camino a través del cual transcurre la transformación.

Como sea que, cuando las reacciones bioquímicas transcurren el cambio de volumen (Δv) que sucede es muy pequeño, y que prácticamente se puede considerar despreciable:

$$\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta v = 0$$

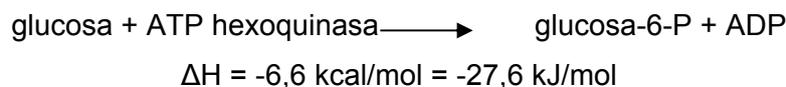
de donde:

$$\Delta H = \Delta E$$

Correspondiendo así el cambio de entalpía, al cambio de la energía interna del sistema. Pero de todos modos los cambios de volumen, aunque mínimos existen, pero siempre nos referiremos a los cambios calóricos como a cambios de entalpía.

Como sea que, el cambio de entalpía ocurrido en una reacción será característico para esa reacción, se va a denominar *entalpía de reacción*.

Por ejemplo, la reacción de fosforilación de la glucosa catalizada por la hexoquinasa tiene una entalpía de reacción de:



A partir de los conceptos descritos, se han originado dos grandes clasificaciones de las reacciones químicas:

1. Reacciones exotérmicas, como aquellas en la cual el sistema cede, libera calor al entorno, y por definición la variación de entalpía será negativa: $\Delta H < 0$
2. Reacciones endotérmicas, como aquellas en la cual el sistema gana, absorbe calor del entorno, y su variación de entalpía será positiva: $\Delta H > 0$

Las variaciones de entalpía que ocurren en las reacciones químicas ocurren bajo *estados o condiciones estándar del sistema*. Por lo tanto, hay que definir un estado termodinámico estándar, al cual se han de referir todas las medidas.

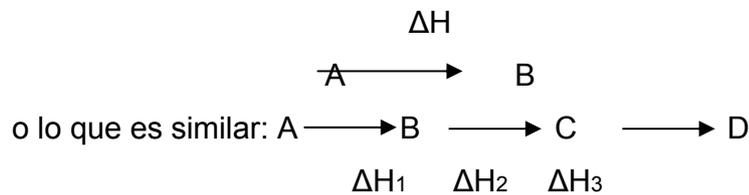
El estado termodinámico estándar biológico quedará definido bajo las siguientes condiciones:

- El estado estándar de una sustancia pura se define a 1 atmósfera de presión a 25°C (273° + 25°C = 298 °K).
- Para reacciones biológicas que están ocurriendo en solución acuosa, el estado estándar del producto o los reactantes estará definido a concentraciones de 1 molar. Los iones hidrógeno son una excepción a esta definición, puesto que la concentración 1 molar corresponde a un pH = 0, y a este pH los sistemas biológicos son inestables.
- El estado estándar de la concentración de iones hidrógeno se define a una concentración de 1×10^{-7} molar que corresponde a un pH de 7,0
- La entalpía estándar de formación de una sustancia a pH = 7,0 es la variación de entalpía asociada a la formación de 1 mol de sustancia a partir de sus elementos en estado estándar. En tal sentido, la ΔH para una reacción dada será:

$$\Delta H^{\circ f} = \sum \Delta H^{\circ f} \text{ productos} - \sum \Delta H^{\circ f} \text{ reactantes}$$

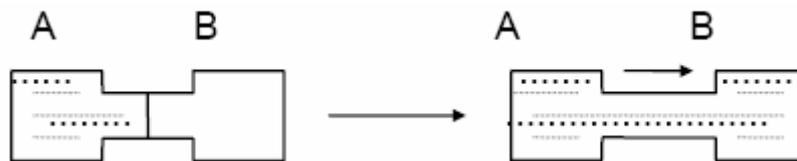
$\Delta H^{\circ f}$: indica la entalpía de formación de una sustancia en condiciones estándar.

Los cambios de calor generalmente se pueden detectar mediante un calorímetro adiabático, pero los cambios calóricos en las reacciones químicas son muy pequeños, por lo que resulta a veces difícil detectarlos. Para solventar tal situación, la reacción química en estudio se acopla a otras reacciones que aumentan el cambio de entalpía total; la entalpía total constituye así, la suma de los cambios de entalpía de las reacciones acopladas, ya que ello es una propiedad de las entalpías molares, es decir, que son aditivas. Este enunciado constituye la *Ley de Hess*. Así:



$$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Como observamos, las reacciones exotérmicas liberan calor; la energía calórica pasa de un cuerpo caliente hacia uno menos caliente; todos sabemos que el agua corre montaña abajo y no al revés; de igual forma, un bloque de hielo al derretirse absorbe calor del entorno, y en el ejemplo siguiente:



las moléculas de gas del recipiente ocurrió de A → B al quitar la barrera inicial entre los dos compartimientos.

¿Qué es lo que determina que un proceso evolucione espontáneamente en un sentido determinado?

La primera ley de la termodinámica nos habla acerca de los cambios en las características y flujos de energía entre un sistema y su entorno. No nos dice sin embargo, acerca de la direccionalidad del proceso en cuestión. Esto es más interesante aún desde el punto de vista bioquímico, puesto que si ignoramos la posible dirección de los procesos metabólicos,

difícilmente se conozca el significado de tales procesos. Para ello entraremos a considerar la segunda ley de la termodinámica.

Segunda Ley de la Termodinámica:

El principio fundamental de esta segunda ley, tanto para los sistemas físicos como para la vida misma, es parte de la experiencia diaria, es decir, **las reacciones espontáneas tienen una dirección dada**. Por esta razón, Sir Arthur Eddington llamó a esta Ley “la flecha del tiempo”. La segunda ley nos provee un criterio para predecir la dirección de un proceso determinado.

Para determinar la dirección de los procesos, la termodinámica utiliza dos nuevos conceptos: la entropía y la energía libre.

Antes de considerar tales conceptos, es bueno aclarar las siguientes definiciones:

Desde el punto de vista termodinámico se considera que **un proceso es reversible** cuando **luego de transcurrido dicho proceso, se pueden restablecer las condiciones originales sin causar cambios en otro sistema.** **Un proceso será irreversible** (llamado también espontáneo), si para restablecer las condiciones originales previas, se deben causar cambios en otro sistema. **Las reacciones o procesos irreversibles son las que condicionan la dirección de los procesos metabólicos, y son las más importantes desde el punto de vista fisicoquímico.**

Desde un primer momento, y **dado que casi todos los procesos irreversibles o espontáneos cursan con un ΔH negativo** (son exotérmicos), se podría asumir que esta liberación de calor podría constituir la fuerza impulsora de la irreversibilidad de estos procesos. Ejemplo, la roca que rueda montaña abajo, o la caída de agua en una catarata, la explosión de un gas, todos son procesos irreversibles. Para poder retornar el proceso a su estado natural original, hay que modificar otro sistema: hay que aportar energía de otro sistema. Pero, puede suceder que un proceso irreversible sea endotérmico, como el caso del derretimiento del bloque de hielo, que para fundirse debe absorber calor del entorno. Como podemos apreciar, el término ΔH no nos proporciona información precisa, y NO es útil para determinar la dirección del proceso. Debemos considerar entonces, la existencia de otra función que nos ayude a definir las características de un proceso irreversible o espontáneo; esa función es la *entropía*.

ENTROPÍA:

Cuando se disuelve en agua una sustancia, sus moléculas (iones) pasan de un estado ordenado (sólido cristalino o amorfo) al más desordenado que el solvente (agua) así lo permita. Si añadimos más agua a esta disolución, las moléculas de soluto van ocupando poco a poco “la nueva agua” hasta distribuirse en forma uniforme por todo el solvente. **Diluir es por lo tanto, un proceso irreversible**, porque al diluir aumentamos el desorden dentro del sistema, de las moléculas disueltas en el solvente. En el otro caso, si mezclamos agua caliente con agua fría, se encontrará que la temperatura de la mezcla es el promedio aritmético de las temperaturas iniciales del agua caliente y fría. Esta igualación de temperatura es un proceso espontáneo, y el agua caliente y la fría nunca se separarán otra vez. Análogo al ejemplo anterior, cantidades separadas de agua caliente y fría tienen un orden que desaparece al mezclarlas.

Para definir esta tendencia interna de la materia a conseguir “**el estado más desordenado posible**”, se ha descrito el término *entropía* (S) (movimiento interno).

La entropía es una función termodinámica de estado que determina la magnitud o grado de desorden alcanzado por la materia en un sistema.

De esta forma, la 2da ley de la termodinámica establece que: “**cualquier proceso irreversible que se lleve a cabo en un sistema aislado, conduce al aumento de la entropía del sistema**”. Ampliando un poco más esta afirmación hay que mencionar que en un proceso reversible, la entropía del Universo permanecerá constante. Pero la entropía del Universo nunca decrece, por el contrario va en aumento; si la entropía del sistema decrece, aumenta la de los alrededores de forma tal que, el cambio de entropía total del Universo (sistema + entorno) aumenta o permanece constante.

Es decir:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \text{mayor o igual a cero.}$$

Un sistema dado alcanza el equilibrio con su entorno cuando su entropía ha aumentado, y ha alcanzado un valor máximo de forma que ya no hay energía disponible para dirigir procesos. Así, la tendencia al aumento de entropía es la fuerza motora que dirige a los sistemas hacia el equilibrio con su entorno:



En todo caso, hay que insistir en lo de sistema aislado pues la entropía puede disminuir cuando se deja que haya flujo de materia o energía (entrada). Si no fuera así, la vida sería un hecho imposible. Ya que los seres vivos son sistemas altamente ordenados, tienen que haber aparecido naturalmente sistemas de baja entropía. **Por esta razón, el tipo de sistema que interesa al fisiólogo no está de ningún modo aislado; los seres vivos somos sistemas abiertos e intercambiamos constantemente materia y energía. La entropía de un sistema como la célula tiende a disminuir siempre y cuando el aumento del orden y de estructura del sistema se compense por un incremento en la entropía de su entorno.** Cuando un organismo vivo está en equilibrio con su entorno, dicho organismo está muerto; *la muerte de un individuo implica un aumento de entropía y es un proceso irreversible.*

Así, los cambios de entropía son los que realmente tienen significado para determinar la espontaneidad de un proceso de importancia fisiológica. **Los sistemas biológicos son sistemas altamente ordenados, lo hemos mencionado ya; un sistema fisiológico funciona a la perfección cuando todas sus partes están ocupando el lugar que les corresponde, y funcionando. Cuando hay cierta variación se van a presentar distorsiones de funcionamiento, y entonces interviene la fisiopatología, ya que hemos caído en un estado mórbido.**

Los sistemas vivos siempre mantenemos una lucha contra la entropía; nuestra subsistencia depende de nuestra capacidad de almacenar entropía negativa. Se pueden construir sistemas de entropía negativa si utilizamos otro sistema en el cual la entropía aumente, y es el caso por ejemplo cuando sintetizamos una molécula de proteína. Una molécula proteica es un sistema de muy baja entropía, pero su síntesis ocurre sólo si se degradan otras moléculas o se convierten otras moléculas de un cierto grado de complejidad a moléculas más sencillas (los aminoácidos), y durante tal proceso se libera una cierta cantidad de energía, y esta energía es la que se utiliza para sintetizar proteínas.

Entonces, se asocia la estructuración de un sistema complejo con la degradación de otro sistema. En todo caso, se dice que el cambio de entropía del sistema más el cambio de entropía del entorno tiene que ser mayor o igual a cero, pero nunca menor.

Debemos de considerar ahora que, los procesos metabólicos dentro de la célula no ocurren a una energía interna constante, pero sí se verifican a presión, temperatura y volumen constantes. Para el fisiólogo, es necesario disponer de un criterio sencillo que pueda ser usado para predecir la forma en que un proceso marchará espontáneamente en esas condiciones. Este criterio nos lo proporciona el concepto de *energía libre de Gibbs del sistema*.

ENERGÍA LIBRE:

La energía libre o función de Gibbs (G) es una función termodinámica de estado que permite definir las condiciones de equilibrio en función de la **entalpía** y la **entropía** del sistema, a presión y temperatura constantes. Así:

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

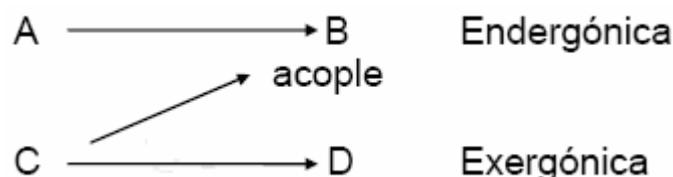
En la fórmula anterior:

ΔG = variación de energía libre. ΔH = variación de entalpía. ΔS = variación de entropía. T = temperatura.

Ya que la variación de entalpía es una propiedad de la 1ra ley de la termodinámica, y la variación de entropía lo es de la 2da ley, la variación de energía libre (ΔG) es el concepto unificador de estas dos leyes termodinámicas

La vida como tal, se conoce termodinámicamente como un proceso endergónico (los sistemas vivos absorben calor del entorno y su $\Delta H > 0$), y es no espontáneo. En nuestros sistemas biológicos se llevan a cabo reacciones endergónicas acopladas a reacciones exergónicas. Estos procesos presentan ciertas características, a saber:

Para que estos acoplamientos se efectúen, el proceso endergónico tendrá que dirigirse en un sentido, y el exergónico en sentido contrario, y si existe la posibilidad de acoplar estos dos procesos, es factible que la energía que se produce y libera en la reacción exergónica sea utilizada para llevar a cabo el proceso endergónico, y ello es precisamente lo que sucede en los sistemas biológicos y tales fenómenos se conocen como sistemas de reacciones acopladas:



Premisas básicas:

- Deben existir sin excepción, una reacción de tipo exergónica y otra de tipo endergónica.
- La energía que se desprende en la exergónica, debe ser mayor que la energía consumida en el proceso endergónico. De tal manera que, si se suma el ΔG del proceso exergónico más el ΔG del proceso endergónico el resultado siempre tendrá un valor negativo:

$$\Delta G_{\text{exergónico}} + \Delta G_{\text{endergónico}} < 0$$

- El cambio de entropía de los dos sistemas, el exergónico más el endergónico, tiene que arrojar un valor mayor que cero:

$$\Delta S_{\text{exergónico}} + \Delta S_{\text{endergónico}} > 0$$

- Debe existir un mecanismo o sistema acoplador, que en el caso de las reacciones biológicas generalmente son sustancias intermedias o grupos atómicos, que son compartidos por las dos reacciones acopladas.

Ejemplo biológico:



La reacción anterior no procede sin el suministro de energía, o sea, no ocurre espontáneamente si no se suministra ATP. En este caso, la segunda reacción de degradación del ATP en ADP + Pi se utiliza para llevar a cabo la fosforilación de la primera, en este caso de la glucosa. Así ocurre un acoplamiento de reacciones.

Según conocimos al deducir el concepto de entropía:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \text{mayor o igual a cero}$$

en donde el cambio de entropía en un proceso reversible es igual a cero ($\Delta S=0$), es positivo ($\Delta S > 0$) en un proceso irreversible o espontáneo, y menor a cero ($\Delta S < 0$) en un proceso no espontáneo.

Con la entropía tenemos un medio aproximado de determinar la reversibilidad o irreversibilidad de un proceso. Pero con la ecuación arriba formulada de ΔS total, debemos conocer el cambio de entropía no sólo del sistema, sino también del entorno. Esto complica el hecho del cálculo del ΔS total, ya que prácticamente es imposible calcular el ΔS del entorno para cada proceso.

Con la energía libre de Gibbs, que al utilizar sólo variables del sistema, nos permite conocer la reversibilidad o no de un proceso dado.

¿Cómo se deduce?

Si sabemos que: $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$

Pero por el otro lado, el cambio de entropía de un proceso reversible hipotético cuyo resultado final sea igual al estudiado sería:

$$\Delta S_{\text{entorno}} = (Q_{\text{reversible}} / T)_{\text{entorno}}$$

Donde ($Q_{\text{reversible}}$) es el calor absorbido por el sistema en un proceso reversible, y (T) la temperatura absoluta a la que ocurre el proceso.

A temperatura y presión constantes:

$$\Delta H_{\text{sistema}} = - (Q_{\text{reversible}})_{\text{entorno}}$$

Luego:

$$\Delta S_{\text{entorno}} = - (\Delta H_{\text{sistema}} / T)$$

Sustituyendo queda que:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} - (\Delta H_{\text{sistema}} / T) = \text{mayor o igual a cero}$$

multiplicando ambos términos por (-T):

$$-T \cdot (\Delta S_{\text{total}}) = (\Delta H_{\text{sistema}}) - T (\Delta S_{\text{sistema}}) = \text{menor o igual a cero}$$

Esta ecuación tiene la ventaja de que el cambio de entropía del Universo se define sólo con las propiedades del sistema. El producto de (T) por (ΔS_{total}), es lo que se denomina *cambio de energía libre o energía libre de Gibbs*; esto es:

$$\Delta G = - T \cdot \Delta S_{\text{total}} = \text{menor o igual a cero}$$

Lo que es lo mismo:

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

La variación de energía libre (ΔG) permite entonces predecir la evolución de los procesos que ocurren a presión y temperatura constantes, sin trabajo útil.

En efecto, sí:

$\Delta G = 0$ Será un proceso reversible y está en equilibrio.

$\Delta G < 0$Será un proceso irreversible, no viable en la dirección contraria.

$\Delta G > 0$Será un proceso imposible de darse en forma espontánea.

Nótese que, el concepto de energía libre no sólo sirve para determinar la dirección de un proceso, sino que nos informa además del cambio de energía libre, es decir, *la energía útil*. El ΔG es igual al cambio de entalpía (cambio de energía interna a presión constante), menos el cambio de energía degradada, o sea, la entropía (ΔS). Así, tratamos de la energía

útil, de la energía que puede ser utilizada, y en términos generales se puede llamar *energía libre a la capacidad máxima de trabajo de la energía potencial*. Tengáse en cuenta que, las reacciones bioquímicas producen siempre disminución de la energía libre del sistema. Esta es otra afirmación de la 2da ley, e indica por qué las reacciones naturales tienen direccionalidad.

No debemos confundir energía libre con energía interna del sistema; la energía libre no es necesariamente energía contenida por el sistema; ésta es la energía interna del sistema. La energía libre es sólo un índice de la capacidad del sistema de transformar otras energías en trabajo útil, aunque ellas no estén contenidas en el sistema. Cuando se dice que al realizar trabajo útil, el sistema pierde energía libre, estamos señalando que al cambiar de estado pierde capacidad de producir trabajo útil a expensas de su energía interna o del calor absorbido.

Con respecto a las transformaciones exergónicas o endergónicas y su relación con la ΔG , podemos señalar que las reacciones exergónicas cursan con disminución de energía libre del sistema ($\Delta G < 0$), y suelen darse espontáneamente si la presión y temperatura no cambian, y no existe trabajo útil.

En las endergónicas se produce un aumento de la energía libre del sistema ($\Delta G > 0$), y que a presión y temperatura constantes no suelen darse en forma espontánea.

Factores que limitan la Aplicación de los Principios Termodinámicos a los seres vivos:

La aplicación de las leyes de la termodinámica a los seres vivos resulta de extraordinaria importancia y utilidad, si se considera que los procesos bioquímicos como reacciones químicas que son, deben ajustarse en todo a las leyes que nos informan del comportamiento de los procesos termodinámicos. Los principios y enunciados descritos son esenciales para la comprensión de la transformación de la energía entre sus diferentes formas. Las leyes termodinámicas también nos informan no sólo del comportamiento de la energía, sino que dictaminan la dirección y viabilidad de los procesos; esto último es crucial en los procesos metabólicos, puesto que la dirección y viabilidad de las reacciones metabólicas determinan su posible significado fisiológico.

Parece incongruente en todo caso, aplicar la termodinámica clásica al estudio de los seres vivos. La termodinámica clásica se llama también “termodinámica del equilibrio”, puesto que sus principios se cumplen sólo cuando el sistema alcanza el equilibrio. Sin embargo, los seres vivos deben mantener sus procesos muy alejados de la condición de equilibrio, ya que en él no se genera trabajo útil. La condición de equilibrio es incompatible con la vida, puesto que la vida se basa en la utilización de energía en beneficio de un orden pre-establecido, un orden estructural (siempre en beneficio de la disminución de la entropía).

La muerte de un organismo se ha definido como la “situación en que los seres vivos alcanzan el estado de equilibrio), y a la vida según Bichat, como “el conjunto de funciones que se resisten a la muerte). La aplicación de la termodinámica clásica a los seres vivos conlleva a la situación de la extrapolación al equilibrio de procesos que sabemos están alejados de él. La aplicación de la termodinámica a los seres vivos no tiene más limitaciones que las propias de la termodinámica clásica.

En este sentido, la principal limitación de la termodinámica consiste en una incapacidad para predecir la velocidad de los procesos: para predecir la velocidad de una reacción química tenemos que precisar sus características cinéticas, en las que intervienen las enzimas. La termodinámica nos permite obtener una amplia información de los fenómenos vitales, la más de las veces, suficiente para comprender el funcionamiento y significado fisiológico de los procesos bioquímicos.

Los sistemas biológicos tienen ciertas características muy especiales, que hacen un poco complicado entenderlos desde el punto de vista termodinámico; veámos:

Una reacción en un tubo de ensayo ocurre cuando los elementos que participan en ella, colisionan entre sí y la probabilidad de ello depende de la velocidad de reacción. Mientras

mayor sea la velocidad que existe entre los elementos de la reacción, habrá mayores posibilidades de colisión, y la misma será más efectiva.

Esto es válido en sistemas donde hay cierta libertad de movimiento (sistemas líquidos o gaseosos), y con reactantes de tamaño molecular muy reducido. Pero nuestros sistemas fisiológicos son más complejos. Los reactivos orgánicos son macromoléculas con reducida libertad de movimiento, y además, dentro de estas moléculas existen sitios catalíticos o de reacción que son porciones muy especializadas de ellas. Así por ejemplo: considérese que para que una reacción ocurra, en el sistema esquematizado abajo, el sitio (A) debe coincidir con el (B):



A medida que la molécula sea de mayor tamaño (macromolécula), la probabilidad para que las dos moléculas se presenten y se encuentren en la orientación adecuada, será más complicada. Los sistemas biológicos para solventar tal inconveniente utilizan sistemas de membranas en el cual fijan diversas estructuras moleculares (enzimas, receptores, transportadores, etc.) con una orientación específica de forma que estén orientados de manera fija y precisa, lo cual haga funcionar en forma óptima y lógica al sistema.

Otra probable incompatibilidad en la aplicación de los principios termodinámicos clásicos a los seres vivos estriba en que, las reacciones biológicas se suceden en medios cuasi-cristalinos o fase gel. Los conceptos termodinámicos se supone, son aplicados a medios fluídos; entonces hay una incompatibilidad, más no excluyente de la aplicación de los principios.

Por otro lado, los sistemas biológicos mantienen un equilibrio fluído, pero la termodinámica trata de equilibrios estáticos. En el equilibrio estático todas las reacciones espontáneas cesan; no hay producción de trabajo útil. En el equilibrio fluído, las reacciones espontáneas siempre se están dando con producción continua de trabajo útil.

Otra dificultad relativa se encuentra en que, las reacciones biológicas se llevan a cabo en el interior celular que son sistemas delimitados por membranas.

Con relativa precisión se conoce la concentración de una sustancia dada en el interior de esos microespacios; se presume siempre que están en el orden micro o milimolar. La termodinámica clásica trabaja con sistemas en donde las concentraciones son elevadas en relación a la del interior celular; esa es otra limitación.

Existe otra importante limitante: la termodinámica clásica trabaja con concentraciones en el orden del mol, y en 1 mol existen $6,02 \times 10^{23}$ moléculas (número de Avogadro). Consideren que si tomamos 1 mol por ejemplo, de ADN con un peso molecular aproximado de un millón de dalton, ello implicaría tener una masa de 1 tonelada, algo no manejable por nosotros. El biólogo trabaja sólo con 1,2 y 3 moléculas de ADN o con porciones de él.

Una última limitación estriba en que, la termodinámica trata de sistemas que reaccionan a una velocidad relativamente lenta; en cambio, el bioquímico trata con sistemas que progresan a velocidades muy elevadas.