

Introducción a la Termodinámica y la Complejidad Biológica: Calor, trabajo y primer principio

Juan Valle Lisboa
Curso de Biofísica-Facultad de Ciencias
2023

¿Qué tienen que ver las máquinas térmicas con la Biología?

Índice de las próximas 4 clases

1. ¿Por qué la Termodinámica? ¿Qué es un ser vivo? ¿Por qué los seres vivos deben “nutrirse”? (¿por qué las comillas?).
2. Fluctuaciones y Movimiento Browniano
3. El origen de la termodinámica. Energía, flogisto, calor y trabajo.
4. El primer principio y sus consecuencias.
5. Máquinas, eficiencia y el segundo principio.
6. Una nota sobre los potenciales termodinámicos.
7. La mecánica estadística y la emergencia de la termodinámica.

Bibliografía recomendada

Capítulos II y IV del libro de Morowitz

¿Qué tienen que ver las máquinas térmicas con la Biología?

Índice de las próximas 4 clases

1. ¿Por qué la Termodinámica? ¿Qué es un ser vivo? ¿Por qué los seres vivos deben “nutrirse”? (¿por qué las comillas?).
2. Fluctuaciones y Movimiento Browniano.
3. El origen de la termodinámica. Energía, flogisto, calor y trabajo.
4. El primer principio y sus consecuencias.
5. Máquinas, eficiencia y el segundo principio.
6. Una nota sobre los potenciales termodinámicos.
7. La mecánica estadística y la emergencia de la termodinámica.

Volviendo a la pregunta: ¿por qué hay que nutrirse?

Alguien mencionó a la Energía como una de las “cosas” que la nutrición le da a un ser vivo.

¿Qué es la energía?

De la física:

1. Energía cinética $E_c = \frac{1}{2} m v^2$

2. Energía potencial gravitatoria (cerca de la tierra): $U_g = mgh$

3. Energía potencial electrostática: $U_q = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{qQ}{r}$

Energía

Todas tienen las mismas dimensiones que son las dimensiones del Trabajo.

Trabajo
$$W = \int_C \vec{F} \cdot d\vec{l} \quad [W] = [F][L] = MLT^{-2}L = ML^2T^{-2}$$

Energía es a veces definida como la “capacidad de realizar trabajo” o “lo que cambia en un objeto cuando se realiza trabajo sobre él”.

La energía cambia de forma pero se conserva.

Si un objeto es deformado o cambia su composición hay cambios de energía

Está por fuera de la energía mecánica usual.

Llamaremos energía interna a esa energía.

Nos interesa el trabajo realizado sobre un objeto o conjunto de objetos y cómo cambia.

Previo

Nociones de:

Sistema

Estado

Funciones de estado

Sistema

Sistema: Porción del universo que estamos estudiando.

Propiedades extensivas: dependen del tamaño

Propiedades intensivas: no dependen del tamaño.

Volumen: propiedad extensiva

Presión: Propiedad intensiva

Temperatura: Propiedad intensiva

Número de moles: propiedad extensiva

Concentración: propiedad intensiva

Estado

1. Fluido homogéneo químicamente simple. **Definido por p , V y t (temperatura).**
2. Sólido homogéneo. **Varias presiones y tensiones. Si es isotrópico 1.**
3. Fluido homogéneo químicamente compuesto. **Definido por p , V , t y números de moles (o concentraciones) $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$**
4. Fluido heterogéneo: **Diversas partes con p_j, V_j, t_j, n_{ij}**

Estado

Variables de estado:

En la mecánica: **posición y velocidad de cada partícula.**

En la termodinámica: **depende del sistema.**

V, p, n, t, etc.

En un estado dado las variables toman un valor que es independiente de la historia.

Ecuaciones de estado:

Ecuaciones que relacionan variables de estado.

Ej: $pV=nRT$

En general: $f(p, V, t, n_1, n_2, \dots, n_k) = 0$

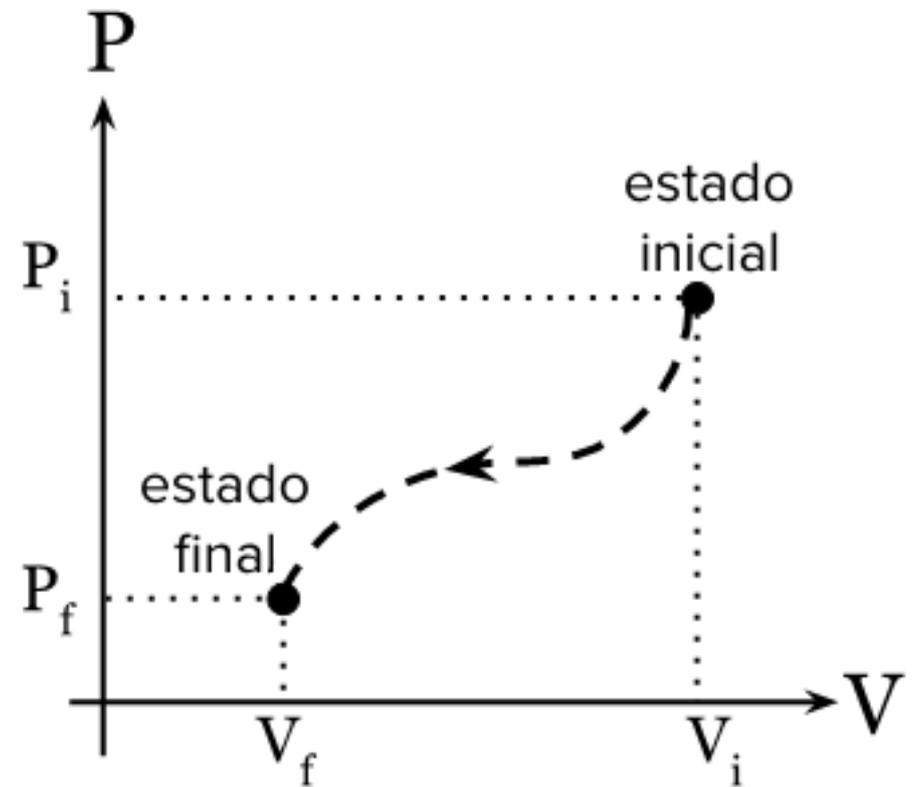
Caso 1: Un fluido homogéneo

$$f(p,V,t)=0$$

Gas ideal:

$$PV-nRT=0, \text{ y } p=nRT/V \text{ o } PV/nR=T$$

Cambios de estado; solo se pueden representar en una línea continua si ocurren de forma cuasiestática. (que haya una sola presión y un solo volumen).



Queremos estudiar los cambios energéticos en los diversos tipos de sistemas

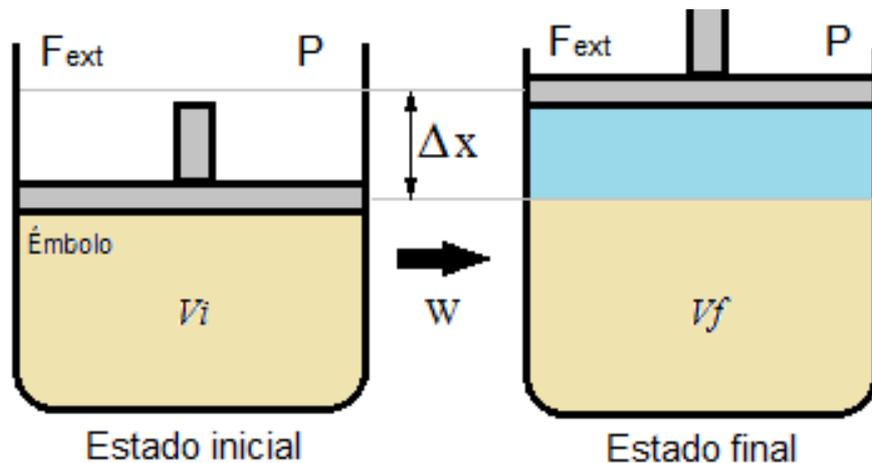
¿Qué pasa cuando cambia el estado de un sistema?

Si un ser vivo es un sistema ¿qué pasa con sus componentes cuando cambia?

Trabajo realizado por el sistema

En general en la física: $W = \int_C \vec{F} \cdot d\vec{l}$

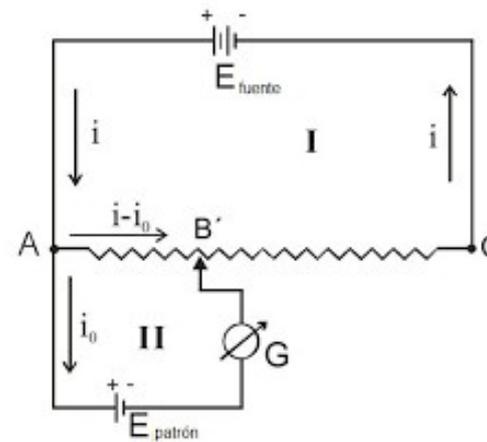
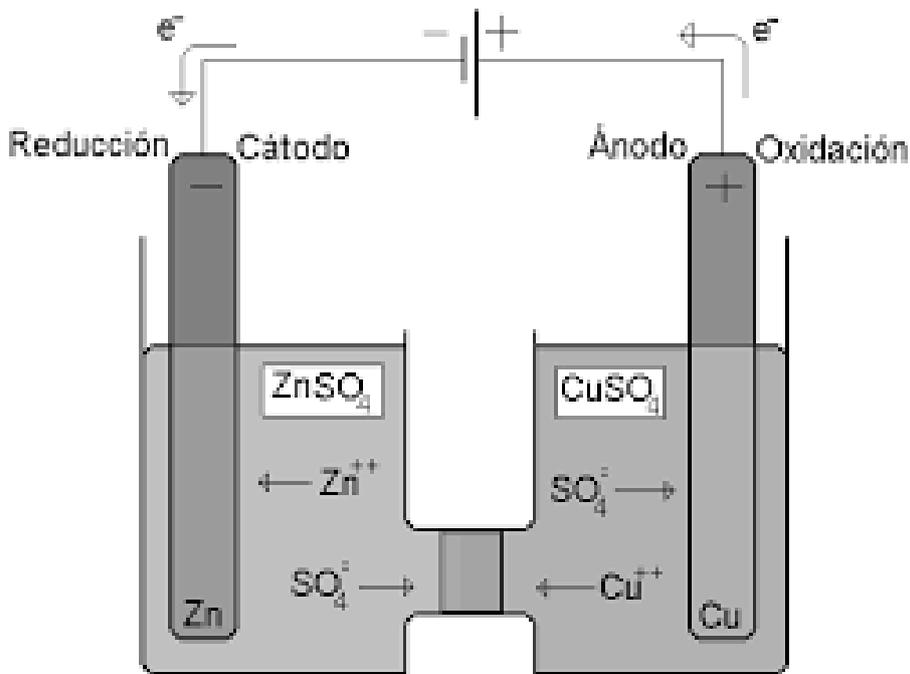
Trabajo por expansión de un gas



$$W = \int_i^f F dx = \int_i^f pS dx = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

Trabajo realizado por el sistema

Trabajo hecho por una pila reversible



Circuito para medir FEM de pila

$$dW = \epsilon dZ = \epsilon i d\tau$$

ϵ = FEM de la pila

dZ cantidad de carga movida.

i = intensidad de corriente

$d\tau$ = intervalo de tiempo.

Trabajo y canales abriéndose

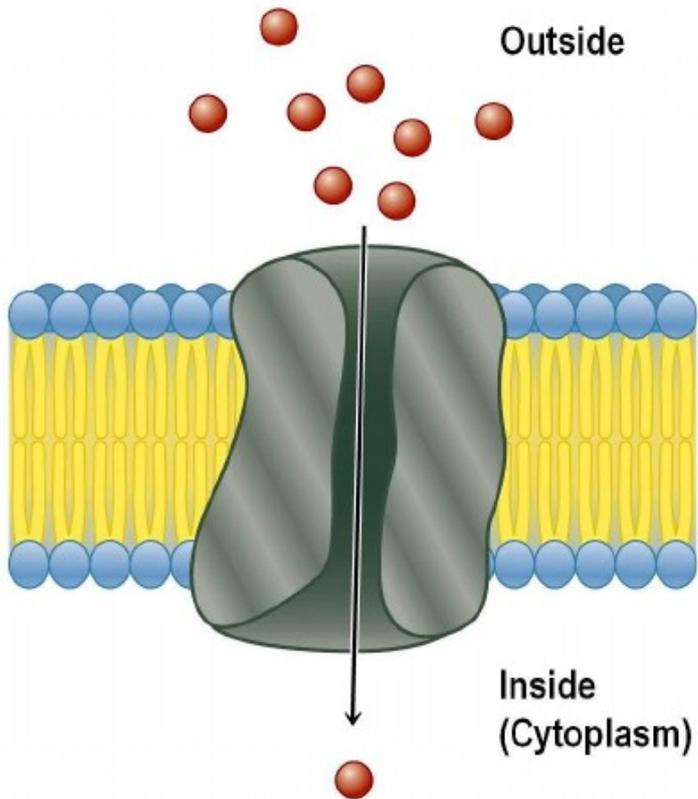
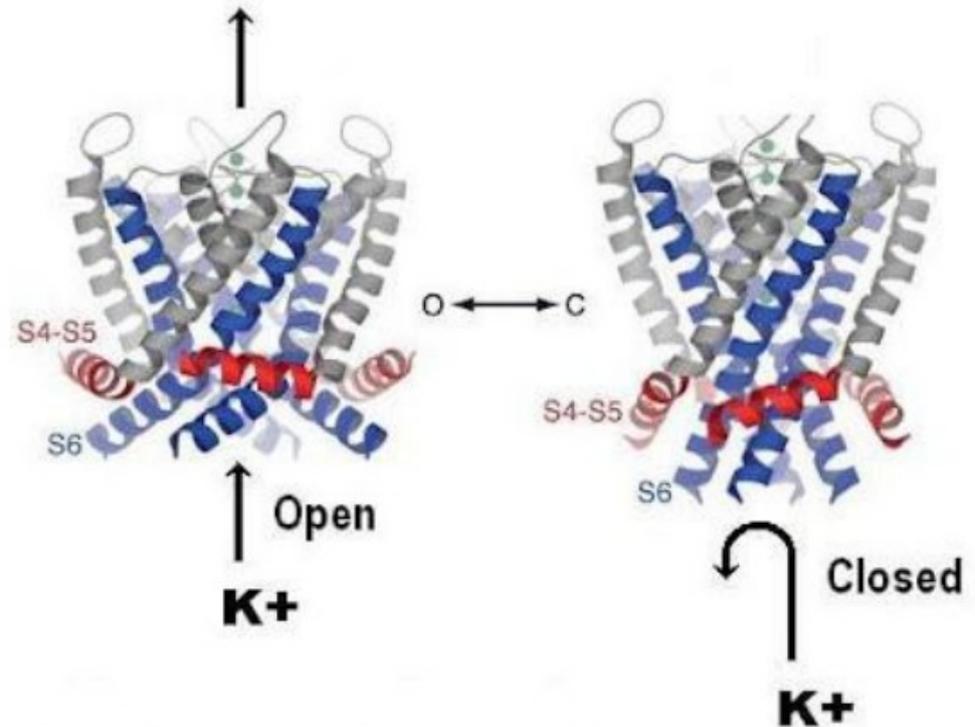
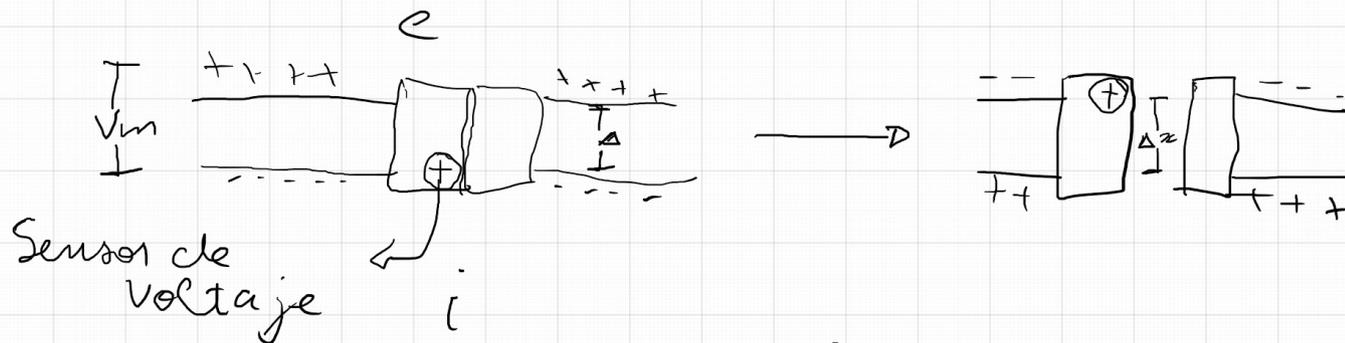


Figure 9-30 Principles of Biochemistry, 4/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.



K⁺ channel in the open (left) and closed (right) conformations.
(figure modified from Long et al. 2005)

Trabajo realizado sobre canales abriéndose



$W = W_q + W_e$

W_q → cambio de forma
 W_e → movimiento de carga

$$W_{x \rightarrow x+\Delta x} = q [V(x+\Delta x) - V(x)]$$

Si:

$$\frac{V(x+\Delta x) - V(x)}{\Delta x} = \frac{V_m}{\Delta}$$

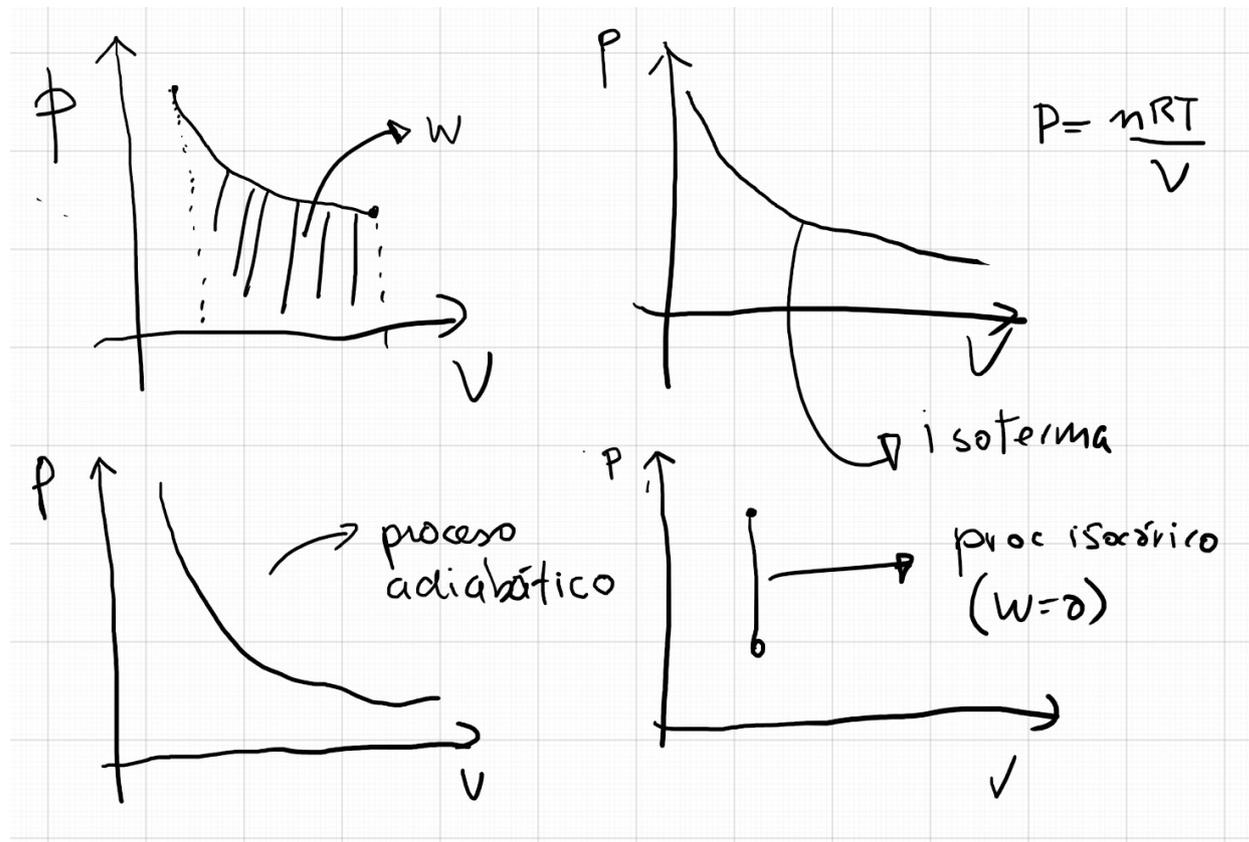
$$W_e = q \frac{\Delta x}{\Delta} \cdot V_m; \text{ para 1 mol de canales}$$

$$W_e = zF \frac{\Delta x}{\Delta} V_m; \quad z = \text{valencia del sensor}$$

$F = \text{constante de Faraday}$
 $F = 96500 \text{ coul/mol}$

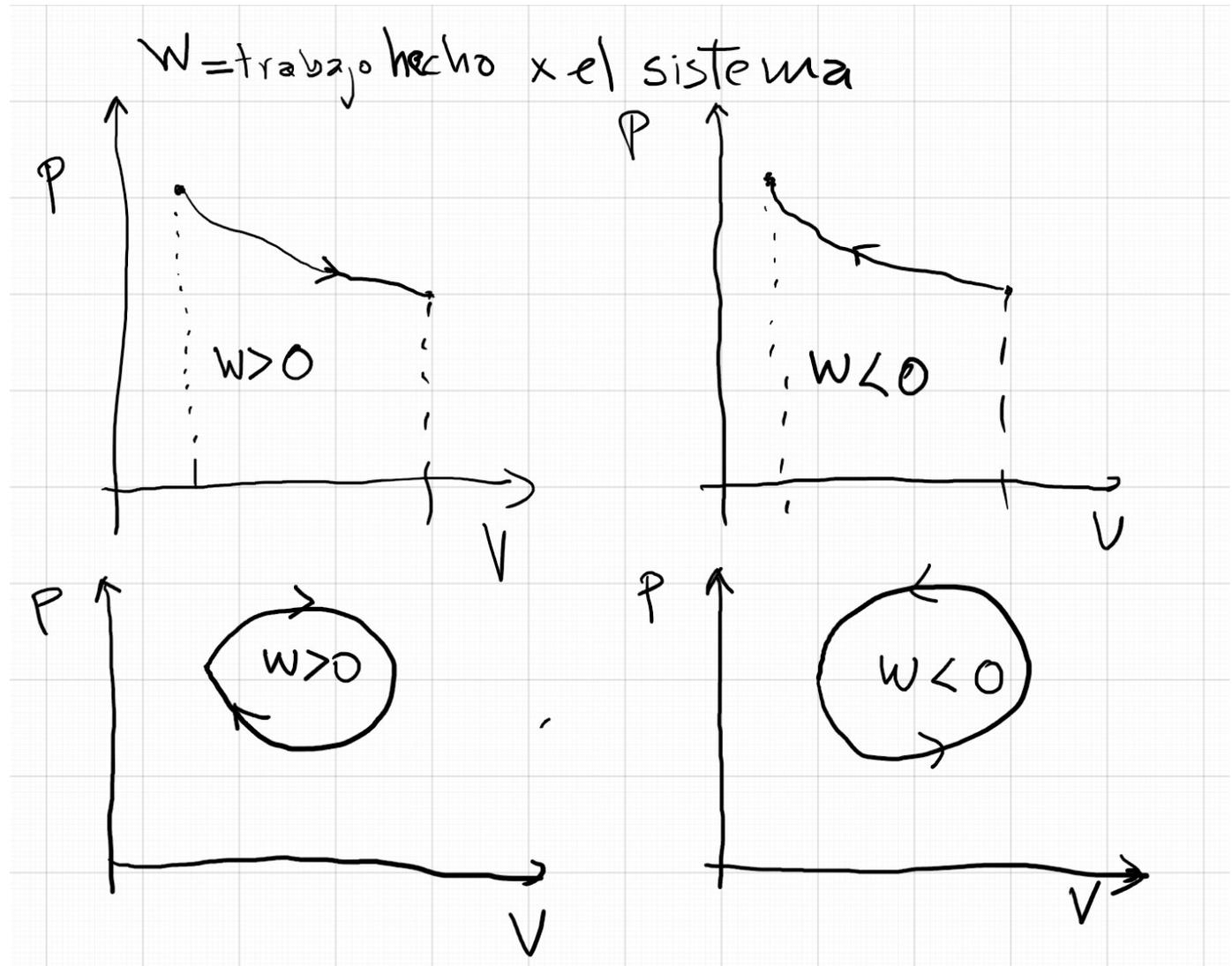
Trabajo de expansión reversible de un gas

El trabajo de expansión es el area bajo la curva de la trayectoria en el plano p-V. Depende de la trayectoria!



Trabajo en un ciclo

Notar que si el Volumen aumenta el trabajo realizado es positivo; si disminuye es negativo.



Ejemplo: Proceso isotérmico reversible en un gas ideal

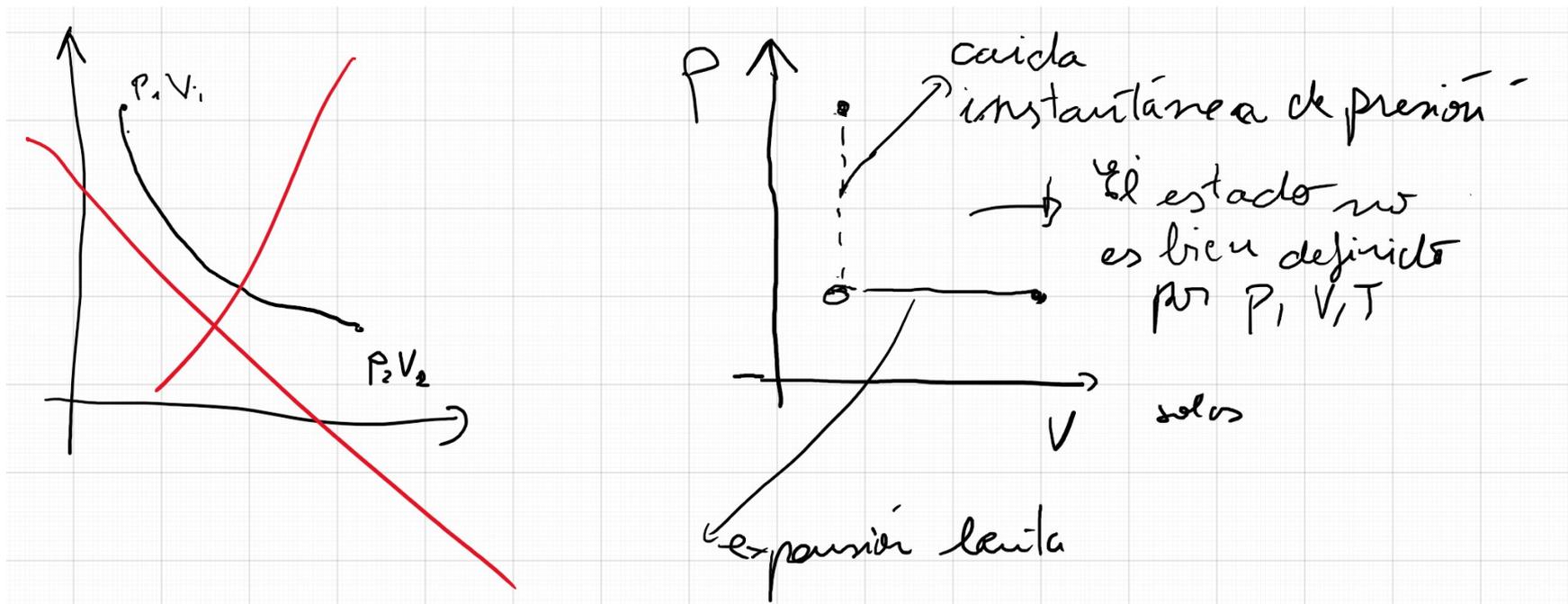
$$p = \frac{nRT}{V} \quad W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V} = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

¿Qué pasa si la expansión no es cuasiestática?

Ejemplo: Proceso isotérmico en un gas ideal

¿Qué pasa si la expansión no es cuasiestática?



En suma

- Existen formas de trabajo que alteran las variables de estado de un sistema.
- Si el proceso es lento (cuasiestático) el sistema atraviesa estados de equilibrio.
- El trabajo depende de la trayectoria del proceso.
- En un extremo, si el proceso es irreversible el trabajo que realiza el sistema es menor.

1. Si ocurre una expansión isotérmica de un gas ¿el único cambio de energía es el trabajo realizado?

2. ¿Por qué es isotérmico?

R: en general porque está en un baño térmico que le transfiere energía o la recibe.

3. Hay un componente de transferencia energética que no es un trabajo de fuerzas obvias como la presión externa en el pistón, o la FEM de una pila.

La historia del Calor

El concepto de Calor llevó varios años de desarrollo.

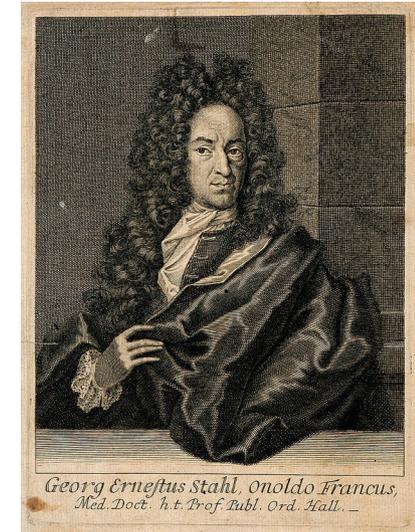
1. Flogisto y oxígeno.
2. El calórico
3. El equivalente mecánico del calor (o el equivalente térmico del trabajo).

Flogisto y Calórico

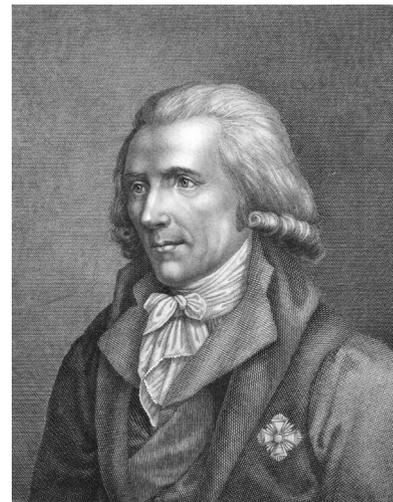
La oxidación y el flogisto:

J Becher 1667

Georg Stahl 1703



Lavoisier 1780's:
Conservación
de la masa, el
calórico como
sustancia sutil.



B. Thompson
(conde Rumford),
1798: El calórico
no puede ser una
sustancia: es
movimiento.

Calor y equivalencia calor-trabajo

Julius Robert von Meyer (1814-1879)



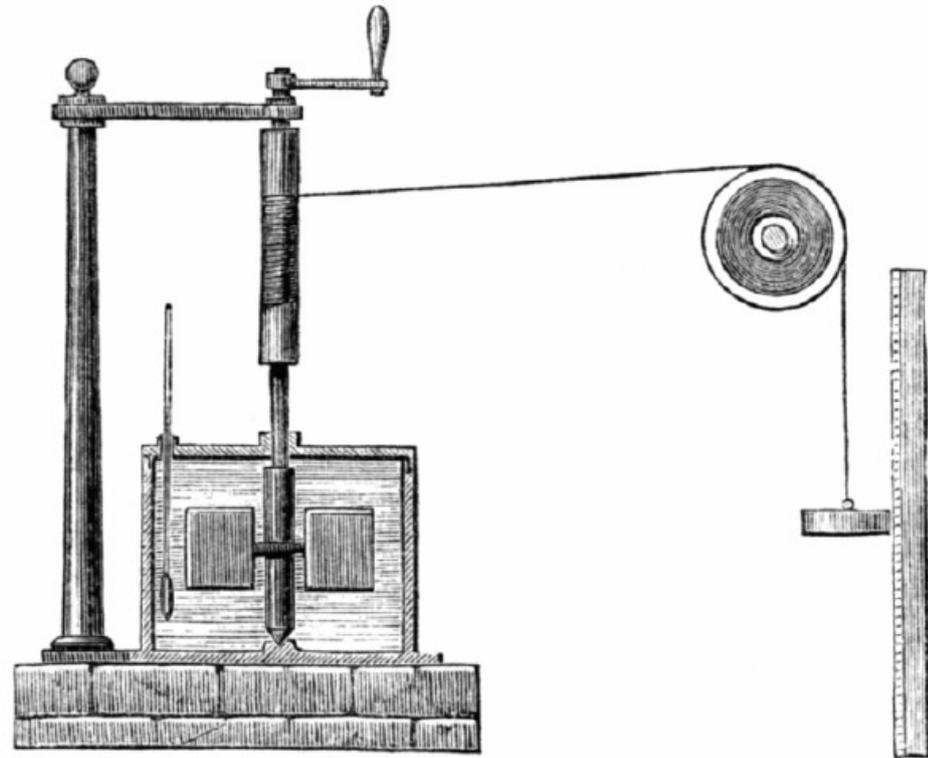
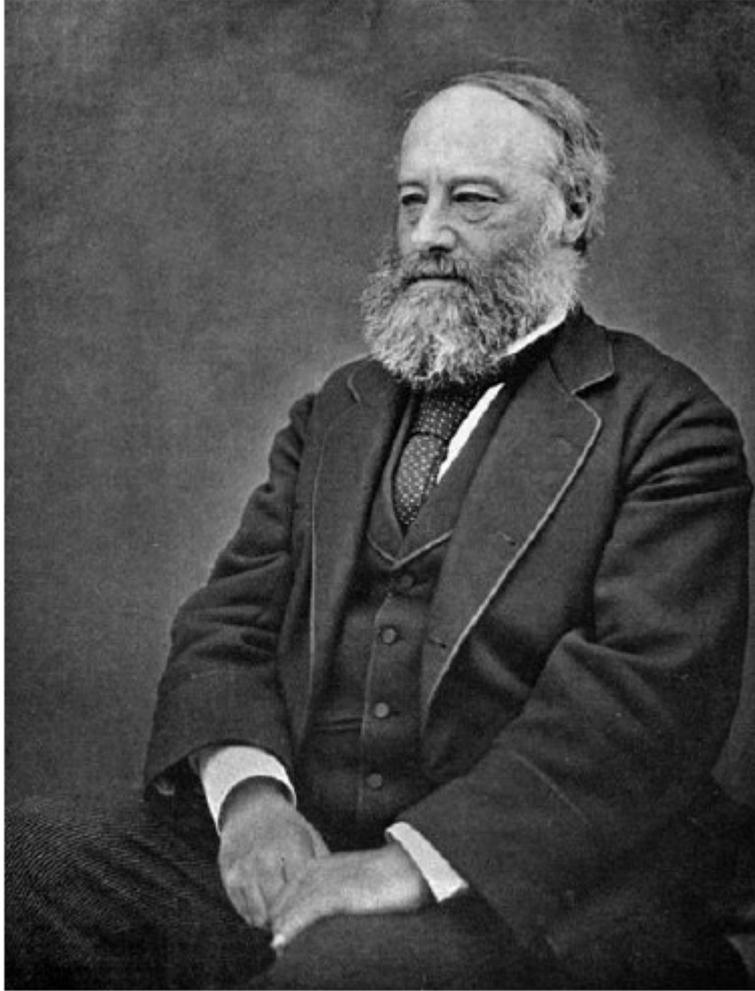
Primero en formular la ley de la conservación de la energía.

Midió el equivalente calórico del trabajo.

Rechazado por no ser físico.



Calor: Joule y el equivalente mecánico del calor



$$1 \text{ Nm (1 Joule)} = 0,2389 \text{ cal}$$
$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

La medida del calor

El calor se parece al trabajo: ninguno es una propiedad de estado. Ambos son formas de cambiar la energía.

Se mide en calorías:

1 caloría es la cantidad de calor que se necesita para cambiar la temperatura del agua a 1 atm de 14 a 15 °C

Q es función (approx) lineal en m y en ΔT

$$Q = Cm \Delta T$$

C es la capacidad calorífica (en el agua a 1 atm y 14° es 1 cal /g°)

¿Qué tienen que ver las máquinas térmicas con la Biología?

Índice de las próximas 4 clases

1. ¿Por qué la Termodinámica? ¿Qué es un ser vivo? ¿Por qué los seres vivos deben “nutrirse”? (¿por qué las comillas?)
2. El origen de la termodinámica. Energía, flogisto, calor y trabajo.
3. El primer principio y sus consecuencias.
4. Máquinas, eficiencia y el segundo principio.
5. Una nota sobre los potenciales termodinámicos.
6. La mecánica estadística y la emergencia de la termodinámica.
7. Fluctuaciones y Movimiento Browniano

Primer principio

En el balance de las contribuciones energéticas hay que agregar al Calor.

Primer Principio de la Termodinámica: Todo sistema tiene una función de estado Energía Interna U , función de las variables de estado, de manera que el cambio en U en cualquier transformación es la resta entre el calor recibido (Q) y el trabajo realizado (W).

$$\Delta U = Q - W$$

Primer principio

Versión “diferencial”. Para un cambio pequeño

$$dU = dQ - dW$$

Obs:

- 1- La energía interna no se mide; mas bien se miden las variaciones. Se puede fijar un valor estándar y medir los cambios desde allí.
2. Si hacemos un proceso cíclico la energía interna no cambia y por lo tanto todo el calor recibido (neto, o sea recibido - entregado) se transforma en trabajo.

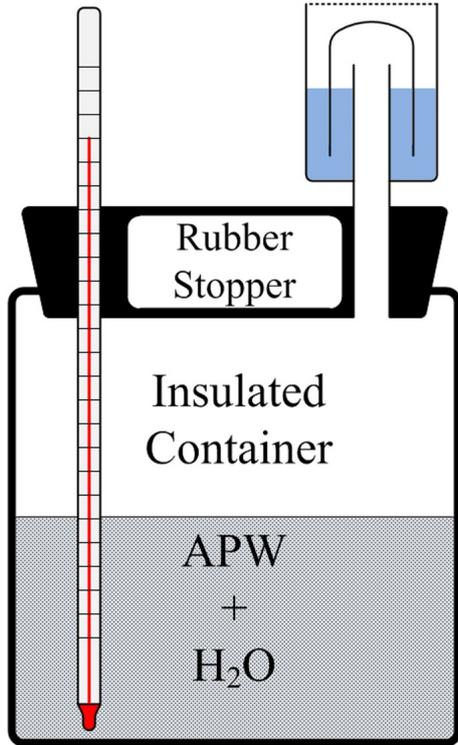
El calor medido en un calorímetro

2 Grandes tipos:

Calorímetro a presión constante y

Calorímetro a volumen constante (ej. bomba calorimétrica)

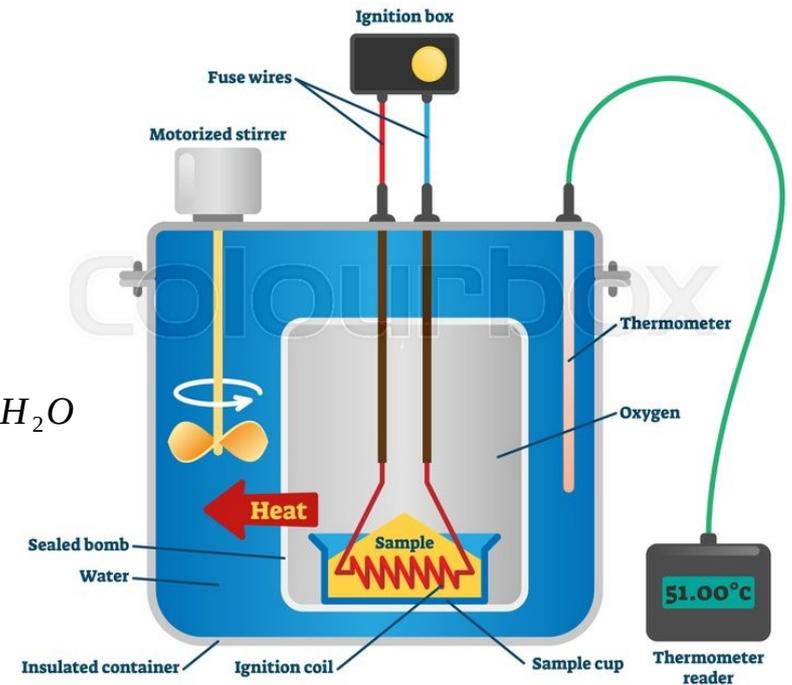
Thermometer Release Valve



$$Q_{\text{proceso}} = -Q_{H_2O}$$

$$Q_{H_2O} = m_{H_2O} C_{H_2O} \Delta T_{H_2O}$$

BOMB CALORIMETER



Algunas consecuencias del primer principio

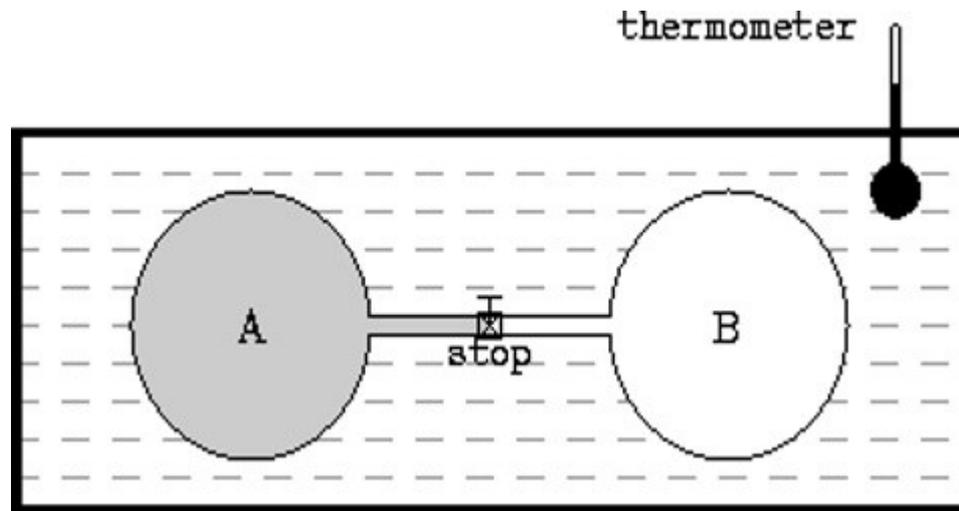
Si definimos C_v como la capacidad calorífica a volumen constante y C_p la capacidad calorífica a presión constante

$$C_v \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \qquad C_p \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$
$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \qquad C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Definiendo \mathbf{C}_v y \mathbf{C}_p los calores específicos como C_v y C_p normalizados por la masa y \mathbf{c}_v y \mathbf{c}_p los calores molares al normalizar por número de moles, en un gas ideal (se puede demostrar con $U=C_v T+U_0$ y $pV=nRT$):

$$C_p - C_v = nR \qquad c_p - c_v = R$$

Ejemplo 1: un gas que se expande en el vacío



Si el gas es (casi) ideal, al expandirse no cambia la T del baño. $Q=0$; $W=0$ (el sistema es $A+B$): $\Delta U=0$

U en un gas ideal no depende de V . (tampoco de p , porque p cambia y no cambia U)

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad \text{Derivada total...integrable} \quad U = C_v T + U_0$$

Primer principio

El gas ideal

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad \text{Derivada total...integrable}$$

$$U = C_v T + U_0$$

$$C_v dT + pdV = dQ \quad \text{además} \quad d(pV) = pdV + Vdp = nRdT$$

$$C_v dT + nRdT - Vdp = dQ \quad \longrightarrow \quad C_v + nR = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = C_p$$

$$C_p - C_v = nR$$

Ejemplo 2: Transformación adiabática

Un gas aislado térmicamente se expande lentamente

$$C_v dT + pdV = dQ = 0$$

$$C_v dT + nRT \frac{dV}{V} = 0$$

$$C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0$$

$$\int_{T_i}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = - \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{dV}{V}$$

$$C_v \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{nR}{C_v} \ln \frac{V_i}{V_f} = \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{nR}{C_v}}$$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{nR}{C_v}}$$

$$T_f V_f^{\frac{nR}{C_v}} = T_i V_i^{\frac{nR}{C_v}}$$

$$TV^{K-1} = cte$$

Ejemplo 2: Transformación adiabática

$$TV^{K-1} = cte \quad K = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\frac{pV}{nR} V^{K-1} = \frac{pV^K}{nR} = cte$$

Gas ideal monoatómico:

$$K=5/3$$

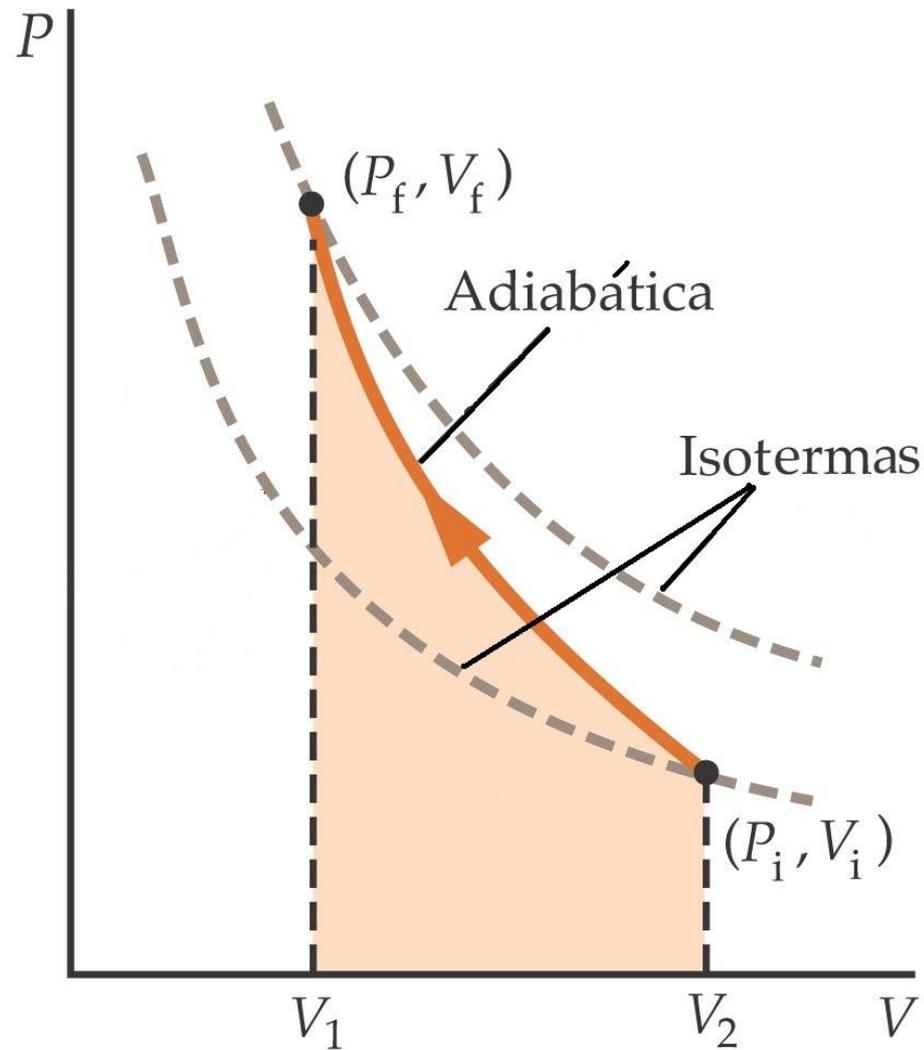
Gas ideal diatómico:

$$K=7/5$$

Ejercicios :

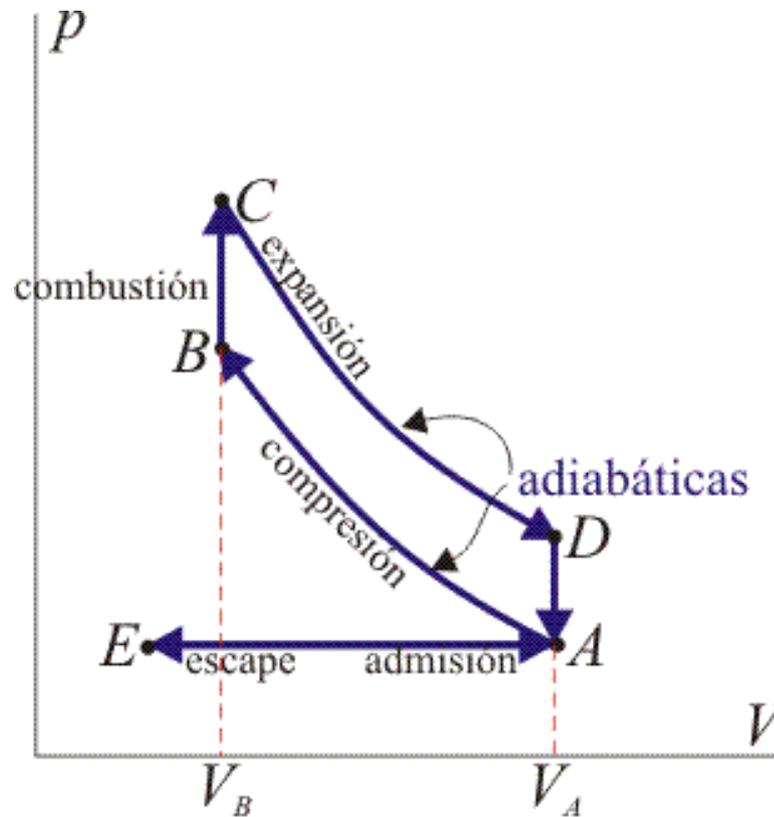
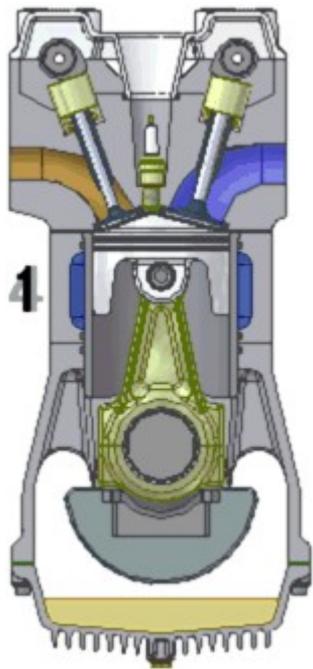
1. Demostrar las fórmulas de la transformación adiabática sin mirar video (no la de los valores de K)
2. Tomar los valores de $p=1$ atm, $V=1$ L y $T=310$ K y realizar la gráfica pV de 3 expansiones (en el mismo gráfico) hasta $V=2$ L de un gas ideal:
 - a. Expansión isotérmica
 - b. Expansión adiabática de un gas monoatómico.
 - c. Expansión adiabática de un gas diatómico.

Transformación adiabática



Aplicaciones a máquinas

Idealización de un motor de combustión ciclo de Otto



- A→B sube el pistón ($W < 0$)
- B→C Explosión (entra $Q > 0$)
- C→D Baja el pistón ($W > 0$)
- D→A Se enfría ($Q < 0$)
- A→E Salen gases. (Q_g y W_g)
- E→A Entran gases. ($-Q_g$ y $-W_g$)

Balance energético

Gas ideal diatómico

$C_V = 20,8 \text{ J/}^\circ\text{K}$

$K = 7/5 = 1,4$

$P_A = 1 \text{ atm}; T_A = 333 \text{ }^\circ\text{K}$

$P_B = 15 \text{ atm}$

En el punto C: $T_C = 2444 \text{ }^\circ\text{K}$

$$T_B = T_A \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{K-1}{K}}$$

$$T_D V_D^{K-1} = T_C V_C^{K-1}$$

$$T_A V_A^{K-1} = T_B V_B^{K-1}$$

$$V_A = V_D, V_B = V_C$$

$$T_B = 333 \times 15^{0,29} = 722 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_D = T_C T_A / T_B \text{ (despejando)}$$

$$T_D = 2444 \times 333 / 722 = 1127 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$C_V \Delta T = Q - W$$

Parte del CICLO	ΔT	Q (J)	W (J)
A → B	389	0	-8091
B → C	1722	35818	0
C → D	-1317	0	27394
D → A	-794	16515	0

Cuánto trabajo útil sacamos de esto

$$\text{Eficiencia} = \eta = W \frac{(neto)}{Q_{input}} = W \frac{(neto)}{Q(B \rightarrow C)}$$

$$W(\text{neto}) = 19303 \text{ J}$$

Energía aportada por la combustión

$$Q(B \rightarrow C) = 35818 \text{ J}$$

$$\text{Eficiencia} = 19303 / 35818 = 0,54$$

¿SE PODRÁ MEJORAR (EJ ACHICANDO EL CALOR PERDIDO EN EL ENFRIAMIENTO?)

Ciclo de Carnot

Sadi Carnot responde negativamente esa pregunta.
Lo que es una instancia del SEGUNDO PRINCIPIO DE LA
TERMODINÁMICA



Sadi Carnot (1796-1832)

Algunas consecuencias

¿Para qué precisamos nutrarnos?

Respuesta parcial:

Cualquier actividad que hagamos precisa energía, pero la energía se conserva. En particular los seres vivos precisan energía porque hacen trabajo.

Eso no responde por qué hacen trabajo. Pero es claro que los seres vivos no crean energía.