

# Introducción a la Termodinámica y a la Complejidad Biológica

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. El origen de la termodinámica. Energía, 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

# ¿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

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

## Índice de las próximas 4 clases

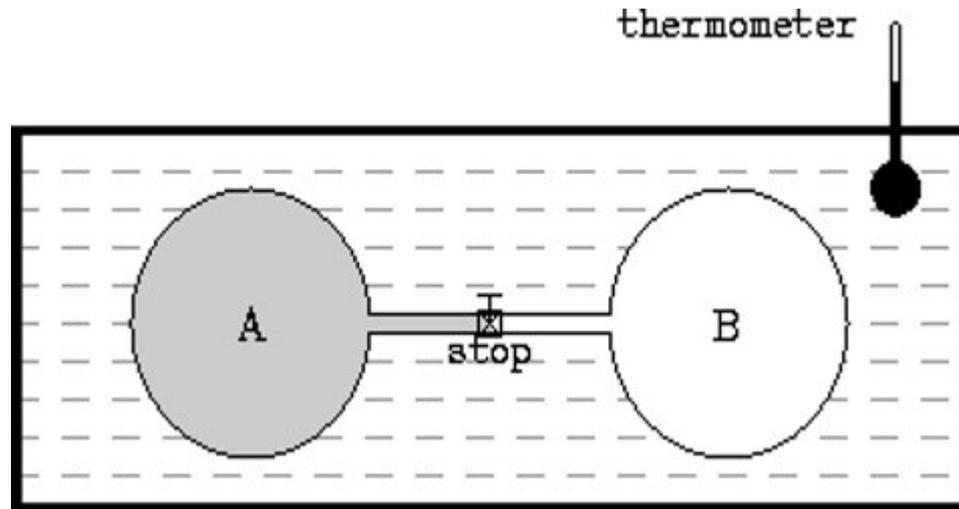
1. ¿Por qué la Termodinámica? ¿Qué es un ser vivo? ¿Por qué los seres vivos deben “nutrirse”? (¿por qué las comillas?)
2. El origen de la termodinámica. Energía, flogisto, calor y trabajo.
3. El primer principio y sus consecuencias.
- 4. Máquinas, eficiencia y el segundo principio.**
5. Una nota sobre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

# Bibliografía recomendada

Morowitz, Entropía para biólogos, capítulos V y VI

# Un par de repasos

# Un gas que se expande en el vacío



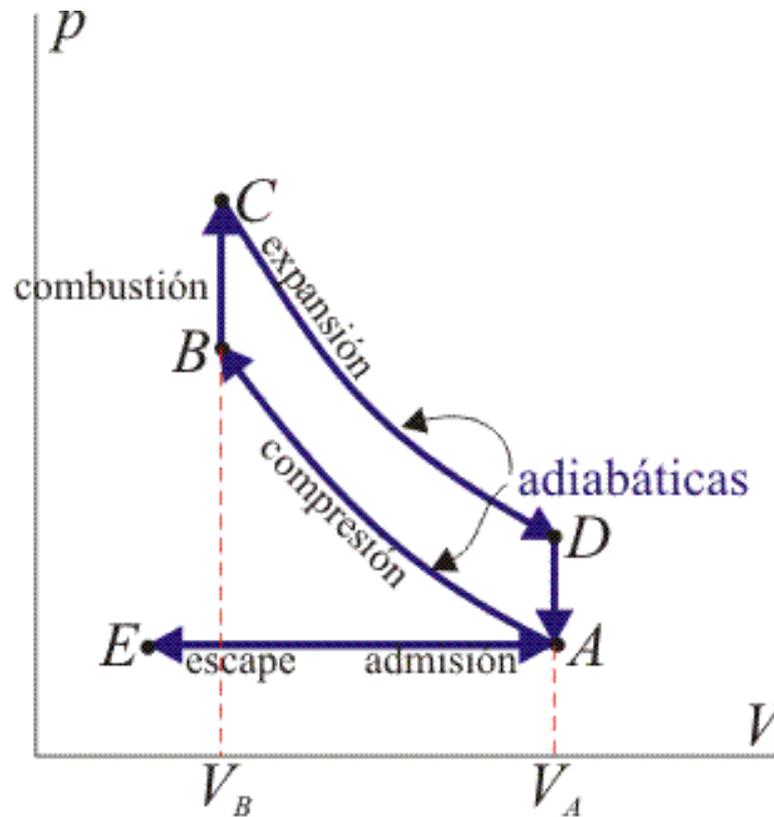
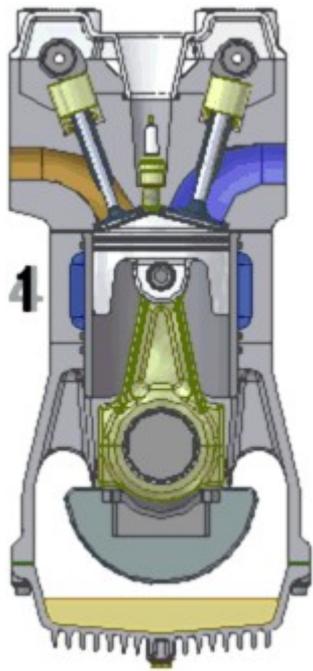
Si el gas es (casi) ideal, al expandirse no cambia la  $T$  del baño.  $Q=0$ ;  $W=0$  (el sistema es A+B):  $\Delta U=0$

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

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

# 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  $-W_g$ )

# 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?)

# ¿Podemos reducir el calor malgastado?

Algo muy aplicado: ¿cómo logramos una máquina lo más eficiente posible?

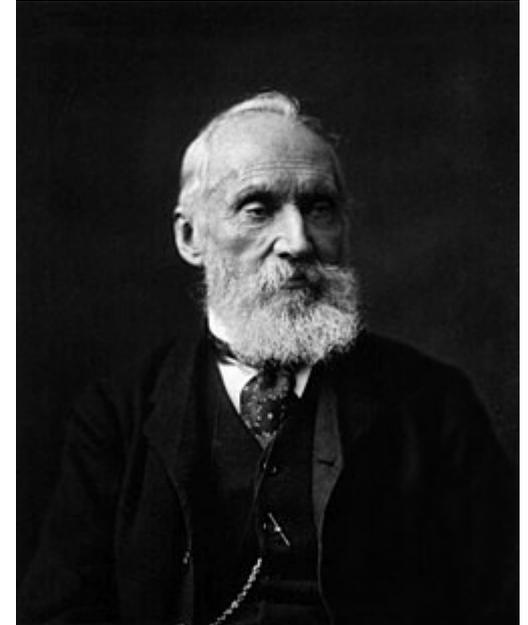
**¿Por qué no hacer un barco que tome el calor del mar y se mueva con eso?**



# Lord Kelvin (William Thompson)

## Postulado de Kelvin:

Una transformación cuyo único resultado final sea transformar en trabajo una cantidad de calor tomada de una única fuente térmica es imposible.



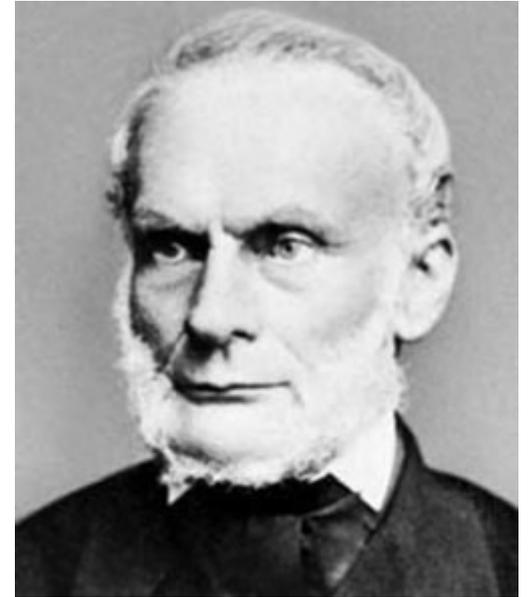
**Pregunta:** La expansión isotérmica de un gas ideal no cambia la energía interna y por lo tanto  $W=Q$ , ¿contradice esto el postulado de Kelvin?

# El postulado de Clausius

Busca resolver la aparente paradoja entre los resultados de Mayer-Joule y los trabajos de Carnot

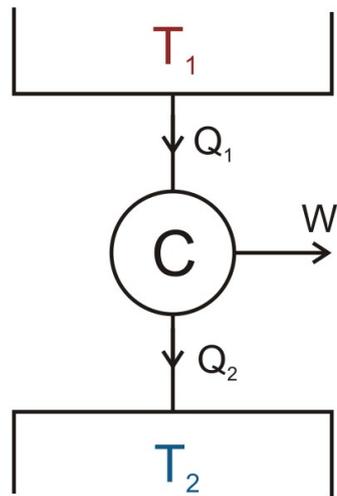
## Postulado de Clausius

Es imposible realizar una transformación cuyo único resultado sea la transferencia de calor desde un cuerpo a otro a mayor temperatura



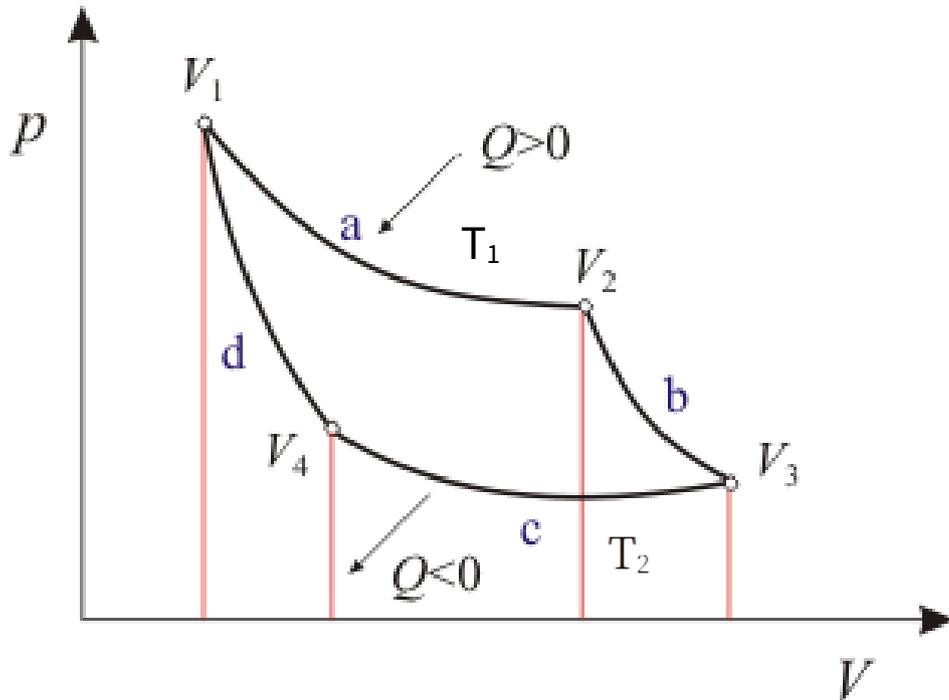
# Ciclo de Carnot

Trabajando desde la teoría del calórico propone un ciclo reversible que operando entre dos fuentes de temperatura produce una cierta cantidad de trabajo.



Sadi Carnot (1796-1832)

# Ciclo de Carnot



$$\eta = \frac{W}{Q_{1 \rightarrow 2}}$$

Como en un ciclo la  $U$  no cambia, el trabajo neto hecho (primer principio):

$$W = Q_{\text{neto}} = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{3 \rightarrow 4}$$

**Ejercicio:** Utilizando el primer principio, y las expresiones para el trabajo de expansión de un gas ideal y la ecuación para una transformación adiabática demuestre la última igualdad.

$$\eta = \frac{Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 + \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

# Teorema de Carnot

- 1a. La mayor eficiencia que se puede obtener de una máquina térmica trabajando entre dos fuentes de temperatura ( $T_1$  y  $T_2$ ) está dada por la eficiencia de la máquina de Carnot,
- 1b. cualquier máquina reversible trabajando entre las mismas temperaturas tiene la misma eficiencia.
- 2. Una máquina irreversible tiene menor eficiencia.

# Tres versiones del 2do Principio

## Kelvin

**Una transformación cuyo único resultado final sea transformar en trabajo una cantidad de calor tomada de una única fuente térmica es imposible.**

## Clausius

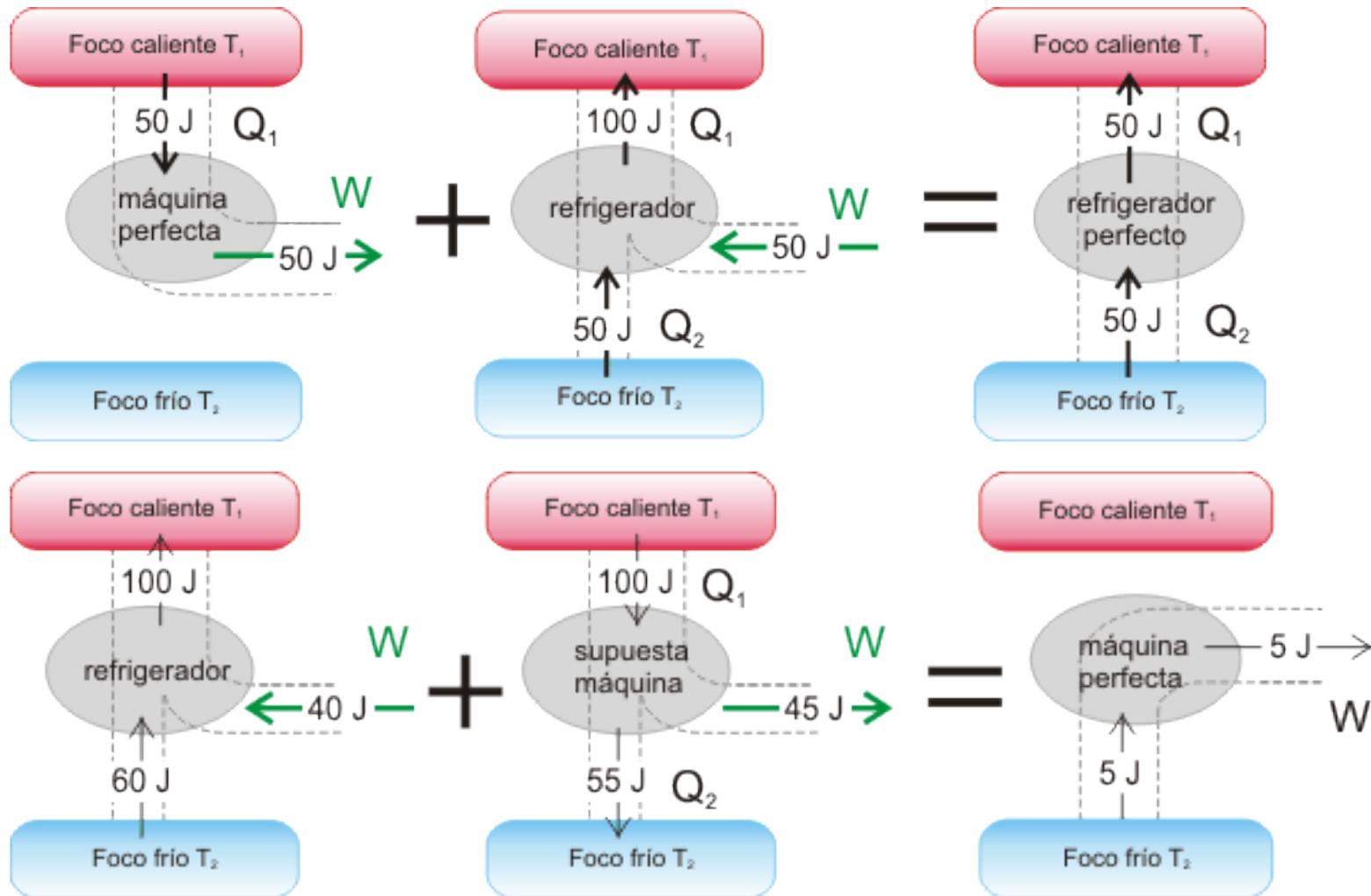
**Es imposible realizar una transformación cuyo único resultado sea la transferencia de calor desde un cuerpo a otro a mayor temperatura.**

## Carnot (más una consecuencia que un enunciado)

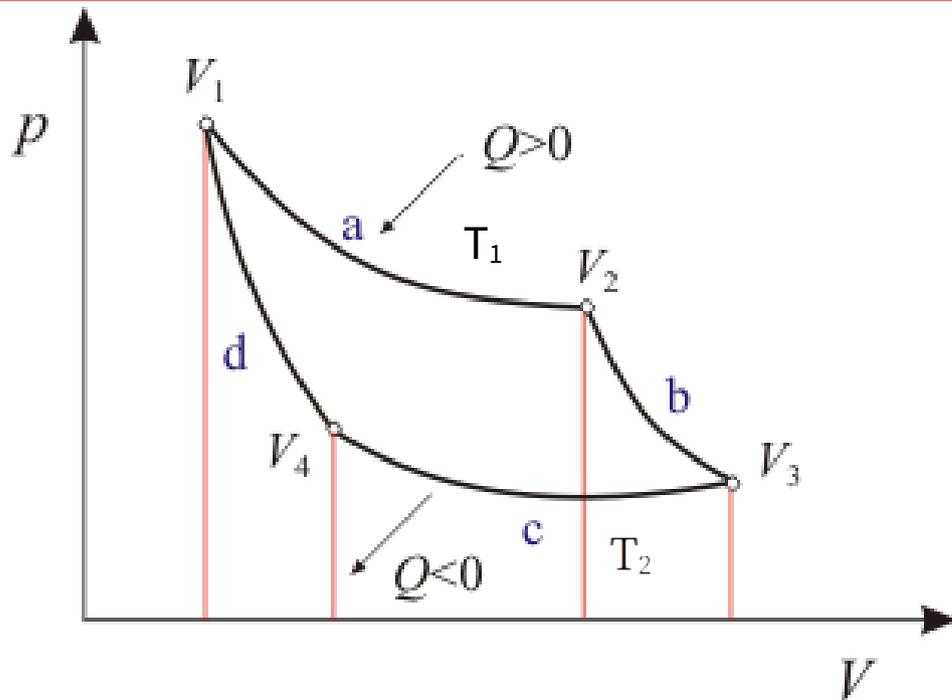
**La mayor eficiencia que se puede obtener de una máquina térmica trabajando entre dos fuentes de temperatura ( $T_1$  y  $T_2$ ) está dada por la eficiencia de la máquina de Carnot.**

# Los postulados son equivalentes

<http://www2.montes.upm.es/dptos/digfa/cfisica/termo2p/equivalencia.html>



# Calor y fuentes de temperatura



$$\eta = \frac{Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 + \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{Q_{1 \rightarrow 2}} = \frac{-T_2}{T_1} \quad \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{T_2} = \frac{-Q_{1 \rightarrow 2}}{T_1}$$

Si llamamos en general  $Q_i$  es el calor intercambiado cuando el sistema está en contacto con la fuente  $i$ -ésima  
 Estos  $Q$  pueden ser positivos (si el sistema recibe calor) o negativos (si cede calor)

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{-Q_1}{T_1} \rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

## En general

Un sistema que sufre una transformación cíclica entre fuentes de temperatura  $T_1, T_2, \dots, T_i, \dots, T_n$

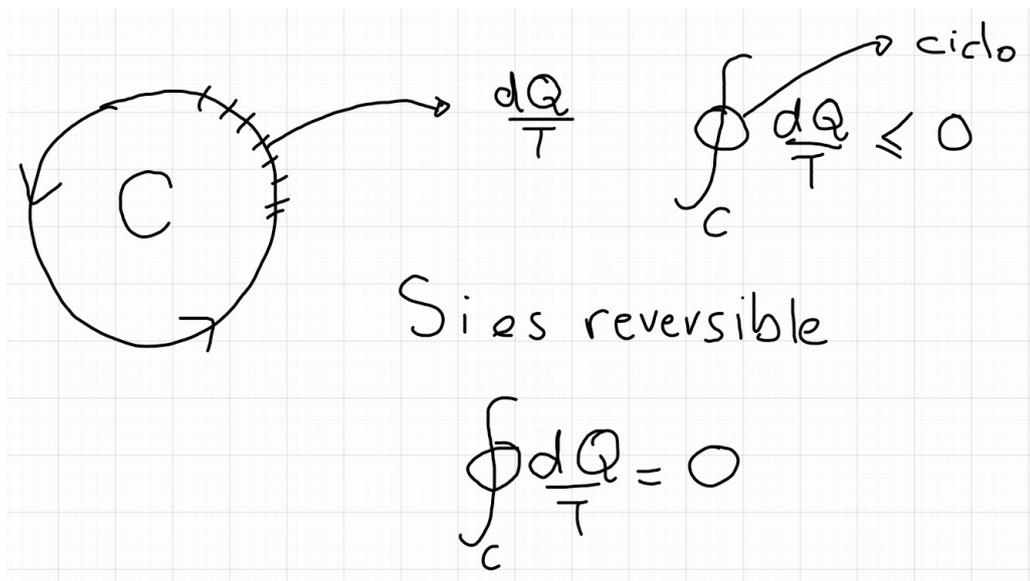
Se cumple que: 
$$\sum_i^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Con  $Q_i$  = calor intercambiado con la fuente  $T_i$  ( $>0$  si lo recibe el sistema,  $<0$  si lo entrega el sistema).

La igualdad ocurre cuando el proceso es reversible (cf Carnot)

# Procesos reversibles, irreversibles y entropía

## Ciclo con continuo de fuentes

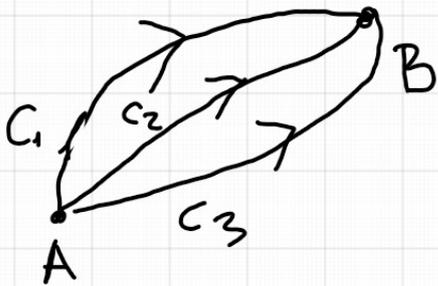


En un proceso cíclico la integral del calor intercambiado sobre la temperatura es menor o igual a 0.

Es 0 si el proceso es reversible.

# Calor intercambiado y temperatura

## Corolario



Si  $C_1, C_2, C_3$   
reversibles

$$\int_{C_1} \frac{dQ}{T} = \int_{C_2} \frac{dQ}{T} = \int_{C_3} \frac{dQ}{T}$$

Demostración



$$\oint_{C_1 + (-C_3)} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{C_1} \frac{dQ}{T} - \int_{C_3} \frac{dQ}{T}$$

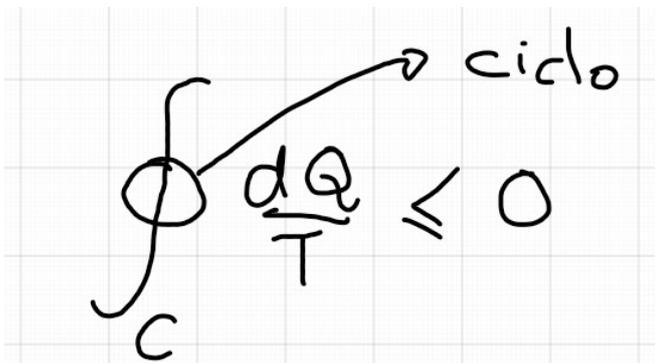
# Entropía

Se define  $S$ , la entropía, una función de estado que es tal que en cualquier proceso reversible que parta del estado  $A$  al estado  $B$ , se cumple que:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

- El valor de la Entropía de un estado, al igual que el de la energía, implica definir un valor estándar:
- La diferencia de entropías no depende de ese valor estándar.

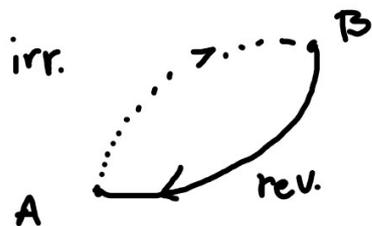
# Segundo Principio y Entropía


$$\oint_C \frac{dQ}{T} \leq 0$$

La igualdad vale en un ciclo reversible.

Si el ciclo es irreversible

$$\oint_C \frac{dQ_{irr}}{T} < 0$$



Usamos un ciclo/en el ciclo vamos de A a B en un proceso irreversible y volvemos en uno reversible:

El ciclo es irreversible.

$$\oint_C \frac{dQ_{irr}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} < 0 \quad \longrightarrow \quad \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} < 0$$

# Segundo principio y entropía

$$\int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} < \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} = S(B) - S(A) = \Delta S$$

Si en el proceso  $A \rightarrow B$  el sistema es aislado, no intercambia calor con el medio y por lo tanto  $Q=0$ . Por ende:

$$\Delta S \geq 0$$

Y la igualdad es válida solo si el proceso  $A \rightarrow B$  es reversible en el sistema aislado

**Otro enunciado del segundo principio:** Durante un proceso en un sistema aislado la entropía nunca disminuye y no cambia sólomente en un proceso reversible entre estados de equilibrio.

# Segundo Principio y Entropía

Ejercicio: **Encuentre el error**

El siguiente razonamiento tiene un error:

**La expansión de un gas aislado desde un compartimiento hacia otro vacío implica que  $Q=0$  y  $W=0$ . Por esa razón el cambio de entropía  $\Delta S=Q/T=0$ . Esto es, la expansión ocurre sin cambio de la entropía.**

**a. Encuentre el error.**

**b. Enmiéndelo.**

## El error es

**Que el calor intercambiado sobre la temperatura es menor al cambio de entropía.  $Q=0$  no implica no cambio de entropía.**

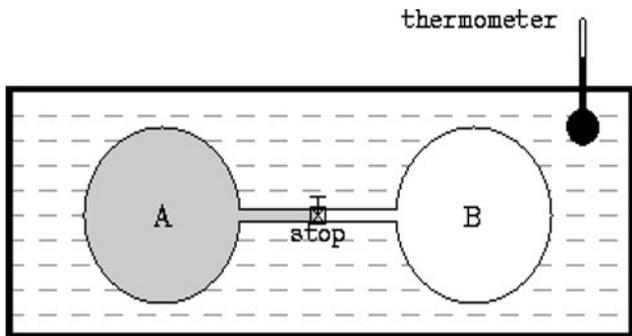
**Es un proceso IRREVERSIBLE!**

**Supongamos un proceso reversible que lleve al gas desde la misma presión y volumen inicial al final.**

**Isotérmico.**

**Calculamos el cambio de entropía (es igual!! que en el otro proceso si es entre los mismos estados).**

# Calculamos entropía entre los mismos estados



$$\begin{aligned}P_i &= nrT/V_i \\ P_f &= nrT/V_f \\ V_f &= 2V_i \\ P_f &= P_i/2\end{aligned}$$

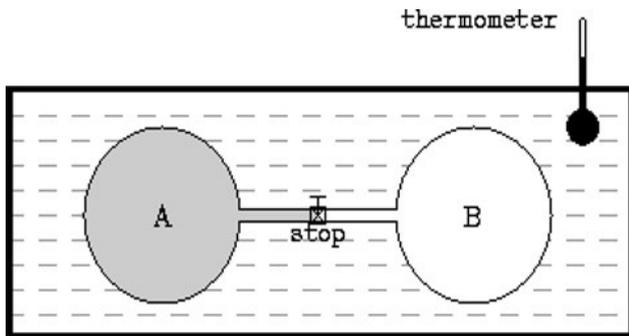
Imaginemos un proceso isotérmico entre esos volúmenes a la misma T

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V} = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \quad W = nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = nRT \ln(2)$$

Como no cambia T, no cambia U, por ende,  $W=Q$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{nRT}{T} \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln(2)$$

# Lo único que ocurre es un aumento de entropía



$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{nRT}{T} \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln(2)$$

¿Qué es ese cambio de Entropía?

Tiene que ver con la ocupación del volumen

# Entonces?

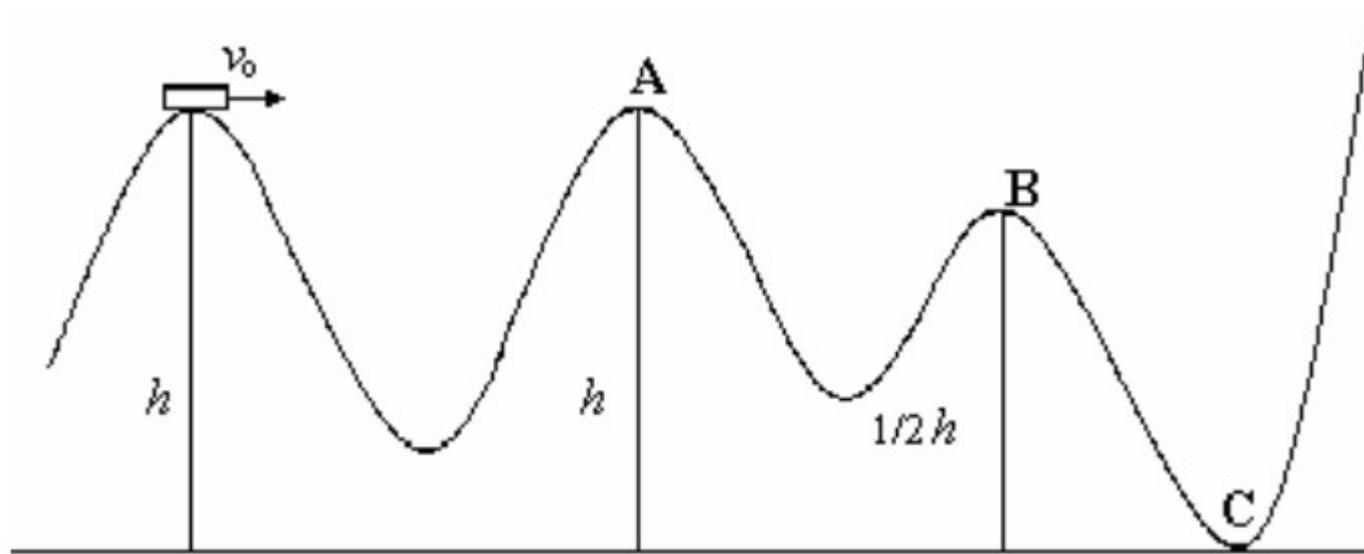
- ¿Qué es la entropía?
- Esto que sale del calor y las máquinas lleva a ayudarnos a responder nuestra pregunta (próxima clase).
- También permite definir “potenciales termodinámicos” Vamos a ver eso ahora

# ¿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, 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

# ¿Para qué sirven los potenciales?



Potencial gravitativo.

1. Si  $v_0=0$  y hay ráfagas erráticas de viento, ¿a dónde esperamos encontrar al carrito?

2.  $E = -\nabla \Psi$       CON  $\Psi$  EL POTENCIAL ELÉCTRICO

# Potenciales termodinámicos

Supongamos que ocurre un proceso termodinámico. Nos gustaría tener algo similar a la mecánica (trabajo = variación de energía).  
Acá hay 2 tipos de “trabajo”: el calor y el trabajo.

**Primer principio:**  $dQ = dU + dW$

**Agregando el 2do principio:**  $dQ = dU + dW \leq TdS$

  $dW \leq TdS - dU$

Podemos definir una función de estado:

$$F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

diferenciando:  $dF = dU - TdS - SdT$

A T constante:  $dF = dU - TdS$    $dW \leq -dF$

# Potencial termodinámico a V y T ctes.

A F se la conoce como Energía Libre (de Helmholtz) y funciona como en la mecánica; el trabajo (máximo) que hace un sistema es igual a su variación de energía libre (hay que pagar el precio termodinámico).

Se puede asociar a un potencial?

A volumen constante(ya era T cte),  $dW=0$

En ese caso se cumple que:  $dW = 0 \leq -dF$    $dF \leq 0$

En un proceso espontáneo que ocurre con V y T constantes, la energía libre de Helmholtz no se incrementa

En el equilibrio F es mínima.

# ¿Qué pasa a p y T ctes (reacc químicas, seres diatérmicos)

$$dQ = dU + dW = dU + pdV \leq TdS$$

$$dU + pdV - TdS \leq 0$$

Podemos definir una función de estado, energía libre de Gibbs:

$$\boxed{G \stackrel{\text{def}}{=} U + pV - TS} \quad \longrightarrow \quad dG = dU + pdV + VdP - TdS - SdT$$

A p y T constante :  $dG = dU + pdV - TdS$

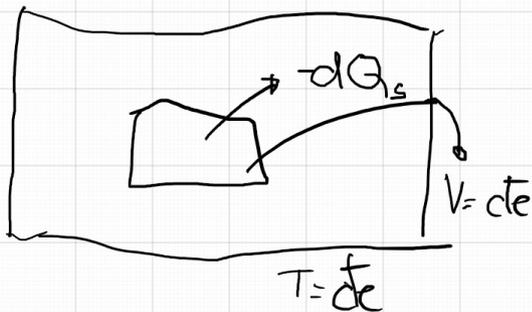
Por ende :  $dG \leq 0$

En un proceso que ocurre con p y T constantes, la energía libre de Gibbs es monótona decreciente.

Al llegar al equilibrio la energía libre de Gibbs es mínima.

# Potenciales termodinámicos resumen

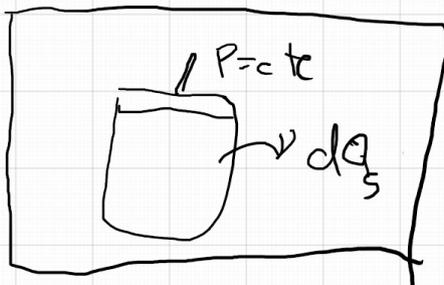
$$\Delta S \geq 0$$



$$dS_T = dS_s + dS_r = dS_s - \frac{dQ_s}{T} \geq 0$$

$$\frac{dQ_s}{T} = \frac{dU - dW}{T} \rightarrow -\frac{dQ_s}{T} = -\frac{dU}{T}$$

$$dS_s - \frac{dU_s}{T} \geq 0 \rightarrow \text{entropía exportada}$$



$$dS_T = dS_s + dS_r \geq 0$$

$$dS_s - \frac{dU}{T} - \frac{pdV}{T} \geq 0$$

# Potenciales termodinámicos resumen

## Sistema aislado

$$dS \geq 0$$

## Sistema cerrado a V y T cte

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS \leq 0$$

## Sistema cerrado a p y T cte

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + pdV - TdS \leq 0$$

¿y los sistemas abiertos?

# En un sistema abierto a p y T cte



$$dU = dQ - p dV + \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V} dn_i$$

si es rev  $dU = T dS - p dV + \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V} dn_i$

$\left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V} \equiv \mu_i$  potencial químico de  $i$ . Si hay más

de 1  $dU = T dS - p dV + \sum \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{i \neq i, S, V} dn_i$   
 $p, T, cte$

$$dG \stackrel{!}{=} dU + p dV - T dS = \cancel{T dS} - \cancel{p dV} + \sum \mu_i dn_i + \cancel{p dV} - \cancel{T dS}$$

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (\text{no son independientes})$$

$$\text{En eq } dG = 0 \quad \sum \mu_i dn_i = 0$$

# Resumen

- 1) El segundo principio de la termodinámica impone restricciones a la eficiencia de las transformaciones entre calor y energía.**
- 2) Existe una función de estado llamada entropía que no disminuye en un sistema aislado y si ocurren procesos irreversibles, aumenta.**
- 3) En sistemas cerrados la entropía del sistema puede bajar pero la del entorno más el sistema tiene que aumentar**
- 4) A  $V$  y  $T$  constantes los dos principios imponen que  $F$  no aumente y sea constante en equilibrio**
- 5) A  $p$  y  $T$  constantes  $G$  no aumenta, y es constante en equilibrio**
- 6) En un sistema abierto la suma de los potenciales químicos ponderada por el cambio en los números de moles es negativa o 0 en el equilibrio.**