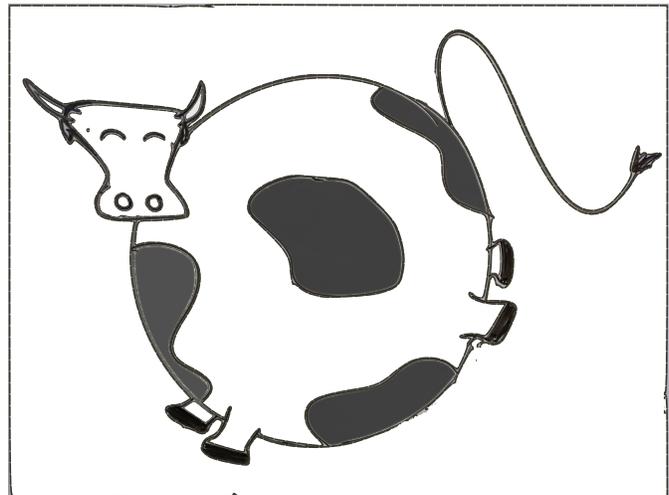


LUIS DINIS

FÍSICA APLICADA A LA BIOLOGÍA



VERSIÓN 0.4 - 14 DE ENERO DE 2021

Índice general

	<i>Prefacio y Licencia</i>	5
1	FLUIDOS	7
	1.1 <i>¿Qué son los fluidos y para qué los estudiamos?</i>	7
	1.2 <i>Propiedades de los fluidos</i>	7
	1.3 <i>Líquidos y gases</i>	8
	1.4 <i>Presión en fluidos</i>	8
	1.5 <i>Variación de la presión con la profundidad</i>	9
	1.6 <i>Presión absoluta y presión manométrica</i>	10
	1.7 <i>Medida de la presión manométrica. Manómetro de tubo en U</i>	10
	1.8 <i>Medida de la presión atmosférica. Experimento de Torricelli</i>	12
	1.9 <i>Principio de Arquímedes.</i>	12
	1.10 <i>Dinámica de fluidos</i>	16
	1.11 <i>Flujo de masa y caudal</i>	16
	1.12 <i>Conservación de la masa o el caudal</i>	17
	1.13 <i>Ecuación de Bernoulli</i>	17
	1.14 <i>Aplicaciones de la ecuación de Bernoulli</i>	18
	1.15 <i>Fluidos reales</i>	23
	1.16 <i>Propiedades de la superficie. Tensión superficial y capilaridad</i>	30
2	TERMODINÁMICA	35
	2.1 <i>¿Para qué la termodinámica?</i>	35

2.2	<i>Temperatura. Equilibrio térmico.</i>	35
2.3	<i>Gas ideal. Temperatura absoluta.</i>	36
2.4	<i>Teoría cinética de los gases. Interpretación microscópica de la T</i>	37
2.5	<i>Distribución de velocidades de Maxwell</i>	40
2.6	<i>Visión microscópica de algunos fenómenos de relevancia Biológica.</i>	40
2.7	<i>Calor, ¿qué es?</i>	43
2.8	<i>Transmisión de Calor</i>	44
2.9	<i>Calorimetría</i>	47
2.10	<i>Las leyes de la Termodinámica</i>	50
2.11	<i>Fluctuaciones</i>	72
3	<i>Bibliografía</i>	77

Prefacio y Licencia

Este libro se basa en mis apuntes de clase del curso de Física Aplicada a la Biología de la Universidad Complutense de Madrid. Son apuntes elaborados a partir de multitud de fuentes (que cito cuando es posible) y con la inestimable guía para la elección de algunos temas y ejemplos del profesor J.M.R. Parrondo que me pasó sus apuntes hace ya algún tiempo y al que estoy muy agradecido por su generosidad. Hay algo más de contenido de lo que en un curso normal da tiempo a explicar, para poder elegir qué dejar fuera en función de las necesidades.

La intención no es otra que tener los apuntes en formato electrónico, de forma que se puedan ir mejorando o modificar el orden evitando tachones y modificaciones que finalmente plagan los apuntes reciclados de año en año. Por esta razón son eminentemente gráficos, con multitud de esquemas. El texto es intencionadamente telegráfico en ocasiones, aunque al escribir es difícil evitar la tentación de volverse formal con el lenguaje y dar muchos detalles para el lector. Por esta razón, resultan laboriosos de elaborar y hasta el momento en esta edición 0.4 solo hay 2 temas: Fluidos y Termodinámica.

No me importa que se utilicen y se redistribuyan, simplemente recuérdese atribuir correctamente el trabajo a su autor y por supuesto no lucrarse de ello. Por ello sale a la luz bajo licencia creative commons. La licencia cubre tanto los textos como las figuras.

This work ("Física aplicada a la Biología", both text and images) is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>.



1

FLUIDOS

1.1 ¿Qué son los fluidos y para qué los estudiamos?

LOS FLUIDOS, **gases y líquidos**, se comportan de forma similar bajo la acción de fuerzas, aunque con algunas diferencias. Los fluidos son fundamentales para la vida, en particular el agua, y en este capítulo aprenderemos cómo es el movimiento del agua en diferentes condiciones, pero también cómo es el movimiento de objetos en el seno de los fluidos. Algunos ejemplos que discutiremos son las diferencias de presión en la sangre, la sedimentación o centrifugación de proteínas, o el vuelo de las aves.

Estudiaremos primero las propiedades de los fluidos en reposo o **hidrostática** y a continuación las características de los fluidos en movimiento o **hidrodinámica**. Finalizaremos el tema con la **tensión superficial**.

1.2 Propiedades de los fluidos

Densidad

La densidad se define como la relación entre la masa de un objeto y el volumen que ocupa:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1.1)$$

y es válida para sólidos, líquidos y gases. La densidad de sólidos y líquidos hechos de una sola sustancia varía un poco con las condiciones de temperatura y presión, mientras que en los gases es muy variable. La densidad de los gases, en condiciones habituales es menor que la de los líquidos. Sus unidades son

$$[\rho] = \frac{[m]}{[V]} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (1.2)$$

En este tema:

- hidrostática
- hidrodinámica
- tensión superficial

En general: $\rho_{\text{liq}} \gg \rho_{\text{gas}}$. Las moléculas en un líquido suelen presentar fuerzas atractivas entre ellas, al contrario que los gases en las que se mueven más libremente.

1.3 Líquidos y gases

Líquidos y gases son fluidos y tienen muchas propiedades y comportamientos parecidos. No obstante, se diferencian en algunos aspectos:

1. La densidad de los líquidos suele ser mayor, por las fuerzas atractivas entre sus moléculas
2. Los líquidos son aproximadamente incompresibles. Hay que usar fuerzas muy elevadas para que su volumen disminuya. Por tanto, su densidad no cambia fácilmente. En los gases esto no es así en general y pueden comprimirse más fácilmente¹. Para el resto del curso, cuando haya que distinguir, utilizaremos “líquido=fluido incompresible” y “gas=fluido compresible” o “fluido” cuando lo que digamos se aplique indistintamente a ambos.

1.4 Presión en fluidos

La presión se define como una fuerza ejercida sobre una determinada superficie dividido por el área de dicha superficie:

$$p = \frac{F}{A} \quad (1.3)$$

Los fluidos ejercen presión sobre objetos sumergidos en su seno, sobre las paredes del contenedor o sobre cualquier parte del fluido mismo. La presión en un fluido en reposo tiene 2 importantes propiedades:

1. **En un fluido en reposo, la presión en un determinado punto del fluido es la misma en todas direcciones.**

Para demostrar esta afirmación imaginemos un pequeño cubo del propio fluido como en la figura 1.2. Si la presión por un lado del cubo fuera diferente a la presión por el lado contrario, la fuerza total sobre el cubo de fluido no sería nula, el cubo comenzaría a moverse y eso está descartado porque el fluido está en reposo.

2. **La fuerza debida a la presión ejercida por un fluido sobre un objeto en su seno o sobre la pared del recipiente que lo contiene es siempre perpendicular a la superficie.**

Si la fuerza que ejerce un fluido sobre su recipiente por ejemplo tuviera una componente tangencial a la superficie como en la figura 1.3, el fluido no estaría en reposo. La tercera de ley de Newton implica que la superficie haría fuerza sobre el fluido en dirección tangencial también, lo que haría que el fluido se desplazara².

¹ ¡Haz la prueba tú mismo comparando agua o aire dentro de una jeringuilla, tapando el orificio con un dedo y apretando el émbolo!

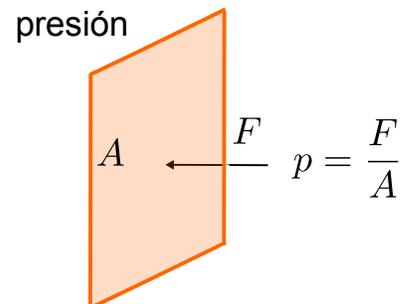


Figura 1.1: Definición de presión como fuerza por unidad de superficie.

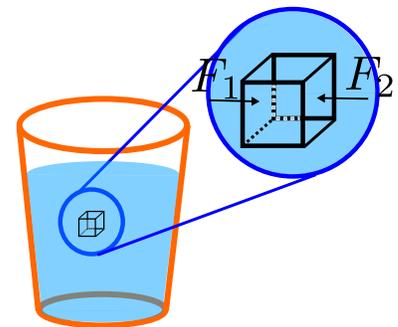


Figura 1.2: Fuerzas debidas a la presión en el seno de un fluido en reposo. Las fuerzas son iguales en todas direcciones (por ejemplo $F_1 = F_2$). Si no fuera así habría fuerza neta en un sentido y no se mantendría el reposo.

² Nota muy técnica: La propiedad fundamental que distingue a los fluidos de los sólidos es que los fluidos no son rígidos y no resisten esfuerzos tangenciales y cualquier esfuerzo tangencial los pone en movimiento. Solo resisten esfuerzos de compresión mientras que los sólidos resisten ambos

De (1.3), las unidades de presión son:

$$[p] = \frac{[F]}{[S]} = \frac{1\text{N}}{\text{m}^2} = 1\text{Pa} \quad (1.4)$$

1.5 Variación de la presión con la profundidad

En un fluido en reposo sometido a la acción de la gravedad, la presión aumenta con la profundidad. Podemos calcular la variación de presión con profundidad fácilmente en un líquido que tiene una densidad fija ρ_f (fluido incompresible).³

Consideremos un cilindro de fluido de altura h y “tapas” horizontales de superficie S como en la figura 1.4. La tapa superior se encuentra en la superficie libre del fluido y la inferior a una profundidad h . **La presión se debe al peso de la columna de fluido situada por encima.** Así:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} \quad (1.5)$$

con m la masa del cilindro de fluido. Como el fluido tiene densidad ρ_f , entonces su masa es

$$m = \rho_f V = \rho_f Sh \quad (1.6)$$

donde hemos usado el volumen de un cilindro $V = hS$. Retomando la presión, será:

$$p = \frac{mg}{S} = \frac{\rho_f g h}{1} = \rho_f g h \quad (1.7)$$

De ahí se ve que la p no depende del tamaño de la superficie S , ni de la forma. Podemos pensar en un cilindro muy estrechito de altura h y hablar de la *presión en un punto* dentro de un fluido. Es importante recordar:

1. La presión en un fluido aumenta con la profundidad
2. La presión en un fluido en reposo solo depende de la profundidad. A profundidades iguales, presiones iguales.

La ecuación (1.7) permite calcular diferencias de presión entre puntos a distintas alturas, o calcular la presión en otro punto a distinta profundidad:

$$p_2 - p_1 = \rho_f g (h_2 - h_1) \Rightarrow p_2 = p_1 + \rho_f g (h_2 - h_1) \quad (1.8)$$

Si queremos expresar la presión en función de alturas desde un nivel de referencia (el fondo por ejemplo), basta con darse cuenta de que $L = h + y$, donde L es la profundidad total del fluido, h la

En reposo: $F_{||} = 0$

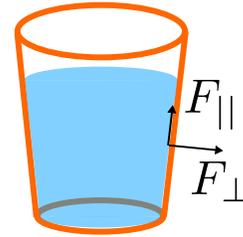


Figura 1.3: En un fluido en reposo las fuerzas de presión son perpendiculares a las superficies.

³ En un gas es algo más complicado ya que el aumento de presión lo comprime y aumenta su densidad. Lo aplazamos hasta el tema de termodinámica.

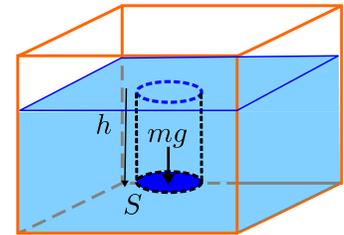


Figura 1.4: Variación de la presión con la profundidad.

profundidad del punto que nos interesa e y la altura de dicho punto sobre el fondo, de modo que (1.8) se convierte en:

$$p_2 = p_1 + \rho_f g(L - y_2 - L + y_1) = p_1 - \rho_f g(y_2 - y_1) \quad (1.9)$$

Finalmente, la expresión (1.7) solo tiene en cuenta el peso de la columna de fluido situada encima, no obstante, en la situación habitual en la que el recipiente se encuentra abierto a la atmósfera, hay que añadir la presión que ejerce la atmósfera P_0 quedando

$$p = P_0 + \rho_f g h \quad (1.10)$$

donde $P_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$. La presión atmosférica, como se suma en todos los puntos, no afecta a las diferencias de presión.

1.6 Presión absoluta y presión manométrica

Muchas veces lo que interesa no es la presión total en un fluido si no cuánta presión hay *por encima de la atmosférica*. Un ejemplo es la presión en un neumático o un globo. Cuando está “vacío”, tiene en realidad aire por dentro a presión atmosférica. Lo notamos blando porque la presión es la misma por los dos lados de la goma y por lo tanto la fuerza neta es cero. Cuando lo hinchamos, aumenta la presión por dentro, manteniéndolo tenso. La presión de un neumático o cualquier otra cosa por encima de la atmosférica se llama presión manométrica:

$$p_{\text{mano}} = p - P_0 \quad (1.11)$$

donde p es la presión total o absoluta. Otro ejemplo es la “tensión”⁵ arterial, que siempre se da como presión manométrica.

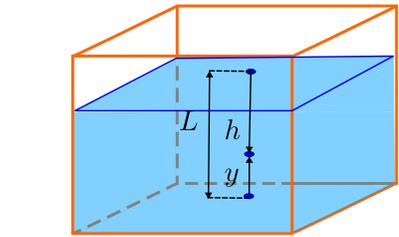


Figura 1.5: Podemos expresar las diferencias de presión en función de diferencias de alturas o de profundidades. El resultado es un signo cambiado en la expresión ya que la presión crece con la profundidad y disminuye con la altura.

⁴ En la sección 1.8 veremos cómo se puede medir la presión atmosférica

1.7 Medida de la presión manométrica. Manómetro de tubo en U

Existen muchos medidores de presión. Con la ecuación (1.8) podemos medir presiones en un manómetro con forma de U parcialmente lleno de fluido (normalmente mercurio) y abierto por un extremo a la atmósfera y por otro al recipiente a presión que queremos medir, como en la figura 1.6.

La presión que queremos medir P es la misma que en la superficie del mercurio por el lado del globo P_A . Por otro lado, al estar el mercurio en equilibrio (si no lo está, esperamos un momento), la presión a alturas iguales es la misma y por tanto $P_B = P_A$. La presión en la superficie libre del mercurio es la atmosférica $P_C = P_0$. Finalmente, utilizando (1.8) relacionamos las dos presiones:

$$P = P_A = P_B = P_C + \rho_{Hg} g h = P_0 + \rho_{Hg} g h \quad (1.12)$$

⁵ Aunque se conoce como tensión, es la presión (manométrica) de la sangre

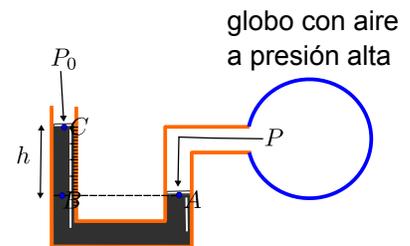


Figura 1.6: Manómetro en U, relleno de mercurio, para medida de presiones manométricas.

La presión manométrica del globo es por tanto

$$P_{\text{mano}} = P - P_0 = \rho_{Hg}gh \quad (1.13)$$

de modo que si graduamos el brazo izquierdo para poder medir alturas, podremos calcular la presión manométrica. Por ejemplo, si $h = 10 \text{ cm}$ y el líquido es mercurio de densidad $\rho_{Hg} = 13\,600 \text{ kg/m}^3$ la presión manométrica del globo será:

$$P_{\text{mano}} = \rho_{Hg}gh = (13\,600 \text{ kg/m}^3)(9.8 \text{ m/s}^2)(0.1 \text{ m}) = 1.33 \times 10^4 \text{ Pa} \quad (1.14)$$

El milímetro o centímetro de mercurio

Medir presiones midiendo diferencias de altura en una columna de mercurio ha llegado a ser tan habitual que ha dado origen a la unidad de presión del mmHg (milímetro de mercurio). Corresponde a la presión ejercida por una columna de mercurio de 1 mm de altura:

$$P(1 \text{ mmHg}) = \rho_{Hg}gh = (13\,600 \text{ kg/m}^3)(9.8 \text{ m/s}^2)(0.001 \text{ m}) = 133 \text{ Pa} \quad (1.15)$$

Para pasar cualquier cantidad de milímetros de mercurio a pascales basta utilizar $P = \rho_{Hg}gh$ y expresar h correctamente en metros (o usar el factor de conversión dado por (1.15)). Aunque menos común, también se usa el centímetro de mercurio. Cuando te dicen que tu tensión arterial es 12-6, significa en realidad que tu presión diastólica corresponde a 6 cmHg y la sistólica a 12 cmHg, ambos de presión manométrica.

Ejemplo 1.7.1 Presión arterial en la jirafa.

El cerebro de la jirafa se encuentra unos 2 m por encima del corazón. Calcule aproximadamente cuál es la presión mínima con la que debe bombear el corazón. Calcule también la presión arterial en las patas, que se encuentran unos 3 m por debajo del corazón.

Datos: Densidad de la sangre $\rho_s = 1050 \text{ kg/m}^3$

SOLUCIÓN

Según (1.9) tenemos

$$p_{\text{cer}} = p_{\text{cor}} - \rho_s g (y_{\text{cer}} - y_{\text{cor}}) \quad (1.7.1.1)$$

Despejando

$$p_{\text{cor}} = p_{\text{cer}} + \rho_s g (y_{\text{cer}} - y_{\text{cor}}) \quad (1.7.1.2)$$

La presión manométrica mínima de la sangre en el cerebro será 0, que corresponde a presión absoluta igual a la atmosférica P_0 . En realidad será algo mayor, pero calculemos el mínimo. Tomando pues $p_{\text{cer}} = 0$

obtenemos

$$p_{\text{cor}} = \rho_s g (y_{\text{cer}} - y_{\text{cor}}) = (1050 \text{ kg/m}^3)(9.8 \text{ m/s}^2)(2 \text{ m}) \simeq 2.1 \times 10^4 \text{ Pa} \quad (1.7.1.3)$$

Podemos comparar esta presión mínima, con la mínima habitual en un humano. La presión diastólica normal en un adulto es de 80 mmHg. La presión de la jirafa corresponde a una columna de Hg de altura h:

$$p_{\text{cor}} = \rho_{\text{Hg}} g h \Rightarrow h = \frac{p_{\text{cor}}}{\rho_{\text{Hg}} g} = 0.155 \text{ m} = 155 \text{ mm} \quad (1.7.1.4)$$

esto es, 155 mmHg, casi el doble de la presión mínima en un adulto humano. Por otro lado, podemos calcular la presión de la sangre en los pies de la jirafa de igual modo:

$$p_{\text{pies}} = p_{\text{cor}} + \rho_s g (y_{\text{cor}} - y_{\text{pies}}) = 2.1 \times 10^4 \text{ Pa} + (1050 \text{ kg/m}^3)(9.8 \text{ m/s}^2)(3 \text{ m}) \simeq 5.15 \times 10^4 \text{ Pa} = 387 \text{ mmHg}. \quad (1.7.1.5)$$

Para aguantar una presión tan alta, la piel de las patas de la jirafa es extraordinariamente firme.

1.8 Medida de la presión atmosférica. Experimento de Torricelli

El aire de la atmósfera, como cualquier fluido ejerce presión sobre los objetos sumergidos en él⁶. La presión atmosférica corresponde al peso de la columna de aire que tenemos por encima. ¿Cómo medimos la presión que ejerce la atmósfera? Torricelli midió la presión de la atmósfera en el siglo XVII con el siguiente experimento⁷. Tomó un tubo de vidrio abierto por un extremo lleno de mercurio y lo puso invertido sobre una cubeta llena de mercurio. El mercurio del tubo descendió hasta marcar un nivel unos 760 mm por encima de la superficie de la cubeta. La presión de la atmósfera sobre la superficie libre de la cubeta equilibra la presión de la columna de mercurio. De la figura tenemos que

$$P_0 = P_{\text{hueco}} + \rho_{\text{Hg}} g h \quad (1.16)$$

siendo P_{hueco} la presión en el hueco superior que ha quedado en el tubo. En el hueco queda aproximadamente vacío y por tanto la presión ahí es $P_{\text{hueco}} \approx 0$. Conocida la densidad del mercurio podemos calcular P_0 :

$$P_0 = \rho_{\text{Hg}} g h = (13\,600 \text{ kg/m}^3)(9.8 \text{ m/s}^2)(0.760 \text{ m}) \simeq 101 \times 10^3 \text{ Pa} \quad (1.17)$$

Aunque la presión atmosférica varía con la meteorología, se toma como valor de la presión atmosférica a nivel del mar el valor 1 atm = 101 325 Pa.

1.9 Principio de Arquímedes.

Al sumergir un cuerpo en un fluido, experimenta una fuerza vertical y hacia arriba (llamada empuje), pudiendo incluso flotar,

⁶ Como lo expresó Torricelli, “vivimos bajo un océano de aire”

⁷ Al parecer estaba en realidad tratando de entender por qué las bombas de agua de succión no podían elevar agua por encima de unos 10 m, un problema que le propuso su mentor Galileo Galilei

Unidad de presión	SI
1 atm	$1.013\,25 \times 10^5 \text{ Pa}$
1 bar	$1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$

Tabla 1.1: Algunas unidades de presión útiles para medir la presión atmosférica y su equivalencia en el SI.

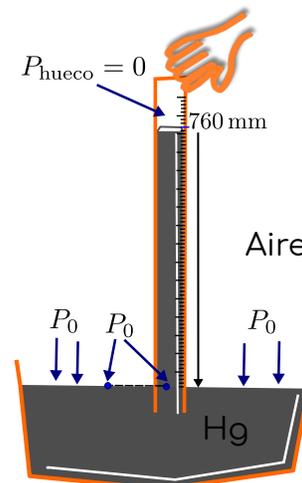


Figura 1.7: Experimento de Torricelli.

dependiendo del cuerpo y el fluido. ¿De dónde proviene esa fuerza? Es una consecuencia de que la presión aumenta con la profundidad en el fluido. El fluido hace más fuerza sobre la parte inferior que la superior y la resultante es una fuerza hacia arriba. Lo podemos ver fácilmente en un cilindro de altura h y base A sumergido en un fluido en equilibrio de densidad ρ_f .

Como vemos en la figura 1.8, el fluido ejerce una fuerza F_1 hacia abajo en la cara superior y una fuerza F_2 hacia arriba en la cara inferior. Estas fuerzas provienen de la presión del fluido y sabemos que se dirigen de forma perpendicular a la superficie del objeto. De la definición de presión tenemos que:

$$p_1 = \frac{F_1}{A} \Rightarrow F_1 = p_1 A \quad (1.18)$$

$$p_2 = \frac{F_2}{A} \Rightarrow F_2 = p_2 A \quad (1.19)$$

Como la presión aumenta con la profundidad según $p = \rho_f g h$, tenemos para cada profundidad h_1 (tapa superior) y h_2 (tapa inferior):

$$F_1 = p_1 A = \rho_f g h_1 A \quad (1.20)$$

$$F_2 = p_2 A = \rho_f g h_2 A \quad (1.21)$$

Como $h_2 > h_1$, abajo hay mayor presión y el resultado neto es una fuerza neta hacia arriba, que es el empuje E

$$E = \rho_f g h_2 A - \rho_f g h_1 A = \rho_f g (h_2 - h_1) A = \rho_f g l A = \rho_f g V \quad (1.22)$$

donde hemos usado que la altura l del cilindro es $l = h_2 - h_1$ y el volumen del cilindro es $V = A \times l$. Esta expresión es interesante por 2 razones:

- Nos da la expresión del empuje sobre un cuerpo con un volumen V sumergido en un fluido de densidad ρ_f :

$$E = \rho_f g V \quad (1.23)$$

- La cantidad $\rho_f V$ corresponde a una masa de fluido m_f . Es la masa de fluido desalojado por el cuerpo al sumergirse. Así, el empuje es $E = m_f g$, esto es, el peso del fluido desalojado. Esta es la forma habitual de enunciar el principio de Arquímedes:

“Todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical y hacia arriba equivalente al peso del fluido desalojado”.

Aunque lo hemos calculado para un cilindro, el principio de Arquímedes es válido para cualquier cuerpo sumergido en un fluido en equilibrio, independiente de su forma. Se puede entender haciendo el siguiente experimento mental representado en la figura 1.9.

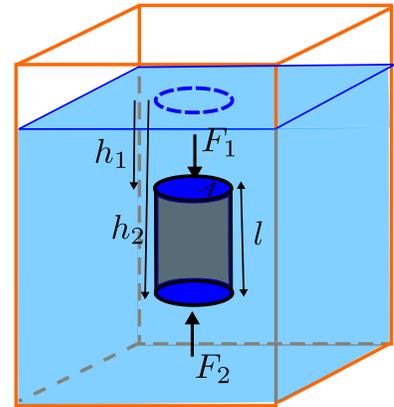


Figura 1.8: El empuje que experimentan los cuerpos sumergidos en fluidos es una consecuencia directa de que la presión del fluido aumenta con la profundidad.

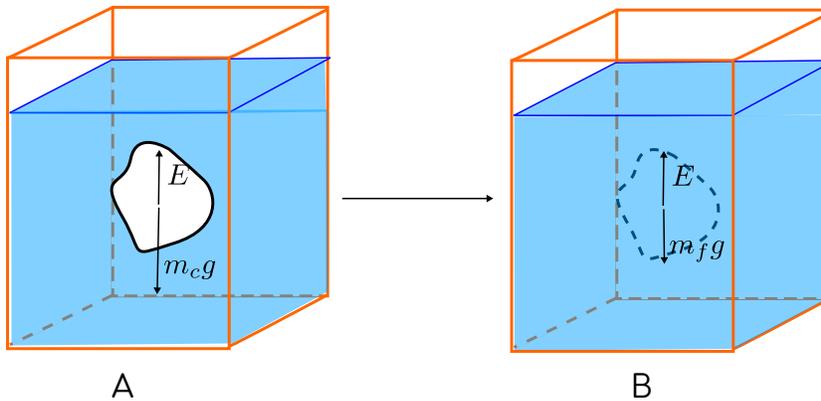


Figura 1.9: Principio de Arquímedes para un cuerpo de forma arbitraria. Situación A, cuerpo sumergido. Situación B, sustituimos el cuerpo por una cantidad de agua de volumen equivalente al cuerpo.

En la situación A, el cuerpo sumergido sufrirá un empuje E como resultado de las fuerzas de presión que ejerce el agua a su alrededor como acabamos de ver. Tomemos mentalmente el cuerpo y sustituyámoslo por un volumen equivalente de agua, como en la situación B. El empuje que ejerce el agua exterior al volumen marcado en la figura es igual que antes E , pues no hemos cambiado el agua externa. El agua que está dentro de la línea punteada tendrá un peso, correspondiente a su volumen, $m_f g = \rho_f g V$. Ahora bien, la situación B es un fluido en equilibrio, de modo que el empuje sobre la parcela imaginaria de fluido tiene que equilibrarse con su peso y entonces:

$$E = \rho_f g V \quad (1.24)$$

como queríamos demostrar.

Empuje y peso. Flotación

El empuje E ejercido sobre un cuerpo y su peso P , apuntan en la misma dirección y sentidos contrarios, siendo la fuerza resultante hacia arriba o hacia abajo según cuál sea mayor. Hay 3 situaciones posibles:

1. $E < P$. El cuerpo se hundirá.
2. $E = P$. El cuerpo está en equilibrio hidrostático. Esta es la situación aproximada de muchos organismos acuáticos de forma que pueden desplazarse en el agua sin tener que compensar ninguna fuerza ascendente ni descendente⁸.
3. $E > P$. El cuerpo ascenderá. Puede quedar en equilibrio en la superficie con tan solo una fracción del volumen sumergido.

Podemos ver que en realidad esto tiene que ver con la relación entre las densidades del objeto o cuerpo sumergido ρ_c y la densidad

⁸ Los peces con vejiga natatoria pueden controlar en cierta medida el empuje que sienten aumentando o disminuyendo el volumen de la vejiga

del fluido ρ_f . Por ejemplo, un cuerpo de volumen V totalmente sumergido estará en equilibrio si

$$E = P \Rightarrow \rho_f g V = m_c g \Rightarrow \rho_f V = m_c \quad (1.25)$$

Si el cuerpo tiene densidad $\rho_c = \frac{m_c}{V}$ tenemos

$$\rho_f V = m_c \Rightarrow \rho_f V = \rho_c V \Rightarrow \rho_f = \rho_c \quad (1.26)$$

El cuerpo estará en equilibrio si tiene igual densidad que el fluido. Igualmente se analizan los otros dos casos, dando lugar a

1. $E < P \Leftrightarrow \rho_f < \rho_c$ (se hunde)
2. $E = P \Leftrightarrow \rho_f = \rho_c$ (equilibrio)
3. $E > P \Leftrightarrow \rho_f > \rho_c$ (flota)

En el caso de la flotación $E > P$, podemos ver en qué situación queda el cuerpo en la superficie. En la superficie, una parte del volumen del cuerpo queda sumergido y otra emergido $V = V_s + V_e$. La parte sumergida es la única que desaloja fluido y por tanto el empuje en esta nueva situación es menor $E_{\text{flotando}} = \rho_f g V_s < \rho_f g V = E$. En la situación de equilibrio el empuje iguala al peso

$$E_{\text{flotando}} = P \Rightarrow \rho_f g V_s = m_c g \Rightarrow \rho_f V_s = \rho_c V \quad (1.27)$$

De esta última expresión se puede ver por ejemplo que la fracción de cuerpo sumergida es igual a la relación entre las densidades del cuerpo y el fluido

$$\frac{V_s}{V} = \frac{\rho_c}{\rho_f} \quad (1.28)$$

Ejemplo 1.9.1 La punta del iceberg

La densidad del hielo es aproximadamente 900 kg/m^3 y la del agua líquida unos 1000 kg/m^3 . Calcule qué fracción del volumen total representa la parte del iceberg que vemos flotar por encima del agua.

SOLUCIÓN

El iceberg está flotando en equilibrio en el agua. De modo que su peso y su empuje están equilibrados. Suponiendo un volumen total $V = V_s + V_e$, según (1.28)

$$\frac{V_s}{V} = \frac{\rho_h}{\rho_f} = \frac{900 \text{ kg/m}^3}{1000 \text{ kg/m}^3} = 0,9 \quad (1.29)$$

El resto hasta 1 es la fracción de volumen emergido ($V_e/V + V_s/V = 1$):

$$V_e/V = 1 - V_s/V = 0,1 \quad (1.30)$$

Esto es el volumen emergido es $1/10$ del volumen total y el volumen sumergido $9/10$ del volumen total.

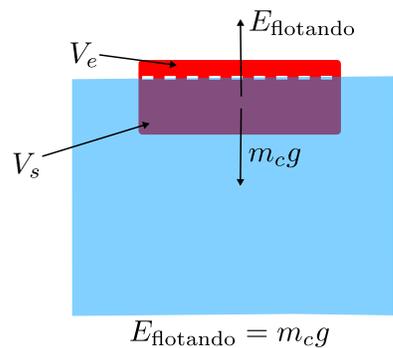
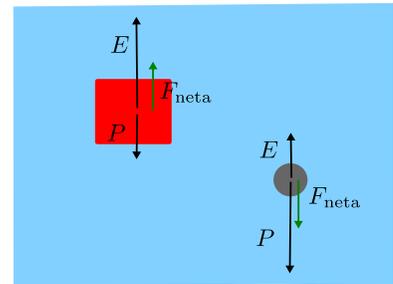


Figura 1.10: Cuerpo flotando en un fluido con parte del volumen sumergido V_s y parte del volumen emergido V_e . Si está flotando en equilibrio (ni se hunde más, ni emerge más) el empuje iguala al peso

1.10 Dinámica de fluidos

La dinámica de fluidos estudia los fluidos en movimiento. Es un tema complejo, en especial la turbulencia. En general se pueden dar dos tipos de movimiento de los fluidos:

- Flujo laminar. Las capas vecinas de fluido se deslizan entre sí suavemente, las pequeñas porciones de fluido siguen una trayectoria lisa, suave, no hay cruces en las líneas de flujo o de corriente que indican cómo se mueven.
- Flujo turbulento. Las trayectorias se vuelven más complejas y enrevesadas, con la aparición de remolinos, vórtices, cambios bruscos en el tiempo, etc. . .

Estudiaremos el flujo laminar.

1.11 Flujo de masa y caudal

Dos cantidades importantes en fluidos en movimiento son el flujo de masa y el caudal:

- Flujo de masa $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ es la masa de fluido que atraviesa una superficie por unidad de tiempo. Sus unidades son

$$\left[\frac{\Delta m}{\Delta t} \right] = 1 \text{ kg/s} \quad (1.31)$$

- Caudal o gasto Q es el volumen de fluido que atraviesa una superficie por unidad de tiempo

$$[Q] = 1 \text{ m}^3/\text{s} \quad (1.32)$$

Ambos están también relacionados con la velocidad de flujo. Si tenemos una tubería de sección transversal de superficie A , y el fluido circula a velocidad v , en un intervalo Δt , el volumen de fluido que atravesará la superficie es aquel que se encuentra contenido en un cilindro de altura $v\Delta t$, como en la figura 1.13. El volumen del cilindro es $V = Av\Delta t$ y por tanto el volumen que fluye por unidad de tiempo es

$$Q = \frac{V}{\Delta t} = \frac{Av\Delta t}{\Delta t} = Av \Rightarrow Q = Av \quad (1.33)$$

Para el flujo de masa basta con recordad la relación entre masa y volumen $m = \rho V$ (con ρ la densidad del fluido) de modo que

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \rho Q = \rho Av \quad (1.34)$$

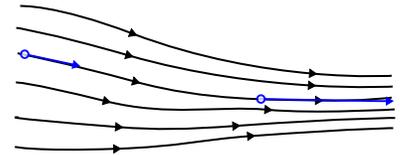


Figura 1.11: Flujo laminar. Las trayectorias de las partículas de fluido son suaves.

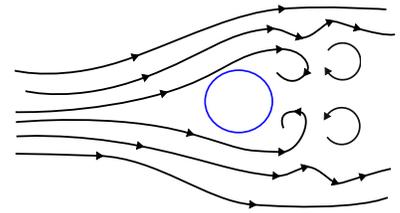


Figura 1.12: Flujo turbulento. Las trayectorias son irregulares, pueden aparecer remolinos.

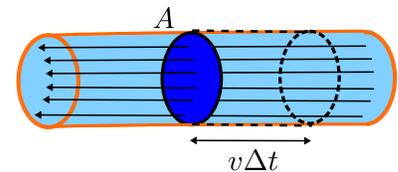


Figura 1.13: Caudal o flujo de masa. La cantidad de fluido que atraviesa la sección perpendicular de tubería en un intervalo de tiempo Δt es la que se encuentra a una distancia $v\Delta t$ o menor en la dirección del movimiento.

1.12 Conservación de la masa o el caudal

Veamos una situación como la de la figura 1.14 en la que cambie la sección de la tubería, por ejemplo. No se pierde masa de fluido a través de las paredes, ni se crea ni se destruye masa. Entonces, el flujo de masa será el mismo en el punto 1 que en el 2, y así:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \rho_1 A_1 v_1 = \rho_2 A_2 v_2 \quad (1.35)$$

En fluidos incompresibles (líquidos sobre todo) la densidad es prácticamente constante independiente de las condiciones (de presión) y podemos tomar $\rho_1 = \rho_2$. En ese caso:

$$A_1 v_1 = A_2 v_2 \quad (1.36)$$

que es la conservación del caudal.

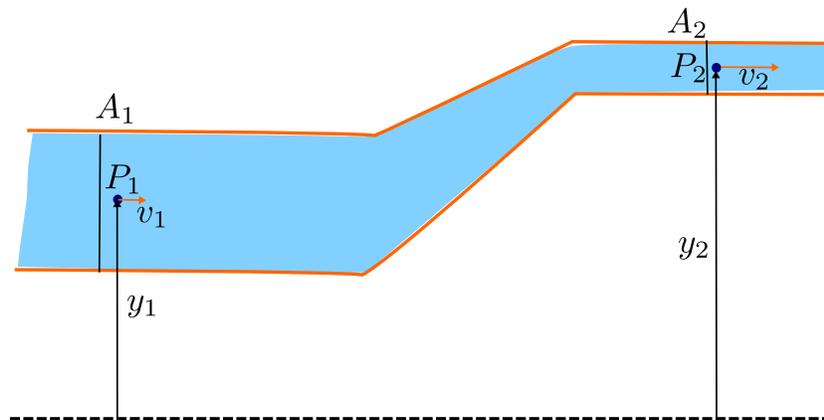
Una consecuencia de esta conservación del caudal es

$$v_2 = \frac{A_1}{A_2} v_1 \Rightarrow \text{Si } A_1 > A_2 \Rightarrow v_2 > v_1 \quad (1.37)$$

que explica que los fluidos aumenten su velocidad cuando fluyen por sitios más estrechos.

1.13 Ecuación de Bernoulli

En un movimiento general de un fluido podemos establecer una relación entre la velocidad a la que fluye, la altura respecto de un nivel dado (el suelo por ejemplo) y la presión en el seno del fluido.



Esta relación se debe a Bernoulli y dice que para dos puntos cualesquiera de la trayectoria del fluido

$$P_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 + \rho g y_1 = P_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 + \rho g y_2 \quad (1.38)$$

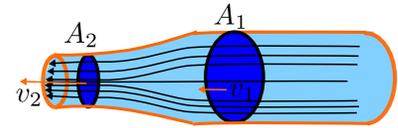


Figura 1.14: Conservación del caudal en una tubería que se estrecha.

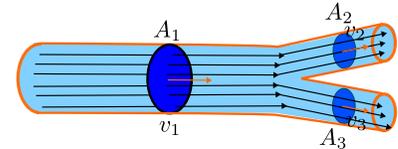


Figura 1.15: Ojo, la relación (1.36) solo es cierta si se conserva la masa, por ejemplo en esta otra situación, tendríamos $A_1 v_1 = A_2 v_2 + A_3 v_3$.

Figura 1.16: La ecuación de Bernoulli se puede aplicar a dos puntos cualesquiera del tubo de flujo, en determinadas condiciones.

o bien que

$$P + \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g y = \text{cte} \quad (1.39)$$

en cualquier punto de la trayectoria, con

- ρ , densidad del fluido
- v , velocidad del fluido en un punto
- y , altura sobre un nivel de referencia de ese mismo punto
- P , presión (hidrostática) del fluido en ese punto.

El origen de esta ecuación es la conservación de la energía. Si consideramos un pequeño volumen V de fluido que pase por el punto 1 y 2 en su trayectoria, multiplicando por V la ecuación (1.38), reorganizando términos, y siendo $m = \rho V$ la masa asociada a ese pequeño volumen, tenemos:

$$(P_1 - P_2)V = \frac{1}{2}m(v_2^2 - v_1^2) + mg(y_2 - y_1) \quad (1.40)$$

Los términos de la derecha corresponden al cambio de energía cinética y potencial de la pequeña porción de fluido al pasar del punto 1 al 2. El término de la izquierda tiene unidades de energía también y corresponde al trabajo realizado por las fuerzas de presión sobre el volumen de fluido. De modo que podemos ver la ecuación de Bernoulli como la conservación de la energía, esto es, el trabajo de fuerzas externas (que no son la gravedad) es igual al cambio de energía mecánica (cinética+potencial).

La ecuación es válida cuando:

- El fluido es incompresible⁹
- No hay viscosidad (ya que viscosidad \Rightarrow rozamiento y pérdida de energía por tanto)
- Flujo laminar (trayectorias suaves). Ver sección sobre número de Reynolds.
- Estado estacionario¹⁰

1.14 Aplicaciones de la ecuación de Bernoulli

Veamos algunos casos particulares y posibles aplicaciones de la ecuación.

Presión hidrostática

Supongamos un fluido en reposo ($v_1 = v_2 = 0$). Si tomamos el punto 1 en la superficie libre abierta a la atmósfera $P_1 = P_{\text{atm}}$, y el

Figura 1.17: La ecuación de Bernoulli se corresponde con la conservación de energía. El trabajo de las fuerzas de presión es igual a la variación de energía cinética más potencial, calculadas las tres por unidad de volumen.

⁹ En líquidos sobre todo, pero a veces también en gases si no hay diferencias de presión muy grandes

¹⁰ Estado estacionario significa que ninguna propiedad cambia en el tiempo, aunque pueden cambiar de un punto a otro del espacio

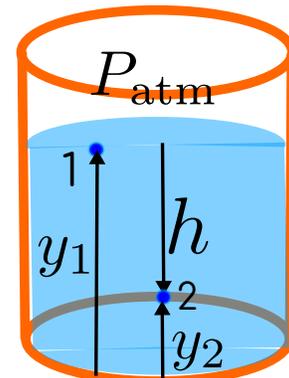


Figura 1.18: La presión a profundidad h en un líquido en reposo se puede calcular con la ecuación de la hidrostática o con la de Bernoulli sustituyendo $v_1 = v_2 = 0$.

punto 2 a una profundidad $h > 0$ (1m, 2m,...) respecto de la superficie ($y_2 = y_1 - h$), la ecuación de Bernoulli nos dice

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2}\rho(v_2^2 - v_1^2) + \rho g(y_2 - y_1) \Rightarrow P_2 = P_{\text{atm}} + \rho gh \quad (1.41)$$

Como se ve, Bernoulli contiene la ecuación de la hidrostática como caso particular cuando las velocidades son nulas.

Teorema de Torricelli

Supongamos un depósito grande que se vacía por un agujero pequeño a una profundidad h respecto de su superficie. Podemos aplicar la ecuación de Bernoulli a un punto 1 en la superficie libre del fluido y un punto 2 a la salida del orificio:

$$P_1 - P_2 = \frac{1}{2}\rho(v_2^2 - v_1^2) + \rho g(y_2 - y_1) \quad (1.42)$$

Ahora usamos que

- Tanto el punto 1 como el 2 están abiertos a la atmósfera, así que la presión es la atmosférica $P_1 = P_2 = P_{\text{atm}}$
- El depósito es grande y el agujero pequeño, así que $v_1 \approx 0$
- La diferencia de alturas es la profundidad a la que está el agujero $y_2 - y_1 = h$

y queda

$$0 = \frac{1}{2}\rho(v_2^2) + \rho gh \Rightarrow v_2 = \sqrt{2gh} \quad (1.43)$$

El resultado coincide con la velocidad adquirida por una partícula en caída libre lanzada desde reposo desde una altura h que se obtiene por conservación de la energía.

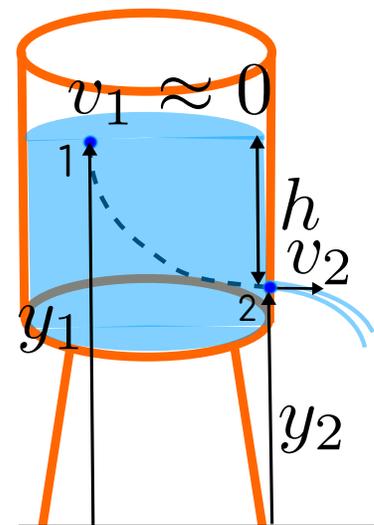
Efecto Venturi

Si las diferencias de altura son despreciables $y_1 \approx y_2$ entonces queda

$$P_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^2 = P_2 + \frac{1}{2}\rho v_2^2 \quad (1.44)$$

esto es, en los puntos donde fluye a mayor velocidad, la presión es más baja. Esto se puede utilizar para explicar (parcialmente) el vuelo de las aves, aviones, y otros efectos como la posibilidad de los barcos veleros de navegar en contra del viento, el gol olímpico y otros fenómenos.

Aunque se puede deducir fácilmente de la ecuación de Bernoulli, fue enunciado previamente por Torricelli



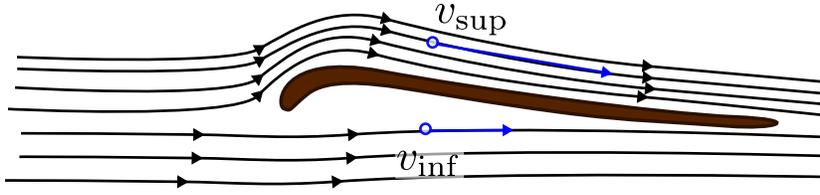


Figura 1.19: El aire circula más rápidamente por encima del ala, debido al perfil curvo. Esto se puede apreciar en un túnel de viento (con ala de avión normalmente) en que las líneas de corriente están más apretadas por la parte superior.

Vuelo de las aves

Supongamos un ave en vuelo horizontal, a velocidad v_{ave} respecto del aire que la rodea.

Debido al perfil curvo del ala, el aire pasa a mayor velocidad por la parte superior del ala, digamos a una velocidad $v_{sup} > v_{ave}$. Por la parte inferior, como el aire se desvía poco, podemos suponer una velocidad $v_{inf} = v_{ave}$. Despreciando diferencias de altura, tenemos que

$$P_{inf} + \frac{1}{2}\rho v_{ave}^2 = P_{sup} + \frac{1}{2}\rho v_{sup}^2 \quad (1.45)$$

Como $v_{sup} > v_{ave}$ entonces $P_{sup} < P_{inf}$. Al haber menos presión por arriba que por abajo del ala, el efecto neto es una fuerza vertical hacia arriba, llamada fuerza de sustentación. Recordando la relación entre presión y la fuerza total ejercida en una superficie, suponiendo un ala de superficie S , $P = F/S \Rightarrow F = PS$ se calcula la fuerza neta que actúa sobre el ala:

$$F_{neta} = F_{inf} - F_{sup} = (P_{inf} - P_{sup})S = \frac{1}{2}\rho(v_{sup}^2 - v_{ave}^2)S \quad (1.46)$$

donde hemos utilizado la expresión (1.45). Para que (1.46) resulte útil, necesitamos una relación entre v_{sup} y v_{ave} . Por ejemplo, supongamos que la v_{sup} es un pequeño porcentaje superior a v_{ave} , por ejemplo, $v_{sup} = av_{ave}$ con a una constante (1.1, 1.2 o así...). Entonces:

$$F_{neta} = \frac{1}{2}\rho(a^2 - 1)v_{ave}^2 S. \quad (1.47)$$

Aunque no es fundamental, normalmente se agrupa ese coeficiente así $C_L = (a^2 - 1)$ y se escribe

$$F_{neta} = \frac{1}{2}\rho C_L v_{ave}^2 S. \quad (1.48)$$

C_L recibe el nombre de coeficiente de sustentación y se suele obtener experimentalmente.

Una consecuencia directa de la expresión (1.48) es que la fuerza de sustentación es mayor cuanto mayor sea la velocidad del aire por debajo del ala. Por ejemplo, la fuerza de sustentación es mayor si se

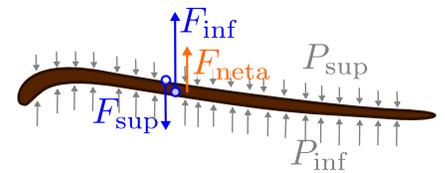


Figura 1.20: Diferencias en la velocidad superior e inferior se traducen en diferentes presiones y fuerzas ejercidas sobre el ala. Al haber mayor presión por el lado inferior que por el superior, resulta una fuerza total hacia arriba que sujeta el objeto en el vuelo.

despega de cara al viento y de hecho las aves de gran tamaño (y los aviones comerciales) suelen despegar de ese modo. La relación entre la fuerza de sustentación y la masa del ave en vuelo horizontal o la velocidad de despegue se exploran en el siguiente ejemplo y en el cuadro opcional *Velocidad de despegue*.



Figura 1.21: Cigüeña blanca despegando desde el nido en contra del viento. La fuerza de sustentación aumenta con la velocidad del aire por debajo del ala. El viento de cara por tanto contribuye a aumentar la fuerza de sustentación. Dibujo de L.D.

Ejemplo 1.14.1 Vuelo de un águila

La velocidad del viento debajo del ala de un águila real volando horizontalmente es de 70 km/h. Por la parte superior del ala el aire circula a una velocidad de 77 km/h. El ala mide aproximadamente 190 cm × 20 cm. El ave está volando horizontalmente en equilibrio. Calcule

- La diferencia de presiones entre el lado inferior y superior del ala
- La fuerza neta vertical sobre 1 ala
- La masa del águila

Datos: Densidad del aire $\rho = 1.2 \text{ kg/m}^3$

SOLUCIÓN

- Utilizando la ecuación de Bernoulli, despreciando diferencias de altura:

$$P_0 + \frac{1}{2}\rho v_0^2 = P_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^2 \quad (1.14.1.1)$$

con P_0 y v_0 presión y velocidad del aire debajo del ala y P_1 y v_1 presión y velocidad en la parte superior. La diferencia de presión será:

$$P_0 - P_1 = \frac{1}{2}\rho(v_1^2 - v_0^2) = \frac{1}{2}(1.2 \text{ kg/m}^3) \left[\left(\frac{77}{3.6} \text{ m/s} \right)^2 - \left(\frac{70}{3.6} \text{ m/s} \right)^2 \right] \simeq 47.6 \text{ Pa} \quad (1.14.1.2)$$

b) La relación entre fuerza, superficie y presión nos permite calcular la fuerza neta:

$$F_{\text{neta}} = (P_0 - P_1)S = (47.6 \text{ Pa})(190 \times 10^{-2} \text{ m})(20 \times 10^{-2} \text{ m}) \simeq 18 \text{ N} \quad (1.14.1.3)$$

c) Volando horizontalmente, sin propulsarse con las alas, el peso del ave se tiene que compensar con la fuerza de sustentación sobre las 2 alas:

$$mg = 2F_{\text{neta}} \Rightarrow m = \frac{2F}{g} \simeq 3.7 \text{ kg} \quad (1.14.1.4)$$

Opcional.

Velocidad de despegue. Ley de escala. El avestruz y el gorrión

Piensa en la diferencia en el modo de despegue de las pequeñas aves como un gorrión y el flamenco. Un flamenco necesita adquirir cierta velocidad corriendo antes de despegar, mientras que un pajarillo puede comenzar a volar prácticamente desde parado. ¿Podemos explicar el fenómeno con lo que conocemos de la física del vuelo?

En el ejemplo anterior hemos visto que, si no tenemos en cuenta el efecto de batir las alas, en vuelo estable horizontal la fuerza de sustentación tiene que equilibrar el peso. Vamos a suponer que la velocidad de despegue es esa velocidad necesaria para mantenerse en el aire en equilibrio. A mayor peso del ave, mayor fuerza neta necesaria y, teniendo en cuenta la expresión (1.48), también significa mayor velocidad. Partiendo de (1.48), suponiendo 2 alas y equilibrando con el peso del ave tenemos:

$$mg = 2F_{\text{neta}} = \rho C_L v_{\text{ave}}^2 S \Rightarrow v_{\text{ave}} = \sqrt{\frac{mg}{C_L \rho S}} \quad (1.49)$$

Claramente, se aprecia que a mayor masa del ave, mayor será la velocidad necesaria para el despegue. Aunque queda una duda, normalmente un ave de mayor masa tiene mayor superficie alar S y como está en el denominador, tiende a hacer menor la velocidad necesaria para el despegue. ¿Qué efecto es mayor? Para analizar esto, veamos cómo varían masa m y superficie alar S con el tamaño o envergadura del ave. Supongamos una longitud determinada para el ave L , por ejemplo, de pico a cola, o la envergadura de ala a ala o cualquier otra longitud característica. Una ave de mayor L tendrá mayor S . De hecho, al ser una superficie, podemos pensar que la superficie del ala será proporcional a la longitud al cuadrado:

$$S \propto L^2, \text{ o bien } S = aL^2 \quad (1.50)$$

donde a es un cierto factor numérico o constante que supondremos igual para todas las aves.

Por otro lado, a mayor longitud, mayor volumen y por tanto mayor masa y peso del animal:

$$V \propto L^3, \text{ o bien } V = bL^3 \Rightarrow m = \rho_{\text{tejido}}V = \rho_{\text{tejido}}bL^3 \quad (1.51)$$

donde de nuevo b es un valor que tomaremos igual para toda ave, sea cual sea su valor. Llevando todo esto a la expresión de la velocidad de despegue (1.49):

$$v_{\text{ave}} = \sqrt{\frac{g\rho_{\text{tejido}}bL^3}{C_L\rho aL^2}} = \sqrt{\frac{g\rho_{\text{tejido}}b}{C_L\rho a}}\sqrt{L} = c\sqrt{L} \quad (1.52)$$

donde $c = \sqrt{\frac{g\rho_{\text{tejido}}b}{C_L\rho a}}$ es la misma constante para todos los animales al ser combinación de otras constantes.

De modo que vemos que efectivamente, a mayor envergadura o tamaño de ave, mayor es la velocidad de despegue, como parece razonable.

De hecho, podemos relacionar las velocidades de despegue de dos aves cualesquiera:

$$\frac{v_{\text{avestruz}}}{v_{\text{gorrion}}} = \frac{c\sqrt{L_{\text{avestruz}}}}{c\sqrt{L_{\text{gorrion}}}} = \sqrt{\frac{L_{\text{avestruz}}}{L_{\text{gorrion}}}} \quad (1.53)$$

Finalmente, conocidos los tamaños y la velocidad de despegue de uno, podemos estimar la velocidad del otro. Si para el gorrión tenemos $v_{\text{gorrion}} = 21 \text{ km/h}$ y el avestruz es unas 25 veces mayor ($L_{\text{avestruz}} = 25L_{\text{gorrion}}$), obtenemos:

$$v_{\text{avestruz}} = v_{\text{gorrion}}\sqrt{\frac{L_{\text{avestruz}}}{L_{\text{gorrion}}}} = (21 \text{ km/h})\sqrt{25} \simeq 105 \text{ km/h} \quad (1.54)$$

¡No sorprende que un avestruz no pueda volar!

1.15 Fluidos reales

En esta sección vamos a tratar casos de fluidos reales, donde los efectos de rozamiento son importantes y la conservación de la energía no se da.

Viscosidad

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que mide la resistencia a fluir cuando se les aplica una diferencia de presión, o una fuerza por unidad de superficie. Algunos fluidos como el aceite, la miel o la sangre son más viscosos que el agua y hay que aplicar mayor fuerza que para hacer fluir agua¹¹. Los gases son en general menos viscosos que los fluidos.

Viscosidad y densidad son magnitudes distintas y no tienen relación en general. Por ejemplo, el aceite es más viscoso que el agua, pero menos denso.

¹¹ Una manera fácil de comprobar la mayor o menor viscosidad es poner el fluido en una jeringa y hacerlo fluir apretando el émbolo. ¿Cuándo cuesta más, con agua o con miel?

Definición

La viscosidad se puede definir (y se podría medir) con el siguiente experimento. Se coloca una delgada capa de fluido entre dos placas planas. La placa inferior está fija. La placa de arriba se puede mover, como en la figura 1.22.

Debido a las fuerzas de rozamiento entre capas de fluido y de las capas de fluido con las placas, para mover la placa de arriba a velocidad constante hace falta tirar de la placa con una determinada fuerza F . Debido al rozamiento también, la velocidad de diferentes capas de fluido es distinta, siendo nula al lado de la placa en reposo e igual a la velocidad de la placa superior justo debajo. La fuerza necesaria es proporcional al gradiente de velocidad (v/l) y al área de las placas:

$$F \propto A \frac{v}{l} \quad (1.55)$$

La constante de proporcionalidad es la viscosidad y depende de qué fluido tengamos:

$$F = \eta A \frac{v}{l}. \quad (1.56)$$

Con este experimento podríamos obtener la viscosidad del fluido

$$\eta = \frac{Fl}{Av} \quad (1.57)$$

y también podemos ver que sus unidades en el SI son

$$[\eta] = \frac{[F][l]}{[A][v]} = \frac{1 \text{ Nm}}{\text{m}^2 \text{ m/s}} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}. \quad (1.58)$$

Sin embargo, esta situación de fluido entre dos placas es poco común, por lo que la ecuación (1.56) no resulta muy útil. La situación de la siguiente sección resulta mucho más frecuente.

Flujo viscoso en tubos. Ley de Poiseuille

Cuando hay viscosidad, para hacer fluir un fluido en un tubo hay que aplicarle una presión mayor por un lado que por el otro, esto es, una diferencia de presión $\Delta P = P_1 - P_2$, siendo P_1 y P_2 las presiones a uno y otro lado del tubo.¹²

Existe una relación entre la velocidad de flujo, o el caudal, y la diferencia de presión aplicada:

$$P_1 - P_2 = QR \quad (1.59)$$

con Q el caudal. R se conoce con el nombre de *resistencia hidrodinámica* porque mide la oposición del tubo y el fluido a fluir. A mayor R , menor es el caudal para una diferencia de presión dada.

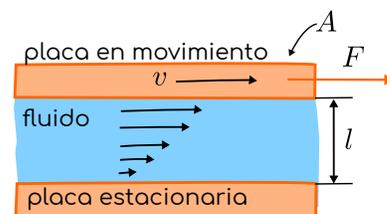
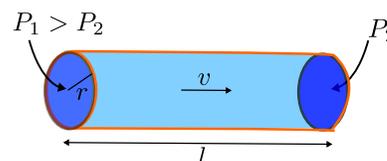


Figura 1.22: Definición de viscosidad. Vista lateral del experimento. La placa inferior está fija. Para mover la placa superior con velocidad constante v , es necesario aplicar una fuerza constante F . Las placas, aunque no se aprecia, tienen una superficie A .



¹² Las fuerzas viscosas son como la fuerza de rozamiento: Si no hubiera rozamiento, los objetos deslizarían indefinidamente sobre una superficie sin necesidad de aplicarles fuerza. El rozamiento frena el movimiento y en general para que continúe moviéndose hay que aplicar una fuerza.

La resistencia hidrodinámica R tiene que aumentar con la viscosidad del fluido η . Además dependerá del tubo en cuestión, su forma, su tamaño. Para el caso de un tubo de sección circular, de radio r y longitud l , la resistencia es

$$R = \frac{8\eta l}{\pi r^4} \quad (1.60)$$

de modo que el caudal y la presión se relacionan así:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{(P_1 - P_2)}{l} \quad (1.61)$$

que se denomina *ley de Poiseuille*. Las consecuencias más importantes de la ley de Poiseuille son

- El caudal es proporcional al gradiente de presión aplicado
- El caudal cambia enormemente con pequeñas variaciones del radio del tubo, debido a la dependencia r^4
- A mayor viscosidad, menos flujo, para el mismo gradiente de presión aplicado

Potencia desarrollada en el flujo viscoso

Otra consecuencia de la viscosidad es que para mantener el flujo hay que gastar energía constantemente¹³. Se puede calcular la potencia necesaria para mantener un caudal Q a través de un tubo de sección S como en la figura 1.23. En esa figura, el fluido entre los dos círculos azules sufre una fuerza neta $F_1 - F_2$ y si se desplaza una distancia Δx el trabajo realizado es:

$$W = (F_1 - F_2)\Delta x = (P_1 - P_2)S\Delta x = \Delta PS\Delta x \quad (1.62)$$

donde hemos utilizado que $P = F/S$, con S la sección de la tubería. La potencia es el trabajo por unidad de tiempo Δt , y si el fluido se mueve a velocidad $v = \Delta x/\Delta t$

$$\mathcal{P} = \frac{W}{\Delta t} = \Delta PS \frac{\Delta x}{\Delta t} = \Delta PSv = \Delta PQ \Rightarrow$$

$$\mathcal{P} = \Delta PQ \quad (1.63)$$

donde hemos usado que el caudal $Q = Sv$. Es un buen ejercicio comprobar que el producto de presión por caudal tiene unidades de W .

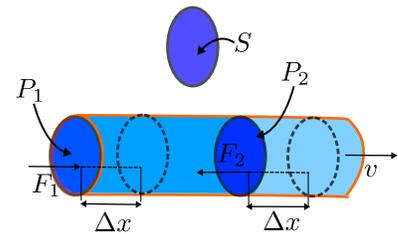


Figura 1.23: Fluido viscoso fluyendo como resultado de una diferencia de presiones en sus extremos $P_1 - P_2$. Se desplaza una distancia Δx en un tiempo Δt , a velocidad $v = \Delta x/\Delta t$.

¹³ Las fuerzas viscosas son como un rozamiento, si se deja de impulsar, el fluido se para

Ejemplo 1.15.1 La potencia del corazón

Un corazón humano bombea unos 4.5 litros de sangre cada minuto. Si la presión arterial se considera en promedio 100 mmHg y la venosa despreciable (0 mmHg), calcule

- La potencia desarrollada por el corazón para mover la sangre
- El gasto de energía del corazón durante un día completo.

Datos: Densidad del mercurio $\rho_{Hg} = 13\,600\text{ kg/m}^3$

SOLUCIÓN

a)

$$\mathcal{P} = \Delta PQ = (100\text{ mmHg} - 0)(4.5\text{ l/min}) = (0.100\text{ m})(13\,600\text{ kg/m}^3)(9.8\text{ m/s}^2) \frac{(4.5 \times 10^{-3}\text{ m}^3)}{60\text{ s}} = 1.0\text{ W} \quad (1.15.1.1)$$

b) Si suponemos constante esa potencia durante $t = 1\text{ d}$, la energía total será:

$$E = \mathcal{P}t = (1.0\text{ W})(1 \times 3600 \times 24\text{ s}) = 86\,400\text{ J} \quad (1.15.1.2)$$

Como veremos al estudiar el metabolismo humano, una persona consume una potencia de aproximadamente 100 W en promedio, por lo que el consumo del corazón supone en torno al 1 %

Número de Reynolds

Cuando la velocidad del flujo aumenta, el flujo puede dejar de ser laminar y volverse turbulento (con remolinos y gran variabilidad). La transición entre flujo laminar y turbulento está marcada por el *número de Reynolds*. Para una tubería de sección circular, el número de Reynolds es:

$$Re = \frac{2vr\rho}{\eta} \quad (1.64)$$

con

- v velocidad (media) del fluido
- r radio de la tubería
- ρ densidad del fluido
- η viscosidad del fluido

El número de Reynolds no tiene dimensiones¹⁴, las unidades son mismas en el numerador y en el denominador. De hecho mide la importancia de las fuerzas de tipo inercial, asociadas a la masa, en el numerador y el de las fuerzas de viscosidad en el denominador. Experimentalmente se ve que aproximadamente si

$$\begin{aligned} Re < 2000 &\Rightarrow \text{flujo laminar} \\ Re > 2000 &\Rightarrow \text{flujo turbulento} \end{aligned} \quad (1.65)$$

¹⁴ Es una magnitud adimensional

La ley de Poiseuille que hemos visto en la sección anterior solo es válida en situaciones en las que el flujo es laminar ($Re < 2000$).

Movimiento de un objeto en un fluido

Cuando un objeto se mueve en un fluido, aparece una fuerza, denominada fuerza de arrastre, que se opone al movimiento. En este sentido es similar a la fuerza de rozamiento con una superficie. A baja velocidad tiene origen viscoso y es proporcional a la velocidad

$$\text{Baja } v \Rightarrow \text{debida a } \eta \Rightarrow F_{\text{arr}} = bv \quad (1.66)$$

A alta velocidad, se debe a efectos inerciales y es proporcional a v^2 :

$$\text{Alta } v \Rightarrow \text{debida a inercia} \Rightarrow F_{\text{arr}} = kv^2 \quad (1.67)$$

b y k son coeficientes de proporcionalidad que dependen de la forma del objeto y las propiedades del fluido. ¿Cómo distinguimos estos casos? Se utiliza otro número de Reynolds definido así

$$Re' = \frac{vL\rho}{\eta} \quad (1.68)$$

con

- v velocidad *del objeto* dentro del fluido
- L tamaño *del objeto* (lado, diámetro, etc...)
- ρ densidad *del fluido*
- η viscosidad *del fluido*

Si

$$Re' < 1 \Rightarrow \text{flujo laminar alrededor del objeto} \Rightarrow F_{\text{arr}} = bv$$

$$Re' > 1 \Rightarrow \text{flujo turbulento alrededor del objeto} \Rightarrow F_{\text{arr}} = kv^2 \quad (1.69)$$

Ley de Stokes

En situaciones en las que $Re' < 1$ y además el objeto es una esfera de radio r entonces b toma el valor $b = 6\pi r\eta$ y la fuerza de arrastre:

$$F_{\text{arr}} = 6\pi r\eta v \quad (\text{Para la esfera}) \quad (1.70)$$

Sedimentación

La sedimentación se puede utilizar para separar partículas sólidas en el seno de un fluido. Consiste en dejar actuar la gravedad, o una fuerza centrífuga, de modo que las partículas más densas que el

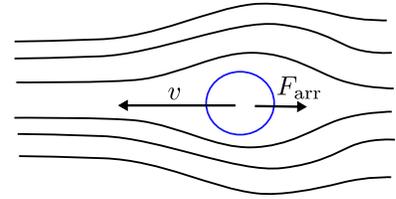


Figura 1.24: Fuerza de arrastre. Un objeto se mueve a velocidad v en el seno de un fluido. Aparece una fuerza que se opone al movimiento y cuyo valor aumenta con la velocidad.

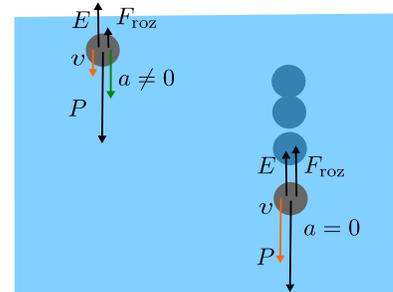


Figura 1.25: Fuerzas que actúan sobre un objeto sedimentando. **Izquierda:** La velocidad inicialmente es baja, lo que implica una fuerza de rozamiento pequeña, de modo que la fuerza total es hacia abajo, el cuerpo acelera por tanto hacia abajo y se hunde cada vez más deprisa. **Derecha:** Equilibrio. La velocidad es mayor, la fuerza de rozamiento también por tanto. La fuerza de rozamiento y el empuje equilibran el peso. La fuerza neta y la aceleración son nulas y por tanto la velocidad constante.

fluido tienden a depositarse en el fondo del recipiente. Además permite separar partículas según su tamaño o densidad, según veremos.

Consideremos una partícula de densidad ρ_p en un fluido ($\rho_p > \rho_f$). En reposo inicialmente, las fuerzas que actúan son el peso y el empuje. El peso es mayor que el empuje debido a la diferencia de densidad, y el sólido comienza a moverse hacia el fondo. En movimiento aparece una fuerza de arrastre, que va aumentando a medida que aumenta la velocidad ($F_{\text{arr}} = bv$). En determinado momento, la velocidad alcanza un valor tal que las fuerzas se equilibran:

$$mg - E - bv = 0 \quad (1.71)$$

Según la segunda ley de Newton ($\sum F = ma$) esto implica que a partir de ese momento la aceleración es nula y la velocidad es constante ($a = 0 \Rightarrow v = \text{cte.}$) y no aumenta más. Esta velocidad máxima se denomina velocidad límite o terminal y su valor se deduce de (1.71):

$$mg - E - kb = 0 \Rightarrow v = \frac{mg - E}{b} \quad (1.72)$$

Para el caso de una *esfera* de radio r podemos expresar todo en función solo de densidades, viscosidad y el radio.

$$E = \rho_f g V = \rho_f g \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (1.73)$$

$$mg = \rho_p V g = \rho_p g \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (1.74)$$

$$b = 6\pi\eta r \quad (1.75)$$

y entonces

$$v = \frac{mg - E}{k} \Rightarrow v = \frac{2(\rho_p - \rho_f)gr^2}{9\eta} \quad (\text{Vel. terminal de una esfera}) \quad (1.76)$$

Consecuencias:

- Para partículas de igual densidad ρ_p (o muy similar), la velocidad límite es mayor para las partículas más grandes. Las partículas más grandes acabarán más cerca del fondo tras un tiempo de sedimentación.
- Para partículas de tamaño similar, acabarán separadas según densidades.
- En general, quedan ordenadas según el valor de la combinación $(\rho_p - \rho_f)gr^2$.

Si el proceso es demasiado lento, se puede incrementar el valor de la velocidad de sedimentación mediante centrifugación. En una

centrifugadora, la aceleración centrífuga a_c desempeña el papel de la gravedad, de modo que la expresión es la misma simplemente sustituyendo g por a_c :

$$v = \frac{2}{9} \frac{(\rho_p - \rho_f) a_c r^2}{\eta} \quad (1.77)$$

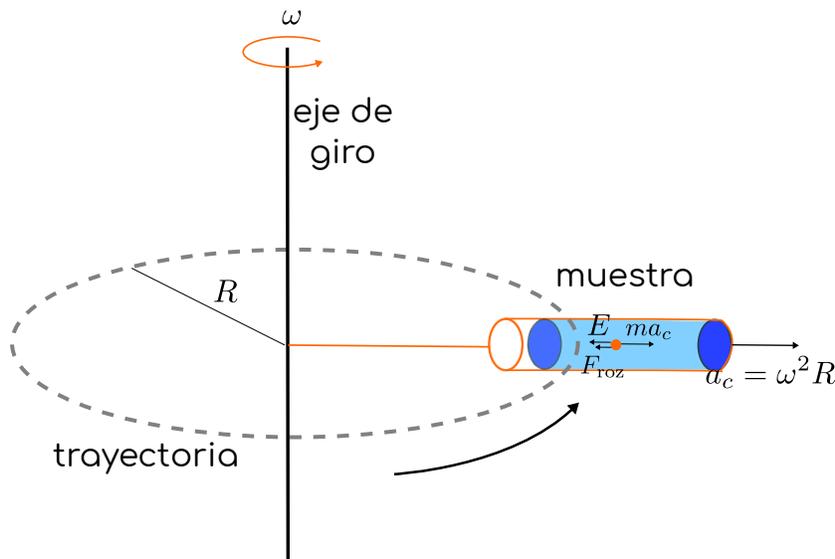


Figura 1.26: Centrifugadora. La muestra gira en una trayectoria de radio R a una velocidad angular de ω en radianes por segundo. Desde el punto de vista de la muestra, este movimiento provoca una aceleración centrífuga a_c que desempeña el mismo papel que la aceleración de la gravedad en el caso de sedimentación vertical. Así, el “peso” de la muestra es ma_c en dirección perpendicular a la trayectoria hacia fuera y aparece un empuje $E = \rho_f a_c V$ en la misma dirección y hacia el centro. Como a_c es normalmente muy superior a g podemos despreciar el efecto de la aceleración de la gravedad en sentido vertical.

La aceleración de la centrifugadora a_c se puede dar en referencia a g , como $a_c = 2g$ o $a_c = 3g$, etc... También se puede obtener a partir de la velocidad angular de giro ω (en radianes por segundo): $a_c = \omega^2 R$, con R el radio de giro de la muestra en la centrifugadora. Es frecuente expresar la velocidad de giro de la centrifugadora en r.p.m (revoluciones por minuto). Los detalles se pueden ver en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 1.15.2 Centrifugadora

Una centrifugadora gira a 6000 rpm. Las muestras giran en un trayectoria de 10 cm de radio. Se coloca una muestra con dos proteínas globulares de radios $r_1 = 2$ nm and $r_2 = 5$ nm. La densidad de las proteínas es la misma $\rho_p = 1.35$ g/cm³. Suponiendo que las proteínas comenzaran en la misma posición, calcule la diferencia en la distancia recorrida por cada una de los tipos de proteínas tras 10 h de centrifugación. Suponga que las proteínas alcanzan la velocidad terminal instantáneamente y que la centrifugación se realiza en agua, de densidad $\rho_a = 1000$ kg/m³ y viscosidad $\eta_a = 0.001$ Pa · s.

SOLUCIÓN

Las proteínas alcanzan inmediatamente la velocidad terminal, que es constante. Por tanto, el espacio recorrido por la proteína de radio r_1 en un tiempo t es

$$d_1 = v_1 t = \frac{2(\rho_p - \rho_a) a_c r_1^2}{9 \eta_a} t = \frac{2(\rho_p - \rho_a) \omega^2 R r_1^2}{9 \eta_a} t \quad (1.15.2.1)$$

donde hemos utilizado la expresión de la velocidad terminal (1.77) y sustituido el valor de la aceleración angular $a_c = \omega^2 R$. Análogamente, para la proteína de radio r_2 tenemos

$$d_2 = v_2 t = \frac{2(\rho_p - \rho_a) \omega^2 R r_2^2}{9 \eta_a} t. \quad (1.15.2.2)$$

La diferencia de espacio recorrido es:

$$\Delta d = d_2 - d_1 = \frac{2(\rho_p - \rho_a) \omega^2 R t}{9 \eta_a} (r_2^2 - r_1^2) \quad (1.15.2.3)$$

La velocidad angular se tiene que expresar en el SI utilizando 1 vuelta = 2π radianes:

$$\omega = 6000 \text{rpm} = \frac{6000 \times 2\pi}{60 \text{s}} \simeq 628/\text{s} \quad (1.15.2.4)$$

Sustituyendo los valores en el SI tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta d &= \frac{2((1,35 - 1,00) \times 10^3 \text{kg/m}^3)(628/\text{s})(10 \times 10^{-2} \text{m})(10 \times 3600 \text{s})((5 \times 10^{-9} \text{m})^2 - (2 \times 10^{-9} \text{m})^2)}{(1 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s})} \simeq \\ &\simeq 2,3 \times 10^{-3} \text{m} = 2,3 \text{mm} \end{aligned} \quad (1.15.2.5)$$

1.16 Propiedades de la superficie. Tensión superficial y capilaridad

Tensión superficial

Hay varias observaciones que indican que la superficie de un líquido se comporta como una especie de membrana elástica estirada bajo tensión: las gotas de agua son esféricas aproximadamente (en ausencia de gravedad) al igual que las pompas de jabón u objetos más densos que el agua que flotan en su superficie (una aguja, una cuchilla de afeitar, insectos que caminan sobre el agua).

El siguiente experimento (figura 1.27) muestra la tensión superficial y permite medirla. Un alambre que tiene forma de U se cierra completando un rectángulo con otro alambre que puede deslizarse. En el interior del alambre se coloca el líquido formando una película (por ejemplo, agua con jabón). Si no se aplica ninguna fuerza externa sobre el alambre, la película de líquido tiende a decrecer y arrastra el

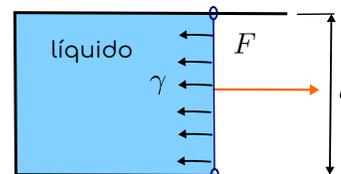


Figura 1.27: Experimento para medir la tensión superficial. Cuando la fuerza F equilibra a la fuerza de la tensión superficial entonces el alambre no se desplaza y la película de agua ni crece ni decrece. Este valor es $F = 2\gamma l$ donde γ es el coeficiente de tensión superficial, el factor 2 se debe a que la película de agua tiene 2 superficies de contacto con el aire y l es la longitud del alambre móvil donde actúan las fuerzas.

alambre, disminuyendo la superficie de contacto con el aire. Se puede parar el movimiento del alambre si ejercemos una fuerza F en sentido contrario a la de la tensión superficial tal que

$$\gamma = \frac{F}{2l} \tag{1.78}$$

γ es el coeficiente de tensión superficial del líquido en cuestión, que tiene dimensiones de fuerza por unidad de longitud y l es la longitud de contacto del objeto con la superficie del líquido, en este caso, la longitud del alambre. El factor 2 se debe a que en realidad en este experimento con película delgada hay 2 superficies de líquido, la inferior y la superior, como se aprecia en la figura 1.28.

Las unidades de la tensión superficial son, de 1.78

$$[\gamma] = 1 \text{ N/m} \tag{1.79}$$

La tensión superficial tiene su origen microscópico en una descompensación de las fuerzas atractivas que sufren las moléculas de un líquido cuando están cercanas a la superficie.

Ángulo de contacto y capilaridad

Un efecto de la tensión superficial es la capilaridad, que consiste en el ascenso o descenso del líquido dentro de un tubo de diámetro pequeño. Si el líquido asciende o desciende por un capilar, respecto del nivel del líquido fuera del capilar, está controlado por el ángulo de contacto. El ángulo de contacto es el ángulo que forma la superficie del líquido con la pared sólida, en la región en la que coinciden el líquido, el gas y el sólido. El ángulo se mide por convención desde el sólido atravesando por el líquido, no por el gas, como en la figura 1.29. El ángulo viene determinado por el balance entre las fuerzas de atracción molecular líquido-líquido o líquido-sólido:

- Atracción sól-líq > atracción líq-líq $\Leftrightarrow \theta < 90^\circ$ (Fig. 1.29 izquierda)
- Atracción sól-líq < atracción líq-líq $\Leftrightarrow \theta > 90^\circ$ (Fig. 1.29 derecha)

Como se ve en la figura 1.29 (izquierda) un ángulo de contacto menor al ángulo recto produce que una pequeña porción de fluido ascienda ligeramente en contacto con el sólido. En el caso de un pequeño tubo, esto resulta en un pequeño menisco que asciende por el tubo capilar, como en la figura 1.30.

Es posible calcular cuánto asciende la columna de líquido por el tubo capilar. La columna sube por efecto de la componente vertical de la fuerza de tensión superficial. La columna subirá hasta que su peso se equilibre con la fuerza vertical.

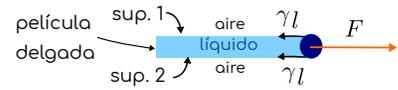


Figura 1.28: El mismo experimento que en la figura 1.27 visto de perfil. Se observa que la película delgada de líquido tiene 2 superficies de contacto con el aire, por lo que la fuerza sobre el alambre debida a la tensión superficial es doble.

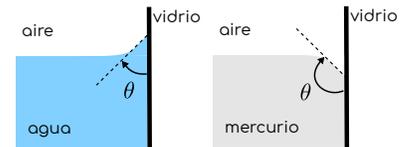


Figura 1.29: El ángulo de contacto es el ángulo que forma la superficie del líquido con la del sólido en la zona de contacto, en la interfase líquido-gas-sólido. Se mide "por dentro" del líquido.

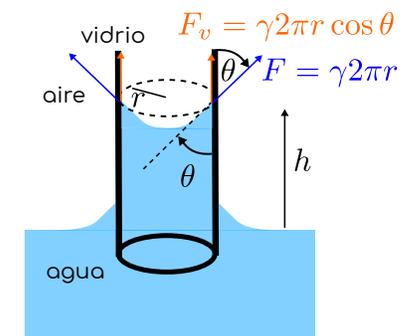


Figura 1.30: Ascenso capilar del agua en un tubo de pequeño radio. El agua sube por la fuerza de tensión superficial hasta que la componente vertical de dicha fuerza se equilibra con el peso de la pequeña columna de agua.

Por simplificar la discusión, supongamos que se trata de agua en contacto con vidrio. Pensemos, como en la sección anterior, que la pared de vidrio es un objeto en la superficie del agua. El agua hace una fuerza sobre el objeto que vale¹⁵

$$F = \gamma l = \gamma 2\pi r \quad (1.80)$$

ya que la longitud total de la línea de contacto de la superficie del agua y el vidrio es $2\pi r$. Al igual que antes, la dirección de la fuerza es tangente a la superficie y sentido hacia el líquido. Por la tercera ley de Newton, igualmente el vidrio hace una fuerza $\gamma 2\pi r$ sobre el agua, pero en sentido contrario (ascendente, la fuerza pintada en azul en la figura 1.30). Esta fuerza del vidrio sobre el agua hace subir el agua. Más concretamente, es la componente vertical de la fuerza¹⁶

$$F_v = F \cos \theta = \gamma 2\pi r \cos \theta \quad (1.81)$$

donde θ es precisamente el ángulo de contacto.

El agua dejará de ascender, como dijimos, cuando el peso de la columna equilibra dicha fuerza. El peso de una columna de agua de radio r (el mismo del tubo) y de altura h es

$$P = mg = \rho Vg = \rho \pi r^2 hg \quad (1.82)$$

con ρ la densidad del líquido y g la aceleración de la gravedad. En equilibrio

$$P = F_v \Rightarrow \rho \pi r^2 hg = \gamma 2\pi r \cos \theta \quad (1.83)$$

de donde podríamos por ejemplo despejar la altura de la columna

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad (1.84)$$

Esta expresión es interesante por al menos un par de cosas

- Se entiende por qué solo se observa el fenómeno bien en tubos de radio muy pequeño (capilares), ya que la altura alcanzada es inversamente proporcional al radio del tubo.
- La expresión es válida también para el descenso por capilaridad si se utiliza el criterio de ángulo de contacto establecido más arriba. Ángulos superiores a 90° dan alturas negativas. Este es el caso del mercurio, aire y vidrio por ejemplo.

Insectos que caminan sobre el agua

Algunos insectos son capaces de mantenerse e incluso desplazarse por la superficie del agua, mantenidos por la tensión superficial. Los insectos, apoyados por ejemplo en las patas, deforman la superficie

¹⁵ En este caso no aparece el factor 2 en la fuerza de tensión superficial pues no se trata de una película y solo hay una superficie líquido-aire

¹⁶ La componente horizontal se compensa con la reacción perpendicular de la pared.

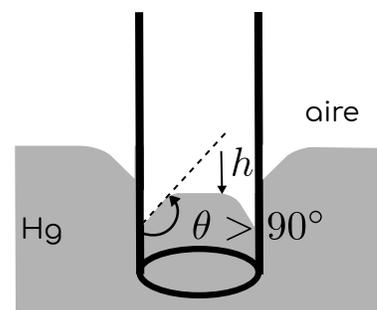


Figura 1.31: Para ángulos de contacto mayores de 90° se produce descenso capilar. Se puede utilizar la misma fórmula del ascenso capilar ya que el coseno de un ángulo mayor a 90° es negativo.

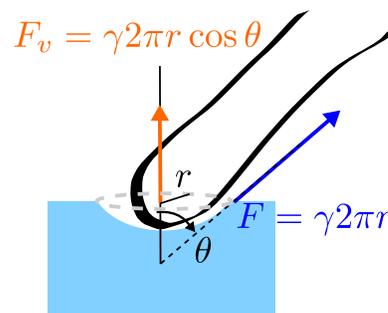


Figura 1.32: Pata de insecto que deforma la superficie del agua, la fuerza debida a la tensión superficial que aparece en consecuencia (en azul) y la componente vertical (en naranja).

del agua haciendo una especie de hoyo o hueco. La superficie del agua, al ser deformada y comportarse elásticamente ejerce una fuerza sobre la pata del insecto. Como hemos visto, esta fuerza es proporcional al coeficiente de tensión superficial. Al igual que en capilaridad, nos interesa la componente vertical, que es la que compensa el peso del insecto, por lo que hay que tener en cuenta el ángulo que forma la superficie del agua con la vertical (ver figura 1.32). Veamos un ejemplo.

Ejemplo 1.16.1 Masa de un insecto

Un insecto, del género *Mesovelia*, se encuentra en equilibrio en la superficie del agua. El diámetro de una de sus patas es de $60\ \mu\text{m}$. Suponga que la deformación de la superficie del agua bajo cada pata es aproximadamente de casquete esférico de radio igual al radio de la pata. El ángulo que forma la depresión con la vertical es 60° , como se representa en la figura 1.32. ¿Cuál es la masa más grande que podría tener el insecto? Diga si el resultado es compatible con la masa de uno de estos insectos, del orden de $0.2\ \text{mg}$. Nota: los datos del radio de la pata y la masa de *Mesovelia* se han obtenido de ¹⁷, donde además se pueden encontrar asombrosos hechos de este y otros insectos “escaladores de meniscos”.

Datos: Aceleración de la gravedad $g = 9.8\ \text{m/s}^2$; Coeficiente de tensión superficial del agua $\gamma = 0.072\ \text{N/m}$.

SOLUCIÓN

En equilibrio el peso del insecto y la componente vertical de la fuerza de tensión superficial son iguales. Teniendo en cuenta que hay 6 patas:

$$mg = 6 \times 2\pi r \gamma \cos 60 \Rightarrow m = \frac{12\pi r \cos 60 \gamma}{g} \simeq \frac{12\pi(30 \times 10^{-6}\ \text{m})(0,5)(0.072\ \text{N/m})}{(9.8\ \text{m/s}^2)} \simeq 4.2 \times 10^{-6}\ \text{kg} = 4.2\ \text{mg} \quad (1.16.1.1)$$

Esto es, la fuerza de tensión superficial asociada a las deformaciones del agua provocadas por las patas podría sujetar hasta $4.2\ \text{mg}$. Como el insecto tiene una masa de menos de $1\ \text{mg}$ es perfectamente posible que se sujete por la tensión superficial.

¹⁷ David L. Hu and John W. M. Bush. Meniscus-climbing insects. *Nature*, 437(7059):733–736, September 2005

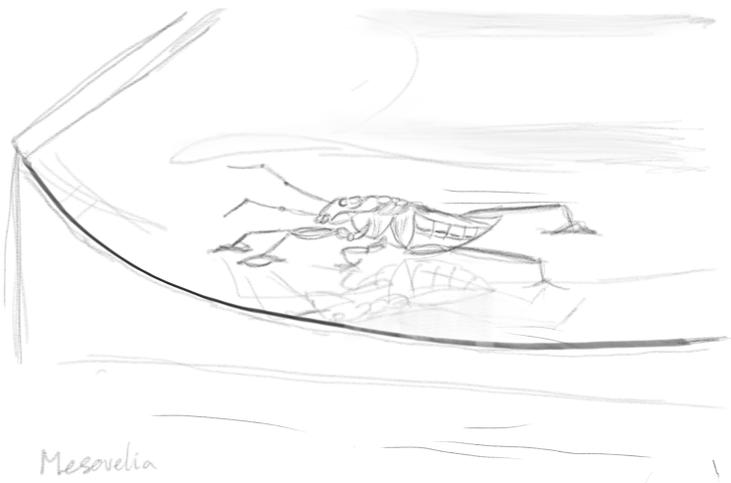


Figura 1.33: Mesovelia escalando un menisco de agua. Dibujo de L.D. inspirado en la figura 1 del artículo de David L. Hu and John W. M. Bush. Meniscus-climbing insects. *Nature*, 437(7059):733-736, September 2005.

2

TERMODINÁMICA

2.1 ¿Para qué la termodinámica?

LA TERMODINÁMICA estudia principalmente los flujos de distintas formas de energía (calor, trabajo, energía química, ...) en procesos o transformaciones. Ejemplos de relevancia biológica que la termodinámica puede ayudarnos a comprender mejor son el metabolismo (respiración, fotosíntesis, ...), el mantenimiento de la temperatura del cuerpo (procesos de transmisión de calor), la difusión de moléculas a través de biomembranas o la espontaneidad de las reacciones químicas.

2.2 Temperatura. Equilibrio térmico.

Todos tenemos una noción intuitiva de la temperatura. Si algo está caliente decimos que tiene una *temperatura alta* y si está frío, que su temperatura es *baja*.¹

Para una definición más rigurosa de T se utiliza el concepto de **equilibrio térmico**. Si ponemos en contacto dos cuerpos de forma que puedan intercambiar calor como en la figura 2.1, tras un tiempo llegarán a un equilibrio y el calor dejará de pasar de uno a otro. En ese momento han alcanzado el *equilibrio térmico* y sus temperaturas serán iguales.

¿Cómo se mide la temperatura?

Con un **Termómetro**. Un termómetro es un objeto con alguna propiedad que varía con la temperatura, que se pone en contacto con el sistema cuya T queremos medir, de forma que se equilibren sus temperaturas. Las propiedades más comunes utilizadas para fabricar termómetros son:

- Tamaño. Casi todos los materiales se expanden al aumentar su T .

¹ Noción intuitiva: Caliente $\Rightarrow T$ alta, Frío $\Rightarrow T$ baja

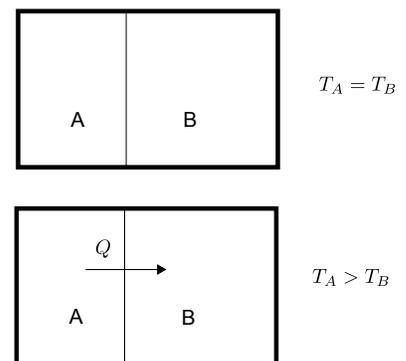


Figura 2.1: Ilustración del equilibrio térmico. Los cuerpos A y B están en contacto a través de una pared que deja pasar el calor.

La Temperatura T mide si los cuerpos están en equilibrio térmico

- Resistencia eléctrica. Se usa en los termómetros digitales.
- Color. El color y la cantidad de energía radiada dependen de la temperatura.

Para hacer física necesitamos asignar un número y unas unidades a la magnitud T . Para ello usamos las escalas de temperatura. Usaremos solo dos:

1. **Escala Celsius:** Fija la temperatura de dos puntos:
 - 0°C para la temperatura de **fusión** del **agua** a presión de **1 atmósfera**.²
 - 100°C para la temperatura de ebullición del agua a presión de **1 atmósfera**.
2. **Escala absoluta o Kelvin.** Se relaciona con la Celsius así: $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$. El “tamaño” del grado es igual en ambas escalas, se diferencian solo en la posición del cero. Esto significa que las diferencias entre 2 temperaturas valen lo mismo en las dos escalas: $\Delta T(\text{K}) = \Delta T(^{\circ}\text{C})$. El cero de la escala Kelvin se denomina **cero absoluto** y es el límite inferior de temperaturas.

2.3 Gas ideal. Temperatura absoluta.

Los experimentos de Boyle, Charles, Gay-Lussac con gases a baja presión se pueden resumir utilizando la ecuación de estado de los gases ideales

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

que describe la relación entre la presión (absoluta) P , temperatura (en K) T y volumen V de un gas en equilibrio. Además n es el número de moles de gas³ y R la llamada *constante de los gases ideales* (tabla 2.1).

El comportamiento de cualquier gas a baja presión es más o menos ideal. Por ejemplo, si a $P = \text{cte.}$ miramos cómo cambia el volumen con la temperatura observamos un comportamiento lineal de acuerdo con la ecuación (2.1) y como se muestra en la figura 2.3.

Extrapolando el comportamiento de los gases en la zona donde se transforman en líquido (baja temperatura), se observa que el volumen se hace cero a una determinada temperatura, lo que define la temperatura más baja que podría tener un gas. A esta temperatura le asignamos por tanto el valor de $T = 0\text{ K}$ en la escala absoluta.

De la figura también se deduce que la constante de proporcionalidad es la misma para todos los gases una vez fijado el número de

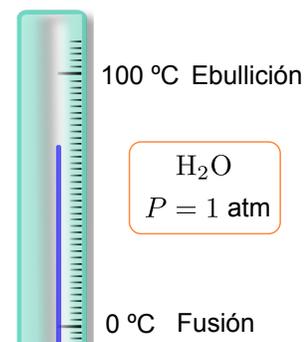


Figura 2.2: Escala Celsius de temperatura. Fija la temperatura de Ebullición y de Fusión del agua a presión atmosférica en 100°C y 0°C respectivamente.

² Una definición más correcta y moderna fija el punto triple del agua y el cero absoluto. Son definiciones prácticamente equivalentes y para nosotros lo serán.

Valor	Unidades
8.315	J/mol · K
0.0821	atm · l/mol · K

Tabla 2.1: La constante R en las unidades más comunes. En negrita en SI.

³ $n = \frac{N}{N_A}$, N es el número de moléculas y $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ o bien $n = \frac{m}{m_{\text{molecular}}}$ con m la cantidad de sustancia en **gramos** y $m_{\text{molecular}}$ la masa molecular en gramos también.

$V = 0$ a $T \approx -273^\circ\text{C} \Rightarrow 0$ absoluto de temperaturas

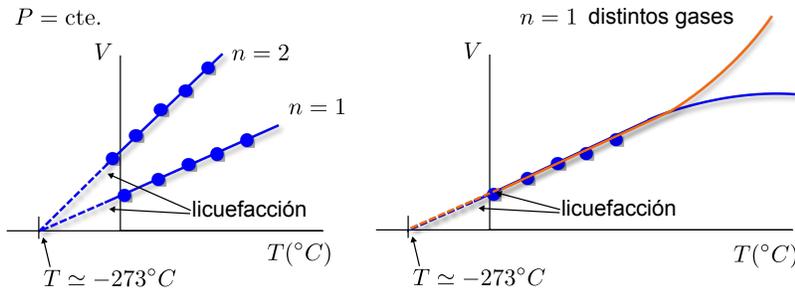


Figura 2.3: Comportamiento del volumen de los gases con la temperatura a presión constante y baja. A la izquierda, 1 mol o 2 moles del mismo gas. A la derecha, 1 mol de dos gases diferentes.

moles: R . A veces en vez de esta constante, se utiliza la *constante de Boltzmann* k . La relación entre ambas es:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (2.2)$$

En función de k , la ecuación de los gases ideales se escribe:

$$PV = nRT \Rightarrow PV = \frac{N}{N_A}RT = NkT \Rightarrow PV = NkT \quad (2.3)$$

donde N es el número de moléculas en el gas y N_A el número de Avogadro.

Ejemplo 2.3.1 Volumen de 1 mol de gas ideal.

¿Cuánto ocupa 1 mol de cualquier gas ideal en condiciones estándar de presión y temperatura? **Datos:**
 $R = 0.0821 \text{ atm} \cdot \text{l/K} \cdot \text{mol}$

SOLUCIÓN

Las condiciones estándar se definen como

$$\begin{aligned} T &= 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K} \\ P &= 1 \text{ atm} \end{aligned} \quad (2.3.1.1)$$

Utilizando la ley de los gases ideales tenemos:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ atm} \cdot \text{l/mol} \cdot \text{K} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,821 \times 273 \text{ l} \simeq 22.4 \text{ l} \quad (2.3.1.2)$$

En la ecuación de los gases ideales la temperatura siempre va en K.

2.4 Teoría cinética de los gases. Interpretación microscópica de la T

Llegaremos a la interpretación microscópica de la T estudiando la presión P que ejerce un gas ideal sobre la pared de su recipiente, desde un punto de vista microscópico.

Cálculo de la presión de un gas sobre la pared de su recipiente

Un gas desde el punto de vista microscópico está compuesto de N moléculas de masa m que se mueven de forma aleatoria con diversas velocidades. Hacemos dos suposiciones adicionales:

- Las moléculas son pequeñas comparadas con la distancia que las separa unas de otras \Rightarrow no interaccionan salvo cuando chocan.
- Los choques entre moléculas y con la pared siguen la mecánica y son elásticos.

Calculemos la fuerza que ejerce una molécula de masa m al colisionar con la pared del recipiente con una velocidad v^4 . Por fijar ideas, tomemos la pared de la izquierda marcada en la figura 2.4. Según la segunda ley de Newton:

$$F = ma = m \frac{\Delta v}{\Delta t} \quad (2.4)$$

Si miramos solo el eje x perpendicular a la pared, en una colisión elástica la velocidad pasa de $-v_x$ a v_x (positivo hacia dentro del recipiente), así:

$$m\Delta v_x = m(v_x - (-v_x)) = 2mv_x \quad (2.5)$$

Si la molécula estuviera sola en la caja, el tiempo entre colisiones sucesivas con la pared de la izquierda sería⁵:

$$v_x = \frac{l}{\Delta t} \Rightarrow \Delta t = \frac{2l}{v_x} \quad (2.6)$$

que sustituido en la ecuación (2.4), junto con (2.5), da:

$$F = \frac{mv_x^2}{l} \quad (2.7)$$

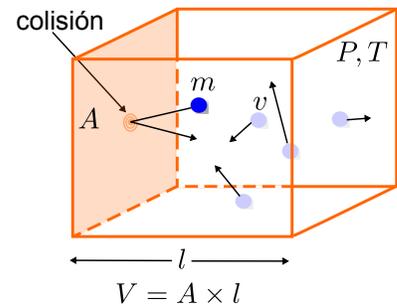
Este es el resultado si sólo hubiera una partícula en la caja. Para un gas formado por N partículas moviéndose a velocidad v_x , tenemos:

$$F_{\text{total}} = N \frac{mv_x^2}{l} \quad (2.8)$$

Obviamente, no todas las partículas se mueven a la misma velocidad v_x . Las velocidades serán diferentes en general. Como las colisiones son muy frecuentes y rápidas, en nuestro mundo macroscópico, la fuerza que se nota sobre la superficie será el promedio a todas las partículas. Promediando⁶ se obtiene:

$$\bar{F}_{\text{total}} = N \frac{m\overline{v_x^2}}{l} \quad (2.9)$$

⁴ D.C. Giancoli. *Física: Principios con aplicaciones*. Prentice Hall Hispanoamérica, México, 1997; and J.W. Kane and M.M. Sternheim. *Physics*. Wiley, 1988



⁵ Este resultado da el tiempo medio correcto entre colisiones aunque las partículas sufran colisiones entre sí siempre que éstas sean elásticas.

⁶ El promedio de cualquier magnitud se obtiene sumando a todos los posibles valores y dividiendo por el número de valores. En el caso de N partículas habrá N posibles valores de la velocidad v_x de modo que $\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2$

Finalmente, la presión sobre la pared de la caja será:

$$P = \frac{\bar{F}_{\text{total}}}{A} = \frac{mN\bar{v}_x^2}{Al} \quad (2.10)$$

Este resultado depende de la componente x de la velocidad y por tanto parecería que variará según cómo coloquemos los ejes. Podemos buscar un resultado independiente de componentes:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \Rightarrow \bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \quad (2.11)$$

donde v es el módulo del vector velocidad de las partículas. Como las velocidades son aleatorias y no hay preferencia por ninguna dirección⁷:

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 \Rightarrow \bar{v}^2 = 3\bar{v}_x^2 \Rightarrow \bar{v}_x^2 = \frac{\bar{v}^2}{3} \quad (2.12)$$

De modo que podemos escribir la presión (ecuación (2.10)) como:

$$P = \frac{mN\bar{v}_x^2}{Al} = \frac{mN\bar{v}^2}{3Al} \quad (2.13)$$

que reordenando y teniendo en cuenta que el volumen de la caja es $V = Al$ (ver figura 2.4) da lugar a:

$$PV = \frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}m\bar{v}^2\right) \quad (2.14)$$

El término entre paréntesis es la **Energía Cinética media** \bar{E}_c de las partículas del gas. Comparando la ecuación (2.14) con la expresión macroscópica de la ley del gas ideal⁸ (2.3) $PV = NkT$ obtenemos el resultado fundamental:

$$\frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}m\bar{v}^2\right) = NkT \Rightarrow \bar{E}_c = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT \quad (2.15)$$

La energía cinética media de las partículas es proporcional a la temperatura absoluta T . O bien, la temperatura absoluta es una medida de la energía cinética media de las partículas en el gas. A mayor temperatura, mayor movimiento molecular y viceversa:

- Mayor $T \Leftrightarrow$ mayor movimiento (más energía cinética)
- kT nos da el orden de magnitud de la energía asociada al movimiento aleatorio de las partículas de una sustancia a T y está disponible para realizar algún proceso (reacción química, transición...)

Por último, la energía cinética total (suma de todas la E_c de todas las partículas) será N veces la media

$$E_c = N\bar{E}_c = \frac{3}{2}NkT \text{ o bien } E_c = \frac{3}{2}nRT \quad (2.16)$$

resultado ⁹ que utilizaremos más adelante al tratar el primer principio.

⁷ Si no fuera así, ¿el gas se movería como un todo!

⁸ Puede parecer extraño comparar la presión del gas de la fórmula del gas ideal con la presión que ejerce sobre una sola de las caras. Sin embargo, en un gas en equilibrio, la presión sobre cualquier cara será la misma y será la presión en cualquier punto del gas (despreciando efectos de la gravedad)

⁹ Para la forma $\frac{3}{2}nRT$ véase (2.2) y (2.3)

2.5 Distribución de velocidades de Maxwell

En un gas no todas las partículas tienen la misma velocidad. Las partículas se distribuyen en velocidades según la *Distribución de Maxwell* que tiene el aspecto representado en la figura 2.4

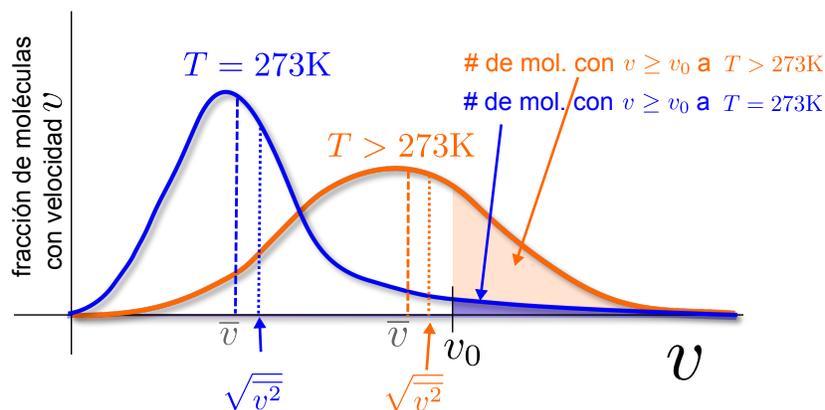


Figura 2.4: Distribución de velocidades en un gas en equilibrio a una temperatura de $T = 273\text{K}$ en azul y a una temperatura mayor en naranja. Las líneas discontinuas marcan la velocidad media \bar{v} y las punteadas la velocidad "cuadrática media" $\sqrt{v^2}$. El área de las regiones sombreadas es proporcional al número de partículas que encontraríamos en el gas cuya velocidad v es mayor que una cierta velocidad v_0 dada. De la figura es claro que este número es mayor en el gas a mayor temperatura.

2.6 Visión microscópica de algunos fenómenos de relevancia Biológica.

La teoría cinética y la distribución de velocidades de Maxwell nos permite explicar al menos cualitativamente varios fenómenos como la difusión, la presión osmótica, la evaporación y su dependencia con la temperatura. Para ello basta con tener presente la idea de que las partículas en una sustancia se mueven más o menos **aleatoriamente** y con mayor **energía** cuanto mayor es la **temperatura**.

Difusión

Las partículas en disolución en un fluido tienden a difundirse hacia zonas de menor concentración. Consideremos el tubo de la figura 2.5 en la que hemos sombreado un área correspondiente a la sección transversal. La concentración es mayor en el lado izquierdo de la sección. Si las partículas se mueven más o menos aleatoriamente, por puro azar cruzarán más partículas izquierda a derecha que al revés, por lo que habrá un flujo neto de partículas de la zona más concentrada a la de menor concentración.

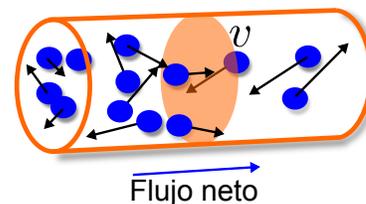


Figura 2.5: Las partículas a una cierta T se mueven al azar y tienden espontáneamente a difundir de las zonas más concentradas a las de menor concentración

Opcional.

En la difusión el flujo de partículas es proporcional al gradiente de concentración, según la ley de Fick:

$$J = DA \frac{C_1 - C_2}{L} \quad (2.17)$$

donde J es el flujo de masa, C_1 y C_2 son las concentraciones diferentes que generan el flujo, L es la separación entre las dos zonas de diferente concentración, A el área de la sección transversal a través de la cuál circulan las partículas, y D el coeficiente de difusión.

Magnitud	Unidades
J	kg/s o mol/s
C_1 y C_2	kg/m ³ o mol/m ³
A	m ²
L	m
D	m ² /s

Evaporación

Para que algunas partículas cercanas a la superficie escapen de un líquido y pasen a fase vapor necesitan tener la suficiente energía cinética como para vencer la atracción del resto de moléculas del líquido. Imaginemos que solo las partículas con velocidad mayor que una cierta velocidad v_0 pueden escapar y permanecer en la fase vapor. Si miramos a la figura de la distribución de Maxwell 2.4 es claro que la evaporación:

- **Aumenta con la T .** A mayor T más partículas tienen la velocidad (energía) suficiente para escapar.
- **Produce enfriamiento.** Escapan las moléculas más veloces y se llevan la e con ellas \Rightarrow desciende el promedio $\overline{v^2}$ y por tanto la temperatura. Es un mecanismo de enfriamiento habitual.

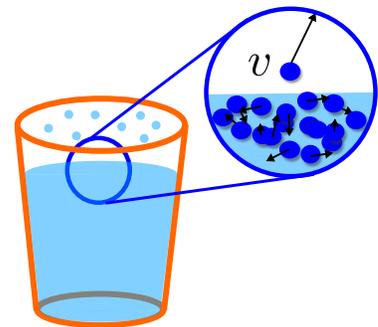


Figura 2.6: Sólo las partículas con suficiente velocidad escapan de la fase líquida y pasan a la fase vapor.

Presión osmótica

La *ósmosis* aparece en presencia de **membranas semipermeables**. Las membranas semipermeables dejan pasar típicamente el solvente y no el soluto. Por claridad tomemos el ejemplo de **agua y sal**: suponemos dos partes de un recipiente a la misma presión y temperatura separadas por una membrana permeable al agua pero no a la sal, como en la figura 2.7.

Disolvemos sal en una de las dos cámaras. En la cámara con agua y sal, por la presencia de las moléculas de sal, el agua se encuentra en menor concentración respecto de la cámara donde está pura. Por *difusión*, el agua tenderá a fluir hacia la zona donde se ha disuelto la sal. Este flujo osmótico puede detenerse por ejemplo debido a un aumento de presión en la cámara donde está la disolución¹⁰ como en la figura 2.8: la **presión** adicional necesaria para **detener el flujo** de solvente por ósmosis se denomina **presión osmótica** π .

Se puede calcular la presión osmótica suponiendo que

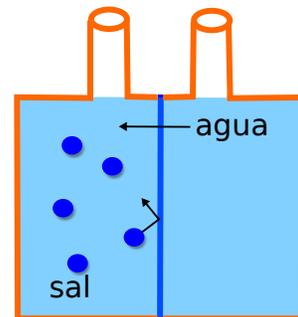


Figura 2.7: Inicialmente las dos cámaras están a igual presión y temperatura. La membrana semipermeable deja pasar el agua (solvente) pero no la sal (soluta). Por difusión del *agua*, esta comienza a pasar hacia la zona de alta concentración de *sal*.

¹⁰ El aumento de presión puede tener diferentes orígenes, por ejemplo, por resistencia de las paredes a la expansión producida por el flujo de agua, como en un eritrocito. El flujo de agua podría provocar una diferencia de alturas que conlleva un aumento de presión de valor ρgh . También puede deberse a un agente externo que aplica una presión, como en un recipiente con un pistón

- De la definición, en el equilibrio, para detener el flujo, en el interior la presión es superior en π , la presión osmótica, a la presión exterior: $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \pi$.
- La presión en la cámara con disolución es la suma de la presión que haría el agua pura y la responsable del soluto: $P_{\text{int}} = P_{\text{agua}} + P_{\text{solute}} \Rightarrow \pi + P_{\text{ext}} = P_{\text{agua}} + P_{\text{solute}}$
- La presión que tendría el agua pura, es igual a la presión de la cámara donde efectivamente está pura, pues inicialmente estaban a misma presión y temperatura, $P_{\text{agua}} = P_{\text{ext}} \Rightarrow \pi = P_{\text{solute}}$

Por otro lado,

- si la disolución es poco concentrada, las partículas del soluto se comportan como partículas de un gas ideal y entonces

$$\pi = P_{\text{solute}} = \frac{n}{V}RT \quad (2.18)$$

donde n es el número de moles de soluto, V el volumen de la disolución, R la constante de los gases ideales y T la temperatura en Kelvin. Como la concentración de la disolución es $c = \frac{n}{V}$, entonces

$$\pi = cRT \quad (2.19)$$

Esta fórmula nos permite calcular presiones, como en el ejemplo¹¹ siguiente.

Ejemplo 2.6.1 Ascenso por ósmosis. Disolución de sacarosa en agua.

Consideremos un tubo con una disolución de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en agua al 1% en masa en contacto con un depósito de agua pura a través de una membrana semipermeable. La temperatura es de 27°C y la densidad del agua $\rho_{\text{agua}} = 1000 \text{ kg/m}^3$. ¿Cuánto ascenderá la columna de agua debido al efecto de la ósmosis?

SOLUCIÓN

La columna subirá hasta una altura h tal que la presión adicional equilibre la presión osmótica:

$$\pi = cRT = \rho gh \Rightarrow h = \frac{cRT}{\rho_{\text{agua}}g} \quad (2.6.1.1)$$

donde además hemos supuesto que la densidad de la disolución ρ no cambia mucho respecto de la del agua $\rho \simeq \rho_{\text{agua}}$. Necesitamos por tanto calcular la concentración en mol/m^3 de la disolución. Primero calculamos la masa de agua en 1 m^3 . Usando la densidad

$$m = \rho V \simeq \rho_{\text{agua}} \times 1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ kg} \quad (2.6.1.2)$$

La masa de sacarosa por cada m^3 , correspondiente al 1% será entonces de

$$m_{\text{sacarosa}} = 0,01 \times m = 10 \text{ kg} = 10^4 \text{ g} \Rightarrow c = 10^4 \text{ g/m}^3 \quad (2.6.1.3)$$

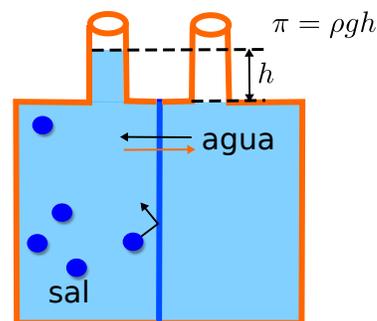


Figura 2.8: Situación de equilibrio. La presión adicional provoca un flujo de agua (flecha naranja) que compensa exactamente el flujo por ósmosis (flecha negra) de modo que el flujo neto es nulo.

¹¹ Adaptado de J.W. Kane and M.M. Sternheim. *Physics*. Wiley, 1988

Para pasar a mol/m³ necesitamos calcular la masa de 1 mol de sacarosa:

$$M_{\text{sacarosa}} = 12 \times 12 \text{ g/mol} + 22 \times 1 \text{ g/mol} + 11 \times 16 \text{ g/mol} = 342 \text{ g/mol} \quad (2.6.1.4)$$

La concentración será

$$c = \frac{m_{\text{sacarosa}}}{M_{\text{sacarosa}}} = \frac{10^4 \text{ g/m}^3}{342 \text{ g/mol}} \simeq 29.2 \text{ mol/m}^3 \quad (2.6.1.5)$$

Finalmente, tomando $T = 27^\circ\text{C} + 273 = 300 \text{ K}$, sustituyendo la concentración en (2.6.1.1):

$$h = \frac{cRT}{\rho_{\text{agua}}g} = \frac{29.2 \text{ mol/m}^3 \times 8.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times 300 \text{ K}}{1000 \text{ kg/m}^3 \times 9.8 \text{ m/s}^2} \simeq 7.4 \text{ m} \quad (2.6.1.6)$$

2.7 Calor, ¿qué es?

Cuando ponemos en contacto dos cuerpos a distinta temperatura, el cuerpo a **mayor temperatura** cede *calor* al más **frío**, de forma que en general este último **aumenta su temperatura** (ver figura 2.9). El mismo incremento de temperatura ΔT se puede conseguir a partir de diferentes tipos de **energía**, como *energía mecánica* en el experimento original de Joule, o *energía eléctrica*. Estos experimentos llevaron a concluir que el calor es una forma de energía.

Por ejemplo, la energía (en J) cedida por una resistencia eléctrica de valor R (en Ω) cuando circula una intensidad de I (en A) durante un tiempo t (en s) es:

$$E = I^2 R t \quad (2.20)$$

Si se cede a 1 g de agua un calor de 1 cal se consigue aumentar su temperatura en 1°C ¹². Ese mismo aumento de 1°C transfiriendo 4.18 J de energía eléctrica (o mecánica). Así, se establece el *equivalente mecánico* del calor en:

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J} \quad (2.21)$$

Explicación según la teoría cinética

Ponemos en contacto dos gases a *distinta T*. Las partículas se mueven al azar y comienzan a **chocar**. Cuando una partícula veloz choca con una partícula lenta le cede parte de su energía cinética. Así se va **transmitiendo** en general **energía** cinética de las partículas **veloces** (del gas **caliente**) a las inicialmente **lentas** del gas **frío**. El gas caliente pierde energía cinética en promedio (se enfría) y el frío la gana (se calienta). Esa transferencia de energía es lo que conocemos como **calor** transferido.

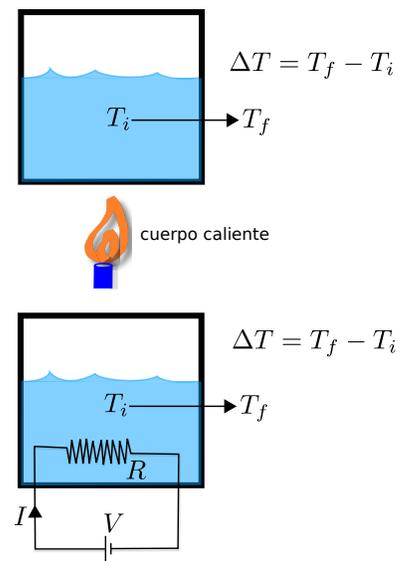


Figura 2.9: Dos formas de calentar agua: acercando un cuerpo más caliente como una llama (arriba) o cediendo energía eléctrica a través de una resistencia (abajo).

¹² La definición de caloría se establece para el aumento de 1°C desde 14.5°C a 15.5°C a presión de 1 atm. Sin embargo, nosotros supondremos que es equivalente a cualquier temperatura inicial.

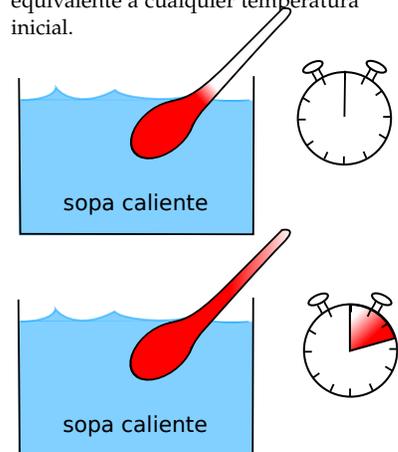


Figura 2.10: Se ha transferido E de la parte en contacto con la sopa hasta la parte lejana de la cuchara, a través del material de la cuchara.

2.8 Transmisión de Calor

Vamos a ver 4 mecanismos de transmisión del calor. En un proceso de pérdida de calor, por ejemplo un animal en un ambiente más frío que su temperatura, se pueden dar los 4 en mayor o menor medida: **conducción, convección, radiación y evaporación.**

Conducción

Es la transmisión del calor (energía cinética de las partículas) a **través de un medio material** debido a las colisiones o transmisión de la vibración de unos átomos a otros:

- En fluidos: colisiones entre átomos o moléculas
- En metales: los e^- libres colisionando con los átomos en la red cristalina
- En otros materiales: vibraciones de la red que se propagan

y sólo si hay diferencia de T . De hecho, el flujo de calor¹³ a través de un material (por ejemplo figura 2.12) es proporcional al gradiente de T de la siguiente forma:

$$\dot{Q} = kA \frac{T_2 - T_1}{l} \quad (2.22)$$

con

- \dot{Q} : ritmo de transmisión de calor, potencia, o cantidad de energía por unidad de tiempo transmitidos, en W
- A : área de la sección transversal a través de la que se transmite el calor
- $T_2 - T_1$: diferencia de temperaturas entre los puntos o zonas entre los que se transmite el calor
- l : Separación entre los puntos a temperatura T_1 y T_2
- k : conductividad térmica del material.

La k mide cómo de rápida es la transmisión de calor a través de un material por unidad de longitud y grado. Sus unidades son:

$$k = \frac{\dot{Q}l}{A(T_2 - T_1)} \Rightarrow [k] = \frac{\text{J} \cdot \text{m}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}} = \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \quad (2.23)$$

Es por ejemplo responsable de la sensación térmica distinta al tocar dos materiales diferentes (metal y madera) aunque estén a la misma T (figura 2.13). Si

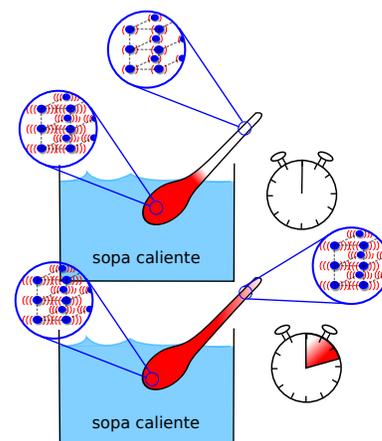


Figura 2.11: Visión microscópica de la transmisión del calor: la energía cinética de vibración (proporcional a la T) se transmite a través de la red cristalina de los átomos del material.

¹³ El flujo de calor es el ritmo al que se transfiere calor a través de una superficie por unidad de área de esa superficie $\frac{\dot{Q}}{A}$

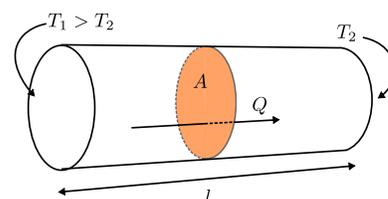


Figura 2.12: Flujo de calor a través de un cilindro con los extremos a diferente temperatura

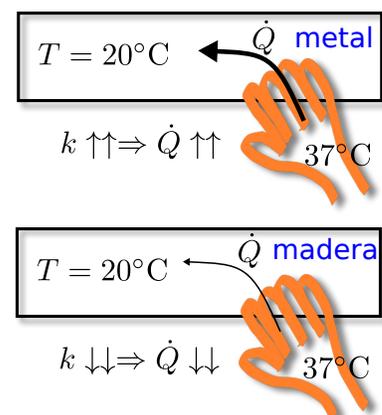


Figura 2.13: Al tocar un material con conductividad alta (como metal), la mano se enfría rápidamente, provocando mayor sensación de frío que cuando se toca uno bastante aislante (como madera).

- $k \uparrow \uparrow \Rightarrow$ buen conductor térmico (metales en general)
- $k \downarrow \downarrow \Rightarrow$ mal conductor térmico o aislante: (aire, poliespan, madera, ...)

Ejemplo 2.8.1 Ritmo metabólico

Para mantener constante una temperatura de 30°C en una colonia de bacterias debemos suministrar¹⁴ 30 W de potencia calefactora. La temperatura ambiente es de 15°C . Las bacterias están en un recipiente de vidrio de conductividad $k = 0.2\text{ cal/s} \cdot \text{m} \cdot ^\circ\text{C}$, área 20 cm^2

SOLUCIÓN

La cantidad de calor que pierde la colonia por conducción a través del vidrio es

$$\dot{Q} = kA \frac{T_c - T_{\text{amb}}}{l} = \frac{0.2 \times 4.18 \times (30 - 15)\text{J} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}}{0.5 \times 10^{-3}\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}} \simeq 50.2\text{ W} \quad (2.24)$$

$$k = 0.2\text{ cal/s} \cdot \text{m} \cdot \text{K} = 0.2 \times 4.18\text{J} \cdot \text{cal/s} \cdot \text{m} \cdot \text{K} \quad (2.25)$$

Para que se mantenga constante la temperatura de la colonia, la potencia que se pierde ha de suministrarse de alguna manera. La lámpara proporciona sólo 30 W de modo que el resto ha de ser lo que generan las bacterias con su metabolismo:

$$RM = (50.2 - 30)\text{W} = 20.2\text{ W}. \quad (2.26)$$

Convección

Los **fluidos** suelen tener **bajas** k , conductividades térmicas. Sin embargo pueden transmitir el calor rápidamente por medio de la convección: proceso mediante el que **se transfiere calor** debido al **movimiento** de una cierta cantidad de masa. Puede ocurrir por ejemplo **espontáneamente** al calentar un fluido desde abajo y se denomina **convección natural** (ver figura 2.14).

Cuando el movimiento es asistido por una bomba o ventilador por ejemplo, se habla de **convección forzada**. Ejemplos de convección forzada son el calor perdido a través de la ventilación en los pulmones, donde el aire entra en general frío y sale más caliente o el calor transportado por la sangre en la circulación.

De toda la energía consumida en forma de alimentos, en torno al 80% se desprende en forma de calor. La conductividad térmica del tejido biológico es bastante baja¹⁵ por lo que son necesarios otros mecanismos para evacuar el calor. La sangre se calienta al pasar por las partes más internas del cuerpo y se desplaza hasta las zonas más superficiales del cuerpo, como los capilares debajo de la piel, donde el calor se puede perder por conducción más eficientemente al atravesar un menor espesor, por radiación o por evaporación (figura 2.15).

¹⁴ Adaptado de

D. Jou, J.E. Llebot, and C. Pérez García. *Física para ciencias de la vida*. McGraw-Hill interamericana de España, Madrid, 1994

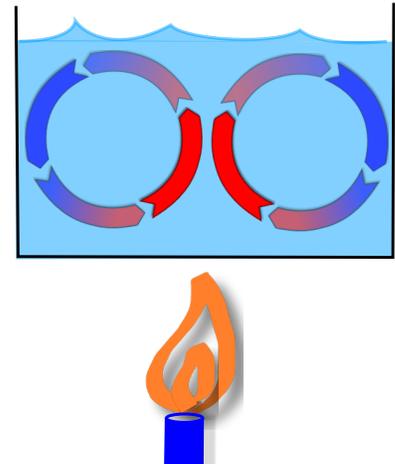


Figura 2.14: **Corrientes de convección.** El agua más **caliente** de abajo se expande, disminuyendo su densidad, por lo que tiende a flotar. El agua más **fría** y densa tiende a ocupar la zona del fondo. El movimiento da lugar a las celdas de convección.

¹⁵ ($< 1\text{ W/m} \cdot \text{K}$), similar a la del agua

Radiación

Hemos visto hasta ahora mecanismos de transporte de energía térmica a través de la materia. Sin embargo, ¿cómo llega el calor del Sol a la Tierra a través del vacío? Llega en forma de radiación electromagnética. Los objetos a temperatura habitual en la Tierra radían sobre todo en el infrarrojo, por lo que es la radiación **infrarroja** la que se denomina **radiación térmica**. Cualquier cuerpo a $T > 0\text{ K}$ necesariamente emite energía. El flujo de energía (calor) es

$$\dot{Q} = e\sigma AT^4 \quad (2.27)$$

donde \dot{Q} es el flujo de calor o potencia radiada en W , e la emisividad característica del material y de su superficie:

- $0 < e < 1$.
- $e \approx 1$ para un cuerpo negro $e \ll 1$ para cuerpos blancos y superficies pulidas.

$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ es la constante de Stefan-Boltzmann y T la temperatura del objeto en **Kelvin**.

Balance de energía por radiación. Si la energía radiada $\dot{Q} \propto T^4$, ¿los cuerpos se enfrían hasta perder toda su energía y quedar a $T = 0$? No, también absorben energía. Considérese una persona a T_1 en una habitación a $T_2 < T_1$. El ambiente emite energía de forma proporcional a T_2^4 , que es absorbida por el cuerpo. El balance neto de energía para la persona es:

$$\dot{Q}_{\text{neto}} = \dot{Q}_{\text{emitido}} - \dot{Q}_{\text{absorbido}} = e\sigma AT_1^4 - \alpha\sigma AT_2^4 \quad (2.28)$$

donde α es el coeficiente de absorción (fracción de energía absorbida). La ley de Kirchoff dice que $\alpha = e$ de modo que el balance neto ¹⁶ es

$$\dot{Q}_{\text{neto}} = e\sigma A(T_1^4 - T_2^4) \quad (2.29)$$

Ejemplo 2.8.2 Flujo neto

Calcular el flujo neto de energía que pierde un ser humano desnudo en una habitación a 25°C . Tome $e = 0,75$ para la piel humana, un área superficial de 1.5 m^2 y una temperatura de la piel de $T_{\text{piel}} = 33^\circ\text{C}$.

SOLUCIÓN

$$\dot{Q}_{\text{neto}} = e\sigma A(T_1^4 - T_2^4) = 0.75 \times 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4 \times 1.5 \text{ m}^2 \left[(33 + 273)^4 - (25 + 273)^4 \right] \text{ K}^4 \simeq 56 \text{ W} \quad (2.8.2.1)$$

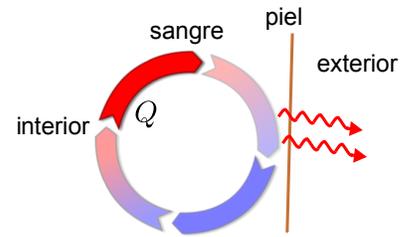


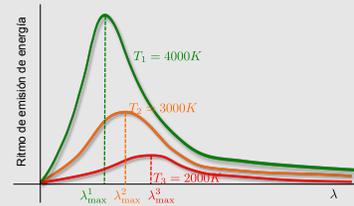
Figura 2.15: **Convección forzada** El corazón bombea la sangre desde el interior del cuerpo a zonas superficiales donde se enfría por conducción a través de un espesor de tejido menor, por radiación o evaporación.

¹⁶ Que $\alpha = e$ se deduce de que si el cuerpo y los alrededores están en equilibrio térmico entonces $\dot{Q}_{\text{neto}} = 0$ y $T_1 = T_2$

Opcional. Ley de desplazamiento de Wien

El máximo de la emisión de un cuerpo negro se da a una determinada longitud de onda que depende de la temperatura, según la **ley de desplazamiento de Wien**:

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T}, \text{ donde } b = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m/K}$$



(2.30) Figura 2.16: La longitud de onda del máximo de emisión se desplaza hacia longitudes de onda cortas al aumentar la temperatura.

Evaporación

Cuando se evapora una cantidad m de agua, esta absorbe un calor:

$$Q = ml_{\text{evap}} \tag{2.31}$$

donde l_{evap} es el calor latente de evaporación del agua, esto es, la cantidad de energía necesaria para evaporar 1 kg de agua, $l_{\text{evap}} = 2260 \times 10^3 \text{ J/kg}$. ¿A qué ritmo pierde calor el cuerpo por evaporación?

$$\dot{Q} = \dot{m}l_{\text{evap}} \tag{2.32}$$

donde \dot{m} es el ritmo al que se evapora el agua en kg/s.

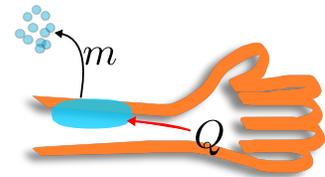


Figura 2.17: Enfriamiento por evaporación. El cuerpo cede calor al sudor, provocando la evaporación del agua.

2.9 *Calorimetría*

Calor específico de sólidos y líquidos.

El calor que es necesario transferir a, o extraer de, un cuerpo¹⁷ de masa m para variar su temperatura es

$$Q = mc\Delta T \tag{2.33}$$

donde

- $\Delta T = T_f - T_i$ es la diferencia entre la temperatura final T_f y la inicial T_i . Si siempre se utilizar final menos inicial tenemos que:

$$T_f > T_i \Rightarrow \Delta T > 0 \Rightarrow Q > 0 \text{ (el cuerpo absorbe calor)}$$

$$T_f < T_i \Rightarrow \Delta T < 0 \Rightarrow Q < 0 \text{ (el cuerpo cede calor)}$$

- c , calor específico, es característico del material. Es el calor necesario para aumentar la temperatura de 1 kg del material 1 K o **equivalentemente** 1 °C. Sus unidades son, por tanto:

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} \Rightarrow [C] = \frac{\text{J}}{\text{kgK}} = \frac{\text{J}}{\text{kg}^\circ\text{C}} \tag{2.34}$$

¹⁷ Sólido o líquido, gases por ahora no

De la definición anterior de caloría (ver ecuación (2.21)) sabemos que el calor específico del agua es

$$c_{H_2O} = 1 \text{ cal/g/}^\circ\text{C} = 4.18 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C} \quad (2.35)$$

Calor latente

Cuando una sustancia cambia de fase (de sólido a líquido o de líquido a gas, por ejemplo) la temperatura permanece constante mientras coexisten las 2 fases aunque haya aporte o cesión de calor. Por ejemplo, el calor aportado a un bloque de hielo a su temperatura de fusión (0 °C a 1 atm) se emplea totalmente en producir el cambio de fase, como en la figura 2.18.

El calor latente l de fusión, evaporación, etc. . . es el calor necesario para fundir, evaporar, etc. . . completamente 1 kg de una determinada sustancia. De modo que para una cantidad m de sustancia, el calor necesario será

$$Q = ml \quad (2.36)$$

El signo de Q será positivo si el cuerpo absorbe calor en el proceso y negativo si el cuerpo lo cede. Si en un cambio de fase (fusión de sólido a líquido por ejemplo) se absorbe un calor $Q = ml_{\text{fusión}}$, en el proceso inverso (solidificación) el cuerpo cede $Q = -ml_{\text{fusión}}$. En la tabla 2.2 se listan los distintos cambios de fase.

Cambio de fase	Nombre	Q
sólido → líquido	fusión	$ml_{\text{fusión}}$
líquido → sólido	solidificación	$-ml_{\text{fusión}}$
líquido → gas	evaporación o ebullición	ml_{evap}
gas → líquido	condensación	$-ml_{\text{evap}}$
sólido → gas	sublimación	ml_{sublim}
gas → sólido	sublimación inversa	$-ml_{\text{sublim}}$

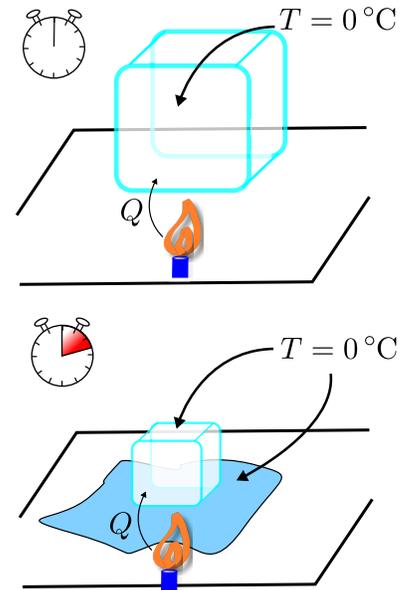


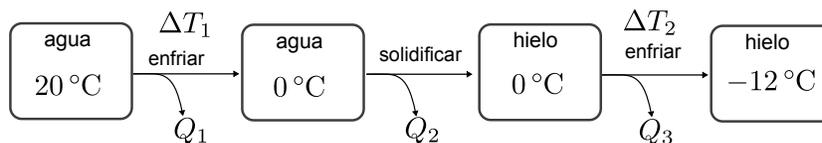
Figura 2.18: Cambio de fase. Mientras hay coexistencia de fases (hielo + agua, en este caso) la temperatura permanece igual a la temperatura del cambio de fase. Todo el calor aportado se emplea en convertir el agua sólida en líquida. Una vez se funde completamente, el calor aportado producirá aumento de temperatura.

Tabla 2.2: Cambios de fase comunes y calor intercambiado por una cantidad m de sustancia al verificarlos, con indicación del signo.

Ejemplo 2.9.1 Calor intercambiado en un proceso con cambio de fase

¿Cuánta energía debe extraer un refrigerador de 1.5 kg de agua a 20 °C para hacer cubitos de hielo a -12 °C? **Datos:** Los calores específicos del agua y del hielo son $c_{H_2O} = 4.18 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ y $c_{\text{hielo}} = 2100 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ respectivamente. El calor latente de fusión del agua es $333 \times 10^3 \text{ J/kg}$.

SOLUCIÓN



Los calores de los distintos procesos son, según lo indicado en la figura:

$$\begin{aligned} Q_1 &= mc_{H_2O}\Delta T_1 \\ Q_2 &= -ml_{\text{fusion}} \\ Q_3 &= mc_{\text{hielo}}\Delta T_2 \end{aligned} \quad (2.9.1.1)$$

De modo que el calor total extraído del agua (cedido por el agua) será:

$$\begin{aligned} Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 &= 1.5 \text{ kg} \times 4.18 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C} \times (0 - 20)^\circ\text{C} - 1.5 \text{ kg} \times 333 \times 10^3 \text{ J/kg} + \\ &+ 1.5 \text{ kg} \times 2100 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C} \times (-12 - 0)^\circ\text{C} \simeq -6.6 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned} \quad (2.9.1.2)$$

El signo menos indica que el calor es cedido por el agua.

Balance de calor

En un sistema aislado completamente, sin intercambio de energía con el exterior, el calor cedido por una parte del sistema ha de ser igual al calor absorbido por la otra parte. Por ejemplo, para 2 partes del sistema a distinta temperatura (fig) considerando el calor en valor absoluto

$$\text{calor perdido por 1} = \text{calor ganado por 2} \quad (2.37)$$

O de forma más rigurosa, llamando Q_1 al calor intercambiado por la parte 1 y Q_2 al intercambiado por la parte 2¹⁸ y considerando su signo (positivo si se absorbe, negativo si se cede) tenemos

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad (2.38)$$

Un concepto importante para la calorimetría es la **temperatura de equilibrio** T_e . El intercambio de calor cesa en el momento en el que todos los elementos dentro del recipiente aislado se encuentran a la misma temperatura, esto es, se encuentran en equilibrio a la temperatura T_e . El balance de energía ha de hacerse considerando todos los procesos de absorción y cesión del calor que suceden entre los estados iniciales de las diferentes partes del sistema y el **estado final de equilibrio** T_e .

El balance de energía permite por ejemplo calcular T_e o las propiedades desconocidas de alguna sustancia, como en el ejemplo¹⁹ siguiente

¹⁸ Obviamente, si hay más componentes del sistema, se considerarán sus calores también

¹⁹ Adaptado de

D. Jou, J.E. Llebot, and C. Pérez García. *Física para ciencias de la vida*. Mc Graw-Hill interamericana de España, Madrid, 1994

Ejemplo 2.9.2 Determinación del calor específico de una sustancia

Dentro de un calorímetro (que suponemos que no absorbe ni cede calor) tenemos 100 g de triclorometano a 35 °C. Añadimos 1.75 kg de agua a 18 °C y volvemos a cerrar el calorímetro. Transcurrido un cierto tiempo, la mezcla se estabiliza a 18.22 °C. ¿Cuál es el calor específico del triclorometano? Suponga que no hay pérdidas de calor a través del calorímetro ni al abrir ni cerrar.

SOLUCIÓN

El calor absorbido por el agua es cedido por el triclorometano que está inicialmente más caliente. Por tanto

$$Q_{TCM} + Q_{\text{agua}} = 0 \quad (2.9.2.1)$$

Ambas sustancias cambian su temperatura (no hay cambios de fase). Utilizando la expresión correspondiente del calor y tomando siempre la diferencia de temperaturas como la **final menos la inicial**, esto es, $\Delta T_{TCM} = (18,22 - 35)^\circ\text{C}$ y $\Delta T_{H_2O} = (18,22 - 18)^\circ\text{C}$

$$Q_{TCM} = m_{TCM}c_{TCM}\Delta T_{TCM} \quad (2.9.2.2)$$

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

Utilizando (2.9.2.1) y despejando c_{TCM} obtenemos

$$c_{TCM} = \frac{-m_{H_2O}c_{H_2O}\Delta T_{H_2O}}{m_{TCM}\Delta T_{TCM}} = \frac{-(1,75 \text{ kg})(4,18 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C})(18,22^\circ\text{C} - 18^\circ\text{C})}{(0,1 \text{ kg})(18,22^\circ\text{C} - 35^\circ\text{C})} \simeq 959 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C} \quad (2.9.2.3)$$

El balance de calor puede complicarse si hay un cambio de fase de alguno de los elementos. Esto podría suceder cuando la T de cambio de fase de alguna de las sustancias es intermedia entre la temperatura más alta y la más baja de las sustancias inicialmente.

2.10 Las leyes de la Termodinámica

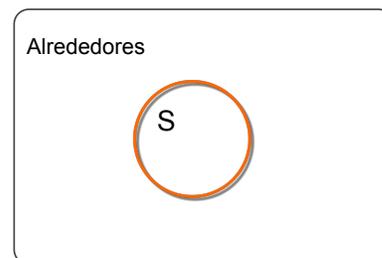
Sistema. Estado. Variables de estado. Proceso

Es conveniente definir algunos conceptos centrales en la termodinámica:

- **Sistema:** conjunto de objetos que estamos estudiando. Ejemplos: un gas en un pistón, una célula, los reactivos y productos en una reacción.
- **Alrededores o ambiente:** El resto que no pertenece al sistema y lo rodea.
- **Universo:** sistema + alrededores.

Los sistemas se clasifican como

- **Cerrados:** el sistema no intercambia materia con los alrededores. Estos a su vez pueden ser:
 - **Aislados:** no intercambian energía (ni calor ni trabajo).
 - **No aislados:** intercambian energía.



Universo = Sistema + Alrededores
Figura 2.19: Definición de sistema, alrededores y universo termodinámico.

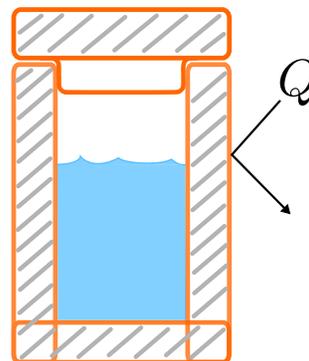


Figura 2.20: Un calorímetro cerrado es un ejemplo de sistema cerrado y aislado

- **Abiertos:** sistemas que intercambian materia (y probablemente energía también) con los alrededores. Ejemplo: los seres vivos son sistemas abiertos.

Estado. El estado en que se encuentra un sistema viene determinado por sus **variables de estado**. Son magnitudes físicas que se aplican al sistema entero como T, V, P por ejemplo. Suelen cumplir una determinada *ecuación de estado* como por ejemplo en un gas ideal $PV = nRT$.

Proceso. Un proceso es un camino (una sucesión de diferentes estados) por el cual cambiamos de un estado inicial a otro estado final. Ejemplos son transformaciones isotermas (sin cambio de T), adiabáticas (sin intercambio de calor), etc. . .

Funciones de estado. Las funciones de estado son cantidades que solo dependen del estado (de las variables de estado) y NO del camino por el que se ha llegado a dicho estado. Veremos varias como la energía interna, entropía, energía libre de Gibbs, entalpía, etc. . . . El trabajo y el calor NO son funciones de estado y dependen del proceso concreto.

Primera Ley. Trabajo, calor y energía interna

Consideremos la energía total de un sistema de partículas, esto es, la suma de las energías potenciales y cinéticas de todas las partículas que lo componen. Esto se denomina **energía interna** U^{20} . Según vimos en mecánica, podemos aumentar el contenido de energía de un sistema realizando trabajo (mecánico) *sobre* él de modo que:

$$\Delta U = U_f - U_i = W_{\text{sobre}} \tag{2.39}$$

Sin embargo, en Termodinámica es frecuente usar un criterio de signos diferente y considerar el **trabajo** positivo ($W > 0$) cuando es realizado *por* el sistema y negativo ($W < 0$) cuando se realiza *sobre* el sistema. Esto es, utilizar el trabajo realizado *por* el sistema (en lugar de *sobre*) y que llamaremos simplemente W . Puesto que $W = W_{\text{por}} = -W_{\text{sobre}}$, la conservación de la energía (mecánica solo, sin calor) queda

$$\Delta U = U_f - U_i = -W \tag{2.40}$$

Finalmente, según la teoría cinética, el intercambio de calor entre dos cuerpos corresponde también a una transferencia de energía de uno a otro. Por tanto, es posible extraer energía de un sistema o cedérsela en forma de calor Q . Así, la primera ley de la termodinámica establece la conservación de la energía en procesos en los que además de trabajo W existe intercambio de calor Q :

$$\Delta U = Q - W \tag{2.41}$$

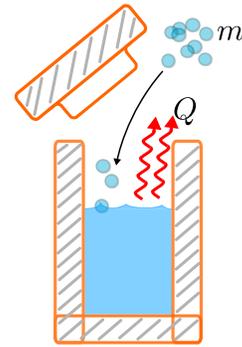


Figura 2.21: Ejemplo de sistema abierto que intercambia materia y energía en forma de calor.

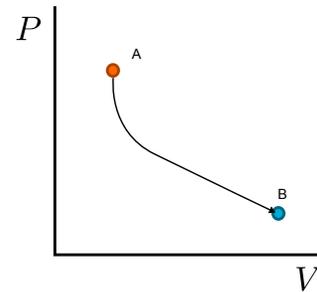
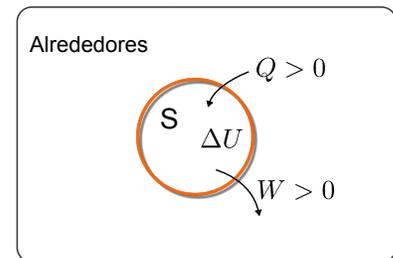


Figura 2.22: Proceso $A \rightarrow B$ en un diagrama PV , presión frente a volumen.

²⁰ A veces a esto se le llama energía térmica, ya que según veremos en un instante, un cuerpo puede perder energía interna al cederla en forma de calor a otro cuerpo



$$\Delta U = Q - W$$

Figura 2.23: **Primer principio y criterio de signos.** Tomaremos el criterio que dice que el $Q > 0$ cuando es absorbido por el sistema y $W > 0$ cuando lo realiza el sistema (a costa de su energía interna). Si se tomara el criterio mecánico para el trabajo $W = W_{\text{sobre}}$ entonces el primer principio se escribiría $\Delta U = Q + W$.

En esta expresión, el Q ha de llevar su signo correcto según el criterio que dice que es $Q > 0$ cuando es absorbido por el sistema y $Q < 0$ cuando lo cede. Hemos detallado mucho sobre Q en secciones anteriores, veamos algunos detalles sobre la energía interna y el W .

Energía interna

El primer principio tiene otro mensaje importante, además de la conservación de la energía. La energía interna es una función de estado, su variación ΔU solo depende del estado final e inicial²¹ del proceso y es *independiente del camino* empleado para llegar del estado inicial al final. En contraste, el valor de Q y W dependen del proceso. La energía interna es la suma de las energías de todas las partículas del sistema y es en general difícil de calcular. Incluso en ese caso veremos que puede resultar útil.

Existen algunos casos en los que se puede calcular explícitamente, por ejemplo, los gases ideales. El resultado depende del número de átomos en la molécula.

²¹ De sus variables de estado de hecho, presión, temperatura, etc. . .

- **Gas ideal monoatómico** (He, Ar, etc. . .). En la sección 2.4 relativa a la teoría cinética vimos que para un gas ideal de N partículas, debido a que no interactúan salvo en los choques, su energía es sólo cinética y obteníamos:

$$\begin{aligned} U(\text{g.i. monoat.}) &= \sum_{i=1}^N E_{cin,i} = E_{cin,1} + E_{cin,2} + \dots + E_{cin,N} = \\ &= \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT \end{aligned} \quad (2.42)$$

La última igualdad se obtiene de $Nk = nR$, donde n es el número de moles y R la constante de los gases ideales.

Opcional.

El factor 3 de la fórmula (2.42) se obtenía debido a que hay 3 direcciones en el espacio en las que una partícula se puede trasladar y tener energía cinética. Decimos que tiene 3 *grados de libertad*. Una molécula formada por 2 átomos, además de poder trasladarse en 3 direcciones puede rotar a mayor o menor velocidad en 2 dimensiones adicionales –la dirección de una varilla en el espacio se determina por 2 ángulos–. Así, una molécula de 2 átomos puede acumular energía cinética en 5 grados de libertad. El resultado es que la energía interna de un gas ideal diatómico es

- **Gas ideal diatómico** (CO, H₂, O₂, N₂, etc. . .)

$$U(\text{g.i. diat.}) = \sum_{i=1}^N (E_{\text{cin,tras},i} + E_{\text{cin,rot},i}) = \frac{5}{2} NkT \quad (2.43)$$

Para un gas diatómico a alta temperatura, hay que incluir la energía cinética de vibración y el resultado es $7/2NkT$.

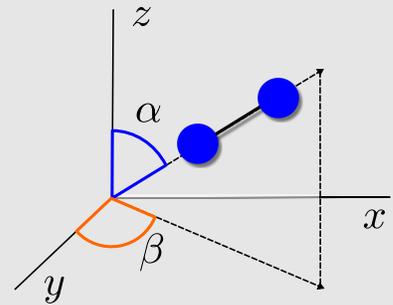


Figura 2.24: Una molécula diatómica tiene 2 grados de libertad adicionales (a los 3 de traslación) asociados a las posibles rotaciones

El W en algunos procesos.

Vamos a calcular el W en algunos procesos sencillos realizados con un gas ideal que se expande o comprime (cambia su volumen).²² Para ello supongamos un gas a una determinada presión P dentro de un pistón con un émbolo móvil, como en la figura 2.25.

- **Proceso isobaro** (P = cte.). Si el émbolo de área A se desplaza una longitud Δx bajo la acción de una presión constante P, el trabajo realizado es, según la definición de la mecánica de “fuerza × desplazamiento”:

$$W = F\Delta x = PA\Delta x = P\Delta V, \text{ ya que} \quad (2.44)$$

$$F = PA \text{ y } \Delta V = A\Delta x \quad (2.45)$$

Es interesante notar que si el incremento de volumen $\Delta V = V_f - V_i$ es positivo ($\Delta V > 0$, expansión) el trabajo resulta positivo (lo efectúa el gas) y si $\Delta V < 0$ el gas se comprime, el trabajo es negativo y lo realizamos nosotros en contra de la presión del gas. Esto es coherente con el criterio de signos expuesto en la primera ley. En un diagrama P – V un proceso isóbaro tiene el aspecto de la figura 2.26.

²² El gas ideal, está muy alejado de los sistemas biológicos en principio, pero es interesante porque: es sencillo y permite estudiar la termodinámica con ejemplos concretos; los gases involucrados en reacciones químicas pueden sufrir grandes variaciones de volumen, lo que da lugar a valores grandes del W; el gas ideal es una buena aproximación para disoluciones diluidas.

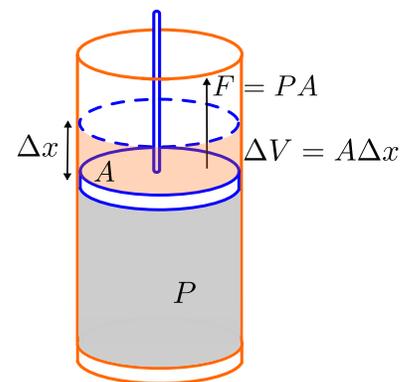


Figura 2.25: **Pistón.** Un gas ideal dentro de un pistón con émbolo móvil. Si desplazamos el pistón una longitud Δx el gas aumenta su volumen una cantidad ΔV = AΔx.

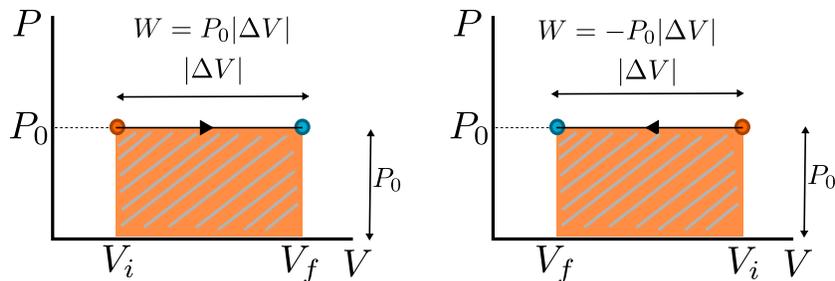


Figura 2.26: **Proceso isóbaro.** Un gas se expande (izquierda) o comprime (derecha) a presión constante P_0 . En ambos casos, el trabajo coincide numéricamente con el área encerrada bajo la línea del proceso (área naranja rallada). En el caso de la expansión $W = +\text{“área”}$ mientras que en la compresión $W = -\text{“área”}$

Como vemos en la figura, el trabajo corresponde al área bajo la curva del proceso, con signo positivo si es una expansión y negativo si es una compresión. Esta noción nos permite generalizar el trabajo a cualquier proceso:

- **Proceso general.** El trabajo corresponde a $+$ ó $-$ el área bajo la curva del proceso ($+$ para expansión, $-$ para compresión)²³. Esto es válido también para sólidos y líquidos.

Proceso	Volumen	Trabajo
Expansión	$\Delta V > 0$	$W > 0$
Compresión	$\Delta V < 0$	$W < 0$

Tabla 2.3: El signo del trabajo en un cambio de volumen.

²³ Matemáticamente esto también se puede calcular como $W = \int PdV$, pero en general utilizaremos el área.

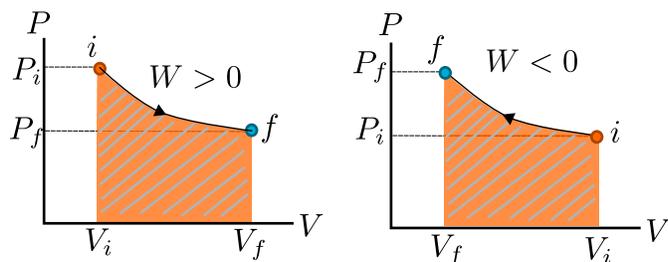
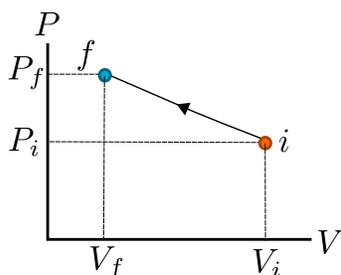


Figura 2.27: **Proceso General.** El $W > 0$ si el $V_f > V_i$ (expansión) como en la figura de la izquierda. Si $V_f < V_i$ (compresión) entonces $W < 0$ (figura de la derecha).

Ejemplo 2.10.1 Cálculo de W utilizando áreas en proceso con $P \neq \text{cte.}$

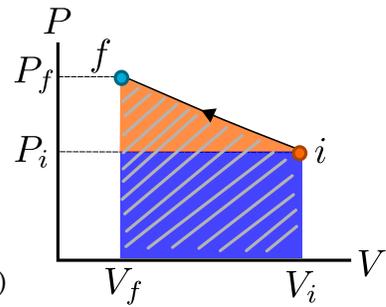


Calcule el trabajo (con su signo) que realiza un gas ideal que recorre el proceso de la figura correspondiente a una compresión desde una presión y volumen iniciales $P_i = 101 \text{ kPa}$, $V_i = 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ a presión y volumen finales de $P_f = 202 \text{ kPa}$ y $V_f = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

SOLUCIÓN

El trabajo corresponde al área bajo la línea del proceso (en este caso un triángulo naranja + el rectángulo azul) con signo negativo ya que se trata en este caso de una compresión. Comenzamos calculando el área del triángulo naranja

$$\begin{aligned}
 W_1 &= -(\text{área triángulo}) = -\frac{1}{2}(V_i - V_f)(P_f - P_i) = \\
 &= \frac{1}{2}(20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(202 \text{ kPa} - 101 \text{ kPa}) = \\
 &= -505 \text{ J} \tag{2.10.1.1}
 \end{aligned}$$



El área marcada de azul es (también negativa pues es compresión):

$$\begin{aligned}
 W_2 &= -(\text{área rectángulo}) = -P_i(V_i - V_f) = -(101 \text{ kPa})(20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = \\
 &= -1010 \text{ J} \tag{2.10.1.2}
 \end{aligned}$$

Finalmente, el trabajo total del proceso $i \rightarrow j$ es la suma:

$$W_{\text{total}} = W_1 + W_2 = -1515 \text{ J} \tag{2.10.1.3}$$

- **Proceso isócoro** ($V = \text{cte.}$). En un proceso en el que no haya cambio de volumen $W = 0$.

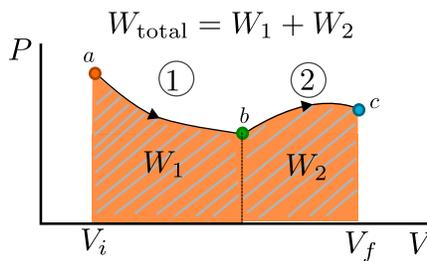
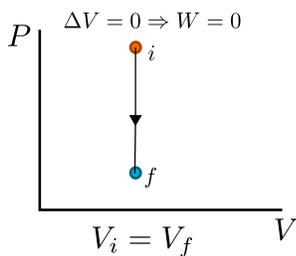


Figura 2.28: Izquierda: **Proceso isócoro.** El trabajo es nulo pues no hay expansión ni compresión. Derecha: **Suma de procesos** El trabajo total es la suma (algebraica) de los trabajos individuales

- **Suma de procesos.** El trabajo total es la suma de los trabajos de los procesos individuales con su signo.
- **Ciclo.** Un ciclo es un proceso con inicio y fin en el mismo estado. El trabajo *total* en un ciclo es el área encerrada dentro del ciclo. Se deduce de dividir el ciclo en 2 tramos, el superior y el inferior. Como tienen signos contrarios, el área fuera del ciclo se cancela. El W_{ciclo} será **positivo** para un ciclo recorrido en el **sentido** de las agujas del reloj y **negativo** para un ciclo en **contra** de las agujas del reloj.

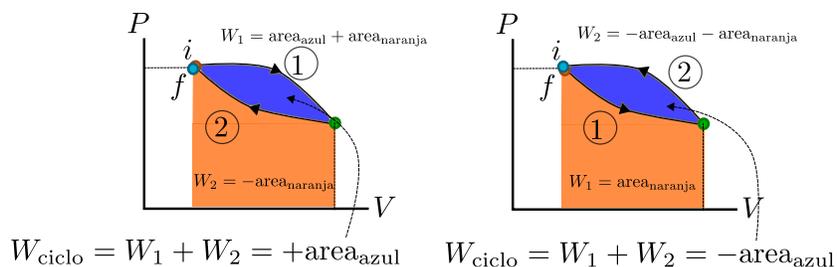


Figura 2.29: **Trabajo en un ciclo.** El trabajo del ciclo como suma de un trabajo de expansión y otro de compresión. A la izquierda, el trabajo de expansión “gana” al de compresión y el ciclo tiene $W_{\text{ciclo}} > 0$. A la derecha sucede lo contrario y $W_{\text{ciclo}} < 0$.

- Proceso isoterma.** Un proceso isoterma es un proceso realizado a $T = \text{cte}$. Corresponde al área bajo la curva igualmente. En un gas ideal, las isotermas corresponden a hipérbolas $P = nRT/V$ en el diagrama $P - V$.

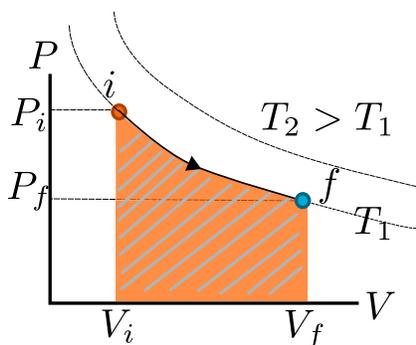


Figura 2.30: **Proceso isoterma.** Isotermas de gas ideal $P = nRT/V$ y trabajo en un proceso isoterma desde i hasta f .

Opcional.

En un gas ideal, el trabajo se puede calcular usando la ley de los gases ideales y la definición integral del trabajo.

$$\begin{aligned}
 W &= \int_i^f P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = \\
 &= nRT(\log V_f - \log V_i) = nRT \log \frac{V_f}{V_i}
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

- Proceso adiabático ($Q = 0$).** Un proceso adiabático es aquel en el que no hay intercambio de calor. El trabajo se puede calcular según el primer principio que para $Q = 0$ se escribe

$$W = -\Delta U = U_i - U_f \text{ si } (Q = 0) \tag{2.47}$$

El primer principio aplicado a algunos procesos en el gas ideal.

Para el gas ideal monoatómico o diatómico la energía interna es sencilla y solo depende de T , $U(T) = \frac{3}{2}nRT$ o $U(T) = \frac{5}{2}nRT$.

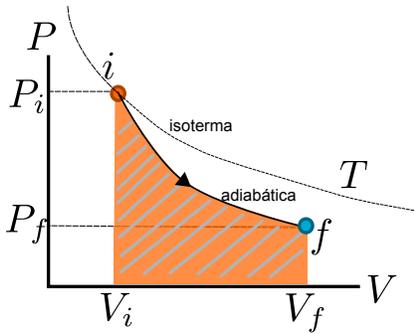


Figura 2.31: **Proceso adiabático.** Las adiabáticas tienen más pendiente que las isotermas en un gas ideal.

Aplicamos el primer principio en algunos procesos para un gas ideal monoatómico ($3/2$) pero es fácil generalizar a diatómico ($5/2$).

- Proceso isotermo en gas ideal. Para un proceso isotermo $T_f = T_i$ tenemos

$$\Delta U = U_f - U_i = \frac{3}{2}nRT_f - \frac{3}{2}nRT_i = \frac{3}{2}nR(T_f - T_i) = 0 \quad (2.48)$$

El primer principio queda entonces

$$Q = W \text{ (gas ideal y } T_f = T_i) \quad (2.49)$$

Esto se cumple para cualquier proceso cuya $T_f = T_i$ aunque no sea isotermo.

- Proceso adiabático ($Q = 0$) en gas ideal.

$$\Delta U = -W \Rightarrow W = -\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_i - T_f) \text{ (adiab. gas ideal)} \quad (2.50)$$

El primer principio aplicado a ciclos.

En un ciclo el estado final e inicial coinciden. Por tanto $\Delta U = U_f - U_i = U_f - U_f = 0$ ya que la U es función de estado. El primer principio dice entonces

$$Q = W \text{ (en un ciclo)} \quad (2.51)$$

Unidades en expresiones tipo presión \times volumen: ¿atm \cdot l o J?

El producto de presión por volumen (PV) tiene unidades de energía y se utiliza como acabamos de ver para calcular trabajos en los diagramas $P - V$ por ejemplo. En el sistema internacional las unidades correctas son Pa y m^3 respectivamente y efectivamente su producto es "julios"

$$[P][V] = \text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m}^3/\text{m}^2 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J} \quad (2.52)$$

OJO!! $1 \text{ atm} \cdot \text{l} \neq 1 \text{ J}$. La equivalencia es $1 \text{ atm} \cdot \text{l} = 101 \text{ J}$

Aunque NO es sistema internacional, se puede utilizar la atm para presión y el litro (l) para el volumen y por tanto utilizar atm · l para energía o trabajo, sabiendo que NO son equivalentes y que no se pueden sumar atm · l con J. La equivalencia es fácil de obtener y será necesaria en problemas en que aparecen las dos:

$$1 \text{ atm} \cdot \text{l} \simeq 101 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 101 \text{ J} \quad (2.53)$$

Primera Ley y metabolismo animal. Ley de Kleiber

Para realizar los procesos de la vida se necesita, entre otras cosas, energía. Las plantas la obtienen mediante la fotosíntesis. Los animales a partir de la energía guardada en los enlaces químicos de los alimentos, utilizando reacciones químicas, que generan energía en forma de W y Q . Se puede utilizar el primer principio para analizar estos procesos.

Supongamos que durante un tiempo Δt una persona realiza una cantidad de trabajo mecánico $W > 0$ (sube escaleras, monta en bici, etc. . .). En muchos casos ese W se puede medir. En general habrá también una cantidad de calor que abandone el cuerpo $Q < 0$. ¿Se puede medir? Sí, por ejemplo, aislando la persona en una habitación y midiendo la cantidad de calor que hay que extraer para mantener la T de la habitación constante. Según el primer principio tenemos entonces que

$$\Delta U = Q - W < 0 \quad (2.54)$$

esto es, el organismo va consumiendo su energía interna al realizar algún proceso. ¿Cuándo recupera energía interna, esto es, tiene un $\Delta U > 0$? Al ingerir alimentos, que poseen energía almacenada en sus enlaces químicos.

En metabolismo es más habitual medir los *ritmos* de producción de calor, trabajo o consumo de energía, esto es, la energía por unidad de tiempo o potencia. Dividiendo por Δt tenemos

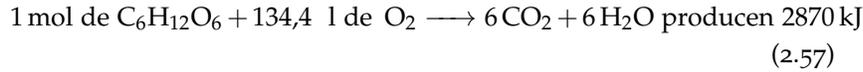
$$\frac{\Delta U}{\Delta t} = \dot{Q} - \dot{W} < 0, \quad (2.55)$$

donde el punto expresa el ritmo: $\dot{Q} = Q/\Delta t$ es el ritmo de producción de calor (calor por unidad de tiempo, o potencia) y $\dot{W} = W/\Delta t$ la potencia mecánica. Las unidades de los ritmos son las de potencia:

$$[\dot{Q}] = [\dot{W}] = \left[\frac{\Delta U}{\Delta t} \right] = \text{J/s} \quad (2.56)$$

Además, el ritmo de consumo de energía $\frac{\Delta U}{\Delta t}$ se puede medir registrando la velocidad o tasa de consumo de oxígeno. La energía procede de reacciones similares a la combustión de los alimentos que

necesitan oxígeno. La más habitual es la de la glucosa



Midiendo el consumo de O_2 en litros puede obtener la energía consumida. Un manera fácil es expresarlo en función del “equivalente energético del oxígeno” $EEO = \frac{E_{\text{producida}}}{\text{cantidad de } O_2}$:

$$EEO_{\text{glucosa}} = \frac{2870 \text{ kJ}}{134,4 \text{ l}} = 21,4 \text{ kJ/l} \quad (2.58)$$

¿Qué tiene de útil el EEO? Que es prácticamente el mismo para todas las sustancias que el cuerpo suele utilizar para generar E , como se muestra en la tabla 2.4 (adaptada de ²⁴) y podemos tomar el valor medio de 20.2 kJ/l para calcular:

$$|\Delta U| = 20,2 \text{ kJ/l} \times V_{O_2}(\text{l}) \quad (2.59)$$

Tasa o ritmo metabólico.

Se conoce como **tasa metabólica** al ritmo al que se consume la energía interna del organismo para una determinada actividad

$$RM = \left| \frac{\Delta U}{\Delta t} \right| \text{ en W} \quad (2.60)$$

La tasa metabólica **basal** RMB es la tasa correspondiente a “estar despierto descansando”. Es aproximadamente proporcional a la masa corporal y en humanos es 1.2 W/kg para hombres y 1.1 W/kg para mujeres. Para una mujer de masa 65 kg sería

$$RMB = (1,1 \text{ W/kg})(65 \text{ kg}) = 71,5 \text{ W} \quad (2.61)$$

El RM asciende al realizar alguna actividad para proporcionar la energía necesaria (ver tabla 2.5). El cuerpo humano tiene en general baja eficiencia y aunque una parte se utilice para realizar W casi toda la energía del RM se transforma en calor.

Ejemplo 2.10.2 Energía utilizada en correr.

¿Cuánta energía utiliza un mujer de $m = 65 \text{ kg}$ que corre durante 30 minutos? Si la energía la obtuviera exclusivamente a partir de su grasa corporal, ¿cuánta grasa habría consumido en ese tiempo?

SOLUCIÓN

a) Según la tabla 2.5 corriendo se consumen unos 18 W por cada kilo de masa corporal. El ritmo será

$$\frac{\Delta U}{\Delta t} = (18 \text{ W/kg})(65 \text{ kg}) = 1170 \text{ W} \quad (2.10.2.1)$$

y el consumo total de energía

$$\Delta U = \frac{\Delta U}{\Delta t} \Delta t = -(1170 \text{ W})(30 \text{ min})(60 \text{ s/min}) = 2106 \text{ kJ} \quad (2.10.2.2)$$

Alimento	EEO (kJ/l)	Contenido de E (kJ/g)
Glúcidos	21.1	17.2
Proteínas	18.7	17.6
Grasas	19.8	38.9
Etanol	20.3	29.7
media	20.2	

Tabla 2.4: EEO de distintos alimentos.

El EEO es muy parecido para todos los alimentos y podemos tomar por tanto su valor medio para estimar la energía consumida. Esto no ocurre con la energía por unidad de masa.

²⁴ J.W. Kane and M.M. Sternheim. *Physics*. Wiley, 1988

Actividad	RM/m_{cuerpo} (W/kg)
Despierto tumbado	$\varphi 1,1, \sigma 1,2$
De pie	2.6
Correr	18
Montar en bici	8

Tabla 2.5: RM. El RM de distintas actividades expresado por unidad de masa del cuerpo de la persona que la realiza.

b) La grasa proporciona 38.9 kJ/g de energía. Para producir 2106 kJ necesitamos

$$m_{\text{grasa}} = \frac{2106 \text{ kJ}}{38.9 \text{ kJ/g}} \simeq 54 \text{ g} \quad (2.10.2.3)$$

Ley de Kleiber. El ritmo de metabolismo basal sigue una ley de tipo *alométrico*, esto es hay determinada relación entre el ritmo metabólico basal y el tamaño o masa del cuerpo del animal. Según Kleiber²⁵

$$RMB \simeq 3,6m^{0,73} \quad (2.62)$$

²⁵ M. Kleiber. Body size and metabolism. *Hilgardia*, 6(11):315–353, January 1932

para los animales de sangre caliente, desde el ratón al elefante²⁶. Esto significa que aunque el *RMB* (y el gasto diario de energía y por tanto las necesidades de alimento) es mayor para animales mayores, el ritmo NO es directamente proporcional a la masa (exponente 1) si no que crece más despacio. En proporción a su masa, el ritmo de animales mayores es más lento, como se muestra en el siguiente ejemplo.

²⁶ K. Bogdanov. *El físico visita al biólogo*. MIR, Moscú, 1989

Ejemplo 2.10.3 Ritmo Metabólico del gato y el elefante.

Suponiendo correcta la ley de Kleiber, el ritmo metabólico específico (*RMBE*)—el ritmo por cada kilo—para el ratón y el elefante serían

$$RMBE_g = 3,6 \frac{m_g^{0,73}}{m_g} = 3,6m_r^{-0,27} \quad (2.10.3.1)$$

$$RMBE_e = 3,6 \frac{m_e^{0,73}}{m_e} = 3,6m_r^{-0,27} \quad (2.10.3.1)$$

y por tanto

$$\frac{RMBE_g}{RMBE_e} = \left(\frac{m_g}{m_e} \right)^{-0,27} = \left(\frac{m_e}{m_g} \right)^{0,27} \quad (2.10.3.2)$$

Tomando masas de $m_e = 6000 \text{ kg}$ y $m_g = 4 \text{ kg}$ obtenemos

$$\frac{RMBE_g}{RMBE_e} = \left(\frac{m_e}{m_g} \right)^{0,27} = \left(\frac{6000 \text{ kg}}{4 \text{ kg}} \right)^{0,27} = 7,2 \text{ veces} \quad (2.10.3.3)$$

En proporción a su masa, el “ritmo al que viven” los gatos es 7.2 veces más rápido que el de los elefantes.

¿3/4 ó 2/3? El exponente de la ley de Kleiber es muy cercano a $0,75 = 3/4$. Existe algo de controversia en cuanto al exponente exacto y el origen de la ley, aunque parece aceptado que está entre $2/3$ y $3/4$. Una posible justificación en cuanto a la razón de esta ley se obtiene del balance entre el calor generado y el calor expulsado al exterior, aunque esto produce un exponente $2/3$.

Supongamos la situación de reposo en la que un animal no realiza trabajo $W = 0$ y su ritmo metabólico es el basal. Según hemos visto el ritmo al que se produce calor en el cuerpo de un animal será

$$\dot{Q}_{\text{gen}} = \left| \frac{\Delta U}{\Delta t} \right| = RMB \quad (2.64)$$

Por otro lado, el calor se pierde hacia el medio ambiente de forma proporcional a la superficie, como vimos en la transmisión del calor $\dot{Q}_{\text{perd}} \propto A$. Por ejemplo en el calor por conducción²⁷.

$$\dot{Q}_{\text{perd}} = k \frac{\Delta T}{l} A \quad (2.65)$$

Como solo nos interesa el exponente, podemos agrupar todo lo que va delante del área en un solo coeficiente $a = k\Delta T/l$

$$\dot{Q}_{\text{perd}} = aA \quad (2.66)$$

Para seguir avanzando necesitamos relacionar el área del animal con su masa. Los animales de mayor masa tendrán mayor área de piel. Vamos a suponer un animal esférico de tamaño o radio R . Aunque los animales no son esféricos, sí se cumple que su volumen es una distancia al cubo, su superficie una distancia al cuadrado, etc. . . .

Como veremos con eso es suficiente para calcular el exponente.

Tomando un animal esférico como el de la figura 2.32 tenemos que su área es $A = \pi R^2$ y su volumen $V = 4\pi R^3/3$. Recordando que la densidad es $\rho = M/V$ podemos relacionar área con masa:

$$\begin{aligned} m = \rho \frac{4}{3} \pi R^3 \Rightarrow R &= \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} m^{1/3} \Rightarrow R^2 = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} m^{2/3} \\ \Rightarrow A = \pi R^2 &= \pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} m^{2/3} \end{aligned} \quad (2.67)$$

Agrupando términos en una constante $b = \pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3}$ podemos expresar el área más sencillamente

$$A = b m^{2/3} \quad (2.68)$$

Utilizando la expresión del área (2.68) en (2.66) escribimos el calor perdido como

$$\dot{Q}_{\text{perd}} = ab m^{2/3} \quad (2.69)$$

Para que el animal mantenga su T constante, tiene que existir un balance entre el calor perdido y el calor generado, de donde obtenemos utilizando (2.64) y (2.69)

$$\dot{Q}_{\text{gen}} = \dot{Q}_{\text{perd}} \Rightarrow RMB = ab m^{2/3} \quad (2.70)$$

²⁷ Aunque consideremos otro mecanismo, el ritmo también será proporcional al área

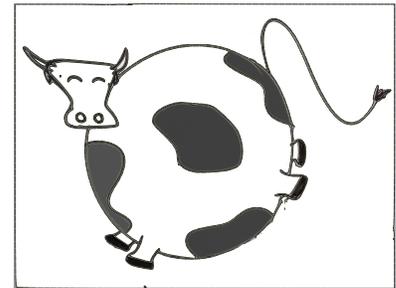


Figura 2.32: **Vaca esférica.** Animal esférico considerado en el texto. Aunque los animales no son esféricos, el exponente calculado es el mismo que considerando otras formas.

Este argumento predice un aumento del *RMB* con la masa

$$RMB \propto m^{2/3} \quad (2.71)$$

del tipo de ley de Kleiber, pero con exponente $2/3$ algo menor a $0,73$. Es interesante señalar que algunos estudios²⁸ más recientes que el de Kleiber efectivamente encuentran un exponente cercano a $2/3$.

²⁸ C. R. White and R. S. Seymour. Mammalian basal metabolic rate is proportional to body mass^{2/3}. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(7):4046–4049, April 2003

Entalpía

Muchos procesos en biología se realizan a $P = cte.$ (por ejemplo los que se realizan a presión atmosférica). Resulta conveniente definir la función de estado termodinámica llamada **entalpía**

$$H = U + PV \quad (2.72)$$

La entalpía es función de estado ya que para calcularla solo hacen falta variables de estado. ¿Qué utilidad tiene la entalpía? Se utiliza en cualquier sistema termodinámico, no solo gases, y tiene la siguiente propiedad. Calculemos su variación en un proceso de un estado inicial i a uno final f

$$\Delta H = H_f - H_i = U_f + P_f V_f - (U_i + P_i V_i) = \Delta U + P_f V_f - P_i V_i \quad (2.73)$$

En el caso de que la presión sea constante ($P_f = P_i = P$) en el proceso entonces $P_f V_f - P_i V_i = P(V_f - V_i) = P\Delta V$ y la variación de entalpía es

$$\Delta H = H_f - H_i = \Delta U + P\Delta V \quad (P = cte.) \quad (2.74)$$

Ahora bien, en un proceso a $P = cte.$ el término $P\Delta V$ es el trabajo de expansión/compresión, de modo que $\Delta U = Q - P\Delta V$ y entonces

$$\Delta H = H_f - H_i = Q - P\Delta V + P\Delta V = Q \quad (P = cte.) \quad (2.75)$$

Esto es **en un proceso a presión constante** la variación de entalpía ΔH coincide con el calor intercambiado Q . Sin embargo no son lo mismo **en general**: ΔH depende solo del estado final e inicial y Q depende del proceso concreto. En la figura se comparan dos procesos, a y b con los mismos estados inicial y final. El proceso a es a $P = cte.$ y en él el sistema absorbe 30J en forma de calor. El proceso b no es a presión constante. Tenemos

$$\text{Proceso a: } \Delta H_a = H_f - H_i = 30\text{J} \quad (2.76)$$

$$Q_a = 30\text{J}$$

$$\text{Proceso b: } \Delta H_b = H_f - H_i = 30\text{J}$$

$$Q_b \neq Q_a$$

Otras propiedades de H .

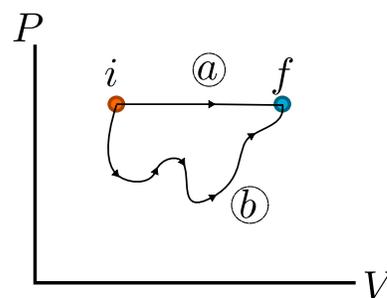


Figura 2.33: **Entalpía es función de estado.** Dos procesos a y b que empiezan y acaban en los mismos estados tienen la misma variación de entalpía. Solo en el proceso a a $P = cte.$ se cumple que $Q = \Delta H$.

- Como función de estado también cumple que

$$\text{Ciclo } (i = f) \Rightarrow \Delta H = H_f - H_i = H_f - H_f = 0 \quad (2.77)$$

$$\text{En proceso inverso } f \rightarrow i \Rightarrow \Delta H_{f \rightarrow i} = H_i - H_f = -\Delta H_{i \rightarrow f} \quad (2.78)$$

- Para un gas ideal monoatómico por ejemplo

$$H = U + PV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT, \text{ puesto que } PV = nRT \quad (2.79)$$

- En una reacción química como esta por ejemplo



tenemos que $\Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}} = H_C + H_D - H_A - H_B$. Si $\Delta H > 0$ la reacción es endotérmica y necesita absorber $Q = \Delta H > 0$ para verificarse a **presión constante**. Si $\Delta H < 0$ la reacción será exotérmica, liberará un calor $Q = \Delta H < 0$ si se hace a presión constante y esta energía estará disponible para utilizarse en algún otro proceso. Por ejemplo, la energía liberada en la reacción de combustión de la glucosa (fig. 2.34) se puede utilizar por el cuerpo para verificar algún otro proceso que necesite energía.

Pero, ¿por qué ΔH representa mejor la energía disponible para aprovechar que ΔU que es precisamente la variación de energía entre productos y reactivos? Para entender esto, supongamos que se verifica, dentro de un pistón mantenido a $P = \text{cte}$. una reacción exotérmica entre reactivos en disolución (no gases) y como resultado se produce un gas, como en la figura. Para producir el gas (que ocupa un volumen V_f frente a 0 inicialmente) es necesario hacer un $W = P\Delta V$. Al verificar la reacción, una energía $P\Delta V$ se utiliza *necesariamente* para la expansión del gas contra la presión cte. y no puede utilizarse para otra cosa. Veámoslo con un ejemplo.

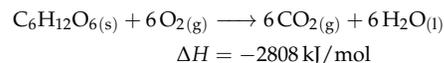


Figura 2.34: **Combustión de la glucosa.** En la combustión de la glucosa se liberan 2808 kJ/mol cuando se realiza a presión constante

Ejemplo 2.10.4 Reacción exotérmica con producción de gas

Se sabe que en la reacción $A_{(l)} + B_{(l)} \longrightarrow 2C_{(g)}$ la variación de energía interna es -200 kJ/mol . Si la reacción se verifica a $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 25^\circ\text{C}$, ¿cuál será la variación de entalpía y el calor liberado por la reacción?

SOLUCIÓN

La variación de entalpía será, puesto que P es constante, $\Delta H = \Delta U + P\Delta V = Q$. Necesitamos calcular el término $P\Delta V$ esto es el trabajo de expansión. Por cada mol de reactivo A se producen 2 moles de C . Usando la ley de los gases ideales podemos calcular el V_f que ocupan. O mejor aún, puesto que el volumen inicial de gas es $V_i = 0$

$$P\Delta V = P(V_f - V_i) = PV_f = nRT \quad (2.81)$$

Entonces, la ΔH cuando reacciona 1 mol de A

$$Q = \Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + nRT = -(200 \text{ kJ/mol})(1 \text{ mol}) + (2 \text{ mol})(8.31 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) = (-200 + 5) \text{ kJ} = -195 \text{ kJ} \quad (2.82)$$

por cada mol de A que reaccione. El calor coincide con ΔH al ser la P constante.

Nota: es posible que los líquidos también sufran algún cambio de volumen en la reacción (de hecho en este caso desaparecen), pero este es normalmente muy pequeño frente a los cambios de volumen asociados a los gases (debido a la mucho mayor densidad de líquidos frente a gases) y se suele despreciar.

Segunda Ley. Entropía

La segunda ley permite distinguir los procesos que ocurren espontáneamente en la naturaleza y los que no. En los ejemplos representados en la figura 2.35 se cumple la conservación de la energía, tanto en el proceso directo como en el inverso. No están prohibidos por la primera ley pero sin embargo suelen ocurrir en la naturaleza solo en uno de los dos sentidos.

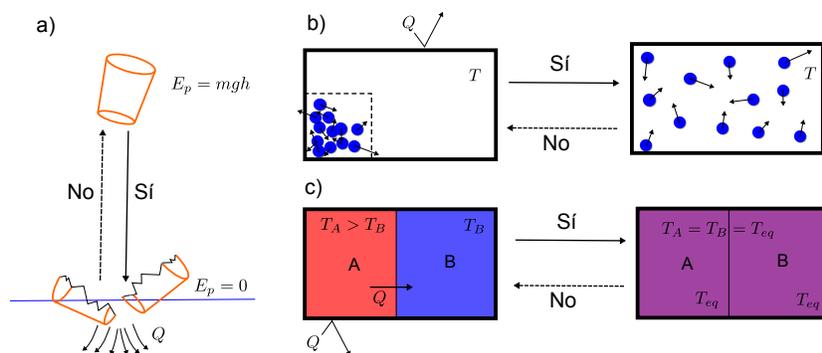


Figura 2.35: **a)** Un vaso cae al suelo y se rompe en pedazos. La energía potencial se transforma en energía para romper los enlaces dentro del vidrio y en forma de calor. **b)** Las moléculas de un gas, inicialmente confinadas en una pequeña región se expanden hasta ocupar todo el volumen disponible. **c)** Una parte más caliente de un sistema aislado cede calor a una parte más fría y equilibran sus temperaturas

En términos sencillos, la segunda ley dice:

Los cambios en la naturaleza ocurren de manera espontánea de forma que la **energía** y la **materia** se dispersan, reparten o **desordenan** y de forma que un sistema **aislado** tiende al equilibrio.

Una pista de la razón de este comportamiento nos la aporta la teoría cinética, según la cual las moléculas están en continuo movimiento y en cierto sentido es como si se movieran al azar. De esta manera, los sistemas tienden a colocarse en los estados macroscópicos (de T , P , etc. . .) más probables (los que corresponden a un mayor número de estados microscópicos)²⁸. En el ejemplo de la figura 2.35b) hay muchas más maneras de colocar las N partículas en toda la caja que si lo hiciéramos solamente en la sección cuadrada. Tendemos a ver estados macroscópicos que corresponden al recipiente lleno con mucha mayor probabilidad²⁹.

La 2ª ley de la Termo en palabras llanas

²⁸ Con esta visión en mente, en realidad la segunda ley simplemente dice que lo que solemos ver en la naturaleza es simplemente aquello más probable.

²⁹ Si el número de partículas es muy grande como ocurre con el número de moléculas en una cantidad apreciable de cualquier gas, esta probabilidad es infinitamente mayor hasta el punto de que cualquier otro estado no es observable en la edad del universo

Ejemplo 2.10.5 La baraja de cartas y la segunda ley.

Tomemos para empezar 5 cartas de la baraja, del mismo palo y del 1 al 5. Llamamos microestado al orden exacto en que están las cartas, por ejemplo, {3,2,5,as,4}. Supongamos que con nuestros sentidos solo pudiéramos percibir o solo estuviéramos interesados en si las cartas están o no formando escalera. Entonces tenemos solo los 2 siguientes macroestados definidos por una cualidad que llamamos **orden** o “escalericidad” por ejemplo:

- Estado con alto orden, **Escalera**: solo formado por 2 microestados {1,2,3,4,5} y {5,4,3,2,1}
- Estado con bajo orden. El resto de los microestados los consideramos desordenados y los agrupamos en el (macro)estado **Desordenado**: {3,2,5,4,1},{1,3,4,5,2},etc...

El movimiento aleatorio de las moléculas está representado en este ejemplo por la acción de barajar. Comenzamos con el estado **Escalera** y barajamos tres o cuatro veces. Lo *más probable* es que acabemos con un microestado correspondiente al estado **Desordenado**. La evolución espontánea corresponde a pasar de **Escalera** a **Desordenado**. El proceso inverso puede ocurrir, pero es poco probable, incluso aunque barajemos muchas veces es difícil recuperar el estado **Escalera**. El estado **Desordenado** representa el estado de equilibrio. Esto es aún más acusado según vamos añadiendo cartas al juego.

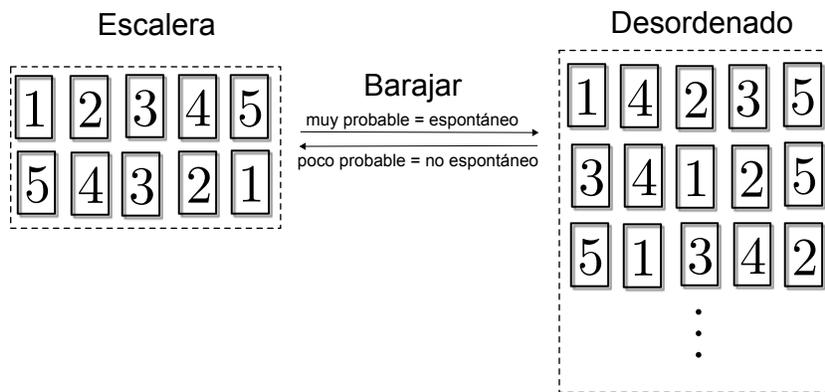


Figura 2.36: **La analogía de la baraja.** Cuando barajamos lo más probable es pasar de un estado de Escalera a uno no secuencial. El proceso inverso, de un estado Desordenado a una escalera puede ocurrir con 5 cartas, aunque es difícil. Con 40 cartas se vuelve extremadamente poco probable. En un sistema físico grande (macroscópico), el número de “cartas” con el que jugamos, esto es, de moléculas es astronómico.

Forma macroscópica de la segunda ley. Entropía

La medida de la “dispersión” o “desorden” de la materia y la energía es la **entropía** *S*. La segunda ley dice que:

En un sistema **aislado** la entropía siempre crece o permanece constante:

$$\Delta S_{\text{aislado}} \geq 0.$$

El cambio de entropía se puede medir en un proceso *reversible* (a *T* constante)³¹ según

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{reversible}}}{T} \tag{2.83}$$

donde *T* es la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso.

La 2ª **Ley de la Termo** en su forma clásica

³¹ Se puede generalizar a *T* variable mediante una integral

La *S* definida según (2.83), es una medida de la aleatoriedad o dispersión añadida al sistema.

$Q_{\text{reversible}}$ es el calor transferido al sistema de forma reversible.

Un proceso es reversible si se lleva a cabo de forma que se está siempre **muy cerca del equilibrio** (tanto mecánico como térmico: no hay diferencias grandes de presión ni de temperatura). Por ejemplo, si en un proceso se transfiere W o Q para que el proceso sea **reversible** :

- La presión exterior tiene que ser en todo momento muy cercana de la presión del sistema $P \approx P_{\text{ext}}$, como en la figura 2.37 (izquierda).
- La parte que cede calor tiene que estar a la misma temperatura aproximadamente que la parte que absorbe calor. En la figura 2.38, $T_1 \approx T_2$ (izquierda).

Estrictamente, ningún proceso real es así, es una aproximación similar a suponer que no hay rozamiento o que algo está completamente aislado, etc. . .

Sin embargo, también se puede calcular ΔS para procesos irreversibles. Tenemos que imaginar un proceso reversible con igual estado inicial y final que el proceso irreversible y calcular ΔS para el proceso reversible. Después, la entropía es una función de estado y por tanto su variación no depende del proceso concreto por lo que es válida para el proceso irreversible también (figura 2.39).

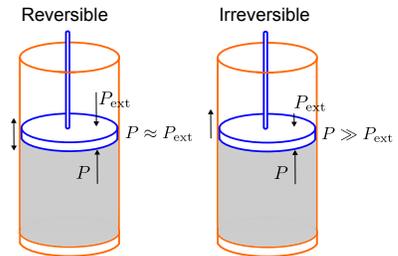
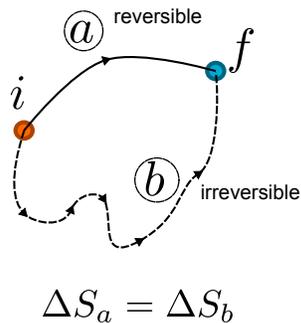


Figura 2.37: **Presión.** El proceso de la izquierda es reversible, las presiones están *casi* equilibradas en todo momento. Con un ligero incremento o descenso de la presión interior podemos hacer que el gas se expanda o se comprima. No ocurre así en el proceso de la derecha que corresponde a una expansión irreversible.

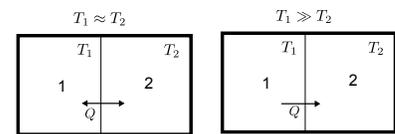


Figura 2.38: **Temperatura.** El proceso de la izquierda es reversible, las temperaturas están *casi* equilibradas en todo momento. Modificando ligeramente la T_1 por encima o debajo de T_2 podemos revertir el sentido de la transferencia de Q . No ocurre así en el proceso de la derecha que corresponde a una transferencia irreversible de calor.

Figura 2.39: S es función de estado. Podemos calcular ΔS a través del camino a y este valor será el mismo para todo proceso que comience en el estado i y acabe en f

Ejemplo 2.10.6 Variación de S en un proceso reversible y otro irreversible

1 kg de hielo a $T_h = 0^\circ\text{C}$ se funde y transforma totalmente en agua líquida en un ambiente a T_{amb} . Calcule la variación de entropía en el caso de que $T_{\text{amb}} = 0^\circ\text{C}$ y para $T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$. ¿En cuál de las dos situaciones el proceso es reversible? **Datos:** El calor latente de fusión del hielo es $l = 334\text{ kJ/kg}$.

SOLUCIÓN

Para que el hielo se funda es necesario suministrarle una cierta cantidad de calor $Q_h = ml$

- a) En el primer caso, $T_{\text{amb}} = T_h$ de modo que la transferencia de calor se realiza *sin apenas* diferencia de temperatura (podemos suponer que el ambiente está a una temperatura solo ligeramente superior de modo que el calor necesario fluya del ambiente hacia el trozo de hielo, por ejemplo a $T_{\text{amb}} = 0.0001^\circ\text{C}$ y

para calcular tomamos $T_{\text{amb}} = 0^\circ\text{C}$). De modo que este proceso sucede de forma reversible y calculamos la variación de entropía *del hielo* en el proceso de fusión según la definición

$$\Delta S_h = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{Q_h}{T_h} = \frac{334 \text{ kJ/kg} \times 1 \text{ kg}}{273 \text{ K}} \simeq 1.22 \times 10^3 \text{ J/K} \quad (2.10.6.1)$$

Nótese que ΔS_h es positivo y esto es lógico pues el estado final (agua líquida) es más desordenado que el estado inicial (agua sólida). En el proceso inverso, la congelación, tendríamos $\Delta S_h^{\text{cong}} < 0$.

- b) En el caso de $T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$ el proceso es irreversible, pues la transferencia de calor se hace entre dos cuerpos a temperaturas distintas. No obstante, para el hielo, el proceso tienen el mismo estado final (agua a 0°C , solo estamos analizando la fusión, no un posible calentamiento posterior) e igual estado inicial (hielo a 0°C) que en el apartado anterior, de modo que, como S es función de estado tenemos que:

$$\Delta S_h = 1.22 \times 10^3 \text{ J/K} \quad (2.10.6.2)$$

La diferencia entre ambos procesos, el a) y el b) se encuentra analizando el ambiente o alrededores (o como veremos más adelante, el universo = alrededores + sistema). Según la conservación de la energía, sabemos que $Q_{\text{amb}} = -Q_h$. De modo que la variación de entropía de los alrededores vale en el caso

- a) reversible ($T_{\text{amb}} = 273 \text{ K}$):

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}} = \frac{-Q_h}{T_{\text{amb}}} = -1.22 \times 10^3 \text{ J/K} \quad (2.10.6.3)$$

- b) e irreversible ($T_{\text{amb}} = 293 \text{ K}$):

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}} = \frac{-Q_h}{T_{\text{amb}}} = \frac{-334 \text{ kJ/kg} \times 1 \text{ kg}}{293 \text{ K}} \simeq -1.14 \times 10^3 \text{ J/K} \quad (2.10.6.4)$$

¿Cómo predice la segunda ley la espontaneidad o no de los procesos?

O equivalentemente, ¿cómo distinguimos un suceso espontáneo de otro que no lo es? Tenemos que aplicar la segunda ley a un sistema *aislado*. En general hay estas opciones:

- **El sistema de interés es aislado.** Los procesos espontáneos son aquellos que tienen $\Delta S \geq 0$.
- **El sistema está hecho de varias partes que intercambian calor.** Es necesario aplicar la segunda ley al conjunto completo. Teniendo en cuenta que la entropía de un sistema cualquiera es la suma de las entropías de las partes³² tenemos que los procesos espontáneos cumplen $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \dots \geq 0$. Nótese que cada una de ellas por separado (ΔS_1 , ΔS_2 , etc. . .) puede ser positiva o negativa.
- **El sistema intercambia calor con sus alrededores.** Es un caso particular de la anterior muy frecuente y relevante. Hay 2 partes sistema + alrededores y conjuntamente forman el universo que

³² Técnicamente, se dice que S es aditiva.

es aislado. Los procesos espontáneos son aquellos que tienen $\Delta S_{\text{Univ}} = \Delta S + \Delta S_{\text{alr}} \geq 0$. Además la fuente, por ser muy grande, se considera siempre que cambia poco su estado termodinámico, en particular su T , y por tanto $\Delta S_{\text{alr}} = Q_{\text{alr}}/T_{\text{alr}}$ **independientemente de si el proceso analizado es o no reversible**³³.

Veamos cómo predice la espontaneidad del paso de calor de cuerpos calientes a fríos con un ejemplo.

Ejemplo 2.10.7 Dos partes de un sistema intercambian calor

Supongamos que un sistema aislado está hecho de 2 partes (parte 1 y parte 2) cuyas masas son muy grandes y se encuentran a temperaturas diferentes $T_1 = 100^\circ\text{C}$ y $T_2 = 50^\circ\text{C}$. Si intercambian 1 J de calor, calcular la variación de entropía si el calor pasa de la parte caliente a la fría o bien sucede al contrario. ¿Cuál de los dos sucesos es espontáneo?

SOLUCIÓN

Suponemos primero que el calor pasa del caliente al frío, de modo que $Q_1 = -1\text{J}$ (1 cede) y $Q_2 = -Q_1 = 1\text{J}$ (2 absorbe). Como las masas son grandes, podemos suponer que 1 J transferido no cambia las temperaturas prácticamente y calcular las variaciones como procesos a $T = \text{cte.}$. Entonces, las variaciones de entropía serán:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{-1\text{J}}{(273 + 100)\text{K}} = -0.0027\text{J/K} \quad (2.10.7.1)$$

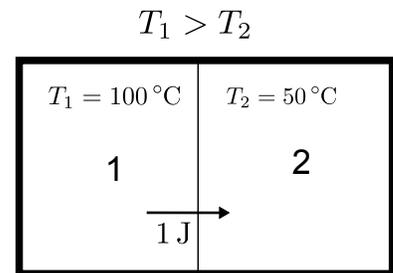
$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{1\text{J}}{(273 + 50)\text{K}} = +0.0031\text{J/K}$$

y la variación total de entropía será $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -0.0027\text{J/K} + 0.0031\text{J/K} = 0.0004\text{J/K} > 0$.

En el caso contrario, que 1 J fuera transferido de la parte fría a la caliente ahora $Q_1 = 1\text{J}$ y $Q_2 = -1\text{J}$ y el resultado total sería $\Delta S_{\text{total}} = -0.0004\text{J/K} < 0$. Como el sistema total es un sistema aislado, lo único compatible con la segunda ley es el primer caso con $\Delta S_{\text{total}} > 0$ y por tanto el calor se transfiere espontáneamente del cuerpo caliente al frío y no al revés.

$$\Delta S_{\text{foco}} = \frac{Q_{\text{foco}}}{T_{\text{foco}}}, \text{ siempre para un foco térmico}$$

³³ Mark Waldo Zemansky and Richard H. Dittman. *Calor y termodinámica*. McGraw-Hill, 1984



Energía libre de Gibbs

Frecuentemente encontramos sistemas que intercambian energía con sus alrededores que consideramos un foco térmico a $T = \text{cte}$ y a $p = \text{cte}$. Por ejemplo: una reacción química se da en una célula dentro del cuerpo a 37°C , una persona intercambia calor con una piscina a 27°C , etc. . . En tal caso resulta útil definir la función termodinámica G energía libre de Gibbs y utilizar lo aprendido en la sección anterior³⁴. Supongamos que en dicho sistema se da un proceso a P y T constantes y el sistema intercambia un calor Q con los alrededores,

³⁴ Aunque es especialmente útil en esos casos, es una función de estado y por tanto su variación se puede calcular conocido el estado final e inicial, independientemente del proceso

de modo que $Q_{\text{alr}} = -Q$. Para los alrededores tenemos:

$$\Delta S_{\text{alr}} = \frac{-Q}{T} \quad (2.84)$$

El segundo principio aplicado al sistema aislado compuesto por sistema + alrededores dice:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{alr}} = \Delta S + \frac{-Q}{T} \geq 0, \quad (2.85)$$

que a veces se expresa como $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$. El signo igual se da para procesos reversibles y entonces $\Delta S = \frac{Q}{T}$.

Para procesos a presión constante hemos visto al hablar de la entalpía que $Q = \Delta H$ por lo que podemos escribir (2.85) como

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \frac{-\Delta H}{T} \geq 0 \quad (2.86)$$

donde ahora todo lo que aparece son funciones de estado del sistema. Multiplicando por T tenemos

$$T\Delta S_{\text{total}} = T\Delta S - \Delta H \geq 0, \quad (2.87)$$

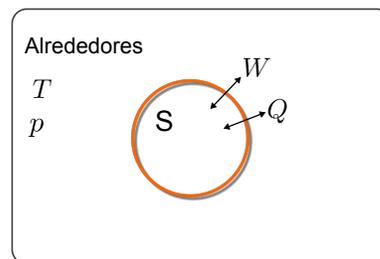
donde ya se ve que la cantidad importante es $T\Delta S - \Delta H$. Si definimos $G = H - TS = U + pV - TS$ tenemos para un proceso isóbaro e isotermo:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (TS_f - TS_i) = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S_{\text{total}}. \quad (a \ T = \text{cte}, p = \text{cte}) \quad (2.88)$$

y por tanto los procesos espontáneos –aquellos que cumplen la segunda ley– son tales que $\Delta S_{\text{total}} \geq 0 \Rightarrow \Delta G \leq 0$. De este modo podemos calcular ΔG , que solo depende de variables del sistema, para comprobar la espontaneidad de los procesos a T y p constantes en sistemas que intercambian energía (Q y/o W) con sus alrededores:

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{total}} = \begin{cases} \text{Espontáneo} & \Leftrightarrow \Delta S_{\text{total}} \geq 0 \Leftrightarrow \Delta G \leq 0 \\ \text{No espontáneo} & \Leftrightarrow \Delta S_{\text{total}} < 0 \Leftrightarrow \Delta G > 0 \end{cases} \quad (2.89)$$

El caso $\Delta G = 0$ corresponde a procesos reversibles o por definición al equilibrio. Nótese que el signo de ΔG podría modificarse al cambiar la temperatura en algunos casos. Por último, los procesos no espontáneos ($\Delta G > 0$) se podrían no obstante producir si se acoplan a un segundo proceso 2 que libere suficiente energía libre de forma que $\Delta G_2 + \Delta G \leq 0$. Veamos cómo aplicar todo esto en un ejemplo³⁵:



Universo = Sistema + Alrededores
 Figura 2.40: **Energía libre de Gibbs.** El sistema S intercambia energía con sus alrededores en procesos a T y p constantes. En esta situación la energía libre de Gibbs resulta especialmente útil. Esto es de hecho lo habitual en muchos procesos biológicos.

Ejemplo 2.10.8 Formación del complejo NAD^+ + lactato deshidrogenasa.

³⁵ Adaptado por el autor de:
 Peter Atkins and Julio de Paula.
Physical Chemistry for the Life Sciences. W.
 H. Freeman, January 2011

Se sabe experimentalmente que al producirse la unión de la nicotinamida adenina dinucleótido con la enzima lactato deshidrogenasa la variación de entropía vale $\Delta S = -16.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ a $T = 25^\circ\text{C}$ y $\text{pH}=7.0$ y $p = 1 \text{ bar}$. Al producirse la reacción se libera calor, en concreto, la entalpía de reacción vale $\Delta H = -24.2 \text{ kJ/mol}$. El signo negativo de la variación de entropía es esperable puesto que se forma una estructura más agregada y compacta. ¿Cómo es posible entonces que esta reacción se dé espontáneamente (si disminuye la entropía)?

SOLUCIÓN

Según lo explicado en las secciones anteriores, para estudiar la espontaneidad de un proceso es necesario considerar la variación de entropía del sistema *y de sus alrededores*. Alternativamente, para un proceso a T y p constantes también podemos estudiar el signo de ΔG .

a) Utilizando ΔS_{total} :

$$\Delta S_{\text{alr}} = \frac{Q_{\text{alr}}}{T} = \frac{-Q}{T} = \frac{-\Delta H}{T} = \frac{24.2 \text{ kJ/mol}}{298 \text{ K}} = 81.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \Rightarrow \quad (2.10.8.1)$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{alr}} = -16.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol} + 81.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol} = 64.4 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Por tanto, $\Delta S_{\text{total}} > 0$ y la reacción es espontánea a esa temperatura.

b) Mediante ΔG

$$G = H - TS \Rightarrow (\text{a } T, p \text{ cte.}) \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -24.2 \text{ kJ/mol} + (298 \text{ K})(16.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) = -19 \text{ kJ/mol.} \quad (2.10.8.2)$$

Dado que $\Delta G < 0$ el proceso es espontáneo.

Interpretación de ΔG como trabajo "útil"

El significado profundo de G se puede comprender en sistemas que verifican procesos a T, p constantes en los que además del trabajo habitual de expansión/compresión $p\Delta V$ existe otro tipo de trabajo W_{otro} :

$$W_{\text{total}} = p\Delta V + W_{\text{otro}} \quad (2.90)$$

donde W_{otro} puede representar el trabajo necesario para algún otro tipo de proceso como puede ser por ejemplo llevar a cabo un reacción química acoplada, trabajo eléctrico, etc... En este caso, el primer principio dice

$$\Delta U = Q - W = Q - p\Delta V - W_{\text{otro}} \quad (2.91)$$

que llevado a la definición de G , para un proceso a T, p constantes³⁶

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = Q - p\Delta V - W_{\text{otro}} + p\Delta V - T\Delta S = Q - T\Delta S - W_{\text{otro}} \quad (2.92)$$

³⁶ El resultado es el mismo si partimos de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ teniendo en cuenta que si hay trabajo W_{otro} entonces $\Delta H = Q - W_{\text{otro}}$ utilizando también el primer principio.

Si el proceso es **reversible**, como hemos visto, $\Delta S = \frac{Q}{T}$ y entonces

$$\Delta G = -W_{\text{otro}} \Rightarrow W_{\text{otro}} = -\Delta G \quad (2.93)$$

lo que significa que $-\Delta G$ corresponde al trabajo, *distinto al de expansión*, que se puede extraer en un proceso reversible o que hay que aportar para verificar el proceso, dependiendo del signo que tenga.

Para procesos **irreversibles**, $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$ y entonces

$$W_{\text{otro}} \leq -\Delta G. \quad (2.94)$$

Puesto que W_{otro} es positivo si lo hace el sistema, significa que si ΔG es negativo (el proceso libera energía para usarla) el trabajo máximo que se puede extraer es $-\Delta G$. Si por el contrario el proceso consume energía $\Delta G > 0$ entonces el trabajo que tenemos que poner nosotros W_{otro} es al menos ΔG para lograr que se verifique el proceso³⁷. Si una reacción química (a T, p ctes.) libera energía, por ejemplo, $\Delta G = -8$ J entonces el trabajo útil que se puede hacer con esa energía es como mucho 8 J. Si la reacción necesitara $\Delta G = 8$ J para producirse, tendría que acoplarse a otra que produzca al menos $\Delta G = 8$ J. Veamos un par de ejemplos³⁸

³⁷ Como ya se ha dicho antes, ese trabajo puede venir de una reacción por ejemplo que tenga $\Delta G < 0$ y que se dé de forma acoplada.

³⁸ Adaptados de

Peter Atkins and Julio de Paula.
Physical Chemistry for the Life Sciences. W. H. Freeman, January 2011

Ejemplo 2.10.9 Hidrólisis del ATP

La reacción de hidrólisis del ATP en condiciones de $pH = 7$ y $T = 37^\circ\text{C}$:



tiene las siguientes valores de entalpía y energía libre de reacción:

$$\Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}} = -20 \text{ kJ/mol} \quad (2.10.9.2)$$

$$\Delta G = G_{\text{prod}} - G_{\text{react}} = -31 \text{ kJ/mol}$$

La reacción tiene una $\Delta S > 0$ puesto que el efecto neto es que se rompe una molécula, lo que da más posibles configuraciones en el espacio. Esto significa que la reacción produce 20 kJ/mol de calor si se da a presión constante, pero que pueden llegar a aprovecharse hasta 31 kJ/mol –debido al término entrópico ($-T\Delta S$)– para realizar alguna tarea útil dentro de la célula, ya descontado el posible trabajo de expansión.

Ejemplo 2.10.10 Oxidación de la glucosa

Otras veces el efecto de considerar $T\Delta S$ es más pequeño. En el caso de la glucosa a $T = 25^\circ\text{C}$ $p = 1$ bar tenemos que



produce $\Delta H = -2808$ kJ/mol y $\Delta G = -2828$ kJ/mol, menos de 1 % de diferencia. Por cierto, con estos datos, ¿podemos calcular ΔS para la reacción de glucosa? ¿Qué estado tiene mayor entropía, productos o reactivos?

SOLUCIÓN

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-2808 \text{ kJ/mol} + 2828 \text{ kJ/mol}}{(273 + 25)\text{K}} = 67 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \quad (2.10.10.2)$$

Como $\Delta S = S_{\text{prod}} - S_{\text{react}} > 0$, los productos tienen mayor entropía, lo que es consistente con que son moléculas aparentemente más sencillas.

Ejemplo 2.10.11 Estimación de ΔG en un proceso metabólico

Un pájarillo de 30 g vuela desde el suelo a una rama a 10 m por encima. Utilizando la energía liberada por la glucosa $\Delta G_{\text{molar}} = -2828 \text{ kJ/mol}$ calcule la masa mínima de glucosa necesaria para realizar dicha tarea. La fórmula de la glucosa es $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

SOLUCIÓN

El trabajo es el necesario para incrementar la energía potencial del pajarillo de masa m :

$$W_{\text{otro}} = mgh = (30 \times 10^{-3} \text{ kg})(9.8 \text{ m/s}^2)(10 \text{ m}) \quad (2.10.11.1)$$

Si la oxidación de 1 mol de glucosa produce ΔG_{molar} , entonces n moles producen $\Delta G = n\Delta G_{\text{molar}}$ y esa energía producida en la oxidación es la que se utiliza para realizar el trabajo mecánico (recuérdese el cambio de signo entre ΔG y W_{otro}):

$$W_{\text{otro}} = -n\Delta G_{\text{molar}} \Rightarrow n = \frac{-W_{\text{otro}}}{\Delta G_{\text{molar}}} \quad (2.10.11.2)$$

Finalmente, una vez conocidos los moles n necesarios, la masa total de glucosa se haya multiplicando por la masa de 1 mol de glucosa $M = 180 \text{ g/mol}$

$$m_g = nM = \frac{-W_{\text{otro}}}{\Delta G_{\text{molar}}} M = \frac{-(30 \times 10^{-3} \text{ kg})(9.8 \text{ m/s}^2)(10 \text{ m})}{-2828 \times 10^3 \text{ J/mol}} \times 180 \text{ g/mol} \simeq 0.19 \text{ mg} \quad (2.10.11.3)$$

2.11 Fluctuaciones

En la sección 2.5 hemos visto como no todas las partículas en un gas a una T tiene la misma velocidad (y por tanto la misma E_c), si no que existe una distribución, la distribución de Maxwell. Es un caso particular de un principio más general que establece que, en un sistema en equilibrio a T , la fracción de partículas que tienen una determinada energía E es proporcional a un factor exponencial³⁹. La fracción de partículas con energía E o equivalentemente la probabilidad de encontrar 1 partícula con energía E es

³⁹ conocido como factor de Boltzmann

$$\text{Prob}(E) \propto e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.95)$$

k es la constante de Boltzmann. En cierto sentido puede decirse que la distribución es el resultado del equilibrio de dos tendencias, las de las partículas a disminuir su energía y la de la agitación térmica que tiende a mantenerlas en movimiento. Veamos algunas consecuencias interesantes.

Fórmula barométrica

Un ejemplo concreto de ese equilibrio de tendencias es la distribución de un gas sometido a la acción de la gravedad. Es bien conocido que la densidad del aire desciende con la altura (ver figura 2.41). La gravedad tiende a acumular las moléculas del gas cerca del suelo (donde tienen menor energía potencial) mientras que la acción de la agitación térmica tiende a homogeneizar la densidad. El resultado, en equilibrio, lo podemos encontrar utilizando el factor de Boltzmann. La energía de 1 molécula de masa $m_{\text{molécula}}$ en el campo gravitatorio es $m_{\text{molécula}}gz$ donde z es la altura desde el nivel del suelo. La densidad de moléculas a cada altura z será proporcional a la probabilidad de encontrar de una molécula con una energía $m_{\text{molécula}}gz$, es decir:

$$\rho(z) \propto \text{Prob}(z) \propto e^{-\frac{m_{\text{molécula}}gz}{kT}} \tag{2.96}$$

La constante de proporcionalidad se fija sabiendo que a $z = 0$ tenemos una cierta densidad ρ_0 :

$$\rho(z) = \rho_0 e^{-\frac{m_{\text{molécula}}gz}{kT}}. \tag{2.97}$$

Si se trata de un gas ideal, podemos relacionar densidades y presiones ya que

$$PV = NkT \Rightarrow P = \frac{N}{V}kT = \rho kT, \tag{2.98}$$

con $\rho = \frac{N}{V}$ en mol/m³. Por tanto, P y ρ son proporcionales, así que podemos escribir:

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{m_{\text{molécula}}gz}{kT}}. \tag{2.99}$$

con P_0 la presión a nivel $z = 0$. A ésta se la conoce como fórmula barométrica y expresa la P a una altura z conocida la presión a $z = 0$.

Ley de Nernst

Otro ejemplo de este equilibrio de tendencias sucede en el caso de tener de las **membranas biológicas**. Las membranas de las células presentan cargas que generan un campo eléctrico y por tanto una diferencia de potencial entre el exterior y el interior en torno a unos -70 mV^{40} .

Un ión de carga Q tiene una energía eléctrica asociada proporcional al potencial eléctrico⁴¹ y a la carga, que es diferente en el interior

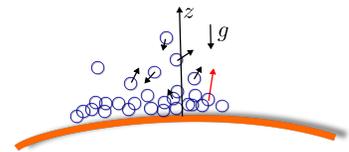


Figura 2.41: **Variación de la presión con la altura z .** La densidad del aire en la atmósfera disminuye con la altura de forma exponencial. Es el resultado del balance de dos tendencias, la de la gravedad, a acumular las partículas abajo y la agitación térmica que tiende a dispersarlas en todas direcciones.

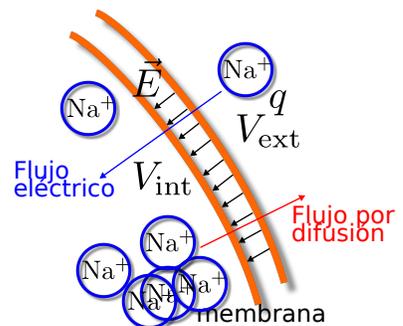


Figura 2.42: **Ecuación de Nernst.** Un ion con carga q tiene distinta energía eléctrica dentro que fuera de la célula debido a la diferencia de potencial de membrana y tendrá tendencia a desplazarse hacia menor energía. Por otro lado, la difusión tiende a igualar concentraciones.

⁴⁰ El valor es ciertamente muy variable e incluso puede llegar a ser positivo, pero esto no es importante para esta discusión

⁴¹ Veremos esto con detalle en el tema siguiente, aunque debería ser más o menos conocido

y el exterior de la célula debido a la diferencia de potencial eléctrico:

$$\begin{aligned} E_{\text{ext}} &= qV_{\text{ext}} \\ E_{\text{int}} &= qV_{\text{int}} \end{aligned} \quad (2.100)$$

Debido a la acción del campo eléctrico los iones tienden a situarse en el interior o exterior de forma que minimicen su energía eléctrica. Por otro lado, la agitación térmica o la difusión tiende a homogeneizar las concentraciones. En el equilibrio, si el ión puede atravesar la membrana sin dificultad, el flujo producido por ambos efectos se equilibra y no existe flujo neto. La diferencia de potencial $V_{\text{int}}^N - V_{\text{ext}}^N$ para la que se alcanza el equilibrio para unas determinadas concentraciones interna $[\text{ion}]_{\text{int}}$ y externa $[\text{ion}]_{\text{ext}}$ se denomina potencial de Nernst. Se puede calcular suponiendo de nuevo que la probabilidad de encontrar un ion dentro o fuera de la membrana es exponencial, y que la concentración es proporcional a esta probabilidad:

$$\text{Prob}(E) \propto e^{-\frac{E}{kT}} \Rightarrow \begin{cases} [\text{ion}]_{\text{ext}} \propto e^{-\frac{E_{\text{ext}}}{kT}} = e^{-\frac{-qV_{\text{ext}}^N}{kT}} \\ [\text{ion}]_{\text{int}} \propto e^{-\frac{E_{\text{int}}}{kT}} = e^{-\frac{-qV_{\text{int}}^N}{kT}} \end{cases} \quad (2.101)$$

donde hemos utilizado (2.100). La fracción será:

$$\frac{[\text{ion}]_{\text{ext}}}{[\text{ion}]_{\text{int}}} = \frac{e^{-\frac{-qV_{\text{ext}}^N}{kT}}}{e^{-\frac{-qV_{\text{int}}^N}{kT}}} = e^{-q(V_{\text{ext}}^N - V_{\text{int}}^N)} \quad (2.102)$$

Tomando logaritmos:

$$V_{\text{ext}}^N - V_{\text{int}}^N = -\frac{kT}{q} \log \frac{[\text{ion}]_{\text{ext}}}{[\text{ion}]_{\text{int}}} \Rightarrow \quad (2.103)$$

$$V_{\text{int}}^N - V_{\text{ext}}^N = \frac{kT}{q} \log \frac{[\text{ion}]_{\text{ext}}}{[\text{ion}]_{\text{int}}} \quad (2.104)$$

q es la carga del ion con su signo, y el log es neperiano. Utilizaremos esta ecuación para estudiar la transmisión del impulso nervioso.

Equilibrio químico

Ciertas reacciones químicas necesitan que los reactivos interactúen con suficiente energía como para superar una barrera energética, antes de proseguir hasta convertirse en productos, tal como se muestra en la figura 2.43. La energía necesaria la pueden obtener de la energía cinética contenida en las partículas por el hecho de estar a T . Considerando el estado de transición, la energía necesaria para moverse hacia la derecha (hacia productos) será:

$$E_{\rightarrow} = E_{\text{trans}} - E_{\text{reac}} = \Delta E_{\text{barrera}} \quad (2.105)$$

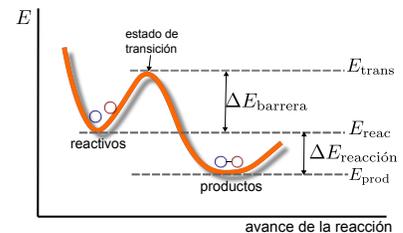


Figura 2.43: Perfil energético de una reacción química. Los reactivos han de superar una cierta barrera de energía antes de convertirse en productos

La reacción avanza hacia los productos a un ritmo proporcional a la fracción de (o probabilidad de encontrar) átomos o moléculas de reactivos que tengan energía mayor a la necesaria para avanzar. La probabilidad o fracción de átomos con energía suficiente es exponencial:

$$P_{\rightarrow} \propto e^{-\frac{E_{\rightarrow}}{kT}} \quad (2.106)$$

y entonces el ritmo k_{\rightarrow} al que reaccionan es

$$k_{\rightarrow} \propto [\text{reac}] e^{-\frac{E_{\rightarrow}}{kT}}, \quad (2.107)$$

con $[\text{reac}]$ la concentración de los reactivos. Análogamente, para la reacción inversa, la energía necesaria es $E_{\leftarrow} = E_{\text{tran}} - E_{\text{prod}}$. La velocidad de reacción inversa k_{\leftarrow} será

$$k_{\leftarrow} = [\text{prod}] e^{-\frac{E_{\leftarrow}}{kT}}. \quad (2.108)$$

En el equilibrio químico se cumple

$$k_{\leftarrow} \propto k_{\rightarrow} \Rightarrow \frac{[\text{prod}]}{[\text{reac}]} = e^{-\frac{(E_{\rightarrow} - E_{\leftarrow})}{kT}} \quad (2.109)$$

Con la definición habitual de energía de reacción $\Delta E_{\text{reaccion}} = E_{\text{prod}} - E_{\text{reac}}$ tenemos

$$\Delta E_{\text{reaccion}} = E_{\text{prod}} - E_{\text{reac}} = E_{\text{prod}} - E_{\text{trans}} + E_{\text{trans}} - E_{\text{reac}} = E_{\rightarrow} - E_{\leftarrow} \quad (2.110)$$

de donde

$$\frac{[\text{prod}]}{[\text{reac}]} = e^{-\frac{\Delta E_{\text{reaccion}}}{kT}} \text{ (equilibrio)} \quad (2.111)$$

Por ejemplo, si la energía de reacción $\Delta E_{\text{reaccion}} < 0$ (como en la figura 2.43), la reacción está desplazada en el equilibrio hacia mayor concentración de productos. La T alta tiende a igualar las concentraciones en general.

3

Bibliografía

- [1] Peter Atkins and Julio de Paula. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. W. H. Freeman, January 2011.
- [2] D.C. Giancoli. *Física: Principios con aplicaciones*. Prentice Hall Hispanoamérica, México, 1997.
- [3] David L. Hu and John W. M. Bush. Meniscus-climbing insects. *Nature*, 437(7059):733–736, September 2005.
- [4] D. Jou, J.E. Llebot, and C. Pérez García. *Física para ciencias de la vida*. Mc Graw-Hill interamericana de España, Madrid, 1994.
- [5] K. Bogdanov. *El físico visita al biólogo*. MIR, Moscú, 1989.
- [6] J.W. Kane and M.M. Sternheim. *Physics*. Wiley, 1988.
- [7] M. Kleiber. Body size and metabolism. *Hilgardia*, 6(11):315–353, January 1932.
- [8] C. R. White and R. S. Seymour. Mammalian basal metabolic rate is proportional to body mass^{2/3}. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(7):4046–4049, April 2003.
- [9] Mark Waldo Zemansky and Richard H. Dittman. *Calor y termodinámica*. McGraw-Hill, 1984.