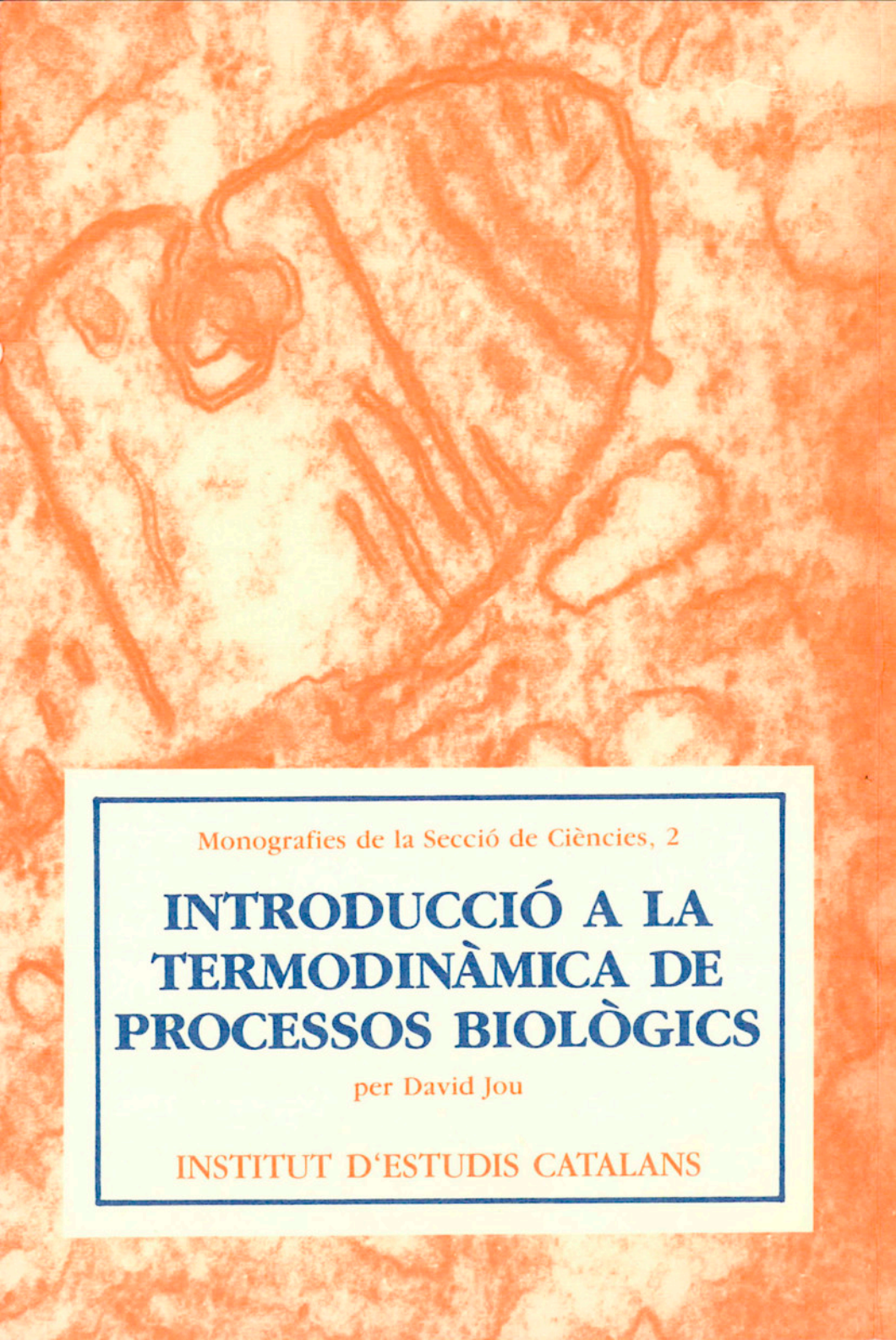




Monografies de la Secció de Ciències, 2

**INTRODUCCIÓ A LA
TERMODINÀMICA DE
PROCESSOS BIOLÒGICS**

per David Jou

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
Monografies de la Secció de Ciències, 2

INTRODUCCIÓ A LA
TERMODINÀMICA DE
PROCESSOS BIOLÒGICS

per David Jou

BARCELONA 1985

INTRODUCCIÓ A LA TERMODINÀMICA DE PROCESSOS BIOLÒGICS

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
Monografies de la Secció de Ciències, 2

INTRODUCCIÓ A LA
TERMODINÀMICA DE
PROCESSOS BIOLÒGICS

per David Jou

BARCELONA 1985

LA GENERALITAT DE CATALUNYA
ha contribuït generosament a l'edició d'aquest volum.

Publicat per acord de l'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
del dia 3 de febrer de 1984, a cura d'Enric Casassas,
membre de l'INSTITUT.

Compost i imprès a Tipografia Empòrium, S.A., de Barcelona,
amb tipus Garamond, cos 10.
Disseny de Maria Casassas.
Fotografia de la sobrecoberta de Mercè Durfort (Mitocondris
de cèl·lules tegumentàries de *Diaptomus connexus*, copèpode
d'aigua dolça).

ISBN: 84-7283-066-7
Dipòsit Legal: B. 15.132-1985

© David Jou i Mirabent
La present edició és propietat de l'INSTITUT D'ESTUDIS
CATALANS.

Aquest llibre vol ésser un pont entre la termodinàmica d'equilibri estudiada habitualment en les llicenciatures de ciències biològiques i físiques i la termodinàmica de processos irreversibles. De fa una vintena d'anys hom ha insistit cada vegada més en el paper que representen els processos fora d'equilibri en tots els fenòmens de la biologia. Hom ha publicat sobre aquest tema algunes monografies remarcables, de les quals assenyalaria especialment les següents: 1) A. Kat-chalsky i P. F. Curran, *Nonequilibrium thermodynamics in biophysics* (Harvard University Press, Cambridge, Massachussets, 1965), 2) G. Nicolis i I. Prigogine, *Self-organization in nonequilibrium systems* (Wiley, Nova York, 1977) i 3) S. R. Caplan i A. Essig, *Bioenergetics and linear nonequilibrium thermodynamics. The steady state* (Harvard University Press, Cambridge, Massachussets, 1983). L'accés directe a aquestes obres pot resultar complicat per a un biòleg o un físic no especialitzats: són llibres molt detallats, minuciosos, formals, pensats directament com a instruments de recerca. Per això, he cregut que valia la pena l'esforç de redactar un text intermedi, amb alguns exemples d'aplicació però no exhaustiu, amb cert rigor matemàtic però amb la simplicitat com a primer propòsit. Em consideraria molt satisfet si algun lector pogués trobar realitzat aquest objectiu i se sentís estimulat a aprofundir en el tema.

En segon lloc, aquest llibre vol ésser també un pont —una simple passarel·la i gràcies— entre la física i la biologia. En els

plans d'estudis actuals, el desconeixement mutu d'ambdues ciències és excessiu, gairebé total en la majoria dels casos. I, en canvi, la biologia sembla un dels temes més apassionants a què es pugui aplicar la física, i la física és sens dubte un dels instruments més poderosos per a la comprensió de molts fenòmens biològics. El distanciament actual entre l'ensenyament d'ambdues matèries a les nostres universitats no contribueix pas, precisament, a la formació d'una cultura científica. ¿Cultura científica, un físic que ja ni tan sols recorda la biologia del batxillerat? ¿Cultura científica, un biòleg que no ha arribat a assimilar les lleis de la naturalesa?

Caldria un llarg capítol d'agraïments. Als meus companys del Departament de Termologia de la Universitat Autònoma de Barcelona, especialment als del grup de Termodinàmica de Processos Irreversibles —Drs. Casas-Vázquez, Rubí, Pérez-Garcia, Llebot, Pavón, Pérez-Madrid—, on es pot treballar a gust en un ambient estimulant de curiositat i convicció en la bellesa i utilitat d'aquesta ciència. A la meva dona, per la paciència i comprensió amb què ha escoltat les meves explicacions científiques i els meus projectes irrealitzables. Als Drs. Jordi Wagensberg, capdavanter a Barcelona en l'estudi d'aquests problemes concrets, Joan Ramon Daban, Ferran Ferrer Suquet i Eduard Montull, que m'han proporcionat informació i han conversat amb mi sobre aquests temes, sense ésser, ni de lluny, responsables de cap dels meus possibles malentesos. I, en fi, a les diverses promocions d'estudiants que han escoltat, des d'un manifest però educat escepticisme, les meves lliçons amb un interès que agraeixo, i a qui està dedicat, en definitiva, l'esforç d'aquest llibre.

Bellaterra, juny del 1984

David JOU i MIRABENT

Del Departament de Termologia de la
Universitat Autònoma de Barcelona
De la Societat Catalana de Ciències
Físiques, Químiques i Matemàtiques

TERMODINÂMICA LINEAL

I. REPÀS DE TERMODINÀMICA D'EQUILIBRI

1. PRIMERA LLEI DE LA TERMODINÀMICA. CONSERVACIÓ DE L'ENERGIA

La primera llei de la termodinàmica identifica la calor com una forma d'energia. Aquesta idea, que avui ens sembla elemental, tardà molt a obrir-se camí i no fou formulada fins als anys 1850, per obra de Mayer i de Joule principalment. Anteriorment, hom pensava que la calor era una substància indestructible i sense pes que no tenia res a veure amb l'energia: només cal·llegir els treballs de Lavoisier i la seva formulació de la teoria del calòric per a fer-se'n una idea prou clara, o fins i tot els treballs de Carnot, tan importants per a l'establiment de la segona llei, i que palesen una contradicció oberta amb el que avui entenem per primera llei, encara no formulada en aquell moment.

Un cop identificada la calor amb l'energia, la primera llei postula la conservació de l'energia. Observem, doncs, que la primera llei no és exclusivament una formulació d'aquest principi de conservació, sinó també una identificació de la natura de la calor.

Per tal de poder començar a treballar hem de saber descriure, abans de res, el sistema que volem estudiar. En quines variables ens fixarem? Quines relacions existiran entre elles? Quin serà el nombre de variables mínim imprescindible per a

Termodinàmica lineal

la descripció unívoca del sistema en un determinat instant? Aquesta col·lecció mínima de variables constitueix el que en termodinàmica es diu l'estat del sistema. En altres paraules: un estat d'un sistema queda descrit pel valor d'unes certes variables que es poden mesurar. En un sistema fluid simple —un gas o un líquid— un estat està definit en primer lloc pel volum V . Aquesta variable no és suficient, però. El fluid pot estar més o menys calent, per exemple. Cal doncs la introducció d'una nova variable, la temperatura —bé la temperatura empírica, que és la que llegiríem en un termòmetre qualsevol, o bé la temperatura absoluta T , definida segons la segona llei de la termodinàmica. La definició i la conceptualització rigorosa de la temperatura és subtil i una mica enrevessada. En aquest nivell introductori ens en serà suficient el concepte primitiu.

Segons el que hem dit, totes les altres propietats d'un sistema fluid seran funció del volum V i la temperatura T . Així, per exemple, la pressió (força que el fluid exerceix per unitat d'àrea sobre la superfície del recipient) és una funció

$$p = p(T, V)$$

denominada *equació tèrmica d'estat*. També, l'energia interna de cada estat U , és una funció

$$U = U(T, V)$$

que s'anomena *equació calòrica d'estat*. Cada fluid concret, cada substància concreta, queda caracteritzada per la forma d'aquestes dues equacions (tèrmica i calòrica) d'estat.

Hem parlat d'energia interna, concepte molt menys intuïtiu que el de pressió. Com la podem avaluar o definir? Partim d'un estat A de referència, caracteritzat pels valors V_A i T_A . Suposem que el sistema està tèrmicament aïllat (és a dir, encara que li acostem foc, el seu estat no varia). Podem fer un treball sobre el sistema, per agitació, per exemple, com en el cèlebre experiment de Joule (fig. I.1), el qual pot ésser mesurat, posem per cas, per la disminució d'energia potencial d'un pes, és a dir

$$W = mg(h_i - h_f).$$

El treball fet sobre el sistema (treball que augmenta l'energia del sistema), W , és en aquest cas igual a la disminució de l'energia potencial del pes mg en baixar d'una altura h_i inicial a una h_f final. Aquest procés no modifica el volum del sistema, però n'augmenta la temperatura, tal com podem comprovar amb un termòmetre. Així, si assignem un valor arbitrari a l'energia interna U_A del sistema en l'estat $A(V_A, T_A)$, la seva energia interna U_B en l'estat final $B(V_A, T_B)$ serà per força $U_B = U_A + W$, és a dir, l'energia inicial més l'energia emmagatzemada o treball fet sobre el sistema.

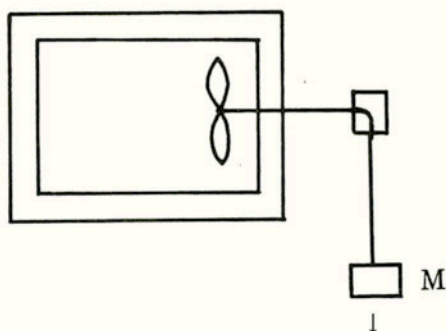


Fig. I.1. Experiment de Joule. La massa M , en baixar moguda per la gravetat, comunica la seva energia potencial al sistema termodinàmic, l'energia interna del qual augmenta.

Una altra manera de fer treball sobre el sistema és mitjançant una variació de volum. En aquest cas, segons la definició mecànica de treball (treball = força multiplicada escalarment per distància recorreguda) tenim (fig. I.2) que

$$dW = F \cdot dx = (pS)dx = p(Sdx) = -pdV. \quad (I.1)$$

En aquestes equacions hem tingut en compte, en primer lloc, que $F = pS$ (força = pressió per àrea de la superfície) i en segon lloc que $Sdx = -dV$ (àrea per altura = volum, on hem fet notar que si dx és positiu, és a dir, en una compressió, la variació del volum, dV , és negativa: el volum disminueix en una compressió i augmenta en una expansió; per això hem introduït el signe menys en aquesta darrera igualtat). A partir d'aquest procés i del valor referencial U_A assignat a l'estat inicial,

Termodinàmica lineal

podem assignar a l'estat final (V_B, T_B) un valor $U_B = U_A + \int_A^B dW$, on hem integrat l'expressió del treball al llarg del procés que ens porta des d'A fins a B.

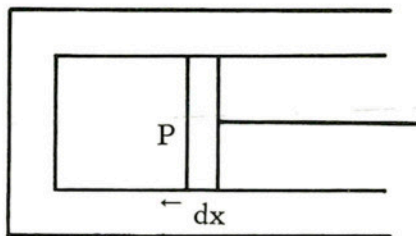


Fig. I.2. Treball de compressió.

Amb aquests dos tipus de processos, i a partir d'un estat A, podem arribar a un estat final B. Com que sabem mesurar, segons la mecànica, el treball W_{AB} fet sobre el sistema en passar des d'A fins a B, definirem

$$U_B = U_A + W_{AB}.$$

Podria ésser que mitjançant aquests dos tipus de processos no poguéssim passar des de l'estat de referència A a un altre estat determinat B. En aquest cas, l'experiència ens diu que sí que podem passar des de l'estat B a l'estat A, i podem definir en aquest cas $U_B = U_A - W_{BA}$, on W_{BA} és el treball fet sobre el sistema en passar de B a A. Aquest és el cas, per exemple, del procés d'agitació, mitjançant el qual podem augmentar la temperatura del sistema aïllat, però no la podem disminuir.

Aquest procediment, una mica llarg i pesat, ens permet assignar a cada estat del sistema, descrit per T, V , un valor de l'energia interna $U(T, V)$. Si les parets no són tèrmicament aïllants, veiem que $U_B - U_A \neq W_{AB}$, és a dir, el treball fet sobre el sistema en passar des d'A fins a B ja no és igual a la diferència d'energies internes, les quals havien estat assignades a cada estat del sistema segons el procediment teòric del paràgraf anterior. En aquest cas, definim la calor Q_{AB} guanyada pel sistema en passar des d'A fins a B com

$$Q_{AB} = U_B - U_A - W_{AB}. \quad (I.2)$$

Aquesta expressió, que constitueix una definició de la calor, és el *primer principi de la termodinàmica*, que es pot expressar de forma més compacta com

$$\Delta U = Q + W. \quad (I.3)$$

Observem que alguns textos utilitzen altres signes en aquesta llei. Això depèn del significat que hom doni a W i a Q . En aquest cas, suposem que tant W com Q són positius si donem treball o calor al sistema, i que són negatius en cas contrari. A vegades, i des d'un punt de vista més antropocèntric, hom considera W positiu quan és el sistema qui fa treball sobre nosaltres, en el qual cas el signe de W a la primera llei és un signe menys.

Les equacions (I.2) o (I.3) ens defineixen i ens permeten mesurar calors. Si suposem que també sabem mesurar temperatures, podrem definir i mesurar calors específiques i calors latents de canvis d'estat, definides respectivament com

$$dQ = M c dT \quad M: \text{massa del sistema}; c: \text{calor específica.} \quad (I.4)$$

$$dQ = M c' \quad M: \text{massa del sistema}; c': \text{calor latent.} \quad (I.5)$$

En el primer cas, la calor que donem al sistema, dQ , serveix per a augmentar la seva temperatura en un increment dT . En el segon cas, és a dir, durant el canvi d'estat (pas de sòlid a líquid, o de líquid a vapor, per exemple), la calor donada al sistema no n'augmenta la temperatura, sinó que aquesta roman constant mentre es du a terme el canvi d'estat. Alguns valors de calors específiques i de calors latents es poden trobar en tots els llibres de text elementals de física i el concepte ja és prou conegut perquè ens hi entrem més.

2. SEGONA LLEI DE LA TERMODINÀMICA. IRREVERSIBILITAT

La primera llei imposa una restricció sobre els processos. Només són possibles aquells que la compleixin, és a dir, aquells que conservin l'energia. En canvi, no fixa cap sentit als processos, en contrast amb l'observat a la natura, on hi ha uns sentits preferents (la calor passa de calent a fred, la matèria

Termodinàmica lineal

passa d'on hi ha més concentració a on n'hi ha menys...). Per a fixar la direcció dels processos d'acord amb les observacions cal una nova llei, independent de la primera. Hi ha diversos enunciats equivalents de la segona llei. Així, per exemple:

Enunciat de Clausius (1860's): És impossible aconseguir un dispositiu que transfereixi calor d'un cos fred a un de calent de forma cíclica i sense cap més efecte.

Enunciat de Kelvin (1860's): És impossible aconseguir un dispositiu que pugui aixecar un cos traient energia tèrmica d'un altre, de forma cíclica i sense cap més efecte.

No estudiarem rigorosament l'equivalència de les dues formulacions, sinó que ens limitarem a comentar-les breument. En pensar en l'enunciat de Clausius se'ns podria acudir una contradicció aparent: la nevera, els frigorífics. No treuen calor de l'interior, fred, per a expulsar-la a l'exterior (calent) per tal de mantenir baixa la temperatura interior? Sí, naturalment, però aquest no és l'únic efecte. També consumeixen electricitat! Aquest fals contraexemple ens ensenya a valorar el paper del comentari "sense cap més efecte" del l'enunciat de Clausius. En altres paraules: la calor no passa espontàniament de fred a calent.

L'enunciat de Kelvin també és fàcilment assimilable mitjançant contraexemples. Imaginem un vaixell que navegués sense consumir combustible, traient l'energia per als seus motors de l'energia tèrmica de la mar. Malgrat l'enlluernament econòmic que aquesta idea ens pugui produir —l'energia tèrmica de la mar és enorme, pràcticament inexhaurible, i no costa diners—, l'enunciat de Kelvin n'impedeix la realització: no és possible convertir completament calor en treball, però sí treball en calor. Així, doncs, diem que el primer principi prohibeix —o en constata la impossibilitat, simplement— els mòbils perpetus de primera espècie: aquells que treuen energia del no-res. El segon principi constata la impossibilitat de mòbils perpetus de segona espècie, com aquest que hem esmentat, més subtils, que no violen la conservació de l'energia, però que són irrealitzables.

La formulació matemàtica de la segona llei, deguda a Clausius, introdueix una nova funció d'estat, l'*entropia*, definida com

$$S_B = S_A + \int_A^B (dQ)_{\text{rev}}/T \quad (\text{I.6})$$

on S_A és el valor (en principi arbitrari) que assignem a l'entropia de l'estat de referència A, T és la temperatura absoluta (o temperatura en l'escala Kelvin, és a dir $T = \text{temperatura Celsius} + 273,16^\circ$) i dQ_{rev} és la calor intercanviada en un procés ideal reversible. La segona llei afirma que en un sistema aïllat el pas des d'un estat A a un estat B només és possible si $S_B \geq S_A$, i que és impossible en cas contrari. En el cas que $S_B = S_A$ és possible passar de A a B i de B a A. En aquest cas el procés és *reversible*.

Per aclarir quina relació pot tenir aquesta formulació matemàtica amb la formulació verbal i intuïtiva de Clausius considerarem el següent exemple.

Exemple. Tenim un sistema format per dos blocs idèntics, un d'ells a temperatura $T_1 = 400 \text{ K}$ i l'altre a $T_2 = 200 \text{ K}$ (K indica graus Kelvin). Aquest parell de dades (T_1 i T_2) constitueixen en el nostre cas les variables d'estat del sistema, ja que suposem que el volum dels blocs no varia malgrat la variació de temperatura. Volem calcular l'entropia corresponent als estats B i C definits per $B(T_1 = 300 \text{ K}, T_2 = 300 \text{ K})$ i $C(T_1 = 500 \text{ K}, T_2 = 100 \text{ K})$. Hem fet que la suma de les temperatures absolutes dels dos sistemes sigui sempre la mateixa perquè així, si suposem que l'energia interna és la calor específica multiplicada per la temperatura, ens assegurem, en tractar-se de dos blocs iguals, que el pas d'A a B i d'A a C no estan prohibits per la primera llei. Aquesta condició (suma de temperatures constant) no sempre és certa, ni de bon tros: si els dos blocs fossin de materials diferents no ho seria: l'hem suposada per simplicitat. El primer que hem de fer abans d'estudiar si un procés és espontani o no, és comprovar que sigui possible segons la primera llei!

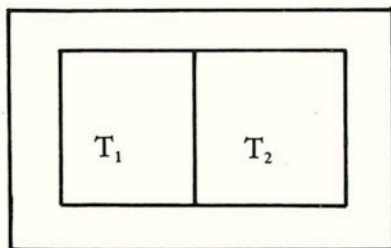


Fig. I.3. Dos blocs idèntics en mutu contacte tèrmic i aïllats del món extern.

Termodinàmica lineal

La variació d'entropia total és la suma de les variacions d'entropia dels dos blocs, els quals, en conjunt, formen un sistema aïllat:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2.$$

Les variacions d'entropia de cada bloc vénen donades, segons la definició (I.6) i segons la definició de calor específica (I.4), per

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int \{dQ/T = Mc_1 \int \{dT/T = Mc_1 \ln(T_f/T_i), \\ \Delta S_2 &= \int \{dQ/T = Mc_2 \int \{dT/T = Mc_2 \ln(T'_f/T'_i),\end{aligned}$$

on T_f i T_i designen les temperatures finals i inicials de cada bloc.

L'entropia de l'estat B és, si prenem com a referència la de l'estat A,

$$\begin{aligned}S(300,300) &= S(400,200) + Mc_2 \ln(300/200) + Mc_1 \ln(300/400) \\ &= S(400,200) + 0,12 Mc,\end{aligned}$$

ja que $c_1 = c_2$ (els dos blocs són idèntics) i $T_{i1} = 400$, $T_{f1} = 300$ K, $T_{i2} = 200$ K, $T_{f2} = 300$ K.

L'entropia de l'estat C és, anàlogament,

$$\begin{aligned}S(500,100) &= S(400,200) + Mc_2 \ln(100/200) + Mc_1 \ln(500/400) \\ &= S(400,200) - 0,47 Mc,\end{aligned}$$

ja que ara $T_{i1} = 400$ K, $T_{f1} = 500$ K, $T_{i2} = 200$ K, $T_{f2} = 100$ K.

Veiem així com es poden calcular entropies: hem utilitzat l'expressió $dQ = McdT$ per a la calor i hem integrat l'expressió resultant des de l'estat inicial fins al final de cada subsistema (en aquest punt, passem per alt les subtils del procés reversible, que ja comentarem, i suposem que la cessió de calor de cada subsistema és molt lenta i en contacte amb un hipotètic dipòsit de calor a la seva mateixa temperatura). Un cop hem avaluat l'entropia ens podem preguntar quin d'aquests dos processos, A a B o A a C, serà espontani, i quin impossible. Com que el sistema conjunt està aïllat, tenim

$$S_B - S_A = 0,12 \text{ Mc}_1 > 0$$

procés espontani

$$S_C - S_A = -0,47 \text{ Mc}_1 < 0$$

procés impossible

Comprovem així com el criteri matemàtic que hem utilitzat com a formulació de la segona llei concorda perfectament amb les nostres observacions: el procés d'A a B, en el qual les temperatures tendeixen a igualar-se mitjançant un pas de calor del cos calent al cos fred, és espontani. En canvi, el procés d'A a C, en el qual la calor flueix de fred a calent i les temperatures es desequilibren encara més, és impossible.

Rendiment de màquines tèrmiques. Una aplicació habitual i especialment il·lustrativa de la segona llei és el càlcul del màxim rendiment de les màquines tèrmiques, problema que fou tractar per primera vegada per Sadi Carnot (1824). Imaginem la situació següent (fig. I.4): una font tèrmica (gran dipòsit de calor) a temperatura absoluta T_1 dóna una quantitat de calor Q_1 a la màquina R. Aquesta, durant un cicle, transforma una part de Q_1 en treball, W , i una altra part, Q_2 , la cedeix en forma de calor al dipòsit de temperatura absoluta inferior, T_2 . En aquest procés, part de la calor es transforma en treball,

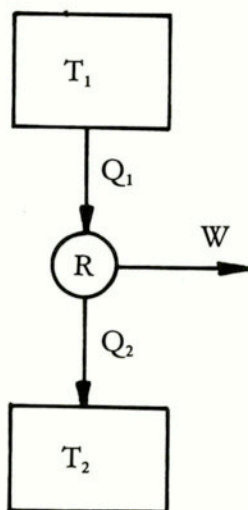


Fig. I.4. Màquina tèrmica. La font tèrmica a temperatura T_1 cedeix una certa quantitat de calor Q_1 a la màquina tèrmica R, la qual en transforma una part en treball, W , i en cedeix la resta en forma de calor, Q_2 , a la font tèrmica a temperatura T_2 .

Termodinàmica lineal

d'acord amb l'objectiu de les màquines tèrmiques. Observem que, segons l'enunciat de Kelvin, no podem transformar la calor íntegrament en treball, i per això cal que una certa quantitat de calor Q_2 sigui cedida a un dipòsit tèrmic a temperatura inferior T_2 .

Apliquem ara la primera llei. Com que en un cicle l'energia interna de la màquina R no varia, tenim que

$$Q_1 - Q_2 = W,$$

és a dir: la calor rebuda, Q_1 , menys la calor cedida, Q_2 , és igual al treball produït, W .

La segona llei imposa que

$$-(Q_1/T_1) + (Q_2/T_2) \geq 0,$$

on el signe igual val en el cas de procés reversible i la desigualtat en tots els altres casos. Aquesta expressió s'obté tenint en compte que la variació d'entropia total és la suma de les variacions de les entropies de la font tèrmica 1, de la màquina R i de la font tèrmica 2:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_R + \Delta S_2.$$

Ara bé, en un cicle, la màquina R torna al mateix estat on es trobava al principi, i per tant $\Delta S_R = 0$, ja que la seva entropia final és la mateixa que la inicial. La variació de les entropies de les fonts tèrmiques (que es mantenen a T_1 i a T_2 constants, ja que són tan grans que el fet que cedeixin o absorbeixin calor no produeix variacions apreciables de llurs temperatures) és simplement el quocient de la calor intercanviada dividit per la temperatura absoluta, és a dir,

$$\Delta S_1 = -Q_1/T_1 \qquad \Delta S_2 = Q_2/T_2$$

on el signe menys de Q_1 indica que la font 1 ha perdut la calor Q_1 i, per tant, la seva entropia ha disminuït.

Si definim el rendiment de la màquina com el quocient $\eta = W/Q_1$, és a dir, com la fracció de calor rebuda transformada en calor, tenim

$$\eta = W/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = 1 - (Q_2/Q_1)$$

segons la primera llei i la segona llei,

$$\eta = W/Q_1 = 1 - (Q_2/Q_1) \leq 1 - (T_2/T_1) \quad (I.7)$$

ja que $T_2/T_1 \leq Q_2/Q_1$. El resultat (I.7), obtingut per primera vegada per Carnot, diu que el rendiment màxim d'una màquina tèrmica s'assoleix quan treballa reversiblement (aleshores val la igualtat en lloc de la desigualtat) i queda determinat per les temperatures de les fonts tèrmiques entre les quals treballa. Aquest resultat té molt d'interès industrial, ja que ens informa de com millorar els rendiments, i ens evita esforços inútils en què podríem incórrer si, desconeixent-lo, intentéssim millorar el rendiment per sobre d'aquest límit. Per contra, aquesta expressió no té gaire interès en biologia, ja que la majoria dels processos biològics són pràcticament isotèrmics. En el Capítol 6 estudiarem una formulació diferent i molt més convenient del rendiment dels processos bioenergètics basada en la termodinàmica de processos irreversibles.

3. LA SEGONA LLEI PER A SISTEMES NO AÏLLATS

Suposem ara que el nostre sistema no està aïllat, és a dir, que pot intercanviar amb el medi exterior calor i treball (però no matèria, encara: és el que endirem un sistema tancat). Hem insistit abans que la formulació presentada de la segona llei només és vàlida per a sistemes aïllats. Com podrem formular aquesta llei per a sistemes tancats?

Suposem per exemple que el sistema està en contacte amb l'atmosfera, la qual el manté a una temperatura T i a una pressió p fixes. La segona llei es pot formular tot considerant el conjunt del l'ambient més el sistema en estudi com un gran sistema aïllat, que denominarem univers. En aquest cas, tindrem

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambient}} \geq 0. \quad (I.8)$$

Aquesta formulació, però, és incòmoda, ja que fa intervenir no només el sistema, que és el que volem estudiar, sinó també l'exterior. Ens interessaria trobar-ne una formulació en funció tan sols de les variables del sistema. Això és possible

Termodinàmica lineal

tot tenint en compte la primera llei de la termodinàmica, d'una banda, i la definició de l'entropia, de l'altra. Segons la primera llei (I.3), tenim

$$\Delta U_{\text{sistema}} = Q_s + W_s$$

i, segons l'expressió (I.1) del treball fet sobre el sistema, $W_s = -p\Delta V_{\text{sistema}}$, i podem trobar la calor Q_a guanyada per l'ambient a partir de la calor Q_s guanyada pel sistema, ja que $Q_a = -Q_s$, perquè la calor guanyada per l'ambient és igual a la calor perduda pel sistema. Així, doncs,

$$Q_a = -Q_s = -(\Delta U_s - W_s) = -(\Delta U_s + p\Delta V_s).$$

Com que la temperatura de l'ambient és constant encara que rebí o cedeixi calor, tindrem, per la definició d'entropia (I.6),

$$\Delta S_{\text{ambient}} = Q_a/T = -(\Delta U_s + p\Delta V_s)/T,$$

on hem utilitzat la fórmula anterior per a Q_a . El criteri (I.8) de la segona llei es pot escriure, tot aplicant l'expressió de ΔS_a que acabem d'obtenir,

$$\Delta S_s + \Delta S_a = \Delta S_s - (\Delta U_s + p\Delta V_s)/T \geq 0$$

o bé, de forma més compacta,

$$T(\Delta S_s) - (\Delta U_s) - p(\Delta V_s) \geq 0. \quad (\text{I.9})$$

Així, doncs, només seran espontanis els processos que satisfacin la condició (I.9), la qual, com hem vist, és totalment equivalent a la segona llei en la seva expressió (I.8) però amb l'avantatge que ara només hi figuren les variables del propi sistema. Tip, recordem-ho, són comunes al sistema i a l'ambient i reflecteixen les condicions en què es fa l'experiment.

Per a escriure aquesta condició de forma més compacta es defineix l'*energia lliure de Gibbs*, o *entalpia lliure*, G :

$$G \equiv U + pV - TS. \quad (\text{I.10})$$

En funció de G , el criteri (I.9) es pot escriure

$$(\Delta G_s)_{T,p} \leq 0, \quad (I.11)$$

on els subíndexs T i p indiquen que la variació de G s'ha de fer a T i p constants. Aquesta és l'expressió de la segona llei per a sistemes tancats sotmesos a temperatura i pressió fixes.

Se'ns plantegen tot seguit altres qüestions similars. Quin serà el criteri de saber si un procés és possible en un sistema a T i V fixos, per exemple? La mateixa expressió (I.9) ens permet contestar-ho: si V és fix, $\Delta V_s = 0$, i per tant (I.9) queda reduïda a

$$T(\Delta S_s) - (\Delta U_s) \geq 0.$$

Aquesta relació es pot escriure de forma més elegant tot definint l'*energia lliure de Helmholtz*, o *energia lliure* simplement, com

$$F \equiv U - TS. \quad (I.12)$$

En funció de F, el criteri anterior es pot escriure

$$(\Delta F_s)_{T,V} \leq 0, \quad (I.13)$$

on els subíndexs T i V indiquen que T i V es mantenen constants. Aquesta relació ens resumeix en una sola fórmula els dos grans criteris d'evolució dels sistemes: d'una banda, es tendeix a la mínima energia, de l'altra, a la màxima entropia. En l'energia lliure F, ambdós criteris apareixen relacionats: un procés serà possible si en tendir a disminuir l'energia no augmenta excessivament l'entropia, i viceversa. Tot i això, cal tenir present que els criteris de mínima energia i màxima entropia només són vàlids en condicions molt estrictes, que veurem a continuació.

Efectivament, la relació (I.9) ens permet de preguntar-nos quina serà l'expressió de la segona llei per a un sistema aïllat, en el qual U i V romanen constants, o per a un sistema a entropia i volum constant (aquest darrer és el cas dels sistemes mecànics habituals, quan hom ignora la dissipació i els seus efectes tèrmics). En el cas del sistema aïllat (U i V constants), tenim $\Delta U_s = \Delta V_s = 0$, i (I.9) es redueix a

$$T(\Delta S_s)_{U,V} \geq 0. \quad (I.14)$$

Com que la temperatura absoluta T sempre és positiva, recu-

Termodinàmica lineal

perem el resultat anterior segons el qual només són possibles en un sistema aïllat els processos que n'augmenten l'entropia, és a dir, aquells per als quals la variació associada d'entropia és positiva.

En el cas del sistema mecànic a S i V constants, tenim $\Delta S_s = \Delta V_s = 0$ i (I.9) queda reduïda a

$$-(\Delta U_s)_{s,v} \geq 0. \quad (\text{I.15})$$

En aquestes condicions, el sistema tendeix a la mínima energia, és a dir, només són possibles els processos la variació d'energia interna associada amb els quals sigui igual o menor que zero.

Finalment, un sistema a entropia i pressió constants ($\Delta S_s = 0$) podrà experimentar espontàniament aquells processos que satisfacin la condició, obtinguda d'(I.9),

$$-(\Delta U_s) - p(\Delta V_s) \geq 0.$$

Aquesta condició s'escriu habitualment en funció de l'entàlpia H , definida

$$H \equiv U + pV \quad (\text{I.16})$$

i pren llavors la forma

$$(\Delta H_s)_{p,s} \leq 0 \quad (\text{I.17})$$

on, una vegada més, els subíndexs p i S indiquen que p i S es mantenen constants.

Cal recordar, en síntesi, que la segona llei no afirma que l'entropia sempre ha de créixer. Això només és cert per a sistemes aïllats. Per a sistemes tancats, no aïllats, sotmesos a diverses condicions, la segona llei és donada en funció de la disminució de l'energia lliure de Gibbs G (T i p constants), la disminució de l'energia lliure de Helmholtz F (T i V constants), la disminució de l'entàlpia H (S i p constants) o la disminució de l'energia interna U (S i V constants).

4. INTERPRETACIÓ MICROSCÒPICA DE L'ENTROPIA

El físic austríac Ludwig Boltzmann proposà vers la dècada del 1870 una interpretació microscòpica de l'entropia, és a dir, una interpretació de l'entropia en termes de propietats del moviment molecular. Fins ara, totes les nostres afirmacions podien prescindir de la natura dels sistemes: tan vàlides són aquestes lleis per a sistemes continus com per a sistemes discrets, compostos per partícules petites (àtoms o molècules). En el moment en què Boltzmann formulà la seva interpretació, les molècules eren tan sols una hipòtesi de treball rebutjada per la majoria dels científics de l'època. Convé tenir-ho present per a valorar en la mesura deguda la gran anticipació d'aquest científic genial respecte al seu temps.

Boltzmann relacionà l'entropia S d'un estat qualsevol d'un sistema amb el nombre W de microstats compatibles amb el macrostat, segons la relació

$$S = k \ln W \quad (\text{I.18})$$

on k , la constant de Boltzmann, val $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, on J són joules (unitat d'energia) i K són graus Kelvin. Aquesta constant és universal: no depèn del sistema ni de cap circumstància concreta, i per això té una gran importància.

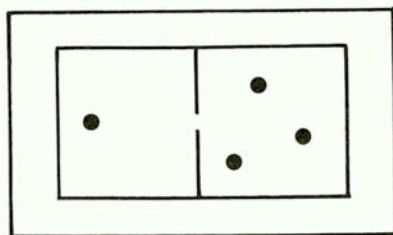


Fig. I.5. Dos recipients connectats per un orifici a través del qual poden passar molècules.

Per tal de comprendre què volem dir amb la paraula microstats, acudirem a un exemple molt senzill, habitual en aquests casos. Considerem un gas format per quatre molècules, les quals poden estar en qualsevol de dos recipients en contacte. Els macrostats (estats que estudia la termodinà-

Termodinàmica lineal

mica, apreciables a simple vista) són (fig. I.5), si anomenem N_a el nombre de molècules en el recipient A i N_b el nombre de les que hi ha en el recipient B,

Macrostats

$$(N_a = 0, N_b = 4), \quad (N_a = 1, N_b = 3), \quad (N_a = 2, N_b = 2), \\ (N_a = 3, N_b = 1), \quad (N_a = 4, N_b = 0).$$

Tenim 5 possibles macrostats, en els quals especifiquem tan sols quantes molècules tenim a cada banda, però no quines. Un microstat, en canvi, va més a fons, és més detallat: explicita quines molècules tenim a cada banda. El nombre de microstats corresponents a cada macrostat és donat, en aquest cas, per combinatòria elemental, per

$$W_{N_a, N_b} = \binom{N_a + N_b}{N_a} = \binom{N_a + N_b}{N_b} = (N_a + N_b)! / N_a! N_b!$$

Per a ser més explícits, considerem el cas del macrostat ($N_a = 1, N_b = 3$). Quants microstats li corresponen? Sabem que al recipient A hi ha una sola molècula. Ara bé, tenim quatre possibilitats de triar aquesta molècula, ja que tenim quatre molècules en total. El nombre d'estats és doncs

$$W_{13} = \binom{4}{1} = 4! / 3! 1! = 4.$$

Macrostats	Nombre de microstats corresponents
	W
0 4	1
1 3	4
2 2	6
3 1	4
4 0	1

Ara, sabem per experiència que si al principi tenim 4 molècules (o 4 mols) en el recipient B i obrim el conducte que el comunica amb el recipient A, l'estat d'equilibri final (aquell

en què s'estacionarà el sistema) serà aquell en què el nombre de mols en un recipient i a l'altre sigui el mateix, és a dir, la distribució homogènia. Però aquest és precisament l'estat que té un màxim nombre de microstats! En termes probabilístics, la probabilitat de trobar un sistema en un macrostat donat és proporcional al nombre de microstats que li corresponen, i per tant l'estat final serà aquell de màxima probabilitat, o de màxim nombre de microstats. Com que l'entropia augmenta quan augmenta el nombre de microstats, veiem que el sistema tendeix, quan està aïllat, vers la màxima entropia, vers l'estat més probable.

Segons la interpretació de Boltzmann, la natura tendeix al desordre, si interpretem com a desordre el nombre de microstats accessibles. En situacions reals, no ens fixem tan sols en la posició de les molècules, sinó en llurs velocitats corresponents, que han d'ésser tingudes en compte a l'hora d'avaluar el nombre de microstats accessibles. La relació de Boltzmann, importantíssima, és el pont fonamental entre el món macroscòpic i el microscòpic, i permet de calcular, amb les tècniques de la mecànica estadística, les propietats dels sistemes macroscòpics, compostos per moltes partícules, a partir d'hipòtesis mecàniques i elèctriques sobre el comportament de les partícules.

5. LA SEGONA LLEI EN BIOLOGIA

El pas del món microscòpic al macroscòpic no és fàcil, però, sinó que està ple de perplexitats. Una d'elles es presenta quan considerem la segona llei en sistemes biològics. La paradoxa que es planteja és la següent: segons la física, segons la termodinàmica —es deia— la natura tendeix al desordre, a la homogeneïtat. En canvi, els sistemes biològics tendeixen a l'ordre i l'estructuració. Obeeixen els sistemes biològics les lleis de la termodinàmica?

Aquesta paradoxa només és aparent. En primer lloc, els sistemes biològics no són sistemes aïllats, sinó que intercanvien energia i matèria amb el món exterior —mengen, respiren, excreten... Un sistema biològic mor poc temps després d'ésser aïllat. Això demostra que és molt important tenir clar que la versió o formulació de la segona llei que cal aplicar als

Termodinàmica lineal

sistemes biològics no és la dels sistemes aïllats, és a dir, la tendència vers la màxima entropia o màxim desordre, sinó la de sistemes no aïllats. En aquest cas, recordem-ho, pot disminuir l'entropia del sistema a condició que augmenti l'entropia de l'ambient. Segons això, la paradoxa no existeix i el comportament biològic és compatible amb la segona llei.

Ara bé, el fet que en principi pugui ésser compatible la segona llei amb l'organització dels sistemes vius no és una explicació, ni molt menys, de l'estructuració. Aquesta és tolerada, però no explicada. Aquí ve el segon pas conceptual: els sistemes vius no estan en equilibri, sinó fora d'equilibri. Un sistema en equilibri és un sistema mort. Per això, és molt important la consideració dels aspectes de no equilibri en l'estudi termodinàmic dels éssers vius. Quan els sistemes s'allunyen suficientment de l'equilibri, a més, apareix una estructuració! Això fa encara més atractiu l'estudi dels fenòmens fora d'equilibri: poden oferir una explicació —encara molt incipient— de l'estructuració dels sistemes vius.

Això no vol dir que la termodinàmica habitual d'equilibri no tingui interès en biologia. Al contrari: ella fixa el sentit de l'evolució dels processos i les condicions finals que tindria l'equilibri si s'hi arribés, i, per consegüent, és un punt de referència indispensable. Tanmateix, com que hi ha molts llibres dedicats a aquest tema, no el seguirem i ens centrarem tot seguit en l'estudi de processos fora d'equilibri. El capítol següent tindrà com a propòsit l'estudi de sistemes oberts, és a dir, d'aquells que poden intercanviar matèria amb l'exterior, a més d'intercanviar-hi energia. El capítol tercer —i darrer de la introducció a la teoria— és dedicat a sistemes fora d'equilibri. Tindrem així les bases —sistemes oberts, i fora d'equilibri— per a l'estudi de processos en sistemes biològics.

REFERÈNCIES I LECTURES RECOMANADES

- I. PRIGOGINE, *¿Sólo una ilusión?*, Tusquets, Barcelona, 1983.
- E. SCHRÖDINGER, *¿Qué es la vida?*, Tusquets, Barcelona, 1983.
- E. SCHRÖDINGER, *Què és la vida? Ment i matèria*, Edicions 62, Barcelona, 1984.

II. POTENCIALS TERMODINÀMICS. SISTEMES OBERTS

1. POTENCIALS TERMODINÀMICS

En el capítol anterior hem vist que els criteris perquè un procés sigui possible en un sistema termodinàmic sotmès a diverses condicions són els següents:

U i V constants	$(\Delta S)_{U,V} \geq 0$
S i V constants	$(\Delta U)_{S,V} \leq 0$
S i p constants	$(\Delta H)_{S,p} \leq 0$
T i V constants	$(\Delta F)_{T,V} \leq 0$
T i p constants	$(\Delta G)_{T,p} \leq 0$

Les funcions $S(U,V)$, $U(S,V)$, $H(S,p)$, $F(T,V)$ i $G(T,p)$, que ja hem definit al capítol anterior i que ens permeten expressar aquests criteris, es denominen *potencials termodinàmics* i contenen, cadascuna d'elles, tota la informació termodinàmica del sistema. Aquesta informació termodinàmica consisteix en: a) especificació de l'estat d'equilibri a què arribarà el sistema al final d'un procés, b) estabilitat dels estats d'equilibri i predicció de canvis de fase, c) relacions entre magnituds termodinàmiques. Com el lector pot apreciar, resulta molt atractiu poder englobar en una sola funció tota la informació sobre el sistema: equacions d'estat, calors específiques, compressibilitats, canvis de fase... Per a posar-ho de manifest, i perquè des-

prés ens serà necessari, considerarem amb un cert detall algunes d'aquestes qüestions.

2. EQUACIÓ DE GIBBS EN UN SISTEMA TANCAT

Hem dit que la funció $S(U,V)$ conté tota la informació sobre el sistema termodinàmic. La primera qüestió que se'ns planteja és com es defineix aquesta funció, o, en altres paraules, coneixent la variació d' U i de V en un procés, com calcularem la variació d'entropia S .

Segons la primera llei (I.3) expressada en forma diferencial —és a dir, per a petites variacions d' U , V i S — tenim

$$dU = dQ + dW. \quad (\text{II.1})$$

A més, segons l'expressió (I.1) per al treball, $dW = -pdV$, i segons la definició d'entropia (I.6), $dS = dQ/T$, obtenim

$$dS = dQ/T = (dU - dW)/T = T^{-1}dU + pT^{-1}dV. \quad (\text{II.2})$$

Aquesta relació es denomina relació de Gibbs per a un sistema tancat. Posteriorment en aquest capítol la generalitzarem al cas de sistemes oberts. A continuació veurem algunes conseqüències d'aquesta relació.

a) *Condicions d'equilibri tèrmic*

Tenim inicialment dos sistemes a temperatures diferents. El conjunt d'ambdós sistemes està aïllat (fig. II.1). Quin serà l'estat final d'equilibri al qual arribarà el sistema conjunt si els dos subsistemes es posen en contacte tèrmic?

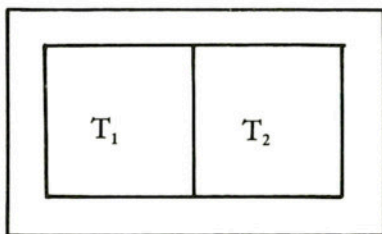


Fig. II.1. Sistema aïllat dividit en dos subsistemes en mutu contacte tèrmic.

Per a trobar la resposta, partirem de la idea que el sistema tendirà vers l'estat de màxima entropia. La primera condició perquè una funció tingui un màxim és que la seva derivada primera sigui nul·la. En el nostre cas la funció que hem de maximitzar és l'entropia del sistema total, que és la suma de les entropies dels dos subsistemes, ja que l'entropia, per hipòtesi, és additiva,

$$S_{\text{total}} = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2). \quad (\text{II.3})$$

En el nostre experiment, V_1 i V_2 romanen constants; en canvi, l'energia de cada subsistema pot variar, tot satisfent la restricció que $U_1 + U_2 = U_{\text{total}}$ es mantingui constant, ja que el sistema total està aïllat. Així, $dU_1 + dU_2 = 0$, ja que la diferencial d'una constant és nul·la.

Quina serà la distribució d'energies, és a dir, el valor d' U_1 , que faci màxima l'entropia total? Segons la condició de màxim, tindrem, tot diferenciant S_i ,

$$dS_{\text{total}} = (\partial S_1 / \partial U_1) dU_1 + (\partial S_2 / \partial U_2) dU_2$$

i com que $dU_1 = -dU_2$,

$$dS_{\text{total}} = [(\partial S_1 / \partial U_1) - (\partial S_2 / \partial U_2)] dU_1 = 0 \text{ (en equilibri).}$$

Ara bé, perquè això es compleixi per qualsevol variació d' U_1 , s'haurà d'anul·lar la diferència de les derivades i obtenim que, en equilibri,

$$(\partial S_1 / \partial U_1) = (\partial S_2 / \partial U_2). \quad (\text{II.4})$$

Però segons la relació de Gibbs (II.2), la derivada de S respecte a U és la inversa de la temperatura absoluta, de forma que la igualtat (II.4) es pot escriure com $T_1^{-1} = T_2^{-1}$, és a dir, que la condició d'equilibri tèrmic és la igualtat de les temperatures: els dos sistemes aniran intercanviant energia fins que arribin a la mateixa temperatura.

b) *Condicions d'estabilitat*

El fet que l'entropia hagi d'ésser un màxim en l'estat d'equilibri implica en primer lloc que la seva derivada primera ha d'ésser nul·la, és a dir, que la diferencial primera dS s'ha

Termodinàmica lineal

d'anul·lar per a valors arbitraris de les variacions de les energies dels subsistemes. Aquesta condició, necessària, no és suficient per a caracteritzar un màxim, sinó que també cal que les derivades segones de la funció siguin negatives, en altres paraules:

$$d^2S \leq 0 \quad (\text{condició d'estabilitat}). \quad (\text{II.5})$$

Què implica aquesta condició d'estabilitat en el nostre exemple d'equilibri tèrmic? La derivada segona de S respecte a U és

$$(\partial^2 S / \partial U^2) = (\partial T^{-1} / \partial U) = -T^{-2} (\partial T / \partial U) \leq 0 \quad (\text{II.6})$$

ja que la derivada primera és $(\partial S / \partial U) = T^{-1}$ segons la relació de Gibbs. La derivada $(\partial U / \partial T)$ a volum constant és precisament la capacitat calorífica a volum constant del sistema. Així, la condició d'estabilitat exigeix que la capacitat calorífica (o la calor específica) sigui positiva, resultat ben comprovat experimentalment.

Més endavant, en el capítol 9, tornarem a examinar amb més profunditat la teoria de l'estabilitat, en relació amb l'estabilitat dels estats estacionaris fora d'equilibri, i estudiarem la significació de les inestabilitats com a canvis de fase.

c) Equacions d'estat

En el capítol primer hem comentat l'existència de les equacions d'estat tèrmica, que relaciona la pressió p amb el volum V i la temperatura T , i calòrica, la qual relaciona l'energia interna U amb V i T . Aquestes equacions, segons que hem dit, descriuen el comportament del sistema (calor específica, compressibilitat, temperatures de canvis de fase...). Aquestes equacions estan contingudes a l'equació fonamental $S(U, V)$. Efectivament, les derivades de S respecte a aquestes variables són, segons la relació de Gibbs (II.2),

$$T^{-1} = (\partial S / \partial U)_V = T^{-1}(U, V), \quad (\text{II.7})$$

$$p T^{-1} = (\partial S / \partial V)_U = p T^{-1}(U, V).$$

Aquestes equacions no són encara les equacions tèrmica i

calòrica, però la relació és immediata. La primera equació (II.7) es pot invertir, i n'obtenim així $U(T,V)$, la qual és l'*equació calòrica d'estat*. A continuació, introduïm aquesta equació a la segona: això ens permet tenir T i V en lloc d' U i, per tant, obtenim una relació entre p , T i V que ens dóna l'*equació tèrmica d'estat* $p(T,V)$. Això ens demostra que tota la informació experimental sobre els sistemes, englobada en les equacions d'estat tèrmica i calòrica, és efectivament continguda a l'equació fonamental o potencial termodinàmic $S(U,V)$. A més, la igualtat de les derivades creuades mixtes $\partial^2 S / \partial V \partial U = \partial^2 S / \partial U \partial V$, establerta per consideracions purament matemàtiques, porta a una sèrie de relacions entre les derivades de les equacions d'estat que són d'un gran interès experimental, ja que a partir d'elles i del coneixement de certes funcions podem obtenir-ne d'altres funcions per mètodes purament matemàtics, sense necessitat de més esforç experimental.

d) *Relacions diferencials per als altres potencials*

A partir de la relació de Gibbs (II.2) i de la definició dels altres potencials termodinàmics hom obté immediatament les respectives relacions diferencials. En el cas de l'energia interna $U = U(S,V)$, només cal invertir la relació (II.2) i obtenim

$$dU = TdS - pdV. \quad (\text{II.8})$$

Per a l'entalpia $H = U + pV$ tenim $dH = dU + pdV + Vdp$ i, en introduir (II.8) en aquesta relació, obtenim

$$dH = TdS + Vdp. \quad (\text{II.9})$$

Per a l'energia lliure $F = U - TS$, hom troba $dF = dU - TdS - SdT$ i, en vista de (II.8), és immediat arribar a

$$dF = -SdT - pdV. \quad (\text{II.10})$$

Finalment, per a l'entalpia lliure o energia lliure de Gibbs $G = U + pV - TS$, es compleix, elementalment, $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$, i, gràcies a (II.8), això porta a

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (\text{II.11})$$

Termodinàmica lineal

Qualsevol d'aquests potencials, expressats en aquestes variables respectives, conté, tal com la funció $S(U,V)$, tota la informació termodinàmica del sistema. Hom pot passar d'un potencial a un altre mitjançant el que s'anomena una transformació de Legendre, que en aquest punt no desenvoluparem. Observem finalment que aquestes relacions són vàlides tan sols per a sistemes tancats. Ara bé, els sistemes biològics són oberts, és a dir, poden intercanviar matèria a més d'energia, i ens cal estudiar doncs com es modifiquen aquestes relacions en els sistemes oberts.

3. RELACIÓ DE GIBBS EN SISTEMES OBERTS

Els sistemes oberts es caracteritzen per un intercanvi de matèria, bé amb l'exterior a través de les parets, o bé en el propi interior del sistema quan, per raó de reaccions químiques, desapareix una substància i n'apareixen d'altres. Així doncs no és suficient l'ús de les variables U i V , sinó que cal incloure informació sobre la composició del sistema. Habitualment això es fa tot indicant N_i , és a dir, el nombre de mols de cada espècie química, i , present en el sistema.

En aquest cas, els potencials termodinàmics esdevenen funcions de N_i , és a dir, tenim $S(U,V,N_i)$ i $U(S,V,N_i)$, per exemple. Per a descriure els efectes de les variacions de composició del sistema, hom defineix el *potencial químic* de l'espècie i com

$$\mu_i = (\partial U / \partial N_i)_{S,V} \quad (\text{II.12})$$

on els subíndexs S i V indiquen que aquestes variables es mantenen constants durant la variació. El potencial químic, bé que poc familiar, fa un paper anàleg a la pressió i a la temperatura, molt més habituals o intuïtius. Així, de la mateixa manera que la calor passa de T gran a T petita fins que s'igualen les temperatures, tindrem ocasió de veure que les substàncies passen de les zones en què el potencial químic és gran a aquelles en les quals és baix. D'aquí ve el nom de potencial químic: de l'analogia amb el potencial gravitatori, en el qual les masses tendeixen a passar de les zones elevades (potencial elevat) a les baixes (potencial més baix).

Segons la definició (II.12), la diferencial de l'energia interna U s'haurà d'escriure ara com

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II.13})$$

on $\sum_i$ indica que sumem sobre totes les espècies químiques que componen el sistema. Aquesta relació és lògica, ja que ara no poden variar només S i V , com en el cas del sistema tancat, en el qual l'equació es limita a (II.8), sinó que a més cal tenir en compte les possibles variacions de N_i , les quals s'han de sumar a les de S i de V .

La relació diferencial corresponent a l'entropia $S(U, V, N_i)$ es pot trobar immediatament a partir de (II.13), tot aïllant dS , i hom arriba a

$$dS = T^{-1}dU + pT^{-1}dV - \sum_i \mu_i T^{-1}dN_i. \quad (\text{II.14})$$

Les relacions (II.13) i (II.14), que generalitzen (II.8) i (II.2) respectivament, són les equacions de Gibbs pròpiament dites. Fou Gibbs, científic americà, qui devers 1880 introduí el concepte de potencial químic i explotà al màxim la informació continguda en aquestes relacions diferencials.

4. EL POTENCIAL QUÍMIC

Al llarg d'aquest llibre conviurem estretament amb el potencial químic, i és convenient familiaritzar-s'hi al màxim. Ja n'hem indicat el significat intuïtiu, que després demostrarem. De la mateixa manera com hem parlat de les equacions tèrmiques i calòriques d'estat, hom denomina equacions d'estat les relacions entre els potencials químics i T, V i N_i , és a dir, $\mu_i = \mu_i(T, V, N_i)$. En general, estem ben acostumats a les equacions d'estat tèrmica i calòrica del gas ideal, que són, recordem-ho:

$$p = nRT/V \quad (\text{equació tèrmica d'estat - gas ideal}) \quad (\text{II.15})$$

$$U = (3/2)nRT \quad (\text{equació calòrica d'estat - gas ideal monoatòmic}) \quad (\text{II.16})$$

Termodinàmica lineal

En canvi, l'equació d'estat per al potencial químic en sistemes ideals,

$$\mu_i(T, V, N_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (\text{gas ideal}) \quad (\text{II.17})$$

ens és molt menys coneguda. Aquí, p_i és la pressió parcial, és a dir, $p_i = N_i RT/V$, $\mu_i^0(T)$ és una funció que només depèn de la temperatura, però no de la concentració.

El potencial químic també es pot escriure, si recordem que en gasos ideals la pressió parcial p_i és la pressió total p multiplicada per $x_i = N_i/N$ o fracció molar (quocient del nombre de mols de l'espècie i dividit pel nombre total de mols $N = \sum_i N_i$ de totes les espècies químiques del sistema), com

$$\mu_i(T, p, N_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln p x_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p + RT \ln x_i. \quad (\text{II.18})$$

Si englobem el terme $RT \ln p$ en una funció que sigui la suma d'ell amb $\mu_i^0(T)$ ens queda

$$\mu_i(T, p, N_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i. \quad (\text{II.19})$$

Una altra possibilitat d'escriure'l, ara en funció de la concentració $N_i/V = c_i$, és

$$\mu_i(T, V, c_i) = \mu_i'(T) + RT \ln c_i. \quad (\text{II.20})$$

Donem tota aquesta diversitat de formulacions equivalents perquè en alguns punts ens seran més convenients les unes que les altres, no pas per confondre el lector!

En el cas de sistemes no ideals, l'equació d'estat per al potencial químic (II.19), per exemple, es transforma en

$$\mu_i(T, p, N_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (\text{II.21})$$

en la qual γ_i és el coeficient d'activitat, que en general és una funció complicada de T, p i N_i . Per als sistemes ideals, $\gamma_i = 1$. Observem que les relacions (II.19), (II.20) i (II.21) són aplicables no tan sols a mescles de gasos, sinó a dissolucions líquides, també, que seran el cas que més estudiarem. En canvi, (II.17) i (II.18) només són aplicables a mescles de gasos ideals.

Finalment, en presència de camps externs, s'inclou en el potencial químic l'energia potencial per mol (o per unitat de massa) deguda al camp extern. Això accentua encara més la relació, que ja hem esmentat, entre potencial químic i potencial gravitatori o elèctric. En el cas d'un camp gravitatori tenim

$$\mu_i(T, p, N_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i + M_i g h \quad (\text{II.22})$$

on M_i és la massa molar.

En el cas d'un camp elèctric tenim

$$\mu_i(T, p, N_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i + F z_i \varphi \quad (\text{II.23})$$

on F és el Faraday, o càrrega elèctrica per mol quan les partícules estan ionitzades una sola vegada, $F = 96.500$ coulombs/mol, z_i és el nombre de càrregues d'ionització (electrons que manquen o que sobren) de l'espècie química i , i φ és el potencial elèctric. El terme $z_i F \varphi$ representa doncs l'energia potencial per mol.

Finalment, en un camp centrífug, és a dir, quan el material està en una centrifugadora amb velocitat angular de rotació ω , el potencial químic és

$$\mu_i(T, p, N_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i - M_i (1 - \rho v_i) (\omega^2 r^2 / 2). \quad (\text{II.24})$$

Aquí, M_i és la massa molar de l'espècie i , r és la posició o radi de gir de les partícules, ρ la densitat del dissolvent i v_i el volum específic parcial (inversa de la densitat) de l'espècie i .

No cal memoritzar totes aquestes expressions, ni és imprescindible, al nostre nivell, justificar-les, de la mateixa manera com no hem justificat les equacions tèrmica i calòrica del gas ideal. En els diversos capítols, en els llocs en què ens calgui, les recordarem en la forma més convenient per al nostre estudi.

5. EQUILIBRI ENTRE FASES

Abans hem comentat que el potencial químic representa un paper anàleg a la temperatura: així com la calor passa de T

Termodinàmica lineal

elevada a T baixa fins a igualar les temperatures, hem dit que la matèria passa de les zones de potencial químic elevat a les de potencial químic baix fins a igualar els potencials químics. Demostrarem ara aquesta afirmació.

Com que en el llibre treballarem moltes vegades a T i p constants (les condicions habituals del laboratori), acudirem ara al potencial termodinàmic més adient a aquesta circumstància, és a dir, a l'energia lliure de Gibbs $G(T, p, N_i)$. Ja sabem que perquè un procés sigui possible, ha de tenir associada una disminució de G. En conseqüència, en l'estat d'equilibri, és a dir, aquell en el qual el sistema ja no sofreix una evolució ulterior si no és que en modifiquem les condicions, G haurà d'atènyer un mínim, de la mateixa forma com en els sistemes aïllats el sistema tendeix vers l'estat de màxima entropia. A T i p constants, doncs, el sistema tendeix vers la mínima energia lliure. La condició de mínim, tal com la de màxim, és que la variació primera, o conjunt de derivades primeres, sigui nul·la. El raonament és anàleg al que hem utilitzat en el paràgraf segon per a estudiar l'equilibri tèrmic en un sistema aïllat. En el nostre cas, dG és donat per

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (\text{II.25})$$

Aquesta relació, que generalitza (II.11), s'obté a partir de l'equació de Gibbs per a U (II.13) i de la definició de G, $G = U + pV - TS$.

Com que ara T i p són constants, $dT = dp = 0$, i (II.25) es redueix, per a cada subsistema α i β , a

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i.$$

Així, l'energia lliure total del sistema, compost per dos sistemes α i β en contacte material, és a dir, amb possibilitat d'intercanviar matèria (fig. II.2), és $G_{\text{total}} = G_\alpha + G_\beta$, i la condició necessària perquè un procés pugui tenir lloc en el sistema és

$$dG_{\text{total}} = dG_\alpha + dG_\beta \leq 0. \quad (\text{II.26})$$

Així, tenim

$$dG_{\text{total}} = \sum_i \mu_{i\alpha} dN_{i\alpha} + \sum_i \mu_{i\beta} dN_{i\beta} \leq 0. \quad (\text{II.27})$$

Si el sistema conjunt és tancat (és a dir, les substàncies poden passar de α a β i recíprocament, però no poden sortir del recipient conjunt), aleshores, per a cada espècie química, el nombre total de mols en α més en β s'ha de conservar (suposem, per ara, que no hi ha reaccions químiques), és a dir $dN_{i\alpha} + dN_{i\beta} = 0$. Per tant, (II.27) es transforma en

$$\sum_i (\mu_{i\alpha} - \mu_{i\beta}) dN_{i\alpha} \leq 0. \quad (\text{II.28})$$

La condició d'equilibri és la igualtat a zero. Com que les variacions de les diferents espècies són independents, queda com a condició d'equilibri

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}. \quad (\text{II.29})$$

Així, la condició d'equilibri de transport de material és anàloga a la d'equilibri tèrmic. En el segon cas, la condició és igualtat de temperatures. En el primer, igualtat de potencial químic de cada espècie a banda i banda de la paret. Això no vol dir que el potencial químic de totes les espècies hagi d'ésser el mateix, sinó que el de cada espècie per separat a la part α ha d'ésser igual al de la mateixa espècie a la part β .

Observem finalment que si $\mu_{i\alpha} \geq \mu_{i\beta}$, aleshores, perquè el procés es pugui dur a terme, cal que $dN_{i\alpha} \leq 0$, és a dir, cal que disminueixi la quantitat d'espècie i a la part α i augmenti a la part β . En altres paraules, si $\mu_{i\alpha} \geq \mu_{i\beta}$, hi haurà un flux o transport d'espècie i des de la part α fins a la part β , és a dir, la matèria circularà de les zones de potencial químic elevat a les de potencial químic baix. Hem demostrat així la nostra afirmació anterior, i ja podem donar per vàlida la idea intuïtiva respecte al potencial químic que havíem enunciat.

La condició (II.29) és extremament fructífera: a partir d'ella es poden obtenir les expressions cèlebres per a la pressió osmòtica, per al descens crioscòpic, per a l'augment ebulloscòpic, per a la pressió de vapor, per a les condicions del punt triple i moltíssims altres resultats que no repetim perquè són coneguts de química o físico-química elemental.

6. EQUILIBRI QUÍMIC

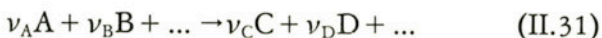
Acabarem aquest capítol considerant el cas d'un sistema en què tenen lloc reaccions químiques. Ara, la matèria, en lloc de passar d'una banda a l'altra i modificar la composició del sistema simplement per entrades o sortides, experimenta transformacions químiques. El problema bàsic a resoldre en aquest sistema és: quina serà la composició del sistema quan la reacció química arribi a l'equilibri? Com variaran aquestes condicions si variem la temperatura T o la pressió p , per exemple?

La resposta és donada pel mateix criteri anterior: la minimització de l'energia lliure de Gibbs G a T i p constants. Això implica, com hem vist, que la variació primera de G sigui nul·la, és a dir, a partir de (II.25) i amb $dT = dp = 0$,

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = 0. \quad (\text{II.30})$$

Ara no considerem el sistema dividit en diverses parts. Això no és necessari ja que els N_i poden variar a causa de la reacció química.

En aquest cas, però, les variacions dN_i no són independents, sinó que estan determinades per l'estequiometria de la reacció química concreta



Això implica que per cada ν_A mols d' A i per cada ν_B mols de B que desapareixen en la reacció, apareixen ν_C mols de C i ν_D mols de D . Aquesta relació es pot expressar de forma matemàtica com

$$\frac{dN_A}{\nu_A} = \frac{dN_B}{\nu_B} = \frac{dN_C}{\nu_C} = \frac{dN_D}{\nu_D} = \dots = d\xi. \quad (\text{II.32})$$

El paràmetre ξ s'anomena grau d'avanç de la reacció, i ens indica, amb una sola quantitat, quants mols de cada espècie han reaccionat. En altres paraules, gràcies al fet que les variacions dN_i de les diferents espècies no són independents, hem pogut simplificar el problema tot reduint els diversos dN_i a una sola magnitud $d\xi$. En l'expressió (II.32) hem considerat

que els coeficients estequiomètrics dels productes (C,D...) són positius, ja que apareix substància C i D quan la reacció té lloc cap endavant, cap a la dreta, i que són negatius els coeficients estequiomètrics dels reactius (A,B...), ja que desapareixen quan la reacció té lloc en el sentit esmentat.

Com que segons (II.32), $dN_i = \nu_i d\xi$, podem escriure (II.30) de la forma

$$\sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = 0. \quad (\text{II.33})$$

Com que ara $d\xi$ és arbitrari, la condició d'equilibri químic és

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (\text{II.34})$$

En el cas de gasos ideals, en què es compleix (II.17) per al potencial químic, aquesta condició ens porta a

$$\sum_i \mu_i^\circ(T) \nu_i + RT \sum_i \nu_i \ln p_i = 0,$$

és a dir, a

$$RT \ln \Pi_i p_i^{\nu_i} = -\sum_i \mu_i^\circ(T) \nu_i$$

o bé, finalment, a

$$\Pi_i p_i^{\nu_i} = K(T). \quad (\text{II.35})$$

Aquesta és la condició habitual d'equilibri químic en reaccions entre gasos ideals, ben coneguda en química elemental, on $K(T)$ és la constant de reacció. Observem que $K(T)$ depèn de la temperatura, i en aquest sentit no és estrictament una constant. El nom de constant de reacció es refereix al fet que no depèn de les concentracions, que són les incògnites que ens preocupen més. Segons (II.35), la constant de reacció $K(T)$ és donada per

$$K(T) = \exp \left[-(1/RT) \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \right]. \quad (\text{II.36})$$

Aquesta relació posa de manifest l'interès de les funcions $\mu_i^\circ(T)$, que determinen la constant d'equilibri.

En els textos elementals de química o físico-química s'expliquen altres possibles maneres d'escriure la condició

Termodinàmica lineal

d'equilibri químic en funció de fraccions molars, de concentracions, etc., i s'estudia la variació de $K(T)$ amb la temperatura. No repetirem aquí tots aquests estudis, sinó que ens limitarem a subratllar que totes les diverses maneres d'escriure la condició d'equilibri són exactament equivalents a la relació general (II.34), la qual pot portar a expressions molt complicades en el cas de sistemes no ideals.

En els capítols d'aplicacions a sistemes biològics dedicarem una atenció especial, gairebé exclusiva, als fenòmens de transport de matèria i de reaccions químiques, en els quals el potencial químic jugarà un paper predominant. És per això que hem dedicat aquest capítol al repàs del potencial químic i de les condicions d'equilibri de transport material i d'equilibri químic.

REFERÈNCIES

- H.B. CALLEN, *Thermodynamics*, Wiley, Nova York, 1960.
H.B. GRAY i G.P. HAIGHT, *Principios básicos de química*, Reverté, Barcelona, 1969.

III. TERMODINÀMICA DE PROCESSOS IRREVERSIBLES

1. INTRODUCCIÓ

Fins ara hem estudiat el criteri que ens indica si, donat un estat inicial i un altre estat qualsevol, el pas del l' esmentat estat inicial al segon estat és possible o no en les condicions a les quals es troba sotmès el sistema. En canvi, no hem estudiat amb quina velocitat es produeix el procés entre els estats, si és possible. Òbviament, aquesta segona informació també té molta importància. En podem posar un exemple pràctic. Perquè una reacció química exotèrmica (és a dir, que desprèn energia) es dugui a terme al més completament possible, en altres paraules, per obtenir d'una certa quantitat de reactius la màxima quantitat possible de productes, convé que tinguin lloc a temperatures baixes. Aquesta és la informació que ens dóna la termodinàmica d'equilibri. Ara bé, a baixes temperatures, la velocitat de reacció és molt petita. A efectes pràctics, industrials, posem per cas, s'arriba doncs a un compromís entre dos factors: el màxim rendiment termodinàmic ens aconsella la menor temperatura possible, mentre que les consideracions cinètiques desaconsellen baixar la temperatura. A la pràctica, per tant, no podem negligir cap de les dues informacions, però la termodinàmica d'equilibri només ens en dóna la primera. És imprescindible passar a l'estudi de factors cinètics. Aquest és un dels objectius de la termodinàmica de processos irreversibles.

Un altre dels seus objectius és l'estudi d'estats estacionaris fora d'equilibri. Ja hem comentat que els sistemes vius es troben fora d'equilibri. L'intercanvi d'ions a través de la membrana cel·lular ens en dóna un bon exemple. El sodi tendeix a entrar a la cèl·lula tant per difusió (la seva concentració és més gran a l'exterior que no pas a l'interior) com per efectes elèctrics (el potencial elèctric interior és menor que l'exterior). Per a mantenir aquesta situació estacionària, la membrana cel·lular disposa d'una bomba de sodi que va expulsant tot el sodi que entra. Si algun inhibidor atura el funcionament de la bomba de sodi, la cèl·lula s'ompliria de sodi fins a arribar a una condició d'equilibri, que estudiarem més endavant. Així doncs, en aquest aspecte tan simple de l'activitat cel·lular, la cèl·lula en repòs no es troba en un estat d'equilibri, sinó en un estat estacionari fora d'equilibri. La diferència entre un estat d'equilibri i un estat estacionari fora d'equilibri rau en el fet que cal subministrar contínuament energia al sistema per tal de mantenir-lo en estat estacionari, mentre que quan l'estat és d'equilibri, no cal subministrar-li cap mena d'energia. L'energia necessària per a mantenir les cèl·lules en els seus estats fora d'equilibri la proporciona el metabolisme cel·lular. Així, una consideració dels estats estacionaris fora d'equilibri és imprescindible per a saber quanta energia necessita la cèl·lula per unitat de temps, i com despèn aquesta energia.

2. SISTEMES DISCONTINUS. PRODUCCIÓ D'ENTROPIA

En aquest capítol estudiarem les idees generals de la termodinàmica lineal de processos irreversibles. En general sabem que la variació d'entropia dS està definida per $dS = dQ_r/T$, on dQ_r és la calor intercanviada entre el sistema i el medi en un procés ideal reversible que porti del estat inicial a l'estat final entre els quals evoluciona en realitat el sistema. Si en lloc d'utilitzar la calor dQ_r en el procés ideal reversible utilitzéssim la calor dQ intercanviada en el procés real, tindríem

$$dS \geq dQ/T = d_e S. \quad (\text{III.1})$$

La igualtat val si el procés real és reversible. Si el procés és irreversible, val la desigualtat. Hem indicat amb $d_e S$ l'intercanvi d'entropia del sistema amb l'exterior. La desigualtat (III.1) es pot escriure

$$dS = d_i S + d_e S \quad (\text{III.2})$$

on $d_i S$ representa l'entropia que s'ha produït en el sistema. Així, l'entropia del sistema pot variar per dos motius: d'una banda, per transport d'entropia a través de les parets del sistema ($d_e S$). Aquest intercanvi pot ésser positiu, si entra entropia de l'exterior, o negatiu, si el sistema cedeix entropia a l'exterior. D'altra banda, per una producció o creació d'entropia a l'interior del sistema ($d_i S$). Aquest darrer terme només pot ésser positiu, segons la segona llei de la termodinàmica. En un procés reversible, $d_i S = 0$, és a dir, la variació d'entropia es deu exclusivament a l'intercanvi amb l'exterior, sense que l'entropia total augmenti. L'únic que passa en aquest cas és que l'entropia canvia de lloc. En un procés irreversible, en canvi, $d_i S \geq 0$. Observem que en un sistema aïllat, en el qual és impossible un intercanvi amb l'exterior, $d_e S = 0$. Aleshores, $dS = d_i S \geq 0$, i recuperem el criteri, que ja coneixem, segons el qual en un sistema aïllat l'entropia només pot créixer.

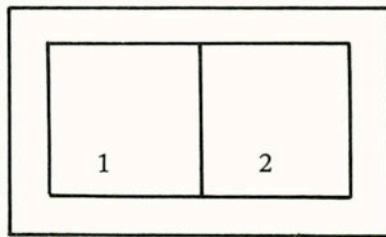


Fig. III.1. Sistema aïllat dividit en dos subsistemes en contacte tèrmic i material (poden intercanviar calor i matèria).

Suposem ara, com en els exemples estudiats en el capítol anterior, el cas d'un sistema aïllat dividit en dos compartiments de volum fix, els quals poden intercanviar energia i matèria (fig. III.1). En aquest cas, com que l'energia interna total és constant, tenim

Termodinàmica lineal

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0$$

i, com que la quantitat total de mols de cada component també és constant (suposem que no hi ha reaccions químiques, sinó tan sols transport), tindrem

$$dN_i = dN_{i1} + dN_{i2} = 0$$

per a totes les components i del sistema. Volem estudiar quins són els processos possibles a l'interior d'aquest sistema aïllat. El criteri, ja ho sabem, és que

$$dS = dS_1 + dS_2 \geq 0.$$

Segons l'equació de Gibbs (II.2) tenim, tal com en els exemples ja citats del capítol anterior,

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 = \\ &[(\partial S_1/\partial U_1 - \partial S_2/\partial U_2)]dU_1 + \Sigma[(\partial S_1/\partial N_{i1} - \partial S_2/\partial N_{i2})]dN_{i1} = \\ &= [(1/T_1 - 1/T_2)]dU_1 - \Sigma_i[(\mu_{i1}/T_1 - \mu_{i2}/T_2)]dN_{i1} \geq 0, \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

on, repetim-ho, hem utilitzat que $dS = (1/T)dU + (p/T)dV - \Sigma_i(\mu_i/T)dN_i$, amb T la temperatura absoluta i μ_i el potencial químic de l'espècie i . Així doncs podem escriure amb una notació més compacta

$$dS = \Delta(1/T)dU_1 - \Sigma_i \Delta(\mu_i/T)dN_{i1} \geq 0 \quad (\text{III.4})$$

on $\Delta(1/T) \equiv (1/T_1) - (1/T_2)$ i $\Delta(\mu_i/T) \equiv (\mu_{i1}/T_1) - (\mu_{i2}/T_2)$.

La condició (III.4) ens expressa de forma matemàtica dos fets molt coneguts: 1) la calor va de calent a fred, ja que si $T_1 > T_2$, aleshores $\Delta(1/T) < 0$ i per tant, $dU_1 < 0$, és a dir, el sistema més calent perd energia en forma de calor, que és cedida al cos més fred. 2) La matèria va de les zones de potencial químic més alt a les de potencial químic més baix, ja que si $\mu_{i1} > \mu_{i2}$, aleshores $\Delta(\mu_i/T) > 0$ i $dN_{i1} < 0$, que significa que el subsistema 1 perd matèria de l'espècie i , la qual és cedida al recipient 2.

Ja és hora de fer aparèixer el temps en aquest llibre. Observem que en termodinàmica d'equilibri el temps no hi té cap

intervenció, fet més aviat excepcional en la física, tret d'alguns altres casos com podria ésser-ho l'estudi de configuracions mecàniques estàtiques. La termodinàmica de processos irreversibles es preocupa, com hem dit, de la velocitat amb què s'esdevenen els processos, i ha de fer intervenir el temps. Com que l'entropia juga un paper central en termodinàmica ens preguntarem, en primer lloc, com varia l'entropia amb el temps. A partir de (III.4) tindrem

$$dS/dt = \Delta(1/T)(dU/dt) - \sum_i \Delta(\mu_i/T)(dN_{i1}/dt) \geq 0 \quad (\text{III.5})$$

Observem que aquesta expressió és una suma de productes, és a dir, és una forma bilineal. Denominarem *fluxos termodinàmics* les derivades temporals

$$J_u = (1/A)(dU/dt) \quad i \quad J_i = (1/A)(dN_{i1}/dt) \quad (\text{III.6})$$

on A és l'àrea transversal del sistema. Un flux indica, doncs, la variació d'una magnitud per unitat d'àrea i de temps. En altres paraules, ens indica, per exemple, quanta energia travessa la superfície de separació entre els dos subsistemes (fig. III.1) per unitat d'àrea i de temps.

Denominarem forces termodinàmiques els desequilibris que produeixen l'existència dels *fluxos dissipatius*. Les forces conjugades als respectius fluxos són

$$X_u = \Delta(1/T) \quad i \quad X_i = -\Delta(\mu_i/T). \quad (\text{III.7})$$

Les forces, com hem dit, indiquen el desequilibri, és a dir, la diferència de temperatures, de potencials químics, etc., entre els dos compartiments del sistema. Com a resposta a aquests desequilibris, sorgeixen els fluxos dissipatius.

La *producció d'entropia* (entropia que es crea per unitat de temps, en aquest cas), donada per (III.5), es pot escriure ara de la forma més compacta

$$dS/dt = A(J_u X_u + \sum_i J_i X_i) \geq 0. \quad (\text{III.8})$$

3. EQUACIONS CONSTITUTIVES

Denominem *equacions constitutives* les relacions entre fluxos i forces termodinàmiques. Aquestes equacions són el centre de la termodinàmica de processos irreversibles, ja que, en relacionar els fluxos (derivades temporals) amb les forces (grau de desequilibri), ens donen la velocitat dels processos en funció del grau de desequilibri. Aquestes equacions constitutives depenen del sistema que estudiem, és a dir, del material que considerem, i, a vegades, de la seva temperatura i composició. La termodinàmica, com a ciència purament macroscòpica, no ens pot indicar exactament com són aquestes equacions, però ens proporciona, mitjançant la segona llei, expressada en la forma (III.8), una informació molt valuosa que ens permet descartar ràpidament les equacions que no satisfacin les restriccions de la segona llei. Això, naturalment, és un gran ajut, ja que ens estalvia perdre molt de temps considerant possibles equacions que no siguin físicament plausibles.

En la termodinàmica clàssica de processos irreversibles, aquestes relacions es consideren lineals. Així doncs, tenim

$$J_u = A_{uu}X_u + \sum_i A_{ui}X_i \quad (\text{III.9})$$

$$J_i = A_{iu}X_u + \sum_j A_{ij}X_j. \quad (\text{III.10})$$

Els coeficients A_{mn} es denominen *coeficients fenomenològics*, i poden ésser constants o bé funció de la temperatura i de la composició del sistema, però no del grau de desequilibri. En la darrera part del llibre estudiarem algunes conseqüències que apareixen quan no es poden negligir els termes no lineals en les equacions fenomenològiques, és a dir, quan hi figuren termes del tipus $X_u X_i$ o bé $X_i X_j$.

Com a exemple senzill d'aquest tipus de lleis podem considerar el cas en què sols hi hagi desequilibri tèrmic. Aleshores, l'equació (III.9) es redueix a

$$\begin{aligned} J_u &= A_{uu} \Delta(1/T) = A_{uu}(1/T_1 - 1/T_2) = (A_{uu}/T_1 T_2)(T_2 - T_1) \\ &= K(T_2 - T_1) \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

on hem definit $K \equiv A_{uu}/T_1 T_2$. Aquesta llei es denomina *lleï de Newton del refredament*, i estableix que el flux de calor és proporcional a la diferència de temperatura.

Si tenim en compte la definició (III.6) de J_u podem escriure (III.11) amb la forma:

$$dU_1/dt = AK(T_2 - T_1).$$

Com que $dU_1 = m_1 c_1 dT_1$, segons la definició de calor específica c_1 per unitat de massa del sistema 1, tenim

$$dU_1/dt = m_1 c_1 (dT_1/dt) = AK(T_2 - T_1). \quad (\text{III.12})$$

Si ara suposem, per simplicitat, que T_2 és constant (imaginem que 1 és un recipient calent mentre que 2 és el laboratori, a temperatura constant), podem integrar fàcilment aquesta equació i obtenim

$$T_1(t) = T_1(0) \exp[-(AK/m_1 c_1)t] \quad (t: \text{temps}). (\text{III.13})$$

Aquesta relació ens descriu la disminució de temperatura d'un objecte calent deixat a refredar en una habitació. Com veiem, la temperatura en disminueix exponencialment. Si fem dos experiments diferents, podem determinar la calor específica c_1 i la constant K , mentre que A (l'àrea del l'objecte) i m_1 (la seva massa) es poden mesurar més o menys fàcilment.

4. RESTRICCIONS DE LA SEGONA LLEI SOBRE LES EQUACIONS CONSTITUTIVES

Si ara introduïm les equacions constitutives (III.9) i (III.10) en la producció d'entropia (III.8), el caràcter positiu d'aquesta darrera imposa una sèrie de restriccions sobre els coeficients A_{mn} . En l'exemple que estàvem estudiant, restringit a la conducció de calor, tindríem

$$dS/dt = A J_u X_u = A A_{uu} X_u^2 \geq 0.$$

Com que X_u^2 és sempre positiu, i A , l'àrea del sistema, també és positiva, el coeficient A_{uu} haurà d'ésser positiu. Això està d'acord amb l'experiència, ja que implica que la constant K de (III.11) és positiva i, per tant, que la calor passa de calent a fred.

Termodinàmica lineal

La introducció de les equacions constitutives en el cas que només es transporti energia i un sol component químic i ens porta a

$$dS/dt = A_{30} [A_{uu}X_u^2 + A_{ii}X_i^2 + (A_{ui} + A_{iu})X_uX_i] \geq 0.$$

Perquè aquesta expressió sigui positiva siguin quins siguin els valors de X_u i de X_i , s'han de complir les relacions

$$A_{uu} \geq 0, \quad A_{ii} \geq 0, \quad A_{uu}A_{ii} \geq A_{ui}A_{iu}. \quad (\text{III.14})$$

La primera d'aquestes condicions és la que hem trobat en el paràgraf precedent. La segona és immediata si hom suposa que $X_u = 0$: en aquest cas, el caràcter positiu de X_i^2 implica que la desigualtat només es pot satisfer si $A_{ii} \geq 0$. La tercera condició expressa que el determinant de l'expressió bilineal ha d'ésser positiu. Aquesta és una de les condicions que ha de satisfer una matriu per a ésser definida positiva. La conclusió és que la segona llei, que ja ens ha suggerit la forma (III.9)-(III.10) de les equacions constitutives, ens fixa a més unes restriccions sobre els seus coeficients, i això és molt avantatjós a la pràctica ja que suposa una gran orientació sobre quines equacions i comportaments seran físicament possibles.

5. RELACIONS D'ONLAGER

El físic Lars Onsager demostrà l'any 1931 que la matriu de coeficients fenomenològics és simètrica. En altres paraules, establí la relació

$$A_{ui} = A_{iu} \quad i \quad A_{ij} = A_{ji} \quad (\text{III.15})$$

per als coeficients dissipatius. Aquest resultat és importantíssim, ja que redueix molt el nombre de coeficients independents. Així, si consideràvem només el transport d'energia i d'una sola espècie química, tindríem les equacions

$$\begin{aligned} J_u &= A_{uu}X_u + A_{ui}X_i, \\ J_i &= A_{iu}X_u + A_{ii}X_i. \end{aligned}$$

En aquestes dues equacions hi ha quatre coeficients (A_{uu} , A_{iu} , A_{ui} , A_{ii}). Segons Onsager, però, $A_{ui} = A_{iu}$, i per tant només queden tres paràmetres independents. Des d'un punt de vista experimental això és important, ja que el mesurament d' A_{ui} ja ens dóna informació sobre A_{iu} i per tant no és en principi necessari recomençar una nova sèrie d'experiments per a mesurar aquest darrer coeficient. Això permet un gran estalvi de temps, i alleugereix molt la feina de l'investigador.

Aquestes relacions, per les quals Onsager rebé uns anys més tard el Premi Nobel de Física, són un dels resultats més importants de la termodinàmica de processos irreversibles. Efectivament, les relacions (III.15) són igualtats, és a dir, ens donen informació exacta, mentre que les consideracions purament termodinàmiques del segon principi només ens poden establir les desigualtats (III.14) que, òbviament, contenen menys informació que no pas una igualtat. Tanmateix, les *relacions d'Onsager* no es poden deduir a partir de consideracions estrictament termodinàmiques, sinó que són imprescindibles consideracions de tipus microscòpic, de mecànica estadística i teoria de fluctuacions. Aquestes idees, més la hipòtesi de reversibilitat dels processos microscòpics en l'equilibri, porten a les relacions de reciprocitat d'Onsager, les quals han estat comprovades experimentalment en mol·tíssimes ocasions i resumeixen diversos resultats utilitzats prèviament en diversos camps, com en química (balanç detallat) o en termoelectricitat. Des d'un punt de vista termodinàmic, hi ha autors que consideren les relacions d'Onsager com un autèntic "quart principi" de la termodinàmica.

6. SISTEMES CONTINUS

Imaginem ara que en lloc d'un sistema dividit en dos compartiments homogenis tenim un sistema en què les variables termodinàmiques varien de forma contínua tot al seu llarg. En aquest cas, en lloc de tenir com a forces termodinàmiques les diferències de temperatures o de potencials químics prendrem com a tals llurs derivades espacials, és a dir, escriurem

$$\Delta(1/T) = (dT^{-1}/dx)dx, \quad \Delta(\mu/T) = [d(\mu T^{-1})/dx]dx, \quad (\text{III.16})$$

Termodinàmica lineal

on suposem que x és la direcció al llarg de la qual varien els valors de les variables termodinàmiques esmentades. La producció d'entropia esdevé ara

$$dS/dt = A dx [J_u (dT^{-1}/dx) - \sum J_i d(\mu_i T^{-1})/dx]$$

però $A dx = dV$, essent dV el diferencial de volum que té per àrea de la base A i per altura dx . Així, si definim $\sigma = (1/dV)(dS/dt)$, la producció d'entropia per unitat de volum i de temps, tenim

$$\sigma = J_u (dT^{-1}/dx) - \sum J_i d(\mu_i T^{-1})/dx. \quad (\text{III.17})$$

Quan les propietats termodinàmiques varien no tan sols segons l'eix de les x sinó també en altres direccions, se substitueix d/dx per l'operador gradient, que és un vector les components del qual són les derivades en les respectives direccions dels eixos, és a dir $\nabla = (d/dx, d/dy, d/dz)$. En aquest llibre només ens referirem a problemes unidimensionals, però cal insistir que la generalització de la teoria al cas tridimensional és immediata.

En el cas continu tenim doncs el següent conjunt de fluxos i de forces:

Forces	Fluxos	
$X_u = dT^{-1}/dx$	J_u	(flux d'energia o calor)
$X_i = -d(\mu T^{-1})/dx$	J_i	(flux de matèria)

(III.18)

Les lleis constitutives i les relacions d'Onsager tenen exactament la mateixa forma que la que hem tractat en el cas de sistemes discontinus. Posant un exemple, escriurem ara la llei corresponent al transport de calor en el cas que es pugui prescindir del transport de matèria. La llei és en aquest cas

$$J_u = A_{uu} (dT^{-1}/dx) = -A_{uu} T^{-2} (dT/dx)$$

on A_{uu} és el coeficient fenomenològic corresponent, que ha d'ésser positiu segons les restriccions de la segona llei. En comparar amb la *lleï clàssica de Fourier (1812) per a la conducció de calor*

$$J_u = -\lambda (dT/dx) \quad (\text{III.19})$$

on λ és la conductivitat tèrmica, podem identificar $\lambda = A_{uu} T^{-2}$, i relacionar així el coeficient fenomenològic amb una variable ben coneguda. Observem de passada com lleis de transport establertes des de fa molts anys queden automàticament englobades en el si de la formulació lineal de la termodinàmica de processos irreversibles, la qual en suggereix en casos més complicats les generalitzacions convenients. Remarquem també que l'estructura de la teoria en el cas continu és exactament la mateixa que en el cas discret, amb només un canvi mínim de definició de forces termodinàmiques. Per acabar, donarem alguns valors de la conductivitat tèrmica, que és una propietat que depèn del material i de la temperatura.

Material	Valors de λ en Watts/metre.grau Kelvin
Coure	365,0 (a uns 20 °C)
Suro	0,05
Aigua	0,06
Aire	0,03
Greix	0,01

En aquesta petita taula podem observar, com a detall més remarcable, la gran diferència de conductivitat entre un bon conductor de la calor i l'electricitat, el coure, i diversos aïllants tèrmics, com el suro, l'aire o el greix animal, emprats en arquitectura o en els animals per a aconseguir una certa independència de la temperatura exterior.

7. MÍNIMA PRODUCCIÓ D'ENTROPIA

En el capítol de termodinàmica d'equilibri hem vist que els sistemes tendeixen a maximitzar l'entropia o a minimitzar l'energia lliure o d'altres potencials termodinàmics segons les condicions a les quals es trobin sotmesos. Prigogine demostrà cap al 1945 que en certes condicions (lleis fenomenològiques lineals, coeficients fenomenològics constants, relacions de reciprocitat d'Onsager), la producció d'entropia en els estats estacionaris és mínima. La importància d'aquest teorema és que permet de tractar en certa manera la producció d'entropia com un potencial termodinàmic fora d'equilibri, per a determinar els estats estacionaris i estudiar llur estabilitat.

D'altra banda, les nombroses restriccions que limiten aquest teorema el fan molt menys general que no pas els resultats clàssics de la teoria d'equilibri. Per ara, hom no coneix cap potencial fora d'equilibri d'una generalitat comparable a la dels potencials d'equilibri, ni es creu que en realitat existeixin tals potencials.

Si representem la producció d'entropia per unitat de temps i volum, σ , en funció de les forces termodinàmiques tindrem un paraboloides com el de la figura III.2, definit per

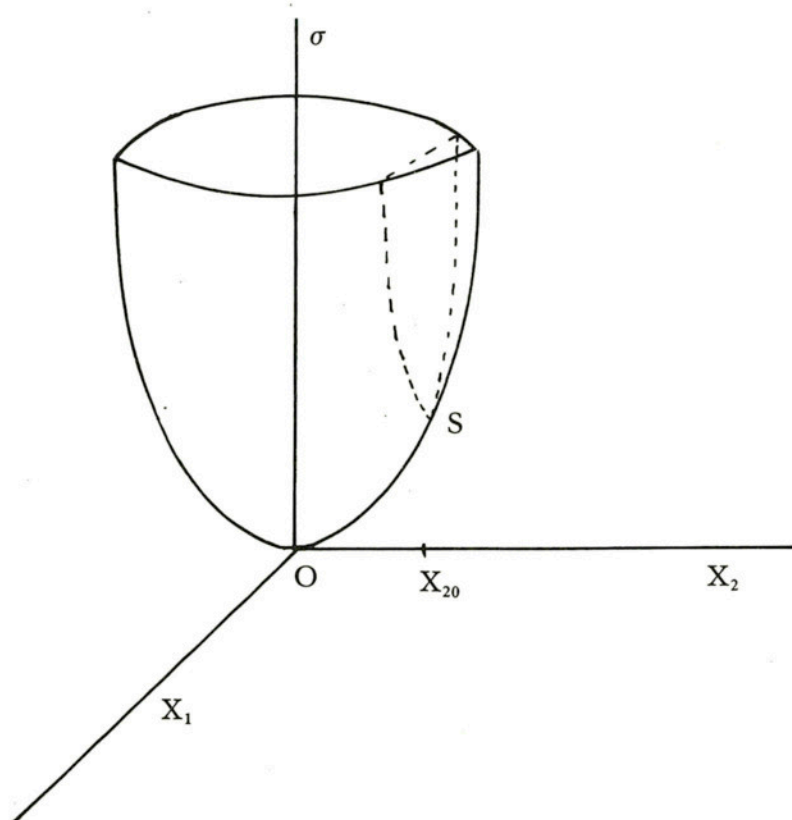


Fig. III.2. Representació de la producció d'entropia en funció del valor de les forces termodinàmiques. Si hom deixa el sistema en llibertat, evoluciona cap a l'estat d'equilibri (origen). Si hom manté un valor fix X_{20} per a la força X_2 , el sistema evoluciona devers l'estat estacionari caracteritzat per la mínima producció d'entropia, corresponent en aquest cas al punt S .

$$\sigma = A_{uu}X_u^2 + A_{ii}X_i^2 + (A_{ui} + A_{iu})X_uX_i. \quad (\text{III.20})$$

Segons el teorema de Prigogine, si no hi ha cap restricció sobre les forces, el sistema tendeix a l'estat de mínima entropia, que, en absència de restriccions, és el que té producció d'entropia nul·la. En aquest cas, el sistema tendeix a l'estat d'equilibri, caracteritzat per $X_u = 0$ i $X_i = 0$. Ara bé, si exteriorment mantenim una de les forces en un valor fix diferent de zero, el sistema no podrà atènyer cap estat d'equilibri, sinó que tendirà vers l'estat estacionari caracteritzat per la mínima producció d'entropia compatible amb la condició fixada (és a dir, el sistema es mourà sobre la paràbola de la figura III.2 fins a quedar-se en el punt S, que és el seu mínim). La condició de mínim en aquest cas és que la derivada de σ respecte a X_i (suposem que mantenim X_u fixat) sigui nul·la. Aquesta derivada és, però,

$$0 = d\sigma/dX_i = 2A_{ii}X_i + (A_{ui} + A_{iu})X_u. \quad (\text{III.21})$$

Ara bé, si es compleixen les relacions d'Onsager (III.15), $A_{ui} = A_{iu}$, (III.21) es pot escriure

$$0 = 2(A_{ii}X_i + A_{iu}X_u) = 2J_i$$

ja que J_i , el flux de matèria, és, segons (III.10), $J_i = A_{ii}X_i + A_{iu}X_u$. Així doncs, l'estat de mínima producció d'entropia es caracteritza per un valor nul del flux de matèria o, en altres paraules, és un estat estacionari pel que fa al transport de matèria.

Diversos autors, entre ells Wagensberg i col·laboradors, a la Universitat de Barcelona, han estudiat calorimètricament el creixement, per exemple, de colònies bacterianes. Si en principi hom suposa, com a hipòtesi simplificadora, que la calor dissipada, o perduda, pel sistema, mesurada mitjançant calorímetres de gran precisió, està directament relacionada amb l'entropia produïda en el sistema per creixement i per diferenciació, els resultats calorimètrics porten a una etapa de creixement molt ràpid de la producció d'entropia, que arriba fins a un màxim i disminueix després fins a un cert valor mínim, positiu, naturalment, on el sistema resta en estat estacionari. En aquest darrer, la colònia ja no creix: ha arribat al màxim de la seva capacitat i es limita a mantenir-se. Una interpretació d'aquest fenomen és que a escala global i en una

Termodinàmica lineal

època en què ja no es produeixen grans canvis i creixements, el sistema pot ésser descrit mitjançant lleis lineals i tendeix vers la mínima producció d'entropia. Ja veurem, efectivament, que els estats de repòs de les cèl·lules, per exemple, es poden interpretar com a estats estacionaris descrits per lleis lineals. Ara bé, les fases actives d'excitació o multiplicació semblen caure fora de l'abast del comportament purament lineal. Estudiarem alguns exemples dels fenòmens no lineals a la darrera part del llibre.

REFERÈNCIES

- S.R. DE GROOT i P. MAZUR, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North Holland, Amsterdam, 1962.
- P. GLANSDORFF i I. PRIGOGINE, *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley, Nova York, 1971.

APLICACIONES DE LA TEORIA LINEAL

IV. DIFUSIÓ I SEDIMENTACIÓ

1. INTRODUCCIÓ

Un dels problemes més importants en biofísica és el transport de matèria. Les cèl·lules adquireixen substàncies (aliments, per exemple) que en el metabolisme són reduïdes a detritus o bé a substàncies que emmagatzemen energia. Els detritus s'han d'expulsar i les substàncies que emmagatzemen energia s'han de distribuir on aquesta energia faci falta. La cèl·lula es troba en una situació dinàmica: ha de menjar cada dia, encara que passi el dia en repòs. El transport de matèria no és important tan sols al nivell cel·lular sinó al nivell dels teixits, d'una banda, i, de l'altra, al del transport d'organismes en medis fluids. Per tot això, l'estudi del transport de matèria és important en fisiologia (cel·lular, animal, vegetal) i en ecologia. En aquest capítol estudiem el fenomen de difusió isotèrmica en absència de membranes, és a dir, en el si d'un fluid a temperatura constant. En el capítol següent estudiarem el transport de matèria a través de membranes passives.

2. PRODUCCIÓ D'ENTROPIA. LLEI DE FICK

Al capítol anterior hem obtingut la producció d'entropia en un sistema continu. Si la temperatura i la pressió són cons-

Aplicacions de la teoria lineal

tants i només la concentració de les substàncies varia amb la posició, la producció es redueix a

$$\sigma = -J_i(d\mu_i/dx)/T \geq 0 \quad (\text{IV.1})$$

com es pot veure immediatament a partir de (III.17). Tal com hem fet en el capítol anterior en el cas de transport d'energia tèrmica, suposarem que el flux J_i és donat per

$$J_i = -A_{ii}T^{-1}(d\mu_i/dx) \quad (\text{IV.2})$$

on, segons la segona llei, el coeficient A_{ii} és positiu. En un sistema ideal, el potencial químic es relaciona amb la concentració mitjançant (II.20) i per tant, a temperatura i pressió constants, tindrem

$$d\mu_i/dx = (RT/c_i)(dc_i/dx), \quad (\text{IV.3})$$

essent c_i la concentració (en mols per volum) de la substància i . Així (IV.2) esdevé

$$J_i = -(A_{ii}R/c_i)(dc_i/dx) = -D(dc_i/dx). \quad (\text{IV.4})$$

Aquesta relació defineix D , el denominat *coeficient de difusió*, de molta importància en molts problemes de biofísica. Aquesta llei

$$J_i = -D(dc_i/dx) \quad (\text{IV.5})$$

és denominada *lei de Fick*, en honor del seu descobridor, un fisiòleg (1855). La variació de la concentració amb el temps és donada per

$$\partial c_i / \partial t = -dJ_i/dx = D\partial^2 c_i / \partial x^2. \quad (\text{IV.6})$$

Aquesta és la cèlebre equació de difusió, en la qual $c_i(t,x)$ és una funció de dues variables: el temps i la posició. Aquesta és una altra diferència entre sistemes continus i discrets, en els quals el flux J_i es relaciona directament amb la variació de c_i respecte al temps, sense necessitat de cap derivada respecte a l'espai. L'origen de la derivada és que hem de restar el flux que entra per x , $J_i(x)$, i el que surt per $x + dx$, $J_i(x + dx)$: la diferència entre aquests dos fluxos, el d'entrada i el de sortida, és

$$\begin{aligned}(dc_i/dt)dV &= AJ_i(x) - AJ_i(x + dx) = AJ_i(x) - A[J_i(x) + (dJ_i/dx)dx] \\ &= -(dJ_i/dx)Adx\end{aligned}$$

com havíem dit a (IV.6), on ara $dV = Adx$, és el diferencial de volum.

En la nostra anàlisi, suposarem que el dissolvent està en repòs i que tenim un sol solut. El seu flux de difusió serà el seu moviment relatiu respecte al del dissolvent.

3. DIFUSIÓ EN UN CAMP GRAVITATORI. RELACIÓ D'EINSTEIN

Hem vist que en un camp gravitatori el potencial químic (II.20) es modifica, amb addició de l'energia potencial gravitacional per mol. La condició d'equilibri perquè no hi hagi flux de difusió és $d\mu_i/dx = 0$, on ara suposem que x és l'eix vertical. A partir de (II.20) i de la modificació introduïda en el darrer sumand de (II.22) podem escriure aquesta condició en la forma

$$c(x) = c(0) \exp(-M_i'gx/RT) \quad (IV.7)$$

on $c(0)$ és la concentració de i en un nivell que prenem com a referència, i $c(x)$ és la concentració a un altre nivell a una altura x sobre el de referència. M_i' és la massa molar aparent de la substància i que té en compte la força d'Arquímedes del fluid dissolvent sobre les molècules del solvent [vegeu (IV.9)], g l'acceleració de la gravetat, R la constant dels gasos i T la temperatura absoluta. La relació (IV.7), molt important, ens dóna la distribució de concentracions amb l'altura en una situació d'equilibri. Això posa en evidència una vegada més l'interès del potencial químic, en aquest cas en la seva expressió (II.22), a partir del qual hom obté de forma tan immediata, per simple integració, la condició d'equilibri.

A continuació, buscarem aquesta distribució d'equilibri d'una forma menys directa, però que ens permetrà arribar a una sèrie de resultats molt útils i que ens relacionarà el problema de la difusió amb el de la sedimentació, i ens farà com-

Aplicacions de la teoria lineal

prendre com s'arriba a la distribució d'equilibri (IV.7) com a compromís entre aquests dos fenòmens.

Hem de recordar en primer lloc que una partícula petita que cau lentament en un fluid experimenta una força de resistència al seu moviment proporcional a la seva velocitat, és a dir

$$\vec{F}_r = -\alpha \vec{v}. \quad (\text{IV.8})$$

En el cas que la partícula sigui una esfera de radi r i que el fluid en el qual es mou tingui una viscositat η , el coeficient α val, segons la famosa llei de Stokes, $\alpha = 6\pi\eta r$.

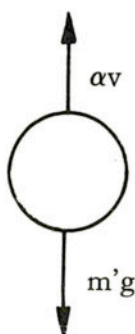


Fig. IV.1. Esfera en un fluid, sotmesa a la força de la gravetat (pes aparent, $m'g$ = pes real menys força d'Arquímedes) i a la força de resistència hidrodinàmica, proporcional a la velocitat (αv).

En segon lloc, recordarem que, pel principi d'Arquímedes, la massa aparent d'una partícula de massa real m i de densitat ρ_0 en un fluid de densitat ρ val

$$m' = m[1 - (\rho/\rho_0)]. \quad (\text{IV.9})$$

Això ens expressa que la partícula rep una força de sustentació oposada a la de la gravetat i igual al pes del fluid desallotjat.

Un cop recordats aquests resultats elementals, suposarem que la partícula es mou en un camp gravitatori. En aquest cas, la segona llei de Newton s'escriu

$$m(dv/dt) = m'g - \alpha v. \quad (\text{IV.10})$$

Quan la velocitat sigui petita, la força de resistència serà negligible i la partícula s'anirà accelerant. A mesura que la velocitat creixi, augmentarà la força de resistència, fins que finalment s'arribarà a una certa velocitat (velocitat de sedimentació) per a la qual la força de resistència serà igual al pes aparent. Com que en aquest cas la suma de forces serà nul·la, la partícula ja no s'accelerarà més i continuarà sedimentant-se amb velocitat uniforme, donada per la condició $dv/dt = 0$, és a dir, per

$$v_{\text{sed}} = (m'/\alpha)g. \quad (\text{IV.11})$$

En el cas particular de boles esfèriques tenim

$$v_{\text{sed}} = \frac{(4/3)\pi r^3(\rho_o - \rho)g}{6\pi\eta r} = (2/9)(r^2/\eta)(\rho_o - \rho)g. \quad (\text{IV.12})$$

Aquesta fórmula ens fa veure com les partícules més grans cauen més de pressa, per una banda, i, per altra, que com més gran és la viscositat, més lentament se sedimenten les partícules. Les dues observacions són intuïtives i estan en bon acord amb l'experiència. En molts casos, en problemes d'ecologia (sedimentació de plàncton), cal utilitzar no la viscositat molecular, sinó la turbulenta, unes mil vegades superior i cal tenir en compte efectes electrostàtics deguts a la càrrega elèctrica de les partícules considerades.

Així, degut al fenomen de sedimentació, les partícules s'aniran acumulant al fons del recipient. Apareixerà doncs una diferència de concentracions: un flux de difusió cap amunt que s'anirà fent cada vegada més intens, a mesura que s'acumulin partícules en el fons, fins a contrarrestar exactament el flux de sedimentació. S'arribarà d'aquesta manera a una situació estacionària en la qual el flux descendent de sedimentació, donat per

$$J_{\text{sed}} = c v_{\text{sed}}$$

serà igual al flux de difusió cap amunt, donat per

$$J_{\text{dif}} = -D(dc/dx).$$

Aplicacions de la teoria lineal

En igualar aquests dos fluxos obtenim una equació per a la distribució estacionària de concentracions en equilibri:

$$c v_{\text{sed}} = -D(dc/dx). \quad (\text{IV.13})$$

Aquesta equació és d'integració immediata i porta a

$$c(x) = c(0) \exp(-v_{\text{sed}}x/D) \quad (\text{IV.14})$$

on, tal com a (IV.7), $c(0)$ és la concentració en un nivell de referència i $c(x)$ la concentració en un nivell a altura x sobre del de referència. Com que les distribucions (IV.7) i (IV.14) descriuen exactament la mateixa situació física, han d'ésser idèntiques. En comparar-les ambdues arribem a la identificació

$$D = kT/\alpha, \quad (\text{IV.15})$$

on k és la constant de Boltzmann ($k = R/N$), quocient entre la constant dels gasos ideals i el nombre d'Avogadro, i on hem tingut present la relació (IV.11) i que la massa molar M és $M = Nm$. Aquesta relació, de gran importància, fou obtinguda per Einstein l'any 1905 (el mateix any en què formulà la teoria de la relativitat). Per a comprendre'n clarament la importància, la podem escriure per al cas de partícules esfèriques. Tenim així, segons la llei de Stokes ($\alpha = 6\pi\eta r$),

$$D = kT/6\pi\eta r. \quad (\text{IV.16})$$

Aquesta fórmula explicita de manera ben clara com depèn el coeficient de difusió D , tan important, de la temperatura, del dissolvent (viscositat) i del solut (radi de les partícules). La seva informació és fàcil de copsar intuïtivament. Com més grans són les partícules, més els costa de moure's i més lentament es difonen. El mateix passa com més gran és la viscositat del dissolvent, que dificulta el moviment de les partícules. En canvi, la temperatura absoluta, relacionada amb l'agitació tèrmica, afavoreix una difusió ràpida. En general, les partícules d'interès en biofísica són macromolècules o microorganismes dels quals desconexem el radi o la massa (i fins i tot, en general, la forma!). Si suposem que són més o menys esfèriques, la relació d'Einstein (IV.16) ens permet calcular-ne el

radi, a partir de la mesura dels coeficients de difusió D , de viscositat η i de la temperatura absoluta T .

Observem que si les molècules fossin globulars i de densitat constant, llur massa seria proporcional al volum, és a dir, a r^3 , o, en altres paraules, si invertíssim la relació, tindríem que el radi r seria proporcional a l'arrel cúbica de la massa m de les molècules, i per tant, segons (IV.16).

$$D \sim 1 / \sqrt[3]{m}.$$

Així, les molècules més pesades tenen constants de difusió més petites, tal com es pot observar en els resultats de les taules IV.1 i 2.

TAULA IV.1

Coeficients de difusió de diverses molècules en aigua (20 °C)

Molècula	M(grams/mol)	D(cm ² /segon)
oxigen	32	$1,0 \cdot 10^{-5}$
urea	60	$1,1 \cdot 10^{-5}$
glucosa	180	$6,7 \cdot 10^{-6}$
ribonucleasa	13.683	$1,2 \cdot 10^{-6}$
hemoglobina	68.000	$6,9 \cdot 10^{-7}$
DNA	6.000.000	$1,3 \cdot 10^{-8}$

TAULA IV.2

Coeficients de difusió de diverses molècules en aire
(20 °C, $p = 1$ atm)

Molècula	D(cm ² /segon)
aigua	0,239
oxigen	0,178
anhídrid carbònic	0,139

La fórmula d'Einstein es modifica quan la dissolució és concentrada, perquè en aquest cas hi ha interaccions hidrodinàmiques entre les diverses molècules, ja que no es mouen en un líquid totalment quiet, sinó alterat pel moviment de les

Aplicacions de la teoria lineal

altres molècules. La relació d'Einstein pren llavors una forma del tipus

$$D = (kT/\alpha)(1 + B_1c + B_2c^2)(1 + D_1c)^{-1}. \quad (\text{IV.17})$$

En general, D disminueix quan c , la concentració, augmenta, i, sovint, aquesta disminució és lineal:

$$D = D_0(1 - kc)$$

essent D_0 la constant de difusió a molt baixa concentració, donada per (IV.15). Si, a més, hi ha altres tipus d'interaccions entre les molècules (elèctrica, magnètica...), la modificació de la relació d'Einstein és molt més profunda.

4. DIFUSIÓ I MOVIMENT BROWNIÀ

Una partícula de pol·len, o qualsevol partícula molt petita, en general, suspesa en un fluid experimenta un moviment erràtic incessant. Aquesta observació, deguda al botànic Brown, resultà durant anys una paradoxa per als físics. Es tractava d'un mòbil perpetu? Fou Einstein qui en donà l'explicació definitiva. Aquest moviment és, pura i simplement, una manifestació visible de l'agitació molecular que, segons un teorema —teorema d'equipartició de l'energia— la partícula en suspensió comparteix amb les molècules del fluid, essent



Fig. IV.2. Trajectòria d'una partícula en el moviment brownià.

contínuament copejada per elles en totes direccions, impulsada, frenada, desviada, accelerada...

A partir del seu estudi, Einstein arribà a demostrar que, en terme mitjà, la desviació Δx de cada partícula respecte a la seva posició inicial satisfà la relació

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt \quad (\text{IV.18})$$

on D és el coeficient de difusió i t el temps. La barra horitzontal indica terme mitjà sobre les diverses partícules brownianes. Per observar l'extraordinari d'aquesta fórmula, recordem que si el moviment fos rectilini i uniforme, la desviació o espai recorregut seria proporcional al temps, i no a l'arrel quadrada del temps com a (IV.18). Aquesta disminució del quocient entre l'espai i el temps és lògica, ja que la molècula avança aleatòriament endavant i endarrera, en lloc d'anar sempre cap endavant.

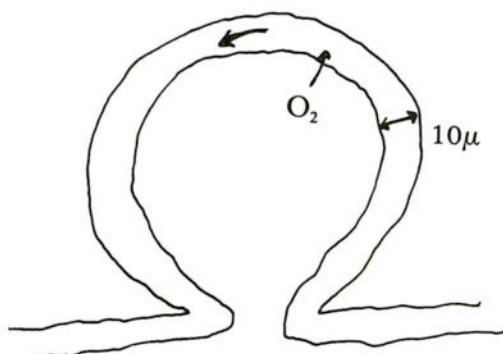


Fig. IV.3. Capil·lar a la paret d'un alvèol pulmonar.

La informació d'aquesta fórmula es pot utilitzar en alguns exemples tan curiosos com el del càlcul de la velocitat de la sang en els alvèols pulmonars. Amb quina velocitat ha de circular la sang perquè l'intercanvi de gasos, oxigen i anhídrid carbònic principalment, amb l'aire dels pulmons sigui òptim? Si la sang va massa de pressa, no té temps d'intercanviar els gasos. Si va massa lentament, es produeix una pèrdua de temps innecessària.

Per tal de trobar el temps que tarda a difondre's l'oxigen a la sang, tenim en compte que la paret alveolar és molt fina

Aplicacions de la teoria lineal

(unes $0,2\mu$) i que el radi dels capil·lars alveolars és del l'ordre de 5μ . El temps que l'oxigen tarda a difondre's a la sang serà, segons (IV.18) i el valor de D de la taula IV.1,

$$t \sim \overline{\Delta x^2}/2D \sim r^2/2D = (5 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^2 / 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{segon} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ s} \sim 0,01 \text{ s};$$

per tant, el temps de trànsit de la sang pel capil·lar en contacte amb l'alvèol ha de ser d'aquest ordre.

A la pràctica, la velocitat de la sang als capil·lars és d'uns $0,1 \text{ cm/s}$, i el capil·lar a l'alvèol té una longitud típica de $100\mu = 0,01 \text{ cm}$, de manera que el temps de trànsit és en realitat de $0,1 \text{ s}$, suficient doncs per a fer un bon intercanvi, i prou breu per a no entretenir-se excessivament i assegurar un bon rendiment de transport. Veiem doncs com el coneixement del coeficient de difusió i d'aquestes poques relacions elementals ens descobreix equilibris i harmonies insospitades en el ritme dels processos fisiològics. No cal dir que càlculs d'aquest tipus es podrien aplicar, per exemple, al funcionament dels ronyons o d'altres òrgans.

5. DIFUSIÓ I ULTRACENTRIFUGACIÓ

El procés de sedimentació en el camp gravitatori és, per a partícules molt petites, extremadament lent. Per a accelerar aquest procés i convertir-lo en una tècnica d'interès experimental, hom aprofita els camps de l'acceleració centrífuga en lloc de la gravitatòria. Així, el valor de g , l'acceleració de la gravetat, pot ésser substituït per $\omega^2 R$, essent R el radi de gir i ω la velocitat angular de gir. Un valor típic de R és uns 6 cm , i això dona per a l'acceleració centrífuga

$$a_c = \omega^2 R = (0,24 \text{ seg}^2 \text{ f}^2) g \quad (\text{IV.19})$$

amb g l'acceleració de la gravetat i f el nombre de revolucions per segon. Quan $f = 10 \text{ revol/seg}$, $\omega^2 R = 24 g$; quan $f = 10^3 \text{ revol/seg}$, $\omega^2 R = 240.000 g$. Així, amb màquines que girin prou ràpidament podem aconseguir acceleracions molt superiors a la de la gravetat i, com que la velocitat de la sedimentació, donada per (IV.12), és proporcional a l'acceleració, el

procés de sedimentació es fa molt més ràpid i eficaç. La ultracentrifugació es desenvolupa com a tècnica experimental cap als anys 1920, especialment per obra de Svedberg i el seu grup. Avui dia, és emprada com a tècnica d'anàlisi i de separació de diferents substàncies, pel fet que la velocitat de sedimentació depèn, com hem vist a (IV.12), de les dimensions de les partícules i, com a conseqüència, en córrer més les unes que les altres, es van separant i diferenciant en el curs del procés de sedimentació.

La velocitat de sedimentació és ara, segons (IV.9) i (IV.11) i (IV.15)

$$v_{\text{sed}} = (D/kT)m[1 - (\rho/\rho_0)]\omega^2 R, \quad (\text{IV.20})$$

on hem tingut en compte que $D/kT = 1/\alpha = 1/6\pi\eta r$, segons Einstein (IV.16), que ρ és la densitat del líquid i ρ_0 la de la partícula que sedimenta, η la viscositat del líquid i r el radi de la partícula, i que en lloc de g com en (IV.11) i (IV.12) aquí cal utilitzar l'acceleració centrífuga $a_c = \omega^2 R$.

Hom acostuma a definir el *coeficient de sedimentació* com

$$S \equiv v_{\text{sed}}/\omega^2 R = (D/kT)[1 - (\rho/\rho_0)]m. \quad (\text{IV.21})$$

Segons podem veure, S només depèn de la molècula que sedimenta, de la temperatura i de la densitat de la dissolució. Si multipliquem i dividim pel nombre d'Avogadro obtenim

$$S = (D/RT)[1 - (\rho/\rho_0)]M \quad (\text{IV.22})$$

on ara $M = mN_A$ és la massa molar (m és la massa molecular) i $R = kN_A$ és la constant dels gasos ideals. Veiem també que S té dimensions de temps, essent els seus valors típics de l'ordre de 10^{-13} segons, ja que $M \sim 10^5$ grams/mol, $D \sim 10^{-7}$ cm²/s, $T \sim 300$ K, $R = 8,31 \cdot 10^7$ ergs/mol K, $1 - (\rho/\rho_0) \sim 0,25$ i S , doncs,

$$S \sim \frac{10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot 10^5 \text{ g}}{2,5 \cdot 10^{10} \text{ g cm}^2/\text{s}^2} \sim 0,25 \cdot 10^{-13} \text{ s}.$$

El valor $S = 10^{-13}$ segons és denominat Svedberg i hom el pren com a unitat dels coeficients de sedimentació. Un coeficient de sedimentació de 5,3 svedbergs vol dir doncs que $S = 5,3 \cdot 10^{-13}$ s. Veiem que si $S = 3,6$ i si $\omega^2 R = 10^5$ g, aleshores la velocitat de

Aplicacions de la teoria lineal

sedimentació valdria uns $3,6 \cdot 10^{-5}$ cm/s i caldria fer girar una hora la centrifugadora a aquest gran valor de l'acceleració centrífuga per a produir un desplaçament de 10^{-1} cm de les molècules! Això ens dóna una idea de l'extrema lentitud dels processos de difusió i sedimentació, fins i tot en centrifugadores.

Molt sovint hom empra (IV.22) per a calcular la massa molar a partir del coeficient de difusió i de les densitats i del coeficient de sedimentació, ja que

$$M = (RT/D)S \rho_o (\rho_o - \rho)^{-1}. \quad (\text{IV.23})$$

La densitat de les partícules es determina aproximadament com la inversa del volum específic de les molècules del solut, el qual es pot obtenir com l'increment del volum d'una dissolució diluïda en afegir-li un gram de solut sec. Aquest és en general el factor més problemàtic de trobar, mentre que els altres, D , T , S i ρ_o són gairebé immediats. Acabem aquest capítol amb una taula on es recullen algunes dades relacionades amb el problema de sedimentació en ultracentrifugadores.

TAULA IV.3
Alguns paràmetres que intervenen en l'estudi
de la centrifugació

Molècula	$1/\rho_o$ (cm ³ /gram)	S (sved- bergs)	$D(10^{-7}$ cm ² /s)	M (grams/ mol)
Mioglobina	0,741	2,04	11,3	16.900
Lactoglobulina	0,751	3,12	7,3	41.500
Ovalbúmina	0,749	3,55	7,8	44.000
Hemoglobina	0,749	4,41	6,3	68.000

REFERÈNCIES

- F.M.H. VILLARS i G.B. BENEDEK, *Physics with illustrative examples from medicine and biology*, vol. 2, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1974.
- A. KATCHALSKY i P.F. CURRAN, *Nonequilibrium Thermodynamics in biophysics*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1965 (capítol 10).

V. TRANSPORT PASSIU EN MEMBRANES

1. INTRODUCCIÓ

Les membranes, tant a nivell cel·lular com histològic, representen un paper important en biologia, i existeixen monografies dedicades exclusivament a aquest tema. En les membranes biològiques hi ha diversos tipus possibles de transport: el purament passiu, degut a difusió i a diferències de pressions, el facilitat i l'actiu. Des d'un punt de vista biològic els dos darrers són, és clar, els més interessants. Dedicarem el capítol setè a estudiar el transport actiu i en aquest estudiarem el transport estrictament passiu. El nostre objectiu concret serà la descripció d'una membrana permeable en termes d'un mínim de paràmetres que la caracteritzin completament. Ens limitarem a un sol solut i un sol dissolvent, i a soluts no electrolítics. Tot i això, el tema no manca ni molt menys d'interès, ja que situa els conceptes fonamentals en l'estudi del fenomen de transport en membranes.

2. PRODUCCIÓ D'ENTROPIA

Hem vist en el capítol tercer (III.8), que la producció d'entropia en un sistema isotèrmic en el qual l'únic procés irreversible sigui el transport de material, té la forma

$$\sigma = - \sum_i J_i T^{-1} \Delta \mu_i. \quad (V.1)$$

Si considerem un sol solut en un sol dissolvent, aquesta expressió es redueix a

$$-T\sigma = J_s \Delta \mu_s + J_w \Delta \mu_w, \quad (V.2)$$

on J_s és el flux de solut i J_w el de dissolvent. Observem que tractem ara les equacions d'un problema discret, ja que considerem que la membrana divideix el sistema conjunt en dos subsistemes que, en bones condicions d'agitació, es poden considerar com a pràcticament homogenis.

En principi podríem treballar directament amb aquests fluxos, però és molt més freqüent treballar en funció del flux total de volum a través de la membrana, J_v , i de la velocitat del solut respecte al dissolvent, J_D , definits respectivament:

$$J_v = J_w \bar{V}_w + J_s \bar{V}_s \quad (V.3)$$

$$J_D = v_s - v_w \quad (V.4)$$

on $\bar{V}_s$ i $\bar{V}_w$ són els volums molars parcials del solut i del dissolvent, i v_s i v_w llurs respectives velocitats. Per passar d'uns fluxos a uns altres i veure la conveniència d'aquesta transformació recordarem que

$$\mu_w = \mu_w^o(T) + \bar{V}_w p + \mu_w^c \quad \text{amb} \quad \mu_w^c = RT \ln c_w \quad (V.5)$$

on $\mu_w(T)$ és tansols funció de T i on p és la pressió i c_w la concentració de dissolvent. Així doncs,

$$\Delta \mu_w = \bar{V}_w \Delta p + \Delta \mu_w^c = \bar{V}_w \Delta p - \bar{V}_w \Delta \pi. \quad (V.6)$$

Recordem que Δ indica la diferència dels valors de la magnitud corresponents a banda i banda de la membrana. La lletra π indica la pressió osmòtica. Així, ens queda

$$\Delta \mu_w = \bar{V}_w (\Delta p - \Delta \pi). \quad (V.7)$$

Recordem, efectivament, que la pressió osmòtica és la diferència de pressió que hi ha d'haver entre els dos compartiments separats per una membrana semipermeable per tal que

no hi hagi flux de dissolvent, és a dir, per tal que el potencial químic del dissolvent sigui el mateix en els dos compartiments. Tal com podem veure a (V.7), quan la diferència de pressions Δp és igual a la diferència de pressions osmòtiques, el potencial químic del dissolvent és efectivament el mateix a la dreta que a l'esquerra de la membrana, ja que llavors $\Delta \mu_w = 0$.

Anàlogament, per al solut tenim

$$\Delta \mu_s = \bar{V}_s \Delta p + \Delta \mu_s^c \quad (\text{V.8})$$

on $\Delta \mu_s^c$ és la part del potencial químic que depèn de la concentració. En aquest cas no podem relacionar $\Delta \mu_s^c$ amb la pressió osmòtica, en la qual només ens referim al potencial químic del dissolvent, però no del solut. Per a major comoditat en l'escriptura, definirem una concentració mitjana de solut $\bar{c}_s$ com

$$\Delta \mu_s^c \equiv (1/\bar{c}_s) \Delta \pi \quad (\text{V.9})$$

on π és la pressió osmòtica definida per la relació (V.7). Així, doncs,

$$\Delta \mu_s = \bar{V}_s \Delta p + (1/\bar{c}_s) \Delta \pi. \quad (\text{V.10})$$

El significat de la relació (V.9) es pot entendre si recordem que, en condicions ideals, $\Delta \pi = RT(c_{s1} - c_{s2})$ i que $\Delta \mu_s^c = RT(\ln c_{s1} - \ln c_{s2})$ i que per tant

$$\bar{c}_s = (c_{s1} - c_{s2})(\ln c_{s1} - \ln c_{s2})^{-1}.$$

Quan $c_{s1}/c_{s2} \approx 1$, podem desenvolupar $\ln x = 2(x - 1)(x + 1)^{-1}$ i

queda $\bar{c}_s = \left(\frac{1}{2}\right) (c_{s1} + c_{s2})$ que, efectivament, és la concentració mitjana, o terme mitjà de les concentracions a dreta i

esquerra. En circumstàncies no ideals, $\bar{c}_s$ no és exactament la mitjana aritmètica de les concentracions, però hi està relacionat de forma més o menys directa.

En introduir a (V.2) les expressions explícites (V.7) i (V.10) queda

$$-T\sigma = (J_w \bar{V}_w + J_s \bar{V}_s) \Delta p + (J_s / \bar{c}_s - \bar{V}_w J_w) \Delta \pi. \quad (\text{V.11})$$

Aplicacions de la teoria lineal

Ara bé, si $c_w \bar{V}_w \approx 1$, és a dir, si la fracció de volum de l'aigua és pràcticament la unitat, o, en altres paraules, en el cas d'una gran dilució, tenim

$$J_s/\bar{c}_s - J_w \bar{V}_w \approx (J_s/\bar{c}_s) - (J_w/\bar{c}_w) = \bar{c}_s v_s/\bar{c}_s - \bar{c}_w v_w/\bar{c}_w = v_s - v_w. \quad (V.12)$$

En aquesta igualtat hem tingut en compte que $J_w = \bar{c}_w v_w$ i que $J_s = \bar{c}_s v_s$, és a dir, que, en termes generals, el flux és la concentració per la velocitat.

Obtenim després de totes aquestes transformacions la següent expressió per a la producció d'entropia en termes de J_v i J_D definits a (V.3) i (V.4):

$$-T\sigma = J_v \Delta p + J_D \Delta \pi. \quad (V.13)$$

Com el lector pot apreciar, aquest paràgraf ha estat bàsicament formal. Si no l'ha entès en tot detall, no s'hi preocupi: ja l'entendrà quan li convingui. En tot cas, no ha estat un caprici, sinó una conveniència que en la resta del capítol tindrem ocasió d'apreciar.

3. EQUACIONS FENOMENOLÒGIQUES

Les equacions fenomenològiques que descriuen la resposta de la membrana són, d'acord amb els conceptes de la teoria termodinàmica que hem presentat fins aquí,

$$J_v = L_p \Delta p + L_{pd} \Delta \pi \quad (V.14)$$

$$J_D = L_{dp} \Delta p + L_d \Delta \pi \quad (V.15)$$

i les relacions de reciprocitat d'Onsager estableixen que $L_{pd} = L_{dp}$. Veiem en aquest cas un exemple de la utilitat d'aquestes relacions: la membrana, que en principi quedaria caracteritzada per quatre paràmetres, només en necessita tres per a la seva descripció. Els coeficients fenomenològics d'aquestes equacions són L_p , o *coeficient de filtració*, que representa la velocitat del fluid per unitat de diferència de pressió entre els dos costats de la membrana; L_{dp} , o *coeficient d'ultrafil-*

tració, indica el moviment del solut respecte al dissolvent induït per pressió mecànica; L_{pd} , o *coeficient de flux osmòtic*, avalua el flux de volum que travessa la membrana en resposta a una diferència de concentracions (o pressions osmòtiques) i L_d , o *coeficient de permeabilitat*, que és el més usual dels coeficients i indica el moviment de solut respecte al dissolvent degut a la desigualtat de concentracions (o pressions osmòtiques: recordem que són aproximadament proporcionals les unes a les altres) entre les dues bandes de la membrana.

Els coeficients creuats tenen importància especial quan s'estudia la pressió osmòtica en membranes no totalment impermeables al solut, en el qual cas el sistema no arriba a una pressió osmòtica constant, sinó que aquesta, un cop arribada a un cert màxim, va disminuint com a conseqüència de la fuga de solut i de la consegüent disminució de la diferència de concentracions de solut als dos costats de la membrana (fig. V.1).

Per a una membrana semipermeable ideal, el flux de solut és estrictament nul sigui quin sigui el valor de les forces ter-

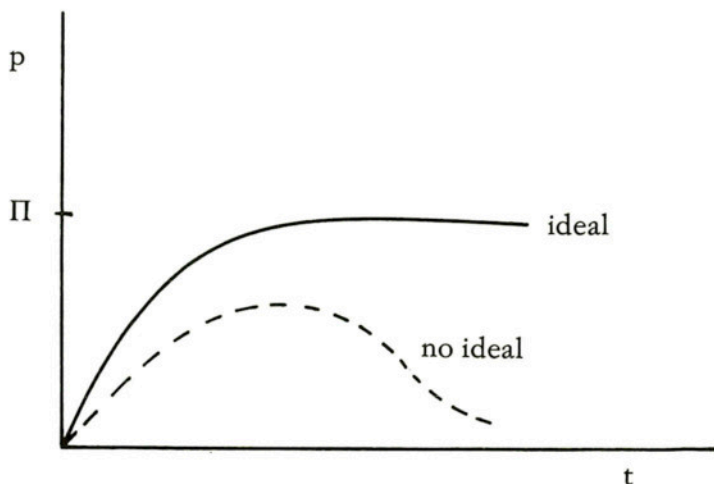


Fig. V.1. Diferència de pressions hidrostàtiques entre dues dissolucions separades per una membrana semipermeable. Si la membrana és ideal (no deixa passar gens de solut) la diferència de pressions augmenta fins a arribar a una pressió fixa anomenada pressió osmòtica. Si la membrana no és ideal (és a dir, deixa passar una part del solut), la diferència de pressions augmenta fins a arribar gairebé a la pressió osmòtica, però després, lentament, a mesura que es va perdent solut d'una dissolució a l'altra, la diferència de pressions va disminuint fins a tornar-se a igualar en ambdues dissolucions.

modinàmiques. Així, $J_s = 0$. Ara bé, J_s es pot trobar en funció de J_v i J_D segons els arguments de (V.12), és a dir,

$$J_D + J_v = (J_s/\bar{c}_s) - \bar{V}_w J_w + \bar{V}_w J_w + \bar{V}_s J_s = (J_s/\bar{c}_s)(1 + \bar{c}_s \bar{V}_s). \quad (V.16)$$

Si suposem, com a (V.12), la dissolució molt diluïda, és a dir, $\bar{c}_s \bar{V}_s \ll 1$, queda

$$(J_s/\bar{c}_s) = (L_p + L_{dp})\Delta p + (L_{pd} + L_d)\Delta \pi. \quad (V.17)$$

Perquè $J_s = 0$ per a qualsevol valor de Δp i de $\Delta \pi$, s'ha de complir

$$L_p = -L_{pd}; L_{dp} = -L_d; -L_{pd} = L_p = L_d; \quad (V.18)$$

la darrera relació és conseqüència de les relacions d'Onsager. En aquest cas, quan $J_v = 0$, es compleix

$$(\Delta p)_{J_v} = -(L_{pd}/L_p)\Delta \pi = \Delta \pi. \quad (V.19)$$

Això és precisament el que s'acostuma a suposar en estudiar l'osmosi. Hi ha un flux de dissolvent vers el costat de la membrana on hi ha més concentració de solut fins que la diferència de pressions arriba a un cert valor, denominat pressió osmòtica, a partir del qual ja no hi ha flux de dissolvent entre els dos costats de la membrana. Veiem, així, com en el cas de la membrana semipermeable ideal recuperem resultats ja coneguts.

Una membrana real permet en part el pas de solut i satisfà, doncs,

$$\sigma_r = -(L_{pd}/L_p) < 1. \quad (V.20)$$

El coeficient σ_r definit com el quocient dels dos coeficients fenomenològics indicats es denomina *coeficient de reflexió* (o de Staverman). Aquest nom es deu al fet que quan $\sigma_r = 1$ (cas, com hem vist, de la membrana ideal), tot el solut es reflecteix a la membrana, de manera que no la pot travessar. Quan $\sigma_r < 1$, en canvi, part del solut es reflecteix, i la part restant travessa la membrana. El coeficient σ_r només depèn del solut i de la membrana, però no del dissolvent, en principi. Si la membrana no

Transport passiu en membranes

és selectiva, és a dir, si és totalment permeable (és a dir, no fa distinció entre solut i dissolvent), aleshores $\sigma_r = 0$. Si σ_r és negatiu, el solut travessa la membrana més ràpidament que el propi dissolvent, situació no habitual però possible en casos, per exemple, en què el solut estigui carregat elèctricament i hi hagi una diferència de potencial entre els dos costats de la membrana.

En funció del coeficient de reflexió, l'equació (V.14) es pot escriure

$$J_v = L_p(\Delta p - \sigma_r \Delta \pi). \quad (V.21)$$

D'altra banda, a partir de (V.17) i de (V.21), l'equació per al flux de solut es pot expressar com

$$J_s = \bar{c}_s(1 - \sigma_r)J_v + \omega \Delta \pi, \quad (V.22)$$

amb $\omega = (c_s/L_p)(L_p L_d - L_{pd}^2)$. Per a membranes ideals, $\sigma = 1$ i $\omega = 0$. Els coeficients L_p , σ i ω són des del punt de vista experimental els més adients per a la caracterització d'una membrana. La termodinàmica de processos irreversibles ens ha permès comprendre per què n'hi ha prou amb tres coeficients, i no en necessitem quatre, i les relacions que existeixen entre ells. Les equacions (V.21) i (V.22) són molt importants tant en fisiologia cel·lular com en fisiologia vegetal; a continuació donem els valors d'alguns paràmetres per a diverses membranes.

TAULA V.1
Coeficients fenomenològics de diverses membranes
per a diversos soluts en aigua

Membrana	Solut	$\omega(10^{-15})$ mols/dina. seg)	σ_r	$L_p(10^{-11})$ cm ³ / din.s)
Nitella translucens	metanol	11	0,5	1,1
	urea	0,008	1	—
Glòbul roig humà	metanol	122	—	—
	urea	17	0,62	0,92

TAULA V.2
Coeficients de reflexió per a diversos soluts i diverses membranes

Solut	Nitella flexilis	Nitella Translucens	Valonia utricularis
urea	0,91	1	0,76
sacarosa	0,97	—	1
isopropanol	0,35	0,27	—
etanol	0,34	0,29	—
metanol	0,31	0,25	—

4. INTERPRETACIÓ MICROSCÒPICA DELS COEFICIENTS FENOMENOLÒGICS

Per a comprendre millor el significat d'aquests coeficients, imaginarem un model extremadament simplificat de membrana travessada per porus cilíndrics paral·lels de radi a . Suposem que hi ha N porus per unitat de superfície de membrana. La *lei de Poiseuille*, ben coneguda en física elemental, estableix que el cabal (volum que flueix per unitat de temps) d'un líquid de viscositat η en un cilindre de radi a i longitud l entre els extrems del qual es manté una diferència de pressions Δp val

$$Q = (\pi a^4 / 8 \eta l) \Delta p. \quad (V.23)$$

Així, per al flux de volum a través de la membrana, per unitat d'àrea i de temps, sota l'acció d'una diferència de pressions Δp , és

$$J_v = N(\pi a^4 / 8 \eta l) \Delta p. \quad (V.24)$$

on hem considerat que la longitud del tub coincideix amb el gruix l de la membrana. En comparar amb (V.21) arribem per al coeficient de filtració al valor

$$L_p = N(\pi a^4 / 8 \eta l). \quad (V.25)$$

Suposem ara que no hi ha diferència de pressions entre els dos costats de la membrana, sinó diferència de concentracions, i que el solut es pot difondre a través del dissolvent i pels porus. Si la dissolució és ideal, segons la llei de van t'Hoff,

$$\Delta \pi = RT \Delta c_s$$

i tenim doncs

$$J_s = \omega \Delta \pi = RT \omega \Delta c_s.$$

Però segons la *lleï de Fick* de la difusió, el flux de difusió a cada porus d'àrea transversal πa^2 i longitud l (el gruix de la membrana) és

$$J_s(1 \text{ porus}) = D(\pi a^2/l) \Delta c_s$$

amb D el coeficient de difusió. En identificar (V.26) amb el flux total per unitat d'àrea obtingut segons la llei de Fick,

$$J_s = ND(\pi a^2/l) \Delta c_s, \quad (\text{V.27})$$

arribem a la següent expressió per al coeficient ω :

$$\omega = ND\pi a^2/RTl. \quad (\text{V.28})$$

Si alguna fracció σ_r de solut és reflectida, obtenim en general

$$\omega = (ND/RT)(\pi a^2/l)(1 - \sigma_r). \quad (\text{V.29})$$

Finalment, per al coeficient de reflexió σ s'han proposat diverses expressions des d'un punt de vista hidrodinàmic. La més simple és

$$1 - \sigma_r = [1 - (r/a)]^2 \quad (\text{V.30})$$

amb r el radi de les molècules del solut i a el radi dels porus. Si $r > a$, considerem que $\sigma_r = 1$, ja que aleshores, com que les molècules del solut no caben en els porus, tot el solut és reflecteix. Aquesta equació representa la idea que l'àrea efectiva dels porus no és πa^2 sinó tan sols $\pi(a - r)^2$ i per tant,

Aplicacions de la teoria lineal

$$\frac{\text{àrea efectiva}}{\text{àrea real}} = \frac{(a - r)^2}{a^2} = [1 - (r/a)]^2.$$

En realitat, l'expressió resulta bastant més complicada quan es prenen en compte una sèrie de factors de naturalesa hidrodinàmica. A la taula VI.3 presentem alguns valors de σ i ωRT en funció del radi molecular, on es veu com en augmentar el radi molecular disminueix el coeficient de reflexió.

TAULA V.3
Valors dels coeficients σ i ωRT per a una membrana artificial amb $a = 66 \text{ \AA}$

Solut	Radi molecular	σ_r	$\omega RT \text{ (cm/s)}$
Urea	2,04 $\text{\AA}$	0,86	7,09
Glucosa	4,44 $\text{\AA}$	0,82	3,42
Dextrina	8,98 $\text{\AA}$	0,55	1,17

5. APLICACIÓ: TEMPS D'IGUALACIÓ DE CONCENTRACIONS

Com a aplicació molt simple del coeficient de permeabilitat calcularem el temps d'igualació de concentracions entre dos espais separats per una membrana. Aquesta situació té especial interès en ronyons artificials i naturals, en pulmons, en transport cel·lular i en moltes altres situacions usals en problemes biològics.

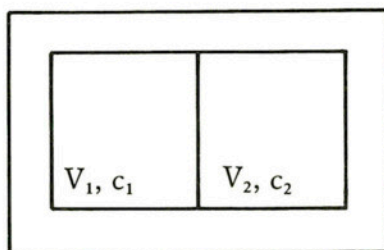


Fig. V.2. Dues dissolucions separades per una membrana permeable.

Suposem dos recipients de volums V_1 i V_2 separats per una membrana permeable. La concentració del solut a cada recipient és, inicialment, c_1 i c_2 . Ens preguntem quant de temps tardaran a igualar-se les concentracions en els dos recipients. La disminució i l'augment del nombre de mols de solut en els recipients 1 i 2 són donats, en funció de l'àrea A de la membrana i del flux de solut J_s d'1 a 2 (suposem que c_1 és més gran que c_2), per

$$dN_1/dt = -J_s A \quad ; \quad dN_2/dt = J_s A. \quad (V.31)$$

Però $N_i = V_i c_i$, i $J_s = \omega RT(c_1 - c_2)$. Aleshores,

$$V_1(dc_1/dt) = -A\omega RT(c_1 - c_2);$$

$$V_2(dc_2/dt) = A\omega RT(c_1 - c_2).$$

En restar aquestes expressions obtenim

$$d(c_1 - c_2)/dt = -A\omega RT(V_1^{-1} + V_2^{-1})(c_1 - c_2). \quad (V.32)$$

La solució d'aquesta equació per a $\Delta c = c_1 - c_2$ és

$$\Delta c(t) = \Delta c(0) \exp(-t/t_0) \quad (V.33)$$

amb t_0 definit per (V.32) com

$$t_0 = (A\omega RT)^{-1}(V_1 V_2)(V_1 + V_2)^{-1}. \quad (V.34)$$

Si suposem que $V_1 \gg V_2$ (que el volum exterior és molt més gran que l'interior, per exemple), tenim per a t_0 una expressió simplificada

$$t_0 \cong V_2(A\omega RT)^{-1}. \quad (V.35)$$

Així doncs, en termes estrictes, la igualació de concentracions és una situació límit a la qual s'arribarà al cap d'un temps infinit. A la pràctica, però, podem prendre com a temps d'igualació aproximada l'esmentat t_0 , o temps característic de l'exponencial (V.33).

La utilitat d'aquests càlculs és palesa, per exemple, en el disseny de ronyons artificials. Així, en funció de les caracterís-

Aplicacions de la teoria lineal

tiques de la membrana d'intercanvi del ronyó podrem saber quant de temps ha de durar la diàlisi d'un pacient. Si considerem que el volum del fluid intersticial de l'individu és de 40 litres, que l'àrea de la membrana del ronyó és de 2 m^2 i que la seva permeabilitat $\omega RT = 5,5 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ (per a la urea), obtenim:

$$t_0 = 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 (2 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}) = 3,5 \cdot 10^3 \text{ s} \sim 1 \text{ hora.}$$

Pera àcid úric, t_0 és el doble d'aquest valor, ja que la permeabilitat és aproximadament la meitat. Al cap de 4 hores de funcionament, el pacient haurà eliminat el 98 % de la urea i el 87 % de l'àcid úric. El valor pràctic d'aquests resultats és prou evident i no cal comentar-lo amb més detall.

REFERÈNCIES

- F.M.H. VILLARS i G.B. BENEDEK, *Physics with illustrative examples from medicine and biology*, Vol. 2, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1974.
- A. KATCHALSKY i P.F. CURRAN, *Nonequilibrium thermodynamics in biophysics*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1965.

VI. REACCIONS QUÍMIQUES ACOBLADES. ESTEQUIOMETRIA I RENDIMENT

1. INTRODUCCIÓ

A més del transport, els processos més freqüents en sistemes biològics són els relacionats amb reaccions químiques: tot el metabolisme, per exemple. Els aspectes d'equilibri de les reaccions químiques (constant d'equilibri) ja s'han estudiat a química elemental, i han estat recordats breument en el capítol segon d'aquest llibre. Els seus aspectes cinètics es poden estudiar des del punt de vista de la cinètica química, disciplina ben desenvolupada. Què hi pot dir de nou o subratllar d'inèdit la termodinàmica de processos irreversibles? Els aspectes més interessants i més propis són, com veurem, les precisions respecte a l'estequiometria aparent de dues reaccions parcialment acoblades, i l'estudi del rendiment de les esmentades reaccions, limitat per les restriccions de la segona llei de la termodinàmica. Aquests punts de vista sobre les reaccions químiques no són tractats en cap disciplina altra que en la termodinàmica fora d'equilibri.

2. GRAU D'AVANÇ. AFINITAT

Hem vist al capítol segon, equació (II.14), que l'equació de Gibbs per a un sistema multicomponent té la forma

$$dS = T^{-1}dU + pT^{-1}dV - \sum_i (\mu_i/T)dN_i, \quad (VI.1)$$

essent N_i el nombre de mols de l'espècie i i μ_i el respectiu potencial químic. En estudiar l'equilibri químic a l'apartat II.6 hem insistit en el fet que, en cada reacció química, les variacions de N_i no són independents, sinó que estan relacionades per l'estequiometria de la reacció. En el cas de tenir diverses reaccions, que distingirem mitjançant un subíndex j , cadascuna d'elles estarà descrita per una equació química del tipus

$$\sum_i \nu_{ij} x_i = 0. \quad (VI.2)$$

Aquí, ν_{ij} indica el coeficient estequiomètric de l'espècie i (representada per x_i) en la reacció j . Recordem que $\nu_{ij} > 0$ per als productes i $\nu_{ij} < 0$ per als reactius. Així, tal com a (II.32), per a cada reacció podrem definir un grau d'avanç $d\xi_j$ com

$$\frac{dN_{ij}}{\nu_{ij}} = d\xi_j \quad (VI.3)$$

on dN_{ij} és la variació de N_i en la reacció j .

En funció d'aquests graus d'avanç, podrem escriure l'equació de Gibbs (VI.1) de la forma

$$dS = T^{-1}dU + pT^{-1}dV - \sum_i (\mu_i/T) \nu_{ij} d\xi_j, \quad (VI.4)$$

en la qual hem tingut en compte que $dN_i = \sum_j dN_{ij}$, és a dir, que la variació total de la quantitat de mols N_i és la suma de les variacions a cadascuna i a totes les reaccions químiques presents en el sistema.

És convenient també definir l'*afinitat* de cada reacció j com

$$A_j = -\sum_i \nu_{ij} \mu_i. \quad (VI.5)$$

Convé tenir present que l'afinitat depèn de les concentracions, ja que els potencials químics en depenen, segons l'esmentat en el capítol segon. Per això, molt sovint, quan parlem de modificar afinitats ens referirem a modificacions de les concentracions de les espècies químiques del sistema. En termes d'afinitats, (VI.4) pren la forma més compacta

$$dS = T^{-1}dU + pT^{-1}dV + T^{-1}\sum_j A_j d\xi_j. \quad (\text{VI.6})$$

En un sistema aïllat en el qual U i V no varien, $dU = dV = 0$, la producció d'entropia és donada simplement per

$$dS/dt = T^{-1}\sum_j A_j (d\xi_j/dt). \quad (\text{VI.7})$$

Considerarem com a fluxos termodinàmics les velocitats de reacció, descrites per $J_j = d\xi_j/dt$, i com a forces termodinàmiques les afinitats respectives.

La segona llei de la termodinàmica s'expressarà doncs

$$T\sigma = \sum_j A_j J_j \geq 0. \quad (\text{VI.8})$$

Observem que si només tenim una reacció, $T\sigma = AJ \geq 0$, és a dir, que si $A > 0$, J ha de ser positiu, i que si $A < 0$, $J < 0$. Perquè hi hagi equilibri, és a dir, perquè la velocitat de reacció no vagi en un sentit ni en un altre, caldrà que $A = 0$. Això es veu més clar quan suposem, com en l'esquema general del capítol tercer, una llei constitutiva lineal

$$J = \alpha A \quad (\text{VI.9})$$

on α és un coeficient que pot dependre de la temperatura, però no de les concentracions.

Així, a (VI.9) veiem que la condició d'equilibri (situació en la qual la reacció no va endavant ni endarrera, i per tant amb velocitat nul·la $J = 0$) és $A = 0$. Si $A > 0$, aleshores $J > 0$: disminueixen els reactius i augmenten els productes, en altres paraules, els reactius tenen afinitat a reaccionar. La condició d'equilibri $A = 0$, segons la definició (VI.5) de A , ens porta a

$$A = -\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad (\text{VI.10})$$

que és precisament la condició d'equilibri (II.34) que havíem deduït al capítol segon. Recuperem doncs els resultats de la termodinàmica d'equilibri, però amb l'avantatge de tenir una informació addicional sobre la velocitat amb la qual s'arribarà a l'equilibri.

És interessant comparar la llei constitutiva (VI.9) amb els resultats de la llei d'acció de masses de cinètica química.

Aplicacions de la teoria lineal

Segons aquesta llei, la velocitat d'una reacció és proporcional al producte de les concentracions dels reactius (en sentit directe) i dels productes (en sentit invers). Així, d'esquerra a dreta, la velocitat w' és $w' = K' \prod_i c_i^{\nu_i}$, i de dreta a esquerra $w'' = K'' \prod_i c_i^{\nu_i}$ i on c' es refereix a reactius i c'' a productes. La velocitat neta de la reacció serà doncs

$$J = w' - w'' = w'(1 - w''/w') = w'[1 - \pi_i c_i^{\nu_i}/K_c]$$

on K_c és el quocient de les dues constants $K_c = K'/K''$, i es pot calcular a partir de les concentracions en equilibri, on $J = 0$. Per a un gas tenim

$$J = w'[1 - \exp(-A/RT)] \quad (\text{VI.11})$$

La relació entre velocitat de reacció i afinitat no és lineal! Ho serà quan A sigui molt menor que RT , ja que aleshores podem fer un desenvolupament en sèrie de l'exponencial i quedar-nos amb el primer terme, és a dir

$$J = (w'/RT)A + \text{termes d'ordre } (A/RT)^2 \quad (\text{VI.12})$$

En comparar aquesta equació amb (VI.9) podem identificar el coeficient α amb w'/RT , paràmetres coneguts en cinètica química. A més, però, veiem que, en general, els termes lineals no són suficients per a donar compte dels diversos processos. Tot i això, moltes situacions d'interès biològic estan descrites per lleis lineals, com veurem en els dos capítols següents. En la part final del llibre estudiarem les implicacions de la inclusió de termes no lineals en el formalisme termodinàmic.

3. DUES REACCIONS. GRAU D'ACOBLEMENT

Suposem ara dues reaccions químiques, que distingirem amb els subíndexs $j = 0, 1$. En aquest cas, tindrem dues lleis constitutives lineals, que seran

$$J_0 = L_{00}A_0 + L_{01}A_1, \quad (\text{VI.13})$$

$$J_1 = L_{10}A_0 + L_{11}A_1. \quad (\text{VI.14})$$

La funció de dissipació corresponent ($T\sigma$) és ara

$$T\sigma = J_0 A_0 + J_1 A_1 \geq 0. \quad (\text{VI.14})$$

Perquè la suma sigui positiva pot ésser que tots dos sumands siguin positius, o bé que un d'ells ($A_0 J_0$) sigui negatiu, mentre l'altre, $J_1 A_1$, sigui positiu i suficient per a compensar l'efecte negatiu del primer terme. En aquest cas, la primera reacció es duu a terme contra la seva pròpia afinitat, és a dir, en sentit contrari al que tindria si ella sola es produís espontàniament. Aquest efecte aparentment antitermodinàmic és possible gràcies a la producció d'entropia deguda a l'altra reacció, la qual sí que té lloc a favor de la seva afinitat.

Aquest acoblament és d'un gran interès en biologia, ja que en moltes situacions (síntesi de diverses macromolècules, proteïnes, etc.), la reacció de síntesi té lloc en contra de la seva afinitat, i això tan sols és possible gràcies a alguna altra reacció metabòlica que tingui lloc en la direcció termodinàmicament espontània. Sense aquest procés d'acoblament, molts processos biològics serien impossibles.

S'acostuma a definir el *grau d'acoblament* com el quocient

$$q \equiv L_{01}/(L_{00}L_{11})^{1/2}. \quad (\text{VI.15})$$

La segona llei imposa que $L_{00}L_{11} \geq L_{01}^2$, i, per tant, el grau d'acoblament està limitat entre -1 i $+1$. Quan $q = +1$, el sistema està totalment acoblat i els dos processos es podrien expressar com un de sol. Quan $q = 0$, els dos processos estan totalment desacoblats i no tenen interès especial des del punt de vista de conversió de l'energia.

4. ESTEQUIOMETRIA I GRAU D'ACOBLAMENT

Denominarem *quocient estequiomètric* el quocient del flux sortint J_0 pel flux entrant J_1 . Aquest quocient ens indica quants mols han de reaccionar d'un determinat component en la reacció 1 perquè es produeixi un determinat nombre de mols d'un altre component de la reacció antiespontània 0. Segons (VI.13) i (VI.14), tenim

$$\frac{J_0}{J_1} = \frac{L_{00}A_0 + L_{01}A_1}{L_{10}A_0 + L_{11}A_1} \quad (\text{VI.16})$$

En dividir numerador i denominador per $\sqrt{L_{00}L_{11}}$ obtenim

$$\frac{J_0}{J_1} = Z \frac{q + Zx}{1 + qZx} \quad (\text{VI.17})$$

on $Z = \sqrt{L_{00}/L_{11}}$ i $x = A_0/A_1$. S'observa que quan el grau d'acoblament q tendeix a zero, $J_0/J_1 = Z^2x$, i per tant podem considerar Z com un paràmetre estequiomètric.

L'observació més important en (VI.17) és, però, que el quocient estequiomètric depèn del grau d'acoblament q i de

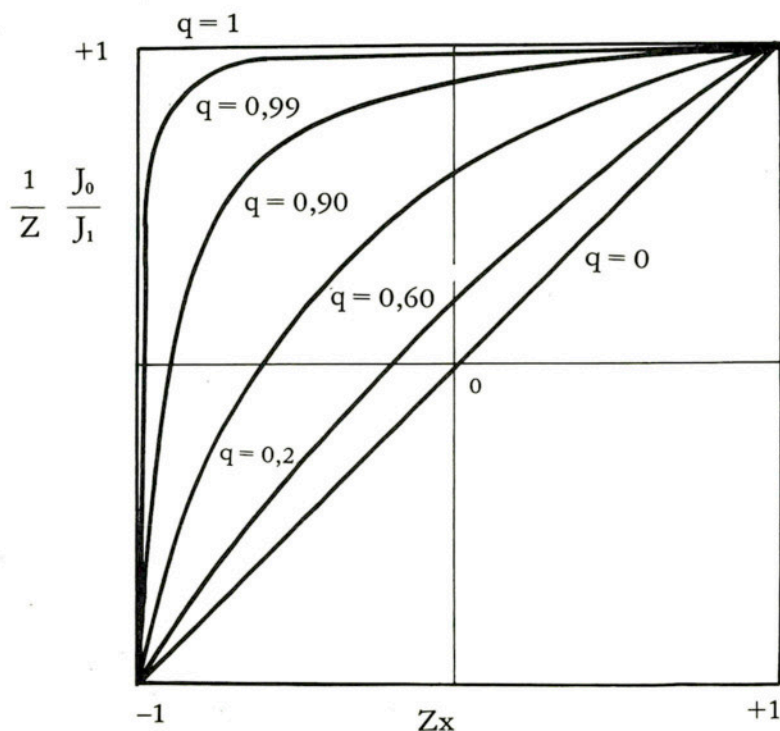


Fig. VI.1. Estequiometria aparent en funció del quocient d'afinitats i del grau d'acoblament de dues reaccions.

la relació entre les afinitats x . El quocient estequiomètric és una magnitud molt estudiada en els processos metabòlics. Quants mols d'oxigen s'han de consumir en l'oxidació perquè en la fosforilació es produeixi un mol d'ATP? Quants mols d'ATP s'han de consumir per transportar un mol de Na contra gradient en el transport actiu? Sempre hi ha hagut grans controvèrsies sobre els resultats experimentals que afecten aquesta qüestió. L'equació (VI.17) ens ensenya que el quocient estequiomètric és una magnitud delicada, en la qual intervenen d'altres fenòmens o paràmetres a més del quocient de forces x . En conclusió, no hi intervenen tan sols els coeficients estequiomètrics de les diverses reaccions per separat (inclosos en les afinitats respectives) ni les concentracions presents, sinó també factors cinètics, expressats pels paràmetres L_{00} , $L_{01} = L_{10}$, L_{11} , o, en altres paraules, per Z i q . A la figura VI.1 representem el quocient estequiomètric per a diversos valors de x i de q , per a un cas en què $q = +1$, $J_0/J_p = 3$.

5. RENDIMENT I GRAU D'ACOBLEMENT

Una altra de les magnituds o conceptes fonamentals en tot procés de conversió d'energia (fosforilació oxidativa o fotosintètica, transport actiu, etc.) és el *rendiment*. Quina fracció de l'energia alliberada per la reacció 1 és aprofitada per la reacció 0? Dissortadament, l'única expressió quantitativa d'un rendiment que s'acostuma a conèixer en termodinàmica és la cèlebre fórmula de Carnot, estudiada en el capítol primer. Aquesta fórmula, però, és totalment inservible en el nostre cas, ja que els sistemes biològics són pràcticament isotèrmics, i no tenen res a veure, per tant, amb la situació estudiada per Carnot. Calen altres definicions de rendiment més properes al problema en concret que s'estigui estudiant.

S'acostuma a definir el rendiment, en el cas de les dues reaccions acoblades, una d'espontània i l'altra de forçada, que estem estudiant, com

$$\eta = \frac{\text{energia lliure que surt}}{\text{energia lliure que entra}} = - \frac{J_0 A_0}{J_1 A_1} \quad (\text{VI.18})$$

Aplicacions de la teoria lineal

ja que l'afinitat està relacionada amb l'energia lliure. Aquest quocient ve a ésser una relació entre les potències de sortida i d'entrada.

A partir de (VI.17), el rendiment η és donat per

$$\eta = - \frac{Zx(q + Zx)}{1 + qZx} . \quad (\text{VI.19})$$

Es tracta ara de saber per a quin valor de les afinitats, és a dir, de les concentracions de les substàncies que intervenen en les reaccions, el rendiment del pas d'energia de la reacció 1 a la 0 és màxim. Així, derivarem η respecte a x , igualarem la derivada a zero, i obtindrem per a l'esmentat valor

$$x_{\text{màx}} = (qZ)^{-1}(-1 + \sqrt{1 - q^2}). \quad (\text{VI.20})$$

El valor corresponent del rendiment és, en introduir (VI.20) en (VI.19),

$$\eta_{\text{màx}} = q^{-2}(q - \sqrt{1 - q^2})^2.$$

És més habitual multiplicar numerador i denominador per $(1 + \sqrt{1 - q^2})^2$ i escriure

$$\eta_{\text{màx}} = \frac{q^2}{(1 + \sqrt{1 - q^2})^2} . \quad (\text{VI.21})$$

Aquest quocient tendeix a zero quan el grau d'acoblament es va fent petit. Això és lògic, ja que si les reaccions estan totalment desacoblades, el rendiment en l'intercanvi ha d'ésser nul, com és efectivament el cas. Quan les reaccions estan totalment acoblades, és a dir, quan $q = +1$, el rendiment màxim és la unitat, màxim valor que pot atènyer (VI.18) per raó de la segona llei de la termodinàmica.

És important fer ressaltar l'interès d'aquest estudi termodinàmic del rendiment de conversió d'energia. En fer un determinat experiment podem interpretar els resultats en funció del rendiment en la conversió, punt de vista que ens permetrà d'aprofundir en la significació dels resultats obtinguts. Observem que, així com en el resultat de Carnot el rendi-

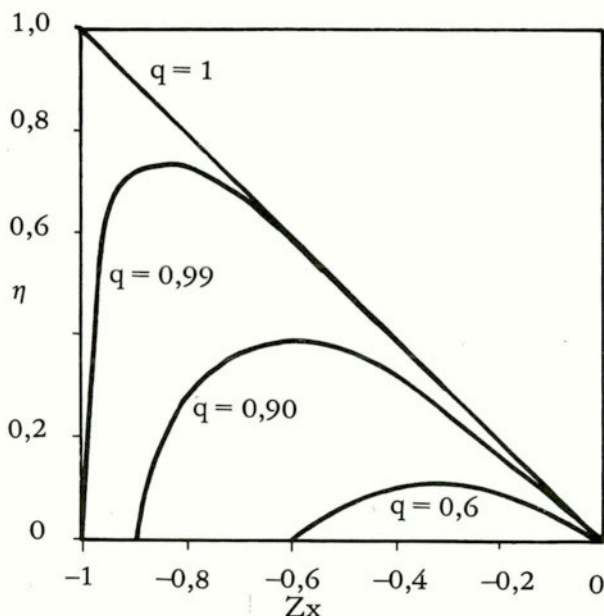


Fig. VI.2. Rendiment de la conversió d'energia de dues reaccions acoblades, en funció del quocient d'afinitats i del grau d'acoblament.

ment màxim només depèn de la diferència de temperatures, en aquest cas només depèn del grau d'acoblament. Això posa en relleu un aspecte poc explorat fins ara dels coeficients fenomenològics. Un estudi d'aquest tipus cau fora de l'abast dels estudis habituals de cinètica química, i troba el seu marc més adient en la termodinàmica de processos irreversibles.

Un segon punt a considerar quan parlem de rendiment és que els éssers vius no tenen per què treballar a la zona de rendiment màxim. En algunes ocasions interessa aconseguir una gran quantitat d'energia en poc temps, mal que sigui amb baix rendiment. En una situació d'emergència, per exemple, en què calgui fugir d'algun perill, és fàcil comprendre que la supervivència es fixi no en el màxim rendiment, sinó en l'obtenció de l'energia necessària per a fugir, sigui al preu que sigui. Aquest fet, tan antropològic, ha d'ésser tingut en compte a l'hora d'estudiar i, sobretot, d'interpretar rendiments en sistemes biològics. Un altre exemple ens el subministren situacions en què el rendiment és nul, com en el cas en

què $J_0 = 0$ o $A_0 = 0$. Aquestes situacions es presenten sovint en l'organisme quan, per exemple, s'ha de mantenir una determinada diferència de potencial electroquímic entre els dos costats d'una membrana, fent que el flux total de pas d'uns determinats ions sigui nul. En d'altres condicions, interessa mantenir una certa homogeneïtat als dos costats de la membrana, encara que per això s'hagi de mantenir un flux d'energia. Situacions com aquestes poden tenir en molts casos un interès vital. Aquesta situació també es presenta a escala sociològica: és absolutament necessari mantenir una bona universitat per tal que la ciència d'un país sigui comparable a la ciència d'un altre. Ara bé: mantenir aquesta situació d'homogeneïtat de nivell, mantenir aquesta universitat, costa diners, és a dir, absorbeix un cert flux d'energia. Tenim així un exemple en el qual una situació de possible baix rendiment a curt termini (és d'esperar que no a llarg termini!) és absolutament vital per a l'organisme.

REFERÈNCIES

- S.R. CAPLAN i A. ESSIG, *Bioenergetics and linear nonequilibrium thermodynamics. The steady state*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1983.
- A. KATCHALSKY i P.F. CURRAN, *Nonequilibrium thermodynamics in biophysics*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1965.

VII. TRANSPORT ACTIU

1. INTRODUCCIÓ

En el capítol anterior hem presentat algunes idees sobre processos acoblats. En aquest capítol i el següent, estudiarem amb un cert detall un parell de problemes biològics —el transport actiu i la fosforilació oxidativa— que ens ajudaran a desenvolupar, aplicar i comprendre les idees del capítol anterior. Observem que, així com en els capítols quart i cinquè estudiàvem processos de transport, i en el sisè reaccions químiques, en aquest i en el següent el transport i les reaccions químiques apareixen íntimament acoblades. L'acoblament entre un procés escalar, com les reaccions químiques, i un de vectorial, com el transport, no és un fenomen general, ni de bon tros, sinó que tan sols és possible, excepcionalment, quan el sistema que hom estudia presenta un grau suficient d'anisotropia. En els casos que estudiarem, aquesta connexió entre procés escalar i vectorial la subministren les membranes biològiques, amb les seves molècules orientades preferentment en una direcció determinada, perpendicular al pla de la membrana.

En aquest capítol tractarem el transport actiu. Gairebé totes les membranes cel·lulars —l'exterior i les interiors— presenten un tipus o altre de transport actiu: el bombament de sodi i de potassi de gairebé totes les cèl·lules, especialment

Aplicacions de la teoria lineal

les nervioses; el transport actiu de calci en les cèl·lules musculars; el transport de protons en les membranes mitocondrials i en les dels cloroplasts; el transport de protons en la retina; el transport actiu en diversos teixits, els ronyons, l'estómac, els intestins... Un fenomen, doncs, suficientment ampli i important perquè se li dediquin tots els possibles instruments científics, teòrics i experimentals, per tal d'arribar-ne a una comprensió al més completa possible. Aquí subratllarem alguns aspectes que interessin especialment la termodinàmica de processos irreversibles, i deixarem de banda els punts de vista més aviat bioquímics, que ja són prou coneguts per tots els estudiants de biologia.

2. LES CÈL·LULES COM A ESTATS ESTACIONARIS FORA D'EQUILIBRI

És ben conegut que la composició química del medi extracel·lular és ben diferent de la del medi intracel·lular. La concentració de sodi a l'exterior és de 145 mols/m³ mentre que a l'interior és de 12 mols/m³. La concentració d'ions potassi a l'exterior és de 4 mols/m³ mentre que a l'interior és de 155 mols/m³. Si prenem com a referència el potencial elèctric exterior de la cèl·lula ($V_e = 0$ mV), el potencial interior és $V_i = -90$ mV. Hem citat només unes poques dades típiques, tot limitant-nos a les més estrictament imprescindibles. Observem que com que la concentració de potassi és més gran a l'interior que a l'exterior, hi haurà un flux de difusió que farà sortir el potassi. Per contra, com que el potencial interior és més petit que l'exterior, i com que els ions K^+ són positius, hi haurà un flux d'origen elèctric vers l'interior. Per a saber quin d'aquests dos fluxos és més gran, és a dir, quin guanya (si el de difusió, de sortida, o l'elèctric, d'entrada), hem d'examinar en primer lloc la situació d'equilibri. Aquesta s'aconseguirà quan el potencial electroquímic del potassi sigui el mateix a l'interior que a l'exterior, és a dir, segons (II.23), quan

$$\mu_{\text{int}} = \mu_0(T) + RT \ln c_i + F z V_i \quad (\text{VII.1})$$

$$\mu_{\text{ext}} = \mu_0(T) + RT \ln c_e + F z V_e$$

siguin iguals. A (VII.1) c_e , c_i són les concentracions exterior i interior, R la constant dels gasos, T la temperatura absoluta, F la càrrega elèctrica per mol o Faraday, z el nombre de càrregues per ió (+1, en el cas del potassi) i V els respectius potencials elèctrics, mentre que $\mu_0(T)$ només depèn de la temperatura, però no de la concentració ni del voltatge. Així obtenim, en equilibri,

$$RT (\ln c_i - \ln c_e) = F z (V_e - V_i).$$

És a dir, la diferència de potencial en equilibri ha de ser

$$V_e - V_i = (RT/F z) \ln(c_i/c_e). \quad (\text{VII.2})$$

Aquesta equació, denominada *lleï de Nernst*, determina la diferència de potencial necessària perquè el flux elèctric d'entrada contrarrestï el flux de difusió de sortida, el qual és determinat per les concentracions c_i i c_e . Aquesta lleï també es pot escriure, si dividim numerador i denominador del segon membre pel nombre d'Avogadro,

$$V_e - V_i = (kT/q) \ln(c_i/c_e), \quad (\text{VII.3})$$

on ara k és la constant de Boltzmann ($k = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$) i q és la càrrega de cada ió de l'espècie que considerem. En el cas del potassi, $q = +e$, amb e la càrrega de l'electró en valor absolut.

Quin flux guanya en el cas del potassi en la situació esmentada abans? Calculem, en primer lloc, el potencial d'equilibri segons l'equació de Nernst. Tenim:

$$V_e - V_i = (8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}^{-1} \cdot 310 \text{ K} \cdot 1 \text{ e}^{-1}) \ln (155/4) = +98 \text{ mV}.$$

Hem suposat que $T = 310 \text{ K}$, és a dir, que la temperatura és de 37°C , la temperatura habitual de l'organisme humà. Així, perquè el flux elèctric compensés exactament la sortida d'ions deguda a difusió, caldria que el potencial interior fos $V_i = -98 \text{ mV}$ (ja que $V_e = 0 \text{ mV}$, per conveni). Ara bé, com que el potencial interior real només val $V_{i\text{real}} = -90 \text{ mV}$, és a dir, no és tan negatiu com caldria per fer-hi entrar tant de potassi com en surt, resulta que és superior el flux de sortida, i que el potassi, en definitiva, té tendència a sortir de la cèl·lula.

Aplicacions de la teoria lineal

La situació del sodi encara és més clara. El flux de difusió és d'entrada, ja que la concentració exterior és més gran que la interior. D'altra banda, el flux d'origen elèctric també és d'entrada. Així, doncs, el flux net de sodi és d'entrada. En principi, la tendència del sodi a entrar és molt més gran que no pas la del potassi a sortir, ja que en el cas del sodi se sumen dos motius d'entrada, mentre que en el cas del potassi es resten. Ara bé: s'observa que el nombre d'ions Na^+ que entren és del mateix ordre que el d'ions K^+ que surten. Això porta a la conclusió que la permeabilitat de la membrana cel·lular als ions sodi és molt més petita que la permeabilitat al potassi.

La cèl·lula, doncs, no es troba pas en equilibri, ni tan sols en aquest aspecte que hem estat considerant. El sodi tendeix a entrar-hi, el potassi a sortir-ne, i si no actués cap bomba o motor, al cap d'una certa estona les concentracions de Na^+ i de K^+ arribarien a uns valors d'equilibri que no són pas, ni de lluny, els valors observats. Així doncs, pel que fa al sodi i al potassi, la cèl·lula es troba, quan és en repòs, en un estat estacionari fora d'equilibri. Aquest estat és mantingut per la bomba sodi-potassi, que bomba cap a fora el sodi que entra i cap a dins el potassi que surt, a costa d'un cert consum d'energia metabòlica.

Aquesta simple introducció ens proporciona un exemple molt clar de l'interès dels estats estacionaris fora d'equilibri en estudiar els sistemes biològics que, com veiem, no es poden considerar de cap manera, ni tan sols en aquest aspecte parcial i simple del balanç de concentracions de sodi i potassi, sistemes en equilibri.

3. MODEL ELÈCTRIC DEL TRANSPORT ACTIU

Ens limitarem aquí a considerar el cas en què una sola reacció química empeny el transport actiu d'una sola espècie química. Moltes bombes de transport actiu de l'organisme són més complicades, però no hi pararem esment en aquest text d'introducció. Com que la cèl·lula es manté en un estat estacionari fora d'equilibri, gràcies a la bomba de sodi-potassi, és molt important la descripció quantitativa d'aquest mecanisme per a la descripció de l'estat de repòs cel·lular. Començarem amb un model molt senzill, una simple analogia amb un

circuit elèctric, que ajuda a entendre una mica la situació, i després veurem els avantatges que suposa la descripció en termes de termodinàmica de processos irreversibles.

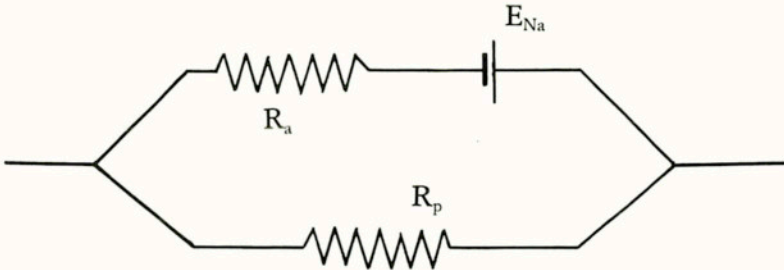


Fig. VII.1. Circuit elèctric anàleg al procés de transport actiu (E_{Na} , força electromotriu de la bomba de sodi; R_a , resistència interna de la bomba; R_p , resistència dels canals passius).

El circuit elèctric al qual ens referim és el representat a la fig. VII.1. Aquest model és descrit per tres paràmetres. R_p és la resistència passiva al pas d'entrada dels ions Na^+ , és a dir, es relaciona amb la permeabilitat de la membrana al sodi. R_a és la resistència que presenten al pas del sodi els canals per on aquest és bombat a l'exterior, o, en altres paraules, és la resistència interna de la bomba de sodi. Finalment, E_{Na} és la força electromotriu que ens descriu la bomba de sodi, la qual s'interpreta, en aquest cas, en analogia amb una bateria elèctrica que desplaça ions de l'interior vers l'exterior. En una bateria o pila elèctrica, una reacció química crea la força electromotriu que fa moure els electrons en el circuit elèctric. En la bomba de sodi, una reacció química metabòlica subministra l'energia, o la força electromotriu, per a expulsar el sodi. Aquí no estudiarem quina és la reacció metabòlica concreta de què es tracta, ja que aquest és un problema prou tractat en bioquímica. El paper de la biofísica en aquest punt és posar en relleu les grans línies essencials dels mecanismes biològics. Un pas posterior, un cop s'ha aconseguit aquesta comprensió clara del mecanisme, és preocupar-se de quins materials concrets el realitzen i de quina forma el porten a terme. Això sobrepassa el nivell que pretén tenir aquest text.

Veiem així com l'analogia elèctrica proporciona un model que permet englobar i sistematitzar les dades experimentals i

Aplicacions de la teoria lineal

portar a terme comparacions entre les mesures de diversos autors. El problema bàsic d'aquest model és que la força electromotriu, que en principi hauria d'ésser un paràmetre purament energètic, inclou també factors de permeabilitat. L'ideal seria, en canvi, tenir una distinció clara entre factors energètics i factors cinètics, els quals haurien d'estar inclosos exclusivament a les resistències R_a i R_p . Aquesta confluència de diversos factors en un sol paràmetre, E_{Na} , es fa palesa, per exemple, quan hom afegeix aldosterona al sistema. En aquest cas, l'afinitat de la reacció química de la "pila" augmenta, però la força electromotriu no varia. Aquest fet s'explica tot suposant que l'aldosterona, malgrat augmentar l'afinitat de la reacció —cosa que, en principi, hauria d'augmentar la força electromotriu de la hipotètica pila— disminueix la permeabilitat de la membrana. Els dos factors es contrapesen, doncs, en la força electromotriu. És possible també una demostració teòrica de la inclusió de factors energètics (químics) i cinètics (permeabilitat) en el paràmetre E_{Na} , però és llarga i l'ometrem per simplicitat.

Finalment, el model elèctric, tot i el seu poder de visualització, no posa de manifest amb prou claredat el grau d'acoblament entre la reacció química i el transport. Això és evident, ja que no sabem ni tan sols fins a quin punt E_{Na} conté factors energètics i cinètics. Ara bé: tal com hem vist en el capítol anterior, el grau d'acoblament fa un paper important a l'hora d'intentar esbrinar el rendiment i l'estequiometria aparent del procés conjunt. Aquestes deficiències són evitades i corregides en el formalisme de la termodinàmica de processos irreversibles.

4. MODEL TERMODINÀMIC DE LA BOMBA DE SODI

El model termodinàmic del transport actiu en general, i el de la bomba de sodi en el cas particular que estem tractant, fa intervenir dos processos: una reacció química, descrita en termodinàmica de processos irreversibles per la força termodinàmica o afinitat corresponent —que depèn, recordem-ho, de les concentracions de les espècies implicades i de la temperatura—; d'altra banda, un flux de sodi, que té associada com a força termodinàmica la diferència de potencials elctro-

químics del sodi a banda i banda de la membrana, és a dir, $X_{Na} = \mu_{Naext} - \mu_{Naint}$, on els potencials electroquímics tenen la forma presentada a (VII.1).

Els fluxos termodinàmics corresponents són J_r , que indica el ritme de la reacció metabòlica, o nombre de mols transformats per unitat de temps, és a dir, nombre de mols d'ATP consumits per segon, per exemple. I d'altra banda, J_{Na} , o flux de sodi que travessa la membrana per unitat de temps.

Les lleis fenomenològiques són, en aquest cas, i d'acord amb el formalisme exposat en el capítol tercer,

$$J_r = L_{Nar} X_{Na} + L_r A; \quad (VII.4)$$

$$J_{Na} = L_{Na} X_{Na} + L_{Nar} A. \quad (VII.5)$$

Remarquem que, degut a les relacions d'Onsager, els quatre coeficients fenomenològics que en principi hauríem d'incloure queden reduïts a tres: L_{Na} és la permeabilitat passiva del sodi; L_r determina el ritme amb què s'esdevindria la reacció metabòlica si no hagués de transportar sodi, i L_{Nar} , finalment, és el coeficient d'acoblament entre la reacció química i el flux de sodi. El segon terme de l'equació (VII.5) ens descriu el flux de sodi transportat activament com a resultat de la reacció química de la bomba, mentre que el primer terme (del segon membre) ens indica el flux passiu de sodi devers l'interior cel·lular. A la taula VII.1 donem els valors dels coeficients fenomenològics per a una certa membrana.

TAULA VII.1

Coefficients fenomenològics de la bomba de sodi a la membrana de la bufeta de l'orina del gripau

L_{Na}	$= 103,9 \pm 12,5$	$\text{mol}^2 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Kcal}^{-1}$
L_{Nar}	$= 5,41 \pm 0,33$	$\text{mol}^2 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Kcal}^{-1}$
L_r	$= 0,369 \pm 0,073$	$\text{mol}^2 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Kcal}^{-1}$

Es pot demostrar que la relació entre el paràmetre E_{Na} o força electromotriu en el model elèctric i l'afinitat A en el model termodinàmic és donada per

$$E_{Na} = (1/F)(L_{Nar}/L_{Na})A, \quad (VII.6)$$

Aplicacions de la teoria lineal

on es posa en evidència la confluència en E_{Na} de factors energètics, descrits per A , l'afinitat de la reacció química o energia lliure alliberada en la reacció, i de factors cinètics, la permeabilitat i el grau d'acoblament, en aquest cas. En el model termodinàmic, aquests diversos factors estan ben diferenciats. A més, el grau d'acoblament es posa directament de manifest a través del coeficient L_{Na} . En aquest cas, el grau d'acoblament, tal com l'hem definit al capítol precedent, és

$$q = L_{Na} / \sqrt{L_r L_{Na}}. \quad (VII.7)$$

A l'exemple presentat a la taula VII.1, el grau d'acoblament val $q = 0,86$, i el rendiment màxim en aquesta situació val, segons (VI.21), $\eta_{m\grave{a}x} = 33 \%$.

5. COMENTARIS SOBRE ESTEQUIOMETRIA I RENDIMENT EN EL TRANSPORT ACTIU

Molts autors s'han preocupat per l'estequiometria del transport actiu. Quants mols d'ATP es consumeixen per cada mol de sodi transportat activament? La resposta dels tractats de bioquímica és "un terç". Aquesta resposta, però, és incompleta. En realitat, el nombre de mols d'ATP que s'han de consumir per mol de sodi depèn de la velocitat amb què es transporta el sodi. Així, costa més transportar un mol de sodi en un segon que no pas en un minut. Aquesta dependència de l'estequiometria amb la velocitat de reacció és el que hem advertit ja en el capítol anterior. Aquí tractarem de donar-ne una idea més precisa.

Si el procés conjunt fos una reacció química, aleshores, indiscutiblement, hi hauria una estequiometria fixa. Aquest seria el cas si el grau d'acoblament fos la unitat. Ara bé, l'acoblament entre aquests dos processos, reacció i transport, no és purament químic, sinó més aviat energètic. La reacció subministra una determinada energia, part de la qual passa al sodi, el qual, amb ella, pot ésser transportat contra gradient, és a dir, en direcció antiespontània. El fet que l'acoblament sigui energètic explica el perquè de tantes precaucions —i de tants resultats discrepants— en parlar d'estequiometria aparent. Pot ésser que en uns casos la fracció d'energia alliberada per la

primera reacció i aprofitada pel transport sigui diferent que la fracció aprofitada en d'altres circumstàncies. És per això que l'estequiometria aparent depèn del grau d'acoblament.

D'altra banda, la força hidrodinàmica de resistència que experimenta un ió en travessar la membrana és proporcional a la seva velocitat, segons (IV.8). Això fa que l'energia que se li ha de subministrar perquè travessi la membrana a diferents velocitats també sigui diferent. És per això que, en principi, costa més energia transportar un mol per segon que no pas un mol per minut, ja que la velocitat dels ions en el primer cas és més gran que en el segon cas. Així, el consum metabòlic pot dependre en principi de la velocitat amb què s'efectua el transport.

Les equacions (VII.4) i (VII.5) permeten avaluar el nombre de mols i l'energia lliure consumida en l'estat estacionari. En aquest estat, el flux d'entrada de sodi ($L_{Na}X_{Na}$) és compensat pel flux de sortida motivat pel transport actiu ($L_{Na}A$) de manera que

$$L_{Na}X_{Na} + L_{Na}A = J_{Na} = 0. \quad (VII.8)$$

En parlar de rendiment en el capítol anterior ja hem fet referència al fet que en alguns processos biològics no interessa un màxim rendiment energètic, sinó mantenir un cert desequilibri en situació estacionària. Aquí, el desequilibri és donat pel valor de X_{Na} , o diferència de potencials electroquímics del sodi a banda i banda de la membrana. Segons la definició (VI.18), purament energètica, del rendiment, aquest seria nul en aquest cas ja que $J_{Na} = 0$. És fàcil comprendre que en aquest cas no interessa tant una definició energètica del rendiment, sinó més aviat una nova definició com a rendiment de flux:

$$\eta_{flux} = \frac{\text{flux actiu}}{\text{energia lliure consumida}} = \frac{L_{Na}A}{J_r A} \quad (VII.9)$$

En aquesta definició, dividim el que ens interessa obtenir (el flux de transport actiu) entre el que consumim per tal d'obtenir-ho (energia metabòlica). El rendiment en l'estat estacionari valdria doncs

$$\eta_{\text{flux}} = \frac{L_{\text{Na}r}}{L_r A + L_{\text{Na}r} X_{\text{Na}}} = \frac{Zq}{(1 - q^2)A} \quad (\text{VII.10})$$

on q és (VII.7) i $Z = \sqrt{L_{\text{Na}}/L_r}$.

L'energia metabòlica consumida per unitat de temps en l'estat estacionari valdria, finalment,

$$J_r A = (L_r A + L_{\text{Na}r} X_{\text{Na}}) A$$

però com que, segons (VII.8), $A_{\text{est}} = -(L_{\text{Na}}/L_{\text{Na}r}) X_{\text{Na}}$, queda

$$J_r A_{\text{est}} = X_{\text{Na}}^2 L_{\text{Na}} (1 - q^2) q^{-2}. \quad (\text{VII.11})$$

En aquesta relació hom veu que, per a un grau d'acoblament donat, es consumeix més energia com més gran és la permeabilitat, L_{Na} , cosa lògica ja que, entrant més sodi, cal expulsar-ne més. A més, com més gran és la diferència de potencials electroquímics X_{Na} , més energia metabòlica es consumeix, per partida doble, en aquest cas, ja que d'una banda augmenta la tendència del sodi a entrar, car el sodi que entra per unitat de temps és proporcional a X_{Na} , i d'altra banda es fa més difícil expulsar-lo, ja que l'energia necessària per a expulsar-lo es relaciona també amb X_{Na} .

6. COMENTARIS FINALS: ESTABILITAT

L'estat de repòs no és sempre estable. Gràcies a això, les cèl·lules nervioses poden transmetre impulsos elèctrics. El potencial d'acció que constitueix els senyals nerviosos s'inicia quan una pertorbació a l'estat estacionari supera un cert llindar o nivell mínim. Aleshores, els canals de sodi s'obren bruscament, col·lectivament, i el sodi penetra de forma tumultuosa a la cèl·lula, la qual es despolaritza —és a dir, el seu potencial elèctric interior, que en repòs era de -90mV , canvia de signe, tot arribant als $+40\text{mV}$, per donar un valor típic. En aquest moment, s'obren els canals de potassi, el qual, en trobar un potencial positiu a l'interior, surt de la cèl·lula. Finalment, es tanquen els canals de sodi i de potassi i la bomba de

sodi-potassi restableix novament la situació de repòs descrita anteriorment, és a dir, repolaritza la cèl·lula. Aquest procés es pot descriure quantitativament, mitjançant les cèlebres equacions de Hodgkin-Huxley (1952), que guanyaren el premi Nobel de Medicina per aquest treball.

Amb aquest comentari volem advertir el lector que l'estat estacionari és un punt de referència bàsic, però no és l'únic tema a estudiar en termodinàmica, sinó que moltes vegades és de gran interès la consideració de les alteracions del sistema en ésser apartat de l'estat estacionari. Això és el que ens permet, precisament, estudiar la resposta als estímuls exteriors. L'estabilitat de l'estat estacionari és doncs un problema bàsic de la termodinàmica dels éssers vius: una pertorbació, serà anul·lada lentament pel sistema? Portarà el sistema a modificacions dràstiques? En el cas de la membrana de les cèl·lules nervioses, les pertorbacions petites són anul·lades. En canvi, les que superen un cert llindar són amplificades i constitueixen el potencial d'acció del senyal nerviós. La darrera part d'aquest llibre tracta de forma tan senzilla com ens ha estat possible aquests temes d'estabilitat fora d'equilibri.

REFERÈNCIES

- S.R. CAPLAN i A. ESSIG, *Bioenergetics and linear nonequilibrium thermodynamics. The steady state*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1983.
- D.C. MIKULECKY, "Biological aspects of transport", en *Transport phenomena in fluids* (H.J.M. Hanley, editor), Dekker, Londres, 1969.

VIII. FOSFORILACIÓ OXIDATIVA

1. INTRODUCCIÓ

Hem tractat en el capítol precedent el transport actiu d'ions mitjançant certes "bombes" que consumeixen energia metabòlica. En aquesta situació tenim dos processos acoblats: una reacció i un flux de transport. En aquest capítol estudiarem un model teòric per als aspectes irreversibles de la fosforilació oxidativa. En aquest cas tindrem dues reaccions, la d'oxidació i la de fosforilació, i un transport, el de protons, bàsicament. En conjunt tindrem doncs tres processos acoblats.

El procés de fosforilació (conversió d'ADP en ATP) és bàsic en l'emmagatzemament d'energia metabòlica. L'ATP, en transformar-se novament en ADP, torna l'energia emmagatzemada i la subministra als diversos punts de l'organisme perquè aquest realitzi les diverses funcions vitals. Perquè l'ATP estigui en condicions d'alliberar energia és imprescindible que es trobi fora d'equilibri, ja que si estigués en equilibri amb l'ADP no s'hidrolitzaria ni, per tant, deixaria energia. D'on prové l'energia emmagatzemada en l'ATP? En uns casos, aquesta energia és subministrada per l'oxidació de diversos materials en els mitocondris de les cèl·lules. L'energia cedida pels electrons en el procés d'oxidació-reducció es transmet d'una forma o altra, amb rendiment sorprenent-

ment elevat, fins a emmagatzemar-se en l'ATP. Aquest tipus de fosforilació es denomina *fosforilació oxidativa*. Hi ha un altre tipus de fosforilació, la *fotosintètica*, que té lloc en els cloroplasts de les cèl·lules vegetals. En aquest cas, l'energia prové de la llum, en lloc de procedir d'una oxidació. A causa de l'enorme importància d'aquest procés, ha estat molt estudiat i qualsevol tractat de bioquímica o bioenergètica en dóna explicacions prou detallades, tot especificant els diversos cicles químics que intervenen en el procés.

El problema que ens ocupa aquí és més aviat físic i pot fer abstracció, en una primera etapa, del tipus concret d'espècies químiques que intervinguin en el seu desenvolupament. Es tracta, més aviat, d'elaborar un esquema del mecanisme general d'aquest procés. Ens limitarem aquí al tractament de la fosforilació oxidativa, a nivell prou elemental. L'estudi de la fosforilació fotosintètica és en principi anàleg, amb la dificultat, però, que el tractament termodinàmic de la llum és molt delicat, i només se'n té una teoria rigorosa en el cas que la radiació tingui les característiques espectrals d'un cos negre, cosa que no passa en el cas de la llum rebuda en els cloroplasts. Aquesta dificultat no és totalment insalvable, però comporta certes subtileses que no són aquí del cas. Les grans línies, tanmateix, són les mateixes en ambdós tipus de fosforilació.

Oxidació, d'una banda; fosforilació de l'altra. El gran problema és, naturalment, com s'acobla un procés amb l'altre. Hi ha diversos tipus d'hipòtesis, en aquest punt: la *hipòtesi química*, que postula la creació d'un compost intermedi de gran energia, i la *hipòtesi quimiosmòtica*, proposada per Mitchell el 1961 (premi Nobel de química del 1978 per aquests treballs), segons la qual l'acoblament és degut, tan sols, a un flux de protons que passen de l'interior a l'exterior del mitocondri impulsats pel procés d'oxidació i que, en retornar a l'interior, mouen el procés de fosforilació. Tant la teoria química com la quimiosmòtica admeten aquest flux de protons. La diferència entre l'una i l'altra és que, en la primera, aquest flux de protons es considera mogut per la hidròlisi del compost intermedi d'alta energia, mentre que en la teoria quimiosmòtica és aquest flux l'únic causant de l'acoblament. No farem esment aquí d'altres hipòtesis, com la *conformacional*, més o menys intermèdies entre les dues que ja hem citat.

2. MODEL ELÈCTRIC DE LA FOSFORILACIÓ OXIDATIVA

Tal com al capítol anterior, començarem formulant un model anàleg a un circuit elèctric. Tot i que aquest participa de les limitacions que ja hem subratllat en el cas del transport actiu, ens permet de visualitzar de forma senzilla algunes idees i ens servirà d'element de comparació amb la descripció termodinàmica posterior.

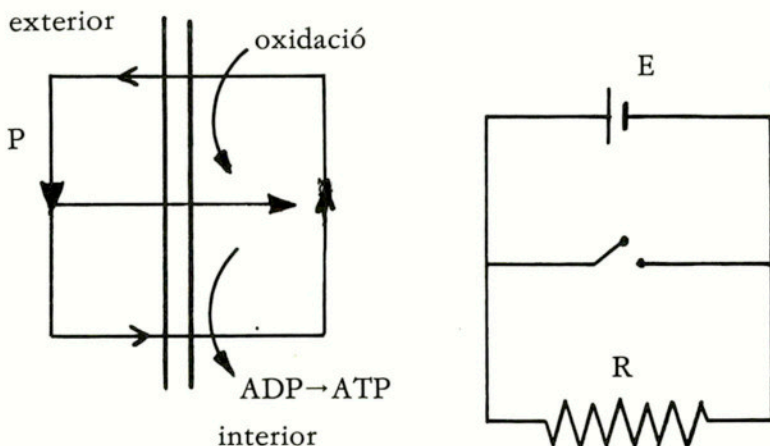


Fig. VIII.1. Analogia entre un circuit elèctric i la fosforilació oxidativa en la teoria quimiosmòtica (explicació en el text).

El paral·lelisme entre el circuit elèctric i la fosforilació oxidativa (fig. VIII.1) és el següent: el paper de la bateria en el circuit elèctric el representa aquí l'oxidació; així com la bateria impulsa els electrons pel circuit a costa de l'energia química, l'oxidació impulsa els protons cap a fora de la membrana interna del mitocondri. Els electrons del circuit, en passar pel motor, el mouen i fan treball. El mateix passa quan els protons tornen a entrar al mitocondri i provoquen la fosforilació. Finalment, si invertíssim el comportament del motor el podríem convertir en generador, que faria circular corrent. De forma anàloga, la hidròlisi de l'ATP en ADP pot moure els protons en sentit oposat a com aquests circulen en la fosforilació. Finalment, si curtcircuitem el circuit elèctric mitjan-

çant un element de baixa resistència, els electrons passen per aquest element i no pel motor, i no produeixen treball. Anàlogament, si la membrana del mitocondri sofreix una lesió de forma que deixi entrar protons per llocs on no hi hagi la possibilitat de provocar la fosforilació —en punts sense enzim ATP-asa, per exemple—, el circuit quimiosmòtic es curtcircuita, no té lloc la fosforilació o en disminueix el ritme, i el sistema biològic queda desproveït ràpidament d'energia. Alguns dels agents que desacoblen oxidació i fosforilació són precisament ionòfors, substàncies que obren en la membrana del mitocondri camins de baixa resistència per al pas de protons i que curtcircuiten, com hem dit, el procés global. En aquestes circumstàncies, l'energia alliberada en l'oxidació, en lloc d'emmagatzemar-se en l'ATP, es dissipa en forma de calor.

No sempre els protons circulen en el sentit que hem indicat. En les partícules submitocondrials i en els cloroplasts, els protons circulen en sentit invers, és a dir: la reacció fotoquímica fa que els protons entrin al cloroplast i, en sortir-ne per determinats punts, impulsen la fosforilació.

Aquest model elèctric ens situa convenientment en el problema, i al nivell al qual el volem tractar: no pas els detalls bioquímics, sinó essencialment el balanç energètic i el mecanisme de transmissió més o menys eficaç de l'energia.

3. MODEL TERMODINÀMIC DE LA FOSFORILACIÓ OXIDATIVA

Ja ha quedat prou clar, en els comentaris anteriors, que cal considerar com a mínim tres processos en la fosforilació oxidativa: l'oxidació, el flux de protons i la fosforilació, cadascun dels quals té associat un flux termodinàmic, J_O , J_H i J_P , respectivament, que ens indiquen el nombre de mols transformats o transportats per unitat de temps. Hi ha també tres forces termodinàmiques independents: les afinitats respectives de les reaccions d'oxidació A_O i de fosforilació A_P i la diferència de potencial electroquímic dels protons $\Delta\mu_H$, entre l'exterior i l'interior de la membrana mitocondrial interna.

Tal com ho hem vist a la teoria general, la termodinàmica

lineal de processos irreversibles proposa les següents relacions entre fluxos i forces termodinàmiques:

$$J_O = L_{OO}A_O + L_{OH}\Delta\mu_H + L_{OP}A_P, \quad (\text{VIII.1})$$

$$J_H = L_{HO}A_O + L_{HH}\Delta\mu_H + L_{HP}A_P, \quad (\text{VIII.2})$$

$$J_P = L_{PO}A_O + L_{PH}\Delta\mu_H + L_{PP}A_P, \quad (\text{VIII.3})$$

on els coeficients fenomenològics L_{ij} , que hem suposat que satisfan les relacions de reciprocitat d'Onsager, contenen la informació general sobre els mecanismes d'acoblament. Observem que en lloc de tenir 9 coeficients independents només en tenim 6, gràcies a les relacions de reciprocitat.

Interpretarem en primer lloc el significat d'alguns d'aquests termes. Els coeficients L_{OO} i L_{PP} indiquen amb quina velocitat tindrien lloc, respectivament, la reacció d'oxidació i la de fosforilació, si es desenvolupessin independentment. L_{HH} , d'altra banda, es relaciona amb la permeabilitat de la membrana mitocondrial interna al pas de protons. El coeficient L_{HH} pot ésser alterat per ionòfors (gramicidina, valinomicina...) i aquestes alteracions influeixen, com ja ho hem comentat en el model elèctric, en el rendiment de la transmissió energètica. Segons la segona llei de la termodinàmica, L_{OO} , L_{HH} i L_{PP} són positius, o, com a màxim, nuls. El coeficient L_{OH} acobla l'oxidació amb el transport de protons. La igualtat $L_{OH} = L_{HO}$ implica la reversibilitat d'aquest mecanisme, és a dir, un flux de protons que passés en direcció inversa per aquell punt, impulsat des de l'exterior, faria retrocedir la reacció química d'oxidació. Aquesta idea de reversibilitat també es manifesta en la igualtat entre els coeficients L_{HP} i L_{PH} , el primer dels quals indica quants protons es mourien en un sentit si la reacció de fosforilació retrocedís, i el segon dels quals indica quants mols d'ATP es produeixen en entrar els protons a la membrana interna mitocondrial. Finalment, els coeficients $L_{OP} = L_{PO}$ representen un acoblament directe entre oxidació i fosforilació. La termodinàmica imposa certes restriccions bastant generals sobre aquests coeficients. En lloc de les restriccions d'origen purament termodinàmic, que són, en el cas dels coeficients creuats, bastant indirectes, establim les purament fenomenològiques. Així, s'observa que $L_{OH} \geq 0$, $L_{OP} \geq 0$ i $L_{PH} \leq 0$. Això expressa, d'una banda, que si la reacció d'oxidació avança en sentit positiu, també és positiu (cap a

l'exterior) el flux de protons: per això, el coeficient L_{OH} és positiu, tenint en compte aquest criteri de signes per al flux de protons. D'altra banda, l'avanç de la reacció d'oxidació està lligat amb un avanç de la de fosforilació, i per això $L_{OP} \geq 0$. En canvi, un avanç positiu de la fosforilació està lligat amb un flux negatiu (cap a l'interior) de protons.

En principi, tant la hipòtesi química com la quimiosmòtica es poden descriure mitjançant aquestes equacions. La diferència és que la segona hipòtesi, més radical, assegura que $L_{OP} = L_{PO} = 0$, és a dir, que no hi ha acoblament directe entre la reacció d'oxidació i la de fosforilació. D'aquesta manera, l'únic acoblament entre elles és a través del flux de protons, és a dir, dels coeficients L_{OH} i L_{PH} . Així, en teoria, si féssim que el potencial electroquímic dels protons fos el mateix a l'interior que a l'exterior, és a dir, $\Delta\mu_H = 0$, l'oxidació i la fosforilació quedarien desacoblades segons la hipòtesi quimiosmòtica, però no segons la química.

Les primeres qüestions a plantejar són la validesa de relacions lineals, d'una banda, i la de les relacions de reciprocitat, de l'altra. Molt sovint, com ja hem comentat, les equacions fenomenològiques de les reaccions químiques no són lineals, sinó que, en realitat, només és d'esperar que ho siguin quan $A/RT \ll 1$, és a dir, quan l'afinitat sigui molt més petita que l'energia tèrmica. Tot i això, experimentalment, els resultats són compatibles amb una llei lineal, malgrat que l'afinitat global del procés és més gran que RT . Alguns investigadors han suposat que això és perquè, malgrat que l'afinitat global A sigui més gran que RT , la reacció total consta de molts passos algun dels quals és de baixa afinitat $A'(A' \ll RT)$ i determina el caràcter lineal de les lleis conjuntes. Tot i que això és plausible, resulta encara més excitant la hipòtesi que la linealitat de les equacions termodinàmiques de la fosforilació oxidativa es deu a un procés complicat d'optimització del rendiment. Aquesta hipòtesi es basa en uns càlculs que demostren que per a un tipus bastant general de convertidors biològics d'energia lluny d'equilibri el rendiment queda optimitzat quan els processos són lineals. Això té l'interès d'atribuir un significat especial a la linealitat observada, en lloc de considerar-la com un fet fortuït.

4. ESTEQUIOMETRIA DE LA CONVERSIÓ ENERGÈTICA

Les equacions de la termodinàmica de processos irreversibles ens permeten estudiar el rendiment i l'estequiometria aparent de diverses reaccions parcialment acoblades. Ja hi hem insistit en els dos capítols precedents: quan el mecanisme d'acoblament no és purament químic, sinó energètic, la relació entre els mols de les diverses substàncies que intervenen en el procés pot variar segons les circumstàncies, segons el ritme del procés, per exemple. Estudiarem aquí l'estequiometria en la hipòtesi quimiosmòtica, com a aplicació de les equacions anteriors. Per a un màxim de claredat, repetirem les equacions en el cas d'aquesta hipòtesi:

$$J_O = L_{OO}A_O + L_{OH}\Delta\mu_H \quad (\text{VIII.4})$$

$$J_H = L_{OH}A_O + L_{HH}\Delta\mu_H + L_{PH}A_P \quad (\text{VIII.5})$$

$$J_P = L_{PH}\Delta\mu_H + L_{PP}A_P \quad (\text{VIII.6})$$

En la situació estacionària, quan tots els protons que surten tornen a entrar, tenim $J_H = 0$. El flux de sortida, mogut per l'oxidació, $L_{OH}A_O$, queda llavors compensat pel flux d'entrada en llocs fosforilatiu, $L_{PH}A_P$, i per les "pèrdues" o filtracions de protons per porus de la membrana, donades per $L_{HH}\Delta\mu_H$. Com més gran és $L_{HH}\Delta\mu_H$, més protons travessen la membrana sense fer treball i el rendiment disminueix.

L'estequiometria del procés està definida com la relació entre el nombre de mols d'ATP produïts per unitat de temps i el nombre de mols de substància oxidada per unitat de temps, és a dir, com J_P/J_O . En el nostre cas podem escriure

$$J_P/J_O = (L_{PH}\Delta\mu_H + L_{PP}A_P)/(L_{OH}\Delta\mu_H + L_{OO}A_O). \quad (\text{VIII.7})$$

Si $\Delta\mu_H = 0$, aleshores $J_P/J_O = (L_{PP}/L_{OO})(A_P/A_O)$. En el cas de la fosforilació oxidativa s'ha observat que $L_{PP}/L_{OO} = 3$. El més notable és observar que la relació J_P/J_O varia amb la diferència de potencial electroquímic, és a dir, depèn del ritme amb què circulen els protons. Això fa que en una situació de funcionament estacionari no tinguem una estequiometria ben definida en principi, sinó que aquesta depèn de la velocitat de flux.

5. RENDIMENT DE LA CONVERSIÓ ENERGÈTICA

Les equacions de la termodinàmica de processos irreversibles també permeten estudiar el rendiment del procés en funció del flux de protons. Definim el rendiment com $\eta = -(J_P A_P / J_O A_O)$, tal com a (VI.18). L'obtenció d'una expressió explícita per al rendiment és immediata: només cal multiplicar (VIII.7) per A_P / A_O . Més que l'expressió explícita n'interessa una aplicació concreta. Per a quin valor del flux de protons el rendiment és màxim? Ens referim, és clar, al flux de protons de sortida, o al d'entrada, que són iguals. O bé, per a quina diferència de potencial electroquímic dels protons és màxim el rendiment? Per a això només cal igualar a zero la primera derivada del rendiment respecte a $\Delta\mu_H$ i trobem que

$$(\Delta\mu_H)_{\text{optim}} = (L_{PH}L_{OO} - L_{PP}L_{OH})(L_{PH}L_{OH})^{-1}(A_P A_O)(A_P - A_O)^{-1}. \quad (\text{VIII.8})$$

Així, els nostres estudis de $\Delta\mu_H$ ens permetran conèixer si estem treballant en condicions òptimes o lluny d'elles. Veiem que en aquest òptim hi intervenen de forma molt evident els coeficients cinètics, a més de les afinitats de les reaccions. Recordem al lector que la diferència de potencial electroquímic dels protons depèn de la concentració de protons a banda i banda de la membrana (és a dir, del pH de cada costat de la membrana) i de la diferència de potencial elèctric corresponent. En funció del pH i del voltatge V , es pot escriure:

$$\Delta\mu_H = \Delta V - 2,3(RT/F)\Delta pH. \quad (\text{VIII.9})$$

Cal tenir present, tanmateix, el que ja hem advertit prèviament, i és que els sistemes biològics no sempre estan interessats a treballar amb un rendiment òptim, sinó que a vegades els interessa de treballar amb la màxima velocitat, encara que disminueixi el rendiment. De totes maneres, saber avaluar la diferència de potencial electroquímic òptima és interessant, ja que així podem donar una interpretació dels resultats experimentals tot comparant-los amb aquests valors òptims, i això ens pot permetre aprofundir en el problema estudiat.

En aquest capítol hem presentat una formulació global de la fosforilació oxidativa en termes de termodinàmica de pro-

cessos irreversibles. En aquest esquema, hem comentat les repercussions de les hipòtesis química i quimiosmòtica sobre els coeficients fenomenològics. En l'esquema d'aquesta darrera hipòtesi, i com a aplicació senzilla de les idees formulades en el capítol sisè, hem estudiat l'estequiometria i el rendiment de la fosforilació oxidativa. Insistim que la informació definitiva l'han de donar els experiments. La termodinàmica de processos irreversibles només ens proporciona un esquema de treball i un marc teòric, orienta les possibles preguntes experimentals que podem fer al sistema i ajuda a interpretar-ne críticament els resultats. Malgrat no ésser capaç per ella sola de donar respostes definitives als diversos problemes, totes les qualitats que n'hem esmentat fan que el balanç sigui prou satisfactori.

REFERÈNCIES

- D.G. NICHOLLS, *Bioenergetics. An introduction to the chemiosmotic theory*, Academic Press, Londres, 1982.
- S. ROY CAPLAN i A. ESSIG *Bioenergetics and linear nonequilibrium thermodynamics. The steady state*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1983.

**TERMODINÀMICA NO LINEAL.
TEORIA I APLICACIONS**

IX. TEORIA DE L'ESTABILITAT. BIFURCACIONS I CANVIS DE FASE

1. INTRODUCCIÓ

L'estat d'equilibri queda caracteritzat pel caràcter extrem —màxim o mínim— d'algun potencial termodinàmic. Si el sistema està aïllat, l'estat d'equilibri és el de màxima entropia. Si el sistema està sotmès a T i p constants, l'estat d'equilibri correspon al de mínima entalpia lliure. Si el volum i la temperatura es mantenen fixos, el sistema tendirà vers l'estat de mínima energia lliure, i així anàlogament en d'altres situacions físiques. La qüestió que es presenta a continuació és si aquests estats d'equilibri són o no són estables, és a dir, si una petita pertorbació és capaç d'arribar a produir grans canvis en l'estat del sistema, o bé si és esmorteïda sense conseqüències. Ja hem comentat al final del capítol setè la gran importància dels problemes d'estabilitat en el cas de la conducció nerviosa: les petites pertorbacions són esmorteïdes i les grans provoquen la transmissió del potencial d'acció.

La inestabilitat dels estats d'equilibri està íntimament relacionada amb els canvis de fase, és a dir, amb les reordenacions col·lectives i l'aparició d'estructures en el sistema. Així, per exemple, l'estat d'equilibri de l'aigua líquida deixa d'ésser estable sota zero graus Celsius: l'aparició de qualsevol petita pertorbació en aquestes circumstàncies provoca un canvi radical de l'estat del sistema, que de líquid passa a sòlid, amb

l'aparició d'una estructura nova, més definida que la del líquid. Un cop produït aquest canvi —canvi de fase, en diem— el sistema roman en el nou estat estructural sense que calgui subministrar-li ni treure-li energia, mentre es mantingui a temperatura constant.

La situació per als estats estacionaris fora d'equilibri és força semblant. Quan un sistema es va apartant gradualment de l'equilibri —augmentant les diferències de temperatura en diversos punts del sistema, per exemple— arriba un moment en què l'estat estacionari corresponent deixa d'ésser estable. Arribat a aquesta situació, el sistema es reordena: hi apareix una “mutació” estructural. Per a mantenir el sistema en aquesta nova configuració li hem d'anar subministrant contínuament energia, ja que es tracta d'un estat fora d'equilibri. Si deixem de subministrar-li energia —si l'ésser viu deixa de respirar— el sistema s'apropa a l'equilibri i l'estructuració desapareix. Per aquest motiu, les estructures que apareixen fora d'equilibri, a les quals dedicarem aquests tres darrers capítols, han estat anomenades per Prigogine *estructures dissipatives*, en oposició a les estructures conservatives d'equilibri. Com tindrem ocasió de veure en els capítols que resten, aquestes estructures dissipatives tenen una importància enorme en biologia, ja que expliquen com els cossos vius es poden estructurar, en el temps o en l'espai. Això resol satisfactòriament el vell problema, mal plantejat, que presentava l'estructuració dels éssers vius com a oposada i contradictòria amb la desordenació termodinàmica dels sistemes aïllats. Aquest problema restà sense fonament quan hom féu observar que els sistemes vius no són aïllats i que per tant llur entropia pot disminuir a condició que augmenti suficientment la de l'entorn. Això elimina la contradicció amb la termodinàmica, però no explica l'aparició d'estructures. La termodinàmica no lineal i l'estudi de l'aparició d'estructures dissipatives fora d'equilibri va molt més enllà i resol convincentment —però només en part, encara— aquesta vella qüestió.

2. ESTABILITAT D'ESTATS D'EQUILIBRI

Per tal de facilitar la comprensió del tema d'estabilitat suposarem un sistema a *T* i *p* constants. El seu estat d'equilibri

serà el corresponent a la mínima entalpia lliure. Suposem ara que l'entalpia lliure té la forma

$$G(T,p,x) = a(T,p)x^2 \quad (\text{IX.1})$$

on a és una funció de T i p , i x és un paràmetre que caracteritza l'estat del sistema, la fracció condensada, per exemple. Si $a > 0$, el mínim de $G(T,p,x)$ correspon evidentment a $x = 0$ i el sistema es caracteritzarà per no tenir fracció condensada. En aquest cas, l'estat d'equilibri serà estable, ja que $x = 0$ correspon a un mínim de l'entalpia lliure. En altres paraules, la segona derivada de G respecte a x és positiva (condició de mínim), ja que

$$\delta^2 G = 2a(\delta x)^2 > 0. \quad (\text{IX.2})$$

Hem expressat mitjançant δx les possibles pertorbacions, d'origen intern —fluctuacions espontànies— o extern, del sistema, i $\delta^2 G$ indica la variació segona de G , és a dir $\delta^2 G = (d^2 G/dx^2)(\delta x)^2$.

Suposem ara que l'entalpia lliure té una forma més complicada:

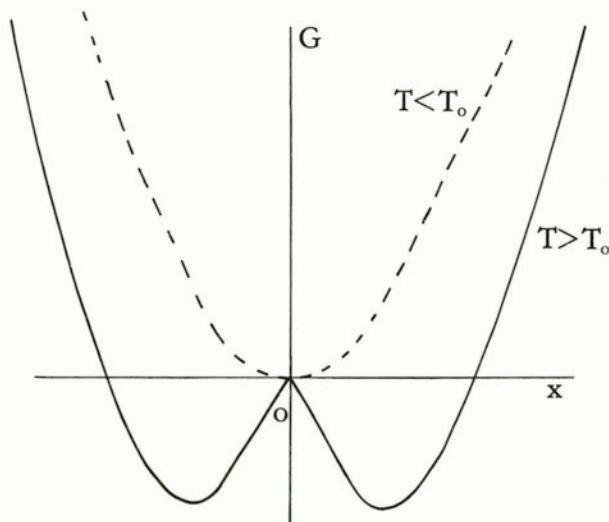


Fig. IX.1. Energia lliure G en funció d'una certa "fracció condensada" o "paràmetre d'ordre" x .

$$G(T, p, x) = a(T_0 - T)x^2 + bx^4 \quad (\text{IX.3})$$

amb a i b constants positives. Els extrems d'aquesta funció són donats per l'equació

$$dG/dx = 2a(T_0 - T)x + 4bx^3 = 0,$$

és a dir per $x = 0$ i per $x = \pm\sqrt{(a/2b)(T - T_0)^{1/2}}$. Observem que si $T < T_0$, la quantitat sota l'arrel quadrada és negativa i l'únic extrem de la funció es troba a $x = 0$, ja que els altres dos extrems són imaginaris. El sistema es troba en l'estat $x = 0$. En canvi, quan $T > T_0$, l'entalpia lliure té dos mínims, donats per les dues solucions de l'arrel quadrada, mentre que l'estat amb $x = 0$ correspon a un màxim (fig. IX.1). Podem posar en evidència això si estudiem la variació segona de G , que val

$$\delta^2 G = [2a(T_0 - T) + 12bx^2](\delta x)^2. \quad (\text{IX.4})$$

Si $T < T_0$, l'expressió (IX.4) és positiva i, en particular, ho és per a $x = 0$. Si $T > T_0$, en canvi, aquesta expressió és negativa per a $x = 0$. Així, l'estudi de $\delta^2 G$ ens permet de veure que l'estat corresponent a $x = 0$ deixa d'ésser estable quan la temperatura sobrepassa T_0 . En aquest cas, el sistema presenta una certa fracció condensada, que va creixent a mesura que T augmenta.

Podem representar el valor de x en equilibri en funció de la temperatura. Tindrem, en aquest cas (fig. IX.2):

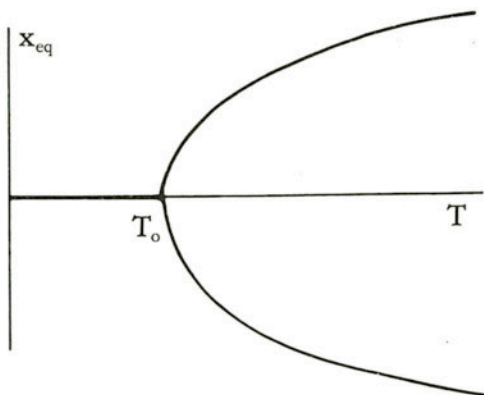


Fig. IX.2. Valor d'equilibri del paràmetre d'ordre x en funció de la temperatura T . Hom hi observa la bifurcació a partir de la temperatura T_0 .

En aquesta figura veiem que per a $T < T_0$, el valor d'equilibri és $x = 0$. En canvi, a partir de $T = T_0$ hi ha el que se'n diu una bifurcació: el valor d'equilibri de x deixa d'ésser zero, el sistema experimenta una certa ordenació —o desordenació— ja que apareix una fase condensada —estructurada.

Resumirem les idees principals d'aquest paràgraf: els estats d'equilibri estables són els que corresponen a mínims de l'entalpia lliure. La condició necessària —però no suficient— és que la primera derivada de l'entalpia sigui nul·la. Aquesta condició ens permetrà localitzar els possibles estats d'equilibri. Només seran estables, però, els que corresponguin a punts en què la derivada segona sigui positiva. Aquesta darrera condició ens permet expressar de forma matemàtica l'estabilitat o inestabilitat d'un estat del sistema.

3. ESTABILITAT D'ESTATS ESTACIONARIS FORA D'EQUILIBRI

El primer que cal fer en passar del problema en equilibri al problema fora d'equilibri és establir un criteri matemàtic d'estabilitat. Ja hem vist quin és el criteri en el cas d'equilibri: que la derivada segona de l'entalpia lliure sigui positiva, o bé que la derivada segona de l'entropia sigui negativa, segons si el sistema es troba a T i p constants, o si el sistema és aïllat. Quin és el criteri d'estabilitat fora d'equilibri?

Aquesta qüestió està fora de l'abast del nivell d'aquest text. La teoria matemàtica de l'estabilitat assegura que un estat és estable quan satisfà les condicions següents:

$$a) \delta^2 S < 0 \quad (IX.5)$$

$$b) d(\delta^2 S)/dt > 0 \quad (IX.6)$$

En aquest cas, hom diu que la funció $\delta^2 S$ actua com una funció de Lyapunov i assegura l'estabilitat de l'estat estacionari. Observem que en equilibri és suficient la condició (IX.5). En canvi, en tractar-se d'una situació fora d'equilibri, amb implicacions, per tant, no tan sols estàtiques sinó també dinàmiques, cal satisfer no només la condició (IX.5), que es refereix a factors estàtics, sinó la (IX.6), que pren en compte els factors

dinàmics —per exemple, les petites modificacions del ritme amb què se subministra energia al sistema, pertorbacions que no tenen sentit en un estat d'equilibri, on no cal treure ni posar energia, però que poden ésser vitals en un estat estacionari fora d'equilibri.

Nosaltres suposarem que la condició (IX.5) és automàticament satisfeta —és a dir, que ens trobem prou lluny de canvis de fase del sistema: en el cas de l'aigua, ens trobem entre 1 i 99 graus Celsius, per exemple, de manera que l'aigua no es congeli ni bulli. Examinarem atentament, en canvi, la condició (IX.6). Recordem que la derivada temporal de l'entropia és, bàsicament, la producció d'entropia, $dS/dt = \sigma$, segons (III.5). Per tant,

$$d(\delta^2 S)/dt = \delta^2(dS/dt) = \delta^2 \sigma > 0. \quad (\text{IX.7})$$

A partir d'aquest criteri buscarem en quines condicions els estats estacionaris deixen d'ésser estables. Com que la producció d'entropia és la suma de productes de fluxos per forces, $\delta^2 \sigma$ es podrà representar, en el cas més simple d'un sol flux per una sola força, és a dir, quan $\sigma = J \cdot X$, com

$$\delta^2 \sigma = \delta J \cdot \delta X. \quad (\text{IX.8})$$

Aquí, δJ és la pertorbació del flux i δX la de la força termodinàmica, que es poden deure, com hem dit, tant a pertorbacions d'origen extern —cops, vibracions— com a fluctuacions espontànies del sistema. Si la llei fenomenològica és lineal, és a dir, si $J = LX$, amb $L > 0$, segons la segona llei, aleshores tenim:

$$\delta^2 \sigma = \delta J \cdot \delta X = L(\delta X)^2 \geq 0. \quad (\text{IX.9})$$

Com que aquesta quantitat sempre és positiva, arribem a la conclusió que els estats estacionaris descrits per lleis fenomenològiques lineals sempre són estables. Aquest cas és anàleg a la situació d'equilibri en què $G(x) = ax^2$, estudiada a la segona secció d'aquest capítol.

Suposem, ara, que les lleis fenomenològiques no fossin lineals, com hem suposat fins ara en aquest llibre, sinó que continguessin termes no lineals, és a dir, per exemple,

$$J = LX - L'X^2 \quad (\text{IX.10})$$

Quines són les possibles implicacions o conseqüències físiques d'aquests termes no lineals? Vegem-ho. En aquest cas, la variació segona de la producció d'entropia seria, en introduir a (IX.8) l'equació (IX.10),

$$\delta^2\sigma = \delta J \cdot \delta X = L(\delta X)^2 - 2L'X_o(\delta X)^2 \quad (\text{IX.11})$$

on hem tingut en compte que $\delta(X^2) = 2X_o\delta X$, ja que δ , que estudia petites variacions, es comporta com un operador diferencial habitual; d'altra banda, X_o indica el valor de la força termodinàmica X en l'estat estacionari que estem estudiant.

Així com en el cas de les lleis fenomenològiques lineals (IX.9) sempre és positiu i se satisfà la condició (IX.6) d'estabilitat, en aquest cas (IX.11) pot esdevenir negatiu quan $X_o > L/2L'$. Per tant, si la força termodinàmica que caracteritza, recordem-ho, el grau de desequilibri, creix per sobre d'aquest valor crític, és a dir, si el sistema s'allunya suficientment de l'equilibri, l'estat estacionari deixarà d'ésser estable. Observem que com més petit L' , el coeficient no lineal, més gran serà el valor de X_o , o el grau de desequilibri, necessari per a desestabilitzar el sistema.

Quin tipus de fenomen, d'estructuració, d'ordenació pot aparèixer quan es presenta una d'aquestes inestabilitats? Estudiarem aquesta qüestió en els dos capítols que ens resten, amb referència especial a algunes situacions d'interès biològic. En síntesi, i com a resum d'aquest capítol, cal recordar que quan les lleis fenomenològiques deixen d'ésser lineals —heus ací l'origen del nom de termodinàmica no lineal—, els estats estacionaris fora d'equilibri poden deixar d'ésser estables. A partir d'aquestes inestabilitats, el sistema pot presentar determinades estructuracions, a vegades de gran interès biològic.

REFERÈNCIES

- P. GLANSDORFF i I. PRIGOGINE, *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley, Nova York, 1971.
M.V. VOLKENSHTEIN, *Biophysics*, MIR, Moscou, 1983.

X. ORDENACIÓ EN EL TEMPS: RITMES BIOLÒGICS

1. INTRODUCCIÓ

Tal com hem vist, l'aparició de termes no lineals a les equacions constitutives pot portar a inestabilitats termodinàmiques, a partir de les quals el sistema pot presentar diversos tipus d'ordenacions. En aquest capítol estudiarem l'ordenació en el temps, és a dir, l'aparició de ritmes, mentre que en el capítol següent estudiarem l'ordenació en l'espai, o estructuració morfològica.

La llei d'acció de masses implica que les equacions de la cinètica química són, en general, no lineals. Les equacions d'interacció entre diverses espècies en ecologia, anàlogues en tants aspectes a les equacions de la cinètica química, també compleixen aquesta característica. Així, doncs, el nostre estudi anterior sobre l'estabilitat d'estats estacionaris fora d'equilibri no és en absolut un simple academicisme, sinó que està fortament motivat per la força dels fets en els sistemes químics i biològics.

És important subratllar l'interès i l'excepcionalitat de l'aparició de ritmes espontanis. Fins fa relativament poc temps hom creia que la termodinàmica prohibia comportaments d'aquesta mena. Així, per exemple, quan hem estudiat la igualació de temperatures de dos sistemes en contacte tèrmic, al capítol tercer, hem vist que el procés era exponencial, i

no oscil·latori. Si el procés d'igualació de temperatures fos oscil·latori, hi hauria moments en què la calor passaria espontàniament de fred a calent, en contra de l'enunciat de la segona llei. Observem, doncs, que la situació en termodinàmica és molt diferent de la que es presenta en mecànica, on els sistemes oscil·lants són tan coneguts. Per això, l'aparició de ritmes espontanis en sistemes químics i biològics resultà una gran sorpresa i durant algun temps no es veié la manera d'encabir-la en els esquemes termodinàmics. Tal com veurem, és precisament en aquest punt, en l'aparició d'inestabilitats en estats estacionaris fora d'equilibri, on aquest fenomen troba el punt adient d'inserció en la termodinàmica.

2. UN EXEMPLE: EL MODEL DE LOTKA-VOLTERRA

L'estudi detallat de les equacions no lineals és molt complicat, en general, des del punt de vista matemàtic. L'estratègia d'aquest capítol consistirà a recórrer a un exemple relativament ben conegut en química i en ecologia: el model de Lotka-Volterra d'interacció depredador-presa, que estudiarem en condicions convenientment simplificades. Posteriorment, un cop aclarides les idees sobre aquest tema, mencionarem altres tipus d'inestabilitats químiques freqüents en els sistemes biològics.

El model de Lotka (1920)-Volterra (1923), descriu la interacció entre dues espècies químiques o ecològiques en la forma

$$J_1 = dX_1/dt = k_1X_1 - k_2X_1X_2, \quad (X.1)$$

$$J_2 = dX_2/dt = k_2X_1X_2 - k_3X_2. \quad (X.2)$$

X_1 i X_2 representen el nombre d'individus de les espècies 1 i 2, respectivament. L'espècie 1 podria ésser, per exemple, un peix que s'alimentés directament de plàncton, i k_1 seria el seu potencial biòtic (taxa de naixement menys taxa de mortalitat). L'espècie 2 podria ésser un tipus de peixos que s'alimentessin exclusivament dels peixos de l'espècie 1, essent k_3 el seu potencial biòtic. Els termes amb k_2 representen la interac-

ció entre ambdues poblacions. Com més individus X_1 i més individus X_2 , més probables seran les trobades entre individus d'ambdues espècies, moltes de les quals acabaran amb la desaparició del de l'espècie 1 en el sistema digestiu de l'espècie 2. Per això, aquest terme d'interacció té signe negatiu en l'equació (X.1), ja que descriu la disminució de la població X_1 deguda a aquests luctuosos esdeveniments. Aquest terme, en canvi, és favorable a l'espècie 2, ja que com més puguin menjar els seus components, més es podran reproduir i augmentar-la. Per això, aquest terme és positiu a (X.2). Observem que si en un moment desapareguessin els individus de l'espècie 1, és a dir, $X_1 = 0$, l'espècie 2, mancada d'aliments, desapareixeria al cap de poc temps, determinat per la inversa de la constant k_3 .

Aquestes equacions, en les quals $dX_1/dt = J_1$ i $dX_2/dt = J_2$ representen els fluxos termodinàmics, tenen dues possibles solucions estacionàries. La primera, trivial i sense interès, és $X_1 = X_2 = 0$: és a dir, no hi ha espècie 1 ni espècie 2. La segona és

$$X_{10} = (k_3/k_2) \quad \text{i} \quad X_{20} = (k_1/k_2). \quad (\text{X.3})$$

El problema que ens plantegem a continuació és si aquest estat estacionari, en el qual $J_1 = J_2 = 0$, és estable. Ho farem amb un cert detall.

Si afegim a X_{10} i a X_{20} petites pertorbacions δX_1 , δX_2 , de forma que $X_1 = X_{10} + \delta X_1$ i $X_2 = X_{20} + \delta X_2$, aquestes pertorbacions obeeixen les següents equacions linealitzades, obtenint-les en introduir les expressions de X_1 i de X_2 en (X.1) i (X.2) i de negligir-ne els termes que continguin productes de δX_1 per δX_2 ,

$$d(\delta X_1)/dt = k_1 \delta X_1 - k_2(X_{10} \delta X_2 + X_{20} \delta X_1), \quad (\text{X.4})$$

$$d(\delta X_2)/dt = k_2(X_{10} \delta X_2 + X_{20} \delta X_1) - k_3 \delta X_2. \quad (\text{X.5})$$

En tenir en compte (X.3), aquestes equacions es poden escriure de la forma

$$d(\delta X_1)/dt = -k_2 X_{10} \delta X_2, \quad (\text{X.6})$$

$$d(\delta X_2)/dt = k_2 X_{20} \delta X_1. \quad (\text{X.7})$$

Termodinàmica no lineal

Si ara derivem la primera equació respecte al temps, i hi substituïm $d(\delta X_2)/dt$ pel valor donat per la segona equació, ens queda finalment

$$d^2(\delta X_1)/dt^2 = -k_2^2 X_{10} X_{20} \delta X_1. \quad (X.8)$$

La solució d'aquesta equació, que té la forma de l'equació del moviment d'un oscil·lador harmònic ($md^2x/dt^2 + kx = 0$), és una oscil·lació harmònica de la forma

$$\delta X_1 = \delta X_1(0) \cos(2\pi ft) \quad (X.9)$$

amb la freqüència f donada per

$$f = (1/2\pi)(k_2^2 X_{10} X_{20})^{1/2} = (1/2\pi)(k_1 k_3)^{1/2} \quad (X.10)$$

en analogia amb la solució de l'equació del moviment harmònic.

Així, doncs, l'estat estacionari (X.3) no és estable: una petita pertorbació inicial $\delta X_1(0)$, $\delta X_2(0)$ no tendeix a anul·lar-se, de manera que el sistema torni a l'estat inicial, sinó que perdura de forma oscil·lant, amb un període que podem calcular a partir de les equacions (X.1) i (X.2) i que val, com hem vist, $T = 2\pi/(k_1 k_3)^{1/2}$.

Aquest comportament oscil·lant (fig. X.1) té una explicació intuïtiva prou clara: en augmentar X_1 , l'espècie 2 té més aliment i tendeix a augmentar la seva població. Ara bé, quan

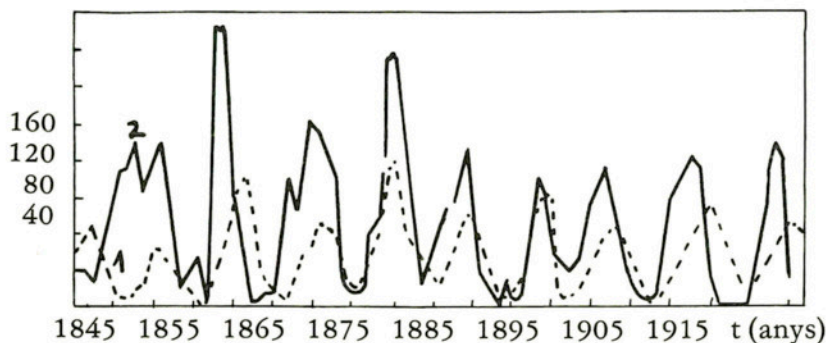


Fig. X.1. Representació del nombre d'individus de les espècies X_1 (presa) i X_2 (depredador) en funció del temps (X és indicat en milers d'individus).

X_2 augmenta, augmenta el nombre d'individus de l'espècie 1 que són devorats pels de l'espècie 2 i, com a conseqüència, X_1 comença a disminuir. En disminuir X_1 , disminueix la quantitat d'aliment disponible per a l'espècie 2, de manera que X_2 disminueix. En disminuir el nombre de depredadors X_2 , les preses X_1 es refan i torna a augmentar llur població, tot recomençant el cicle. Volterra s'interessà en aquestes equacions a partir de les observacions dels pescadors de l'Adriàtic, que havien observat una periodicitat en les captures de diferents espècies. Com hem vist, el model matemàtic presentat aquí permet de quantificar aquest procés intuïtiu i de calcular el ritme del procés ecològic en funció de la interacció entre els peixos i dels respectius potencials biòtics.

Si la pertorbació fos més gran i no poguéssim linealitzar les equacions, és a dir, no poguéssim negligir els productes de les pertorbacions, persistiria el comportament oscil·latori, però ja no seria harmònic: no es reduiria a una simple sinusoïdal, sinó que tindria una forma més complicada. Una sinusoïde és la projecció sobre un eix d'un moviment a velocitat constant al llarg d'una circumferència. Si en lloc d'una circumferència tenim una corba tancada més complicada, la projecció del moviment sobre l'eix continua essent periòdica (repetitiva al cap d'un cert període fix) però no sinusoïdal. Direm que aquest comportament és de tipus *cicle límit*, essent aquest cicle el que descriu el sistema en l'espai de les configuracions químiques, és a dir, en el que té com a coordenades X_1 i X_2 , la projecció del qual observem en el temps.

L'ensenyament fonamental d'aquest exemple tan senzill, tan estudiat per químics i biòlegs, complementa el del capítol anterior. L'aparició de termes no lineals en les equacions constitutives ha motivat que l'estat estacionari no sigui estable. En pertorbar-lo lleugerament ha aparegut un comportament recurrent, rítmic, oscil·latori. El sistema s'ha ordenat en el temps. Han aparegut, espontàniament, uns ritmes. El sistema global es troba fora d'equilibri: l'espècie 1 ha de menjar plàncton. Si aïllessim el sistema, quan l'espècie 1 hagués acabat el plàncton disponible, desapareixeria. Com a conseqüència, desapareixeria també l'espècie 2, i arribaríem a l'estat d'equilibri sense individus de cap espècie.

A continuació comentarem breument alguns dels ritmes observats en sistemes biològics i que hom pot descriure mitjançant aquestes idees. No en donarem les equacions detalla-

des, que són llargues i complicades, i que només tenen interès a un nivell de més especialització que no pas el d'aquest text introductori.

3. REACCIÓ DE BELUSOV-ZABOTINSKI

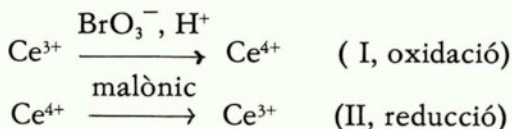
Per bé que en la secció anterior hem comentat les equacions (X.1) i (X.2) tot referint-nos a llurs connotacions ecològiques, és evident que poden ésser realitzades per equacions químiques. De fet, les equacions (X.1) i (X.2) descriuen una reacció química autocatalítica de la forma



on A, per exemple, correspondria al plàncton en el problema ecològic, mentre que la segona equació representaria la ingestió d'un individu de l'espècie X per un de l'espècie Y (o X_2), amb la subseqüent multiplicació de l'individu de la segona espècie. Fou precisament estudiant aquestes reaccions que el matemàtic alemany Lotka formulà per primer cop (1920) aquestes equacions i n'analitzà algunes conseqüències.

Hi ha d'altres reaccions molt més complexes que també presenten aquest caràcter oscil·latori. La més coneguda i estudiada és la de Belusov (1959)-Zabotinski (1964), que provocà una gran excitació en el camp de la bioquímica i la biofísica. Aquesta reacció és un conjunt de reaccions d'oxidació-reducció. En una d'elles, l'oxidant és bromat (BrO_3^-), el reductor és àcid malònic ($\text{H}_2\text{C}(\text{COOH})_2$), i hom usa ions cesi com a catalitzador. La concentració d'ions Ce^{3+} i Ce^{4+} va variant periòdicament, amb una freqüència de l'ordre de 0,01 Hz. Aquesta variació periòdica es pot observar com un canvi de color si s'afegeix al sistema algun indicador com per exemple la ferroïna: el sistema va passant en aquest cas de rosa a blau, de blau a rosa, i així successivament.

La reacció total és molt complicada, i els efectes oscil·latoris es poden comprendre si en subratllem tan sols dos passos:



Al principi, el sistema conté una certa quantitat d'ions Ce^{4+} . La segona reacció dóna lloc a ions Br^- , que inhibeixen la primera reacció. Així, la concentració de Ce^{3+} augmenta i la concentració pren un cert color. Arriba un moment en què la concentració de Ce^{3+} és tan gran que comença la reacció I. Com que queda poc Ce^{4+} , el sistema ja no pot produir prou Br^- per aturar la reacció i el Ce^{3+} disminueix ràpidament, donant lloc a Ce^{4+} , fins que el cicle recomença novament.

La reacció de Belusov-Zabotinski ha estat molt estudiada recentment —no exagerarem si diem que se li han dedicat més d'un miler d'articles científics en els darrers vint anys. L'esquema general que hem comentat en aquesta reacció es pot realitzar en presència d'altres substàncies —àcid acètic en lloc d'àcid malònic, etc. El formalisme matemàtic complet és impracticable. El lector interessat podrà trobar en el llibre de Nicolis i Prigogine models simplificats que descriuen prou acuradament les observacions experimentals.

4. COMPORTAMENTS PERIÒDICS EN SISTEMES BIOLÒGICS

Hem començat aquest tema parlant d'ecologia: comportament periòdic al nivell de poblacions. Després, hem parlat de química: comportament periòdic al nivell molecular. Hi ha diversos cicles químics d'interès biològic on s'han observat i explicat matemàticament comportaments periòdics. N'esmentarem alguns, a tall d'exemple, per a un estudi detallat dels quals cal recórrer a monografies més avançades i a articles de recerca. Tampoc no hem pretès, ni de bon tros, ésser exhaustius.

a) *Cicle glicolític*. En alguns casos, les no linealitats típiques dels processos enzimàtics es poden manifestar en comportaments oscil·latoris. En la glicòlisi —conversió anaeròbica

Termodinàmica no lineal

d'hexoses a àcids tricarboxílics, amb síntesi d'ATP—, Chance i Hess observaren el 1964 oscil·lacions gairebé sinusoidals en la concentració d'un dels productes, el NADH_2 . Una anàlisi matemàtica detallada permet preveure en quines condicions es produeixen les oscil·lacions, calcular-ne el període i la forma, i avaluar l'esmoreïment.

b) *Fotosíntesi*. El cicle de Calvin també presenta en algunes circumstàncies un comportament oscil·latori. El model matemàtic més simple estudia les equacions cinètiques de la concentració de trioses i d'hexoses i llur interacció no lineal. Les concentracions d'aquestes substàncies varien periòdicament i anharmònicament (de forma no sinusoidal) amb període d'unes hores.

c) *Membranes excitable*s. Les propietats de transport d'algunes membranes són no lineals, i es poden descriure mitjançant equacions semblants a les de reaccions enzimàtiques, les lleis de Michaelis-Menten, per exemple, s'utilitzen sovint per a descriure el transport facilitat. De la mateixa manera que algunes reaccions presenten comportament oscil·latori, també en algunes circumstàncies això és possible en el transport a través de membranes. Hom ha observat fenòmens d'aquesta mena en el múscul cardíac on, segons el període que tinguin, poden resultar molt perilloses, ja que poden produir arrítmies, és a dir, amb els seus ritmes externs poden pertorbar la sincronització de la propagació d'ones en el múscul. La multiplicació de processos d'aquesta mena té un paper important en algunes descripcions quantitatives de la fibril·lació.

d) *Transicions tot o res*. Esmentem, finalment, un altre tipus de transició, no oscil·latori, sinó del tipus tot o res, que també es pot presentar en mecanismes no lineals com els que hem descrit. Un exemple ens el proporcionen les membranes excitable, la permeabilitat de les quals no varia sota l'acció d'un estímul prou petit però que, en arribar l'estímul a un cert llinard, varia sobtadament. En aquest cas, l'esquema de bifurcació presentat en el capítol anterior (una bifurcació suau o directa, que en termodinàmica es denomina transició de segon ordre) no és adequat, sinó que cal recórrer al que es

coneix com a bifurcació invertida, amb possibilitat d'estats metastables i, sobretot, de salts discontinus en les propietats del sistema.

REFERÈNCIES

- G. NICOLIS i I. PRIGOGINE, *Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to order through fluctuations*, Wiley, Nova York, 1977.
- M.V. VOLKENSSTEIN, *Biophysics*, MIR, Moscou, 1983.
- H. HAKEN, *Synergetics. An Introduction to non-equilibrium phase transitions and self-organization in physics, chemistry and biology*, Springer Verlag, Heidelberg, 1978 (segona edició) i tots els volums de la col·lecció de *Sinergetica* d'aquesta editorial.

XI. ORDENACIÓ EN L'ESPAI

1. INTRODUCCIÓ

En aquest darrer capítol estudiem l'ordenació espacial de sistemes fora d'equilibri com a conseqüència d'una inestabilitat termodinàmica o hidrodinàmica. Efectivament, sabem que l'estructuració dels òrgans biològics no és solament temporal, sinó també morfològica. ¿Com es pot arribar a les estructures complicadíssimes que presenten sovint els òrgans dels éssers vius? Aquest hà estat un tema que ha suscitat des de fa segles l'interès dels científics i la curiositat de qualsevol persona amb uns mínims dots d'observació i amb una certa capacitat de reflexió. Les teories matemàtiques de la morfogènesi han estimulat progressos importants en aquests camps, tant des del punt de vista de la biologia com del de les matemàtiques pures. Només cal esmentar l'exemple de la teoria de catàstrofes, de René Thom, que tanta ressonància ha tingut en tots els camps, i el llibre fonamental del qual està ple de referències a aquest fenomen apassionant. No està en el nivell d'aquest text d'introducció recórrer a aquestes tècniques matemàtiques. Ens limitarem, dins l'esquema que hem presentat i per arribar-lo a completar, a alguns exemples que permeten intuir l'inici d'un camí que ja s'ha començat a revelar força fructífer.

Arribem aquí, en certa manera, als límits de la termodinà-

mica de processos irreversibles, si més no en les seves versions actuals. Alguns dels exemples que esmentarem ja cauen més aviat dins l'abast de la hidrodinàmica o de la cinètica química més que no pas en el propi marc de la termodinàmica. Tanmateix, l'esforç d'apropament de la termodinàmica a aquests temes apassionants ha estat molt intens i molt fructífer.

2. ORDENACIÓ D'UN FLUID CONVECTIU: EL PROBLEMA DE BÉNARD

Tal com en el capítol precedent, recorrem aquí a un exemple clàssic i simple per establir els conceptes generals que el lector hauria de recordar d'aquest capítol. Sobre aquesta base presentarem a continuació alguns exemples més propers a situacions biològiques.

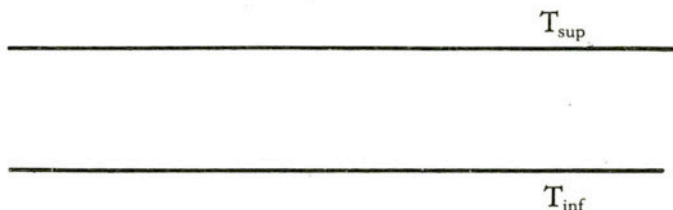


Fig. XI.1. Una capa de líquid entre dues plaques paral·leles. Quan $T_{inf} - T_{sup}$ és menor que la diferència crítica, no hi ha convecció: el sistema no presenta cap estructura en particular.

Suposem un líquid de viscositat η , densitat ρ i índex de dilatació tèrmica α entre dues plaques planes, paral·leles, separades una distància d , en posició horitzontal (fig. XI.1). El fluid és sotmès a la força de la gravetat. Escalfem la placa inferior de manera que T_{inf} , la seva temperatura, esdevingui més gran que la de la placa superior, T_{sup} . A la part inferior, el líquid es dilata i, com que esdevé més lleuger, tendeix a pujar, segons el principi d'Arquímedes. Tanmateix, el seu ascens és dificultat per la resistència que li oposa la viscositat. Així, doncs, caldrà que l'efecte ascensional pugui superar aquesta resistència per tal que el flux es posi en moviment. Això s'aconsegueix quan la

diferència de temperatures, $\Delta T = T_{\text{inf}} - T_{\text{sup}}$, supera un valor de llindar crític donat per

$$(\Delta T)_c = 1708 (\eta\lambda/\alpha g d^3) \quad (\text{XI.1})$$

on λ és la conductivitat tèrmica del fluid. Si $(\Delta T) \geq (\Delta T)_c$, hi ha convecció; si $(\Delta T) < (\Delta T)_c$, no hi ha convecció i el líquid resta immòbil. En el segon cas, la calor es transporta de dalt a baix purament per conducció; en el primer cas, a aquesta manera de transports s'hi afegeix la convecció, és a dir, el transport de calor pel moviment del líquid.

La fórmula (XI.1), que es pot aconseguir mitjançant la teoria d'estabilitat hidrodinàmica, expressa de forma quantitativa certs factors purament intuïtius. Els coeficients η i λ representen causes adverses al moviment: η ens representa la resistència viscosa, que impedeix el moviment, i λ es relaciona amb la velocitat de refredament per conducció. Com més grans siguin aquestes causes adverses, més gran haurà d'ésser la diferència de temperatures necessària per a iniciar la convecció. En canvi, α representa la causa favorable: com més gran és, més es dilata el fluid i més força ascensional té. Per a fer-nos càrrec d'un valor típic d'aquesta diferència crítica de temperatures direm que en el cas de la silicona i quan el gruix entre les plaques és de pocs — cinc o sis — mil·límetres, la diferència crítica $(\Delta T)_c$ té un valor de l'ordre de quatre o cinc graus Celsius.

A partir d'aquest valor crític, el fluid calent puja, en pujar es refreda, en refredar-se es torna més dens i, essent més dens, torna a baixar, i recomença el cicle del moviment convectiu.

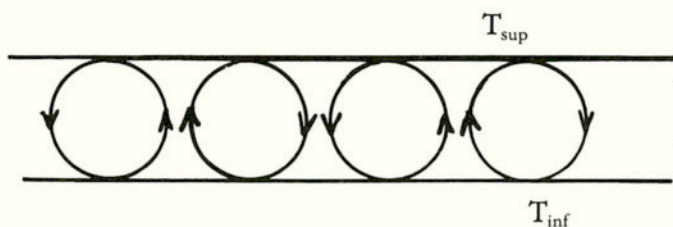


Fig. XI.2. Una capa de líquid entre dues plaques paral·leles: quan $T_{\text{inf}} - T_{\text{sup}}$ arriba al valor crític, comença la convecció, la qual estructura el sistema en una sèrie de cèl·lules convectives. L'allunyament de l'equilibri ha produït una ordenació.

Aquest moviment no és desordenat, sinó que té una estructura espacial ben definida, en forma de cilindres paral·lels, com s'indica, en secció transversal, a la fig. XI.2. Quan no hi ha cap placa superior, sinó que el líquid limita directament amb l'aire, el moviment convectiu del líquid pot prendre formes encara més espectaculars, com un conjunt d'hexàgons semblant a un rusc, pel centre dels quals puja el líquid calent, que es refreda en pujar i que torna a caure pels costats de les cèl·lules cilíndriques. Les estructures convectives tenen a vegades una regularitat i una bellesa sorprenents.

Aquest problema, denominat de Rayleigh-Bénard en honor del investigador francès, Bénard, que l'observà per primera vegada al principi d'aquest segle, i del físic anglès Lord Rayleigh, qui n'avençà una primera explicació teòrica, ha estat molt estudiat els darrers anys pels físics, els quals hi han vist un paradigma d'ordenació fora d'equilibri, o de transició de fase fora d'equilibri, si emprem la nomenclatura més usual. Aquest problema il·lustra perfectament, dins la seva simplicitat, la idea fonamental d'aquesta darrera part del curs: quan el sistema és a prop de l'equilibri, és a dir, quan les diferències de temperatura entre la placa inferior i la superior són prou petites (més petites que el valor donat per (XI.1)), l'estat estacionari del sistema es caracteritza per una senzilla variació de la temperatura en funció de la posició. A part d'això, el sistema no presenta cap estructura especial. Ara bé, quan el sistema s'allunya suficientment de l'equilibri, és a dir, quan la diferència de temperatures arriba al valor crític (XI.1), apareix un moviment convectiu molt estructurat. En altres paraules: l'allunyament de l'equilibri és un factor ordenador, estructurador, que afavoreix una "mutació" des d'un estat poc ordenat, relativament homogeni, fins a un estat molt ordenat. En llenguatge físic diríem que s'ha produït una "ruptura de simetria": l'homogeneïtat de translació horitzontal s'ha perdut; l'estructura ja no és homogenia, sinó periòdica.

Malgrat no estar relacionat directament amb la biologia, aquest exemple és ineludible per la seva claredat, que ens posa de manifest l'existència de dues zones en l'estudi de la termodinàmica de processos irreversibles: una d'elles es refereix a estats "prop d'equilibri", sense cap ordenació especial, mentre que l'altra tracta fenòmens d'ordenació, típics en estats prou "lluny d'equilibri".

3. ORDENACIÓ ESPACIAL EN REACCIONS QUÍMIQUES

Hem parlat abans de l'ordenació temporal que es produeix en determinades reaccions químiques. Si mantenim el sistema prou homogeni mitjançant un grau suficient d'agitació, només podrem observar aquesta ordenació temporal. En canvi, si no pertorbem el sistema es pot presentar, a més de l'ordre en el temps, una ordenació en l'espai: en el tub d'assaig en el qual es duu a terme la reacció, el sistema queda dividit en zones horitzontals que es poden anar desplaçant, apareixent i desapareixent, superposant així els dos ordres temporal i espacial. Aquest és el cas de la reacció de Belusov-Zabotinski, ja comentada anteriorment. Aquestes estructures en l'espai es denominen a vegades ones químiques. Si en lloc de fer l'experiment en un tub el fem en un plat, en un vas de precipitats, observarem l'aparició d'estructures encara més interessants: unes espirals que van creixent i girant i que interactuen entre elles. Apareix doncs una estructuració a l'espai.

El model matemàtic per a l'explicació d'aquest fenomen acobla la reacció química, d'una banda, i la difusió, de l'altra. Si la difusió és molt més ràpida que la reacció, no hi ha acumulació de productes en un lloc determinat i el sistema tendeix a ésser homogeni, és a dir, no estructurat. En canvi, si la reacció és molt més ràpida que no pas la difusió, i, sobretot, si la reacció té algun pas autocatalític, es tendirà vers una divisió en zones, ja que els productes no són retirats amb prou velocitat i llur acumulació, pels efectes d'autocatàlisi, accelera encara més la seva formació i afavoreix l'acumulació.

No podem tractar aquí amb detall la teoria matemàtica de l'aparició d'aquestes estructures. Només escriurem les equacions corresponents a un exemple relativament senzill i esmentarem els principals resultats, perquè el lector tingui una idea, bé que superficial, de l'aspecte matemàtic del problema. Suposem les reaccions



on els productes inicials i finals són A, B i D, E. Les dues variables independents són les concentracions de X i de Y. El pas

Termodinàmica no lineal

autocatalític és el segon, on la presència de X accelera la seva pròpia formació. La reacció conjunta corresponent a (XI.2) és, simplement,



i X i Y, que n'han desaparegut, es comporten com a catalitzadors.

Si considerem, a més de la reacció química, descrita per la llei d'acció de masses, la difusió de X i de Y, caracteritzada per les constants de difusió respectives D_X i D_Y , les equacions que descriuen la variació en el temps i en l'espai de X i de Y són

$$\partial X / \partial t = k_1 A + k_2 X^2 Y - k_3 B X - k_4 X + D_X \partial^2 X / \partial r^2, \quad (\text{XI.3})$$

$$\partial Y / \partial t = k_3 B X - k_2 X^2 Y + D_Y \partial^2 Y / \partial r^2. \quad (\text{XI.4})$$

L'estat estacionari homogeni d'aquestes equacions, caracteritzat per $X_0 = A$ i $Y_0 = B/A$ és inestable, i el sistema tendeix a ordenar-se en zones successives descrites per la longitud d'ona crítica

$$\lambda_c^2 = (k_4 / k_1^2 k_2)^{1/2} (D_X D_Y)^{1/2} A^{-1}. \quad (\text{XI.5})$$

Aquí es pot veure que quan D_X i D_Y són molt grans, λ_c és molt gran i el sistema tendeix a restar en un estat pràcticament homogeni: les substàncies es difonen amb gran facilitat. Com més petites són les constants de difusió, en més franges se subdivideix el sistema. D'altra banda, (XI.4) permet de comprovar més o menys quantitativament el compromís entre velocitat de reacció, descrit per les constants cinètiques k_i de cada pas de la reacció, i la velocitat de difusió, caracteritzada per les respectives constants de difusió.

4. ALGUNS EXEMPLES BIOLÒGICS

Abans hem relacionat els resultats per a l'equació de Belusov-Zabotinski amb diversos resultats biològics. El nexse, evident, és el caràcter autocatalític de moltes equacions

biològiques, que en diverses circumstàncies pot portar a condicions d'instabilitat i d'ordenació temporal. El mateix nexa és vàlid, és clar, en el cas de l'ordenació temporal, del qual esmentarem, només, un parell de casos entre molts d'altres possibles.

a) *Ones en el múscul cardíac.* Ja hem mencionat aquest exemple en el capítol de l'ordenació temporal. En estudiar l'estructuració espacial d'aquests fenòmens s'observa la possibilitat en alguns casos que es presentin ones químiques, les quals amb llurs interaccions poden trencar els ritmes de les ones habituals de despolarització i repolarització del múscul cardíac i produir arrítmies i fibril·lacions.

b) *Ordenació del territori en societats d'insectes.* Ja hem insistit en el fet que molts resultats de les equacions químiques es poden traslladar al camp de l'ecologia. En aquest hom ha estudiat, per exemple, les etapes primeres de la construcció de termíters. Al principi, hi ha una descoordinació completa: cada tèrmit transporta i diposita aleatòriament la seva càrrega. Quan per casualitat en algun punt s'acumula una certa quantitat mínima de material, els altres insectes acudeixen vers aquell punt, atrets per l'olor de la terra dipositada, més o menys impregnada de feromones. A partir d'aquest moment, la situació anterior, aleatòria, desordenada, queda altament organitzada i porta a l'acumulació d'una enorme quantitat de material en un punt.

Aquest darrer exemple permet d'intuir el possible paper d'aquestes equacions en l'estudi aproximatiu de les societats humanes —sociologia, política—, encara que molt més complexes donada la llibertat, la multiplicitat molt més gran d'estímul i la riquesa més àmplia de respostes possibles dels humans. El lector que se senti atret per aquests problemes amb més detall trobarà especialment profitosos els tractats que sobre Sinèrgica edita des de fa anys Haken, a Springer-Verlag, on queden reunides les aportacions de molts autors de camps molt diversos. El problema general de l'ordenació de sistemes —físics, químics, biològics, sociològics— prou lluny de l'equilibri és un camp de treball apassionant on conflueixen els interessos de científics de totes les àrees. Tant de bo que aquest petit llibre d'introducció aconseguís estimular

Termodinàmica no lineal

l'interès i facilitar l'accés a aquest tema o, si més no, informar de la seva existència a un públic de físics i biòlegs als quals un dia o altre pot resultar profitós aquest coneixement.

REFERÈNCIES

- G. NICOLIS i I. PRIGOGINE, *Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to order through fluctuations*. Wiley, Nova York, 1977.
- M.V. VOLKENSSTEIN, *Biophysics*, MIR, Moscou, 1983.
- H. HAKEN, *Synergetics. An introduction to non-equilibrium phase transitions and self-organization in physics, chemistry and biology*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1978 (segona edició) i els altres volums d'aquesta sèrie d'aquesta editorial.

ÍNDEX

Pàg.

TERMODINÀMICA LINEAL

I. REPÀS DE TERMODINÀMICA D'EQUILIBRI

1. Primera llei de la Termodinàmica. Conservació de l'energia	9
2. Segona llei de la Termodinàmica. Irreversibilitat	13
3. La segona llei per a sistemes no aïllats	19
4. Interpretació microscòpica de l'entropia ...	23
5. La segona llei en biologia	25

II. POTENCIALS TERMODINÀMICS. SISTEMES OBERTS

1. Potencials termodinàmics	27
2. Equació de Gibbs en un sistema tancat	28
3. Equació de Gibbs en sistemes oberts	32
4. El potencial químic	33
5. Equilibri entre fases	35
6. Equilibri químic	38

III. TERMODINÀMICA DE PROCESSOS IRREVERSIBLES

1. Introducció	41
2. Sistemes discontinus. Producció d'entropia .	42

3. Equacions constitutives	46
4. Restriccions de la segona llei sobre les equacions constitutives	47
5. Relacions d'Onsager	48
6. Sistemes continus	49
7. Míxima producció d'entropia	51

APLICACIONS DE LA TEORIA LINEAL

IV. DIFUSIÓ I SEDIMENTACIÓ

1. Introducció	57
2. Producció d'entropia. Llei de Fick	57
3. Difusió en un camp gravitatori. Relació d'Einstein	59
4. Difusió i moviment brownià	64
5. Difusió i ultracentrifugació	66

V. TRANSPORT PASSIU EN MEMBRANES

1. Introducció	69
2. Producció d'entropia	69
3. Equacions fenomenològiques	72
4. Interpretació microscòpica dels coeficients fenomenològics	76
5. Aplicació: temps d'igualació de concentracions	78

VI. REACCIONS QUÍMIQUES ACOBLADES. ESTEQUIOMETRIA I RENDIMENT

1. Introducció	81
2. Grau d'avanç. Afnitat	81
3. Dues reaccions. Grau d'acoblament	84
4. Estequiometria i grau d'acoblament	85
5. Rendiment i grau d'acoblament	87

VII. TRANSPORT ACTIU

1. Introducció	91
2. Les cèl·lules com a estats estacionaris fora d'equilibri	92
3. Model elèctric del transport actiu	94

4. Model termodinàmic de la bomba de sodi	96
5. Comentaris sobre estequiometria i rendiment en el transport actiu	98
6. Comentaris finals: estabilitat	100

VIII. FOSFORILACIÓ OXIDATIVA

1. Introducció	103
2. Model elèctric de la fosforilació oxidativa	105
3. Model termodinàmic de la fosforilació oxidativa	106
4. Estequiometria de la conversió energètica ...	109
5. Rendiment de la conversió energètica	110

TERMODINÀMICA NO LINEAL. TEORIA I APLICACIONS

IX. TEORIA DE L'ESTABILITAT. BIFURCACIONS I CANVIS DE FASE

1. Introducció	115
2. Estabilitat dels estats d'equilibri	116
3. Estabilitat d'estats estacionaris fora d'equilibri	119

X. ORDENACIÓ EN EL TEMPS. RITMES BIOLÒGICS

1. Introducció	123
2. Un exemple: el model de Lotka-Volterra	124
3. Reacció de Belusov-Zabotinski	128
4. Comportaments periòdics en sistemes biològics	129

XI. ORDENACIÓ EN L'ESPAI

1. Introducció	133
2. Ordenació d'un fluid convectiu: el problema de Bénard	134
3. Ordenació espacial en reaccions químiques ...	137
4. Alguns exemples biològics	138

Acabat d'imprimir
a la Tipografia Empòrium, S.A., de Barcelona,
el dia 22 d'abril de 1985,
vigília de Sant Jordi.



