

## **Discurso inaugural del año académico 2010-2011**

### **TERMODINÁMICA Y EVOLUCIÓN**

ANTONIO HERNANDO GRANDE

*(Leído en la sesión celebrada el 27 de octubre de 2010)*

#### ***Termodinámica y evolución***

*“Nothing tends to the advancement of knowledge as the application of a new instrument”*

**Sir Humphry Davy** (1778-1829),  
respecto al termómetro.

*“La medida del calor sin saber lo que era desveló su naturaleza”*

**Carlos Sánchez del Río**

### **INTRODUCCIÓN E ÍNDICE**

A lo largo de este trabajo eminentemente sintético se invita a una reflexión sobre la superposición de dos ramas de evolución de la materia que aunque íntimamente relacionadas fluyen con ritmos temporales enormemente distantes. Por un lado la evolución natural y espontánea de la materia en la biosfera que es donde se centra la descripción que aquí se establece. Por otro lado la evolución cultural que surgiendo del córtex de los humanos avanza a un ritmo millones de veces más rápido que el de la evolución natural. Pero el córtex es también un producto de la evolución de la materia y en concreto de la materia viva. La termodinámica es el lenguaje adecuado para intentar comenzar a comprender los secretos apasionantes de las transformaciones energéticas que tienen lugar en la biosfera y cuya fuente es la energía de tan alta calidad que nos llega continuamente del sol. Tanto la evolución darwiniana como la cultural son manifestaciones del esfuerzo por conservar parte de la calidad de la energía que nos regala el sol sin convertirla inmediatamente en puro desorden.

Existe una aparente contradicción entre la perspectiva que nos ofrece el segundo principio de la termodinámica y la que parecen señalar la biología y la sociología. Mientras el segundo principio indica que el tiempo es irreversible para los estados macroscópicos y que la evolución espontánea de los sistemas fluye hacia estados de desorden creciente, la biología nos muestra que la evolución potencia un ascenso progresivo de complejidad y orden. La enorme dificultad que conlleva establecer una termodinámica de la evolución no impide comprender que tal contradicción es solo aparente. En física es de máxima relevancia el conocimiento de las condiciones iniciales de cualquier sistema. Este aserto no es tenido a veces en cuenta por la intuición elemental. Así se sorprende el neófito en mecánica cuando escucha que el movimiento de caída de un grave obedece exactamente a la misma ley que el movimiento de un satélite artificial. Si uno cae y otro no cae es solamente por las diferentes condiciones iniciales. Aún respetando que toda evolución incrementa el desorden, es posible atravesar en el proceso configuraciones de orden si la situación inicial era más ordenada. Citando a un amigo físico y sobresaliente periodista, Miguel Ángel Aguilar, a la pregunta: *¿Es posible conseguir una pequeña fortuna con un negocio ruinoso?* Se puede responder: *Si, siempre que al iniciarse la experiencia se cuente con una gran fortuna.* Esta verdad ilustra la enorme generalidad con la que las condiciones iniciales influyen en la evolución de los sistemas. Nuestra gran fortuna es la riqueza en calidad de la energía que nos llega del sol, el negocio ruinoso es el que describe el segundo principio de la termodinámica, y nuestra pequeña fortuna es la biosfera. Para conseguir no degradar toda la calidad de la energía entrante.

te, no gastarse toda la fortuna en una sola partida de cartas, es preciso el mecanismo del motor que gobierna las transformaciones energéticas, canalizando la energía saliente de modo que no sea todo lo desordenada que pudiera. Cualquier mecanismo concreto, un cigüeñal o una proteína, es un instrumento que conserva información y, por tanto, retarda la llegada de la ruina final.

Tanto la evolución como el progreso reposan sobre dos conceptos a los que dedicamos atención en las líneas que siguen: la máquina y la información. Como máquina puede considerarse cualquier sistema capaz de transformar una energía de calidad que entra en otra forma de energía de calidad que sale. La energía que sale de una máquina, en variadas formas, es en media de calidad inferior a la que entra. A mayor perfeccionamiento de la máquina más puede acercarse la calidad de la saliente a la de la entrante. Ambas serían iguales en el caso ideal de una máquina reversible. Tanto las máquinas fabricadas directamente por la naturaleza como las diseñadas indirectamente, a través del cerebro humano, han evolucionado incrementando la complejidad de sus mecanismos. El orden surge de la acción de las cuatro interacciones fundamentales que conocemos a día de hoy. En el caso de la vida su orden es electromagnético. El orden a medida que se hace más complejo aumenta su capacidad evolutiva. Los electrones son idénticos entre ellos, los átomos son idénticos y de simetría aproximadamente esférica, pero pueden estar ionizados o no, o pueden expresarse como isótopos. Las moléculas son todas idénticas pero presentan muchos grados de excitación y mucha mas información que los átomos al rebajar las simetrías debido a la direccionalidad de los enlaces. Las macromoléculas y los agregados poliméricos presentan posibilidades enormes de variación tanto en el orden de sus bases elementales como en su distribución espacial y tipos de plegamientos. En esta complejidad creciente hay que buscar tanto la manifestación como la fuerza motriz del cambio. La información, que significa baja entropía y alta energía libre, conduce los cambios continuos de la biosfera.

## Índice

En lo que sigue, el apartado I repasa algunos aspectos generales de la termodinámica de la Biosfera como

un ejemplo de sistema abierto alejado del equilibrio. Se describe a continuación, en la parte II, el marco histórico en que tuvo lugar la revolución industrial que supuso el nacimiento de la termodinámica y la separación del comportamiento de la economía del modelo darwiniano. Estos dos primeros apartados se pueden leer para obtener una idea de lo que este texto pretende suscitar: las preguntas, las dudas y las certezas que la evolución plantea al estado actual del conocimiento científico.

Los apartados III y IV y los Apéndices recogen en un lenguaje más propio de la Física los conceptos que se utilizan en los apartados primeros. Tras analizar los principios de la termodinámica y el concepto de energía libre, en el apartado III, se introducen los principios generales de la termodinámica de procesos irreversibles a lo largo de la parte IV. Se discuten a continuación, en el último apartado, las posibles consecuencias del desajuste existente entre los tiempos de la evolución darwiniana y los de la evolución cultural. Dos apéndices sobre la termodinámica de la radiación y la energía libre cierran el texto.

## I. EVOLUCIÓN Y PROGRESO

Durante los siglos XVIII y XIX surgió un cambio fundamental en la concepción que los humanos tenían de la Naturaleza. Esta dejó de ser un vehículo de la voluntad de Dios. En la nueva representación, la Naturaleza obedecía leyes simples y universales que el hombre podía comprender y expresar en lenguaje matemático. La llave que abrió este secreto fue la experimentación y el estudio cuantitativo de las magnitudes físicas. La propagación de estos conocimientos generó su crecimiento exponencial y se hizo posible mediante el uso de la imprenta. A partir de entonces los avances científicos estuvieron complejamente imbricados en las relaciones causa-efecto de la dinámica social, económica y política de cada época. Un momento histórico de máxima relevancia social y científica por sus trascendentales y variadas implicaciones fue la Revolución Industrial. Con ella nació el capitalismo pero también la termodinámica y con ésta, quien lo hubiera dicho entonces, las bases sólidas de la química y la biología de nuestros días. Sin embargo, desde una perspectiva mas profunda el significado de la Revolución Industrial podría asociarse al momento

de la historia de nuestro Planeta en la que se cruzan la evolución natural y la evolución cultural también conocida como progreso.

Creo que puede resultar apasionante la pura reflexión intelectual sobre el descubrimiento más importante entre los alcanzados por la humanidad y que fue paulatinamente acelerándose durante los dos últimos siglos. Este descubrimiento es el que nos permitió saber que la materia que conocemos en nuestro entorno, en la biosfera, es capaz de organizarse para generar vida. Fue la experimentación científica la causa del abandono del vitalismo como marco conceptual de la biología. En 1895 Eduard Buchner puso de manifiesto que las levaduras no eran necesarias para producir fermentación sino que bastaba con la acción catalizadora de sustancias (enzimas) que aunque presentes en las levaduras pueden ejercer su acción cuando se separan de ellos. En los años 50 del siglo XX, Stanley Miller y Harold Urey, sintetizaron aminoácidos en el laboratorio, mediante descargas eléctricas en una atmósfera adecuada. Ambos experimentos no dejaron resquicio a la certeza de que la materia involucrada en los procesos biológicos y sus leyes químico-físicas son las mismas que rigen el comportamiento de los seres no vivos que se encuentran en nuestro entorno. Este mismo año, 2010, será hito de la primera secuencia de cromosomas obtenida artificialmente por Venter en el laboratorio y que ha sido capaz de dictar el orden de secuenciación de proteínas. La biología moderna como bien percibió y explicó Jacques Monod, hace mas de cincuenta años, en su célebre ensayo “Le hasard et al nécessité” al haber desvelado en una gran parte el “secreto de la vida” se convierte en la base inevitable de apoyo de cualquier reflexión especulativa sobre la naturaleza humana. La especulación metafísica está condicionada por los límites precisos que le marca el estado actual del conocimiento científico. Jesús Mosterín en el prólogo de su obra “La naturaleza humana” escribe: “sería anacrónico hablar de la naturaleza humana sin tener en cuenta los genes en los que se articula y codifica”.

Fruto singular del proceso evolutivo y punto culminante de la complejidad biológica es el cerebro humano. Siendo hijo de la evolución y estando sujeto a sus leyes es capaz de descubrirla e intentar liberarse, al menos parcialmente, de sus designios y, lo que quizás sorprenda más, puede imitarla consciente o inconscientemente. Un ejemplo de imitación inconsciente es

el descubrimiento de la máquina de vapor. La importancia que para la tecnología y la ciencia tuvo la Revolución Industrial se deriva del descubrimiento de una máquina de vapor capaz de ser aplicada a escala industrial. La máquina, considerada como herramienta para convertir una forma de energía en otra más fácilmente utilizable, comparte mucha física con las nanomáquinas que constituyen la factoría celular de transformaciones energéticas. Las diferencia esencial entre ambas se encuentra en su origen, unas fueron recientemente inventadas en el siglo XVIII mediante el ingenio de artesanos que utilizaban su cerebro. Las otras, las máquinas biológicas como el propio cerebro de los científicos e inventores, lo fueron paulatinamente durante miles de millones de años mediante la dinámica de la evolución. Pero cuando se descubrieron las máquinas térmicas el conocimiento de la biología era lo suficientemente rudimentario como para desconocerse entonces los detalles de procesos energéticos celulares y las leyes que los regían.

El descubrimiento de la máquina de vapor no constituye, por tanto, mas que una digna réplica inconsciente de los sutiles nanomotores inventados durante la evolución y que situados en las membranas de las mitocondrias son utilizados para vivir por los seres vivos. Pero hay una característica de los descubrimientos humanos que no se sabe que tenga paralelismo con los descubrimientos de la evolución que son frutos del azar cribados por la ciega selección natural. Esta característica es la velocidad de la evolución cultural que es millones de veces superior al ritmo de la evolución natural. Cualquier descubrimiento, más si se trata de un nuevo instrumento, capacita el conocimiento de algo nuevo. Nos permite medir una magnitud, encontrar las reglas matemáticas o leyes que gobiernan los resultados de esas medidas y posteriormente encontrar el principio del cual puede derivarse esa ley como una mera consecuencia. Estas etapas que definen el método científico permiten al cerebro humano que vive en una escala de tiempos y espacios completamente despreciable frente a la de la Naturaleza, intentar desafiar a las reglas de la evolución y a su principal proceso generador, la selección natural. El método científico es su única defensa frente al inexorable fluir de la Naturaleza infinita.

Uno de los ejemplos mas ilustrativo de la capacidad de abstracción del cerebro lo podremos encontrar en

los sutiles argumentos que utilizó un joven oficial francés, Nicolas-Leonard-Sadi Carnot (1796-1832), para descubrir los principios generales en que se basan las máquinas térmicas. Vivió, como él reconocía explícitamente, en una Europa rápidamente industrializada en la que la máquina de vapor era *conocida en todas partes*. El análisis de Carnot se podría resumir así: *Allí donde existe una diferencia de temperaturas se puede producir fuerza motora. La máxima eficiencia de una máquina trabajando entre dos focos a distinta temperatura se alcanza cuando los elementos que forman la máquina no sufren cambios de temperatura que pudieran no ser debidos a un cambio de volumen.* Esta última frase literal está entresacada del único escrito de Carnot, fechado en 1924, del que se publicaron seiscientas separatas sufragadas por el autor y titulado "**Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu**". La aparente dificultad de la frase se encuentra en que contiene implícitamente el concepto de proceso reversible. Continuemos con las conclusiones de Carnot. *La fuerza motriz del calor es independiente de los mecanismos que usemos para realizarla, su cantidad está determinada exclusivamente por la diferencia de temperatura de los dos focos que generan la transferencia de calor.* Hoy sabemos que el máximo rendimiento se alcanza con las máquinas reversibles. *Cualquier máquina, independientemente de su tipo particular de mecanismo de funcionamiento, tiene el mismo rendimiento si actúa en condiciones de reversibilidad entre dos focos a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ . Si el proceso tiene lugar entre las mismas temperaturas pero es de carácter irreversible o real, su eficiencia es inferior.*

La reversibilidad es una característica de las transformaciones entre las diversas formas de energía y se alcanza cuando los gradientes de magnitudes intensivas que las generan (de temperatura, de concentración, de presión, de afinidad química o de potencial eléctrico) son infinitesimales. Basta por tanto invertir infinitesimalmente el signo de los gradientes para invertir el sentido de las transformaciones. En cada etapa del proceso el sistema se encuentra en equilibrio. Consecuentemente una reversibilidad absoluta es ideal o imposible en los cambios reales, ya que en perfecto equilibrio no existen transformaciones. Sin embargo podemos acercar los procesos reales a esa condición ideal. La contribución más importante de James Watt fue una lúcida modificación de la máquina de Thomas Newcomen que supuso una aproximación a la reversi-

bilidad del mecanismo motor. Aunque su mejora supuso un avance respecto a la eficiencia de las máquinas anteriores solo logró alcanzar unos rendimientos máximos comprendidos entre un 5 y un 7%. La Naturaleza mediante la evolución también ha buscado en aras de la eficiencia de las transformaciones energéticas la reversibilidad de los procesos biológicos. La multiplicidad de etapas citocromáticas que constituyen el proceso de oxidación de la glucosa, en el complejo ciclo de Krebs, refleja el afán de la selección natural por primar lo reversible. Tan impresionante ejemplo de reversibilidad es comparable al descubierto más recientemente con el uso de la Magnetoencefalografía y relacionado con la altísima resolución del olfato de algunos insectos y con el complejo circuito eléctrico cerebral recorrido por la señal eléctrica de activación del músculo digitorum extensor del dedo. Al músculo llegan alternativamente señales activadoras y desactivadoras provenientes de una única señal alterna de 6-9Hz generada en el córtex motor primario que se bifurca en dos, de modo que una de ellas pasa por el cerebelo donde se retarda noventa grados. Posteriormente ambas señales vuelven a coincidir en el tálamo pero asociadas a acciones contrapuestas que hacen mucho mas reversible el movimiento integral del dedo. Girando el dedo índice lentamente puede observarse el temblor de los 6-9Hz como explican Schnitzler y colaboradores en 2005 en la revista *Nature* (285, 6). Es fácil reconocer que cualquier movimiento o decisión reversible es más favorable a la supervivencia que, su homóloga irreversible. El amplio consenso sobre las ventajas de la reversibilidad supera al ámbito de la ciencia y la tecnología y se manifiesta en múltiples reglas aceptadas en el marco de la vida política y social: ¿qué mejor razón podría justificar la limitación temporal de las legislaturas en los sistemas democráticos?

La grandeza de la abstracción de Sadi Carnot radica en que, aún habiéndose establecido sobre el análisis de la máquina de vapor inventada por James Watt, es igualmente válida para todas las máquinas conocidas a día de hoy quienquiera que sea su inventor. Al descubrir la importancia que la reversibilidad de las transformaciones y procesos tiene en la eficiencia de las máquinas señala Carnot el objetivo de la ingeniería de máquinas y motores. Pero también explica, con esta portentosa abstracción de su cerebro, las ventajas evolutivas que ya había descubierto la selección natural

desde hacía millones de años y que funcionaban en su propia actividad vital como en su respiración y en sus circuitos neuronales, aunque él no supiera de su existencia. No existiría aumento alguno de desorden si células y máquinas funcionaran reversiblemente. Solo la reversibilidad de todos los procesos de transformación energética nos permitiría cimentar la deseada sostenibilidad. Releyendo a Carnot y a Clausius, uno estaría tentado de definir el progreso como la sucesión temporal de logros en la disminución de la irreversibilidad de los procesos tecnológicos. Lo que en el ámbito del devenir humano es llamado *progreso*, se define como *evolución* al referimos al dominio de la naturaleza, si bien no debe olvidarse que lo humano es parte de la naturaleza.

Los argumentos de Carnot forman la base del segundo principio de la termodinámica que se expresa generalmente mediante una nueva magnitud conocida como entropía. Un año después de su prematura muerte a los treinta y ocho años, Emile Clapeyron (1799-1864) leyó su escrito y percibió inmediatamente la importancia de sus conclusiones y publicó su interpretación en un artículo que apareció en el *Journal de l'École Polytechnique* en 1834. La lectura de los trabajos de Carnot y Clapeyron impactaron a Lord Kelvin (1824-1907) quien infirió que de la generalidad de las consideraciones de Carnot sobre el rendimiento de las máquinas térmicas se derivaba la posibilidad de definir una escala absoluta de temperaturas. También inspirado por las conclusiones de Carnot, Rudolf Clausius (1822-1888), mediante una abstracción de profundidad equivalente a la previa de Carnot, introdujo el concepto matemático de entropía cuyo significado sería más tarde explicado por Ludwig Boltzmann (1844-1906) en un marco estadístico. El concepto de entropía tan asociado al segundo principio de la termodinámica encierra una gran dificultad de comprensión. Pero es básico ya que gobierna no solo todos los procesos de transformación de la energía sino incluso también los de la información. La expresión más sencilla de la entropía es la contenida en su definición estadística correspondiente a un sistema físico aislado. Un sistema aislado es el que no puede intercambiar ni energía ni masa con el exterior. La entropía mide el desorden del sistema. En el equilibrio el desorden del sistema debe ser máximo ya que al aumentar el desorden aumentan las configuraciones posibles. Las configuraciones desordenadas de las barajas son muchísimas

mas que la ordenada que solo es una. Si todas las configuraciones son igualmente probables, como sucede en el equilibrio, es más probable que la baraja en equilibrio se encuentre desordenada. En equilibrio un sistema aislado tiene entropía máxima lo que equivale a decir que todos los procesos espontáneos aumentan la entropía del Universo y que existe por tanto en la escala macroscópica una irreversibilidad temporal que no existe en la dinámica de las partículas microscópicas. Existe una flecha del tiempo que se dirige inexorablemente al desorden global.

Podemos disminuir la entropía de un sistema pero para ello necesitamos un aporte de energía. Se puede formar una molécula muy ordenada y rica en energía como el ATP a partir de la energía liberada por la respiración y en el proceso global aumentará la entropía. El incremento de complejidad y orden en un subsistema proviene de la degradación del orden de una energía aún más ordenada. Todo el orden que conlleva la vida refleja en escala menor el orden maravilloso que contenía la luz del sol. La energía libre de la molécula de ATP es menor que la suma de las que almacenaban las moléculas cuya combustión dio lugar a su síntesis. A su vez el ATP catalizará acopladamente la formación de una nueva moléculas de azúcar cuya energía libre será menor que la que contenían los enlaces de la molécula de ATP. El orden que conlleva la vida es un orden que proviene de otro superior. Esta es la importancia de las condiciones iniciales que como en el caso de los negocios ruinoso pueden generar estados intermedios de cierta riqueza. Cuando se observa la formación de una molécula de azúcar en una hoja no pensamos que su aparente espontaneidad no es tal, en el proceso se ha degradado la energía solar que le alimenta. En este punto se contiene el núcleo de la evolución y del progreso cultural, precisamente lo evolutivo es el mecanismo por el que los subsistemas que reciben energía de calidad son capaces de mantener e incrementar su orden interno, que sin embargo siempre permanece inferior al de la energía que consume. Aunque en todo proceso macroscópico de intercambio de formas de energía el orden decrece, esta degradación admite toda una escala cuantitativa que abarca desde su mantenimiento total en el caso ideal de las transformaciones reversibles hasta su completa degradación como sucede con el calor desprendido por la combustión de la leña de nuestras chimeneas. La complejidad de las máquinas biológicas y de las máquinas que

hacen los ingenieros y los físicos solo trata de optimizar la capacidad de transformar una forma de energía en otra manteniendo el máximo posible de orden. La evolución darwiniana y el progreso tecnológico se comprenderán bien cuando se desvele con el rigor característico de la ciencia el origen de la fuerza motriz tendente a aumentar la complejidad con el fin de aproximar los procesos a la reversibilidad termodinámica. La materia de la biosfera bañada por un abundante y generoso flujo de muy rica energía, sometida a la necesidad de degradarla según dicta el segundo principio, parece luchar para hacerlo de manera que conserve lo máximo posible su calidad. La vida sería en este contexto una vía que ha encontrado la materia para degradar reguladamente la riqueza contenida en los fotones que nos llegan del sol.

Si consideramos al conjunto formado por la máquina y su entorno como un sistema aislado debemos aceptar que la entropía de su entorno aumenta. La máquina es un elemento que ordena, genera trabajo, y esto solo es posible si al mismo tiempo desordena el entorno mas que lo que ordena. Dentro del entorno, en la atmósfera, en la biosfera, se encuentran sociedades que después de la acción de la máquina están más desordenadas. Los suburbios reflejan el desorden que hay que pagar para tener orden en las ciudades. Los seres vivos son formalmente, desde una perspectiva termodinámica, equivalentes a las máquinas, son capaces de absorber energía y materia para producir trabajo, esto es: son capaces de producir orden, y necesariamente tienen que producir entropía en el resto del mundo.

La vida, como la máquina y la atmósfera, está activada por gradientes fijos y nada infinitesimales que se generan por la acción de las leyes de la física en el sistema solar y producen en ambos tipos de sistemas procesos irreversibles. El origen de los gradientes motores del flujo de energía libre que atraviesa la biosfera hay que buscarlo en el momento en que el Universo primitivo se separa durante su expansión del equilibrio termodinámico. La materia y la radiación, inicialmente en equilibrio, evolucionan, desde el instante en que se forman los átomos según ramas divergentes separándose paulatinamente del estado de equilibrio entre ambas. La fuente de la vida se oculta en alguna manifestación particular de lo extremadamente improbable que fue el primer universo.

No deja de ser sorprendente que la termodinámica clásica centrada en la comprensión del equilibrio y la reversibilidad encuentre tan amplio campo de aplicación en la mayoría de los procesos reales que suceden en la atmósfera y en la biosfera y que son universalmente irreversibles por tener lugar en sistemas abiertos y en presencia de los mencionados gradientes. La razón de tan sorprendente éxito proviene de la aplicabilidad del concepto de equilibrio local en la mayoría de los casos de interés.

En 1949 un matemático americano doctorado en el MIT, acuciado por el interés de AT&T en cuantificar la cantidad de información que pudiera ser transmitida a lo largo de una línea, publicó un artículo pionero aplicable a los sistemas de comunicación y a los ordenadores. Claude Shannon cuantificó en el sistema binario la cantidad de “información perdida” antes de la realización de un experimento cuyo resultado es incierto. Mientras buscaba un nombre para la “información perdida” realizó una visita a su insigne colega John von Neumann quien se interesó por la marcha de su investigación. Shannon le comentó que ya solo necesitaba un nombre para la “falta de información” y von Neumann le sugirió: “llámela usted entropía. En primer lugar Boltzmann ya ha desarrollado en mecánica estadística un modelo matemático similar al suyo y, en segundo lugar, casi nadie entiende el concepto de entropía lo que sin duda le otorgará a usted una posición de ventaja en cualquier discusión al respecto”. El concepto de entropía y el de información están indisolublemente asociados. La entropía de la termodinámica tal como la concibió Boltzmann es la información perdida del microestado particular en que se encuentra un sistema del que conocemos su macroestado. La entropía que se reduce con la cantidad de información es un concepto más general que el de entropía termodinámica. Se entiende por información cualquier cosa que pueda cambiar la distribución de probabilidades de un conjunto de eventos posibles. La información rompe la equiprobabilidad de los sucesos y es, por tanto, opuesta a la entropía. La energía libre alta que corresponde a estados de baja entropía pueden considerarse portadora de alta información. El aumento de entropía es una pérdida de la información que se acumulaba en el sistema. Desde que se publicó el artículo de Shannon, se abrieron dos nuevas puertas al aumento del conocimiento: a) La relevancia que la información almacenada en una alta energía libre pudiera tener

para generar una dinámica local de aproximación al orden como la que se observa en la materia viva y que parece en contradicción con lo esperado por el segundo principio y b) La simbiosis entre disciplinas dispares como la ecología, la biología, la física, la informática, la cibernetica e incluso la sociología.

Hoy la termodinámica que más nos interesa, no es la de las máquinas del siglo XIX, es la de la biosfera y la de la biología. Cuando nos aproximamos a estos ámbitos percibimos que en ambos casos los sistemas de interés son abiertos, pueden intercambiar materia y energía, están alejados del equilibrio termodinámico ya que existen gradientes que actúan como motores de flujos de las variables extensivas que son en definitiva flujos de energía libre. Esencialmente la biosfera se nutre de dos flujos de alta energía libre: la primaria, que es la radiación solar de baja entropía y la elaborada, consistente en las moléculas orgánicas de alta energía libre como la glucosa. La energía libre absorbida por un sistema puede ser utilizada por éste para realizar trabajo y para producir entropía. Si las transformaciones son reversibles no existe generación de entropía interna y toda la energía libre se transformaría en trabajo o en otra forma de energía libre de la misma calidad.

Los seres vivos en lugar de disipar todo su contenido de información en desorden son capaces de transformar una fracción de su contenido en otra forma de energía ordenada. La energía química almacenada de forma ordenada en los enlaces de los átomos del azúcar se convierte en energía capaz de mantener el ritmo metabólico en un auténtico proceso de retroalimentación, pero también de crear poemas y sinfonías, demostrar teoremas o subir montañas en bicicleta. La combustión del azúcar, se realiza de modo tan quasi-reversible que una alta fracción de su energía libre se transduce en energía libre de la molécula de adenosina trifosfato, ATP, que es útil para recrear moléculas de alta energía libre, necesarias para mantener el ciclo vital. Así se forman los catalizadores o enzimas necesarios para el control de la cinética de las reacciones bioquímicas que permiten mantener el ciclo metabólico, volviendo a generar moléculas de alta energía con la energía desprendida de la oxidación de las moléculas de los alimentos. Como una máquina que quiere aproximarse al modelo ideal de reversibilidad de Carnot, nuestro organismo, absorbe de las moléculas

orgánicas de alimento, nuestro foco caliente, la energía libre que es capaz descomponer lentamente y en múltiples etapas. La energía liberada en la descomposición es utilizada para reconstruir otras formas de energía libre. Las inevitables pérdidas asociadas al segundo principio y que miden la separación del proceso real del idealmente reversible son eliminadas en forma de calor cedido al medio que es nuestro foco frío.

La diferencia entre las dos posibles formas distintas de utilizar la energía libre, por un sistema, degradación total del orden o conservación parcial, se clarifica con un par de sencillos ejemplos. En ambos consideramos la incidencia de un fotón solar a un sistema que en el caso a) es una gota de agua y en el caso b) es una hoja de parra verde. En el primer caso la energía del fotón,  $hv$ , de baja entropía, se disipa en aumentar la agitación térmica de las moléculas de agua de la gota. Esta se calienta y emite una entropía al medio mucho mayor que la entropía que recibe ya que la temperatura del medio que es aproximadamente la temperatura de la gota T es próxima a los 300K. La diferencia de entropías se ha generado en la gota a costa de la energía absorbida del fotón. Toda la energía del fotón se ha conservado pero se ha degenerado en su totalidad. En el caso b) el fotón es absorbido y por la presencia de la clorofila su energía puede ser aprovechada para crear un gradiente de concentración de protones que a su vez puede suministrar la energía necesaria para la síntesis endotérmica de una molécula de glucosa.

En resumen, los organismos vivos utilizan parte de la energía libre absorbida con los alimentos en sintetizar moléculas de gran versatilidad química y de elevada energía libre cuya actividad favorezca el mantenimiento del proceso metabólico cíclico. No es de extrañar que Melvin Calvin, en su libro *Chemical Evolution; Molecular Evolution Towards the Origin of Living Systems*, de 1969, propusiera que la evolución química está en el origen de la vida sobre la Tierra. Los auto-catalizadores son sustancias capaces de romper en sus componentes algunas moléculas de gran energía libre. Parte de la energía liberada por la reacción es catalizada mediante la acción del mismo catalizador para sintetizarse a sí mismo o a uno de sus precursores. Calvin propuso que los auto-catalizadores presentes en pocas cantidades en los antiguos océanos serían los primeros seres capaces de evolucionar por selección natural. Como indicó E. Schrödinger en su libro "What

*is life*" y mas explícitamente el primer científico que aisgó la vitamina C, el premio Nobel húngaro americano Albert Szent-Györgyi, "*los seres vivos necesitamos energía para luchar contra la entropía*". Esto es así ya que los organismos mantienen niveles bajos y constantes de entropía degradando la energía libre de los alimentos y transmitiendo la entropía creada al exterior.

La probabilidad de aparición de la vida como algo espontáneo sucedido en un sistema aislado no es mayor que la probabilidad de que en un recipiente aislado lleno con gas todas las moléculas se encontraran en un instante dado en la mitad izquierda del recipiente. Esta probabilidad puede considerarse nula. Ahora bien, si inicialmente las moléculas de gas se hubieran encontrado a altísima presión confinadas en una esquina de la parte izquierda del recipiente, el estado caracterizado por estar todas en la mitad izquierda si bien representaría un estado mas desordenado respecto a la situación inicial, también es cierto que sería mas ordenado que la configuración final de equilibrio con el gas ocupando uniformemente todo el volumen. La vida, como fenómeno ordenado no puede entenderse mas que como un estado intermedio de desorden entre el gran orden inicial, característico de la baja probabilidad de nuestro Universo naciente, y el desorden final correspondiente al equilibrio que implicará, entre otras múltiples catástrofes cósmicas desde nuestra perspectiva, la muerte de todo lo vivo. La vida mantiene un nivel de orden o de baja entropía a costa de ceder la entropía creada por la irreversibilidad de sus procesos al medio y para hacerlo necesita energía. La creación continua de entropía y su exportación al medio es la causa del envejecimiento. Cuando ya no se puede exportar la entropía creada por el organismo y ya no se disipa se acumula en él y finalmente muere. Parte de la energía absorbida se utiliza para expulsar la entropía creada. Nuestra temperatura de 37 grados Celsius permite disipar entropía al medio de temperatura inferior por gradiente térmico, establecido con un gasto energético del organismo.

Es la termodinámica ciencia difícil y sutil pero la belleza de las conclusiones que permite su extraordinaria generalidad justifica el esfuerzo de intentar entenderla algo más. Entender toda la termodinámica sería, siguiendo la sugerencia de Von Neumann respecto a la dificultad de comprensión de la entropía, tarea incluso mas difícil que conseguir la total reversibilidad de

cualquier transformación real. Pero aumentando su comprensión, aunque fuera un poco, quizás pudiéramos reflexionar con mayor lucidez sobre la evolución global de la materia y la radiación.

### I.a. Evolución y progreso: sistemas abiertos, flujos y fuerzas termodinámicas

De la época científica que comenzó hace tres siglos emerge una visión unificada del cosmos basada en el concepto de cambio. La síntesis de las disciplinas actuales mas desarrolladas ha resucitado a Heráclito para establecer con rigor que "*Nada permanece excepto el cambio.. todo fluye..*"

La evolución cósmica es el estudio de la suma total de los muy variados desarrollos y cambios en el ensamblaje y la composición de la radiación, la materia y la vida a través de todo el espacio y a lo largo de todo el tiempo. Se trata, por tanto, de todos los cambios físicos, biológicos y culturales que han conducido a la formación de nuestra galaxia, nuestro Sol, nuestra Tierra y de nosotros mismos. El resultado es una gran síntesis evolutiva que implica y correlaciona una amplia variedad de especialidades científicas. En palabras de Eric Chaisson: "*se requiere una nueva narrativa épica que se extienda desde el big-bang hasta el ser humano*". Debe, no obstante, mantenerse la austedad intelectual que evite las simplificaciones así como la influencia de la ideología en los aspectos puramente científicos. Estos peligros se ven potenciados por estímulos que la complaciente visión unitaria, tal cual la citada de Chaisson, puede suscitar en las imaginaciones poco disciplinadas. En este sentido la crítica de Jacques Monod a lo que denomina "vitalismos" y "animismos" entre los que él destaca el marxismo y la teorías de Teilhard de Chardin es de lectura extremadamente recomendable

La evolución global muestra una tendencia a la construcción de islas de complejidad. Cabe preguntarse por la posible existencia de un Principio general, una ley de unificación o un proceso activo capaz de crear orden y que permitiera estudiar toda esta vasta cantidad de cambios en un marco unitario. Investigaciones recientes parecen indicar la posible existencia de respuestas afirmativas a esta pregunta. Sistemas abiertos como son las galaxias, las estrellas,

los planetas y los organismos vivos, pueden representar islas de complejidad sobre-compensadas por mares de creciente desorden extendidos en el entorno de estos sistemas. Los flujos de energía generados por la expansión del cosmos parecen ser el origen de los sistemas estructurados. La optimización de tales flujos podría ser la fuerza motriz de la evolución global, es decir, física, biológica y cultural.

Podríamos aceptar que existe una flecha del tiempo que simbólicamente apuntara hacia estructuras de orden y complejidad crecientes. Un hilo de unión hilvanaría la evolución de la energía primaria hacia las partículas elementales, de estas hacia los átomos, de los átomos a las estrellas y galaxias, de las estrellas a los elementos pesados, de éstos a los bloques moleculares que forman los polímeros de la vida, de estos a la vida, de ésta a la inteligencia y de la inteligencia a la sociedad tecnológica que hoy compartimos. No obstante, si tuviéramos en cuenta la totalidad de la materia y la radiación la flecha del tiempo indicaría irreversiblemente hacia el aumento de desorden.

El origen de las estructuras tan variadas de la Naturaleza se encuentra en las cuatro interacciones fundamentales que conocemos a día de hoy. La aparición de estas estructuras genera la existencia de gradientes y, por tanto, el tránsito de energía libre. Los flujos de energía nacen durante la expansión del Universo en el momento en que se comienzan a formar los átomos. La radiación gobernó el Universo inicial. En esa era la temperatura decrecía como la inversa del radio del Universo. Durante las primeras decenas del milenio posterior al origen del tiempo el cosmos fue uniforme y los fotones y electrones libres se encontraban en equilibrio termodinámico. La primacía de la energía de radiación dio paso con la expansión a la posterior primacía de la energía de la materia, si bien desde la edad más temprana del universo ha habido de media mil millones de fotones (550000 fotones por litro) por cada nucleón (entre 6 y 0.03 por litro). El cambio de Era sucedió, aunque no se sabe por qué, aproximadamente en el momento que se formaron los átomos. Cuando la temperatura fue del orden de 3000 K las partículas cargadas se combinaron formando átomos y con ellos llegó la ruptura del equilibrio entre radiación y materia. A esta temperatura la longitud de onda de los fotones dada por la ley de Planck, que es aproximadamente de 0.29 cm dividido por la tempera-

tura en Kelvin, sería de una micra o  $10^4 \text{ Å}$ . **Este momento indujo el cambio más grande e importante de todos los tiempos.** La uniformidad cósmica desapareció, la simetría se rompió y el equilibrio termodinámico se perdió quizás para siempre. El espacio se hizo transparente. La brillante Era de la Radiación se transformó en la oscura Era de la Materia, aproximadamente a los cien mil años del origen del tiempo. En ese momento la energía libre comenzó a fluir. Desde el momento de la ruptura del equilibrio radiación-materia, cada una de ellas evoluciona manteniendo un gradiente de temperaturas. El cubo de la temperatura de la radiación evoluciona como la inversa del volumen del Universo, supuesto que la entropía de la radiación, proporcional al producto del volumen de Universo por el cubo de la temperatura, ha permanecido constante. Los fotones distan entre ellos aproximadamente su longitud de onda por lo que al expandirse el cosmos su distancia aumenta proporcionalmente a la distancia entre galaxias. La temperatura actual está comprendida entre 2.7 y 3 K lo que implicaría un aumento del volumen del cosmos de un factor 1000. Este gradiente térmico dio lugar a flujos de energía libre que, ocasionalmente, en algunos sistemas aislados fueron optimizados hasta generar orden para conseguir un incremento del ritmo de producción de entropía. La evolución tanto natural como cultural representa un aumento de la complejidad. Analizamos a continuación como puede expresarse esta tendencia sin violar las leyes de la termodinámica.

Un sistema abierto que, como consecuencia de los gradientes, recibe constantemente energía de calidad, esto es de alta energía libre o baja entropía, puede utilizarla, como indicábamos mas arriba, para transformar una parte de ella en trabajo aunque el resto debe necesariamente utilizarlo para crear entropía interna. Si el sistema trabaja en un régimen estacionario su entropía no varía y debe, por tanto, necesariamente reemitir al exterior toda la entropía que produce. Si el proceso es reversible no produce entropía alguna y la entropía que cede al exterior debe ser igual a la que recibe. Pero los procesos reales no pueden ser reversibles por lo que la entropía que devuelve el sistema abierto al medio es mayor que la que recibe de la fuente. Este fue el argumento de Carnot para mostrar que el máximo rendimiento se da en una máquina que trabaje reversiblemente. Para convertir parte de la energía recibida en trabajo la máquina requiere un dispositivo

capaz de realizar la transformación. En el automóvil clásico se requerían los cilindros y el cigüeñal, en la oxidación celular de la glucosa se requiere la membrana de las mitocondrias con su cadena cito-cromática, o en la hoja verde de la planta la presencia de la clorofila como catalizador de la absorción del fotón. En todos los casos el proceso nunca puede ser completamente reversible por lo que una fracción de su energía interna se convertirá en entropía que debe eliminarse reenviándola al exterior.

Este principio de exportación de entropía al entorno a costa de mantener constante y reducida la entropía del sistema fue también observado por E. Schrödinger como el proceso termodinámico que da soporte al hecho de vivir.

En un proceso estacionario ideal los flujos de las magnitudes extensivas permanecen constantes y existe un ciclo de transformaciones que dejan invariante la entropía interna. El estado estacionario se alcanza en aquellos sistemas abiertos que reciben un flujo continuo de energía proveniente del exterior, sea en forma de radiación o de materia. La biosfera al constituir un sistema de estas características presenta múltiples ejemplos de sistemas estacionarios y cíclicos. El ciclo de Wilson describe la evolución periódica de los movimientos de las placas continentales, el flujo del aire en la atmósfera o el ciclo hidrológico, o el ciclo lítico, son ejemplos de estados estacionarios generados por el aporte de radiación proveniente del Sol. Los sistemas vivos constituyen sistemas abiertos que alcanzan regímenes estacionarios. Sin embargo les resulta imposible eliminar toda la entropía que producen y parte de ella se va acumulando hasta producir el envejecimiento y la muerte. La termodinámica de los sistemas abiertos que se aproximan a comportamientos estacionarios se discute con cierto detalle mas adelante. Como ya indicábamos con anterioridad, no deja de sorprender que en un medio como es la superficie de la Tierra en que el flujo constante energía entrante y saliente impide la aproximación al equilibrio la aplicación de la termodinámica del equilibrio haya sido tan fecunda para explicar tantos aspectos importantes de la realidad. Esto es debido, sin duda, a que se pueden definir estados de equilibrio local. La atmósfera, la actividad geológica, la relación de los seres vivos con el entorno, constituyen estados termodinámicos muy alejados del equilibrio.

La termodinámica clásica o del equilibrio explica que un sistema en contacto con un foco a temperatura y presión constantes pueda sufrir transformaciones hacia estados muy ordenados cuando la temperatura del foco es suficientemente baja. Analizamos con detalle mas adelante esta situación. De la familiaridad que tenemos con los estados ordenados sirvan como ejemplos la normalidad con que aceptamos la presencia de sólidos cristalinos, o de seres vivos, cuando ambos estados son altamente ordenados si se les compara con los gases o los seres inanimados, respectivamente. La explicación hay que hallarla en el principio termodinámico de que la configuración de equilibrio de un sistema en contacto con un foco a temperatura y presión constantes es aquella que minimiza su energía libre. La energía libre,  $G$ , es una función que se obtiene sumando la energía interna,  $E$ , con el producto del volumen,  $V$ , del sistema por la presión,  $p$ , y restando el producto de la temperatura,  $T$ , por su entropía,  $S$ .

$$G = E + pV - TS$$

Cuando esta función se hace mínima, la suma de las entropías del sistema y del foco se hace máxima. Dicho de otra forma, en el equilibrio, la entropía del sistema total aislado, suma del sistema de interés y el foco, debe ser máxima y esta condición coincide con que la energía libre del sistema sea mínima. En general, la entropía de un sistema en equilibrio aumenta al aumentar la energía del sistema. Consecuentemente en la diferencia  $E - TS$ , los términos  $E$  y  $S$  varían en la misma dirección por lo que la condición de mínimo viene gobernada por el valor de  $T$ . Como el producto de la temperatura y la entropía aparece con signo menos, a bajas temperaturas la influencia de la entropía en la minimización de la energía libre es despreciable mientras que la influencia de la energía interna es la principal. A baja temperatura la condición de energía libre mínima coincide con la de energía interna mínima que siempre corresponde a una configuración ordenada (Ver, más adelante, el apartado III-b) Ahora cabe preguntarnos por las posibilidades que para el orden suministra la termodinámica de los procesos irreversibles.

Toda la termodinámica de equilibrio está basada en la consideración de un sistema aislado que es único, o que consta de dos subsistemas, uno de ellos con muchísimos grados de libertad, el foco, y otro el subsistema de interés con pocos grados de libertad compa-

rado con el foco. El sistema de interés puede intercambiar solo energía con el foco si se trata de un sistema cerrado y puede intercambiar energía y materia si se trata de un sistema abierto. Pero en cualquier caso el sistema total es aislado. En el equilibrio no existen gradientes de las variables intensivas —temperatura, presión y, si es abierto, concentración— en el sistema total. En el equilibrio un sistema abierto presenta por la misma energía libre por molécula que el foco. La energía libre por mol que se conoce como potencial químico debe ser la misma a través de la frontera sistema abierto-foco.

Cuando una perturbación aleja a un sistema de su estado del equilibrio, aparecen fuerzas termodinámicas que son los gradientes de las variables intensivas que ponen en marcha los flujos de las variables extensivas correspondientes para recuperar la configuración de equilibrio. Como la condición de equilibrio es la de entropía máxima cualquier separación de este estado representa una disminución de la entropía del sistema total. La recuperación del equilibrio que se consigue por la acción de los flujos consiste en un proceso de producción de entropía. El estudio de estos mecanismos es el objeto de la termodinámica de procesos irreversibles, nombre que refleja el carácter de los procesos que se generan por la interacción de sistema que poseen distintas temperaturas, presiones o concentraciones y que en definitiva son los procesos reales. El flujo de las variables extensivas equivale a un flujo de energía libre. Si la separación del equilibrio es pequeña, los flujos son proporcionales a las fuerzas termodinámicas. Cuando la separación del equilibrio alcanza valores grandes la dependencia de flujos y fuerzas pierde la linealidad y las respuestas de los sistemas puedes resultar extremadamente exóticas y evolucionar al caos mediante bifurcaciones y todo tipo de fenómenos críticos.

El escenario que encontramos en la biosfera considerada como un sistema termodinámico es el de un sistema abierto sometido a una ligadura fija que es la llegada continua de energía en forma de radiación, proveniente de la reacción nuclear que sucede en el interior de nuestra estrella y que puede considerarse como inagotable en los intervalos de tiempo característicos de la historia humana. La termodinámica del equilibrio no contempla sistemas sometidos a estas condiciones.

Cuando sobre un sistema abierto se establece un gradiente forzado de una magnitud intensiva se le fuerza a permanecer en estados alejados del equilibrio. Si una vez establecido el gradiente se liberara la restricción el sistema evolucionaría hacia el equilibrio, pero si se mantiene constante, a costa de un gasto de energía externa, el sistema se adapta y reacciona alcanzando un sistema estacionario. Un sistema estacionario se caracteriza por presentar flujos constantes a diferencia del estado de equilibrio en el que todos los flujos son nulos. Comparte, no obstante, con el estado de equilibrio su carácter de estabilidad, en el sentido de que cualquier perturbación de las variables externas que le alejen de sus valores de flujo constantes producen alteraciones de estos que tienden a reestablecer su valores primitivos contrarrestando el efecto de la perturbación. Los estados estacionarios se alcanzan cuando se imponen externamente sobre el sistema gradientes fijos. Prigogine demostró que los estados estacionarios que se originan como respuesta a gradientes que producen una separación del equilibrio no tan grande, como para que se cumpla la linealidad entre fuerzas y flujos, corresponden a los estados que disipan *una mínima cantidad de entropía*. El efecto del gradiente es la aparición de un flujo de energía libre entre la fuente que crea el gradiente y el sistema. La energía que entra al sistema debe coincidir con la energía que el sistema almacena y la que reenvía al exterior. Si el proceso es estacionario es imposible un almacenamiento acumulativo de energía luego toda la energía que llega debe ser gastada por el sistema en producir trabajo y emitir una fracción de ella en calor. El carácter estacionario también implica que la entropía del sistema es estacionaria, por lo que la entropía que se transmite al exterior debe ser mayor que la entropía que se recibe por intercambio térmico. Al ser el proceso esencialmente irreversible el sistema crea entropía y, por tanto, debe aumentar la entropía del entorno para mantener su estado estacionario. La energía libre que llega puede utilizarse para realizar trabajo pero siempre una fracción debe degradarse directamente en entropía para ceder al exterior. El ritmo al que se disipa la entropía se conoce por sugerencia de Lord Kelvin como función de disipación y viene dado por el producto de la fuerza o gradiente y el flujo asociado.

Es importante indicar que cuando las condiciones a que está sujeto el sistema, es decir, sus condiciones de contorno no fijan con exactitud los gradientes sino que

sus valores dependen de los valores que adquieran los coeficientes que rigen la relación entre fuerzas y flujos como son la conductividad térmica, la viscosidad o la resistividad eléctrica, las propiedades del sistema estacionario pueden ser diferentes. Un ejemplo habitual es el de la circulación del aire atmosférico entre el ecuador y los polos. En este caso la diferencia de temperaturas, o gradiente térmico, entre ambas regiones no es fija, sino que depende de las cantidades de radiación absorbidas y emitidas en cada zona y del coeficiente de conductividad térmica. Si en lugar de fijar un valor promedio para este coeficiente le dejamos como un parámetro ajustable de modo que la circulación venga descrita por un estado estacionario en el que la disipación de entropía sea máxima, y se respeten los balances energéticos de la radiación absorbida y emitida, resulta que lo que se obtiene es la formación de turbulencias que condicionan la transmisión de calor con unos resultados muy próximos a los datos experimentales. Este planteamiento establecido inicialmente por E. N. Lorenz en 1960 y posteriormente por G. W. Paltridge en 1975 dio lugar a una nueva hipótesis de funcionamiento de los sistemas disipativos conocida como de “máxima producción de entropía”. Según esta idea los sistemas ajustarían sus parámetros libres para disipar la máxima cantidad de entropía. Nótese que la sutil diferencia con el principio de mínima producción de entropía de Prigogine radica en que en el segundo caso los gradientes son fijos mientras que en primero se pueden modificar por el ajuste de los parámetros del sistema.

El principio de “máxima disipación de entropía”, detalladamente analizado en el reciente libro de A. Kleidon y R. D. Lorenz “*Non-equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy*” Springer 2010, ha servido para explicar varias evidencias experimentales relacionadas con la creación de orden en sistemas disipativos. Un ejemplo interesante lo constituyen las celdas de Bernad. Se conoce con este nombre a las estructuras que se forman en líquidos cuando se les somete a gradientes térmicos muy severos entre dos focos a distinta temperatura. Las estructuras de dominios que se forman aumentan la capacidad de disipación al concentrar todo el flujo de calor en las fronteras de los dominios análogamente a como las paredes de los dominios de los materiales ferromagnéticos facilitan su proceso de imanación global. En el estado de la cuestión a día de hoy se trabaja con la hipótesis de que

el principio de máxima producción de entropía sea la causa de la presencia de estructuras ordenadas en sistemas forzados a configuraciones alejadas del equilibrio.

A lo largo del tiempo se han ido formando islas de complejidad creciente que se diferencian como sistemas reales al estar separados por superficies de su entorno. El concepto abstracto de subsistema termodinámico tan útil para la estructuración de esta disciplina se ha establecido desde la experiencia cierta que muestra la existencia real de subsistemas. La formación de una estrella introduce una disminución de simetría respecto a la que contenía la sopa inicial. Las galaxias y sus cúmulos generan zonas de gradientes máximos de masa a través de sus contornos. El átomo, consiste en una masa puntual acumulada en un núcleo de  $10^{-15}$  m de radio rodeado de un vacío absoluto hasta una distancia mil veces superior a su radio en la que un par de electrones comienzan a compensar la carga positiva de los nucleones. Las superficies de separación de regiones con diferente densidad, o diferente estado de agregación son superficies de gradientes máximos. La atmósfera es una superficie de separación entre el espacio y la Tierra. La presencia de superficies de separación entre medios llega a hacerse claramente distinguible y permite la definición natural de subsistemas. Las superficies de separación tienen la propiedad singular de ser las transmisoras de energía y masa que intercambian los sistemas limítrofes. Un momento de máxima transcendencia en la evolución fue aquel en que un auto-catalizador se rodeó de una membrana. Las membranas de la biología están íntimamente asociadas con el mecanismo de transformación de energía. En resumen, debemos tener presente que la actividad de los flujos termodinámicos es sobresaliente a través de las membranas y superficies, en las que los gradientes son máximos. Y que las islas de complejidad que han ido apareciendo durante la evolución constituyen subsistemas reales que se encuentran separados por superficies y membranas bien definidas del mar de creciente desorden.

## I.b. El escenario de la evolución darwiniana

Podemos ahora centrarnos en la biosfera. En ella, como consecuencia del gradiente térmico existente entre el Sol y la Tierra, recibimos un flujo de energía libre que llega constantemente en forma de radiación

solar consistente en fotones de baja entropía. La radiación electromagnética solar es termodinámicamente un flujo de calor o de energía. El flujo entrante de radiación genera un conjunto transformaciones entre diversas formas de energía que se rigen por los principios de la termodinámica. Por ejemplo el gradiente térmico entre los polos y el ecuador induce la circulación atmosférica indicando que parte de la energía entrante se ha transformado en energía cinética del aire. Pero el movimiento del aire tiene fricción y una parte de la energía cinética se disipa en forma de calor. El gradiente térmico existente entre la superficie de la Tierra y las frías zonas elevadas de la atmósfera gobierna el ciclo hidrológico, produciendo evaporación de agua que alcanza a una atmósfera no saturada y que se vuelve a condensar en las capas altas para precipitarse en forma de lluvia y cerrar el ciclo. La vida existente en el Planeta requiere fuentes de energía libre para la construcción y funcionamiento de sus complejísimos organismos.

Las transformaciones energéticas de la biosfera tienen como características su comportamiento estacionario y sus fuertes correlaciones. En el marco de la termodinámica clásica —cuyo objetivo es la obtención de las condiciones de equilibrio de los sistemas y en el que el tiempo no es una variable a incluir en la teoría— se establece con generalidad la conservación de la energía total en cualquier sistema aislado, lo que constituye el primer Principio. El segundo Principio afirma que en un sistema aislado, las transformaciones espontáneas tienden a disminuir su energía libre, generando entropía interna, hasta que se alcanza una configuración de equilibrio o entropía máxima. La energía interna de un sistema mide el trabajo máximo que es capaz de realizar ese sistema cuando se transforma manteniendo constantes su presión y temperatura. De ahí la importancia de la calidad de la energía que se mide por el término  $-TS$ , temperatura por entropía, de la energía libre. Sistemas con la misma energía interna pero con diferentes entropías tienen distinta capacidad de producir trabajo. Tiene mas capacidad el que tiene menos entropía porque a igualdad de energías internas tiene mas energía libre el que menor entropía tenga. Este principio se puede comprender perfectamente con el ejemplo de la radiación. La cantidad de energía que transporta la radiación electromagnética por unidad de tiempo a través de una superficie unidad perpendicular a su vector de propagación es el producto del número

de fotones que en la unidad de tiempo atraviesan la superficie por la energía promedio de esos fotones. Supongamos que una radiación de alta temperatura llega a un cuerpo que se encuentra a temperatura mucho menor que el emisor, según prescribe el Segundo Principio. Si la temperatura del foco frío es constante es porque toda la energía que absorbe la re-emite por lo que el flujo de energía es constante y el sistema se encuentra en un estado estacionario. Sin embargo aunque ambas energías sean iguales, la energía libre re-emitida por el cuerpo frío es menor que la absorbida, o dicho de otra forma emite mas fotones de energía media mas baja y de distribución de energías mas ancha. En el proceso irreversible de absorción y re-emisión de calor la energía se ha conservado, la energía del foco frío no ha cambiado si se encuentra en un proceso estacionario como el descrito, pero la calidad de la energía entrante se ha deteriorado. La irreversibilidad del proceso conlleva la creación de entropía por el sistema frío y su posterior exportación al medio ambiente. El aumento de entropía equivale a una disminución de la energía libre disponible.

Existe un flujo entrante de energía en la biosfera que coexiste con un flujo de energía que sale en la misma cantidad ya que en otro caso la temperatura aumentaría indefinidamente. El ciclo hidrológico indica que existe en la atmósfera un flujo constante de agua en forma de vapor hacia arriba que se compensa con el flujo de lluvia hacia abajo. Estos procesos en los que los flujos son constantes, pero no nulos como sucedería en el equilibrio, constituyen los ejemplos mas interesantes para nosotros de procesos estacionarios.

Como puso de manifiesto Prigogine en los años sesenta del siglo pasado, la formulación de la termodinámica clásica puede aplicarse a sistemas que intercambian materia y energía. Intercambiando energía de diferente entropía a través de sus fronteras el sistema puede permanecer en estados alejados del equilibrio como es el caso de los estados estacionarios presentes en la Biosfera. Para estos sistemas el segundo Principio adquiere la forma de una ecuación de continuidad en la que el cambio de entropía neta,  $\frac{dS}{dt}$ , puede escribirse como suma del ritmo de entropía producida en el interior del sistema,  $\frac{dS_i}{dt}$ , y el flujo neto de entropía a través de las fronteras del sistema  $\frac{dS_e}{dt}$ . En un estado estacionario la entropía del sistema se conserva constante, por tanto, el ritmo de entropía producida

debe compensar exactamente el flujo neto de entropía proveniente del intercambio energético con el exterior.

La Biosfera es un sistema bañado por un haz de energía libre de baja entropía y en la que muchos procesos realizan trabajo degradando la energía libre incidente y por tanto produciendo entropía. La degradación de la energía libre incidente se puede estimar con las siguientes consideraciones. La entropía con que un fotón sale del Sol es  $S_s = \frac{h\nu}{T^*}$ . Donde  $T^*$  es la temperatura de la superficie solar que alcanza los 6000K aproximadamente. Al llegar a la Biosfera el fotón interactúa con la materia existente en una serie de procesos que conservan la energía del fotón  $\hbar\nu$ . La energía absorbida por la superficie de la Tierra por fotón es  $\hbar\nu$  pero la entropía que esta energía transmite a la Tierra es  $S_r = \frac{h\nu}{T}$ , donde  $T$  es aproximadamente 288K. Considerando que llegan a la superficie de la Tierra 170  $\text{wm}^{-2}$  de energía solar el proceso de absorción significa un aumento de la entropía que transporta la luz incidente y que es de 40  $\text{mw m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  a 561  $\text{mw.m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  y supone el aumento de entropía que genera en la Tierra su absorción, asociado exclusivamente a la irreversibilidad del proceso, generada por el gradiente de temperaturas. Posteriormente durante la re-emisión de la radiación incidente por la Tierra surgen nuevos procesos irreversibles que generan sucesivos aumentos de la entropía o degradación de la energía libre incidente. De ellos 79  $\text{wm}^2$  son absorbidos como calor latente para la evaporación a 288 K y transportados a la alta atmósfera, a 266 K aproximadamente, con un aumento de entropía de 29  $\text{mw m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ . La radiación desde la Tierra a la frontera de la atmósfera que se encuentra a 255 K tiene un valor promedio de 68  $\text{wm}^{-2}$  y genera un aumento de entropía de 24  $\text{mw m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ . La suma de estas contribuciones y la menor, correspondiente al calor sensible, arroja un incremento de la entropía de la radiación entre el momento que alcanza a la atmósfera hasta el momento que emerge de ella de 41  $\text{mw m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  a 933  $\text{mw m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ .

La energía que nos llega del Sol no es solo importante por constituir el combustible primario para la vida, sino principalmente por su baja entropía que hace posible su uso. En otras palabras el Sol envía energía de alta calidad. Pocos fotones transportan una gran cantidad de energía, reduciendo la entropía y aumentando la energía libre respecto a sistemas que con la misma energía tuvieran más entropía. La energía que

nos llega del Sol tiene una alta capacidad de producir trabajo, para lo que tan valiosa resulta la cantidad de energía como su baja entropía o alta calidad.

### I.c. Esquema de balance energético de la Biosfera

No deja de sorprender que la vida esté restringida dentro de todo el sistema solar a una finísima película que cubre la superficie externa del planeta Tierra y que se extiende a los largo de toda ella con un espesor de aproximadamente 20 ó 30 km, 10 km bajo el nivel del mar y 15 km sobre el nivel del mar. En esta capa coincide el estado líquido, fundamentalmente agua, con el estado sólido de las rocas tanto geológicas como derivadas de la vida y con el estado gaseoso correspondiente a la atmósfera. La radiación electromagnética procedente del Sol situado a una distancia de  $1.5 \cdot 10^8$  Km y que tarda unos 8 minutos en su viaje es la fuente de toda la energía primaria que consumen los seres vivos. Esta radiación se concentra principalmente en la parte del espectro correspondiente al visible entre 300 y 800 nanómetros de longitud de onda o frecuencias comprendidas entre  $10^{15}$  y  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  que corresponde a la temperatura del emisor de 6000 K. A la superficie superior de la atmósfera llega una densidad de potencia de  $1400 \text{ wm}^{-2}$  de los cuales son solamente efectivos su cuarta parte que corresponden a la fracción de los  $5.1 \cdot 10^8 \text{ km}^2$  de superficie de la Tierra expuesta al Sol. Consecuentemente la densidad de energía electromagnética promedio que alcanza a la superficie externa de la atmósfera sería de  $240 \text{ w m}^{-2}$ . En total la potencia media recibida en toda la superficie de la Tierra corresponde a  $1.5 \cdot 10^5$  terawatos ó  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ w}$ .

Hemos visto que una parte de esta energía es utilizada por los seres vivos para construir las moléculas de alta energía libre que necesitan para vivir. Tal fracción puede estimarse por la utilizada por las plantas para fijar carbono. La cantidad de masa de carbono fijado en glucosa mediante la fotosíntesis, a partir del  $\text{CO}_2$  de la atmósfera se estima del orden de  $10^{18}$  gr de carbono por año que corresponde a un ritmo del orden de  $10^{11}$  gr por segundo. Como la reacción fundamental que conduce a la formación de glucosa requiere la absorción, debidamente catalizada, de energía solar se puede calcular la fracción de la potencia que llega del Sol utilizada o almacenada en forma de energía química

por la fotosíntesis. Si para la formación de un mol de glucosa a partir del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O se requiere un incremento de energía libre de 686kcal/mol, considerando que el peso molecular de la glucosa es 180, se infiere que la potencia requerida para fijar 10<sup>11</sup> gr de carbono por segundo resulta del orden de 100 terawattos que corresponde a una milésima parte de la energía solar que nos llega. Por tanto, una milésima parte de la potencia enviada por el Sol es empleada por la función clorofílica de las plantas, algas y ciano— bacterias para producir moléculas de alta energía libre necesarias para la vida de todos los seres vivos, tanto la de los fotoautótrofos como la de los incapaces de sintetizar glucosa. Esta cantidad de energía utilizada para la síntesis del combustible vital representa la milésima parte de la energía que nos llega del Sol pero es aun un factor seis o siete superior al consumo de potencia de toda la civilización.

Por tanto podemos resumir el balance energético de esta forma. Potencia media que llega del Sol: 1.5 10<sup>17</sup> w; cantidad de ella empleada en producir combustible para la vida 10<sup>14</sup> w. Potencia media utilizada por la civilización y producida por el hombre, mayoritariamente con moléculas de alta energía producidas por fotosíntesis 10<sup>13</sup> w.

En todo el proceso cíclico, desde la absorción de la radiación por la fotosíntesis y la síntesis de moléculas de alto contenido en energía libre, hasta la posterior conversión en la célula de esta energía en las diversas formas requeridas para la vida, la conversión de esta energía celular en trabajo mecánico y calor y la emisión de CO<sub>2</sub> que revierte nuevamente a la atmósfera, se está disipando entropía. Dicho de otra forma, este proceso estacionario y ordenado está contribuyendo inexorablemente al aumento del desorden del entorno, de lo que conocemos como medio ambiente.

La vida es un fenómeno poco probable resultado de un producto de probabilidades de muchos factores que justifican su limitación a esa capa tan fina llamada biosfera. Entre estas condiciones hay algunas independientes de la propia vida pero otras se han ido moldeando al ritmo de la interacción del ambiente con la biología. Por ejemplo la aparición del oxígeno en la atmósfera fue probablemente un proceso inducido por la actividad bacteriana de las primigenias especies anaerobias. Hay no obstante circunstancias fijadas por

la posición y tamaño de la Tierra en el sistema solar que han condicionado la temperatura promedio de 14 grados centígrados lo que permite a su vez la presencia de agua en estado líquido, imprescindible para la vida evolucionada. Ello es debido a que muchas moléculas gaseosas pueden permanecer en el campo gravitatorio de la Tierra sin escapar al espacio externo formando la atmósfera que actuando como un enorme edredón mantiene la temperatura adecuada para la existencia de agua líquida. El hecho de que la velocidad de escape de las moléculas sea inferior a la velocidad térmica es el condicionante básico de la posibilidad de vida de los organismos complejos. El efecto de la atmósfera sobre el estado estacionario de absorción y emisión de energía por la Tierra es conocido como efecto invernadero.

Podemos comparar los valores de luminosidad (wm<sup>-2</sup>), albedo, temperatura de cuerpo negro (K) y producción de entropía planetaria (mwm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>) respectivamente en Venus, la Tierra y Marte. Estos valores son para Venus 2614; 0.75; 232 y 676, para la Tierra 1368; 0.31; 254 y 893 y para Marte 589; 0.25; 210 y 507.

#### I.d. Evolución y progreso como una aproximación sucesiva a la complejidad

Como se puede contemplar en el gran proceso evolutivo global la flecha del tiempo parece orientarse hacia estados de complejidad creciente. Los sistemas sometidos a gradientes termodinámicos constantes disipan energía libre ordenándose a costa de desordenar continuamente el entorno. La complejidad es un término habitual aunque mal definido científicamente, esto es, representa un concepto difícil de cuantificar. Diversos autores de disciplinas variadas han intentado definir de modo cuantificable la complejidad si bien las definiciones suelen estar sesgadas por la propia jerga y objetivo concreto de la disciplina particular desde que se contempla. En el campo de la Biología, la morfología y la flexibilidad de comportamiento, la especialización celular o el tamaño de los organismos han sido considerados parámetros de complejidad, difíciles de cuantificar. La entropía de Shannon y la negentropía de Schrödinger han sido de alguna utilidad en ocasiones pero presentan dificultades en muchos casos. Algunos científicos han utilizado criterios de capacidades energéticas organizativas como es el caso de

físicos como Morrison 1964 y Dyson 1979, o de los biólogos Lotka 1922 y Morovitz 1968 y los ecológicos Odum 1988 y Smil 1999.

Un parámetro utilizado por Chaisson en 2001 es el de flujo de energía que transforma un sistema por unidad de masa. Globalmente puede apreciarse que en un Universo en expansión la evolución da lugar a entornos en los que la capacidad de transformar energía por unidad de masa aumenta progresivamente. El que este ritmo de densidad de energía sea un parámetro adecuado para medir la complejidad de los sistemas físicos, biológicos y culturales, no debe extrañarnos si consideramos que la competencia entre los ritmos de densidad de energía de la radiación y la materia condicionaron la historia real de nuestro Universo. Las estrellas aumentan en complejidad según lo hacen sus gradientes térmicos y elementales. En el nacimiento de una protoestrella el flujo de energía normalizado es de  $0.5 \text{ erg s}^{-1} \text{ gr}^{-1}$ . y aumenta hasta alcanzar en la madurez un valor de 2 y de 100 en las gigantes rojas, en la proximidad de su muerte. Estos valores se obtienen a partir de la normalización de la razón luz-masa, obtenida a partir de la energía gravitacional convertida en luminosidad y normalizando a la masa. Una estrella roja tiene, por ejemplo, un flujo normalizado un orden de magnitud superior al Sol. Los ciclos de procesos nucleares se agitan y revuelven, construyen, destruyen y cambian. Este es el marco de algo parecido a la evolución de las estrellas que sin genes ni factores hereditarios funciona durante más de una decena de miles de millones de años. Las estrellas fijan las condiciones para la existencia de planetas en su entorno, con un flujo de densidad de energía del orden de  $100 \text{ erg s}^{-1} \text{ gr}^{-1}$ . Con pocas excepciones el aumento de complejidad se hace evidente con la evolución de plantas y animales si se utiliza la densidad del flujo de energía. Las diversas formas de vida procesan más energía por unidad de masa y tiempo,  $10^{3-5} \text{ erg s}^{-1} \text{ gr}^{-1}$ , según ascendemos en la evolución biológica. Estos valores corresponden a la actividad metabólica, después de normalizar la energía incidente a la masa del sistema. Por ejemplo las plantas necesitan una absorción de 17KJ de energía solar por cada gramo de biomasa fotosintetizada. La media de un humano de 70 Kg de masa es de  $10^4 \text{ erg s}^{-1} \text{ gr}^{-1}$  mientras que un cerebro de 1.3 Kg de masa de cráneo requiere  $10^5 \text{ erg s}^{-1} \text{ gr}^{-1}$ . Comenzando con las moléculas precursoras de la vida y prosiguiendo todo el camino hasta llegar a las plantas, los animales y los cere-

bros humanos observamos la misma tendencia al aumento del flujo de densidad de energía con el aumento de la complejidad. El flujo recibido es utilizado para construir otras formas de energía o para mantenerla o ambas cosas a la vez.

Conviene detallar el balance energético de un ser humano. El Sol, fuente originaria de toda la energía biológica y de la mayoría de la energía utilizable en la Tierra, radia una potencia de  $4 \cdot 10^{26}$  watos y su masa es  $2 \cdot 10^{30}$  Kg. La potencia emitida por gramo de Sol es entonces 0.0002 miliwatos por gramo. Una persona de 70 Kg de peso y que come 3 106 calorías lo que equivale a  $12.6 \cdot 10^6$  julios que equivale a  $10^5 \text{ erg s}^{-1} \text{ gr}^{-1}$  y supuesta una eficiencia de transformación energética del 30%, absorbe y transforma 2 miliwatos por gramo o  $2 \cdot 10^4 \text{ erg s}^{-1} \text{ gr}^{-1}$ , es decir, diez mil veces la emisión del Sol, por gramo. Es interesante indicar que algunas bacterias altamente energéticas como la Azotobacter generan 10 watos por gramo con una eficiencia 50 millones de veces superior al Sol, lo que representa una excepción a la correlación del flujo de energía con el grado de complejidad

La misma tendencia se observa en la sociedad y su evolución cultural. Una vez más el aumento de progreso social se puede correlacionar con la energía normalizada en masa que por segundo fluye en el sistema. Si este parámetro era de  $10^4 \text{ erg s}^{-1} \text{ gr}^{-1}$  para la sociedad de cazadores, ascendió a  $10^5$  con posterioridad al Neolítico y definitivamente a  $10^6$  durante el período posterior a la Revolución Industrial. A día de hoy los 6 mil millones de seres humanos necesitan 18Tw de energía para mantener nuestra sociedad industrializada lo que corresponde a  $10^6 \text{ erg s}^{-1} \text{ gr}^{-1}$ .

El flujo de energía normalizado sirve también para unificar la medida del ritmo de evolución hacia la complejidad de todas las diversas ciencias. Este parámetro parece ser relevante para describir los sistemas ordenados cuya complejidad ha aumentado en un Universo en expansión.

*El funcionamiento de la membrana interna de las mitocondrias: los citocromos y los complejos enzimáticos*

La respiración es el mecanismo de obtención de la mayor parte de la energía que necesitamos para vivir,

tanto en forma de calor como de trabajo. El combustible de este proceso de oxidación, o combustión controlada, es el enlace químico de alta energía que une a los átomos de las moléculas de grasas y azúcares. El combustible lo ingerimos con los alimentos, lo descomponemos en sus componentes más gruesas en el aparato digestivo y llega al citoplasma de las células en forma molecular. La glucólisis, que tiene lugar en el citoplasma y es análoga a un proceso de fermentación de la glucosa, da lugar a la aparición de cantidades de ATP muy moderadas respecto a las necesarias para la vida. Pero como hemos indicado más arriba nos vamos a limitar a describir el proceso de respiración que constituye la fuente mayoritaria de ATP y que utiliza el oxígeno presente como consecuencia de la fotosíntesis y que, en consecuencia, en el panorama evolutivo es muy posterior a la glucólisis anaeróbica.

La oxidación es una reacción electroquímica por la que una sustancia pierde electrones. Estos electrones son ganados por otra sustancia que se reduce. Oxidarse equivale a perder electrones mientras que reducirse equivale a ganarlos. Como el oxígeno tiene tendencia a ganar electrones se dice que tiende a reducirse. La oxidación de la glucosa equivale a la transferencia de dos electrones y dos protones por lo que el oxígeno forma agua. Como los electrones aislados no son estables las reacciones de oxidación se dan siempre acopladas a las de reducción. Los electrones que salen de una sustancia se acomodan en otra, en otras palabras, el oxígeno se reduce oxidando a otra especie química.

Fue Lavoisier quien intuyó que la respiración era una combustión. Muy poco después de los trabajos de Joule y Lord Kelvin que permitieron establecer en 1843 la equivalencia del calor y el trabajo y el primer principio de la termodinámica, el físico alemán von Helmholtz aplicó estas ideas a la biología. Puso de manifiesto que parte de la energía liberada por las moléculas de los alimentos era empleada para generar fuerza en los músculos. A finales del siglo XIX los científicos sabían que la respiración ocurría en las células. Pero, ¿cómo se producía el mecanismo de conversión de la energía potencial de las moléculas de alimentos en trabajo útil para la vida? Tras un apasionante camino de descubrimientos jalones por muchos premios Nóbel y narrado magistralmente por Nick Lane en su libro “Power, Sex, Suicide, Mitocondria and the meaning of life” Peter Mitchell publicó en

Nature en 1961 su original y revolucionaria hipótesis basada en el acoplamiento quimiosmótico.

Una primera característica de la respiración es que, a diferencia de la combustión incontrolada que libera una gran cantidad de calor en un proceso irreversible, subdivide el proceso en una serie de etapas intermedias lo que permite controlar la fracción energética liberada en cada una de ellas. La forma de atemperar la cesión de energía de una reacción es la utilización de reacciones acopladas intermedias. Supongamos una reacción de oxidación exotérmica que lleva del estado 1 (los reaccionantes) al estado 2 (los productos) y que la energía disipada con la reacción es  $\varepsilon$ . Si acoplamos reacciones intermedias de modo que entre los estados inicial y final existan  $p$  pasos podemos conseguir que cada paso libere una energía  $\varepsilon/p$ .

Primero la glucosa se rompe en pequeños fragmentos durante la glucólisis y entra en las mitocondrias en forma de piruvatos y ácidos grasos donde son degradados hasta el grupo acetilo. El hidrógeno de las moléculas combustibles se separa de ellas y el resto de los átomos moleculares forma  $\text{CO}_2$  residual. Posteriormente los átomos de hidrógeno se disocian en electrón y protón. En los complejos proteínicos  $C_1, C_2, C_3$  y  $C_4$  que se hallan en la membrana interna de la mitocondria se producen una serie de reacciones de oxidación-reducción acopladas por coenzimas, enzimas y citocromos que, en definitiva, van trasladando los electrones de una molécula a la siguiente, de modo que unas se oxida y se reduce la siguiente la cual se oxida a continuación y así sucesivamente. Los electrones viajan por los complejos como si fueran por un cable cuyas baterías fueran la cadena de reacciones de oxidación-reducción. Las moléculas de  $\text{NAD}^+$  y  $\text{NADH}$  actúan como transportadores de electrones que viajan a un ritmo de un electrón cada 10 milisegundos. Cada una de estas reacciones es exotérmica y durante años se mantuvo el misterio sobre el proceso en que esta energía liberada se utilizaba con el fin de obtener la energía para la vida. Todo el proceso se conoce como ciclo de Krebs. Hoy sabemos que la energía liberada en cada oxidación se emplea para bombear los protones del hidrógeno al lado externo de la membrana interna. Esta fue la propuesta, después comprobada, que hizo Mitchell en Nature. En el último complejo,  $C_4$ , los electrones se juntan con oxígeno a través del citocromo,  $c$ , donde se reúnen con protones y se forma agua. Es curiosa la his-

toria del descubrimiento de los citocromos que, en definitiva, como es el caso de la hemoglobina o de la clorofila pertenecen al tipo de sustancias que cambia su color según fije oxígeno o lo libere y que sirven para transportar oxígeno del que puede desprenderse reversiblemente. Es también interesante reseñar que algunas de las proteínas que forman los enormes complejos insertados en la membrana están construidas con normas genéticas que provienen del genoma de la propia mitocondria, mientras que otras lo están con el genoma del núcleo de la célula.

Es interesante remarcar que los mecanismos de bombeo de protones, hacia el exterior o espacio intermembrana de la mitocondria, que tienen lugar en los complejos enzimáticos no se conocen aún de modo satisfactorio. Mientras un complejo bombea un protón por electrón otro bombea dos. Se conocen bastantes detalles de este proceso en la bacteriorropisina en cuya membrana los cambios ordenados de conformación de la proteína transmembrana llevan diferentes afinidades para  $H^+$ . En aquella conformación en que la afinidad es baja se libera al exterior un protón que había sido capturado en el interior cuando la conformación potenciaba la captura.

La alta concentración de protones en el exterior de la membrana interna mitocondrial genera un gradiente electroquímico que produce un potencial de membrana de 150mV y un gradiente de pH de 60 mV que debe sumarse al eléctrico. La suma de ambos de 200mV es la denominada fuerza protón-motriz. Los campos eléctricos normales a la membrana son del orden de 50 millones de V/m. En resumen: la energía disipada en la combustión ordenada de la glucosa se almacena en forma de energía potencial electroquímica en la membrana. Este parece ser un principio general de la conversión energética en la materia viva: la utilización de gradientes de concentración de protones a través de membranas.

#### *La ATP sintasa y el nanomotor accionado por protones*

El gradiente electroquímico de protones no sólo impulsa la formación de ATP, sino que la mayor parte de su energía se utiliza para transportar a la matriz de la mitocondria las moléculas que ésta necesita para su

propio funcionamiento. Pero ahora solo nos interesa proseguir con el proceso de obtención de energía útil para la vida.

Sabemos pues que la energía desprendida en este proceso de combustión controlada que es la respiración se almacena en forma de energía potencial electroquímica a través de la membrana o en fuerza protón-motriz. Pero, evidentemente, esta energía se necesita en todas las partes de la célula y del organismo por lo que resulta necesario un mecanismo de transporte. La energía asociada a la fuerza protón-motriz almacenada en la membrana interna de las mitocondrias debe transportarse a todas las partes de las células. Como la energía potencial almacenada en una presa debe convertirse por medio de un generador en energía eléctrica para que de esta forma pueda transportarse a su lugar de uso, la energía almacenada en la membrana de la mitocondria tiene que convertirse en energía transportable. El equivalente a la energía eléctrica de la materia viva es la molécula de ATP, siglas del nucleótido adenosina trifosfato.

Como hemos ya señalado, la molécula de ATP almacena energía que se libera controladamente en millones de reacciones acopladas en las que en alguna etapa la energía libre aumenta y es, también, la causa de la capacidad muscular para realizar trabajo mecánico. El ATP se forma a partir del grupo fosfato y del ADP, aumentándose la energía libre mediante un motor molecular impulsado por el flujo de neutrones generado por la fuerza protón-motriz. Y es tal la eficiencia del motor que la concentración de ATP es muy grande, de forma que por efecto de su alta concentración la hidrólisis genera mucha más energía libre que la estándar

La hidrólisis del ATP genera ADP y un grupo fosfato y libera una energía libre estándar por molécula de 0.3 eV. Este balance equivale a una diferencia de energía libre estándar por mol,  $G_0$ , de  $-7.3\text{kcal/mol}$ . Donde  $G_0 = N\mu_0$  y  $N$  es el número de Avogadro. Conocidas las concentraciones [ADP] y [ATP] en la célula podemos conocer el balance de energía libre de la reacción según la expresión

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{[ADP]}{[ATP]}$$

El valor de  $\Delta G$  en las condiciones habituales de la célula es de  $-11$  ó  $-13$  kcal/mol. Por lo que

$$RT \ln \left[ \frac{[ADP]}{[ATP]} \right]$$

es del orden de  $-4$  ó  $-6$  kcal/mol; mientras que en equilibrio sería  $7$  kcal/mol. (Ver apéndice II)

Podemos concluir que la cantidad de energía libre desprendida mediante la hidrólisis de ATP es debida a la enorme concentración de ATP existente en la célula que es muy superior a la de ADP, en contra del equilibrio. Esta enorme concentración es debida a la buena eficiencia del proceso respiratorio que puede llegar a producir más de treinta moléculas de ATP al quemar una sola molécula de glucosa.

Hemos visto cómo el transporte de la energía se realiza en los organismos vivos mediante las moléculas de ATP que equivalen al fluido eléctrico en el suministro de energía a las ciudades. Pero queda por describir el equivalente al generador de la central que en nuestro caso sería el mecanismo mediante el cual la energía almacenada por la fuerza protón motriz se convierte en ATP. El descubrimiento del instrumento que hace el papel biológico de generador de energía eléctrica usando el símil de la central hidroeléctrica mereció el Premio Nóbel de 1997. Aisladas de los complejos enzimáticos de la membrana interna, pueden observarse por microscopía electrónica unas partículas semejantes a champiñones también perfectamente insertadas en la membrana y que constituyen una enzima formada de proteínas conocida como ATP sintasa o ATPasa.

La ATPasa es un ejemplo único de nanotecnología producida por la naturaleza. Constituye un motor de rotación que es la máquina más pequeña basada en las partes móviles de una proteína. Contiene dos partes fundamentales, un eje de giro que atraviesa la membrana desde la matriz hasta la región inter-membrana y una cabeza rotante. La presión ejercida por la diferente concentración protónica fuerza a los protones a acelerarse por el eje de modo que ponen en rotación la cabeza que es precisamente la parte que recuerda a un champiñón. El paso de cada tres protones produce un giro de la cabeza de  $120$  grados, en tres pasos sucesivos de tres protones se recorre una vuelta completa. La cabeza tiene tres sitios de enlace y en ellos se manufac-

tura el ATP. Cada vez que gira la cabeza las tensiones ejercidas fuerzan a los enlaces a formarse o a romperse. El primer sitio enlaza una molécula de ADP durante el primer paso, durante el segundo paso el segundo sitio enlaza un grupo fosfato y lo ensambla al ADP formando ATP y en el tercero se desprende el ATP. Una vuelta completa requiere nueve protones y permite la formación de tres moléculas de ATP. En otras especies la ATPasa requiere un diferente número de protones para completar el giro de  $360$  grados. La nanomáquina es completamente reversible y puede utilizarse para bombear protones hacia el exterior a través del eje utilizando la energía liberada por la descomposición del ATP en ADP y fosfato.

Es curioso observar que durante la fotosíntesis, o mecanismo principal de producción de moléculas de alta energía, la energía contenida en la luz solar se emplea para bombear protones a través de la membrana de los cloroplastos de una forma análoga a como sucede en la respiración. Un mecanismo de enorme versatilidad es el de producción de energía de las bacterias. Pero en todos los casos el principio es exactamente el mismo, los electrones se propagan a lo largo de una serie de reacciones de oxidación-reducción hasta llegar a un acceptor final de electrones que en el caso de la respiración es el oxígeno, pero que en las bacterias puede ser  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y otros. Pero, una vez más, en todos estos casos, independientemente del receptor final, la energía liberada durante las etapas sucesivas de las oxidaciones se emplea para bombear protones a través de una membrana.

## I.e. La aparición de la vida

La Tierra se formó hace  $4.6 \times 10^9$  años. Los protagonistas de la vida en la Biosfera son sin duda las bacterias y las arqueas. Si como indica Darwin, y así parece ser con altísima probabilidad, los seres vivos estamos relacionados entre nosotros por nuestros antepasados comunes todos somos hermanos con un ancestro común: la primera bacteria. La vida, la bacteria, es con palabras de Lynn Margulis: "materia sensible a su medio, materia que establece un permanente flujo de materia-energía que nunca se detiene". La energía útil para la vida solo es de dos tipos luz y energía química almacenada en el enlace de moléculas orgánicas. A lo

largo de la evolución han aparecido millones de especies de las cuales ya se han extinguido cientos de millones. Respecto a los cuatro mil seiscientos millones de años de existencia de la Tierra el capítulo ocupado por la historia de la especie humana dura menos de una mil millonésima. Si nos extinguíramos sería triste para nosotros pero la vida en la Biosfera, regida por las bacterias, permanecería igual. En la evolución que ha condicionado y determinado el cambio de vida a través del tiempo conviene distinguir dos períodos. Existió un intervalo inicial que comenzando hace aproximadamente 4000 millones de años se caracteriza por la presencia exclusiva de bacterias u organismo unicelulares procariotas (células carentes de núcleo). En una segunda etapa posterior, hace 2000 millones de años, aparecieron las células eucariotas (dotadas de núcleo). Ambos tipos de células —aún estando conformadas por los mismos componentes químicos como ácidos nucleicos, proteínas y lípidos— están separados por un enorme gap diferencial que dificulta el hallazgo de procesos evolutivos plausibles desde la célula procariota a la eucariota. Es importante señalar que las bacterias fueron los únicos seres vivos durante dos mil millones de años y que su actividad vital contribuyó al cambio de la atmósfera enriqueciéndola en oxígeno. Desde hace mil quinientos millones de años el oxígeno es elemento constitutivo de nuestra atmósfera lo que parece que contribuyó a la aparición de eucariotas y sobre todo a su éxito evolutivo comparado con el de las procariotas bacterianas. La aparición de las células eucariotas, de 10 mil a 100 mil veces superiores en tamaño a las bacterias, con diferente empaquetamiento del ADN y con un enorme grado de complejidad estructural permitió la generación de seres pluricelulares y promovió la denominada explosión del Cámbrico acaecida hace 600 millones de años y cuya consecuencia es la vida que a día de hoy funciona en la Biosfera.

Es apasionante el conjunto de enigmas planteados por la evolución. Las bacterias unicelulares procariotas parece que encontraron un tope evolutivo. La aparición de las células eucariotas supuso un incremento de capacidad transformadora hacia la complejidad, que alcanza su máximo en el cerebro humano. El éxito evolutivo de la célula eucariota es evidente. Una posible pista para las conjeturas razonables se podría encontrar, como hemos visto más arriba, en la cantidad de energía transformada requerida para la vida. ¿Facilita, mejora o incrementa la complejidad estruc-

tural de las células eucariotas la eficiencia del proceso de conversión de energía?

El conjunto de mecanismos físico-químicos que constituyen la vida es desde un punto de vista estadístico muy poco probable. La selección natural filtra lentamente lo posible eliminando lo evolutivamente desfavorable. Lo que pervive no es necesariamente lo más probable, mas bien lo contrario. Cualquier mecanismo que reduzca lo posible, lo accesible, tiende a reducir la entropía.

La vida supone un orden que se basa en dos pilares: a) la información almacenada en el ADN que forma el genoma y que solo varía en estructura y escala al comparar bacterias y eucariotas y b) en el proceso de conversión de energía. El combustible de la energía primaria utilizada por los seres vivos ha cambiado durante la evolución. Los mecanismos de extracción de la energía libre almacenada en las moléculas energéticas ha ido evolucionando hacia formas más complejas y sofisticadas. Desde las bacterias anaerobias hasta la aparición del cerebro humano las variaciones medioambientales y la diversidad de fuentes primarias de energía para la vida contrastan con la constancia de un proceso único en esencia: proceso celular que consiste en la transformación de la energía química de las moléculas alimenticias en energía útil para inducir los procesos endo-energéticos necesarios para vivir y sobrevivir. Dicho flujo de energía es canalizado para tres funciones celulares básicas: la actividad osmótica, el trabajo mecánico y la capacidad de acoplarse a reacciones endo-energéticas haciéndolas termodinámicamente posibles al suplir la energía libre requerida. Es importante indicar que desde que el oxígeno existe en la atmósfera, todas las moléculas de alta energía utilizadas por las células como energía primaria provienen principalmente de la glucosa, molécula originada a partir del CO<sub>2</sub> y del O<sub>2</sub> atmosférico gracias a la utilización de la energía solar, que suministra la diferencia en energía entre la glucosa y sus componentes. La utilización de la energía solar como potenciadora de una reacción química endo-energética es posible gracias a la acción de la clorofila contenida en las plantas y algas marinas y que actúa como catalizador de esta reacción mediante su actividad conocida como función clorofílica o fotosíntesis. Las moléculas de glucosa forman la unidad de estructuras más complejas que, entre otras moléculas orgánicas ricas en energía libre,

son posteriormente y, en el interior de las células, descompuestas mediante procesos de oxidación. Tales procesos conocidos como fermentación o respiración liberan una gran energía que es la utilizada para los tres requerimientos energéticos básicos de la vida.

Simplificando mucho el proceso podríamos esquemáticamente resumir la actividad energética de la mayoría de las células eucariotas como un proceso continuo de oxidación de moléculas de alta energía libre. La oxidación permite liberar su energía química que es entonces utilizada para la ósmosis, la movilidad y la construcción de nuevas moléculas ricas en energía. Todos estos procesos bioquímicos son factibles gracias a la existencia de catalizadores específicos, enzimas, que son proteínas generadas por la célula al dictado de los genes correspondientes.

La posibilidad de una era de evolución química anterior a la aparición de la vida ya preocupó a Darwin. En los años 1930 apareció una corriente de pensamiento, basada en la existencia de la evolución química previa a la aparición de la primera bacteria, liderada por J.B. S. Haldane en Inglaterra y A. I. Oparin en Rusia. En el libro de Oparin, *The Origin of Life on Earth*, de 1936, se sugiere que la posible atmósfera reductora existente antes de la aparición de la vida podría haber propiciado la formación de moléculas de alta energía libre como las necesarias para los organismos. Hoy pensamos que aquella atmósfera estaba formada por dióxido de carbono, agua, nitrógeno y un poco de metano, pero en 1936 se suponía que existían posiblemente grandes cantidades de amoníaco y metano.

Las teorías de la evolución química, cuyo contenido básico era la razonable conjetura de que antes de aparecer la vida tuvieron que formarse las moléculas que la sostienen, indujo una serie de experimentos que llevados a cabo en los años cincuenta del siglo XX, si bien no permitieron dilucidar las etapas previas a la formación de la vida si dejaron para siempre bien establecido que todas las moléculas ricas en energía que constituyen la estructura de los procesos vitales se pueden sintetizar en el laboratorio y, por tanto, en la naturaleza. Entre ellos destacaremos en primer lugar y por orden cronológico el de Melvin Calvin, investigador en Berkeley, quien en 1950, bombardeó una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono con partículas acelera-

das en el ciclotrón y en presencia del catalizador  $\text{Fe}^{2+}$ . Las partículas aceleradas harían un papel análogo al que en la primitiva atmósfera pudieran jugar la energía volcánica, la radiación ultravioleta o los impactos de meteoritos. Como resultado obtuvo ácido fórmico y una pequeña cantidad de formaldehído. Dos años después Stanley Millar y Harold Urey, en la Universidad de Chicago, llevaron a cabo un experimento histórico. Haciendo fluir continuamente una mezcla de metano, amoniaco, hidrógeno y agua producían descargas eléctricas en un punto del recorrido y separaban las moléculas formadas en un filtro de agua. La composición de los productos dependía del tiempo, pero pudieron apreciar la formación de más de una docena de los aminoácidos que constituyen la base de las proteínas de los seres vivos. Posteriormente el experimento fue repetido, pero añadiendo fósforo a la mezcla, por Cyril Ponnamperuma y Carl Sagan. De este modo consiguieron sintetizar, junto a muchos aminoácidos, los ácidos nucleicos que forman el ADN y la molécula de ATP. Otro experimento importante fue el realizado por Sydney Fox en la Universidad de Miami que puso de manifiesto la posibilidad de sintetizar aminoácidos a partir de un aporte de energía térmica que pudiera ser suministrado por la atmósfera.

En el libro de Melvin Calvin aparecido en 1969, *"Chemical Evolution"* se recoge junto a revisión de todos los experimentos llevados a cabo hasta entonces algunas sugerencias que resultaron extremadamente importantes. Según el autor no solo los aminoácidos sino las moléculas de adenina, timina, guanina, citosina y uracil podrían haber estado acumulándose en el antiguo océano y producidas por aportes energéticos provenientes de la atmósfera. Calvin propuso al enlace triple de la molécula de cianuro de hidrógeno como almacén de la energía libre requerida para formar la agrupación de estas moléculas en los bloques de péptidos, ADN, ARN, azúcares y lípidos que forman la materia viva. Estas conexiones para formar bloques suponen un incremento de energía libre que hoy en día en muchísimos organismos es suministrada por la molécula de ATP. En este libro Calvin introduce el concepto de auto-catalisis y de auto-catalizadores como las primeras moléculas susceptibles de soportar un mecanismo de selección natural molecular. Según el modelo las primeras moléculas de alta energía libre que se fueron acumulando antes de aparecer la vida podían ser descompuestas en sus componentes más

simples, liberándose energía, por la acción de unas moléculas que llamó auto-catalizadores y que además utilizaban la energía desprendida para sintetizar moléculas idénticas a ellas mismas. Los auto-catalizadores competirían entre ellos para encontrar moléculas de alta energía a las que catalizar su descomposición y aquellos que fueran más aptos para ello se multiplicarían más. Un auto-catalizador, en el sentido de Calvin puede considerarse en muchos aspectos un ser vivo.

¿Cuáles serían estos auto-catalizadores? Calvin propuso la existencia de líneas independientes de evolución que posteriormente se unirían sumando fuerzas. Polinucleótidos y polipéptidos figuran entre las propuestas de Calvin. Es importante notar que la selección natural puede actuar sobre moléculas que no sean restrictivamente tan completas como para actuar de auto-catalizadores, bastaría con que catalizara la síntesis de un precursor.

En 1967 y 1968 C. Woese, L. E. Orgel y F. H. C. Crack propusieron la existencia de una etapa de la evolución química que involucró exclusivamente al ARN. Este marco fue reforzado en los años 1980 por el descubrimiento de actividad catalítica de moléculas de ARN por Thomas R. Cech y Sydney Altman. Es interesante observar que el segmento de ADN con la polimerasa forma un sistema autocalítico. El alimento lo constituyen los nucleótidos en disolución.

Como denominador común de las conjeturas, propuestas y modelos sugeridos para aproximarnos a una descripción científica del nacimiento de la vida se encuentra la necesidad de una fuente de energía libre en todos los casos. En el próximo apartado veremos como la energía libre juega un papel crucial no solo para el nacimiento de la vida sino para su continuación. Existe una conexión entre la energía libre y la información. La información contenida en la energía libre es necesaria para producir el alto grado de orden característico de la vida.

### I.f. Evolución y progreso conducidos por la información

La importancia de la información en el proceso evolutivo global de la biosfera ha sido descrita muy detalladamente por John Avery en su obra *Information*

*Theory and Evolution* (2003), resumimos, a continuación, lo más relevante del contenido de esta obra en lo que respecta a nuestro tema de interés.

La teoría de la información surgió con la pregunta que se planteó Shannon y que se puede resumir de este modo ¿Cuántos dígitos binarios se requieren para expresar un número entero,  $\Omega$ ? El número de dígitos es fácil de conocer si el entero es un múltiplo de 2. En efecto, si el entero es  $\Omega = 2^n$ , el número de dígitos requerido es  $n+1$ . Cualquier entero puede escribirse de modo general en base dos como

$$\Omega = a_n x 2^n + a_{n-1} x 2^{n-1} + \dots + a_0 x 2^0$$

Donde todos los  $a_i$  valen 0 ó 1

Si  $\Omega$  está comprendido entre  $2^n$  y  $2^{n-1}$  requiere  $n$  dígitos. Cada dígito binario es denominado "bit". Se define la cantidad de información requerida para expresar un entero arbitrario  $\Omega$  como:

$$I = \log_2 \Omega \text{ bits} = \frac{\ln \Omega}{\ln 2} \text{ bits} = K \ln \Omega \text{ bits},$$

*con*  $K = 1.442695 \text{ bits}$ .

Shannon se preguntó a continuación cuánta información falta para conocer el resultado de un experimento del cual sabemos sus posibles resultados sin certeza total. Por ejemplo, si lanzamos una moneda al aire sabemos que pueden salir dos opciones, cara o cruz. Sabemos también que si la lanzamos un número suficientemente grande de veces el número de caras que obtendremos tenderá a igualarse al número de cruces. Es decir, sabemos que si la probabilidad de un evento,  $i$ , es  $P_i$  y repetimos el experimento  $N$  veces el número de ellas en que el evento aparece va convergiendo a  $NP_i$  a medida que aumenta  $N$ . Conociendo la distribución de probabilidades de los  $p$  eventos posibles podemos saber el número que obtendremos cada uno de ellos si repetimos el experimento  $N$  veces y será  $NP_1, NP_2, \dots, NP_p$ . Aún sabiendo esto queda aún una indeterminación que consiste en la secuencia de eventos a lo largo de los  $N$  experimentos. El número total,  $\Omega$ , de posibles secuencias es según un cálculo común de análisis combinatorio

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_p!} \text{ con } n_i = NP_i$$

La información requerida para expresar este número indeterminado es  $I_N = K \ln \Omega$ , luego esta información puede considerarse como ausente o perdida.

Un cálculo elemental conduce a:

$$I_N = K \ln \Omega = -K N \sum P_i \ln P_i$$

Si ahora dividimos por N obtendremos la información perdida antes de realizar un solo experimento, que resulta:  $I = -K \sum P_i \ln P_i$ .

Resulta muy interesante apreciar que la expresión de la entropía definida por Boltzmann y grabada en su tumba es:  $S = k \ln \Omega^*$ , donde k es la constante de Boltzmann  $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  y  $\Omega^*$  el número de microestados correspondientes al macroestado del sistema. Si el macroestado del sistema está definido por tener  $N$  partículas con energía  $E$  y denominamos  $n_i$  al número de partículas que ocupan el nivel discreto de energía  $e_i$ , es obvio que debe verificarse la condición  $E = \sum n_i e_i$ . Pero aunque conozcamos todas las  $n_i$  nos seguiría faltando información de cual es la secuencia distributiva de las partículas en los distintos niveles. El número de secuencias es el número de microestados,  $\Omega^*$ , accesibles al sistema con un macroestado definido por los enteros  $n_1, n_2, \dots, n_p$ .

$$\Omega^* = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_p!} \text{ con } \sum n_i = N$$

Por tanto la información que nos falta respecto al microestado particular posible en que se encuentra el sistema para este macroestado fijo es según la definición de Shannon:

$$I_N = K \ln \Omega^* = \frac{K}{k} S = \frac{S}{k \ln 2} \text{ bits}$$

La entropía correspondiente a un bit de información perdida es, por tanto,  $k \ln 2$ , que equivale a  $0.95 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ . La temperatura tiene dimensiones de energía  $\text{bit}^{-1}$ , de tal modo que un grado kelvin es igual a  $0.95 \cdot 10^{-23} \text{ J bit}^{-1}$ .

Una entropía de  $1 \text{ JK}^{-1}$  equivale a una información perdida de  $1.04 \cdot 10^{23}$  bits que al dividir por el número de Avogadro nos permite inferir la entropía de un mol equivale a  $0.17 \text{ bits molecule}^{-1}$ . Es también interesante

considerar que una entropía de  $1 \text{ ev Kelvin}^{-1}$  implica una falta de información de  $1.67 \cdot 10^4$  bits.

La relación matemática y formal entre falta de información y entropía fue implícitamente supuesta en la explicación que dio Maxwell a su experimento ideal de separación de moléculas por su energía. En un recipiente que contiene un gas en equilibrio se coloca un tabique en su centro de modo que quede subdividido en dos recintos idénticos y se hace una pequeña abertura que se puede abrir o cerrar accionando una pequeña puerta sin peso. En ella se sitúa un minúsculo ser, el diablillo de Maxwell, cuya misión consiste en abrir la compuerta cuando de la izquierda llega una molécula de alta velocidad o cuando de la derecha llega una molécula de baja velocidad. Al cabo de un tiempo suficientemente largo, las moléculas de alta velocidad estarán a la derecha de la caja y las de baja velocidad a la izquierda. La entropía del sistema ha disminuido lo que equivale a que la información ha aumentado. En efecto, ahora sabemos donde encontrar las moléculas rápidas y donde encontrar las lentas. Si retiramos ahora la pared central las moléculas iniciarán su redistribución aproximándose al equilibrio progresivamente, aumentando su entropía y perdiendo la información contenida.

De acuerdo con ambas, la definición de “información perdida” de Shannon y con la expresión de la entropía de Boltzmann, se puede decir que el segundo principio de la termodinámica establece que la evolución espontánea de cualquier sistema aislado tiende a disminuir la información almacenada en el sistema. Por ejemplo, cuando un fotón solar llega a una gota de agua de la superficie de la tierra, la entropía inicial sistema fotón-agua es menor que la entropía final correspondiente al estado en que el fotón ha sido absorbido por el agua y su energía compartida por las moléculas de agua con un incremento infinitesimal de la temperatura de la gota. La información contenida en el sistema fotón-agua se pierde cuando la energía libre del fotón se degrada en calor. Si la temperatura a la que se absorbe el fotón, esto es, la temperatura de la gota de agua, es de  $300 \text{ K}$  y la energía del fotón  $2 \text{ eV}$  el aumento de entropía generado por la absorción es de  $0.66 \text{ eVK}^{-1}$  que implica una pérdida de información de  $56.157$  bits respecto a la información contenida en el sistema antes de la absorción. Si el fotón hubiera incidido sobre la superficie de hoja verde de una planta, la energía libre

transportada en lugar de haber sido inmediatamente degradada pudiera haberse estabilizado en forma de alta energía de enlace químico. Cuando parte de la energía libre del fotón es estabilizada durante el proceso, la información que transportaba no se ha perdido sino que parte de ella se ha almacenado en otras formas de información.

Los genes de nuestras células son gigantescas moléculas que contienen información. La energía que llega a la Tierra en forma de radiación solar contiene una alta energía libre porque es de baja entropía lo que equivale a decir que contiene información. Las transformaciones irreversibles que suceden en la atmósfera de la Tierra generadas por el gradiente térmico entre la Tierra y el Sol generan una pérdida de información. La vida es un proceso irreversible mediante el cual parte de la información recibida en la alta energía libre de las moléculas que la alimentan se transforma en otras formas de información retardando su degradación total hasta el momento de la muerte del organismo.

Desde la perspectiva de la información el proceso evolutivo general está conducido por un flujo enorme de información contenido en la energía libre que atraviesa la biosfera. La mayoría de la información recibida se pierde degradada en calor, pero una fracción de ella se preserva y estabiliza como información cibernética. Se entiende por información cibernética aquella asociada con la emisión y recepción de señales, con las comunicaciones, con códigos o idiomas y con la complejidad biológica y cultural.

En los sistemas vivos las señales se escriben y leen en escala molecular. Los conceptos de complementariedad de contornos y exceso de carga eléctrica están en el origen físico del lenguaje entre moléculas. La información entre células se transfiere de forma cronológica vertical entre las células padres y las células hijas y de forma horizontal, como lo hacen las bacterias liberando ADN en su entorno que puede ser asimilado por otras bacterias. Dentro de las células existe comunicación entre los nucleótidos y las proteínas y entre las proteínas y los carbohidratos. El orden de las bases en los genes y el orden de los aminoácidos en las proteínas constituyen el instrumento clásico de transmisión de la información entre las diversas generaciones de los sistemas vivos. El ADN transmite la información al ARN y éste a las proteínas. Las proteínas

actuando como catalizadores participan en la síntesis de los carbohidratos. Los sitios activos de las enzimas o catalizadores deben tener bien definidos su conformación espacial y el exceso de carga electrostática, para que de este modo puedan fijar dos moléculas en una orientación relativa adecuada para hacerlas reaccionar. En algunos casos las moléculas reaccionantes son tensionadas y deformadas en el sitio activo para rebajar la energía de activación de la reacción.

En la mayoría de los organismos multicelulares el comportamiento colectivo o cooperativo de las células se consigue por la acción de las hormonas que son mensajeros químicos transmisores de información. Los mensajeros son reconocidos por los receptores mediante la complementariedad de formas y carga eléctrica. Receptores habituales son las proteínas que constituyen canales selectivos en las membranas de las células. Cuando la parte externa de la proteína atrapa una molécula de mensajero se produce un cambio de configuración que genera la liberación de una molécula que estaba ligada a su parte interna y que pasa a formar parte del interior de la célula. En otros casos el mensajero puede penetrar por canal de membrana al interior de la célula. Mediante los mensajeros de información las células saben cuando deben parar sus divisiones o saben que papel especial van a tener en el organismo. La insulina permite que las condiciones termodinámicas internas del organismo se mantengan dentro de unos intervalos de valores casi constantes e independientes de las variaciones de condiciones del exterior, por esta razón actúa como mensajero homeostático.

La lentitud de la red de información tejida por la actividad hormonal potenció evolutivamente la formación de una red mucho más rápida: el sistema nervioso. Las neuronas son unidades de información binaria que se activan cuando el voltaje que alcanza su citoplasma supera un umbral. Cuando así sucede lanza un pulso de voltaje, voltaje de acción, a lo largo de su axón que alcanza a las uniones sinápticas de otras neuronas. La propagación de los voltajes post-sinápticos y de acción se lleva a cabo a través de proceso químicos como son la segregación de neurotransmisores que modifican los voltajes mediante cambios de la permeabilidad de las membranas en los procesos post-sinápticos o mediante la propagación de una variación de la permeabilidad de la membrana del axón inducida por

voltaje (potencial de acción). La actividad cerebral se mantiene por la constancia de los potenciales electroquímicos lo que requiere una ajustada actividad de las bombas que extraen en contra del gradiente de energía libre los iones que participan en el proceso. El gasto energético requerido por las bombas se mide por la cantidad de azúcar necesaria para mantener el trabajo del córtex. En el caso del cerebro humano el proceso evolutivo más marcado es la formación del córtex. El córtex se extiende de 2 a 4 mm de espesor debajo del cráneo con una superficie de  $2500 \text{ cm}^2$  plegados y consistentes en sustancia gris. Está formado por  $10^{11}$  neuronas unidas por más de  $10^{14}$  conexiones sinápticas y embebidas en  $10^{14}$  células gliales que forman el tejido blanco. En cada milímetro cuadrado de cráneo e inmediatamente en su parte inferior existen conectadas mas de mil millones de neuronas. La conectividad entre neuronas es la base del funcionamiento del cerebro aunque aún no hayamos desvelado exactamente a día de hoy cual es el misterio que encierra dicho funcionamiento.

No deja de sorprender que un sistema en el que el tiempo típico de propagación de las señales elementales —o voltajes propagados por un axón— no superan al milisegundo sea capaz de generar en ocasiones la respuesta al “smash” ejecutado por el tenista contrincante. En efecto, esta respuesta requiere una actuación global de un milisegundo pero involucra la contribución de miles de millones de axones asociados con el córtex visual, el premotor, el motor, el cerebelo y con los manojos de axones que forman los nervios que transportan la señal a los músculos, entre otros. ¿Como se coordinan y sincronizan millones de señales de un milisegundo de duración para que la acción resultante o integrada de todas ellas sea también de un milisegundo? Contestar esta pregunta requeriría conocer el funcionamiento del cerebro. Tal funcionamiento no puede ser esencialmente el mismo que el de los actuales supercomputadores. En estos, los procesadores son capaces de realizar operaciones en tiempos de una mil millonésima de segundo, es decir, son un millón de veces más rápidos la señal del axón. Desde que se perfila y define el método científico sabemos que la investigación sobre el funcionamiento de cualquier sistema requiere la observación previa de sus características y la medida de las variables relevantes al funcionamiento del sistema. Posteriormente, se procede a la búsqueda de relaciones entre los resultados de las medidas de

los diferentes parámetros, esto es a la búsqueda de las leyes que rigen tal comportamiento. Es obvia la importancia enorme de la adecuada elección de las variables que conviene medir. Tal elección resulta extremadamente compleja en sistemas esencialmente complejos cual es el cerebro en el que la química, la física, y la biología contribuyen cada una de ellas con múltiples interrelaciones.

Los animales transmiten información haciendo uso de lenguajes variados entre los que merece destacarse el olor. Las plantas y animales emiten moléculas que actúan como señales para los receptores. El lenguaje de las hormigas depende predominantemente de las señales químicas. El perfume de las flores atrae a los insectos y a nosotros mismos. Las feromonas son moléculas de intercambio de información entre individuos de la misma especie. Las hembras del gusano de seda emiten moléculas de alcohol trans-10-cis-12-hexacadienol y el macho posee un par de antenas con una sensibilidad receptora que le capacita para reconocer una molécula única de este alcohol. El programa que tiene inscrito en su cerebro le hace al macho seguir el rastro de la molécula hasta encontrar a la hembra. Las hormigas utilizan sustancias químicas para advertir a sus hermanas de la existencia de alimentos y guiarlas hacia ellos. Un ejemplo muy impresionante de la importancia del olor sucedió recientemente en una hípica en la que dos frustraciones de parto permitieron la siguiente observación. Dos yeguas parieron simultáneamente y una murió tras el parto, y también murió el potro de la otra yegua. Lógicamente se pretendió que la yegua criara al potrillo. Pero resultó inicialmente imposible ya que la yegua rechazaba a aquel potro que no era su hijo. El veterinario separó la piel del potro muerto y la echó por encima del potrillo fijándola mediante unas puntadas por debajo de su tripa. Transcurridas dos horas la yegua comenzó a darle de mamar, tras tres días se le retiró la piel al potro y la madre adoptiva ya nunca se separó de él.

Darwin en su libro *The Expresión of Emotions in Man and Animals*, explicó como el modo de andar de un perro, la posición de su cabeza y cola, el pelo, erizado o no, nos informa de su estado de ánimo.

El cambio entre transferencia de información molecular a transferencia de información cultural representa un dramático salto cualitativo hacia una forma de evolución superior.

Sin embargo no hay duda de que el lenguaje humano no tiene sus raíces en la comunicación no verbal y que la palabra tuvo sus orígenes en la risa, las lágrimas, los ruidos guturales, sonrisa y gestos.

A pesar de las diferentes opiniones de los antropólogos se acepta que la evidencia bioquímica muestra que nuestro más reciente ancestro común de los monos antropoides y de los humanos vivió en África hace entre 5 y 10 millones de años. Al *Ardipithecus ramidus* (5.8 a 4.4 millones de años antes del presente, map) siguieron la larga serie de *Australopithecus* (*anamensis*, 4.2 a 3.9 map; *afarensis* 3.9 a 3 map; *africanus*, 3 a 2 map; *aethiopicus*, 2.6 a 2.3 map; *robustus*, 2 a 1.5 map; *boisei*, 2.1 a 1.1 map); el *Homo Abilis*, 2.4 a 1.5 map; el *Homo erectus*, 1.8 a 0.3 map; *Homo sapiens* (arcáico), 0.5 a 0.2 map; *Homo sapiens neandertal* 0.23 a 0.03 map y *Homo sapiens sapiens* 0.12 map hasta ahora. Este proceso evolutivo se caracteriza por un aumento progresivo del volumen del cerebro, desde 400 cm<sup>3</sup> *Australopithecus afariense* a los 1450 del *Homo sapiens neandertal* o a los 1350 del *Homo sapiens sapiens*. ¿Cuáles fueron las fuerzas evolutivas que produjeron estos cambios?

Nuestros ancestros se mudaron de los bosques a las sabanas africanas, cambiaron su dieta vegetariana y se hicieron cazadores y recolectores. Ramas y piedras se convirtieron en armas e instrumentos. Los rudimentos de lenguaje ayudaron a transmitir la habilidad en la construcción de herramientas de una generación a otra. La evolución correlacionada de lenguaje, cultura e inteligencia abarcó un período de millones de años. La estructura familiar y tribal se hizo necesaria para proteger a las crías indefensas. Un niño recién nacido está completamente indefenso e incapacitado de sobrevivir sin ayuda. Sin embargo es enormemente capaz de aprender una lengua. Entre uno y cuatro años de vida desarrolla una capacidad y habilidad sorprendentes de aprendizaje de lenguas, durante el cual intervienen las componentes genéticas y culturales. Cuando nuestros ancestros comenzaron a desarrollar un lenguaje y una cultura se marcó el comienzo de una nueva y distinta etapa evolutiva. Hace aproximadamente 40000 años tuvieron lugar las emigraciones de Asia hacia América del Norte que han puesto de manifiesto vínculos culturales entre sociedades cazadoras de ambos continentes. Aproximadamente en el 10000 antes de Cristo el orden de las sociedades cazadoras se alteró por una gran

revolución debida al invento de la agricultura. Probablemente la estabilidad climática posibilitó la creación de campos cultivados y la domesticación de animales. Los primeros rudimentos de la escritura también se iniciaron hacia el 8000 antes de Cristo con el uso de piezas de intercambio para relaciones comerciales y ya en el 3600 antes de Cristo aparecieron en Mesopotamia las primeras tablas de arcilla grabadas con punzones y los jeroglíficos y papiros egipcios. A partir de 3100 antes de Cristo las tablas de Mesopotamia se grabaron en cuneiforme. La agricultura y la escritura señalaron el comienzo de una nueva era con el Neolítico.

La información ha sido elemento clave en el proceso de evolución cultural. El papel, la tinta y la imprenta permitieron la recopilación de los conocimientos que permitió el desarrollo de la sociedad científica y que posteriormente se consolidó con los ordenadores y la explosión de Internet.

### I.g. La complementariedad molecular y el exceso de carga como base de la información molecular

La información molecular constituye el mecanismo más influyente en el origen de la vida. Los aminoácidos son los principales responsables de la labor de almacenar parte de la información contenida en la energía libre de la radiación solar. La estructura de los aminoácidos juega en la biología un papel análogo al de los cilindros y el cigüeñal de los automóviles. Son los mecanismos que evitan la degradación total de la energía que se les inyecta. El método por el que actúan puede condensarse en las siguientes etapas. Cualquier reacción química de las miles que funcionan en un ser vivo está regulada para armonizarse con el resto de ellas mediante la acción catalizadores específicos, enzimas, que rebajan la energía de activación de la reacción formando un complejo intermedio. Cada reacción, exo-energética o endo-energética, simple o acoplada, tiene su enzima particular que la permite proceder en tiempos adecuados. Estos catalizadores altamente selectivos son proteínas o polímeros de la veintena de aminoácidos que constituyen los ladrillos elementales de la química de todos los seres vivos, desde la bacteria hasta el hombre. Las proteínas que constituyen enzimas están plegadas formando estructuras tridimensionales. La estructura particular le dota

del carácter selectivo. Su forma es esencial para determinar la molécula específica de reactivo que es capaz de fijar en ella para, tras estirarla, deformarla y reorientarla, rebajar la energía de activación de la reacción y facilitar su avance. Las uniones entre la proteína y los reactivos o productos no son de tipo covalente o de solapamiento de orbitales. Los enlaces importantes de la actividad enzimática son débiles y tienen lugar en medio líquido, por ejemplo de tipo de hidrógeno o de Van der Waals, de modo que para conseguir estabilidad de las uniones requieren muchos puntos de contacto. Por esta razón la complementariedad o adecuación de la forma de una molécula específica a la forma de una proteína específica provee un grado de selectividad enorme que equivale a una riqueza de información. Cada enzima conoce a las moléculas sobre las que tiene capacidad de actuar fijándola como complejo intermedio. Pero esta selectividad significa además que entre todas las especies moleculares que pueden participar en una reacción cada enzima solo actúa sobre una de ellas.

Louis Pasteur había descubierto en 1857 que la bioquímica se fundaba en una importante asimetría. Las moléculas poseen quiralidad química cuando no se pueden superponer a su reflexión especular. Esta propiedad es muy importante porque da lugar a la estereoquímica y a reacciones estero-específicas. Las moléculas que son imagen especular una de otra forman un par de isómeros ópticos o enantiómeros. Por similitud con las manos, que sirven de ejemplo de un par de unidades isómeras, las moléculas que como las del ácido fumárico y maleico son isómeras ópticas se distinguen como L, levógira y D, dextrógira. Ya había descubierto el físico francés Jean Baptiste Biot que el plano de la luz polarizada giraba a derecha o a izquierda en lo que se consideraban las sustancias ópticamente activas, dextrógiros o levógiros, respectivamente. La fumarasa es una enzima que cataliza la hidrólisis del ácido fumárico a ácido málico, sin embargo es completamente inactiva para su isómero, el ácido maleico. El ácido málico tiene dos isómeros ópticos L y D que difieren en la posición asimétrica de un átomo de carbono y son imagen especular uno de otro y son químicamente equivalentes y prácticamente inseparables. La fumarasa es capaz de deshidratar totalmente al ácido L-málico para convertirlo en ácido fumárico y a partir del ácido fumárico la fumarasa solo activa su hidratación a ácido L-málico. La acción tan altamente selectiva de esta

enzima respecto a la isomería óptica explica porque la biosfera selecciona entre todos los compuestos químicos asimétricos uno solo de sus isómeros ópticos. Como Francis Crick señaló: "El primer gran principio unificador de la bioquímica es que las moléculas fundamentales tiene la misma quiralidad en todos los organismos". Desde la bacteria al ser humano todos los aminoácidos de la vida son L aminoácidos y las ribosas del ARN y ADN son D-ribosas. Esta asimetría refleja que los procesos tienen lugar a distancia del equilibrio ya que en este los dos isómeros deben presentarse con la misma concentración. El mantenimiento de este gradiente de quiralidad requiere el aporte de energía mediante la producción catalítica del enantiómero preferente que se oponga a la racemización o equilibrio alcanzado al igualarse las cantidades de los dos isómeros ópticos. Es obvio que en el caso de la acción de la fumarasa un conjunto inicial de moléculas de ácido fumárico y ácido maléico darán lugar finalmente a moléculas exclusivamente de ácido L-málico, mediante la formación de un complejo estereoespecífico. Esta acción implica que la propia proteína fumarasa debe ser ópticamente activa. Al ser el enlace tan débil la complementariedad entre la proteína y el reactivo tiene que ser exacta para que la formación del complejo sea selectiva. La isomería óptica es pues fundamental para conseguir el máximo de selectividad. En 1953 F. C. Frank diseñó un esquema de reacciones gobernada por autocatálisis quiral que amplificaba una pequeña diferencia inicial de poblaciones de ambas simetrías. Debido a las fluctuaciones, sistemas con autocatálisis quiral evolucionan de modo que la rama termodinámica que contiene ambos tipos de isómeros ópticos en la misma cantidad se hace inestable. La inestabilidad conduce a una bifurcación de los estados asimétricos o de ruptura de simetrías que conlleva la preponderancia de uno de los dos estados. Aunque el origen de la asimetría óptica de las moléculas de los seres vivos continua siendo un enigma, es evidente que su importancia es enorme en el proceso general de evolución de la biosfera. Los catalizadores poseen en la estructura de su receptor estereoespecífico la información correspondiente a una elección binaria. Pero la energía que requiere la formación de los productos de la reacción no proviene de la enzima sino de la energía libre de los reactivos. El catalizador selectivo solo canaliza la reacción hacia una de sus dos posibles direcciones. La energía química activa la información que guarda el catalizador para descargarse en un pro-

ducto asimétrico. Como en el caso del diablillo de Maxwell la información almacenada en la estructura de la proteína catalizadora requiere para su uso una energía que en este caso es la energía libre de los reactivos. Las enzimas realizan por tanto a escala microscópica una labor de creación de orden. Funcionan como diablillos de Maxwell conduciendo la energía libre de las moléculas de los alimentos hacia las vías señaladas por el programa que ellos mismos ejecutan.

### I.h. La evolución global en el marco de la termodinámica y su aplicación al ser humano

Es obvio que la existencia de evolución de un sistema requiere alejamiento del estado de equilibrio termodinámico. Pero un estado estacionario, que es el que se obtiene bajo condiciones de gradientes fijos en las proximidades del equilibrio también es estable. Cuando las condiciones varían las fuerzas termodinámicas tienden a re-establecer el mismo estado estacionario. Por tanto un estado estacionario tampoco explicaría la dinámica evolutiva. Los defensores de que la termodinámica de procesos alejados del equilibrio puede explicar la fuerza que rige la evolución, explican que el proceso evolutivo tiene lugar por saltos entre diferentes estados estacionarios en los que el sistema permanece hasta que es desplazado a otro como consecuencia de la convergencia de fuerzas generadas por el intercambio de energía, masa e información con el exterior. Los sistemas tienden a permanecer viables cambiando a un nuevo régimen dinámico, creando orden de la fluctuación. Como hemos visto mas arriba, el orden puede aparecer en un subsistema cuando estando en contacto con un foco a temperatura y presión constante se baja suficientemente la temperatura del foco. Pero el orden, como sucede en los organismos vivos puede alcanzarse mediante el mantenimiento de un flujo de energía y materia. El orden biológico resulta de las reacciones químicas y la transferencia de masa y calor que nos lleva a estados alejados del equilibrio. Los sistemas biológicos están organizados irreversiblemente, crecen y se desarrollan, lo que constituye algo intrigante y extraño. Los sistemas complejos que incluyen un gran número de elementos fuertemente interactivos pueden formar y mantener estructuras ordenadas. Desde los mas elementales niveles de las reacciones químicas al desarrollo de seres multicelulares o incluso de sociedades los conceptos de regula-

ción, información y comunicación juegan un papel importante. Las transiciones entre diferentes estados ordenados requieren una separación mínima del equilibrio. Según nos sepáramos progresivamente del equilibrio nuestro estado estable se convierte en inestable y transitamos a un nuevo régimen caracterizado por otro estado ordenado; según la termodinámica de procesos irreversibles, esta transición está gobernada por los criterios de estabilidad basados en el *exceso de entropía* o la *producción de exceso de entropía*. Sistemas capaces de sufrir este tipo de transiciones tienden a gobernarse por relaciones complejas: el comportamiento de las enzimas en nuestro cuerpo, el crecimiento de las plantas inducido por la clorofila, o el funcionamiento de las membranas de las células. Las fluctuaciones constituyen un aspecto esencial de la evolución de los sistemas vivos. Bajo estas condiciones de no-equilibrio aparece la producción de entropía interna y el intercambio con el medio externo. El flujo externo de entropía debe oponerse a la entropía creada hasta neutralizarla para dar paso a la auto-organización. Las células son sistemas abiertos sujetos a varios tipos de transporte a través de sus membranas que desplazan su configuración del estado de equilibrio. Este proceso requiere información. La complejidad surge como mecanismo de disipación capaz de retener parte de la información que recibe. Como dijo Penrose lo importante para la vida no es, sin más, la energía que nos llega del Sol sino principalmente su alta calidad.

Si bien la vida no supone violación alguna de los principios de la termodinámica, no resulta obvio conocer el origen de la fuerza que conduce a la evolución a través de estadios de complejidad progresiva. Los sistemas capaces de luchar contra la entropía, manteniendo orden e información, evolucionan en complejidad en lo que ataña a los mecanismos físico-químicos que permiten convertir energía de alta calidad en vida. La evolución de estos mecanismos, desde los utilizados por la bacteria anaerobia, hasta el complejo bombeo de protones a través de las membranas de las mitocondrias implica un aumento de complejidad que se ha intentado explicar en el marco de la termodinámica de los sistemas muy alejados del equilibrio. Siendo el destino final de cualquier sistema su descomposición en los componentes mas simples hasta alcanzar el equilibrio o la muerte parece que el exceso de entropía o diferencia entre la entropía máxima final de cualquier sistema,  $S_{max}$ , y su entropía actual,  $S$ , actuará

como una fuerza impulsora de la evolución de cualquier sistema inerte o vivo. En el caso de los organismos vivos el ritmo de producción de entropía interna,  $\frac{d_i S}{dt}$ , a presión y temperatura constantes, es básicamente debido a las reacciones químicas que constituyen el metabolismo.

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_j A_j V_j = \frac{-1}{T} \sum_j \frac{\partial Q}{\partial t}$$

Donde  $A_j$  es la afinidad química de la reacción  $j$ -ésima y  $V_j$  su velocidad. La derivada de  $Q$  respecto de  $t$  es el ritmo de producción de calor debido a las reacciones. Esta cantidad de calor es de 17 kJ/mol para los carbohidratos, 39 kJ/mol para los lípidos y 17 kJ/mol para las grasas. En un día una persona de 70 Kg produce una entropía de  $4 \cdot 10^4 \text{ J K}^{-1}$ . Como la afinidad mide la diferencia de energía libre del producto y los reactantes, mide también la irreversibilidad de las reacciones. La expresión pone de manifiesto que a mayor irreversibilidad mayor ritmo de generación de entropía interna. Para mantener el orden de las estructuras de la vida esta entropía debe ser enviada al exterior del organismo. El cuerpo humano, por ejemplo, lo hace manteniéndose a una temperatura superior al ambiente lo que fuerza la transmisión de calor al entorno por efecto del gradiente térmico. La medida del calor cedido por el cuerpo, que equivale aproximadamente a medir la actividad metabólica, dividido por la temperatura del cuerpo nos permite evaluar la cantidad de entropía producida por la actividad vital. La producción continua de entropía implica envejecimiento. Aunque la entropía debe eliminarse re-enviándose hacia el exterior, una parte de ella se almacena irreversiblemente en el organismo, hasta que su nivel se aproxima al máximo decreciendo el exceso de energía y el ritmo metabólico que se anula en la proximidad de la muerte. La sucesión de estados estacionarios desemboca en un máximo de entropía que representa el estado de equilibrio final, el mismo que se hubiera alcanzado si el sistema vivo se hubiera aislado de cualquier posibilidad de intercambio de alimentos y energía. La máquina de producir y eliminar entropía, a costa de los alimentos y el oxígeno que respiramos, ha envejecido, no funciona y el organismo se ha convertido en un sistema termodinámico aislado.

La actividad metabólica que no cesa, y que significa intercambio de información continuo entre la energía libre que nos llega y la energía libre que necesita-

mos para vivir, mantiene la vida. Utiliza la energía libre que llega para expulsar la inevitable entropía que genera fuera del organismo. Como indicó Schrödinger los sistemas vivos sobreviven evitando caer en el estado de equilibrio.

Igual que las máquinas inventadas por el hombre son mecanismos capaces de convertir cíclicamente energía ordenada entrante en trabajo mecánico e inevitablemente calor, los organismos vivos están compuestos de millones de minúsculas máquinas que a lo largo de la evolución han complicado sus mecanismos de funcionamiento. La información, el azar y la habilidad manual contribuyeron a la evolución de las máquinas. La información y el azar contribuyeron a la evolución biológica.

Los cambios de estado estacionario generados por las fluctuaciones de las fuerzas externas al sistema vivo se han ido recopilando biológicamente en los genes. Como los libros y el conocimiento científico hacen innecesario a las nuevas generaciones el redescubrimiento de la máquina de vapor, los seres vivos no necesitan reinventar la adaptación total cada vez que surgen. Las máquinas capaces de mantener cierto orden estructural a partir del orden de las moléculas de sus alimentos poseen medios de información que facilitan enormemente su labor.

La dinámica de corporaciones sociales puede describirse en términos de entropía. Existen fuerzas externas que tienden a desviar al grupo del estado estacionario actual. Si estas fuerzas son pequeñas el estado permanece estable y actúan *feedbacks* negativos que se oponen al cambio. Por el contrario, si las fuerzas son grandes y/o los *feed-backs* positivos se pueden alcanzar grandes desviaciones respecto al estado estacionario inicial, perdiéndose la linealidad y evolucionando hacia otros estados estacionarios o hasta el caos.

### **I.i. La química de la Biosfera y las proteínas como transmisores de la información**

La Tierra en su corteza está formada principalmente por silicatos mientras que los organismos vivos se encuentran preponderantemente compuestos por sustancias basadas en el carbono. Tanto el carbono como el silicio, pertenecen a la misma columna de la clasificación periódica con número atómicos 6 y 14 y confi-

guraciones electrónicas  $1s^22s^2p^4$  y  $1s^2 2s^22p^63s^23p^2$ , respectivamente. Las capas incompletas tienen configuración  $s^2p^2$  y son susceptibles de establecer enlaces covalentes intensos y direccionales. Este tipo de enlaces que contribuye a la formación de las rocas de la litosfera es también el que permite almacenar la energía libre de la radiación solar en las moléculas de azúcar. La covalencia surge del principio general de que siempre que un electrón tenga posibilidad de localizarse en dos puntos similares, tiene opción a disminuir su energía. Al pasar de una localización a otra, por ejemplo de un átomo situado en  $r$  a otro localizado en  $r+a$ , el electrón adquiere una energía cinética. Tal energía se encuentra cuánticamente relacionada con el término no diagonal del hamiltoniano,  $A$ , cuando éste se representa en la base que tiene a las dos localizaciones concretas como estados estacionarios. En otras palabras, el término  $A$  describe la amplitud de probabilidad de salto del electrón de un átomo a otro. Si la energía del electrón en un átomo es  $E_0$ , la energía cuando tiene la posibilidad de salto pasa a ser  $E = E_0 \pm A$ . El término  $A$  es el elemento de matriz,  $\int \Psi^*(\mathbf{r}) H \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) dV$ , donde  $H$  es el hamiltoniano del sistema, y  $\psi(r)$  es la función de onda propia del electrón en el átomo situado en  $r$  cuando no existe otro átomo en  $r+a$ . Cualquiera que fuera el signo de  $A$  siempre que sea distinto de cero, existirá una disminución de energía si en lugar de un solo átomo existieran dos. Este es el principio que rige el funcionamiento del enlace covalente y que tiene una importancia muy considerable en la diferenciación de las energías de enlace de las moléculas de ATP y ADP tan relevante para los procesos de los seres vivos.

Los enlaces covalentes estabilizan las moléculas básicas de la biosfera con energías del orden del electrón voltio; sin embargo los procesos químicos que gobiernan la vida, si bien hacen uso de moléculas unidas por covalencia, tienen lugar preferentemente mediante la acción catalizadoras de las proteínas cuya actividad química está gobernada por enlaces mucho más débiles y que pueden agruparse bajo el término de no covalentes. Estos enlaces como son los de hidrógeno y los de Van der Waals explican la importancia de la complementariedad molecular. Al ser enlaces débiles necesitan muchos puntos de contacto para establecer las uniones entre macromoléculas requeridas para acelerar las cinéticas de las reacciones bioquímicas. El plegamiento espacial de las proteínas, que depende de la secuencia que sigan en la macromolécula los amino-

ácidos que la forman, determina una geometría que permite ajustarse a la forma de otra macromolécula específica reactiva cuya transformación podrá catalizar. Los enlaces no covalentes que se dan preferentemente en medios acuosos constituyen un componente esencial de la actividad catalítica selectiva que forma la base de la bioquímica. La actividad de las proteínas que actúan de catalizadores de todas las reacciones químicas cuyo entramado forma lo que llamamos vida y que son creadas en la célula al dictado del genoma es equivalente a la del cigüenel del motor del coche. Su tipo especial de plegamiento permite encauzar la energía libre de los reactivos por los canales adecuados que preservan en los productos la información de la energía entrante. Como auténticos diques de la creación de entropía conducen la energía libre entrante hacia otros compuestos más adecuados para el mantenimiento del orden y el aumento de la complejidad.

Un enlace que juega un papel central en la utilización de la energía química en los organismos vivos es el existente entre los grupos fosfato que añadidos a la adenosa en número de uno (AMP), dos (ADP) y tres (ATP) permiten la transmisión de la energía a todas las actividades típicas de la vida. Estos tres compuestos se conocen como mononucleótidos y coexisten en las células. La adenosa está formada por un grupo cíclico que es la adenina derivada de la purina y que forma una amino-purina y constituye una de las bases del genoma, y que tiene unida una molécula de un azúcar de cinco carbonos llamado ribosa. La unión se realiza entre un nitrógeno de la adenina y un carbono del azúcar. Posteriormente uno, dos o tres grupos fosfato se pueden añadir a la ribosa. Este enlace tiene lugar entre un  $\text{CH}_2$  de la ribosa y un oxígeno del grupo fosfato.

En el caso del ATP y en un  $\text{pH} = 7$  los tres grupos fosfatos están completamente ionizados y presentan una carga negativa  $4e^-$ . La geometría exacta de la molécula es de gran importancia ya que la mayoría de los catalizadores presentan sitios activos ajustados a esta forma. Es interesante analizar las razones por las que la diferencia de energía libre estándar de las moléculas de ATP, de alta energía y la de ADP, de baja energía, es de orden de 7000 cal/mol. Es importante remarcar que las diferencias de energía libre no provienen de diferencias de la energía de los enlaces fósforo-oxígeno que son sensiblemente las mismas en todos los fosfatos. En el caso del ATP y del ADP las diferencias provienen de dos aspectos: a) la repulsión electrostáti-

ca debida a la ionización que tiende a descomponer la molécula de ATP incrementando su energía sobre la de enlace y b) la capacidad de deslocalización electrónica que aumenta en los productos de la descomposición del ATP ( $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ ) y disminuye su energía por debajo de las de enlace.

Las diferencias de energía permiten clasificar termodinámicamente los 12 compuestos biológicos principales con grupos fosfatos en un orden relativo de *donadores* y *aceptores*. Los de mayor energía libre se comportan como donadores de grupo fosfato mientras que los de menor energía actúan de aceptores. La clasificación de los compuestos existentes en los sistemas vivos establecida por el valor de la energía libre liberada por su hidrólisis comienza con el fosfoenolpiruvato que libera 12800 cal/mol, tiene como compuesto intermedio el ATP que libera como sabemos 7000 cal/mol y termina con el glicerol-1 fosfato que solamente libera 2300 cal/mol. La importancia del ATP en los procesos biológicos se deriva de su situación intermedia en la clasificación. El sistema ATP-ADP tiene por esta razón la posibilidad de actuar como puente o intermediario capaz de transmitir grupos fosfatos entre compuestos situados en los extremos de la clasificación termodinámica. Dicho de otra forma el ADP actúa como *aceptor* enzimático específico de grupos fosfatos donados por compuestos de mayor potencial químico ó situados mas arriba en la clasificación termodinámica que se forman por oxidación de los alimentos. El ADP al aceptar un grupo se convierte en ATP que a su vez puede actuar de donador con compuestos como la glucosa o los gliceroles fosfatados. Una segunda característica que explica la importancia del ATP y del ADP en la actividad celular es que todas las reacciones por las que se transmiten grupos fosfatos a compuestos de mayor energía, por ejemplo cuando el ADP se convierte en ATP, como las que llevan transferencia a compuestos de menor energía están catalizadas por enzimas. La mayoría de estas enzimas presentan sitios activos que coinciden y se ajustan con las moléculas de ADP y ATP.

## II.A. LA RUPTURA ECONÓMICO-SOCIAL QUE SUPUSO LA REVOLUCIÓN INDUSTRIAL

Con un sugestivo y brillante estilo Gregory Clark nos ha explicado en su libro “A Farewell to Alms” una

breve historia económica del mundo. Su argumento se hilvana analizando las características de dos intervalos de tiempo.

a) Antes de 1800 la renta “per capita”—alimentos, vestido, calor, luz y vivienda— aunque variaba con las sociedades y las épocas, no mostraba una tendencia al crecimiento. Se encontraba cautiva en la trampa de Malthus. Simplificando mucho podríamos describir dicha trampa como la compensación de las ganancias en renta, producidas por los avances de la tecnología, con su consecuente aumento de población. Hasta la Revolución Industrial la economía fue, por tanto, Malthusiana o Darwiniana y estaba regida por tres principios básicos: a) cada sociedad tiene su propio ritmo de natalidad que aumenta con el nivel de vida, b) la mortalidad decrece con el nivel de vida y c) el nivel de vida decrece con el aumento de la población.

De esta forma el desarrollo técnico generaba una mayor renta “per capita” que inducía, a su vez, un crecimiento de la población y un consecuente descenso del nivel de vida hasta que nuevamente se recuperaba el valor constante referido. La persona promedio de 1800 no estaba necesariamente, según Clark, en mejores condiciones económicas de vida que la del año 10000 a dC.

b) La Revolución Industrial cambió para siempre las posibilidades de los materiales de consumo. La renta por persona comenzó a mostrar un crecimiento sostenido en un determinado y afortunado grupo de países. Las más ricas economías modernas son ahora diez o veinte veces más prósperas que el promedio de 1800. Ha habido beneficios enormes para los típicamente ricos, propietarios de tierra y capital y para los ciudadanos con buen nivel de ocupación. Pero las economías industrializadas reservaron sus mejores regalos para los más pobres. Desgraciadamente esta prosperidad no ha tenido lugar mas que en unos pocos países. En algunas sociedades los materiales de consumo, principalmente en África subsahariana, están muy por debajo de los correspondientes a la situación preindustrial. Países como Malawi o Tanzania son más pobres que nunca. La medicina moderna, los aviones, la gasolina y los computadores han contribuido a este empobrecimiento. Estas sociedades aún prisioneras en la trampa de Malthus se empobrecen porque la medicina favorece la vida bajo límites de una población que crece en cantidad con las nuevas tecnologías. La separación

entre ambos tipos de sociedades —la Gran Divergencia— alcanza un “gap” de renta “per capita” de 50:1 entre países ricos y pobres.

La historia de la economía que nos narra con detalle Clark plantea tres problemas fuertemente correlacionados 1) Por qué la trampa de Malthus duró tanto, desde el Neolítico a 1780. 2) Por qué el escape inicial de la trampa ocurrió en una isla, Inglaterra y 3) Por qué la Revolución Industrial generó la Gran Divergencia.

Este resumen del núcleo del libro presenta aspectos sorprendentes y chocantes para lo aceptado como políticamente correcto en el ámbito de los países industrializados. Sin embargo hay que considerar que el autor es profesor de Historia Económica Cuantitativa de la Universidad Davis de California, Director de Departamento y especialista en historia económica de Inglaterra e India. Los datos de su libro son fruto de una labor de recopilación exhaustiva de los avatares económicos de Inglaterra entre 1200 y 1800 analizados con una base cuantitativa de datos precisos y rigurosos. Con todo algunos de sus peculiares puntos de vista, siempre excitantes y brillantes, son ampliamente discutidos como él mismo reconoce. Sin embargo, una cita de Darwin viene a justificar la audacia de sus propuestas: “Falsas interpretaciones, si bien basadas en alguna evidencia, hacen daño menor, ya que cada uno disfruta un poco probando su falsedad y cuando esto se ha hecho se cierra un camino erróneo y quizás el camino correcto se empieza a vislumbrar”.

En el libro se presenta una gráfica extremadamente sugerente que resume lo antedicho y en la que representándose en abscisas los años de la historia, desde 1000 a dC hasta el año 2000, y en ordenadas la renta “per capita” se observa una fluctuación en torno a un valor fijo de renta entre 1000 a dC y 1800 y un desdoblamiento de este valor constante en dos ramas una rapidísimamente ascendente y otra ligeramente decreciente, entre 1800 y 2000.

Leyendo el libro y reflexionando sobre su elocuente gráfica se abren paso inmediatamente dos sugerencias, la primera es la similitud entre la rama ascendente de la renta per capita y la curva de contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera con que tanto se nos ilustra durante estos últimos años en las publicaciones relativas al cambio climático. La segunda pregunta se refería al

famoso desdoblamiento, a la Gran Divergencia, y no pude eludir cierta especulación sobre si hubiera sido posible una rama tan ascendente sin otra homóloga descendente. Tales reflexiones me llevaron a unas simples consideraciones termodinámicas. La Revolución Industrial representa el momento en que las máquinas comienzan a producir en cadena. Las máquinas utilizan calor para producir trabajo, pero parte de ese calor se emplea en aumentar la entropía del entorno.

## II.b. La Revolución industrial y la aparición de la máquina de vapor

Repasemos brevemente el marco histórico en que surge la Revolución Industrial siguiendo la descripción brillantemente desarrollada por Stephen F. Mason en su libro tercero *La Ciencia del siglo XVIII* de su magna obra *“A History of Sciences”*

Los científicos del siglo XVII habían tenido tanto éxito en el campo de la ciencia pura como en el de la aplicada. Desarrollaron instrumentos tales como el termómetro, el barómetro, el telescopio, el microscopio, la bomba de aire, la máquina eléctrica y el reloj de péndulo. Sin embargo ni Hooke ni Huygens fueron capaces de construir el cronómetro regulado por resorte que habían sugerido. La determinación de la longitud a la que se hallaba un barco en alta mar constituía aún un problema insalvable a finales del siglo XVII. El gobierno británico, tras crear el observatorio de Greenwich, edificado en 1675-76, y el Consejo de Longitud en 1714, consiguió potenciar el interés de científicos y artesanos por la resolución del problema. Fueron dos relojeros, el de Inglaterra, John Harrison y el de Francia, Pierre Le Roy quienes resolvieron definitivamente la dificultad. Harrison desde una perspectiva más artesanal fue capaz de construir cronómetros de gran precisión, una décima de segundo al día, y reducido volumen. Le Roy, más científico, se esforzó en mejorar los principios de construcción de relojes mediante la experimentación y los cálculos teóricos. Estos logros que vieron la luz entre 1763 y 1770 no dieron lugar, sin embargo, a la posibilidad de contar con cantidades grandes de relojes hasta mucho después. El problema histórico de la determinación de la longitud ha sido analizado y descrito con profundidad y rigor por Dana Sobel en su libro *Longitude* y se recoge con amenidad e inteligencia en el libro de nuestro

recordado compañero Francisco Ynduráin, titulado *Los desafíos de la ciencia*.

Quedaba en aquel momento histórico un reto técnico por resolver de enorme relevancia: el drenaje de las minas. A lo largo de los siglos XVI y XVII la importancia del carbón como combustible había crecido considerablemente debido a la escasez de la madera. La madera fue hasta entonces el combustible utilizado en la industria del vidrio, del jabón y de la metalurgia. En Inglaterra el precio de la leña aumentó un factor ocho entre 1500 y 1640 siendo así que los precios en general solamente se triplicaron en ese intervalo. Las mencionadas industrias establecidas al sur de Inglaterra se fueron trasladando paulatinamente hacia el interior y el norte a las proximidades de las minas de carbón que se multiplicaron y se hicieron cada vez mas profundas lo que hacía progresivamente mas difícil eliminar el agua de ellas. La resolución de este problema requería encontrar una fuente barata de energía. Las cadenas de cangilones y las bombas de succión e impelentes se conocían desde la antigüedad, pero su funcionamiento requería una energía que en la época solamente se podía obtener de las caballerías. A finales del XVII algunas minas inglesas contaban con mas de un centenar de caballos para hacer funcionar las bombas. Es importante señalar que entre 1561 y 1668, el 75% de las patentes inglesas se relacionaba directamente con la industria del carbón y el 14% de ellas exclusivamente a los métodos de drenaje.

El fuego como fuente de energía muy limitada se había utilizado desde los tiempos de Herón de Alejandría que utilizó el vapor para el funcionamiento de juguetes mecánicos. En el Renacimiento, Leonardo diseñó un cañón que funcionaba con vapor. Los nombres de los artesano-ingenieros Baptista Della Porta, Solomon de Caus, David Ramseye, Edward Somerset, Samuel Moreland y Thomas Savery jalonan los sucesivos intentos que a lo largo del siglo XVII se llevaron a cabo en el diseño de fabricación de bombas utilizando el vacío producido por la condensación de vapor. Otra línea de investigación práctica sobre la producción de energía a partir del calor se basó en la utilización de la presión atmosférica. Las contribuciones científicas de Galileo, Torricelli, Viviani y Pascal y principalmente el experimento realizado por Otto von Guericke, cervecero e ingeniero de Magdeburgo, pusieron de manifiesto que si se produce un vacío por

algún medio mecánico se podría obtener gran cantidad de energía de la presión atmosférica.

Las experiencias de Guericke se reprodujeron y ampliaron en Inglaterra por Robert Boyle y Robert Hooke, quienes durante el estudio experimental del funcionamiento de las bombas de agua descubrieron que la presión de una cantidad de aire era inversamente proporcional al volumen (Ley de Boyle-Mariotte). El físico francés Denis Papin ejerció durante algún tiempo de asistente de Boyle e inventó la olla a presión y su válvula de seguridad. Sugirió que la energía mecánica podría transmitirse a distancia por medio de un vacío a lo largo de un tubo. Hooke pensó que el vapor de agua podría suministrar el vacío requerido y al final de su vida (1703) contactó con un herrero de Dartmouth, Thomas Newcomen que trabajaba en el tema. A este herrero le cupo el honor de construir a comienzos del siglo XVIII la primera máquina atmosférica de vapor que resultó eficiente en la conversión a gran escala de calor en energía mecánica. Se comenzó a utilizar en las minas en 1712 y se inició su exportación en 1722.

El trabajo de Newcomen, como el de Harrison, parece que fue totalmente empírico o de prueba y error. Se trataba de artesanos con especial habilidad para hacer uso de las sugerencias de los noble-científicos de la época. Más avanzado el siglo XVIII estos artesanos fabricantes de instrumentos comenzaron a utilizar el método científico y crearon y aplicaron ciencia por sí mismos. En este escenario hay que señalar a John Smeaton, 1724-1792, a quien puede considerarse el primer ingeniero moderno. Entre múltiples actividades relacionadas con ruedas hidráulicas y motores de la época, destaca, no obstante, por ser pionero en la aplicación del método cuantitativo experimental para la optimización de la máquina de Newcomen.

James Watt, hijo de un comerciante de Greenock, obtuvo el puesto de constructor de instrumentos de la Universidad de Glasgow en 1757. Tuvo amistad con Joseph Black profesor de Medicina de la misma Universidad quien había descubierto la distinta capacidad de los diferentes líquidos para absorber calor y la considerable cantidad de calor, o calor latente, que se absorbía durante las transformaciones de fase líquido a vapor. Distinguió, Black, la temperatura del calor y estableció, basándose en el uso inteligente de los mejo-

res termómetros de la época el principio de igualdad de temperaturas de todas las sustancias en equilibrio térmico. Este principio parecía chocar con la intuición derivada de la experiencia cotidiana que sugiere que la temperatura de un objeto metálico es inferior a la de otro de madera situado en la misma zona. Ambos, Black y Watt, fueron conscientes de la gran cantidad de calor que se desperdiciaba en la máquina de Newcomen. La carga de vapor que entraba al cilindro tenía que calentarle venciendo el enfriamiento que se había producido durante la condensación previa. Considerando el calor latente de la conversión del vapor de agua y el calor específico de las paredes del cilindro Watt calculó las pérdidas y dedujo que la optimización requería trabajar con un cilindro principal a temperatura constante elevada y producir la condensación en una cámara separada a temperatura baja. A partir de 1776, Watt, asociado a un manufacturero de Birmingham, Mathew Boulton, comenzó a manufacturar su máquina. También supo adaptar su invento para producir movimiento mecánico rotatorio. La máquina de Watt aunque tardó en establecerse en las minas, excepto en Cornualles donde rápidamente sustituyó a la de Newcomen, se utilizó desde su puesta en circulación en la industria metalúrgica de fundiciones de hierro para accionar los fuelles que suministraban aire a sus hornos y en la floreciente industria textil crecida durante el siglo XVIII. El desarrollo de la máquina de vapor estaba indudablemente relacionado con el conocimiento y el método científico y fue quizás su más importante aplicación hasta el siglo XIX.

En 1776, siete años después de que James Watt obtuviera la patente por su versión de la máquina de vapor, Adam Smith publicó su celebre obra “*La riqueza de las naciones*”. La invención de la máquina de vapor dio lugar a la Revolución Industrial, al nacimiento del capitalismo y a la aparición de una nueva ciencia: la termodinámica cuyo origen, por tanto, a diferencia de la mecánica de Newton, fue de interés eminentemente práctico como era el estudio de las posibilidades del calor para generar movimiento.

Gabriel Tortella en su libro “Los orígenes del siglo XXI” analiza y discute con detalle el marco en que se desarrolla la Revolución Industrial. Coincide con Clark, según el postulado de Cipolla, en considerar el Neolítico y la Revolución Industrial como las dos grandes revoluciones determinantes de la historia

social y económica de la Humanidad. No obstante hace énfasis en el carácter gradual de ambos procesos. A mediados del siglo XVIII Europa era región hegemónica en el mundo, en la que Inglaterra, Holanda, Francia, España y Portugal disputaban por el liderazgo. La Revolución Inglesa del siglo XVII puso fin a la creencia de que el orden social es tan inmutable como el orden natural. La influencia del pensamiento de Montesquieu, Rousseau, Locke y Hume, desembocó en los profundos cambios sociales y políticos que permitieron que la Revolución Industrial de mediados del siglo XVIII tuviera una enorme repercusión económica. Los inventos ingleses anteriores al uso intensivo de las hiladoras como fueron la monarquía constitucional y el sistema parlamentario indicaban una enorme capacidad de innovación política que obviamente debe guardar alguna relación con su capacidad tecnológica. De cualquier forma no es claro el papel que la productividad científica inglesa jugó en el triunfo de la Revolución Industrial. Como hemos repasado mas arriba los inventores de máxima relevancia industrial fueron en su mayoría artesanos y gente habilidosa con ingenio suficiente para sortear las trampas que les tenía continuamente el segundo principio de la termodinámica. Su obra permitió un desarrollo equilibrado de la sociedad inglesa mediante la creación de una red de transportes, canales, carreteras y ferrocarriles y profundas innovaciones en la agricultura, construcción y producción de alimentos.

### III.A. LOS PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA

Repasemos brevemente la historia de la Termodinámica. La inquietud por el conocimiento de los aspectos relacionados con el calor y la temperatura surge con la percepción por el tacto y la variación de algunas propiedades observables con la temperatura. La naturaleza del calor fue objeto de meditaciones por parte de los antiguos filósofos, pero como indica Carlos Sánchez del Río en su libro “*Los principios de la Física en su evolución histórica*” solo fue comprendido cuando se consiguió medirlo sin saber lo que era. En el desarrollo de la calorimetría y propagación del calor conviene recordar la contribución de Fourier quien desarrolló su teoría de transformaciones para explicar la propagación del calor, teoría que posteriormente se convertiría en una de las herramientas funda-

mentales de la Física Teórica. El concepto de energía en su acepción más general se desarrolló en el siglo XIX como consecuencia del estudio del calor en relación con las máquinas de vapor. Fue Carnot quien concluyó en 1824 que la potencia máxima que puede obtenerse de una máquina térmica viene limitada por las temperaturas extremas  $T_1$  y  $T_2$  a las que trabaja. Las medidas del equivalente mecánico del calor llevadas a cabo por Joule entre 1843 y 1888, pusieron de manifiesto que el calor es una forma de energía, en concreto, aquella que se transmite entre dos cuerpos a distinta temperatura. Numerosos experimentos muestran que el trabajo puede transformarse en calor, mientras que la recíproca no es cierta. Como había observado Carnot, antes de conocer que el calor era una forma de energía, el trabajo que puede obtenerse de una máquina está limitado por la diferencia de temperaturas de la caldera,  $T_1$ , y el sumidero  $T_2$ . La diferencia entre el calor absorbido a la caldera  $Q_1$  y el cedido al sumidero  $Q_2$  es la energía que la máquina puede convertir en trabajo mecánico y que es inferior a  $Q_1$ . Esta imposibilidad de convertir todo el calor en trabajo que no puede ser consecuencia del principio de conservación de la energía ha sugerido la calificación de las formas de energía como degenerada, calor, u ordenada, trabajo mecánico. El segundo Principio de la Termodinámica no quedó bien establecido hasta que Clausius introdujo el concepto de entropía en 1865.

La generalidad de los principios termodinámicos fue por vez primera vislumbrada por el físico teórico americano J. W. Gibbs en 1878. En su elaboración participaron con especial relevancia Maxwell, Helmholtz y Kirchoff. Basada principalmente en la experiencia adquirida en el diseño, estudio y optimización de las máquinas térmicas, esta ciencia establece unos principios generales que la convierten, parafraseando a Sánchez del Río, en una ciencia general de la energía en todas sus formas. En particular fue Helmholtz quien por vez primera intentó aplicar los conocimientos de la termodinámica a los procesos característicos de la vida.

En 1900 la termodinámica se podía considerar bien establecida como disciplina sólida y aunque inicialmente solo se aplicó a la ingeniería térmica pronto se reconoció la sorprendente generalidad de sus principios y, consecuentemente, su enorme utilidad en las más diversas ramas de la ciencia. Si bien los principios

de la termodinámica están basados en la observación y la experimentación, y de ahí su portentosa capacidad de generalización, sus enunciados precisos difieren en dificultad. Mientras el primer principio de la termodinámica, o principio de conservación de la energía en un sistema cerrado que define la energía interna como una función de estado, resulta, al menos en apariencia, sencillo de comprender, los diversos enunciados posibles del segundo principio constituyen un ejemplo paradigmático de la dificultad y sutileza que encierran algunas leyes de la Física. Podemos resumir los dos primeros principios de la termodinámica con dos asertos simples de forma e infinitamente ricos en complejidad y sutileza de significado. I) La energía del Universo es constante y II) Cualquier proceso que sucede tiende a aumentar el desorden del Universo.

La ley de conservación de la energía, conocida para la suma de la energía cinética y potencial desde los tiempos de Newton y Leibnitz se fue generalizando con los trabajos de Joule sobre la equivalencia de calor y trabajo, de Hess sobre la entalpía de las reacciones químicas, y las formulaciones de síntesis de Helmholtz y Mayer hasta quedar bien establecido en el siglo XIX. La posibilidad de consolidación de esta ley universal la brindó el desarrollo de los termómetros. Una vez establecida puede considerarse como el principio fundamental de la Física. Desde una perspectiva estrictamente termodinámica la energía se define con la incertidumbre de una constante indeterminada. Hasta la llegada de la teoría de la relatividad la energía no se pudo dar un valor absoluto a la energía de una partícula. Desde entonces la energía de una partícula definida a partir de la relación  $E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^2$ , donde  $p$  es el momento lineal,  $c$  la velocidad de la luz en el vacío y  $m_0$  la masa en reposo de la partícula, posee un valor absoluto equivalente a los de masa y momento. En los días iniciales de la investigación nuclear se observó que durante la emisión radiactiva  $\beta$  la energía de los productos no era igual a la energía del núcleo inicial. Esta aparente contradicción con el principio de conservación fue resuelta por Pauli en 1930 quien sugirió que una partícula débilmente interactiva con el resto de partículas y difícil de detectar transportaba la energía perdida. En 1956 Reines descubrió experimentalmente esta partícula que hoy conocemos como neutrino, por ello recibió el premio Nobel en 1995.

En el lenguaje ordinario decimos con frecuencia que determinados procesos consumen energía. Esta

afirmación es incorrecta a la luz de la ley de conservación de la energía establecida por el Primer Principio. Lo que realmente tiene lugar en esos procesos es una transformación de una forma de energía en otra. Como ejemplo de transformación de energía podríamos señalar la combustión de residuos fósiles. En el proceso, la energía química almacenada en los enlaces de las moléculas del combustible pasa a ser calor. El calor a su vez puede convertirse en alguna actividad útil, como mover un coche, y producir unos residuos de CO<sub>2</sub> y agua. El resultado es que el combustible fósil ha desaparecido, salvo trazas de cenizas u hollines, y se ha convertido en CO<sub>2</sub> y agua gaseosos y hemos viajado una cierta distancia en coche. Si solamente existiera el Primer Principio estaría justificado dedicar un esfuerzo a intentar recuperar la situación inicial para poder continuar nuestro viaje en coche. De hecho, la energía no la hemos gastado, la hemos transformado, luego está ahí, para ser recuperada si supiéramos hacerlo. Lo que nos indica el Segundo Principio es que no debemos perder tiempo ya que no se trata de saber o no saber recuperarla sino de que el intento es vano por imposible. La entropía ha aumentado con el proceso de conversión de energía. El Segundo Principio establece el aumento de entropía del Universo, como un todo, en cualquier proceso de transformación de energía. Es verdad que podríamos recuperar las moléculas de gas y sumarlas al trabajo realizado por el motor del coche y recuperar las moléculas ricas en energía del combustible fósil que teníamos en la situación inicial, pero haciendo esto tendríamos que transformar mas energía primaria con el consecuente aumento de entropía.

Volveremos al Segundo Principio, pero indiquemos ya un aparente matiz condicionado por el Segundo Principio y que es esencial a la hora de comprender el funcionamiento del ciclo energético en la Biosfera. Como recientemente señalaba Penrose es un error considerar que nuestra supervivencia depende de la energía suministrada por el Sol. Y es un error porque falta un condicionante más. La energía que nos llega del Sol, esencial para la vida, no lo es solo por ser energía sino porque nos llega en forma aprovechable, porque nos llega con muy baja entropía. Este punto es tan importante como el propio aporte energético y se omite generalmente cuando se habla de sostenibilidad; tema de actualidad y que genera cierto desasosiego casi siempre polarizado sobre el riesgo de déficit de energía primaria, sin tener en consideración que cualquier reciclaje solo puede ser parcial.

### *El sistema termodinámico*

Un sistema termodinámico es un conjunto de partículas y campos distinguible y comprendido en el interior de una superficie cerrada. Superficie que puede ser real o ideal. Los sistemas interaccionan entre ellos a través de las superficies que los limitan y pueden intercambiar energía y materia. La energía interna de un sistema que es una función de estado, puede variarse por modificación de sus niveles de energía, trabajo mecánico, o modificación de las ocupaciones de dichos niveles, calor. Pero otra función de estado de los sistemas termodinámicos es su entropía. Este concepto requiere una nueva abstracción relativa ahora a las posibles formas de las transformaciones de estado. Un sistema evoluciona de un estado a otro reversiblemente cuando durante la transformación no se separa del equilibrio. Independientemente de la dificultad lógica que encierra este aserto, ya que el concepto de equilibrio parece incompatible con el de cambio de los parámetros del sistema, y aceptando que el proceso es infinitamente lento ya que las modificaciones deben ser suma de modificaciones infinitesimales, aceptemos la posibilidad de producir transformaciones reversibles. Cuando un sistema evoluciona de un estado a otro podemos calcular la variación de su entropía imaginando que el proceso que ha generado el cambio ha sido reversible. A todo proceso real mediante el cual un sistema evoluciona del estado 1 al estado 2 le corresponde un proceso reversible que lleva también de 1 a 2, sin embargo para realizar el proceso reversible hay que gastar energía extra. Cuando el proceso es reversible el cambio de entropía del sistema viene dado por la suma de los cambios diferenciales de entropía correspondientes a los procesos infinitesimales que forman el proceso total. Como estableció Claussius el incremento diferencial de entropía que sufre un sistema que absorbe reversiblemente una cantidad de calor  $dQ$  a temperatura  $T$  es

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Como la entropía es una función de estado su cambio correspondiente a la evolución de un sistema del estado 1 al estado 2 en el proceso real debe ser el mismo que el cambio correspondiente al proceso reversible. Ahora bien, sabiendo calcular la variación de entropía para una evolución reversible sabemos tam-

bien calcularla para cualquier proceso real o irreversible entre los mismos estados 1 y 2 ya que debe ser la misma. El segundo principio de la termodinámica establece: ***El calor transferido por el sistema en la transformación reversible entre dos estados es mayor que el transferido en la transformación real entre esos mismos dos estados.*** El calor es positivo si lo absorbe el sistema y es negativo en caso contrario. Si en el proceso el sistema absorbe calor ( $Q$  positivo), es mayor la cantidad absorbida en el proceso reversible y si lo cede ( $Q$  negativo) lo hace con menor valor absoluto en el proceso reversible. Como en un proceso infinitesimal reversible se genera un cambio de entropía

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

se producirá el mismo cambio cuando el proceso es irreversible, por tanto, según el segundo principio, la variación de entropía no puede estar igualmente relacionada con el calor absorbido en el proceso real ya que debe verificarse  $dQ_{irr} < dQ_{rev}$ . Podemos llamar

$$dS_e = \frac{dQ_{irr}}{T}$$

o fracción de entropía obtenida del exterior y escribir para el proceso irreversible o real

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = dS_e + dS_i \text{ con } dS_i = \frac{dQ_{rev} - dQ_{irr}}{T} > 0 [1]$$

En resumen: la variación de entropía entre los estados 1 y 2 es la misma en cualquier proceso, reversible o irreversible. Si el proceso es irreversible, el intercambio de entropía con el interior es menor por lo que tiene que existir una generación de entropía interna para que el incremento total sea el mismo en ambos procesos. El incremento de entropía del proceso real tiene una componente,  $dS_i$ , generada en el interior del sistema y que es siempre positiva. La entropía como la energía son funciones de estado, pero difieren en que mientras la energía de un sistema aislado es constante, la entropía de un sistema aislado puede crecer, pero solamente crecer. Los procesos espontáneos son irreversibles y se caracterizan por generar en el sistema un aumento de entropía generada internamente  $dS_i > 0$ .

Estos dos principios pudieron más tarde reformularse en un marco estadístico. La clave del enlace entre termodinámica y física estadística está en el significa-

do estadístico de la entropía de un sistema. La entropía que es una función de estado representa una medida del desorden de un sistema y coincide con el logaritmo de número de estados posibles del sistema multiplicado por la constante de Boltzmann. Según las consideraciones previas el aumento de entropía o desorden de un sistema que absorbe una cantidad de calor muy pequeña  $dQ$ , tan pequeña como para no cambiar su temperatura, es  $(dQ/T)$ . Esta relación implica que para un aumento fijo de energía interna  $dQ$  a menor sea la temperatura mayor es el incremento de desorden que se introduce. Esta propiedad es muy importante para entender el funcionamiento de las máquinas que está, en definitiva, basado en una sutil combinación de los dos principios de la termodinámica

La configuración de equilibrio de un sistema físico aislado es aquella en que todos los estados posibles del sistema son equiprobables. Dicho en lenguaje menos técnico, el equilibrio se alcanza cuando el sistema ha evolucionado a su configuración de máximo desorden o máxima entropía. Entropía máxima es la condición de equilibrio de los sistemas aislados según el postulado fundamental de la física estadística. Un sistema aislado es aquel que no intercambia energía ni masa con su exterior. Todos estamos familiarizados con este principio estadístico que implica el segundo principio de la termodinámica. Los procesos espontáneos que se producen en los sistemas tienden siempre a aumentar su desorden. El Primer Principio de la termodinámica enuncia la ley general de conservación de la energía. Según este principio tan posible es que una pesa caiga moviendo una paleta en el interior de un líquido y aumentando su temperatura como que el líquido se enfriara y subiera la pesa. En ambos casos la energía se conserva. En el primero la energía potencial de la pesa se transforma en calor que cede la paleta al líquido. En el segundo caso el líquido cede calor a la paleta y ésta la convierte en energía potencial de la pesa. Este proceso, aunque no viola el principio de conservación de la energía o primer principio, nunca fue observado por nadie. El Segundo Principio hace explícita su imposibilidad ya que no es posible convertir el calor cedido por un solo cuerpo en trabajo mecánico.

### III.b. El Segundo Principio, el aumento de desorden en los procesos espontáneos y la pregunta relevante: ¿Cómo pueden actuar

## contracorriente las máquinas y las células para generar energía ordenada?

Los procesos permitidos en los sistemas aislados conservan, por definición de sistema aislado, la energía contenida en el sistema y se producen espontáneamente siempre que generen un aumento de desorden. Es, sin embargo, también obvio que los cristales o sólidos ordenados se encuentran en la naturaleza en estado de equilibrio. Pero aún resulta aparentemente más desafiante al segundo principio la existencia de máquinas que permiten extraer trabajo de forma cíclica de la energía calorífica y la existencia de células vivas que autogeneran un complejísimo orden interno. El ingenio del hombre, que permitió el descubrimiento de las máquinas térmicas y que dio lugar a la revolución industrial, parece competir con la selección natural en la búsqueda de los mecanismos más eficientes para luchar contra las limitaciones del Segundo Principio de la termodinámica.

*¿Cómo son posibles los procesos que generan aumento de orden, como los que caracterizan la vida?*

Si llamamos  $S^*$  a la entropía o grado de desorden de un sistema aislado, la condición de equilibrio corresponde a  $S^*$  máximo y cualquier proceso espontáneo que se produzca en el sistema antes de alcanzarse el equilibrio inducirá un aumento de  $S^*$ , es decir el incremento de  $S^*$  es positivo,  $\Delta S^* > 0$ .

Una célula, o un ser humano, como la mayoría de los sistemas físicos y químicos de interés no son sistemas aislados. Si se aislara totalmente a una persona, se aproximaría lenta y fatídicamente al equilibrio y acabaría descompuesta en los átomos que la forman los cuales se desorganizarían con el máximo desorden concebible. **El orden se puede producir** en procesos que tengan lugar en sistemas que no estén aislados, **en sistemas que intercambien energía con el medio externo**. De tal forma que si se considera el sistema formado por el ser vivo,  $A$ , y el medio externo,  $A'$ , como un sistema único y aislado  $A^*$ , la conocida condición de equilibrio para sistemas aislados  $\Delta S^* > 0$ , teniendo en cuenta ahora que las entropías son aditivas,  $S^* = S + S'$ , resulta

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' > 0 \quad [2]$$

Esta relación nos permite comprender cómo, sin violar el principio general de la estadística o el Segundo Principio de la termodinámica, pueden construirse máquinas o seres vivos en los que tienen lugar procesos que aumentan el orden. El sistema  $A$  puede disminuir su desorden ( $\Delta S < 0$ ) siempre que este aumento conlleve un aumento de desorden en el medio ( $\Delta S' > 0$ ) que sea superior en valor absoluto ( $\Delta S' > |\Delta S|$ ). El problema del cambio climático, por ejemplo, está íntimamente asociado a esta ligadura termodinámica que establece que la vida requiere un incremento del desorden del entorno. Incluso siendo celosamente cuidadosos del medio ambiente el mero hecho de vivir y de vivir muchos produce un aumento del desorden que aparte de inevitable podría acabar con las bondades del medio ambiente. Cuando el efecto desordenador análogo y más intenso de las máquinas térmicas se suma al meramente biológico se pueden alcanzar los límites de peligrosidad que hoy conocemos.

*La entropía y la energía libre: el concepto de foco térmico*

Hemos visto como algunos procesos espontáneos en sistemas aislados y que, por tanto, aumentan su desorden pueden conllevar un aumento de orden en algún subsistema de ese sistema aislado. Quizás sea la parte más bella de la termodinámica aquella que trata de describir la condición de entropía máxima del sistema total,  $S^*$ , en función de parámetros exclusivos del subsistema de interés, es decir del subsistema  $A$ . Este paso se hace partiendo de un supuesto en general siempre aplicable y que consiste en considerar el sistema externo  $A'$  como un sistema muchísimo mayor que el subsistema de interés. En el lenguaje termodinámico se dice que  $A'$  es el foco térmico de  $A$ . Por foco térmico se entiende un sistema que tiene muchos mas grados de libertad, por ejemplo muchísimas partículas mas, que el subsistema  $A$ . Un ejemplo es la atmósfera como foco térmico de una taza de té, o la atmósfera como foco de un ser vivo, o el cuerpo humano como foco respecto de una de sus células. La importancia del concepto de foco reside en que al recibir calor del subsistema, único cuerpo que tiene en contacto, no varía su temperatura apreciablemente y a temperatura constan-

te es sencillo calcular los cambios de entropía. La temperatura de un cuerpo es una medida de su energía promedio por partícula. Si el subsistema cede una energía en forma de calor  $Q$  la temperatura del foco,  $T'$ , aumenta  $Q/N'$ , siendo  $N'$  el número de partículas del foco. Basta que  $N'$  sea varios ordenes de magnitud superior a  $N$  para que  $T'$  no se vea afectada por el calor que le pueda ceder  $A$ . La importancia de que la temperatura del foco  $T'$  permanezca constante está en que se puede conocer directamente su variación de entropía de  $S'$  cuando absorbe una cantidad de calor  $\Delta Q$ , resultando  $\Delta S' = \Delta Q'/T'$ .

Según el Primer Principio de la termodinámica, el calor absorbido por el foco,  $Q'$  ha generado una variación de su energía interna  $\Delta E' = \Delta Q' - \Delta W'$ , donde  $\Delta W'$  es el trabajo realizado por el foco,  $p\Delta V'$ , siendo  $V'$  el volumen de  $A'$  y  $p$  la presión ejercida por  $A$ . Este trabajo puede expresarse en función de los parámetros del sistema  $A$ , como  $-p\Delta V$ , considerando que  $\Delta V' = -\Delta V$  y  $p' = p$ . Teniendo también en cuenta que por el principio de conservación de la energía  $\Delta E' = -\Delta E$ , la relación (2) resulta

$$\Delta S^* = \Delta S + \frac{\Delta Q'}{T'} = \Delta S + \frac{\Delta E' + W'}{T'} = \Delta S - \frac{\Delta E - p\Delta V}{T} \quad [3]$$

Donde se ha considerado que en el equilibrio  $T'$  y  $p'$  son iguales respectivamente a  $T$  y  $p$ . La expresión anterior pone de manifiesto que es posible escribir  $\Delta S^*$  en función de los parámetros termodinámicos del sistema  $A$  como

$$\Delta S^* = -\frac{\Delta G}{T} \quad [4]$$

donde  $G = E - TS + pV$  es la energía libre del sistema  $A$  y que mide la energía “útil” del sistema para realizar trabajo ya que el término  $TS$  mide la energía “degradada”. En general es más fácil medir la energía libre que la entropía y es especialmente útil para el análisis de las reacciones bioquímicas.

*El significado físico de  $G$  y cómo la temperatura decide la influencia relativa de  $E$  y  $S$  en el estado de equilibrio*

Por tanto, la condición de equilibrio del sistema total  $\Delta S^* > 0$  implica que la variación de energía libre

del sistema  $A$  verifique  $\Delta G < 0$ . Es importante comprender el significado de  $G$ . De acuerdo con (4) la condición de equilibrio de un subsistema en contacto con un foco térmico a  $T$  y  $p$  constantes se alcanza cuando  $G$  es mínimo, lo que significa que  $S^*$  sea máximo. Tal afirmación equivale a limitar los procesos espontáneos posibles de  $A$  a aquellos que produzcan una disminución de  $G$ .

Consideremos un sólido a presión constante y con volumen aproximadamente fijo de modo que el sumando  $pV$  pueda considerarse constante. La minimización de  $G$  requiere aparentemente, en este caso, que  $E$  sea mínimo y  $S$  máximo. Esto, que sería formalmente cierto, no es posible en la realidad puesto que  $E$  y  $S$  varían en el mismo sentido. Las configuraciones de más energía interna de un sistema son de mayor desorden que las correspondientes al rango de bajas energías. Si  $E$  disminuye también lo hace  $S$ . Por tanto, la condición de  $G$  mínimo es sutil pues está gobernada por el valor de  $T$ . Para  $T$  alta el término  $TS$  es más importante que el término  $E$  y  $G$  mínimo se alcanza para  $S$  máximo, aunque corresponda a valores de  $E$  altos. Sin embargo, para  $T$  tendiendo a cero la condición  $E$  mínimo prevalece frente a la de  $S$  máximo y  $G$  se minimiza reduciendo la energía aún a costa de disminuir el desorden. Consecuentemente, a bajas temperaturas los procesos que ordenan el subsistema  $A$  y que implican una disminución de su entropía,  $\Delta S < 0$ , producen un aumento efectivo de la entropía del sistema total  $S^*$ .

De la definición de energía libre,  $G = E - TS + pV$  se deriva que en un proceso realizado a  $p$  y  $T$  constantes

$$dG = dQ - TdS - dW'' \quad [5]$$

donde hemos considerado  $dE = dQ - pdV - dW''$ , siendo  $W''$  el llamado trabajo útil realizado por el sistema. En el caso de un proceso irreversible  $dQ = TdS - TdS_i$ , donde  $dS$  es la variación de la función de estado entropía entre los estados inicial y final del proceso diferencial y  $dS_i$  el aumento de entropía interna asociado a la irreversibilidad del proceso. Consecuentemente:

$$dG = -TdS_i - dW'' \quad [6]$$

Si el proceso es reversible, ( $dQ = TdS$  y  $dS_i = 0$ ),  $dG = -dW''$  y toda la energía libre se libera en trabajo útil. Si el sistema está cerrado y no puede realizar trabajo toda la energía libre se invierte en aumento de la

entropía interna del sistema. **Según pone de manifiesto la relación (6) cualquier reacción química caracterizada por un incremento de energía libre puede ser utilizada para realizar trabajo útil tanto más cuanto más próximo a la reversibilidad sea su proceso. Este punto es fundamental para los mecanismos de conversión energética en la materia viva.** Para calcular el aumento de entropía interna de los procesos biológicos que llevan de un estado 1 a un estado 2 en un sistema cerrado se calcula el trabajo disipado por el sistema en un proceso reversible, y por tanto ideal, que lleve del estado 1 al 2.

En este contexto la termodinámica y la estadística dejan un comprensible resquicio para la vida y la actividad de las máquinas. Los procesos de ordenamiento son posibles en subsistemas capaces de intercambiar energía y volumen con focos térmicos a temperatura y presión constantes.

### *Las máquinas biológicas y las máquinas térmicas*

La pregunta clave que el Segundo Principio plantea se puede explicitar así: ¿en qué medida la energía interna desordenada de las muchísimas moléculas que forman el sistema podría convertirse en movimiento ordenado capaz de hacer girar un eje o mover un pistón? Esta interrogante equivale a preguntarse en qué extensión somos capaces de construir los motores que propiciaron la revolución industrial. Desde la perspectiva de la biología cabe cuestionarse en qué extensión una mezcla al azar de moléculas simples puede convertirse en las macromoléculas complejas y organizadas que constituyen un animal o una planta.

Una máquina es un aparato que convierte una fracción de la energía interna de un sistema,  $A$ , en trabajo mecánico. El mecanismo motor,  $M$ , debe quedar inalterado al finalizar el proceso para que así pueda repetirlo cíclicamente. Como la entropía es una función de estado la entropía del motor no cambia en un ciclo ya que se recupera el estado inicial.

El trabajo mecánico consiste en elevar un peso o mover un pistón, es decir, en el cambio de un parámetro externo de otro sistema  $B$ . Al procederse según ciclos la entropía de  $B$  tampoco varía. La única entropía que variaría sería la de  $A$ , sistema que cedería ener-

gía interna para convertirse en trabajo sobre  $B$ . El caso mas sencillo es que  $A$  sea un foco a temperatura  $T$  que cede en un ciclo una cantidad de calor,  $Q$ , que el motor convierte en trabajo,  $W$ , actuando sobre  $B$ . El foco diminuiría su entropía por ciclo en la cantidad  $-Q/T$  y ésta sería la única variación de entropía del sistema. En este sistema aislado se produciría una disminución de entropía, lo que viola el principio general de la fisica estadística y el Segundo Principio de la termodinámica. Principio que enuncia la imposibilidad de que con un solo foco térmico exista un proceso cíclico en el que el único resultado sea la transformación de calor en trabajo a costa de una disminución de la entropía del sistema. Según (2) la entropía total del sistema debe aumentar en cada ciclo. Para ello debemos tener otro foco frío  $A'$  que absorba calor  $Q'$  y aumente su entropía. El aumento de entropía debe ser  $Q'/T'$  mayor que la disminución  $-Q/T$ . Pero para poder conservar la energía y producir trabajo  $W=Q-Q'$ ,  $Q$  debe ser mayor que  $Q'$ . La combinación de ambas condiciones conduce al siguiente rendimiento  $\eta$

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{Q - Q'}{Q} < \frac{T - T'}{T} \quad [7]$$

El signo igual solo aparece en los procesos reversibles en los que no existe producción de entropía interna en el sistema.

Las máquinas biológicas, como las mitocondrias dispersadas en el citoplasma de las células, están sujetas a las mismas restricciones termodinámicas que las máquinas y motores térmicos. El foco caliente o foco del que absorbe calor el organismo está constituido por las moléculas de azúcares y grasas que contienen elevada energía química de enlace. El foco frío es el medio ambiente del organismo que recibe calor producido con la actividad biológica. Nosotros al vivir disipamos entropía al medio ambiente y como nos mantenemos a temperatura constante podemos fácilmente estimar el ritmo de producción de entropía como  $Q/T$ , donde  $Q$  es el calor que cedemos al ambiente y  $T$  la temperatura de nuestro cuerpo. La diferencia entre el calor absorbido de las moléculas de alta energía y el calor cedido al medio es la fracción de la energía que se puede convertir en trabajo mecánico muscular o trabajo intelectual. Es obvio que como en el caso de las máquinas térmicas diseñadas y fabricadas por la técnica, el proceso de conversión de la energía química en

trabajo requiere un mecanismo, equivalente a los engranajes de un reloj o al sistema de bobinados de un motor eléctrico, capaz de transformar eficientemente la energía disponible en trabajo.

#### IV. EL COMBUSTIBLE Y LOS MECANISMOS DE LOS MOTORES BIOLÓGICOS: TERMODINÁMICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES

La Termodinámica tal como la hemos descrito es una ciencia que no incluye al tiempo entre sus parámetros de interés. Es evidente que cuando un sistema se separa de su estado de equilibrio tiende a recuperarlo. Si el sistema se deja libre después de introducir una perturbación evoluciona hacia el equilibrio que alcanzará después de transcurrido un tiempo conocido como tiempo de relajación. Durante este tiempo los parámetros del sistema evolucionan y por tanto tienen una dependencia temporal. La evolución es irreversible y tiende a reestablecer la condición de entropía máxima del sistema o bien del sistema y de su entorno si no se encuentra aislado. Cuando se establece una diferencia de temperaturas entre dos sistemas, 1 y 2, que se encuentran en contacto térmico aparece un flujo de calor dirigido del más caliente al más frío y que se va paulatinamente apagando hasta desaparecer cuando los dos sistemas alcanzan la misma temperatura. Esta es la situación de equilibrio o de entropía máxima. Lo mismo sucede cuando establecemos una diferencia de concentraciones de los iones disueltos en dos porciones de líquido separados por una membrana. Si la membrana es permeable aparece un flujo de iones que tiende a reestablecer el equilibrio que se alcanza cuando las concentraciones iónicas se igualan a ambos lados de la membrana. Se deduce, por tanto, que para mantener un flujo constante de calor entre dos sistemas se requiere mantener constante un gradiente de temperatura entre ambos, justo como para mantener constante una corriente eléctrica continua en un circuito se requiere una batería que suministre fuerza electromotriz. Para mantener el gradiente es preciso que algún mecanismo traspase calor contracorriente del foco frío al caliente y de tal mecanismo solo sabemos, en principio, que no puede ser espontáneo ya que en el proceso la entropía disminuye. Para traspasar calor del foco frío al caliente, de modo que se mantenga constante el flujo es preciso gastar energía. Esta energía dada por el

motor refrigerador se utilizaría para recorrer a la inversa el ciclo de Carnot. Para mantener una diferencia de concentración constante a ambos lados de una membrana es preciso bombear contra-corriente iones de la parte de menor a la de mayor concentración. Este trabajo es el que hacen las bombas que mantienen constante los flujos de agua en un circuito cerrado.

El esquema del mecanismo más habitual de los motores biológicos es el de la membrana de lípido que separa medios de diferente energía libre, o diferente potencial electroquímico. Estos gradientes se producen por la acción equivalente a la de las bombas hidráulicas que ahora son proteínas que actúan como canales selectivos y son capaces de bombear contra el gradiente electroquímico algunos iones de modo que el gradiente se mantiene aún en presencia de corrientes espontáneas que tienden a anularlo. Este bombeo, contra-gradiente, se realiza a expensas de la energía química liberada en la descomposición controlada de las moléculas de azúcar y/o grasas. La descomposición está gobernada por la acción de las enzimas que aceleran las cinéticas y acoplan las reacciones de modo que la energía de los electrones liberados por la oxidación sea útil para realizar el trabajo de bombear iones en las proteínas de membrana correspondientes.

Toda esta argumentación deja entrever que un sistema vivo no solo es un sistema termodinámico en interacción con el medio sino que además se encuentra muy separado del equilibrio y que no se acerca a él hasta su muerte.

Un sistema biológico, como es el formado por los dos subsistemas: medio extracelular y citoplasma está sometido a presión y temperatura constantes. Por esta razón el equilibrio del sistema formado por el sistema biológico más su entorno se corresponde con el estado de entropía máxima y coincide con el de energía libre mínima del sistema biológico. La energía libre,  $G$ , de una disolución iónica de  $v$  moles de un solo componente puede escribirse (Ver Apéndice II) como

$$G(v) = vg \quad [8]$$

Donde  $g$  es la energía libre por mol que depende de la temperatura y  $C$  la concentración molar:

$$g = g_0 + RT \ln [C] \quad [9]$$

Siendo  $g_0$  la energía libre estándar molar que es la de un mol de esta componente a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Como la energía libre,  $G$ , de los dos subsistemas biológicos es la suma de las de cada uno de ellos, resulta

$$G = v_1 g_1 + v_2 g_2 \quad [10]$$

Es obvio que al ser  $v_1 + v_2$  constante,  $G$  es mínimo, ó  $dG = 0$ , cuando se verifica  $g_1 = g_2$  lo que de acuerdo con (9) significa que

$$g_{01} + RT \ln[C_1] = g_{02} + RT \ln[C_2] \quad [11]$$

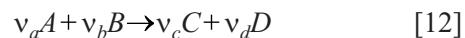
La expresión (11) pone explícitamente de manifiesto como la presencia de un gradiente de temperaturas, de presiones o de concentraciones respecto a sus valores de equilibrio genera un flujo de calor, de volumen o de materia, respectivamente, para recuperar la configuración de equilibrio.

### *El mantenimiento de las reacciones químicas básicas para el ciclo biológico: Reacciones acopladas*

Los procesos físico-químicos que constituyen la actividad que llamamos vivir son fundamentalmente reacciones químicas acopladas y aceleradas por catalizadores específicos llamados enzimas que permiten continuamente construir y deconstruir moléculas. Como resultado de esta actividad sin reposo, la energía liberada de los alimentos se transforma en trabajo y calor que se transmite al medio ambiente. El alimento que contiene moléculas de alta energía y baja entropía se transforma en el trabajo necesario para vivir y calor que se entrega al medio con alta entropía. En definitiva, la actividad vital es un proceso que aumenta la entropía, de modo que vivir es una actividad productora de entropía.

En el libro, de Albert L. Lehninger, "Bioenergetics" se contemplan dos reacciones como básicas para el balance energético de los seres vivos mas evolucionados: la formación de glucosa a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en la fotosíntesis y la oxidación de la glucosa en la respiración.

En una reacción química que tiene lugar a presión y temperatura constante existe una proporción de equilibrio de las concentraciones de las sustancias reactivos. Si la reacción se describe por la siguiente expresión



donde  $v_j$  es el número de moles de la sustancia  $J$  que participan en la reacción, el equilibrio se alcanza cuando la energía libre total de los dos miembros de la reacción son iguales. La energía libre de cada uno de los cuatro reactivos puede escribirse como:

$$g(v_j J) = v_j (g_{0,j} + RT \ln[J]) \quad [13]$$

donde  $g_{0,j}$  es la energía molar estándar de formación de la molécula  $J$  que está tabulada y, en un gas ideal, la concentración  $[J]$  sería su presión parcial  $p_j/p$ .

Es fácil verificar que en el equilibrio se cumple:

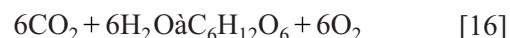
$$\frac{[C]^{v_c} [D]^{v_d}}{[A]^{v_a} [B]^{v_b}} = \exp \left[ \frac{-\Delta G_0}{RT} \right] \quad [14]$$

Siendo  $-\Delta G_0$  la diferencia de energía libre estándar entre los reactivos y los productos de la reacción, esto es:

$$-\Delta G_0 = (v_a g_{0a} + v_b g_{0b}) - (v_c g_{0c} + v_d g_{0d}) \quad [15]$$

En el equilibrio termodinámico las concentraciones de las sustancias participantes en la reacción alcanzan un valor constante y precisamente el dado por la condición de equilibrio.

La síntesis de la glucosa se describe por la reacción



El  $\Delta G_0$  es de 686 Kcal/mol. Esta reacción no se puede desencadenar espontáneamente en un sistema en contacto con un foco térmico ya que el aumento de su energía libre supondría un aumento de la entropía del sistema total. Es, por tanto una reacción endoenergética que requiere un aporte de energía, que es suministrado por los fotones de la radiación solar mediante la labor catalizadora de la clorofila. Una vez formada la molécula el exceso de energía se acumula en sus enlaces químicos. La molécula es parcialmente estable porque para oxidarse requiere vencer una barrera de

potencial que en el caso de la leña de la chimenea es superada por la cerilla que inicia la ignición.

#### La oxidación de la glucosa



tiene lugar en los organismos superiores, y a diferencia de la oxidación de la leña de la chimenea, se lleva a cabo a lo largo de múltiples etapas de modo que la energía liberada en cada una de ellas está regulada y puede utilizarse para generar una corriente de electrones y un bombeo de protones hacia fuera de la membrana mitocondrial. El proceso multi-etapa se aproxima a un proceso reversible ideal y su capacidad de generar trabajo útil aumenta para la misma variación de energía libre como ilustra la relación [6]. De este modo, se disminuye notablemente la producción de calor y se genera energía ordenada en forma de gradiente de concentración de protones a través de la membrana. Este gradiente es aprovechado para producir un flujo de protones que atraviesa las proteínas selectivas de la membrana y produce un trabajo de rotación de la configuración de la proteína que se utiliza para formar ATP a partir de ADP. La forma universal de energía versátil para producir trabajo y reacciones acopladas, en las que existen etapas de incremento positivo de energía libre, es como ya se ha explicado la molécula de ATP.

La historia de la adenosina trifosfato, ATP, data de 1930 cuando se descubrió en extractos de ácido de tejido muscular. Aunque inicialmente se pensó que solo existía en los músculos pronto se observó que su presencia estaba generalizada en todo tipo de células de animales, plantas y microbios. Como vimos más arriba, su importancia radica que al estar en una posición intermedia de la escala sirve de transportador de energía química entre los compuestos de alta energía y los de baja. Puede, por tanto ceder y absorber energía química, actuando como moneda universal. Una de sus aplicaciones como transportador energético es la de generar reacciones que puedan acoplarse a otra endo-energética para hacerla posible. Como ejemplo paradigmático de una reacción endo-energética importante en la actividad celular puede servir la formación de sacarosa a partir de sus bloques constitutivos glucosa y fructosa que produce un aumento de energía libre de 5.5Kcal/mol. En algunas células esta reacción, imposible de generarse espontáneamente, se lleva a cabo de la forma secuencial siguiente

- 1)  $\text{ATP} + \text{glucosa} \rightarrow \text{ADP} + \text{glucosa 1-fosfato}$ , con  $\Delta G_1 = -7\text{Kcal/mol}$  [18]  
 2)  $\text{glucosa 1-fosfato} + \text{fructosa} \rightarrow \text{sacarosa} + \text{fosfato}$ , con  $\Delta G_2 = 5.5 \text{ Kcal/mol}$

Suma:  $\text{ATP} + \text{glucosa} + \text{fructosa} \rightarrow \text{sacarosa} + \text{fosfato}$ ,  $\Delta G = -1.5 \text{ Kcal/mol}$ . [19]

En este ejemplo se observa como la acción del ATP es la de una bomba capaz de vencer la barrera puesta por una energía libre positiva utilizando su hidrólisis como fuente de la energía de bombeo. Recordemos que una persona convierte diariamente aproximadamente sesenta kilos de ADP en ATP.

#### IV.a. La termodinámica de los procesos irreversibles y la función de disipación

Hemos visto como los seres vivos se caracterizan por su capacidad para establecer procesos continuos de transformación de energía, para lo que absorben y emiten materia, como oxígeno y  $\text{CO}_2$ , alimentos y excrementos. También sabemos que estos procesos se mantienen debido a la permanencia de gradientes de concentración a través de las membranas biológicas y de gradientes térmicos entre la materia viva y su entorno. El mantenimiento de los gradientes requiere un gasto de energía que es suplido por la energía química de los alimentos posteriormente liberada en procesos que como la respiración se aproximan al ideal de reversibilidad, con rendimientos del orden del 80%.

Desde esta perspectiva parece que la vida se mantiene gracias a su actividad incessante que define un estado en que permanecen constantes algunas variables macroscópicas, como la temperatura o la energía interna media, pero que no es un estado de equilibrio. Cuando a lo largo de un alambre se mantiene una diferencia de potencial constante es recorrido por una corriente eléctrica constante. El paso de la corriente desprende calor que es suministrado por la energía de la batería. Si no existe resistencia eléctrica en el alambre, como sucedería en un alambre superconductor, la batería podría desconectarse permaneciendo la corriente. El ejemplo de la corriente sirve para introducir el concepto de estado estacionario. En él se suministra energía continuamente al alambre para que permanezca constante la intensidad y se disipe calor. La

energía de la batería se convierte en energía degradada o entropía cedida al medio. Sin resistencia eléctrica, la energía dada inicialmente por la batería para establecer la corriente se almacena en el campo magnético que crea la corriente y puede recuperarse al anular la corriente. Cuando externamente se crea un gradiente próximo a las condiciones de equilibrio del sistema y se interrumpe la acción aparecen flujos restauradores lineales, esto es proporcionales al gradiente. La ley de Joule, la de Fick, la de Hooke son ejemplos de fuerzas lineales con la desviación del equilibrio sea ésta eléctrica, térmica o mecánica.

Por ejemplo una desviación pequeña de las concentraciones de equilibrio a ambos lados de una membrana genera un proceso irreversible de aproximación al equilibrio.. Según [10], un traspaso reversible de  $dV$  moles genera una variación de energía libre:

$$dG = -(dV_2)g_1 + (dV_2)g_2 = (-\Delta g)dV \quad [20]$$

Si el sistema está cerrado y a  $T$  y  $p$  constantes, la variación de energía libre solo puede generar entropía interna positiva según (6).

$$-(dG)_{T,p} = Td_iS = (\Delta g)dV \quad [21]$$

El ritmo al que el sistema en su proceso de aproximación al equilibrio disipa entropía es

$$\Phi = \frac{Td_iS}{dt} = \frac{\Delta g dV}{dt} = \frac{-dG}{dt} \quad [22]$$

La función  $\Phi$  fue denominada por Lord Rayleigh función de disipación y puede expresarse con generalidad como producto de los flujos de las propiedades extensivas (calor, materia, carga eléctrica) por sus fuerzas o gradientes de magnitudes intensivas conjugadas respectivas (temperatura, concentración o potencial eléctrico).

Desde la perspectiva de la termodinámica de procesos irreversibles podemos definir el estado de equilibrio como aquel en que se anulan todos los flujos de sus magnitudes extensivas. Tanto en la biosfera como en cualquier organismo vivo no existen estados de equilibrio sino estados de flujos constantes que se conocen como estados estacionarios (Ver Apéndice II). El estado estacionario tiene algunas características

similares a las de los estados de equilibrio siendo la más importante la tendencia a recuperar su carácter estacionario cuando se le desvía ligeramente de él, esto es: presentan estabilidad. Sin embargo, son estados generados por procesos irreversibles y, por tanto, generan continuamente entropía.

Si en un sistema todas las fuerzas pudieran variar libremente se inducirían, desde cualquier situación inicial, los procesos irreversibles tendentes a alcanzar el equilibrio. Pero si algunas fuerzas se mantienen externamente constantes y las restantes permanecen libres el sistema evoluciona hacia un estado estacionario. En este estado los flujos conjugados de las fuerzas libres se anulan y los de las fuerzas restringidas permanecen constantes. Es importante observar que en el límite de desviaciones pequeñas del equilibrio, en el que los flujos son proporcionales a las fuerzas, el estado estacionario se caracteriza porque en él las fuerzas libres toman los valores que minimizan la disipación de entropía. Debido a la linealidad, la derivada de la disipación respecto a las fuerzas son sus flujos conjugados que en el caso de las fuerzas libres son nulos, como indicó Prigogine en 1947. Una discusión accesible y precisa de toda esta fenomenología se encuentra en el libro de Jesús Vázquez, "Biofísica: Principios Fundamentales".

La función de disipación en las reacciones químicas mide el ritmo de generación de entropía durante el avance de la reacción irreversible en un sistema cerrado. Si definimos la afinidad química de la reacción (12) como

$$A = (v_a g_{0A} + v_b g_{0B}) - (v_c g_{0C} + v_d g_{0D}) \quad [23]$$

y teniendo en cuenta que la variación del número de moles de reactivos y productos que tiene lugar durante la reacción no puede ser arbitraria, sino que debe cumplir:  $dV_i = v_i d\xi$ , donde  $\xi$  se conoce como avance de la reacción; la variación de energía libre puede expresarse en función de A y  $\xi$  como

$$dG = (dv_a)g_{0A} + (dv_b)g_{0B} - (dv_c)g_{0C} - (dv_d)g_{0D} = Ad\xi \quad [24]$$

Por lo que la función de disipación se expresa como

$$\Phi = \frac{Ad\xi}{dt}.$$

En las reacciones bioquímicas como, por ejemplo la oxidación de la glucosa en la respiración, parte de la energía libre proveniente del enlace de la molécula del reaccionante, se pierde en forma de calor pero parte también se mantiene como energía libre en forma de gradiente de protones. Toda la energía libre se disipa en entropía si el sistema es cerrado y no puede producir trabajo, que lógicamente no es el caso de las reacciones bioquímicas.

#### IV.b. Balance de energía, masa y entropía en sistemas abiertos

A lo largo de estas líneas se ha venido considerando que la condición natural a la que se encuentra sometida la biosfera consiste en la llegada constante de energía libre. El origen del flujo de energía libre que nos baña es el gradiente térmico existente entre la superficie del Sol, 6000K, y la Tierra 285K. En un sistema abierto como la biosfera o la célula existen flujos continuos de energía y materia. Todos estos flujos tienen su origen en la energía que nos llega del Sol. Es muy importante, no obstante, resaltar que estando todos los sistemas de interés separados de su estado de equilibrio su descripción aproximada mediante los principios de la termodinámica del equilibrio es sorprendentemente adecuada en primer orden. La razón es la existencia de dominios de estos sistemas que pueden considerarse en equilibrio. El tamaño de estos dominios es el requerido para que se pueda definir en ellos la temperatura. Deben, por tanto, contener un número de partículas al que corresponda un ritmo de colisiones suficiente para termalizarse. De este modo se pueden definir unas variables intensivas que serán funciones de la posición, así como una densidad de volumen de las variables extensivas.

Comenzaremos, siguiendo a Prigogine, por estimar el balance de concentración de un sistema abierto que contiene diferentes especies moleculares. De acuerdo con la ecuación de continuidad la variación temporal de la densidad de una especie, esto es de su concentración en un punto, será debida a la concentración que en la unidad de tiempo alcanza a ese punto desde el exterior más la concentración que se crea en ese punto también en la unidad de tiempo. La creación de una especie molecular en un punto solo puede ser debida a reacciones químicas entre cuyos productos resultantes

se encuentre esa especie; del mismo modo la disminución de su concentración será debida a las reacciones químicas que contienen a ese tipo de molécula como reactivo. Si llamamos  $n_k$  a la concentración molar de la especie k, en el punto genérico de coordenadas r, y llamamos  $V_k$  al vector velocidad promedio de ellas, debe verificarse

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla n_k V_k + P[n_k] \quad [25]$$

El término de la divergencia describe la influencia en la concentración de la diferencia de las moléculas que por unidad de tiempo entran y salen en el elemento diferencial de volumen que forma el entorno de r, mientras que  $P[n_k]$  tiene en cuenta el aumento o disminución, por unidad de tiempo, de la concentración por las reacciones químicas.

El flujo de convección se corresponde con el movimiento del centro de masas de todas las moléculas de todas las especies existentes

$$V = \frac{\sum_k n_k m_k V_k}{\sum n_k m_k} \quad [26]$$

Mientras que el movimiento de un especie respecto al centro de masas de todas ellas describe la difusión mediante la densidad de corriente de difusión definida como

$$J_k = n_k (V_k - V) \quad [27]$$

Si existen  $j$  reacciones posibles en las que las moléculas de tipo  $k$  actúan como reaccionantes o productos,  $P[n_k]$ , puede expresarse como

$$P[n_k] = \sum_j v_{jk} V_j^* \quad [28]$$

Donde  $v_{jk}$  es el número de moléculas, con signo más si es reactivo y con signo menos si es producto, de la especie  $k$  que intervienen la ecuación de la reacción j-ésima y  $V_j^* = \frac{1}{V'} \frac{d\xi}{dt}$  es la velocidad de esa reacción.  $V'$  el volumen y el avance de la reacción definido en (25).

La ecuación de continuidad resulta entonces:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla J_k - \nabla n_k V_k + \sum_j v_{jk} V^* \quad [29]$$

Pasemos ahora a escribir el balance de energía en un sistema abierto. La energía total, si prescindimos del término de convección, puede expresarse como suma de la energía cinética de difusión y de la energía interna,  $u$ , que contiene la energía cinética de todas las moléculas y las potenciales.

$$E = \frac{1}{2} \sum_k n_k m_k (V_k - V)^2 + u \quad [30]$$

La ecuación de continuidad no puede contener un término de creación local de energía, por lo que se limita a dos términos:  $\frac{\partial E}{\partial t} + \nabla J_E = 0$ . La energía interna  $u$  puede variar en el tiempo porque varíe la temperatura  $T$  o la concentración, por lo que, teniendo en cuenta [29] y [30] puede escribirse:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial t} &= C_v \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_{k,j} u_k v_{j,k} V_k + \sum_k J_k (\nabla u_k) - \\ &\quad \sum_k \nabla (u_k J_k) + \frac{\partial}{\partial t} B^* = \nabla J_E \end{aligned} \quad [31]$$

Donde  $B^*$  es la energía cinética de difusión o primer término de [30].

De [31] se obtiene

$$J_E = J_q + \sum_k u_k J_k \quad [32]$$

Siendo:

$$-\nabla J_q = C_v \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_{k,j} u_k v_{j,k} V_k + \sum_k J_k (\nabla u_k) + \frac{\partial}{\partial t} B^*$$

El calor que entra a un elemento de volumen que rodea al punto  $r$  es debido al aumento de temperatura, al calor desprendido por las reacciones químicas, al flujo de especie  $k$  si existe un gradiente de  $u_k$  y a la disipación de energía cinética de difusión..

[31] puede también escribirse como

$$-\nabla J_E = \frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial B^*}{\partial t} =_E -\nabla J_q - \nabla \sum_k u_k J_k \quad [33]$$

Que conduce a

$$-\frac{\partial B^*}{\partial t} =_E \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla J_q + \nabla \sum_k u_k J_k = \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla J_u \quad [34]$$

$$\text{Con: } J_u = J_q + \sum_k u_k J_k$$

Una vez calculados los balances de energía y concentración podemos estimar el balance de entropía.

En un sistema la producción de entropía es siempre positiva,  $d_i S > 0$ , pero si subdividimos el sistema en elementos de volumen,  $1, 2, \dots, k$ .. debe verificarse:

$$d_i S = \sum_k d_i S^k \quad [35]$$

Con  $d_i S^k > 0$  para todo  $k$ . La densidad de entropía  $s(x,t)$  permite definir dos componentes locales, análogamente a como es usual con la entropía total,  $ds = d_s + d_e s$ , con  $d_s > 0$ . Podemos definir la producción de entropía local como

$$\sigma(x,T) = \frac{d_i S}{dt} > 0 \quad [36]$$

Siendo la producción total de entropía

$$\frac{d_i S}{dt} = \int \sigma(x,t) dV \quad [37]$$

La ecuación de continuidad de la entropía que determina su balance local es:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla J_s = \sigma \quad [38]$$

La relación de Gibbs local,

$$T ds = du - \sum_k \mu_k d n_k$$

permite escribir a partir de [29] y de [34], con  $B^* = 0$  y algunas manipulaciones sencillas:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \left( \frac{J_u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k J_k}{T} \right) = J_u \nabla \frac{1}{T} - \sum_k J_k \nabla \frac{\mu_k}{T} + \sum_j \frac{A_j V_j}{T} \quad [39]$$

La comparación de [38] y [39] muestra inmediatamente el valor de  $J_s$  y de  $\sigma$ . Nótese que al ser  $J_s$  la suma interior al paréntesis del primer miembro de [39], pude reescribirse como

$$J_s = \left( \frac{J_q}{T} + \sum_k \frac{u_k - \mu_k}{T} J_k \right) = \left( \frac{J_q}{T} + \sum_k s_k J_k \right) \quad [40]$$

Como sucedía con la corriente de energía, la corriente de entropía también tiene dos términos uno debido al flujo de calor y otro al flujo de materia.

Los gradientes de temperatura, potencial químico y la afinidad que es en definitiva un gradiente químico de energía libre generan, según la descripción cuantitativa dada por [39], la producción de entropía local. La producción de entropía a la luz de [39] puede expresarse como

$$\sigma = \sum_{\alpha} F_{\alpha} J_{\alpha} \quad [41]$$

La producción local de entropía puede expresarse como una suma de los productos de los gradientes de las variables extensivas por sus fuerzas conjugadas. Por ejemplo, la fuerza  $\nabla \frac{1}{T}$  induce un flujo  $J_u$ , la fuerza  $A_j$  genera el flujo correspondiente a la reacción química j-ésima que procede con velocidad  $V_j$ .

La producción local de entropía solo se anula al anularse los gradientes que aparecen en [39], lo que equivaldría a la reversibilidad de la transformación. Como hemos visto en procesos poco alejados del equilibrio, que corresponden a gradientes pequeños, las relaciones entre fuerzas y flujos son lineales de modo que en ausencia de gradientes no existen flujos y por tanto resulta imposible hacer realidad cualquier tipo de transformación reversible.

## V. CONSIDERACIONES FINALES SOBRE LOS RITMOS TEMPORALES DE LA EVOLUCIÓN Y EL PROGRESO

Estableciendo un paralelismo formal entre algunas revoluciones importantes para el orden económico mundial: Neolítico hace 10 mil años y Revolución Industrial hace 250 años y las revoluciones importantes para la vida: aparición de la célula eucariota hace 2500 millones de años y la explosión del Cámbrico hace 600 millones de años, nos asomamos al abismo existente entre los ritmos temporales característicos de la evolución cultural y de la evolución natural. En ambos casos la tendencia que las dinamiza está orientada a conseguir una utilización de la luz del sol que deteriore lo menos posible la información que contiene. Para ello en los dos ámbitos se ha generado un pro-

ceso de aumento de la complejidad. De hecho la información es un ingrediente estrechamente asociado a ambos tipos de evolución. La información genética que permite la ordenación de aminoácidos y las interacciones celulares o la información entre moléculas biológicas que gobierna la acción de las enzimas en el ámbito genético se corresponden con los alfabetos, las lenguas, el solfeo, la imprenta e Internet del ámbito cultural y que tan indisolublemente unidos al progreso han estado durante toda la historia del hombre.

En todos los organismos terrestres la información se transmite entre generaciones mediante el código genético. La evolución genética tiene lugar a través de la selección natural que actúa sobre las modificaciones del código. En la evolución cultural la información entre generaciones se transmite por medio del lenguaje. Este segundo medio de información nos supone enormes ventajas evolutivas. Mientras los cambios genéticos son aleatorios y lentos los cambios culturales son rápidos y persiguen un objetivo. Por ejemplo, cuando nuestros antepasados decidieron salir de África y expandirse por Europa y Asia no se adaptaron al clima frío por transformaciones genéticas que indujeran crecimiento de piel gruesa, vello o plumas sino que directamente inventaron la ropa.

La información, por tanto, en el caso de los humanos tiene una doble naturaleza en lo que respecta a su origen. No debemos olvidar que una propiedad de la información es la tendencia a su conservación y transmisión por parte de los sistemas que la almacenan. Todos poseemos una información genética que debido al ritmo de la evolución es muy parecida a la que tuvieron nuestros antepasados del Neolítico, por ejemplo. Esta información estuvo filtrada por la selección natural durante miles de millones de años. Con estos datos nacemos y vivimos sin que apenas sufran alteraciones profundas. Al mismo tiempo almacenamos progresivamente la información cultural de nuestra época que a diferencia de la genética cambia a un ritmo tan rápido que alcanza a modificarse notablemente incluso durante la duración de la vida individual.

De modo análogo al caso de la Revolución Industrial que marca el hito histórico de cruce de la economía darwiniana y la economía cultural, la edad temprana en la que el niño empieza a hablar una lengua concreta marca la transición entre una vida darwi-

niana y una vida cultural. La influencia en nuestros actos de la información genética, aunque imborrable, pierde progresivamente peso frente a la influencia de la cultura. La facilidad que tiene los niños para aprender cualquier lengua, hecho que ya fascinó a Darwin, muestra inequívocamente algo impreso en los genes, la lengua particular que se aprende, por el contrario, es información cultural. En ese momento del aprendizaje se combinan ambos tipos de información y a partir de entonces la información cultural, por la rapidez de su dinámica, irá superponiéndose y aventajando progresivamente a la información genética.

Parece poco sorprendente que si las condiciones iniciales de cualquier proceso son relevantes el hecho de que contemos con dos fuentes de información con ritmos de evolución tan extremadamente distantes puede generar en nuestro comportamiento todo tipo de reacciones que, por usar un lenguaje muy utilizado a lo largo de estas líneas, pudiéramos con moderación calificar de alejadas del equilibrio. Las tendencias tribales, las pasiones tan poco razonables que mueven arrolladoramente nuestra voluntad en muchas ocasiones, los celos y las envidias constituyen todo un, moralmente poco edificante, conjunto de características que quizás podrían estar muy profundamente ancladas en nuestros genes desde miles de millones de años. Todos estos vergonzantes comportamientos tuvieron en su día capacidad de facilitar la adaptación al medio. Por el contrario, el descubrimiento de la imprenta y de la máquina de vapor, la invención de la democracia, el hallazgo de la universalidad de los problemas humanos, la búsqueda de solidaridad y sobre todo el descubrimiento y el uso del método científico podrían representar el fruto del progreso inducido por el cerebro. La trágica divergencia de las normativas que nos dictan ambos tipos de información no necesita glosa, por obvia.

Aunque nuestra información genética se resiste a armonizarse con la adquirida por la actividad cerebral no estamos abocados a un pesimismo total. La historia de la ciencia cuenta con excelentes ejemplos de ética que no necesitan ser buscados con excesivo detenimiento. Baste, para cerrar estas líneas recordar los casos de tres científicos cuyos descubrimientos están en el corazón mismo de lo que aquí hemos tratado. Carnot quien como dijimos publicó su magna obra en unas separatas que él mismo se costeó fue elegante-

mente reivindicado por Clapeyron y lord Kelvin quienes descubrieron la importancia de sus descubrimientos y los comunicaron a la sociedad científica. Los trabajos de Mendel que pueden considerarse la base de la genética fueron presentados en las reuniones de la Sociedad de Historia Natural de Brünn en 1866. Honra al holandés Hugo de Vries que al descubrir, en 1900, que sus plantas presentaban un comportamiento análogo al hallado por Mendel, fuera capaz de encontrar la referencia de éste y citarle como el auténtico descubridor de las reglas de transmisión de caracteres y concluir modestamente que sus resultados confirmaban los hallazgos de Mendel.

Josiah Willard Gibbs, contribuyó con máxima relevancia a la fundamentación de la termodinámica teórica. Doctorado por la Universidad de Yale en 1863, tras viajar por Europa, obtuvo la cátedra de Física Matemática de la misma Universidad en 1871. Autor de dos trabajos históricos, *Métodos gráficos en termodinámica de fluidos* y *Sobre el equilibrio de sustancias heterogéneas*, de importancia trascendental para la posterior evolución de la física y la química modernas, los publicó durante 1875 y 1876, en la poco difundida revista *Transaction of the Connecticut Academy of Sciences*. Los editores que reconocieron honestamente no entender el texto de Gibbs, lo publicaron basados exclusivamente en la confianza que les merecía el prestigio del autor. Posteriormente tanto el químico y filósofo alemán Friedrich Wilhelm Ostwald como el científico francés Louis-Henry Le Chatelier leyeron los trabajos de Gibbss y comprendiendo la riqueza e importancia de su contenido los tradujeron al alemán y al francés, respectivamente, contribuyendo a diseminarlo definitivamente entre la comunidad científica.

La cultura basada principalmente en el conocimiento científico e inicialmente en sus rudimentos, nos enseñó desde la temprana edad de la evolución la inexorable noticia de que teníamos que morir. Hoy sabemos que la vida al constituir un conjunto de transformaciones energéticas que disipan entropía al exterior conllevará un final anticipado de la biosfera y que mientras aumente el número de seres humanos y sus actividades tecnológicas a lo más que podemos aspirar es a disminuir el ritmo del inevitable y acelerado deterioro medio-ambiental. Como sucede con la termodinámica, sin duda una de las obras colectivas más bellas realizadas por el cerebro humano, la comprensión de

esta terrible tensión entre información genética e información cultural aparece para nosotros como un problema de enorme dificultad de tratamiento. Entrever su existencia y estimar adecuadamente su importancia puede por ahora ser suficiente.

He dicho

## APENDICE I

### TERMODINÁMICA DE LA RADIACIÓN

La función de onda  $\Psi$  que describe el estado de  $n$  bosones distribuidos en los órbitales  $\varphi_i(x)$ , por ejemplo fotones, debe ser simétrica. Por tanto, puede escribirse como

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \varphi_a(x_1) \varphi_b(x_2) \dots \varphi_y(x_n).$$

La probabilidad de encontrar a los  $n$  bosones juntos en  $x_i=0$ , viene dada por

$$P_n = \Psi \Psi^* = n! |\varphi_a(0) \varphi_b(0) \dots \varphi_y(0)|^2.$$

Resulta obvio que probabilidad de encontrar  $n+1$  bosones en el mismo estado es  $P_{n+1} = (n+1) P_n \varphi_z(0)^2$ , lo que es sorprendente desde un punto de vista clásico en el que la probabilidad vendría dada por el producto de las probabilidades de ambos sucesos, esto es por  $P_{n+1} = P_n \varphi_z(0)^2$ .

Supongamos que en un cuerpo negro existen dos estados con energías respectivas  $E_a$  y  $E_b$ , con  $E_a > E_b$ . El número de fotones que existen en equilibrio termodinámico puede obtenerse considerando que en esta situación el número de fotones emitidos por el nivel de mayor energía debe ser igual al de fotones absorbidos por el nivel de menor energía. Si llamamos  $W_e$  a la probabilidad de que un fotón sea emitido por el nivel superior basta multiplicar por el número de átomos que pueblan este nivel, que a temperatura  $T$  es proporcional a

$$\exp \frac{-E_a}{kT}$$

para obtener el número de fotones emitidos. Del mismo modo el producto de la probabilidad de absorción por la probabilidad de ocupación del nivel inferior nos

suministra el número de fotones absorbidos, igualando ambos números obtenemos:

$$W_e \exp \frac{-E_a}{kT} = W_a \exp \frac{-E_b}{kT} \quad [A-1]$$

Si llamamos  $n$  al número de fotones que existen en el equilibrio, podemos hacer uso de las consideraciones previas para observar que mientras  $W_a$  es proporcional a  $n$ ,  $W_e$  es proporcional a  $n+1$ . Consecuentemente, el número de fotones de frecuencia

$$\omega = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$$

será

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \quad [A-2]$$

Una vez que conocemos el numero de fotones de frecuencia  $\omega$  en equilibrio podemos dilucidar los que existen en equilibrio entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ . El número de microestados fotónicos con energía está degenerado por la orientación del momento lineal  $p = \frac{\hbar\omega}{c}$  que puede ser cualquiera de la esfera de superficie unidad. El número de microestados con frecuencia comprendida entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$  es  $f(\omega)d\omega$ ,

$$f(\omega)d\omega = 2 \frac{V 4\pi \left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 \frac{\hbar}{c} d\omega}{h^3} = \frac{V \omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \quad [A-3]$$

Multiplicado este número por el número de fotones en un microestado concreto y multiplicando por la energía de un fotón,  $\hbar\omega$ , obtenemos finalmente la densidad de energía de los fotones dentro del rango  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ , que por unidad de volumen resulta

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 [\exp(\beta \hbar\omega) - 1]} \quad [A-4]$$

Donde  $\beta = \frac{1}{kT}$ . La expresión de es conocida como la ley de la radiación de Planck. Resultando  $u(T)$  la integral desde 0 a infinito de  $u(\omega, T)d\omega$ .

Dentro de la teoría clásica resulta obvio que la radiación al interaccionar con la materia y comunicar energía y momento debe transportar energía y momen-

to. Utilizando el concepto de fotón se puede fácilmente inferir que la radiación contenida en una caja de volumen  $V$  ejerce una presión sobre sus paredes. El momento comunicado a la unidad de área de pared por unidad de tiempo es

$$p(\omega) = \frac{n(\omega)c}{6} \frac{2\hbar\omega}{c} = \frac{n(\omega)\hbar\omega}{3} = \frac{u(\omega)}{3} \quad [\text{A-5}]$$

Integrando para todas las frecuencias obtenemos finalmente:

$$P = \frac{u(T)}{3} \quad [\text{A-6}]$$

En el equilibrio termodinámico la densidad de energía de la radiación solo depende de la temperatura de la materia,  $T$ , ya que no puede variar el equilibrio por la introducción de una nueva sustancia. Un cuerpo en equilibrio térmico con la radiación emite y absorbe continuamente energía de la radiación. Se define intensidad  $I(\omega)$  como la energía que incide sobre un elemento de superficie  $ds'$  debida a la radiación que proviene de un ángulo sólido  $d\Omega$  que forma un ángulo  $\theta$  con la normal a  $ds'$ . Es fácil comprobar que se verifica:

$$u(\omega) = \frac{4\pi I(\omega)}{c} \quad [\text{A-7}]$$

La emisividad de un cuerpo,  $e_k(\omega, T)$ , es la intensidad de radiación que emite el cuerpo entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$  y la absorbancia,  $a_k(\omega, T)$ , es la intensidad de radiación que absorbe un cuerpo entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ . Kirchoff dedujo que la relación entre emisividad y absorbancia debe ser independiente del cuerpo y ajustarse al balance energético:

$$\frac{e_k(\omega, T)}{a_k(\omega, T)} = I(\omega, T) \quad [\text{A-8}]$$

En el caso de un cuerpo negro  $a_k(\omega, T) = 1$ .

Al depender  $u$  exclusivamente de la temperatura, la energía total de la radiación,  $E$ , contenida en un volumen  $V$  es

$$E = Vu(T) \quad [\text{A-9}]$$

A diferencia de un gas ideal el gas de fotones a temperatura constante aumenta su energía según se expande ya que el calor que debe suplirse al sistema para mantener la temperatura es más radiación que deja la densidad de energía constante. En el caso de los gases ideales la expansión isoterma preserva la constancia de la energía interna.

La variación de entropía debida al flujo de calor que mantiene la densidad de energía de los fotones constante es

$$d_e S = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + pdV}{T} \quad [\text{A-10}]$$

De la relación de Helmholtz,  $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$ , se obtiene

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right) \right)_V \quad [\text{A-11}]$$

Que a partir de [A-6] y [A-9] conduce a

$$4u(T) = T \frac{\partial u}{\partial T} \quad \text{que equivale a } u(T) = \beta^* T^4 \quad [\text{A-12}]$$

que constituye la ley de Stephan Boltzmann, siendo  $\beta^* = 7.6 \cdot 10^{-16} J \cdot m^{-3} \cdot K^{-4}$  que corresponde a una densidad de 4.72 eV por litro a 1 K. La densidad de energía puede expresarse como el número de fotones por unidad de volumen multiplicado por la energía media de los fotones. Si la energía media de un fotón es proporcional a  $T$  la ley de Stephan-Boltzmann nos sugiere que el número de fotones en la unidad de volumen es proporcional a  $T^3$ .

La presión de la radiación puede escribirse como

$$p(T) = \frac{\beta^* T^4}{3},$$

que a temperatura ambiente es pequeña, pero en el interior de una estrella a  $10^7 K$  es de  $2.5 \cdot 10^{12} Pa$ , es decir de  $2 \cdot 10^7 atm$ .

La variación de entropía de la radiación, según [A-10], es debida al flujo de calor. Considerando que  $E$  depende de  $T$  y  $V$  según [A-9] resulta:

$$dS = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \quad [\text{A-14}]$$

que de acuerdo con los valores de U y p puede escribirse

$$dS = \left( \frac{4}{3} \beta^* T^3 \right) dV + (4\beta^* V T^2) dT \quad [\text{A-15}]$$

Cuya integral permite concluir:

$$S = \frac{4}{3} \beta^* V T^3 \quad [\text{A-16}]$$

Las densidades de energía y de entropía de la radiación son funciones determinadas exclusivamente por la temperatura. El potencial químico de los fotones es por tanto nulo.

En un proceso adiabático la entropía permanece constante. Lo que implica que

$$VT^3 = \text{constante} \quad [\text{A-17}]$$

El efecto de la expansión del Universo sobre la radiación que le llena puede aproximarse por un proceso adiabático. Realmente, durante la evolución se producen procesos irreversibles que generan entropía, pero su efecto sobre la entropía de la radiación es despreciable. La radiación que hoy llena el universo se encuentra a 2.8 K. A partir de [A-17] podemos calcular el valor de T cuando su volumen fuera una fracción cualquiera de su volumen actual. Por ejemplo, cuando la temperatura era de 3000 K, que corresponde al momento en que se produjo la separación del equilibrio entre materia y radiación, el universo tenía un volumen relativo al volumen actual de aproximadamente una mil millonésima.

Finalmente, por su importancia, indicaremos algunos aspectos interesantes de la ley de Wilhelm Wien que indica que el producto de la longitud de onda a la que corresponde el máximo de densidad de energía para una temperatura dada multiplicada por esta temperatura es constante. En concreto, la longitud de onda típica es 0.29 cm dividido por la temperatura absoluta, que equivale a  $T\lambda_{max} = 2.9 \cdot 10^{-3}$  m K. Para obtener este resultado Wien partió de consideraciones termodinámicas basadas en el hecho de que en una compresión adiabática el producto  $VT^3$  permanecía constante. Hemos visto que el número de fotones en la unidad de volumen es proporcional a  $T^3$  lo que indica que la distancia entre fotones es proporcional a  $\frac{1}{T} \propto \lambda_{max}$ .

Consecuentemente la densidad de energía debe variar como

$$T^3 g\left(\frac{T}{\omega}\right) = \omega^3 f\left(\frac{\omega}{T}\right),$$

de acuerdo con [A-3]. Si existe un máximo en esta función debe ser el máximo de la función  $f$ , y por tanto aparecer en  $\frac{\partial f}{\partial T} = \text{constante}$ .

## APENDICE II

### LA ENERGÍA LIBRE Y EL POTENCIAL QUÍMICO

La variación de energía libre de un sistema formado por mezcla de diferentes especies moleculares, gaseosas o diluidas, puede expresarse como

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad [\text{B}^*-1]$$

El potencial químico o energía libre por mol,  $\mu_i = g_i$ , es una función de  $p$ ,  $T$ ,  $n_i$  y del potencial eléctrico  $\phi$ .  $n_i$  es proporcional a la presión parcial  $p_i$  y a la concentración  $c_i$ . Según la ley de los gases ideales

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT.$$

A temperatura y presión constantes se puede escribir:

$$d\mu_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial \phi} d\phi + \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} dn_i \quad [\text{B}^*-2]$$

De la igualdad de las derivadas segundas cruzadas se infiere de [B<sup>-1</sup>]:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial n_i} \quad [\text{B}^*-3]$$

Como  $V = \frac{n_i RT}{p_i}$ , podemos escribir:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = \frac{RT}{p_i} \quad [\text{B}^*-4]$$

Que finalmente conduce por integración a

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_{i0}^0 + z_i F \phi + RT \ln p_i = \\ &= \mu_{i0}^0 + z_i F \phi + RT \ln c_i \end{aligned} \quad [\text{B}^*-5]$$

Donde  $z_i$  es la carga, en unidades de la carga del electrón, de la molécula de tipo  $i$  y  $F$  es la constante de Faraday dada por el producto de la carga del electrón y del número de Avogadro. La constante de integración es la denominada energía libre estándar que se encuentra tabulada para las sustancias de mayor interés químico y bioquímico.

El potencial químico almacenado en un medio en el que coexisten dos tipos de moléculas,  $a$  y  $b$ , que pueden transformarse entre sí químicamente es la diferencia de sus potenciales. Supongamos  $\phi = 0$ , en este caso si la reacción procede espontáneamente se alcanzará una situación de equilibrio cuando el potencial químico (o la afinidad) se anule. Es decir cuando las concentraciones,  $c_i = [i]$ , se ajusten para compensar la diferencia de energías estándar y se verifique:

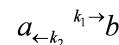
$$\mu_A^0 + RT \ln[a] = \mu_B^0 + RT \ln[b] \quad [\text{B}^* - 6]$$

La diferencia de energías estándar de las moléculas de ATP y ADP es de 7000 cal/mol en el laboratorio, pudiendo alcanzar en la célula valores de 12000 cal/mol. Sin embargo el potencial químico almacenado en los organismos no proviene de esta diferencia significativa de energías estándar sino de la enorme separación del equilibrio de las concentraciones presentes en las células. La molécula de ATP de mayor energía estándar y que en equilibrio debería ser muy minoritaria, se encuentra en el organismo en una concentración promedio de 0.5 a 2.5 mg por cada mililitro de agua celular que corresponde a 200 gr del peso total de una persona adulta. La cantidad de ATP que produce a partir de la oxidación de la glucosa un cuerpo humano es de 70 Kg diarios.. Sin embargo lo mas sorprendente es que el cociente entre las concentraciones de ATP y ADP que debería ser en el equilibrio menor que la unidad es diez ordenes de magnitud superior lo que implica una separación enorme del equilibrio y una eficiencia también gigantesca de la respiración o de la fermentación en los organismos anaerobios. Es precisamente en la enorme cantidad relativa de ATP respecto a la de ADP donde el organismo encuentra el potencial químico necesario para vivir.

### **Energía necesaria para mantener una reacción química en estado estacionario**

Consideraremos la reacción monomolecular reversible según la cual las moléculas  $a$  se convierte en las  $b$

con una constante  $k_1$  y las  $b$  en las  $a$  con constante  $k_2$



La afinidad química de esta reacción es, según [23].  $A = g_a - g_b$ . Donde, de acuerdo con [9],  $g_a$  puede escribirse como  $g_{0a} + RT \ln[a]$  y  $g_b$  como  $g_{0b} + RT \ln[b]$ . Si inicialmente existen unas concentraciones  $[a]_i$  and  $[b]_i$  y se deja que la reacción proceda espontáneamente estas evolucionarán hasta alcanzar sus valores de equilibrio  $[a]_{eq}$  y  $[b]_{eq}$ . En el estado de equilibrio la afinidad se anula y por tanto,

$$A = 0 \Rightarrow g_{0a} + RT \ln[a]_{eq} = g_{0b} + RT \ln[b]_{eq} \quad [\text{B}-1]$$

Que conduce a

$$\frac{[b]_{eq}}{[a]_{eq}} = e^{\frac{-\Delta g_0}{RT}} \quad [\text{B}-2]$$

La condición de equilibrio [B-2] se ha obtenido sin necesidad de información respecto a los procesos cinéticos. En la reacción unimolecular considerada en la que la velocidad es proporcional a la concentración de reactivos y compuestos con constantes  $k_1$  y  $k_2$  el ritmo de variación temporal de las concentraciones viene dado por las relaciones acopladas:

$$\frac{d[a]}{dt} = -k_1[a] + k_2[b] \quad \text{y} \quad \frac{d[b]}{dt} = k_1[a] - k_2[b] \quad [\text{B}-3]$$

El ritmo se anula en el equilibrio que corresponde a

$$\frac{d[a]}{dt} = \frac{d[b]}{dt} = 0,$$

lo que sucede cuando

$$\frac{[b]_{eq}}{[a]_{eq}} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad [\text{B}-4]$$

La energía libre del sistema disminuye con el avance espontáneo,  $d\xi$ , de la reacción a un ritmo

$$-\frac{dG}{dt} = \Delta g \frac{dv}{dt} \quad [\text{B}-5]$$

Donde al ser la reacción monomolecular  $dv (= d\xi)$ , es el número de moles de tipo  $a$  que se convierten en

moles de tipo *b*. Dependiendo del signo de  $\Delta g = g_b - g_a$  son moles de *a* las que se convierten en *b* ( $dv > 0$ ) para  $\Delta g < 0$  o bien moles de *b* se convierten en moles de *a* ( $dv < 0$ ) cuando  $\Delta g > 0$ .

La reacción tiene lugar irreversiblemente y si el sistema puede considerarse cerrado la disminución de energía libre se convierte en entropía interna a un ritmo dado por la relación [22].

Si queremos re establecer al cabo de un cierto tiempo *t* las concentraciones iniciales debemos gastar una energía libre igual a la disminución de energía que había producido la reacción. Si para evolucionar de las concentraciones iniciales a las concentraciones finales se han transformado *v* moles, la energía necesaria para re establecer las concentraciones iniciales será *vΔg*

En las células de los seres vivos existen reacciones en régimen estacionario alejadas del equilibrio. Esto implica que las concentraciones de reactivos y productos se encuentran en una proporción muy distante del valor de *K* definido por la condición de equilibrio [B-2] y [B-4]

$$K = \frac{[b]_{eq}}{[a]_{eq}} = e^{\frac{-\Delta g_0}{RT}} \quad [B-6]$$

Sean  $[a]_{est}$  y  $[b]_{est}$  las concentraciones en el estado estacionario. Se define inmediatamente una constante de estado estacionario  $\Gamma$

$$\Gamma = \frac{[b]_{est}}{[a]_{est}} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad [B-7]$$

Donde  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son las constantes de la reacción estacionaria similares a las constantes  $k_1$  y  $k_2$  de la reacción espontánea.

La energía libre del sistema varía con el ritmo de la reacción como

$$\frac{dG}{dt} = \Delta g \frac{dv}{dt} = A \frac{d\xi}{dt} = \left( g_{0b} - g_{0a} + RT \ln \frac{[b]_{est}}{[a]_{est}} \right) \frac{d\xi}{dt} \quad [B-8]$$

Según [B-1],  $g_{0b} - g_{0a}$  puede escribirse, de acuerdo con [B-6] como

$$g_{0b} - g_{0a} = RT \ln \frac{1}{K},$$

por lo que [B-8] resulta

$$\frac{dG}{dt} = \left( RT \ln \frac{\Gamma}{K} \right) \frac{d\xi}{dt} \quad [B-9]$$

Donde la afinidad para el estado estacionario viene dada por

$$A = \left( RT \ln \frac{\Gamma}{K} \right).$$

El avance de una reacción espontánea por unidad de tiempo verifica, por definición:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{dv_a}{dt} = -\frac{dv_b}{dt} = \text{constante} \quad [B-10]$$

Y solo se anula en equilibrio. En una reacción estacionaria se verifica

$$\frac{dv_a}{dt} = \frac{dv_b}{dt} = 0 \quad [B-11]$$

Esta relación implica que

$$\frac{dv_a}{dt} = -\gamma_1 [a]_{est} + \gamma_2 [b]_{est} = 0 \quad [B-12]$$

Si mantenemos constante las concentraciones la reacción se inicia espontáneamente disminuyendo la energía libre a un ritmo marcado por la velocidad de la reacción:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{dv_a}{dt} = -k_1 [a]_{est} + k_2 [b]_{est} \quad [B-13]$$

Efectivamente, desde el exterior se debe suministrar la energía necesaria para simultáneamente ir reponiendo las moléculas de *a* que se han transformado en *b*. Esta energía es la misma que se habría reducido la energía libre en el proceso espontáneo

De [B-2], [B-3] y [B-7] se obtiene

$$\begin{aligned} k_1 [a]_{eq} &= k_2 [b]_{eq} \\ \gamma_1 [a]_{est} &= \gamma_2 [b]_{est} \end{aligned} \quad [B-14]$$

Siempre existe la libertad de fijar  $\gamma_2 = k_2$  ya que la descripción del proceso estacionario no cambia puesto

que lo único que fija el proceso estacionario son las concentraciones, lo que obliga a mantener el cociente

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

constante. Mientras que como describe [B-3] el multiplicar por un factor común  $k_1$  y  $k_2$  no cambia la constante de equilibrio si que produce un aumento de la velocidad de reacción por el mismo factor. Esta consecuencia no existe en el caso estacionario ya que la velocidad de reacción es siempre nula según expresa [B-12].

Con esta simplificación [B-9] se convierte, a través de [B-13], en

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dt} &= \left( RT \ln \frac{\Gamma}{K} \right) \left( -k_1 [a]_{est} + k_2 [b]_{est} \right) = \\ &= \left( RT \ln \frac{\Gamma}{K} \right) \left( \frac{\Gamma - K}{\Gamma} \right) k_2 [b]_{est} \end{aligned} \quad [\text{B-15}]$$

Que puede expresarse también a partir de [B-14] y considerando  $\gamma_2 = k_2$  como

$$\frac{dG}{dt} = \left( RT \ln \frac{\Gamma}{K} \right) \left( \frac{\Gamma - K}{\Gamma} \right) \gamma_1 [a]_{est} \quad [\text{B-16}]$$

En el apartado I-d) hemos visto como la concentraciones de ATP y ADP en los seres vivos están muy separadas del equilibrio y esto es debido a la eficiencia de la respiración que crea este enorme gradiente químico a costa de la energía almacenada en las moléculas de glucosa oxidadas en los mitocondrias y a través del intermediario gradiente de protones que acciona los nanomotores proteínicos capaces de ensamblar el tercer grupo fosfórico a la molécula de ADP.

## BIBLIOGRAFÍA

La labor de síntesis aquí expuesta ha tenido como fuentes varios libros, algunos de ellos citados a lo largo del texto, se recopila a continuación una lista de los más consultados.

### BIOQUÍMICA Y BIOFÍSICA

**"What is Life"** por Erwin Schrödinger: Dublin Institute for Advanced Studies. Trinity College 1943.  
**"Bioenergetics"** por Albert L. Lehninger. W. A.

Benjamin Inc. 1964.

**"Biofísica: Principios Fundamentales"** por Jesús Vázquez. EYPASA. 1993.

**"Biología Molecular de la Célula"** por Bruce Alberts, Dennis Bray, Julian Lewis, Martin Raff, Keith Roberts y James Watson Ed. Omega 1996.

## EVOLUCIÓN

**"Non Equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy"** por Axel Kleidon y Ralph D. Lorenz. Springer 2010.

**"Le Hasard et la Nécessité"** por Jacques Monod. Editions du Seuil 1978.

**"Information Theory and Evolution"** por John Avery. World Scientific. 2003.

**"La Naturaleza Humana"** por Jesús Mosterín. Espasa-Calpe 2006.

**"Entropy Theory of Aging Systems"** por Daniel Hershey. Imperial College Press 2010.

**"Power, Sex, Suicide: Mitochondria and the Meaning of Life"** por Nick Lane. Oxford University Press 2005.

## CIENCIA E HISTORIA DE LA CIENCIA

**"Historia de las Ciencias. 3. La Ciencia del Siglo XVIII"** por Stephen F. Mason. Alianza Editorial 1985.

**"Los desafíos de la Ciencia"** por Francisco José Ynduráin, Drakontos. Crítica 2003.

## FÍSICA:

**"The First Three Minutes/A Modern View of the Universe"** por Steven Weinberg Basic Book Incs., Publishers. New York 1977.

**"Modern Thermodynamics"** por Dilip Kondepudi y Ilya Prigogine. John Wiley. 2007.

**"Statistical Physics"** por F. Mandl. John Wiley. 2003.

**"Los Principios de la Física en su Evolución Histórica"** por Carlos Sánchez del Río. Universidad Complutense 1986.

## REVOLUCIÓN INDUSTRIAL

**"A Farewell to Alms"** por Gregory Clark. Princeton University Press 2007.

**"Los Orígenes del Siglo XXI"** por Gabriel Tortella. Gadir Editorial 2005.