

Capitolul V.

Elemente de termodinamică biologică

Termodinamica este nu numai un important capitol al fizicii, dar și sursa a numeroase informații importante despre sistemele biologice. De aceea, scopul acestei unități de curs este de a familiariza cititorul cu mărimile, principiile și legile cu care operează termodinamica și de a studia aplicațiile acestora în ceea ce privește bilanțul energetic și metabolismul organismelor.

5.1. STAREA UNUI SISTEM TERMODINAMIC ȘI MĂRIMILE CARE ÎL CARACTERIZEAZĂ

Termodinamica este un domeniu al fizicii clasice care a introdus concepte și a formulat legi cu o valabilitate generală pentru orice proces natural.

Diferitele activități ale organismelor vii reprezintă, din punct de vedere fizic, o suită de transformări de energie, cu mult mai complexe decât orice proces ce are loc în mașinile create de om, dar guvernate, ca și acestea, de legile fizice ale conversiei unei forme de energie în alta.

Să definim câteva noțiuni mai importante ce le folosim în termodinamică:

1. Un *sistem termodinamic* reprezintă un ansamblu de corpuri de dimensiuni macroscopice, cu volum determinat, constituit din molecule și atomi, care se găsesc într-o mișcare continuă și dezordonată și interacționează cu

mediul exterior ca un întreg. Comportarea sistemului este determinată de proprietățile interne și de interacțiunea sa cu exteriorul.

2. Pentru studiu, de obicei, se aleg *sisteme termodinamice izolate* la care, prin interacțiune între ele, nu se modifică masa și energia. Interacțiunea între sistemele reale (neizolate) duce la modificarea mărimilor de mai sus. În cazul în care sistemul nu schimbă substanță cu exteriorul spunem că acesta este *închis*. Există diferite tipuri de izolări. De exemplu, sistemul izolat adiabatic este un sistem care nu poate interacționa cu exteriorul decât prin efectuarea de lucru mecanic. Ansamblul proprietăților sistemului la un moment dat poartă denumirea de *stare*. Starea unui sistem termodinamic este determinată de valorile pe care le iau la un anumit moment anumiți parametri.

3. Mărimile ce caracterizează complet starea sistemului termodinamic se numesc parametri de stare (p , V , T) ce nu sunt variabile independente, ci sunt legate prin ecuația de stare:

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

Starea sistemului termodinamic este perfect determinată dacă se cunosc cel puțin doi parametri de stare. Starea unui sistem se numește *staționară* dacă parametrii care o definesc nu variază în timp. Starea staționară a unui sistem se numește *stare de echilibru* sau *stare de echilibru termodinamic* dacă toți parametrii care o caracterizează nu variază în timp și nu există fluxuri provocate de surse exterioare care să implice transport de substanță.

Mărimile care sunt univoc determinate de parametrii de stare, în termodinamică se numesc funcții de stare. Cea mai importantă funcție de stare este *energia internă U a sistemului*.

4. Din punctul de vedere al relațiilor cu mediul extern, sistemele sunt de trei tipuri:

- a) sisteme izolate (nu schimbă cu exteriorul nici substanță, nici energie);
- b) sisteme închise (schimbă cu exteriorul numai energie, dar nu și substanță);
- c) sisteme deschise (schimbă cu exteriorul atât substanță cât și energie).

Se impune precizarea că toate organismele vii sunt din punct de vedere termodinamic *sisteme deschise*.

În multe situații, o parte dintre parametri utilizați pentru descrierea stării sistemului nu sunt independenți și de aceea este necesară fixarea unui număr minim de parametri pentru descrierea stării. Parametrii pot fi *externi*, când depind numai de coordonatele generalizate ale corpurilor exterioare cu care interacționează sistemul. Cel mai des întâlnit parametru extern este câmpul gravitațional. Dacă parametrii depind atât de coordonatele generalizate ale corpurilor exterioare cât și de valorile medii ale coordonatelor și vitezelor particulelor sistemului, poartă numele de parametri *interni*.

O altă clasificare a parametrilor se face după modul în care aceștia sunt influențați de cantitatea de substanță. Astfel, parametrii care nu depind de cantitatea de substanță din sistem se numesc *intensivi*, printre cei mai utilizați fiind temperatura, presiunea, permeabilitatea. În cazul în care valoarea parametrilor este determinată de cantitatea de substanță, avem de-a face cu parametrii *extensivi*: volumul, sarcina electrică, etc.

După tipul mărimii fizice caracterizate, parametrii se împart în:

- parametrii mecanici: volumul, presiunea, forța, etc.
- parametrii termodinamici: temperatura, energia internă, entropia, etc.

De obicei, parametrii mecanici sunt împărțiți în *parametrii de forță* și *parametrii de poziție*, în așa fel încât dimensiunea fizică a expresiei:

$$dL = \sum_i A_i da_i \quad (5.1)$$

unde A_i sunt parametrii de forță, iar a_i sunt parametrii de poziție, să fie aceea de lucru mecanic.

Un succes enorm a fost înțelegerea faptului că energia internă a oricărui sistem, constând în suma tuturor energiilor cinetice (de oscilație, de rotație și translație) datorate mișcărilor dezordonate ale particulelor constituente și ale energiilor lor potențiale de interacțiune, este o mărime care *se conservă în sistemele izolate*, iar în cele neizolate variază prin diferite forme de schimb cu exteriorul:

$$U = \sum E_c + \sum E_p \quad (5.2)$$

unde $\sum E_c$ – suma energiilor tuturor formelor de mișcare pentru particulele constituente, iar $\sum E_p$ – suma energiilor potențiale de interacțiune.

Tot în secolul trecut s-a dezvoltat și electromagnetismul, studiul electricității, pe ale cărei aplicații practice se bazează, în cea mai mare măsură, civilizația contemporană.

Câmpul electric, precum și cel magnetic sunt forme de stocare a energiei unei distribuții de sarcini electrice aflate în repaus și respectiv în mișcare. Energia celor două câmpuri care se generează reciproc, se generează în spațiu sub forma undelor electromagnetice (lumina, razele X etc.).

Toate corpurile (de la aștri până la propriul nostru corp) emit și în același timp absorb radiații electromagnetice cu intensitate și distribuție spectrală, ce depind de natura lor și de temperatură.

Studiind această radiație, Max Plank a ajuns (în anul 1900) la concluzia că într-un fascicol de radiație electromagnetică cu lungimea de undă λ nu poate exista o cantitate de energie mai mică decât:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (5.3)$$

unde $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ este o constantă, iar $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ este viteza luminii în vid. Acest rezultat crucial a arătat că energia radiantă este cuantificată.

Cealaltă revoluție petrecută în fizică la începutul secolului nostru aparține teoriei relativității a lui A. Einstein, ce aduce cu sine o nouă definiție a energiei: *energia totală* pe care o posedă orice corp cu masa m este $E = mc^2$.

Intr-adevăr, în diferitele transformări la nivel subatomic, masa inerțială fie dispăre și apar radiații electromagnetice, fie apare pe seama energiei acestor radiații.

Unitatea standard de măsură a energiei în S.I. este Joule.

Unități derivate: 1 cal (calorie) = 4,18 J

$$1 \text{ kWh (kilowatt oră)} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$1 \text{ eV (electron-volt)} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

5.2. LUCRUL MECANIC

Expresia generală a lucrului mecanic efectuat de un sistem caracterizat prin parametrii de forță A_i și parametrii de poziție a_i este:

$$dL = \sum_i A_i da_i \quad (5.1)$$

Prin convenție, lucrul mecanic este pozitiv dacă sistemul primește lucru

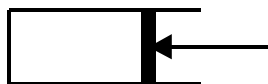


Fig.5.1

meccanic și negativ dacă sistemul efectuează lucru mecanic. Să particularizăm relația 5.1 într-un caz simplu. Fie un fluid închis într-un recipient de formă cilindrică, prevăzut cu un piston (Fig.5.1). Forța care acționează asupra pistonului are direcția normalei la suprafață și determină o presiune:

$$p = \frac{F}{S} \quad (5.4)$$

Lucrul mecanic elementar efectuat prin deplasarea pistonului cu dx este:

$$dL = F \cdot dx = p \cdot S \cdot dx = p \cdot dV \quad (5.5)$$

unde dV reprezintă elementul de volum. Dacă se ține cont de convenția de semne prezentată mai sus, având în vedere că variația volumului este negativă ($dV < 0$) iar lucrul mecanic este efectuat asupra sistemului, deci este pozitiv, relația se scrie corect sub forma:

$$dL = -p \cdot dV \quad (5.6)$$

Această convenție de semn va fi menținută pentru orice alt schimb energetic pe care sistemul îl va realiza cu exteriorul.

5.3. PROCESE TERMODINAMICE

La trecerea unui sistem termodinamic dintr-o stare de echilibru în altă stare de echilibru parametri de stare variază în timp; spunem că are loc un proces. Datorită faptului că această variație poate avea loc în multe moduri, este necesară o clasificare a proceselor.

După mărimea variației parametrilor, procesele se împart în:

- procese diferențiale: sunt acele procese în care variațiile parametrilor sunt foarte mici (infinitesimale), putând fi exprimate sub forma unor diferențiale (da_i, dA_i)

- procese finite: sunt acele procese în care parametri variază semnificativ, notațiile corespunzătoare fiind Δa_i sau ΔA_i .

După natura stărilor intermediare, procesele se clasifică în:

- procese cvasistatice: sunt acele procese în care parametri variază atât de lent încât orice stare intermediară poate fi considerată drept stare de echilibru. Pentru a caracteriza din punct de vedere matematic stările cvasistatice se folosește un parametru care poartă numele de timp de relaxare (τ). El se definește ca fiind timpul necesar unui sistem pentru a reveni spontan în starea de echilibru la dispariția factorilor perturbatori, care l-au scos din respectiva stare de echilibru. Un proces se numește cvasistatic dacă:

$$\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau} \quad (5.7)$$

unde da/dt reprezintă viteza de variație a parametrului a , iar Δa este variația totală a parametrului.

- procese necvasistatice sau nonstatice: sunt acele procese în care variația parametrilor se face rapid, fiind exprimată din punct de vedere matematic prin relația:

$$\frac{da}{dt} \gg \frac{\Delta a}{\tau} \quad (5.8)$$

În sfârșit, după sensul în care se pot desfășura procesele, se pot deosebi:

- procese reversibile: procesele în care toate stările intermediare sunt stări de echilibru, iar prin inversarea sensului de variație al parametrilor se poate ajunge din starea finală în starea inițială, trecându-se prin aceleași stări intermediare ca și la transformarea directă.

- procese ireversibile: procesele în care sistemul nu mai poate reveni în starea inițială trecând prin aceleași stări intermediare.

5.4. POSTULATELE FUNDAMENTALE ALE TERMODINAMICII

Ca și alte capitole ale fizicii, termodinamica este construită pe baza unei serii de principii sau postulate. Principiul general al termodinamicii dă indicații asupra evoluției sistemelor aflate într-o stare de neechilibru spre starea finală. Enunțul acestui principiu este următorul: "Un sistem termodinamic izolat evoluează spre starea de echilibru pe care o atinge fără a o putea depăși atâta timp cât parametrii externi sunt menținuți constanți."

Starea de echilibru termodinamic este determinată nu numai de valorile parametrilor externi A_i ci și de un parametru intern, care caracterizează mișcarea termică a sistemului aflat în echilibru și care trebuie să aibă aceeași valoare în toate punctele sistemului. Acest parametru poartă numele de temperatură și reprezintă o măsură a intensității mișcării termice. Temperatura θ a unui sistem în echilibru termodinamic este o funcție de stare, iar ecuația:

$$\theta = \theta(a_i, A_i) \quad (5.9)$$

reprezintă ecuația termică de stare.

Studiul gazelor ideale, caracterizate de parametrii p (presiune), V (volum) și T (temperatura), conduce la formularea unor legi care guvernează o serie de transformări particulare.

a. Legea Boyle – Mariotte: într-un proces în care temperatura nu se modifică în timp, produsul dintre presiune și volum este constant. Această lege mai poate fi exprimată matematic și sub forma:

$$pV = f(\theta) \quad (5.10)$$

unde $f(\theta)$ este o funcție arbitrară și monotonă de temperatură și care este folosită pentru definirea scărilor de temperatură. Două variante utilizate pentru funcția f sunt:

$$\begin{aligned} f(\theta) &= a\theta + b \\ f(\theta) &= \alpha \exp(\beta\theta) \end{aligned} \quad (5.11)$$

unde a , b , α și β sunt constante care depind de natura gazului.

b. Legea Gay – Lussac: într-un proces în care presiunea este constantă, iar V_1 și V_2 sunt volumele gazului corespunzătoare temperaturilor θ_1 și respectiv θ_2 , raportul:

$$\frac{V_1 - V_2}{V_2} \quad (5.12)$$

este constant pentru toate gazele și este independent de cantitatea de gaz. Folosind legea transformării la presiune constantă se poate defini o temperatură absolută, o temperatură care să nu depindă de alegerea constantelor din funcția f de la (5.11). Luând în calcul o funcție liniară, se poate scrie:

$$\frac{V_1 - V_2}{V_2} = \frac{pV_1 - pV_2}{pV_2} = \frac{f(\theta_1) - f(\theta_2)}{f(\theta_2)} = \frac{a(\theta_1 - \theta_2)}{a\theta_2 + b} \quad (5.13)$$

Pentru ca expresia (5.13) să nu depindă de parametri, este necesar ca $b = 0$. Temperatura astfel definită poartă numele de *temperatură absolută* sau *scara Kelvin*. În scara Kelvin, temperatura de solidificare a apei este $T_0 = 273.16 \text{ K}$, iar temperatura de fierbere a apei $T_{100} = 373.16 \text{ K}$. Ecuația de stare a gazelor perfecte este în această situație:

$$pV = aT \quad (5.14)$$

Constanta a se determină considerând cazul în care se lucrează cu un mol de gaz:

$$pV = RT \quad (5.15)$$

unde R este constanta gazelor perfecte și are valoarea de 8.31 J/mol.K (1.988 cal/mol.K).

5.5. LEGEA CONSERVĂRII ENERGIEI. PRIMUL PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

Toate acțiunile pe care le poate efectua un sistem (deplasări mecanice, producere de căldură, generare de curenți electrici, etc.) ca și toate transformările pe care le poate suferi, reprezintă diferite forme ale variației unui parametru ce caracterizează fiecare stare a sistemului: *energia sa internă* U . La scară atomo-moleculară, energia internă a unui sistem reprezintă suma energiilor de mișcare a moleculelor, a energiilor de interacțiune dintre molecule, precum și a energiilor intramoleculare și intraatomice ale tuturor atomilor și moleculelor ce constituie acel sistem. În cazul sistemelor izolate, care nu au nici un fel de schimburi cu exteriorul, energia internă se conservă, diferitele tipuri de energii atomo-moleculare transformându-se unul în altul.

Energia internă a sistemelor neizolate variază, la trecerea dintr-o stare în alta, cu o cantitate dU egală cu suma algebrică a schimburilor de căldură dQ , de lucru mecanic dL_m , de energie electrică dL_e , de energie chimică dL_{ch} , etc.:

$$dU = \pm dQ \pm dL_m \pm dL_e \pm dL_{ch} \pm \dots \quad (5.16)$$

Relația reprezintă o formulare generală a principiului I al termodinamicii, din care derivă toate ecuațiile ce descriu bilanțurile energetice ale diferitelor sisteme, în particular ale organismelor. Convenția uzuală este de a atribui acestor mărimi semnul "+" atunci când sistemul considerat primește energie (căldură sau lucru mecanic) din exterior și semnul "-" atunci când sistemul cedează energie. Lucrul mecanic efectuat de sistem va apărea deci cu semnul "-".

Energia internă fiind un parametru intern va depinde de temperatură și de parametrii externi astfel încât se poate scrie:

$$U = U(T, A_i) \quad (5.17)$$

În condiții de echilibru, toți parametrii interni a_i depind numai de parametrii externi și de temperatură și deci se poate scrie:

$$a_i = a_i(A_i, T) = a_i(A_i, U) \quad (5.18)$$

Organismele vii sunt sisteme a căror energie internă poate crește sau poate scădea în funcție de diferite condiții (vârstă, stare fiziologică, etc.). Pentru

aplicarea corectă a principiului I al termodinamicii, în cazul organismelor trebuie să se țină seama de aspectul fundamental că acestea sunt sisteme deschise, care primesc și degajă în exterior energie, astfel încât problema conservării energiei se pune numai pentru sistemul închis format din organismul studiat împreună cu mediul înconjurător.

Înainte de a trece la unele aplicații și implicații biologice concrete ale legii generale a naturii, se impun următoarele remarci:

1. Atât căldura, cât și diferitele forme de lucru mecanic sunt forme diferite de variație ale aceluiași parametru de stare al sistemelor (energia internă) și, de aceea, se pot transforma reciproc unul în altul și se exprimă ambele în unități de energie;

2. Între căldură și lucru mecanic nu este o echivalență calitativă, deoarece la scară atomo-moleculară căldura exprimă variația energiilor dezordonate, în timp ce lucrul mecanic exprimă variația unei energii ordonate în sens microscopic; de aceea, lucrul mecanic se poate transforma integral în căldură prin frecări, în timp ce căldura nu se poate transforma decât parțial în lucru mecanic.

5.6. METABOLISMUL ENERGETIC. BILANȚURILE ENERGETICE ALE ORGANISMELOR

Termenul de metabolism este utilizat pentru desemnarea schimburilor care au loc în organismele vii în cursul vieții lor. Metabolismul energetic reprezintă totalitatea câștigurilor și pierderilor de energie care se produc între corp și mediul ambiant. În fiziologia animală, trebuie să luăm în considerare 4 feluri de energie: chimică, electrică, mecanică și termică; principiile care reglează corelațiile lor sunt identice cu cele ale termodinamicii sistemelor fără viață. Natura specială a mecanismelor prin care celulele își desfășoară metabolismul impune însă anumite limite transformărilor reciproce ale diferitelor tipuri de energie, care în sistemele fizice pure pot să nu existe. Celulele animale utilizează pentru activate energia dintr-o singură sursă, și anume reacțiile

chimice, în special acelea în care legăturile care unesc carbonul și hidrogenul sunt transformate în legături între carbon și oxigen (CO_2) sau hidrogen și oxigen (H_2O). O parte din energia realizată poate fi de natură mecanică, electrică sau chimică, adică de sinteză, iar o parte este întotdeauna sub formă de căldură. Deoarece corpul nu este o mașină termică, celulele ne utilizând energia termică, relația dintre cantitatea de energie eliberată și cantitatea de căldură produsă reprezintă o măsură a eficienței sistemului. Valoarea medie a randamentului energetic celular este de ordinul a 30%, putând să ajungă până la 50%, existând însă și situații în care este practic zero.

Sursa imediată de energie pentru orice reacție celulară dată o constituie compușii "macroenergetici" sintetizați în prealabil și depozitați în interiorul celulei. Alte depozite pot exista în țesutul adipos sau în ficat. Utilizând aceste rezerve, animalul își epuizează resursele de energie pentru a asigura lucrul mecanic și căldura necesară. În cele din urmă energia trebuie înlocuită pentru ca organismul să poată supraviețui și acest lucru se face prin intermediul surselor de energie aflate în hrană, sub forma legăturilor chimice carbon-hidrogen, capabile de a fi scindate în condițiile proprii activităților celulare. Nu toate legăturile carbon – hidrogen existente în natură pot fi utilizate de organism, cel mai simplu exemplu fiind acela al compușilor petrolieri. În general, compușii organici utili organismelor sunt aceia care au configurații similare moleculelor constituente ale celulei. Celulele sunt alcătuite din proteine, glucide și lipide, iar substanțele nutritive se limitează la aceleași grupe de compuși.

Deși corpul nu este o mașină termică și nu arde substanțele nutritive la o flacără, cantitatea de energie eliberată sub formă de căldură, în procesul arderii în corp, este identică cu cantitatea de energie eliberată când materialul este oxidat prin ardere. Etapele intermediare nu sunt importante în stabilirea bilanțului energetic al unui proces termodinamic, luându-se în calcul doar conținutul de energie al reactanților și produșilor de reacție. Când produșii sunt identici, cantitatea de energie cedată sub formă de căldură trebuie să fie aceeași, indiferent de natura reacției. Acest punct de vedere este important în determinarea metabolismului energetic, deoarece conținutul caloric al alimentelor poate fi determinat mai ușor și mai exact în afara corpului.

Procedeul este denumit calorimetrie, iar aparatul utilizat este bomba calorimetrică a lui Bertholet. Determinarea este complicată și dificilă, deși principiul este simplu. O cantitate cântărită dintr-o probă este așezată pe o sârmă de platină, într-o atmosferă de oxigen, în interiorul unei camere sau "bombe" metalice. Camera este apoi închisă etanș și suspendată într-o baie de apă. Un curent electric care trece prin sârma de platină aprinde proba, provocând o ardere completă cu formare de H₂O, CO₂ și, în cazul proteinelor, oxizi de azot, sulf și fosfor. După ce s-a făcut corecția pentru înmagazinarea de căldură în diferiții constituenți ai calorimetrului, căldura de ardere poate fi calculată pe baza greutatei apei din baie și a modificării temperaturii sale. Aplicarea unor corecții adecvate și stabilirea caracteristicilor calorimetrului constituie dificultățile cele mai mari ale metodei. Rezultatele sunt în general mai exacte decât este necesar pentru majoritatea scopurilor în biologie. Fiecare compus are o căldură de ardere specifică, în funcție de structura sa chimică. De exemplu: pentru glucoză, această valoare este 3,74, pentru sucroză 3,94, pentru glicogen 4,19 iar pentru amidon 4,18 kcal/g.

Prima lege a termodinamicii, care descrie constanța cantității totale de energie dintr-un sistem sugerează că între cele patru variabile ale metabolismului energetic trebuie să existe o relație simplă, și anume:

$$\text{Ingerarea de alimente} = \text{pierdere de căldură} + \text{lucru mecanic} + \\ + \text{depozitare de energie}$$

unde depozitarea are un semn negativ când rezervele au fost utilizate. Dacă ingestia de hrană depășește pierderea de căldură și lucrul mecanic, energia suplimentară este depozitată în corp; energia se pierde din depozitele energetice dacă ingestia de hrană este mai mică decât pierderea de căldură + lucrul mecanic.

Una din metodele frecvent utilizate pentru studiul bilanțului energetic constă în observarea subiectului de experiență în stare de repaus și pe nemâncate. Ingestia de hrană și lucrul mecanic pot să nu fie luate în considerare, pierderea de căldură rămânând singura formă de consum

energetic, iar depozitarea negativă de energie singura sursă. În aceste condiții se determină intensitatea metabolismului bazal (Fig.5.2).

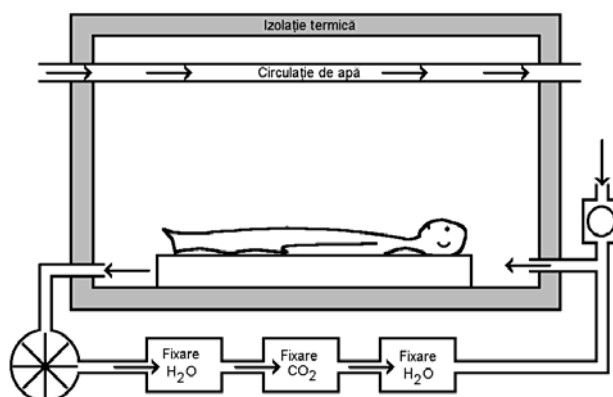


Fig. 5.2 Calorimetru pentru determinarea metabolismului bazal al omului. Căldura degajată este măsurată prin intermediul creșterii temperaturii apei care circulă, iar consumul de oxigen este dat de volumul de oxigen care trebuie introdus pentru menținerea constantă a presiunii în incintă

Intensitatea metabolismului bazal (M_b) este un parametru echivalent cu consumul motorului unei mașini când stă pe loc ("la ralenti") căci se măsoară energia consumată pentru simpla funcționare, fără efectuarea de lucru mecanic în exterior. Determinându-se valorile M_b pentru animale aparținând celor mai diferite categorii taxonomice, s-a observat faptul, cu totul remarcabil, că între intensitatea metabolismului bazal și masa corporală (m) este întotdeauna o relație de tipul:

$$\lg M_b = a \lg m + b \quad (5.19)$$

Această corelație este ilustrată de datele reprezentate în Fig.5.3, în care panta fiecărei drepte reprezintă tocmai parametrul a din ecuația precedentă.

După cum se poate vedea din figură, acest parametru are în toate cazurile aceeași valoare, în jur de 0.7. Unicitatea relației dintre metabolismul bazal și masa corpului pentru organisme de pe cele mai diferite trepte de evoluție, poate fi explicată pe baza condiției fizice evidente ca metabolismul să furnizeze căldura degajată în exterior, astfel încât temperatura corpului să rămână în limite acceptabile fiziologic.

Orice corp cu temperatura T_i , aflat într-un mediu cu o temperatură T_e mai mică, degajă în exterior căldură prin conducție termică, prin curenți de convecție și prin radiație, adică prin emisie de unde electromagnetice din domeniul

infraroșu. În cazul unor corpuri de pe care se evaporă apa, așa cum sunt multe dintre organismele animale, se mai degajă o cantitate de căldură proporțională cu viteza de evaporare de pe unitatea de suprafață (v_e).

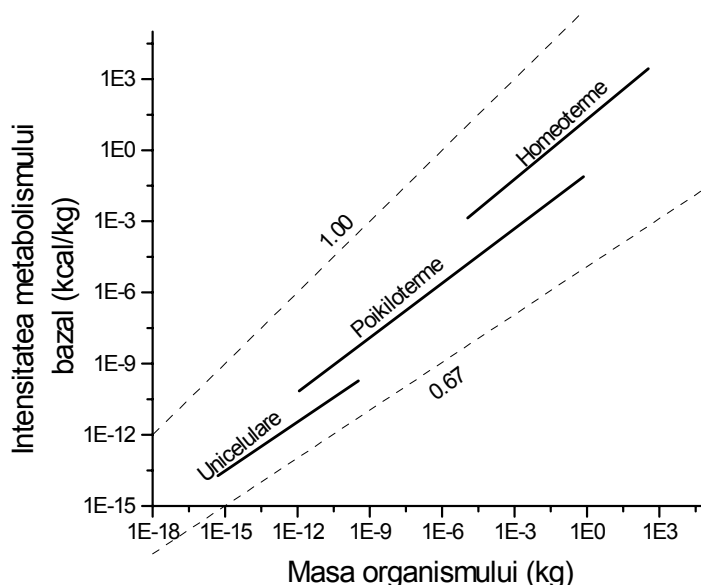


Fig.5.3 Corelația dublu logaritmică între masa organismelor de diferite tipuri și intensitatea metabolismului lor bazal

Transportul de căldură prin conducție se face fără o mișcare de translație a moleculelor; doar transmiterea din aproape în aproape a mișcărilor de vibrație ale moleculelor conduce la transferul de energie. Acest mod de transport al căldurii este propriu corpurilor solide. Transferul căldurii depinde de mai mulți parametri, cum ar fi: natura substanței prin care se face transferul, suprafața prin care se face transferul, distanța dintre punctele între care se face transferul. În funcție de acești parametri, ecuația de transfer a căldurii în regim static se poate scrie astfel:

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot S \frac{T_2 - T_1}{l} = k_{cond} \cdot S (T_1 - T_2) \quad (5.20)$$

unde λ este conductivitatea termică a materialului prin care are loc difuzia, S este suprafața prin care se face transferul termic, l este distanța dintre punctele între care se face transferul, aflate la temperaturile T_1 și T_2 . Semnul minus indică faptul că în mod normal, transferul se face de la corpul cu temperatura mai ridicată la cel cu temperatura mai scăzută, astfel încât în cazul bilanțului

energetic al unui organism uman are loc o cedare de energie. Pentru a simplifica expresia și a unifica notațiile cu cele ale celorlalte mecanisme de transfer, s-a introdus constanta k_{cond} care este dată de raportul dintre λ și l .

Câteva valori ale conductivității termice pentru diferite materiale de interes sunt date mai jos:

- cupru	$\lambda = 380 \text{ W/m.K}$
- apă	$\lambda = 0,6 \text{ W/m.K}$
- țesuturi biologice irigate	$\lambda = 0,4 \text{ W/m.K}$
- țesuturi biologice neirigate	$\lambda = 0,2 \text{ W/m.K}$
- grăsime	$\lambda = 0,1 \text{ W/m.K}$
- polistiren	$\lambda = 0,04 \text{ W/m.K}$
- aer	$\lambda = 0,025 \text{ W/m.K}$

Se constată că aerul este un izolator excelent, iar grăsimea izolează de patru ori mai bine termic decât un țesut irigat, ceea ce explică necesitatea unui strat adipos cât mai gros pentru animalele care trăiesc în zonele reci.

Transferul de căldură prin convecție este datorat deplasării materiei, deci căldura este „transportată” de la un punct la altul de către substanța în mișcare. Acest tip de transfer apare în fluide. Convecția poate fi naturală, când se datorează modificărilor de densitate a fluidului ca urmare a modificării temperaturii (curenții atmosferici, curenții oceanici, încălzirea unei încăperi cu ajutorul unei sobe sau calorifer), sau poate fi forțată, când deplasarea fluidului se face datorită unei surse externe (ventilator, pompă, etc.).

Ecuția care descrie transferul termic în acest caz poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{dQ}{dt} = k_{conv} \cdot S (T_1 - T_2) \quad (5.21)$$

unde coeficientul k_{conv} depinde de conductivitatea termică a fluidului și poate fi de până la 10 ori mai mare în cazul convecției forțate decât în cazul celei naturale, iar S este suprafața prin care are loc transferul termic. În cazul convecției naturale, valoarea coeficientului de convecție pentru aer este de $5 \text{ W/m}^2.\text{K}$, în timp ce pentru apă, acesta are valoarea de $100 \text{ W/m}^2.\text{K}$, adică de 20 de ori mai mare. Acesta este motivul pentru care răcirea motoarelor cu

combustie internă se face în general cu aer. La nivelul organismului, valorile de mai sus indică faptul că fenomenul de convecție este mai important la nivelul sistemului circulator decât la nivelul sistemului respirator.

O altă formă de transfer de energie este radiația termică. Toate corpurile au capacitatea de face schimb de energie cu exteriorul prin radiații electromagnetice, din spectrul infraroșu. Energia transferată în acest mod este în general redusă, dar depinde foarte mult de temperatură. Simțim căldura emisă de un corp aflat la o temperatură ridicată fără a-l atinge, tocmai datorită acestui fenomen.

Din punct de vedere cantitativ, emisia de energie radiantă este caracterizată de legea Stephan – Boltzmann și variația căldurii emisă prin radiație este de forma:

$$\frac{dQ}{dt} = \varepsilon \cdot S \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (5.22)$$

unde ε este un coeficient care caracterizează comportamentul radiativ al corpului, fiind cuprins între 0 pentru corpurile neradiative și 1 pentru cele perfect radiative (corpul negru), S este suprafața radiantă, iar σ este constanta Stefan – Boltzmann, $\sigma = 5,68 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$.

Ținând cont că un corp se găsește în mediul ambiant și că pe de o parte emite radiație, iar pe de altă parte primește căldură prin același mecanism din exterior, bilanțul energetic se scrie astfel:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_{emis}}{dt} - \frac{dQ_{absorbit}}{dt} = \varepsilon \cdot S \cdot \sigma \cdot (T_1^4 - T_2^4) = k_{rad} \cdot S (T_1^4 - T_2^4) \quad (5.23)$$

Ținând seama de cele prezentate mai sus și de faptul că organismul cedează căldură și pentru evaporarea apei de pe suprafața sa (transpirația), căldura degajată în unitatea de timp va fi:

$$\frac{dQ}{dt} = (k_{cond} + k_{conv})S(T_i - T_e) + k_{rad}S(T_i^4 - T_e^4) + k_{evap}Sv_e \quad (5.24)$$

unde S reprezintă suprafața corpului, T_i este temperatura corpului, T_e este temperatura mediului ambiant, v_e viteza de evaporare, iar cei patru parametri notați cu k reprezintă constantele de proporționalitate corespunzătoare respectiv conducției, convecției, radiației și evaporării.

Pentru ca un organism animal să nu se supraîncălzească și să se degradeze, și nici să nu se răcească sub limitele la care procesele biochimice să nu mai fie posibile, trebuie ca intensitatea metabolismului său (M), reprezentând căldura produsă prin oxidările metabolice în unitatea de timp, să fie astfel încât să compenseze exact degajarea de căldură în exterior: $M = dQ/dt$. Rezultă astfel că intensitatea metabolismului, și în particular, a metabolismului bazal (M_b) sunt proporționale cu suprafața organismului. Aceasta înseamnă că intensitatea metabolismului bazal este practic proporțională cu pătratul razei medii a organismului. Cum masa este proporțională cu volumul organismului, deci cu cubul razei medii, rezultă că între intensitatea metabolismului bazal și masa organismului există o relație de forma: $M_b \sim m^{2/3}$. Prin logaritmare, relația dă dependența dublu logaritmică dintre M_b și m prezentată în Fig.5.3, existând și o bună concordanță între pantele obținute experimental și valoarea propusă prin relația de mai sus, de $2/3$. De fapt, dependențele sunt mult mai complicate, numărul parametrilor care influențează metabolismul fiind foarte mare. De exemplu, speciile din zonele reci trebuie să aibă un metabolism mai ridicat decât cele din zonele calde, iar organismele care dispun de o hrană abundentă sau bogată energetic au un metabolism mai ridicat decât cele care se hrănesc mai rar.

5.7. TERMOREGLAREA ORGANISMULUI UMAN

Așa cum am văzut mai sus, metabolismul oferă organismului o cantitate de energie care să compenseze pierderile și care să asigure buna funcționare a acestuia. Un simplu bilanț energetic nu poate însă explica modul în care temperatura organismului rămâne aproape constantă în condiții foarte diferite de efort fizic sau de temperaturi exterioare și de aceea trebuie luate în considerare și mecanismele proprii de termoreglare.

Schimbările de căldură ale organismului se fac la două niveluri:

- la nivel intern, între țesuturile mai profunde și cele apropiate de suprafață, prin conducție în interiorul țesuturilor și prin convecție datorită sângelui;
- la nivel extern, între țesuturile periferice și mediul exterior, în principal prin convecție și prin radiație.

Ca ordin de mărime, pierderea de căldură prin convecție, în aer la 17°C este de aproximativ 25 W, în timp ce pierderea de căldură prin radiație este de ordinul a câteva zeci de wați.

În lumea animală, există două tipuri de reglare a temperaturii:

- speciile poikiloterme sunt acele specii la care temperatura internă a organismului variază în funcție de temperatura ambiantă;
- speciile homeoterme sunt acele specii la care temperatura internă a organismului rămâne constantă într-un anumit domeniu de temperaturi ambiante.

Pentru a păstra temperatura aproape constantă, speciile homeoterme necesită existența unui sistem de reglare biologică.

Din punct de vedere biologic, speciile homeoterme se găsesc pe o treaptă superioară a evoluției. Existența unei temperaturi constante permite o funcționare enzimatică optimă. Din punct de vedere termic, iată care sunt limitele de funcționare ale organismului uman:

- 43,3 °C - temperatura limită de desfășurare a proceselor biologice

- 41,1 °C - convulsii

- 36 – 37 °C - temperatura normală

- 31 °C - pierderea cunoștinței

- 21 – 28 °C - risc de fibrilații cardiace mortale

- 18 °C - oprirea completă a circulației sanguine

La temperaturi ridicate, procesele biologice sunt limitate de distrugerea prin descompunere a enzimelor. Din fericire, răcirea corpului nu are un efect similar, procesele biologice fiind însă mult încetinite. Acest fenomen este folosit în unele cazuri în chirurgia cardiacă, în scopul protejării inimii în perioada în care aceasta nu este alimentată cu sânge.

Homeotermia nu presupune existența unei temperaturi constante ci doar variația acesteia în limita a câteva grade. Dacă temperatura normală a corpului este de ordinul a 36 – 37 °C, în condiții de efort fizic intens aceasta poate atinge chiar 40 °C. De asemenea, temperatura mai poate fi modificată și în urma activităților hormonale (de exemplu în timpul ciclului menstrual).

Cel mai simplu model posibil privind termoreglarea ar fi acela al unui sistem care capabil să producă o cantitate de energie prin mecanisme metabolice:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{primit}} = M \quad (5.25)$$

în timp ce pierderile de energie ar trebui să fie proporționale cu diferența dintre temperatura corpului și cea ambiantă:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{cedat}} = -k \cdot (T_i - T_e) \quad (5.26)$$

unde k este o constantă care ține cont de toate procesele de schimb de căldură, făcându-se abstracție de faptul că în cazul schimbului de căldură prin radiație temperatura apare la puterea a patra.

Punând condiția de echilibru energetic:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{primit}} + \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{cedat}} = 0 \quad (5.27)$$

rezultă că temperatura internă a corpului ar trebui să fie dată de expresia:

$$T_i = T_e + \frac{M}{k} \quad (5.28)$$

Dacă luăm acum în calcul valorile cantităților de energie produse în diferite cazuri:

- 75 W în somn
- 150 W la activități ușoare
- 300 W în timpul mersului
- 500 – 1200 W la practicarea sportului

și considerăm că în timpul somnului, la o temperatură exterioară de 17 °C temperatura pielii este de 20 °C, putem estima valoarea raportului M/k la aproximativ 3. Considerând că valoarea coeficientului k nu se modifică decât

într-o mică măsură în funcție de activitatea organismului, și că la practicarea sportului valoarea lui M crește de 10 ori, un calcul simplu ne conduce la o valoare a temperaturii pielii având valoarea:

$$T_i = T_e + \frac{M}{k} = 17 + 3 \cdot 10 = 47^\circ C \quad !!! \quad (5.29)$$

rezultat care evident este greșit. Aceasta înseamnă că un model simplu ca cel prezentat mai sus nu descrie corect termoreglarea organismului și trebuie elaborat un model mai complex.

Un model care descrie mai bine comportamentul termic al organismului este format din două componente:

- un nucleu central homeoterm, în care sunt concentrate funcțiile vitale ale organismului care depind în mod decisiv de procesele enzimatice și unde temperatura este menținută constantă, la $36,7^\circ C$. Această parte cuprinde cam 70% din întregul corp;
- un înveliș exterior, care asigură un strat – tampon din punct de vedere termic, între interiorul și exteriorul organismului. Acest înveliș este format din piele și țesuturile sub cutanate și se comportă poikiloterm, temperatura sa exterioară variind în funcție de temperatura mediului ambiant.

Un astfel de model explică mai bine termoreglarea organismelor homeoterme, dar rămâne un model simplificat. Un model mai exact ar trebui să țină cont și de umiditatea atmosferică, deoarece pierderea de căldură prin evaporarea transpirației este unul din principalele mecanisme de transfer de căldură de la organism către exterior. De exemplu, o atmosferă caldă și umedă favorizează procesul de transpirație, însă împiedică procesul de evaporare al acesteia, ceea ce conduce la o un transfer de căldură către exterior mai redus și o la o stare de disconfort termic.

Adaptarea la temperaturi ridicate se face în primul rând prin creșterea cantității de apă eliminate prin transpirație. Dacă în condiții normale, cantitatea de apă eliminată de organism prin transpirație sau respirație este de aproximativ 0,6 l pe zi, în condiții de efort și de temperaturi exterioare ridicate cantitatea de apă eliminată variază între 5 și 10 l pe zi. Iată de ce, în condițiile

în care temperaturile sunt ridicate și în lipsa unei hidratări corespunzătoare, nu se mai poate realiza o bună termoreglare iar temperatura internă crește, ceea ce împiedică o funcționare corectă a proceselor enzimactice și dereglarea funcțiilor vitale ale organismului.

În schimb, în cazul temperaturilor scăzute, mecanismul de termoreglare este bazat pe creșterea grosimii învelișului exterior și prin o creștere a cantității de energie produsă de către corp. Îngroșarea învelișului exterior se face prin blocarea circulației periferice. În acest mod, sângele nu mai realizează un transfer de căldură prin convecție între interior și periferie, micșorând pierderile de căldură. Efectul negativ al acestui mecanism este expunerea extremităților la degerături, în cazul în care temperaturile sunt foarte reduse. O reacție având același efect, de creștere a volumului stratului exterior de protecție este și cea cunoscută sub numele de „pielea găinii”. Creșterea cantității de energie produsă de organism se realizează în principal prin mișcare fizică, realizată conștient (omul simte nevoia să se miște, să facă exerciții de încălzire) sau inconștient (tremuratul).

5.8. APLICAȚIILE PRIMULUI PRINCIPIU LA TRANSFORMĂRILE CVASISTATICE

5.8.1. Capacități calorice și călduri latente

Într-o transformare cvasistatică, energia internă U și parametrii de forță A_i sunt determinați în fiecare moment cu precizie și sunt funcții de parametrii de poziție și de temperatură. Ecuațiile corespunzătoare sunt ecuația calorică de stare, $U = f(T, a_i)$ și ecuațiile termice de stare $A_i = f(T, a_i)$.

Pentru expresia matematică a principiului întâi al termodinamicii (5.16) vom folosi în continuare expresia:

$$dU = \delta Q + \delta L = \delta Q + \sum A_i da_i \quad (5.16')$$

Scrierea diferită a variațiilor diferitelor mărimi din expresia de mai sus este menită să facă diferența între proprietățile matematice ale mărimilor

respective. Astfel, mărimile a căror variație este notată cu "d" sunt acele mărimi care din punct de vedere matematic reprezintă diferențiale totale exacte, sau altfel spus, valoarea matematică a variației nu depinde de modul în care are loc variația parametrilor (T, a_i). Mărimile pentru care variația între două stări depinde de modul în care variază parametrii (T, a_i) sunt identificate prin notația variației cu "δ". Ținându-se cont de faptul că energia internă este o diferențială totală exactă, se poate scrie:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, a_j} da_i \quad (5.30)$$

și atunci, ecuația (5.16') se rescrie astfel:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, a_j} - A_i \right] da_i \quad (5.31)$$

Pentru definirea capacităților calorice și a căldurilor latente se consideră următoarele cazuri particulare:

1. transformarea izotermă (temperatura constantă). În acest caz, ecuația (5.31) devine:

$$\delta Q = \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, a_j} - A_i \right] da_i = \sum_i \lambda_i da_i \quad (5.32)$$

Mărimile λ_i poartă numele de *călduri latente* și reprezintă *cantitatea de căldură schimbată de sistem ca urmare a variației unui parametru de poziție, fără ca sistemul să își modifice temperatura*.

2. transformarea în care parametrii de poziție sunt constanți. În acest caz, ecuația (5.31) devine:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT = C_{a_i} dT \quad (5.33)$$

Mărimea C_{a_i} poartă numele de capacitate calorică la parametrul de poziție a_i constant. O altă mărime care se definește în mod similar este căldura specifică, exprimată prin:

$$c_{a_i} = \frac{1}{m} C_{a_i} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} \quad (5.34)$$

Pentru a putea scrie și alte capacități calorice, expresia principiului întâi trebuie scrisă folosindu-se variațiile parametrilor de forță. Astfel, ținând cont că:

$$d\left(\sum_i A_i a_i\right) = \sum_i a_i dA_i + \sum_i A_i da_i \quad (5.35)$$

relația (5.16') devine:

$$\delta Q = dU - \sum_i A_i da_i = dU - d\left(\sum_i A_i a_i\right) + \sum_i a_i dA_i = d\left(U - \sum_i A_i a_i\right) + \sum_i a_i dA_i = dH + \sum_i a_i dA_i \quad (5.36)$$

Mărimea:

$$H = U - \sum_i a_i A_i \quad (5.37)$$

poartă numele de *entalpie* și este o diferențială totală exactă:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{A_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial A_i}\right)_{T, A_j} dA_i \quad (5.38)$$

Se pot defini astfel noi parametri și anume:

- capacitatea calorică la parametri de forță constanți sau căldura specifică la parametri de forță constanți:

$$C_{A_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{A_i} ; \quad c_{a_i} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{A_i} \quad (5.39)$$

- căldura latentă obținută ca urmare a variației unui parametru de forță:

$$\Lambda_i = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{T, a_j} + a_i \quad (5.40)$$

Exemple

Fluidul ideal

Un fluid ideal poate fi caracterizat de volum (V) ca parametru de poziție, drept parametru de forță alegându-se presiunea, $A = -p$, semnul minus fiind folosit pentru a putea respecta convenția de semne pentru lucru mecanic (vezi secțiunea 5.2). În această situație, relațiile prezentate anterior se scriu sub forma:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (5.41)$$

de unde pentru coeficienții termodinamici se obțin expresiile:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (5.42)$$

pentru capacitatea calorică la volum constant și respectiv:

$$\lambda = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \quad (5.43)$$

pentru căldura latentă datorată variației volumului la temperatură constantă.

Atunci când se folosesc drept parametri independenți temperatura și presiunea, relațiile de mai sus devin:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp \quad (5.44)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5.45)$$

$$\Lambda = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \quad (5.46)$$

unde C_p reprezintă capacitatea calorică la presiune constantă, iar Λ , căldura latentă datorată variației presiunii la temperatură constantă.

Gazul ideal

Gazul ideal este un caz particular al fluidului ideal, caracterizat de faptul că energia internă depinde doar de temperatură. Pentru gazul ideal, relațiile (5.41) și (5.44) se scriu sub forma:

$$\delta Q = C_v dT + p dV \quad (5.47)$$

$$\delta Q = C_p dT - V dp \quad (5.48)$$

Din (5.47) rezultă:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = C_v + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.49)$$

Conform relației (5.36), când parametri de forță (p) sunt constanți:

$$\delta Q = dH \quad (5.50)$$

și implicit:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5.51)$$

Dacă se ține cont și de ecuația de stare (5.15) pentru un mol de gaz:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}\right)_p = \frac{R}{p} \quad (5.52)$$

relația (5.49) se scrie sub forma:

$$C_p = C_v + R \quad (5.53)$$

relație cunoscută sub numele de relația *Robert - Mayer*.

5.8.2. Procese cvasistatice fundamentale

Se numește proces fundamental procesul termodinamic în care un parametru își păstrează valoarea constantă. Menținându-ne în cazul particular al unui fluid ideal, procesele fundamentale posibile sunt: procesul politrop, când capacitatea calorică este constantă, procesul izobar, când presiunea este constantă, procesul izocor, desfășurat la volum constant și procesul izoterm, întâlnit atunci când temperatura este constantă.

a. *Procesul politrop*. Definind în general capacitatea calorică drept variație a căldurii schimbate de un sistem cu exteriorul la variația temperaturii cu un grad, conform relației (5.41), aceasta se poate scrie ca:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT} \quad (5.54)$$

Scriind relația (5.54) în cazul în care presiunea este constantă, ținând cont și de (5.42):

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \quad (5.55)$$

și revenind în (5.54):

$$C = C_v + \frac{C_p - C_v}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \frac{dV}{dT} \quad (5.56)$$

relație care mai poate fi scrisă sub forma:

$$dT + \left(\frac{C_p - C_v}{C_v - C}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0 \quad (5.57)$$

Înlocuind acum expresia diferențialei temperaturii:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp \quad (5.58)$$

ecuația (5.57) devine:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p - C}{C_v - C} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0 \quad (5.59)$$

Sub această formă, ecuația (5.59) poartă numele de *ecuația transformării politrope*, iar expresia:

$$n = \frac{C_p - C}{C_v - C} \quad (5.60)$$

reprezintă *indicele politropic*.

În cazul particular al gazului ideal:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V}{R} \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{R} \quad (5.61)$$

și ecuația transformării politrope devine:

$$Vdp + npdV = 0 \quad (5.62)$$

ecuație care are soluția:

$$pV^n = \text{const} \quad (5.63)$$

Un caz particular al transformării politrope este transformarea în care capacitatea calorică este zero și deci căldura schimbată cu exteriorul este nulă, cunoscută sub numele de *transformare adiabatică*. În acest caz, indicele politropic $n = C_p/C_v = \gamma$ poartă numele de *exponent adiabatic*, iar ecuația (5.63) devine:

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (5.64)$$

Lucrul mecanic în această transformare poate fi calculat în două moduri, ținând cont că $\delta Q = 0$ și folosind relația de definiție a lucrului mecanic:

$$L_{12} = \int_1^2 dU = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = C_v (T_2 - T_1) \quad (5.65)$$

$$L_{12} \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1 \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1-\frac{1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (5.66)$$

b. *Procesul izoterm*. Este de fapt un caz particular al procesului politrop, pentru $C = \infty$ și $n = 1$, ecuația procesului fiind dată tocmai de legea Boyle – Mariotte, $pV = \text{const}$. Într-un astfel de proces energia internă a sistemului nu variază (temperatura este constantă), iar căldura schimbată cu exteriorul este aceeași cu lucrul mecanic:

$$Q_{12} = L_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.67)$$

c. *Procesul izobar*. Este procesul politrop în care $C = C_p$ și $n = 0$, iar valorile schimburilor de energie cu exteriorul:

$$Q_{12} = H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1) \quad ; \quad L_{12} = p(V_2 - V_1) \quad (5.68)$$

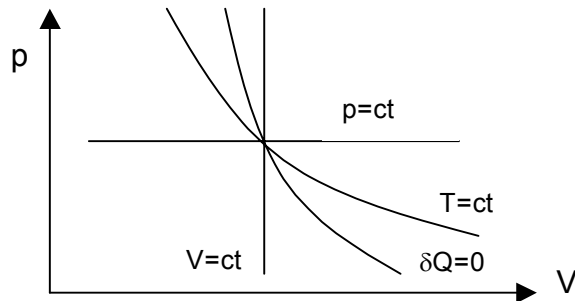


Fig.5.4

d. *Procesul izocor*. Este procesul politrop în care $C = C_V$ și $n = \infty$, lucrul mecanic este nul (volumul este constant), iar căldura schimbată cu exteriorul:

$$Q_{12} = U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1) \quad (5.69)$$

5.9. PRINCIPIUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII. ENERGIA LIBERĂ ȘI ENTROPIA

Una din preocupările importante ale omenirii din toate timpurile a fost aceea de a obține energie mecanică ieftină și cu un efort minim. Astfel, au fost căutate mașini capabile să producă lucru mecanic fără a consuma o altă formă de energie. Existența unui asemenea dispozitiv, cunoscut sub numele de "perpetuum mobile de speța I" este însă infirmată de către primul principiu al termodinamicii. Plecându-se de la observația că lucrul mecanic poate fi integral

transformat în căldură, s-a încercat punerea în evidență a fenomenului invers, adică a realizării unei mașini care să transforme integral căldura în lucru mecanic, mașină care ar purta numele de "perpetuum mobile de speța II". Principiul al doilea al termodinamicii este însă acela care infirmă și existența unui asemenea dispozitiv. O primă formă a acestui principiu a fost dată la începutul secolului al XIX-lea de către Carnot, sub forma a două teoreme:

- teorema I: randamentul unei mașini termice depinde numai de temperaturile izvorului cald și izvorului rece și nu depinde de natura mașinii.

- teorema II: randamentul unei mașini termice care funcționează ireversibil este întotdeauna mai mic decât randamentul unei mașini termice care funcționează reversibil între aceleași limite de temperatură.

Prin izvor de căldură se înțelege în general un termostat, un sistem fizic capabil să absoarbă sau să cedeze orice cantitate de căldură fără a-și modifica temperatura.

Enunțurile cele mai cunoscute ale acestui principiu au fost date mai târziu de către Clausius: "*este imposibilă o transformare care să aibă drept rezultat trecerea de la sine a căldurii de la un corp cu temperatura dată la un corp cu temperatura mai ridicată*" și Kelvin: "*este imposibilă realizarea unei transformări care să aibă drept rezultat producerea de lucru mecanic folosind o singură sursă de căldură*". Cele două enunțuri sunt echivalente din punct de vedere fizic și postulează faptul că pentru a se produce lucru mecanic, sunt necesare cel puțin două izvoare de căldură, unul care să cedeze și altul care să primească căldură.

Forma cea mai generală a principiului a fost dată în 1909 de către Carathéodory sub forma: "*În vecinătatea unei stări de echilibru a unui sistem termodinamic termic omogen există stări care nu pot fi atinse prin procese adiabatic reversibile*".

Principiul I nu realizează o descriere completă a proceselor naturale. El spune doar că suma energiilor rămâne constantă în toate transformările. Pentru un același bilanț energetic, procesele se pot desfășura conform principiului I în două sensuri. În natură însă, toate procesele au un sens unic de desfășurare (sunt procese ireversibile). Teoria cinetico – moleculară a lui Boltzmann dă o

idee mai profundă despre desfășurarea proceselor ireversibile. Să considerăm exemplul a două sisteme aflate la temperaturi diferite și aduse în contact. Sistemul cu temperatura mai ridicată este caracterizat de o energie cinetică mai mare a moleculelor constituente. Prin ciocniri succesive, particulele sistemului mai cald cedează energie componentelor celuilalt sistem, ajungându-se la o egalizare a energiilor cinetice, și deci la aceeași temperatură. Este evident că procesul nu se poate desfășura în mod natural și în sens invers. Pentru înțelegerea fenomenelor naturii, Boltzmann a introdus metode matematice având la bază calculul statistic și probabilistic.

În calculul probabilităților, în general, prin probabilitate se înțelege raportul dintre numărul cazurilor în care un fenomen are rezultatul studiat și numărul total de cazuri posibil. Se introduce o nouă mărime, care poartă numele de *entropie* și care este definită de relația:

$$S = k \ln p \quad (5.70)$$

unde k reprezintă constanta lui Boltzmann, iar p este probabilitatea termodinamică dată de numărul de stări microscopice echivalente cu o stare macroscopică dată. În natură, sistemele evoluează către stările cu o probabilitate maximă de realizare și deci principiul al doilea mai poate fi enunțat și sub forma: *într-un sistem închis, procesele naturale se desfășoară astfel încât entropia crește.*

Principiul al doilea al termodinamicii arată că numai o parte din energia internă a unui sistem este "liberă" pentru a fi convertită în forme utile de lucru mecanic, o altă parte fiind "legată" în sistem ca energie a agitației termice a moleculelor. Această energie legată se prezintă ca produsul dintre temperatura absolută și entropie și atunci energia disponibilă pentru a fi transformată în lucru mecanic poartă numele de *energie liberă* și este:

$$F = U - T \cdot S \quad (5.71)$$

În condiții izobare, energia convertibilă în lucru mecanic se exprimă ca *entalpie liberă* (denumită și *energie liberă Gibbs*):

$$G = H - T \cdot S \quad (5.72)$$

Spre deosebire de energie, entropia nu se conservă, ci, prin orice proces care are loc într-un sistem izolat, ea crește: $dS > 0$, rămânând constantă la

valoarea maximă, atinsă atunci când sistemul a ajuns în starea de echilibru. La nivel molecular, creșterea entropiei exprimă dezorganizarea progresivă a sistemelor izolate, odată cu scăderea energiei lor libere care devine minimă în starea de echilibru. Trebuie reținut faptul că, *un sistem ajuns în starea de echilibru nu mai poate efectua lucru mecanic*, efectuarea oricărei acțiuni realizându-se numai de către sistemele care evoluează către starea de echilibru.

Variația entropiei unui sistem neizolat este rezultatul a doi termeni: o creștere a entropiei datorată proceselor ireversibile ce au loc în interiorul sistemului și un flux de entropie legat de schimburile de căldură cu exteriorul, care poate fi pozitiv sau negativ. Primirea unei cantități de căldură din exterior determină intensificarea agitației termice din sistem, deci accentuarea dezordinii moleculelor sale, ceea ce se exprimă prin creșterea entropiei. În mod analog, un sistem care cedează căldură își micșorează entropia. Datorită existenței celor doi termeni, variația totală a entropiei unui sistem neizolat poate fi atât pozitivă cât și negativă, spre deosebire de sistemele izolate, la care entropia crește întotdeauna.

5.9.1. *Aplicarea principiului al II - lea al termodinamicii la nivelul organismului*

Imediat după ce R. Clausius a formulat în 1864 principiul al II – lea al termodinamicii ca "legea creșterii entropiei", a fost remarcată comportarea diametral opusă atât a fiecărui organism viu în parte, cât și a biosferei în ansamblu, căci sensul de evoluție al acestora este către creșterea complexității structurale, a diversificării funcțiilor, deci către stări tot mai ordonate, cu entropie mai scăzută. Această observație a generat discuții lungi, dar din păcate fără nici un fundament, despre o ipotetică neîncadrare a materiei vii în legile generale ale fizicii. Pe baza celor de mai sus, este însă clar însă că o creștere a entropiei este obligatorie numai în cazul sistemelor izolate.

Organismul adult menține un nivel constant al entropiei, adică el se află într-o stare staționară. Prin starea staționară înțelegem o stare stabilă, diferită

de cea de echilibru termodinamic, care se menține un anumit interval de timp, atât timp cât sistemul este traversat de un flux de energie liberă.

Producerea de entropie în organism prin desfășurarea proceselor chimice este compensată prin eliminarea de entropie în mediu atât prin schimb de căldură cât și prin schimb de substanțe. Astfel, metabolismul are pe lângă schimbările de substanță și energie și rolul de eliminare a entropiei care se produce în organism în mod continuu.

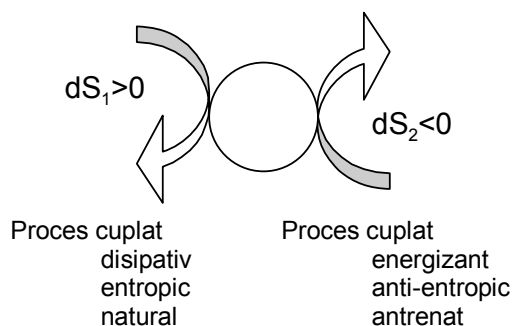


Fig.5.5 Cuplajul între un flux disipativ și unul structurant (antientropic)

Simpla degajare de căldură în exterior face ca un sistem deschis așa cum sunt cele biologice, să elimine entropie în mediu: $dS_e = dQ/T < 0$, prin aceasta accentuând dezorganizarea moleculară a mediului și crescând gradul de ordonare a propriilor săi componente. Căldura pe care orice organism, atât animal cât și vegetal, o degajă în mediu reprezintă deșeurile energetice ale funcționării sale. În același timp, organismele chemo-organo-trofe elimină în exterior și deșeurile materiale ale metabolismului, adică micromoleculele rezultate în procesele catabolice (de exemplu CO_2). Faptul că aceste organisme preiau din afară molecule organice mari, deci substanțe cu entropie scăzută și elimină substanțe micromoleculare, cu entropie mai ridicată, echivalează cu o degajare de entropie sau o preluare din mediu de entropie negativă – *negantropie*.

Alături de eliminarea în mediu de entropie, pentru înțelegerea în termeni termodinamici a proceselor din materia vie, este important de observat că în interiorul unui sistem pot exista procese prin care entropia să scadă ($dS_i^{(1)} < 0$),

dacă în același domeniu spațial se desfășoară și procese disipative, generatoare de entropie ($dS_i^{(2)} < 0$), așa încât, în virtutea principiului al II-lea al termodinamicii:

$$dS_i^{(1)} + dS_i^{(2)} > 0$$

Deoarece procesele organizatoare, antientropice, se pot desfășura numai pe seama celor disipative, entropice, ansamblul lor constituie *proces cuplate*. O reprezentare simbolică sugestivă a proceselor cuplate este de evidențiată în Fig.5.5, în care un angrenaj este pus în mișcare de procesul disipativ (săgeata descendentă), care deci este *cuplat* (sau antrenat) și el produce procesul antientropic (săgeata ascendentă),

Existența proceselor cuplate permite desfășurarea proceselor biologice în sens antientropic.

Calculul fluxului de entropie și producerii de entropie pentru om în condiții bazale, se poate face pornind de la măsurători calorimetrice.

Influxul de entropie în condiții bazale constă din două componente: S_{IRabs} asociată cu absorbția radiației infraroșii emisă de pereții calorimetrului și S_{O2cons} asociată cu oxigenul respirat. Astfel:

$$S_{IRabs} = s \cdot \frac{4}{3} k \cdot T_c^3 = 3.16 \text{ J / sK} \quad (5.73)$$

unde s este suprafața corpului ($1,54 \text{ m}^2$), k este constanta lui Boltzmann și T_c este temperatura calorimetrului;

$$S_{O2cons} = O_{2consumat} \times S_{standard O2} = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol / s} \cdot 205 \text{ J / K} \cdot \text{mol} = 0.04 \text{ J / sK} \quad (5.74)$$

Efluxul de entropie în aceleași condiții bazale se produce prin următoarele fenomene: emisie de radiații infraroșii, convecție, evaporare, eliminare de CO_2 și eliminare de H_2O .

Pentru a calcula S_{IRemis} se utilizează relația (5.73) în care se consideră temperatura pielii ($33 \text{ }^\circ\text{C} + 273 \text{ K}$). Astfel $S_{IRemis} = 3.34 \text{ J/sK}$.

Entropia asociată convecției se calculează raportând energia pierdută prin convecție la temperatura pielii:

$$S_{conv} = \frac{12.7 \text{ J / s}}{306 \text{ K}} = 0.042 \text{ J / sK} \quad (5.75)$$

Entropia asociată cu evaporarea se obține raportând energia pierdută prin evaporare la temperatura corpului ($37\text{ }^{\circ}\text{C} + 273\text{ K}$):

$$S_{conv} = \frac{24\text{ J/s}}{310\text{ K}} = 0.08\text{ J/sK} \quad (5.76)$$

Entropia asociată cu eliminarea de CO_2 și H_2O este:

$$S_{\text{CO}_2} = 1.46 \cdot 10^{-4}\text{ mol/s} \cdot 213.6\text{ J/K} \cdot \text{mol} = 0.0312\text{ J/sK} \quad (5.77)$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = 5.4 \cdot 10^{-4}\text{ mol/s} \cdot 188.7\text{ J/K} \cdot \text{mol} = 0.1\text{ J/sK} \quad (5.78)$$

Făcând diferența între efluxul și influxul de entropie se obține producția de entropie care este pozitivă:

$$S_{prod} = S_{ef} - S_{in} = 3.6 - 3.2 = 0.4\text{ J/sK} \quad (5.79)$$

Se observă că fluxul de entropie asociat cu schimbul de energie calorică este mult mai mare decât cel asociat cu schimbul de O_2 , CO_2 și H_2O .

5.9.2. Captarea energiei libere a luminii solare

Radiația solară reprezintă în mod efectiv unica sursă primară de energie liberă pentru întreaga biosferă, deoarece organismele autotrofe chimio – sintetice care conțin energia metabolică prin oxidarea unor substanțe minerale, fără să utilizeze energia solară, au o pondere absolut neglijabilă în ansamblul biosferei, fiind numai câteva genuri de bacterii.

Fluxul de energie radiantă incident pe atmosfera terestră este de $1.34 \times 10^{24}\text{ cal/an}$, din care numai aproximativ 4 % este absorbit de pigmenții fotosintetici ai plantelor. Din această energie, numai aproximativ 1 % este stocată în biomasă vegetală și deci la nivelul planetei, numai aproximativ 0.04 % din energia solară incidentă este stocată sub formă de produși de fotosinteză. Acest procent foarte mic de utilizare a energiei solare de către biosferă este rezultatul acțiunii mai multor factori. Deși randamentul maxim al procesului de fotosinteză se situează în jurul valorii de 37 %, valoarea practică este influențată de faptul că marea majoritate a radiațiilor incidente pe suprafața solului este într-un domeniu spectral care nu este utilizabil în fotosinteză (infraroșu), o bună parte din suprafața solului nu este acoperită de vegetație, iar

succesiunea anotimpurilor face ca procesul să fie posibil în multe zone doar o parte din an.

Deși numai o parte din componentele biocenozei terestre poate transforma energia solară în energie chimică, aceasta se distribuie întregii biosfere ca urmare a numeroaselor interacțiuni ale componentelor sistemului, în special prin procesul de hrănire, în care energia chimică din biomasa unui sistem este transferată altui sistem.

5.9.3. *Energia stocată în alimente*

Energia chimică din alimente este mobilizată prin reacții metabolice oxidative, ceea ce permite ca valoarea energetică a alimentelor să fie determinată prin măsurători calorimetrice care dau variația de entalpie. Entalpia, rezultă din combustia unei biomase oarecare, depinde de compoziția acesteia, adică de proporțiile de proteine, lipide și glucide existente în acea biomasă. Notând cu f_{prot} , f_{lip} și f_{gl} fracțiunile corespunzătoare din aceste substanțe existente în unitatea de masă și cu H_{prot} , H_{lip} și H_{gl} variațiile de entalpie la combustia unității de masă din respectivele substanțe, se poate scrie:

$$H = H_{prot}f_{prot} + H_{lip}f_{lip} + H_{gl}f_{gl} \quad (5.80)$$

Dacă ne referim la biomasa uscată, compusă numai din proteine, lipide și glucide, atunci în mod evident:

$$f_{prot} + f_{lip} + f_{gl} = 1 \quad (5.81)$$

deci putem elimina din formula entropiei f_{gl} :

$$H = H_{prot}f_{prot} + H_{lip}f_{lip} + H_{gl}(1 - f_{prot} - f_{lip}) \quad (5.82)$$

Mediindu-se valorile obținute pentru proteine, lipide și glucide provenite din tipuri foarte diferite de biomasă, atât vegetală cât și animală, se poate admite în mod aproximativ că valorile entalpiilor corespunzătoare sunt:

$$H_{prot} = 5.5 \text{ kcal / g} \quad ; \quad H_{lip} = 9.3 \text{ kcal / g} \quad ; \quad H_{gl} = 4.1 \text{ kcal / g}$$

astfel încât:

$$H = 5.5f_{prot} + 9.3f_{lip} + 4.1(1 - f_{prot} - f_{lip})$$

Energia rezultată în organismul prădător, din utilizarea biomasei prăzii, servește în mare măsură pentru întreținere și reînnoirea organismului (metabolismul bazal), ca și pentru diferitele sale activități (locomoție, etc.), astfel încât numai o mică parte este restocată în biomasă. Procesul se repetă în cazul prădătorilor secundari, astfel încât, pe măsură ce avansăm de-a lungul lanțului trofic, energia stocată scade continuu. Eficiența ecologică definită ca raportul dintre energia furnizată ca biomasă de către un nivel trofic următorului și energia biomasei consumată de el din nivelul trofic precedent, s-a dovedit a fi în toate cazurile în jur de 10 %. Reducerea de 10 ori a energiei disponibile ca hrană, la trecerea de la un nivel trofic la următorul, face ca cel mai adesea lanțurile trofice să cuprindă maximum 4 nivele, un lanț cu 5 nivele apărând foarte rar, iar lanțuri mai lungi neexistând.

5.9.4. Ireversibilitatea proceselor biologice

Termodinamica clasică se ocupă cu relațiile existente între parametrii unui sistem atunci când acesta se găsește în stare de echilibru termodinamic, deci atunci când nu se desfășoară nici un fel de proces sau atunci când sistemul trece printr-o succesiune continuă de stări de echilibru, suferind o transformare reversibilă. Dar procesele reversibile reprezintă doar o noțiune ideală, o abstractizare ce nu își poate găsi decât corespondențe aproximative în natură. În particular, toate sistemele biologice sunt "deschise", având loc permanente schimburi de substanțe și energie cu exteriorul, iar aceste fluxuri sunt în mod esențial procese ireversibile. Însăși evoluția unidirecțională, de la naștere către moarte, a oricărui organism face lipsit de sens să se considere în biologie procese reversibile. Datorită acestui fapt, aplicarea efectivă în biologie a termodinamicii a fost posibilă numai după apariția în ultimele decenii a termodinamicii proceselor ireversibile, dezvoltată în mare parte prin rezolvarea problemelor de natură biofizică.

Pentru sistemele în care au loc procesele reversibile, variația entropiei este determinată numai de schimbul de căldură cu exteriorul. În cazul unui astfel de proces reversibil elementar (infinitesimal), ea este:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} \quad (5.83)$$

Dacă ne referim la procesele ireversibile (reale), variația entropiei sistemului este întotdeauna mai mare decât cea produsă de schimbul de căldură:

$$dS > \left(\frac{dQ}{T} \right)_{irev} \quad (5.84)$$

Putem defini astfel o cantitate de căldură dQ' ce a rezultat în sistem prin degradarea energiei libere (datorită faptului că au loc procesele ireversibile), care este întotdeauna pozitivă și se adaugă la căldura schimbată cu exteriorul:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{irev} + \frac{dQ'}{T}; \quad dQ' > 0 \quad (5.85)$$

Variația infinitesimală dS a entropiei unui sistem în care au loc procese ireversibile constă deci din schimbul de entropie cu exteriorul dS_e datorită schimburilor de căldură (dQ_{irev}) și din producerea de entropie în sistem dS_i datorită ireversibilității proceselor care au loc în el (dQ'):

$$dS = dS_e + dS_i; \quad dS_i > 0 \quad (5.86)$$

Intensitatea producerii de entropie în unitatea de timp exprimă viteza de scădere a energiei libere a sistemului, în urma degradării ei de către procesele ireversibile. Această intensitate se notează cu Φ și se numește *funcția de disipare a lui Rayleigh*. Conform definiției date mai sus, în condiții izoterm – izobare:

$$\Phi = - \frac{dG_i}{dt} = - \frac{d}{dt} (H - T \cdot S)_i = T \frac{dS_i}{dt} \quad (5.87)$$

adică intensitatea disipării de energie liberă este produsul dintre temperatură și viteza de creștere a entropiei sistemului.

În sistemele fizice, orice proces constă din trecerea fie a unei cantități de substanță, fie de căldură, fie de electricitate, de la o regiune la alta a unui sistem, deci constă din fluxurile de componenți: J_1, J_2, \dots , de căldură J_q , de

electricitate J_e , aceste fluxuri reprezentând variația în unitatea de timp respectiv a cantităților de substanță, a cantității de căldură și de electricitate din unitatea de volum a sistemului considerat. Fluxurile sunt determinate de existența unor gradienti (diferențe) de concentrații, de temperatură și de potențial electric între diferitele regiuni ale sistemului. Acești gradienti, sunt cauza fluxurilor și sunt desemnați drept "forțe" în sens termodinamic generalizat și se notează cu $X_1, X_2, \dots, X_q, X_e$.

Un alt gen de procese ireversibile este constituit de reacțiile chimice, pentru care fluxul este reprezentat chiar de viteza reacției chimice, iar forța care îl determină este afinitatea reacției. Ne-am referit la aceste mărimi, deoarece se demonstrează că intensitatea disipării de energie liberă în sistem este suma produselor dintre fluxurile și forțele conjugate corespunzătoare tuturor proceselor:

$$\Phi = J_1 X_1 + J_2 X_2 + \dots + J_n X_n \quad (5.88)$$

Importanța deosebită a funcției de disipare constă în aceea că ea permite precizarea modului în care evoluează în timp sistemele, iar o astfel de analiză este foarte semnificativă pentru biologie.

