Índice general

1. Termodinámica I **1**
1.1. Conceptos Fundamentales 3
1.2. Ecuación de Estado del Gas Ideal 7
1.3. El Primer Principio de la Termodinámica 10
1.3.1. Capacidad Calorífica y Calor Específico 12
1.3.2. Aplicación del Primer Principio a un Gas Ideal 13
1.3.3. Variación de la Temperatura Atmosférica con la Altura 18
1.4. El Segundo Principio de la Termodinámica 20
1.4.1. Máquinas Reversibles 21
1.4.2. El Ciclo de Carnot 25
1.4.3. Entropía 28

2. Termodinámica II **39**
2.1. Potenciales Termodinámicos 39
2.1.1. Condiciones de Equilibrio y Espontaneidad 41
2.2. Disoluciones Diluídas 43
2.3. Equilibrio Químico 48
2.3.1. La Hidrólisis del ATP: el Estado Biológico Estándar . . 62
2.4. Termodinámica de No Equilibrio 63
2.4.1. Flujos Acoplados: el Teorema de Onsager 66
2.4.2. Producción de Entropía 68
2.4.3. Minimización de la Producción Entrópica: Teorema de Prigogine 71

3. Biopolímeros y Cinética Enzimática 75
3.1. Del ADN a las Proteínas 76
3.1.1. Transcripción Genética 77
3.1.2. Traducción Genética 78
3.2. Síntesis de Biopolímeros 81
3.3. Filamentos Proteínicos 83
3.4. Polímeros Globulares 85
3.5. Elasticidad y Biopolímeros 91
3.6. La Teoría de Michaelis-Menten 95
3.6.1. La Hipótesis del Estado Cuasiestacionario 99
3.7. Fenómenos Competitivos 102
3.8. Fenómenos Cooperativos 106
3.8.1. El Dímero Cooperativo 113

4. Fenómenos de Transporte: Membranas 117
4.1. Difusión Pura a Través de Membranas 119
4.1.1. Potencial del Equilibrio de Nernst 119
4.1.2. Ecuación de Nernst-Planck 123
4.1.3. Teoría de Campo Constante 124
4.2. Difusión Iónica a Través de la Membrana 128
4.2.1. Potenciales de Gibbs-Donnan 128
4.2.2. Creación de Potenciales de Difusión 130
4.2.3. Ecuación de Goldman-Hodgkin-Katz 133
4.3. Nociones Básicas de la Electrofisiología 135
4.3.1. Propiedades Eléctricas de las Membranas: Fuerza Electromotriz 135
4.3.2. Potencial de Membrana y Circuito Equivalente 138
4.4. Potencial de Acción 140
4.4.1. Técnica de Pinzamiento de Voltaje 140
4.4.2. Modelo de Hodgkin y Huxley 141
4.4.3. Dinámica del Modelo de Hodgkin y Huxley (HH) 145
4.4.4. Teoría del Cable 147

5. Biofísica de los Cuerpos Vivos 153
5.1. Fluidos Biológicos 153
5.1.1. Propiedades Básicas de los Fluidos 153
5.1.2. Fluidos Biológicos: Características de su Viscosidad . . 154
5.1.3. Circulación Sanguínea 156
5.2. Biomecánica del Cuerpo Humano 161

5.3. Movimiento en Fluidos: Natación y Vuelo 165
5.4. Sonido y Biofísica de la Audición 173
5.4.1. Vibraciones 173
5.4.2. Sonido 174
5.4.3. Mecanismos de la Audición 176

6. Radiación 181
6.1. Propiedades de la Radiación Electromagnética 181
6.1.1. Propiedades de Onda 182
6.1.2. Propiedades de Partícula 184
6.1.3. Espectro Electromagnético 184
6.2. Espectroscopía 187
6.2.1. Absorción de Radiación 188
6.2.2. Espectro de Absorción de Radiación. Ley de Beer 192
6.2.3. Equipos 196
6.2.4. Componentes Básicos 198
6.2.5. Espectroscopía de Absorción Molecular 204
6.2.6. Espectroscopía de Fluorescencia Molecular 206
6.2.7. Espectroscopía de Infrarrojo 206
6.2.8. Resonancia Magnética Nuclear 208
6.3. Interacción de la Radiación con la Materia 215
6.3.1. Efectos de la Interacción de los Fotones con los Átomos y Moléculas 215
6.3.2. Efectos Fotobiológicos 218
6.4. Radiactividad 225
6.4.1. Tipos de Radiaciones 225
6.4.2. Actividad 226
6.4.3. Detectores de Radiactividad 230
6.5. Radiaciones Ionizantes 232
6.5.1. Radiodosimetría 232
6.5.2. Coeficiente de Atenuación 234
6.5.3. Radioquímica 235
6.5.4. Exposición a Radiación Ionizante 237
6.6. Aplicaciones Médicas 239
6.6.1. Determinaciones Cuantitativas 239
6.6.2. Diagnóstico por Imágenes 241

7. Técnicas e Instrumentación 253
7.1. Fundamentos Físicos 253
7.1.1. Coloides 254
7.1.2. Difusión y Sedimentación 259
7.1.3. Viscosidad 261
7.1.4. Ley de Fick 264
7.1.5. Sedimentación y Centrifugación 265
7.2. Técnicas de Separación y Análisis 267
7.2.1. Centrifugación y Ultracentrifugación 267
7.2.2. Electroforesis 269
7.2.3. Cromatografía 272
7.2.4. Espectrometría de Masas 283
7.3. Instrumentacion de Medición y Registro 292
7.3.1. Características Básicas 292
7.3.2. Instrumentación Electrónica 297
7.4. Obtencion de Imágenes 302
7.4.1. Características de los Instrumentos Ópticos 303
7.4.2. Microscopio Óptico 308
7.4.3. Microscopio Electrónico 314

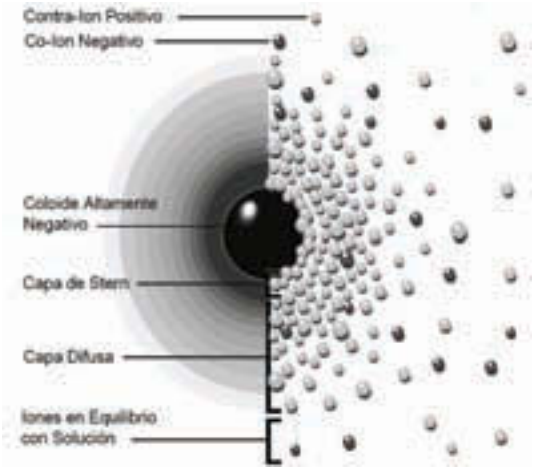

Figura 7.4: Visualización de la doble capa, con la capa de Stern y la capa difusa. (De Zeta-Meter, Inc.).

denomina *potencial zeta*. Este potencial es una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. Cuando la doble capa es muy grande el potencial zeta y el potencial de superficie son muy parecidos, como ocurre cuando el fluido es agua (Fig. 7.5).

El comportamiento de los coloides en suspensión vendrá dado por el balance entre la fuerza de repulsión electrostática y la fuerza de atracción de Van der Waals (la que mantiene unidas a las moléculas entre sí dentro de un líquido). Al aproximarse los coloides sus respectivas dobles capas interaccionan apareciendo una repulsión entre ellas. Por otra parte, las moléculas individuales de cada coloide al aproximarse entre sí experimentan atracción de Van der Waals. Se puede obtener una representación de la energía neta de interacción restando la energía de atracción a la energía de repulsión. En la región en la que la energía neta sea positiva existirá una repulsión entre los coloides, mientras que cuando esta energía neta sea negativa corresponderá a una atracción. Normalmente, a medida que se aproximan los coloides aparece una energía de repulsión que va aumentando hasta un máximo, denominado *barrera de energía*, a partir del cual desciende hasta hacerse atractiva, región denominada *trampa de energía* (Fig. 7.6). La altura de esta barrera indica lo estable que será el sistema. Para que dos coloides queden unidos es necesario que tengan suficiente energía cinética para salvar esta barrera. Si esta

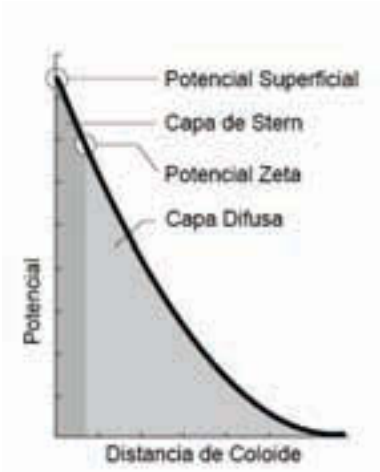

Figura 7.5: Definición del Potencial zeta. (De Zeta-Meter, Inc.).

barrera es suficientemente pequeña las partículas quedarán fácilmente atrapadas formando así aglomerados. Dependiendo de nuestros propósitos, podremos modificar esta barrera de energía en un sentido u otro. Con este fin se puede cambiar el pH, agregar activos para afectar a la carga del coloide, o cambiar la distribución de la doble capa.

Un ejemplo importante son las dispersiones de arcilla en agua (*coloide de barro*). Para que fluyan bien las arcillas líquidas se debe minimizar su viscosidad para que se liberen fácilmente las burbujas de aire. Esto se consigue buscando que el potencial zeta sea máximo. Para eliminar coloides del agua residual (de tamaño pequeño y, por tanto, difícil de eliminar por filtración o sedimentación) se disminuye el potencial zeta con coagulantes como el alumbre, cloruro férrico y/o polímeros catiónicos. De esta forma desaparecen las fuerzas repulsivas y con una ligera agitación se formarán sistemas microfoculados (unión de partículas coloidales en grupos de mayor tamaño), que crecerán hasta hacerse visibles y fácilmente filtrados.

7.1.2. Difusión y sedimentación

Para separar partículas es necesario que éstas se desplacen por el disolvente de diferente manera unas de otras. Desde el punto de vista macroscópico, para que exista un movimiento *neto* de partículas en el medio, es decir, que se establezca un flujo material, es necesario que exista una fuerza neta sobre las partículas en una dirección determinada. Sin considerar fuerzas externas o

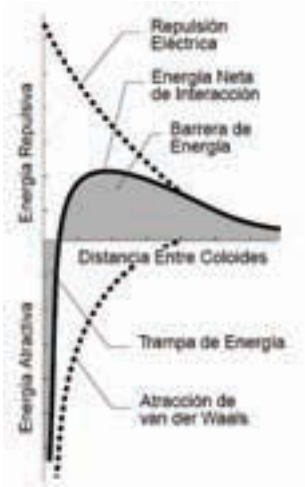

Figura 7.6: Energía neta de interacción: balance entre la energía atractiva y la repulsiva. (De Zeta-Meter, Inc.).

transporte activo sobre las partículas, va a existir un flujo de partículas cuando se dé alguna de las siguientes condiciones: que exista un gradiente de concentraciones (o desequilibrio del potencial químico, como se vió en la sección de Introducción a la Termodinámica de No Equilibrio: Flujos y Fuerzas, y en la Ecuación de Nernst-Planck) o cuando exista una diferencia de densidades (por ejemplo, una suspensión coloidal). La primera circunstancia da lugar al proceso denominado *difusión*. La segunda condición propiciará la *sedimentación*. En este caso será la fuerza de la gravedad la que de manera natural realice la segregación.

Por otra parte, en el movimiento de las partículas dentro de un medio va a existir un rozamiento de éstas con las moléculas del solvente. Como es una fuerza de rozamiento dinámico se escribe como un término negativo en la ecuación de movimiento de la partícula, siendo proporcional a la velocidad de la misma

$$F_{ext} - fv = m\,(dv/dt)\,,$$

donde F_{ext} es la resultante de las fuerzas externas y f es el coeficiente de fricción de la partícula en el solvente. Para partículas esféricas este coeficiente es proporcional a la viscosidad del mismo, η, y al radio de la partícula r_a. Esta es la denominada *ley de Stokes*:

$$f_{esf} = 6\pi\eta r_a.$$

Para partículas que no son esféricas, como sucede con la mayoría de las moléculas biológicas, su forma se puede aproximar a un elipsoide (una elipse en revolución). De esta forma la ley de Stokes se modifica introduciendo un factor de forma. La relación entre el coeficiente de fricción de la molécula, f_i y el de una esfera equivalente f_{esf} es el denominado *factor de forma*, F:

$$F \equiv (f_i/f_{esf})\,. \tag{7.1}$$

7.1.3. Viscosidad

Como ya se vió en la sección de Propiedades Básicas de los Fluidos, la viscosidad es la resistencia al movimiento relativo de las partículas de un fluido, es decir, la resistencia a fluir. Esta resistencia depende del fluido, de su temperatura, así como de las sustancias que éste tenga disueltas. La medida de la viscosidad se hace partiendo de la ecuación de movimiento de un fluido en régimen laminar a través de un capilar. De esta manera, a partir de la medida de la viscosidad se puede obtener información de las sustancias disueltas.

Una medida sencilla puede hacerse, por ejemplo, con el viscosímetro de Ostwald. Consiste en un tubo en forma de "U " con un bulbo en cada brazo a diferentes alturas (Fig.7.7). Se rellena el bulbo inferior y se succiona por el otro brazo hasta llenar el bulbo superior y llegar a una marca superior, a. Con otra marca situada por debajo del bulbo, b, se deja caer la solución y se mide el tiempo, t, que tarda en bajar desde la primera marca a la segunda. La viscosidad se calcula como

$$\eta = \frac{\left(\pi p \cdot t \cdot r_{cap}^4\right)}{8 \cdot l \cdot V},$$

donde p es la presión hidrostática del líquido, r_{cap} es el radio del capilar, l es la longitud ocupada por el fluido es su descenso desde la abertura inferior del bulbo, V es el volumen del líquido que fluye y t es el tiempo que tarda en bajar el líquido a través del capilar desde la marca a hasta la b.

Es más fácil, sin embargo, calcularla a partir de un líquido de referencia del que se conoce bien su viscosidad, η_0, y su densidad, ρ_0. En este caso, el cociente de viscosidades es proporcional al cociente de sus respectivas densidades y de sus respectivos tiempos de bajada.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho}{\rho_0}\frac{t}{t_0}.$$

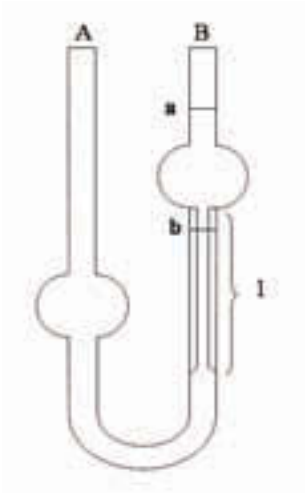

Figura 7.7: Viscosímetro de Ostwald. Se llena hasta la marca a y se mide el tiempo que tarda en descender el nivel del fluido hasta la marca b.

Normalmente se suele tomar como líquido de referencia el agua, o bien el disolvente si queremos conocer la viscosidad de una disolución. Las partículas disueltas van a introducir un aumento en la viscosidad, de modo que para pequeñas concentraciones se puede expresar la viscosidad de la disolución como una pequeña variación en la viscosidad del disolvente. Esta pequeña variación puede expresarse matemáticamente como una serie de potencias de la concentración, de la forma:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + k_1 C + k_2 C + \cdots\right),$$

donde la concentración viene expresada habitualmente en gr/cm^3. Como primera aproximación, es decir, ignorando términos cuadráticos y superiores en la concentración y suponiendo partículas de soluto grandes y esféricas, se puede escribir la viscosidad como:

$$\eta = \eta_0(1 + \nu\phi),$$

donde ν es un coeficiente que para partículas esféricas vale $\nu = 5/2$ (para elipsoides muy alargados este factor puede llegar a ser mayor que 100) y ϕ es la *fracción de volumen*. Si V_{part} es el volumen ocupado por las partículas y V_T es el volumen total, la fracción de volumen es:

$$\phi = \frac{V_{part}}{V_T}.$$

Expresando el volumen total a partir de la concentración de soluto (en gr/cm^3) y la masa en función de la masa molecular obtenemos:

$$\phi = \frac{v_h N_A C}{M},$$

siendo v_h el volumen hidratado de la partícula de soluto y M su masa molecular. También podemos reescribirlo en términos del volumen específico parcial, $\langle v \rangle$ (en unidades de cm^3/g). El volumen específico molar está definido como el volumen que ocupa un gramo de soluto dentro de la disolución. Si v_h es el volumen de una partícula hidratada, se tendrá:

$$v_h = \frac{M\langle v \rangle}{N_A},$$

luego la fracción de volumen será:

$$\phi = C\langle v \rangle.$$

De esta forma la *viscosidad relativa* se puede escribir como:

$$\eta/\eta_0 = 1 + \nu\langle v \rangle C.$$

Podemos definir ahora una *viscosidad específica*, η_{esp}, como:

$$\eta_{\text{esp}} = \eta/\eta_0 - 1.$$

Esta viscosidad se relaciona directamente con las característica de la molécula:

$$\eta_{\text{esp}} = \frac{\nu N_A v_h}{M} C.$$

De esta forma se ve que la viscosidad introducida por las partículas de soluto no depende del tamaño real de las partículas en sí, sino del volumen que ocupan cuando ya han interaccionado con la disolución. Si las partículas no fueran esféricas habría que corregir esta expresión con un factor numérico (factor de forma, Ec. (7.1)) que dé cuenta de la anisotropía de la molécula.