



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
MAESTRÍA EN CIENCIAS FÍSICAS  
INSTITUTO DE FÍSICA

*RE-DEFINICIÓN DEL CONCEPTO DE HABITABILIDAD  
CÓSMICA DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA TEORÍA  
TERMODINÁMICA DISIPATIVA DEL ORIGEN DE LA VIDA*

TESIS DE MAESTRÍA  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICAS

PRESENTA: Jorge Luis Arroyo Leonor

TUTOR O TUTORES PRINCIPALES  
Dr. Karo Michaelian Pauw  
Instituto de Física

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
Dr. Peter Otto Hess Bechestedt  
Instituto de Ciencias Nucleares  
Dr. Alejandro Kunold Bello  
Instituto de Física

Ciudad Universitaria, Cd.Mx. Septiembre del 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



## **Agradecimientos**

*De antemano agradezco a mi familia por siempre apoyarme y exigirme en todo momento, a mi pareja sentimental que siempre me ha acompañado en los caminos más turbios y difíciles de la vida, al Doctor Karo Michaelian Pauw por sus valiosos comentarios y correcciones sobre este trabajo, a mis compañeros de maestría por siempre alentarme. Finalmente, a DGAPA por apoyar el proyecto de fundamentos termodinámicos del origen de la vida: disipación de fotones UV por RNA y DNA, con clave IN102316.*



## Motivación

*A través del tiempo nos hemos preguntado si la existencia de vida en otras regiones del universo es posible. La mayoría de los científicos no han cambiado su percepción del concepto de zona habitable que ya existía hace ya más de cincuenta años. Estos se han concentrado en estudiar ciertas condiciones iniciales, para definir la zona habitable, que si bien no son necesariamente incorrectas no son suficientemente globales desde el punto de vista termodinámico. Nosotros dudamos que la vida solo debería nacer y proliferarse en planetas que tengan una composición parecida a la de la Tierra. Creemos que la vida es un proceso irreversible acoplado que es fomentado por una fuerza química generalizada impuesta que es el potencial fotónico, por lo cual la materia siempre busca auto organizarse para así aumentar la producción de entropía del sistema. Esto nos ha llevado a tratar de redefinir el concepto de habitabilidad planetaria.*







# Índice general

---

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Estrellas</b>	<b>5</b>
1.1. Clasificación estelar . . . . .	5
1.2. Estrellas habitables . . . . .	7
1.3. Zona de formación estelar . . . . .	8
1.4. Llegada de material cósmico a la Tierra . . . . .	10
<b>2. Solventes</b>	<b>13</b>
2.1. Solventes . . . . .	13
2.1.1. Amoníaco( $NH_3$ ) . . . . .	13
2.1.2. Hidrocarburos . . . . .	14
2.1.3. Formamida( $CH_3NO$ ) . . . . .	15
2.1.4. Di-hidrógeno( $H_2$ ) . . . . .	15
2.2. Metabolismo . . . . .	15
2.3. Disipación de fotones por el ADN en diferentes solventes . . . . .	16
2.4. Existencia de otros solventes distintos al agua que favorecen la desnaturalización de las cadenas de ADN . . . . .	16
2.5. Posible existencia de microorganismos en la superficie de Titán . . . . .	18
<b>3. Propiedades Fisicoquímicas de la Materia</b>	<b>21</b>
3.1. Propiedades fisicoquímicas de la materia . . . . .	21
3.2. Punto de congelación y punto de evaporación . . . . .	22
3.3. Constante dieléctrica y momento dipolar . . . . .	23
3.4. Conductividad Térmica . . . . .	25
3.5. Otras propiedades fisicoquímicas de los solventes orgánicos . . . . .	26
<b>4. Termodinámica Clásica No lineal y lineal para Procesos Irreversibles</b>	<b>31</b>
4.1. Termodinámica clásica lineal para procesos irreversibles . . . . .	31

4.1.1.	Relaciones lineales entre flujos y fuerzas conjugadas y su rango de validez en la termodinámica lineal . . . . .	33
4.1.2.	Propiedades de los coeficientes fenomenológicos (relaciones de Onsager) . . . . .	36
4.1.3.	Estado estacionario y teorema de mínima producción de entropía . . . . .	37
4.1.4.	Criterio de evolución próximo al equilibrio . . . . .	38
4.2.	Termodinámica clásica no lineal para procesos irreversibles . . . . .	43
4.2.1.	Criterio de evolución en el régimen no lineal . . . . .	44
4.2.2.	Sistemas biológicos . . . . .	47
<b>5.</b>	<b>Zona Habitable</b> . . . . .	<b>51</b>
5.1.	Concepto de zona habitable (ZH) . . . . .	51
5.1.1.	Limites de la zona habitable (radio inferior y exterior) . . . . .	52
5.2.	Sistemas binarios . . . . .	53
5.3.	Zona habitable galáctica . . . . .	53
5.4.	Evolución química de nuestra galaxia . . . . .	54
5.5.	Nuevos modelos de zona habitable . . . . .	55
5.6.	Conclusiones . . . . .	55
	<b>Bibliografía</b> .....	<b>61</b>

# Introducción

---

En esta tesis expondremos algunas nuevas hipótesis que posiblemente mejoraran nuestra percepción del concepto de habitabilidad planetaria basados en el hecho de que la vida es un proceso irreversible. Así mismo, esperando que próximas generaciones tomen la delantera y mejoren este trabajo de investigación.

Huang (1959) junto con otros autores han establecido dos características principales que indican si un planeta es habitable o no. Éstas son las siguientes, (1) un planeta es habitable si este almacena  $H_2O$  en su superficie en forma líquida (Huang, 1959; Hart, 1979; Kasting et al., 1993). Esto es, si esta dentro de la zona habitable, a la distancia correcta respecto a su estrella, no tan próximo a ella para que la temperatura de su superficie no exceda la temperatura de ebullición del agua, y no tan alejado de ella para que la temperatura de su superficie no esté por abajo del punto de congelación de esté solvente, (2) si tiene una masa aproximada y una atmósfera parecida a la de la Tierra (Kasting et al., 1993).

Gonzales (2001) junto con otros han establecido que la zona habitable galáctica es una región con forma de anillo que se traza alrededor del centro galáctico, donde es más probable encontrar planetas con la composición de la Tierra (compuestos principalmente por Si, Mg, Fe, y otros elementos inestables como  $^{235}U$ ,  $^{238}U$ ,  $^{238}Th$ , y  $^{40}K$ ). Estos elementos se cree son necesarios para mantener el núcleo de cualquier planeta rocoso en forma líquida que a su vez generara un campo magnético, junto con la rotación del planeta, en favor de las moléculas orgánicas contra las partículas cargadas provenientes de las estrellas. Así mismo, se cree que estos elementos mencionados en la parte superior fueron primordiales en la formación de la Tierra (Lewis, 1998).

Algunos modelos actuales, incluyendo los mencionados arriba, que indican si un planeta es habitable y que engloban el concepto de zona habitable, están sustentados en la hipótesis de que la vida probablemente surgió de las profundidades de los océanos primitivos. Donde la principal fuente de energía libre para las primeras moléculas orgánicas venía de las fuentes hidrotermales. Éstas se supone proporcionaron la suficiente energía libre para

que las moléculas pudieran evolucionar, proliferarse, en las profundidades de los océanos primitivos, y después emerger hacia la superficie. Si bien, los modelos de Huang (1959) y Kasting et al., 1993 no toman en cuenta la importancia del potencial fotónico sobre la vida (principal fuente de energía libre para la vida hasta ahora), ellos si consideran que el potencial químico liberado por las chimeneas volcánicas fue la principal fuente de energía libre para la vida en su principio. Ahora bien, esto no es necesariamente correcto por lo siguiente: termodinámica-mente hablando la energía liberada por estas chimeneas volcánicas es de carácter mínimo comparado con el potencial fotónico impuesto por nuestro Sol. Por lo cual, éstas no tuvieron un gran impacto en el origen de las primeras moléculas orgánicas en la Tierra. Lo anterior lo suponemos gracias a la siguiente explicación. De la teoría termodinámica disipativa del origen de la vida (Michaelian, 2009, 2011b,a) sabemos que el potencial fotónico impuesto por nuestro Sol, junto con la evolución de la atmósfera primitiva de la Tierra, han influido y siguen influyendo en la dispersión y evolución de las moléculas orgánicas sobre toda la superficie de la Tierra (Michaelian and Simeonov, 2015). Lo anterior es conocido como reacciones foto-químicas auto-catalíticas. Michaelian (2009, 2011) propuso que la vida es un proceso irreversible acoplado que siempre busca auto organizarse, con el paso del tiempo, para disipar cada vez más el potencial fotónico impuesto por nuestro Sol. La dispersión y disipación de energía en forma de calor que llevan a cabo los pigmentos orgánicos cuando se encuentran en agua se ha visto reflejada en la evaporación de los mares y por consecuencia en la aparición del ciclo del agua, en el surgimiento de las corrientes marinas, en la desnaturalización de las cadenas dobles de ADN, en la formación de huracanes, en el aumento gradual de la producción de entropía por el planeta Tierra (Michaelian, 2009, 2011b,a), etc.

Sabiendo que la vida es un proceso alejado del equilibrio y que las leyes de la física se deben de cumplir en cualquier región de nuestro universo, podemos postular lo siguiente: la vida no solo debería disipar el potencial fotónico impuesto por nuestra estrella tipo G-V sino que los pigmentos orgánicos, conocidos en la Tierra, también deberían existir y disipar el potencial fotónico impuesto por las estrellas que emitan fuerte radiación en la región del UV-C y UV-B, auto-organizándose cada vez más con el paso del tiempo, acoplándose con otros procesos irreversible (Onsager, 1931) en diferentes regiones del universo y contribuyendo así para maximizar la producción de entropía del universo (Onsager, 1931). Finalmente, con base en la teoría termodinámica disipativa del origen de la vida (Michaelian, 2009, 2011b,a) postularemos que los modelos actuales que definen la habitabilidad planetaria, expuestos por Huang (1959) y Kasting et al., 1993, no son necesariamente correctos y nos son suficientes del punto de vista termodinámico. Agregando tres nuevas

condiciones a la frontera trataremos de expandir el concepto de habitabilidad planetaria, (1) un planeta es habitable si este se encuentra orbitando una o varias estrellas que emitan fuerte radiación electromagnética entre la región del UV-B y UV-C, por lo menos en alguna etapa de su vida. En esta región del espectro los fotones tienen la suficiente energía ( $> 4,0eV$ ) para romper enlaces covalentes y formarlos de nueva cuenta, pero no suficiente energía para ionizarlos. Además, el punto (1) solo se cumple si la atmósfera del planeta está compuesta por gases que sean altamente transparente a la radiación electromagnética por arriba de los 220 nm. Esta propiedad del planeta permitirá por medio de reacciones foto químicas a las moléculas orgánicas replicarse y proliferarse, bajo el potencial fotónico impuesto por su estrella, sobre toda su superficie, (2) un planeta es potencialmente habitable si este tiene la suficiente masa para almacenar diferentes solventes orgánicos (no necesariamente agua). Esto es importante debido a que las moléculas orgánicas necesitan disipar el potencial fotónico, a través de un solvente, para de esta forma de-excitarse no-radiativamente y no generar algún tipo de reacciones químicas que las conduzca a perder su estructura original, y (3) un planeta es habitable si está a la distancia correcta respecto de su estrella. No tan cerca de su estrella para que la superficie del planeta no exceda la temperatura de ebullición de diferentes solventes, y no tan lejos para que la temperatura del planeta no disminuya hasta la temperatura de congelación de algún solvente orgánico.

Este trabajo está dividido en cinco secciones. En el primer capítulo hablaremos de la clasificación estelar y su importancia en el origen de la vida. En el capítulo dos platicaremos de como las moléculas orgánicas explotan las propiedades fisicoquímicas de distintos solventes para adaptarse a diferentes ecosistemas, por medio de la disipación de energía en forma de calor. En el capítulo tres tabularemos las propiedades fisicoquímicas más importantes de los solventes orgánicos. En el capítulo cuatro haremos un estudio de la termodinámica clásica lineal y no-lineal fuera del equilibrio. En el capítulo cinco estudiaremos los modelos actuales de zona habitable y zona habitable galáctica. Finalmente daremos una recomendación de como se debería ampliar el concepto de habitabilidad planetaria y finalmente unas conclusiones y las bibliográficas.



---

# Capítulo 1

## Estrellas

---

### Resumen

En este capítulo analizaremos algunos modelos utilizados en astro-física que sirven como herramienta para clasificar a las estrellas dependiendo de su masa, composición química, temperatura, etc. Por otra parte, identificaremos a las estrellas más cercanas a nuestro sistema solar que están emitiendo fuerte radiación electromagnética en la región del UV-C y el UV-B. Finalmente, estudiaremos algunos modelos de formación estelar así como el posible origen de moléculas orgánicas dentro de discos protoplanetario.

### 1.1. Clasificación estelar

Es importante estudiar a las estrellas y su clasificación estelar ya que éstas son la principal fuente de energía libre para la vida tal como la conocemos en la actualidad. Como veremos más adelante algunas estrellas serán importantes para nuestro estudio (como por ejemplo las G-V) debido a que éstas emiten fuerte radiación electromagnética en el UV, por lo menos en alguna etapa de su evolución estelar, región donde hay suficiente energía para romper y formar enlaces covalentes de moléculas orgánicas, y donde éstas moléculas absorben con mayor intensidad.

Según la clasificación espectral realizada por la universidad de Harvard (1980) las estrellas pueden ser identificadas por su temperatura superficial. Éste tipo de clasificación asigna una letra a la estrella dependiendo de qué tan caliente o que tan fría sea, por ejemplo; se le asigna la letra O a las estrellas que tienen una temperatura superficial por arriba de los 30,000 K (ver Tabla 1). Por otra parte, se pueden agrupar a las estrellas dependiendo de su composición química, éstas pueden ser divididas como sigue; estrellas de población uno, dos y tres. Las estrellas de población uno son ricas en elementos pesados (elementos con un peso molecular por arriba del He) compuesta

principalmente de O, Si, Ne, Fe, etc. Éstas nacen a partir de la materia expulsada por una súper nova proveniente de una estrella de población dos (estrellas no tan longevas). Así mismo, las estrellas de población dos nacen a partir de la explosión de una supernova de una estrella de población tres (la más viejas conocidas en nuestro universo observable).

Tabla 1

En esta tabla se presenta la clasificación espectral realizada por la universidad de Harvard. Estas observaciones fueron realizadas cuando las estrellas se encontraban en la fase evolutiva de secuencia principal (donde  $L_{\odot}$  y  $M_{\odot}$  representan la luminosidad y la masa del sol respectivamente).

Clase	Temperatura superficial	Masa de la estrella	Luminosidad de la estrella
O-V	$\geq 3000k$	$\geq 16M_{\odot}$	$\geq 16L_{\odot}$
B-V	10,000K-30,000K	$2,1M_{\odot} - 16M_{\odot}$	$25,000 - 30,000L_{\odot}$
A-V	7,500K-10,000K	$1,4M_{\odot} - 2,1M_{\odot}$	$5 - 25L_{\odot}$
F-V	6,500K-7,500K	$1,04M_{\odot} - 1,4M_{\odot}$	$1,5 - 5L_{\odot}$
G-V	5,200K-6,500K	$0,8M_{\odot} - 1,04M_{\odot}$	$0,6 - 1,5L_{\odot}$
K-V	3,700K-5,200K	$0,45M_{\odot} - 0,8M_{\odot}$	$0,08 - 0,6L_{\odot}$
M-V	2,400K-3,700K	$0,08M_{\odot} - 0,45M_{\odot}$	$\leq 0,8L_{\odot}$

Las estrellas de clase O se caracterizan por ser las estrellas más calientes y más luminosas de nuestro universo observable. Estas estrellas emiten fuerte radiación ultravioleta (Shara et al., 2009). Por otra parte, las estrellas de clase B-V emiten una fuerte radiación electromagnética, según la clasificación de Yerkes, con un pico en 437.8 nm. Así mismo, sus vientos solares pueden alcanzar velocidades de hasta 3,000 Km/h y éstas pueden tener una velocidad de rotación ecuatorial de 210 Km/h (McNally, 1965). Las estrellas de clase M se caracterizan por no emitir fuerte radiación ultravioleta. En particular, las estrellas de clase M-V se caracterizan por emitir en el espectro del infrarrojo.

Otro tipo de clasificación estelar es la de Yerkes, realizada por Johnson y Morgan en 1953, la cual nos permite clasificar e identificar a las estrellas dependiendo de su luminosidad y temperatura. Además, si queremos identificar a las estrellas de una misma clase (ver tabla 1) pero con diferentes temperaturas superficiales, entonces, les asignamos un número del 0 al 9. Donde 0 representa la temperatura más alta y 9 la más baja, como por ejemplo; dos estrellas son identificadas como de clase A pero con diferentes temperaturas superficiales una de ellas a 10,000 K y la otra a 7,500 K, finalmente tendríamos que asignarles las letras A0 y la letra A9 respectivamente. Por otra parte, si una estrella es identificada como de clase A, con



una temperatura de 10,000 K, y en la etapa evolutiva de secuencia principal le asignaríamos la siguiente nomenclatura; A9-V. Por ejemplo, cuando nos referimos a nuestra estrella como G-V estamos haciendo referencia a que la temperatura superficial del Sol cae en un rango de entre 5,200 a 6,500 K, y además hacemos referencia que está se encuentra en su etapa evolutiva de secuencia principal (ver Tabla 1).

## 1.2. Estrellas habitables

Como ya habíamos mencionado, en párrafos anteriores, uno de los propósitos de este trabajo es identificar a las estrellas que proporcionen la suficiente energía libre para que las moléculas orgánicas realicen reacciones foto-química auto catalíticas y formen enlaces covalentes. Por tal motivo, las estrellas que emitan con mayor intensidad en la región del UV-C y UV-B (pero no en la región del UV-V o de energía mas alta debido a que esté espectro pueden ionizar a las moléculas orgánicas y destruirlas) serán aquellas potencialmente habitables. Buccino et al., (2006) analizo 21 estrellas, próximas a nuestro sol, que emiten fuerte radiación electromagnética en la región del UV. Cabe mencionar que de las 21 estrellas nueve son estrellas de clase G-V y siete son K-V. En total el 66.66 % de las estrellas observadas se encuentran en la fase evolutiva de secuencia principal. Estos datos indican que futuras observaciones, relacionadas con la búsqueda de planetas potencialmente habitables, deberían concentrarse en identificar estrellas tipo G-V (ver Tabla 2).

Como ya habíamos mencionado las estrellas masivas, como por ejemplo las O y B, emiten fuerte radiación ultravioleta. Por consecuencia éstas, muy probablemente, no deberían de tener zonas habitables como tal. Debido a que sus fotones ionizarían a las moléculas orgánicas obligándolas a permanecer en estados excitados, por un periodo de tiempo relativamente largo, y por consecuencia perderían su estructura original. Sin embargo, podría existir una posible ventaja en favor de las moléculas orgánicas en caso de encontrarse orbitando estrellas masivas. Esta se debería a la atmósfera del planeta donde estas residan. Ya que, está podría funcionar como un blindaje y una ventana en favor de la radiación UV-B y UV-C.

De la tabla inferior observamos que las estrellas de clase M no fueron identificadas como habitables. Una consecuencia es que estas tienen una temperatura superficial por debajo de los 4,000K por lo cual emiten muy poca radiación electromagnética en el UV (a los 4,000 K aproximadamente en un 1.407 % (Jain, 1996)). Un dato importante es que las estrellas tipo M-V son las más abundantes en el vecindario solar. Estas representan el 75 % de todas las observaciones en un volumen de 10,000  $pc^3$  (Ledrew, 2001).

Tabla 2

En esta tabla se muestran las estrellas más cercanas a nuestro sol que emiten fuerte radiación electromagnética en la región del UV-C y UV-B. Por otra parte, también mostramos posibles planetas habitables (en el sentido tradicional) orbitando estrellas (Buccino et al., 2006).

Estrellas	Tipo espectral y clase	Planetas habitables
HD 3651	K0-V	HD 3651b
HD 9826	F8-V	HD 9826b
HD 19994	F8-V	HD 19994b
HD 22049	K2-V	HD 22049b
HD 75732	G8-V	HD 75732b
HD 89744	F7-V	HD 89744bb
HD 95128	G1-V	HD 89744b
HD 114762	F9-V	HD 114762b
HD 117176	G5-V	HD 117176b
HD 143761	G0-Va	HD 143761b
HD 145675	K0-V	HD 145675b
HD 147513	G5-V	HD 147513b
HD 160691	G3IV-V	HD 160691b
HD 186427	G3-V	HD 186427b
Sub Gigante		
HD 27442	K2-IVa	HD 27442b
HD 120136	F6-IV	HD 120136b
HD 216437	G2.5-IV	HD 216437b
HD 217014	K1-IV	HD 222404b
HD 22204	K1-IV	HD 222404b
Gigante		
HD 222404b	K2III	HD 137759b
HD 219449	K0III	HD 219449b

### 1.3. Zona de formación estelar

Se ha hecho la hipótesis de que muy probablemente que desde antes de la formación de la Tierra, incluso en la etapa de formación del sistema solar, las moléculas orgánicas esenciales para la vida comenzaban a existir. Esto indicaría que algunas bio-moléculas son altamente resistentes cuando se encuentran en el espacio interestelar. Diferentes zonas de formación estelar en nuestra galaxia, como por ejemplo DM Tau y T-Tauri, son consideradas

zonas habitables. Esto es debido a que en estas zonas se ha detectado fuerte radiación UV. Además, se han identificado diferentes elementos químicos como C, H, O y N que son componentes base de la vida.

Tabla 3

En esta tabla se muestra algunos compuestos orgánicos y hidrocarburos poli cíclicos aromáticos (Becker et al., 2000) identificados del meteorito Murchison (datos tomados de Botta y Bada, 2002). Así como algunos aminoácidos de diferentes condritas CI y CM (Ehrenfreund et al., 2002).

Tipo de componente	Concentración (ppm)
*Amino ácido	17-60
1) CM meteorito	~5
2) CI meteoritos	
*Hidrocarburos Alifáticos	>35
*Hidrocarburos aromáticos	3319
*Ácidos carboxílicos	>300
*Acido hidrocarboxílico	15
1) Ácidos Di-carboxílico y	14
Ácidos Hidro-carboxilico	
*Purinas y piriminidas	1.3
*N-heterociclos básicos	7
*Aminas	8
*Amidas	>70
1) Lineal	>2
2) Ciclico	
*Aldehídos y cetonas	27
*Acido sulfónicos	68
*Ácidos fosfonicos	2

Para justificar la existencia de materia orgánicas en el espacio y por consecuencia su arribo a la Tierra se han realizado algunos experimentos para justificar la resistencia de las diferentes moléculas orgánica cuando estas se encuentran en meteoritos y pasan a través de la atmósfera de la Tierra. Estas consisten en colocar algunas muestras de aminoácidos a distintas temperaturas y presiones. Blank et al., (2001) realizo simulaciones de impactos de meteoritos colocando agua congelada dopada con algunos aminoácidos (Ácido DL-2-aminobutírico (AMB) y L-norvalina (NOR), L-lisina (LYS) L-fenilalanina (PHE) y D-prolina (Pro)) estas muestras fueron expuestas a

presiones de entre 5 a 21 GPa y a temperaturas de 412 a 758K, en un tiempo aproximado de micro segundos. Finalmente, notaron que entre el 40 % y 70 % de los aminoácidos se mantuvieron estables durante la prueba ([Blank et al., 2001](#)).

Algunas muestras de cometas, compuestas principalmente de carbono y agua, han afirmado la hipótesis de que las moléculas orgánicas se pudieron haber originado en la etapa de formación de nuestro sistema solar. Cooper et al., (2001) detectó un gran cantidad de poli azúcares, provenientes de los meteoritos Murray y Murchison, también se reportaron algunos aminoácidos (ver Tabla 3). Además, alcoholes, aldehídos, amidas, aminas, mono y ácidos di-carboxílicos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos aromáticos heterocíclicos, hidroxiácidos, cetonas, ácidos fosfónicos y sulfónicos, sulfuros, éteres, así como fullerenos han sido detectados ([Cooper et al., 2001, 1992](#); [Cronin and Chang, 1993](#)).

## 1.4. Llegada de material cósmico a la Tierra

De la teoría termodinámica disipativa del origen de la vida ([Michaelian, 2011b](#)) sabemos que la principal fuente de energía libre para la vida fue y es el potencial fotónico impuesto por nuestro Sol. También sabemos que la principal forma de producción de biomasa en la Tierra es debida a la disipación de energía que las moléculas orgánicas realizan cuando estas se encuentran en un reservorio térmico como es el agua (en otras palabras la vida en la Tierra persiste y existe para seguir maximizando la producción de entropía). Existen otro mecanismo de producción de biomasa en la Tierra que tienen menor impacto que el potencial fotónico impuesto por nuestro Sol (ver Tabla 4). Estudiaremos aquí brevemente estos mecanismos solo para reafirmar la hipótesis de que la vida como un proceso irreversible arranca a partir de un potencial fotónico impuesto. Estos mecanismos son los siguientes; 1) a través del polvo y partículas cósmicas que continuamente caen sobre la Tierra, 2) con pequeños o grandes fragmentos de cometas, 3) por medio de meteoritos que golpean continuamente a la Tierra. El conocimiento de cuanta materia orgánica es modificada antes de llegar a la superficie de la Tierra es incierto. Esta alteración se debe principalmente a que los cometas y meteoritos se calientan cuando estos pasan por la troposfera y cuando estos impactan con la superficie de la Tierra.

Tabla 4

Mayor fuente de materia (en  $Kg/yr$ ) orgánica prebiótica durante la Tierra primitiva (Ehrenfreund et al., 2002).

Fuente de Materia	(Kg/yr)
Producción por UV	$3 \times 10^8$
Síntesis por descargas eléctricas	$3 \times 10^7$
Fuentes hidrotermales	$1 \times 10^8$
Materia cósmica	$3,004 \times 10^8$

Distintos experimentos han puesto a prueba la resistencia de la materia orgánica cuando ésta se encuentra en muestras de meteoritos que han de impactar a altas velocidades. Estos experimentos han mostrado que la materia orgánica es capaz de sobrevivir a altas temperaturas y presiones. Por ejemplo, Peterson et al., (1997) realizaron distintos experimentos utilizando muestras del Murchison y del Allende en primer lugar solo utilizaron muestras de carbono y en segundo lugar utilizo muestras dopadas con aminoácidos. Este ultimo experimento mostró una disminución del 50% de aminoácidos originales a una presión 30 GPa. Por otra parte, también noto una modificación en la estructura original de algunos aminoácidos en particular, la descarboxilación del ácido aspártico para formar  $\beta$  – alanina (Peterson, 1997).



---

# Capítulo 2

## Solventes

---

### Resumen

En este capítulo estudiaremos la influencia que tienen diferentes solventes orgánicos en el comportamiento de algunas moléculas orgánicas esenciales para la vida, tal como las conocemos en la Tierra. Asimismo, estudiaremos si la formación de enlaces covalentes, si la disipación de fotones en forma de calor que realizan los pigmentos orgánicos en agua, si la desnaturalización del ADN, es posible cuando están en diferentes solventes orgánicos.

## 2.1. Solventes

En la actualidad se han detectado distintos solventes orgánicos en diferentes cuerpos celestes de nuestro sistema solar, en los cuales las moléculas orgánicas son solubles (Benner et al., 2004) y que en su mayoría no son tomados en cuenta dentro del estudio de la habitabilidad planetaria, algunos son los siguientes; metano y etano líquido dentro de la luna de Saturno Titán (Dermott and Sagan, 1995), hidrógeno líquido en Júpiter, amoníaco líquido en el interior de Titán (Fortes, 2000), ácido sulfúrico en forma gaseosa en Venus (Kolodner and Steffes, 1998) y amoníaco en las nubes de Júpiter y Venus (Board et al., 2007). En realidad estos solventes tienen algunas propiedades físicas y químicas que los hacen buenos candidatos para fomentar el origen y la evolución de las moléculas orgánicas como sistemas disipativos.

### 2.1.1. Amoníaco( $NH_3$ )

La molécula de amoníaco ( $NH_3$ ), al igual que el agua, es abundante en nuestro sistema solar. Esta molécula está compuesta de hidrógeno (un elemento muy abundante en nuestro universo) y de nitrógeno (otro elemento relativamente abundante (Haldane, 1929)). El amoníaco tiene características

similares a el agua, como por ejemplo; el amoniaco puede disolver algunas moléculas orgánicas, incluyendo algunos poli-electrolitos (Board et al., 2007). Por otra parte, el amoniaco al igual que el agua puede donar o aceptar un ion de  $H^+$  la diferencia del amoniaco con el agua es que el amoniaco es mas dado a aceptar un ion de  $H^+$ , y menos inclinado a donar un ion de  $H^+$ . Esta propiedad fisicoquímica del amoniaco genera un fuerte problema debido a que disuelve gran cantidad de moléculas orgánicas, lo cual, conlleva a que no puedan existir membranas celulares en este solvente como cuando en agua (Board et al., 2007). Sin embargo, Brunner et al., (1998) demostró que el amoniaco combinado con hidrocarburos forman dos fases cuando las cadenas de hidrocarburos tienen de 1 hasta 32 cadenas de  $CH_2$ . Brunner encontró que diferentes hidrocarburos son miscibles en amoniaco a diferentes temperaturas, por lo cual esta mezcla puede formar dos fases amoniaco-fóbico y amoniaco-fílico. Esta característica les permitiría a los lípidos formar membranas celulares en amoniaco combinado con hidrocarburos a ciertas temperaturas (Brunner, 1988).

Existe otro problema importante con el amoniaco debido a su alta basicidad (quince veces más fuerte que el agua) las funciones metabólicas que llevan a cabo las coenzimas, las proteínas, las enzimas, etc. en agua sería imposible de llevar a cabo en amoniaco. Por lo cual las moléculas, encargadas de los proceso metabólicos, en vez de estar compuestas por enlaces de  $C=O$ , en amoniaco podrían estar formadas principalmente por enlaces de  $C=N$  (Board et al., 2007).

### 2.1.2. Hidrocarburos

Una ventaja importante de los hidrocarburos sobre el agua es que las moléculas orgánicas se mantienen más estables en hidrocarburos (son menos dados a donar un ion de  $H^+$ ) que en agua, ya que, en este solvente algunas moléculas sufren hidrólisis y por consecuencia su descomposición.

Como sabemos el metano y el etano liquido tienen un momento dipolar permanente igual con cero, por lo cual, los lípidos en metano y etano liquido se disociarían y no podrían formar membranas celulares como lo hacen cuando en agua (Andersen and Koeppe, 2007). Sin embargo, algunos investigadores (Stevenson et al., 2015) han propuesto a partir de simulaciones computacional un tipo de molécula compuesta por acrilonitrilo ( $C_3H_3N$ ) capaz de formar una capa celular igual de estable y flexible como la que forman los lípidos en agua.



### 2.1.3. Formamida( $CH_3NO$ )

Formamida, al igual que el amoníaco y hidrocarburos líquido, es un solvente que requiere cierto análisis, dentro del estudio de la habitabilidad planetaria, debido a sus propiedades fisicoquímicas. Schoffstall (1976) realizó distintos experimentos donde sintetizó diferentes mono-nucleótidos en formamida. Al calentar 5 ml de formamida junto con adenosina y di-hidrógeno de fosfato ( $KH_2PO_4$ ) a diferentes temperaturas y diferentes concentraciones (0.02M para adenosina y 0.1M para  $KH_2PO_4$ ). En particular calentó la mezcla en un rango entre  $70^\circ C$  y  $120^\circ C$  durante 30 días. Él encontró las siguientes fracciones de productos de mono-nucleótidos;  $2', 3'$  y  $5' - AMP$  (adenosina de mono-fosfato), cuando cada uno fue detectado en fracción de AMPs. En la fracción de ADPs (adenosina de di-fosfato) él detectó  $2', 5' - ADP$  y  $3', 5' - ADP$ . Para la fracción de adenosina cíclica de fosfato (AMPs cíclica) identificó  $2', 3' - AMPs$  cíclica.

También el ATP fue sintetizado a partir de ADP y fosfatos inorgánicos en formamida. Durante 5 días se realizó la fosforilación de nucleótidos en varios solventes donde se calentó 5 ml de formamida junto con adenosina (0.02M) y ( $KH_2PO_4$ ) (0.1M). Algunos de los solventes que se utilizaron en el experimento fueron DMF, HCOOH,  $CH_3CN$ ,  $H_2O$  y formamida. Encontrando que el único solvente capaz de llevar a cabo la fosforilación de nucleótidos fue en formamida (Schoffstall, 1976).

### 2.1.4. Di-hidrógeno( $H_2$ )

Se ha sintetizado, por medio de experimentos, algunos nucleótidos a partir de di-hidrógeno líquido junto con formamida y también se han sintetizados diferentes mono nucleótidos en di hidrógeno (ver sección 2.1.3). En 1950 y en 1960 se estudiaron en distintos laboratorios el comportamiento de las moléculas orgánicas cuando estas se encuentran en gases comprimidos (helio y di-hidrógeno) (Schoffstall, 1976; Benner et al., 2004; Robertson and Reynolds, 1958). Al igual que en formamida notaron que algunas moléculas orgánicas se mantienen estables cuando se encuentran en helio y di-hidrógeno, en forma gaseosa, a cierta temperatura y ciertas presiones.

## 2.2. Metabolismo

La principal fuente de trabajo que hace la vida es debida a la disipación de fotones en forma calor a través de los pigmentos (Unrean and Srien, 2011; Michaelian, 2011b). A partir de este trabajo se sintetizaron, en los

primeros años de formación de la Tierra, algunos polímeros como el ARN, ADN, aminoácidos, lípidos, etc. Asimismo, con la aparición del ATP (ácido de tri-fosfato) se presentaron procesos biológicos cada vez más complejos, en la Tierra primitiva, como fue división celular, motor celular y biosíntesis.

En la Tierra los polímeros encargados de realizar distintos procesos metabólicos son las coenzimas, enzimas, vitaminas, etc. Estos polímeros están compuestas principalmente por enlaces de C=O. En otros solventes como en amoniaco la vida podría estar utilizando los enlaces de C=N para construir moléculas orgánicas, catalizadoras, capaces de soportar la alta acidez del amoniaco. Además, en ácido sulfúrico las bio-moléculas encargadas del metabolismo podrían estar unidas por enlaces de C=C.

Un ejemplo de metabolismo por medio de disipación de fotones en diferentes ecosistemas es en las nubes de ácido sulfúrico que cubren la atmósfera de Júpiter se cree que ahí, muy probablemente, podría existir vida microbiana fofótrófica (Sagan, 1961; Schulze-Makuch et al., 2004). Se ha propuesto que la energía libre disponible es la radiación UV que es aprovechada por pigmentos orgánicos para realizar metabolismo (Schulze-Makuch et al., 2004).

### **2.3. Disipación de fotones por el ADN en diferentes solventes**

Middleton et al., (2009) investigo la des-excitación por manera no-radiactiva del ADN a través de distintos solventes (metanol, agua pesada, acenotrinilio, y agua). Ellos encontraron que la molécula 9-metiladenina alcanza estados excitados, absorbiendo radiación UV en 267 nm, en un tiempo aproximado de 300 fs. Encontraron que esta molécula se enfría por medio de un acoplamiento vibracional en distintos solventes (ver Figura 2.1). También descubrieron que ésta se enfría 1.7 veces más lento en  $D_2O$  que en agua. Determinando que este retraso en la emisión de los fotones absorbidos se debía principalmente a los isotopos pesado del átomo de hidrógeno, ya que, estos no permiten una transferencia eficiente de los modos vibracional de la molécula al solvente.

### **2.4. Existencia de otros solventes distintos al agua que favorecen la desnaturalización de las cadenas de ADN**

En el año 2006 Hammouda y Worcester realizaron distintos experimento donde demostraron que la desnaturalización del ADN es posible en distintos

solventes. Encontraron que 4% de fracción de masa ADN se separa en cadenas simples en d-etilenglicol (etilenglicol con isotopos pesados de hidrógeno) cuando este se eleva a una temperatura de  $35^{\circ}\text{C}$  y cuando el d-etilenglicol tiene una concentración de 0.1M NaCl. Para d-metanol (metanol con isotopos pesados de hidrógeno) disuelto en 50% de fracción de masa de d-agua (agua pesada) se percataron que el ADN se desnatura a una temperatura de  $63.1^{\circ}\text{C}$ , con una concentración de la mezcla de 0.1M NaCl. Para otros solventes como d-etilenglicol y d-glicol disueltos en 50% de fracción de masa de d-agua encontraron que 4% de fracción de masa de ADN se separa a una temperatura de  $71.8^{\circ}\text{C}$  y  $78.5^{\circ}\text{C}$  respectivamente, con una concentración para cada mezcla de 0.1M NaCl (Hammouda and Worcester, 2006).

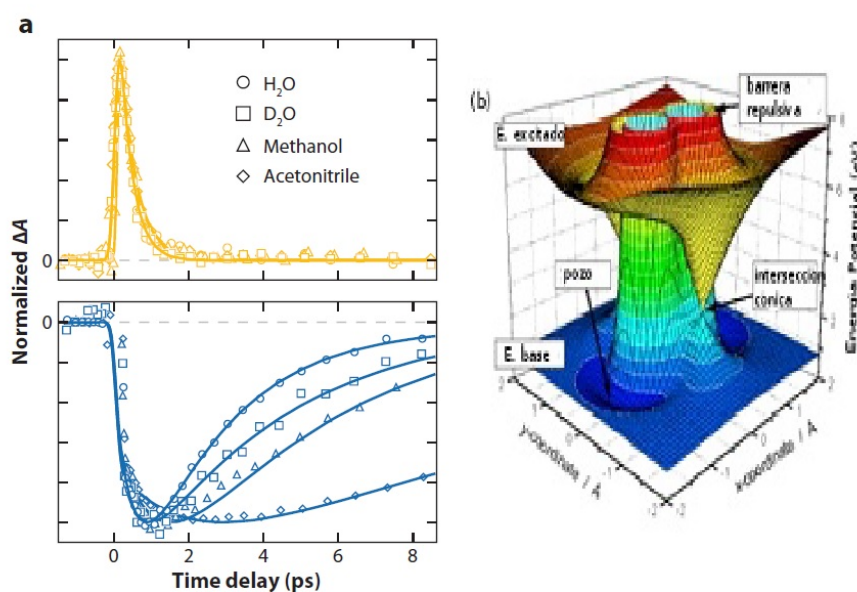


Figura 2.1: En la gráfica (a) se muestra la de-excitación de la molécula 9-metiladenina, cuando esta ha sido expuesta a una radiación en 267 nm en el UV, en diferentes solventes (Middleton et al., 2009). (b) Representación esquemática de una interacción cónica que permite la rápida disipación de la energía absorbida debido a un fotón. Se puede notar una ligera deformación que permite que el estado excitado coincida con el estado base. Imagen reproducida con el permiso de Intrinsic Lifetime of the Excited State of DNA and RNA Base (Kang et al., 2002)

## 2.5. Posible existencia de microorganismos en la superficie de Titán

En Titán se ha detectado una reducción de hidrógeno de su capa superior, entre la región tropopausa, a su termosfera inferior (950–1000km) de  $2 \times 10^{10}$  moléculas\segundo (Strobel, 2010). Al todavía no haberse detectado ninguna fuente geológica reductora de hidrógeno y productora de metano se cree que podría existir un microorganismo, llamado megnatógena, encargado de la reducción del hidrógeno de la atmósfera inferior de Titán (Strobel, 2010).

De confirmarse la existencia de la megnatógena esto indicaría que en Titán luna de Saturno se están presentando procesos irreversibles acoplados, como sistemas bióticos y abióticos, todo esto para aumentar la producción de entropía del sistema (Prigogine, 1967; Onsager, 1931). Lo anterior lo concluimos debido a que, en la superficie de Titán, existe un flujo de materia y un potencial químico generalizado que está trasformando el hidrógeno en metano. Un detalle, importante, que no debemos de perder de vista es la composición atmosférica de Titán. Esta es parecida a la de la Tierra entre el 3.9 y 3.8 Ga justo después del bombardeo tardío lunar (Gomes et al., 2005) donde se perdió la mayoría de la primera atmósfera de la Tierra, y después quedo compuesta en su mayoría por  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , algo de  $CH_4$  y  $NH_3$ . Estos gases son altamente trasparente a la luz por arriba de 220nm, región donde la mayoría de las moléculas orgánicas absorben con mayor intensidad.





---

# Capítulo 3

## Propiedades Fisicoquímicas de la Materia

---

### Resumen

En este capítulo estudiaremos, desde el punto de vista de la teoría termodinámica disipativa del origen de la vida ([Michaelian, 2011b](#)), algunas propiedades fisicoquímicas del agua y su influencia en el origen de las primeras moléculas orgánicas esenciales para la vida. Por otra parte, estudiaremos la posibilidad de sustituir a el agua por otros solventes orgánicos donde las moléculas orgánicas se mantengan relativamente estables. Finalmente estudiaremos como el ADN se comporta en diferentes solventes orgánicos.

### 3.1. Propiedades fisicoquímicas de la materia

Algunos elementos y compuestos químicos, conocidos en la Tierra, pueden presentarse en estado líquido, sólido, o gaseoso. Estas propiedades fisicoquímicas de la materia pueden diferir en otras regiones de nuestro sistema solar de las de la Tierra. Como por ejemplo, el hidrógeno en la Tierra es conocido por presentarse en forma gaseosa en la atmósfera. En el caso de Júpiter es muy probable encontrarlo en forma líquida gracias a las bajas temperaturas y a las altas presiones en su interior. El trabajo que nos queda por hacer es estudiar si las moléculas orgánicas esenciales para la vida, tal como las conocemos en la Tierra, tienen la capacidad no solo adaptarse sino también de auto-organizarse para formar vida compleja, cuando se encuentran en diferentes ecosistemas. Lo anterior lo realizaremos estudiando las propiedades fisicoquímicas de diferentes solventes orgánicos y la influencia que cada propiedad tiene sobre la estructura del ADN, nucleótidos, enzimas, etc.

### 3.2. Punto de congelación y punto de evaporación

La teoría termodinámica disipativa del origen de la vida sugiere que la temperatura superficial de los océanos primitivos era del orden de la temperatura de desnaturalización de las cadenas dobles de ADN. ¿Qué habría pasado si en la superficie de la Tierra en vez de haber existido agua hubiera existido otros solventes orgánicos? (por ejemplo los mostrados en la Tabla 5); ¿él ADN también se hubiera desnaturalizado en otros solventes orgánicos?. Algunos experimentos muestran que el ADN se mantiene estable en diferentes solventes orgánicos. Cuando estos son calentados hasta las temperaturas de desnaturalización del ADN dentro de los mismos, como por ejemplo; en formamida ( $CH_3O$ ), en glicol de etileno ( $C_2H_4$ ) y glicerol ( $C_3H_8O_3$ ) se ha separado el ADN en cadenas simples a una temperatura de  $25^\circ C$ ,  $20^\circ C$  y  $30^\circ C$  respectivamente y a un pH de 0.8 para cada solvente. En otros solventes como en metanol ( $CH_3OH$ ) y etanol ( $C_2H_6O$ ) también se ha desnaturalizado el ADN, sin perder su estructura original, a diferentes temperaturas (ver tabla 5) y a un pH de 8 (Bonner, G and Klibanov, 2000).

Tabla 5

En esta tabla se muestra el punto de ebullición y el de congelación de diferentes solventes orgánicos junto con la temperatura de desnaturalización del ADN a una concentración de pH determinada.

Solvente	Punto de ebullición ( $^\circ C$ )	Punto de congelación( $^\circ C$ )	Temperatura de des-naturalización del ADN ( $^\circ C$ )	pH
Formamida	210	3	25	8.0
Etanol	78.37	-114	60	8.0
D-Metanol	64.7	-97.6	63.1	8.0
glicol de etileno	197	-13	20	8.0
glicerol	290	18	30	8.0
Agua	100	0	85	5.0

Por otro parte, diferentes experimentos muestran que el ADN se disocia rápidamente cuando se encuentra en hidrocarburos líquido. Sin embargo, se ha demostrado que algunas enzimas y proteínas pueden permanecer en su estado nativo en hidrocarburos líquidos, cuando estas moléculas orgánicas



han pasado antes por un proceso de deshidratación (Arcella et al., 2014). Nuevos estudios muestran que es posible llevar al ADN de un medio polar a un medio no polar, por medio de encapsulamiento (dentro de burbujas de agua), de tal forma que esta molécula orgánica no pierde su estructura original en hidrocarburos (Arcella et al., 2014).

Finalmente podemos responder a la pregunta expuesta en la parte superior; ¿si hubiera sido posible que el ADN se separa en cadenas simples en diferente solventes orgánicos en la Tierra?; la respuesta es sí bajo dos condición importante; la primera, es que la temperatura superficial del planeta Tierra al menos hubiera estado dentro del intervalo del punto de congelación y del punto ebullición de un solventes orgánico, mostrado en la Tabla 5; y la segunda, que el pH del posible solvente orgánico no hubiera sido lo suficiente bajo ni lo suficientemente alto para romper los enlaces de hidrógeno de las moléculas orgánicas (Ver Figura 3.1).

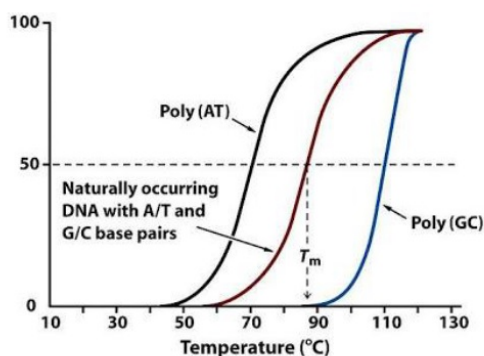


Figura 3.1: En esta gráfica se muestra la temperatura de desnaturalización del ADN en función de la temperatura y la concentración de pH. ADN con un alto contenido de G-C se funde a una temperatura más alta. Por otra parte ADN con una gran cantidad de A-T se desnaturaliza a una temperatura más baja

### 3.3. Constante dieléctrica y momento dipolar

La constante dieléctrica junto con el momento dipolar eléctrico del agua fueron importantes en el origen de las primeras moléculas orgánicas esen-

ciales para la vida en la Tierra. Debido a que, las moléculas orgánicas al reaccionar con el agua formaban puentes de hidrógeno. Este tipo de enlaces son importantes para la vida tal como la conocemos en la actualidad. Un ejemplo de ellos son los nucleótidos unidos por puentes de hidrógeno, junto con azúcares y fosfatos formaron cadenas dobles de ADN. De nueva cuenta nos cuestionamos lo siguiente; ¿solo en agua se pueden generar reacciones químicas importantes?; ¿es posible que se formen enlaces de hidrógeno en otros solventes?. Para responder a estas preguntas primero analizaremos las propiedades fisicoquímicas del agua y las de otros solventes orgánicos mostrados en la Tabla 6.

El agua tiene algunas propiedades fisicoquímicas importantes, como por ejemplo; una alta capacidad calorífica, momento dipolar permanente distinto de cero, alta conductividad térmica. etc. Por otra parte, algunos solventes orgánicos presentan enlaces de hidrógeno como es el caso del metanol y el etanol. A su vez, el metano y etano no presentan enlace de hidrógeno por lo cual tienen un momento dipolar permanente igual con cero.

Tabla 6

En esta tabla mostramos el momento dipolar y la constante dieléctrica para diferentes solventes orgánicos, tomados a una temperatura y presión constante.

Solvente orgánico	Momento dipolar (D)	Constante dieléctrica	Temperatura ( $^{\circ}C$ )
Metanol	1.70	2.63	25
Etanol	25	24.55	25
Hidrógeno líquido	0	1.00505	28
Formamida	3.37	109	210
Metano	0	1.0	29.30
Etano	0	1.0	22.50
Agua	1.80	80	25

Algunas reacciones químicas como por ejemplo la de Diels–Alder (reacción peri cíclica (ver Figura 3.2) es eficiente cuando esta se presentan en agua, por ejemplo; en agua la reacción entre hexadienilo de etilo y N-propil maleimida tarda 8 horas en completarse. En algunos solventes como en tolueno  $C_7H_8$  y metanol la reacción de Diels–Alder tarda 114 horas y 48 horas en completarse respectivamente a cada temperatura; lo anterior indica que los puentes de hidrógeno del agua tienen un efecto importante en la velocidad de la reacción (Li and Chen, 2006).

Por otra parte, se ha sintetizado gambogin (una molécula presente en la capa celular) en metanol y etanol como disolventes, a una temperatura

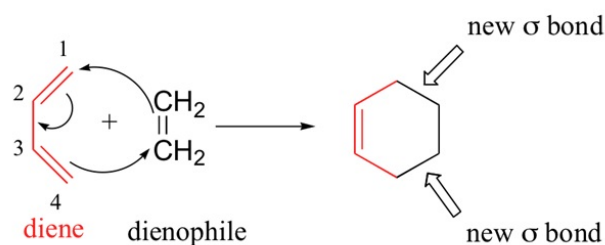


Figura 3.2: se muestra la reacción de Dies-Alder, reacción entre un dieno y aldieno.

de  $65^\circ\text{C}$ , esta reacción tardó 4 horas en completarse. Así mismo, de nueva cuenta en metanol, tetrafluoroetileno (TFE) y etanol solo que en este caso con una concentración 0.9 M de fracción de agua y a una temperatura de  $65^\circ\text{C}$  cada uno. Las reacciones químicas tardaron 4 horas en completarse en cada solvente, con una conversión del 100 % de gambogin. Estos datos indican nuevamente que la polaridad y los puentes de hidrógeno del agua tienen una fuerte repercusión en la síntesis de moléculas orgánicas (Li and Chen, 2006).

Respondiendo a la pregunta expuesta en la parte superior; ¿si es posible que se formen puentes de hidrógeno entre moléculas orgánicas y diferentes solventes orgánicos?; la respuesta es sí. Concluyendo, la velocidad de la reacción química disminuirá o aumentará dependiendo de los tipos de enlaces intermoleculares del solvente. Esta también dependerá de la temperatura del solvente, la presión a la que se encuentre y la cantidad de pH del solvente.

### 3.4. Conductividad Térmica

La conductividad térmica al igual que el punto de ebullición, el momento dipolar y la constante dieléctrica del agua fueron importantes, mas no indispensables, en la formación de las primeras moléculas orgánicas esenciales para la vida en la Tierra. La atmósfera primitiva, al ser transparente a la radiación electromagnética en la región del UV-C y UV-B en el Arquean, dejaba expuestos a los pigmentos orgánicos a la radiación UV obligándolos a

### 26 3.5. Otras propiedades fisicoquímicas de los solventes orgánicos

de-excitarse por manera no-radiativa cuando en agua ([Michaelian and Simeonov, 2015](#)). Para de esta forma no quedar parcialmente ionizadas y no generar algún tipo de reacción química que las conllevara a mutar. De nueva cuenta nos cuestionamos lo siguiente; ¿qué hubiera pasado si en la superficie de la Tierra no hubiera existido agua en forma líquida?; ¿él ADN se hubiera des-excitado por manera no-radiativa en otros solventes orgánicos?. La respuesta es sí, una de las razones se debe a que la conductividad térmica de cada solvente orgánico mostrado en la Tabla 7 no difiere de manera significativa de la conductividad térmica del agua. Por tal motivo el ADN muy probablemente no hubiera tenido problemas para de-excitare por manera no-radiativa en diferentes solventes orgánicos. Lo anterior sustentado en lo siguiente.

Tabla 7

En la siguiente tabla mostramos la conductividad térmica de diferentes solventes a una temperatura y presión constante.

Solvente orgánico	Temperaturas (°C)	Conductividad térmica $W.m^{-1}.k^{-1}$
Metano	26.85	0.0341
Etano	26.85	0.05550
Etanol	-40	0.185
Metanol	0	0.201
Hidrógeno	-257.781	0.103
Agua	-0.15	0.563

Como ya habíamos mencionado en el capítulo dos [Middleton et al., \(2009\)](#) investigo la de-excitación por manera no-radiativa del ADN, cuando esta molécula es expuesta a radiación UV, a través de distintos solventes. Encontrando que la molécula 9-metiladenina alcanza estados excitados, absorbiendo radiación UV en 267 nm, en un tiempo aproximado de 300 fs cuando en agua. También descubrieron que el ADN se enfría a partir de un acoplamiento vibracional en diferentes solventes ([Middleton et al., 2009](#)).

### 3.5. Otras propiedades fisicoquímicas de los solventes orgánicos

En esta sección hablaremos de otras propiedades fisicoquímicas importantes del agua y de algunos solventes orgánicos. Aunque, probablemente, estas

propiedades fisicoquímicas del agua no tuvieron una repercusión importante en el origen de las moléculas orgánicas en la Tierra. Estas propiedades, como por ejemplo; viscosidad dinámica, coeficiente de difusión, etc. tienen otro tipo de influencia sobre la estabilidad de las moléculas orgánicas. Un ejemplo de ello son los parámetros de solubilidad de Hansen; estos parámetros están relacionados con la capacidad de cualquier solvente de disolverse en otro material, un ejemplo de ellos es la hidrólisis de ATP en agua. Otro ejemplo son las enzimas, éstas explotan los diferentes tipos de enlaces intermoleculares que los solventes tienen para de esta forma realizar catálisis. Por ejemplo, es sabido que las enzimas realizan rápidamente la catálisis cuando se encuentran en agua. Por otra parte, se ha demostrado que las enzimas también realizan catálisis cuando estas se encuentran en hidrocarburos líquidos, aunque más lentamente que cuando se encuentran en agua (Arcella et al., 2014).

Cada solvente tiene tres parámetros de solubilidad como se ve en la Tabla 8. Es importante mencionar que estos coeficientes se obtienen experimentalmente. El primer parámetro es conocido como enlaces de dispersión se denota como  $\delta D$ . Este enlace está relacionado con las fuerzas de Van der Waals. El segundo parámetro está relacionado con los enlaces polares (momento dipolar permanente de las moléculas) y se denota como  $\delta P$ . El tercero está relacionado con los enlaces de hidrógeno y se denota con  $\delta H$ . Estos últimos enlaces están relacionados con el intercambio de electrones entre átomos.

Tabla 8

En la próxima tabla mostramos los parámetros de solubilidad de Hansen del metanol, etanol, metano, etano, agua, y hidrógeno (Hansen, 2007).

Solvente organico	Estado de la materia	$\delta D$ Enlace de dispersión	$\delta P$ Momento dipolar	$\delta H$ Enlaces de Hidrogeno
Metano	Gas	14	0	0
Etano	Gas	15.6	0	0
Etanol	Gas	15.8	8.8	19.4
Metanol	Liquido	15.1	12.3	22.3
Agua	Liquido	15.5	16.0	42.3
Hidrógeno	Gas	5.1	0	0

Finalmente podemos concluir que si bien los solvente orgánicos estudiados en este capítulo no tienen las mismas propiedades fisicoquímicas que el agua. Sin embargo, estos si tienen otras propiedades fisicoquímicas que permiten que las moléculas orgánicas se auto-organicen y se mantengan estables por un periodo de tiempo relativamente largo en diferentes solvente orgánicos. Por

### **28 3.5. Otras propiedades fisicoquímicas de los solventes orgánicos**

---

otra parte, podemos postular que el ADN y ARN al ser estructuras microdisipativas podrían arrancar su existencia en planetas que sean diferentes a la Tierra actual, estos planetas al menos deberían tener un parecido a la Tierras en la época del Eón Arcaico (como por ejemplo; una atmósfera transparente a la radiación UV-C y UV-B). Por lo cual creemos que estas moléculas orgánicas conocidas en la Tierra deberían adaptarse y existir, en otros planetas, bajo condiciones climáticas diferentes de las conocidas en la actualidad en la Tierra.







---

# *Capítulo 4*

## *Termodinámica Clásica No lineal y lineal para Procesos Irreversibles*

---

### Resumen

En este capítulo se dará una introducción de la termodinámica clásica fuera del equilibrio en el régimen lineal y no lineal. Se realizará el estudio de la relación que existe entre flujos y fuerzas generalizadas para ambos casos. Así mismo, analizaremos las propiedades físicas de los coeficientes fenomenológicos entre tales cantidades. El caso no lineal será el de mayor interés debido a que da lugar al desarrollo de sistemas auto-catalíticos los cuales permiten la formación de sistemas biológicos (Prigogine, 1967).

### 4.1. Termodinámica clásica lineal para procesos irreversibles

La termodinámica clásica fuera del equilibrio fue estudiada en un principio por Onsager (1931). Partiendo del principio de conservación de la energía y la segunda ley de la termodinámica él mostró que el cambio de entropía para un sistema aislado irreversible y reversible quedan representados de la siguiente forma:

$$dS > 0 \quad (\textit{irreversible}), \quad (4.1)$$

$$dS = 0 \quad (\textit{reversible}), \quad (4.2)$$

donde  $dS$  representa la variación total de la entropía del sistema. Para un sistema abierto la entropía al ser una variable extensiva puede ser dividida como sigue:

$$dS = dS_i + dS_e, \quad (4.3)$$

donde  $dS_e$  representa el flujo de entropía con el exterior (el sub-índice e hace referencia a el exterior) y  $dS_i$  representa el cambio de entropía debida a los procesos irreversibles que se están presentando en el interior del sistema (el sub-índice i se refiere a el interior del sistema). La suma del cambio de entropía en el interior del sistema más alrededores solo puede ser positiva (esta ultima puede deberse al flujo de calor).

Se ha encontrado que para sistemas donde ocurren procesos irreversibles acoplados las variables conservadas (energía, momento angular, momento de inercia, etc.) tienden a distribuirse de forma equitativa en todos los números de micro-estados disponibles del sistema. A su vez estos sistemas se auto-organizan con el paso del tiempo para continuar disipando el potencial químico impuestos sobre los mismos.

Las celdas de Bernád son un ejemplo de un sistema que se auto-organiza, en esté, se nota una ruptura de la simetría espacio-tiempo debido a un potencial químico generalizado impuesto sobre el mismo. Este sistema consiste en calentar una placa de metal hasta una temperatura crítica, después de un tiempo se comienza a notar un patrón regular en la superficie (pequeñas celdas con forma de pentágonos). Algunos otros ejemplos de procesos irreversibles son los huracanes, estos, se forman como respuesta para disipar la diferencia de temperatura que existe entre la superficie de la Tierra y la atmósfera alta. Las moléculas orgánicas se auto-organizan a causa de la disipación de fotones que ellas realizan cuando se encuentran en un reservorio térmico como es el agua. A fin de maximizar la producción de entropía los sistemas irreversibles tienden a acoplarse entre si, por consecuencia decimos que son procesos irreversibles acoplados. Un ejemplo de ello es el ciclo del agua (sistema abiótico) el cual esta íntimamente relacionado con las cianobacterias (sistema abiótico) las cuales se encuentran flotando en la superficie de los océanos. Éstas moléculas elevan su temperatura debido a la disipación de energía en forma de calor que realizan cuando en agua. De tal manera, estos sistemas (bióticos y abióticos) se acoplan de manera jerárquica para maximizar la producción de entropía del sistema. Partiendo de la Entalpía mostraremos que todos los procesos irreversibles acoplados que se presentan en un sistema abierto solo pueden tener una producción de entropía mayor que cero.

La Entalpía en el interior del sistema viene expresada de la siguiente transformación de Legendre:

$$H_i = U_i + PV_i, \quad (4.4)$$

donde  $U_i$  representa la energía interna (el sub-índice  $i$  denota el interior del sistema),  $P$  la presión y  $V_i$  el volumen. Debido a que la presión y la temperatura no varían de forma significativa en los sistemas biológicos. Podemos hacer constantes las variables  $P$  y  $T$  de la ecuación anterior. Por lo tanto, al diferenciar la ecuación (4.4) tenemos la siguiente expresión:

$$dH_i = TdS_i \rightarrow dS_i = (dH_i)/T, \quad (4.5)$$

identificamos a  $J = \frac{1}{T}$  como la fuerza generalizada presente en el interior del sistema y  $X = \frac{dH_i}{dt}$  el flujo generalizado en el interior del sistema. Derivando con respecto al tiempo la ecuación (4.5) encontramos que la producción de entropía en el interior del sistema es:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dH_i}{dt}, \quad (4.6)$$

podemos generalizar la ecuación anterior para  $k$  procesos irreversibles acoplados, entonces:

$$\frac{dS_i}{dt} = \sum_k X_k J_k \geq 0, \quad (4.7)$$

de nueva cuenta decimos que  $X_k$  son las fuerzas generalizadas y  $J_k$  los flujos generalizados de los  $k$  procesos irreversibles dentro del sistema. Como ejemplos de fuerzas generalizadas tenemos; la afinidad química, el potencial químico, el gradiente de temperatura, el potencial eléctrico, el potencial fotónico y el potencial eléctrico. La velocidad de la reacción, el flujo de calor y el flujo de materia son ejemplos de flujos generalizados.

#### 4.1.1. Relaciones lineales entre flujos y fuerzas conjugadas y su rango de validez en la termodinámica lineal

En esta sección estudiaremos el caso donde los flujos y fuerzas generalizadas tienen una dependencia lineal, en la aproximación de la termodinámica clásica. Supóngase que en un experimento hacemos variar la fuerza generalizada  $X$  dentro del sistema. Gracias a esta variación los flujos generalizados

del sistema  $J$  han de adquirir una dependencia de una función arbitraria,  $f(X)$ , es decir:

$$J = f(X), \quad (4.8)$$

cabe señalar que la función  $f(X)$  puede ser determinada experimental o teóricamente. Del punto de vista físico cuando todas las fuerzas libres o fijas del sistema son igual a cero el sistema se encontrara en el estado de equilibrio. Por lo tanto,  $f(X)$  tiene un valor nulo en el origen coordenado y por consecuencia tiene un valor  $X$  asociado a un valor de  $J$ . Haciendo un desarrollo en serie de Taylor, para la ecuación (4.8), alrededor del origen podremos conocer el valor de  $J$  evaluado en  $X$ :

$$J(X) = J(0) + \left(\frac{df}{dX}\right)X + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2f}{dX^2}\right)X^2 + \dots + \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dX^n}\right)X^n, \quad (4.9)$$

despreciaremos las potencias de orden dos y superior del desarrollo de serie de Taylor, debido a que  $X \ll 1$ , este desarrollo queda de la siguiente forma:

$$J(X) = \left(\frac{df}{dX}\right)X, \quad (4.10)$$

donde  $\left(\frac{df}{dX}\right)$  representan los coeficientes fenomenológicos y estos pueden ser rescritos por  $L$ . Finalmente hemos encontrado el caso general donde los flujos y fuerzas generalizadas libres o fijas del sistema se acoplan a través de los coeficientes fenomenológicos, conocidos como coeficientes de Onsager. La expresión estándar que relaciona los flujos y fuerzas generalizadas, de  $i$  procesos irreversibles, se escribe como:

$$J_i = L_{ki}X_k, \quad (4.11)$$

donde el sub-índice  $i$  hace referencia al proceso irreversible que se está presentando en el interior del sistema (puede tomar valores de  $i=0,1,2,3$ ). Ahora supongamos que dos procesos irreversibles, denotados por los sub-índices  $i$  y  $k$ , se acoplan en la misma microrregión del espacio. Esto quiere decir que si hacemos variar la fuerza generalizada del proceso  $i$  está tendrá un efecto neto sobre el flujo generalizado  $J_k$ . Por otro lado, la variación de  $X_k$  también tendrá un efecto neto sobre el flujo generalizado  $J_i$ . Al igual que el caso anterior las funciones  $J_i$  y  $J_k$  tomarán una dependencia de dos funciones arbitrarias denotadas por  $f_i(X_i, X_k)$  y  $f_k(X_k, X_i)$  respectivamente. Supondremos

de nueva cuenta que las funciones  $f_i$  y  $f_k$  tienen un valor nulo cuando  $X_i$  y  $X_k$  se encuentran en el equilibrio. Sabiendo lo anterior, nos dispondremos a hacer de nueva cuenta un desarrollo de serie de Taylor para  $f_i$  y  $f_k$  alrededor del origen. De esta forma conoceremos  $J_i$  y  $J_k$  en los puntos  $X_i \ll 1$  y  $X_k \ll 1$  respectivamente:

$$J_i(X) = J_i(0) + \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_i}\right) X_i + \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_k}\right) X_k + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 f_i}{\partial X_i^2}\right) X_i^2 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 f_i}{\partial X_k^2}\right) X_k^2, \quad (4.12)$$

$$J_k(X) = J_k(0) + \left(\frac{\partial f_k}{\partial X_i}\right) X_i + \left(\frac{\partial f_k}{\partial X_k}\right) X_k + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 f_k}{\partial X_i^2}\right) X_i^2 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 f_k}{\partial X_k^2}\right) X_k^2, \quad (4.13)$$

debido a que  $X_k$  y  $X_i$  toman valores menores que uno, entonces, podremos despreciar las potencias cuadráticas y superiores de las ecuaciones (4.12) y (4.13), entonces:

$$J_i(X) = \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_i}\right) (X_i) + \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_k}\right) (X_k), \quad (4.14)$$

$$J_k(X) = \left(\frac{\partial f_k}{\partial X_i}\right) (X_i) + \left(\frac{\partial f_k}{\partial X_k}\right) (X_k), \quad (4.15)$$

identificamos nuevamente a  $L_{ii} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_i}\right)$ ,  $L_{ik} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_k}\right)$ ,  $L_{kk} = \left(\frac{\partial f_k}{\partial X_k}\right)$  y  $L_{ki} = \left(\frac{\partial f_k}{\partial X_i}\right)$  como los coeficientes fenomenológicos. Podemos describir las ecuaciones (4.14) y (4.15) como se muestra a continuación y a su vez estas representan el acoplamiento de dos procesos irreversibles en la misma región del espacio:

$$J_i = L_{ii}X_i + L_{ik}X_k, \quad (4.16)$$

$$J_k = L_{ki}X_i + L_{kk}X_k, \quad (4.17)$$

donde  $L_{ii}$  y  $L_{kk}$  son los coeficientes fenomenológicos de no interferencia. Por otra parte, sabemos que  $L_{ik}$  y  $L_{ki}$  implican los efectos de interferencia que llevan a cabo las fuerzas generalizadas  $i$  sobre el proceso  $k$  y viceversa (con  $i \neq k$ ).

### 4.1.2. Propiedades de los coeficientes fenomenológicos (relaciones de Onsager)

Las relaciones de Onsager, o los coeficientes fenomenológicos, son una parte de la termodinámica clásica para procesos irreversibles, cerca del régimen lineal, que debe de ser estudiada con cierto detenimiento. A partir de estas relaciones podremos entender el comportamiento de los sistemas biológicos cerca del equilibrio. Entre otras cosas, las relaciones de Onsager serán utilizadas para desarrollar el teorema de mínima producción de entropía, que como veremos en secciones posteriores coincidirá con el estado estacionario.

A continuación desarrollaremos algunos teoremas, todo esto, para entender de forma amplia las propiedades de los coeficientes fenomenológicos. Tomemos la ecuación que determina la producción de entropía para diferentes procesos irreversibles acoplados (ver ecuación (4.7) sección 4.1) y hagamos la sumatoria de  $k=1$  hasta 2, entonces:

$$\frac{dS_i}{dt} = J_1 X_1 + J_2 X_2, \quad (4.18)$$

donde los sub-índices 1 y 2 identifican el primer y segundo proceso irreversible acoplados que se están presentando dentro del sistema. Un ejemplo de ello puede ser la afinidad química dividida entre la temperatura ( $J_1$ ) multiplicada por la velocidad de la reacción ( $X_1$ ) y este proceso a su vez acoplados con el flujo de calor ( $J_2$ ) multiplicado por el inverso de la temperatura ( $X_2$ ), etc. Sustituyamos las ecuaciones (4.16) y (4.17) (ver sección 4.1.1) en la ecuación (4.18) (donde estamos considerando que  $i=1$  y  $k=2$ ):

$$\frac{dS_i}{dt} = \Psi = X_1^2 L_{11} + X_2^2 L_{22} + (L_{21} + L_{12}) X_1 X_2 \geq 0, \quad (4.19)$$

para que la producción de entropía en el interior del sistema siempre sea mayor que cero o igual a cero en el estado de equilibrio (cuando  $X_1 = X_2 = 0$ ), tienen que cumplirse las siguientes condiciones:

$$(L_{11} + L_{22})^2 < 4L_{11}L_{22}, \quad (4.20)$$

donde:

$$L_{11} > 0, \quad (4.21)$$

$$L_{22} > 0, \quad (4.22)$$

las ecuaciones (4.21) y (4.22) indican que los coeficientes fenomenológicos propios en un sistema irreversibles solo pueden ser positivos. Un ejemplo de ello es la constante dieléctrica, el coeficiente de difusión, etc. Mientras el signo por ejemplo del coeficiente de termo-difusión puede variar.

Otra relación importante viene de la formulación de Onsager (1931), o lo que es lo mismo:

$$L_{ik} = L_{ki}(i, k = 1, 2, 3, \dots, n). \quad (4.23)$$

La ecuación (4.23) es conocida como el principio de reciprocidad de Onsager. Este principio no puede ser demostrado de forma simple matemáticamente, pero intuitivamente podemos entenderlo un poco más fácil como sigue; los efectos de interferencia de la fuerza generalizada  $X_i$  sobre el sistema  $k$  es proporcional al efecto de interferencia que ejerce la fuerza generalizada  $X_k$  sobre el sistema  $i$ , a través de los coeficientes fenomenológicos  $L_{ik} = L_{ki}$ . Por otra parte, los coeficientes directos o los efectos de no interferencia vienen expresados por los coeficientes fenomenológicos  $L_{ii}$  y  $L_{kk}$ .

Otra condición que determina si dos procesos irreversibles se pueden acoplar o no viene del principio de Curie. Prigogine hizo una extensión de este principio, el cual dice lo siguiente: no es posible acoplar dos procesos que tengan distinto grado tensorial; la única posibilidad para acoplarse es que el sistema tenga una cierta anisotropía que permita a la fuerza de grado tensorial inferior igualar en rango a la fuerza de grado tensorial superior. Esta última declaración expuesta por Prigogine por lo cual lo anterior es conocido como el principio de Curie-Prigogine.

### 4.1.3. Estado estacionario y teorema de mínima producción de entropía

Podemos definir el estado estacionario como aquel donde las variables termodinámicas se encuentran constantes o oscilantes alrededor de un punto fijo. Así mismo, observaremos que en el estado estacionario las variables de estado no cambiarán con el tiempo (por ejemplo;  $P$ ,  $T$ ,  $N$ , etc.) por lo cual sus funciones de estado tampoco ( $S$ ,  $U$ ,  $H$ , etc.). Lo anterior nos llevara a el hecho de que al menos debe existir ciertas restricciones a la frontera para que el sistema alcance la estabilidad. Un ejemplo de ello es una persona que ha alcanzado la edad adulta por consecuencia algunas de sus variables de estado como la presión y su temperatura no cambiarán drásticamente a lo largo del tiempo, y por consecuencia su producción de entropía tampoco.

Otro ejemplo es una barra de metal con forma rectangular que es conectada a dos reservorios térmicos, en sus extremos, a distintas temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  donde  $T_1 > T_2$ . Supóngase que se mantiene la diferencia de temperatura constantes a lo largo de la barra por lo cual el flujo de calor también se mantendrá fijo en el tiempo.

Para que podamos determinar si la producción de entropía, debida a dos procesos irreversibles acoplados en el interior del sistema (ver ecuación (4.18) sección 4.1.2), ha de adquirir un estado mínimo o un máximo está tiene que ser diferenciada dos veces respecto a las fuerzas generalizadas libres del sistema:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \frac{dS_i}{dt}}{\partial X_1 \partial X_1} & \frac{\partial^2 \frac{dS_i}{dt}}{\partial X_1 \partial X_2} \\ \frac{\partial^2 \frac{dS_i}{dt}}{\partial X_2 \partial X_1} & \frac{\partial^2 \frac{dS_i}{dt}}{\partial X_2 \partial X_2} \end{vmatrix} \geq 0. \quad (4.24)$$

A partir de las ecuaciones (4.19) y (4.23) (ver sección 4.1.2) identificamos que  $\frac{dS_i}{dt}$  es igual a:

$$\frac{dS_i}{dt} = \Psi = X_1^2 L_{11} + X_2^2 L_{22} + 2X_1 X_2 L_{12}, \quad (4.25)$$

donde  $\frac{dS_i}{dt}$  representa la producción entropía presente en el interior del sistema. Al resolver la ecuación (4.24) obtenemos lo siguiente:

$$(4L_{11}L_{22} - L_{12}^2) \geq 0, \quad (4.26)$$

notamos que la ecuación (4.25) es de orden cuadrático. En otras palabras decimos que es una parábola que pasa justamente por el centro de los ejes coordenados entre  $X_1$  y  $X_2$  (ver figura 4.1).

Notamos que para que se cumpla la expresión (4.24) se tienen que cumplir las restricciones impuestas en la sección 4.1.2, que son: que se cumpla el principio de reciprocidad de Onsager, exista una relación lineal entre flujos y fuerzas generalizadas, los coeficientes fenomenológicos sean constantes en el tiempo y que se cumpla el principio de Curie-Prigogine.

#### 4.1.4. Criterio de evolución próximo al equilibrio

Para ejemplificar el concepto de mínima producción de entropía, estado estacionario, y criterio de evolución estudiaremos el acoplamiento de dos sistemas próximos a el equilibrio. Consideremos el caso de dos reservorios térmicos (Prigogine, 1967), uno a temperatura  $T_1$  y otro a temperatura  $T_2$ .



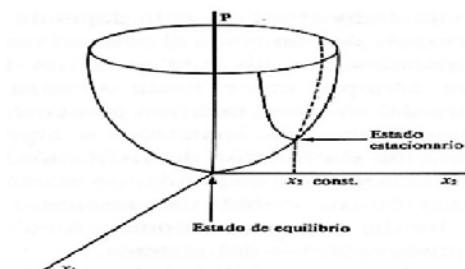


Figura 4.1: La función de producción de entropía depende de las fuerzas y flujos generalizados, podemos ver que el estado de equilibrio se encuentra en el centro de los ejes coordenados.

Debido a que los dos reservorios térmicos están abiertos entre si (pero cerrados en conjunto) estos intercambian materia entre si. La ecuación que describe la producción de entropía debida al intercambio de calor, dentro del sistema, es:

$$\frac{dS_i^1}{dt} = \frac{dQ_i^I}{dt} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (4.27)$$

donde  $T_1$  y  $T_2$  representan la temperatura del reservorio uno y dos respectivamente y  $T_1 > T_2$  (los sub-índices 1 y 2 hacen referencia al primer y segundo reservorio térmico),  $\frac{dS_i^1}{dt}$  representa la producción de entropía en el interior del sistema debida al flujo de calor (el sub-índice  $i$  indica el interior del sistema y el súper-índice 1 al proceso uno), y  $\frac{dQ_i^I}{dt}$  es el flujo de calor que va del primer al segundo reservorio (el súper-índice I etiqueta el flujo de calor que esta presente en el reservorio uno). Así mismo, se tiene que la producción de entropía debido al intercambio de materia dentro del sistema queda expresada de la siguiente forma:

$$\frac{dS_i^2}{dt} = \sum_j \frac{dn_e^I}{dt} \left( \frac{\mu_j^{II}}{T_2} - \frac{\mu_j^I}{T_1} \right), \quad (4.28)$$

donde  $\mu_j^I$  es el potencial químico debido al transporte de materia que va del reservorio uno al dos (el sub-índice J hace referencia a la J-esima especie y el súper-índice I al reservorio uno),  $\mu_j^{II}$  es el potencial químico debido al tras-

porte de materia que va de regreso del reservorio dos al uno (el súper-índice II indica el reservorio dos),  $\frac{dS_i^2}{dt}$  es el flujo de entropía debida al transporte de materia en el interior del sistema (el sub-índice i etiqueta el interior del sistema y el súper-índice 2 al proceso dos), y  $\frac{dn_e^I}{dt}$  es el flujo de materia que va del sistema uno al dos (donde n es el numero de moles, el sub-índice e indica el intercambio de materia con el exterior del sistema, y el súper-índice I etiqueta al reservorio uno). La producción de entropía total debida a los dos procesos irreversibles acoplados, en el interior del sistema, se puede escribir como la suma de los estos, o lo que es lo mismo:

$$\frac{dS_i^{Tot}}{dt} = \frac{dS_i^1}{dt} + \frac{dS_i^2}{dt}. \quad (4.29)$$

Donde  $\frac{dS_i^{Tot}}{dt}$  es la producción de entropía total debida a los dos procesos irreversibles en el interior del sistema (el súper-índice Tot hace referencia a la entropía total debida al acoplamiento de los dos procesos). Sustituyamos las ecuaciones (4.27) y (4.28) en la ecuación (4.29), entonces:

$$\frac{dS_i^{Tot}}{dt} = \sum_j \frac{dn_e^I}{dt} \left( \frac{\mu_j^{II}}{T_2} - \frac{\mu_j^I}{T_1} \right) + \frac{dQ_i^I}{dt} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (4.30)$$

A partir de las ecuaciones (4.16) y (4.17) (ver sección 4.1.2) encontramos que los flujos y fuerzas generalizadas debido a el acoplamiento de ambos sistemas está dado por:

$$\frac{dQ_i^I}{dt} = L_{11} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + L_{12} \sum_j \left( \frac{\mu_j^{II}}{T_2} - \frac{\mu_j^I}{T_1} \right), \quad (4.31)$$

$$\frac{dn_e^I}{dt} = L_{21} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + L_{22} \sum_j \left( \frac{\mu_j^{II}}{T_2} - \frac{\mu_j^I}{T_1} \right), \quad (4.32)$$

Comparando las ecuaciones (4.16) y (4.17) con (4.31) y (4.32) identificamos que  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $J_1$  y  $J_2$  adquieren los siguientes valores (donde i=1 y k=2):

$$X_1 = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); X_2 = \left( \frac{\mu_j^{II}}{T_2} - \frac{\mu_j^I}{T_1} \right), \quad (4.33)$$

$$J_1 = \frac{dQ_i^I}{dt}; J_2 = \frac{dn_e^I}{dt}. \quad (4.34)$$

De las ecuaciones (4.31) y (4.32) identificamos que  $L_{11}, L_{22}, L_{12}$  y  $L_{21}$  son los coeficientes fenomenológicos. Sustituyendo las ecuaciones (4.31) y (4.32) en la ecuación (4.30) se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dS_i^{Tot}}{dt} = L_{11} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^2 + L_{22} \left( \frac{\mu_j^{II}}{T_2} - \frac{\mu_j^I}{T_1} \right)^2 + 2L_{12} \sum_j \left( \frac{\mu_j^{II}}{T_2} - \frac{\mu_j^I}{T_1} \right) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (4.35)$$

la ecuación anterior puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\Psi = \frac{dS_i^{Tot}}{dt} = L_{11} \Delta T^2 + L_{22} \Delta \mu^2 + 2L_{12} \Delta T \Delta \mu, \quad (4.36)$$

donde:

$$\Delta T = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (4.37)$$

$$\Delta \mu = \sum_j \left( \frac{\mu_j^{II}}{T_2} - \frac{\mu_j^I}{T_1} \right), \quad (4.38)$$

Hasta este punto solo se ha obtenido lo referente a la producción de entropía total en el interior del sistema. Ahora calcularemos el estado estacionario del sistema. El sistema total bajo estudio resulta se encuentra en un estado estacionario de orden uno (se le llama estado estacionario de orden uno debido a que solo tenemos una condición a la frontera para alcanzar el equilibrio) debido a que la temperatura  $T_1$  y  $T_2$  se mantienen fijas a lo largo del tiempo. Para encontrar el estado estacionario de la función tenemos que diferenciar la ecuación (4.36) e igualarla a cero, lo cual lleva a la siguiente la ecuación:

$$d\Psi = (2L_{22} \Delta \mu + 2L_{12} \Delta T) d\mu = \frac{dn_e^I}{dt} d\mu = 0, \quad (4.39)$$

lo que podemos ver entre paréntesis del lado izquierdo de la ecuación (4.39) es justamente el flujo de materia del proceso dos (ecuación (4.32)). A partir de este resultado se puede concluir que el sistema alcanzara el estado estacionario solo si el flujo de materia entre los dos proceso dos se mantiene constante a lo largo del tiempo.

Lo que nos queda por hacer es determinar la mínima producción de entropía del sistema y por consecuencia la ecuación que describe el criterio de

evolución del sistema. Al derivar la ecuación (4.36) con respecto al tiempo obtenemos la variación de la producción de entropía respecto a los flujos y fuerzas generalizadas libres, o lo que es lo mismo:

$$\frac{d\Psi}{dt} = 2(L_{22}\Delta T + L_{11}\Delta\mu)\Delta\dot{\mu}. \quad (4.40)$$

Sabiendo que el estado estacionario se tiene que cumplir lo siguiente:

$$\mu = \mu^I + \mu^{II} \quad \rightarrow \quad \frac{d\mu}{dt} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{d\mu^I}{dt} = -\frac{d\mu^{II}}{dt}, \quad (4.41)$$

donde  $\mu$  representan el potencial químico debido a los dos sistemas, entonces:

$$\Delta\dot{\mu} = -\sum_j \frac{d\mu_j^I}{dt} \left( \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right), \quad (4.42)$$

finalmente:

$$\frac{1}{2} \frac{d\Psi}{dt} = (L_{22}\Delta T + L_{11}\Delta\mu)\Delta\dot{\mu} \leq 0, \quad (4.43)$$

es claro que la ecuación (4.43) siempre es menor que cero e igual a cero en el equilibrio (cuando  $\Delta T = 0$  y  $\Delta\mu = 0$ ). En el caso general tenemos que el criterio de evolución para dos o más procesos irreversibles acoplados viene expresado de la siguiente forma:

$$\frac{1}{2} \frac{d\Psi}{dt} = \sum_k J_k \frac{dX_k}{dt} \leq 0, \quad (4.44)$$

donde el sub-índice k representa los k-esimos procesos irreversibles acoplados. Finalmente, la ecuación (4.39) y (4.43) terminan por afirmar la hipótesis que habíamos hecho en la sección anterior. Esta decía que en el régimen lineal el estado de estacionario coincide con el estado de mínima producción de entropía.

Para un mejor entendimiento de la termodinámica clásica próxima a el equilibrio demostraremos el criterio de evolución para el caso general donde se están presentando k-procesos irreversible acoplados en la misma región del espacio: La variación de la producción de entropía con respecto a las fuerzas y flujos generalizados libres, es igual a:

$$d\Psi = \sum_k J_k dX_k + \sum_k X_k dJ_k = d\Psi_X + d\Psi_J, \quad (4.45)$$

pero sabemos que:

$$dJ_k = \sum_{ik} L_{ik} dX_k, \quad (4.46)$$

entonces:

$$d\Psi_J = \sum_k X_k \sum_{ik} L_{ik} dX_k = \sum_k \sum_{ik} L_{ik} X_k dX_k = \sum_k J_k dX_k = d\Psi_X, \quad (4.47)$$

notamos que para desarrollar la ecuación anterior tomamos que  $L_{ik}$  es constante en el tiempo, entonces:

$$\frac{1}{2} d\Psi = d\Psi_X = d\Psi_J, \quad (4.48)$$

la ecuación (4.48) nos indica el criterio de evolución que rige a cualquier sistema disipativo en el régimen lineal (Prigogine, 1967).

## 4.2. Termodinámica clásica no lineal para procesos irreversibles

Como hemos estudiado en secciones anteriores la termodinámica clásica lineal solo se encarga de estudiar los fenómenos que se encuentran muy próximos al equilibrio. Estos sistemas irreversibles representan una pequeña porción de todos los procesos que se desarrollan en nuestra naturaleza. En la medida que estudiemos la termodinámica clásica no lineal expandiremos nuestra percepción acerca de los sistemas disipativos y el rol que estos desempeñan en la maximización de la producción de entropía. Para ser más específicos, diremos que en los sistemas auto-catalíticos no existe una dependencia lineal entre flujos y fuerzas generalizadas. De esta forma, postularemos que estos sistemas serán capaces de alcanzar diferentes estados de producción de entropía, que pueden llegar a ser máximos o mínimos. Todo lo contrario a lo que pasaba en el régimen lineal donde solo existía un estado de mínima producción de entropía y que su vez coincidía con el estado estacionario.

Para ir aclarando las diferencia entre el régimen lineal y el no lineal escribiremos tres puntos característicos para cada caso.

Termodinámica clásica lineal para procesos irreversibles.

- 1) Las fuerzas y los flujos generalizados tienen una dependencia lineal.
- 2) Se cumplen las relaciones de reciprocidad de Onsager.

3) El estado estacionario de los sistemas muy próximos al equilibrio coincide con el estado de mínima producción de entropía.

Termodinámica clásica no lineal para procesos alejados del equilibrio.

1) No necesariamente las fuerzas y los flujos generalizados tienen que tener una relación lineal.

2) A partir de la no linealidad entre flujos y fuerzas generalizadas se generan los sistemas auto-catalíticos y por consecuencia los sistemas biológicos.

3) El estado estacionario no tiene que coincidir con el estado de mínima producción de entropía. Es más en este régimen puede existir más de un estado estacionario.

### 4.2.1. Criterio de evolución en el régimen no lineal

Podemos demostrar que la variación de la producción de entropía respecto a las fuerzas generalizadas libres es menor o igual que cero (ver ecuaciones (4.44) y (4.43) sección 4.1.4), sea cual sea el régimen en el que nos encontremos, o lo que es lo mismo:

$$d\Psi_X = d^2S_i = \sum_k J_k dX_k \leq 0, \quad (4.49)$$

donde el sub-índice X hace énfasis en el hecho de que la variación de la producción de la entropía es a causa de las fuerzas generalizadas libres del sistema. Para demostrar la ecuación anterior partiremos de un ejemplo el cual involucra tres reacciones químicas (Prigogine, 1967). La siguiente fórmula ejemplifica el problema que queremos abordar:



donde M y B representan a las sustancias químicas presentes en el exterior del sistema y R representa la sustancia química que está siendo transformada, por el catalizador O, en el interior del sistema. Supondremos que el sistema se encuentra en el estado estacionario. Las variables de estado que imponen las condiciones a la frontera para alcanzar la estabilidad son las fuerzas generalizadas debidas a las sustancias químicas de M y B. A partir de la ecuación (4.7) podremos conocer la producción de entropía del sistema, antes descrito, debido a las tres reacciones químicas involucradas. Para la ecuación (4.7) tomaremos la sumatoria de k=1 hasta 3, o lo que es lo mismo:

$$\frac{dS_i}{dt} = \sum_{k=1}^3 J_k X_k = J_1 X_1 + J_2 X_2 + J_3 X_3, \quad (4.51)$$

de la ecuación (4.51) identificamos que para este sistema en particular  $J_1 = \frac{d_e n_M}{dt}$  (donde n representa el numero de moles, el sub-índice e indica que el sistema intercambia materia con los alrededores y M la sustancia química en si misma),  $X_1 = \frac{A_M}{T}$  ( $A_M$  es la afinidad química debida a la sustancia M y T es la temperatura a la que se encuentra el sistema),  $J_2 = \frac{d_e n_B}{dt}$  (de nueva cuenta el sub-índice e hace referencia al intercambio de materia de la sustancia con los alrededores y B la sustancia química),  $X_2 = \frac{A_B}{T}$  ( $A_B$  representa la afinidad química debida a la sustancia B),  $J_3 = v_3$  (donde v es la velocidad de la reacción y el sub-índice 3 hace referencia al numero de reacción) y  $X_3 = \frac{A_R}{T}$  ( $A_R$  es la afinidad química relacionada con la sustancia R). Tomando en cuenta los resultados obtenidos en la parte superior encontramos que la ecuación que describe la producción de entropía debido a los tres procesos irreversibles acoplados es:

$$\Psi = \frac{dS_i}{dt} = \frac{d_e n_M}{dt} \frac{A_M}{T} + \frac{d_e n_B}{dt} \frac{A_B}{T} + v_3 \frac{A_R}{T}. \quad (4.52)$$

Para conocer las velocidades de las reacciones debidas a las tres sustancias químicas partiremos de la siguiente expresión:

$$dn_\gamma = \sum_{\rho}^r \nu_{\gamma\rho} d\varepsilon_\rho, \quad (4.53)$$

donde  $dn_\gamma$  representa la variación del numero de moles (el sub-índice  $\gamma$  indica la sustancia química),  $d\varepsilon_\rho$  el avance de la reacción (el sub-índice  $\rho$  etiqueta el numero de reacción química) y  $\nu_{\gamma\rho}$  son los coeficientes estequiométricos, estos últimos adquieren valores de 1 y -1 dependiendo si la sustancia es reactivo o producto.

Derivando la ecuación (4.53) con respecto al tiempo, tomando  $\rho = 1, 2, 3$  y  $\gamma = M, B, R$  obtenemos las velocidades de la reacción para cada sustancia, como se muestra a continuación:

$$\frac{dn_M}{dt} = \frac{d_e n_M}{dt} - v_1, \quad (4.54)$$

$$v_3 = v_1 - v_2, \quad (4.55)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = v_2 + \frac{d_e n_B}{dt}, \quad (4.56)$$

donde  $\frac{dn_M}{dt}$  y  $\frac{dn_B}{dt}$  representa el transporte de materia total, dentro y fuera del sistema, causada por las sustancias M y B respectivamente (n indica el

## 46 4.2. Termodinámica clásica no lineal para procesos irreversibles

numero de moles). Por otra,  $v_3$  indica el transporte de materia total presente solo en el interior del sistema.

En la sección 4.1.4 determinamos que si el sistemas se encontraba en el estado estacionario entonces los flujos generalizados, con respecto a el tiempo, asociadas a las fuerzas generalizadas libres habrían de adquirir un valor nulo. Nuestro sistema total bajo estudio resulto que se encontraba en el estado estacionario debido a que las fuerzas generalizadas relacionadas con la sustancia M y B se mantenían constantes a lo largo del tiempo. Bajo este supuesto identificamos que  $\frac{dn_M}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = v_3 = 0$  y por consecuencia  $\frac{d\epsilon^{n_M}}{dt} = v_1 = v_2 = -\frac{d\epsilon^{n_B}}{dt}$ . Tomando en cuenta los nuevos valores de las velocidades de las reacciones y diferenciando la ecuación (4.52), tenemos:

$$Td\Psi = (dA_M - dA_B) v_2. \quad (4.57)$$

Cabe señalar que solo diferenciamos la ecuación (4.52) respecto a las fuerzas generalizadas, o lo que es lo mismo queremos demostrar la ecuación (4.49), por lo cual los flujos generalizados se mantuvieron constantes. En un principio pudimos haber estados tentados a despreciar las diferenciales respecto a  $A_M$  y  $A_B$  lo cual no es posible debido a la siguiente condición:

$$A = A_M + A_B \rightarrow dA_M + dA_B = 0 \rightarrow dA_M = -dA_B. \quad (4.58)$$

donde A representa la afinidad química total del sistema. Tomando en cuenta las ecuaciones (4.58) escribimos la ecuación (4.57) como sigue:

$$Td\Psi_X = -(2dA_B) v_2 \leq 0, \quad (4.59)$$

la desigualdad anterior es válida gracias a que, independientemente del régimen donde nos encontremos, la producción de entropía en el interior del sistema siempre toma valores positivos, cuando se están presentando procesos irreversibles dentro del mismo, por tal motivo la afinidad química y la velocidad de la reacción siempre tienen que tener el mismo signo. Por lo tanto, queda demostrado que la ecuación (4.59) siempre es menor que cero o igual a cero en el equilibrio. Podemos concluir que el criterio de evolución es una herramienta útil la cual permite determinar el comportamiento del sistema bajo ciertas restricciones. En el caso no-lineal este criterio estará determinado por diferentes funciones de producción de entropía o lo que es lo mismo caracterizado por un potencial local.



### 4.2.2. Sistemas biológicos

Como se estudio en la sección anterior la evolución de los sistemas donde se están presentando procesos irreversibles acoplados solo pueden adquirir una entropía positiva en el interior del mismo. Así mismo, estos sistemas al encontrarse en un estado estacionario siempre se mantendrán estables aún cuando estos sufran algún tipo de perturbación. Lo que queda por estudiar es cómo influyen los sistemas auto-catalíticos en el desarrollo de los sistemas biológicos. Para realizar este propósito estudiaremos dos sustancias químicas que están siendo transformadas por un catalizador, o como se muestra a continuación (Prigogine, 1967):



Donde A y B son las sustancias presentes en el exterior del sistema y X es el catalizador. Consideraremos que la sustancias A y B se mantienen fijas a lo largo del tiempo. A partir de la ecuación (4.53) (ver sección 4.2.1) podremos conocer las velocidades la reacción para cada sustancia, entonces:

$$v_1 = k_1 X^n (X - A); v_2 = k_2 X^n (B - X) \quad (4.61)$$

Donde  $k_1$  y  $k_2$  son la constantes que permiten que las unidades coincidían y  $X^n$  es el efecto catalizador sobre cada velocidad de la reacción, siempre que n sea positivo.

Por simplicidad utilizaremos la expresión (4.49) (ver sección 4.2.1) para determinar la producción de entropía del sistema. Para esta ecuación tomaremos la sumatoria de k=1 hasta 2 debido a que solo tenemos dos reacciones químicas, por lo tanto:

$$d\Psi_X = d^2 S_i = \sum_{k=1}^2 J_k dX_k = J_1 dX_1 + J_2 dX_2, \quad (4.62)$$

donde  $J_1$  y  $J_2$  indican los flujos generalizado del sistemas (el sub-índice 1 y 2 se asignan para identificar a la reacción química uno y dos respectivamente). Por otra parte,  $dX_1$  y  $dX_2$  representan la variación de las fuerzas generalizadas debidas la reacciones químicas uno y dos. Así mismo, tenemos que  $J_1 = v_1$ ,  $J_2 = v_2$ ,  $dX_1 = \frac{dA_1}{T}$  ( $A_1$  es la afinidad química debida a la reacción uno y T es la temperatura a la que se encuentra el sistema) y  $dX_2 = \frac{dA_2}{T}$  ( $A_2$  es la afinidad química debida a la reacción dos). Con base en los resultados mostrados antes tenemos que la ecuación (4.62) se escribe como:

$$d\Psi_X = \frac{dA_1}{T} v_1 + \frac{dA_2}{T} v_2, \quad (4.63)$$

## 48 4.2. Termodinámica clásica no lineal para procesos irreversibles

En el estado estacionario tenemos que:

$$A^{Tot} = A_1 + A_2 \rightarrow dA_1 = -dA_2, \quad (4.64)$$

donde  $A^{Tot}$  representa la afinidad química total del sistemas (el súper-índice Tot se pone para diferenciar la afinidad química con la sustancia A). Tomando en cuenta el resultado obtenido en (4.64) y sustituyendo el valor de  $v_1$  y  $v_2$  en la ecuación (4.63) e integrado la misma obtenemos el siguiente resultado:

$$D = T \int d\Psi_X = (k_1 + k_2) \int (X^n (X - A) - X^n (B - X)) dA_1 \leq 0. \quad (4.65)$$

la integral solo será realizada con respecto a X debido a que A y B son constantes, entonces:

$$D = k \left\{ \frac{2X^{n+2}}{n+2} - \frac{X^{n+1}(A+B)}{n+1} + K \right\} \leq 0. \quad (4.66)$$

donde  $k = k_1 + k_2$  y K es una constante de integración independiente de X. Entonces podemos escribir la ecuación anterior como sigue:

$$D = k \left( \frac{2X^{n+2}}{n+2} - \frac{X^{n+1}(A+B)}{n+1} + K \right). \quad (4.67)$$

Por ultimo estudiaremos el comportamiento del sistema en el estado estacionario, para realizar esto derivaremos la ecuación (4.67) con respecto a X, tomaremos  $n=0$ , y igualaremos a cero esta función. En el estado estacionario tenemos:

$$X = 0, \quad X = \left( \frac{A+B}{2} \right). \quad (4.68)$$

Donde el primer termino consiste en un máximo y el segundo determina un mínimo (ver figura 4.2). Este hecho ilustra la importancia de las reacciones auto-catalíticas y el papel que estas desempeñan en el desarrollo de los sistemas biológicos. Intuitivamente podemos decir que pequeñas variaciones en las velocidad de la reacción siempre conducirán a un incremento de X.

En el equilibrio los sistemas biológicos no pueden existir. Solo cuando existe una relación no lineal entre flujos y fuerzas generalizadas notaremos la existencia de sistemas disipativos. Los sistemas auto-catalíticos tienden a desencadenarse cuando estos están expuestos a un potencial químico estacionario. Un ejemplo actual de esto es la producción de plantas por medio

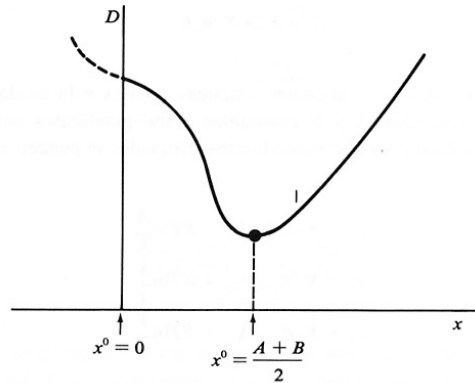


Figura 4.2: en esta gráfica se muestra la variación de la función D con respecto a X, se puede notar que la gráfica tiene un máximo y un mínimo este ultimo conocido como el estado estacionario,

de disipación de luz UV en forma de calor (Sinha et al., 2002). Un dato importante es que solo el 1% de la luz colectadas por las hojas es utilizada para llevar a cabo la fotosíntesis, mientras que el 99% de esta es disipada en forma de calor. Esta disipación que realizan las plantas se ve reflejado en la evaporación del agua y por consecuencia en el ciclo del agua. Este acoplamiento de sistemas bióticos y abióticos continua maximizando la producción de entropía en el planeta Tierra.

A partir de las reacciones foto-químicas auto-catalíticas la vida puede evolucionar y dispersarse en la Tierra. En particular en la Tierra primitiva las reacciones foto químicas auto-catalíticas que realizaban algunas moléculas orgánicas como el ADN y ARN, cuando estas estaban expuestas a la luz UV-C (en particular en 260 nm), fomentaron su dispersión y evolución sobre toda la superficie de la Tierra.



---

# Capítulo 5

## Zona Habitable

---

### Resumen

En este capítulo estudiaremos algunos conceptos relacionados con zona habitable (Huang, 1959; Hart, 1979; Kasting et al., 1993) y zona habitable galáctica (Gonzalez et al., 2001). Por otra parte, analizaremos algunos modelos actuales que re-definen el concepto de habitabilidad planetaria (Koppa-rapu, 2013). Finalmente, daremos algunas razones del porque estos modelos no son suficientes del punto de vista termodinámico, a fin de mejorar futuras investigaciones en esta área.

### 5.1. Concepto de zona habitable (ZH)

Como ya habíamos mencionado en capítulos anteriores el concepto de zona habitable fue introducido por primera vez por Huang (1959, 1960). Años después otros autores se dieron a la tarea de estudiarlo utilizando distintos modelos climáticos (Rasool and de Bergh, 1970; Hart, 1979, 1980; Buccino et al., 2006). La zona habitable es una región en forma de anillo que se traza alrededor de una estrella. Esta zona delimita una región (límite inferior y límite superior) en el espacio interestelar donde un planeta con la masa y una atmósfera parecida a la de la Tierra ( $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , etc) alcanzara a almacenar agua en forma líquida en su superficie (Rasool and de Bergh, 1970; Hart, 1979, 1980; Buccino et al., 2006). El modelo climático más utilizado para definir el límite inferior y el límite superior, donde un planeta alcanzara a almacenar agua en forma líquida, es el expuesto por Kasting et al., (1993). Él propuso que el límite inferior indica la distancia mínima que un planeta tiene que estar respecto a su estrella para que este no pierda cualquier cantidad de agua, dentro de su superficie, por medio de evaporación y después por hidrólisis (separación del  $H_2O$  en una molécula de  $H_2$  y otra de O por radiación UV). El límite superior nos indica la distancia máxima que un planeta

debe encontrarse, respecto a su estrella, para no quedar permanentemente congelado (mejor conocido como bola de nieve).

Kasting et al. (1993) junto con otros han determinado que los radios que definen la zona habitable se alejan, de su posición original, conforme la estrellas va evolucionando de la secuencia principal hasta la fase de gigante roja dependiendo de su masa (ver capitulo uno).

### 5.1.1. Límites de la zona habitable (radio inferior y exterior)

Los datos actuales arrojan que el límite inferior que delimita la zona habitable para nuestro sistema solar se encuentra muy próximo a la órbita de Venus y el límite superior se encuentra próximo a la órbita de Marte. Para un planeta con una atmósfera parecida a la de la Tierra ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , etc.) y que se encuentre orbitando una estrella entre una temperatura de 3700 K y 7200 K el límite inferior y el límite superior que indican si este planeta se encuentra en la zona habitable viene expresado por las siguientes ecuaciones (Selsis et al., 2007):

$$r_{in} = (I_{in\_sol} - a_{in}T_{star} - b_{in}T_{star}^2) \left( \frac{L}{L_{sol}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.1)$$

$$r_{ext} = (I_{ext\_sol} - a_{ext}T_{star} - b_{ext}T_{star}^2) \left( \frac{L}{L_{sol}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.2)$$

Donde  $a_{in} = 2,7619 \times 10^{-5} \frac{AU}{T}$ ,  $b_{in} = 3,8095 \times 10^{-9} \frac{AU}{T^2}$ ,  $a_{ext} = 1,3786 \times 10^{-4} \frac{AU}{T}$ ,  $b_{ext} = 1,4286 \times 10^{-9} \frac{AU}{T^2}$ , son constantes que dependen de la órbita del planeta y de la temperatura superficial de la estrella (el sub-índice in y ext hacen referencia a la distancia mínima y máxima que puede acercarse o alejarse un planeta respecto de su estrella) y  $T_{star} = T_{efe} - 5700K$  (donde el sub-índice star etiqueta la temperatura relativa de la estrella respecto del Sol). Por otra parte,  $I_{in\_sol} = 0,95AU$  y  $I_{ext\_sol} = 1,37AU$  representan la órbita inferior y superior que nuestro planeta hace respecto al Sol, y  $T_{efe}$  es la temperatura superficial de la estrella (el sub-índice efe hace referencia a la temperatura efectiva de la estrella). La luminosidad de una estrella es:

$$L_{sol} = 4\pi R^2 \sigma T^4, \quad (5.3)$$

donde el área de la superficie de la estrella es  $A = 4\pi R^2$ ,  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzmann, y T es la temperatura superficial del sol.

## 5.2. Sistemas binarios

Es importante estudiar los sistemas binarios ya que la mayoría de los sistemas solares que existen en nuestro universo observable están conformados por dos o más estrellas. Kane y Hinkel (2012) combinaron la radiación de dos estrellas para aproximarlas como un cuerpo negro. De esta forma ellos calcularon el posible flujo de fotones que recibiría un planeta (parecido a la Tierra) que hipotéticamente se encontrara orbitando un sistema binario. Kane (2012) hizo un balance de energía para determinar la zona habitable, alrededor de un sistema binario, como función de diferentes parámetros orbitales (excentricidad, semi-eje mayor y menor, etc) (Kane and Hinkel, 2012). Algunos otros autores han propuesto diferentes modelos climáticos para sistemas binarios que tienen por objetivo determinar si un planeta, que orbita dos o más estrellas, tiene posibilidades de almacenar agua en forma líquida en su superficie y por consecuencia plantas (Wolstencroft and Raven, 2002; Raven and Cockell, 2006; Hu et al., 2013). Análisis futuros por medio de espectroscopia podrían determinar la cantidad de biofotosíntesis por planeta facilitando de esta forma el reconocimiento de planetas realmente habitables.

## 5.3. Zona habitable galáctica

La zona habitable galáctica (Gonzalez et al., 2001), como ya habíamos mencionado en capítulos anteriores, se define como una región en forma de anillos alrededor del centro galáctico (bulbo galáctico) donde se encuentran suficientes elementos pesados (elementos con un peso molecular por arriba de He y H) para formar planetas parecidos a la Tierra. Se ha especulado que algunos otros elementos y compuestos químicos son y han sido importantes en el desarrollo de planetas habitables, como por ejemplo; Draganić et al. (1991) se percató de que la ionización radiativa producto del decaimiento  $^{40}\text{K}$ , en los océanos primitivos, debió haber generado en los primeros años de vida de la Tierra mucha cantidad de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$  por radiólisis de agua. Por otro lado, un exceso de  $^{40}\text{K}$  en un planeta podría ocasionar que la vida no surga (Draganić et al., 1991). Los elementos radiactivos son importantes, debido a que, estos mantienen el núcleo de cualquier planeta líquido, entre otras cosas el núcleo activo genera una actividad tectónica en la superficie de cualquier planeta, y también produce un campo magnético junto con la rotación de éste que sirve como un escudo para la vida contra las partículas cargadas provenientes de sus estrellas.

## 5.4. Evolución química de nuestra galaxia

La evolución química de nuestra galaxia depende en gran parte de las explosiones de supernovas del tipo I y tipo II (la diferencia de una explosión de supernova tipo I con respecto a la II es que en la primera no se detectan líneas de emisión de hidrógeno mientras que en la segunda si) (Gonzalez et al., 2001), ya que, estos eventos astronómicos están relacionados con la síntesis de diferentes elementos químicos. Como por ejemplo, es sabido que las explosiones de supernova tipo II son fuente de elementos como O, elementos  $\alpha$  (fusión de dos o más helios), y elementos que se dan en procesos-r (captura de neutrones para producir elementos radiativos). Mientras que para las explosiones de supernova tipo I el elemento que tiende a ser mayormente fusionado es el Fe, y otros mas como Co, y él Ni (Timmes et al., 1994; Portinari et al., 1998; Samland, 1998). Se ha detectado que para nuestra galaxia la cantidad  $[O/Fe]$  (cantidad de oxígeno en proporción con hierro) ha venido disminuyendo con el paso del tiempo. Todo lo contrario con la cantidad  $[Fe/H]$  (cantidad de hierro en nuestra galaxia con respecto al hidrógeno) ya que está ha venido aumentando con el paso del tiempo (Edvardsson et al., 2009). Lo anterior está justificado en el hecho de que las supernovas tipo I han sido más frecuentes que las supernovas tipo II en nuestra galaxia (Mathews et al., 1992; Portinari et al., 1998; Samland, 1998).

Existen cuatro regiones importantes que constituyen a nuestra galaxia que debemos estudiar si queremos entender la evolución química de está. La primera es el bulbo galáctico, la segunda es el halo galáctico, la tercera es el disco delgado, y la cuarta es el disco grueso. El disco delgado es la región de nuestra galaxia donde justamente se encuentra nuestro sistema solar. En esta parte se ha detectado una actividad importante de formación estelar en la actualidad (Rocha-Pinto et al., 2000). En el bulbo galáctico es una región bien definida de nuestra galaxia donde esta presente la formación estelar (Mollá and Díaz, 2005). Por otra parte, en el bulbo galáctico deberían existir una gran cantidad de glóbulos estelares, debido a que en esta zona se han detectado gran cantidad de polvo estelar (el polvo estelar al estar cada vez mas compacto entre si tiene una gran probabilidad de colapsar y formar discos protoplanetarios). Así mismo, el halo galáctico es una región con uno aproximado de 150 glóbulos estelares. Según los modelos computacionales en esta zona la formación estelar acabo justo después de la formación de la galaxia.

A pesar de que Gonzales (2001) junto con sus colaboradores no definieron una zona habitable galáctica como tal, ellos, si dejaron claro que la zona habitable galáctica es una región en nuestra galaxia donde debe haber suficientes



elementos pesados para que la formación de planetas parecidos a la Tierras sea posible. Sin embargo, Lineweaver (2001) junto con sus colaboradores realizaron distintos modelos computacionales donde encontraron que la zona habitable galáctica se encuentra a lo largo de una región, en forma de anillo, alrededor del centro de nuestra galaxia entre 7 kpc hasta 10 kpc (la distancia del Sol respecto al centro de nuestra galaxia es de  $8.33 \pm 0.35$  kpc (Gillissen et al., 2009)). Otro dato importante, que ellos encontraron, es que el 75 % por ciento de las estrellas en nuestra galaxia son más viejas que nuestro sol (Lineweaver, 2001).

## 5.5. Nuevos modelos de zona habitable

Basados en la premisa de que un planeta es habitable si este almacena agua en forma líquida (como sabemos esto no es necesariamente correcto debido que encontramos que las moléculas orgánicas pueden funcionar como sistemas disipativos en diferentes solventes orgánicos) Kopparapu en el año 2013 propuso un nuevo modelo que extendía la idea de zona habitable alrededor de estrellas con temperaturas por debajo de los 3700 K, en particular para estrellas enanas blancas tipo M. Esta propuesta en principio se debe a que los modelos expuestos por Kasting et al. (1993) arrojan que estrellas con temperaturas por debajo de los 3700 K no proporcionan la suficiente temperatura para que los planetas que las orbiten alcancen a almacenar agua en forma líquida. En un principio el modelo de zona habitable que ya había propuesto Kasting et al. (1993) solo tomaba en cuenta a las estrellas en un intervalo de temperaturas entre 3700 K y 7200 K. Según los modelos expuestos por Kopparapu (2013) las estrellas pueden ser potencialmente habitables si éstas tienen una temperatura entre 2700 K hasta 7200 K, ya que según sus cálculos en este rango las estrellas proporcionan la suficiente temperatura para que los planetas que las orbitan alcancen a almacenar agua en forma líquida. Esto significó un aumento de planetas habitables alrededor de enanas blancas tipo M.

## 5.6. Conclusiones

La vida es un proceso irreversible que persiste y existe para disipar el potencial fotónico impuesto por las estrellas que éstas orbitan (en particular las estrellas que emitan en una etapa de su vida radiación electromagnética en la región del UV-C y UV-B). Por tal razón, dudamos que los modelos actuales que definen el concepto de habitabilidad planetaria basados princi-

palmente en las fases del agua son suficientemente generales. Éstos deberían de tomar en cuenta el potencial químico, como la principal fuente energía libre, que arranco la vida en la Tierra. Por este hecho nosotros dudamos que los modelos actuales que definen el concepto de habitabilidad planetaria sean necesariamente correctos. Esto es debido a que algunos de éstos se limitan a estudiar a la vida como la conocemos en la actualidad y no como la que arranco en la Tierra primigenia. Un ejemplo de ello es que en la actualidad un planeta se considera habitable si este tiene una atmósfera parecida a la de la Tierra. Lo anterior no es necesariamente correcto debido a que la vida en la Tierra se origino gracias a que la atmósfera, primitiva, era trasparente a la radiación electromagnética en la región del UV-C y UV-B (Michaelian and Simeonov, 2015). Entonces, un planeta debería considerarse habitable si este presenta las condiciones climáticas necesarias para que surjan sistemas disipativos basados en pigmentos orgánicos dentro del mismo. Bajo esta premisa algunos modelos actuales que definen el concepto de habitabilidad planetaria deberían de tomar en cuenta el potencial químico que arranco la vida en la Tierra. De lograrse lo anterior creemos se estaría dando un paso importante en el estudio de la habitabilidad cósmica.

Si queremos identificar planetas potencialmente habitables debemos buscar estrellas que emitan fuerte radiación electromagnética en la región del UV-C y el UV-B por lo menos en alguna etapa de su evolución estelar (ver tabla 1). Esta condición es importante para nuestro estudio debido a que en esta región, del espectro electromagnético, los fotones tienen la suficiente energía ( $> 4,0eV$ ) para romper enlaces covalentes y formarlos de nueva cuenta pero no tienen la suficiente energía para ionizar a las moléculas y conducirlos para que éstos pierdan su estructura original.

Por el hecho de que la vida es un sistema disipativo ésta tiene que disipar rápidamente la energía absorbida en algún solvente orgánico incluso en fase gas, y no necesariamente un solvente como el agua. Esta condición no nos limita a buscar vida en planetas donde solo exista agua en su forma líquida. En favor de este hipótesis, algunas reacciones peri-cíclicas (como por ejemplo la reacción de Dies-Alder) no son exclusivas en agua, este tipo de reacción ha sido realizada en diferentes solventes orgánicos.

Al ser el ADN y el ARN estructuras micro-disipativas creemos que estas moléculas no deberían de tener problemas en surgir en diferentes solventes orgánicos (siempre y cuando exista una energía libre disponible). Estas estructuras al estar confinadas en diferentes reservorios térmicos deberían de realizar el mismo trabajo que realizan cuando se encuentran en agua. Lo que es lo mismo, disipar el potencial fotónico impuesto por las estrellas que estas orbitan (en otras palabras seguir evolucionando aumentando la producción de entropía). Lo anterior lo suponemos debido a que encontramos que el

ADN se dé-excita por manera no-radiativa en diferentes solventes orgánicos. En particular, cuando esta molécula es expuesto a una radiación UV-C en 267 nm (ver Figura 2.1). Llevándonos a la conclusión de que las reacciones foto químicas auto-catalíticas, que llevan a cabo las moléculas orgánicas, no deberían únicamente presentarse en agua. Lo anterior también viene justificado del hecho de que algunos investigadores demostraron, a base de la experimentación, que el ADN se desnaturaliza en cadenas simples en diferentes solventes orgánicos a diferentes temperaturas y concentraciones de pH (ver Tabla 5).

Como ya habíamos mencionado los modelos actuales que definen el concepto habitabilidad planetaria alrededor de una estrella (Rasool and de Bergh, 1970; Selsis et al., 2007; Williams and Pollard, 2003; Pena-Cabrera and Durand-Manterola, 2004) no consideran el hecho de que la vida es un proceso irreversible. Por lo cual, estos deberían de tomar en cuenta el potencial fotónico el cual es necesario para la iniciación y desarrollo de la vida. Este potencial químico es necesario ya que este desencadena las reacciones foto-químicas auto catalíticas las cuales representan la principal forma de dispersión de la vida basado en moléculas orgánicas, en cualquier planeta que se considere habitable. Si bien, en este trabajo no logramos detallar la influencia que estas reacciones tienen en la formación de planetas habitables. Si creemos haber logrado aportar algunas condiciones iniciales que abren el campo de estudio en esta área. Como ejemplo, en el capítulo dos determinamos que existen diferentes solventes orgánicos, en nuestro sistema solar, que debido a sus propiedades fisicoquímicas son buenos candidatos para fomentar la producción de moléculas orgánicas como sistemas disipativos.

Así como en el experimentos de las celdas de Bérnad donde la ruptura de la simetría del espacio-tiempo (se nota un patrón regular en la superficie de la placa) se debía a la diferencia de temperatura entre las dos placas. En el sistema Sol-Tierra la ruptura de la simetría espacio-tiempo, dentro de la Tierra, se debe al potencial fotónico impuesto por nuestra estrella. Esta ruptura se ve reflejada en la formación de huracanes, en la formación de las corrientes marinas, en la formación de moléculas orgánicas. etc. Si extendemos este sistema a cualquier parte de nuestro universo encontraremos que éstos no deberían diferir de manera significativa del nuestro. Por lo cual, los modelos expuestos por Huang (1959) y Kasting et al., 1993 están incompletos en los siguientes puntos, (1) un planeta no solo es habitable si éste almacena agua líquida en su superficie. También es habitable si almacena cualquier solvente orgánico donde las moléculas orgánicas funcionen como sistemas disipativos, (2) un planeta es habitable si tiene una atmósfera parecida a la de la Tierra. No parecida a la actual, si no a la de hace 3.9 y 3.8 Ga donde estaba compuesta en su mayoría por  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , etc. una atmósfera transparente

a la radiación UV, (3) la zona habitable no está únicamente delimitada por las ecuación (5.2) y (5.3). Esta también está delimitada por la ecuación (4.7) la cual indica que siempre que se estén presentando, en la misma región del espacio, acoplamientos entre diferentes procesos irreversibles en esa localidad existirán sistemas disipativos y por consecuencia sistemas biológicos.

Partiendo de la hipótesis de que la vida puede surgir en diferentes planetas bajo las mismas condiciones climáticas que iniciaron la vida aquí en la Tierra en el Eón Arcaico. Creemos que las moléculas orgánicas esenciales para la vida deberían existir como sistemas disipativo en estos planetas (planetas que posiblemente ya han sido detectados) evolucionando y proliferándose bajo condiciones climáticas distintas a las actuales en la Tierra (pero siempre proliferándose a partir de reacciones foto química auto-catalíticas). Entonces, bajo esta hipótesis creemos que los modelos actuales que definen la habitabilidad planetaria alrededor de una estrella deberían ser revisados exhaustivamente. Creemos que estos modelos deberían considerar que la vida es un proceso irreversible acoplado que existe y persiste para disipar el potencial fotónico impuesto por las estrellas que estás orbitan y que por consecuencia estas existen para maximizar la producción de entropía. Hay mucho trabajo todavía pendiente en este sentido, pero en este trabajo hemos abierto el camino para estudios más detallados de generaciones académicos por venir.





## Bibliografía

---

- Andersen, O. S. and Koeppe, R. E. (2007). Bilayer thickness and membrane protein function: an energetic perspective. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 36:107–130.
- Arcella, A., Portella, G., Collepardo-Guevara, R., Chakraborty, D., Wales, D. J., and Orozco, M. (2014). Structure and properties of DNA in apolar solvents. *Journal of Physical Chemistry B*, 118(29):8540–8548.
- Becker, L., Poreda, R. J., and Bunch, T. E. (2000). Fullerenes: an extraterrestrial carbon carrier phase for noble gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97(7):2979–83.
- Benner, S. A., Ricardo, A., and Carrigan, M. A. (2004). Is there a common chemical model for life in the universe? *Current Opinion in Chemical Biology*, 8(6):672–689.
- Blank, J. G., Miller, G. H., Ahrens, M. J., and Winans, R. E. (2001). Experimental shock chemistry of aqueous amino acid solutions and the cometary delivery of prebiotic compounds. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 31(1-2):15–51.
- Board, S. S. et al. (2007). *The limits of organic life in planetary systems*. National Academies Press.
- Bonner, G and Klibanov, A. (2000). Structural stability of DNA in non-aqueous solvents. *Biotechnology and bioengineering*, 68:339–344.
- Brunner, E. (1988). Fluid mixtures at high pressures vi. phase separation and critical phenomena in 18 (n-alkane+ ammonia) and 4 (n-alkane+ methanol) mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 20(3):273–297.
- Buccino, A. P., Lemarchand, G. A., and Mauas, P. J. D. (2006). Ultraviolet radiation constraints around the circumstellar habitable zones. *Icarus*, 183(2):491–503.

- Cooper, G., Kimmich, N., Belisle, W., Sarinana, J., Brabham, K., and Garrel, L. (2001). Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early earth. *Nature*, 414(6866):879–883.
- Cooper, G. W., Onwo, W. M., and Cronin, J. R. (1992). Alkyl phosphonic acids and sulfonic acids in the murchison meteorite. *Geochimica et cosmochimica acta*, 56(11):4109–4115.
- Cronin, J. and Chang, S. (1993). The chemistry of life is origins, ed. jm greenberg, cx meudoza and v. pirronelle.
- Dermott, S. F. and Sagan, C. (1995). Tidal effects of disconnected hydrocarbon seas on Titan.
- Draganić, I., Bjergbakke, E., Draganić, Z., and Sehested, K. (1991). Decomposition of ocean waters by potassium-40 radiation 3800 ma ago as a source of oxygen and oxidizing species. *Precambrian Research*, 52(3):337–345.
- Edvardsson, B., Andersen, J., Gustafsson, B., Lambert, D., Nissen, P., Tomkin, J., Barbuy, B., and Cayrel, R. (2009). The chemical evolution of the galactic disk: I. analysis and results. commentary. *Astronomy and astrophysics*, 500(1):391–443.
- Ehrenfreund, P., Irvine, W., Becker, L., Blank, J., Brucato, J. R., Colangeli, L., Derenne, S., Despois, D., Dutrey, A., Fraaije, H., Lazcano, A., Owen, T., and Robert, F. (2002). Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. *European Space Agency, (Special Publication) ESA SP*, (518):9–14.
- Fortes, A. (2000). Exobiological Implications of a Possible Ammonia–Water Ocean inside Titan. *Icarus*, 146(2):444–452.
- Gillessen, S., Eisenhauer, F., Trippe, S., Alexander, T., Genzel, R., Martins, F., and Ott, T. (2009). Monitoring stellar orbits around the massive black hole in the galactic center. *The Astrophysical Journal*, 692(2):1075.
- Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K., and Morbidelli, A. (2005). Origin of the cataclysmic late heavy bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, 435(7041):466–469.
- Gonzalez, G., Brownlee, D., and Ward, P. (2001). The Galactic Habitable Zone: Galactic Chemical Evolution. *Icarus*, 152(1):185–200.
- Haldane, J. B. S. (1929). The origin of life. *Rationalist Annual*, 148:3–10.



- Hammouda, B. and Worcester, D. (2006). The denaturation transition of DNA in mixed solvents. *Biophysical journal*, 91(6):2237–42.
- Hansen, C. M. (2007). *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. CRC press.
- Hart, M. (1980). Habitable zones about main sequence stars. *The Quest for Extraterrestrial Life*, 1:236.
- Hart, M. H. (1979). Habitable zones about main sequence stars. *Icarus*, 37(1):351–357.
- Hu, R., Seager, S., and Bains, W. (2013). Photochemistry in terrestrial exoplanet atmospheres. ii. h<sub>2</sub>s and so<sub>2</sub> photochemistry in anoxic atmospheres. *The Astrophysical Journal*, 769(1):6.
- Huang, S.-S. (1959). The problem of life in the universe and the mode of star formation. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 71(422):421–424.
- Jain, P. K. (1996). IR, visible and UV components in the spectral distribution of blackbody radiation. *Physics Education*, 31(3):149–155.
- Kane, S. R. and Hinkel, N. R. (2012). On the Habitable Zones of Circumbinary Planetary Systems. (1):1–9.
- Kang, H., Lee, K. T., Jung, B., Ko, Y. J., and Kim, S. K. (2002). Intrinsic lifetimes of the excited state of dna and rna bases. *Journal of the American Chemical Society*, 124(44):12958–12959.
- Kasting, J. F., Whitmire, D. P., and Reynolds, R. T. (1993). Habitable zones around main sequence stars. *Icarus*, 101(1):108–128.
- Kolodner, M. A. and Steffes, P. G. (1998). The microwave absorption and abundance of sulfuric acid vapor in the venus atmosphere based on new laboratory measurements. *Icarus*, 132(1):151–169.
- Kopparapu, R. K. (2013). a Revised Estimate of the Occurrence Rate of Terrestrial Planets in the Habitable Zones Around Kepler M-Dwarfs. *The Astrophysical Journal*, 767(1):L8.
- Ledrew, G. (2001). The Real Starry Sky. *Journal of the Royal Astronomical Society of Canada*, 95:32.

- Lewis, J. S. (1998). *Worlds Without End: the exploration of planets known and unknown*. Basic Books (AZ).
- Li, C.-J. and Chen, L. (2006). Organic chemistry in water. *Chemical Society reviews*, 35(1):68–82.
- Lineweaver, C. H. (2001). An estimate of the age distribution of terrestrial planets in the universe: quantifying metallicity as a selection effect. *Icarus*, 151(2):307–313.
- Mathews, G., Bazan, G., and Cowan, J. (1992). Evolution of heavy-element abundances as a constraint on sites for neutron-capture nucleosynthesis. *The Astrophysical Journal*, 391:719–735.
- McNally, D. (1965). "the distribution of angular momentum among main sequence stars". *The Observatory*, 1.
- Michaelian, K. (2009). Thermodynamic Origin of Life. *arXiv preprint arXiv:0907.0042*, (September):15.
- Michaelian, K. (2011a). Entropy production and the origin of life. *Journal of Modern Physics*, 2(06):595.
- Michaelian, K. (2011b). Thermodynamic dissipation theory for the origin of life. *Earth System Dynamics*, 1(1):37–51.
- Michaelian, K. and Simeonov, A. (2015). Fundamental molecules of life are pigments which arose and co-evolved as a response to the thermodynamic imperative of dissipating the prevailing solar spectrum. *Biogeosciences*, 12(16):4913–4937.
- Middleton, C. T., de La Harpe, K., Su, C., Law, Y. K., Crespo-Hernández, C. E., and Kohler, B. (2009). DNA Excited-State Dynamics: From Single Bases to the Double Helix. *Annual Review of Physical Chemistry*, 60(1):217–239.
- Mollá, M. and Díaz, A. I. (2005). A grid of chemical evolution models as a tool to interpret spiral and irregular galaxies data. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 358(2):521–543.
- Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Physical review*, 37(4):405.
- Pena-Cabrera, G. and Durand-Manterola, H. (2004). Possible biotic distribution in our galaxy. *Advances in Space Research*, 33(1):114–117.

- Peterson, Horz F, C. S. (1997). Modification of amino acids at shock pressures of 3.5 to 32 gpa. *Geochim Cosmochim Acta*, 61(1–2):3937–50.
- Portinari, L., Chiosi, C., and Bressan, A. (1998). Galactic chemical enrichment with new metallicity dependent stellar yields. *Astronomy and Astrophysics*, 334:505–539.
- Prigogine, I. (1967). Introduction to thermodynamics of irreversible processes. *New York: Interscience, 1967, 3rd ed.*, 1.
- Rasool, S. I. and de Bergh, C. (1970). Runaway greenhouse and the accumulation of *co sub2* in the venus atmosphere. Technical report, Goddard Space Flight Center, New York.
- Raven, J. and Cockell, C. (2006). Influence on photosynthesis of starlight, moonlight, planetlight, and light pollution (reflections on photosynthetically active radiation in the universe). *Astrobiology*, 6(4):668–675.
- Robertson, W. and Reynolds, R. (1958). Effects of hydrostatic pressure on the intensity of the singlet-triplet transition of  $\alpha$ -chloronaphthalene in ethyl iodide. *The Journal of Chemical Physics*, 29(1):138–141.
- Rocha-Pinto, H., Maciel, W., Scalo, J., and Flynn, C. (2000). Chemical enrichment and star formation in the milky way disk; i. sample description and chromospheric age-metallicity relation. *arXiv preprint astro-ph/0001382*.
- Sagan, C. (1961). The planet venus. *Science*, 133(3456):849–858.
- Samland, M. (1998). Modeling the evolution of disk galaxies. ii. yields of massive stars. *The Astrophysical Journal*, 496(1):155.
- Schoffstall, A. M. (1976). Prebiotic phosphorylation of nucleosides in formamide. *Origins of life*, 7(4):399–412.
- Schulze-Makuch, D., Grinspoon, D. H., Abbas, O., Irwin, L. N., and Bullock, M. A. (2004). A sulfur-based survival strategy for putative phototrophic life in the venusian atmosphere. *Astrobiology*, 4(1):11–18.
- Selsis, F., Kasting, J., Levrard, B., Paillet, J., Ribas, I., and Delfosse, X. (2007). Habitable planets around the star gliese 581? *Astronomy & Astrophysics*, 476(3):1373–1387.

- Shara, M. M., Moffat, A. F., Gerke, J., Zurek, D., Stanonik, K., Artigau, E., Drissen, L., Villar-Sbaffi, A., et al. (2009). A near-infrared survey of the inner galactic plane for wolf-rayet stars. i. methods and first results: 41 new wr stars. *The Astronomical Journal*, 138(2):402.
- Sinha, R., Sinha, J., Gröniger, A., and Häder, D.-P. (2002). Polychromatic action spectrum for the induction of a mycosporine-like amino acid in a rice-field cyanobacterium, *anabaena* sp. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 66(1):47–53.
- Stevenson, J., Lunine, J., and Clancy, P. (2015). Membrane alternatives in worlds without oxygen: Creation of an azotosome. *Science Advances*, 1(February):e1400067–e1400067.
- Strobel, D. F. (2010). Molecular hydrogen in titan’s atmosphere: Implications of the measured tropospheric and thermospheric mole fractions. *Icarus*, 208(2):878–886.
- Timmes, B. F. X., Woosley, S. E., and Weaver, T. A. (1994). Galactic Chemical Evolution: Hydrogen Through Zinc. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 98:114.
- Unrean, P. and Srienc, F. (2011). Metabolic networks evolve towards states of maximum entropy production. *Metabolic engineering*, 13(6):666–673.
- Williams, D. M. and Pollard, D. (2003). Extraordinary climates of earth-like planets: three-dimensional climate simulations at extreme obliquity. *International Journal of Astrobiology*, 2(01):1–19.
- Wolstencroft, R. and Raven, J. (2002). Photosynthesis: likelihood of occurrence and possibility of detection on earth-like planets. *Icarus*, 157(2):535–548.