



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

MEDICIÓN EXPERIMENTAL DEL
COEFICIENTE DE PRODUCCIÓN DE
ENTROPÍA DE UNA PLANTA POR EL
PROCESO DE TRANSPIRACIÓN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A:

NOMBRE DEL ALUMNO:
CARMEN NOEMÍ HERNÁNDEZ CANDIA

TUTOR:
KARO MICHAELIAN PAUW

2009.





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.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Apellido paterno: Hernández
Apellido materno: Candia
Nombres(s): Carmen Noemí
Teléfono: 55 52 00 66 / 044 55 17 50 62 89
Universidad Nacional Autónoma de México.
Facultad de Ciencias
Carrera: Física.
Número de cuenta: 300554708

2. Datos del tutor.

Grado: Dr.
Nombre(s): Karo
Apellido paterno: Michaelian.
Apellido materno: Pauw.

3. Datos del sinodal 1

Grado: Dr.
Nombre(s): Iván
Apellido paterno: Santamaría
Apellido materno: Holek

4. Datos del sinodal 2

Grado: Dr.
Nombre(s): Marcelo
Apellido paterno: del Castillo
Apellido materno: Mussot

5. Datos del sinodal 3

Grado: Dra.
Nombre(s): Patricia
Apellido paterno: Goldstein
Apellido materno: Menache

6. Datos del sinodal 4

Grado: Dr.
Nombre(s): Christopher
Apellido paterno: Stephens
Apellido materno:

7. Datos del trabajo escrito.

Título: “Medición experimental del coeficiente de producción de entropía de una planta por el proceso de transpiración”

Subtítulo:

Número de páginas: 88

Año: 2009

Agradecimientos

Primero a mis padres, por su amor, cariño y apapachos, por sus consejos, por su apoyo y ejemplo.

A Eduardo por su compañía, y por su paciencia y comprensión en mis momentos de mayor neurosis, que he de decir no fueron pocos je.

A mis abuelas, dos mujeres admirables, cada una a su estilo. A mi familia, a todos mis tíos, por los buenos ratos, por todo su apoyo y cariño.

A mis primitos desde la más peque hasta los más grandulones, por hacerme sentir acompañada, y los más rucos gracias por una infancia Hellen's.

A Guillermona y Davichon por estar a mi lado, por su apoyo y risas en los momentos mas tristes, por las pedas y comilonas (siempre plan B). A Rodriga por estar siempre cerca, a la Flaca Flys por ser siempre tan cariñosa, a Lety por siempre regalarme una sonrisa.

A la UNAM, una maravillosa conjunción de oportunidades y personas, y aun que mi padre se ha esforzado por convencerme de no creer en las instituciones no lo puedo evitar, soy pumita de corazón.

A mis profes por compartir lo que saben y sobre todo compartir su pasión y entusiasmo por la física.

Bandita, esto no hubiera sido lo mismo sin ustedes, gracias por las chelas, las comentarios ácidos, los ratos de café, el domino, los ratos de biblioteca, de oficina, de estacionamiento, de rata, de maleza, etc. y de ser verdad que los amigos de la carrera son los últimos que logras hacer en tu vida, me da mucho gusto que hayan sido ustedes, los quiero.

A mi tutor por su dirección y paciencia en este largo proceso de titulación. A todos mis sinodales por sus comentarios y criticas, por tomarse el tiempo de interesarse en mi trabajo.

A la DGAPA de la Universidad Nacional Autónoma de México, proyecto IN118206-3 por el apoyo económico durante la escritura de esta tesis.

Para Benja, por todo lo que fue y no será.

Índice General

1. Introducción.	7
1.1. Objetivos.	9
1.2. Motivaciones.	9
1.3. Hipótesis.	11
2. Conceptos básicos de termodinámica reversibles.	13
2.1. Ley cero de la termodinámica.	15
2.2. Conservación de la energía. 1ª Ley de la Termodinámica.	15
2.3. Entropía. 2ª Ley de la Termodinámica.	17
2.4. 3ª Ley de la Termodinámica.	20
2.5. Principio de Le´Châtelier.	20
3. La termodinámica irreversible.	22
3.1. Ecuaciones de conservación.	23
3.2. Ecuación de balance de la entropía.	25
3.3. Estados estacionarios.	26
4. Vida y entropía	29
5. Los ecosistemas desde el marco de la termodinámica irreversible	32
5.1. Los ecosistemas vistos como sistemas abiertos.	34
6. Transpiración.	38
6.1. Importancia de la transpiración a nivel global.	44
6.2. La transpiración desde un enfoque termodinámico.	45
7. Radiación.	47
7.1. Radiación solar y su interacción con la atmósfera.	48
7.2. Las plantas y su interacción con la radiación.	54
8. Procedimiento	55
8.1. Cálculo de la producción de entropía interna de una planta por el proceso de transpiración.	55

8.2. Descripción del procedimiento realizado para obtener el flujo de entropía externo.	62
9. Resultados	73
10. Discusión y conclusiones	77
11. Bibliografía	83
Apendice A	87

“A éste ritmo, antes que finalice el siglo un 30% de las especies conocidas en el planeta desaparecerán”

Ahmed Djoghlaif

*Secretario Ejecutivo del Convenio sobre
Diversidad Biológica de las Naciones Unidas.*

1. Introducción

Actualmente, existe un fuerte consenso científico respecto el cambio climático global y como este se verá alterado significativamente en el próximo siglo, como resultado del aumento de concentraciones de gases invernadero, tales como el dióxido de carbono, metano, óxidos nitrosos y clorofluorocarbonos (Houghton, 1990). Estos gases están atrapando una porción creciente de radiación infrarroja terrestre y se espera que harán aumentar la temperatura planetaria entre 1.5°C y 4.5 °C ; como respuesta a esto, se estima que los patrones de precipitación global, también se alteren, y aunque existe un acuerdo general sobre estas conclusiones, hay una gran incertidumbre con respecto a las magnitudes y las tasas de estos cambios a escalas regionales (EEI, 1997)

Existe una considerable incertidumbre con respecto a las implicaciones del cambio climático global, y las respuestas de ecosistemas por dichas perturbaciones, y que a su vez, puedan traducirse en desequilibrios económicos (EEI, 1997). Por ejemplo, se sugiere que los rangos de especies arbóreas podrán variar significativamente, como resultado del cambio climático global. Estudios realizados en Canadá proyectan pérdidas de aproximadamente 170 millones de hectáreas de bosques en el sur Canadiense, y ganancias de 70 millones de hectáreas en el norte de Canadá. Por ello, un cambio climático global como el que se sugiere, implicaría una pérdida neta de 100 millones de hectáreas de bosques (Sargent, 1988). (Tomado de: <http://www.cambioclimaticoglobal.com/introduc.html>)

El hecho es que la explotación de los recursos naturales por mano del hombre aunado a los cambios climáticos afecta directamente a los ecosistemas. Si estas perturbaciones llevan al ecosistema o alguna especie a la extinción, se producen graves pérdidas, tanto de biodiversidad como económica (si se trata de un recurso explotado por el hombre como la pesca).

De modo que es indiscutible la necesidad de promover una conciencia científica sobre la importancia y necesidad de estudiar y entender la dinámica de los ecosistemas, y como éstos responden a diversas perturbaciones del medio ambiente.

A la fecha los ecólogos estudian la dinámica de los ecosistemas valiéndose de herramientas puramente cualitativas. Uno de los modelos poblacionales más utilizados para estudiar a los ecosistemas, son las ecuaciones de Lotka-Volterra, sin embargo, este modelo presenta ciertas desventajas, por ejemplo, el modelo no está fundamentado en principios básicos; se limita a interacciones entre dos cuerpos; los elementos de la matriz de comunidad deben ser ajustados *ad hoc*, de modo que coincidan con los datos obtenidos en los conteos poblacionales, limitando el poder predictivo del modelo; el cual no puede explicar la estabilidad de ecosistemas con un gran número de especies interactuando (May, 1974).

Michaelian (2005) propone un marco teórico para estudiar la dinámica poblacional de un ecosistema, basándose en la termodinámica irreversible desarrollada por Prigogine (1967), ya que al igual que todos los procesos del universo, la vida y los ecosistemas deben cumplir con dichas leyes.

La descripción de la dinámica poblacional basada en la termodinámica de no equilibrio, presenta ventajas importantes sobre el modelo Lotka-Volterra, e incluso es posible recuperar el modelo Lotka-Volterra como un caso particular de interacción entre dos cuerpos, con la ventaja de que en este caso los parámetros de interacción tienen un significado termodinámico .

No siempre fue evidente que la teoría de la termodinámica pudiera utilizarse para describir los procesos bióticos, o más aun la dinámica de los ecosistemas. En un principio, la física y la biología se entendían como dos áreas muy apartadas del conocimiento, pero con los trabajos de Williard Gibbs, Max Plank, Walter Nerst entre otros, se creó un nuevo nexo entre ambas áreas del conocimiento, se dio a los biólogos los fundamentos necesarios para entender ciertos procesos fisiológicos, como los cambios de potencial eléctrico en las fibras nerviosas, el PH sanguíneo, y se lograron explicar las reacciones químicas del metabolismo.

Pero que pasaba con los niveles estructurales más complejos, como los organismos, poblaciones, comunidades y ecosistemas. Al parecer estos niveles estructurales no cumplía con la 2ª ley de la termodinámica propuesta en 1850 por Julios Clausius. La 2ª ley establece que: “en un sistema aislado la entropía siempre aumenta hasta llegar a su valor máximo, que corresponde a un estado llamado equilibrio termodinámico”. Mientras que los organismos vivos se caracterizan por mantener baja su entropía, y según los principios evolutivos tienden a disminuirla, generando estructuras cada vez más complejas, es decir, más organizadas y con una menor entropía.

Algunos sugerían la existencia de leyes que aun no conocemos, responsables de la disminución de la entropía de los seres vivos, a esto se le conoció como “Teoría de la complejidad” (e.g. Wigner), sería hasta la llegada de Poincaré, Onsager, Schrödinger, Prigogine y Morowitz, que la disyuntiva quedaría resuelta, la solución no eran nuevas leyes, el problema radicaba en como se aplicaban los conceptos.

Fue Schrödinger en 1944, el primero que propuso el uso de la termodinámica fuera de equilibrio para describir a los ecosistemas. Afirmó que los seres vivos están regidos por las leyes de la termodinámica, el problema estaba en considerar como sistemas aislados a la biosfera, los ecosistemas, las comunidades, poblaciones y

organismos, si queríamos entender la vida en la tierra desde un marco termodinámico había que considerarlos como sistemas abiertos; la entropía de un subsistema puede no aumentar, pero la producción de entropía del sistema completo debe aumentar, de modo que la segunda ley de la termodinámica recupera su carácter universal, se debe cumplir para todo proceso del universo; la vida y por ende los ecosistemas no son la excepción.

Posteriormente, Prigogine (1967) hizo notar las similitudes entre los seres vivos y los estados estacionarios. En primer lugar la vida se presenta como un estado estacionario, ya que mantiene constantes sus parámetros, por ejemplo, la temperatura, la presión entre otros. Más aun, Prigogine en su libro menciona que la estabilidad de los organismos vivos ante perturbaciones tiene analogías con la estabilidad de los estados estacionarios. Además, los seres vivos al crecer van disminuyendo su producción de entropía hasta alcanzar el estado de madurez, que podemos asociar con el estado estacionario, este comportamiento es análogo al que se presenta en los estados estacionarios.

En fechas recientes se han aplicado los conceptos de la termodinámica irreversible para describir a los seres vivos a distintos niveles, incluyendo a los ecosistemas (Schneider E., Kay, 1994), (Zotin, 1990), (Chakrabarti et.. al. 1995) y (Swenson, 1998, 2000).

En 2005 Michaelian propone un modelo termodinámico para describir la dinámica de los ecosistemas, tratándolos como un sistema estacionario. El presente trabajo es una continuación del trabajo hecho por Michaelian, ajustando valores experimentales al modelo.

Objetivos

El objetivo principal de la tesis será demostrar la posibilidad de medir experimentalmente la producción de entropía de una planta debido al proceso de transpiración; y basándose en los resultados obtenidos, se evaluarán unos postulados de la teoría cuantitativa, para la dinámica poblacional de ecosistemas, fundamentada en la termodinámica irreversible.

En segundo lugar, se pretende corroborar que la transpiración provee la mayor contribución a la producción de entropía de la planta, mostrando que la transpiración no es solamente un efecto secundario de la obtención de CO_2 , sino que presenta ventajas para la planta y el ecosistema en general, termodinámicamente hablando.

1.2 Motivaciones para este trabajo de tesis.

El modelo Lotka Volterra presenta serias limitaciones para describir la dinámica poblacional; sus ecuaciones no se deducen de principios básicos, solo describe interacciones entre dos cuerpos, sus parámetros deben ser ajustados *ad hoc*, entre otras.

Describir la dinámica de los ecosistemas desde el marco de la termodinámica irreversible, presenta varias ventajas, por ejemplo; las ecuaciones obtenidas están

basadas en la teoría de la termodinámica y todos los parámetros necesarios para la descripción de la dinámica son en principio medibles.

Hasta el momento, la teoría propuesta (Michaelian, 2005) ha mostrado resultados interesantes utilizando simulaciones por computadora, de la respuesta de ecosistemas a perturbaciones (Chávez y Michaelian, 2007), pero se requieren medidas experimentales para complementar teoría. La justificación de este trabajo es aportar estas medidas experimentales para el parámetro Γ_{γ}^i que representa la tasa de producción de entropía interna de un organismo promedio de la especie γ en su estado de reposo basal.

Se trabajará con una población de plantas, en donde el coeficiente Γ_{γ}^i está asociado con la transpiración, el metabolismo, los procesos de transporte dentro de la planta, y los procesos de conducción y convección del calor. En particular, se evaluará la producción de entropía debido únicamente a la transpiración, ya que se espera que ésta aporte la mayor contribución a la producción de entropía.

Por otra parte, con los resultados obtenidos, se puede estudiar la importancia y consecuencias de la transpiración desde un enfoque termodinámico, tanto a nivel de la planta como a nivel de la Tierra.

Hasta el momento, se piensa en la transpiración como un proceso que no ofrece ninguna ventaja selectiva a la planta. Se argumenta que la transpiración no es ni esencial ni ventajosa para la planta, ya que muchos vegetales pueden cultivarse durante todo su ciclo de vida en terrarios con humedad relativa del 100% (Salisbury, Ref.[2]), donde la transpiración prácticamente no ocurre. Entonces, si fisiológicamente la transpiración no es indispensable, se puede pensar en la transpiración como una desventaja, un precio que hay que pagar para poder obtener CO_2 del ambiente.

El hecho es que, la transpiración es un proceso que ha permanecido en las plantas, a pesar de que implique un riesgo latente de muerte por deshidratación. Una de las razones en términos de termodinámica que nosotros proponemos, es que la transpiración contribuye en forma importante a la producción de entropía total de la Tierra.

Más aun, existen tres tipos de metabolismo en las plantas; C3, C4 y CAM (Salisbury, Ref.[2]). Típicamente una planta CAM pierde de 50 a 100 gramos de agua por cada gramo de CO_2 ganado, comparado con los 250 a 300 gramos de la C4 y los 400 a 500 gramos de la C3 (Taiz , Ref.[16]). Sin embargo, en general, las plantas presentan metabolismo tipo C3, con la mayor tasa de transpiración, siempre que la disponibilidad de agua en el medio ambiente se los permita. El 85% de las plantas superiores son de tipo C3, casi todas las arbóreas. El otro 15% son C4, en su mayoría son hierbas tropicales (Urrate, Ref [15]). Existen dos tipos de plantas CAM: las constitutivas (que usan siempre éste metabolismo) y las adaptativas, especies C3 o C4 que se comportan como CAM en condiciones de estrés hídrico (Ciencia hoy, 2002). Esto se puede explicar como la tendencia que tienen los procesos termodinámicos a producir la mayor cantidad de entropía posible dadas las constricciones.

A nivel del sistema tierra, también podemos estudiar la importancia de la transpiración. Ichiro Aoki (1983) calculó teóricamente la producción de entropía interna que debe producir cada planeta para igualar el flujo externo de entropía negativa, y mantener al sistema en un estado estable, cuasi estacionario. En el caso de la Tierra, la producción de entropía se debe tanto a procesos bióticos como abióticos. Calculando la producción de entropía de una planta por el proceso de transpiración, podemos hacer una estimación de la importancia de la transpiración (proceso biótico) en la producción de entropía total de la Tierra.

Si se concluye que la transpiración es un proceso importante a nivel global, el impacto sobre la transpiración del aumento en la concentración de CO_2 , se presenta como un problema interesante a estudiar.

1.3 Hipótesis.

La hipótesis teórica general es que un ecosistema es un sistema termodinámico abierto y fuera de equilibrio, sobre el cual hay condiciones a la frontera (flujos de nutrientes, energía ect.) que pueden ser consideradas constantes por periodos de tiempo determinados. Como consecuencia, los principios de la termodinámica irreversible clásica desarrollados por Prigoginie (1967), pueden ser aplicados a este sistema, suponiendo que las fuerzas generalizadas sobre el sistema no son demasiado grandes, es decir, que el sistema fuera de equilibrio no está demasiado alejado de él.

Los individuos de las especies son considerados como centros de producción e intercambio de entropía. Al suponer condiciones a la frontera constantes, la termodinámica irreversible, predice que este sistema llegará a un estado estacionario en el cual la producción y flujo de entropía total del ambiente externo se cancelan.

El coeficiente Γ_γ^i representa la tasa de producción de entropía *per cápita* de la especie γ , debido a procesos irreversibles. Para las plantas supondremos que la mayor contribución al coeficiente Γ_γ^i , lo da la transpiración. La producción de entropía interna se comparará con el flujo externo de entropía negativa que llega a la planta, para lo cual se supondrá que la planta se encuentra en un estado estacionario.

En particular, las plantas no necesitan de muchos nutrientes externos aparte del agua y la radiación, por lo que solo consideraremos los flujos de agua para calcular la producción de entropía interna, esta producción de entropía se debe al cambio de fase del agua y la difusión del vapor de agua desde las estomas hasta la atmósfera. Los flujos de radiación solar e infrarrojo proveen el flujo externo de entropía negativa.

Para medir la cantidad de agua transpirada, se utiliza un método lisimétrico simplificado, se aísla la tierra del exterior para evitar evaporación directa del sustrato, y se pesa diariamente la planta, comparando el peso de la planta con el peso del día anterior.

Por último, para poder cuantificar la importancia de la transpiración a nivel global, debemos suponer que la Tierra es un sistema termodinámico con condiciones a la frontera aproximadamente constantes y que se encuentra en un estado estacionario.

Antes de abordar con detalle el problema particular de esta tesis, se precisa que en el capítulo 2, haremos un pequeño recuento de las leyes de la termodinámica clásica; en el capítulo 3, se hablará de la teoría de Prigogine, la termodinámica irreversible, sus principios y consecuencias.

Para el capítulo 4 daremos algunos argumentos que justifican el uso de la termodinámica irreversible para describir problemas biológicos; en el capítulo 5, se explicará el marco teórico propuesto por Michaelian para describir a los ecosistemas; en los capítulos 6 y 7, se entrara de lleno al problema particular que atañe a esta tesis, se explicara el proceso de transpiración de una planta, y se hablara de la importancia de la radiación como proveedor primario del flujo externo de entropía negativa.

En el capítulo 8, se dará la metodología que se usará para obtener las medidas de la producción de entropía y el flujo externo; en el capítulo 9, se mostrarán los resultados obtenidos; y por último, en el capítulo 10, se asentara la discusión y las conclusiones obtenidas en este trabajo.

Cuando se haga referencia a un libro, se especificara el nombre del autor y entre corchetes el numero de referencia correspondiente con la bibliografía, para referencias a artículos, se pondrá el nombre del primer autor y el año de publicación.

“Una teoría es más importante cuanto mayor sea la simplicidad de sus postulados, el número de cosas que relacione y la extensión de su campo de aplicación. De aquí la impresión tan profunda que me ha causado la termodinámica. Es la única teoría física de contenido universal de la cual estoy convencido que, por lo que respecta al campo de aplicación de sus conceptos básicos, nunca será destituida. Por sólo estas razones, es una parte muy importante en la educación de un físico”

Einstein, en su autobiografía.

2. Conceptos básicos de termodinámica reversible.

En el presente capítulo abordaremos de forma resumida los postulados de la termodinámica reversible, solo para llegar al planteamiento de la ecuación fundamental de la termodinámica, o ecuación de Gibbs, la cual será indispensable para el desarrollo de la termodinámica irreversible.

La termodinámica es un área de la física puramente fenomenológica, los resultados que se presentaran en las próximas hojas fueron el resultado de un gran número de observaciones.

La termodinámica esta construida desde una visión macroscópica, es decir, en ningún momento se tomará en cuenta la constitución atómica de la materia. Lo anterior limita la termodinámica, ya que requiere cierta información *a priori*: las ecuaciones de estado.

Por otra parte, la termodinámica solo puede aplicarse al estudio de sistemas puramente macroscópicos, ya que si queremos aplicar los postulados de la termodinámica a sistemas constituidos por unos cuantos átomos, seguramente llegaremos a resultados incorrectos, lo cual no implica que se violen las leyes de la termodinámica, sino que éstas no fueron formuladas para atender problemas microscópicos.

La termodinámica se divide en dos, dependiendo el tipo de proceso que estudie:

1. Si se estudian procesos reversibles, se debe aplicar la termodinámica desarrollada por Watt, Carnot, Kelvin, Joule, Clausius, Gibbs, Plank entre otros en el siglo XIX, la cual es tratada en este capítulo. Un proceso reversible es una sucesión de estados de equilibrio, y se caracteriza por tener una producción de entropía igual a cero.
2. Si se estudian procesos irreversibles, se debe aplicar la termodinámica irreversible desarrollada por Onsager, Prigogine, Groot, Mazur, entre otros a mediados del siglo XX, y que se fundamenta en la hipótesis de

equilibrio local, y se caracteriza por tener una producción de entropía siempre positiva.

De modo que es de vital importancia, definir cuando un sistema está o no en equilibrio, ya que de eso dependerá que formalismo debemos aplicar.

Decimos que un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, cuando los valores numéricos asignados a las variables termodinámicas que los describen no varían con el tiempo, se debe tener cuidado con la posible confusión que generaría tener un estado estacionario, ya que este mantiene constantes los valores de sus variables, pero como consecuencia de un flujo.

El equilibrio termodinámico ocurre solo cuando tienen lugar todos los otros equilibrios, estos son:

- Equilibrio mecánico. Cuando la suma total de fuerzas es cero.
- Equilibrio eléctrico. Cuando en un conductor no hay corriente y la diferencia de voltaje es cero.
- Equilibrio magnético. Cuando la magnetización es constante.
- Equilibrio térmico. Cuando la temperatura es constante.
- Equilibrio químico. Cuando el número de partículas de cada especie es constante, y no hay reacciones químicas netas.

Los estados de equilibrio son la base de la termodinámica, ya que solo en un estado de equilibrio es válido identificar a $-PdV$ como el trabajo mecánico, y a TdS como el calor transferido, y en general, la ecuación fundamental de la termodinámica, la ecuación de Gibbs, solo es válida en equilibrio. Inclusive el desarrollo de la termodinámica irreversible, necesita de poder definir al menos, el equilibrio local para poder hacer uso de la ecuación de Gibbs.

La frontera, es lo que limitará a nuestro sistema, y por lo tanto, definirá lo que será nuestro sistema, y lo que serán los alrededores. La frontera de un sistema puede ser real o imaginaria. La interacción del sistema y sus alrededores, se llevarán a cabo a través de la frontera, podemos definir tres tipos de fronteras o paredes:

1. Aislantes. Son aquellas que no permiten interacción alguna entre el sistema y sus alrededores.
2. Adiabáticas. Son aquellas que no permiten la interacción mediante efectos no mecánicos, es decir, solo permiten interacciones de tipo mecánico, pero impiden intercambios de calor entre el sistema y sus alrededores.
3. Diatérmica o cerrada. Son aquellas no adiabáticas, es decir, que solo permiten el intercambio de calor entre el sistema y sus alrededores.

4. Abiertas. Estas permiten el intercambio de calor y materia a través de la frontera.

2.1 Ley cero de la termodinámica

La ley cero de la termodinámica se enuncia como:

“Si de tres sistemas A, B y C, A y B se encuentran separadamente en equilibrio con C, entonces A y B se encuentran en equilibrio uno con el otro.”

En primera instancia este enunciado parecen muy simple, pero su poder radica en que nos permitirá definir una función de estado ($T=T(P,V)$) del sistema, y además, nos permite demostrar que existe una variable termodinámica del sistema: la temperatura (T), que tiene la propiedad de tomar el mismo valor para sistemas en equilibrio térmico entre si.

La temperatura se define como el cambio de la energía en función de la entropía, a volumen y numero de moles constante:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} . \quad (2.1.1)$$

2.2 Conservación de la energía. 1ª Ley de la Termodinámica

Históricamente pasaron muchos años antes de que la conservación de la energía pudiera formalizarse a cualquier sistema. En un principio, Newton propuso la conservación de la suma de energía cinética y potencial, lo cual al ser comparado con la experiencia de dejar caer una pelota parecía no cumplirse, pues un momento después de llegar al suelo la pelota ya no tiene energía, dado que su velocidad es cero, y su energía potencial también. La respuesta se escondía en el calor, la fricción producida en el impacto, transformaba la energía mecánica en calor.

En un sistema termodinámico, el concepto de trabajo está asociado a intercambios de energía en los cuales una diferencia de variables intensivas produce un cambio en las variables extensivas. La expresión para el trabajo termodinámico generalizado es:

$$d\mathcal{W} = \sum_{i=1}^n X_i \cdot dY_i . \quad (2.2.1)$$

Donde n es el número de procesos por los cuales se genera trabajo. La coma que aparece en la diferencial del trabajo ($d\mathcal{W}$), nos indica que es una diferencial inexacta, esto es, que al integrar su valor dependerá de la trayectoria que se haya escogido, X es una variable termodinámica intensiva, que representa la fuerza macroscópica externa involucrada en la interacción, y se le llama fuerza generalizada, mientras que dY , representa el cambio infinitesimal de la variable extensiva Y , representativo del cambio de estado correspondiente, y se le llama desplazamiento generalizado.

No cualquier pareja de variables termodinámicas pueden combinarse para dar lugar a un trabajo termodinámico. Los requisitos que deben imponerse son: que el producto tenga dimensiones de trabajo, y que el producto sea representativo de una interacción física.

El contenido de la 1ª Ley de la Termodinámica, es postular que el enunciado siguiente es válido para cualquier sistema físico.

*“Si el estado de un **sistema adiabático** se cambia mediante la transferencia de trabajo con sus alrededores, la cantidad de trabajo requerida depende solamente de los estados final e inicial, y no del dispositivo usado para producir el trabajo, ni de los estados intermedios por los cuales pase el sistema.”*

El enunciado anterior, lo que nos está diciendo, es que si definimos una nueva función de estado E , que describa a un sistema aislado por paredes adiabáticas, entonces el valor numérico de $E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$, será igual al trabajo adiabático W_{ad} total transferido entre el sistema, y sus alrededores. Esta función de estado E es llamada energía interna del sistema.

$$\Delta E = E_f - E_i \equiv \int_i^f dW_{ad} = W_{ad} . \quad (2.2.2)$$

Hemos definido esta energía en forma macroscópica, pero esta energía es igual a la suma de las energías de todas las partículas que forman al sistema. El valor de E está ligado a la naturaleza microscópica del sistema, y su determinación es necesaria hacerla por medios macroscópicos, ya que las propiedades de cada una de las moléculas nos son inasequibles. Por esta razón se le denomina energía interna del sistema.

De modo que la ecuación (2.2.2), y por lo tanto la primera ley establece la existencia de la variable energía interna, E .

Sin embargo, para aquellos procesos en los que la ecuación anterior no es válida (procesos en los cuales las fronteras no sean paredes adiabáticas), ha de admitirse la existencia de otros modos no mecánicos a través de los cuales el sistema pueda intercambiar energía con sus alrededores, de modo que el principio de conservación de la energía siga siendo válido.

Si el proceso no es adiabático puede intercambiarse energía en forma de calor, y dado que la energía se conserva tenemos:

$$\Delta E - W = Q \quad (2.2.3)$$

De sustituir (2.2.2) en (2.2.3), llegamos a la definición termodinámica de calor.

$$Q = W_{ad} - W \quad (2.2.4)$$

Ahora bien, si el proceso es infinitesimal y reversible, podemos reescribir el trabajo en términos de la ecuación (2.2.1).

$$dE = d'Q + d'W$$

$$dE = d'Q + \sum_{i=1}^n X_i dY_i \quad (2.2.4)$$

En resumen la 1ª Ley de la Termodinámica nos permitió definir la función energía interna (ecuación (2.2.2)), y utilizando la conservación de la energía, la definición termodinámica del calor (ecuación (2.2.4)).

La conservación de la energía, es un principio fundamental de la física, y de cómo entendemos los procesos del Universo, sin embargo, en la naturaleza existen otros principios fundamentales.

La conservación de la energía por si sola, nos permitiría que la leche que ha caído de un vaso regresara a él en forma espontánea, en ese proceso no se viola la conservación de la energía, sin embargo no vemos que esto pase. De hecho, el principio de conservación de la energía proviene de una simetría temporal, ya que las leyes de la física son invariantes ante traslaciones en el tiempo; pero el universo macroscópico no se comporta así, vemos claramente una dirección preferencial en el tiempo, no vemos que la leche salte de regreso al vaso.

Para entender porque la naturaleza pareciera tener una dirección preferencial en el tiempo, debemos introducir el concepto de entropía dado por la Segunda Ley de la Termodinámica.

2.3 Entropía. 2ª Ley de la Termodinámica.

Al igual que las dos leyes anteriores, la 2ª Ley de la Termodinámica, generará otra variable de estado conocida como entropía

Existen varias formas de enunciar la Segunda Ley de la Termodinámica:

Kelvin-Plank: Toda transformación cíclica, cuya *única* finalidad sea absorber calor de un cuerpo o fuente térmica a una temperatura dada y convertirlo íntegramente en trabajo, es imposible.

Clausius: Toda transformación cíclica, cuya *única* finalidad sea transferir una cierta cantidad de calor de un cuerpo frío a uno caliente, es imposible.

Plank: En un sistema aislado, la entropía siempre aumenta hasta llegar a su valor máximo, que corresponde a un estado llamado equilibrio termodinámico.

Los enunciados de Kelvin-Plank y Clausius son equivalentes, y es importante hacer notar, que en ninguno de los dos se hace mención al concepto de entropía, ésta surge como una construcción lógica fundamentada en estos postulados.

La idea detrás de estos dos postulados, es que los procesos termodinámicos ocurren en una dirección, por ejemplo, todo el calor no se convertirá en trabajo, pero el trabajo si se puede convertir íntegramente en calor; o bien el calor siempre fluye de un cuerpo con mayor temperatura a uno con menor temperatura, y no al revés.

La 2ª Ley de la Termodinámica, tal como la enuncia Plank, requiere que definamos que es la entropía, y que propiedades tiene, pero al igual que las otras dos formas de postular la 2ª Ley, ésta especifica la dirección en la que los procesos deben

ocurrir, en ese caso, en un sistema aislado, de un estado de menor entropía, a uno de mayor entropía.

DEFINICIÓN. Dado un sistema, y sea O uno de sus estados de equilibrio arbitrariamente seleccionado como un estado estándar. Si A, es otro estado de equilibrio cualquiera, definimos la entropía de A con respecto a O como:

$$S(A) \equiv \int_O^A \frac{d'Q_{rev}}{T}. \quad (2.3.1)$$

Se define una nueva variable termodinámica, la entropía de un sistema, que como tal es una función de punto, y por lo tanto, su valor no dependerá de la trayectoria del proceso mediante el cual se pasa de un estado de equilibrio a otro.

Las propiedades impuestas a la entropía, es que debe ser una cantidad extensiva, debe ser una función continua, diferenciable, y una función monótona creciente de la energía. La propiedad de aditividad (cantidad extensiva) requiere que la entropía de un sistema simple sea una función homogénea de primer orden de los parámetros extensivos.

Para calcular diferencias de entropía entre dos estados de equilibrio, se sustituye el proceso real, por un proceso reversible entre dichos dos estados, y se calcula la integral de línea de $\frac{d'Q}{T}$ a lo largo de la correspondiente trayectoria. Si el proceso es infinitesimal, entonces el cambio de entropía será dS , donde:

$$dS = \frac{d'Q_{rev}}{T} \quad (2.3.2)$$

Esta ecuación, contiene explícitamente a T^{-1} como el factor integrante, que convierte a la diferencial inexacta $d'Q$, en una diferencial exacta dS , para procesos reversibles. En este caso $d'Q$, esta relacionada con otras variables de estado E , X_i , Y_i , a través de la ecuación (2.2.4), la cual sustituida en (2.3.2), genera una forma diferencial que relaciona exclusivamente variables termodinámicas, a saber:

$$dS = \frac{1}{T} \left(dE - \sum_{i=1}^n X_i dY_i \right) \quad (2.3.3)$$

Esta ecuación, involucra a la ley cero, y a la 1ª y 2ª Ley de la Termodinámica, además, debido a que es una relación que contiene solamente variables de estado del sistema, constituye la base para aplicar la termodinámica a problemas físicos, y por tanto, se considera la ecuación fundamental de la termodinámica, conocida como la ecuación de Gibbs.

Si despejamos de la ecuación 2.3.3, el cambio en la energía, obtendremos la ecuación de Gibbs:

$$dE = TdS + \sum_{i=1}^n X_i dY_i = TdS - pdV + \mu dN + \dots \quad (2.3.4)$$

La ecuación de Gibbs, nos dice que nosotros podemos cambiar la energía de un sistema de varias formas; cambiando su entropía, su volumen, la cantidad de sustancia N , etc. Las cantidades intensivas (T, p, μ), determinan la magnitud del cambio energético asociado a un cambio en las correspondientes cantidades extensivas (dS, dV, dN).

En la ecuación 2.3.4, aparece por primera vez el término μ , que representa al potencial químico. Podemos definir el potencial químico de varias formas, en base a la ecuación de Gibbs, como la parcial de la energía:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{j \neq i}}, \quad (2.3.5)$$

donde N_i es el número de moles de la sustancia i .

Al igual que la temperatura o la presión, podemos formarnos una idea más intuitiva de lo que el potencial químico representa físicamente, si describimos sus propiedades. Job y Herrmann (2005), caracterizan el potencial químico, como la tendencia de una sustancia a cambiar su locación, composición química o estado de agregación. Cada sustancia posee un potencial químico específico, y para una sustancia dada el potencial químico dependerá de la temperatura, la presión, si es un soluto de la concentración, y el tipo de solvente, incluso dependerá de la fase o estado de agregación de la sustancia.

Una reacción química, un cambio de fase, o una migración de alguna sustancia, ocurrirán siempre que la tendencia a cambiar sea mayor en el estado inicial, que en el estado final, esto es, siempre que el potencial químico en el estado inicial A, sea mayor que en el estado final B, entonces:

- $\mu_A > \mu_B$. Habrá transformación de la sustancia A en la sustancia B, o bien transporte del lugar A al lugar B, o bien un cambio de fase de A a B.
- $\mu_A = \mu_B$. No habrá transformación, ni transporte, ni cambio de fase, decimos que tenemos equilibrio químico.
- $\mu_A < \mu_B$. Habrá transformación de la sustancia B a la sustancia A, o bien transporte del lugar B al lugar A, o bien un cambio de fase de B a A.

La unidades del potencial químico son joule por mol, pero debido a su gran versatilidad Wibwerg(1972), propuso utilizar una unidad no derivada, llamada Gibbs, cuya abreviación es G, y $1G=1J \text{ mol}^{-1}$

Recordemos que la 2a Ley de la Termodinámica nos indica la dirección en la que los procesos pueden ocurrir, en términos de la función entropía. El principio de incremento de la entropía nos dice que para todo proceso entre dos estados de equilibrio A y B, que ocurre en un sistema aislado, después de remover una restricción, la entropía nunca puede disminuir. Esto se traduce en que:

$$S(B) \geq S(A) \quad (2.3.6)$$

Donde B y A, representan las variables independientes que caracterizan los dos estados de equilibrio.

Esta desigualdad, establece el criterio buscado para determinar cuándo y en qué condiciones puede ocurrir un proceso en un sistema. Para sistemas aislados, el estado de equilibrio más estable, es aquel cuya entropía tiene sus valores máximos consistentes con la energía y las restricciones del sistema.

Por último, cuando un sistema que no se encuentra térmicamente aislado de sus alrededores, sufre un cambio de estado como consecuencia de un determinado proceso, la desigualdad anterior debe aplicarse con especial cuidado. En efecto, bajo estas circunstancias el sistema intercambia calor con sus alrededores (el universo termodinámico), el cual se comporta como un sistema aislado. Si designamos por $(\Delta S)_\sigma$ al cambio de entropía del sistema, y $(\Delta S)_\alpha$ a cambio de entropía de los alrededores, entonces:

$$(\Delta S)_\sigma + (\Delta S)_\alpha \geq 0 \quad (2.3.7)$$

O en otras palabras, dado que el universo termodinámico es un sistema aislado

$$(\Delta S)_{\text{universo}} \geq 0 \quad (2.3.8)$$

Esta desigualdad, establece que dado un sistema termodinámico, todo proceso que en él ocurra, debe ser tal que la entropía del universo no disminuya. Este criterio rige tanto para procesos espontáneos o irreversibles, como para procesos reversibles, en este último caso, el cambio neto en la entropía del universo es igual a cero.

De modo que la desigualdad (2.3.7), establece que es posible disminuir la entropía de un sistema, si este se encuentra en contacto con un segundo sistema. Esta disminución de la entropía deberá ir acompañada de un incremento aun mayor de la entropía en el segundo sistema, de modo que la entropía global de ambos sistemas aumente.

3ª Ley de la Termodinámica.

Debido a que sólo se pueden calcular variaciones de entropía es necesario fijar el valor de la entropía para un estado determinado. La Tercera Ley de la Termodinámica fija un estado estándar: para sistemas químicamente puros, sin defectos estructurales en la red cristalina, de densidad finita, la entropía es nula en el cero absoluto (0 K).

La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el cual:

$$(\partial E / \partial S)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0 \text{ (es decir en el cero de la temperatura).}$$

Este postulado es una ampliación, debida a Plank, del denominado postulado de Nernst o tercer principio de la termodinámica. Históricamente, fue el último de los postulados en desarrollarse, siendo inconsistente con la mecánica estadística clásica, y necesitando el establecimiento previo de la estadística cuántica para ser valorado adecuadamente. La mayor parte de la termodinámica, no requiere la utilización de este postulado, y no haremos más referencia a él.

2.5 Principio de Le' Chatelier.

La entropía de un sistema en equilibrio termodinámico, debe cumplir con las siguientes dos condiciones:

- 1) $dS=0$;
- 2) $d^2S < 0$.

La primera de estas condiciones, establece que la entropía debe ser un extremo, y la segunda, establece que este extremo es de hecho un máximo.

De la segunda condición impuesta a la entropía, se puede deducir que tan estable es un sistema en equilibrio. Los criterios de estabilidad, son de hecho tres condiciones matemáticas que debe cumplir la función entropía $S(U,V,N)$, de modo tal, que la hipersuperficie entropía este siempre por debajo de la familia de hiperplanos tangentes:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{V,N} &< 0 \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} &< 0 \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E\partial V}\right)^2 &> 0 \end{aligned} \quad (2.6.1)$$

Los criterios de estabilidad, también pueden escribirse para la energía, o cualquier potencial termodinámico.

En resumen, para N (número de moles) constante, los potenciales termodinámicos (la energía y sus transformadas de Legendre), son funciones convexas de sus variables extensivas, y funciones cóncavas de sus variables intensivas. De igual forma para N constantes, las funciones de Massieu (la entropía y sus transformadas de Legendre), son funciones cóncavas de sus variables extensivas, y funciones convexas de sus variables intensivas. (Callen, Ref. [5]).

Los criterios de estabilidad, tienen que ser satisfechos por la ecuación fundamental de todo sistema que deba permanecer homogéneo y estable. Si no se satisfacen estos criterios de estabilidad, el sistema se separa en dos o más partes. Esta separación recibe el nombre de transición de fase.

El contenido físico de los criterios de estabilidad, es conocido como el principio de Le' Châtelier, según este principio, los criterios de estabilidad son de modo tal, que cualquier inhomogeneidad que de algún modo surja en un sistema, inducirá un proceso que tendera a erradicar la inhomogeneidad.

El principio de Le Châtelier-Braun, es una versión extendida de lo anterior. Consideremos un sistema que se saca del equilibrio por alguna perturbación impuesta. La perturbación induce directamente un proceso que, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, tiende a reducir dicha perturbación, a la vez que simultáneamente, pero de modo indirecto, se provocan otros procesos internos diversos. El contenido del principio de Le' Châtelier-Braun, es que estos procesos inducidos indirectamente, tienden también a reducir la perturbación aplicada.

“No desde el principio desvelaron los dioses todo a los mortales. Pero a lo largo del tiempo, buscando, encontraremos lo mejor.”

Jenófanes

3. Termodinámica Irreversible.

La termodinámica fuera de equilibrio, nos proporciona un marco teórico para poder estudiar los procesos irreversibles que se presentan en la naturaleza. A diferencia de la termodinámica en equilibrio, en donde las variables de estado son independientes del tiempo y el espacio, en la termodinámica irreversible, debemos de considerar que las variables de estado, serán funciones tanto de la posición como del tiempo.

En el siguiente capítulo se resumirán los resultados más importantes de la termodinámica irreversible para sistemas discretos, tal como lo propone Prigogine en su libro “Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes” (ref[6]).

Los resultados obtenidos para sistemas discretos pueden generalizarse para sistemas continuos, como lo trata S.R. de Groot [ref.12]. En la formulación continua, las variables de estado se tratan como variables de un campo vectorial, y las ecuaciones fundamentales de la teoría quedan expresadas en forma local, esto es, solo contienen cantidades referentes a un punto en especial, en un momento dado.

La termodinámica irreversible se fundamenta en la hipótesis de equilibrio local, según la cual, siempre que los gradientes sobre el sistema no sean muy grandes, podemos dividir el sistema macroscópico en subsistemas lo suficientemente pequeños, tal que los gradientes sobre de éstos sean pequeños. Así, es posible seguir utilizando las mismas variables de la termodinámica de equilibrio, y la ecuación de Gibbs, pero ahora las variables, y la ecuación de Gibbs serán dependientes de la posición.

La hipótesis de equilibrio local, desde un punto de vista macroscópico solo puede ser justificado en virtud de los resultados que se obtienen de la teoría, y permanecerá válida, siempre que nos encontremos cerca del equilibrio. Los criterios específicos de cuanto podemos alejarnos del equilibrio, y seguir utilizando la ecuación de Gibbs se derivan de consideraciones microscópicas.

A diferencia de la termodinámica reversible, donde estudiamos estados en equilibrio, en la termodinámica irreversible, los flujos de masa, calor, energía y trabajo, no son cero (ya que se aplica a sistemas abiertos), y deberán ser tomados en cuenta.

Por ejemplo, en un sistema abierto, la entropía en un elemento de volumen cambia en el tiempo, debido a dos motivos:

1. Porque existe un flujo de entropía, que entra y sale del volumen.
2. Porque existe una fuente de entropía, una producción de entropía, dentro del elemento de volumen debido a los fenómenos irreversibles.

El poder de la termodinámica irreversible radica en dar las relaciones explícitas entre la producción de entropía, y los procesos irreversibles, ésta relación, se obtiene por medio de las leyes de conservación de masa, momento y energía, y la ecuación de Gibbs, en su forma local.

Para poder describir en forma completa un proceso irreversible se requiere primero de las leyes de conservación, la ecuación de balance de la entropía, y las ecuaciones de estado en función de la posición y el tiempo, y por último, necesitamos las ecuaciones fenomenológicas que nos relacionan los flujos irreversibles, con las fuerzas termodinámicas. Aquí surgirá una división en la teoría, entre los fenómenos que pueden describirse con relaciones lineales entre los flujos y las fuerzas, y los que no.

3.1 Ecuaciones de conservación.

Para comenzar, definiremos las variables con las cuales trabajaremos, n es el número de moles del componente; M es la masa molar del componente; v es el coeficiente estequiométrico; ξ es el grado de avance de la reacción.

El índice γ se utilizara para referirnos a los componentes, y el índice ρ para referirnos a las reacciones.

De modo que la rapidez de una reacción se define como:

$$v = \frac{d\xi}{dt}. \quad (3.1.1)$$

Y utilizando el grado de avance de una reacción, es posible saber cuantos moles de una sustancia han sido transformados en la reacción:

$$dn_\gamma = v_\gamma d\xi. \quad (3.1.2)$$

El término v_γ , representa el coeficiente estequiométrico, y se tomará negativo para los componentes que se encuentren del lado izquierdo de la reacción, y positivo para los que se encuentren del lado derecho de la reacción.

Conservación de la masa

En un sistema cerrado el cambio de masa total es nulo, sin embargo, las reacciones químicas al interior, permiten cambios de la cantidad de sustancia inmersa en cada reacción. Así, el cambio de masa de un componente γ durante un intervalo de tiempo dt , es $dm_\gamma = v_\gamma M_\gamma d\xi$.

Dado que la masa se conserva en un sistema cerrado:

$$dm = \sum_\gamma dm_\gamma = \sum_\gamma (v_\gamma M_\gamma) d\xi = 0. \quad (3.1.3)$$

Por el hecho de que debe ser satisfecho para cualquier $d\xi$, tenemos $\sum_{\gamma} M_{\gamma} v_{\gamma} = 0$, la ecuación estequiométrica.

Ahora bien, si consideramos que en el sistema ocurren r reacciones entonces, para cada componente:

$$dm_{\gamma} = M_{\gamma} \sum_{\rho} v_{\rho} d\xi_{\rho} . \quad (3.1.4)$$

En un sistema abierto, los cambios en la cantidad de sustancia γ son debidos a los flujos externos $d_e m_{\gamma}$, y a los cambios debidos a las reacciones internas. Entonces:

$$dm_{\gamma} = d_e m_{\gamma} + d_i m_{\gamma} . \quad (3.1.5)$$

Donde la forma que tiene el término relacionado con el cambio interno $d_i m_{\gamma}$, está dado por la ecuación (3.1.4).

Si tomamos en cuenta el cambio en la masa de cada compuesto tendremos:

$$dm = \sum_{\gamma} dm_{\gamma} = \sum_{\gamma} d_e m_{\gamma} + \sum_{\gamma} \sum_{\rho} M_{\gamma} v_{\gamma\rho} d\xi_{\rho} . \quad (3.1.6)$$

Pero, por medio de la ecuación estequiométrica, el segundo término se hace cero, dándonos como resultado que cualquier cambio en la masa del sistema, será debido únicamente a un flujo externo, de modo que la masa se conserva:

$$dm = dm_e \quad (3.1.7)$$

Conservación de la energía.

En el Capítulo 2, se planteó la conservación de la energía por medio de la 1ª Ley de la Termodinámica, donde para un sistema cerrado $dE = dQ - pdV$.

Para un sistema abierto, al igual que para la masa, consideraremos que el cambio de energía lo podemos separar en cambios desde el interior, y cambios debidos al exterior.

$$dE = dE_e + dE_i . \quad (3.1.9)$$

Donde $dE = dE_e$ pues $dE_i=0$, para cualquier sistema.

En un sistema abierto, podemos generalizar la ecuación de la conservación de la energía $dE = dQ - pdV$, escribiéndola como:

$$dE = d\phi - pdV . \quad (3.1.10)$$

Donde $d\phi$ representa el flujo de energía debido a la transferencia de calor, y al intercambio de materia, por el hecho de que la materia puede llevar consigo energía interna, energía cinética y energía potencial.

Por ejemplo, para un sistema formado de dos subsistemas, donde cada subsistema es abierto, pero el sistema completo es cerrado, el flujo interno de energía para el subsistema uno, debe ser igual pero de signo contrario al flujo interno de energía para el subsistema dos:

$$d_i^I \phi + d_i^{II} \phi = 0 . \quad (3.1.11)$$

La ecuación anterior implica la conservación de la energía para un sistema abierto.

Para un sistema cerrado la conservación de la energía se expresa como:
 $d_i^1 Q + d_i^{II} Q = 0$.

3.2 Ecuación de balance de la entropía

El cambio en la entropía al igual que como se hizo para la masa, y para la energía, se puede separar en las contribuciones internas y las contribuciones externas:

$$dS = d_e S + d_i S \quad \text{con } d_i S \geq 0 \quad (\text{por la segunda ley}) \quad (3.2.1).$$

La ecuación (3.2.1) es una extensión de la Segunda Ley de la Termodinámica para sistemas abiertos. Podemos recuperar la Segunda Ley de la Termodinámica, como la enuncia Plank; si tenemos un sistema aislado, $d_e S = 0$, de modo que:

$$dS = d_i S \geq 0. \quad (3.2.2).$$

Ahora bien, en la termodinámica irreversible, nos interesa conocer como cambia la entropía en el tiempo, y no solo el cambio total de entropía. De modo que la ecuación (3.2.1) se reescribe como:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} \quad (3.2.3).$$

El término $d_e S/dt$, representa el flujo de entropía a través del subsistema, y está asociado con los flujos de energía, calor, trabajo y masa que pasan a través del subsistema. Mientras que el término $d_i S/dt$, se conoce como producción de entropía, y se relaciona con los procesos irreversibles que ocurren dentro del subsistema.

La Segunda Ley de la Termodinámica (ecuación (3.2.2)), nos garantiza que la producción de entropía es una cantidad no negativa, y será cero cuando el sistema realiza un proceso reversible:

$$\begin{aligned} \frac{d_i S}{dt} &= 0 \quad (\text{procesos reversibles}) \\ \frac{d_i S}{dt} &> 0 \quad (\text{procesos irreversibles}) \end{aligned} \quad (3.2.4).$$

El flujo externo de entropía, está asociado con los flujos externos de energía, calor, trabajo y masa que atraviesan el sistema, de modo que:

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T} \frac{de + dq}{dt} - \frac{1}{T} \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \frac{dn_{\gamma}}{dt} + \frac{P}{T} \frac{dV}{dt} \quad (3.2.5).$$

Mientras que la producción de entropía asociada con los procesos irreversibles que ocurren en el sistema, se puede escribir como el producto de flujos (J_i) por gradientes de una variable de estado intensiva (X_i). Las cantidades que multiplican a los flujos, son llamadas fuerzas termodinámicas o bien afinidades (X_i):

$$\frac{d_i S}{dt} = \sigma = \sum J_i \cdot X_i \quad (3.2.6).$$

La interpretación física de porque la producción de entropía adquiere esta forma, la da el principio de Le Chatelier Braun, donde dado una gradiente en las variables intensivas se generará un flujo que tienda a reestablecer el estado de equilibrio. Los

efectos cruzados que de estos flujos se generen, también están contenidos en esta relación.

La forma en la que podremos relacionar flujos con afinidades está dado por el principio de Curie, en donde solo podremos tener efectos cruzados si ambos, flujo y afinidad, tienen el mismo carácter tensorial.

Para algunos fenómenos, en base a observaciones experimentales, se han logrado establecer relaciones entre los flujos y las fuerzas, a éstas relaciones se les conocen como ecuaciones fenomenológicas o ecuaciones constitutivas. En algunos casos, como es la ley de Fick para la difusión o la ley de Fourier para la conducción del calor, los flujos y las fuerzas están relacionados linealmente. De modo que:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (3.2.7)$$

Donde L_{ik} es una constante.

Si sustituimos en (3.2.6), vemos que la producción de entropía adquiere una forma bilineal en donde:

$$\sigma = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k \quad (3.2.8).$$

Un resultado importante de la teoría, que viene de la reversibilidad microscópica de las ecuaciones de Newton, son las relaciones de reciprocidad de Onsanger, en ésta se establece que los coeficientes de efectos cruzados son iguales (*i.e.* $L_{12}=L_{21}$), de modo que si por ejemplo tenemos un proceso electro-químico, una reacción química producirá una corriente del mismo modo que una corriente produce una reacción.

Es importante notar que la formulación de la Segunda Ley que debe ser utilizada en la termodinámica irreversible es de carácter local, y no global, ya que por construcción se definieron las variables termodinámicas para cada subsistema en donde la hipótesis de equilibrio local es válida.

De modo que en cada subsistema, la producción de entropía será positiva, y tendrá la forma dada por la ecuación (3.2.6). Además en esta formulación, la interferencia entre procesos irreversibles, será solo posible cuando ocurran en la misma región microscópica y tengan el mismo carácter tensorial.

3.3 Estados estacionarios

Es un hecho empírico que bajo condiciones a la frontera constantes, un sistema llegara a un estado estacionario. En un estado estacionario, las variables de estado no dependerán del tiempo, entonces:

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad (3.3.1).$$

De modo que utilizando la ecuación (3.2.3):

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} \quad (3.3.2).$$

Así, un estado estacionario con producción de entropía $\frac{d_i S}{dt} \neq 0$ no puede ocurrir en un sistema aislado, ya que en un sistema aislado, el flujo externo de entropía es cero. El estado estacionario para un sistema aislado corresponde al estado de equilibrio.

Un estado estacionario, puede ser un estado de equilibrio o de no equilibrio, dependiendo de las condiciones a la frontera impuestas sobre el sistema.

Los estados estacionarios de no equilibrio, tienen la importante propiedad de que bajo ciertas condiciones, están caracterizados por un mínimo en la producción de entropía compatible con las condiciones a la frontera, impuestas sobre el sistema, es decir:

$$\frac{dP}{dt} \leq 0 \quad (3.3.3).$$

donde $P \equiv \frac{d_i S}{dt}$ es la producción de entropía. Además, este estado estacionario es estable respecto a perturbaciones de las variables locales. Esta última propiedad constituye una generalización del principio de Le-Chatelier- Braun.

Las condiciones bajo las cuales se cumple que la producción de entropía sea un mínimo (ecuación (3.3.3)), son:

1. Tener relaciones fenomenológicas lineales entre los flujos y las fuerzas generalizadas.
2. Que sean validas las relaciones de reciprocidad de Onsager.
3. Que las constantes fenomenológicas sean constantes en el tiempo.
4. Que las condiciones a la frontera sean constantes, para que el sistema llegue a un estado estacionario.
5. Equilibrio Local. (3.3.4).

Si las condiciones necesarias para obtener un mínimo en la producción de entropía no se cumplen (3.3.4), se puede seguir obteniendo un teorema de carácter más general conocido como *criterio general evolutivo de Prigogine*. Para obtenerlo, derivamos la producción de entropía respecto del tiempo. Dado que la producción de entropía es el producto de fuerzas por flujos, y ambos dependen del tiempo, tenemos que:

$$\frac{dP}{dt} = \sum_i J_i \frac{dX_i}{dt} + \sum_i X_i \frac{dJ_i}{dt} = \frac{d_x P}{dt} + \frac{d_J P}{dt} \quad (3.3.5).$$

Donde, en el caso que no se cumplan las condiciones (3.3.4), no se puede definir un signo para la ecuación (3.3.5). Esto significa que el estado estacionario no necesariamente corresponde con un estado de mínima producción de entropía.

Sin embargo, se puede asegurar que mientras el cambio en la producción de entropía se deba a un cambio en las fuerzas termodinámicas, la tasa de cambio de la producción de entropía será negativa, de modo que:

$$\frac{d_x P}{dt} \leq 0 \quad (3.3.6).$$

La ecuación (3.3.6), es el *criterio general evolutivo de Prigogine* (Prigogine, ref[6]), y para que sea válido, solo se necesita tener condiciones a la frontera independientes del tiempo, y condiciones de equilibrio local.

“El rasgo característico del desarrollo que se aproxima, será precisamente la unificación de la ciencia, la superación de los límites que han ido surgiendo a lo largo de la historia entre las distintas disciplinas unitarias.”

Heisenberg (1974)

4. Vida y entropía

La ecología es la rama de la biología que se encarga del estudio de los ecosistemas, que por definición son sistemas complejos, como el bosque, el río o el lago, formados por una trama de elementos físicos (elementos abióticos), y biológicos (la biocenosis o comunidad de organismos).

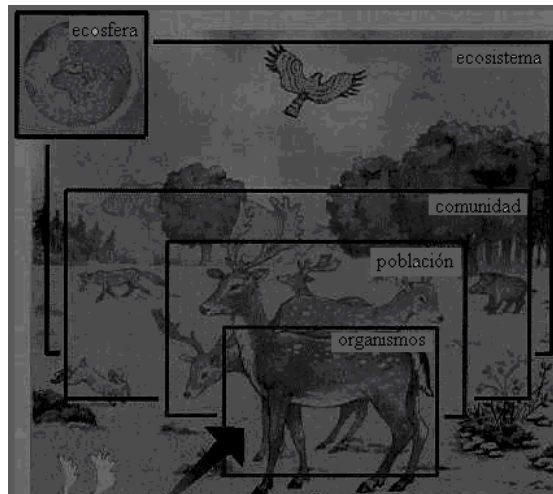


Figura 4.1. Niveles de organización en la naturaleza. Fuente: <http://www.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/04Ecosis/100Ecosis.htm#Definición%20de%20ecosistema>

En el presente trabajo, abordaremos temas que competen a la ecología, pero desde el marco teórico de la termodinámica irreversible. De modo que se trata de justificar en forma cualitativa el porqué utilizar esta teoría resulta plausible.

Los problemas entre la física y la biología, empezaron cuando se postuló la Segunda Ley de la Termodinámica, ya que al parecer los sistemas biológicos “mágicamente” reducían su entropía en lugar de aumentarla.

Con la aceptación en el siglo XIX de la evolución progresiva, parecía más evidente que la vida contradecía a la 2ª Ley de la Termodinámica, en base a la cual, los sistemas físicos tienden a estados cada vez más desorganizados y caóticos. La evolución que presentaban los termodinamistas parecía contradecir la complejización filogenética (de ameba a Homo sapiens), y ontogenética (de huevo fecundado a estado adulto).

El problema radicaba en considerar a la vida como un proceso aislado y cercano al equilibrio.

En 1886 Boltzmann afirmó que: “La lucha general de la vida por la existencia, no es una lucha por obtener materia prima, ni por energía, la cual existe en abundancia en cualquier cuerpo en la forma de calor, si no que es una lucha por entropía, la cual se obtiene gracias a la transición de la energía proveniente del sol caliente, hacia la Tierra fría.”

En 1943, Schrödinger señaló que: “Los seres vivos no están violando ninguna ley termodinámica, debido a que tanto la estructura, como los procesos biológicos son mantenidos por un continuo flujo hacia dentro de entropía negativa a expensas de un incremento en la entropía del ambiente, por lo cual no se viola la 2ª Ley de la Termodinámica”.

Con lo anterior, quedaba resuelta la controversia, la vida en la tierra debe ser tratada termodinámicamente como un sistema abierto, solo faltaba aclarar que la vida no es un estado de equilibrio. Resultó que los modelos para describir la vida suponiéndola en el equilibrio, no llevan más que a imposibilidades como la que demostró Morowitz (Morowitz, ref[4]). Morowitz calculó la posibilidad de que la vida dentro del caldo de cultivo propuesto por Oparin, haya surgido como un estado cercano al equilibrio. Para hallar la respuesta, calculó que cantidad de energía mínima se necesita para hacer de moléculas sueltas una *Escherichia coli*. Si el sistema había surgido de un estado en equilibrio, entonces, la energía requerida para formar la *E.coli* debía provenir de una fluctuación. Esa fluctuación, como cualquier fluctuación de un estado de equilibrio, tiene una probabilidad p , Morowitz, calculó que probabilidad había de que una fluctuación del equilibrio alcanzara la energía necesaria para formar un ser vivo tan simple como una *E. coli*. La respuesta fue $p=10^{-10^{11}}$, éste es un número tan pequeño, que es realmente imposible que la vida surgiera como una fluctuación de un estado de equilibrio, éste fue un resultado importante que ayudo a dejar de lado la idea de la vida, como un estado de equilibrio.

Si nosotros mantuviéramos realmente el equilibrio, estaríamos muertos, caería nuestra temperatura hasta la del medio ambiente, cesarían de contraerse nuestros músculos, se escaparía el potasio de nuestras células, etc., nuestro equilibrio consistiría en nuestra muerte.

En definitiva, no es correcto tratar con leyes de equilibrio a los sistemas biológicos, los sistemas biológicos, no tienden al equilibrio, sino que tienden sólo a mantener constante la temperatura, la presión arterial, el PH, etc., esto no es un equilibrio, en realidad, se trata de un estado estacionario fuera de equilibrio, en donde es posible mantener un nivel de entropía interna baja, gracias a un flujo externo.

Entonces, si queremos estudiar a la vida y sus interrelaciones, desde un marco termodinámico, es necesaria una teoría que considere a la vida como un sistema abierto y estacionario fuera del equilibrio.

En 1967, Prigogine desarrolla la termodinámica para sistemas abiertos, y encuentra analogías interesantes entre los sistemas estacionarios fuera del equilibrio y la vida. En su libro dice:

“Cualquiera que sea la naturaleza o mecanismo por el cual los parámetros de un organismo vivo permanezcan constantes, la descripción de éstos como estado estacionario es probablemente una buena aproximación si consideramos el estado como uno de mínima producción de entropía por unidad de tiempo. Ésta descripción encaja perfectamente con algunas características sorprendentes de los organismos vivos. Primero, la estabilidad de los organismos vivos ante perturbaciones externas, tiene su analogía en la estabilidad de los estados estacionarios, correspondiente con un mínimo en la producción de entropía. Además, el hecho que durante el crecimiento el organismo vivo presenta una disminución de la producción de entropía hasta alcanzar el estado estacionario. Aunado a esto, los organismos vivos durante su evolución incrementan su organización, lo cual corresponde con una disminución de la entropía.

El comportamiento de los organismos vivos ha parecido siempre como extraño a la luz de la termodinámica clásica, tanto que la aplicabilidad de la termodinámica a estos sistemas ha sido constantemente cuestionada. Desde el punto de vista de la termodinámica de sistemas abiertos y sistemas estacionarias, es posible obtener una mejor explicación de las características de los seres vivos.”

Dado que los ecosistemas son el conjunto de seres vivos, que como ya vimos deben ser tratados como sistemas estacionarios fuera de equilibrio, y factores abióticos, que como todo proceso del Universo deben seguir las leyes de la termodinámica, no resulta descabellado tratar de explicar la dinámica de los ecosistemas basándose en la termodinámica irreversible desarrollada por Prigogine .

Aunado a esto, los ecosistemas se presentan como sistemas abiertos estables, en donde las poblaciones son fijas, o bien oscilan regular o caóticamente, pero alrededor de un punto fijo en el espacio de configuración de la población. Estos estados estables, tienen analogías interesantes con los estados estacionarios de la termodinámica irreversible.

5. Los ecosistemas desde el marco de la termodinámica Irreversible

La dinámica de los ecosistemas, puede servir para conocer la dinámica poblacional entre una plaga y un cultivo, el mejor momento para la pesca, la vulnerabilidad de una especie dentro de su ecosistema, como se propaga una enfermedad, incluso puede aplicarse a la descripción de poblaciones humanas, etc., de modo que contar con un buen modelo para describir la dinámica poblacional de un ecosistema, resulta en beneficios para diversas áreas, como puede ser la biología o la economía.

Las ecuaciones tradicionales para describir el cambio de las poblaciones p_γ en el tiempo están modeladas de la siguiente forma:

$$\frac{dp_\gamma}{dt} = F_\gamma(p_1(t), p_2(t), \dots, p_n(t)) \quad (5.1)$$

donde, el subíndice γ representa a cada población, y va desde uno hasta n poblaciones. F_γ es en general una función no lineal de las poblaciones p_γ .

En la década de 1920 Alfredo Lotka, modelo el ciclo entre los mosquitos y la transmisión de la malaria. Por su parte Vito Volterra analizó la dinámica predador-presa para los peces del Mar Adriático después de la primera guerra mundial. Lo que ambos encontraron fue una forma para la función F_γ , donde solo se permite interacción entre dos cuerpos:

$$F_\gamma = p_\gamma \left(b_\gamma + \sum_{\gamma'=1}^n c_{\gamma\gamma'} p_{\gamma'} \right) \quad i=1, \dots, n \quad (5.2)$$

Donde b_γ es la tasa de crecimiento o decaimiento intrínseca de la especie, es decir, en ausencia de todas las demás, y los parámetros $c_{\gamma\gamma'}$ describen el efecto de la γ' -ésima especie en la γ -ésima especie. Si estimula el crecimiento de la población este parámetro es positivo, negativo si la inhibe, y cero cuando no hay efecto. Todos los tipos de interacción (competencia, mutualismo, huésped-parasito), pueden ser modelados de esta forma, siempre y cuando asumamos que la forma en la que una especie afecta a otra es lineal, proporcional a su población y la interacción se de solo entre dos cuerpos.

Este modelo, si bien ayuda a describir cualitativamente el comportamiento de las poblaciones, tiene varias limitaciones. Este modelo se restringe a las interacciones de dos cuerpos. Los parámetros necesarios para describir la dinámica, deben ser ajustados *ad hoc*, midiendo las poblaciones en el tiempo, y ajustando el valor de los parámetros de modo que coincidan con las mediciones de la población. Éste procedimiento para obtener los parámetros, hace que el modelo no sea muy útil para predecir el estado de

las poblaciones para tiempos posteriores a la medición. Además, el primer parámetro relacionado con la tasa de crecimiento o decremento de una población, en ausencia de las demás, es en principio imposible de medir.

Si se analizan las soluciones del modelo, el conjunto de ecuaciones 5.1 para cada población p_γ , vemos que se deben respetar estrictas relaciones entre los parámetros de interacción, vemos que para encontrar la dinámica poblacional en el estado estacionario

$$\frac{dp_\gamma^*(t)}{dt} = F_\gamma(p_1^*(t), p_2^*(t), \dots, p_n^*(t)) = 0, \quad (5.3)$$

se desarrolla en serie de Taylor alrededor del punto estacionario

$$\begin{aligned} \frac{dx_\gamma(t)}{dt} = & F_\gamma|_* + \sum_{\gamma'=1}^n \left[\frac{\partial F_\gamma}{\partial p_{\gamma'}} \right]_* x_{\gamma'}(t) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\gamma'=1}^n \left[\frac{\partial^2 F_\gamma}{\partial p_{\gamma'} \partial p_{\gamma''}} \right]_* x_{\gamma'} x_{\gamma''} + \dots, \end{aligned} \quad (5.4)$$

donde $x_\gamma(t) = p_\gamma(t) - p_\gamma^*$ y * denota el estado estacionario. En la relación (5.4) el primer término se anula al evaluarlo sobre el estado estacionario, mientras que el último término y de orden mayor son pequeños, así solo permanece el segundo término.

En notación matricial podemos escribir

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{A}\mathbf{x}(t), \quad (5.5)$$

Donde $\mathbf{x}(t)$ es un vector columna de $n \times 1$ de las desviaciones de la población respecto el estado estacionario, y la matriz \mathbf{A} es llamada la matriz de comunidad, y tiene como componentes

$$a_{\gamma\gamma'} = \left. \frac{\partial F_\gamma}{\partial p_{\gamma'}} \right|_* \quad (5.6)$$

Las cuales representan el efecto de la especie g' en la tasa de cambio de la población g cerca del estado estacionario.

La solución a la ecuación (5.5) es:

$$x_\gamma(t) = \sum_{\gamma'=1}^n D_{\gamma\gamma'} \exp(\lambda_{\gamma'} t), \quad (5.7)$$

Donde λ_γ son los eigenvalores de la matriz \mathbf{A} y las constantes de integración $D_{\gamma\gamma'}$ son determinadas a partir de las condiciones iniciales.

De la ecuación (5.7) tenemos que para tener estabilidad asintótica cerca del estado estacionario se requiere que la parte real de los eigenvalores de \mathbf{A} sean negativos. Esta condición da lugar a una relación muy restrictiva entre los componentes de la matriz de comunidad $a_{\gamma\gamma'}$, estas restricciones sobre los valores de la matriz de comunidad para tener una solución estable es lo que se conoce como “paradoja de complejidad” (May, 1974).

Para el caso de un modelo predador presa con solo dos especies ($n=2$) tenemos,

$$\begin{aligned} a_{11} + a_{22} &< 0 \\ \text{Y} \\ a_{11}a_{22} &> a_{12}a_{21}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Para las ecuaciones Lotka Volterra (5.2), esto implica:

$$p_1^* c_{11} + p_2^* c_{22} < 0$$

Y

$$c_{11} c_{22} > c_{12} c_{21}. \quad (5.9)$$

Estas interrelaciones, se vuelve mas complicadas conforme introducimos mas especies en el modelo. En consecuencia, la probabilidad de tener una comunidad estable construida de parámetros seleccionados al azar decrece rápidamente con el número de especies.

Sin embargo, los ecosistemas son muy complejos, constituidos por un número grande de especies, y la mayoría se encuentran en un estado estable, esto es lo que se conoce como la “paradoja de complejidad”. Los ecólogos para resolver esta paradoja, proponen que la relación entre los parámetros no se da al azar, sino que las relaciones entre los parámetros son el resultado de una larga evolución del ecosistema.

Existen otros problemas como la “paradoja de enriquecimiento”, la cual establece que la probabilidad de inestabilidad comunitaria, y extinción poblacional, se incrementa con la adición de nutrientes o alimentos (Rosenzweig, M. L., 1971). En estudios de laboratorio, se ha encontrado que no en todos los casos se presenta esta paradoja. El modelo Lotka Volterra, no puede predecir para que ecosistemas y bajo que condiciones se puede presentar la paradoja de enriquecimiento.

En conclusión, el modelo propuesto por Lotka-Voterra, resulta insuficiente para describir y predecir la dinámica poblacional de un ecosistema real. Por su parte, la termodinámica, resulta una herramienta plausible para describir la dinámica de un ecosistema, ya que en general, describe cualquier proceso macroscópico que ocurra en el universo, y en particular, puede describir los procesos que ocurren entre las poblaciones y los elementos no vivos.

En 2005 Michaelian, propone un modelo para describir la dinámica poblacional basándose en la termodinámica fuera de equilibrio (Michaelian, 2005). A continuación se hace un breve resumen del artículo publicado, esto con el fin de poner en contexto el interés de esta tesis en medir la producción de entropía de una planta en el proceso de transpiración.

5.1 Los ecosistemas vistos como sistemas abiertos

En general, se han observado que bajo condiciones a la frontera constantes, los ecosistemas pueden llegar a un estado estacionario donde las tasas de cambio poblacional son cero, o bien oscilan alrededor de un punto fijo.

En analogía, podemos suponer a los ecosistemas como sistemas termodinámicos abiertos fuera de equilibrio, con condiciones a la frontera constantes* durante intervalos de tiempo suficientemente largos sobre los cuales la medición de la dinámica

*Constantes con respecto al tiempo característico de relajación de los procesos irreversibles, por ejemplo, los animales y plantas sobreviven los cambios diurnos.

poblacional tenga sentido. El suponer condiciones a la frontera constantes para un ecosistema, resulta una mejor aproximación a nivel de los trópicos, donde el flujo de radiación solar es aproximadamente constante en el año.

De modo que, podemos utilizar la teoría desarrollada por Prigogine, resumida en el capítulo 3, para describir a los ecosistemas, si logramos demostrar que la ecuación de Gibbs es válida localmente para los intercambios de masa, energía y calor en los ecosistemas.

La validez de aplicar la ecuación de Gibbs para la descripción de los ecosistemas es la crítica más fuerte al formalismo propuesto (Michaelian, 2005), ya que los procesos de la vida, como demostró Morowitz, ocurren lejos del equilibrio, donde no es posible aplicar la termodinámica. Sin embargo debemos preguntarnos si esto es válido en todos los niveles de complejidad biológica. Para los niveles más altos de complejidad biológica (organismos, poblaciones, comunidades, y ecosistemas) parece justificable el uso de la ecuación de Gibbs. Estos niveles estructurales más complejos mantienen un estado estacionario gracias a los flujos externos de entropía. Y a su vez estas estructuras se encuentran inmersas en sistemas abióticos estables, donde la temperatura y la precipitación promedio son constantes anuales.

El tamaño de la región en donde se permite el acoplamiento entre procesos irreversibles, dependerá del rango de interacción entre las fuerzas del ecosistema, por ejemplo, un predador puede percibir a la presa a kilómetros y días de distancia, por lo que su rango de interacción es muy grande.

El flujo total de entropía externa con el ambiente será la suma de las contribuciones de cada especie

$$\frac{d_e S}{dt} = \sum_{\gamma} p_{\gamma} \Gamma_{\gamma}^e < 0 \quad (5.1.1).$$

Donde p_{γ} es la población, Γ_{γ}^e es la tasa de cambio de entropía externa per capita, la desigualdad se cumple dado que el sistema está en un estado estacionario, de modo que se cumple:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt} = 0 \quad (5.1.2).$$

Y por la Segunda Ley de la Termodinámica:

$$\frac{d_i S}{dt} \geq 0 \text{ entonces, } \frac{d_e S}{dt} \leq 0 \quad (5.1.3).$$

La ecuación (5.1.1) implica que al menos una especie debe introducir entropía negativa al ecosistema, y que la cantidad de entropía negativa introducida por unidad de tiempo debe ser mayor que la transportada de regreso al ambiente por las demás especies, este papel de introducir entropía negativa al sistema, lo juegan los productores primarios (plantas y algas).

Para la producción de entropía debida a procesos irreversibles, internos al ecosistema, de igual forma se considera la suma de las contribuciones de cada especie por sus interacciones irreversibles con los demás:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_{\gamma} p_{\gamma} \left[\Gamma_{\gamma}^i + \sum_{\gamma'} p_{\gamma'} \Gamma_{\gamma\gamma'} + \sum_{\gamma'\gamma''} p_{\gamma'} p_{\gamma''} \Gamma_{\gamma'\gamma''} + O(4) \right] > 0 \quad (5.1.4).$$

Donde:

Γ_{γ}^i representa la producción de entropía debida a procesos irreversibles de un cuerpo (por ejemplo: fotosíntesis, respiración, evapotranspiración, metabolismo, etc.).

$\Gamma_{\gamma\gamma'}$ procesos irreversibles de dos cuerpos (por ejemplo: interacciones depredador-preso, competencia, simbiosis, mutualismo, etc.).

$\Gamma_{\gamma'\gamma''}$ representa procesos de tres cuerpos.

$O(4)$ representa procesos de 4 y más cuerpos (procesos necesarios para mantener sociedades).

La forma para la producción de entropía de un ecosistema (ecuación (5.1.4)) conserva la forma dada por la ecuación (3.2.6), si consideramos que las poblaciones representan las fuerzas generalizadas, y los flujos generalizados están representados por el flujo e intercambio de entropía.

$$X_{\gamma} = p_{\gamma}$$

$$J_{\gamma} = \left[\Gamma_{\gamma}^i + \sum_{\gamma'} p_{\gamma'} \Gamma_{\gamma\gamma'} + \sum_{\gamma'\gamma''} p_{\gamma'} p_{\gamma''} \Gamma_{\gamma'\gamma''} + O(4) \right] \quad (5.1.5)$$

Por último, dado que se suponen condiciones a la frontera constantes, el ecosistema llegara a un estado estacionario. Con condiciones a la frontera constantes, se cumple siempre el criterio general evolutivo de Prigogine (Prigogine, ref[6]), mostrado en la ecuación (3.3.6). En términos de las poblaciones, las p 's, y la producción de entropía, las Γ 's, tenemos:

$$\frac{d_x P}{dt} = \sum_{\gamma} \frac{dp_{\gamma}}{dt} \left[\Gamma_{\gamma}^i + \sum_{\gamma'} p_{\gamma'} \Gamma_{\gamma\gamma'} + \sum_{\gamma'\gamma''} p_{\gamma'} p_{\gamma''} \Gamma_{\gamma'\gamma''} + O(4) \right] \leq 0 \quad (5.1.6)$$

En resumen, una vez especificadas las la dinámica poblacional del ecosistema puede ser determinada por las ecuaciones (5.1.1). y (5.1.4), y por los criterios de la termodinámica irreversible para estados estacionarios con condiciones a la frontera constantes (ecuaciones (5.1.2), (5.1.3) y (5.1.6)).

Las ventajas que presenta este modelo sobre el modelo Lotka- Volterra son: que este modelo esta basado en los resultados de la termodinámica; los parámetros necesarios para describir la dinámica de las poblaciones (Γ 's) están relacionados con la interacción entre las especies y su medio; en principio todos los parámetros pueden ser medidos; no se requiere conocer las series de tiempo de las poblaciones para obtener el valor de los parámetros, de modo que el modelo propuesto por Michaelian puede predecir el estado de las poblaciones para tiempos posteriores a la medición de los parámetros, siempre y cuando las condiciones a la frontera sean constantes respecto el tiempo característica de la dinámica.

Hasta el momento, los resultados obtenidos aplicando este modelo, se han hecho con valores calculados de las Γ por medio de algoritmos computacionales, con un modelo del ecosistema de pocas especies y proponiendo una función de adecuación para el ecosistema (Alonso-Chávez, ref[10]). Respecto a la paradoja de complejidad, al

proponer a los ecosistemas como estados estacionarios, se puede establecer que la interacción entre los parámetros que asegura la estabilidad del ecosistema es solo una consecuencia directa de las leyes de la termodinámica para sistema abiertos con condiciones a la frontera constantes. Las únicas condiciones necesarias y suficientes que este marco de termodinámica irreversible impone sobre el ecosistema son, que la producción interna de entropía sea positiva y que el cambio en la producción de entropía en el tiempo debido a fuerzas generalizadas (en este caso las poblaciones) sea negativo.

Se ha mostrado que en principio es posible predecir la respuesta de ecosistemas a perturbaciones, y se ha obtenido la paradoja de enriquecimiento a partir de este modelo (Alonso-Chávez y Michaelian, 2007). Se mostró que la respuesta de un ecosistema ante perturbaciones depende del momento en el que la perturbación (por ejemplo, un aumento en los nutrientes) se aplique. Para ciertos tiempos el ecosistema resulta estable mientras que en otros la perturbación lleva al sistema a un estado con producción de entropía negativa, lo cual se traduce en un colapso del ecosistema, ya que estaría violando la segunda ley de la termodinámica.

Determinar las Γ 's para un ecosistema real, requiere la obtención de flujo de energía, calor, masa y trabajo entre los individuos de las especies participantes, y entre los individuos y su medio ambiente.

$$\Gamma_{\gamma} = \frac{1}{T} \frac{de + dq}{dt} - \frac{1}{T} \sum_j \mu_j^{\gamma} \frac{dn_j}{dt} + \frac{P}{T} \frac{dV}{dt} \quad (5.1.7)$$

El propósito principal de esta tesis es proporcionar un valor experimental para la tasa de producción de entropía per capita de una planta Γ_{γ}^i debido al proceso de transpiración.

“Martes 22 de julio, 1494. Desde Jamaica. El cielo, aire y clima es exactamente igual que en otros lugares, todos los días por las tardes llueve por al menos una hora.”

Cristóbal Colon, “Biografía de Cristóbal Colón por su hijo Ferdinand.”

6. La Transpiración

Toda el agua que llega a un ecosistema terrestre forma parte del ciclo del agua, de modo que el agua condensada que cae en forma de lluvia debe encontrar alguna forma de regresar a la atmósfera en forma de vapor, y es la evapotranspiración el fenómeno por el cual esto se hace posible.

La evapotranspiración, es la combinación de la evaporación del agua desde el sustrato y la transpiración de las plantas. La transpiración, se refiere al agua interna que pierde la planta por estomas, cutícula y lenticelas.

La importancia cuantitativa de este proceso es tal que, como promedio global, el 57% de la precipitación anual, es devuelta a la atmósfera por evapotranspiración, alcanzando valores de 90 y 100% en zonas áridas (Sanchez- Toribio.1992).



Figura 6-1. Ilustración que muestra el ciclo del agua. Fuente: Servicio Geológico de EUA.

En la zona continental, alrededor de la cuarta parte del agua de lluvia se evapora en forma directa del suelo, y solo una pequeña fracción alrededor del 1% del agua llega a formar parte de la biomasa (Davidoff y Hanks ,1988), así toda el agua restante es acumulada en la humedad del subsuelo y paulatinamente transpirada.

La transpiración no solo es fundamental para cerrar el ciclo hidrológico, sino que es una de las formas en las que la planta interactúa con su medio ambiente a través del intercambio de gases y calor.

Las plantas intercambian calor con su medio ambiente de cinco formas: 1) conducción, 2) convección, 3) radiación, 4) el metabolismo, y 5) transpiración.

1) La conducción es el proceso de transferencia de calor en un sólido por vibraciones atómicas. En la planta sería la transferencia de calor entre las raíces, el tronco y la tierra, y entre las hojas y tallo con el aire.

2) La convección es el transporte del calor en un fluido en movimiento, la energía fluye entre un organismo y el aire que lo rodea debido al proceso de convección.

La velocidad a la que la energía fluye, es proporcional a la diferencia de temperaturas entre el organismo y el aire, siendo la constante de proporcionalidad el coeficiente de convección, este coeficiente depende del tamaño, forma y orientación del organismo como también de las propiedades del fluido, en este caso el aire que rodea a la planta. El calor transferido por convección está dado por:

$$Q = h_c(T_s - T_a) \quad (6.1).$$

donde T_s es la temperatura superficial de la hoja, T_a la temperatura del aire y h_c el coeficiente de convección.

3) Radiación. La radiación que llega a la tierra proveniente del sol, al igual que la radiación emitida por la atmósfera y el suelo, es absorbida por las hojas, calentándolas de modo que éstas a su vez emitan radiación infrarroja con longitudes de onda superiores a los 2000 nm como se esquematiza en la figura 6.2. La porción de radiación absorbida por las hojas, esta determinada por el espectro de absorción característico de cada planta.

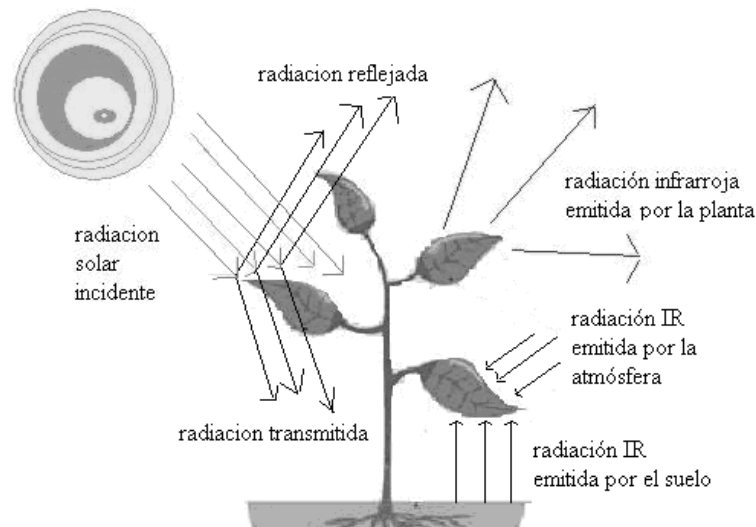


Figura 6.2. Esquema de los flujos de radiación en una planta.

4) Los procesos metabólicos del propio organismo, los cuales son normalmente exotérmicos, pero son de menor magnitud, comparado con los demás procesos, por lo que no será tomado en cuenta.

5) Por último la transpiración, que es el proceso en la cual el agua que se encuentra dentro de las hojas cambia de estado, de líquido a vapor, a una temperatura muy por debajo de los 100°C , y se difunde a través de las aperturas estomáticas, la cutícula o las lenticelas, enfriando a la planta.

La pérdida de calor por transpiración puede ser muy grande, hasta el 50% de la pérdida total hacia el ambiente. La reducción real de temperatura por la transpiración, es normalmente del orden de 2°C a 3°C , sin embargo, cuando la temperatura ambiente aumenta demasiado, las estomas se cierran para evitar una pérdida excesiva de agua, y la pérdida de calor por convección y radiación resultan más eficientes para mantener frescas las hojas.

La pérdida de agua por transpiración, se puede dar a través de las lenticelas, la cutícula y las estomas. La principal función de las estomas, es el intercambio de gases, ya que la planta requiere de carbono para realizar la fotosíntesis, y éste lo encuentra disuelto en la atmósfera en forma de CO_2 .

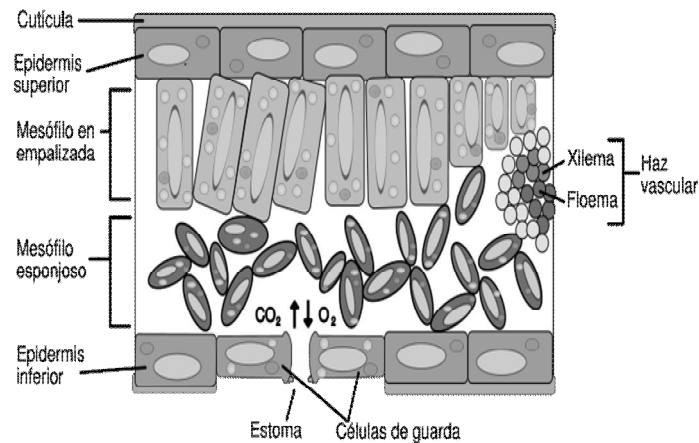
Las moléculas de CO_2 entran a la planta a través de los poros estomáticos localizados en la superficie foliar, los cuales se abren para una mejor captación del CO_2 , así, mientras entra CO_2 , el vapor de agua sale por difusión a través de los mismos. La planta debe encontrar el punto medio en el que pueda captar suficiente CO_2 , pero sin perder demasiada agua en el proceso, ya que el flujo de vapor de agua que sale de los estomas es mucho mayor que el flujo de moléculas de CO_2 que entran, esto como consecuencia de que la atmósfera normalmente contiene de 10 a 100 veces más vapor de agua que CO_2 . Además el agua que se encuentra dentro de la hoja está bajo condiciones de saturación, mientras que la presión parcial de agua en la atmósfera es menor al 100%.

La transpiración estomática involucra dos pasos: 1) la evaporación de agua, la cual se evapora en el interior de la hoja, desde las paredes celulares del parénquima empalizada y del parénquima esponjoso, en conjunto el mesófilo, hacia los espacios intercelulares, los cuales se continúan con el espacio aéreo del exterior cuando se abren los estomas, y 2) la difusión del vapor de agua acumulado en los espacios intracelulares, a través de las estomas desde el interior de la hoja hasta la atmósfera.

De modo que la mayor parte de la pérdida de agua que ocurre en las plantas tiene lugar a través de las estomas de las hojas. La apertura y cierre de las estomas, está bajo el control de la planta, aunque impuestos por las condiciones del medio.



Figura 6-3. a) Estoma vista a través de un microscopio electrónico.



b) Esquema representativo de una sección transversal de hoja

Los principales procesos que regulan la apertura estomática y la transpiración son:

1. La disponibilidad de agua.
 2. La humedad del ambiente.
 3. La temperatura.
 4. La velocidad del viento.
 5. La frecuencia e intensidad de la radiación incidente.
1. La disponibilidad de agua es fundamental, ya que si la planta carece de agua cerrará sus estomas para evitar una deshidratación. Una disminución del contenido hídrico va acompañado por una pérdida de turgencia (marchitamiento) y una disminución del alargamiento celular, se cierran las estomas, se reduce la fotosíntesis, y la respiración, y se interfieren varios procesos metabólicos básicos. Si la deshidratación continua ocasiona la desorganización del protoplasma y la muerte de la planta, de modo que para evitar que la planta pierda demasiada agua en el proceso de transpiración, la planta debe cerrar sus estomas en tiempos de sequía.
 2. El contenido de agua o humedad relativa del medio ambiente, modifica el gradiente bajo el cual se difunde el vapor de agua. La humedad relativa (HR), es la cantidad de vapor de agua en el aire, comparada con la cantidad de vapor de agua que el aire puede contener en condiciones de saturación a una temperatura dada.

3. La temperatura afecta enormemente la presión del vapor de agua necesaria para saturar el aire, como se muestra en la tabla 1. Los espacios intercelulares de plantas que no están bajo estrés hídrico están la mayor parte del tiempo próximos a la saturación, mientras que la humedad del aire circundante fluctúa alrededor de valores más bajos. Así pues, un cambio de temperatura modificara considerablemente el gradiente de presión de vapor del interior al exterior de una hoja.

Debe advertirse que la transpiración puede producirse aun en el aire saturado, si la temperatura de la hoja es mayor que la del medio, claro que en una tasa mucho menor.

Tabla 1. Relación entre la humedad relativa (HR), y la presión de vapor de agua en el aire a distintas temperaturas. Fuente: Bidwell, Ref[1]

Temperaturas °C	Presión de vapor , mmHg, a			
	10% HR	50% HR	70% HR	Saturación (100%HR)
10	0.92	4.60	6.45	9.21
20	1.75	8.77	12.28	17.54
30	3.18	15.91	22.27	31.82
40	5.53	27.66	38.72	55.32

Por otro lado, si la temperatura de la planta alcanza niveles muy elevados, los tejidos y funciones de la planta pueden dañarse debido al sobrecalentamiento, para evitarlo, algunas plantas abren sus estomas y permiten que el agua en estado gaseoso salga llevándose consigo una parte del calor excedente, este recurso que tiene la planta para regular su temperatura, debe ser moderado, ya que una pérdida excesiva de agua provocaría la muerte de la planta.

A través de los procesos de conducción y convección la planta también puede disminuir su temperatura, pero a diferencia de la transpiración, la planta tiene poco control sobre estos procesos.

4. La velocidad del viento, influye sobre el gradiente de vapor de agua próximo a la superficie foliar. Normalmente, existe una capa límite en la superficie de la hoja: una capa de aire no alterada a través de la cual el agua debe difundirse desde la hoja a la atmósfera exterior, mientras más delgada sea la capa límite, más acentuado es el gradiente de presión de vapor, y por consiguiente, más rápida es la transpiración. El viento, al perturbar la capa límite, incrementa la transpiración, pero esto por lo general, contribuye a un efecto secundario, conforme los tejidos se van secando, las estomas se cierran, limitando así la transpiración.

El efecto del viento es máximo a velocidades por debajo de 2m/s., ello se debe a que las velocidades leves alteran la capa límite, sin que se cierren las estomas, mientras

que los vientos con velocidades altas desecan la planta, e inducen que las estomas se cierren.

En un ecosistema abundante en plantas, el flujo de grandes masas de aire induce la transpiración, ya que el aire que ya ha sido llenado con vapor de agua proveniente de las plantas, es remplazado por aire con un nivel de humedad menor, lo cual promueve la difusión.

5. Por ultimo, se ha mostrado (Sharkey y Raschke, 1981) que las frecuencias centradas en el azul hacen que las estomas se abran.

De modo que la transpiración es un fenómeno que dependerá de varios parámetros. En la figura 6-4 se muestra un esquema cualitativo de cómo se ve afectada la apertura estomática por los diversos efectos del medio ambiente.

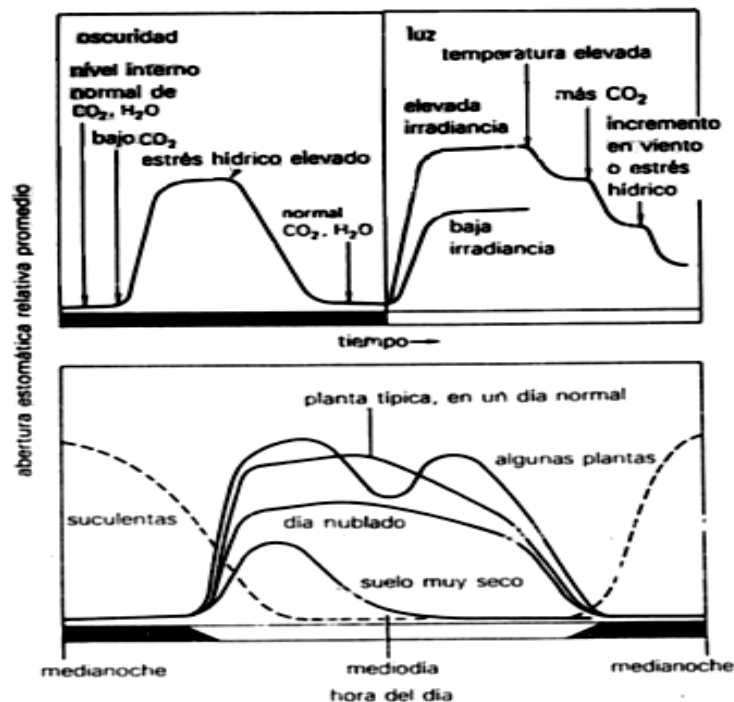


Figura 6-4. Diagrama en el que se resume la respuesta estomática a varias condiciones del medio. En la gráfica superior, las flechas señalan los momentos en que algunos parámetros del medio cambiaron, como se indica en la leyendas. Fuente: Salisbury, Ref [2].

Las ventajas secundarias de la transpiración, son como se mencionó anteriormente, el enfriamiento de la planta, y por otro lado, el flujo de agua a través de la planta impulsado por la transpiración, suministra un sistema transportador de agua y nutrientes desde el suelo hasta las copas de los árboles, además, esta necesidad de renovar el agua constantemente produce una movilización de los nutrientes del suelo, permitiendo a la planta horadar un gran volumen de suelo, sin que sea necesario un crecimiento de las raíces.

Estas ventajas secundarias, fisiológicamente no justifican la permanencia del proceso de transpiración en las plantas, ya que la planta puede crecer y desarrollarse sin necesidad de ninguna de estas ventajas aparejadas a la transpiración. Algunas plantas, han desarrollado vías alternas para la capturar y procesamiento del carbono, de modo que las ventajas secundarias de la transpiración no se presentan, tal es el caso de las plantas con metabolismo C4 y CAM.

6.1 Importancia de la transpiración a nivel global

La transpiración, al formar parte del ciclo hidrológico, es un proceso complejo que afecta a todo el globo terráqueo. J. Shukla (1982) hace una comparación del clima terrestre para una superficie en condiciones de evapotranspiración potencial, y una superficie sin vegetación, los resultados muestran cambios en las precipitaciones, y un marcado aumento en la temperatura de la Tierra.

Gedney(2006) reportó un aumento en la afluencia de los ríos continentales, a pesar del incremento en el consumo humano. Existen cuatro posibles razones, para este incremento, 1) el cambio climático, 2) la deforestación, 3) la atenuación solar debido a los contaminantes, y 4) la disminución de la transpiración por parte de las plantas, debido al incremento en la concentración de CO₂. Gedney, calculó el efecto que en forma individual tendría cada uno. Encontró que los registros no son consistentes con explicaciones alternativas que excluyan el efecto del incremento de CO₂ en la conductancia estomática de las plantas. De modo que atribuye el incremento en la afluencia de los ríos continentales al efecto antropogénico, vía la supresión de la transpiración.

El aumento en las concentraciones de CO₂ en las últimas décadas, se deben al consumo humano, en la figura 6.5, se muestra el aumento en la concentración de CO₂ medido en Mauna Loa, Hawai desde 1958 hasta 2004, la misma tendencia ha sido encontrada en otros sitios como el Polo Sur y Barrow, Alaska.

La concentración de CO₂ afecta la transpiración en dos formas: por un lado, disminuye la densidad y apertura estomática (Salisbury, Ref. [2]), y por otro, aumenta la temperatura de la Tierra como consecuencia del efecto invernadero. Kaplan (1960) calculó el efecto que tendría el incremento en la concentración de CO₂ sobre la temperatura de la Tierra, suponiendo que la atmósfera es una mezcla uniforme de gases, encontró que un cambio del 10% en el contenido atmosférico de CO₂, resulta en un cambio de 0.25°C.

Aunado a este efecto antropomórfico, la Tierra experimenta ciclos climáticos. Según Broecker (1975) existe un ciclo de temperaturas con un periodo de 40 años, tal parece que nos encontramos al final de un ciclo de enfriamiento, y durante los próximos 40 años la Tierra aumentara su temperatura en forma natural debido a este ciclo.

De modo que la temperatura global aumentara debido a: el ciclo natural de la atmósfera y el aumento en la concentración de CO₂, y como se resumió en la sección anterior, la temperatura es uno de los parámetros externos que regulan la transpiración.

Este aumento en la temperatura, la mayor disponibilidad de CO₂, y el cambio en la distribución de recursos hídricos, perturbarán la tasa de transpiración de las plantas en cada región del planeta.

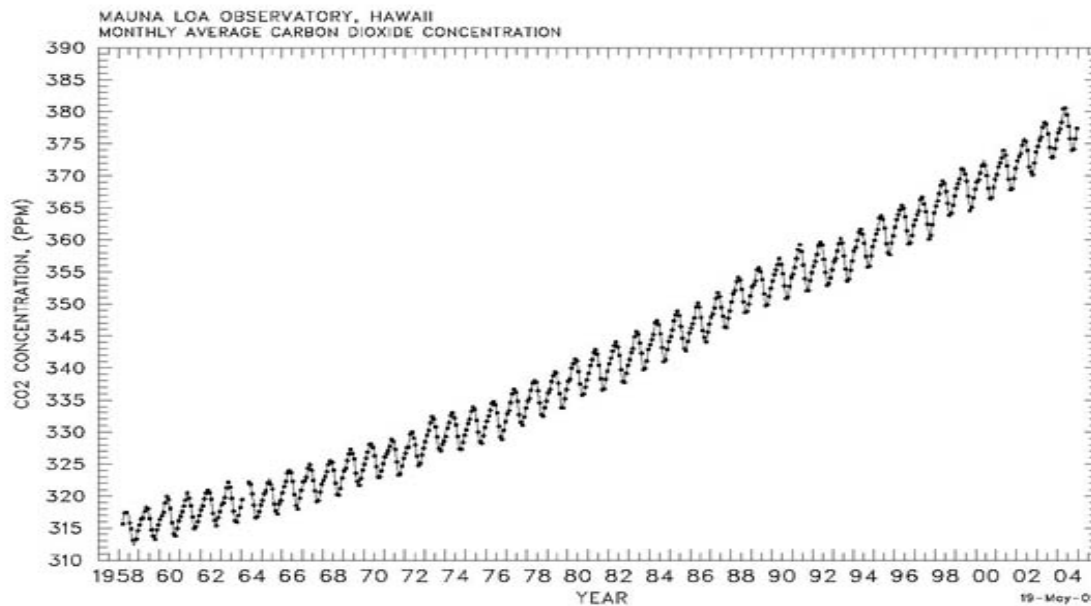


Figura 6.5. Se muestra la concentración de CO₂ en función del año. Fuente: www.feoc.ugto.mx/super/obtenga/C0001.ppt

6.2 La transpiración desde un enfoque termodinámico

Ahora que ya tenemos una idea cualitativa del proceso de transpiración, podemos hacer un análisis en términos de las afinidades $\frac{\mu}{T}$, o fuerza termodinámica, que gobiernan el proceso de evaporación y difusión en la transpiración.

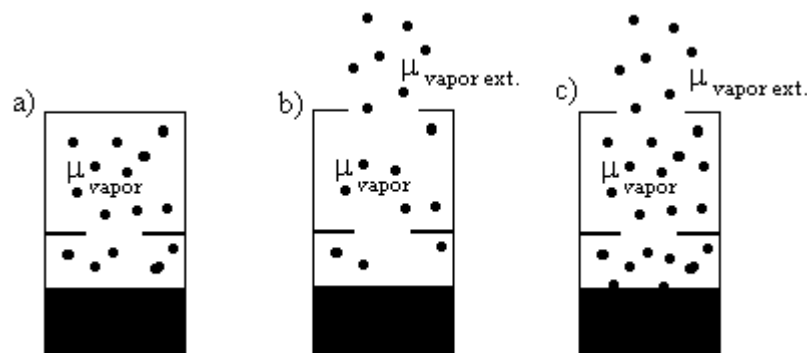


Figura 6.6. Esquema representativo de una estoma: a) cerrada, b) abierta y c) abierta en estado estacionario

Una de las hipótesis que hemos hecho es que la planta siempre cuenta con la misma cantidad de agua en estado líquido, de modo que tenemos condiciones hídricas ideales. Si la planta tiene recursos hídricos ilimitados, podemos aproximar la presión de vapor interna de la estoma a la presión de saturación.

$$P_{\text{interna}} \sim P_{\text{saturación}}$$

Primero tenemos que hacer notar que existen dos casos claramente definidos, el primero es cuando la estoma se encuentra cerrada, y la segunda es cuando se encuentra abierta. En el primero de los casos, tenemos que la estoma esta cerrada, y el sistema llega al equilibrio, es decir dada una temperatura, tenemos presión de saturación dentro de la hoja, en términos de potenciales químicos esto es:

$$\mu_{\text{líquida}} = \mu_{\text{vapor}} \text{ (estado de saturación)}$$

Para el segundo caso, en el que la estoma se encuentre abierta, tenemos dos procesos tomando lugar dentro de la hoja, la evaporación y la difusión. Entonces, las estomas que se encontraban cerradas y en saturación se abren, y debido a la diferencia de afinidades entre el externo y el interno, se activa el proceso de difusión.

$$\frac{\mu_{\text{vapor}}}{T_{\text{vapor}}} > \frac{\mu_{\text{vapor}}}{T_{\text{vapor}}^{\text{externo}}}.$$

(Difusión desde el interior de la hoja hacia el exterior).

El potencial químico del vapor de agua externo ($\mu_{\text{vapor}}^{\text{externo}}$), será menor siempre que la humedad relativa del ambiente sea menor del 100%, es decir, siempre que la presión de vapor de agua sea menor que la de saturación.

En la difusión, el vapor de agua que se encontraba en los espacios intracelulares de la hoja fluye hacia el exterior, haciendo que la concentración de vapor de agua dentro de la hoja disminuya, entonces el potencial químico μ_{vapor} disminuirá, de modo que

$$\mu_{\text{líquida}} > \mu_{\text{vapor}}$$

Esta diferencia en los potenciales químicos activa la transición de fase de líquido a gas, es decir la evaporación del agua.

Nuestra condición de que la hoja siempre se encuentre próxima a saturación, se cumple si la tasa a la que se difunde el vapor es igual a la tasa con la que se evapora el agua, es decir, cuando el proceso de transpiración ha alcanzado un estado estacionario.

En resumen, la transpiración en condiciones hídricas ideales, la podemos aproximar por un estado estacionario, en donde la fuerza termodinámica que activa la transpiración, es una diferencia de afinidades. La relación entre las afinidades, debe ser tal que se cumpla:

$$\frac{\mu_{\text{líquido}}}{T_{\text{líquido}}} > \frac{\mu_{\text{vapor}}}{T_{\text{vapor}}} > \frac{\mu_{\text{vapor}}}{T_{\text{vapor}}^{\text{externo}}}$$

La desigualdad anterior asegura, que la producción de entropía será siempre positiva por un flujo de agua desde la planta hacia la atmósfera.

7. Radiación

El objetivo principal de la tesis es medir la producción de entropía en una planta debido a la transpiración, y ver que efectivamente, la transpiración provee la mayor contribución a la producción total de entropía de una planta. Para esto, se puede utilizar el hecho de que la planta se encuentra aproximadamente en un estado estacionario, donde la producción de entropía interna debe igualar al flujo externo de entropía negativa, ecuación (3.3.2).

Para el caso de nuestra planta, donde suponemos que no hay intercambio de trabajo, la cantidad de agua y nutrientes permanece constante, y donde los flujos de calor son despreciables, el flujo externo de entropía negativa lo provee la radiación. De modo que necesitamos entender como se dan los flujos de radiación a través de la planta, para poder calcular el flujo externo de entropía negativa y compararlo con la producción interna de entropía debido a la transpiración. Todos estos flujos de radiación se originan en la radiación del sol

El sol es un cuerpo incandescente que en su superficie se encuentra a 5780°K . Si suponemos que el sol es un cuerpo negro, entonces su espectro de radiación debido a su temperatura es el mostrado en la figura 7.1.

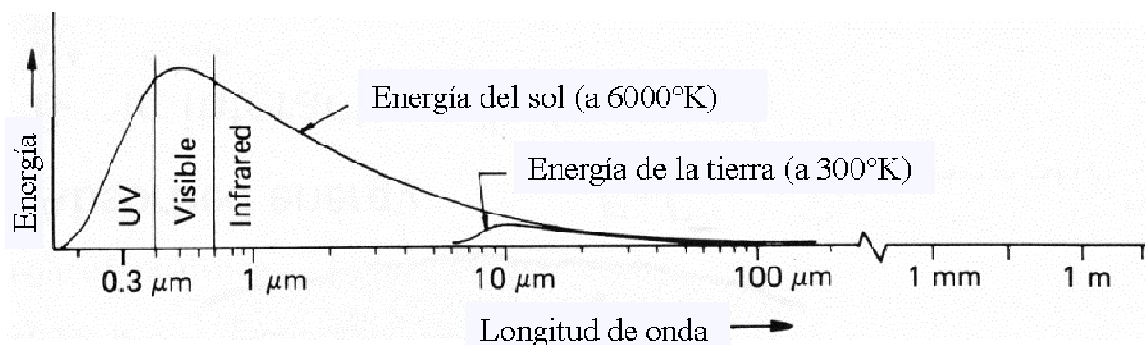


Figura 7.1. Espectro de radiación de cuerpo negro para el sol y la tierra.

Fuente: <http://ram.meteored.com/numero41/imagenes/satelite-image006.gif>

La radiación que proviene del Sol, es el motor que impulsa la vida en la Tierra. El sol emite su radiación en todas direcciones, pero la energía que llega a la Tierra solo corresponde a un área de 24Km^2 de la superficie solar, en lo que se conoce como cono de vida, figura 7.2.

Los fotones provenientes del cono de vida tienen frecuencias altas (fotones calientes), mientras que los fotones emitidos por la Tierra tienen frecuencias bajas (fotones fríos). En este proceso, la Tierra recibe un flujo negativo de entropía que hace posible el desarrollo de la vida.

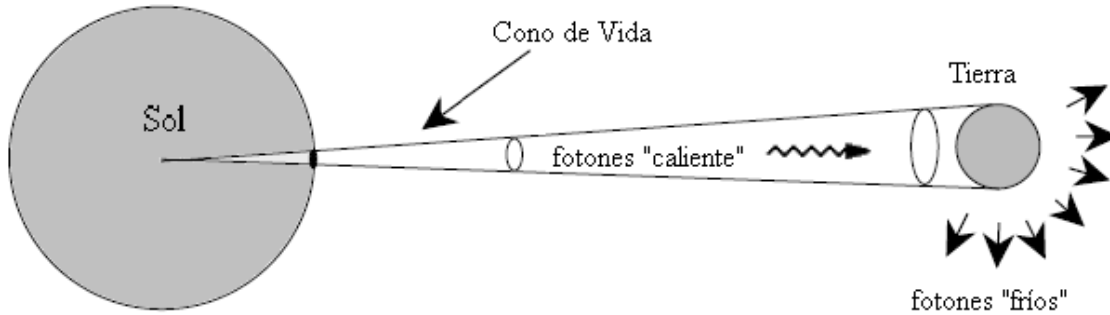


Figura 7.2. La tierra absorbe fotones caliente y emite fotones fríos, de modo que tenemos un flujo negativo de entropía.

Fuente: <http://www.digital-recordings.com> "Life on Earth - flow of Energy and Entropy", Marek Roland-Mieszkowski, Ph.D., September 07, 1994, Digital Recordings - Advanced R & D

Para poder conocer el flujo externo de entropía negativa que llega a nuestra planta, debemos de considerar los procesos que se llevan a cabo en la atmósfera relacionados con la energía proveniente del sol.

7.1 Radiación solar y su interacción con la atmósfera

Los flujos de energía, que atraviesan verticalmente la atmósfera son un factor esencial del clima y de la energía que reciben las plantas. En la figura 7.1.1 se esquematizan todos los flujos que tienen lugar en la atmósfera

Diferenciaremos tres tipos de flujos de energía:

1) La radiación solar, que penetra y atraviesa la atmósfera de arriba hacia abajo; 2) la energía terrestre, que es transmitida en sentido opuesto, de abajo hacia arriba; y 3) la radiación absorbida por la atmósfera, la cual es emitida en ambas direcciones, hacia abajo de regreso a la tierra y hacia arriba al espacio exterior.

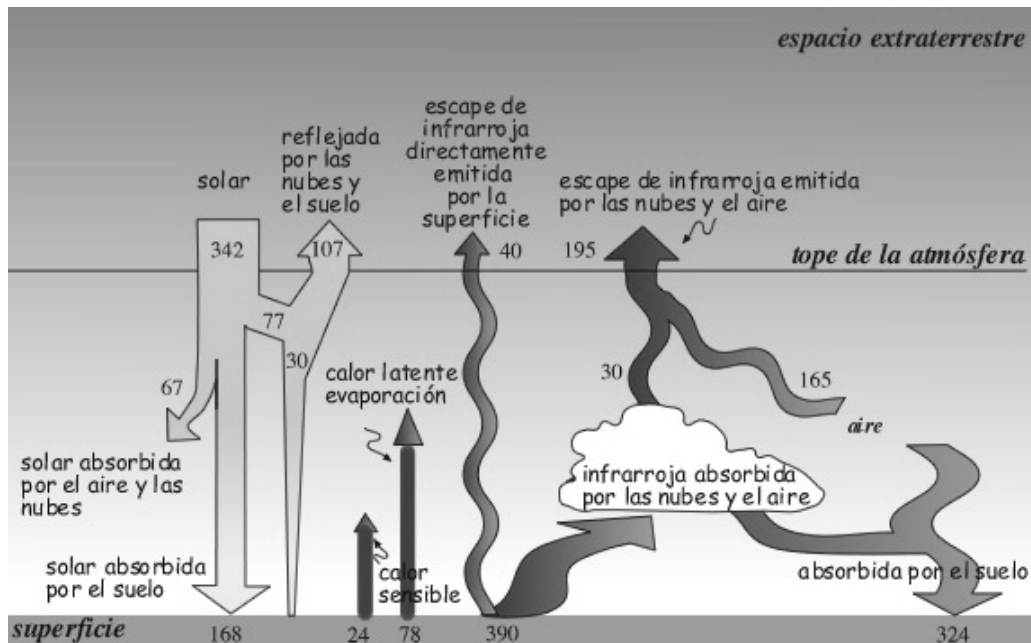


Figura 7.1.1. Esquema para representar todos los flujos de energía que se dan en la atmósfera terrestre. Los números que acompañan cada flecha indican la irradiancia de cada proceso y tiene unidades de W/m^2 Fuente: <http://homepage.mac.com/uriarte/flujos.html>

1) Flujos de arriba hacia abajo.

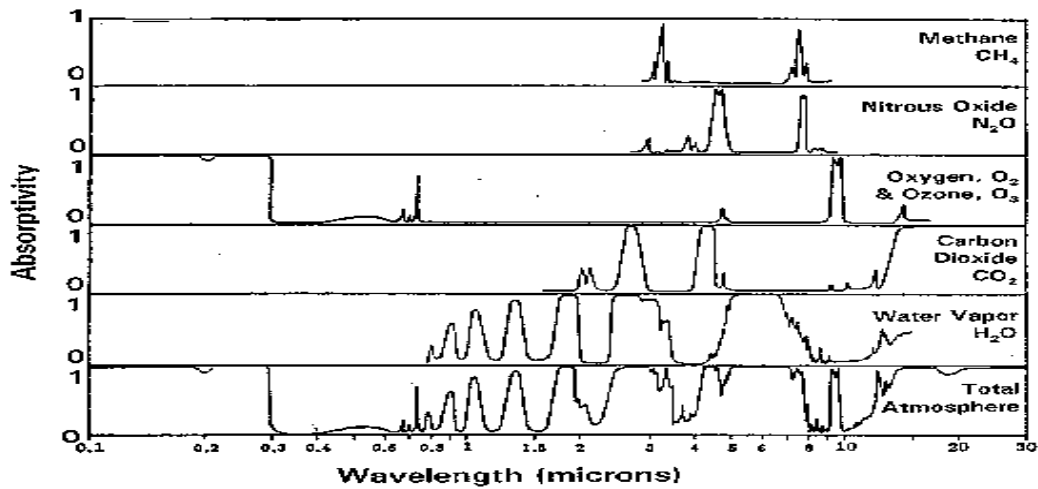
Al exterior de la Tierra llega una energía total de $1360W/m^2$, esto se conoce como constante solar. De este flujo de radiación solar incidente un 31 % aproximadamente es reflejado desde la propia atmósfera o desde la superficie continental u oceánica, y devuelto de nuevo hacia el espacio exterior sin ser utilizado. Este porcentaje de radiación reflejada, que se pierde en el espacio, es lo que se denomina el albedo terrestre. A modo de comparación, el albedo de Venus es de 72% ; en consecuencia, aunque este planeta está más cerca del Sol que la Tierra, y recibe en su tope un flujo medio dos veces más elevado, la energía solar que absorbe es inferior a la de la Tierra.

La nubosidad disminuye la cantidad de radiación solar que llega a la superficie de la tierra, ya que refleja la mayor parte, es decir, aumenta el albedo.

La parte de la radiación que no es reflejada, deberá de atravesar la atmósfera o ser absorbida por los gases que la componen. La composición de la atmósfera, la concentración de gases y aerosoles, la nubosidad, la estación del año, la latitud, la ubicación del sol en la bóveda celeste y la altura son parámetros que modifican el espectro de irradiancia que llegara a la superficie terrestre.

La atmósfera es una composición de gases (agua, CO_2 , nitrógeno, ozono, etc...), cada uno de los cuales tiene un espectro de absorción característico. De modo que, la radiación solar será atenuada debido a la absorción que se dan por parte de estos gases. A mayor concentración, mayor atenuación. En la figura 7.1.2 se muestran los espectros de absorción de los gases que componen la atmósfera.

ABSORPTION SPECTRA FOR MAJOR NATURAL GREENHOUSE GASES IN THE EARTH'S ATMOSPHERE



[After J. N. Howard, 1959: *Proc. I.R.E.* 47, 1459; and R. M. Goody and G. D. Robinson, 1951: *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 77, 153]

Figura 7.1.2. Espectros de absorción de los gases que se encuentran en la atmósfera. En orden de aparición tenemos CH_4 , N_2O , O_2 y O_3 , CO_2 , H_2O . En el último recuadro se muestra la absorción atmosférica como consecuencia de la presencia de todos estos gases.

Las estaciones del año, y la latitud regulan la cantidad de radiación solar que se recibe en el tope de la atmósfera. En la figura 7.1.3 se muestra el espectro de radiación medido en Mauna Loa, Hawai (Kindel, 2001)

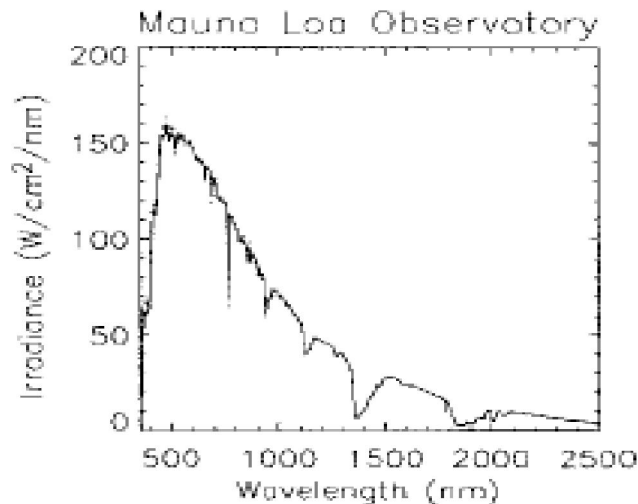


Figura 7.1.3. Espectro de irradiancia que llega a la superficie de la tierra, medido en el observatorio de Mauna Loa Hawai. Las condiciones son: latitud $19^{\circ}28'N$. Altura 3.39Km. Angulo cenit 44° . Masa de aire $m=1.39$. Cielo despejado. FUENTE. *Applide Optics Vol. 40 No. 20*

La radiación solar que se recibe en una montaña, es mayor a la que se recibe a nivel del mar, esto se debe, a que a nivel del mar la radiación debe de atravesar una mayor

cantidad de gases atenuándose en el proceso, mientras que en una montaña debe atravesar una menor cantidad de aire. Gates [ref. 12] modela el espectro de radiación recibido en la superficie de la tierra en función de la altura, ver figura 7.1.4.

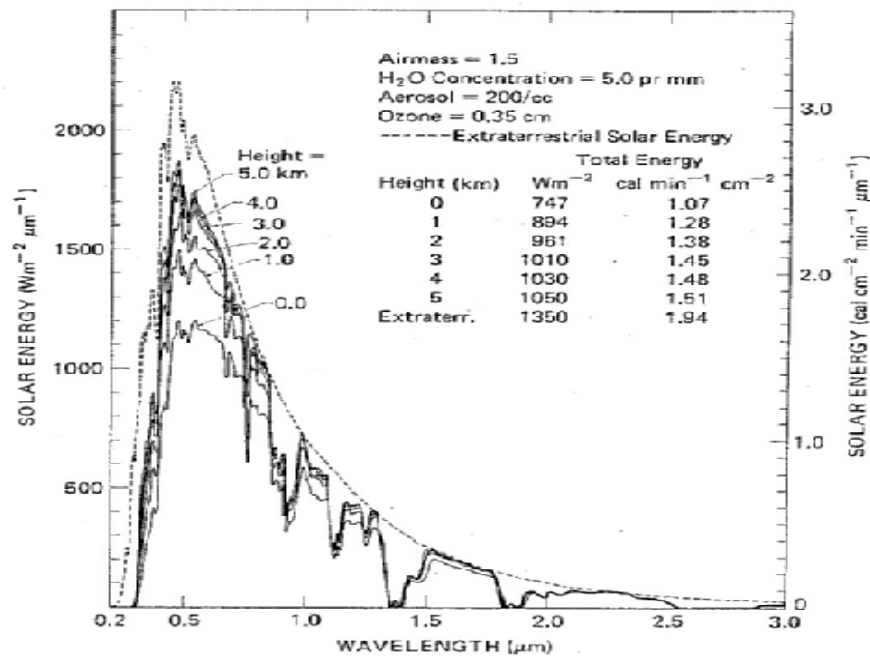


Figura 7.1.4 Distribución espectral de la radiación solar recibida en una superficie para varias alturas. Fuente. Gates, Biophysical Ecology, Ref.[12].

La ubicación en la bóveda celeste del sol influye en la cantidad de aire que la luz debe atravesar para llegar a la atmósfera. Para cuantificar la cantidad de aire que la radiación atraviesa se utiliza el parámetro m , conocido como masa de aire, y se define como la distancia que recorrería un rayo de sol en la dirección del ángulo cenit z , entre la distancia que recorrería en la dirección vertical, ver figura 7.1.5.

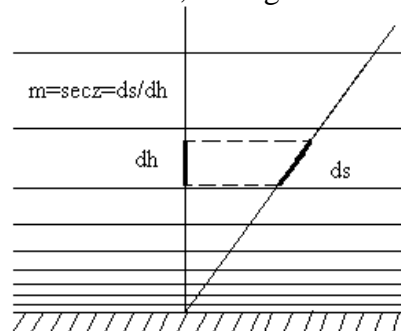


Figura 7.1.5. Relación geométrica de la masa de aire. Fuente Gates, Biophysical Ecology [Ref.12]

La masa de aire m es:

$$m = \frac{1}{\cos z} = \sec z \quad (7.1.3).$$

donde z es el ángulo cenit del sol. El coseno del ángulo cenit del sol se puede escribir como:

$$\cos z = \sin \phi \sin \delta + \cos \phi \cos \delta \cosh \quad (7.1.4).$$

donde ϕ es la latitud, δ es el ángulo de declinación solar y h es la hora solar. Al medio día solar, en cualquier latitud, $h=0$, de modo que a medio día la relación (7.1.4) se reduce a:

$$z = \phi - \delta \quad (7.1.5).$$

En la figura 7.1.6 se muestra el espectro en función de la masa de aire calculado por Gates.

2) Energía terrestre transmitida de abajo hacia arriba.

El calor que emite la Tierra, desde el suelo hacia la atmósfera, proviene de la energía solar previamente absorbida durante los periodos de insolación. El espectro característico de emisión dependerá de la composición química del suelo. En primera aproximación, podemos abordar el problema como si tratara de un cuerpo negro, a la temperatura del suelo. Debido a la temperatura del suelo, su emisión estará centrada en el infrarrojo.

3) Radiación de la atmósfera.

Los gases que componen la atmósfera, tienen espectros característicos de absorción, de modo que absorben la radiación que proviene del sol y de la superficie terrestre. La radiación solar absorbida por la atmósfera es reemitida en el infrarrojo. Por otro lado, la radiación infrarroja que se emite desde el suelo, es absorbida por la atmósfera, debido principalmente a su composición de agua y CO₂. Posteriormente esta radiación absorbida es reemitida en todas direcciones, una parte es regresada al suelo, y otra escapa al espacio exterior.

En la figura 7.1.7., se muestra el espectro de emisión de la atmósfera y del suelo reportados por Gates [ref 12].

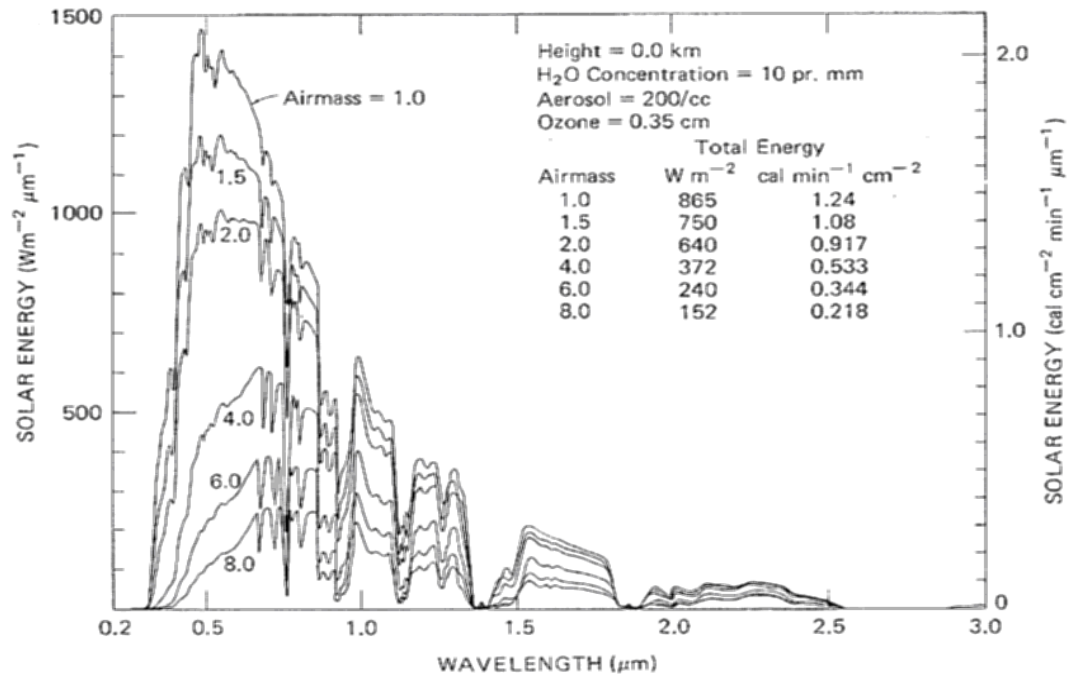


Figura 7.1.6 Distribución espectral de la radiación solar recibida en una superficie perpendicular a los rayos del sol para diferentes masas de aire. Fuente Gates Ref.[12]

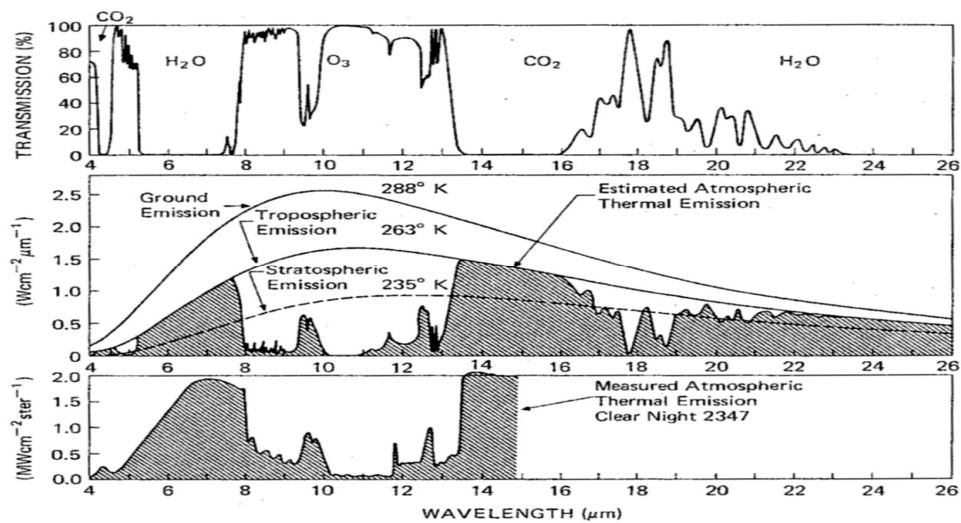


Figura 7.1.7. (Arriba) Espectro de transmisión infrarrojo como función de la longitud de onda. (En medio) Emisión espectral calculada para la atmósfera a 263°K. (Abajo) Flujo de la radiación atmosférica medida desde el suelo en una noche despejada desde Columbus, Ohio. Fuente: Ref.[12].

7.2 Las plantas y su interacción con la radiación.

Para poder calcular el flujo neto de entropía que llega a una planta, necesitamos conocer cuanta de la radiación proveniente del sol, la atmósfera y la tierra es absorbida por la planta, y cuanta es emitida en virtud de su temperatura.

Es necesario conocer el espectro característico de absorción, en todo el rango de interacción de la planta con la radiación, desde los $0.3\mu\text{m}$ hasta los $50\mu\text{m}$. En general todas las plantas poseen espectros de emisión y absorción similares. En la figura 7.2.1 se muestra el espectro característico del Laurel Rosa o Nerium Oleander entre los $0.3\mu\text{m}$ y los $4.0\mu\text{m}$.

Debido a que las hojas tienen un alto contenido de agua, podemos en primera aproximación, utilizar el espectro de absorción del agua en el rango del infrarrojo (donde no se encontraron datos publicados correspondientes con las plantas que se utilizaron) como el espectro de absorción de la planta. Un espectro de absorción del agua se muestra en la figura 7.1.2 quinto renglón.

Para obtener el espectro de absorción completo sobre todo el rango de longitudes de onda relevante, juntamos el espectro mostrado en la figura 7.2.1 con el espectro de absorción del agua.

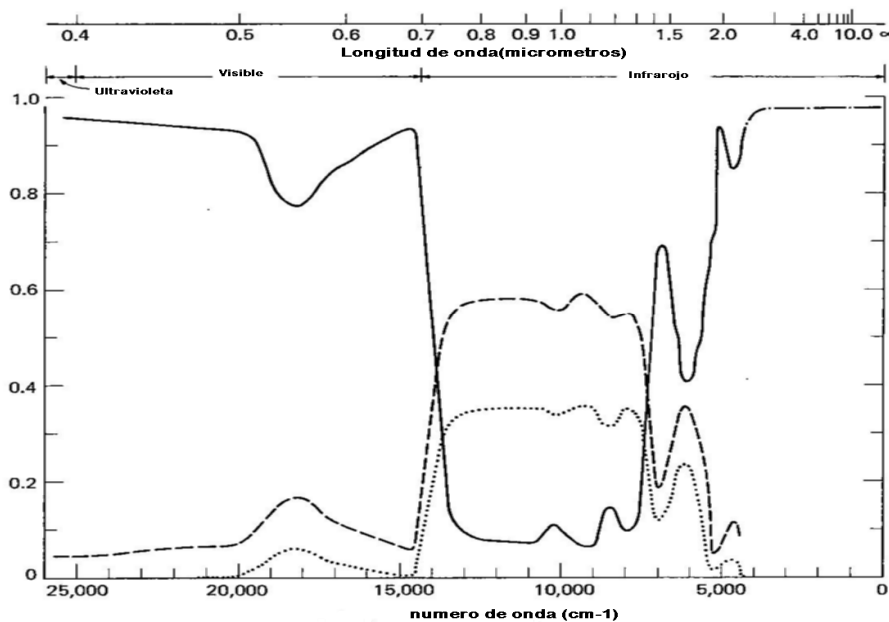


Figura 7.2.1 Propiedades espectrales de una hoja de laurel como función del número de onda: (---) reflectancia de la superficie superior; (...) transmitancia; (___) absorbancia. Fuente: Gates, Biophysical Ecology

8. Procedimiento.

8.1 Cálculo de la producción de entropía interna de una planta por el proceso de transpiración.

Para poder describir la dinámica poblacional de un ecosistema bajo el marco de la termodinámica propuesto, es necesario medir el valor de los parámetros Γ^i , relacionados con la tasa de producción de entropía.

La producción de entropía en una planta, se debe a:

- La transpiración
- La fotosíntesis.
- Reacciones químicas asociadas con el metabolismo
- Procesos de convección del calor.
- Procesos de transporte dentro de la planta.

Por el momento nos interesa conocer la contribución a la producción de entropía total de la planta debido únicamente a la transpiración. Nos interesa saber cuanta entropía se produce al ir del estado líquido del agua dentro de la hoja, al estado gaseoso en la atmósfera.

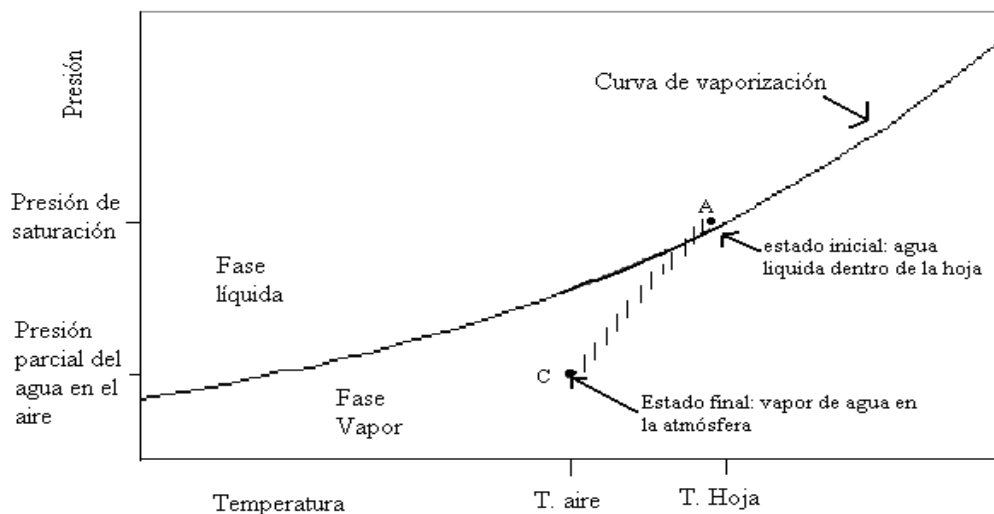


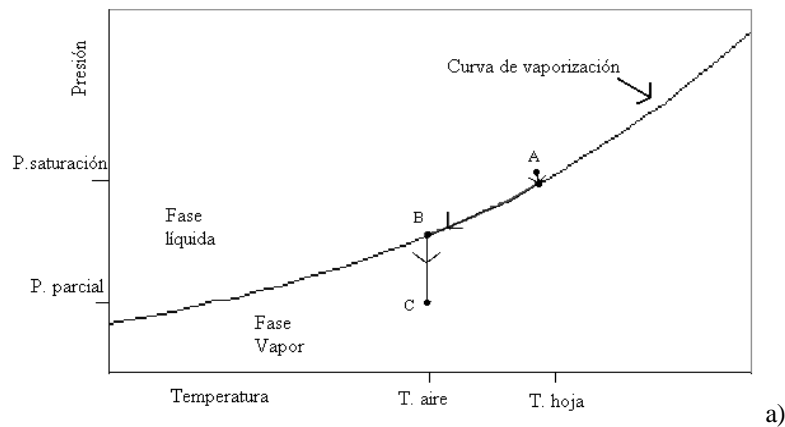
Figura 8.1.1 Diagrama fase del agua con los puntos inicial y final del proceso de transpiración.

Si representamos ambos estados en un diagrama fase, como el que se muestra en la figura 8.1.1, tenemos que el punto A representa un sistema compuesto de agua a la temperatura de la hoja y en saturación, condiciones equivalentes a las que encontramos dentro de una planta en condiciones hídricas ideales (Salisbury, Ref. [2]). Mientras que el punto C representa el estado final, agua en estado gaseoso a la temperatura del aire y a una presión correspondiente con la presión parcial del agua en la atmósfera.

El proceso que va del estado A al estado C, es un proceso irreversible, pero podemos inferir alguna información límite acerca del proceso si:

1. Suponemos un ciclo reversible que una los estados inicial y final.
2. Si los estados inicial y final se pueden tomar como estados de equilibrio, de modo que podemos calcular el cambio total de entropía.

En el primero de los casos, podemos escoger varios ciclos reversibles que unan los estados inicial y final, como se muestra en la figura 8.1.2.



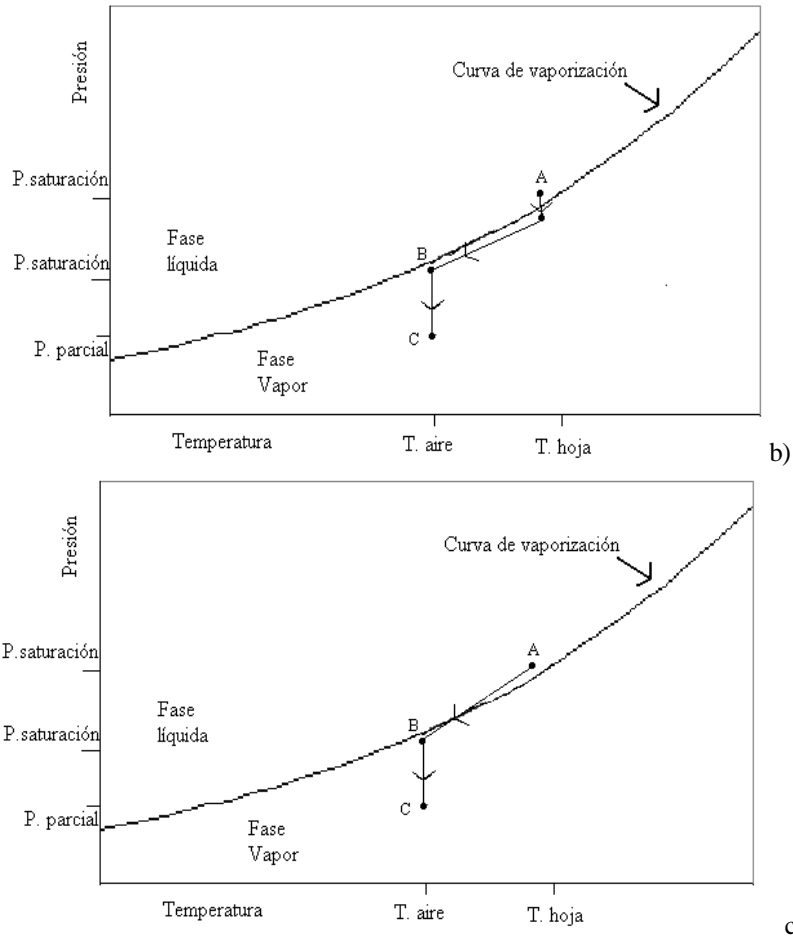


Figura 8.1.2. Se muestran tres posibles ciclos reversibles que unen los estados inicial y final en el proceso de transpiración

Trabajaremos con el ciclo mostrado en la figura 8.1.2c). Los estados A y B representan puntos de saturación, pero con una sola fase, de modo que el cambio de entropía está dado por:

$$\frac{\Delta S_{A \rightarrow B}}{\Delta t} = (s_B - s_A) \frac{\Delta n_{vapor}}{\Delta t} \quad (8.1.1)$$

Donde s_A y s_B son la entropía molar de saturación y sus valores se encuentran reportados en tablas de vapor para todos los puntos de la curva de coexistencia. $\frac{\Delta n_{vapor}}{\Delta t}$ es la cantidad de agua convertida de líquido a gas por unidad de tiempo.

El proceso que va del punto B al punto C es una expansión a temperatura constante. Si suponemos que el vapor de agua se comporta como un gas ideal tenemos que

$$\frac{\Delta S_{B \rightarrow C}}{\Delta t} = -R \ln \left(\frac{\%HR}{100} \right) \frac{\Delta n_{vapor}}{\Delta t} \quad (8.1.2)$$

Donde %HR es la humedad relativa del aire, y R la constante universal de los gases.

Así para el proceso completo de ir del estado A al C, el límite inferior para la producción de entropía es la suma de las ecuaciones (8.1.1) y (8.1.2):

$$\left(\frac{\Delta_i S}{\Delta t}\right)_{\text{límite}} = (s_B - s_A) \frac{\Delta n_{\text{vapor}}}{\Delta t} - R \ln\left(\frac{\%HR}{100}\right) \frac{\Delta n_{\text{vapor}}}{\Delta t}. \quad (8.1.3)$$

La otra manera de conocer un límite inferior para la producción de entropía total, es considerando los estados inicial y final como estados de equilibrio de modo que:

$$\frac{\Delta S_{A \rightarrow C}}{\Delta t} = (s_C - s_A) \frac{\Delta n_{\text{vapor}}}{\Delta t} \quad (8.1.4).$$

La entropía molar para líquido en saturación (el punto A) es conocida, y se encuentra en tablas de vapor, solo falta por determinar el valor de la entropía molar para el estado final C.

Utilizando

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -Ts \quad (8.1.5).$$

La ecuación (8.1.4) se puede reescribir en términos de los potenciales químicos. Donde el potencial químico μ_c es el término que nos falta conocer.

$$\left(\frac{\Delta S_{A \rightarrow C}}{\Delta t}\right)_{\text{límite}} = \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_C}{T_C}\right) \frac{\Delta n_{\text{vapor}}}{\Delta t} \quad (8.1.6).$$

En general, el potencial químico es una función tanto de la temperatura como de la presión $\mu(P, T)$, de modo que podemos obtener el valor del potencial en C, partiendo del potencial conocido en el punto B.

$$\int_B^C d\mu = \int_B^C \frac{\partial \mu}{\partial P} dP + \int_B^C \frac{\partial \mu}{\partial T} dT \quad (8.1.7).$$

El segundo término se anula, pues el proceso de B a C es isotérmico. Utilizando $\frac{\partial \mu}{\partial P} = v$, donde v es el volumen específico del vapor:

$$\mu_C = \mu_B + v(P_C - P_B) \quad (8.1.8).$$

Sustituyendo en la ecuación (8.1.6) tenemos

$$\left(\frac{\Delta S_{A \rightarrow C}}{\Delta t}\right)_{\text{límite}} = \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B + v(P_C - P_B)}{T_C}\right) \frac{\Delta n_{\text{vapor}}}{\Delta t} \quad (8.1.9).$$

En base a la termodinámica irreversible propuesta por Prigogine, la producción de entropía puede escribirse como una sumatoria de flujos por fuerzas generalizadas, y donde un cambio de fase puede tratarse como una reacción química.

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum X_i J_i = \frac{A v}{T} = \left(-\frac{1}{T} \sum_{\gamma} v_{\gamma} \mu_{\gamma} \right) \frac{d\xi}{dt} \quad (8.1.10).$$

En este caso la reacción química a representar es $H_2 O_{\text{líquido}} \xrightarrow{T, \text{Foliar}} H_2 O_{\text{vapor}} \xrightarrow{T, \text{Aire}}$. De modo que

$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{\mu_{\text{liquido}}}{T_{\text{liquido}}} - \frac{\mu_{\text{vapor}}}{T_{\text{vapor}}} \right) \frac{dn_{\text{vapor}}}{dt} \quad (8.1.11).$$

En términos del diagrama fase el estado líquido está representado por el punto A y el estado de vapor por el punto C.

$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_C}{T_C} \right) \frac{dn_{\text{vapor}}}{dt} \quad (8.1.12)$$

A diferencia de la expresión encontrada en la ecuación (8.1.6), aquí no estamos pidiendo que los estados inicial y final sean estados de equilibrio.

En general definir los potenciales químicos en estados fuera del equilibrio, puede resultar complicado, por lo cual utilizaremos trayectorias reversibles sobre el diagrama fase para calcular la producción de entropía. Los valores obtenidos en las ecuaciones (8.1.6) y (8.1.12) coincidirán a medida que los puntos iniciales y finales se aproximen a puntos de equilibrio. En general los puntos inicial y final entre los cuales se da la transpiración, no son puntos de equilibrio, así el cálculo utilizando una trayectoria reversible, sigue representando un límite inferior de la producción de entropía

En resumen se puede encontrar el valor mínimo para la producción de entropía utilizando cualquier trayectorias en el espacio fase que unan los puntos A y C. Utilizando valores correspondientes con el mes de enero para la Plumeria Rubra, se encontró que la producción de entropía utilizando la trayectoria A→B→C (Ec. (8.1.3)) es $0.1964 \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{Km}^2\text{s}}$. Mientras que la producción de entropía utilizando la trayectoria A→C y utilizando el volumen específico v del gas en saturación (Ec. (8.1.6)), es $0.1951 \frac{\text{Joule}}{^{\circ}\text{Km}^2\text{s}}$. La discrepancia obtenida entre las dos trayectorias es de $1.3 \times 10^{-3} \text{ J/}^{\circ}\text{Km}^2\text{s}$, esto es una diferencia menor al 1%, de modo que ambas trayectorias son equivalentes para los propósitos de este trabajo.

En particular se trabajará con la trayectoria A→B→C. En cuyo caso, solo necesitamos conocer la tasa de transpiración $\left(\frac{\Delta n_{\text{vapor}}}{\Delta t} \right)$, la humedad relativa (HR), y la temperatura foliar (T_{foliar}).

Las mediciones de la tasa de transpiración para los meses del experimento se hicieron sobre intervalos de tiempo de 24hrs. Posteriormente en el mes de junio, se midió la tasa de transpiración durante el periodo sin insolación. Se encontró que 2/3 partes de la transpiración total ocurre durante el periodo de insolación, entre las 10 a.m. y las 6 p.m., mientras que el tercio restante ocurre en las demás horas del día.

Para poder calcular la producción de entropía, se considerara una tasa de transpiración constante a lo largo del periodo de insolación, correspondiente con 2/3 partes de la transpiración total (24hrs).

En el caso de la temperatura de la hoja y la humedad relativa, ambos parámetros varían a lo largo del día, sin embargo, para facilitar el cálculo necesitamos establecer un valor constante para la temperatura y humedad relativa. En ambos casos, se tomó el valor promedio a lo largo del mes entre las 10 a.m. y las 6p.m. como el valor constante con el cual se calculó la producción de entropía.

Detalles Experimentales.

Se trabajó con una *Plumeria Rubra* y cuatro *Nerium oleander*, todas del mismo tamaño aproximadamente. Para la *Plumeria* se tienen mediciones para los meses de enero, febrero, abril y mayo. Para la *Rosa Laurel* solo se tiene registros del mes de abril y mayo.

La *Plumeria Rubra*, es una planta de la familia de la Apocynaceae. El género consiste en arbustos y árboles caducifolios, nativos de las regiones tropicales como México, Centroamérica, y Venezuela. La planta produce flores amarillas o rosas dependiendo de su forma de cultivo. Desde México, la *Plumeria* se ha dispersado por todas las regiones tropicales del mundo, especialmente en Hawaii, donde se cultiva tan abundantemente que se cree, popularmente, que es una flor indígena.

El *Rosa Laurel* o *Nerium Oleander* pertenece a la familia de la Apocynaceae. Es originaria de la cuenca del mediterráneo, distribuyéndose principalmente en las orillas de los ríos y arroyos. Es una planta que requiere de luz directa y resiste muy bien las sequías. Puede dar flores en una gran variedad de colores. Todas las plantas tuvieron flores durante el proceso de medición, lo cual disminuye la tasa de crecimiento de la planta.

Para asegurarnos que las plantas solo perdieran agua debido a la transpiración, las macetas se aislaron del exterior con bolsas de plástico. Para pesar las plantas se utilizó una báscula de cocina con capacidad máxima de 5 Kg, con una escala mínima de 40g.

Las diferencias diarias en el peso de cada planta, se promediaron sobre cada mes. Este valor corresponde con la transpiración promedio en intervalos de 24 horas, pero solo nos interesa la transpiración en el periodo de insolación, que corresponde con 2/3 partes de la transpiración total. Todas las plantas fueron pesadas inicialmente, y para evitar que sufrieran estrés hídrico, siempre se mantuvieron hidratadas con un kilo por encima de su peso inicial.

La temperatura de la hoja se midió por medio de un sensor *National Semiconductor LM35DZ*, en contacto directo con la hoja y aislado de los alrededores con unicel. Como fuente de alimentación se utilizó una pila de 9 voltios. La hoja de datos del sensor se puede encontrar en la pagina <http://www.datasheetcatalog.net>

Se registró la temperatura de la hoja expuesta al sol, y la temperatura del aire reportada por el Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT) para la estación meteorológica de Tezontle. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 8.1.3.

Para calcular la temperatura promedio de la hoja en el periodo de insolación, nos basamos en la temperatura del aire registrada por el SIMAT, ya que ellos cuentan con un muestreo cada 10 minutos. Para la temperatura registrada entre las 10:00 a.m. y las 6:00 p.m. (horas de insolación de la planta), la temperatura de la hoja es en promedio 10.4°C mas elevada que la del aire, de modo que la temperatura promedio de la hoja es:

$$T_{hoja} = T_{SIMAT} + 10.4(0.21)^{\circ}\text{C}.$$

El periodo de insolación de la planta, se ve reducido debido a las condiciones del laboratorio, ya que la planta se encuentra rodeada por construcciones, por lo cual, solo recibe sol de 10 de la mañana a 6 de la tarde.

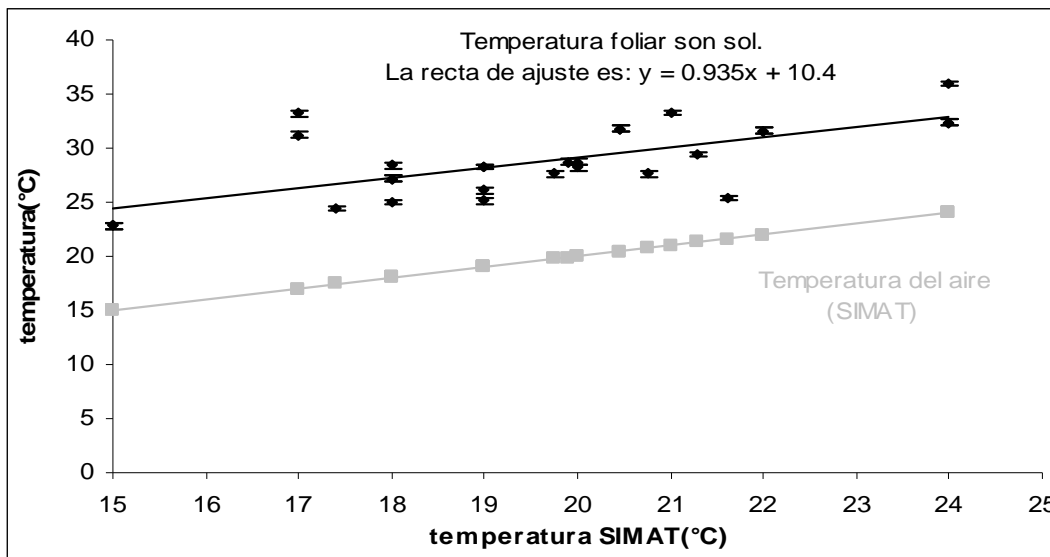


Figura 8.1.3 Temperatura reportada por el SIMAT contra la temperatura foliar medida con el sensor durante el periodo de insolación.

Para la humedad relativa solamente se tomo el valor promedio mensual en las horas de insolación.

Los valores obtenidos para la producción de entropía, deben ser normalizados respecto del área foliar. Para calcular el área foliar de la Plumeria se tomaron fotografías de cada hoja. Se utilizó el programa de IMAGE J para digitalizar el perímetro, y así obtener el área foliar total. En el caso del Laurel, las hojas tienen un tamaño uniforme, de modo que se contó el número de hojas por planta y se multiplicó por el área promedio de una hoja. El tamaño de una hoja promedio de Laurel, se obtuvo fotografiando diferentes hojas y usando el programa IMAGE J para determinar el área en base a su perfil (ver figura 8.1.4).

En el caso de la Plumeria Rubra aun cuando la planta se encontraba floreciendo presento un crecimiento a lo largo de los meses de estudio. Para mejorar nuestra aproximación a un estado estacionario se trabajó con dos áreas, una correspondiente a los meses de enero y febrero y la otra correspondiente a los meses de abril y mayo. Para el caso del Laurel Rosa, se trabajo con la misma área para los meses de abril y mayo, ya que la planta no creció.

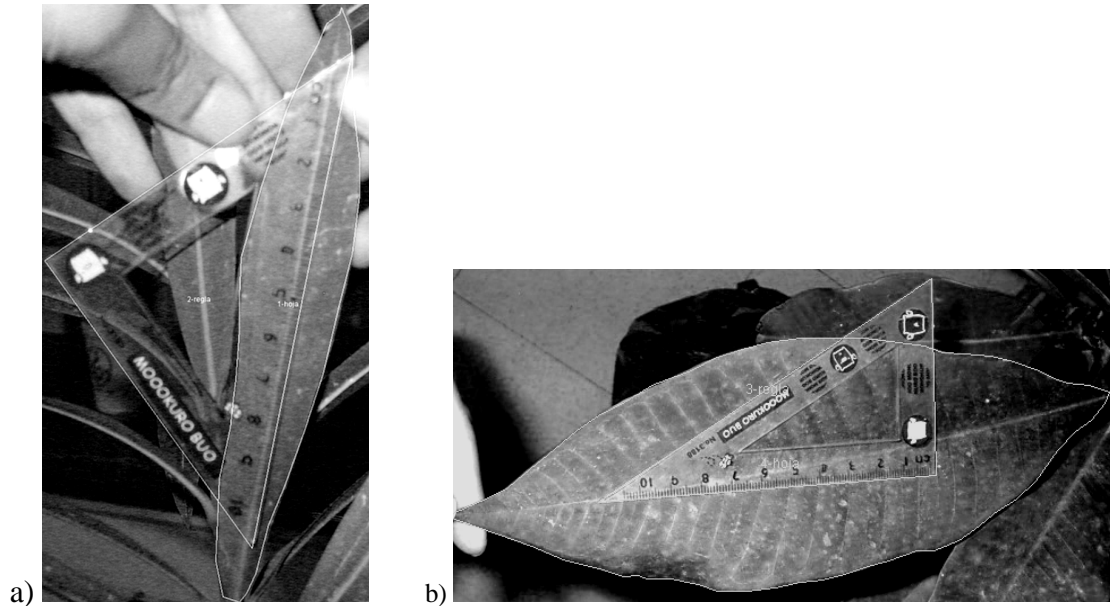


Figura 8.1.4. a) Imagen de una hoja de Rosa Laurel. b) Imagen de una hoja de Plumeria Rubra. Utilizando el programa IMAGE J se calculó el área de cada hoja. La escuadra se utilizó para reescalar de píxeles a centímetros.

8.2 Descripción del procedimiento realizado para obtener el flujo de entropía externo.

Para determinar la efectividad de la transpiración en la producción de entropía total de la planta, podemos comparar con el flujo de entropía externo. Para esto se debe calcular el flujo de radiación solar que pasa por la planta.

En general el flujo externo de entropía Γ_γ^e para una especie γ , (asumiendo que no hay intercambio de trabajo) está asociado con flujos de energía, calor y materia, como lo expresa la ecuación 8.2.1.

$$\Gamma_\gamma^e = \frac{1}{T} \frac{de_\gamma + dq_\gamma}{dt} - \frac{1}{T} \sum_\alpha \mu_{\gamma\alpha} \frac{dn_{\gamma\alpha}}{dt} \quad (8.2.1)$$

Para nuestra planta, consideraremos que la mayor contribución al flujo externo de entropía se debe al flujo de energía asociado con la radiación, mientras que los flujos de calor y de masa no los tomaremos en cuenta.

Para calcular el flujo externo de entropía, consideraremos a la radiación como un gas de fotones, tal como lo propone Ulanowicz. (Ulanowicz, 1987).

El flujo de energía estaría dado por la radiación saliente de la planta menos la radiación entrante proveniente del sol y el entorno. El rango sobre el cual se realiza la integración va del ultravioleta (0.3 μ m) al infrarrojo (50 μ m). Es sobre este rango que la

planta interactúa con la radiación. Para el límite inferior, a partir de los $0.3\mu\text{m}$ la radiación proveniente del sol alcanza la superficie de la Tierra, mientras que para el límite superior, por arriba de los $50\mu\text{m}$ la interacción de la planta con la radiación infrarroja es muy pequeña y no la tomaremos en cuenta.

El flujo de entropía externa entrante es entonces (Ulanowicz, 1987):

$$s(t)dt = \frac{k}{hc} \left\{ \int_{\lambda_1=0.3\mu\text{m}}^{\lambda_2=50\mu\text{m}} (e_{\text{saliente}}(\lambda) - e_{\text{entrante}}(\lambda))\lambda d\lambda \right\} dt \quad (8.2.2)$$

Lo ideal, sería contar con una medida experimental tanto de la radiación que recibe la planta como de la que sale en función de la longitud de onda, sin embargo no contamos con el equipo adecuado para realizar dichas medidas. Así que se hará un cálculo aproximado de los flujos de radiación en la planta basándonos en los resultados encontrados en la literatura.

La radiación entrante ($e_{\text{entrante}}(\lambda)$) será la radiación absorbida por la planta, y dependerá del espectro característico de absorción, así como del espectro de radiación incidente. Mientras que la radiación que sale de la planta ($e_{\text{saliente}}(\lambda)$) será la radiación emitida por la planta en virtud de su temperatura y su espectro de emisión.

El procedimiento para poder calcular el flujo externo de entropía a medio día en el Valle de México es:

1. Obtener el espectro de radiación incidente sobre la superficie del Valle de México sobre todo el rango de interés (de 0.3 a $50\mu\text{m}$). El espectro total incidente estará compuesto por el espectro de radiación proveniente directamente del Sol, más el espectro de emisión de la atmósfera y del suelo.
2. Obtener el espectro de absorción de la planta en función de la longitud de onda λ .
3. Para obtener la radiación entrante por longitud de onda ($e_{\text{entrante}}(\lambda)$), multiplicamos el espectro de la radiación incidente (inciso 1) por el espectro de absorción de la planta (inciso 2).
4. En base a la temperatura de la planta obtenemos su espectro de cuerpo negro, el cual debido a la temperatura de la planta estará centrado en el infrarrojo.
5. Obtenemos el espectro de emisión de la planta en el infrarrojo. Dado que la planta esta compuesta principalmente de agua, consideremos que el espectro de emisión de la planta corresponde al espectro de emisión del agua.
6. Para obtener la radiación saliente por longitud de onda ($e_{\text{saliente}}(\lambda)$) multiplicamos el espectro de cuerpo negro de la planta (inciso 4) por el espectro de emisión del agua (inciso 5).
7. Realizamos la integral propuesta por la ecuación (8.2.2)

A continuación, se hace una descripción detallada para los valores del mes de enero, el procedimiento es análogo para cada mes del experimento y los resultados se muestran en el capítulo 9.

1. Obtención del espectro de radiación incidente.

Radiación solar.

El espectro y la intensidad de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra, depende de varios parámetros, como son la composición de la atmósfera, la latitud, la época del año, la masa de aire que la radiación debe atravesar, la nubosidad, etc.

En nuestro caso solo tomaremos en cuenta cuatro parámetros, la latitud, la altura, la masa de aire, y la nubosidad. Trabajaremos con el espectro de radiación medido en Mauna Loa, Hawai por Kindel (Kindel, 2001) y mostrado en la figura 8.2.1.

Para los cuatro parámetros a considerar, normalizaremos los valores del espectro, de modo que, nos aproximemos a las condiciones de nuestro laboratorio, es decir a las condiciones en el Valle de México.

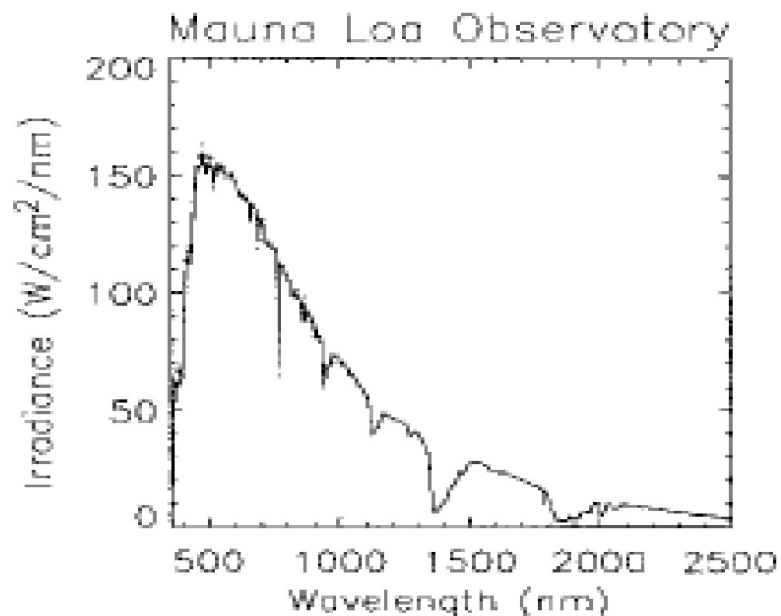


Figura 8.2.1. Espectro de irradiancia que llega a la superficie de la tierra, medido en el observatorio de Mauna Loa Hawai. Las condiciones son: latitud 19°28'N. Altura 3.39Km. Angulo cenit 44°. Masa de aire $m=1.39$. Cielo despejado. FUENTE. (Kindel, 2001)

No contamos en forma directa con los valores de la irradiancia en función de la longitud de onda, de modo que, para obtener dichos valores, se trabajó directamente con la imagen mostrada en la figura 8.2.1. Utilizando el programa IMAGE J, el cual puede generar un archivo con el perfil de intensidades de una imagen binaria, se obtuvieron los valores de la irradiancia $e(\lambda)$ para cada longitud de onda λ , y se reescalaron los valores obtenidos, de píxeles a irradiancia y a longitud de onda respectivamente. Sin embargo, el perfil de intensidades que nos da el programa IMAGE J, tiene la desventaja de darnos varios valores de $e(\lambda)$ para una misma λ , debido al grueso de la línea de la curva, de modo que se tomaron

los promedios de estos valores $\bar{e}(\lambda)$. Para calcular el valor promedio $\bar{e}(\lambda)$ se utilizó un programa generado en el compilador C++, y cuyo código fuente se encuentra en el Apéndice 1.

Ahora, necesitamos normalizar este espectro respecto a las condiciones del laboratorio. Para el parámetro latitud, no necesitamos hacer ninguna modificación, ya que tanto el Valle de México como Mauna Loa, Hawai se encuentran casi a la misma latitud. Para la altura, tenemos que normalizar, ya que el espectro reportado es para una altura de 3.39Km, mientras que el Valle de México se encuentra 2.24Km.

Para poder normalizar se utilizaron los espectros calculados por Gates [ref. 12], para diferentes altitudes (ver figura 7.1.4). Gates, reporta el valor integrado de la irradiancia solar para cada altura, de modo que el factor de corrección α_{altura} , debido al cambio de 1Km en la altura, se obtiene dividiendo la irradiancia total a 2Km entre la irradiancia total a 3Km de altura.

$$\alpha_{altura} = \frac{961 \frac{W}{m^2}}{1010 \frac{W}{m^2}} = 0.9515$$

El espectro reportado por Kindel(2001) es medido por la mañana, y corresponde con una masa de aire $m=1.39$. Nosotros queremos normalizar para mediodía en el Valle de México, de modo que el ángulo horario (h) es cero, $h=0$. Utilizando la ecuación (7.1.4), tenemos que la masa de aire en esas condiciones es, $m=1.00$. Al igual que para la altura, Gates reporta el espectro de irradiancia obtenido al variar el parámetro masa de aire, ver figura 7.1.6. Al igual que para la altura, el factor de corrección debido a la masa de aire α_m , será el cociente entre la irradiancia total con el parámetro $m=1.39$ y $m=1.00$. Gates, reporta valores para $m=1$ y $m=1.5$, de modo que interpolamos linealmente el valor para $m=1.39$.

$$\alpha_m = \frac{898 \frac{W}{m^2}}{604 \frac{W}{m^2}} = 1.4867$$

Ahora, multiplicamos ambos factores de corrección por el espectro medido en Mauna Loa, Hawai. Al hacer esto estamos suponiendo que la irradiancia se modifica igual para todas las longitudes de onda.

Por último, necesitamos conocer la atenuación por efecto de las nubes y para el caso del Valle de México, por la contaminación. Para esto, integramos el espectro medido en Hawai y normalizado para la altura y la masa de aire, entre los $0.3\mu m$ y los $3\mu m$. Sobre este rango el sistema meteorológico mide diariamente y cada diez minutos la irradiancia global proveniente del sol, recibida en la superficie del Valle de México en la unidad Tezontle. Utilizan un sensor Kipp&Zonen CMP11, que da el valor total de la irradiancia entre los $0.3\mu m$ hasta $3\mu m$.

El valor de la irradiancia total integrado en el rango, fue de 1109 W m^{-2} . Utilizando este valor, podemos comparar con el promedio mensual de la irradiancia global medida por SIMAT a las 12 del día en la estación Tezontle para cada mes. De modo que el factor de corrección por efecto de las nubes y contaminación es:

$$\alpha_{nubes} = \frac{720 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}}{1109 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}} = 0.6492$$

Finalmente obtenemos el espectro de radiación solar que llega a la superficie, multiplicando el espectro de irradiancia medido en Mauna Loa, Hawaii, previamente normalizado para la altura y la masa de aire, por el factor de atenuación debido a las nubes y a la contaminación, α_{nubes} . El espectro obtenido se muestra en la figura 8.2.2.

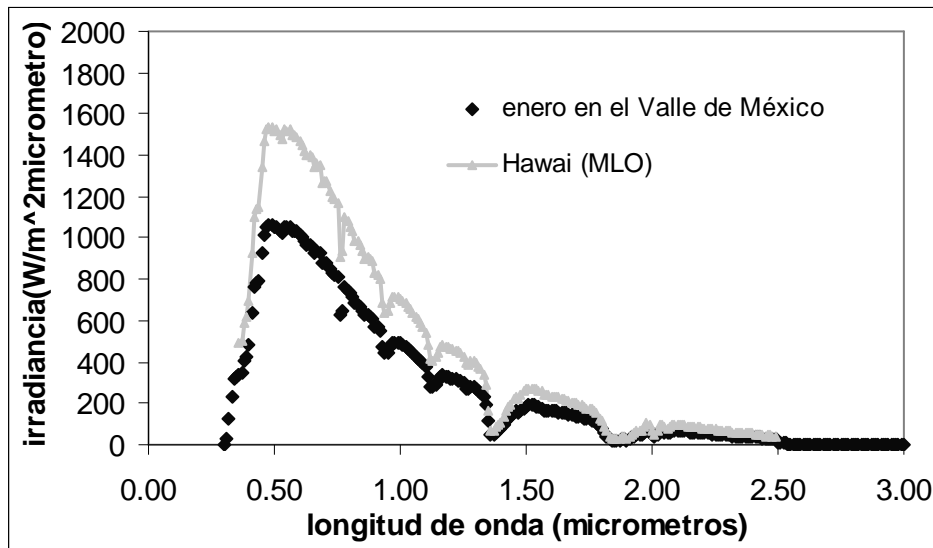


Figura 8.2.2. Comparación entre el espectro de radiación medido en MLO, Hawaii y el espectro de radiación normalizado que se determinó para el Valle de México a medio día en enero.

Radiación del Suelo.

El suelo sobre el cual se colocaron las plantas es un bloque de adoquín negro. Como se muestra en la figura 8.2.3 su temperatura superficial es mayor que la temperatura del aire reportada por el SIMAT. Al igual que para la temperatura foliar, se calibró la temperatura del suelo durante el periodo de insolación, respecto a la temperatura del aire reportada por el SIMAT, utilizando el sensor LM35DZ. La temperatura del suelo es 14.9°C mayor que la temperatura del aire, $T_{\text{suelo}} = T_{\text{SIMAT}} + 14.9(0.17)^\circ\text{C}$.

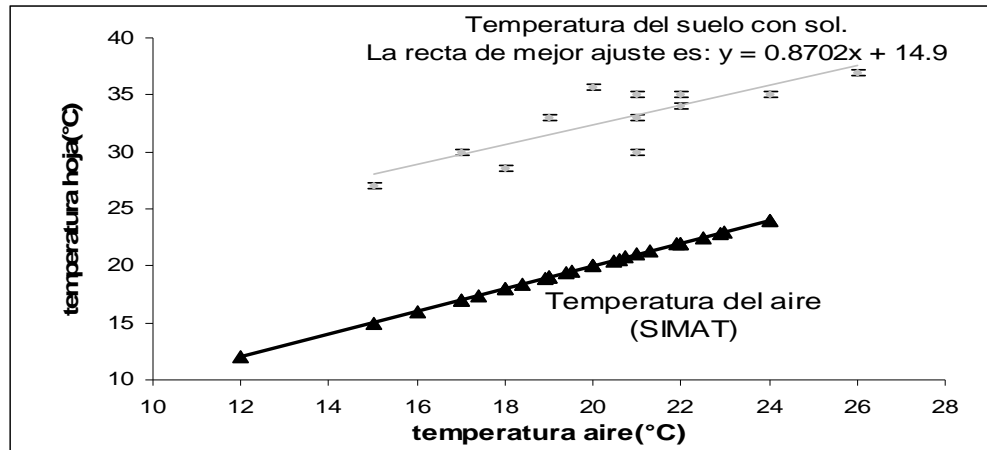


Figura 8.2.3 Se muestra la temperatura del adoquín y el aire.

No conocemos el espectro característico de emisión del adoquín, de modo que asumimos se comporta como un cuerpo negro, necesitamos el espectro de emisión del adoquín ya que la planta recibe radiación infrarroja constantemente desde este. El poder emisor espectral en función de la longitud de onda para un cuerpo negro es:

$$E(\lambda, T) = \frac{8\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \quad (8.2.3).$$

Para el mes de enero la temperatura promedio del aire entre las 10 a.m. y las 6 p.m. fue de 291.38°K, así la temperatura del suelo fue de 306.28°K. El espectro de radiación emitido por el suelo se muestra en la figura 8.2.4

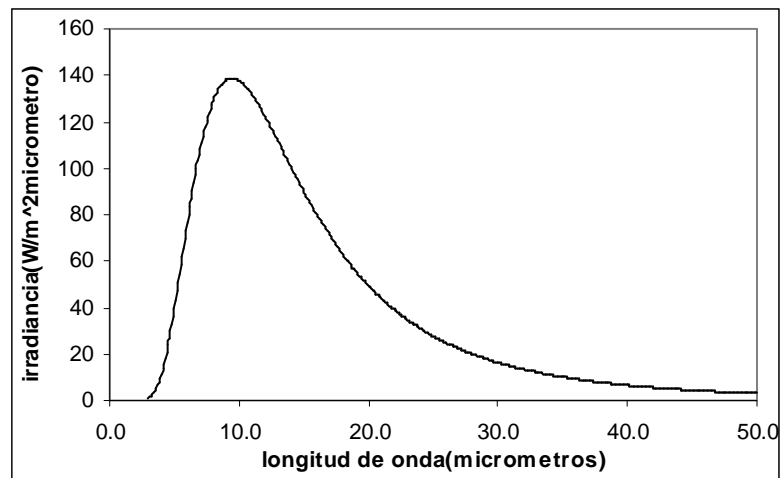


Figura 8.2.4. Espectro de cuerpo negro a una temperatura de $T=306.28^\circ\text{K}$ correspondiente con la emisión del suelo en el mes de enero.

Radiación atmosférica.

Para la radiación infrarroja de la atmósfera, obtenemos el espectro de radiación tal como lo hace Gates [ref.12]. Multiplicando el espectro de cuerpo negro a la temperatura de

la atmósfera, por el espectro de transmitancia de la atmósfera $t(\lambda)$ mostrado en la figura 7.1.7. Esto es:

$$e_{atmosfera}(\lambda) = (1 - t(\lambda)) \times e_{cuerpo negro}(\lambda, T = 263^\circ K) \quad (8.2.4).$$

El espectro obtenido se muestra en la figura 7.1.7

Finalmente, el espectro total de radiación que llega a la planta se muestra en la figura 8.2.5, y es la suma de las contribuciones solares, atmosféricas y del suelo.

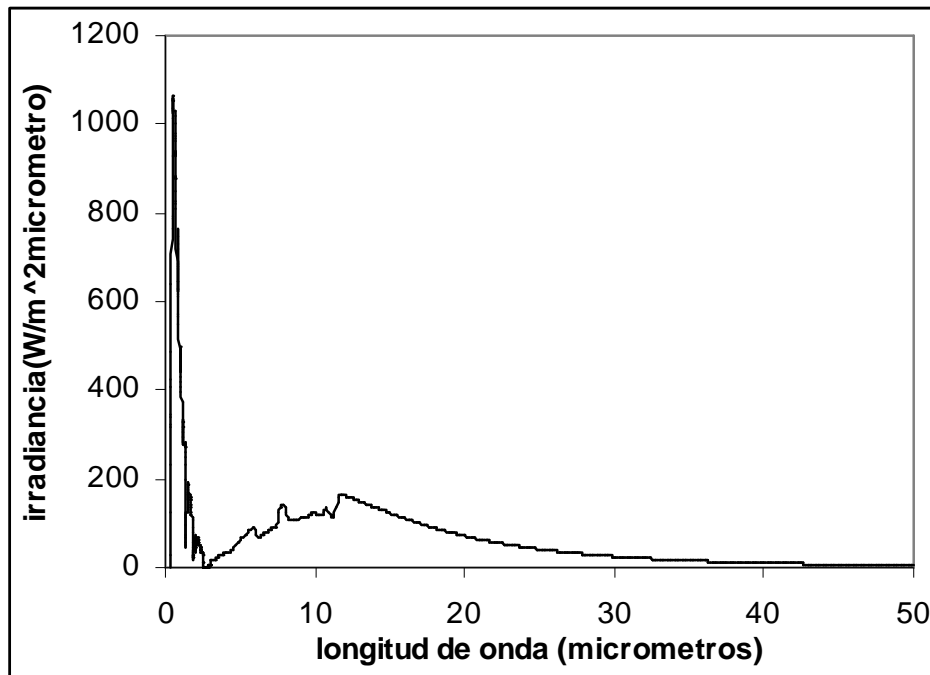


Figura 8.2.5. Se muestra el espectro de radiación total que llega a la planta.

2. Obtener el espectro de absorción de la planta.

Para el rango de 0.3 a 3.0 μm utilizamos el espectro de absorción del Laurel Rosa mostrado en la figura 7.2.1 y obtenido del Gates [ref.12]. A partir de los 3.0 μm utilizaremos el espectro de absorción del agua, ya que la radiación absorbida por la planta en el infrarrojo, se debe principalmente a la presencia de agua en sus hojas.

En la figura 8.2.6 se muestra el espectro de absorción que se utilizara.

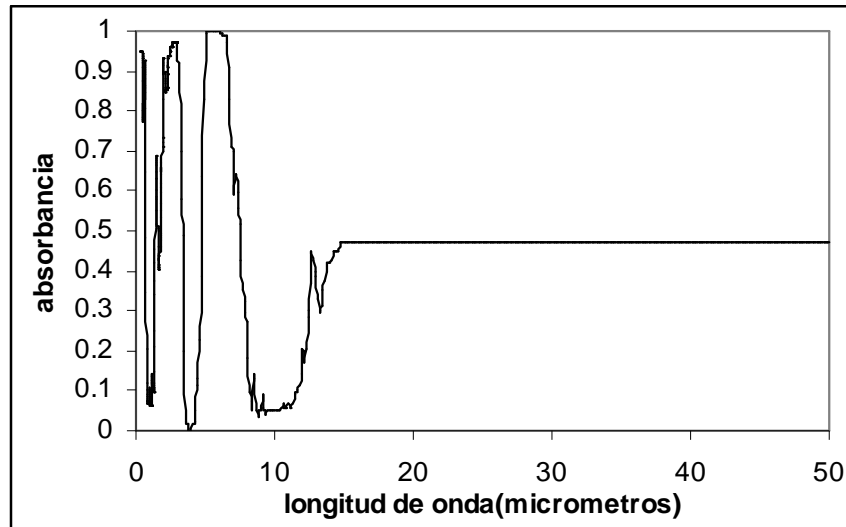


Figura 8.2.6. Espectro de absorción de una planta. Entre 0.3 y 3 μm el espectro mostrado es el del Laurel Rosa. A partir de los 3 μm es el espectro de absorción del agua.

3. Espectro de radiación entrante $e_{\text{entrante}}(\lambda)$

El espectro de radiación entrante se obtiene al multiplicar el espectro de radiación incidente (figura 8.2.5) por el espectro de absorción de la planta (figura 8.2.6). El espectro de radiación entrante se muestra en la figura 8.2.7.

4. Espectro de emisión de cuerpo negro de la planta.

La temperatura foliar para el mes de enero es 301.78°K. Utilizando la ecuación (8.2.3) obtenemos el espectro de radiación de cuerpo negro.

5. Espectro de emisión de la planta.

La planta esta compuesta principalmente de agua, de modo que tomaremos el espectro de emisión del agua, el rango del infrarrojo, como si fuera el espectro de emisión de la planta. En la figura 8.2.6 se muestra el espectro de absorción del agua. Tal como lo reportó Fraunhofer para el espectro del sol, los cuerpos, emiten y absorben en las mismas longitudes de onda, de modo que utilizaremos el espectro de absorción del agua como el espectro de emisión de la planta.

6. Espectro de radiación saliente $e_{\text{saliente}}(\lambda)$

El espectro de radiación saliente, se muestra en la figura 8.2.7, y se obtuvo al multiplicar el espectro de cuerpo negro para la temperatura de la hoja, por el espectro de emisión (figura 8.2.6).

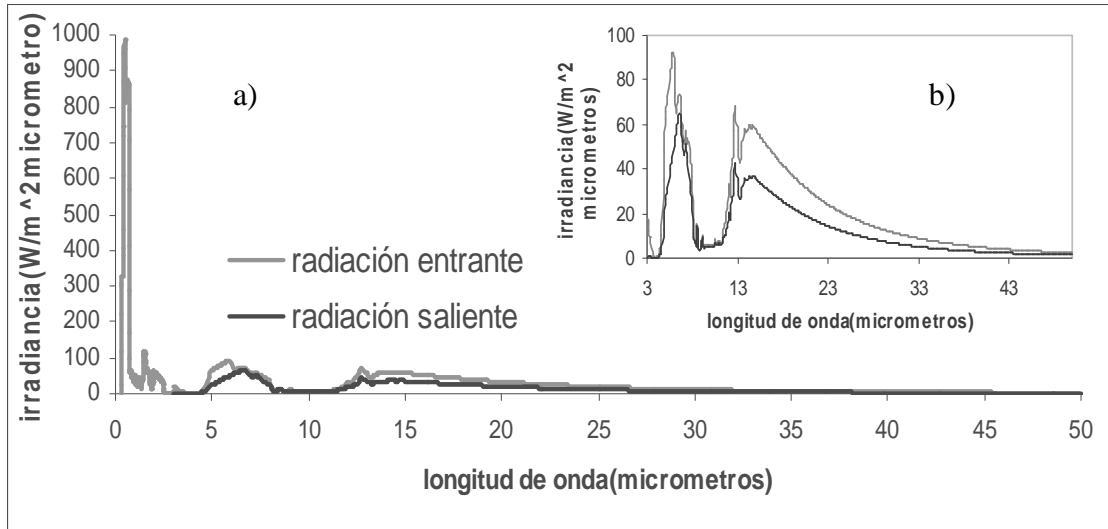


Figura 8.2.7 Espectros de radiación entrante y saliente. a) Muestra el rango completo de 0.3 a 50 μm . b) Muestra el rango infrarrojo desde 3.0 a 50.0 μm

7. Cálculo del flujo externo de entropía.

La integral (8.2.2),

$$s(t)dt = \frac{k}{hc} \left\{ \int_{\lambda_1=0.3\mu\text{m}}^{\lambda_2=50\mu\text{m}} (e_{\text{saliente}}(\lambda) - e_{\text{entrante}}(\lambda)) \lambda d\lambda \right\} dt$$

nos da el flujo externo de entropía por unidad de tiempo. Ésta integral se evalúa utilizando los valores mostrados en la figura 8.2.7.

Para el mes de enero, se encontró $\frac{d_e S}{dt} = -0.4972 \frac{\text{Joules}}{^\circ\text{Km}^2 \text{s}}$.

El valor total del flujo externo de entropía puede dividirse en dos contribuciones, por ejemplo, para el mes de enero: 1) La radiación que proviene directamente del sol (entre 0.3 y 3.0 μm) y contribuye con $-0.0207 \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{Km}^2 \text{s}}$ y 2) la contribución por radiación infrarroja

(3.0 y 50.0 μm) que contribuye con la mayor parte $-0.4764 \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{Km}^2 \text{s}}$.

La mayor contribución al flujo externo de entropía, se debe a la radiación infrarroja. En este rango ya se han tomado en cuenta las variaciones a lo largo del periodo de insolación de la planta, al tomar el valor promedio de la temperatura de la hoja y el suelo, mientras que la radiación de la atmósfera, se considera constante.

Por consistencia, aun cuando la contribución al flujo externo de entropía entre los 0.3 y 3.0 μm es pequeña, debe de promediarse, a lo largo del periodo de insolación. La irradiancia varía a lo largo del día en función del coseno del ángulo de incidencia θ . El ángulo de incidencia se define como se muestra en la figura 8.2.8.

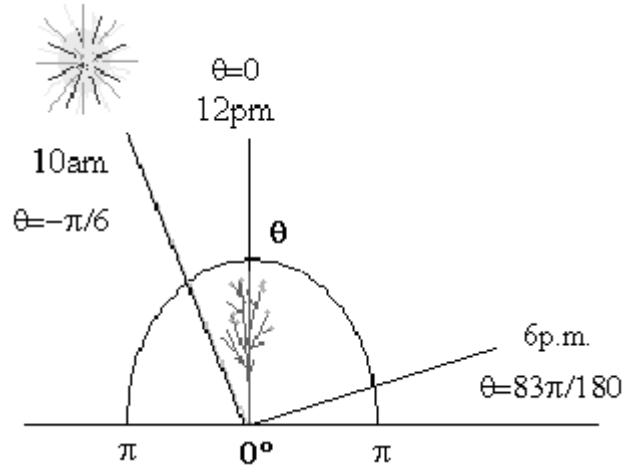


Figura 8.2.8. Esquema del ángulo de insolación sobre la planta.

Para obtener el flujo de entropía negativa promediado a lo largo del periodo de insolación, aplicamos el teorema del valor medio:

$$\left(\frac{d_e S}{dt}\right)_{promedio} = \frac{1}{\frac{83}{180}\pi - \frac{-\pi}{6}} \int_{\frac{-\pi}{6}}^{\frac{83}{180}\pi} -0.0207 \frac{Joule}{Km^2 s} \cos \theta d\theta = 0.7568 \times -0.0207 \frac{Joule}{^\circ Km^2 s}$$

$$\left(\frac{d_e S}{dt}\right)_{promedio} = -0.01567 \frac{Joule}{^\circ Km^2 s}$$

Que el flujo externo de entropía proveniente del sol se pueda modular con la función coseno, se debe a como la irradiancia varía a lo largo del día. En la figura 8.2.9 se muestra la irradiancia de cada mes en función de la hora. A medio día, el ángulo θ es cero de modo que el coseno y la irradiancia son máximos, y a la puesta y salida del sol (entre 6:00 a.m. y 6:30 p.m.) la irradiancia es mínima y el ángulo θ corresponde con 90° . El desplazamiento para los meses de abril y mayo corresponde con el cambio de horario, de modo que el máximo se reporta a la una de la tarde.

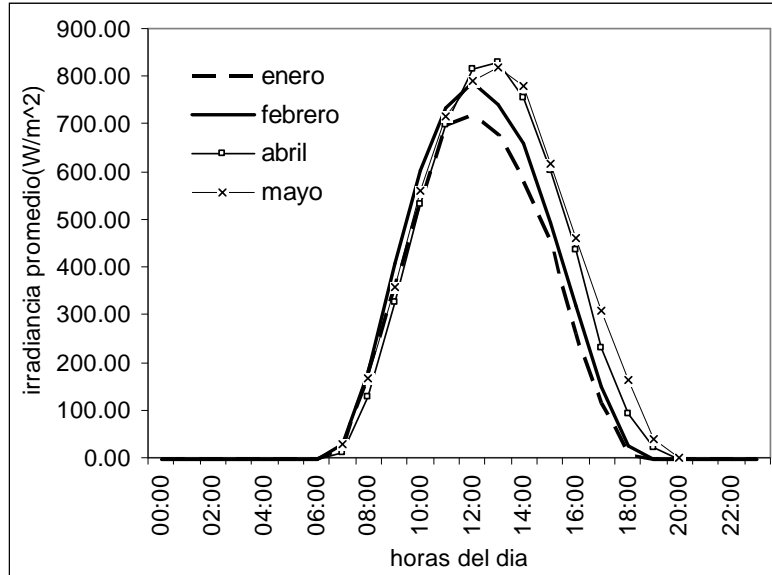


Figura 8.2.9. Variación de la irradiancia en función de la hora. Datos proporcionados por el sistema meteorológico nacional unidad Tezontle.

Finalmente, en promedio, el flujo externo total de entropía negativa durante el periodo de insolación para el mes de enero es: $\frac{d_e S}{dt} = -0.4921 \frac{\text{Joule}}{^\circ\text{Km}^2\text{s}}$

Resultados

El objetivo central de esta tesis es obtener un valor para la producción de entropía de una planta debido al proceso de transpiración. Para poder calcular la producción de entropía por transpiración, necesitamos conocer: la temperatura foliar promedio (T_{hoja}), la

temperatura del aire promedio (T_{aire}), el número de moles que se transformaron de líquido a vapor $\left(\frac{\Delta n_{vapor}}{\Delta t}\right)$, la entropía molar en saturación para el agua líquida y en forma de vapor ($S_{líquido}^*$, S_{vapor}^*) y la humedad relativa promedio de cada mes (%HR). Por último, para normalizar los resultados, se requiere del área foliar de cada planta (A). Estos valores se encuentran reportados en la tabla 9.1

Se puede obtener el límite inferior de la producción de entropía utilizando diferentes trayectorias reversibles que unan los estados inicial y final. Todas las trayectorias son equivalentes, como se ejemplifica en el caso de las trayectorias $A \rightarrow B \rightarrow C$ y $A \rightarrow C$ (ver capítulo 8). En la tabla 9.2 se muestran los valores obtenidos para la producción de entropía utilizando la trayectoria $A \rightarrow B \rightarrow C$, en donde se supone que el vapor de agua se comporta como gas ideal.

El cambio de número de moles $\frac{\Delta n_{vapor}}{\Delta t}$, es obtenido de la diferencia diaria en peso de cada planta, pero solo nos interesa la transpiración durante el periodo de insolación, que corresponde con 2/3 partes de la transpiración total. La incertidumbre de cada medida debido al error en la báscula, es de 20g. Utilizando la propagación de incertidumbres como lo establece la relación (9.1)

$$\delta f(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_2, \dots, x_N}^2} \quad (9.1)$$

Tenemos que $\delta \left(\frac{\Delta n_{vapor}}{\Delta t} \right) = 1.57 \text{ mol} / \Delta t$.., para un tiempo de 8 horas.

A los datos del SIMAT que vamos a utilizar (temperatura, humedad relativa, irradiancia total), y los valores de la entropía molar en saturación, no se le asocia una incertidumbre, por el simple hecho de que no es publicada.

Para la temperatura de la hoja y del suelo, tenemos una incertidumbre asociada al sensor LM35DZ, y una asociada con el ajuste de recta respecto los datos del SIMAT.

Para la temperatura foliar $\delta T_{\text{ordenada al origen}} = 0.21^{\circ}\text{C}$, y para la temperatura del suelo $\delta T_{\text{ordenada al origen}} = 0.17^{\circ}\text{C}$.

El sensor de medición LM35DZ, se calibró utilizando un termómetro de mercurio, el cual a su vez, se calibró utilizando el punto de ebullición del agua en el Valle de México. Se encontró que el sensor tiene un error sistemático de 3°C por arriba de la temperatura real. Para eliminar este error a todos los valores medidos por el sensor se le restaron tres grados. La incertidumbre reportada por el fabricante para el sensor es de $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$, en el rango de temperaturas que se utilizó.

Por último, la incertidumbre para la producción de entropía es la propagación de las incertidumbres utilizando la ecuación (9.1).

Tabla 9.1 En las tablas se muestran los valores necesarios para hacer el cálculo de la producción de entropía. Para la entropía de saturación, los valores corresponden a la temperatura de la hoja y del aire. La entropía molar se obtuvo de:

http://www.efunda.com/Materials/water/steamtable_sat.cfm

Mes	T_{aire} °K	T_{hoja} °K	%HR	$s_{\text{vapor}}^*(T_{\text{aire}})$ $\frac{\text{joule}}{\text{°K} \cdot \text{g}}$	$s_{\text{líquido}}^*(T_{\text{hoja}})$ $\frac{\text{joule}}{\text{°K} \cdot \text{g}}$
Enero	291.38	301.78	49.4	8.7071	0.41798
Febrero	294.01	304.41	41.8	8.6481	0.45426
Abril	297	307.4	43.5	8.5826	0.49509
Mayo	296.64	307.04	46.9	8.5907	0.49021

Planta	Mes	$\frac{\Delta n_{\text{vapor}}}{\Delta t} \left(\frac{\text{moles}}{8 \text{ horas}} \right)$ (de 10 a.m. a 6 p.m.)	$\frac{A}{m^2}$ planta
Plumeria	Enero	7.59 (1.57)	0.2081
	Febrero	11.70 (1.57)	
	Abril	21.03 (1.57)	
	Mayo	20.7 (1.57)	
Laurel	Abril	7.24(1.57)	0.1435
	Mayo	6.39(1.57)	

Tabla 9.2 Valor calculado de la producción de entropía debido a la transpiración para cada especie de planta, promediado sobre cada mes, en el periodo de insolación.

Planta	Mes	$\frac{d_i S}{dt} \left(\frac{\text{joule}}{\text{°K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}} \right)$
Plumeria	Enero	0.1964 (0.0398)
	Febrero	0.3022 (0.0393)
	Abril	0.3307 (0.0236)
	Mayo	0.3247 (0.0236)
Laurel	Abril	0.2671 (0.0398)
	Mayo	0.2352 (0.0393)

Ahora bien, para conocer la importancia de la transpiración en la producción de entropía total de la planta, se comparó la producción de entropía debida a la transpiración con el flujo externo de entropía. El valor obtenido para el flujo externo de entropía, es una aproximación, las especificaciones de la aproximación se dan en el capítulo 8. En la tabla 9.3 se muestra la temperatura del aire (T_{aire}), la temperatura del suelo (T_{suelo}), promediados sobre el periodo de insolación, la irradiancia global a mediodía promediada sobre cada mes ($I_{h=0}$) y el flujo externo de entropía promedio para cada mes ($\frac{d_e S}{dt}$) entre las 10 a.m y las 6 p.m.

Tabla 9.3 Flujo externo de entropía para cada planta entre los meses de enero a mayo.

Mes	T_{suelo} (°K)	$I_{h=0}$ $\left(\frac{W}{m^2} \right)$	$\left(\frac{d_e S}{dt} \right)_{IR}$ $\left(\frac{\text{Joules}}{\text{°K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}} \right)$	$\left(\frac{d_e S}{dt} \right)_{Solar}$ $\left(\frac{\text{Joules}}{\text{°K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}} \right)$	$\left(\frac{d_e S}{dt} \right)_{promedio\ solar}$ $\left(\frac{\text{Joules}}{\text{°K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}} \right)$	$\left(\frac{d_e S}{dt} \right)_{promedio\ TOTAL}$ $\left(\frac{\text{Joules}}{\text{°K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}} \right)$
Enero	306.28	720	-0.4764	-0.0207	-0.0157	-0.4921
Febrero	308.91	786	-0.4772	-0.0480	-0.0364	-0.5136
Abril	311.90	830	-0.4780	-0.0507	-0.0384	-0.5164
Mayo	311.54	820	-0.4779	-0.0501	-0.0379	-0.5158

Tanto para la producción de entropía como para el flujo externo, los valores para el mes de marzo se omiten, ya que el sistema meteorológico, no nos proporciono los valores de la temperatura del aire, humedad relativa, e irradiancia global necesarios.

En la figura 9.1 se compara la producción de entropía por transpiración, con el flujo externo de entropía que llega a la planta debido a la radiación. Vemos que, la transpiración provee aproximadamente el 50% a 60% de la producción de entropía total que la planta necesita para mantenerse en un estado estacionario.

La Tierra, al igual que los demás planetas del sistema solar, tiene condiciones a la frontera aproximadamente constantes, lo podemos visualizar como un sistema termodinámico entre dos baños térmicos, por un lado el sol y por otro el frío espacio exterior. De modo que tienden a un estado estacionario donde la producción de entropía

iguala al flujo externo de entropía negativa. Aoki (1983) calculó el flujo de entropía negativa que llega a la Tierra proveniente del sol $-1.19 \frac{\text{Joule}}{\text{Km}^2 \text{s}}$, de modo que la Tierra, debe producir al menos $1.19 \frac{\text{Joule}}{\text{Km}^2 \text{s}}$. Ésta producción de entropía esta relacionada con los procesos irreversibles que se llevan a cabo dentro del planeta, como son las corrientes marinas, la evaporación del agua desde las masas oceánicas, el transporte de calor, los huracanes y en el caso particular de la Tierra, **la vida**.

En el mismo trabajo Aoki calculó el flujo externo de entropía para cada planeta del sistema solar, (ver figura 10.2). Lo que encuentra, es que la Tierra es el planeta que recibe más entropía negativa, dándole la capacidad de albergar vida, la cual a su vez, ayuda a producir más entropía, como es el caso de las plantas a través de la transpiración.

Si comparamos la producción de entropía debido a la transpiración con la producción de entropía total que debe producir el planeta (Aoki, 1983), vemos que la transpiración contribuye con aproximadamente el 23%.

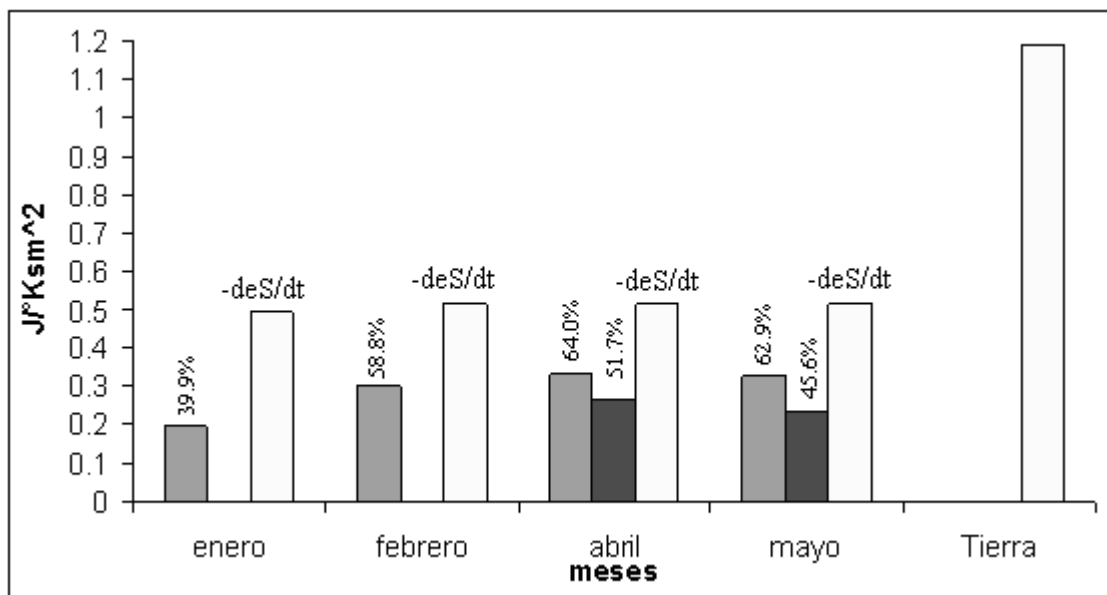


Figura 9.1. Se muestran los valores obtenidos para el flujo externo de entropía negativa (blanco) y producción de entropía (en gris claro para la Plumeria Rubra, y en gris oscuro para el Laurel Rosa). Al final se muestra la producción de entropía que debe tener la Tierra para mantenerse en un estado estacionario (Aoki, 1983).

Discusión y conclusiones.

Las plantas producen entropía debido a procesos irreversibles como son:

- La transpiración. Se encontró que la transpiración contribuye con al menos el 60% o 50% de la producción de entropía total necesaria para mantener a la planta en un estado estacionario.
- Los proceso metabólicos incluyendo la fotosíntesis, los cuales producen cantidades mínimas de calor (Bidwell, Ref.[1]), por eso la contribución a la producción de entropía por procesos metabólicos puede ser considerado despreciable.
- Los proceso de transporte internos, éstos se deben principalmente a la difusión a nivel celular, del agua y los nutrientes. Esta difusión, es de hecho, la fuerza que impulsa el agua desde las raíces hasta la copa de los árboles (Salsibury, ref[2]). El cálculo de la producción de entropía debido a los procesos de transporte internos esta fuera de los alcances de esta tesis, pero se propone como un tema interesante para abordad mas adelante.
- Restaría conocer cual es la producción de entropía debido a la convección.

La transferencia de calor por convección se expresa con la ley de enfriamiento de Newton:

$$\frac{dQ_c}{dt} = h_c A (T_s - T_{inf}) \quad (10.1).$$

Donde h_c es el coeficiente de convección, A es el área del cuerpo en contacto con el fluido, T_s es la temperatura en la superficie del cuerpo y T_{inf} es la temperatura del fluido lejos del cuerpo.

Si bien, determinar el valor del el coeficiente de convección para cada planta puede resultar complicado, ya que este coeficiente es función de muchas variables (el tamaño forma y orientación del objeto, la densidad, viscosidad, calor especifico y conductividad térmica del fluido, así como la velocidad del fluido y si se trata de un flujo laminar o turbulento), podemos hacer un cálculo de la producción de entropía para un caso simplificado, suponiendo a las hojas de la planta como laminas delgadas a temperatura constante.

Para una lámina delgada a temperatura constante, sobre la cual pasa un flujo de aire laminar a 20°C, tenemos que (Gates, ref. [12]):

$$h_c = 3.93 \sqrt{\frac{V}{D}} \quad (10.2).$$

donde coeficiente de convección esta en $W/m^2\text{°C}$, D es la distancia característica en metros y V la velocidad del aire sobre la lámina en m/s.

Si suponemos que la convección forzada sobre una lámina delgada, es análoga a la convección que se da en las hojas de una planta, la producción de entropía debido a la convección será:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{dQ_c}{dt} \left(\frac{1}{T_{inf}} - \frac{1}{T_s} \right) = h_c A (T_s - T_{inf}) \left(\frac{1}{T_{inf}} - \frac{1}{T_s} \right) \quad (10.3).$$

La temperatura de la superficie T_s corresponde a la temperatura de la hoja, la temperatura del fluido lejos del cuerpo T_{inf} , es la temperatura del aire. Siempre que la temperatura de la hoja sea mayor que la temperatura del aire, la producción de entropía será positiva.

Utilizando la ecuación (10.2) y (10.3) para el mes de febrero, podemos calcular la producción de entropía para la Plumeria. Para el mes de febrero, la temperatura del aire es de 20.8°C , la temperatura de la hoja es de 31.3°C , la velocidad del aire $V=1.3\text{m/s}$, la distancia característica es $D=0.09\text{m}$, y el área corresponde a la parte superior mas la parte inferior de la hoja es $A_{plumeria}=0.4162\text{m}^2$. Entonces:

$$\left(\frac{d_i S}{dt} \right)_{plumeria} = 7.58 \times 10^{-3} \frac{\text{Joule}}{\text{°K} \cdot \text{s} \cdot \text{planta}} \quad (10.4)$$

$$\frac{d_i S}{dt} = 0.0365 \frac{\text{Joule}}{\text{°K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

El ultimo resultado se normalizo respecto del área que recibe sol $A_{plumeria}=0.2081\text{m}^2$.

Vemos que la producción de entropía por convección, representa aproximadamente el 7% de la producción de entropía total, para el mes de febrero.

Resulta importante aclarar que si bien existen otros trabajos, preferentemente desarrollados en Japón (Aoki, 1987 y Kurata Kenji, 2004), que miden la producción de entropía de una planta, en este trabajo se propone un método sumamente económico y cuya extensión a mediciones de campo se puede realizar relativamente fácil, ya que los parámetros necesarios son medidos por los ecólogos. Además hasta donde sabemos no se ha estudia la importancia y el papel que juega la transpiración desde el marco de la termodinámica irreversible.

Respecto al trabajo realizado por Aoki(1987), a nuestro criterio, no es claro su procedimiento, en particular no es claro quien es su sistema y quienes los flujos externos de entropía y la producción de entropía interna.

Si bien se considera que la transpiración es una consecuencia desventajosa de la necesidad de obtener CO_2 (Salisbury, Ref. [2]), es aceptado que la transpiración ofrece

algunos beneficios secundarios, como es la disminución de la temperatura y el aumento del flujo de nutrientes a través de la planta.

Lo que se encontró en este trabajo, es que además de los beneficios anteriores, la transpiración es la mayor contribución a la producción de entropía de una planta. De modo que el proceso de transpiración debe ser revalorado como un proceso de vital importancia para la planta, ayudándole a mantenerse en un estado aproximadamente estacionario.

La termodinámica nos dice que la naturaleza de los procesos que ocurren en el universo es la de aumentar la entropía total. La vida es una consecuencia directa de lo anterior. Aun cuando la vida se caracteriza por mantener un nivel de entropía bajo, esto lo logra a expensas de aumentar la entropía del universo. Si se integra la producción de entropía de un ser vivo durante toda su vida, ésta será mayor que la producción de entropía que se obtiene al degradar su materia constitutiva directamente. Así la vida se entiende como un sistema termodinámico que tiende a aumentar la entropía total del universo. En general, en los sistemas termodinámicos, hay muchos estados estacionarios posibles, pero, al parecer la vida evoluciona hacia estados de mayor producción de entropía. Por ejemplo, en la escala de tiempo evolutivo de la vida, tenemos los saltos primarios de la evolución: abiogénesis, simbiogénesis/endosimbiosis, explosión cámbrica. Ver figura 10.1.

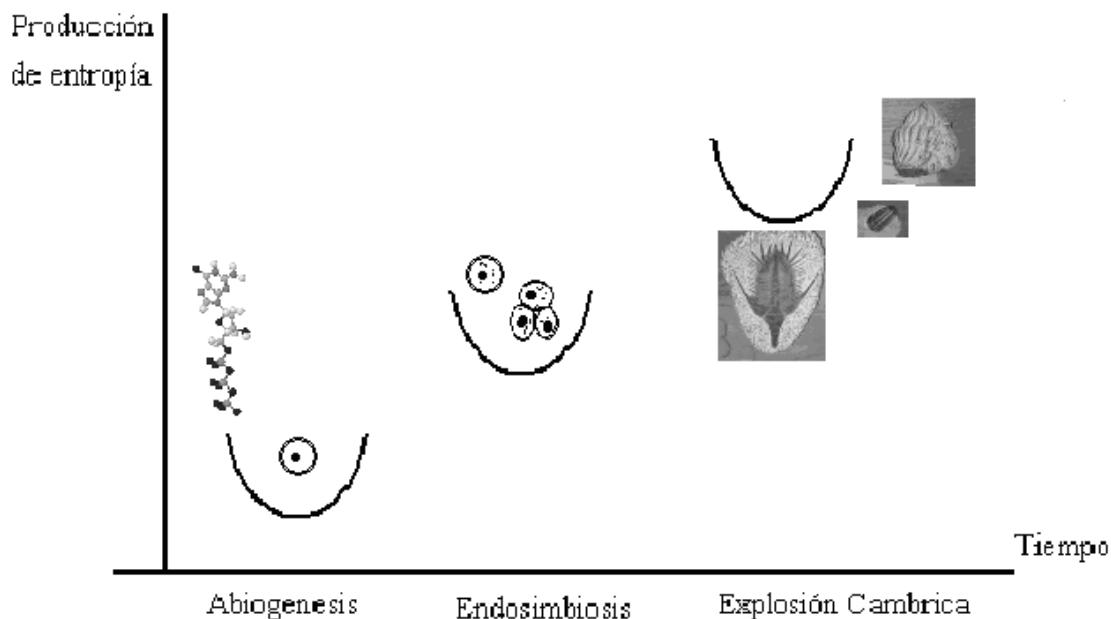


Figura 10.1 En este esquema se representa la tendencia de la vida a evolucionar a estados estacionarios con mayor producción de entropía. En particular se muestran los saltos primarios de la evolución.

Si nos centramos en el caso de las plantas, vemos que existen tres tipos diferentes de metabolismos: C3, C4 y CAM. Donde los tipos C4 y CAM se caracterizan por tener una menor pérdida de agua por transpiración, sin embargo, lo que se encuentra, es que en todas las regiones donde se dispone de agua, la vegetación es preferentemente del tipo C3. Al parecer, las plantas siempre que dispongan de agua suficiente para transpirar, permanecerán con un metabolismo C3, ya que es el estado estacionario cuasi estable con mayor producción de entropía.

Aoki (1983) calculó el flujo de entropía que recibe cada planeta del sistema solar, y por ende la producción de entropía que cada planeta debe producir para mantenerse en un estado estacionario, figura 10.2. Si comparamos la producción de entropía de la Tierra, con la producción de entropía promedio de sus dos vecinos más cercanos, vemos que la Tierra debe producir un 35% de entropía más para mantenerse en un estado estacionario. Este 35% más de producción de entropía se postula ser producido por la vida.

Así del 100% de entropía que debe producir la tierra aproximadamente el 65% se puede asociar con procesos abióticos (por ejemplo, corrientes marinas y procesos atmosféricos) y el 35% con procesos bióticos (por ejemplo, la transpiración, procesos de animales).

De la determinación presentada en esta tesis, la transpiración, representa aproximadamente el 23% de la producción de entropía total de la Tierra, y representa el 66% de la producción de entropía que se puede asociar con procesos bióticos.

Table I. Solar energy fluxes, albedos, effective temperatures and entropy productions for the planets of the solar system.

	e_1 [J cm ⁻² s ⁻¹]	a	T_1 [K]	$\frac{d_i S}{dt}$ [J cm ⁻² s ⁻¹ K ⁻¹]
Mercury	0.903	0.058	440	0.595×10^{-3}
Venus	0.259	0.77	226	0.842×10^{-4}
Earth	0.135	0.30	254	1.19×10^{-4}
Mars	0.583×10^{-1}	0.20	213	0.703×10^{-4}
Jupiter	0.500×10^{-2}	0.42	106	0.892×10^{-5}
Saturn	0.149×10^{-2}	0.76	63	1.87×10^{-6}
Uranus	0.367×10^{-3}	0.93	33	2.61×10^{-7}
Neptune	0.150×10^{-3}	0.84	32	2.48×10^{-7}
Pluto	0.866×10^{-4}	0.14	43	5.79×10^{-7}

Figura 10.2 Se muestra la producción de entropía que cada planeta debe tener para mantener un estado estacionario. Fuente: (Aoki, 1983).

En conclusión, se midió la producción de entropía de una planta en el proceso de transpiración, en una forma simple y económica.

Se mostró que la transpiración es la mayor contribución a la tasa de producción de entropía total de una planta, de modo que, como una primera aproximación, podemos aproximar la tasa de producción de entropía total, con la tasa de producción de entropía debida únicamente a la transpiración.

$$\Gamma_{planta}^i \approx \Gamma_{transpiración}^i$$

El parámetro Γ_{planta}^i necesario para la descripción de la dinámica poblacional de un ecosistema (Michaelian, 2005) puede ser determinado en forma simple. El procedimiento mostrado aquí para obtener la tasa de producción de entropía, podría ser utilizado para mediciones en el campo, bajo ciertas adaptaciones.

A diferencia del modelo poblacional Lotka- Volterra donde el valor de los parámetros dinámicos son ajustados a datos de series en tiempo de las poblaciones, el parámetro relacionado con la interacción de una sola especie con su ambiente, si puede ser medido directamente en el formalismo de la termodinámica aplicada a la dinámica poblacional.

Se encontró que la transpiración es la mayor contribución a la producción de entropía de una planta aproximadamente un 50% a 60%, y se propone una justificación termodinámica a la prevalencia de plantas con metabolismos tipo C3 en donde las condiciones a la frontera lo permiten.

A nivel global, comparando con los cálculos realizados por Aoki, vemos que la transpiración provee aproximadamente el 23% de la producción de entropía total de la Tierra, que necesita para mantener un estado estacionario.

A futuro, y con la finalidad de mejorar los resultados obtenidos en este trabajo, se propone:

1. Medir directamente el espectro de irradiancia recibido por las plantas, de modo que no tengamos que hacer aproximaciones respecto a las condiciones atmosféricas. Y medir el espectro característico de absorción de cada planta en el rango de interés.
2. Trabajar con una población de al menos 30 individuos, en diferentes etapas de desarrollo.
3. Tomaran valores para la transpiración en intervalos de una hora. Esto con el fin de mejorar la aproximación hecha de tener una tasa de transpiración constante a lo largo del día.

Mucho trabajo queda por hacer. Por ejemplo, para poder tener una descripción de la dinámica de un ecosistema a partir del formalismo de la termodinámica, es necesario proponer una forma efectiva para medir los demás parámetros Γ , asociados con la tasa de producción e intercambio de entropía debido a interacciones entre especies.

La importancia de la transpiración, no es solo al nivel de plantas individuales, la transpiración es parte de la evapotranspiración, proceso que forma parte del ciclo hidrológico, de modo que los cambios en la evapotranspiración afectan directamente la distribución del clima en la Tierra (J. Shukla; Y. Mintz, 1982)

Una vez establecida la importancia de la transpiración, vemos que resultaría interesante estudiar como esta se ve afectada por el incremento en la concentración de CO_2 desde un punto de vista de la termodinámica irreversible. En un principio se podría creer

que el aumento de CO_2 sería benéfico para la planta, pues le provee de mayores recursos, pero habría que tomar con más cuidado esta aseveración, ya que no se trata de fenómenos aislados. Se ha mostrado que un aumento constante en la concentración de CO_2 induce a una disminución en el número de estomas por unidad de área (Woodward, 1987), esto se demostró en estudios de laboratorio, y por el recuento de estomas en determinadas especies como función del incremento en la altitud. Lo mismo se encontró al examinar ejemplares herbarios cuyas densidades estomáticas estaban disminuidas en un 40% a causa de dos siglos de incremento de CO_2 en la atmósfera, de 280 a más de 350 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ (Salisbury, Ref.[2])

Una de las consecuencias que podría presentar esta disminución en la densidad estomática, es una disminución en la tasas de transpiración. Un efecto directo de la disminución en la transpiración es el aumento del nivel de los ríos, pues toda el agua que no puede regresar a la atmósfera por medio de la evapotranspiración se queda en los ríos (Gedney, 2006).

Por otra parte, el aumento de CO_2 incrementa la temperatura de la Tierra, esto tendrá como consecuencia, un mayor flujo de entropía negativa ya que tanto la atmósfera como el suelo emiten más radiación infrarroja que llegara a la planta. No sabemos si la planta a su vez aumentara su temperatura promedio, aumentando su emisión de radiación infrarroja, o bien, mantendrá su temperatura fija, activando procesos de enfriamiento como la transpiración.

Las consecuencias del aumento de CO_2 dependerán de la velocidad con que impactan a la planta cada uno de estos procesos: 1) disminución estomática; 2) el aumento en el flujo de radiación infrarroja que llega a la planta, 3) la modificación de la temperatura de la planta, 4) la tasa evolutiva de la planta para adaptarse a estos cambios.

Si la producción de entropía de la planta no pudiera igualar aproximadamente al flujo externo de entropía negativa, la planta no se encontraría en un estado estacionario. Y mas aún, si la producción de entropía de las plantas disminuyera drásticamente, la Tierra necesitaría encontrar una forma alterna de generar entropía interna para mantenerse en un estado estacionario, que podría implicar un aumento en procesos abióticos como huracanes y tormentas. Como caso límite, si se perturba fuertemente el estado estacionario actual de la Tierra, ésta podría evolucionar hacia un nuevo estado estacionario que incluya o no a los humanos.

Bibliografía

Libros

1. Bidwell, "Fisiología Vegetal"
AGT editor
1990
2. Frank B. Salisbury, "Fisiología Vegetal"
Grupo Editorial Iberoamérica.
1985
3. Frank P. Incropera and David P. De Witt, "Fundamentals of Heat and Mass Transfer"
John Wiley & Sons
Singapore, 1990
4. Harold Morowitz. "Entropía para biólogos. Introducción a la termodinámica biológica" H.Blume Ediciones
España, 1978.
5. Herbert B. Callen, "Termodinámica. Introducción a las teorías físicas de la termoestática del equilibrio y de la termodinámica irreversible".
Editorial AC, libros científicos y técnicos
España, 1981.
6. I. Prigogine, "Introduction to Thermodynamics of irreversible processes"
Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons
USA, 1967
7. Leopoldo García- Colín Scherer. "Introducción a la termodinámica clásica"
Editorial Trillas.
México, 1986.
8. Philip Nelson, "Biological Physics. Energy Information, Life"
W.H. Freeman and Company N.Y.
2005
9. Raven "Biología de las plantas"
Reverté
10. S.R. de Groot and P. Mazur. "Non-equilibrium thermodynamics"
Dover Publications, Inc., New York.
USA, 1984.

11. Vasthi Alonso Chávez, “Respuesta de ecosistemas a perturbaciones dentro del marco de la termodinámica irreversible”
Tesis de Maestría, UNAM
México, 2007
12. Gates, “Biophysical Ecology”
Springer- Verlag
1980
13. Hofbauer and Sigmund “Evolutionary games and population dynamics”
Cambridge,
1998.
14. Nobe Park S, “Plant Physiology”
Elsevier,
2005
15. Uriarte Cantolla Antón “Historia del clima de la Tierra”
Servicio central de publicaciones del gobierno vasco,
2003. Disponible en la web en: <http://homepage.mac.com/uriarte/historia.html>
16. Taiz L. & Zeiger, E., “Plant Physiology”.
Benjamin/Communings Publishing Company.
Estados Unidos, 1991

Artículos

- Ichiro Aoki, “Entropy Production on the Earth and Other Planets of the Solar System”
Journal of the Physical Society of Japan. Vol. 52, No. 3, pp. 1075-1078.
1982
- R.E. Ulanowicz, B. M. Hannon, “Life and the Production of Entropy”
Proc. R. Soc. Lond. B **232**, pp. 181-192
1987
- K. Michaelian, “Thermodynamic stability of ecosystems”,
Journal of Theoretical Biology, (**237**),323-335
2005
- J.Shukla, Y. Mintz, “Influence of Land-Surface Evapotranspiration on the Earth’s Climate”,
Science, New Series, Vol. 215, No. 4539
1982
- Gates M.D. “Spectral Distribution of Solar Radiation at the Earth's Surface”
Science, Vol. 151, No. 3710, (Feb. 4, 1966), pp. 523-529

G Job and F Herrmann, "Chemical potential—a quantity in search of recognition"
Eur. J. Phys. **27** (2006) 353–371

N. Gedney, "Detection of a direct carbon dioxide effect in continental river runoff records"
Nature Vol 439|16 February 2006

Bruce C. Kindel, Zheng Qu, Alexander F. H. Goetz, "Direct solar spectral irradiance and transmittance measurements from 350 to 2500nm."
Applied Optics Vol. 40 No. 20
2001

Rosenzweig, M. L., "Paradox of enrichment: destabilization of exploitation ecosystems in ecological time".
Science 171: 385-387
1971

Woodward, F.I. "Stomatal numbers are sensitive to increases in CO₂ from pre-industrial levels".
Nature 327: 617-618.
1987

Houghton, J.T., Jenkins, G.J. y Ephraums, J.J. . *The Climatic Change. Scientific Assessment of the IPCC*. Cambridge University Press,
1990

May, R.M. "Will a large complex system be stable?"
Nature 238, 413-414.
1972

Revista Ciencia Hoy en línea, Vol. 5 NO.27, Junio/ Julio 2002.
<http://www.cienciahoy.org.ar/hoy27/agua2.htm>

KURATA K. ; GODA Y.; SEKI H. "Development of a chamber system (ENTRON) for measuring entropy production of plants" ; American Society of Agricultural Engineers 2004, vol. 47, n°4, pp. 1051-1056

Kurata Kenji

Proceedings of the Joint Meeting on Environmental Engineering in Agriculture

"Entropy Production of Plants as Affected by CO₂ Concentration and Air Temperature"

Aoki, "Entropy budgets of deciduous plant leaves and a theorem of oscillating entropy Production"
Bulletin of Mathematical Biology Vol. 49, No, 4, pp. 449--460,
1987.

Páginas Web.

http://es.wikipedia.org/wiki/Transformada_de_Legendre

http://es.wikipedia.org/wiki/Potencial_termodin%C3%A1mico

<http://www.forest.ula.ve/~rubenhg/relahid/>

<http://www.animales-en-extincion.com/>

<http://www.feoc.ugto.mx/super/obtenga/C0001.ppt>

<http://www.digital-recordings.com> “Life on Earth - flow of Energy and Entropy”, Marek Roland-Mieszkowski, Ph.D., September 07, 1994, Digital Recordings - Advanced R & D

http://www.ujaen.es/huesped/pidoceps/telav/fundespec/caracteristicas_vegetacion.htm

<http://www.kippzonen.com/?product/1371/CMP+11.aspx>

Apendice

```
#include<math.h>
#include<conio.h>
#include<stdio.h>
```

```
FILE *fpromY;
FILE *freflec;
```

```
float flujo;
float reflectancia[15339][2];
float datox;
float datoy;
float promedio;
float sum ;
float compara;
```

```
float reflecprom[221];
float sumatotal;
int bandera;
int i;
int j;
float contadort;
```

```
main()
{
    i=0;
    if ((freflec = fopen("emite.txt", "r")) == NULL)
    {
        printf("no abri nada\n");
        goto brinca;
    }

    do
    {
        fscanf(freflec, "%f%f", &datox,&datoy);
        reflectancia[i][0]=datox;
        reflectancia[i][1]=datoy;
        i=i+1;

    }
    while (!feof(freflec));
    fclose(freflec);
```



```

sum=0;
i=0;
compara=0;
bandera=0;
j=0;
do
{

if (reflectancia[i][0]==reflectancia[i+1][0] && bandera==0)
{
compara=compara+1;
sum=reflectancia[i][1]+sum;
bandera=0;
}

else
{
compara=compara+1;
sumatotal=sum+reflectancia[i][1];
promedio=sumatotal/compara;
reflecprom[j]=promedio;

bandera=1;
compara=0;
sum=0;
j++;
}
bandera=0;
i=i++;
}
while(i<15338);// numero de renglones que tiene el archivo reflectancia.

//mandamos a imprimir:

fpromY=fopen("emiteIR.txt","w+");
fprintf(fpromY,"Datos promediados\n emitancia\n");
for(j=0;j<220;j++)
{
fprintf(fpromY,"%f\n",reflecprom[j]);
}

brinca:
getch();
clrscr();
return 0;
}

```