



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MEXICO**

POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS

“Termodinámica de la evolución de ecosistemas”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

PRESENTA:

JULIAN GONZALEZ GONZALEZ

TUTOR: DR. KARO MICHAELIAN PAUW

**COMITÉ TUTORIAL: DR. IVAN SANTAMARIA-HOLEK
DR. MARCELO DEL CASTILLO
MUSSOT**





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A mi familia (papá, mamá y hermanos), por todo su apoyo durante el transcurso de mi vida.

A mis amigos, que siempre han estado cuando los he necesitado, aunque no necesariamente se cumpla lo inverso.

Al Dr. Karo, por haberme dirigido en esta interesante área del conocimiento. El siempre invitó la comida china cuando discutíamos mis escasos avances.

A varios de mis maestros, Dr. Rafael Pérez Pascual, Dr. Victor Romero Rochín y Dr. Iván Santamaría-Holek, con los cuales aprendí algo de Mecánica Clásica, Física Estadística y Termodinámica de No-equilibrio, respectivamente.

A la UNAM, al Instituto de Física y al Posgrado en ciencias físicas.

Al seminario Sandoval Vallarta, en el cual aprendí muchas cosas de diferentes áreas de la física, y en el cual siempre disfruté un rico café acompañado de un par de donas.

A CONACYT, por la beca que me otorgó, sin la cual no hubiese sido posible llevar a cabo este proyecto.

Al proyecto UNAM-DGAPA IN-118206, por el apoyo económico recibido.

A mis compañeros de cubículo: Eder, Ulises, Ruth, Paola, Marcelo, Kilian y Jessica.

Índice general

1. Introducción	5
2. Antecedentes	9
2.1. Estado actual del estudio de los ecosistemas	9
2.2. Estudio de los ecosistemas desde un enfoque termodinámico	12
2.2.1. Descripción termodinámica de los ecosistemas	12
2.2.2. Posibles explicaciones al desarrollo de las comunidades	15
3. Termodinámica de Procesos Irreversibles Lineal	19
3.1. Termodinámica Clásica	19
3.2. Termodinámica Irreversible Lineal (TIL)	23
3.2.1. La TIL desde el punto de vista de Meixner-Prigogine	23
3.2.2. La TIL desde el punto de vista de Onsager	28
3.3. Estados estacionarios de la TIL	32
4. Extensiones a la Termodinámica Irreversible Lineal	39
4.1. Termodinámica Irreversible Extendida	39
4.1.1. Formulación tradicional	39
4.1.2. Formulación Onsegariana	48
4.2. Termodinámica Irreversible Mesoscópica	50
4.2.1. Bases del formalismo	50
4.2.2. Entropía, ley de conservación para la distribución de probabilidad y producción de entropía	51
4.2.3. Relaciones lineales y ecuación de Fokker-Planck para la densidad de probabilidad	54
5. Descripción termodinámica de las comunidades	56

5.1. Leyes de conservación al nivel de comunidades	57
5.1.1. Ideas de Boltzmann y Lotka	59
5.2. Interacción comunidad-ambiente	61
5.3. Análisis termodinámico de los orientadores	62
5.3.1. Maximización de la potencia	67
5.3.2. Maximización de la biomasa	67
5.3.3. Optimización de la emergía	69
5.3.4. Minimización de la razón entre emergía y exergía	70
5.3.5. Maximización de la disipación de exergía	70
5.4. Principio de máxima producción de entropía	72
6. La sucesión ecológica	74
6.1. Tipos de interacción en el ecosistema	74
6.1.1. Interacciones externas	74
6.1.2. Interacciones internas	76
6.2. Desarrollo poblacional	77
6.3. Concepto de sucesión ecológica	78
6.4. Aspectos termodinámicos de la sucesión	81
6.4.1. Aplicación de la TIL al proceso de sucesión	82
6.4.2. Más allá de los formalismos termodinámicos	85
7. Discusión, síntesis y perspectivas	90
7.1. Formalismos termodinámicos actuales	90
7.2. Más allá de los formalismos termodinámicos	91
8. Conclusiones	95
A. Aspectos disipativos en Mecánica Clásica	99
B. Posibles sustentos de la TIE utilizando teoría de la información	101
Bibliografía	104

Capítulo 1

Introducción

Es común encontrar en la literatura estudios sobre dinámica poblacional basados en modelos empíricos, como los de Lotka-Volterra [1, 2, 3]. Dichos modelos buscan, entre otras cosas, entender el desarrollo y la estabilidad de las distintas poblaciones que conforman una comunidad biótica¹, con la finalidad de pronosticar las consecuencias de las perturbaciones que el hombre les provoca.

Dada la complejidad de las comunidades, compuestas de distintas poblaciones interactuando entre sí y con su medio ambiente cambiante, los modelos empíricos que buscan describirlas resultan ser muy limitados en cuanto a predicciones se refiere, ya que están basados en ecuaciones diferenciales *ad hoc* que se ajustan a datos experimentales. Por consecuencia, no se han podido pronosticar los efectos de muchas de las perturbaciones que el hombre realiza a diario sobre ellas.

Por lo anterior, ha sido de nuestro interés incursionar en el tema, buscando sentar bases sólidas para entenderlo mejor, utilizando para ello un enfoque termodinámico. La termodinámica nos brinda un marco teórico basado en leyes fundamentales de la naturaleza, a las cuales las comunidades se encuentran sujetas. Además, el enfoque fenomenológico de la termodinámica nos permite caracterizar el sistema por medio de pocas variables macroscópicas, medibles en principio, aunque posiblemente con complicaciones experimentales.

Otra ventaja que puede tener el enfoque termodinámico en el estudio de las comunidades es lograr cierta unificación de conceptos. Un problema de los estudios sobre comu-

¹En adelante, comunidad biótica será referida simplemente como comunidad.

nidades es la enorme cantidad de trabajos dispersos sin estar referidos en torno a una teoría ecológica particular. Esto provoca que muchos conceptos tengan significados distintos para distintos estudiosos, dando como resultado complicaciones y malos entendidos al comparar trabajos entre sí.

Dado que las comunidades son sistemas abiertos [4], es decir, intercambian materia y energía con el ambiente, y se encuentran fuera del equilibrio termodinámico (con procesos irreversibles involucrados), bosquejaremos la posible utilización de la Termodinámica de Procesos Irreversibles Lineal (TIL) [5, 6, 7, 8], y dos de sus extensiones, la Termodinámica de Procesos Irreversibles Extendida (TIE) [9, 10] y la Termodinámica de Procesos Irreversibles Mesoscópica (TIM) [11, 12]. Dichos marcos termodinámicos permiten obtener ecuaciones evolutivas para las distintas variables que caracterizan los sistemas, pero cuentan con restricciones de aplicabilidad muy específicas.

Uno de los propósitos del presente trabajo será entonces aclarar bajo cuales condiciones los marcos termodinámicos arriba mencionados (TIL, TIE y TIM), pueden ser o no aplicados al estudio de las comunidades.

Como un primer paso en el estudio de comunidades a partir de un enfoque termodinámico, buscaremos entender el proceso de *sucesión ecológica*². Dicho proceso consiste en una serie de cambios a través del tiempo que se observan en la estructura, composición y funcionamiento de las comunidades, y son consecuencia de la acción conjunta de perturbaciones externas e internas, donde éstas últimas son debidas a las interacciones entre las poblaciones que las componen [2, 13].

Para tratar de explicar el proceso de sucesión, en la literatura se han propuesto varias funciones conocidas como *orientadores* (orientors) o funciones objetivo (goal functions), que generalmente tienden a aumentar o disminuir a medida que pasa el tiempo [14, 15]. Aunque algunas de ellas son meramente descriptivas, en otras se presumen bases termodinámicas, por lo que haremos un análisis de las mismas, buscando fundamentarlas dentro del contexto de los formalismos termodinámicos mencionados anteriormente.

Mas allá del alcance de los formalismos termodinámicos mencionados arriba (TIL, TIM y TIE), el estudio de las llamadas *estructuras disipativas* representa otra opción para estudiar comunidades [16, 17, 18]. Dichas estructuras se forman en sistemas sujetos a fuerzas externas,

²En adelante, el término sucesión ecológica será referido simplemente como sucesión.

en algunos casos considerables, las cuales generan flujos continuos de materia y energía a través de los mismos.

Un ejemplo de sistema donde se forman estructuras disipativas es el de Rayleigh-Bénard, que consiste en una capa horizontal de fluido comprendida entre dos planos paralelos con un campo gravitacional vertical hacia abajo, y donde el plano inferior es mantenido a temperatura T_1 y el superior a temperatura T_2 , con $T_1 > T_2$, por lo que se genera un flujo de calor del plano inferior al plano superior. Cuando la diferencia de temperatura entre T_1 y T_2 es pequeña, el flujo de calor se lleva a cabo por conducción, pero cuando la diferencia sobrepasa cierto valor crítico, el sistema se hace inestable y ocurre una transición conducción-convección, apareciendo las estructuras disipativas conocidas como celdas de Bénard, ver figura 1.1.

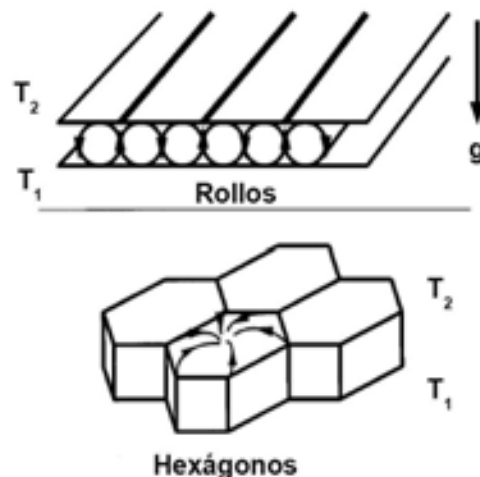


Figura 1.1: Formación de celdas y rollos del sistema de Rayleigh-Bénard en la fase convectiva.

La transición conducción-convección del ejemplo anterior representa una transición de fase fuera del equilibrio, y está relacionada con un cambio abrupto en la producción de entropía, ya que la convección es un mecanismo más eficiente de transporte de calor. Por otro lado, la auto-organización que ocurre en el sistema al pasar a la fase convectiva, formación de celdas o rollos, representa algo característico de los sistemas fuera del equilibrio sujetos a fuerzas externas.

Con esta visión, las comunidades pueden verse como *estructuras disipativas* generadas, en primera instancia, por las fuerzas que se tienden entre el Sol y el espacio interestelar, que atraviesan la Tierra. Son sistemas que se auto-organizan, logrando una mayor producción de

entropía [19, 20]. Además, dada la complejidad de las comunidades, es de esperarse que tengan varias formas de auto-organizarse, es decir, varias maneras de formar estructuras disipativas. Esto, junto con el hecho de que las comunidades están constantemente siendo perturbadas, es decir, pueden cambiar de una estructura disipativa a otra, explica algunos aspectos del proceso de sucesión, por lo que tendremos en cuenta dicha visión.

Por último, dado que las comunidades evolucionan hacia estados de mayor producción de entropía, es común postular la existencia de un principio que explique dicho comportamiento. En la literatura se postula que tal principio es el llamado Principio de Máxima Producción de Entropía (PMAPE), que se presume aplicable a sistemas lejos del equilibrio, y en forma particular a los sistemas biológicos [20, 21, 22, 23]. El PMAPE establece que los sistemas fuera del equilibrio evolucionan hacia el estado de equilibrio por caminos compatibles que producen más entropía, y en el caso de sistemas sujetos a fuerzas externas constantes, van a estados estacionarios compatibles de mayor producción de entropía.

Como lo anterior explica algunos aspectos del proceso de sucesión, será tomado en consideración, no sin antes advertir que es un principio sin bases teóricas, aunque hay trabajos que apuntan en esa línea [21, 22].

En resumen, el propósito del siguiente trabajo es entonces aclarar algunos aspectos de los formalismos termodinámicos actuales que son utilizados sin cuidado al aplicarlos al estudio de ecosistemas y sus comunidades. Por otra parte, buscamos dar una explicación termodinámica al proceso de sucesión, y revisaremos termodinámicamente algunos de los orientadores (o funciones objetivo) postulados para describir dicho proceso.

Para lograr los propósitos del trabajo, en el próximo capítulo se realiza un bosquejo del estado actual que guardan los estudios de los ecosistemas, y se presentan las principales tendencias para describir termodinámicamente el desarrollo de sus comunidades. En el capítulo ?? daremos una descripción de la Termodinámica Irreversible Lineal, y en el capítulo ?? haremos lo propio con la Termodinámica Irreversible Extendida y Mesoscópica, enfatizando sus restricciones y límites de aplicabilidad. En el capítulo ?? llevaremos a cabo el análisis de los distintos orientadores, así como una descripción termodinámica de las comunidades, y en el capítulo ?? describiremos el proceso de sucesión desde un enfoque termodinámico. Por último, en el capítulo ?? se realiza una discusión y síntesis, y terminamos con algunas conclusiones del trabajo realizado.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Estado actual del estudio de los ecosistemas

Los ecosistemas están conformados por comunidades o componentes bióticos (conjuntos de especies vegetales, animales y microorganismos) y por factores o componentes abióticos (atmósfera, agua y suelo). Los componentes de los ecosistemas interactúan entre sí a través de transferencias de materia y energía. Estas interacciones dan lugar a procesos, como los flujos de materia y energía entre niveles tróficos, los ciclos biogeoquímicos, las interacciones bióticas tales como mutualismo, competencia, depredación y parasitismo, y la sucesión (el cambio a través del tiempo que se observa en la estructura, composición y funcionamiento de las comunidades) [1, 2, 3, 13].

Por lo anterior, los ecosistemas se han estudiado bajo distintos enfoques. Unos estudiosos se centran en las cadenas alimenticias o redes tróficas, otros en los ciclos biogeoquímicos, algunos en la estructura y composición de sus comunidades en el espacio y el tiempo, y otros más en el desarrollo y evolución de sus especies [1, 2, 24].

En forma resumida, lo que se ha buscado es *i*) describir la biodiversidad de la naturaleza, *ii*) entender las interacciones existentes entre las distintas poblaciones que componen las comunidades, y *iii*) determinar las distintas actividades que los organismos realizan dentro de las comunidades [25].

El estudio de la *biodiversidad* en la naturaleza se centra en la clasificación y enumeración de los organismos. Relacionado con ello, se estudia su distribución, abundancia y diversidad

genética [26, 27].

El estudio de las *interacciones* entre las distintas poblaciones que componen las comunidades, tales como competencia, depredación y mutualismo, se realiza a nivel cualitativo buscando entender como la diversidad de especies es afectada por ellas. Para ello se estudia la densidad poblacional y el área de distribución geográfica [26, 27]. En este rubro también se manejan modelos matemáticos, como las ecuaciones empíricas de Lotka-Volterra [2, 28, 29], que para el caso particular de una interacción tipo depredador-presa entre dos poblaciones de especies distintas, toma la forma siguiente

$$\begin{aligned}\frac{dp_1}{dt} &= k_1 p_1 - \lambda_1 p_1 p_2, \\ \frac{dp_2}{dt} &= -k_2 p_2 + \lambda_2 p_1 p_2,\end{aligned}\tag{1.1}$$

donde p_1 representa la población presa, p_2 la del depredador, k_1 la tasa de incremento de la población presa en ausencia del depredador y k_2 la tasa de mortalidad de la población depredadora en ausencia de la presa. Tanto λ_1 como λ_2 representan coeficientes de interacción, por lo que el término $-\lambda_1 p_1 p_2$ es la razón de pérdida de la población presa al interactuar con la población depredadora, y $\lambda_2 p_1 p_2$ es la razón de crecimiento de la población depredadora al interactuar con la población presa. La solución analítica del sistema de ecuaciones (1.1) es la siguiente

$$\left(\frac{p_1}{\exp p_1}\right)^{k_2} \left(\frac{p_2}{\exp p_2}\right)^{k_1} = \left(\frac{p_{10}}{\exp p_{10}}\right)^{k_2} \left(\frac{p_{20}}{\exp p_{20}}\right)^{k_1},$$

donde p_{10} y p_{20} representan las condiciones iniciales de las poblaciones 1 y 2 respectivamente. En la figura 1.1 se muestra el comportamiento de dicho modelo para una población hipotética de conejos (presas) interactuando con una población de zorros (depredadores). Cabe recalcar que este modelo, bajo condiciones externas constantes, pronostica que las poblaciones oscilan, como puede verse en la figura 1.1, por lo que no se llega a un estado estacionario. Algo muy similar ocurre en reacciones químicas auto-catalíticas lejanas del equilibrio [17].

Por último, el estudio de la *actividad* de los organismos en los ecosistemas se centra en determinar las distintas funciones que aquellos realizan en estos, como la forma en que obtienen los alimentos que necesitan para vivir (conformación de redes tróficas). A los organismos que sintetizan sus propios alimentos se les conoce como productores o *autótrofos*, mientras que a los organismos que obtienen sus alimentos a partir de otros organismos vivos se les conoce como consumidores o *heterótrofos*, y a los organismos que obtienen sus ali-

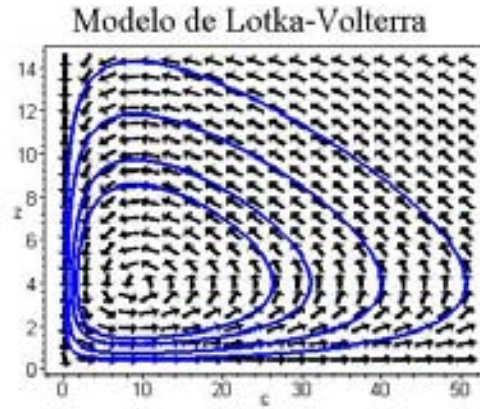


Figura 1.1: Comportamiento y campo de direcciones de (1.1) para una comunidad de Conejos ($p_1 = c$) y Zorros ($p_2 = z$) con 4 condiciones iniciales distintas, y donde $k_1 = 2$, $k_2 = 0.9$, $\lambda_1 = 0.5$ y $\lambda_2 = 0.1$.

mentos a partir de organismos muertos son conocidos como descomponedores o *saprófagos* [1, 2, 3]. Lo anterior da como consecuencia las interacciones bióticas: competencia, mutualismos, predación, etc.

También en este rubro se estudian las transformaciones o rutas de los compuestos químicos necesarios para la vida (ciclos biogeoquímicos), tales como el agua, carbono, oxígeno, nitrógeno, fósforo y potasio. Estas rutas están influenciadas por las actividades de los organismos, y la disponibilidad o escasez de dichos compuestos afecta en gran medida su desarrollo.

En resumen, lo anterior representa lo que comúnmente se realiza en el ámbito de la ecología, y se ha aprendido mucho sobre los distintos procesos que regulan la abundancia, distribución y diversidad de especies; sobre los efectos históricos en las distribuciones geográficas de las especies; y sobre las relaciones filogenéticas entre los organismos y la historia fósil de la vida en la Tierra [26]. No obstante, no se ha podido desarrollar un cuerpo teórico en torno al cuál se fundamenten algunos aspectos de lo que ya se sabe, y a partir de allí, se generen nuevos conocimientos e ideas.

1.2. Estudio de los ecosistemas desde un enfoque termodinámico

Desde los inicios de la Termodinámica a mediados del siglo XIX, distintos estudiosos han intentado comprender los procesos biológicos en términos de las leyes que de ella se desprenden [28, 30]. Dichos intentos en un principio fueron muy limitados por dos razones: la primera se debió a lo complejo de los sistemas biológicos, y la segunda a las limitaciones mismas de la Termodinámica, ya que en ese entonces estaba restringida al estudio de sistemas en equilibrio. Con el desarrollo de la Termodinámica de Procesos Irreversibles a mediados del siglo XX, la segunda de las limitaciones se relajó, provocando una serie de aplicaciones termodinámicas a los sistemas biológicos, principalmente a nivel celular [8]. Al nivel de los ecosistemas y las comunidades, la aplicación de la Termodinámica ha sido más escasa, posiblemente por el hecho de que definir un sistema termodinámico en estos niveles jerárquicos es complicado, además de que el estudio termodinámico de los ecosistemas y las comunidades sólo ha cobrado auge hasta tiempos muy recientes.

1.2.1. Descripción termodinámica de los ecosistemas

Dado que los ecosistemas están caracterizados por flujos y transformaciones de masa y energía a través de ellos, la aplicación de las leyes de conservación de la masa y la energía han sido un primer paso para entender algunas de las funciones que los organismos hacen en ellos. Con la utilización de la ley de conservación de la masa se han descubierto y entendido varias rutas biogeoquímicas de algunos compuestos químicos vitales para los organismos, así como el hecho de que cuando dichos compuestos no están disponibles, se limita el desarrollo de los mismos [1, 2, 3, 13].

La aplicación de la ley de conservación de la energía en ecosistemas ha permitido entender parte de las redes tróficas o cadenas alimenticias de sus comunidades. La clasificación de los organismos en *autótrofos*, *heterótrofos* y *saprófagos* se debe a ello [1, 2, 3].

Otro paso importante en el estudio de los ecosistemas es la utilización de la segunda ley de la termodinámica, que indica la dirección espontánea que siguen los cambios permisibles por la ley de conservación de la energía (primera ley de la termodinámica). En un principio, dio lugar a malos entendidos, llegándose a creer que podía ser violada por los sistemas biológicos.

La causa de ello se debió a que los sistemas biológicos, y en particular las comunidades, desarrollan una elevada ordenación estructural y funcional (disminuyen su entropía interna), lo que parecía contradecir la tendencia natural de un aumento de entropía en todos los sistemas con procesos irreversibles involucrados.

La solución a la paradoja fue propuesta por Boltzmann a finales del siglo XIX y por Lotka a principios del siglo XX, pero se le atribuye a Schrödinger por ser la más ampliamente conocida [31]. La cuestión es que todos los sistemas biológicos son *sistemas abiertos*, y la segunda ley sólo asegura un aumento de entropía en los *sistemas aislados*. Los sistemas abiertos puede reducir su entropía interna si captan baja entropía del ambiente y bombean a él la entropía producida internamente (en forma de calor, o como desechos del metabolismo), ya que todos los procesos internos que ocurren en los organismos provocan incrementos de entropía. En otras palabras, los sistemas biológicos logran una estructura química altamente ordenada adquiriendo baja entropía del ambiente y entregando alta entropía en él, por lo que en términos netos no hay violación a la segunda ley de la termodinámica, siempre aumenta la entropía del sistema conjunto medio ambiente-sistema biológico.

Al nivel de las comunidades, la baja entropía proviene del Sol y la atmósfera (energía radiante solar de alta frecuencia), se incorpora a las mismas por medio de su absorción durante la fotosíntesis en los organismos autótrofos, y se produce entropía durante la respiración (metabolismo) de todos los organismos, autótrofos, heterótrofos y saprófagos. La salida de esta producción de entropía de las comunidades al medio ambiente (energía radiante emitida con baja frecuencia) provoca que a nivel global (comunidad-medio ambiente), la entropía aumente, tal como establece la segunda ley, no obstante que la entropía de la comunidad pueda disminuir.

Siendo más específico, el cambio de entropía ΔS de cualquier sistema abierto puede ser escrito como la suma de una contribución del ambiente $\Delta_e S$ y una contribución debida a los procesos internos $\Delta_i S$ [7]. Como la segunda ley establece que $\Delta_i S > 0$, y no hay restricciones para el signo de $\Delta_e S$, entonces pueden existir sistemas que reducen su contenido de entropía $\Delta S < 0$ si $-\Delta_e S > \Delta_i S$. Esto es precisamente lo que ocurre en los sistemas biológicos durante ciertos periodos, cuando están en desarrollo.

El hecho que puedan existir sistemas abiertos que se auto-organicen ($\Delta S < 0$), o se mantengan con baja entropía a costa del incremento entrópico del ambiente (no violan

la segunda ley de la termodinámica), permite que ciertos sistemas (las comunidades, por ejemplo) mantengan su estructura altamente ordenada, pero no nos permite predecir la forma y evolución de dichas estructuras. Esto ha dado lugar a la búsqueda de un principio adicional a las leyes de la termodinámica que permita dar luz sobre el tema [20, 32, 33].

Lo anterior está inmerso en un problema no resuelto en el estudio de sistemas fuera del equilibrio. Si tenemos un sistema aislado inicialmente fuera del equilibrio, la segunda ley dice que el sistema evolucionará al equilibrio maximizando su entropía, pero dicha ley no nos dice a que velocidad lo hará y que ruta sigue, en el caso que puedan existir varias. Por ejemplo, en el sistema de Rayleigh-Bénard, considerando que la capa de fluido junto con los dos baños térmicos conforman un sistema aislado, su tendencia a ir al equilibrio depende de que tanto el sistema se encuentre alejado del mismo. La etapa convectiva es un proceso mas fuerte (el sistema está mas lejos del equilibrio) que la etapa de conducción (el sistema está mas cerca del equilibrio), pero ambos están de acuerdo con la segunda ley, en los dos hay un aumento de entropía, aunque distinto.

En el caso de reacciones químicas, el proceso de ir al equilibrio está restringido por la energía de activación de las reacciones. Cuando la energía de activación es alta, el proceso será lento, pero si hay un catalizador presente, el proceso puede acelerarse [7].

En el contexto de los formalismos termodinámicos citados en el capítulo anterior (TIL, TIE y TIM), ellos establecen que los sistemas van al equilibrio manteniendo una relación lineal entre los flujos disipativos y las fuerzas termodinámicas. La cuestión aquí es saber si dicha aproximación es suficiente para explicar el comportamiento de las comunidades, o es necesario otro tipo de aproximaciones, ya que para describir estructuras disipativas como las de Rayleigh-Bénard no es suficiente, al menos dentro de la TIL.

El principio de máxima producción de entropía (PMAXPE), que establece que los sistemas evolucionan hacia el equilibrio por caminos que producen más entropía, busca ser una solución al problema. Desgraciadamente la fundamentación de este principio no está terminada, y los avances en esta línea presentan deficiencias [34].

1.2.2. Posibles explicaciones al desarrollo de las comunidades

Trabajos de Boltzmann y Lotka

La primera persona que intentó dar una explicación termodinámica a la evolución de los organismos vivos fue Boltzmann, quien expresó lo siguiente:

“La lucha generalizada por la existencia en los seres animados no es una lucha por las materias primas (que para organismos son el aire, agua y suelo, todo disponible en abundancia) ni por la energía que existe en plenitud en cualquier cuerpo en forma de calor (aunque desafortunadamente no transformable), sino una lucha por la entropía, que se hace accesible a través de la transición de energía del Sol caliente a la Tierra fría” (Boltzmann, 1886) [30].

En otras palabras, Boltzmann establece que para poder vivir, todos los organismos requieren de alimentos (baja entropía), que son sintetizados a partir de la energía proveniente del Sol por los organismos autótrofos, y los organismos que disponen de mecanismos para asegurarse su suministro, serán los favorecidos.

Siguiendo la misma línea de Boltzmann, Lotka¹ estableció el llamado *principio de máximo flujo de energía* [28, 32], el cual establece que la selección natural tiende a hacer que el flujo de energía a través de las comunidades sea máximo, compatible con las constricciones a las están sujetas. Por flujo de energía Lotka entiende la energía disponible absorbida por y disipada dentro del sistema por unidad de tiempo.

Algunas consecuencias que Lotka menciona de su principio en las comunidades son: un incremento en la diversificación del flujo de energía, un incremento en la biomasa, un incremento en la tasa de circulación de los compuestos químicos que conforman la vida, y un incremento de la energía disponible utilizada por unidad de tiempo. Como veremos mas adelante, estas ideas son utilizadas por los orientadores o funciones objetivo, que buscan explicar el desarrollo de las comunidades (sucesión).

Tanto la idea de Boltzmann como el principio de Lotka, intentan reformular el principio de selección natural enunciado por Darwin [35], que establece la supervivencia de los organismos más aptos, en términos físicos, involucrando las leyes de la termodinámica.

¹Cabe aclarar que tanto la propuesta de Boltzmann como la de Lotka fueron enunciadas antes de que se diera el desarrollo de la termodinámica a sistemas fuera del equilibrio.

Trabajos dentro de la Termodinámica Irreversible

Dentro de la TIL existe el llamado principio de mínima producción de entropía (PMPE), que establece una dirección evolutiva en los sistemas que cumplen ciertas condiciones, una de las cuales es la validez de relaciones lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas. Dicho principio establece que la producción de entropía adquiere, en un estado estacionario, un valor mínimo compatible con las condiciones a la frontera dadas. Aunque no es fácil determinar que el PMPE sea aplicable a los sistemas biológicos, existen estudios experimentales que buscan aplicarlo al nivel de especies [36], y al nivel de las comunidades algunos creen que puede explicar el proceso de sucesión [37], considerando que la producción de entropía por unidad de masa disminuye durante dicho proceso.

Por otro lado, un trabajo reciente basado en el criterio evolutivo de Prigogine (CEP), principio que está más allá de la linealidad entre flujos y fuerzas termodinámicas requerido por la TIL², postula un modelo poblacional para estudiar la estabilidad de las comunidades [38, 39]. Dicho modelo tiene como objetivo hacer predicciones al comportamiento de las poblaciones, y da margen para describir procesos evolutivos a nivel de especies, por lo que tiene repercusiones en el desarrollo de las comunidades. El problema del modelo al describir procesos evolutivos es que, además del CEP, requiere de un principio extra, como el PMAXPE, es decir, hay que suponer que al paso del tiempo los organismos buscan aumentar la producción de entropía, para lo cual, aunque se cuentan con evidencias empíricas [40], no existe un sustento teórico.

Orientadores o funciones objetivo

Otro punto de vista que busca entender el desarrollo de las comunidades son los indicadores ecológicos orientadores (o funciones objetivo). En la literatura se manejan varios [14, 15], de los cuales, en algunos se presumen bases termodinámicas, pero a simple vista, está lejos de ser claro, ya que utilizan variables de uso poco común en termodinámica.

Algunos de estos orientadores son los siguientes:

²El criterio evolutivo de Prigogine se encuentra dentro de la Termodinámica Irreversible No-lineal. Dentro de esta misma división se incluye el estudio de las llamadas estructuras disipativas mencionadas en el capítulo anterior.

- i) *Maximización de la potencia*: propuesto por H. T. Odum [41] y muy relacionado con el principio de Lotka. Establece que las comunidades tienden a maximizar su capacidad de transformar la energía libre captada por unidad de tiempo (potencia). Para ello desarrollan estructuras en las que las transformaciones energéticas son optimizadas. Esto implica un incremento en la complejidad y diversificación de las cadenas alimenticias.
- ii) *Maximización de la biomasa*: propuesto por E. P. Odum [14]. Establece que el proceso de sucesión culminan con un comunidad estable (comunidad clímax) en la que se maximiza la biomasa mantenida por unidad energía libre disipada.
- iii) *Optimización de la emergía (emergy)*: propuesto por H. T. Odum [42]. Establece que las comunidades tienden a desarrollar estructuras en las que la emergía es optimizada. Por emergía se entiende la cantidad de energía solar requerida para mantener en funciones a varios sistemas biológicos interrelacionados.
- iv) *Minimización de la razón entre el flujo de emergía y la exergía*³: propuesto por Bastianoni y Marchettini [43]. Establece que el desarrollo de una comunidad puede ser medido por medio de la razón entre el flujo de su emergía con respecto al valor de su exergía. Esta razón mide el costo energético requerido para mantener la organización de la comunidad, y disminuye en la medida que la comunidad se desarrolla.
- v) *Maximización de la disipación de exergía*: propuesto por Schneider y Kay [19]. Establece que los sistemas ecológicos (comunidades) tienden a utilizar todas las posibilidades de crear estructuras disipativas que contribuyan a degradar gradientes. Esta tendencia a degradar gradientes provoca que la disipación de exergía sea maximizada. La cantidad de exergía disipada esta acotada por la cantidad que puede ser capturada por las comunidades, y es igual a la energía disipada por el metabolismo y la evapotranspiración.

A partir de una revisión detallada de cada orientador, nos podemos dar cuenta que algunos están relacionados entre sí, por ejemplo, el segundo con el cuarto, por lo que pueden unificarse [44, 45]. En el capítulo ??, después de haber hecho una revisión de los fundamentos de la TIL, TIE y TIM en los capítulos ?? y ??, llevaremos a cabo un análisis de dichos orientadores, tratando de esclarecer sus bases termodinámicas, y en algunos, sus condiciones de aplicabilidad y limitaciones.

³La exergía será definida en el capítulo ??.

En conclusión, los estudios sobre ecosistemas se centran en diferentes aspectos: biodiversidad, ciclos biogeoquímicos, interacciones entre especies, etc., pero se carece de una teoría unificadora. Digamos que se tiene un rompecabezas con ciertas regiones dispersas armadas, pero se ignora como armar las regiones entre sí. Existen esperanzas de que utilizando la termodinámica se pueda encontrar dicha teoría unificadora (se arme el rompecabezas), pero sus leyes (1° y 2° ley) sólo ponen restricciones a los procesos, es decir, establecen que no puede ocurrir, pero no pronostican que puede ocurrir. Por ello se han propuesto principios alternativos, como el PMAXPE, que aún no cuenta con fundamentos teóricos sólidos. La posible aplicación de la TIL, la TIE o la TIM pueden posiblemente ser una solución al problema, pero son formalismos con muchas restricciones, como veremos en los próximos dos capítulos.

Capítulo 1

Termodinámica de Procesos Irreversibles Lineal

En el presente capítulo presentaremos lo que se conoce como Termodinámica Irreversible Lineal (TIL), de amplia aceptación por los estudiosos [5, 6, 7, 8], mientras que en el próximo haremos lo propio con la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE), que busca tener mayores alcances que la anterior [9, 10]. También, en el próximo capítulo veremos la Termodinámica Irreversible Mesoscópica (TIM), que representa una extensión de la TIL al régimen mesoscópico [11, 12].

Comenzaré con una breve descripción de la Termodinámica Clásica, a veces llamada Termostática [46], la cual está limitada al estudio de sistemas en equilibrio termodinámico¹, pero representa la base para el estudio de sistemas fuera del equilibrio.

1.1. Termodinámica Clásica

La Termodinámica Clásica (TC) es una teoría fenomenológica restringida al estudio de sistemas en equilibrio, y su principal objetivo es encontrar relaciones entre variables macroscópicas (variables termodinámicas) [47]. Se dice que un sistema se encuentra en equilibrio cuando en él no pueden ocurrir cambios macroscópicos y espontáneos hacia otro estado

¹En adelante, equilibrio termodinámico será referido como equilibrio. El equilibrio termodinámico implica equilibrio químico, mecánico y térmico.

sin que ocurran cambios macroscópicos en el estado de sus alrededores [48]. Como esta definición puede incluir estados metaestables, una definición de equilibrio más correcta se obtiene desde un punto de vista microscópico, en términos de microestados². Un sistema se encuentra en equilibrio cuando está visitando el máximo número de microestados compatibles con el valor de las variables macroscópicas del sistema. En los sistemas biológicos, como son sistemas fuera del equilibrio, no es posible aplicar el formalismo de la TC directamente.

Los sistemas sujetos a estudio termodinámico representan porciones geométricas del universo con fronteras fijas o móviles, que pueden contener materia y energía, y se definen por las características de su frontera [47]. Si la frontera no permite el intercambio de materia y energía, se dice que el sistema es *aislado*; si solo permite el intercambio de energía, el sistema es *cerrado*; y si permite el intercambio de ambas, materia y energía, el sistema es *abierto* [17]. En el ámbito biológico, los sistemas de estudio comunes (células, organismos, comunidades y ecosistemas) son sistemas abiertos [4, 31], es decir, su frontera permite el intercambio de materia y energía con el exterior. Solo la biosfera puede ser considerada como un sistema cerrado.

La determinación del estado termodinámico (estado de equilibrio) de un sistema se establece por medio de un conjunto de variables macroscópicas llamadas *variables termodinámicas*, tales como volumen V , presión p , temperatura T , número de partículas de la componente química k presente N_k , etc., según el sistema en cuestión [47, 49]. La TC tiene como objetivo, ya mencionado mas arriba, buscar relaciones entre dichas variables.

Cuando en un sistema ocurren procesos de intercambio de calor, realización de trabajo y cambios en la composición química del sistema, se dice que el sistema cambia de estado, ya que el valor de las variables que lo caracterizan cambian [17]. Como cada proceso está asociado con un cambio de energía, de la conservación de la misma se establece la primera ley de la termodinámica, que para procesos infinitesimales toma la forma

$$dU = dQ + dW + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k, \quad (1.1)$$

donde dU representa la variación de energía interna del sistema, dQ su intercambio de calor con el exterior, dW el trabajo realizado por o sobre el sistema (definido positivo el primero,

²Un microestado representa un estado mecánico del sistema. Clásicamente, implica conocer posiciones y velocidades de todos sus constituyentes, cuánticamente implica conocer el valor de expectación de todos sus constituyentes.

y negativo el segundo), y $\sum_{k=1}^n \mu_k dN_k$ engloba cambios en los constituyentes químicos que lo conforman debido a reacciones químicas, intercambios entre fases e intercambios con los alrededores [50].

En general, la cantidad dW es una suma de las diferentes formas de trabajo, y cada término puede ser escrito como el producto de una variable termodinámica intensiva por una diferencia de una variable termodinámica extensiva, es decir, $dW = \sum_{j=1}^m X_j dY_j$, siendo X_j la variable intensiva (fuerza generalizada) y dY_j la diferencia de la variable extensiva Y_j (desplazamiento generalizado conjugado). Por otro lado, μ_k representa el potencial químico de la componente química k -ésima, y dN_k el cambio del número de partículas de la componente química correspondiente [46]. Hay que recalcar que dQ y dW dependen de la trayectoria que siga el proceso, es decir, Q y W no son variables de estado, mientras que U si lo es.

Cuando la transformación de estado ocurre de manera reversible, la segunda ley de la termodinámica establece que para procesos infinitesimales

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (1.2)$$

donde la variable S es conocida como *entropía* [47]. Un proceso reversible es aquel que su trayectoria ocurre entre estados de equilibrio infinitesimalmente [8, 47]. Sustituyendo (1.2) en (1.1) se tiene entonces que

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^m X_j dY_j + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k, \quad (1.3)$$

conocida como *relación de Gibbs*, y representa el punto de partida para extender la TC al estudio de los procesos irreversibles [5].

La segunda ley de la termodinámica también establece que para sistemas aislados, cualquier proceso que ocurra dentro de ellos está condicionado a que $\Delta S \geq 0$, siendo igual a cero sólo si el proceso es reversible [47], es decir, la segunda ley establece una diferencia entre los procesos reversibles y los procesos irreversibles introduciendo el cambio de *entropía* (ΔS). Los procesos irreversibles producen entropía, es decir $\Delta S > 0$, y su estudio está más allá del alcance de la TC [17]. Una consecuencia de lo anterior es que la entropía alcanza su valor máximo cuando el sistema llega al equilibrio.

La conexión entre el mundo macroscópico (fenomenológico) estudiado por la termodinámica, y el mundo microscópico estudiado por la mecánica cuántica (o clásica), lo lleva a cabo

la mecánica estadística, que define a la entropía como $S = k \ln \omega$, donde k es la constante de Boltzmann y ω es el número de microestados accesibles al sistema compatibles con el macroestado cuya entropía es S [17]. Bajo esta interpretación, el estado de máxima entropía (equilibrio) es el estado que tiene el mayor número de microestados, por lo que es el más probable, suponiendo que cada microestado tiene *a priori* igual probabilidad de ser visitado por el sistema.

Un rasgo característico de la TC, que surge a partir de la segunda ley de la termodinámica, es la de contar con funciones extremales, conocidas como *potenciales termodinámicos* [49], que alcanzan un máximo o un mínimo cuando el sistema llega al equilibrio. Algunos de ellos son las siguientes:

- i*) La energía interna U , que alcanza un mínimo en el equilibrio cuando las variables S , V y N son mantenidas fijas.
- ii*) La entropía S , que alcanza un máximo en el equilibrio cuando U , V y N son mantenidas fijas.
- iii*) La energía libre de Helmholtz $F = U - TS$, que alcanza un mínimo en el equilibrio cuando T , V y N son mantenidas fijas.
- iv*) La energía libre de Gibbs $G = U - TS + pV$, que alcanza un mínimo en el equilibrio cuando T , p y N son mantenidas fijas.
- v*) El potencial $\Psi = U - TS - \mu N$, que alcanza un mínimo en el equilibrio cuando T , V y μ son mantenidas fijas.

Otro rasgo de la TC es contar con el principio de *Le Chatelier-Braun*, el cual establece que si en un sistema en equilibrio ocurre una fluctuación que lo saca de él, el sistema responde de tal manera que busca regresar al estado de equilibrio. El estado de equilibrio es estable [17].

Por último, cabe decir que la TC está ampliamente fundamentada por la mecánica estadística de equilibrio, originada a partir de los trabajos de Boltzmann y Gibbs.

1.2. Termodinámica Irreversible Lineal (TIL)

La principal extensión de la TC al estudio de los procesos irreversibles es la llamada Termodinámica de Procesos Irreversibles Lineal (TIL), desarrollada a partir de dos enfoques, uno debido a Onsager y Kubo [53, 54, 55], basado en fluctuaciones, y otro debido a Meixner, Prigogine y colaboradores [5, 6, 7], basado en leyes de conservación. Comenzaré describiendo primero éste último por ser el más utilizado.

1.2.1. La TIL desde el punto de vista de Meixner-Prigogine

Postulado de equilibrio local

La TIL se construye al generalizar las leyes fundamentales de la TC (primera y segunda ley) al estudio de sistemas fuera del equilibrio basándose fundamentalmente en el postulado de *equilibrio local* [51, 52]. Por *equilibrio local* se entiende la posibilidad de establecer, en un sistema fuera del equilibrio, las mismas variables macroscópicas que caracterizan al sistema cuando está en equilibrio (p , T , μ_k , etc.), pero de manera local, así como también la validez local de las relaciones termodinámicas establecidas entre ellas, como la relación de Gibbs (1.3).

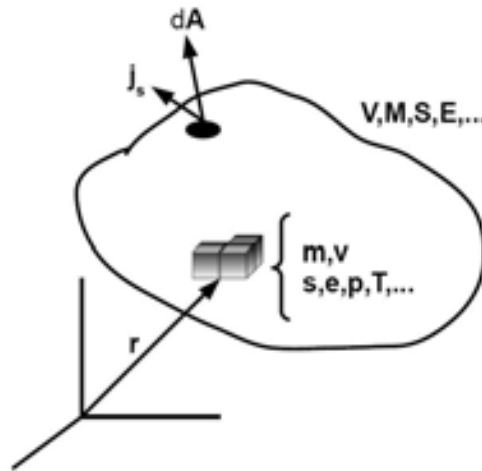


Figura 1.1: Representación del postulado de equilibrio local.

Para esclarecer lo anterior, consideremos un sistema macroscópico arbitrario caracterizado por cierto número de variables termodinámicas extensivas (V , S , U , \dots), e imaginemos que lo dividimos en un extenso número de pequeños elementos de volumen, como se ilustra en

la figura 1.1. Cada elemento de volumen debe contener un número considerable de partículas ($\sim 10^6 - 10^{10}$), de tal manera que siga siendo un sistema macroscópico apto para ser estudiado termodinámicamente. El postulado de equilibrio local implica que cada elemento de volumen, localizado en la posición \mathbf{r} , alcanza el equilibrio, por lo que es posible definir las variables termodinámicas de la TC en cada uno de ellos a un tiempo t dado, como presión $p(\mathbf{r}, t)$, temperatura $T(\mathbf{r}, t)$, potencial químico $\mu_k(\mathbf{r}, t)$, etc. Estos elementos de volumen deben variar ligeramente con la posición, tal que los valores de las variables termodinámicas en una región adyacente puedan diferir solo una pequeña cantidad, y en cada uno de ellos debe cumplirse la relación de Gibbs (1.3).

Expresando las variables extensivas (U, S, N_k, \dots), que representan a todo el sistema, por sus densidades locales (u, s, c_k , etc.), que representan a cada elemento de volumen, tenemos que la relación (1.3) para cada elemento de volumen es

$$T(\mathbf{r}, t) \frac{ds(\mathbf{r}, t)}{dt} = \frac{du(\mathbf{r}, t)}{dt} - \sum_{j=1}^m x_j(\mathbf{r}, t) \frac{dy_j(\mathbf{r}, t)}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k(\mathbf{r}, t) \frac{dc_k(\mathbf{r}, t)}{dt}, \quad (1.4)$$

donde x_j podría ser $p(\mathbf{r}, t)$ y y_j el volumen específico $v(\mathbf{r}, t) = 1/\rho(\mathbf{r}, t)$ (único caso que analizaremos), dependiendo del sistema particular en cuestión; $\mu_k(\mathbf{r}, t)$ representa el potencial químico de la k -ésima componente en el elemento de volumen \mathbf{r} y al tiempo t , y $c_k(\mathbf{r}, t)$ la concentración de la misma k -ésima componente en el mismo elemento de volumen y al mismo tiempo.

Obtención de la producción de entropía local

Para saber como cambia la densidad de entropía local³ para cada elemento de volumen, es necesario conocer en (1.4) como cambian las variables $u(\mathbf{r}, t)$, $\rho(\mathbf{r}, t)$ y $c_k(\mathbf{r}, t)$. El cambio de estas variables está determinado por las leyes de conservación de la masa y la energía, que pueden expresarse de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}, \\ \rho \frac{dc_k}{dt} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} \mathcal{J}_j \quad \text{y} \end{aligned} \quad (1.5)$$

³En adelante, las variables extensivas expresadas en términos de densidades locales serán llamadas sin estos atributos e identificadas con letras minúsculas, es decir, densidad de entropía local será referida simplemente como entropía y denotada por s .

$$\rho \frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k,$$

donde \mathbf{v} es la velocidad baricéntrica (velocidad del centro de masa del sistema), \mathbf{J}_k es el flujo de difusión de la componente química k con respecto al movimiento baricéntrico ($\mathbf{J}_k = \rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v})$), \mathcal{J}_j es la velocidad de la reacción química j y ν_{kj} es el coeficiente estequiométrico de la componente química k en la reacción j , que se define positivo cuando la componente k aparece como producto en la j -ésima reacción y negativo si aparece como reactante. \mathbf{J}_q es el flujo de calor, \mathbf{P} representa al tensor de presiones y \mathbf{F}_k representa a las fuerzas externas actuando sobre la componente química k [5]. El punto \cdot y los puntos $:$ indican producto escalar y doble producto escalar respectivamente, y

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla.$$

Además, es común dividir al tensor de presiones, para el caso de fluidos no-elásticos, en una parte escalar, la presión hidrostática p , y un tensor viscoso $\mathbf{\Pi}$:

$$\mathbf{P} = p\mathbf{U} + \mathbf{\Pi}, \quad (1.6)$$

donde \mathbf{U} es la matriz unitaria [5].

Sustituyendo las ecuaciones (1.5) en (1.4), utilizando (1.6), y suponiendo que la entropía s cumple con una ecuación de balance dada por

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma, \quad (1.7)$$

donde \mathbf{J}_s representa la diferencia entre el flujo total de entropía $\mathbf{J}_{s,tot}$ y el término convectivo $\rho s \mathbf{v}$ ($\mathbf{J}_s = \mathbf{J}_{s,tot} - \rho s \mathbf{v}$), mientras que σ representa la producción de entropía, se puede demostrar que σ toma la forma

$$\sigma = -\frac{\mathbf{J}_q}{T^2} \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left(T \nabla \frac{\mu_k}{T} - \mathbf{F}_k \right) - \frac{\mathbf{\Pi}}{T} : \nabla \mathbf{v} - \sum_{j=1}^r \frac{A_j}{T} \mathcal{J}_j, \quad (1.8)$$

que puede ser escrita esquemáticamente de la siguiente manera

$$\sigma = \sum_{i=1}^m X_i \cdot J_i, \quad (1.9)$$

donde X_i representa a las fuerzas termodinámicas⁴ ($-\nabla T/T^2$, $-\nabla(\mu_k/T)$, etc.), J_i representa a sus flujos termodinámicos conjugados (\mathbf{J}_q , \mathbf{J}_k , etc.), y se suponen la presencia de m fuerzas termodinámicas. En (1.8) A_j representa la afinidad química, que se define como $A_j = \sum_{k=1}^n \nu_{kj} \mu_k$, suponiendo que hay n componentes químicos involucrados [5].

⁴Aquí X_i tiene un significado distinto al de la ecuación (1.3).

Dependencia lineal entre flujos y fuerzas termodinámicas

Otro postulado de la TIL establece que los flujos termodinámicos pueden ser expresados en términos de las fuerzas termodinámicas de la siguiente manera

$$J_k = \sum_{j=1}^m L_{kj} X_j, \quad (1.10)$$

donde L_{kj} son los llamados coeficientes fenomenológicos o coeficientes de Onsager [53]. Algunas leyes fenomenológicas conocidas antes del desarrollo de la TIL son las siguientes:

(1) Ley de Fourier $\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T(\mathbf{x})$

(2) Ley de Fick $\mathbf{J}_k = -D_k \nabla c_k(\mathbf{x})$

(3) Ley de Ohm $I = \frac{\mathcal{V}}{R}$

donde κ representa a la conductividad térmica, D_k el coeficiente de difusión de la componente k , I la corriente eléctrica, \mathcal{V} el voltaje y $1/R$ es la conductividad eléctrica [17].

Por otro lado, cuando en un mismo sistema existen dos o más procesos irreversibles, ocurren efectos cruzados entre ellos, ya que cada flujo, en principio, es función lineal de todas las fuerzas, tal como establece (1.10). El efecto Soret, en el que un flujo de materia es causado por un gradiente de temperatura, y el efecto Dufour, donde un flujo de calor es causado por un gradiente de concentración, son ejemplos de efectos cruzados. Sin embargo, el *principio de Curie* establece que cuando en un sistema isotrópico ocurren varios procesos irreversibles, los efectos cruzados sólo pueden ocurrir entre procesos provocados por fuerzas de la misma magnitud tensorial [5, 6]. Por ejemplo, hay efectos cruzados entre el flujo de calor y el flujo de masa (efecto Soret y Dufour), ya que las fuerzas que los provocan son vectoriales, mientras que las reacciones químicas, que son provocadas por fuerzas escalares, no presentan efectos cruzados con los anteriores.

Bajo la ley fenomenológica lineal (1.10), la producción de entropía (1.9) toma la forma cuadrática siguiente

$$\sigma = \sum_{j,k=1}^m L_{jk} X_j X_k. \quad (1.11)$$

Relaciones de reciprocidad de Onsager

Por último, se demuestra dentro de la TIL un teorema que involucra a los coeficientes fenomenológicos [53, 54, 57]. Este teorema establece que dichos coeficientes cumplen con la siguiente relación de simetría

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (1.12)$$

que Onsager estableció basándose en principios de reversibilidad microscópica, y son conocidas como relaciones de reciprocidad de Onsager [53].

Un trabajo posterior de Casimir mostró la necesidad de algunos ajustes necesarios a las relaciones de simetría de Onsager mencionadas [56]. Estos ajustes tienen que ver con el hecho de que cuando las variables que describen al sistema en estudio son pares e impares, es decir, unas son invariantes ante cambios temporales y otras cambian de signo (como la velocidad), entonces las relaciones de reciprocidad de Onsager se comportan de manera antisimétrica, es decir

$$L_{ij} = -L_{ji}. \quad (1.13)$$

Con las consideraciones desarrolladas hasta aquí, es posible obtener sistemas de ecuaciones diferenciales cerradas (mismo número de ecuaciones e incógnitas) para casos específicos, que involucran transporte de masa, energía y momento. Dichas ecuaciones pueden ser resueltas si son conocidas las condiciones iniciales y de frontera del sistema en estudio, por lo que puede conocerse la evolución de las variables termodinámicas implicadas.

Producción de entropía global y resumen

Dado que la entropía S del sistema total es considerada una función aditiva, su cambio con respecto al tiempo puede expresarse de la siguiente manera

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}, \quad (1.14)$$

donde $d_e S/dt$ representa el intercambio de entropía del sistema con sus alrededores por unidad de tiempo, mientras que $d_i S/dt$ es la producción de entropía por unidad de tiempo debida a los procesos irreversibles internos [5, 7]. En este contexto, la segunda ley de la termodinámica implica que

$$\frac{d_i S}{dt} \geq 0. \quad (1.15)$$

Como la producción de entropía de todo el sistema puede ser expresada en función de la producción de entropía local (1.9), esto es

$$\mathcal{P} = \frac{d_i S}{dt} = \int \sigma dV \geq 0, \quad (1.16)$$

y dado que el volumen de integración es arbitrario, entonces σ debe ser una cantidad definida no-negativa, esto es

$$\sigma = \sum_{j,k=1}^m L_{jk} X_j X_k \geq 0,$$

lo que fija una serie de restricciones sobre los coeficientes fenomenológicos, ya que debe cumplirse que los elementos diagonales L_{ii} sean positivos y los elementos fuera de la diagonal cumplan la relación $L_{ii}L_{kk} \geq \frac{1}{4}(L_{ik} + L_{ki})^2$ [5].

En resumen, podemos decir que la TIL se sustenta en los siguientes puntos:

- i)* Postulado de equilibrio local.
- ii)* La densidad de entropía local s cumple una ecuación de balance.
- iii)* Validez de relaciones lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas.
- iv)* Cumplimiento de las relaciones de reciprocidad de Onsager.
- v)* La producción de entropía local σ es no-negativa (segunda ley de la termodinámica).

A grandes rasgos, lo anterior representa la formulación de la TIL debida a Meixner, Prigogine y colaboradores, que de aquí en adelante llamaremos formulación MP. Ahora voy a presentar la formulación debida a Onsager.

1.2.2. La TIL desde el punto de vista de Onsager

Producción de entropía

En esta versión de la TIL se obtienen las mismas relaciones anteriormente descritas en la formulación MP, pero a diferencia de ella, en esta versión no se utilizan leyes de conservación (al menos explícitamente). La teoría se construye a partir de las fluctuaciones inherentes de todo sistema.

De la mecánica estadística es conocido que las magnitudes físicas que caracterizan a un sistema macroscópico en equilibrio son, con una alta aproximación, iguales a sus valores

medios. Sin embargo, dichas magnitudes fluctúan [57]. Veamos entonces una formulación alternativa de la TIC tomando en cuenta dichas fluctuaciones.

Sea un sistema arbitrario con variables extensivas locales $A_1^0, A_2^0, \dots, A_n^0$ en el equilibrio, y A_1, A_2, \dots, A_n fuera del equilibrio. Caracterizando al sistema por las variaciones del estado de equilibrio en sus variables extensivas locales, esto es

$$\alpha_i = A_i - A_i^0, \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

la entropía de no-equilibrio local puede ser determinada por $s = s(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$, y cuando el sistema se encuentra en equilibrio por $s^{eq} = s(0, 0, \dots, 0)$.

Como las cantidades α_i son muy pequeñas, la entropía de no-equilibrio s puede ser expandida en serie de Taylor alrededor del estado de equilibrio $\alpha_i = 0$, quedándose hasta segundo orden en la expansión. Dado que la entropía en el estado de equilibrio es un máximo, entonces debe cumplirse que

$$\left. \frac{\partial s}{\partial \alpha_i} \right|_{eq} = 0, \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial^2 s}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right|_{eq} < 0, \quad (1.17)$$

por lo que el primer término de la serie de Taylor es cero, y entonces tenemos que

$$s - s^{eq} = \Delta s = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \left. \frac{\partial^2 s}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right|_{eq} \alpha_i \alpha_j = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n s_{ij} \alpha_i \alpha_j < 0, \quad (s_{ij} = s_{ji}), \quad (1.18)$$

donde claramente $s_{ij} = -\left. \frac{\partial^2 s}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right|_{eq}$.

Derivando la relación anterior con respecto al tiempo obtenemos la producción de entropía local, esto es

$$\frac{d(\Delta s)}{dt} = \sigma = - \sum_{i,j=1}^n s_{ij} \dot{\alpha}_i \alpha_j = \sum_{i=1}^n X_i \dot{\alpha}_i, \quad \text{con} \quad X_i = - \sum_{j=1}^n s_{ij} \alpha_j. \quad (1.19)$$

La expresión (1.19) es similar a la producción de entropía dada por (1.9), siendo $\dot{\alpha}_i$ el flujo termodinámico y X_i la fuerza termodinámica conjugada respectiva, es decir

$$J_i = \dot{\alpha}_i = \frac{d\alpha_i}{dt} \quad \text{y} \quad X_i = - \sum_{j=1}^n s_{ij} \alpha_j = \left(\frac{\partial(\Delta s)}{\partial \alpha_i} \right)_{\alpha_{j \neq i}}, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (1.20)$$

Relaciones lineales y relaciones de reciprocidad

Considerando ahora la existencia de relaciones lineales entre las fuerzas y los flujos termodinámicos, se tiene que

$$X_i = \sum_{j=1}^n R_{ij} \dot{\alpha}_j \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.21)$$

donde R_{ij} representa a los llamados coeficientes de Onsager. A diferencia de la formulación MP, en esta formulación es más común utilizar las relaciones lineales inversas, esto es, establecer a las fuerzas como función lineal de los flujos. Esto no tiene la mayor importancia si se puede demostrar que

$$\sum_{j=1}^n L_{ij}R_{jk} = \sum_{j=1}^n R_{ij}L_{jk} = \delta_{ik}, \quad (i, k = 1, 2, \dots, n).$$

Con las relaciones lineales (1.21) se puede expresar la producción de entropía (1.19) como sigue

$$\sigma = \sum_{i,j=1}^n R_{ij}\dot{\alpha}_i\dot{\alpha}_j, \quad (1.22)$$

y dado que es definida no-negativa por la segunda ley de la termodinámica, se establecen las mismas condiciones sobre los coeficientes fenomenológicos R_{ij} que sobre los coeficientes L_{ij} en la formulación MP, es decir, que los elementos diagonales sean positivos $R_{ii} > 0$, y los elementos no diagonales cumplen con la desigualdad $R_{ii}R_{jj} \geq \frac{1}{4}(R_{ij} + R_{ji})^2$.

Por último, los coeficientes fenomenológicos R_{ij} cumplen con la relación de simetría $R_{ij} = R_{ji}$, hecho demostrado por Onsager postulando que, para el caso en que las fluctuaciones (α_i) pares, por cuestiones de reversibilidad microscópica, debe cumplirse que

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_k(t+\tau)} = \overline{\alpha_i(t+\tau)\alpha_k(t)},$$

y lo mismo aplica para el caso de fluctuaciones impares. En el caso de que se combinen fluctuaciones pares e impares, el resultado es que $R_{ij} = -R_{ji}$ [56].

Función disipativa y formulación lagrangiana

De (1.21) también se sigue que las fuerzas termodinámicas X_i se pueden representar en forma de derivadas de una función disipativa Φ , es decir, $X_i = -\frac{\partial\Phi}{\partial\dot{\alpha}_i}$ [58], que es de la forma cuadrática respecto a los flujos $\dot{\alpha}_i$, y se construye con los coeficientes de Onsager de la siguiente manera

$$\Phi = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n R_{ij}\dot{\alpha}_i\dot{\alpha}_j. \quad (1.23)$$

Como de (1.18) $\Delta s = \Delta s(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$, entonces

$$\frac{d(\Delta s)}{dt} = \sigma = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial(\Delta s)}{\partial\alpha_i} \right)_{\alpha_j \neq i} \dot{\alpha}_i = \sum_{i=1}^n X_i \dot{\alpha}_i = - \sum_{i=1}^n \dot{\alpha}_i \frac{\partial\Phi}{\partial\dot{\alpha}_i},$$

donde se utilizó (1.20) y (1.23). Dado que Φ es una función homogénea cuadrática de $\dot{\alpha}_i$, por el teorema de Euler [47] se tiene que

$$\sigma = -2\Phi. \quad (1.24)$$

Como a medida que el sistema se acerca al estado de equilibrio la entropía s debe crecer tendiendo a un máximo, entonces $\sigma > 0$, por lo que $\Phi < 0$, y se imponen las mismas condiciones para los coeficientes R_{ij} anunciadas anteriormente. Los elementos diagonales deben ser positivos $R_{ii} > 0$ y los no diagonales deben cumplir con la relación $R_{ii}R_{jj} > \frac{1}{4}(R_{ij} + R_{ji})^2$.

Por otro lado, si en (1.21) sustituimos X_i por (1.20), se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones

$$\sum_{j=1}^n \left(R_{ij}\dot{\alpha}_j + s_{ij}\alpha_j \right) = 0, \quad (1.25)$$

que son conocidas como las ecuaciones dinámicas o cinéticas, e indican como el sistema evoluciona hasta llegar al equilibrio. Estas ecuaciones se pueden obtener a partir de una formulación lagrangiana definiendo a la lagrangiana como $\mathcal{L} = s$, donde s está dada por (1.18), pero estando el sistema sujeto a una fuerza disipativa (Ver apéndice ??) dada por $\frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_i}$, es decir, las ecuaciones de Lagrange a partir de las cuales se obtienen (1.25) son

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial s}{\partial \dot{\alpha}_i} \right) - \frac{\partial s}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (1.26)$$

La idea física detrás del anterior formalismo implica que la entropía s , en su ruta por alcanzar el equilibrio, sigue la “trayectoria más corta” en el espacio de las α 's, pero sujeta a un término disipativo dado por $\frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_i}$. Lo anterior es importante porque si se puede demostrar que la trayectoria más corta es la que produce mayor entropía, entonces esto da cierta luz para fundamentar el principio de máxima producción de entropía (PMAPE) que enunciamos en el capítulo ??, ya que dicho principio es muy utilizado para describir la evolución de los ecosistemas.

En los trabajos clásicos de Onsager [53, 59], se demuestra que la función

$$\varphi = \sigma + \Phi \quad (1.27)$$

es un máximo en la representación de los flujos $\dot{\alpha}$, es decir, la producción de entropía mas la función disipativa⁵ representan un extremo, y se puede demostrar que dicho extremo es un

⁵Aquí, a diferencia de los trabajos de Onsager, se definió la función disipativa con signo contrario, por lo que para Onsager la función extremal máxima es la producción de entropía menos su función de disipación.

máximo. Esta condición, junto con (1.24) muestra que la función máxima es

$$\varphi = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n R_{ij} \dot{\alpha}_i \dot{\alpha}_j,$$

que claramente se relaciona con la producción de entropía (1.22) establecida bajo la condición de linealidad entre flujos y fuerzas (1.21), por lo que podría ser otra línea exploratoria para tratar de fundamentar el PMAXPE. Cabe mencionar que para obtener el extremo de φ se requiere el cumplimiento de las relaciones recíprocas ($R_{ij} = R_{ji}$), y el hecho que los coeficientes R_{ij} sean independientes de los flujos $\frac{\partial R_{ij}}{\partial \dot{\alpha}_i} = 0$, por lo que su ámbito de aplicación está restringido a la TIL.

Hasta aquí el formalismo de la TIL debido a Onsager. A partir de él, también es posible obtener sistemas de ecuaciones diferenciales completas (mismo número de ecuaciones e incógnitas) para casos específicos, por lo que pueden ser resueltas conociendo las condiciones iniciales y de frontera del sistema en estudio.

La razón de incluir este formalismo alternativo al tradicional MP, se debe a que tiene una relación directa con el formalismo de TIM, se puede aplicar a la TIE, como veremos en el próximo capítulo, y representa una manera simple y natural de extender la TC a sistemas fuera del equilibrio. Además, puede servir para establecer un sustento teórico del PMAXPE.

1.3. Estados estacionarios de la TIL

Un caso muy importante dentro de la TIL son los llamados estados estacionarios, que son aquellos en los que las variables de estado del sistema no cambian con el tiempo, es decir, las fuerzas y los flujos termodinámicos se mantienen constantes. Esto implica que en (1.14) $dS/dt = 0$, es decir

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt}$$

o si tenemos en cuenta la ecuación de balance para la entropía s (1.7), entonces

$$\sigma = \nabla \cdot \mathbf{J}_s,$$

por lo que el sistema en cuestión es necesariamente abierto o cerrado, ya que la producción de entropía debe estar balanceada con el flujo de entropía hacia los alrededores.

La importancia de los estados estacionarios se debe a que cuando en un sistema se cumplen las siguientes condiciones: *i*) validez de las relaciones lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas, *ii*) validez de las relaciones de reciprocidad de Onsager, e *iii*) independencia de los coeficientes fenomenológicos L_{ij} de las fuerzas termodinámicas, la producción de entropía tiende a un mínimo si el sistema se mantiene bajo condiciones a la frontera constantes [7, 17]. Además, dicho mínimo es estable frente a perturbaciones, una propiedad que constituye la generalización del principio de *Le Chatelier-Braun* para estados de equilibrio [5, 6].

Principio de Mínima Producción de Entropía (PMPE)

Para probar que la producción de entropía es un mínimo bajo las condiciones arriba enunciadas, siguiendo la referencia [6], consideremos un sistema con n fuerzas termodinámicas independientes X_1, X_2, \dots, X_n donde m ($m < n$) de ellas se mantienen fijas. El valor extremo de la producción de entropía se encuentra entonces de la condición

$$\delta\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial X_i} \delta X_i = 0, \quad (i = m + 1, m + 2, \dots, n)$$

donde durante la variación todas las otras fuerzas se mantienen constantes. Entonces de (1.11) la variación con respecto a X_i es

$$\begin{aligned} \delta\sigma &= \sum_{j,k}^n L_{jk} \left(\frac{\partial X_j}{\partial X_i} X_k + X_j \frac{\partial X_k}{\partial X_i} \right) \delta X_i & (1.28) \\ &= \sum_{j,k}^n L_{jk} (\delta_{ij} X_k + X_j \delta_{ik}) \delta X_i \\ &= \sum_k^n L_{ik} X_k \delta X_i + \sum_j^n L_{ji} X_j \delta X_i \\ &= 2 \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \delta X_i = 2J_i \delta X_i = 0 \end{aligned}$$

para toda $i = m + 1, m + 2, \dots, n$, ya que los flujos que corresponden a las fuerzas que no se mantienen fijas se anulan (δX_i es arbitraria). Aquí se han utilizado las tres condiciones anunciadas anteriormente al final de la subsección anterior. Realizando una segunda variación

de (1.11) queda que

$$\begin{aligned}
 \delta^2\sigma &= 2 \sum_{j=1}^n L_{ij} \frac{\partial X_j}{\partial X_i} (\delta X_i)^2 + 2 \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \delta^2 X_i & (1.29) \\
 &= 2 \sum_{j=1}^n L_{ij} \delta_{ij} (\delta X_i)^2 + 2 J_i \delta^2 X_i \\
 &= 2 L_{ii} (\delta X_i)^2 \geq 0,
 \end{aligned}$$

donde se ha utilizado el hecho de que los coeficientes fenomenológicos diagonales son siempre positivos ($L_{ii} > 0$), y que $J_i = 0$ por ser un flujo correspondiente a una fuerza que no se mantiene fija. Por los resultados de (1.28) y (1.29) existe un mínimo, y con ello queda demostrado el llamado *principio de mínima producción de entropía* (PMPE). En la figura 1.2 se muestra una representación geométrica de dicho principio para el caso de un sistema sujeto a dos fuerzas termodinámicas, donde una es mantenida fija y la otra libre. El sistema tiene inicialmente un producción de entropía σ_1 y evoluciona hacia σ_2 al paso del tiempo, reduciendo su producción de entropía.

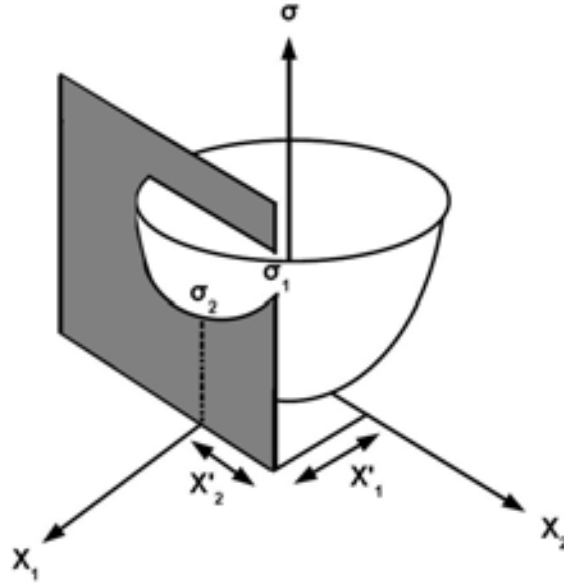


Figura 1.2: Representación geométrica del PMPE para el caso particular de un sistema sujeto a dos fuerzas, donde una de ellas (X_1) es mantenida fija y la otra (X_2) libre. Reproducido de [8].

En síntesis, el principio de mínima producción de entropía es válido si se cumplen las siguientes condiciones:

- 1) De todas las fuerzas que actúan sobre el sistema, cierto número de ellas se mantienen constantes y el resto son libres.
- 2) Se cumplen las relaciones lineales entre flujos y fuerzas ($J_i = \sum_{k=1}^f L_{ik} X_k$),
- 3) Los coeficientes de Onsager son independientes de las fuerzas termodinámicas ($\partial L_{ik} / \partial X_j = 0$), y
- 4) Se cumplen las relaciones de reciprocidad de Onsager ($L_{ik} = L_{ki}$).

Principio de *Le Chatelier-Braun* generalizado

Para probar ahora la generalización del principio de *Le Chatelier-Braun* a los estados de mínima producción de entropía, siguiendo la misma referencia [6], consideremos un sistema en un estado dado por las fuerzas X_i^0 ($i = 1, 2, \dots, n$), de las cuales X_j^0 ($j = m + 1, m + 2, \dots, n$) varían arbitrariamente. Aplicando una perturbación δX_j a cualquiera de las fuerzas libres se tiene que

$$X_j = X_j^0 + \delta X_j \quad (j = m + 1, m + 2, \dots, n)$$

y

$$X_k = X_k^0, \quad (k = 1, 2, \dots, m).$$

De acuerdo con (1.10) y para una j dada, se tiene que,

$$J_j = \sum_{i=1}^n L_{ji} X_i = J_j^0 + L_{jj} \delta X_j$$

y como X_j no es fija, por el PMPE $J_j^0 = 0$, por lo que

$$J_j = L_{jj} \delta X_j.$$

Multiplicando ambos lados de la relación anterior por δX_j , se tiene que

$$J_j \delta X_j = L_{jj} (\delta X_j)^2 > 0,$$

y dado que $L_{jj} > 0$, entonces

$$J_j \delta X_j > 0, \tag{1.30}$$

es decir, cada perturbación en una fuerza libre genera un flujo asociado que tiene el mismo signo que la perturbación. Dado que todo flujo positivo es originado por una fuerza conjugada

de signo negativo, entonces la perturbación tiende a ser eliminada. Lo anterior representa la generalización del principio de *Le Chatelier-Braun* para estados fuera del equilibrio con mínima producción de entropía, es decir, cuando el sistema se encuentra en el estado de mínima producción de entropía y es perturbado, surge un proceso que provoca el retorno del sistema a su estado de mínima producción de entropía.

Criterio de estabilidad

Una forma alternativa de mostrar que los estados con mínima producción de entropía son estables, es mostrando que la diferenciación de la producción de entropía con respecto al tiempo es siempre negativa, es decir, que la producción de entropía se comporta como una función de Lyapunov⁶, ya que la producción de entropía es no-negativa. La estabilidad de esta condición se debe al hecho de que al perturbar al sistema (provocando un aumento en la producción de entropía), éste responderá siempre reduciendo su producción de entropía, buscando un mínimo compatible con las constricciones impuestas.

Derivando entonces (1.19) con respecto al tiempo, y utilizando las relaciones lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas, así como el cumplimiento de las relaciones de reciprocidad de Onsager, se tiene que

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\Delta s}{dt} \right) = 2 \sum_{i=1}^n \dot{X}_i J_i. \quad (1.31)$$

Como de (1.20) $X_i = X_i(\alpha_j)$, entonces

$$\frac{dX_i}{dt} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial X_i}{\partial \alpha_j} \frac{d\alpha_j}{dt},$$

y de la misma relación (1.20) es fácil ver que

$$\frac{\partial X_i}{\partial \alpha_j} = -s_{ij},$$

por lo que con (1.31) se tiene que

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta s}{dt} \right) = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n s_{ij} \dot{\alpha}_i \dot{\alpha}_j < 0. \quad (1.32)$$

⁶Una función de Lyapunov se define como aquella función que cumple con el hecho que $L(\delta X_k) > 0$ y $\frac{dL(\delta X_k)}{dt} < 0$ [17].

La condición de que sea definida negativa se debe al hecho que la forma cuadrática es siempre positiva, ya que la matriz s_{ij} es definida positiva por las ecuaciones (1.17) y (1.18).

La importancia del PMPE, del principio de *Le Chatelier-Braun*, y del Criterio de estabilidad, radica en que permiten conocer la evolución y estabilidad de los sistemas que cumplen sus condiciones de aplicabilidad.

Criterio Evolutivo

En el caso de que un sistema no cumpla con las relaciones lineales entre flujos y fuerzas, o con las relaciones de reciprocidad de Onsager, deja de ser válido el PMPE, el principio de Le Chatelier-Braun generalizado y el criterio de estabilidad. No obstante, existe una demostración de que la producción de entropía cumple con la siguiente desigualdad

$$d_X \mathcal{P} \leq 0, \tag{1.33}$$

donde $d_X \mathcal{P}$ significa que la producción de entropía total (1.16) es derivada con respecto a las fuerzas termodinámicas [60]. La validez de este criterio está sujeto sólo a que el sistema se mantenga con condiciones a la frontera constantes, y se cumplan las condiciones de equilibrio local [17]. La aplicación de este principio en el estudio de ecosistemas fue mencionada en el capítulo anterior.

A grandes rasgos, lo descrito en este capítulo representa la formulación de la TIL, que cuenta con una amplia fundamentación microscópica en los principios generales de la mecánica estadística de no-equilibrio y la teoría cinética de gases diluidos [5]. Por otro lado, ha sido probada de manera experimental, y cuenta con muchas aplicaciones en distintos ámbitos, transporte de calor, transporte de masa, reacciones químicas, etc.

La TIL también se utiliza en el estudio de procesos que ocurren en sistemas biológicos, principalmente en sistemas celulares [8]. Su aplicación en ecosistemas es controvertida, ya que se considera que estos sistemas se encuentran lejos del equilibrio, por lo que no cumplen con la hipótesis de equilibrio local [61]. Esto no es claro, al menos para nosotros, por lo que creemos prudente su aplicación en la medida que los resultados experimentales apoyen la hipótesis.

El éxito de la TIL radica en que [21]:

- i)* Las relaciones lineales entre flujos y fuerzas (1.10) permiten resolver un sistema de ecuaciones para la transferencia de masa, momento y energía, ya que con ellas el número de ecuaciones es igual al número de incógnitas.
- ii)* Permite describir efectos cruzados entre distintos procesos disipativos (por medio de los coeficientes L_{ik} fuera de la diagonal).
- iii)* Se obtiene información sobre los coeficientes de Onsager, ya que la producción de entropía es una forma cuadrática definida positiva, y se deben cumplir las relaciones recíprocas $L_{ik} = L_{ki}$ o $L_{ij} = -L_{ji}$.
- iv)* Cantidades como la producción de entropía σ , que tienen valores extremos en estados de no-equilibrio, también proporcionan información adicional sobre el sistema.

Capítulo 2

Extensiones a la Termodinámica Irreversible Lineal

No obstante la amplia riqueza de fenómenos que pueden ser estudiados por la Termodinámica de Procesos Irreversibles Lineal (TIL), presenta varias limitaciones [62]. Cierta número de fenómenos no cumplen con alguno o varios de sus postulados, principalmente con el cumplimiento de las relaciones lineales entre flujos y fuerzas, por lo que existen intentos de formular una teoría más amplia que sea capaz de incluirlos. Dos formulaciones al respecto que aquí analizaremos son la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) y la Termodinámica Irreversible Mesoscópica (TIM).

2.1. Termodinámica Irreversible Extendida

2.1.1. Formulación tradicional

Aspectos generales

El principal objetivo de la TIE es establecer una teoría con mayores alcances que la TIL, por lo que no está sujeta a la hipótesis de equilibrio local¹. La TIE busca describir fenómenos a escalas de tiempo comparables a los tiempos de relajación de los flujos termodinámicos [9, 10]. Por ejemplo, las relaciones lineales, tales como la Ley de Fourier o la Ley de Fick,

¹En el capítulo 1 se realizó una descripción sobre lo que consiste dicha hipótesis.

establecidas dentro de la TIL, describen fenómenos a tiempos infinitos, es decir, después de que ha transcurrido el tiempo de respuesta del sistema ante la fuerza termodinámica impuesta. La TIE busca entender procesos que ocurren durante dicho tiempo de respuesta, fenómenos que presentan inercia.

Para su construcción, la TIE postula que además de las variables termodinámicas que utiliza la TIL para definir un sistema (u, v, c_k) , son necesarias otras variables extras, tales como los flujos termodinámicos. La inspiración de que los flujos termodinámicos sean utilizados como variables extras surge de la Teoría Cinética [52]. Otros estudios toman como variables extras derivadas temporales de las variables u, v, c_k , esto es $\dot{u}, \dot{v}, \dot{c}_k$, donde u es la densidad de energía interna, v el volumen específico, y c_k la concentración de la componente química k [63, 64].

Con esta visión, una generalización de la ecuación de Gibbs (1.4) es requerida para expresar la dependencia de la densidad de entropía local generalizada² s con respecto a las variables tradicionales y nuevas. De lo visto en el capítulo anterior, es necesario recalcar que la ecuación de Gibbs sólo es válida en sistemas en equilibrio o en equilibrio local. Por ello, una generalización de la misma a sistemas donde no se cumplen dichos requisitos trae como consecuencia problemas al definir las variables termodinámicas. En otras palabras, temperatura, presión, entropía y demás variables que se definen bajo este formalismo no se corresponden con las mismas variables de la TIL, excepto en casos límite. Para distinguirlas, serán referidas como variables generalizadas.

Siguiendo la versión de la TIE que toma como variables extras a los flujos termodinámicos [9, 10], la entropía generalizada s dependerá no solo de las variables clásicas conservadas u, v y c_k , sino también del flujo de calor \mathbf{J}_q cuando hay gradientes de temperatura, del flujo de masa \mathbf{J}_k cuando hay gradientes de concentración, del tensor de presiones \mathbf{P} cuando hay gradientes de velocidad, y de la velocidad de las reacciones \mathcal{J}_j cuando ocurren reacciones químicas. Por tanto, la entropía generalizada tiene una dependencia dada por $s = s(u, v, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, \mathbf{P}, \mathcal{J}_j)$.

Utilizando (1.6) para separar el tensor de presiones \mathbf{P} en su parte escalar p y su parte viscosa $\mathbf{\Pi}$, y separando a su vez el tensor viscoso $\mathbf{\Pi}$ en dos partes, esto es

$$\mathbf{\Pi} = p^\nu \mathbf{U} + \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \quad (2.1)$$

²En adelante, será referida simplemente como entropía generalizada.

donde \mathbf{U} es el tensor identidad, $p^\nu = \frac{1}{3} \text{Tr } \mathbf{\Pi}$, y $\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu$ es el tensor de presión viscosa sin traza, tenemos entonces que la entropía generalizada tendrá ahora una dependencia dada por $s = s(u, v, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j)$, donde el superíndice ν sólo hace referencia a que son términos referidos a la viscosidad.

Por otro lado, se postula que s posee (en analogía con la TIL) las siguientes propiedades: *i)* es una cantidad aditiva, *ii)* es una función cóncava de todo el conjunto de variables independientes, es decir, es una función que está siempre por debajo del conjunto de sus líneas tangentes, y *iii)* su tasa de producción es localmente siempre positiva.

Generalización de la ecuación de Gibbs

En forma diferencial, la entropía generalizada toma la forma

$$\begin{aligned}
ds = & \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j} du + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j} dv + \\
& \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial s}{\partial c_k} \right)_{u, v, c_{k'}, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j} dc_k + \left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{J}_q} \right)_{u, v, c_k, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j} \cdot d\mathbf{J}_q + \\
& \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{J}_k} \right)_{u, v, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_{k'}, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j} \cdot d\mathbf{J}_k + \left(\frac{\partial s}{\partial p^\nu} \right)_{u, v, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j} dp^\nu + \\
& \left(\frac{\partial s}{\partial \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu} \right)_{u, v, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \mathcal{J}_j} : d\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial s}{\partial \mathcal{J}_j} \right)_{u, v, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_{j'}} d\mathcal{J}_j, \quad (2.2)
\end{aligned}$$

donde el punto \cdot indica producto escalar y los dos puntos $:$ indican doble producto escalar.

En analogía con la Termodinámica Clásica (TC), se pueden definir la temperatura generalizada θ , la presión generalizada π , y el potencial químico generalizado $\tilde{\mu}_k$ como sigue:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_{v, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j} &= \theta^{-1}(u, v, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j) \\
\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{u, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j} &= \theta^{-1}\pi(u, v, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j) \\
\left(\frac{\partial s}{\partial c_k} \right)_{u, v, c_{k'}, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j} &= -\theta^{-1}\tilde{\mu}_k(u, v, c_k, \mathbf{J}_q, \mathbf{J}_k, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \mathcal{J}_j), \quad (2.3)
\end{aligned}$$

y de la misma manera se pueden definir las otras parciales en (2.2) como

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{J}_q}\right)_{u,v,c_k,\mathbf{J}_k,p^\nu,\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu,\mathcal{J}_j} &= -\theta^{-1}v\alpha_q(u,v,c_k,\mathbf{J}_q,\mathbf{J}_k,p^\nu,\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu,\mathcal{J}_j), \\
\left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{J}_k}\right)_{u,v,c_k,\mathbf{J}_q,\mathbf{J}_k,p^\nu,\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu,\mathcal{J}_j} &= -\theta^{-1}v\alpha_k(u,v,c_k,\mathbf{J}_q,\mathbf{J}_k,p^\nu,\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu,\mathcal{J}_j), \\
\left(\frac{\partial s}{\partial p^\nu}\right)_{u,v,c_k,\mathbf{J}_q,\mathbf{J}_k,\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu,\mathcal{J}_j} &= -\theta^{-1}v\alpha_0(u,v,c_k,\mathbf{J}_q,\mathbf{J}_k,p^\nu,\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu,\mathcal{J}_j), \\
\left(\frac{\partial s}{\partial \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu}\right)_{u,v,c_k,\mathbf{J}_q,\mathbf{J}_k,p^\nu,\mathcal{J}_j} &= -\theta^{-1}v\overset{\circ}{\alpha}_{\mathbf{P}}(u,v,c_k,\mathbf{J}_q,\mathbf{J}_k,p^\nu,\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu,\mathcal{J}_j), \quad y \\
\left(\frac{\partial s}{\partial \mathcal{J}_j}\right)_{u,v,c_k,\mathbf{J}_q,\mathbf{J}_k,p^\nu,\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu,\mathcal{J}_j} &= -\theta^{-1}v\alpha_j(u,v,c_k,\mathbf{J}_q,\mathbf{J}_k,p^\nu,\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu,\mathcal{J}_j), \quad (2.4)
\end{aligned}$$

donde α_q y α_k son vectores, α_0 y α_j son escalares, y $\overset{\circ}{\alpha}_{\mathbf{P}}$ es un tensor sin traza; siendo todas funciones intensivas. La utilización de v dentro de las definiciones (2.4) es por comodidad, ya que permite ventajas al obtener la ecuación de balance para s . Introduciendo (2.3) y (2.4) en (2.2), tenemos que

$$\begin{aligned}
ds = \theta^{-1}du + \theta^{-1}\pi dv - \sum_{k=1}^n \theta^{-1}\tilde{\mu}_k dc_k - \theta^{-1}v\alpha_0 dp^\nu - \theta^{-1}v\alpha_q \cdot d\mathbf{J}_q - \\
\sum_{k=1}^n \theta^{-1}v\alpha_k \cdot d\mathbf{J}_k - \theta^{-1}v\overset{\circ}{\alpha}_2: d\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu - \sum_{j=1}^r \theta^{-1}v\alpha_j d\mathcal{J}_j, \quad (2.5)
\end{aligned}$$

la cual representa la generalización de la ecuación Gibbs (1.4).

Por simplicidad, a primera aproximación, se asume que las ecuaciones de estado (2.3) y (2.4) no contienen términos no-lineales en los flujos, por lo que $\alpha_q = \alpha_{q0}\mathbf{J}_q$, $\alpha_k = \alpha_{k0}\mathbf{J}_k$, $\alpha_0 = \alpha_{00}p^\nu$, $\overset{\circ}{\alpha}_{\mathbf{P}} = \alpha_{\mathbf{P}0}\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu$, y $\alpha_j = \alpha_{j0}\mathcal{J}_j$, donde α_{q0} , α_{k0} , α_{00} , $\alpha_{\mathbf{P}0}$ y α_{j0} son funciones escalares de u , v y c_k ($k = 1, 2, \dots, n$). Al mismo orden de aproximación, $\theta^{-1} = \theta^{-1}(u, v, c_k) = T^{-1}(u, v, c_k)$, $\pi = \pi(u, v, c_k) = p(u, v, c_k)$ y $\tilde{\mu}_k = \tilde{\mu}_k(u, v, c_k) = \mu_k(u, v, c_k)$, donde T , p y μ_k son la temperatura, presión y potencial químico de equilibrio local, respectivamente. Con las anteriores aproximaciones, se tiene que (2.5) toma la forma siguiente

$$\begin{aligned}
ds = T^{-1}du + T^{-1}pdv - \sum_{k=1}^n T^{-1}\mu_k dc_k - T^{-1}v\alpha_{00}p^\nu dp^\nu - T^{-1}v\alpha_{q0}\mathbf{J}_q \cdot d\mathbf{J}_q - \\
\sum_{k=1}^n T^{-1}v\alpha_{k0}\mathbf{J}_k \cdot d\mathbf{J}_k - T^{-1}v\alpha_{\mathbf{P}0}\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu: d\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu - \sum_{j=1}^r T^{-1}v\alpha_{j0}\mathcal{J}_j d\mathcal{J}_j. \quad (2.6)
\end{aligned}$$

Obteniendo de (2.6) el cambio de la entropía generalizada con respecto al tiempo, es decir ds/dt , y utilizando las ecuaciones de balance (1.5) para la masa y la energía, se obtiene

que

$$\begin{aligned}
\rho \frac{ds}{dt} &= -T^{-1} \nabla \cdot \mathbf{J}_q + T^{-1} \sum_{k=1}^n \mu_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k + T^{-1} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k - T^{-1} p^\nu \nabla \cdot \mathbf{v} - \\
T^{-1} \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu : \overset{\circ}{\mathbf{V}} - T^{-1} \sum_{j=1}^r A_j \mathcal{J}_j - T^{-1} \alpha_{00} p^\nu \frac{dp^\nu}{dt} &- T^{-1} \alpha_{q0} \mathbf{J}_q \cdot \frac{d\mathbf{J}_q}{dt} - T^{-1} \sum_{k=1}^n \alpha_{k0} \mathbf{J}_k \cdot \frac{d\mathbf{J}_k}{dt} - \\
T^{-1} \alpha_{\mathbf{P}0} \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu : \frac{d\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu}{dt} &- T^{-1} \sum_{j=1}^r \alpha_{j0} \mathcal{J}_j \frac{d\mathcal{J}_j}{dt}, \tag{2.7}
\end{aligned}$$

donde se utilizó el hecho que $\nabla \mathbf{v} = \mathbf{V} = \frac{1}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{U} + \overset{\circ}{\mathbf{V}}$, con $\overset{\circ}{\mathbf{V}}$ como el tensor del gradiente de velocidades sin traza, y que $\rho = 1/v$.

Generalización de la Producción de Entropía local

Relacionando (2.7) con la forma general de una ecuación de balance para la entropía generalizada

$$\rho \dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma^s, \tag{2.8}$$

y haciendo algunas manipulaciones algebraicas, tenemos que la producción de entropía generalizada³ σ^s toma la forma siguiente

$$\begin{aligned}
\sigma^s &= -\mathbf{J}_q \cdot \left[T^{-2} \nabla T + T^{-1} \alpha_{q0} \frac{d\mathbf{J}_q}{dt} \right] - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left[\nabla (T^{-1} \mu_k) - T^{-1} \mathbf{F}_k + T^{-1} \alpha_{k0} \frac{d\mathbf{J}_k}{dt} \right] - \\
p^\nu \left[T^{-1} \nabla \cdot \mathbf{v} + T^{-1} \alpha_{00} \frac{dp^\nu}{dt} \right] &- \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu : \left[T^{-1} \overset{\circ}{\mathbf{V}} + T^{-1} \alpha_{\mathbf{P}0} \frac{d\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu}{dt} \right] - \\
\sum_{j=1}^r \mathcal{J}_j \left[T^{-1} A_j + T^{-1} \alpha_{j0} \frac{d\mathcal{J}_j}{dt} \right], & \tag{2.9}
\end{aligned}$$

que claramente tiene la forma

$$\sigma^s = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k + p^\nu X_0 + \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu : \overset{\circ}{\mathbf{X}}_{\mathbf{P}} + \sum_{j=1}^r \mathcal{J}_j X_j, \tag{2.10}$$

consistente en una suma de productos entre los flujos termodinámicos (\mathbf{J}_q , \mathbf{J}_k , p^ν , $\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu$, \mathcal{J}_j) con sus fuerzas termodinámicas correspondientes (\mathbf{X}_q , \mathbf{X}_k , X_0 , $\overset{\circ}{\mathbf{X}}_{\mathbf{P}}$ y X_j), que bienen dadas por

$$\mathbf{X}_q = -T^{-2} \nabla T - T^{-1} \alpha_{q0} \frac{d\mathbf{J}_q}{dt}, \quad \mathbf{X}_k = -\nabla \cdot (T^{-1} \mu_k) + T^{-1} \mathbf{F}_k - T^{-1} \alpha_{k0} \frac{d\mathbf{J}_k}{dt}, \tag{2.11}$$

³En adelante, producción de entropía.

$$X_0 = -T^{-1} \nabla \cdot \mathbf{v} - T^{-1} \alpha_{00} \frac{dp^\nu}{dt}, \quad X_j = -T^{-1} A_j - T^{-1} \alpha_{j0} \frac{d\mathcal{J}_j}{dt}, \quad y$$

$$\overset{\circ}{\mathbf{X}}_{\mathbf{P}} = -T^{-1} \overset{\circ}{\mathbf{V}} - T^{-1} \alpha_{\mathbf{P}0} \frac{d\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu}{dt}.$$

Podemos ver que la expresión (2.9) tiene forma similar a la producción de entropía de la TIL (1.8), pero a diferencia de ésta, las fuerzas termodinámicas contienen términos adicionales dependientes del tiempo. Cuando dichos términos tienden a cero (a tiempos largos), (2.9) converge a (1.8).

A partir de aquí, el formalismo de la TIE es muy similar al de la TIL visto en el capítulo anterior. De forma esquemática, se escribe la producción de entropía (2.9) de forma

$$\sigma^s = \sum_{i=1}^m X_i \cdot J_i,$$

y se supone, a primera aproximación, la validez de relaciones lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas

$$J_i = \sum_{j=1}^m \mathcal{L}_{ij} X_j,$$

por lo que la producción de entropía toma la forma

$$\sigma^s = \sum_{i,j=1}^m \mathcal{L}_{ij} X_i X_j,$$

y dado que es definida no-negativa, los coeficientes \mathcal{L}_{ij} deben cumplir con que $\mathcal{L}_{ii} > 0$ y $\mathcal{L}_{ii} \mathcal{L}_{kk} > \frac{1}{4} (\mathcal{L}_{ik} + \mathcal{L}_{ki})^2$. Por otro lado, existe evidencia de que se siguen cumpliendo las relaciones de reciprocidad entre los coeficientes \mathcal{L}_{ij} [9, 10], esto es, que $\mathcal{L}_{ij} = \mathcal{L}_{ji}$ en el caso de variables pares ó impares, y $\mathcal{L}_{ij} = -\mathcal{L}_{ji}$ en el caso de variables pares e impares mezcladas. Esto no tiene una demostración sólida como la que existe dentro de la TIL.

Ecuaciones evolutivas para los flujos de un caso particular

En lo sucesivo, restringiremos el análisis a un sistema con solo una componente química, sin fuerzas externas actuando sobre ella ($\mathbf{F}_k = 0$), y donde no ocurren reacciones químicas ni flujos de masa. La finalidad es simplificar el procedimiento y ejemplificar la aplicación del formalismo a un caso particular, sin entrar en muchas complicaciones.

Para obtener ecuaciones de evolución para los flujos termodinámicos compatibles con la positividad de la producción de entropía $\sigma^s \geq 0$, siguiendo en parte las referencias [9, 10],

se expresa a las fuerzas \mathbf{X}_q, X_0 , y $\overset{\circ}{\mathbf{X}}_{\mathbf{P}}$ como funciones lineales de los flujos, esto es

$$\mathbf{X}_q = \mathcal{L}_{qq}\mathbf{J}_q, \quad X_0 = \mathcal{L}_{00}p^\nu, \quad \text{y} \quad \overset{\circ}{\mathbf{X}}_{\mathbf{P}} = \mathcal{L}_{\mathbf{P}\mathbf{P}}\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \quad (2.12)$$

donde los coeficientes \mathcal{L}_{qq} , \mathcal{L}_{00} y $\mathcal{L}_{\mathbf{P}\mathbf{P}}$ pueden depender de u , v y c_k ($k = 1, 2, \dots, n$) pero no de los flujos. Como las fuerzas son de distinto caracter tensorial, consideramos que no existen efectos cruzados entre ellas. La producción de entropía toma entonces la forma

$$\sigma^s = \mathcal{L}_{qq}\mathbf{J}_q \cdot \mathbf{J}_q + \mathcal{L}_{00}p^\nu p^\nu + \mathcal{L}_{\mathbf{P}\mathbf{P}}\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu : \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \quad (2.13)$$

y como $\sigma^s \geq 0$, tenemos por consiguiente que los coeficientes \mathcal{L}_{qq} , \mathcal{L}_{00} y $\mathcal{L}_{\mathbf{P}\mathbf{P}}$ deben ser todos positivos.

Sustituyendo (2.11) en (2.12), se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones evolutivas

$$\begin{aligned} \nabla T^{-1} - T^{-1}\alpha_{q0}\dot{\mathbf{J}}_q &= \mathcal{L}_{qq}\mathbf{J}_q, \\ -T^{-1}\nabla \cdot \mathbf{v} - T^{-1}\alpha_{00}\dot{p}^\nu &= \mathcal{L}_{00}p^\nu, \quad \text{y} \\ -T^{-1}\overset{\circ}{\mathbf{V}} - T^{-1}\alpha_{\mathbf{P}0}(\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu) \cdot &= \mathcal{L}_{\mathbf{P}\mathbf{P}}\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde varios coeficientes pueden ser identificados sobre fundamentos físicos, por ejemplo, asumiendo una situación caracterizada por un flujo estacionario, es decir, despreciando las derivadas temporales, las ecuaciones (2.14) se reducen a

$$\nabla T^{-1} = \mathcal{L}_{qq}\mathbf{J}_q, \quad -T^{-1}\nabla \cdot \mathbf{v} = \mathcal{L}_{00}p^\nu, \quad \text{y} \quad -T^{-1}\overset{\circ}{\mathbf{V}} = \mathcal{L}_{\mathbf{P}\mathbf{P}}\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \quad (2.15)$$

que comparando con las leyes usuales de Fourier y Newton-Stokes

$$\mathbf{J}_q = -\kappa\nabla T, \quad p^\nu = -\zeta\nabla \cdot \mathbf{v}, \quad \text{y} \quad \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu = -2\eta\overset{\circ}{\mathbf{V}}, \quad (2.16)$$

se tiene que $\mathcal{L}_{qq} = (\kappa T^2)^{-1}$, $\mathcal{L}_{00} = (\zeta T)^{-1}$, y $\mathcal{L}_{\mathbf{P}\mathbf{P}} = (2\eta T)^{-1}$, con κ , ζ , y η como la conductividad, la viscosidad volumétrica y la viscosidad cortante, respectivamente. Sustituyendo estos valores de las \mathcal{L} 's en (2.14), se tiene que

$$\begin{aligned} \nabla T^{-1} - T^{-1}\alpha_{q0}\dot{\mathbf{J}}_q &= (\kappa T^2)^{-1}\mathbf{J}_q, \\ -T^{-1}\nabla \cdot \mathbf{v} - T^{-1}\alpha_{00}\dot{p}^\nu &= (\zeta T)^{-1}p^\nu, \quad \text{y} \\ -T^{-1}\overset{\circ}{\mathbf{V}} - T^{-1}\alpha_{\mathbf{P}0}(\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu) \cdot &= (2\eta T)^{-1}\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu, \end{aligned} \quad (2.17)$$

ecuaciones que pueden ser relacionadas con las ecuaciones empíricas de Maxwell-Cattaneo⁴ siguientes

$$\begin{aligned}\tau_1 \dot{\mathbf{J}}_q + \mathbf{J}_q &= -\kappa \nabla T, \\ \tau_0 \dot{p}^\nu + p^\nu &= -\zeta \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad \text{y} \\ \tau_2 (\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu)^\cdot + \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu &= -2\eta \overset{\circ}{\mathbf{V}},\end{aligned}\tag{2.18}$$

donde τ_1 , τ_0 , y τ_2 son los tiempos de relajación de los flujos respectivos. De las ecuaciones (2.17) y (2.18) se puede identificar que $\alpha_{q0} = \tau_1(\kappa T)^{-1}$, $\alpha_{00} = \tau_0 \zeta^{-1}$, y $\alpha_{\mathbf{P}0} = \tau_2(2\eta)^{-1}$. En términos de los coeficientes κ , ζ , y η , y de los tiempos de relajación τ_1 , τ_0 , y τ_2 , las ecuaciones de evolución (2.14) toman entonces la forma siguiente

$$\begin{aligned}\tau_1 \dot{\mathbf{J}}_q &= -(\mathbf{J}_q + \kappa \nabla T), \\ \tau_0 \dot{p}^\nu &= -(p^\nu + \zeta \nabla \cdot \mathbf{v}), \quad \text{y} \\ \tau_2 (\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu)^\cdot &= -(\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu + 2\eta \overset{\circ}{\mathbf{V}}),\end{aligned}\tag{2.19}$$

y pueden ser resueltas conociendo las condiciones iniciales y de frontera, así como el valor de todos los coeficientes involucrados (τ_0 , τ_1 , τ_2 , κ , ζ y η). Los coeficientes κ , ζ y η se pueden obtener a partir de modelos microscópicos utilizando la mecánica estadística o la teoría cinética, mientras que se desconoce como obtener los tiempos de relajación (τ_0 , τ_1 , τ_2). No obstante, si dichos tiempos se pueden determinar experimentalmente, resolviendo el sistema de ecuaciones (2.19), se puede conocer la evolución de las variables termodinámicas involucradas.

Con todo lo anterior, tenemos que dentro de la aproximación lineal, y para el caso particular estudiado, la ecuación (2.6) toma la siguiente forma

$$ds = T^{-1} du + pT^{-1} dv - \frac{\tau_1}{\rho \lambda T^2} \mathbf{J}_q \cdot d\mathbf{J}_q - \frac{\tau_0}{\rho \zeta T} p^\nu dp^\nu - \frac{\tau_2}{2\rho \eta T} \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu : d\overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu,\tag{2.20}$$

que puede ser expresada en forma integral como

$$s(u, v, \mathbf{J}_q, p^\nu, \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu) = s_{eq}(u, v) - \frac{v\tau_1}{2\lambda T^2} \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{J}_q - \frac{v\tau_0}{2\zeta T} (p^\nu)^2 - \frac{v\tau_2}{4\eta T} \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu : \overset{\circ}{\mathbf{P}}^\nu,\tag{2.21}$$

donde $s_{eq}(u, v)$ es la entropía en equilibrio. Dicha ecuación representa a la entropía generaliza, y su valor es menor a la entropía en equilibrio, lo que concuerda con el hecho de que la entropía en equilibrio es máxima.

⁴Ecuaciones empíricas conocidas desde el siglo XIX.

Recapitulación

A *grosso modo* lo anterior representa el formalismo tradicional de la TIE, desarrollado aquí hasta primera aproximación, y al final, para un caso particular. La TIE ha sido aplicada con cierto éxito a algunos fenómenos que se escapan al alcance de la TIL, tales como difusión en polímeros, calentamiento de sólidos por láser pulsados, dispersión de luz en gases, y otros [9].

A manera de recapitulación, la TIE se basa en los siguientes puntos:

- i)* La entropía generalizada conserva las mismas propiedades de la entropía en equilibrio, pero depende, además de las variables tradicionales, de los flujos termodinámicos.
- ii)* La entropía generalizada cumple con una ecuación de conservación.
- iii)* El término de producción de entropía es definido no-negativo.
- iv)* A primera aproximación, se postula el cumplimiento de relaciones lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas generalizadas.

Cabe aclarar que la TIE no cuenta con un fundamento sólido en mecánica estadística de no-equilibrio o en la teoría cinética, es decir, no es una teoría acabada. Por ello, muchas de las aplicaciones y conclusiones que se obtienen a partir de ella están sujetas a discusión. Utilizando un algoritmo basado en teoría de la información se pueden obtener ecuaciones del tipo (2.20), como se puede ver en el apéndice ??.

Problemas de la TIE

Entre los problemas que presenta la TIE podemos mencionar los siguientes:

- i)* Las variables termodinámicas definidas dentro de este formalismo no se corresponden con las mismas variables termodinámicas de la TIL o la TC. La entropía generalizada de este formalismo no es la misma del formalismo de la TIL, y por tanto no se relaciona con la entropía de Gibbs o de Boltzmann, a excepción de casos límite.
- ii)* Es un formalismo netamente fenomenológico, con poco sustento en mecánica estadística de no-equilibrio o teoría cinética, por lo que varios de sus parámetros, como los tiempos

de relajación, se tienen que determinar experimentalmente, ya que no se tiene una teoría de la cual se deduzca una forma para calcularlos.

- iii) Con aproximaciones mas allá de la linealidad, existe ambigüedad en la definición de los coeficientes que relacionan los flujos con las fuerzas termodinámicas, debido a la condición de que la producción de entropía sea no-negativa.

Y posiblemente otros más que superan nuestro entendimiento del formalismo. Todo lo anterior nos hace pensar que su aplicación en sistemas biológicos es limitada, y dado su enfoque netamente fenomenológico, las conclusiones que de ella se puedan obtener carecerán de bases teóricas. En conclusión, es un formalismo de apoyo para estudiar ecosistemas, pero no será concluyente si logra explicar fenómenos relacionados con la evolución de los ecosistemas.

En la siguiente sección se presenta la formulación Onsegariana de la TIE, que muestra mayor claridad que la forma anterior, aunque no por ello queda exenta de problemas.

2.1.2. Formulación Onsegariana

De la misma manera que en la TIL, la TIE puede deducirse a partir de las fluctuaciones inherentes de todo sistema.

Por la sección 1.2.2, podemos caracterizar un sistema por las fluctuaciones en sus variables extensivas locales $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$. Como dentro de la TIE los flujos se añaden como variables independientes extras, tenemos entonces que la entropía de no-equilibrio local de este formalismo puede ser una función de la forma

$$s = s(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n; \dot{\alpha}_1, \dot{\alpha}_2, \dots, \dot{\alpha}_n),$$

donde los flujos son representados por derivadas temporales de las fluctuaciones, es decir, por $\dot{\alpha}_i$. La entropía de equilibrio es de la misma forma que en la TIL, es decir $s^{eq} = s(0, 0, \dots, 0)$.

Considerando que a primera aproximación, las fluctuaciones son pequeñas, podemos expandir hasta segundo orden la entropía de no-equilibrio local en serie de Taylor alrededor del equilibrio, por lo que

$$s - s^{eq} = \Delta s = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n g_{ij} \alpha_i \alpha_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \bar{g}_{ij} \dot{\alpha}_i \dot{\alpha}_j, \quad (2.22)$$

donde

$$g_{ij} = - \left. \frac{\partial^2 s}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right|_{eq}, \quad \text{y} \quad \bar{g}_{ij} = - \left. \frac{\partial^2 s}{\partial \dot{\alpha}_i \partial \dot{\alpha}_j} \right|_{eq},$$

y los términos a primer orden fueron cancelados debido a que la entropía es un máximo en el equilibrio. Los términos cruzados también fueron cancelados porque Δs debe ser una función par [6, 56].

Diferenciando (2.22) con respecto al tiempo tenemos que

$$\frac{d(\Delta s)}{dt} = - \sum_{i,j=1}^n g_{ij} \dot{\alpha}_i \alpha_j - \sum_{i,j=1}^n \bar{g}_{ij} \ddot{\alpha}_i \dot{\alpha}_j, \quad (2.23)$$

y representa a la producción de entropía local, definida positiva por la segunda ley de la termodinámica. De (2.23) tenemos entonces que la fuerza termodinámica X_i conjugada al flujo termodinámico $\dot{\alpha}_i$ es

$$X_i = - \sum_{j=1}^n \left[g_{ij} \alpha_j + \bar{g}_{ij} \ddot{\alpha}_j \right], \quad (2.24)$$

y es fácil demostrar a partir de (2.22) que es de la forma

$$X_i = \left(\frac{\partial(\Delta s)}{\partial \alpha_i} \right)_{\alpha_{j \neq i}} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial(\Delta s)}{\partial \dot{\alpha}_i} \right)_{\alpha_{j \neq i}}, \quad (2.25)$$

con un término extra a la forma usual definida en (1.20) dentro de la TIL. Comparando (2.24) con (2.11) podemos ver su enorme parecido, ya que en ambas, la fuerza termodinámica generalizada está representadas por un término que es la fuerza común dentro de la TIL, más un término extra dado por derivadas temporales de los flujos. En (2.24) estamos considerando que al igual que en la TIL, puede haber efectos cruzados entre distintos procesos irreversibles del mismo carácter tensorial, suponiendo que el principio de Curie enunciado en el capítulo anterior sigue siendo aplicable.

Si ahora admitimos que existe una relación lineal entre flujos y fuerzas termodinámicas de la forma

$$X_i = \sum_{j=1}^n \mathcal{R}_{ij} \dot{\alpha}_j, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.26)$$

podemos sustituir (2.24) en la parte izquierda de la relación anterior, obteniendo

$$\sum_{j=1}^n \left[\mathcal{R}_{ij} \dot{\alpha}_j + g_{ij} \alpha_j + \bar{g}_{ij} \ddot{\alpha}_j \right] = 0, \quad (2.27)$$

que representan las ecuaciones cinéticas para las variables α , análogas a las ecuaciones cinéticas dadas por (1.25) dentro de la TIL. Dichas ecuaciones también se pueden obtener a partir de una formulación lagrangiana definiendo a la entropía (2.22) por la lagrangiana,

y estableciendo que el sistema está sujeto a una fuerza disipativa $\partial\Phi/\partial\dot{\alpha}_i$ obtenida a partir de la función de disipación

$$\Phi = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \mathcal{R}_{ij} \dot{\alpha}_i \dot{\alpha}_j.$$

Por otra parte, de las ecuaciones cinéticas (2.27) se pueden obtener ecuaciones del tipo Maxwell-Catteneo (2.18), como en la formulación tradicional desarrollada anteriormente.

De forma similar a la TIL, los coeficientes \mathcal{R}_{ij} cumplen con el hecho de que los elementos diagonales son todos positivos ($\mathcal{R}_{ii} > 0$) y los no diagonales cumplen con la relación $\mathcal{R}_{ii}\mathcal{R}_{kk} > \frac{1}{4}(\mathcal{R}_{ik} + \mathcal{R}_{ki})^2$, ya que la producción de entropía σ^s debe seguir siendo positiva. Por otro lado, podemos postular que se siguen cumpliendo relaciones de reciprocidad dadas por $\mathcal{R}_{ij} = \mathcal{R}_{ji}$ y $\mathcal{R}_{ij} = -\mathcal{R}_{ji}$, según sea el caso.

Lo anterior representa la formulación de Onsager de la TIE. Al igual que en la formulación tradicional, presenta problemas, como el desconocer quien es \bar{g}_{ij} , o como calcularlo.

Ahora veremos otro formalismo distinto a la TIE, que busca extender el rango de aplicación de la TIL, pero siguiendo otro camino distinto al de la TIE.

2.2. Termodinámica Irreversible Mesoscópica

Otra formulación que busca extender el rango de aplicación de la TIL es la Termodinámica Irreversible Mesoscópica (TIM) [11, 12]. Esta formulación se centra en estudiar el comportamiento de las fluctuaciones en las variables macroscópicas locales, y está englobada, al igual que la TIL, dentro del postulado de equilibrio local (ver capítulo 1). Es llamada mesoscópica debido a que representa una descripción estocástica en términos de variables macroscópicas locales.

2.2.1. Bases del formalismo

Al igual que en la formulación onsegariana de la TIL, aquí también se parte de un sistema descrito por un conjunto de variables locales $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, que corresponden a fluctuaciones de las propiedades extensivas de subsistemas pequeños (masa, energía, etc.). Estos subsistemas deben ser pequeños comparados con el tamaño del sistema global, pero lo suficientemente grandes para que el número de partículas que los constituyen permitan una

descripción termodinámica (ver figura 1.1). Por otro lado, las condiciones en los sistemas en estudio deben ser tales que los subsistemas se encuentren en equilibrio termodinámico, o fluctuando cercanamente alrededor de él.

Uno de los objetivos de la TIM es encontrar ecuaciones diferenciales que permitan obtener la distribución de probabilidad de las fluctuaciones en las variables extensivas locales, es decir, obtener $P(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$.

La base del formalismo de la TIM consiste en el uso consecutivo de las siguientes reglas [11]:

- i)* Establecimiento de la entropía de Gibbs en términos de las variables termodinámicas $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$.
- ii)* Establecimiento de una ley de conservación para la distribución de probabilidad.
- iii)* Establecimiento de una ecuación de balance para la entropía de Gibbs del inciso (*i*), y obtención de la producción de entropía en términos de una suma de productos entre flujos disipativos y fuerzas termodinámicas.
- iv)* Establecimiento de relaciones fenomenológicas lineales entre los flujos y las fuerzas termodinámicas del inciso anterior.
- v)* Uso de las relaciones lineales (*iv*) en la ley de conservación (*ii*) para obtener las ecuaciones diferenciales que gobiernan la dinámica de las variables termodinámicas $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$.

2.2.2. Entropía, ley de conservación para la distribución de probabilidad y producción de entropía

De la mecánica estadística es conocido que la entropía de Gibbs tiene, en su versión clásica, la siguiente forma [57, 65, 66]:

$$S = -k \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{q}d\mathbf{p}, \quad (2.28)$$

donde $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ es la distribución de probabilidad en el espacio fase de las variables (\mathbf{q}, \mathbf{p}) , es decir, posiciones y momentos generalizados de todas las partículas que constituyen al sistema en estudio, y representa la probabilidad de que el sistema se encuentre alrededor del estado

(\mathbf{q}, \mathbf{p}) al tiempo t . La función de distribución se construye de tal manera que esté normalizada, es decir, que cumpla con que

$$\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 1,$$

y a partir de ella se pueden obtener valores promedio de determinadas variables puntuales $A_i(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ de interés, que vienen dados por

$$\langle A_i \rangle = \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) A_i(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (2.29)$$

Además, la función de distribución cumple con una ecuación de conservación, conocida como ecuación de Liouville, que es la siguiente

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{q}} \right) \frac{d\mathbf{q}}{dt} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} \right) \frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0, \quad (2.30)$$

y dado que la entropía S en (2.28) representa a todo el sistema, entonces puede definirse una entropía puntual s dada por $s = -k \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$, ya que comparando (2.28) con (2.29) podemos ver que S representa un promedio sobre todo el espacio fase de dicha entropía puntual.

Basados en las mismas ideas anteriores, y trabajando en el espacio fase de las α 's, se postula la existencia de una distribución de probabilidad para dichas fluctuaciones que cumple con la condición de normalización siguiente

$$\int P(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_n = \int P(\boldsymbol{\alpha}, t) d\boldsymbol{\alpha} = 1, \quad (2.31)$$

donde $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ caracteriza a un estado mesoscópico como un punto en un espacio fase n -dimensional. También se exige que dicha distribución de probabilidad $P(\boldsymbol{\alpha}, t)$ cumpla con una ley de conservación dada por

$$\frac{\partial P(\boldsymbol{\alpha}, t)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial \alpha_i} J_i(\boldsymbol{\alpha}, t), \quad (2.32)$$

donde $J_i(\boldsymbol{\alpha}, t) = P(\boldsymbol{\alpha}, t) v_i(\boldsymbol{\alpha}, t)$ representa el flujo de probabilidad a lo largo del eje i , con v_i como la velocidad del fluido a lo largo del eje i , y donde dicha ecuación de conservación es análoga a la ecuación de Liouville para $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ dada en (2.30).

Suponiendo que la entropía de no-equilibrio del sistema S al tiempo t tiene la relación funcional $S(t) = S(\alpha_1(t), \alpha_2(t), \dots, \alpha_n(t))$, puede ser escrita como función de $P(\boldsymbol{\alpha}, t)$, de forma análoga a la ecuación (2.28), de la siguiente manera

$$S(t) - S_0 = \Delta S = -k \int d\boldsymbol{\alpha} P(\boldsymbol{\alpha}, t) \ln \frac{P(\boldsymbol{\alpha}, t)}{P_0(\boldsymbol{\alpha})}, \quad (2.33)$$

donde S_0 es la entropía de equilibrio, $P_0(\boldsymbol{\alpha})$ es una función de distribución de equilibrio o referencia, y la variación de la entropía local Δs es de la forma $-k \ln(P(\boldsymbol{\alpha}, t)/P_0(\boldsymbol{\alpha}))$, ya que (2.33) representa un promedio de ésta entropía en el espacio n -dimensional de las $\boldsymbol{\alpha}'s$.

Diferenciando (2.33) con respecto al tiempo se obtiene la producción de entropía, esto es

$$\frac{d\Delta S}{dt} = -k \int d\boldsymbol{\alpha} \ln \frac{P(\boldsymbol{\alpha}, t)}{P_0(\boldsymbol{\alpha})} \frac{\partial P(\boldsymbol{\alpha}, t)}{\partial t} \geq 0, \quad (2.34)$$

donde se usó (2.31), y se define no-negativa por la segunda ley de la Termodinámica. La relación (2.34) representa una forma similar a la producción de entropía que se obtiene cuando en un sistema se consideran grados de libertad internos [5, 7], de hecho, este formalismo surgió a partir de ese enfoque.

Podemos decir que para extender la TIL se considera necesario la existencia de mas variables para determinar el estado termodinámico de un sistema. La TIE postula que los flujos son las variables extras necesarias, mientras que la TIM utiliza como variables extras las relacionadas con grados internos de libertad. Para ello considera a las variables $\boldsymbol{\alpha}'s$ como n grados de libertad internos del sistema.

Sustituyendo (2.32) en (2.34) e integrando parcialmente considerando que $P(\boldsymbol{\alpha}, t) \rightarrow 0$ suficientemente rápido cuando $\boldsymbol{\alpha} \rightarrow \infty$, se tiene que

$$\frac{d\Delta S}{dt} = \int d\boldsymbol{\alpha} P(\boldsymbol{\alpha}, t) \sigma(\boldsymbol{\alpha}, t) \geq 0,$$

con

$$\sigma(\boldsymbol{\alpha}, t) = - \sum_{i=1}^n v_i(\boldsymbol{\alpha}, t) k \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \ln \frac{P(\boldsymbol{\alpha}, t)}{P_0(\boldsymbol{\alpha})}, \quad (2.35)$$

que es la fuente de entropía local (producción de entropía local) en el $\boldsymbol{\alpha}$ -espacio. Se puede notar que (2.35) es una suma de productos entre las velocidades del fluido de probabilidad y sus fuerzas termodinámicas conjugadas, los respectivos gradientes en el $\boldsymbol{\alpha}$ -espacio, es decir

$$X_i = \left(\frac{\partial(\Delta s)}{\partial \alpha_i} \right)_{\alpha_{j \neq i}} = -k \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \ln \left(\frac{P(\boldsymbol{\alpha}, t)}{P_0(\boldsymbol{\alpha})} \right).$$

2.2.3. Relaciones lineales y ecuación de Fokker-Planck para la densidad de probabilidad

Siguiendo el mismo esquema de la TIL, las relaciones lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas pueden ser establecidas, y tienen la forma siguiente

$$v_i(\boldsymbol{\alpha}, t) = - \sum_{j=1}^n L_{ij} k \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \ln \frac{P(\boldsymbol{\alpha}, t)}{P_0(\boldsymbol{\alpha})}, \quad (2.36)$$

donde L_{ij} son los coeficientes fenomenológicos, y cumplen, al igual que en la TIL, con las relaciones recíprocas de Onsager ($L_{ij} = L_{ji}$).

Sustituyendo (2.36) en la ley de conservación (2.32) se obtiene la siguiente ecuación diferencial para $P(\boldsymbol{\alpha}, t)$

$$\frac{\partial P(\boldsymbol{\alpha}, t)}{\partial t} = \sum_{i,j=1}^n k \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left[L_{ij} P(\boldsymbol{\alpha}, t) \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \ln \frac{P(\boldsymbol{\alpha}, t)}{P_0(\boldsymbol{\alpha})} \right], \quad (2.37)$$

que puede ser expresada de la siguiente forma

$$\frac{\partial P(\boldsymbol{\alpha}, t)}{\partial \alpha_i} = \sum_{j=1}^n \left[k \frac{\partial}{\partial \alpha_i} L_{ij} \frac{\partial P(\boldsymbol{\alpha}, t)}{\partial \alpha_j} + \frac{\partial}{\partial \alpha_i} L_{ij} P(\boldsymbol{\alpha}, t) Y_j(\boldsymbol{\alpha}) \right], \quad (2.38)$$

donde $Y_j(\boldsymbol{\alpha}) = -k \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \ln P_0(\boldsymbol{\alpha})$. Definiendo

$$H_{ij}(\boldsymbol{\alpha}) = k(L_{ij} + L_{ji}),$$

y

$$G_i(\boldsymbol{\alpha}) = - \sum_{j=1}^n \left(L_{ij} Y_j - k \frac{\partial L_{ij}}{\partial \alpha_j} \right),$$

la ecuación (2.38) puede ser escrita como una ecuación de Fokker-Planck no-lineal multivariable dada por

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial \alpha_i} G_i P + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial^2}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} H_{ij} P, \quad (2.39)$$

y dado que este tipo de ecuaciones se obtienen a partir del estudio de procesos markovianos [5, 67], entonces ello trae como consecuencia la inclusión de procesos markovianos en las variables $\boldsymbol{\alpha}$'s. En otras palabras, la función de distribución es de la forma

$$P(\boldsymbol{\alpha}, t) = P(\boldsymbol{\alpha}_0 | \boldsymbol{\alpha}, t)$$

es decir, una función de distribución condicional, que indica la probabilidad de que dado que el sistema se encuentra al tiempo $t = 0$ en $\boldsymbol{\alpha}_0$, se encuentre un tiempo t después en $\boldsymbol{\alpha}$, es decir, sólo puede depender de su estado inmediatamente anterior, y no de estados más anteriores.

A grandes razgos, lo anterior representa la formulación de la TIM. Una ventaja que tiene con respecto a la TIE es que para casos particulares, se pueden obtener ecuaciones del tipo Maxwell-Cattaneo (2.18), donde es posible determinar los tiempos de relajación en base a la misma teoría [68]. Su aplicación a sistemas biológicos es un tema abierto, siempre sujeto a que en dichos sistemas existan condiciones de equilibrio local.

Capítulo 1

Descripción termodinámica de las comunidades

La Tierra

Desde el punto de vista de la termodinámica irreversible, la Tierra puede ser considerada, en una buena aproximación, como un sistema cerrado sujeto a fuerzas externas. La principal fuerza externa es generada por la energía radiante que a ella llega proveniente del Sol, y es el causante de la mayoría de sus procesos disipativos. Mientras que la energía que ingresa a la Tierra (energía radiante de longitud de onda corta) es balanceada por la energía que sale (energía radiante de longitud de onda larga), la energía libre es degradada dentro de ella, por lo que el flujo de entropía que ingresa es menor que el flujo que sale. Esto puede ser expresado por la siguiente relación

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mathbf{J}_q}{T_S} - \frac{\mathbf{J}_q}{T_T} + \frac{d_i S}{dt}, \quad (T_S > T_T)$$

donde T_S y T_T representan en promedio la temperatura solar y terrestre, respectivamente, y \mathbf{J}_q es el flujo de calor que ingresa o sale de la Tierra.

Por otra parte, dentro de los procesos disipativos que ocurren en la Tierra (vientos, corrientes marítimas, ciclo del agua, etc.), uno de nuestro particular interés es la vida. Pero dado lo heterogéneo de la Tierra, los tiempos de respuesta de los distintos procesos disipativos que en ella ocurren, así como su constante interacción entre sí, es difícil asegurar que dichos procesos lleguen en conjunto a un estado estacionario. Esto puede ser la causa de que la vida

no se establezca en un estado estacionario y esté siempre cambiando, es decir, en evolución.

1.1. Leyes de conservación al nivel de comunidades

Es conocido que todo organismo, para vivir, requiere de alimentos, además de ciertas condiciones ambientales específicas (temperatura, humedad, etc.). Los alimentos son sintetizados por los organismos autótrofos a partir de compuestos simples del aire, agua y suelo, utilizando la energía radiante proveniente del Sol. Ellos representan la fuente de materia y energía libre, necesarias para que los organismos vivos (autótrofos, heterótrofos y saprófagos) mantengan su estructura y realicen sus funciones.

Conservación de la materia

En un ecosistema¹ la materia (nutrientes) circula. Un tiempo forma parte de los organismos vivos (parte biótica del ecosistema o comunidad biológica, nuestro sistema de estudio) y otro tiempo forma parte del medio ambiente (parte abiótica del ecosistema). La cantidad de organismos que pueden vivir en una región determinada está entonces limitada por la disponibilidad de nutrientes en el medio ambiente. Para hacer que la disponibilidad de nutrientes en el ambiente no disminuya, es necesario circularlos, es decir, debe haber un flujo de materia de la parte abiótica a la biótica, y viceversa. Esto representa una opción en el desarrollo de las comunidades. De hecho, dado que los organismos productores (autótrofos) tienden a acumular nutrientes dentro de sí, reduciendo su disponibilidad en el medio ambiente, la existencia de los organismos consumidores (heterótrofos) y descomponedores (saprófagos) se explica porque ellos liberan dichos nutrientes, acelerando su circulación entre la parte biótica y abiótica.

Conservación de la energía

En cuanto a la energía, la misma cantidad de energía que entra a la parte biótica del ecosistema (comunidad), es la misma que sale (conservación de la energía), aunque puede haber cierta acumulación cuando la comunidad se desarrolla². La energía que entra a la

¹Ver al inicio del capítulo ?? su definición.

²Entre la energía que entra y sale de la parte biótica del ecosistema hay una diferencia importante, y es su capacidad para realizar trabajo, alta en la primera y baja en la segunda. Esto quedará expresado dentro del

parte biótica del ecosistema (vía la fotosíntesis) proviene de la radiación solar, por lo que su disponibilidad y la eficiencia con la que es captada limita la cantidad de organismos que pueden vivir en una zona determinada. Por otra parte, dado que los organismos autótrofos son los únicos que captan energía del ambiente³, la existencia de los organismos heterótrofos y saprófagos se entiende por su capacidad de adquirir dicha energía a partir de los organismos autótrofos. Una opción en el desarrollo de las comunidades es entonces mejorar la captación de energía proveniente del ambiente, dando cabida a la manutención de mas organismos.

Balance entrópico

Por último, el balance entrópico de los organismos debe ser tal que su entropía disminuya o permanezca constante, es decir $\Delta S \leq 0$, de lo contrario, aumentaría su entropía, perderían su estructura altamente organizada, y no podrían seguir viviendo. Durante el envejecimiento y muerte de los organismos esto no se cumple, pero vamos a considerar que al nivel de la comunidad, en promedio y durante cierto lapso de tiempo, la entropía de la misma sólo disminuye o permanece constante. Cuando la entropía de la comunidad aumenta se considera que sufrió una perturbación que tuvo efectos negativos en su funcionamiento.

Las contribuciones a la entropía de la comunidad provienen de su intercambio con el exterior ΔS_e y su producción interna ΔS_i , la cual es producto de las funciones vitales que llevan a cabo los organismos que la conforman (fotosíntesis, respiración, reproducción, etc.), ya que involucran procesos irreversibles. Como $\Delta S_i \geq 0$ por la segunda ley, entonces $\Delta S_i \leq -\Delta S_e$, es decir, el flujo neto de entropía hacia el exterior debe ser mayor que su producción entrópica.

Para llevar a cabo dicha acción, por un lado, las comunidades deben bombear fuera de sí su producción de entropía, disipando calor (con poca capacidad de transformarlo en trabajo a temperaturas terrestres); y por otro lado, deben tomar del ambiente energía libre, tal como radiación de onda corta o alimentos. La alternativa que se tiene entonces es aumentar la captación de energía libre del ambiente, y en cuanto a su producción de entropía, pueden también aumentarla, siempre y cuando $\Delta S_i \leq -\Delta S_e$, ya que $\Delta S \leq 0$.

balance entrópico.

³Por ambiente entendemos todo lo que es externo a la comunidad biológica, pero que interactúa o puede interactuar con ella (radiación, clima, suelo, agua, minerales, etc.).

Por lo anterior, los organismos autótrofos, que son los que captan la materia y la energía libre del ambiente, no disipan el total de su energía libre captada, dejan una parte disponible a los organismos heterótrofos y saprófagos. Un aumento en la captación de energía libre por parte de los autótrofos da cabida, por tanto, a la existencia de más organismos heterótrofos y saprófagos, es decir, a cadenas alimenticias más extensas y complicadas.

A primera vista, parecería no haber razón para la existencia de los organismos heterótrofos. Los organismos autótrofos son los que captan energía libre del ambiente, disipan la necesaria para llevar a cabo sus funciones, y almacenan el resto para el futuro. Cuando mueren, su energía libre almacenada sería disipada por los organismos saprófagos, liberándose compuestos simples que serían reutilizados por otros productores para volver a sintetizar compuestos complejos, cerrando el ciclo. La razón de que existan los organismos heterótrofos es debida a que ellos aceleran el proceso, son como “catalizadores”.

En síntesis, las leyes de conservación que rigen a la materia y la energía, así como la segunda ley de la termodinámica, restringen el desarrollo de las comunidades. No obstante, desde un punto de vista evolutivo, las comunidades tienen opciones de desarrollo, pueden acelerar la circulación de materia entre la parte biótica y abiótica del ecosistema, y pueden aumentar su captación de energía libre, dando cabida a la existencia de redes tróficas más extensas y diversificadas.

Como los organismos luchan por adquirir materia y energía libre, ya que de ellas depende su supervivencia, es de esperarse que al paso del tiempo, los organismos sobrevivientes sean los que mejor logren adquirirlas. Esta idea, aunque en principio consecuencia de la ley evolutiva de selección natural, no está en contradicción con las leyes básicas sobre la que se sustenta la termodinámica irreversible, y puede ser utilizada como guía para describir el desarrollo y evolución de especies y comunidades.

1.1.1. Ideas de Boltzmann y Lotka

La idea de Boltzmann de que la lucha por la vida es una lucha por la entropía (ver capítulo ??), se puede enmarcar en el contexto de que los organismos luchan por mantenerse internamente con poca entropía, sacando la que producen fuera de sí, e incorporando dentro de ellos energía libre (baja entropía). Los organismos que mejor consiguen hacer esto tienen mayores probabilidades de vivir, por lo que al paso del tiempo, los organismos que sobreviven

tienden a ser los que mejor captan energía libre y expulsan su producción de entropía interna fuera de sí.

La idea de Lotka de que la selección natural busca aumentar el flujo de energía a través de los organismos (ver capítulo ??), está referida a una comunidad, a un conjunto de especies entrelazadas. Lotka propone que los organismos autótrofos tienden a aumentar su captación de energía libre, siendo posteriormente disipada, una parte por ellos mismos, y el resto por los organismos heterótrofos y saprófagos.

Las bases del principio de Lotka radican en que generalmente los organismos autótrofos (vegetales) tienden a aumentar y almacenar su captación de energía libre [32], mientras que los organismos heterótrofos y saprófagos tienden a disipar dicha energía libre almacenada por los autótrofos. El resultado conjunto es aumentar el flujo de energía a través de la comunidad.

Aumentar el flujo de energía a través de la comunidad, expresada en términos entrópicos, implica aumentar la producción de entropía del ecosistema, ya que la energía que ingresa a la comunidad (con baja entropía o alta capacidad de realizar trabajo) es degradada dentro de ella. La comunidad es un sistema disipativo.

Del principio de Lotka se desprende que los organismos autótrofos seleccionados son los que tienen mayores capacidades de adquirir energía libre del ambiente, los organismos heterótrofos seleccionados son los que tienen mayores capacidades de adquirir energía libre de los autótrofos o de otros heterótrofos, y los organismos saprófagos seleccionados son los que tienen mayores capacidades de adquirir energía libre de cualquier organismo muerto. Por otro lado, como todos ellos son productores de entropía, la producción de entropía de la comunidad podrá aumentar siempre y cuando su entropía no aumente, es decir, $\Delta S \leq 0$.

En resumen, juntando las ideas de Lotka con lo discutido en la sección anterior, al nivel de las comunidades, es posible el siguiente comportamiento:

- i)* Dado que los organismos seleccionados son los que tienen mejores capacidades para apropiarse de energía libre, habrá una tendencia en la comunidad a aumentar su captación de energía libre a partir del ambiente.
- ii)* La posterior disipación de la energía libre captada en cada organismo provoca producción de entropía, por lo que en la comunidad habrá una tendencia a aumentar su producción de entropía.

iii) Como para mantenerse la comunidad en funciones debe mantener una entropía constante o estar reduciéndola ($\Delta S \leq 0$), su producción de entropía debe entregarla al ambiente, por lo que aumentará la tasa de incremento de entropía del ecosistema.

En conclusión, se puede decir que al paso del tiempo, *las comunidades tienden a aumentar su captación de energía libre, y a su vez, aumentar la tasa de incremento de entropía del ecosistema.*

1.2. Interacción comunidad-ambiente

Al nivel del ecosistema (comunidad + ambiente), no sólo hay que considerar lo que ocurre al nivel de la comunidad, sino también lo que la comunidad provoca en el ambiente y viceversa.

De parte del ambiente, las condiciones climáticas y geológicas de un lugar específico determinan en gran medida el tipo de comunidad que puede desarrollarse (selva, bosque, desierto, etc.). La tendencia por parte de las comunidades de aumentar su captación de energía libre está entonces restringida por dichas condiciones. Cuando éstas son favorables, ocurre su aumento, pero cuando son desfavorables, ocurre lo contrario.

De parte de la comunidad, ésta provoca procesos en el ambiente que producen entropía, tal como la *evapotranspiración*, de gran importancia en los ecosistemas terrestres, ya que se estima que cada árbol transpira de entre 10 y 1000 kg de agua por día, dependiendo de la especie y la edad [69]. Dicho proceso ocurre principalmente en las plantas, de forma específica en la superficie de las hojas, y consiste en la evaporación del agua (cambio de estado) que escapa del interior de las mismas a través de sus estomas (transpiración). Otro proceso productor de entropía causado por los organismos en el medio ambiente involucra al desarrollo pronunciado de organismos microscópicos en mares, lagos, ríos u otros lugares aptos para su proliferación, los cuales producen variaciones de temperatura que generan flujos de calor. Otro más es cuando los organismos alteran los ciclos biogeoquímicos, provocando cambios en la distribución de los compuestos químicos involucrados (agua, carbono, etc.), lo que genera gradientes de concentración que a su vez, generan flujos disipativos.

Por lo anterior, podemos concluir que al nivel del ecosistema, la producción de entropía está condicionada por los aspectos ambientales, pero es incentivada fuertemente por

los organismos. Cuando ocurre un desarrollo favorable de una comunidad, esto es, se organiza ($\Delta S < 0$), provoca que la producción de entropía del ecosistema (comunidad + ambiente) aumente, principalmente debido al aumento en la evapotranspiración, que es un proceso altamente productor de entropía, aunque también cada organismos aporta una cierta cantidad debido a sus procesos internos. En otras palabras, *la comunidad es un sistema disipativo, y en la medida que se desarrolla, tiende a aumentar la producción de entropía del ecosistema.*

La idea anterior está ligada con la tendencia de varios estudiosos a proponer la posible existencia de un nuevo principio termodinámico, válido para sistemas fuera del equilibrio, y cuya consecuencia sea aumentar o disminuir cierta función característica, en cierta analogía al comportamiento de los potenciales termodinámicos en la termodinámica clásica. Para ello, se han propuesto varias funciones conocidas como orientadores, de los cuales mencionamos varios en el capítulo ??, así como también el principio de máxima producción de entropía (PMAPE).

1.3. Análisis termodinámico de los orientadores

En el estudio termodinámico de los ecosistemas hay que estar concientes de que están conformados por una parte biótica, las comunidades, y otra parte abiótica, el medio ambiente. Entonces, el primer paso al estudiar ecosistemas es delimitar correctamente el sistema de interés. Un problema muy común al estudiar ecosistemas es que mientras unos se centran en la parte biótica, otros incluyen la parte abiótica, pero ambos definen su sistema como “ecosistema”, lo que genera confusiones. Termodinámicamente, lo más correcto sería definir como sistema termodinámico a la parte biótica del ecosistema (comunidad biológica), y considerar la parte abiótica como el ambiente externo.

Por otro lado, la parte biótica del ecosistema es variable tanto en masa como volumen. Ello también genera confusiones, ya que por ejemplo, hay trabajos que indican que en una comunidad, al paso del tiempo, ocurre un aumento en su producción de entropía [19], mientras que otros aseguran que ocurre lo contrario cuando el cálculo se realiza por unidad de masa o volumen [70]. Es cierto que existe evidencia que durante el proceso evolutivo, el metabolismo de las especies ha estado aumentando por unidad de masa [40], pero la evidencia se centra principalmente en animales, en plantas, que son las que dan la mayor masa o volumen a la

comunidad, no es concluyente.

Termodinámicamente, si se aplican las formulaciones analizadas en el capítulo ?? y ??, los cálculos deben hacerse por unidad de masa. Las conclusiones vertidas en la sección anterior no están referidas por unidad de masa, se han considerado a las comunidades como un todo.

Centrándonos en los orientadores, para llevar a cabo su análisis, es necesario primero aclarar el significado termodinámico de algunas variables por ellos utilizadas.

Exergía

La *exergía* Λ es una función que se define como la máxima cantidad de energía que puede ser transformada en trabajo cuando un sistema es llevado al equilibrio con un baño térmico, o con un estado de referencia [65]. Vista en sentido contrario, la exergía representa el trabajo que es preciso aportar a un sistema en equilibrio con su entorno para apartarlo de él una cierta distancia. Mas precisamente se define como

$$\Lambda = E - E_0 - T_B(S - S_0) + p_B(V - V_0) - \sum_{i=1}^n \mu_{iB}(N_i - N_{i0}), \quad (1.1)$$

donde de forma correspondiente E , S , V y N_i son la energía, entropía, volumen y número de partículas del sistema cuando está en un estado de equilibrio distinto al del baño térmico, mientras que E_0 , S_0 , V_0 y N_{i0} son las mismas variables del sistema, pero después de que alcanzó el equilibrio con el baño térmico. T_B , p_B y μ_{iB} son la temperatura, la presión y el potencial químico del baño térmico, que se consideran constantes. En la figura 1.1 se muestra esquemáticamente un sistema dentro de un baño térmico con sus correspondientes variables termodinámicas.

Para esclarecer el significado de (1.1), supongamos que un sistema abierto se encuentra dentro de un baño térmico, y ambos forman un sistema que sólo puede intercambiar trabajo con el exterior (sistema adiabático), ver figura 1.1. Al principio, sistema y baño térmico no están en equilibrio entre sí, por lo que tenderán a equilibrarse. Sean entonces dE , dV , dS y dN_i los cambios respectivos de energía, volumen, entropía y número de partículas del sistema, y dE_B , dV_B , dS_B y dN_{iB} los correspondientes cambios para el baño térmico. Para cualquier proceso que ocurra entre el sistema y el baño se tendrá entonces que

$$dV + dV_B = 0, \quad dN_i + dN_{iB} = 0 \quad dS + dS_B \geq 0, \quad \text{y} \quad dE + dE_B = -dW, \quad (1.2)$$

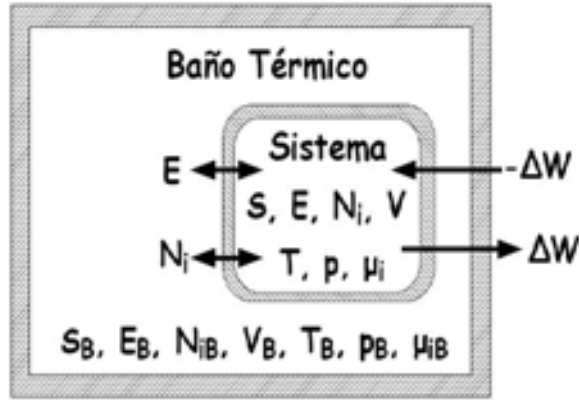


Figura 1.1: Representación de un sistema abierto dentro de un baño térmico. Se define una exergía entre ambos cuando difieren en sus variables intensivas.

donde dW es el trabajo realizado por el proceso en un paso infinitesimal. Suponiendo que en el baño el proceso se realiza reversiblemente, es decir, se cumple que

$$dS_B = \frac{1}{T_B} \left[dE_B + p_B dV_B - \sum_{i=1}^n \mu_{iB} dN_{iB} \right], \quad (1.3)$$

entonces de (1.2) y (1.3) se sigue que

$$\begin{aligned}
 dW &= -dE - dE_B = -dE - T_B dS_B + p_B dV_B - \sum_{i=1}^n \mu_{iB} dN_{iB} \\
 &= -dE + T_B dS - p_B dV - T_B (dS_B + dS) + \sum_{i=1}^n \mu_{iB} dN_i \\
 &\leq -dE + T_B dS - p_B dV + \sum_{i=1}^n \mu_{iB} dN_i,
 \end{aligned} \quad (1.4)$$

donde la igualdad solo se cumple cuando el proceso entre el baño y el sistema es reversible, es decir, cuando $dS + dS_B = 0$. De acuerdo con (1.1) y (1.4) se tiene entonces que

$$dW \leq -d\Lambda, \quad (1.5)$$

por lo que cuando el proceso es reversible, se tiene que la exergía Λ representa el máximo trabajo posible que puede ser realizado.

Consideremos ahora un análisis en sentido inverso, es decir, sistema y baño térmico se encuentran en equilibrio entre sí, y queremos llevar el sistema a un estado distinto al de equilibrio con el baño térmico. Para ello, ahora hay que suministrar trabajo al sistema, por

lo que en (1.2) hay que realizar un cambio de signo en la ecuación para la energía, es decir, ahora $dE + dE_B = dW$. Repitiendo el análisis anterior bajo esta condición tenemos que

$$dW \geq d\Lambda, \quad (1.6)$$

por lo que cuando el proceso es reversible, se tiene que el trabajo suministrado al sistema es igual a la exergía adquirida por el mismo.

De (1.4), cuando el sistema realiza trabajo, se puede obtener que

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{d\Lambda}{dt} - T_B \frac{dS_T}{dt}, \quad (1.7)$$

donde $S_T = S + S_B$, siendo S_T la entropía total (sistema + baño térmico). En el caso que se realice trabajo sobre el sistema se tiene

$$\frac{dW}{dt} = \frac{d\Lambda}{dt} + T_B \frac{dS_T}{dt}. \quad (1.8)$$

Expresando (1.7) o (1.8) localmente, pueden ser válidas dentro de la TIL, TIM y TIE⁴, estudiadas en los capítulos ?? y ?? respectivamente, por lo que su ámbito de aplicación está restringida a sistemas que cumplen con las condiciones bajo las cuales son válidos dichos formalismos.

Potencia

La potencia P se define por la cantidad de trabajo W realizado por un sistema en una unidad de tiempo. Bajo procesos a temperatura, volumen y número de partículas constantes, la potencia se relaciona con la disipación de la energía libre de Helmholtz F por la siguiente relación

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{dW}{dt} - T \frac{d_i S}{dt}. \quad (1.9)$$

Energía

La energía es utilizada sólo en el ámbito ecológico, y se define como la cantidad de energía solar requerida para que un sistema biológico mantenga su estructura, así como sus funciones. Al nivel de la comunidad, la energía representa toda la energía solar requerida para que la comunidad subsista y se desarrolle.

⁴En el caso de la TIE, sólo hasta primera aproximación.

Para esclarecer el concepto de emergía, consideremos un modelito similar al que utilizamos para entender el concepto de exergía, ver figura 1.1. Supongamos que un sistema abierto se encuentra dentro de un baño térmico, y ambos forman un sistema que sólo puede intercambiar trabajo con el exterior. En un inicio, los dos subsistemas se encuentran en equilibrio entre sí, pero queremos llevar el sistema a un estado de equilibrio distinto al del baño térmico. Por la definición de exergía, para realizar nuestro propósito, tenemos que suministrar trabajo al sistema. El valor del trabajo suministrado va a ser igual al valor de exergía adquirido por el sistema en su nuevo estado, siempre y cuando se suministre reversiblemente. Si ello no es posible, por (1.6) tenemos que suministrar más trabajo, ya que habrá producción de entropía. Una vez que nuestro sistema esté en el estado requerido, al ser un sistema abierto, tenderá a equilibrarse de nuevo con el baño térmico, tenderá a disipar su exergía, por lo que para mantenerlo allí será necesario seguir suministrándole trabajo.

El trabajo suministrado al sistema es llevado a cabo por una transformación energética, y la emergía mide la cantidad de energía requerida para realizar dicho trabajo, por lo que su valor dependerá de la eficiencia del proceso que realice dicha transformación energética.

Relacionando este modelito con el ecosistema, tenemos que la comunidad es el sistema, el medio ambiente terrestre es el baño térmico, y el proceso que inyecta trabajo a la comunidad para mantenerla alejada del equilibrio con respecto a su medio ambiente es la fotosíntesis. La energía requerida para llevar a cabo dicho trabajo es la energía solar, y dada la eficiencia del proceso de fotosíntesis, será la cantidad de energía solar requerida (emergía).

Biomasa

La biomasa se define como la cantidad de materia contenida en la parte biótica del ecosistema (materia orgánica) [1, 2]. Su relación con variables termodinámicas es bastante indirecta. Dado que la biomasa está conformada por moléculas orgánicas, y para sintetizarlas se requiere energía, entonces, dichas moléculas almacenan cierta cantidad de energía libre, por lo que a mayor biomasa, mayor energía libre almacenada. En otro sentido, dado que la biomasa puede verse como un sistema que no está en equilibrio con su medio ambiente, se le puede atribuir un valor determinado de exergía.

1.3.1. Maximización de la potencia

Hablar de potencia en una comunidad implica determinar las distintas formas de trabajo que en ella ocurren, y poder cuantificarlas. Esto parece complicado, ya que las distintas formas de trabajo están ligadas a procesos de locomoción que llevan a cabo algunos organismos, y a procesos que ocurren en el interior de cada organismo (fotosíntesis, respiración, reproducción, etc.), y además de que se desconocen aspectos de dichos procesos [13, 25], hay que saber cuantificarlos en cada organismo que conforma a la comunidad. Por lo anterior, cuantificar la potencia de las comunidades no parece plausible, y pierde importancia cualquier orientador relacionado con dicha variable.

Por otro lado, de la relación (1.9), podemos relacionar la potencia con la variación de energía libre dF/dt y la producción de entropía d_iS/dt . En base a ello, de este orientador se deduce que para una tasa de disipación de energía libre dada, si aumenta la potencia, debe reducirse la producción de entropía, es decir, la utilización de la energía libre almacenada dentro de la comunidad debe ser cada vez mas eficiente. Hay cierta evidencia de que por unidad de masa, la producción de entropía tiende a reducirse en una comunidad [70], lo que podría sustentar la idea base de este orientador. Pero considerando a la comunidad como un todo, si aumenta la disipación de energía libre, como propone el principio de Lotka, puede aumentar la potencia sin necesariamente haber una reducción en la producción de entropía, es decir, sin ser más eficiente en la utilización de su energía libre, lo que deja un poco ambigua la conclusión de este orientador.

Por lo anterior, no vemos que sea importante considerar a la potencia como una variable adecuada para describir el desarrollo de las comunidades. La idea subyacente de este orientador de que al paso del tiempo las comunidades tienden a ser más eficientes en la utilización de su energía libre, puede ser determinada por otra variable, como la producción de entropía.

1.3.2. Maximización de la biomasa

La propuesta base de este orientador es considerar que al paso del tiempo, en un ecosistema, se maximiza la biomasa mantenida por unidad energía libre disipada⁵. Esto implica

⁵Las escalas de tiempo en un ecosistema son del orden de cientos a miles de años, por lo que las evidencias de que aumenta la biomasa son indirectas, y cuestionables [77].

una mayor eficiencia en los procesos internos de la comunidad, es decir, una disminución en la producción de entropía por unidad de masa o volumen, lo que concuerda con la idea general del orientador anterior.

En la figura 1.2 se muestra el comportamiento de la biomasa en función del tiempo para un bosque y un microcosmos (comunidad de bacterias). En ella se muestra la respiración de la comunidad R , la producción bruta P_G y la producción neta P_N . La producción bruta representa a la energía libre total captada por unidad de tiempo dentro de la comunidad vía la fotosíntesis. La producción neta es la producción bruta menos la energía libre utilizada por los organismos autótrofos para realizar sus funciones, es decir, puede escribirse como

$$P_N = P_G - \frac{d_i S}{dt}.$$

Año o día cero representa el inicio del experimento. Para el caso del bosque, los datos grafi-

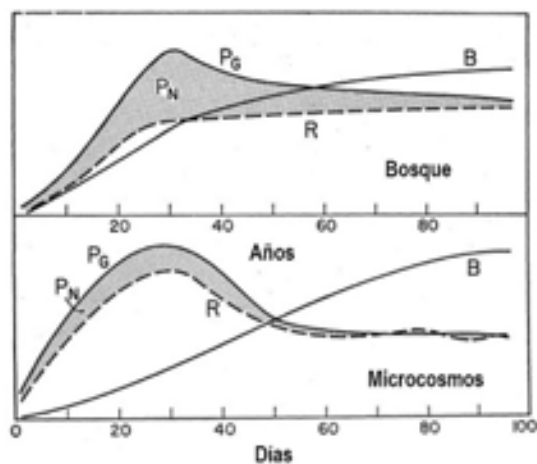


Figura 1.2: Aumento de la biomasa durante el proceso de sucesión para el caso de un bosque y una comunidad de bacterias. Reproducido de [14].

cados son promedios de estudios experimentales de distintas fuentes, donde se destruyó completamente una región de bosque, y se fue estudiando su recuperación. En el caso del microcosmos, se inocularon determinado tipo de microorganismos en un medio de cultivo, y se estudió su desarrollo. Las unidades del eje horizontal son arbitrarias, para el caso de P_G , P_N y R son de energía por unidad de tiempo y temperatura ($[E]/[t][T]$), y para el caso de biomasa, son de masa ($[M]$).

De la figura 1.2 se pueden extraer algunas conclusiones importantes. La captación de energía libre por parte de la comunidad aumenta durante el desarrollo de la misma,

lo cual concuerda con la idea expresada en secciones anteriores. La disipación de energía libre relacionada con los procesos respiratorios también aumenta durante el desarrollo de la comunidad, pero con un desfase respecto a la captación de energía libre, lo que da oportunidad de almacenar cierta energía libre dentro de la comunidad. Al paso del tiempo, el sistema llega a un estado estacionario.

No obstante lo anterior, utilizar la variable biomasa para describir el comportamiento de las comunidades añade algunos problemas. La biomasa es muy distinta en los organismos autótrofos, heterótrofos y saprófagos. Tiende a ser muy alta en los primeros, y muy reducida en los últimos [1], y dada la diferencia de funciones, da mucha importancia a las funciones de los organismos autótrofos, por lo que puede enmascarar ciertos aspectos del comportamiento de la comunidad (metabolismo de autótrofos, heterótrofos y saprófagos).

Por lo anterior, termodinámicamente es mejor buscar describir la eficiencia de las comunidades en términos de variables termodinámicas (disipación de energía libre, producción de entropía, etc.). También es conveniente llevar a cabo estudios dividiendo a la comunidad en organismos productores (autótrofos) y consumidores (heterótrofos y saprófagos), ya que realizan funciones distintas, y parecen tener distintas tendencias evolutivas.

1.3.3. Optimización de la emergía

Optimizar la emergía implica dos aspectos, un aumento de la eficiencia en la utilización de la energía libre captada vía la fotosíntesis, y un aumento de la eficiencia en el proceso mismo de la fotosíntesis. El primero va en la misma línea de los dos orientadores anteriores, por lo que ya no lo discutiremos aquí. El segundo se relaciona con nuestra tesis, ya que una mayor eficiencia en el proceso de fotosíntesis implicar un aumento de captación de energía libre.

Aquí cabe mencionar dos aspectos en disputa. Si nuestra tesis es cierta, es decir, que al paso del tiempo las comunidades tienden a aumentar su captación de energía libre, puede ocurrir que aumente la captación de energía libre por parte de la comunidad sin necesariamente aumentar la eficiencia del proceso de fotosíntesis, simplemente hay que aumentar el número de plantas. Por otro lado, de éste orientador se deduce que aumenta la captación de energía libre debido a que aumenta la eficiencia del proceso de fotosíntesis. Esto sólo puede resolverse experimentalmente, ya que no hay datos que indiquen que el proceso de fotosíntesis

aumenta su eficiencia al paso del tiempo. Posiblemente existan plantas que realizan mejor la fotosíntesis (porque tengan mas clorofila, o porque tengan hojas mas anchas y mejor orientadas, o porque canalizan mejor la energía radiante que les llega) y al paso del tiempo sean las que sobreviven.

No obstante lo anterior, desde un punto de vista termodinámico, la emergía no es propiamente un variable, sino una cantidad que es función de la energía libre captada y de la producción de entropía. Por lo anterior, no vemos la necesidad de utilizar dicha función. Si puede ser interpretada en términos de variables termodinámicas, como energía libre y producción de entropía, consideramos que es mejor utilizar éstas variables.

1.3.4. Minimización de la razón entre emergía y exergía

Por el orientador anterior, la emergía necesaria para mantener una comunidad tenderá a disminuir al paso del tiempo, ya que se optimiza. Por otro lado, si en la comunidad aumenta el número de organismos, habrá un aumento de su exergía. Entonces, si disminuye la emergía y aumenta la exergía, su razón tenderá a disminuir.

A este orientador se le puede considerar como un orientador secundario, ya que se obtiene a partir de otros. Por lo tanto, su utilización solo puede venir de un sentido práctico, pero no es fundamental. Además, proviene de orientadores cuyas variables creemos pueden ser expresadas a partir de variables termodinámicas, lo que complica su posible reinterpretación en términos de estas últimas variables.

1.3.5. Maximización de la disipación de exergía

Para determinar la exergía en un ecosistema hay que considerar a las comunidades como sistemas inmersos en un baño térmico, su medio ambiente, y al no estar en equilibrio entre sí, se puede definir una exergía entre ambos utilizando (1.1). Aquí surge un problema, la definición de la exergía implica que tanto el sistema como su medio ambiente son sistemas en equilibrio por separado, o al menos con equilibrio local, lo cual no puede asegurarse que cumplan ni las comunidades, ni su medio ambiente, es sólo una aproximación.

Claramente, cualquier variable termodinámica utilizada para describir una comunidad o un ecosistema presenta el mismo problema que la exergía. Dichas variables están definidas

sólo en sistemas que se encuentran en equilibrio o equilibrio local. Esto no justifica que se propongan nuevas variables (emergía, biomasa), ya que sólo enmascaran el problema. Al final, lo que se busca entender son las funciones y procesos de la comunidad, y como vimos en secciones anteriores, se resumen en un transporte y transformación de masa y energía, ambos estudiados por la termodinámica irreversible. El punto es que si las comunidades son sistemas lejos del equilibrio, la termodinámica irreversible vista en los dos capítulos anteriores posiblemente falle al describir sus procesos, por lo que la búsqueda para entenderlos debe ir enfocada a extender dichos formalismos (TIL, TIM, TIE), o a encontrar fundamentos microscópicos que permitan estudiar sistemas macroscópicos lejos del equilibrio, es decir, extender la mecánica estadística de no-equilibrio.

En los hechos, para calcular la exergía del ecosistema se utilizan dos hipótesis: 1) que el medio ambiente es representado por una sopa inorgánica homogénea (algo poco realista), y 2) que no hay diferencias de temperatura y presión entre las especies y el medio ambiente. Bajo estas hipótesis, la exergía se calcula como una función de la diferencia en la concentración de los compuestos orgánicos e inorgánicos entre las especies vivas y el medio ambiente [71, 72].

Cabe señalar una diferencia de este orientador con respecto a los anteriores, y es que aquí se considera al sistema (comunidad) y su medio ambiente (baño térmico), mientras que los anteriores están centrados en lo que ocurre en la comunidad sin considerar su medio ambiente.

Este orientador postula que los ecosistemas tienden a aumentar la disipación de su exergía, buscando el equilibrio comunidad-ambiente. La disipación de la exergía ocurre siempre que las comunidades interactúan con su medio ambiente, con el que no se encuentran en equilibrio. Maximizar dicha disipación implica que las comunidades tiendan a ir al equilibrio por la ruta más disipativa. Por (1.7), implica consecuencias tanto en la producción de entropía del ecosistema como la potencia. Disipar exergía implica que $d\Lambda/dt$ es negativo, por lo que si la comunidad no realiza trabajo sobre el medio ambiente, o dicho trabajo es constante ($dW/dt \sim 0$), el aumento en la disipación de exergía se debe al aumento de entropía del ecosistema ($dS_T/dt > 0$), que es consecuencia de la disipación de energía libre acumulada dentro de la comunidad.

La razón de que las comunidades no lleguen al equilibrio con su medio ambiente se debe a las fuerzas externas (el flujo constante de radiación solar sobre la Tierra), ya que

ellas mantienen a las comunidades fuera del equilibrio con su medio ambiente, por lo que se puede decir que las comunidades captan exergía. La captación de exergía por las comunidades está relacionada con la captación de energía libre, ya que es ésta última la que les permite bajar su entropía (organizarse), y por tanto, mantenerse alejadas del equilibrio con su ambiente, es decir, contar con cierto valor de exergía.

Por lo anterior, en el contexto de este orientador, se propone un aumento en la captación de exergía por parte de las comunidades, ya que si no fuera así, el aumento en su disipación las haría llegar al equilibrio con su ambiente, lo que no se observa en condiciones normales. Esto concuerda con las ideas que hemos venido discutiendo: *las comunidades tienden a aumentar su captación de energía libre, así como aumentar la producción de entropía del ecosistema.*

1.4. Principio de máxima producción de entropía

Como último punto del presente capítulo, consideremos el principio de máxima producción de entropía (PMAXPE). Recordando lo dicho en el capítulo ??, este principio establece que cuando un sistema es sacado del equilibrio, tiende a regresar a él por la ruta que más produce entropía, y cuando el sistema es sometido a fuerzas externas constantes, va a estados estacionarios con mayor producción de entropía.

El PMAXPE aplicado a comunidades implica que estas se desarrollan buscando generar mayor producción de entropía en el ecosistema, y para lograrlo, se alejan cada vez más del equilibrio. La razón de ello es que están sometidas a fuerzas externas (gradientes), por lo que pueden captar energía libre del ambiente, organizarse, y actuar como sistemas disipativos.

De lo que concluimos en la sección anterior, es decir, que las comunidades tienden a aumentar su captación de energía libre del ambiente, así como también aumentar la producción de entropía del ecosistema, tenemos que ambos comportamientos están de acuerdo con el PMAXPE. Al captar más energía libre, la comunidad se aleja más del equilibrio, y entre más lejos del equilibrio se encuentra, más fuerte será su tendencia a ir al equilibrio, hecho que se traduce en una mayor producción de entropía. En el ejemplo del sistema de Rayleigh-Bénard mencionado en los capítulos ?? y ??, esto mismo ocurre si la fuerza externa es más intensa. Dentro del PMAXPE también se pueden incluir a los distintos orientadores, por lo que es una buena alternativa de síntesis, y no tener varias funciones que tratan de explicar lo mismo

a partir de distintas formas y enfoques.

Dado que el PMAXPE es sólo un principio empírico elaborado en base a hechos experimentales⁶, pero con poco sustento teórico [21, 22, 23], es necesario el desarrollo de una teoría para sistemas lejos del equilibrio que posiblemente lo fundamente.

A manera de conclusión, cabe aclarar que la tendencia de las comunidades a aumentar su captación de energía libre, así como aumentar la producción de entropía del ecosistema, se obtuvo siguiendo la lógica del principio de selección natural, junto con la libertad que nos permiten las leyes de conservación y la segunda ley. Esto cuenta con evidencia experimental, pero no es deducible a partir de los formalismos termodinámicos actuales. El PMAXPE, que engloba todas estas ideas, es un principio con muchas perspectivas en el estudio de sistemas fuera del equilibrio, pero su fundamentación no está acabada.

⁶Hecho que también es válido para los orientadores.

Capítulo 2

La sucesión ecológica

Un proceso de gran interés en el estudio de los ecosistemas, o más específicamente de sus comunidades, es el proceso de sucesión ecológica, que puede ser entendido (al menos en parte) desde un punto de vista termodinámico. Antes de entrar en el tema, es necesario entender algunos aspectos referentes a los tipos de interacción que ocurren en las comunidades, y la manera en que se dá el desarrollo poblacional de las especies presentes en ellas; ya que ambos repercuten en el proceso de sucesión.

2.1. Tipos de interacción en el ecosistema

Una característica de la mayoría de las comunidades es que las especies presentes en ellas cambian; durante cierto tiempo existen determinadas especies, y después existen otras [1, 2, 13], lo que repercute en la producción de entropía del ecosistema, ya que las especies son centros de producción e intercambio de entropía [38]. La causa del cambio de especies en las comunidades se debe a sus interacciones con el medio ambiente, que llamaremos *interacciones externas*, y a sus interacciones entre sí, que llamaremos *interacciones internas*.

2.1.1. Interacciones externas

Las interacciones externas pueden ser de dos formas: de tipo climático, ó de tipo geológico. Las *interacciones de tipo climático* están relacionadas con variaciones ambientales, como de temperatura, presión, radiación solar, precipitación pluvial, viento, etc., y su repercusión

en los organismos. Las *interacciones de tipo geológico* están relacionadas con la disponibilidad para los organismos en el ambiente de nutrientes, minerales y agua [13, 73].

Generalmente, el grado en que las interacciones externas afectan la vida de los organismos depende, en gran medida, de la relación que existe entre el rango de variación de las condiciones externas, y el tiempo de relajación de los organismos para adecuarse a ellas. Cuando el tiempo de relajación de los organismos es corto, la vida de los mismos se ve afectada, ocurriendo cambios en sus actividades, como de alimentación, reproducción, localización, etc., o incluso la muerte, si el rango de variación es mayor al soportable por los organismos. Cuando el tiempo de relajación es largo, las actividades de los individuos no se ven afectadas, están adaptados a las variaciones en dichas condiciones externas.

Siendo más específicos, los cambios en las poblaciones provocados por las interacciones externas involucran: *i*) alteraciones en su tasa de natalidad (número de nacimientos durante un tiempo dado), *ii*) alteraciones en su tasa de mortalidad (número de decesos durante un tiempo dado), *iii*) migración, *iv*) adaptabilidad por selección natural, y *v*) extinción. Los cambios en las comunidades involucran alteraciones del flujo de materia y energía que atraviesa a través de ellas, como disminución o aumento de la energía solar captada por fotosíntesis, cambios en la disipación de energía, y cambios en la estructura trófica (cadenas alimenticias). También ocurren alteraciones en los ciclos biogeoquímicos, provocando agotamiento de los nutrientes esenciales para los organismos, o disponibilidad excesiva de los mismos [13, 73]. Todos estos procesos alteran la producción de entropía del ecosistema, ya que las especies tienen distintas tasas de producción de entropía, y son afectadas de manera distinta por las interacciones externas.

Por otro lado, los organismos no son entes pasivos que sufren sin reaccionar los embates del medio ambiente. Ellos lo modifican en la medida de lo posible creando condiciones más óptimas para su propio desarrollo [2, 74], logrando por tanto atenuar sus efectos perjudiciales. En otras palabras, las actividades de los organismos promueven el acondicionamiento del medio ambiente, lo que les permite desarrollarse de forma más óptima, aumentando la producción de entropía del ecosistema. De hecho, las actividades de los primeros organismos fotosintéticos modificaron la atmósfera terrestre, transformándola de reductora a menos reductora u oxidante [2], lo que tuvo grandes repercusiones para la evolución de la vida en el planeta. En términos entrópicos, esto aumentó la producción de entropía de las comunidades,

ya que surgieron nuevas especies con metabolismos más altos (metabolismo aeróbico) debido a la presencia de oxígeno¹ [1, 40].

En el contexto del párrafo anterior se expresa la hipótesis de Gaia, propuesta a principios de la década de 1970 por Lovelock [74]. Gaia representa a una entidad compleja que engloba a toda la biósfera. De acuerdo con dicha hipótesis, la biósfera conforma un sistema cibernético retroalimentado cuya única finalidad es establecer un entorno físico y químico óptimo para el desarrollo de la vida en el planeta. En otras palabras, la biósfera conforma un sistema autorregulado en el que los organismos vivos interactúan con los procesos geofísicos y geoquímicos no vivos, promoviendo condiciones ambientales de temperatura y composición química tales que permitan el desarrollo de la vida.

La hipótesis de Gaia ha sido duramente criticada argumentando ser una hipótesis infalsable, no testable [75, 76]. Tal problema, sin embargo, no existe desde un punto de vista termodinámico, dicha hipótesis puede ser comprobado si la biosfera tiende a aumentar su producción de entropía, ya que como expresamos en el capítulo anterior, la vida actúa como un sistema disipativo cada vez más eficiente (más disipador de energía) durante su proceso evolutivo.

2.1.2. Interacciones internas

Las interacciones internas se pueden dar de distintas maneras, entre las formas conocidas se encuentran la competencia, depredación, parasitismo, mutualismo y simbiosis [1, 2, 13]. Su relación con la producción de entropía está poco estudiada, exceptuando a Michaelian [38], generalmente se desprecia, pero no debe de ser así. La dinámica poblacional está fuertemente determinada por las interacciones entre especies, por lo que aumentos o disminuciones en dichas interacciones repercuten en la producción de entropía del ecosistema.

Por otro lado, las interacciones entre las especies provocan presiones selectivas que traen como consecuencia la evolución darwiniana, por lo que al paso del tiempo las distintas especies tienden a adaptarse respecto a sus interacciones entre sí [27].

En conclusión, *las comunidades evolucionan debido a cambios en las variables ambientales, y a cambios en las actividades de los organismos que las conforman. Aunque regular-*

¹El metabolismo aeróbico disipa más energía que el metabolismo anaeróbico.

mente los factores ambientales afectan a las comunidades, las actividades de sus organismos buscan atenuar dichas afectaciones, así como también adaptarse ellos entre si. Hay una tendencia a la estabilidad.

2.2. Desarrollo poblacional

Para estudiar el desarrollo poblacional los estudiosos usan tres conceptos descriptivos: el potencial biótico, la resistencia ambiental y la capacidad de sostenimiento [1, 2, 13, 73]. El *potencial biótico* es la tasa máxima (r_{max}) a la que una población puede crecer cuando no hay factores limitantes (lo que solo sucede durante ciertos lapsos de tiempo), y depende de cuán pronto se inicia y cuánto dura la etapa de reproducción, con qué frecuencia ocurre la reproducción, y cuántos descendientes nacen cada vez. En contra posición al potencial biótico, la *resistencia ambiental* consiste en todos los factores ambientales que actúan conjuntamente para limitar el crecimiento de una población, como clima adverso, baja disponibilidad de nutrientes, competencia entre especies, etc. Ambas, potencial biótico y resistencia ambiental determinan la *capacidad de sostenimiento* (K), es decir, el número de individuos de una especie que puede ser sustentado en un área dada.

En torno a estos conceptos se plantean modelos matemáticos que buscan describir el comportamiento poblacional, como las ecuaciones de Lotka-Volterra mencionadas en el capítulo ???. Aquí no vamos a entrar en el tema, pero es importante recalcar que se pueden obtener modelos poblacionales a partir de la Termodinámica Irreversible [18, 38, 39]. Lo que nos interesa del desarrollo poblacional es la distinción entre especies dado su modo característico de desarrollo, de gran importancia para entender el proceso de sucesión. Existen dos divisiones, las especies llamadas *estrategas r*, que se reproducen rápidamente, y son generalmente pequeñas y de vida breve, y las especies *estrategas K*, que producen pocos descendientes, comúnmente grandes y de vida larga [1, 2, 73].

Los *estrategas r* tienden a ser oportunistas, y se reproducen velozmente cuando las condiciones son favorables o cuando están disponibles nuevos hábitat, pero no todos llegan a la edad reproductiva, ya que son muy sensibles a los cambios en las condiciones ambientales o los provocados por ellos mismos. Por tanto, las poblaciones de la mayoría de las *estrategas r* presentan grandes fluctuaciones. En términos de la producción de entropía son especies

con un alto metabolismo, pero no obstante, dado que fluctúan mucho y son pequeñas, su producción de entropía en el ecosistema es bajo, aunque hay excepciones.

Por otra parte, los estrategias K invierten una gran cantidad de tiempo, materia y energía libre para asegurar que la mayoría de ellos lleguen a la edad reproductiva. Estas especies típicamente viven en ambientes muy estables (ellas también influyen para lograr esa estabilidad) y tienden a mantener el tamaño de la población cerca de la capacidad de sostenimiento del ecosistema (K), de allí su nombre. Aunque su metabolismo sea menor (por unidad de masa) que el de los estrategias r , su producción de entropía en el ecosistema es mayor debido a su mayor tamaño y a su mayor evapotranspiración.

Los estrategias K , aunque grandes, no lo pueden ser demasiado. La razón se debe a las limitaciones para llevar a cada célula que los conforman sus requerimientos nutricionales, así como retirar sus desechos.

La razón área volumen también explica las diferencias entre los organismos estrategias r y estrategias K . Los primeros, al ser pequeños, tienen una relación área volumen pequeña, lo que los hace ser afectados por las variaciones ambientales, aunque cuando hay nutrientes disponibles en el ambiente, pueden asimilarlos rápidamente, de allí su rápido crecimiento. Los estrategias K , al ser más grandes, su relación área volumen es menor, y con ello logran sortear las variaciones climáticas, manteniendo condiciones internas constantes, pero no pueden ser tan grandes por lo dicho en el párrafo anterior.

Entonces, las comunidades se encuentran conformadas de los dos tipos de especies: estrategias r y K , siendo los primeros muy dependientes de las condiciones ambientales, es decir, son afectados fuertemente por las interacciones externas, mientras que los segundos no tanto, ya que en parte están adaptados a dichas interacciones, y en parte las amortizan.

Veamos ahora en que consiste el proceso de sucesión ecológica.

2.3. Concepto de sucesión ecológica

La sucesión consiste de una serie de procesos en los que las comunidades de un área específica se ven reemplazadas a lo largo del tiempo por comunidades distintas y casi siempre más complejas y estables en cuanto a su organización [1, 2], ver figura 2.1.

Las bases empíricas de la sucesión se sustentan en la observación de los cambios que

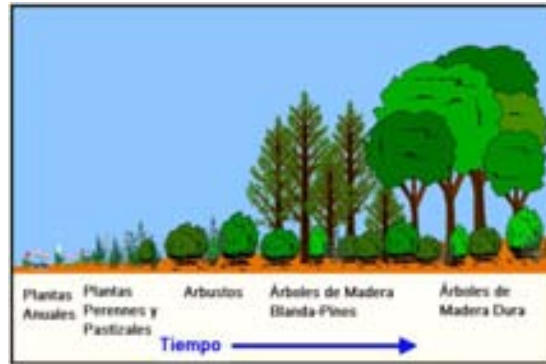


Figura 2.1: Sucesión ecológica.

siguen las poblaciones y comunidades al ocupar progresivamente un espacio grande que previamente fue alterado por el hombre, o por alguna causa natural (erupciones volcánicas, contracciones de glaciares o lagos, incendios, tormentas severas, etc.), quedando libre o con escasa presencia de organismos vivos.

La trayectoria que siguen las comunidades durante el proceso de sucesión está influenciada por las interacciones externas e internas, condiciones del sitio, e invasión de nuevas especies [2, 77]. Las interacciones internas siguen repercutiendo, no obstante la tendencia de la comunidad hacia la estabilidad, debido a que los procesos evolutivos de cada individuo siguen su curso.

Asumiendo que no se dan cambios significativos en las condiciones climáticas de un lugar previamente perturbado, existen dos posibles mecanismos que determinan la secuencia de especies durante el proceso de sucesión:

- i)* Los primeros colonizadores modifican el ambiente a tal grado que facilitan que otros colonizadores invadan el lugar y se desarrollen en él, provocando éstos la eliminación de aquellos, pero a su vez, éstos hacen lo mismo, facilitan la invasión de nuevas especies, son eliminados, y así sucesivamente [14].
- ii)* Los primeros colonizadores aseguran el espacio y los recursos disponibles, inhiben la invasión de subsecuentes invasores, y éstos últimos solo pueden invadir o colonizar el lugar cuando los residentes dominantes son debilitados por interacciones externas o internas. Esto se continua sucesivamente [77].

Sin importar si el mecanismo es uno o el otro, o ambos, se infiere que el proceso de

sucesión ocurre en *etapas* o *fases*, y cada etapa o fase se mantiene estable durante cierto lapso de tiempo. Generalmente entre una etapa y la siguiente ocurre un aumento de especies en la comunidad, y por tanto, un aumento de sus interacciones entre si. Este aumento se debe a una división progresiva de las funciones ecológicas y la especialización creciente de los organismos que las desempeñan.

Siendo más específicos, durante el proceso de sucesión se observan las siguientes tendencias [73]:

- i)* El suelo aumenta en profundidad y en contenido de material orgánico, es decir, varía la disponibilidad de nutrientes.
- ii)* Hay un aumento en la productividad generalizado (cantidad de materia orgánica producida en un área específica por unidad de tiempo).
- iii)* Aumenta el número de especies presentes, así como sus interacciones.
- iv)* Las especies de vida más larga tienden a dominar (estrategas K). Las comunidades se hacen más estables y resistentes al cambio.

Esto hace pensar que durante el proceso de sucesión, ciertas variables que determinan el estado de la comunidad cambian. Sabemos por ejemplo que variando la temperatura del agua se transita entre las fases sólida, líquida y gaseosa. De igual manera, en las comunidades, variando alguna o varias variables que las caracterizan, tal como la disponibilidad de nutrientes o alguna variable relacionada a la interacción entre especies, se transita entre distintas fases, representadas por distinta estructura en las comunidades.

Por otro lado, las comunidades en proceso de sucesión pueden ser interrumpidas por perturbaciones fuertes tanto externas como internas, tales como incendios, tormentas, plagas, etc., provocando un retroceso del proceso hacia una etapa temprana. Las actividades humanas también son una fuente importante de perturbaciones fuertes en el ecosistema.

Cuando no ocurren perturbaciones fuertes, las comunidades eventualmente alcanzan un estado estacionario en el que los cambios tienden a ser pequeños, aunque no nulos, ya que tanto las interacciones internas como externas siguen actuando. Si en promedio las poblaciones de especies que componen las comunidades no cambian, ocurre una estabilidad global conocida comúnmente como comunidad clímax [14], o comunidad de mayor madurez. El tipo

de comunidad clímax de un área específica (selva, bosque, desierto, etc.) está determinado por las variables geológicas y climáticas, es decir, por las interacciones externas.

Por lo anterior, las comunidades maduras son más estables por haber adquirido una composición acorde con las condiciones ambientales, es decir, las especies de que están formadas han logrado cierta adaptabilidad entre si y con su medio ambiente.

En resumen, las comunidades inmaduras de las primeras etapas de la sucesión tienen solamente unas cuantas especies y redes tróficas simples, constituidas principalmente por organismos productores. Son estrategias r que utilizan la mayor parte de su energía libre en reproducirse, mas que en desarrollar sistemas de raíces, tallos y hojas grandes. Son demasiado simples para retener y reciclar muchos de los elementos y nutrientes que necesitan, por lo que una vez que éstos se agotan, las comunidades declinan. En contraste, las comunidades maduras tienen una alta diversidad de especies, poblaciones relativamente estables y redes tróficas complejas. La mayoría de las plantas de que están conformadas son hierbas y árboles grandes (estrategas K), con gran potencial de evapotranspiración. Utilizan la mayor parte de sus recursos materiales y energéticos para mantener sus sistemas de raíces, troncos y hojas. También tienen la complejidad necesaria para atrapar, retener y reciclar la mayoría de los nutrientes que necesitan, lo que les permite no depender de su disponibilidad en el medio ambiente, y por tanto ser mas estables. En la tabla 2.1 se resumen las diferencias de algunas características de las comunidades entre las primeras etapas del proceso de sucesión, y etapas mas avanzadas.

Recapitulando, la sucesión consiste en una progresión de comunidades inmaduras, inestables, rápidamente cambiantes, a comunidades mas maduras, estables. La progresión se lleva a cabo en etapas o fases, y está motivada por las interacciones tanto internas como externas.

2.4. Aspectos termodinámicos de la sucesión

De la descripción vista en las secciones anteriores, es posible pensar que el proceso de sucesión puede ser comprendido (al menos en parte) desde el punto de vista de la termodinámica irreversible.

Antes de ello, resaltemos algunos puntos del proceso de sucesión. Como primer punto,

Cuadro 2.1: Características de una comunidad inmadura y madura.

Características	Comunidad inmadura	Comunidad madura
Estructura de la comunidad		
Tamaño de la planta	Pequeño	Grande
Diversidad de especies	Bajo	Alto
Estructura trófica	Productores	Productores y consumidores
Función de la comunidad		
Cadenas alimenticias	Simples	Complejas
Eficiencia en reciclar	Baja	Alta
Eficiencia energética	Baja	Alta

en el proceso de sucesión puede ocurrir un aumento en la producción de entropía si se incrementa el número de individuos estrategias K en las comunidades. En sistemas abióticos, por ejemplo en el sistema de Rayleigh-Bénard, ésto mismo ocurre al aumentar el gradiente de temperatura. Como segundo punto, durante el proceso de sucesión ocurren cambios abruptos en la estructura de las comunidades, que se traducen en incrementos abruptos en la producción de entropía. En el ejemplo del sistema de Rayleigh-Bénard, la transición de conducción a convección representa un cambio de estructura del sistema, provocando un incremento considerable en la producción de entropía.

Como tercer punto, cada etapa o fase de la sucesión presenta cierta estabilidad durante determinados lapsos de tiempo, ya que las poblaciones presentes en dicha etapa muestran resistencia a ser desplazadas por otras. Esto tiene analogías con la estabilidad de los estados estacionarios, o con la estabilidad local de los estados estacionarios metaestables.

2.4.1. Aplicación de la TIL al proceso de sucesión

Si suponemos que las comunidades cumplen con los postulados en los que se basa la TIL, es decir, que las comunidades son sistemas termodinámicos cerca del equilibrio (equilibrio local), entonces una variable adecuada para describirlas es la producción de entropía, de gran importancia dentro de la TIL. Entorno a esta variable existe el principio de mínima

producción de entropía (PMPE), el cual establece que la producción de entropía se minimiza en cualquier sistema que llegue a un estado estacionario, siempre y cuando se cumplan una serie de condiciones (ver capítulo ??).

El PMPE requiere, para su aplicación en un sistema cualquiera, que se mantenga bajo condiciones de frontera constantes. Dado que las comunidades durante el proceso de sucesión no cumplen dicha condición, el PMPE no puede explicar dicho proceso. No obstante, si en cada fase de la sucesión se dan condiciones a la frontera constantes durante cierto lapso de tiempo, el PMPE sería aplicable a cada fase por separado, y con el principio de *Le Chatelier-Braun* generalizado se explicaría su estabilidad. Ello nos lleva a pensar que cada fase de la sucesión representa un estado estacionario, pero como las condiciones a la frontera pueden variar, el sistema no perdura por siempre en él. Esto puede verse de una manera esquemática en la figura 2.2.

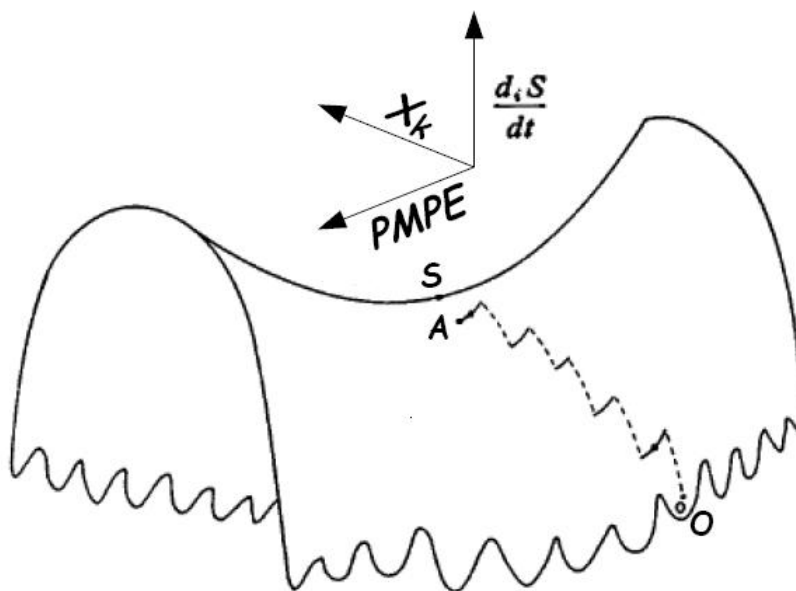


Figura 2.2: Representación esquemática de la sucesión ecológica.

En la figura 2.2 la comunidad tiene como punto inicial el punto θ , y cambios en un sentido de las fuerzas externas X_k provocan aumentos en la producción de entropía $d_i S/dt$. Durante lapsos de tiempo que se pueden considerar condiciones a la frontera constantes, el PMPE es aplicable, de allí la trayectoria quebrada (en etapas) del sistema hasta llegar al punto A . El punto S puede ser considerado como el punto donde la comunidad alcanzará su

clímax o madurez.

Por otro lado, bajo condiciones a la frontera constantes, las comunidades pueden tener varios estados estacionarios metaestables, ya que son sistemas que requieren de muchas variables con interacciones no-lineales para describirlas. Estos estados metaestables presentan un mínimo local en su producción de entropía, por lo que en ciertas partes del proceso de sucesión, la comunidad puede quedar atrapada en alguno de ellos. Dado que estos estados sólo son estables localmente, las perturbaciones internas o externas pueden sacarla de ellos (a la comunidad), y eventualmente alcanzar un estado estacionario compatible con el PMPE.

En resumen, bajo el ámbito de aplicación de la TIL, si en cada etapa o fase del proceso de sucesión se presentan condiciones a la frontera constantes, el PMPE y el principio de *Le Chatelier-Braun* generalizado implican que las comunidades pueden alcanzar un estado estacionario estable con mínima producción de entropía. Por otro lado, algunas etapas pueden ser vistas como estados estacionarios metaestables, y las perturbaciones que sufre las comunidades pueden sacarlas de allí.

Cuando cambian las condiciones a la frontera, las comunidades también cambian, dependiendo de sus tiempos de relajación, por lo que las transiciones entre las distintas etapas del proceso de sucesión pueden ser debido a ello. Dichas transiciones pueden ser vistas como cambios de fase fuera del equilibrio, provocados por cambios en las fuerzas termodinámicas (variables externas) a las que las comunidades se encuentran sujetas, de manera análoga a la transición de conducción a convección en el sistema de Rayleigh-Bénard.

Algunas fuerzas que actúan sobre la comunidad son la diferencia entre la longitud de onda absorbida (radiación de onda corta) y emitida (radiación de onda larga), que puede interpretarse como un gradiente, y las diferencias de concentración de los diferentes compuestos químicos vitales para la vida en el medio ambiente (agua, CO_2 , O_2 , carbono, etc.).

El hecho que la producción de entropía se incrementa durante el proceso de sucesión puede ser explicado dentro de la TIL como una consecuencia del aumento en el valor de las fuerzas que actúan sobre la comunidad, o a que aparecen nuevas fuerzas actuando sobre ellas. En el caso del gradiente debido a la radiación, existe evidencia de su aumento debido a que, aunque la radiación entrante de onda corta se mantiene constante, la radiación emitida tiende a ser longitud de onda mas larga, es decir, se tiende a radiar como un cuerpo de menor temperatura, además de que el albedo se modifica, reflejándose menor cantidad de luz

[20, 23].

Más allá de los alcances de la TIL podemos utilizar la termodinámica irreversible extendida (TIE) o la mesoscópica (TIM). Con ellas se pueden explicar aspectos que involucran memoria o efectos inerciales, como cuando una comunidad cambia sin algún cambio aparente en las fuerzas externas, o cuando un cambio en las fuerzas externas provoca cambios en las comunidades, aún cuando dicho cambio en las fuerzas haya cesado y su valor haya retornado al que tenía en un inicio. En otras palabras, la TIM o la TIE pueden ayudar a entender más detalladamente el proceso de sucesión.

Por lo demás, tanto dentro de la TIM como de la TIE, el aumento de la producción de entropía durante el proceso de sucesión sigue estando relacionado a un aumento en el valor de las fuerzas a las que están sujetas las comunidades, o a la aparición de nuevas fuerzas. Las fases del proceso son como distintas formas de comportamiento de las comunidades ante el valor de las fuerzas impuestas, en analogía con la conducción y convección en el sistema de Rayleigh-Bénard. La estabilidad de cada fase se debe al posible mantenimiento del sistema bajo condiciones a la frontera constantes durante cierto lapso de tiempo, por lo que tiende a un estado estacionario compatible, o a que cada fase es como un estado estacionario metaestable, por lo que presenta cierta resistencia a salir de allí.

Un punto importante a señalar es que en muchas ocasiones las perturbaciones fuertes destruyen parte o el total de las comunidades, por lo que bajo estas consideraciones, se retorna a etapas iniciales del proceso de sucesión, reduciéndose la producción de entropía del ecosistema. No obstante, al paso del tiempo, si se mantienen las mismas fuerzas externas que se tenían antes de la perturbación, las comunidades retornarán a estados estacionarios similares a los que tenían antes de la perturbación, dependiendo del tiempo de relajación de la comunidad. El trayecto de retorno que siga la comunidad dependerá de las condiciones iniciales y las interacciones internas y externas que se van dando en el tránsito, dado el carácter histórico del proceso, por lo que es poco predecible a detalle.

2.4.2. Más allá de los formalismos termodinámicos

Fuera de los formalismos termodinámicos existentes actualmente, el entendimiento del proceso de sucesión se centra en utilizar orientadores, como los estudiados en el capítulo anterior. Dado que en dicho capítulo concluimos que los orientadores están relacionados con

el principio de máxima producción de entropía (P_{MAXPE}), entonces este principio resulta ser base para el entendimiento del proceso de sucesión. Claramente el hecho que la producción de entropía aumente durante dicho proceso está de acuerdo con él.

Aquí cabe mencionar que el P_{MAXPE} no está en contradicción con el P_{MPPE}. Bajo condiciones a la frontera constantes, el P_{MAXPE} establece que el sistema irá a estados estacionarios de mayor producción de entropía, pero en la vecindad de estos estados estacionarios, si se cumplen las condiciones necesarias, debe ser válido el P_{MPPE} [21]. Cuando no se cumplen las condiciones del P_{MPPE}, al no haber una teoría desarrollada para sistemas fuera del equilibrio, la estabilidad de los estados estacionarios sólo puede asegurarse vía simulaciones (suponiendo la existencia de un modelo que describa al sistema), perturbando el sistema cuando se encuentra en dichos estados y analizando su comportamiento [39].

Centrándonos en el supuesto de que las comunidades son sistemas lejos del equilibrio, bajo condiciones a la frontera constantes, pueden tener varios estados estacionarios accesibles. Estos estados estacionarios podrán ser estables o inestables, y las comunidades transitarían entre ellos debido a las fluctuaciones en sus interacciones externas o internas. Por tanto, bajo condiciones a la frontera constantes, las comunidades pueden presentar transiciones entre estados estacionarios que pueden reducir o aumentar su producción de entropía, habiendo una marcada tendencia al aumento, suponiendo válido el P_{MAXPE}.

En el caso del sistema de Rayleigh-Bénard, bajo condiciones a la frontera constantes, existe en la fase convectiva, cuando se forman rollos (ver figura ??), dos estados estacionarios posibles, uno donde la convección de los rollos es en un sentido, y otro donde la convección es en sentido contrario. En este caso, los dos estados macroscópicamente distintos tienen la misma producción de entropía. En sistemas más complejos, como las comunidades, un sistema puede tener muchos estados estacionarios para un mismo valor de las fuerzas externas, pero posiblemente con diferente producción de entropía. La naturaleza tiene la tendencia entonces a ir a los estados estacionarios con mayor producción de entropía (P_{MAXPE}).

Cuando hay variaciones en las condiciones a la frontera (fuerzas externas), los estados estacionarios accesibles al sistema cambian, y la explicación es muy similar a la expresada en la sección anterior. Como las fases sucesivas que ocurren durante la sucesión implican un aumento en la producción de entropía, hace pensar que las fuerzas varían en un sentido, por ejemplo, al paso del tiempo hay mayor disponibilidad de nutrientes o cambian las interac-

ciones entre especies (lo cual es cierto), y debido a ello aumenta la producción de entropía. En el ejemplo de Rayleigh-Bénard, si aumenta el gradiente de temperatura, se pasa de conducción (estado estacionario del sistema para cierto rango de valores de las fuerzas externas) a convección (distinto estado estacionario compatible con otro rango de valores de las fuerzas externas), aumentando la producción de entropía, pero no así si se reduce el gradiente.

Por otro lado, al variar las condiciones de frontera, el sistema puede experimentar transiciones de fase fuera de equilibrio, como fué mencionado en la sección anterior.

En resumen, durante el proceso de sucesión, las comunidades cambian hacia estados de mayor producción de entropía, ya sea que en ciertos lapsos de tiempo las condiciones a la frontera se mantengan constantes, o varíen, siempre que lo hagan en el sentido de aumentar la tensión. Las fases del proceso pueden verse como estados estacionarios que presentan cierto grado de estabilidad, es decir, presentan un pozo con mínima producción de entropía, aunque no sea aplicable el PMPE. Por último, el cambio de fase puede verse como una transición de fase fuera del equilibrio entre dos distintos estados estacionarios.

Como último punto de toda la descripción termodinámica del proceso de sucesión, si suponemos que las comunidades son descritas por un sistema de ecuaciones diferenciales deducibles a partir de alguno de los formalismos termodinámicos, entonces los puntos fijos de este sistema de ecuaciones serán los estados estacionarios. Dadas las clasificaciones de los distintos puntos fijos, habrá estados estacionarios estables y otros no, y dependiendo las condiciones iniciales de las comunidades, habrá cierto tipo de estados estacionarios que pueden visitar hasta quedar atrapadas en uno de ellos que sea estable.

Lo que queremos hacer notar aquí es que la anterior descripción es sólo aproximada, ya que las comunidades son perturbadas constantemente, lo que sugiere la inclusión de ruidos y procesos estocásticos, estudiados en [29] solamente para dinámica poblacional. Las perturbaciones en el sistema de ecuaciones diferenciales² hacen que aparezcan y desaparezcan puntos críticos, o que cambien de estables a inestables los existentes.

²Aquí estamos considerando como perturbaciones variaciones en las fuerzas a las que está sujeta la comunidad.

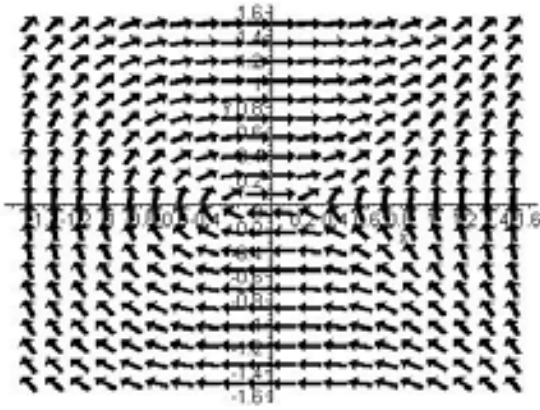


Figura 2.3: Espacio fase antes de la perturbación.

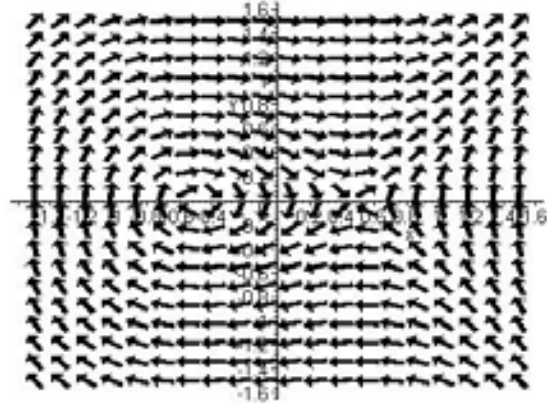


Figura 2.4: Espacio fase después de la perturbación con $\epsilon = 0,5$.

Para ver lo anterior, consideremos el siguiente sistema dinámico

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= v \\ \frac{dv}{dt} &= cx^2,\end{aligned}$$

por lo que el único punto fijo del sistema es $(x, v) = (0, 0)$. En la figura 2.3 se muestra una parte del espacio fase de dicho sistema. Realizando una perturbación al sistema de la siguiente manera

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= v \\ \frac{dv}{dt} &= cx^2 - \epsilon^2\end{aligned}$$

donde ϵ representa el valor de la perturbación, que se considera pequeña, tenemos ahora dos puntos fijos, $(x, v)_1 = (\epsilon, 0)$ y $(x, v)_2 = (-\epsilon, 0)$, como puede verse en la figura 2.4. Mientras que antes de la perturbación el sistema solo caía al punto fijo si tenía velocidad inicial cero y x era mayor que cero, después de la perturbación tenemos un centro y un punto de silla, por lo que bajo ciertas condiciones, el sistema puede quedar atrapado oscilando alrededor del centro.

Dado que las comunidades sufren constantemente perturbaciones, la topología de su espacio fase está cambiando, hablando en abstracto. La descripción de los estados estacionarios de las comunidades es aproximada, distintas perturbaciones crean o destruyen estados estacionarios, y estos pueden pasar de ser estables a ser inestables o viceversa.

En conclusión, si en las comunidades se cumplen las condiciones de equilibrio local, el PMPE puede ser aplicable sólo a cada etapa de la sucesión con condiciones a la frontera constantes. El proceso global tendría que estar regido por la variación de alguna fuerza termodinámica, y en tal caso, las etapas serían fases, y las transiciones entre etapas serían transiciones de fase fuera del equilibrio. Si en las comunidades no se cumplen las condiciones de equilibrio local, el PMAXPE describe el proceso, y cada etapa sería vista como un estado estacionario estable o metaestable, siendo el estado de mayor madurez o clímax el de mas producción de entropía. Como siempre ocurren perturbaciones, los estados estacionarios del sistema pueden estar variando en número y características, por lo que su determinación es sólo aproximada, y el comportamiento del proceso está influenciado fuertemente por las interacciones internas y externas, y por las condiciones iniciales del proceso.

Capítulo 1

Discusión, síntesis y perspectivas

1.1. Formalismos termodinámicos actuales

La Termodinámica Clásica (TC) sólo es aplicable a sistemas macroscópicos que se encuentran en equilibrio. Un sistema se encuentra en equilibrio cuando está visitando el máximo número de microestados compatibles con el valor de las variables macroscópicas del sistema. Los procesos que pueden ser estudiados dentro de la TC son los procesos cuasiestáticos, es decir, procesos que ocurren de tal manera que el sistema transita continuamente entre estados de equilibrio. Estos procesos requieren que el tiempo de relajación del sistema τ sea mucho menor que el tiempo del proceso δt ($\tau \ll \delta t$). Por lo regular, el tipo de procesos que ocurren en el mundo biológico no cumplen con dicho requerimiento. Por ejemplo, las comunidades no responden inmediatamente a los cambios climáticos, es decir, en ellas τ es similar o mayor que δt .

La Termodinámica Irreversible Lineal (TIL), así como la Termodinámica Irreversible Mesoscópica (TIM), sólo son aplicables en sistemas macroscópicos que se encuentran en equilibrio local. Un sistema se encuentra en equilibrio local cuando al ser dividido en muchos subsistemas pequeños, pero todavía macroscópicos, se puede asegurar que estos subsistemas se encuentran en equilibrio, o muy cercano a él. Dicha condición se cumple cuando el sistema está sujeto a fuerzas pequeñas, de tal manera que las variables que determinan el estado de un subsistema varían ligeramente con respecto a las de sus subsistemas vecinos. Los procesos que pueden ser estudiados bajo tales consideraciones requieren que el tiempo de relajación

de cada subsistema τ_0 sea mucho menor que el tiempo de relajación del sistema τ ($\tau_0 \ll \tau$). En este contexto, los procesos cuasiestáticos propios de la TC son tales que $\tau_0 \sim \tau \ll \delta t$.

La Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) estudia sistemas macroscópicos que no necesariamente cumplen con el equilibrio local. En términos de tiempos de relajación, τ ya no necesariamente es mucho mayor que τ_0 , como en el caso de la TIL. Los procesos que busca estudiar la TIE son procesos que presentan inercia o memoria, en los cuales se incluyen muchos procesos biológicos.

Como la TIE no está sujeta al estudio de sistemas con equilibrio local, en principio, resulta ser un formalismo poco restrictivo, pero genera problemas durante su aplicación. Regularmente aparecen términos no definibles a partir de la teoría (tiempos de relajación), o surgen abigüedades al exigir que la producción de entropía sea no-negativa trabajando más allá del primer orden de aproximación. Por otra parte, las ecuaciones obtenidas por la TIE a primer orden de aproximación pueden ser obtenidas por la TIM, teniendo este último formalismo ciertas ventajas, como la obtención teórica de los tiempos de relajación.

En términos generales, los sistemas biológicos pueden ser estudiados por la TIL, TIM y TIE, pero dadas sus restricciones de aplicabilidad, se imponen condiciones que deben cumplir dichos sistemas. En particular para las comunidades, la aplicación de la termodinámica bajo cualquier formalismo (TIL, TIM y TIE) está sujeta a comprobación experimental, ya que no es claro que las comunidades cumplan las condiciones de aplicabilidad de dichos formalismos. Como vimos en el capítulo anterior, la TIL puede entender el proceso de sucesión siempre y cuando dicho proceso sea causado por el incremento en las fuerzas a las cuales las comunidades se encuentran sujetas, pero si esto no se comprueba, la TIL sólo podría ser aplicada a cada etapa del proceso por separado.

1.2. Más allá de los formalismos termodinámicos

Como vimos en el capítulo ?? y discutimos en el capítulo ??, existen intentos de entender el desarrollo de las comunidades en base a nuevos principios no deducibles de los formalismos termodinámicos actuales. Esto se debe a que en las comunidades existen comportamientos macroscópicos característicos; al paso del tiempo, durante el proceso de sucesión, ocurre un aumento de biomasa en los ecosistemas, se incrementa el número de especies en las

comunidades, y la producción de entropía del ecosistema siempre aumenta [14].

El hecho que las comunidades se desarrollen aumentando su producción de entropía da indicios de la posible existencia de un principio del cual se deduzca este característico comportamiento. En este sentido, se ha propuesto el principio de máxima producción de entropía (PMAXPE), al que hemos hecho referencia en capítulos anteriores. Si este mismo hecho de evolucionar aumentando la producción de entropía es común a cualquier sistema lejos del equilibrio, como se propone [21, 22], su posible fundamentación debe encontrarse en la mecánica estadística de no-equilibrio.

Un intento en este sentido se basa en utilizar la teoría de la información [22], pero presenta deficiencias. Para ello se utiliza un algoritmo que consiste en maximizar la entropía de la información sujeta a las constricciones del sistema, como puede verse en el apéndice ??, obteniendo la función de distribución del sistema. Con esta función de distribución se obtiene la entropía, y dado que queda explícitamente en términos de flujos y fuerzas termodinámicas, se obtiene la producción de entropía. Como los multiplicadores de lagrange ligados a las constricciones siguen siendo desconocidos, se lleva a cabo otra maximización, ahora de la entropía, sujeta a otras constricciones (fuerzas externas, condiciones de estado estacionario). El resultado del procedimiento, anuncia su autor [22], implica que de todos los posibles estados estacionarios compatibles con las constricciones impuestas al sistema, la naturaleza selecciona el estado de máxima producción de entropía debido a que es el más probable.

Las deficiencias del procedimiento anterior radican en la última maximización, ya que mientras el autor anuncia que el resultado es válido para cualquier sistema sin importar lo lejos del equilibrio que se encuentre, existen argumentos sólidos que muestran que el resultado sólo es válido cuando se cumplen las relaciones lineales entre flujos y fuerzas termodinámicas [34]. Lo anterior hace que el PMAXPE sólo tenga validez dentro de los formalismos termodinámicos estudiados en los capítulos ?? y ??.

Sabemos que la mecánica estadística nos permite determinar el comportamiento de sistemas con muchas variables ($\sim 10^{23}$). En sistemas en equilibrio, o muy cercano a él, esto se puede realizar usando aproximaciones que llevan a la termodinámica (TC ó TIL, según sea el caso), no obstante todas las complicaciones técnicas que puedan surgir. Pero, en sistemas no tan cerca del equilibrio, las complicaciones son mayores porque el comportamiento macroscópico de los sistemas dependen más de su comportamiento microscópico, por lo que al-

gunas de las aproximaciones realizadas en sistemas cerca del equilibrio dejan de ser aplicables. Una solución al problema puede ser estudiar numéricamente sistemas mecánicos constituidos de muchos cuerpos (partículas libres, osciladores armónicos acoplados, etc.) que permitan un tratamiento mecánico estadístico, y tratar de obtener información del sistema al hacerlo evolucionar a partir de determinadas condiciones iniciales y a la frontera hasta que llegue al equilibrio. Esto está ligado con el estudio de sistemas complejos y la teoría del caos, temas actualmente en proceso de desarrollo.

Siguiendo la línea anterior, creemos que para poder entender sistemas fuera del equilibrio tenemos que entender su comportamiento microscópico a detalle, al menos en sistemas simples que permitan soluciones numéricas, y a partir de allí buscar deducir principios generales. Es necesario saber que tanto influyen las condiciones iniciales microscópicas en el comportamiento macroscópico de sistemas fuera del equilibrio. Regularmente cualquier sistema dinámico bajo ciertas restricciones es muy sensible a las condiciones iniciales, por lo que su comportamiento futuro no puede ser entendido si no se conocen a detalle dichas condiciones. Esto contrasta con el punto de vista termodinámico, ya que sin importar lo complicado del sistema y sus condiciones iniciales, la termodinámica establece que el sistema va a evolucionar siempre (dependiendo de las condiciones en la frontera) al mismo estado estacionario o de equilibrio. Lo anterior se debe a que en sistemas cerca del equilibrio se pierde la memoria respecto a estados anteriores o condiciones iniciales microscópicas, o al menos no son requeridas para entender el comportamiento macroscópico del sistema, algo que puede no ser cierto en sistemas lejos del equilibrio.

Por otro lado, si pudiéramos estudiar una comunidad o un ecosistema por medio de un sistema de ecuaciones diferenciales, tendríamos que bajo ciertos casos, sus soluciones presentarían una extrema sensibilidad a las condiciones iniciales, es decir, una conducta caótica. En otras palabras, dadas condiciones iniciales ligeramente diferentes, las soluciones se apartarían exponencialmente en el tiempo, de tal manera que el sistema se tornaría impredecible, caótico. Las condiciones necesarias para que esto ocurra son: *i*) que al menos tres variables dinámicas estén involucradas, y *ii*) que haya uno o mas términos no-lineales acoplados a dos o varias de las variables del sistema [78]. En el caso de una comunidad, siempre hay muchas variables involucradas, y dado que hay interacciones entre los individuos, muchos de ellas de largo alcance, existen términos no-lineales acoplados, por lo que el comportamiento caótico en las

comunidades es un hecho.

Lo anterior claramente imposibilita conocer a detalle el desarrollo de las comunidades, no obstante, puede ayudar a entender ciertos rasgos cualitativos. El hecho de que el espacio fase del sistema de ecuaciones que describa a una comunidad pueda tener distintos atractores, explica las etapas del proceso de sucesión (el sistema se encuentra atrapado en un atractor en cada etapa), y también puede hacer lo mismo con el proceso evolutivo, ya que se cree que las especies evolucionan por medio de *equilibrio punteado*, es decir, durante largos periodos de tiempo las especies no evolucionan (están como atrapadas en un atractor), y sólo lo hacen durante periodos de tiempo cortos, cuando se dan ciertas condiciones [79]. Dado que el sistema está siendo perturbado, puede salir del atractor e ir a otro (hay transiciones), de manera similar a lo discutido al final del capítulo ??.

Por último, es necesario enfatizar que no existe una manera clara de obtener modelos que describan el comportamiento de las comunidades a partir de primeros principios, aunque existen algunos intentos en esa línea para casos particulares (dinámica poblacional) [38, 39]. Modelos semejante a los de Lotka-Volterra, que también se restringen a dinámica poblacional, se pueden obtener utilizando cinética química, suponiendo que las poblaciones interaccionan de forma similar a los compuestos químicos en las reacciones químicas, pero surgen problemas para determinar las constantes o ritmos de reacción, ya que se requiere tener modelos mecánico-estadísticos sobre el comportamiento de todos los individuos.

Capítulo 1

Conclusiones

En este trabajo hemos intentado establecer los cimientos para estudiar el desarrollo de las comunidades bióticas a partir de un enfoque termodinámico. Como las comunidades son sistemas fuera del equilibrio con procesos irreversibles involucrados, presentamos una síntesis de los siguientes marcos teóricos: la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL), la Extendida (TIE) y la Mesoscópica (TIM). Revisamos sus fundamentos, objetivos y alcances.

Se llevó a cabo una revisión de varios trabajos donde se busca describir el desarrollo de las comunidades a partir de un enfoque termodinámico. En la mayoría de ellos se concluye que las leyes termodinámicas (1° y 2° ley), así como el principio de mínima producción de entropía (PMPE) deducido dentro de la TIL, son insuficientes para describir el desarrollo de las comunidades, por lo que se postulan principios empíricos alternativos (orientadores o funciones objetivo). Esto no invalida la posible aplicación de la TIL, TIE o TIM a comunidades, ya que el PMPE es más restrictivo que los postulados en los que se basa la TIL, TIM y TIE.

Del análisis de los orientadores concluimos que todos están interrelacionados entre sí, por lo que pueden sintetizarse en torno a la idea de que las comunidades tienden a organizarse y ser más complejas, lo que trae como consecuencia una mayor producción de entropía en el ecosistema (comunidad + medio ambiente). Por complejas se entiende la existencia de más especies e individuos dentro de la comunidad con interacciones entre sí. Aquí cabe recalcar una diferencia entre varios orientadores, y es el hecho de que mientras unos centran su estudio de las comunidades (maximización de la biomasa y maximización de la potencia), otros involucran a su medio ambiente (maximización de la disipación de la exergía), por lo que

cuando se comparan entre sí ignorando este hecho pueden aparecer contradicciones.

Por otro lado, los orientadores pueden ser vistos como una consecuencia del principio de máxima producción de entropía (P_{MAXPE}). El P_{MAXPE} es un principio empírico, sin fundamentos teóricos sólidos, que establece que la evolución de cualquier sistema fuera del equilibrio está guiada por la tendencia a producir la máxima cantidad de entropía posible. Aplicado a ecosistemas, implica que sus comunidades se desarrollarán aumentando la producción de entropía del ecosistema.

El P_{MAXPE} no está en contradicción con ninguno de los formalismos termodinámicos mencionados anteriormente (TIL, TIM y TIE), pero busca ser aplicable a cualquier sistema fuera del equilibrio, sin importar la distancia que éstos estén del equilibrio. Su posible fundamentación requiere el entendimiento microscópico de los sistemas fuera de equilibrio, es decir, de la mecánica estadística fuera de equilibrio, o de la teoría cinética. El P_{MAXPE} parece ser una consecuencia del hecho que los sistemas buscan visitar todos sus microestados compatibles con su macroestado, pero se desconoce la manera en que el sistema busca llevar a cabo dicha acción.

En sistemas lejos del equilibrio es necesario conocer más detalles microscópicos del sistema que cuando se encuentra en equilibrio o cerca de él, como son las condiciones iniciales y la dinámica subsecuente. Esto hace necesario el estudio del comportamiento de sistemas fuera del equilibrio que permitan ser resueltos computacionalmente, buscando obtener principios generales para entender su comportamiento.

También realizamos una descripción termodinámica de los ecosistemas considerando a sus comunidades como los sistemas propiamente dichos, y a la parte abiótica del ecosistema como los alrededores (medio ambiente). En base a ello concluimos que las comunidades se desarrollan buscando incrementar la producción de entropía del ecosistema (comunidad + ambiente), siempre y cuando las condiciones de frontera (clima, disponibilidad de materia y energía libre, etc.) lo permitan. Dicho desarrollo está sujeto a las leyes de conservación de la masa y la energía, a que la producción de entropía es no-negativa, y depende fuertemente de las condiciones iniciales. Además, al paso del tiempo, las comunidades tienden a amortiguar los cambios en las condiciones de frontera, así como a estructurarse (formar cadenas tróficas) de tal manera que la disponibilidad de materia y energía libre en el sistema no disminuyan.

En cuanto a la disponibilidad de materia (nutrientes, agua, oxígeno, CO₂, etc.) las

comunidades se estructuran de tal manera que su circulación es acelerada, permitiendo que su disponibilidad en el ambiente no disminuya. Esta estructuración consiste en formar cadenas alimenticias más largas y complejas, conformadas por organismos especializados (productores, consumidores y descomponedores). El aumento en la circulación de la materia aumenta la producción de entropía del ecosistema, ya que involucra a varios procesos irreversibles, lo que concuerda con el PMAXPE.

En cuanto a la energía libre, que es captada o sintetizada por los organismos autótrofos vía la fotosíntesis, hay un aumento al paso del tiempo en su captación al nivel de la comunidad. La razón se debe a la competencia entre los organismos autótrofos por asegurar su captación de energía libre, ganando los que mejor consiguen el objetivo. Esto da cabida a la manutención de más organismos en la comunidad, siempre y cuando los organismos autótrofos sean eficientes en la utilización y almacenamiento de dicha energía libre. Termodinámicamente, como la energía libre captada por la comunidad es disipada posteriormente, el aumento en su captación se traduce en un aumento en la producción de entropía, acorde con el PMAXPE.

Además llevamos a cabo una descripción termodinámica del proceso de sucesión. Dicho proceso se define como el cambio a través del tiempo en la estructura, composición y funcionamiento de las comunidades, debido a la acción conjunta de perturbaciones externas e internas. Estos cambios generalmente se dan en etapas, es decir, las comunidades presentan determinada estructura durante un lapso de tiempo, y cambian a otra en un tiempo corto comparado con el tiempo en que se mantienen en una estructura determinada.

Del análisis realizado tenemos que cuando las comunidades cumplen con las condiciones de aplicación del principio de mínima producción de entropía (PMPE), este puede ser aplicado sólo a cada etapa de la sucesión, siempre y cuando las condiciones a la frontera sean constantes. El PMPE no es aplicable a todo el proceso de sucesión, y por tanto no lo explica, porque durante dicho proceso las condiciones a la frontera no se mantienen constantes, y el PMPE exige para su cumplimiento condiciones a la frontera constantes. El proceso global está entonces regido por la variación de las fuerza externas, que creemos varían en un sentido, y en tal caso, las etapas del proceso son fases, y las transiciones entre etapas son transiciones de fase fuera del equilibrio.

Por otro lado, dado que las comunidades involucran muchas variables para describirlas, pueden tener, bajo condiciones a la frontera constantes, varios estados estacionarios permi-

tidos, por lo que con las perturbaciones a las que están sujetas pueden sufrir transiciones (cambios de estructura), donde no necesariamente ocurra una variación en las fuerzas externas. Estas transiciones tienden a hacer que el sistema encuentre otro estado estacionario con mayor producción de entropía, suponiendo válido el principio de máxima producción de entropía (P-MAXPE).

Si en las comunidades no se cumplen las condiciones de equilibrio local, es decir, no es aplicable la TIL, o algún otro formalismo como la TIE o la TIM, posiblemente pueda seguir siendo válido aplicar el P-MAXPE. En este sentido, cada etapa de la sucesión es vista como un estado estacionario estable o metaestable, y la comunidad evoluciona desde estados de menor a mayor producción de entropía, dependiendo de su tiempo de respuesta, donde el estado de mayor madurez o clímax es el de mayor producción de entropía compatible con las condiciones externas.

Por otra parte, como ocurren cambios en las condiciones de frontera de la comunidad, los estados estacionarios compatibles pueden estar variando en número y características, lo que hace que su determinación sea sólo aproximada. Además, como el proceso de sucesión está influenciado fuertemente por las interacciones internas y externas, así como por las condiciones iniciales, resulta ser poco predecible.

En fin, el estudio termodinámico de los ecosistemas, o en forma particular de sus comunidades, presenta grandes retos: primero porque no es claro que los distintos marcos termodinámicos actuales, restringidos a sistemas cerca del equilibrio, puedan aplicarse directamente a ellos, y segundo porque no se ha encontrado una manera de extender dichos marcos para aplicarlos a sistemas alejados del equilibrio. Lo grave del problema es que en ocasiones los marcos termodinámicos actuales son usados sin cuidado, es decir, sin tener en cuenta sus criterios y límites de aplicabilidad, por lo que en vez de abonar en una solución al problema, se crean más.

El P-MAXPE resulta ser una gran esperanza para entender el desarrollo y evolución de los ecosistemas desde el punto de vista de la termodinámica fuera de equilibrio, y muy posiblemente entender la evolución de las especies. Por ello, su fundamentación y restricciones de aplicabilidad son de gran importancia, y esperamos seguir trabajando en esa línea.

Apéndice A

Aspectos disipativos en Mecánica Clásica

De mecánica clásica sabemos que el principio de mínima acción gobierna el movimiento de los sistemas mecánicos [80, 81]. La condición necesaria de ello es el cumplimiento de las ecuaciones de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{A.1})$$

donde la función L es conocida como la lagrangiana del sistema y n representa los grados de libertad del sistema. La lagrangiana se define como $L = T - V$, con T como la energía cinética y V la potencial, y donde ésta última es función sólo de la posición (sistemas conservativos). En éste contexto, la fuerza generaliza Q_i es derivable de la función potencial $V(q_i)$ de la siguiente manera

$$Q_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i}. \quad (\text{A.2})$$

En el caso de que el potencial V sea además función de la velocidad, es decir $V = V(q_i, \dot{q}_i)$, definiendo la fuerza generaliza como

$$Q_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial V}{\partial \dot{q}_i} \right), \quad (\text{A.3})$$

se siguen cumpliendo las ecuaciones de Lagrange (A.1) con $L = T - V(q_i, \dot{q}_i)$.

Cuando la fuerza generaliza Q_i no es completamente derivable de una función potencial $V(q_i)$, tenemos que

$$Q_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i} + Q'_i, \quad (\text{A.4})$$

donde el primer término del lado derecho representa la parte derivable de un potencial, y Q'_i representa la parte no derivable de un potencial [82]. Las ecuaciones de Lagrange (A.1) para una fuerza del tipo (A.4) se escriben de la siguiente manera

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = Q'_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (\text{A.5})$$

Cuando un cuerpo se mueve en un medio, el medio ejerce cierta resistencia al movimiento, y por ello la energía del cuerpo se disipa en forma de calor. Si la velocidad del cuerpo es pequeña, se considera que la fuerza de fricción (opuesta al movimiento) depende solo de la velocidad del cuerpo, es decir $f_{fr} = -\alpha \dot{q}$, donde α es llamado coeficiente de fricción o disipativo. Para sistemas con n grados de libertad, la fuerza de fricción se expresa como

$$f_{fr,i} = - \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} \dot{q}_k \quad (\text{A.6})$$

donde α_{ik} representan los coeficientes disipativos, que cumplen con las relaciones de simetría $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$ [80]. La fuerza de fricción (A.6) no es derivable de un potencial, es decir, es una fuerza del tipo Q'_i , pero puede ser expresada como el “gradiente” de una función disipativa, es decir

$$f_{fr,i} = - \frac{\partial F}{\partial \dot{q}_i} \quad (\text{A.7})$$

donde $F = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m \alpha_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k$ es la función disipativa, llamada *función de disipación de Rayleigh* [81, 82]. La función disipativa está relacionada con la tasa de disipación de la energía mecánica, es decir

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L \right) = \sum_i \dot{q}_i \left(\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right] - \frac{\partial L}{\partial q_i} \right) = - \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial F}{\partial \dot{q}_i}. \quad (\text{A.8})$$

Utilizando (A.5), la fuerza de fricción (A.7) representa a Q'_i , por lo que

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{\partial F}{\partial \dot{q}_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (\text{A.9})$$

Apéndice B

Posibles sustentos de la TIE utilizando teoría de la información

La búsqueda de una fundamentación de la TIE, al menos en su desarrollo hasta primera aproximación, como el presentado en el capítulo ??, ha tenido algunos avances utilizando teoría de la información [10, 83]. La cuestión aquí es buscar predecir el comportamiento de las variables macroscópicas (con resultados reproducibles) del sistema en estudio, a partir de la información, generalmente incompleta, que puede saberse del mismo (por ejemplo, un conocimiento incompleto del estado inicial de sus constituyentes). Este método es referido actualmente como principio de máxima entropía (ME), y está basado en un algoritmo que toma como punto de partida el concepto de entropía de la información [83]. El procedimiento consiste en obtener la función de distribución del sistema que maximiza la entropía de la información sujeta a ciertas constricciones conocidas.

Consideremos un sistema termodinámico caracterizado por su espacio fase Γ de $2n$ coordenadas, donde n son los grados libertad del sistema. Asumamos que se conocen ciertos valores promedio $\langle \mathbf{A}_i \rangle$ de un conjunto de observables $\mathbf{A}_i(\Gamma)$. Entonces, el procedimiento consiste en obtener la función de distribución que hace que la entropía

$$S = -k \int f(\Gamma) \ln f(\Gamma) d\Gamma, \quad (\text{B.1})$$

sea un extremo sujeta a las constricciones

$$\langle \mathbf{A}_i \rangle = \int f(\Gamma) \mathbf{A}_i(\Gamma) d\Gamma \quad (i = 1, 2, \dots, l). \quad (\text{B.2})$$

Obteniendo el extremo se encuentra que

$$f(\Gamma) = Z^{-1} \exp \left[- \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot \mathbf{A}_i(\Gamma) \right], \quad (\text{B.3})$$

donde λ_i son los multiplicadores de Lagrange correspondientes a las constricciones impuestas.

El punto entre λ_i y \mathbf{A}_i indica producto escalar. Z está dada por

$$Z = \int \exp \left[- \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot \mathbf{A}_i(\Gamma) \right] d\Gamma. \quad (\text{B.4})$$

Introduciendo la función de distribución (B.3) en la definición de la entropía (B.1) se obtiene que

$$S = k \left[\ln Z + \sum_{i=1}^l \lambda_i \cdot \langle \mathbf{A}_i \rangle \right], \quad (\text{B.5})$$

por lo que si obtenemos la derivada temporal, es decir, la producción de entropía, se tiene que

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_{i=1}^l \lambda_i \cdot \frac{d\langle \mathbf{A}_i \rangle}{dt} + k \sum_{i=1}^l \langle \mathbf{A}_i \rangle \cdot \frac{d\lambda_i}{dt} + k \frac{d \ln Z}{dt} = k \sum_{i=1}^l \lambda_i \cdot \frac{d\langle \mathbf{A}_i \rangle}{dt}, \quad (\text{B.6})$$

donde la segunda igualdad se sigue de la siguiente expresión

$$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} = \langle \mathbf{A}_i \rangle,$$

que se obtiene a partir de (B.4). De la ec. B.5 es fácil ver que

$$\frac{\partial S}{\partial \langle \mathbf{A}_i \rangle} = \lambda_i,$$

por lo que λ_i puede ser considerada como la fuerza termodinámica, y por consiguiente, de (B.6), tenemos que $d\langle \mathbf{A}_i \rangle/dt$ debe ser el flujo termodinámico correspondiente.

Lo anterior engloba el algoritmo de ME. Ahora veamos como se aplica a los sistemas.

En sistemas en equilibrio, cuando el sistema termodinámico está en contacto con un baño térmico, el valor promedio de la energía es conocido tomando como observable la Hamiltoniana del sistema $A(\Gamma) = \mathcal{H}(\Gamma)$. Para este sistema en particular, el procedimiento nos dá la función de distribución que corresponde a la función de distribución del ensemble canónico. Si en adicción a la energía, el número de partículas es escogido como una cantidad observable con un valor promedio específico, la función de distribución toma la forma

$$f = Z^{-1} \exp \left[- \lambda_1 \mathcal{H}(\Gamma) - \lambda_2 N \right],$$

con N el número de partículas, y dicha función representa la función de distribución del ensemble gran canónico .

Por lo desarrollado hasta aquí, el método nos permite fácilmente obtener las funciones de distribución comunes de la mecánica estadística de equilibrio.

Si consideramos, a la luz de la Termodinámica Irreversible Extendida, que los flujos termodinámico son observables extras a las observables clásicas (energía, número de partículas), entonces, por ejemplo, podemos proponer que el flujo de calor \mathbf{J}_q sea una observable de la cual se puede conocer su valor promedio en el sistema (considerando al sistema en estado estacionario). Entonces la función de distribución que se obtiene es la siguiente

$$f = Z^{-1} \exp [- \lambda_1 \mathcal{H} - \lambda_2 N - \lambda_q \cdot \mathbf{J}_q].$$

por lo que la entropía queda de la forma siguiente

$$S = k [\ln Z + \lambda_1 \langle E \rangle + \lambda_2 \langle N \rangle + \lambda_q \cdot \mathbf{J}_q],$$

mientras que la producción de entropía es

$$\frac{dS}{dt} = k\lambda_1 \frac{d\langle E \rangle}{dt} + k\lambda_2 \frac{d\langle N \rangle}{dt} + k\lambda_q \cdot \frac{d\mathbf{J}_q}{dt}. \quad (\text{B.7})$$

Comparando esta última relación con las obtenidas en el capítulo ??, por ejemplo con (??), vemos que tiene mucha relación si se escogen adecuadamente los valores de las λ 's (de las fuerzas termodinámicas), y se expresa (B.7) localmente.

Bibliografía

- [1] E.P. Odum. *Ecología*. McGraw-Hill Interamericana, México, D.F., 1972.
- [2] R. Margalef. *Ecología*. Omega, Barcelona, 1989.
- [3] R. L. Smith. *Ecology and Field Biology*. Harper & Row, New York, 1980.
- [4] L. von Bertalanffy. The theory of open systems in physics and biology. *Science* **111** (1950) 23.
- [5] S.R. de Groot y P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover, New York, 1984.
- [6] S.R. de Groot. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. North-Holland, Amsterdam, 1966.
- [7] I. Prigogine. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Wiley, New York, 1967.
- [8] A. Katchalsky y Peter F. Curran. *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*. Harvard University Press, Massachusetts, 1975.
- [9] D. Jou, J. Casas-Vázquez y G. Lebon. *Extended Irreversible Thermodynamics*. Springer, Berlin, 1996.
- [10] D. Jou, J. Casas-Vázquez y G. Lebon. Extended irreversible thermodynamic revisited (1988-1998). *Rep. Prog. Phys.* **62** (1999) 1035.
- [11] P. Mazur. Fluctuations and non-equilibrium thermodynamics. *Physica A* **261** (1998) 451.
- [12] P. Mazur. Mesoscopic nonequilibrium thermodynamics; irreversible processes and fluctuations. *Physica A* **274** (1999) 491.

- [13] T. Audesirk y G. Audesirk. *Biología, La vida en el Tierra*. Prentice Hall, México, D.F. 1997.
- [14] E.P. Odum. The strategy of ecosystem development. *Science* **164** (1969) 262.
- [15] F. Müller. State-of-the-art in ecosystem theory. *Ecol. Model.* **100** (1997) 135.
- [16] I. Prigogine, G. Nicolis and A. Babloyantz. Thermodynamics of evolution. *PHYSICAL TODAY*. **November** (1972) 23; **December** (1972) 38.
- [17] D. Kondepudi y I. Prigogine. *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*. John Wiley & Sons, Chichester (England), 1998.
- [18] P. Glansdorff y I. Prigogine. *Thermodynamic theory of Structure, Stability and Fluctuations*. John Wiley & Sons, London, 1971.
- [19] E.D. Schneider y J.J. Kay. Life as a manifestation of the second law of thermodynamics. *Math. Comput. Model.* **19** (1994) 25.
- [20] R.E. Ulanowicz and B.M. Hannon. Life and the production of entropy. *Proc. R. Soc. Lond.* **B 232** (1987) 181.
- [21] L.M. Martyushev y V.D. Seleznev. Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology. *Phys. Reports.* **426** (2006) 1.
- [22] R.C. Dewar. *Non-Equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy*. ed. by A. Kleidon and R. Lorenz, Springer, Berlin, 2004. p-41.
- [23] A. Kleidon. Nonequilibrium thermodynamics and maximum entropy production in the Earth system. *Naturwissenschaften.* **96** (2009) 653.
- [24] D.M. Gates. *Biophysical ecology*. Dover, New York, 1980.
- [25] M.T. Madigan, J.M. Martinko y J. Parker. *Brock, Biología de los Microorganismos*. Prentice Hall Iberia, Madrid, 1999.
- [26] J.H. Brown. *Macroecología*. Fondo de Cultura Económica, México, D.F., 2003.
- [27] J.N. Thompson. *El proceso coevolutivo*. Fondo de Cultura Económica, México, D.F., 2003.

- [28] A.J. Lotka. *Elements of Mathematical Biology*. Dover, New York, 1956.
- [29] Narendra S. Goel, Samaresh C. Maitra, y Elliott W. Montroll. On the Volterra and Other Nonlinear Models of Interacting Populations. *Rev. Mod. Phys.* **43** (1971) 231.
- [30] E.D. Schneider and J.J. Kay. *Order from Disorder: The thermodynamics or complexity in biology*. in Michael P. Murphy, Luke A.J. O’Neill. (ed) *What is Life: The next fifty years, Reflections on the future o biology*. Cambridge University Press, 1995.
- [31] E. Schrödinger. *What is live?*. Cambridge University Press, Cambridge, 1944.
- [32] A.J. Lotka. Contribution to the energetics of evolution. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **8** (1922) 147.
- [33] A.J. Lotka. Natural selection as a physical principle. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **8** (1922) 151.
- [34] G. Grinstein y R. Linsker. Comments on a derivation and application of the maximum entropy production principle. *J. Phys A* **40** (2007) 9717.
- [35] C. Darwin. *El Origen de las Especies*. Ed. Porrúa, México, D.F., 2004.
- [36] A.I. Zotin y R.S. Zotina. Thermodynamic Aspects of Developmental Biology. *J. Theor. Biol.* **17** (1967) 57.
- [37] J.S. Choi, A. Mazumder y R.I.C. Hansell. Measuring perturbation in a complicated, thermodynamic world. *Ecol. Model.* **117** (1999) 143.
- [38] K. Michaelian. Thermodynamic stability of ecosystems. *J. Theor. Biol.* **237** (2005) 323.
- [39] V. Alonso. *Respuesta de ecosistemas a perturbaciones dentro del marco de la termodinámica irreversible*. Tesis de maestría, Posgrado en ciencias físicas, UNAM, México D.F. 2007.
- [40] A.I. Zotin y I. Lamprecht. Aspects of Bionegetics and Civilization. *J. Theor. Biol.* **180** (1996) 207.
- [41] H.T. Odum y R.C. Pinkerton. Times speed regulator, the optimum efficiency for maximum output in physical and biological systems. *Am. Sci.* **43** (1955) 331.
- [42] H.T. Odum. *Systems Ecology*. John Wiley and Sons, Toronto, 1983.

- [43] S. Bastianoni y N. Marchettini. Emergy/exergy ratio as a measure for the level of organization of systems. *Ecol. Model.* **99** (1997) 33.
- [44] B.D. Fath, B.C. Patten y J.S. Choi. Complementarity of Ecological Goal Functions. *J. Theor. Biol.* **208** (2000) 493.
- [45] B.D. Fath, S.E. Jørgensen, B.C. Patten y M. Straškraba. Ecosystem growth and development. *BioSystems.* **77** (2004) 213.
- [46] L. García-Colín. *Introducción a la Termodinámica Clásica*. Trillas, México, D.F., 1990.
- [47] H. Reiss. *Methods of Thermodynamics*. Dover, New York, 1996.
- [48] K. Wark. *Termodinámica*. McGraw Hill, México, D.F., 1991.
- [49] G. Carmona. *Termodinámica clásica*. UNAM, Facultad de Ciencias, México, D.F., 2007.
- [50] L. García-Colín. *Introducción a la Termodinámica de Sistemas Abiertos*. El Colegio Nacional, México, D.F., 2002.
- [51] L. García-Colín. *Termodinámica de Procesos Irreversibles*. UAM Colección CBI, México, D.F., 1989.
- [52] L. García-Colín y P. Goldstein. *La Física de los Procesos Irreversibles*. El Colegio Nacional, México, D.F., 2003.
- [53] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. I and II. *Phys. Rev.* **37** (1931) 405; **38** (1931) 2265.
- [54] R. Kubo. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *J. Phys. Soc. Japan.* **12** (1957) 570.
- [55] R. Kubo y M. Yokota. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes II. Response to Thermal Disturbance. *J. Phys. Soc. Japan.* **12** (1957) 1203.
- [56] H.B.G. Casimir. On Onsager's Principle of Microscopic Reversibility. *Rev. Mod. Phys.* **17** (1945) 343.

- [57] L.D. Landau y E.M. Lifshitz. *Statistical Physics, Part I*. Pergamon Press, Third edition, New York, 1980.
- [58] I. Gyarmati. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- [59] L. Onsager y S. Machlup. Fluctuations and Irreversible Processes. *Phys. Rev.* **91** (1953) 1505; Fluctuations and irreversible process II. Systems with Kinetic Energy. **91** (1953) 1512.
- [60] P. Glansdorff y I. Prigogine. On a general evolution criterion in macroscopic physics. *Physica* **30** (1964) 351.
- [61] S. Berry. Entropy, Irreversibility and Evolution. *J. Theor. Biol.* **175** (1995) 197.
- [62] L.S. García-Colín y F.J. Uribe. Extended Irreversible Thermodynamics Beyond the Linear Regime: A critical Overview. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **16** (1991) 89.
- [63] S.I. Serdyukov. A new version of extended irreversible thermodynamics and dual-phase-lag model in heat transfer. *Phys. Lett. A* **281** (2001) 16.
- [64] S.I. Serdyukov. Extended irreversible thermodynamics and the Jeffreys type constitutive equations. *Phys. Lett. A* **316** (2003) 177.
- [65] J. Honerkamp. *Statistical Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [66] F. Schwabl. *Statistical Mechanics*. Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- [67] M.C. Wang y G.E. Uhlenbeck. On the theory of the brownian motion II. *Rev. Mod. Phys.* **17** (1945) 323.
- [68] J.M. Rubí y A. Pérez-Madrid. Inertial effects in non-equilibrium thermodynamics. *Physica A* **264** (1999) 492.
- [69] S.D. Wullschleger, F.C. Meinzer y R.A. Vertessy. A review of whole-plant water use studies en trees. *Tree Physiology* **18** (1998) 499.
- [70] A. Ludovisi, P. Pandolfi y M.I. Taticchi. The strategy of ecosystem development: specific dissipation as an indicador of ecosystem maturity. *J. Theor. Biol.* **235** (2005) 33.

- [71] A. Ludovisi y A. Poletti. Use of thermodynamic indices as ecological indicators of the development of lake ecosystems 2. Exergy and specific exergy indices. *Ecol. Model.* **159** (2003) 223.
- [72] L. Susani, F.M. Pulselli, S.E. Jørgensen, y S. Bastianoni. Comparison between technological and ecological exergy. *Ecol. Model.* **193** (2006) 447.
- [73] G.T. Miller. *Ecología y Medio Ambiente*. Grupo Editorial Iberoamérica, México, D.F. 1994.
- [74] L. Margulis and J.E. Lovelock. Biological Modulation of the Earth's Atmosphere. *Icarus* **21** (1974) 471.
- [75] J. W. Kirchner. Gaia metaphor unfalsifiable. *Nature* (1990) 345:470.
- [76] J. W. Kirchner. The Gaia hypothesis: fact, theory, and wishful thinking. *Clim. Change* **52** (2002) 391.
- [77] J.H. Connell y R.O. Slatyer. Mechanisms of succession in natural communities and their role in community stability and organization. *Amer. Natur.* **111** (1977) 1119.
- [78] G.B. Arfken y H.J. Weber. *Mathematical Methods for Physicists*. Elsevier Academic Press, San Diego, 2005.
- [79] V. Cachón. *La Teoría del Equilibrio Puntuado y el Neodarwinismo*. Coedición UNAM-Limusa, México, D.F., 2008.
- [80] L.D. Landau y E.M. Lifshitz. *Mechanics*. Pergamon Press, New York, 1960.
- [81] H. Golstein. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley Press, Cambridge, Mass. 1951.
- [82] D.T. Greenwood. *Classical Dynamics*. Dover, New York, 1997.
- [83] E. T. Jaynes. Information Theory and Statistical Mechanics. *Phys. Rev.* **106** (1957) 620.