

## TERMODINÁMICA DEL NO EQUILIBRIO

### La Física ante la Complejidad del Mundo Real y el Carácter Evolutivo del Universo

---

Por Juan R. de Xammar Oro\*

---

*Gracias al notable desarrollo de la física del no equilibrio durante los últimos años hoy podemos conocer cómo la Naturaleza realiza sus estructuras más delicadas y complejas, y cómo la flecha del tiempo puede ser fuente de orden.*

#### INTRODUCCIÓN

La termodinámica clásica es pues la ciencia del equilibrio, una ciencia de estados finales, de estados homogéneos que sólo sufren cambios donde nunca aparece explícitamente el tiempo. Por ello se ha dicho que debe llamarse termostática. Pero una breve ojeada al mundo basta para constatar que el equilibrio no es regla, sino excepción y que todo proceso macroscópico natural exhibe un cierto grado de irreversibilidad. El mun-

do que percibimos parece quedar entonces fuera de la termostática. Es cuando la física, en los últimos años, hace nacer una termostática más realista, la del no equilibrio. Es extraordinario el amplio campo de aplicación de la misma, fenómenos sociales, económicos, físicos, químicos, astronómicos, ecológicos, etc., pero evidentemente su área de mayor impacto es la biología, porque los sistemas vivos son los que mayor grado de complejidad muestran en todos los niveles, desde el molecular hasta el de poblaciones de individuos. Si a un sistema vivo se lo aísla, privándolo de intercambio de materia y de energía, el segundo principio de la termodinámica se aplica con toda su fuerza obligándolo a dirigirse al estado de equilibrio, lo que es sinónimo de muerte biológica. Necesariamente

debe permanecer abierto y tener capacidad de mantenerse constantemente fuera del equilibrio. Es por eso que, en biología, este nuevo campo de la termodinámica ha encontrado no sólo un dominio inagotable de aplicación sino también una fuente de inspiración que ha sido decisiva para su propio progreso.

No debemos pensar que existan dos termodinámicas, del equilibrio (TE) y del no equilibrio (TNE). Esta última es una extensión, contiene a la primera, en consecuencia, las relaciones y resultados que se obtengan en TNE deben converger a los de TE cuando el sistema tiende al equilibrio. La ventaja de dicha extensión es que ahora nos permite conocer qué sucede mientras el mismo está evolucionando en el tiempo o se encuentra en un estado estacionario fuera del equi-

---

\*Juan R. de Xammar Oro es Doctor en Física (especialidad Biofísica), Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Profesor de la Cátedra de Biofísica de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata. Su lugar de trabajo es el Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (IFLYSIB), calle 59 n° 789; C.C. 565; La Plata (1500). E-mail: xammar@iflysib.lunlp.edu.ar

libro, ya que la clásica nos condena a un mundo estático a esperar que el sistema alcance el equilibrio, y recién allí, medir o calcular aquellos parámetros que lo describen y sólo para esa condición.

Los sistemas pueden ser: abiertos, intercambian materia y energía con el medio ambiente; cerrados, si sólo intercambian energía pero no materia; y aislados, cuando no intercambian ni lo uno ni lo otro. Los estados en que pueden encontrarse son tres: (I) estacionario de equilibrio, (II) estacionario de no equilibrio y (III) no estacionario. Se dice que es estacionario si ningún parámetro varía con el tiempo y no estacionario si encontramos aunque sólo sea uno que sí lo hace. La forma de averiguar en cuál se encuentra consiste en: observar si alguna magnitud está variando con el tiempo, si así sucede está en (III), de lo contrario sólo podremos afirmar que es estacionario, para saber si se trata de (I) o (II) nos fijamos si está aislado, de estarlo no hay duda que se encuentra en (I), pero si no lo está lo que debemos hacer es aislarlo a partir de un instante dado, si como consecuencia de este aislamiento algún parámetro ahora sí comienza a variar, entonces estaba en (II) en cambio, si las cosas continúan como antes estaba en (I). Más adelante vamos a ver que el equilibrio es un caso particular de estado estacionario.

De acuerdo con el concepto dado por Clausius en 1865, el Segundo Principio de la Termodinámica establece que en un sistema aislado la variación de entropía<sup>a</sup> del mismo ( $dS_s$ ) siempre es mayor o igual a cero. Matemáticamente queda establecido con la tan conocida relación  $dS_s \geq 0$ , la desigualdad corresponde al transitorio en que el sistema se encuentra fuera del equilibrio y la igualdad cuando lo alcanza. Esto no es otra cosa que un criterio de evolución para sistemas aislados, donde la función



*La termodinámica tras el milagro de la vida*

de estado entropía juega el papel del potencial que dirige el proceso: todo sistema que se lo aísla, a partir de un tiempo dado, evoluciona maximizando esta función. ¿Qué sucede en cambio con un sistema abierto? Aquí la desigualdad anterior pierde esa condición de potencial ya que  $dS_s$  puede ser mayor, igual o menor que cero. Prigogine<sup>b</sup> dijo que, para que en un sistema abierto también se pueda aplicar una desigualdad que preste la misma utilidad, es necesario modificar la expresión de la entropía total del mismo separándola en dos términos, uno referido a la *producción interna de entropía* ( $dS_i$ ) que dé cuenta de los procesos espontáneos que están teniendo lugar exclusivamente dentro del sistema y otro, *flujo (o balance) de entropía* ( $dS_e$ ) que dé cuenta de los procesos de intercam-

bio (calor, trabajo, materia, etc.) entre el sistema y sus alrededores.

De esta manera se llega a la expresión  $dS_s = dS_i + dS_e$  donde el Segundo Principio de la Termodinámica impone una restricción exclusivamente al signo de la producción interna de entropía  $dS_i \geq 0$  y ninguna sobre  $dS_e$ , pudiendo ser positivo, negativo o cero. Esto hace que la variación total de entropía del sistema ( $dS_s$ ) pueda tomar cualquier signo, dependiendo de los valores relativos de las dos contribuciones.

Es importante insistir en que sólo el término de producción interna de entropía tenga un signo bien definido. Si se acepta la entropía como una medida del desorden, está claro que los sistemas aislados tienen su evolución comprometida hacia el máximo caos; pero en cambio, en los sistemas abiertos, existe la posibilidad de una estructuración interior si la competencia entre los términos de producción y flujo de entropía se resuelve favorablemente.

<sup>a</sup> Magnitud física que sólo puede crecer durante el desarrollo de cualquier transformación de energía. Boltzman le asocia una idea de orden que crece con la disminución de la entropía.

<sup>b</sup> Ilya Prigogine, nació en Moscú en 1917. Físico. Recibió el Premio Nobel en 1977 por sus trabajos en Termodinámica del No Equilibrio. Introdujo el concepto de estructuras disipativas.

Como ejemplo de posibilidad de generación de orden en un sistema abierto, recordemos el clásico caso de las moléculas de hidrógeno y nitrógeno que dentro de una caja aislada evolucionan hacia una mezcla uniforme, pero si quitamos su aislación y calentamos un extremo de la misma mientras enfriamos el otro, el sistema evoluciona entonces hacia un estado estacionario en que la concentración de hidrógeno es más elevada en la parte caliente y la de nitrógeno en la parte más fría. La entropía producida por el flujo de calor que atraviesa la caja destruye la homogeneidad de la mezcla. Por tanto se trata de un proceso generador de orden, un proceso que sería imposible sin el flujo de calor impuesto desde el exterior.

### TERMODINÁMICA LINEAL

El formalismo de la TNE, desarrollado por Onsager<sup>c</sup>, se basa en las ecuaciones de balance de entropía, función disipación y relaciones recíprocas.

Para describir cuantitativamente un proceso, que pueda tener lugar en cualquiera de los tres estados termodinámicos descritos anteriormente, definiremos una nueva función, a la cual denominaremos *función de disipación* ( $\Phi$ ), y que no es otra cosa que la variación de entropía por unidad de tiempo como consecuencia de los procesos espontáneos internos que están teniendo lugar en un sistema y evidentemente, por el segundo principio, deberá cumplir la condición de ser siempre mayor o igual a cero, es decir,  $\Phi = dS/dt \geq 0$ . Onsager dijo, la función disipación de un sistema se puede escribir en forma muy sencilla y clara si se la expresa en términos de las llamadas Fuerzas y Flujos Termodinámicos Asociados (o Conjugados).

$$\Phi = dS_{i(t)}/dt = F_{\text{(fuerzas y flujos termodinámicos asociados)}}$$

Antes de escribirla de esta forma veamos primero qué se entiende por *Fuerzas y Flujos Termodinámicos* y qué es eso de *asociados*.

Observemos que todo proceso termodinámico tiene una causa que lo origina, por ejemplo: un flujo de calor, una diferencia de temperatura; un flujo de soluto, una diferencia de concentración; una velocidad de reacción, una afinidad química. Definimos, entonces, como "*fuerza*" *termodinámica a toda causa que origina un proceso termodinámico* y se la indica con "X". Hemos escrito fuerza entre comillas, por qué puede dar lugar a confusión, ya que en general no tiene porque tener ningún punto en común con las fuerzas newtonianas. Es una fuerza en un sentido generalizado, aún más, las distintas fuerzas tampoco tienen porque tener las mismas unidades.

Por otra parte Onsager afirmó que cualquier proceso termodinámico siempre se podrá expresar como un flujo, luego "*flujo*" *termodinámico es el efecto, es el propio proceso termodinámico* y se lo indica con "J". Aquí también flujo entre comillas, porque también es en un sentido generalizado y tampoco tienen porque tener las mismas unidades los diferentes flujos. Resumiendo, la *fuerza* es la causa y el *flujo* es el efecto.

Ahora bien, hemos dicho que las fuerzas y los flujos no tienen por qué serlos en un sentido estricto y también hemos insistido en que no tienen por qué tener las mismas unidades; sin embargo, Onsager observó, que siempre para un flujo existe una fuerza *natural* que lo provoca, tal que el producto escalar de ambos siempre tiene unidades de entropía por unidad de tiempo<sup>d</sup>, ( $J * X = [S/t]$ ), es decir, igual que las unidades de la función de disipación.

Las fuerzas y flujos que cumplen esta condición se llaman *asociados* (o *conjugados*). Por tanto a cada flujo le corresponde una fuerza asociada, veamos algunos ejemplos

X (fuerza asociada)	J (flujo asociado)
grad. de temperatura	flujo de calor
grad. de concentración	flujo de soluto
grad. de potencial eléctrico	flujo de cargas (corriente eléctrica)
grad. de presión	flujo de fluido (líquido o gas)
grad. de potencial químico	flujo de partículas (moles)
Afinidad química	velocidad de reacción

Ahora estamos en condiciones de escribir la función de disipación de acuerdo a como lo expresara Onsager: "*la variación (o producción) de entropía interna por unidad de tiempo es igual a la sumatoria de los productos escalares de los flujos por sus fuerzas asociadas que existen en el sistema*"

$$\phi = dS_i/dt = \sum_{i=1}^n J_i * X_i$$

supuesto n procesos que ocurren simultáneamente. Conviene distinguir el subíndice i de la entropía, que significa que la entropía de la que hablamos es interna, del subíndice i de la fuerza y flujo, que representa un número natural.

Hemos afirmado que cada  $X_i$  es la causa de que exista  $J_i$ , por tanto no son independientes, porque entonces no la expresamos en función de una sola variable, por ejemplo de la fuerza, ya que es la causa. Para hacer esto debemos distinguir tres casos: si el sistema está *muy cerca*, *cerca* o *lejos* del equilibrio. En los dos primeros las relaciones entre fuerzas y flujos son lineales y, en consecuencia, dan lugar a la llamada TNE *Lineal* en tanto que, en el último, las relaciones dejan de ser lineales, aparecen términos de orden superior al primero, y así da lugar a la llamada TNE *No Lineal*.

En el caso en que estamos *muy cerca* (pequeños apartamientos o perturbaciones) las relaciones toman formas muy sencillas, bastantes conocidas por nosotros, debido a que vale la *aproximación de independencia entre los distintos pares de fuer*

<sup>c</sup> Lars Onsager: 1903-1976. Nació en Oslo. Físico. Recibió el Premio Nobel en 1968 por sus trabajos en Termodinámica del No Equilibrio.

<sup>d</sup> Señalaremos en negrita las magnitudes vectoriales y en forma normal las escalares.



zas y flujos termodinámicos asociados, así, por ejemplo, tenemos: flujo de calor  $\mathbf{J}_q = -K \nabla T$ , ley de Fourier; flujo de difusión  $\mathbf{J}_d = -D \nabla C$ , ley de Fick; flujo de cargas  $\mathbf{J}_q = \sigma \nabla \varphi$ , ley de Ohm; flujo de fluido  $\mathbf{J}_f = -\eta \nabla P$ , ley de Poiseuille; donde: K coeficiente de conductividad térmica, D coeficiente de difusión,  $\sigma$  coeficiente de conductividad eléctrica y  $\eta$  coeficiente de fluidez (inversa del coeficiente de viscosidad). Es decir, muy cerca del equilibrio se cumple  $\mathbf{J}_i = L_i \mathbf{X}_i$ .

Si no se está *muy cerca* pero sí *cerca* del equilibrio, la aproximación de independencia ya no vale y cualquier fuerza puede dar lugar a cualquier flujo, es decir, fuerzas y flujos se acoplan entre sí. Aquí el flujo  $i$ -ésimo se expresa mediante una combinación lineal de todas las fuerzas existentes en el sistema, es decir

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{X}_j$$

donde los  $L_{ij}$  son parámetros físicos fenomenológicos que deben medirse experimentalmente y reciben el nombre de coeficientes de Onsager. Introduciendo ésta en la expresión de Onsager obtenemos la relación más general válida para todos los casos de la termodinámica lineal

$$\begin{aligned} \Phi &= dS_i / dt = \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i = \\ &= \sum_{i=1}^n \left[ \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{X}_j \right] \cdot \mathbf{X}_i \geq 0 \end{aligned}$$

Para su mejor entendimiento veamos un ejemplo sencillo de acoplamiento de flujos y fuerzas. Tomemos el caso biológico de una membrana celular donde las dos fuerzas termodinámicas principales a que se encuentra sometida son gradientes de concentración y gradiente de potencial eléctrico, sea  $\nabla C = \mathbf{X}_1$  y  $\nabla \varphi = \mathbf{X}_2$  entonces tenemos

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= L_{11} \mathbf{X}_1 + L_{12} \mathbf{X}_2 \\ \mathbf{J}_2 &= L_{21} \mathbf{X}_1 + L_{22} \mathbf{X}_2 \end{aligned}$$

reemplazando

$$\begin{cases} \mathbf{J}_d = L_{11} \nabla C + L_{12} \nabla \varphi \\ \mathbf{J}_q = L_{21} \nabla C + L_{22} \nabla \varphi \end{cases}$$

donde  $\mathbf{J}_d$  y  $\mathbf{J}_q$  son respectivamente los flujos de difusión y de carga eléctrica que tienen lugar a través de la membrana celular y los coeficientes  $L_{ij}$  en este caso son:  $L_{11} = -D$ , de difusión;  $L_{22} = -\sigma$ , de conductividad eléctrica, en tanto que  $L_{12}$  da una medida de la difusión que se produce no debida al gradiente de concentración sino por existir un gradiente de potencial eléctrico y viceversa para  $L_{21}$ . Observar que en la diagonal de la matriz que forman los coeficientes se encuentran los debidos a las fuerzas naturales, es decir, de las asociadas, en tanto que fuera de la diagonal están los coeficientes cruzados responsables de los acoplamientos. Si se está *muy cerca* del equilibrio, todos los coeficientes son nulos, menos los de la diagonal.

Los coeficientes de Onsager tienen restricciones y propiedades:

1) Consideremos que en un sistema esté ocurriendo únicamente un solo proceso. Por tanto, como la función disipación debe ser mayor que cero, deducimos que la fuerza y el flujo asociados han de tener idéntico signo. Esto quiere decir, que *los coeficientes fenomenológicos directos  $L_{ii}$ , siempre han de ser positivos.*

2) Supongamos ahora que tenemos dos procesos lineales (i, j) acoplados, entonces la función de disipación será:  $\Phi = \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i + \mathbf{J}_j \cdot \mathbf{X}_j \geq 0$ , sustituyendo  $\mathbf{J}_i$  y  $\mathbf{J}_j$  y operando queda

$$\Phi = L_{ii} X_i^2 + L_{jj} X_j^2 + (L_{ij} + L_{ji}) X_i X_j \geq 0$$

Para que  $\Phi$  sea siempre positivo para cualquier par de valores arbitrarios de las variables, los coeficientes han de cumplir una serie de condiciones. La primera es que *los coeficientes directos sean siempre positivos* (como sucedía también cuando no había acoplamiento). La segunda viene expresada por la siguiente ecuación  $L_{ij} L_{jj} \geq L_{ij} L_{ji}$ . Es decir, *el producto de los coeficientes fenomenológicos cruzados siempre ha de ser menor o*

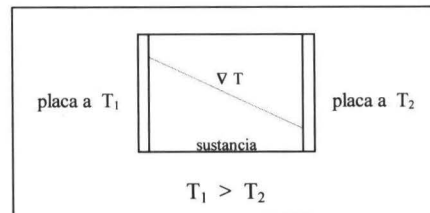
*igual que el producto de los coeficientes fenomenológicos directos.*

3) Se puede establecer otra relación importante, conocida como *relación recíproca de Onsager*, sólo demostrable a nivel microscópico mediante mecánica estadística, desde la termodinámica debe tomarse como un postulado, no obstante puede comprobarse empíricamente. Establece que *los coeficientes fenomenológicos cruzados simétricos son iguales entre sí:*  $L_{ij} = L_{ji}$ . En otras palabras, el efecto de la fuerza del proceso i sobre el flujo del proceso j es idéntico al que experimenta el flujo i como consecuencia de la fuerza del proceso j.

Antes de pasar a la termodinámica no lineal conviene dejar en claro algunos conceptos de fundamental importancia. Se llama *ligadura termodinámica* a toda fuerza del sistema que no varía con el tiempo por habérsela fijado desde el exterior. En la figura 1 se ilustra el caso de una sustancia en contacto con dos placas externas, a temperaturas fijas  $T_1$  y  $T_2$ , lo que da como resultado el surgimiento de un gradiente de temperatura que va de un extremo al otro de la sustancia y que permanece constante en el tiempo.

Un estado estacionario de no equilibrio sólo puede existir si se fijan (ligan) fuerzas termodinámicas desde el exterior.

Consideremos un sistema en estado no estacionario, caracterizado por n fuerzas termodinámicas ( $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3, \dots, \mathbf{X}_k, \dots, \mathbf{X}_n$ ), donde k de ellas se mantienen constantes mediante ligaduras impuestas desde el exterior y las restantes (n-k) quedan libres. Ex-



**Fig. 1.- Ligadura Termodinámica.** La fuerza termodinámica  $\nabla T$  existe y permanece constante en el tiempo, gracias a que las placas 1 y 2 hacen de ligaduras externas en los extremos de la sustancia.

perimentalmente se observa que un sistema así, siempre evoluciona hacia un estado estacionario donde las  $(n-k)$  fuerzas libres se hacen nulas y sólo quedan las  $k$  fuerzas ligadas con  $k$  flujos constantes. Un estado estacionario preparado de esta manera se llama "estado estacionario de orden  $k$ ". Es decir, el orden de un estado estacionario nos indica la cantidad de fuerzas termodinámicas fijas, o la cantidad de ligaduras existentes.

Observemos entonces que el equilibrio termodinámico queda definido como el estado estacionario de orden cero, o bien, como el que corresponde a no imponer ninguna ligadura termodinámica.

Ocurre además que, en un estado estacionario, los flujos asociados a las fuerzas libres son no solamente constantes sino nulos, y el sistema en dicho estado queda perfectamente caracterizado por el número y la intensidad de las fuerzas ligadas.

Estas fuerzas miden de alguna manera la distancia al equilibrio y si no son muy intensas garantizan la aplicabilidad de la formulación lineal.

El balance entrópico refleja en qué forma puede mantenerse un estado estacionario. El sistema envía al ambiente, a través de  $dSe$ , toda la entropía que en su interior se produce. Como consecuencia, el sistema mantiene su entropía  $Ss$  constante, pues ambos términos entrópicos  $dSi$  y  $dSe$  son de igual magnitud pero signo contrario.

La persistencia de un sistema en un estado estacionario, equivale a la conservación de una determinada estructura o grado de organización. A mayor  $k$ , mayor orden, por eso al ir quitando cada ligadura evoluciona espontáneamente descendiendo de orden. Por otra parte, la evolución hacia un estado estacionario desde una configuración inicial supone la adquisición de dicha estructura final, o si se quiere, la acomodación interna del sistema a las condiciones impuestas por el ambiente.

Dentro del régimen lineal, la estabilidad del estado estacionario está asegurada, esto es, cualquier perturbación fortuita que suponga un des-

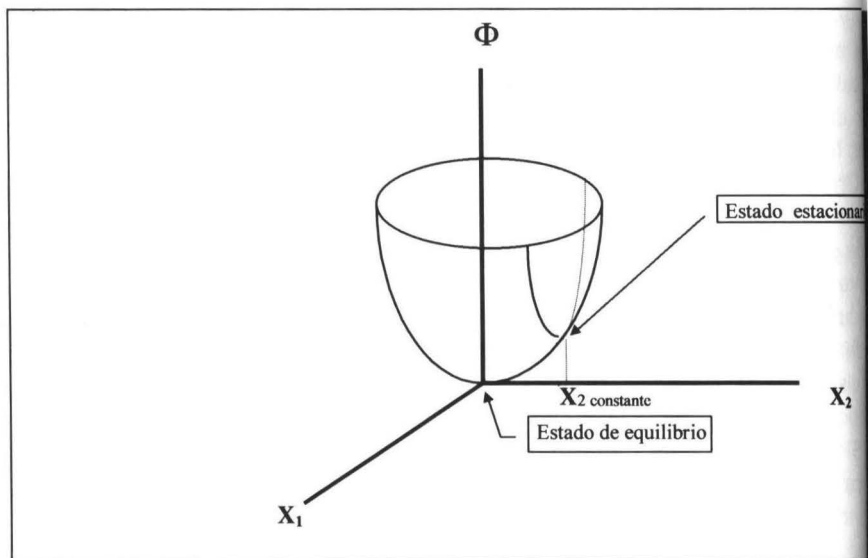


Fig. 2.- Representación de la función de disipación ( $\Phi$ ) frente a las fuerzas para un tema en el cual están ocurriendo dos procesos acoplados, supuesto que el sistema encuentra próximo al equilibrio. El pozo de potencial coincide con la situación de equilibrio, mientras que si se impone alguna restricción externa al sistema (por Ej.  $X_2$  constante) el mínimo de la función  $\Phi$  coincide con la situación de estado estacionario. Además, las líneas de aproximación a este estado estacionario son ortogonales, no pudiendo suceder un acercamiento oscilatorio a dicho estado.

plazamiento del mismo es vencida por el sistema que tiende a restituir la situación estacionaria. En otras palabras, las fluctuaciones que pueden aparecer no tienen oportunidad de progresar, se amortiguan y no trascienden macroscópicamente.

Todo esto da lugar a la llamada ley de evolución hacia los estados estacionarios, enunciada por Prigogine, y establece que: *espontáneamente, todo sistema siempre evoluciona hacia un estado estacionario de orden igual a la cantidad de fuerzas ligadas desde el exterior, y ese estado estacionario no es cualquiera sino el de mínima producción de entropía por unidad de tiempo.*

La ley de Prigogine da así un criterio de evolución, válido solamente dentro del régimen de la termodinámica lineal. Un sistema evolucionará siempre tratando de minimizar la función de disipación  $\Phi$ . Es decir esta función actúa como una especie de potencial a ser minimizado, como se ilustra en la figura 2.

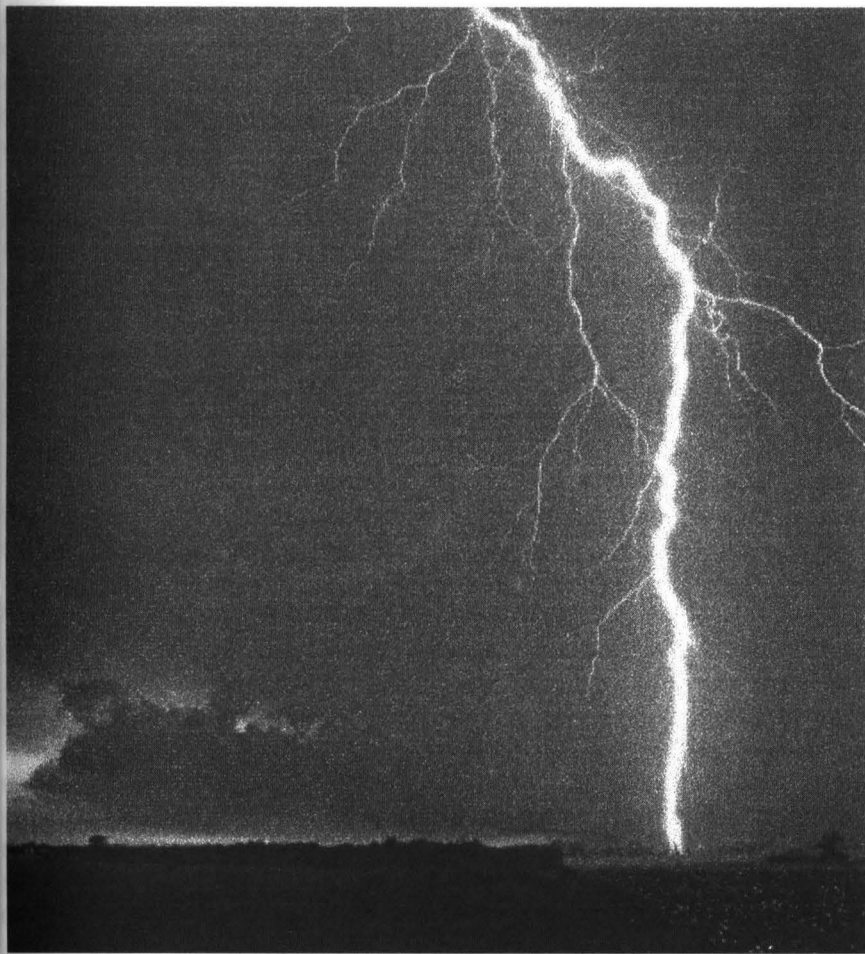
Se deduce que un estado estacionario de no equilibrio (II), lo que supone el mantenimiento de un cierto grado de orden, sólo se puede sostener al precio de disipar (bombear)

entropía hacia el exterior en forma continua, nace así el concepto de estructuras disipativas, introducido por Prigogine, en contraposición a las estructuras de equilibrio como es el caso de la de un cristal.

## TERMODINÁMICA NO LINEAL

Las propiedades mencionadas anteriormente, teorema de mínima producción de entropía, carácter de potencial de la función de disipación y estabilidad de los estados estacionarios, solamente se cumplen siempre que existan relaciones lineales entre flujos y fuerzas, o lo que es lo mismo, exclusivamente cerca del equilibrio<sup>e</sup>. Para los casos que se apartan significativamente del mismo, se debe buscar otro criterio de evolución.

<sup>e</sup> Hablamos de estar muy cerca o cerca de equilibrio para la termodinámica lineal, pero obstante, existen muchos procesos en los cuales relaciones de linealidad se siguen cumpliendo satisfactoriamente incluso en el caso de encontrarse bastante apartado del equilibrio. Esto es así porque en dichos procesos la función explícita que relaciona el flujo con la fuerza es intrínsecamente lineal o cuasilineal. Tal es el caso, por ejemplo, de la ley de Ohm y de la ley de Fick que tienen un amplio margen de aplicabilidad.



*Los desequilibrios en la Naturaleza son pasos cruciales para la generación de sistemas estructurados y ordenados*

que sea más general y que contenga como caso particular las proximidades del equilibrio y el equilibrio mismo.

Lejos del equilibrio, la situación deja de describirse como una prolongación lógica de dicho estado. Abandonan el llamado régimen lineal para entrar en el no lineal. Aquí aparecen discontinuidades e inestabilidades, el estado estacionario compatible con las condiciones que impone el ambiente ya no es único y las fluctuaciones espontáneas al azar<sup>1</sup>, antes siempre condenadas a regresar, pueden

amplificarse y arrastrar los sistemas a nuevos estados ordenados estables. Bajo estas condiciones, un flujo no es más una combinación lineal de todas las fuerzas termodinámicas sino que se expresa como un desarrollo en serie de potencias de las mismas

$$J_i = \sum_j^n L_{ij} X_j + \frac{1}{2!} \sum_k^n \sum_j^n L_{ijk} X_j X_k + \dots$$

surgen así términos de orden dos, tres etc., que hacen que las soluciones de las relaciones pierdan unicidad.

El diagrama de la figura 3 ayuda a comprender la esencia de la nueva idea de orden sin necesidad de recurrir al complicado aparato matemático que lo describe. Sea  $\xi$  una medida de la distancia al equilibrio y  $\eta$  una medida de la estructura relacionada

con el número de soluciones (estados estables) accesibles al sistema y compatible con las condiciones de contorno. Hasta I se tiene régimen lineal y la solución es única y estable, como ocurre a una distancia  $\xi_1$  en el gráfico. Desde el punto de vista de la estabilidad, puede decirse que todas las fluctuaciones tienden a amortiguarse, su papel no llega a incidir en la evolución del sistema. Más allá de I se entra en el régimen no lineal, aparecen puntos (nodos) de inestabilidad, señalados en el gráfico con números romanos, que representan una bifurcación matemática de la solución. En estos puntos el sistema es inestable y allí las fluctuaciones deciden el futuro del mismo, es decir, el camino a tomar en cada bifurcación. Además aparecen soluciones múltiples asociadas, como ocurre a una distancia  $\xi_2$ . La multiplicidad de estados posibles (soluciones) se enriquece, en general, con la distancia al equilibrio.

Resulta interesante resaltar aquí la reconciliación entre azar y determinismo. La descripción de un sistema con bifurcaciones implica la coexistencia de elementos probabilísticos y deterministas. Entre dos puntos de bifurcación reinan las leyes deterministas, pero en la vecindad de cada uno de esos puntos prevalecen las fluctuaciones (azar). Esta colaboración entre azar y determinismo introduce un nuevo concepto de historia dentro de la física. En efecto, llegar al estado IV del diagrama por un aumento de la disipación y por lo tanto del parámetro  $\xi$ , conlleva el conocimiento de que las visitas a los puntos de bifurcación I, II y III se han realizado.

En el dominio lineal, la creación de estructuras está gobernada por el principio de orden de Boltzman, donde el estado estacionario final está estrictamente determinado por el extremal de un potencial termodinámico apropiado, y las fluctuaciones desempeñan un papel secundario. Lejos del equilibrio ocurre lo contrario, la existencia de un potencial termodinámico está comprometida y son las fluctuaciones quienes inducen

<sup>1</sup> La noción de azar no es fácil de definir en pocas palabras, pero para este artículo será suficiente con tomarla como *falta de conocimiento sobre un evento para predecirlo*. Para una discusión detallada el autor recomienda J. Wagensberg (1994).

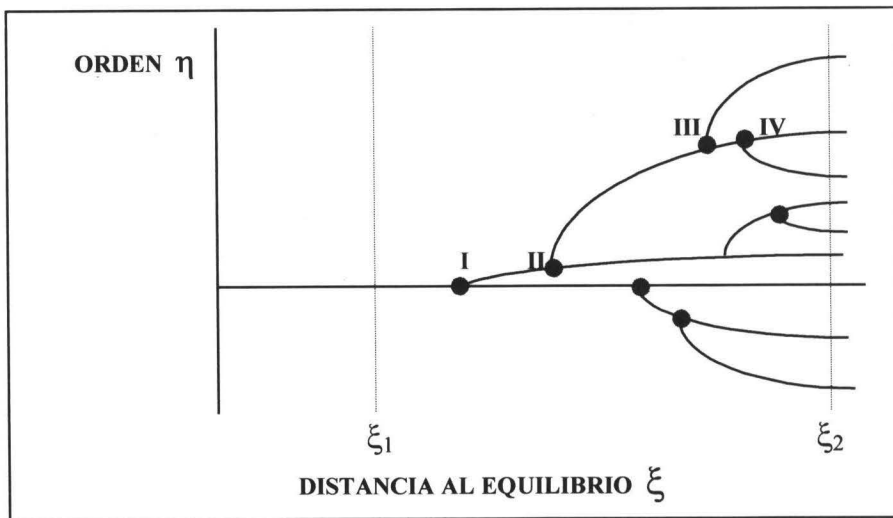


Fig. 3.- Hasta I dominio lineal, más allá dominio no lineal. En los puntos de bifurcación, que aparecen en negro más grueso, las fluctuaciones deciden el futuro del sistema.

nuevas estructuras; rige el principio de orden por fluctuaciones.

La diferencia que separa ambos principios puede resumirse cualitativamente de la siguiente manera. Cerca del equilibrio un sistema se ajusta a las ligaduras impuestas, con la obsesión de acomodarse en un estado lo más próximo posible al equilibrio, en cambio, lejos del equilibrio, un sistema se reorganiza mediante la amplificación y posterior estabilización de fluctuaciones en presencia de los intensos flujos de materia y energía que el ambiente impone. Adaptación en un caso y reestructuración en el otro. El orden logrado en la región no lineal se lo suele llamar orden por fluctuaciones en contraposición al orden de Boltzman.

Anteriormente expresamos que los campos de aplicación de la termodinámica del no equilibrio son muy amplios pero que sin duda el de mayor impacto es el de la biología; resulta importante entonces que dediquemos unos párrafos para discutir este caso en particular.

El orden biológico parece tener una imagen termodinámica que depende del tamaño (nivel) del escenario que se observa. Un orden de Boltzman para los sistemas individuales más grandes, donde pocas novedades pueden observarse; un orden por fluctuaciones en los sistemas

microscópicos, que continuamente aporta ideas nuevas que pueden progresar o no; y una mezcla de ambos órdenes para las poblaciones de in-

#### IMAGEN TERMODINÁMICA DEL DESARROLLO DE UN SER VIVO TOMADO EN FORMA INTEGRADA COMO UN TODO

ETAPA	DESCRIPCIÓN	RÉGIMEN TERMODINÁMICO	REPRESENTACIÓN SIMBÓLICA
<b>EMBRIOGÉNESIS</b>	Fecundación, formación, diferenciación, crecimiento y adaptación. Fuerte generación de orden estructural y funcional.	Lineal, con gran predominio de los estados no estacionarios (III). Fuerte respuesta a la información genética.	
<b>NIÑEZ Y JUVENTUD</b>	Crecimiento y adaptación	Lineal, aún con estados (III) pero evolucionando hacia los estacionarios (II). Adaptación progresiva a las ligaduras termodinámicas dadas por el código genético y por el medio ambiente.	
<b>ADULTEZ</b>	Estabilidad y mantenimiento.	Lineal, predominan ampliamente los estados estacionarios (II).	
<b>VEJEZ</b>	Deterioro, degeneración. Pérdida paulatina de estructura y función.	Lineal, lenta relajación de las ligaduras. Búsqueda continua de estados estacionarios de menor orden.	
<b>MUERTE</b>	Pérdida total de toda estructura y función	Equilibrio (I). Desaparece toda ligadura, estado estacionario de orden cero.	

Fig. 4.- La curva punteada representa la imagen termodinámica del desarrollo del ser vivo, la llena la del estado adulto que se alcanza por la adaptación del sistema a ligaduras termodinámicas transmitidas por la fecundación (código genético) e impuestas por el ambiente.

dividuos y ecosistemas. Así, tenemos:

a) Nivel de individuo integrado como un todo: Es compatible con un régimen lineal, por tanto, prevalece el orden de Boltzman. Explica la embriogénesis, niñez y juventud, vejez y por último la muerte. Todo esto se sintetiza en el cuadro de la figura 4.

b) Nivel microscópico, subcelular y molecular: Aquí no ocurre lo mismo, se encuentran numerosas situaciones alejadas del equilibrio, veamos algunos casos.

- La química del metabolismo reúne todas las características de reacciones complejas no lineales con etapas catalizadas por enzimas (oscilaciones metabólicas).

- Autocatálisis, cuando la sustancia que se va sintetizando influye sobre su propia velocidad de síntesis incrementándola, lo que aumenta la concentración y, en consecuencia,



produce más cantidad de la sustancia, es decir, tiene lugar lo que se conoce como una realimentación positiva, que responde a una ecuación no lineal.

- Fenómenos de transporte complejos con acoplamiento, inhibidores, pasajes a través de membranas, activación de bombas proteicas, etc.

- En la glicólisis ciertos intermediarios metabólicos presentan oscilaciones temporales no amortiguadas en su concentración, con períodos y amplitudes reproducibles.

- Existen también interesantes convergencias numérico-experimentales que demuestran no linealidad en: a) el control de síntesis de proteínas en las células, donde una inestabilidad separa los efectos de activación e inhibición; b) en el funcionamiento del sistema nervioso (donde la diferencia de densidad de carga es la fuerza que conduce al sistema a la zona de inestabilidad); c) en la agregación de seres unicelulares para formar colonias.

Hay que tener en cuenta que en el caso de las reacciones químicas, solamente se cumplen las relaciones lineales entre flujo (velocidad de reacción) y fuerza (afinidad química) cuando las afinidades son muy inferiores al propio fondo térmico del sistema, ruido caracterizado por el producto  $RT$ , donde  $R$  es la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. Pero a temperaturas habituales el valor de  $RT$  es muy pequeño, y en último extremo lo que nos indica es que en las reacciones químicas la linealidad únicamente se produce en las estrictas proximidades del equilibrio.

Las mutaciones pueden considerarse como fluctuaciones en el sentido termodinámico; estas fluctuaciones se expresan como un término de ruido añadido a las ecuaciones cinéticas químicas que rigen las reacciones de autorreplicación. Si la mutación creada por una de esas fluctuaciones consigue catalizar su propia replicación y se adapta al medio sobrevivirá (reestructuración), y más aún, si posee ventajas sobre las originales, con el tiempo tenderá a sustituirlas por completo (evolución). Las fluctuaciones son, en gran medi-

da, las responsables de los errores que sobrevienen en el proceso de replicación autocatalítica.

c) Nivel de poblaciones y ecosistemas: En estos casos se presentan situaciones temporales que oscilan entre el régimen lineal y el no lineal. La presencia temporal de relaciones no lineales entre los elementos de una población o de un ecosistema puede conducir a situaciones de inestabilidad que lleve a uno o algunos de sus componentes tanto a una destrucción como a una autoorganización. El apartamiento de la linealidad puede tener lugar por perturbaciones fortuitas como erupciones volcánicas, terremotos, incendios, etc., o por comportamientos cíclicos naturales como sequías, inundaciones, epidemias, cambios significativos en la relación numérica entre depredador y presa, etc.

Antes de concluir es importante observar que la Termodinámica, a través de la función entropía, introduce en la física la noción de procesos no reversibles en el tiempo, una asimetría que se ha dado en llamar *flecha del tiempo*. Si analizamos detenidamente lo expuesto en este artículo, llegamos pues a la conclusión de que, para los sistemas abiertos, la irreversibilidad ya no puede asociarse sólo a un aumento del desorden, por el contrario, los desarrollos recientes de la física del no equilibrio muestran que la flecha del tiempo también puede ser fuente de orden. Es decir, la irreversibilidad puede conducir a la vez al desorden y al orden. Pero lejos del equilibrio, el papel constructivo de la irreversibilidad se torna aún más sorprendente.

## CONCLUSIONES

● Cerca del equilibrio un sistema se ajusta a las ligaduras impuestas, con la obsesión de acomodarse en un estado estacionario lo más próximo posible al equilibrio. Aquí las relaciones son lineales, en consecuencia la estabilidad del sistema está asegurada, las fluctuaciones no tienen oportunidad de progresar, están siempre condenadas a regresar. En cambio, lejos del equilibrio, los esta-

dos estacionarios no son únicos, se pueden producir fluctuaciones espontáneas que pueden amplificarse y arrastrar los sistemas a nuevos estados estables, las ecuaciones dinámicas se hacen no lineales y sus soluciones pierden unicidad; llegamos de este modo a nuevos estados de organización espacio-temporal que pueden persistir o no según las condiciones les sean favorables o no. El que un sistema pase la frontera del régimen lineal no significa que no pueda volver al estado estacionario impuesto por las ligaduras de origen, sino que no está asegurado.

● En los sistemas biológicos la gran mayoría de los procesos macroscópicos son lineales. Los no lineales se hacen importantes a nivel microscópico. El fenómeno de la vida adquiere, bajo esta óptica de la termodinámica del no equilibrio, cierta coherencia en lo que a desarrollo, reestructuración y evolución se refiere. El estado adulto no puede mantenerse eternamente y el envejecimiento se puede interpretar como una aproximación gradual (relajación) del estado estacionario al de equilibrio. Puede decirse que por algún motivo el sistema se olvida de las órdenes genéticas (ligaduras) dadas en la fertilización. Posiblemente también contribuya a esto ruido, errores, perturbaciones, dadas por el medio ambiente. Por otra parte, huir del equilibrio, a nivel microscópico, pre-dispone a la intervención del orden por fluctuaciones a modo de fábrica continua de estructuras, cuya persistencia depende de una selección posterior (en el sentido darwiniano de la palabra) según una funcionalidad medida por un criterio bien convincente, la supervivencia. En este hecho descansa la seguridad de una evolución que nunca tendrá fin.

● El dominio lineal es determinista, en cambio en el no lineal ocurre que, entre dos puntos de bifurcación reinan las leyes deterministas, pero en la vecindad de cada uno de esos puntos reina el indeterminismo (fluctuaciones al azar). Esta colaboración entre azar y determinismo da lugar al mismo tiempo a la estabilidad



y a la evolución. Al orden de Boltzman y al orden por fluctuaciones.

*"Tal vez la evidencia más contundente de la irreversibilidad no sea la vida sino la muerte. Pero cabe una esperanza, el tiempo es como un gran río que todo lo arrastra y, como todo gran río, debería desembocar en un inmenso mar. Quién podría negar que finalmente este mar no esté lleno de paz, amor y vida, y por qué no, también de sabiduría y verdad".*

## REFERENCIAS

- de Groot, S.R. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. North-Holland Publishing Co, Amsterdam, 3ª edición 1981.
- Jou, D. y Llebot, J.E. *Introducción a la Termodinámica de Los Procesos Biológicos*. Ed. Labor, Barcelona, 1989.
- Lurié, D. and Wagensberg, J. *Entropy Balance in Biological Development and Heat Dissipation in Embryogenesis*. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics 4, p120; 1979.
- Prigogine, I. *El Fin de las Certidumbres*. Ed. Andrés Bello, Barcelona 1996.
- Wagensberg, J. *Ideas Sobre la Complejidad del Mundo*. Tusquets Editor Barcelona. 3ª edición. 1994.
- Wagensberg, J. *Patterns in Nonequilibrium Organization-Selforganization and Dissipative Structure*. The University of Texas Press, 1982.
- Brooks, D.R. and Wiley, E.D. *Evolution as Entropy. Toward a Unified Theory of Biology*. The University of Chicago Press. Chicago and London. 1986.

Se recuerda a los Miembros de la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias que el pago de las cuotas anuales (Adherentes: \$ 20; Titulares: \$ 50; Institucionales; \$ 200) puede efectuarse, por cheque o giro postal, a nombre de la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias o bien, depositando el importe en una sucursal del Citibank, en la cuenta de Caja de Ahorro Común N° 5-438653-017, a nombre de nuestra Asociación. En este caso se agradecerá el envío de copia de la boleta de depósito.

Colegiado Directivo  
AAPC