

UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS
FACULTAD DE MATEMÁTICA, FÍSICA Y COMPUTACIÓN
GRUPO DE CIENCIA PLANETARIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**Búsqueda de restricciones entrópicas para los
límites de tamaño celular**

Tesis presentada en opción al título de Licenciado en Física

Autor: Manuel Alexander Fundora Pozo

Tutor: Osmel Martín González

Santa Clara, Cuba, 2016

DEDICATORIA

*A mis padres, causa fundamental del surgimiento y desarrollo de la célula
que me dio vida.*

ARADECIMIENTOS

Es difícil hacer llegar un agradecimiento tanto verbal como escrito a todas las personas relacionadas con que este proyecto se realizase, es por ello que pido disculpas a aquellos que en el momento de esta redacción olvide.

Principalmente agradezco a toda mi familia, por preocuparse por mí y brindarme su apoyo ante las situaciones que se presentaron.

A mis hermanos, Francisco y Félix por brindarme la fortaleza necesaria para seguir adelante.

Le agradezco a Ariadna, por ayudarme a disipar entropía para poder ordenar las palabras que conforman este documento y por estar siempre ahí para mí, incondicionalmente.

A mi tutor y amigo Osmel, por destinar conmigo tantas horas a la construcción de la presente y por permitirme adentrarme en este mundo tan interesante que es el estudio de la vida.

A mis compañeros por haber estado presentes a lo largo de esta parte de mi vida.

A los profesores que de una forma u otra influyeron en mi formación como estudiante.

A los amigos, todos ellos, porque ¿quién no necesita de amigos para realizar cualquier empresa?

A todos...

Muchas gracias.

RESUMEN

En este trabajo se exploran las posibles conexiones entre la producción de entropía en una célula y sus características geométricas, traducidas en volumen y forma, así como la influencia de procesos difusivos en la misma. Para ello se hace uso de un modelo de célula elemental, a fin de buscar una posible semejanza con organismos primitivos o prebióticos. Se considera el sistema como esférico producto de la facilidad que muestra el mismo, además de ser una forma termodinámicamente estable. Para una primera aproximación se consideraron las producciones de entropía en el interior de la célula como constantes y dispersas uniformemente en el citoplasma, de igual manera se considera constante el flujo de entropía a través de la membrana, la cual solo juega un papel de límite con el entorno. Se hace uso de principios extremales de producción de entropía para el análisis, considerándose en primera instancia un estado estacionario y más tarde un estado de mínima producción de entropía. Los resultados obtenidos en esta primera parte fueron elaborados a través del software "Wolfram Mathematica" obteniéndose una gráfica que refleja la relación entre tres formas distintivas (esférica, oblato y prolato) y la producción de entropía referente a cada una de ellas. Para un segundo caso con un nivel de complejidad más elevado se estudia la influencia del fenómeno difusivo en el sistema. Se considera una célula esférica en la que las producciones de entropía no van a ser constantes. Es tomado el proceso de respiración anaerobia, el cual es muy primitivo e ineficiente respecto a su homólogo (respiración aerobia), pero consideramos que pudo haber sido una adaptación primaria en este tipo de organismos que se encontraban en el límite del surgimiento de la vida. Durante el proceso de respiración anaerobia se descompone una molécula compleja de glucosa en cuatro más simples, dos de alcohol etílico y dos de dióxido de carbono y un remanente de energía que pudo haber sido desaprovechado en sus inicios. Para el fenómeno descrito se determinan las diferentes concentraciones de cada especie química en el interior de una célula que varía de 5, 10 y 20 μm de radio. También se explora la importancia del coeficiente cinético de difusión y su relación con los tamaños celulares así como las densidades de producción de entropía. Fueron determinados los gráficos concernientes así como sus respectivas interpretaciones. Los resultados de la

presente hacen evidente como la entropía es una magnitud eficiente para el estudio de sistemas bióticos, así como la trascendencia que pudo haber tenido en un primer momento de la vida la elección de una forma geométrica apropiada, de igual modo que una concreta selección y degradación de compuestos; ambas características traducidas en un eficaz modo de disipar entropía.

Palabras Clave: entropía, célula, producción de entropía, principio de mínima producción de entropía (mEPP), difusión, coeficiente cinético.

Tabla de contenido

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	6
1.1 Nociones sobre entropía. La entropía como concepto	6
1.2 La entropía y las leyes de la termodinámica.	7
1.3 La entropía como propiedad termodinámica	8
1.4 Entropía como medida de información	10
1.5 Entropía y producción de entropía	12
1.6 Estados fuera del equilibrio	13
1.7 Principio de Máxima Producción de Entropía (Maximum Entropy Production Principle, MEEP) o aproximación de Ziegler.	18
1.8 Principio de Mínima Producción de Entropía (Minimum Entropy Production Principle, mEEP)	21
1.9 Estabilidad termodinámica	23
1.10 Estructuras disipativas	26
1.11 Relación entre el principio de máxima producción de entropía de Ziegler (MEPP) y el principio de mínima producción de entropía de Prigogine (mEPP). .	27
1.12 Breves conclusiones	29
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	30
2.1 Introducción al objeto de estudio	30
2.2 Metodología empleada	31
2.2.1 Modelo con densidades de producción de entropía constante. Criterios entrópicos utilizados	34
a) Modelo de producción de entropía estacionario	34
b) Modelo de comportamiento extremal	35
2.2.2 Modelo con densidades de producción de entropía variable	37
CAPÍTULO 3. RESULTADOS	42
3.1 Resultados para el modelo con producción de entropía constante	42
3.1.1 Producción de entropía por unidad de volumen	42
3.1.2 Relación entre la forma y la producción de entropía	43
3.2 Resultados obtenidos para el modelo con producción de entropía variable	45
CONCLUSIONES	55
RECOMENDACIONES	56
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

INTRODUCCIÓN

La entropía, según la termodinámica, es una magnitud que caracteriza la parte de la energía que no puede utilizarse para realizar trabajo. Conformar una función de estado de carácter extensivo y en un sistema aislado crece durante el proceso. La entropía fue acuñada por Rudolf Clausius en 1850, quien la incluyó en la conocida segunda ley de la termodinámica [1]. Dicha magnitud se ha vinculado a diferentes ramas de la ciencia debido a su carácter abstracto y enorme valor interpretativo. El estudio de sistemas biológicos a través de la entropía ha arrojado importantes resultados en el marco científico. Sin embargo, fue Erwin Schrödinger, en su libro *¿Qué es la vida?*, quien discute por primera vez sobre una cantidad de entropía “negativa” característica que terminaría por desempeñar un papel clave en la definición de sistema vivo y que generaría una remarcable discusión en el contorno científico [2-5].

Es así que, siguiendo la línea de pensamiento de Schrödinger, el físico Ilya Prigogine en 1977 expone la terminología de *estructuras disipativas*. Sistemas alejados del equilibrio que se encuentran en un estado estacionario en el cual intercambian materia y energía con el medio que las rodea. El estudio de sistemas biológicos simples tratados como estructuras disipativas, haciendo uso del concepto de entropía como término que agrupa tanto transferencia de calor como flujo de sustancias lleva a Prigogine a estudiar dichos sistemas como sistemas que se auto organizan, pues el sistema en cuestión tiene un contenido entrópico menor que el del ambiente, pudiéndose decir que el sistema se ha estado organizando “expulsando” entropía al exterior

A partir de estos trabajos se ha generado una cantidad relevante de investigaciones que hacen uso del concepto de entropía, así como sus adjuntos producción y flujo de entropía para caracterizar y analizar el comportamiento de sistemas ya sea cercanos o alejados del equilibrio termodinámico. De estas investigaciones se han desprendido hipótesis de principios que buscan generalizar dichas magnitudes, enfatizándose en la producción de entropía. Algunos de estos principios son: el estacionario, el de máxima producción de entropía fundamentado por Ziegler (MEPP) y el de mínima producción de entropía expuesto por el propio Prigogine (mEPP).

Los defensores de cada principio cuestionan la veracidad o restricción de los otros. Sin embargo hasta el momento solo se puede afirmar la efectividad de cada uno en sus respectivas situaciones características.

El principio de mínima producción de entropía propuesto por Prigogine [6, 7] como regla gobierna sistemas abiertos fuera del equilibrio en estado estacionario, llamando a estos sistemas estructuras disipativas, pues funcionan disminuyendo su contenido entrópico a expensas del medio, es decir su producción de entropía tiende a un mínimo. La justificación del mEPP presentada por Prigogine continua sujeta a discusión (ver [8, 9]). Por su parte el MEPP fue propuesto por primera vez en 1956 por Ziman [10] de la forma: "Si se consideran todas las distribuciones de corrientes tal que la producción de entropía intrínseca sea igual a la producción de entropía extrínseca para un grupo de fuerzas dadas. Entonces, para todas las distribuciones de corrientes se satisface la siguiente condición, la distribución para el estado estacionario hace que la producción de entropía tienda a un máximo". Una aplicación práctica fue propuesta luego por Paltridge [11-13] quien enunció que la estructura del clima de la Tierra pudiera ser explicada a través del MEPP. Pero, al igual que en el caso del mEPP, en la literatura aparecen discusiones sugiriendo que el MEPP como base para el entendimiento del sistema Tierra-Atmósfera está lejos de ser simple y universal (ver [14, 15]).

Investigaciones recientes con los principios de máxima y mínima producción de entropía se han enfocado en el desarrollo conceptual y la formulación de ambos principios [16-20], o en sus aplicaciones a diversos sistemas, así como el del clima en la Tierra [15-19].

Entre los ejemplos de las aplicaciones antes mencionadas pueden ser citados varios, tal es el caso de Axel Kleidon [21] quien realiza un cuidadoso y extenso análisis acerca de la evolución de nuestro planeta, un sistema en no equilibrio, así como los factores que condicionaron el mismo y como todo el sistema ha tenido una tendencia a la complejidad organizativa, tanto la estructura no viva como la materia biótica. También debate acerca del orden jerárquico haciendo una cronología del sistema Tierra apoyado sobre las bases del principio de máxima producción de entropía.

Un análisis más lejano es realizado por Alfonso Delgado Bonal y F. Javier Martín Torres[22] quienes teorizan un estudio acerca del desarrollo entrópico de la atmósfera en Marte, nuestro planeta vecino. En este se aborda la necesidad de sistemas alejados del equilibrio para la formación de estructuras complejas, haciendo una comparación con entre la atmosfera terrestre y la de Marte.

Otro artículo relevante es el presentado por Axel Kleidon, Yadvinder Malhi y Peter M. Cox [23] en el cual a través del MEPP investigan el medio ambiente y sistemas ecológicos. Centrándose en la circulación atmosférica, el rol de las nubes, la hidrología, los efectos de la vegetación, el intercambio de materia y energía y la hipótesis de Gaia.

Por su parte Ichiro Aoki [24] realiza una metódica disertación sobre el surgimiento y posterior desenvolvimiento de sistemas bióticos. Evaluando a través de los principios de máxima y mínima producción de entropía diferentes sistemas como las plantas, los animales, el hombre, las comunidades y finalmente la Tierra como último contenedor.

De forma más delimitada Roderick C. Dewar [25] aplica las mencionadas hipótesis para fundamentar sus ideas acerca de la evolución en las plantas. Añadiendo una nueva perspectiva a la selección natural, no solo la supervivencia del más capaz, sino la del más cambiante.

Es posible encontrar también quienes han reducido más aún la escala, tal es el caso de Yusuke Himeoka y Kunihiro Kaneko [26] quienes se enfocan en las reacciones catalíticas en el interior de una célula como principal característica influyente en su crecimiento y desarrollo.

También se han realizado estudios que vinculan el MEPP y el mEPP con la fotosíntesis, uno de estos fue llevado a cabo por Davor Juretić y Paško Županović [27] quienes modelan un estado estacionario en un bacteria que realiza fotosíntesis, encontrando valores óptimos de eficiencia para la realización de la misma.

Por ultimo de mano de algunos de los autores ya mencionados, Roderick C. Dewar, Davor Juretić y Paško Županović [28] surge un artículo que enlaza el

MEPP con fenómenos inherentes a la molécula de ATP generada en una célula y la evolución de la eficiencia en la generación de la misma.

Con estos ejemplos como premisa y manteniéndonos a escala celular llevaremos a cabo el desarrollo de esta tesis. En la cual se tendrán en cuenta la influencia de las características geométricas, así como un punto de vista simplificado del fenómeno de difusión y su repercusión en la disipación de entropía, las cuales hasta el momento, no han sido implementadas a dichos estudios; siendo esta el área a cubrir por la presente.

Objetivo general

Establecer los principales condicionamientos teóricos, tanto desde el punto de vista entrópico como dinámico, que inciden en la morfología celular, con especial énfasis en sus posibles implicaciones para el proceso de surgimiento de la vida o abiogénesis y su posterior evolución.

Objetivos específicos

1. Vincular las principales características morfológicas de la célula con principios extremales de producción de entropía (Mínima Producción de Entropía o Máxima producción de Entropía)
2. Inferir a partir del estudio de procesos de reacción-difusión no lineales la existencia de posibles límites al tamaño celular donde la célula y consecuentemente la vida, podría no ser viable.
3. Reinterpretar conceptos biológicos bien establecidos en un contexto teórico mucho más general.
4. Discutir las implicaciones de estos conceptos en el proceso de abiogénesis, la reproducción celular y el proceso de la evolución biológica en nuestro planeta.

Novedad científica del trabajo

Se muestra por vez primera, desde un punto de vista teórico, la influencia de la morfología celular en el proceso de abiogénesis. Desde el punto de vista de las características entrópicas y dinámicas que rigen al individuo. Este trabajo contribuye al desarrollo de la teoría evolutiva de los organismos vivos.

El presente trabajo está distribuido en tres capítulos. El primer capítulo hace un estudio del estado del arte sobre lo referente a la magnitud entropía, el desenvolvimiento de sistemas químicos tanto en equilibrio como fuera de él y el uso de principios extremales así como su aplicación a sistemas biológicos.

En el segundo capítulo se define el modelo a usar, así como las principales ecuaciones a desarrollar y la determinación de radios trascendentes en los análisis morfológicos.

El capítulo tres se dedica a la exposición de los resultados obtenidos y el debate de las implicaciones y posibles interpretaciones de los mismos. Además se expresan las simulaciones numéricas y los principales gráficos.

Finalmente para dar conclusión al presente trabajo se exponen las conclusiones primordiales del mismo, además de las recomendaciones para estudios posteriores y la bibliografía consultada.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Nociones sobre entropía. La entropía como concepto

Una de las magnitudes con mayor gama interpretativa en el marco de la física contemporánea es la entropía. Muchas veces debatida como propiedad intrínseca de la materia y los sistemas se sustentan, a ejemplos de muchos, de manera empírica y teórica; trascendiendo a lo largo de los años como una propiedad que se enriquece cada vez más, volviéndose interesante a medida que la física se abre camino. Sin embargo, para captar una idea general del concepto, así como de su interpretación y aplicabilidad es necesario recorrer la historia, para partir desde su nacimiento a manos del físico alemán Rudolph Clausius.

A partir de un trabajo del ingeniero francés Sadi Carnot nombrado “La potencia motriz del fuego”, en el cual se hacía una descripción de los principios que regían la transformación de energía térmica en energía mecánica [29], Clausius descubre en 1854 una función termodinámica a la que denominó *contenido de transformación* y le asignó como abreviatura la letra S. Posteriormente el mismo Clausius la renombró como entropía palabra que deriva del vocablo griego “trope” que significa transformación [30].

Arribar a un concepto de entropía de manera simple se vuelve engorroso a medida que se estudian las aplicaciones y repercusión de la misma, puesto que no se encuentre un análogo físico sencillo para dicha magnitud. Sin embargo una formulación física de dicho concepto sugerida por Hougen es:

“La entropía es una propiedad intrínseca de la materia caracterizada porque su valor se incrementa al crecer la ineficacia de la energía total del sistema”[31]

De lo anterior se deriva el hecho de que al ser una propiedad intrínseca de la materia su valor depende solo de la naturaleza de dicha materia, siendo irrelevante su posición externa o el movimiento respecto a algún otro cuerpo. Siendo, por ejemplo, la entropía contenida en un globo con aire a 25 °C y 500 kPa es la misma ya esté en movimiento relativo o atado a una cuerda sujeta al suelo.

Por otra parte, la entropía queda explícita en la termodinámica moderna a través del conocido Segundo principio o Segunda ley de la termodinámica, situación que expondremos a continuación a fin de continuar con la formación del concepto.

1.2 La entropía y las leyes de la termodinámica.

De igual modo a como es introducida la temperatura a partir de la Ley Cero de la Termodinámica y como se deriva la definición de energía a partir de la Primera Ley, la construcción del concepto básico de entropía se obtiene partiendo de la Segunda Ley.

Al estudiar transformaciones térmicas reales se hace evidente como en estas los procesos ocurren en una determinada dirección. Espontáneamente dichas reacciones ocurren de modo que su resultado final es la nivelación de los parámetros termodinámicos: densidad, temperatura, composición química, presión, etc. Sin embargo de las leyes fundamentales de la naturaleza, es decir, las leyes de conservación de la cantidad de movimiento, del momento de la cantidad de movimiento y la energía (atendiendo a la Primera Ley de la Termodinámica), la dirección y a su vez la irreversibilidad de las transformaciones térmicas no se deduce en modo alguno.

El primer principio solo exige una cosa: que la cantidad de calor cedido por un cuerpo sea exactamente igual a la cantidad de calor que recibe el otro cuerpo, o lo que es equivalente, la energía total de un sistema cerrado y aislado adiabáticamente no varíe. Exigiéndose solo la conservación de las energías mecánica e interna en un sistema cerrado y aislado adiabáticamente. Siendo posible, en el sistema anterior, la transformación de energía mecánica en interna como de interna en mecánica. La dirección real de la transformación no puede ser predicha a través de la Primera Ley de la Termodinámica [32].

A manera de resumen, la Primera Ley se vale de la energía para determinar cuáles cambios pueden o no ocurrir en un sistema, siendo los primeros aquellos en los que la energía total del sistema más sus alrededores no varía. La Segunda ley, por su parte, se vale de la entropía para discernir cuales de estos cambios proceden de manera espontánea y natural.

Entiéndase por procesos espontáneos aquellos impulsados por una fuerza directora, que es la que propicia que el fenómeno tenga lugar. Por ejemplo, una taza de café caliente se enfría hasta alcanzar la temperatura de sus alrededores a consecuencia de la diferencia finita de temperatura existente entre ellos; sin embargo nunca se calentará de manera espontánea a merced de su entorno. Dicho proceso espontáneo está fuera del equilibrio y es irreversible, o sea, una vez ocurrido no puede invertirse por sí solo espontáneamente para regresar a su estado inicial como sistema.

De este análisis puede enunciarse de manera general como Segunda Ley de la Termodinámica lo siguiente:

“Durante toda transformación, que ocurre en un sistema macroscópico cerrado y aislado adiabáticamente su entropía no decrece.”[32]

O como fue expresado por Clausius en una de sus sentencias: *“la energía del universo es constante; la entropía tiende a lograr un valor máximo”* [33]. Partiendo de que los procesos en la naturaleza son espontáneos, deben producirse con un incremento en la entropía, así la suma total de la entropía en el universo debe crecer continuamente.

La afirmación anterior ha derivado ideas como la del físico británico Sir Arthur Eddington de que *“la entropía es la flecha del tiempo”* debido a que el diferencial de entropía respecto al tiempo siempre crece la Segunda Ley no es simétrica respecto al tiempo, sino que sigue la dirección en la que este aumenta [33] o la interpretación de la muerte térmica del universo ya que al estar la entropía en constante aumento la cantidad de energía para producir trabajo decrece hasta que desaparece, alcanzando la entropía del universo su máximo y todos los procesos, incluso la vida, cesarán [30].

1.3 La entropía como propiedad termodinámica

Adentrándonos más en la interpretación del concepto y la trascendencia de la entropía cabe referirse a ella como una magnitud termodinámica. La entropía es una propiedad extensiva, depende del tamaño del sistema. En el sistema internacional sus unidades son el kJ/K. Matemáticamente la entropía se define por la siguiente ecuación diferencial:

$$dS = \delta Q/T \quad (1.1)$$

Donde dS es el diferencial de entropía, δQ es el diferencial de calor y T la temperatura. Obsérvese además que δQ no es una diferencial exacta pero dS si lo es [1].

Al integrar la ecuación (1) entre dos estados 1 y 2 se tiene:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q/T \quad (1.2)$$

De esta forma ΔS mantendrá un valor fijo independientemente de la naturaleza del proceso (reversible o irreversible) que conlleva al cambio entre los estados 1 y 2 puesto que solo existe un valor posible para Q y T es una función de estado, es decir, una propiedad en el sentido termodinámico de la palabra. De esta ecuación se desprende entonces que la entropía es también una función de estado por lo que no se ve afectada por el tipo de proceso que conlleve a un sistema de un estado a otro, siendo su valor independiente en su totalidad de la historia del sistema. Sin embargo la integral de $\delta Q/T$ genera solo el cambio de entropía para procesos reversibles.[1]

Para procesos irreversibles el cálculo de ΔS debe definirse a través de un camino reversible propicio que tenga los mismos estados extremos que el proceso real, aplicándose sobre dicho camino la ecuación (1.2).

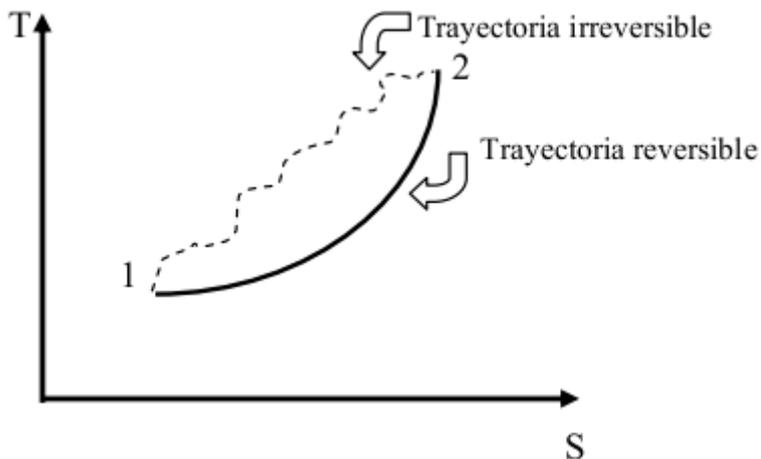


Fig. 1 El cambio de entropía entre dos estados es independiente de la trayectoria de los mismos.

Tras la ocurrencia de un proceso espontáneo en un sistema aislado, la entropía se hace máxima cuando el proceso alcanza el estado de equilibrio. En otras palabras, los procesos se detienen cuando el valor de la entropía es máximo. De aquí se deduce que, a diferencia de la energía, la entropía no es conservativa; pudiéndose así hablar de entropía creada o generada durante un fenómeno. Esta generación de entropía está dada por la existencia de subprocesos irreversibles a lo largo del cambio.

1.4 Entropía como medida de información

Hasta el momento, se ha abordado el concepto de entropía desde el enfoque de la termodinámica clásica, que atiende solo los aspectos macroscópicos de los fenómenos. A continuación se discutirá, de manera breve, el concepto desde la perspectiva microscópica de la materia.

En los cambios que ocurren en la naturaleza hay un incremento en el desorden. La entropía como magnitud física es una característica que describe de manera más o menos precisa el desorden molecular o la aleatoriedad molecular, es decir, refiere la incertidumbre en las posiciones de las moléculas en cualquier instante [1].

La mecánica estadística es la aplicación de las probabilidades a la física teórica. A cada situación macroscópica le hacen correspondencia un gran número de posibles estados microscópicos, o sea, las diferentes formas en que pueden estar ordenadas las moléculas entre los niveles moleculares, sus posibles configuraciones. Un sistema aislado en equilibrio debe estar el estado macroscópico más probable en correspondencia con las diferentes formas en que sus moléculas puedan configurarse [34]. Fue Ludwig Boltzmann, físico austriaco, quien relacionó el número total de posibles estados microscópicos de un sistema con la entropía a través de un principio que lleva su nombre, el cual dicta:

$$S = k \ln \Omega \tag{1.3}$$

En donde S es la entropía del sistema, $k = 1.3806 \times 10^{-23} J/K$ es la constante de Boltzmann que transcribe la energía microscópica de las partículas a la propiedad macroscópica de temperatura y Ω es el número de micro estados diferentes posibles para un macro estado específico [35].

A finales del siglo XIX Boltzmann introdujo la hipótesis de que los procesos espontáneos tienen lugar porque el estado final es más probable que el estado inicial. De esta forma dos gases se difunden uno en el otro cuando la compuerta que divide el recipiente que los contienen se abre, porque en cualquier momento posterior la condición de mezcla es más probable que la condición en la que continúan separados.

Lo anterior no niega que el estado en el cual los gases estaban separados pueda ser observado nuevamente, pero la probabilidad de ocurrencia de la misma es tan baja que dicha situación nunca ha sido observada. La entropía de un sistema aumenta siempre que la aleatoriedad molecular del sistema se incrementa y el desorden molecular de un sistema aislado aumenta siempre que se somete a un proceso.

El hecho de que la entropía de un sistema termodinámico pueda ser determinada a partir de propiedades moleculares no significa que la misma sea una propiedad molecular. La entropía solo tiene sentido si se trata de un gran número de moléculas. Las moléculas individuales no tienen entropía [35].

La asociación de entropía con desorden de los procesos naturales es una idea de fácil entendimiento si se analizan ejemplos prácticos: los metales se oxidan y deterioran, las construcciones abandonadas se destruyen, los seres vivos envejecen, entre otras. Cabe indicar que estos últimos mencionados en su primera etapa de desarrollo pareciesen que se tornan espontáneamente más organizados, aspecto que a primera vista entra en contradicción con la Segunda Ley de la Termodinámica. Sin embargo el análisis global de los fenómenos relacionados con organismos vivos debe incluir su relación con los alrededores, pues aunque en este caso la entropía del sistema disminuye la de los alrededores aumente de manera correspondiente, existiendo así un aumento neto en la entropía del universo. Esto significa que el sistema disminuye su

entropía a expensas de sus alrededores. No obstante, pese a lo anteriormente expuesto los sistemas vivos se deterioran progresivamente hasta que mueren.

Aunque de manera análoga a la temperatura y la energía, la entropía se relaciona específicamente con una ley termodinámica, su uso no es tan común y su concepto poco tangible. Sin embargo es de gran importancia en diferentes áreas de la ciencia. Cabe mencionar además que para tener una interpretación acertada en la misma debe considerarse al menos tres aspectos claves: desorden, degradación de la energía e irreversibilidad. La misma puede entonces definirse como la deflación de la energía disponible para realizar trabajo. Además la entropía brinda una medida cuantitativa de las irreversibilidades inherentes a un proceso.

1.5 Entropía y producción de entropía

Ahora bien, teniendo en cuenta lo discernido hasta el momento adentrémonos más en la relación que guarda la entropía con los sistemas, interceptando su concepto con situaciones más palpables con el fin de generar un concepto más plausible y útil.

El fin de toda área de estudio es el de encontrar una idea o función universal capaz de describir el desarrollo de un sistema. La física no escapa a esta sentencia, teniéndose entre algunos de sus exponentes: el Principio de Fermat en óptica, el de Mínima acción en mecánica, y otros en disímiles disciplinas. La entropía, por su parte, ha tenido desde su surgimiento un significado algo ambiguo y engorroso, quedando condenada como cantidad que describe el progreso de procesos disipativos en estados fuera del equilibrio. Pero el lograr emitir un principio que la contenga y a su vez sea genérico para la explicación de dichos fenómenos continua siendo objeto de discusión hoy día. Es por ello que a continuación se emitirá una breve descripción de los conceptos e ideas que han intentado generalizar la idea de entropía o más bien su comportamiento en determinados sistemas. Entre los más relevantes y discutidos se encuentran el Principio de Mínima Producción de Entropía (mEPP por sus siglas en inglés) y el Principio de Máxima Producción de Entropía (MEPP por sus siglas en inglés) que responden cada uno a situaciones específicas en sus áreas [35].

1.6 Estados fuera del equilibrio

Antes de adentrarnos en la descripción y análisis de los mencionados principios nos detendremos en una breve reseña sobre termodinámica básica, a fin de construir un camino lógico para el entendimiento de posteriores situaciones. Comenzaremos entonces introduciendo algunos fundamentos de la termodinámica del no equilibrio.

Los sistemas descritos anteriormente quedaban atados con una fuerte restricción, el hecho de que fuesen sistemas cerrados y aislados adiabáticamente reducía considerablemente el número de variables a analizar y podía hablarse de una entropía generada durante el proceso, pues solo era de interés los cambios ocurridos en el pequeño apartado. Por otro lado al estudiar sistemas que intercambien materia y/o energía con el medio que los rodea se observa un situación por completo diferente a lo hasta ahora predicho. Supongamos una caja rígida que contiene un número de moléculas de un gas. En los extremos de dicha caja existen fuentes de calor conectadas a la misma, la fuente de la izquierda está más caliente que la fuente de la derecha. **Figura 2.** La fuente más caliente (la izquierda) provee energía a las moléculas de gas mediante conducción térmica cuando estas colisionan con ese lado de la caja. En este caso no se tiene en cuenta el fenómeno de radiación, se asume solo la conducción como vía de transmisión de energía. Se produce entonces un gradiente de energía donde las moléculas calientes de la izquierda tienen más energía y velocidad que las moléculas frías de la derecha. Hay relativamente la misma cantidad de moléculas en cada lado de la caja pero se observará un número pequeño de moléculas rápidas en la izquierda y una mayor concentración de las mismas moviéndose lentamente en el lado derecho de la caja. Ahora supongamos que las temperaturas de las fuentes en los extremos de la caja pueden variar. Como las moléculas transfieren calor la temperatura de la fuente caliente irá disminuyendo y la de la fuente fría irá en aumento. Además consideremos que podemos manipular el flujo de calor transportado por las moléculas y a través de un dial que controla una barrera aislante podemos manejar el flujo de calor cedido desde el lado izquierdo de la caja. El dial se mueve desde 0 hasta 10, donde 0 representa una ausencia total de flujo de calor y 10 el máximo de calor en transferencia. Cuando el dial está en 0 la caja se encuentra a la temperatura de la fuente fría. En el equilibrio las moléculas se

encuentran en el estado de máxima entropía y se puede considerar la caja como un sistema aislado en el que las moléculas están uniformemente distribuidas. Al colocar el dial en su máximo y asumiendo que las moléculas transfieren el calor arbitrariamente rápido no existirá diferencia de temperatura entre el lado izquierdo y derecho de la caja. Esto indica la existencia de una distribución uniforme de las moléculas, otra vez no hay flujo de calor y el sistema se encuentra en un máximo de entropía. Los procesos que ocurren en la Tierra no son aislados, estos intercambian energía y materia con el ambiente. Sin embargo los flujos entre ellos son finitos. En consecuencia se encuentran en estados de no equilibrio en los que se asume un máximo de entropía [35].

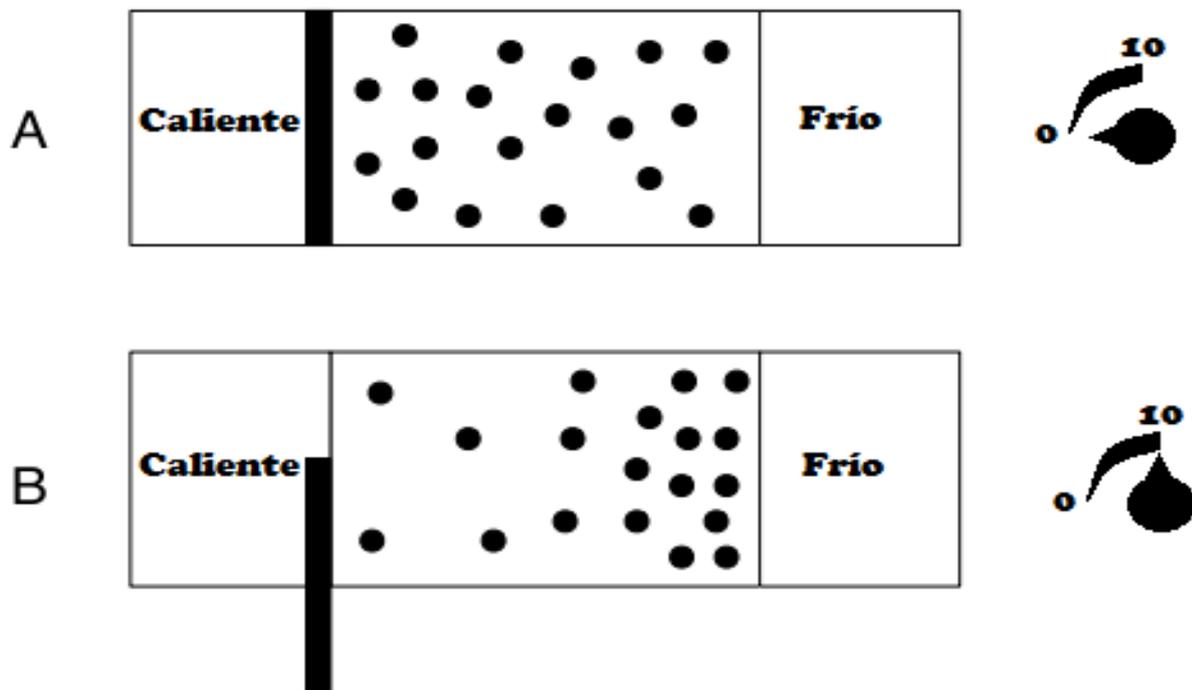


Fig. 2 Entropía en un sistema abierto. Una caja rígida que contiene un número de moléculas de un gas conectada a dos fuentes de calor a diferentes temperaturas.

En el diagrama A una barrera aislante separa la fuente caliente de la caja. En el equilibrio las moléculas están en un estado de máxima entropía. En el diagrama B la barrera ha sido levantada parcialmente permitiendo un flujo de calor desde la fuente caliente a la caja. Esto genera un gradiente de temperatura que dará como respuesta del sistema una disminución de la entropía de las moléculas del

gas. La disipación de calor mantiene las moléculas del gas alejadas del estado de equilibrio de máxima entropía. Este estado de no equilibrio será un estado estacionario con respecto a las temperaturas de las fuentes fría y caliente y la configuración entrópica de las moléculas del gas.

Ahora bien introduciendo un poco más de rigor a los sistemas como el descrito anteriormente realizaremos su análisis más profundo.

La ley de conservación de la energía, también llamada primera ley de la termodinámica, nos dice que el calor δQ recibido por un sistema se consume en la realización de trabajo δW realizado por el sistema sobre cuerpos externos y en el cambio de la energía interna dU del mismo [7, 36]:

$$\delta Q = \delta W + dU \quad (1.4)$$

La segunda ley de la termodinámica en cambio, como ha sido descrita por muchos [7, 36], dicta que cualquier sistema en equilibrio termodinámico tiene una única función de estado llamada entropía S :

$$TdS = \delta Q \quad (1.5)$$

Donde T es la temperatura.

Si se aplica a un proceso en no equilibrio en un sistema aislado la segunda ley nos dice que la entropía no puede disminuir. La entropía es una de las nociones principales en termodinámica y el análisis del comportamiento de su función como de sus derivadas es muy importante. Muchos de los procesos que ocurren a nuestro alrededor son procesos en no equilibrio, sin embargo es necesario asumir la existencia de un equilibrio local para poder aplicar al mismo la relación (1.5). La anterior hipótesis es válida si se distinguen dos tiempos característicos en el proceso: el tiempo necesario para que el sistema en su totalidad alcance el equilibrio y el tiempo que le toma llegar al equilibrio a un determinado volumen pequeño en comparación con el tamaño total del sistema. El primer tiempo es mayor que el segundo. Entonces es posible aplicar una relación del tipo (1.5) a cada uno de estos diminutos volúmenes [7, 36].

La variación de entropía en el tiempo t en una unidad de volumen del sistema puede ser descrita como [7, 17, 36, 37]:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sigma - \text{div}(j_s) \quad (1.6)$$

$$\sigma = \sum X_i J_i \quad (1.7)$$

Donde s es la densidad de entropía, σ es la densidad de producción de entropía (llamada también producción de entropía) que atendiendo a la segunda ley de la termodinámica esta producción de entropía es mayor o igual a cero, j_s es el flujo de densidad de entropía que depende de las contribuciones de los densidades de flujos termodinámicos J_i y X_i son las fuerzas termodinámicas que dependen de las condiciones específicas del problema, el subíndice i refiere los diferentes flujos o fuerzas y sus componentes vectoriales.

En 1931-1932 Onsager, quien generalizó teóricamente las leyes empíricas de Fourier, Ohm, Fick y Navier, propuso una relación lineal entre los flujos termodinámicos y las fuerzas [7, 17, 36-38] de la forma:

$$J_i = \sum L_{ik} X_k \quad (1.8)$$

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (1.9)$$

Donde L_{ik} es la matriz de los coeficientes cinéticos independientes de J_i y X_k .

Las relaciones (1.8) y (1.9) forman las bases del aparato de la termodinámica lineal del no equilibrio. Ellas concluyen el sistema de ecuaciones para la transmisión de energía, momento y masa, haciendo posible resolver el sistema. Cabe mencionar que estas expresiones tienen validez solo si las fuerzas termodinámicas son relativamente pequeñas, para este caso se asume una relación lineal entre los flujos termodinámicos y las fuerzas. Sin embargo la gama de problemas a los que se le puede aplicar este formalismo es bastante amplia y al mismo tiempo existen ejemplos en los que las relaciones (1.8) y (1.9) no funcionan correctamente, en especial si se tienen en consideración reacciones químicas.

En 1931 Onsager propuso un principio variacional con el que relacionó las relaciones (1.8) y (1.9) a la termodinámica del no equilibrio [16, 25-27] A continuación se expone una relación para la deducción de la formulación lineal

de la termodinámica del no equilibrio. El mismo queda expresado [38]: si se asignan las fuerzas irreversibles X_i , los flujos reales J_i maximizan la expresión $[\sigma(X_i, J_k) - \Phi(J_i, J_k)]$, i.e.,

$$\delta_J[\sigma(X_i, J_k) - \Phi(J_i, J_k)]_X = 0 \quad (1.10)$$

$$\Phi(J_i, J_k) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k \quad (1.11)$$

Aquí $\delta_J[\dots]_X$ representa la variación de la función entre corchetes respecto a J con X constante, Φ es la función disipativa, postulada como $\Phi > 0$, y R_{ik} son los coeficientes de la matriz. Las ecuaciones (1.8) y (1.9) pueden ser deducidas de (1.10) y (1.11) [35].

El principio variacional de Onsager fue formulado en el espacio de los flujos termodinámicos. Una variante para este principio desde el punto de vista de los espacios de fuerza fue propuesta por Gyarmati [38, 39]. Su formulación parte del enunciado siguiente, que guarda similitud con el primero: si se asignan los flujos termodinámicos J_i , los fuerzas irreversibles X_i maximizan la expresión $[\sigma(X_i, J_i) - Y(X_i, X_k)]$, i.e.,

$$\delta_X[\sigma(X_i, J_i) - Y(X_i, X_k)]_J = 0 \quad (1.12)$$

$$Y(X_i, X_k) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k \quad (1.13)$$

Donde $Y(X_i, X_k) > 0$ es la función disipativa en la representación de fuerzas.

Dado que la producción de entropía es una forma bilineal simétrica, entonces como demostró Gyarmati las formulaciones (1.10), (1.11) y (1.12), (1.13) son equivalentes [35].

De esta manera han quedado brevemente expuesto las ideas fundamentales del aparato que rige la termodinámica lineal del no equilibrio, el cual es de gran importancia por las siguientes razones:

- La relación (1.8) permite solucionar el sistema de ecuaciones para el intercambio de masa, momento y energía, porque para este caso el número de ecuaciones es igual al de incógnitas.
- Se hace posible describir el paso e intercambio de fluidos (representados por los coeficientes fuera de la diagonal de la matriz L_{ik}) de fenómenos químicos, eléctricos y otros procesos cinéticos característicos de la amplia gama de sistemas físicos, químicos y biológicos.
- Puede obtenerse información adicional sobre los valores de los coeficientes cinéticos, por ejemplo, las situaciones en las que la producción de entropía queda definida por una forma cuadrática o en relación recíproca con (1.9).
- Características como la producción de entropía, que tienen un valor extremo en el estado de no equilibrio, pudiesen proveer información sobre el sistema en cuestión.

De esta forma, la termodinámica lineal del no equilibrio es muy usada en estas aplicaciones. El progreso de la termodinámica lineal del no equilibrio es muy lento y es visto por muchos investigadores como un afán teórico, a pesar de que es a través de la misma que se describen muchos de los problemas de la ingeniería encontrados en la primera mitad del siglo XX. Como se ha descrito, en los sistemas descritos por esta vía las fuerzas termodinámicas deben ser pequeñas. Sin embargo, estas condiciones demuestran ser en ocasiones muy variables, específicamente, con respecto a reacciones químicas lo cual hace que la termodinámica lineal del no equilibrio sea incapaz de describir algunos de los problemas encontrados hoy en día. Incluyéndose algunos procesos oscilatorios, la auto-organización, etc.

Una posible generalización de la termodinámica propuesta por Onsager para un caso no lineal usando el principio de máxima producción de entropía (MEPP por sus siglas en inglés) será discutido a continuación.

1.7 Principio de Máxima Producción de Entropía (Maximum Entropy Production Principle, MEEP) o aproximación de Ziegler.

El llamado principio de máxima producción de entropía (Maximum Entropy Production Principle, MEEP) ha sido usado por un gran grupo de científicos a través del siglo XX cuando se han encontrado frente a temáticas generales de

termodinámica teórica y física estadística o en la solución de problemas específicos. En esencia el principio plantea que un sistema fuera del equilibrio tiene un desarrollo en el cual existe una tendencia a maximizar su producción de entropía bajo ciertos límites. A continuación se mostrará un desarrollo genérico de la formulación del mencionado principio.

Trabajaremos en un espacio de flujos $\{J_k\}$ supondremos además que conocemos la forma de la expresión (1.7) para la producción de entropía en este espacio. Nuestro trabajo será encontrar X_k como función de $\{J_k\}$. También se asume un equilibrio local para este sistema.

Entonces la expresión (1.7) toma la siguiente forma.

$$\sigma(J_i) = \sum X_k(J_i)J_k \quad (1.14)$$

Para encontrar $X_k(J_k)$ de forma explícita Ziegler [40-43] propone el principio de máxima producción de entropía: si se establecen las fuerzas irreversibles X_i , los flujos reales J_i satisfacen la condición $\sigma(J_i) = \sum_i X_i J_i$ maximizando el flujo de entropía de (1.14).

Un principio similar apareció originalmente, y fue ampliamente usado en teoría de plasticidad, llamado principio de máxima razón de disipación de la energía mecánica o principio de Mises [40, 44, 45]. Este principio expresa que la razón de disipación de la energía mecánica en una unidad de volumen durante una deformación plástica es máxima en los estados de tensión permitidos dados por la condición de plasticidad, aquí se asume como constante la razón de deformación [45]. Ziegler, en esencia, extendió este principio de la teoría de plasticidad para toda la termodinámica del no equilibrio [41].

En un sistema aislado $\frac{dS}{dt} = \sigma$ y el MEPP reflejan el hecho de que un sistema aislado tiende al estado con máxima entropía llegando a este a través del camino más corto posible de la forma más rápida.

El principio de máxima producción de entropía queda matemáticamente expresado de la forma siguiente [35]:

$$\delta_J \left[\sigma(J_k) - \mu \left(\sigma(J_k) - \sum_i X_i J_i \right) \right]_X = 0 \quad (1.15)$$

Donde μ es un multiplicador lagrangeano. Como fue mencionado anteriormente los subíndices denotan cualesquiera fuerzas o flujos termodinámicas diferentes o sus componentes espaciales. Este principio puede formularse en el espacio de fuerzas cuando la producción de entropía depende solo de X_k y los flujos son determinados, de forma análoga las expresiones (1.14) y (1.15) pueden escribirse sustituyendo J por X .

La expresión (1.15) puede interpretarse geoméricamente de la siguiente forma: la producción de entropía en el espacio de fluidos representa una superficie $\sigma(J_k)$. Esta superficie es cortada por el plano $\sum_i X_i J_i$ y los flujos que maximizan $\sigma(J_k)$ son escogidos en esta línea de intersección. Usando la formulación del principio encontramos la forma explícita para la fuerza termodinámica. Para este propósito se transforma (1.15):

$$\begin{cases} \left[\frac{\partial}{\partial J_i} \left[\sigma(J_k) - \mu \left(\sigma(J_k) - \sum_i X_i J_i \right) \right] \right]_{X,\mu} = 0 \\ \left[\frac{\partial}{\partial J_\mu} \left[\sigma(J_k) - \mu \left(\sigma(J_k) - \sum_i X_i J_i \right) \right] \right]_{X,J} = 0 \end{cases} \quad (1.16)$$

Si se asume que las fuerzas están asignadas la ecuación (1.16) puede escribirse en la forma:

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma(J_k)}{\partial J_i} - \mu \left(\frac{\partial \sigma(J_k)}{\partial J_i} - X_i \right) = 0 \\ \sigma(J_i) = \sum_i X_i J_i \end{cases} \quad (1.17)$$

Haciendo el cambio $\lambda = (\mu - 1)/\mu$ y reajustando la primera expresión en la ecuación (1.17) como

$$X_i = \lambda \partial \sigma / \partial J_i \quad (1.18)$$

Donde el coeficiente de proporcionalidad λ se obtiene usando la segunda expresión de (1.17):

$$\lambda = \sigma \left(\sum_i \frac{\partial \sigma}{\partial J_i} J_i \right)^{-1} \quad (1.19)$$

Las expresiones (1.18) y (1.19) son las condiciones de ortogonalidad, ya que su significado geométrico está en que las fuerzas termodinámicas X_i , que corresponden con los flujos J_i son ortogonales a la superficie $\sigma(J_k) = \text{const.}$ El análogo de la condición de ortogonalidad en la teoría de plasticidad es la llamada ley de asociación [45]. Las relaciones entre flujos y fuerzas dadas por (1.18) y (1.19) no es única. En el caso particular cuando las ecuaciones (1.18) y (1.19) tienen solución única la condición de ortogonalidad determina solo un punto de extremo. Puede ser demostrado que dicho punto corresponde al de máxima producción de entropía [41]. Sin embargo, esto funciona debido a que también se tuvieron en cuenta algunas consideraciones geométricas. Para este caso en particular el MEPP y la condición de ortogonalidad son equivalentes. En lo general dicha condición determina todos los puntos extremos en el área de la superficie J_k , así el principio variacional selecciona los puntos tal que la producción de entropía queda representada por el mayor valor.

El principio de Ziegler o MEPP descrito hasta ahora representa el caso general del estudio en termodinámica del no equilibrio, el principio descrito por Onsager se desprende del mismo para un caso lineal [35].

1.8 Principio de Mínima Producción de Entropía (Minimum Entropy Production Principle, mEEP)

Realicemos ahora la discusión del gemelo del principio de Ziegler, el llamado principio de mínima producción de entropía. En 1947 Ilya Prigogine, quien dedicó parte de su vida desarrollar y popularizar el aparato que describe la termodinámica del no equilibrio, demostró el principio de mínima producción de entropía el cual describe aceptablemente procesos físicos, químicos y biológicos. Sin embargo pueden encontrarse dos extremos en la literatura acerca de la utilidad y eficiencia del mEEP, algunos científicos engrandecen el principio y piensan que es capaz de describir diferentes procesos en no-equilibrio con gran exactitud. Otros por su parte encuentran puntos débiles en el mismo y se

muestran escépticos ante la formulación de principios universales de entropía que gobiernen los diferentes y diversos procesos en no-equilibrio [35].

Ahora, para la descripción de este principio nos apoyaremos en la extensión de la segunda ley de la termodinámica a un sistema que intercambia materia y energía con el ambiente, pudiéndose encontrar estados cercanos al equilibrio, además de tener en cuenta las relaciones (1.8) y (1.9) del principio de Onsager para la formulación de los criterios.

El principio de mínima producción de entropía dicta que: para estados estacionarios suficientemente cerca del equilibrio la producción de entropía alcanza su mínimo valor [46]. Los estados que dependen del tiempo tienen una producción de entropía elevada, por ello el teorema de mínima producción de entropía requiere otras condiciones para restringir la relación lineal (1.8). Esto es válido en el marco estricto de la teoría lineal, en el que las desviaciones del estado de equilibrio son tan pequeñas como para tratar los coeficientes fenomenológicos L_{ik} como constantes.

El teorema de mínima producción de entropía expresa de alguna forma una clase de propiedad inercial de los sistemas en no equilibrio. Cuando las condiciones de contorno delimitadas impiden que el sistema alcance el equilibrio termodinámico (lo que significa producción de entropía igual a cero) el mismo se establece en el estado de menor disipación [47].

La formulación de este teorema y sus propiedades quedan restringidas solo para los estados que se encuentren cercanos al equilibrio. Los intentos para generalizar este principio a situaciones y fenómenos fuera del equilibrio han sido múltiples, sin embargo se ha encontrado que los estados lejos del equilibrio tienen un comportamiento termodinámico diferente, desarrollándose de manera contraria a lo expresado por el teorema de mínima producción de entropía.

Este tipo de comportamiento aparece reflejado en situaciones típicas de la hidrodinámica clásica, ejemplo de ello es la "inestabilidad de Bénard". Aquí se considera una capa horizontal de un fluido entre dos planos paralelos e infinitos en un campo gravitacional constante, se mantiene el límite inferior a una temperatura T_1 y el borde superior a temperatura T_2 considerando $T_1 > T_2$. Para un valor suficientemente grande del gradiente $(T_1 - T_2)/(T_1 + T_2)$ el estado de

reposo se vuelve inestable y comienza ocurrir una convección. La producción de entropía se incrementa a medida que la convección proporciona un nuevo mecanismo para el transporte de calor. Además el estado de flujo, que aparece producto de la inestabilidad, es un estado de mayor organización que el estado de reposo. En efecto, para la ocurrencia del evento de flujo se hace necesario que un número macroscópico de moléculas se muevan en modos coherentes en tiempos macroscópicos [47].

Este es un buen ejemplo acerca de cómo el no-equilibrio puede ser una fuente de orden. Es importante mencionar que el principio de orden de Boltzmann expresado por la distribución canónica asigna cero probabilidades de ocurrencia al fenómeno de convección de Bénard. En el mismo se puede imaginar que siempre aparecen pequeñas corrientes de convección producto de las fluctuaciones del estado probable, pero por debajo de cierto valor crítico del gradiente de temperatura estas fluctuaciones desaparecen. Sin embargo, sobre un valor crítico ciertas fluctuaciones se amplifican hasta surgir una corriente macroscópica. Un nuevo orden supermolecular emerge que corresponde básicamente a una fluctuación gigante estabilizada por los cambios de energía con el exterior. Este es el orden característico para la aparición de *estructuras disipativas* [47].

Antes de someternos a la discusión que este término puede acarrear, haremos una reseña sobre algunos aspectos de estabilidad termodinámica respecto a funciones de Lyapounov.

1.9 Estabilidad termodinámica

Comenzaremos entonces recordando que las funciones de Lyapunov son aquellas que demuestran la estabilidad de cierto punto fijo en un sistema dinámico o en las ecuaciones diferenciales autónomas. No existe método definitivo para encontrarlas, pero en los sistemas dinámicos las leyes de conservación pudiesen proveerlas. De acuerdo con el mEPP la producción de entropía es una función de Lyapunov en una región estrictamente lineal alrededor del equilibrio. Teniendo en cuenta que los estados encerrados por la termodinámica del equilibrio, o los estados estacionarios correspondientes al mEPP en termodinámica lineal del no equilibrio son estables si el sistema es perturbado la producción de entropía se incrementará, pero el sistema

reaccionará regresando al mínimo valor de producción de entropía. De igual forma estados cercanos al equilibrio son estables cuando tienen el máximo de entropía. Si se perturba el sistema de manera que aun quede sobre el rango del valor del equilibrio se obtiene:

$$S = S_0 + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S \quad (1.20)$$

Sin embargo, como el estado de equilibrio está en un máximo, el término de primer orden desaparece y entonces la estabilidad es dada por el signo del término de segundo orden $\delta^2 S$.

Como queda demostrado por Glansdorff y Prigogine $\delta^2 S$ es una función de Lyapounov en las cercanías del equilibrio independientemente de las condiciones de frontera [48]. Pudiéndose entonces calcular explícitamente esta expresión a través de la termodinámica clásica [48].

$$T \delta^2 S = - \left[\frac{C_v}{T} (\delta T)^2 + \frac{\rho}{\chi} (\delta V)^2 N_\gamma + \sum_{\gamma\vartheta} \mu_{\gamma\vartheta} \delta N_\gamma \delta N_\vartheta \right] < 0 \quad (1.21)$$

Aquí ρ es la densidad, $V = 1/\rho$ el volumen específico (el índice N_γ significa que la composición se mantiene constante en las variaciones de V), χ es la compresibilidad isotérmica, N_γ la fracción molar con componentes γ y $\mu_{\gamma\vartheta}$ la derivada

$$\mu_{\gamma\vartheta} = \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial N_\vartheta} \right)_{pT} \quad (1.22)$$

Las condiciones de estabilidad en termodinámica clásica formulada por Gibbs son:

$$C_v > 0 \rightarrow \text{estabilidad térmica}$$

$$\chi > 0 \rightarrow \text{estabilidad mecánica}$$

$$\sum_{\gamma\vartheta} \mu_{\gamma\vartheta} \delta N_\gamma \delta N_\vartheta > 0 \rightarrow \text{estabilidad respecto a la difusión}$$

Estas condiciones implican que $\delta^2 S$ es una función cuadrática negativa. Además se puede demostrar a través de cálculos elementales que la derivada respecto al tiempo de $\delta^2 S$ esta relacionada con la producción de entropía P según [48].

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum J_\rho X_\rho = P > 0 \quad (1.23)$$

Esto es debido a que en las desigualdades (1.21) y (1.23) $\delta^2 S$ es una función de Lyapounov. Su existencia asegura la detención de todas las fluctuaciones. Esta es la razón por la cual en sistemas cercanos al equilibrio es suficiente una descripción macroscópica del mismo. Las fluctuaciones juegan solo un papel subordinado, apareciendo solo como correcciones de las leyes macroscópicas que han sido omitidas para los sistemas [47].

Ahora, teniendo claro estos conceptos, extrapolemos las propiedades de la estabilidad para estados alejados del equilibrio y verifiquemos si $\delta^2 S$ continua siendo una función de Lyapounov.

Calculemos nuevamente la perturbación de $\delta^2 S$ pero esta vez alrededor de un estado en no equilibrio. La desigualdad (1.21) continua siendo válida para una descripción macroscópica. Pero, la derivada temporal de $\delta^2 S$ no está estrechamente relacionada con la producción de entropía total como en (1.23). Teniéndose en cambio[48]:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum \delta J_\rho \delta X_\rho \quad (1.24)$$

La expresión de la derecha es la llamada exceso de producción de entropía. Nótese que δJ_ρ y δX_ρ son los desajustes de los valores J_ρ y X_ρ del estado estacionario, la estabilidad de estos es la que estamos investigando a través de la perturbación. Ahora, contrario a lo que ocurría en situaciones cercanas o en el equilibrio, lo que se encuentra a la derecha en (1.24) correspondiente al exceso de producción de entropía generalmente no tiene un signo definido. Si para cualquier tiempo t mayor que t_0 , donde t_0 es el tiempo en el que se empieza a perturbar el sistema tenemos:

$$\sum_{\rho} \delta J_\rho \delta X_\rho \geq 0 \quad (1.25)$$

Entonces $\delta^2 S$ es una función de Lyapounov y la estabilidad queda asegurada. Nótese que el exceso de producción de entropía tiene el mismo signo que la producción de entropía, y se recoge el mismo resultado que con el teorema de mínima producción de entropía.

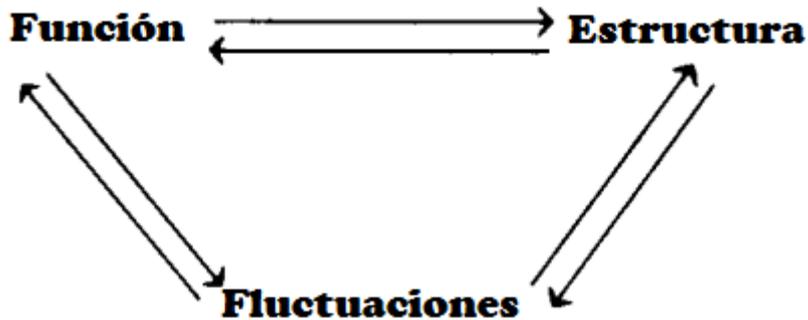
Dentro del estudio del comportamiento de estos sistemas alejados del equilibrio desde el punto de vista entrópico, así como su relación con el medio y la permanencia de los mismos en un estado estable, se vuelve importante mencionar los sistemas disipativos, de los cuales se realizará una breve reseña en el siguiente sub-epígrafe.

1.10 Estructuras disipativas

Un rasgo general de las estructuras disipativas es que son muy sensibles ante los aspectos que caracterizan el ambiente de los sistemas químicos, como su tamaño y forma, las condiciones de frontera que se imponen en la superficie y así sucesivamente. Estos rasgos influyen de manera decisiva en el tipo de inestabilidad que tendrá la estructura disipativa. Por lo tanto, lejos del equilibrio aparecen como relación inesperada entre la cinética química y la *estructura espacio-tiempo* del sistema reaccionante. Esto se cumple para las interacciones que determinan los valores pertinentes a las constantes cinéticas y los coeficientes de transporte son el resultado de las interacciones de corto alcance como son las fuerzas de valencia y las de Van der Waals. Sin embargo las soluciones de las ecuaciones cinéticas dependen de la adición global de las características.

Esta dependencia, en la rama de la termodinámica de los sistemas cercanos al equilibrio es bastante trivial, pero en sistemas químicos que operan lejos del equilibrio se convierte en decisiva. Por ejemplo, la ocurrencia de estructuras disipativas generalmente requiere que el sistema exceda algún valor crítico para su tamaño. Este último es una función compleja que depende de los parámetros que describen los procesos de reacción-difusión. Por lo tanto se puede decir que la inestabilidad química envuelve repercute decisivamente en el conjunto del sistema. Existen tres aspectos que siempre se encuentran ligados a las estructuras disipativas: la función expresada por las ecuaciones químicas, la estructura espacio-tiempo como resultado de las inestabilidades y las

fluctuaciones como impulsoras de las inestabilidades [47]. La interrelación entre estos aspectos queda:



Estos aspectos son los que determinarán y gobernarán las estructuras disipativas, tanto los rasgos microscópicos como los macroscópicos que quedan condicionados a su vez a los primeros.

1.11 Relación entre el principio de máxima producción de entropía de Ziegler (MEPP) y el principio de mínima producción de entropía de Prigogine (mEPP).

En una primera lectura podría pensarse que los principios mencionados, el de mínima producción de entropía y el de máxima producción de entropía, son absolutamente contradictorios. Sin embargo, no es completamente así. Si seguimos la línea de la discusión tratada anteriormente en este texto comprenderemos que los fenómenos tanto de la termodinámica lineal como la no lineal pueden deducirse constructivamente haciendo uso del principio de Ziegler. Este principio surge como un caso particular del principio variacional de Onsager, que solo sostiene la termodinámica del no equilibrio. Por otro lado el principio de mínima producción de entropía enunciado por Prigogine se desprende del principio de Onsager-Gyarmati como un caso particular, que es válido solo para procesos estacionarios con fuerzas libres. Siendo así la aplicabilidad del principio de Prigogine mucho más restringida que la del principio de Ziegler (ver [49]).

Analícemos ahora estas diferencias desde un punto de vista menos formal. Consideremos un sistema en el que se conoce la producción de entropía como una función de los flujos o las fuerzas. Si dichas fuerzas o flujo termodinámicos

se fijan el sistema se ajustará de acuerdo al principio de Ziegler, los flujos o fuerzas termodinámicas tales como la producción de entropía serán máximos. Ahora, si la producción de entropía es una función cuadrática la relación entre flujos y fuerzas toma la forma (1.8) como resultado del ajuste. Por otra parte, si el sistema adquiere un estado estacionario frágil de no equilibrio manteniéndose algunas fuerzas o flujos termodinámicos libres, como se encuentra regido por la relación (1.8) concerniente el principio de Ziegler, las fuerzas termodinámicas disminuirán y el sistema favorecerá un mínimo en la producción de entropía. Siendo que, si el tiempo es corto el sistema maximizará la producción de entropía de acuerdo a las fuerzas fijas predefinidas para un momento dado. Como resultado la relación lineal (1.8) se hace válida. Si el tiempo es largo los cambios del sistema liberan las fuerzas termodinámicas resultando en una disminución de la producción de entropía [35].

Analicemos otro tema relevante en torno a este problema. ¿Cuál es la frecuencia con la que en un sistema en no equilibrio dicho estado prevalece como estado final? Como se discutió en la **sección 2.2**, el principio de máxima producción de entropía sugiere que un sistema tiende al estado con la mayor razón de producción de entropía. Para cada intervalo de tiempo el sistema escoge los flujos y fuerzas tales que el cambio en la entropía sea el mayor posible siendo la tendencia al estado final la más rápida. Este ajuste de parámetros puede ser continuo o discreto (puntos de bifurcación) dependiendo de las características específicas del sistema. En última instancia, una fuerza puede corresponder simultáneamente a varios flujos y los flujos que satisfacen el principio son escogidos fuera de estos flujos. Estas circunstancias no entran en contradicción con el principio en términos matemáticos debido a que la relación entre flujos y fuerzas es ambiguo para el caso general (ser relaciones (1.18) y (1.19)). Como las selecciones se hacen para diferentes estados satisfaciendo las ecuaciones (1.18) y (1.19) se requiere de un análisis más profundo (ver [50-53]). Nótese que las consecuencias de la ambigüedad existente entre flujos y fuerzas no son consideradas por Ziegler.

1.12 Breves conclusiones

En lo redactado hasta ahora se ha hecho evidente como el concepto enunciado por Clausius sobre la entropía se ha ampliado y enriquecido con el desarrollo de la ciencia, al igual que lo han hecho otros conceptos como el de producción de entropía o el flujo de entropía que, aunque tributan al primero, lo igualan en importancia. Es importante mencionar también los dos grandes exponentes en que han devenido dichos conceptos: el Principio de Máxima Producción de Entropía (MEPP) y el Principio de Mínima Producción de Entropía (mEPP), enunciados de manera diferente pero con una base y objetivo común. Como se ha mencionado con anterioridad la veracidad de cada uno de estos principios es una cuestión que continua siendo tema de debate. El esfuerzo por alcanzar una ley generalizada sobre un principio extremal para la producción de entropía es tema de estudio de muchos investigadores. Sin embargo se hace evidente la importancia y aplicabilidad de cada uno de ellos en sus respectivas áreas, pues han contribuido al entendimiento de diversos fenómenos naturales complejos; además de haber ampliado los horizontes de otros tan trascendentes como la vida y su surgimiento.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Introducción al objeto de estudio

El estudio de sistemas biológicos haciendo uso de criterios entrópicos se ha visto amplificado en las últimas décadas. Es evidente que la cuestión planteada por Schrödinger continua vigente en nuestros días. Sin embargo, la organización de los sistemas biológicos no se asocia directamente a la existencia de una entropía negativa sino a la capacidad que tienen estos sistemas abiertos de expulsar al exterior el exceso de entropía.

De cualquier manera, las ideas de Schrödinger marcaron un hito entre el fenómeno de la vida (como proceso auto-organizativo y de bajo contenido entrópico) y una función tan importante desde el punto de vista termodinámico como es la entropía. Hoy en día, varios trabajos en la literatura científica han continuado este camino para explicar muchos de los procesos que ocurren a nivel celular y en los sistemas biológicos en general [26, 54, 55].

La generación de esta entropía viene dada principalmente en el interior de la célula como consecuencia del metabolismo celular y en particular de las llamadas reacciones exoenergéticas (glucólisis, respiración). La complejidad de todos estos procesos es extremadamente alta, razón por la cual muchos de los pasos o etapas que conforman el metabolismo celular no son aun totalmente comprendidos. La complejidad resulta evidente desde la conformación y estructura de la propia membrana que rodea la célula delimitando con el exterior. La membrana, además de delimitar las dimensiones físicas de la célula juega el notable papel de facilitar o propiciar el intercambio selectivo de sustancias con el exterior. De igual forma, las estructuras internas de la célula muestran una enorme diversidad y agrupan desde estructuras relativamente simples como biomoléculas, hasta llegar al núcleo en el cual yace una estructura súper ordenada conocida como ADN capaz de transmitir gran cantidad de información convirtiendo a las células en sistemas de muy baja entropía [56]. Sin embargo un estudio detallado de estos sistemas se vuelve en extremo complejo, teniendo en cuenta además que una célula (como organismo vivo) a lo largo de su existencia realiza otras funciones, como es el caso de la reproducción. En correspondencia con esto, nuestro estudio se limitará fundamentalmente a explorar como la geometría celular, codificada en el tamaño y forma de la célula,

así como los fenómenos difusivos pueden influenciar en la rapidez con que se disipa entropía al exterior. Consideramos que esto puede ser un elemento clave para entender el proceso de replicación celular, un proceso distintivo de los organismos vivos.

2.2 Metodología empleada

Para llevar a cabo nuestro análisis se parte de un diseño celular ideal asumiendo que, producto de un extenso proceso evolutivo, las primeras células que habitaron nuestro planeta debieron ser extremadamente simples. Básicamente, en el trabajo se considera la célula como un reactor químico elemental delimitado por una membrana semipermeable. Se supone además que dicho elemento se encuentra inmerso en un medio conveniente para el intercambio de materia y energía a través de la membrana. Las reacciones químicas están confinadas a su interior, mientras que el rol del medio se limita a propiciar el transporte pasivo de sustancias y calor entre la célula y sus alrededores [47] (**Figura 3**).

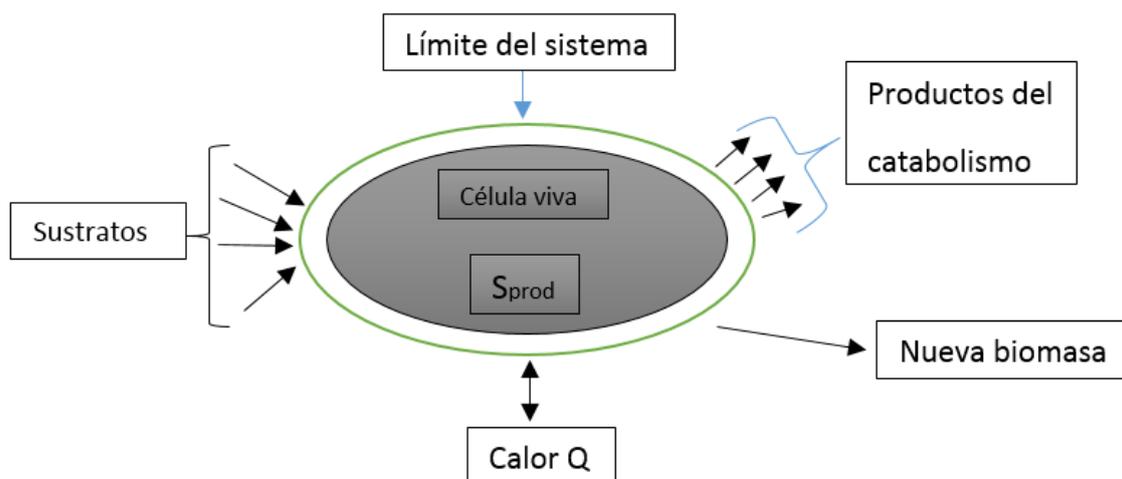


Fig. 3 Diagrama de una célula viva y su intercambio con el medio que la rodea.

La producción neta de entropía en el interior de una célula estará dada por reacciones catabólicas y anabólicas principalmente, que en células más especializadas ocurrirán en diferentes orgánulos en dependencia de su función y/o especialización (**Figura 4**) En el caso de nuestra célula primitiva estas reacciones probablemente ocurrían dispersas en el citoplasma, confinadas únicamente por una rudimentaria membrana que delimitaba el sistema.

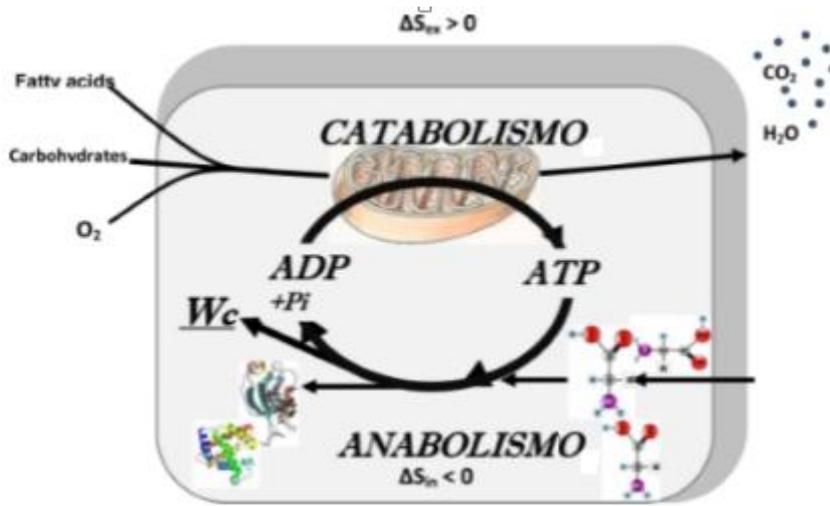


Fig. 4 Reacciones de anabolismo y catabolismo que ocurren a escala celular.

El término de entropía total asociada al sistema tendría la forma:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \sum_i H_a \cdot \dot{n}_a - H_x \cdot \dot{n}_x + \sum_i \bar{S}_x \cdot \dot{n}_x - \bar{S}_a \cdot \dot{n}_a + \dot{S}_{prod} \quad (2.1)$$

Donde T es la temperatura, H_a es la entalpía propia de la sustancia que ingresa a la célula, H_x la entalpía de la sustancia de desecho debido a la reacción, S_a la entropía propia de la cantidad de sustancia n_a que pasa a través de la membrana, S_x la entropía de la cantidad de sustancia n_x que es expulsada al exterior y S_{prod} la razón de entropía generada en procesos irreversibles [54, 57]. Esta sería una forma un tanto más específica de lo que se trata de abordar en el presente estudio, sin embargo hasta donde se ha tratado el tema solo se tiene en cuenta estas magnitudes desde un enfoque más global; partiendo de que la razón de producción de entropía en un volumen pequeño dentro de la célula (\dot{s}_t) incluye dos tipos diferentes de distribución. La primera es el flujo de entropía asociado al proceso de transporte a través del límite del volumen (\dot{s}_e) donde $\dot{s}_e = -\vec{\nabla} * \vec{J}$. La segunda contribución cuantiza la producción local de entropía (\dot{s}_i) considerando una pequeña porción volumétrica.

En general, para la razón de producción de entropía se tiene:

$$\dot{s}_t = \dot{s}_e + \dot{s}_i \quad (2.2)$$

De acuerdo con esto, la producción total de entropía en la célula está determinada por:

$$\dot{S}_t = \int_{V_{cell}} \dot{s}_t dV = \int_{V_{cell}} (\dot{s}_e + \dot{s}_i) dV \quad (2.3)$$

Que de forma equivalente sería:

$$\dot{S}_t = \dot{S}_e + \dot{S}_i \quad (2.4)$$

Donde \dot{S}_e y \dot{S}_i son el flujo de entropía a través de la membrana de la célula y la producción de entropía en el interior de la célula respectivamente.

Para las células contemporáneas, las condiciones \dot{S}_e y \dot{S}_i podrían ser consideradas magnitudes útiles para el estudio de la compleja producción de entropía a nivel celular. Por ejemplo, incluso para el procariontas, la producción de entropía celular interna \dot{S}_i está lejos de ser homogénea. La existencia de orgánulos con funciones específicas es la razón principal para tal asimetría. Mientras la producción de entropía más grande tiene lugar en las mitocondrias, los ribosomas actúan prácticamente como una trampa de entropía. Sin embargo, los orgánulos son considerados el resultado del amplio proceso de evolución biológica. Entonces, tiene sentido suponer que la primera forma de vida carecía de orgánulos, y el metabolismo probablemente ocurría bastante disperso en el citoplasma. Con estas condiciones el caso particular de \dot{S}_i puede dar rasgos distintivos del protometabolismo y por consiguiente, sobre la vida prebiótica. De la misma manera, el término \dot{S}_e podría caracterizar la habilidad de disipar entropía de las primeras estructuras membranosas de los sistemas prebióticos. La membrana celular también condicionó el tamaño y forma de la célula, aspectos geométricos importantes que determinan la eficacia del proceso de dispersión de entropía neto. En el caso particular de las primeras formas de vida, se considera los protocélulas elementales como esferas producto de la suficiencia de esta forma y que en la actualidad existen células con esta geometría. Se debe tener en cuenta que, contrario a las membranas contemporáneas dichas estructuras primitivas carecían de un mecanismo de transporte escasamente atado al metabolismo. De acuerdo con las consideraciones termodinámicas simples se espera que las vesículas que

delimitaban la célula escogieran la forma redonda espontáneamente [47, 58]. En este caso la producción de entropía toma la forma siguiente:

$$\dot{S}_t(r) = \dot{S}_i \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) - \dot{S}_e (4 \pi r^2) \quad (2.5)$$

2.2.1 Modelo con densidades de producción de entropía constante. Criterios entrópicos utilizados

Al comenzar a analizar el comportamiento de dicha célula de acuerdo a los modelos debatidos con anterioridad en relación a su producción neta de entropía como magnitud global que caracterice su funcionamiento se llegan a dos modelos interesantes y característicos, los cuales analizaremos a continuación.

a) Modelo de producción de entropía estacionario

Esta es una condición empleada comúnmente en la literatura y en la cual se asume que la entropía en la célula permanece constante. Esta afirmación solo es posible si asumimos que la célula está continuamente deshaciéndose del exceso de entropía que se produce en su interior a través de la membrana que la recubre. La anterior situación conlleva a la conclusión de que la entropía neta generada por la célula es cero ($\dot{S}_t(r) = 0$). De aquí se extrapola la existencia de un balance unívoco entre la producción de entropía interna y el flujo de entropía disipado al exterior de la célula a través de su membrana, lo que da como resultado una estrecha relación matemática entre las producciones de entropía en cuestión y la relación volumen-superficie del objeto de estudio.

$$\frac{A}{V} = \frac{\dot{S}_i}{\dot{S}_e} \quad (2.6)$$

En consecuencia para una célula esférica, como en nuestro caso, se obtiene la relación:

$$\dot{S}_e (4 \pi r_{SST}^2) = \dot{S}_i \left(\frac{4}{3} \pi r_{SST}^3 \right) \quad (2.7)$$

$$r_{SST} = 3 \frac{\dot{S}_e}{\dot{S}_i} \quad (2.8)$$

Aquí la variable r_{SST} caracteriza al radio de la célula para el cual la producción de entropía neta desaparece. Si se toma un radio típico de una célula real esférica de aproximadamente $0.5 \mu\text{m}$ se obtendría que la relación radial para estas dos entropías tiene un valor de $1.7 * 10^{-7} m$.

Entonces para la condición de estado estacionario se puede reescribir la ecuación de producción de entropía total introduciendo el término r_{SST} quedando como sigue:

$$\dot{S}_t(r) = \frac{4}{3} \pi r^2 \dot{S}_i [r - r_{SST}] \quad (2.9)$$

El factor r_{SST} es válido solo para condiciones estacionarias, siendo quizás una buena aproximación para diminutos cambios en el tamaño y forma de una célula. Sin embargo para grandes cambios en la geometría celular el radio de entropía sufre cambios notables. Por ejemplo una célula esférica que incrementa su volumen de forma notable el radio entre las entropías aumentará. La razón de esta relación viene dada por la existencia de una razón límite de entrada de nutrientes a través de la membrana. Por lo que ante el aumento del volumen de la célula se reducirá su producción de entropía interna, fenómeno asociado a la ocurrencia de reacciones catabólicas.

b) Modelo de comportamiento extremal

A continuación haremos uso de uno de los mencionados principios extremales en relación a la producción de entropía en sistemas en no equilibrio. En este caso se considera la posibilidad de que el volumen de la célula influye en que la producción de entropía se comporte como un valor extremo.

Partiendo entonces de:

$$\frac{\partial S_t(r)}{\partial r} = 0 \quad (2.10)$$

O

$$\dot{S}_e(8 \pi r) + \dot{S}_i(4\pi r^2) = 0 \quad (2.11)$$

Teniendo en cuenta que $\dot{\bar{S}}_e$ y $\dot{\bar{S}}_i$ son valores que se pueden asumir constantes la ecuación anterior conduce a la relación:

$$r_{mEPP} = 2 \frac{\dot{\bar{S}}_e}{\dot{\bar{S}}_i} \quad (2.12)$$

Este es el radio que caracteriza el modelo teniendo en cuenta una forma esférica donde el valor de la producción de entropía se encuentra en un extremo, en este caso en particular al calcular las derivadas se concluye que la célula se encuentre en un mínimo, o sea se rige según el principio de mínima producción de entropía (mEPP) de Prigogine. Al comparar la expresión obtenida para el radio estacionario con la anterior se observa como el radio de la célula en el estado de mínima producción de entropía es un 33% menor que el radio para el cual la célula se encuentra en estado estacionario ($r_{mEPP} = \frac{2}{3} r_{SST}$).

Por ejemplo una célula esférica con $r_{SST} = 0.5 \mu\text{m}$ tiene un volumen de $V_{SST} = 0.52 \mu\text{m}^3$ mientras que para el mEPP el radio es $r_{mEPP} = 0.33 \mu\text{m}$ y el volumen se reduce a $V_{mEPP} = 0.15 \mu\text{m}^3$.

Procediendo ahora a estimar cuán rápido se produce entropía cuando la célula se encuentra en el estado mEPP. Al evaluar r_{mEPP} la producción de entropía queda:

$$\dot{S}_t(r_{mEPP}) = -\frac{16}{3} \pi \frac{\dot{\bar{S}}_e^3}{\dot{\bar{S}}_i^2} \quad (2.13)$$

O

$$\dot{S}_t(r_{mEPP}) = -\frac{16}{81} \pi \dot{\bar{S}}_i r_{SST}^3 \quad (2.14)$$

$$\dot{S}_t(r_{mEPP}) = -\frac{4}{27} \dot{\bar{S}}_i V_{sst} \quad (2.15)$$

De acuerdo con el signo de las expresiones la entropía en la célula va decayendo en este estado o lo que es lo mismo, la entropía contenida disminuye; la célula se convierte en una estructura cada vez más organizada a medida que transcurre el tiempo. La reducción de entropía se acelera a medida que el volumen

estacionario aumenta. Se hace obvio que este proceso de organización no es infinito. Una de las características de la vida es su estado de baja entropía en relación con el medio en el cual se desarrolla, siendo que en cualquier caso la entropía en los sistemas vivos cercana al cero [2, 3, 5, 47, 59]. Algunas estimaciones de la entropía para células procariotas pueden encontrarse en “Some order–disorder considerations in living systems” artículo de H.J. Morowitz [60].

2.2.2 Modelo con densidades de producción de entropía variable

Los modelos anteriores son eficaces para transmitir la idea acerca de la marcada influencia de la geometría de un organismo en su capacidad para reducir la producción de entropía. Es evidente también que con los resultados obtenidos pudiese entenderse, de un modo especulativo, por qué la preferencia de las células ante un determinado tipo de forma. Sin embargo, la simplicidad de este modelo cercena algunos elementos no tan triviales a la hora de un mayor entendimiento sobre las cuestiones tratadas. La influencia del proceso difusivo, medio a través del cual el organismo incorpora y desecha las sustancias con las que interactúa, no ha sido tomada en cuenta. Por ello en este epígrafe se analizará la repercusión del mencionado fenómeno.

Es evidente que la premisa propuesta para el modelo anterior donde \dot{S}_e y \dot{S}_i , las producciones de entropía en el interior de la célula y el flujo de entropía a través de la membrana, permanecían constantes es demasiado básica. La medida en que los nutrientes se esparcen por todo el interior de la célula está estrechamente relacionada con el coeficiente difusivo propio de la especie que difunde y la entrada de dicha especie atada de manera inseparable a la membrana que permite su paso. Así se hace explícito la repercusión de la difusión en el tamaño celular, pues el área superficial de la célula crece más lento que su volumen. Por tanto el factor que gobierna el hecho de que el centro y sus cercanías en el individuo no se vuelvan vacíos es la rapidez con que los nutrientes que pasan a través de la membrana lleguen al centro. Para argumentar este caso específico seguiremos considerando un reactor esférico, añadiéndole al mismo los elementos pertinentes a la difusión.

Asumiendo además que:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C_g = C_0 \text{ y } \left. \frac{\partial C_g}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.19)$$

Donde se ajusta el valor de C_0 en $10^{-18} \text{ mol}/\mu\text{m}^3$, el cual es el valor aproximado de glucosa en sangre. Se obtienen entonces los siguientes resultados para la difusión de cada especie en el interior de la célula:

$$C_{gI}(r) = \frac{C_0 \text{Sech}[aR] \text{Sinh}[ar]}{ar} \quad (2.20)$$

$$C_{aeI}(r) = \frac{bC_0}{a^2} - \frac{b C_0 \text{Sech}[aR] \text{Sinh}[ar]}{a^3 r} \quad (2.21)$$

$$C_{dcI}(r) = \frac{eC_0}{a^2} - \frac{e C_0 \text{Sech}[aR] \text{Sinh}[ar]}{a^3 r} \quad (2.22)$$

Donde:

$$a = \sqrt{\frac{k}{D_g}} \quad (2.23)$$

$$b = \frac{nk}{D_{ae}} \quad (2.24)$$

$$e = \frac{nk}{D_{dc}} \quad (2.25)$$

También fueron halladas las soluciones para el exterior de la célula, con el fin de poder encontrar los valores para las constantes que aparecen en las soluciones al exigir la continuidad de las concentraciones y los flujos en la membrana.

$$C_{gII}(r) = C_0 - \frac{C_0}{r} \left(R - \frac{\text{Tanh}[aR]}{a} \right) \quad (2.26)$$

$$C_{aeII}(r) = \frac{b C_0 (aR - \text{Tanh}[aR])}{a^3 r} \quad (2.27)$$

$$CdcI(r) = \frac{e C_0(aR - \text{Tanh}[aR])}{a^3 r} \quad (2.28)$$

Donde r es el radio de la célula y R es la distancia que nos desplazamos en el sistema con simetría esférica.

También fueron determinadas las cantidades de moles de sustancia de cada especie en el interior de la célula atendiendo a las concentraciones de las mismas.

$$Ng(R) = \int_0^R 4\pi r^2 CgI(r) dr \quad (2.29)$$

$$Nae(R) = \int_0^R 4\pi r^2 CaeI(r) dr \quad (2.30)$$

$$Ndc(R) = \int_0^R 4\pi r^2 CdcI(r) dr \quad (2.31)$$

Para llegar a la variación total de la cantidad de partículas se utiliza la expresión:

$$\Delta N = Ndc(R_0) + Nae(R_0) - Ng(R_0) \quad (2.32)$$

De igual modo fue estimado un valor para la entropía de la célula de acuerdo con las entropías molares estándar de cada especie y el número de partículas.

$$S(r) = Sae Nae(r) + Sdc Ndc(r) - Sg Ng(r) \quad (2.33)$$

De igual interés fue determinar la velocidad con la cual era incorporada la glucosa al sistema $\frac{\partial N}{\partial t}$, así como las respectivas velocidades con las que eran expulsados o puestos en circulación los productos de la descomposición (alcohol etílico y dióxido de carbono).

$$\frac{\partial Ng}{\partial t}(R) = 4\pi R^2 D_g \frac{\partial}{\partial r} (CgI(r)) \Big|_R \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial Nae}{\partial t}(R) = -4\pi R^2 D_{ae} \frac{\partial}{\partial r} (CaeI(r)) \Big|_R \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial N_{dc}}{\partial t}(R) = -4n\pi R^2 D_{dc} \frac{\partial}{\partial r} (C_{dc} I(r)) \Big|_R \quad (2.36)$$

Nótese que en las velocidades de las especies que surgen producto de la ruptura de la molécula de glucosa aparecen multiplicadas por dos, esto se debe a que dicha molécula se fragmenta en dos átomos de cada especie o se las velocidades de estas son dos veces mayor en cada caso que la de la molécula de mayor tamaño (glucosa).

Por último fue determinado el aspecto más relevante de la presente, la producción de entropía en relación al radio, a través de la ecuación siguiente:

$$\frac{\partial S}{\partial t}(R) = \left(S_{ae} \frac{\partial N_{ae}}{\partial t}(R) + S_{dc} \frac{\partial N_{dc}}{\partial t}(R) \right) + S_g \frac{\partial N_g}{\partial t}(R) \quad (2.37)$$

Las operaciones realizadas con las distintas relaciones enunciadas anteriormente fueron realizadas haciendo uso del software "Wolfram Mathematica". Se hizo uso de esta misma herramienta para trazar los respectivos gráficos concernientes a las relaciones de mayor interés; la discusión de los mismos es llevada a cabo en el capítulo que sigue a continuación.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1 Resultados para el modelo con producción de entropía constante

3.1.1 Producción de entropía por unidad de volumen

Comenzaremos entonces haciendo un análisis de lo obtenido en el modelo primordial y más simple, aquel en el que la densidad de producción de entropía se consideraba constante.

Para tener una idea de la producción de entropía real en el estado MEPP debe estimarse el valor de la producción de entropía en el interior de la célula \dot{S}_i . Para ello se referencia un estimado de producción de entropía asociado con el consumo de glucosa para la generación de ATP en células actuales. Este proceso de síntesis es sumamente importante por dos razones. Por una parte la síntesis de ATP procura a la célula la energía básica para su funcionamiento y por tanto es el sustento de su propia vida y por otra parte el exceso de entropía generado en este proceso es extremadamente alto si se compara con otras situaciones de reducción de entropía como el caso de la transmisión de información a través del ADN. Para la determinación de la producción de entropía por unidad de volumen se considera la siguiente expresión [61]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\Delta G(\text{glucosa}) J(\text{ATP})}{N T} \quad (3.1)$$

Donde ΔG es la energía libre de la oxidación de la glucosa tomada como $\Delta G = 3 * 10^6 J/mol$, $N = 30$ es el número aproximado de moléculas de ATP sintetizadas a partir de una molécula de glucosa, $J(\text{ATP}) = 10^{-13} mol/h$ es un estimado del flujo de ATP producido por una célula individual, T es la temperatura condicionada en 310 K considerando un volumen celular de $V_{cell} \approx 100$ que es el de un eritrocito [62]. De acuerdo a estos parámetros la producción de entropía en el interior de la célula por unidad de volumen \dot{S}_i es de $10^{-16} J/Ks$. Que al sustituir este valor en la expresión de producción de entropía en el estado mEPP se obtiene un valor aproximado de $\dot{S}_{mEPP} \approx -7.8 * 10^{-18} J/Ks$. Que sería el valor de mayor entropía o de igual forma donde los diferentes procesos celulares de auto organización alcanzan su máximo valor. En este estado la capacidad de la

célula para expulsar entropía hacia el exterior son fortalecidas si se comparan con la entropía generada en su interior.

Puesto que la idea central de este trabajo está orientada al estudio de las variaciones de entropía en el ámbito de una célula considerando la importancia de su volumen-forma y la relación existente entre ambos como punto crucial, obsérvese ahora dicha relación estimada para diferentes microorganismos de distintos tamaños y formas extraídos de diferentes artículos (**Tabla 2**).

Organismo	Diámetro (μm)	Longitud (μm)	Área Superficial (μm^2)	Volumen (μm^3)	Razón Superficie/Volumen (μm^2)/(μm^3)
P. ubique	0.2	0.5	0.31	0.14	22
Cocos	1	-	3.14	0.52	6
	2	-	12.56	4.2	3
	3	-	28.26	14.13	2
E. Coli	1	2	6.28	1.3	4.8
	1	8	25.12	6.02	4.2
E. fishelsoni	40	250	31400	3×10^5	0.1
	80	600	151000	3×10^6	0.05

Tabla 2. Algunos organismos celulares y sus características físicas.

3.1.2 Relación entre la forma y la producción de entropía

En lo desarrollado inicialmente se exploraron los cambios de entropía en una célula que variaba su volumen pero conservaba su forma geométrica de esfera. Sin embargo, en la naturaleza las células exhiben una enorme gama de formas en las que pueden encontrarse desde las formas tradicionales (esfera, cilindros, elipsoides) hasta formas extremadamente exóticas (triangulares, cuadradas, etc.). Esta variedad de formas responde tanto a factores genéticos como adaptaciones a condiciones ambientales específicas. Se hace necesario entonces explorar cómo se comporta la producción de entropía cuando el volumen celular varía de forma arbitraria. El análisis se realizará con dos tipos de elipsoides en revolución manteniendo en ambos el mismo volumen de una célula esférica. El resultado de dicho procedimiento aparece expresado en la

siguiente figura (**Figura 5**) a fin de poder hacer comparaciones entre las diferentes formas.

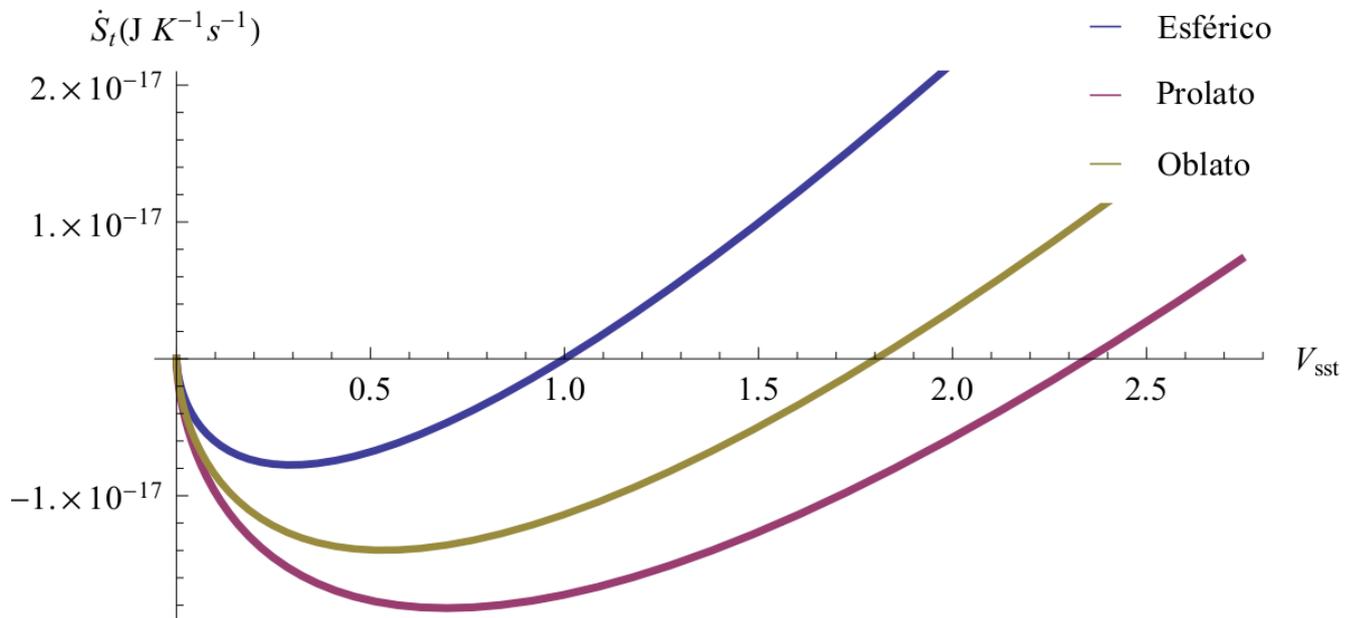


Fig. 5 Relación tamaño-forma vs producción de entropía.

De acuerdo con esta gráfica la región de reducción de entropía para una célula esférica se encuentra entre el volumen nulo y el volumen característico del estado estacionario. La mayor razón de producción de entropía ocurre entre estos dos límites, pero siempre cambiando a valores más pequeños. Obsérvese también que en el caso de los elipsoides esta región es mayor que en el caso de la esfera, esto se debe a que aunque el volumen se mantiene constante, las áreas superficiales de dichos esferoides varían respecto a la esfera y respecto a uno del otro. El esferoide alargado en la dirección del eje z ($c = 1.4 r_{sst}$) con la mayor superficie muestra una gran razón de reducción de entropía $\dot{S}_{mEPP} \approx -1.8 * 10^{-17} J/Ks$ para un volumen celular de $V_{Cell} \approx 0.7 V_{sst}$; mientras que el esferoide formado producto de una reducción en la dirección del eje z ($c = 0.6 r_{sst}$) muestra un máximo de producción de entropía $\dot{S}_{mEPP} \approx -1.3 * 10^{-17} J/Ks$ para un volumen de $V_{Cell} \approx 0.5 V_{sst}$.

Por otro lado, el grafico anterior podría contener alguna información relevante si queremos explicar un proceso tan importante como la replicación celular. En principio, es lógico suponer que previo al proceso de replicación la célula debe disminuir su contenido entrópico si tenemos en cuenta que durante esta etapa,

la célula debe duplicar prácticamente toda su maquinaria metabólica incluyendo además, las correspondientes estructuras y orgánulos celulares. La síntesis de estas biomoléculas, por lo general altamente complejas, conlleva a una reducción sustancial de los grados de libertad de los átomos que la forman y por consiguiente de una disminución del contenido de entropía total de la célula. Esto puede ser sustancial para las proteínas y biomoléculas que forman la membrana celular y que representan una parte importante de toda la masa celular. Otro elemento a tener en cuenta son los procesos de transmisión de la información biológica codificada en el ADN y ARN respectivamente. En correspondencia con los hechos anteriores, es razonable pensar que durante su ciclo de vida, la célula transita desde unos estadios tempranos donde los procesos de reducción de entropía pueden ser más notables hasta acercarse paulatinamente a un estado estacionario o quizás, aún estado donde la producción de entropía sea positiva pero por un periodo más bien breve. Si la célula permaneciera demasiado tiempo en un estado de producción de entropía positiva el resultado final sería un estado totalmente desorganizado, o sea, muerto. Si consideramos justamente el momento de la replicación donde la célula madre se fragmenta en dos es lógico esperar un incremento adicional del contenido entrópico del sistema (dos células en este caso) debido en este caso, al incremento de los grados de libertad necesarios para describir dos células en vez de una.

3.2 Resultados obtenidos para el modelo con producción de entropía variable

Para este modelo los coeficientes y entropías respectivas fueron tomados de tablas. El valor del coeficiente k de la descomposición de la glucosa fue ajustado de manera tal que la concentración de glucosa se reduzca a la mitad en el interior de la célula de unos $10 \mu m$ de radio. Esto da una medida de la eficiencia metabólica según crezca o de decrezca su valor más rápido tendrá lugar el metabolismo. Para los cálculos de composición de la célula y la entropía se supuso que la concentración de glucosa en el infinito es de $1 mol/l$.

Con esta parametrización pudimos obtener los perfiles de concentración para cada una de la especies químicas en nuestra célula prototipo de $R_0 = 10 \mu m$ de radio. También la influencia del radio celular para los perfiles de concentración

considerando radios de $1/R_0$ y $2R_0$ respectivamente. Los resultados para la célula de $10\ \mu\text{m}$ se muestran a continuación (**Figura 6**).

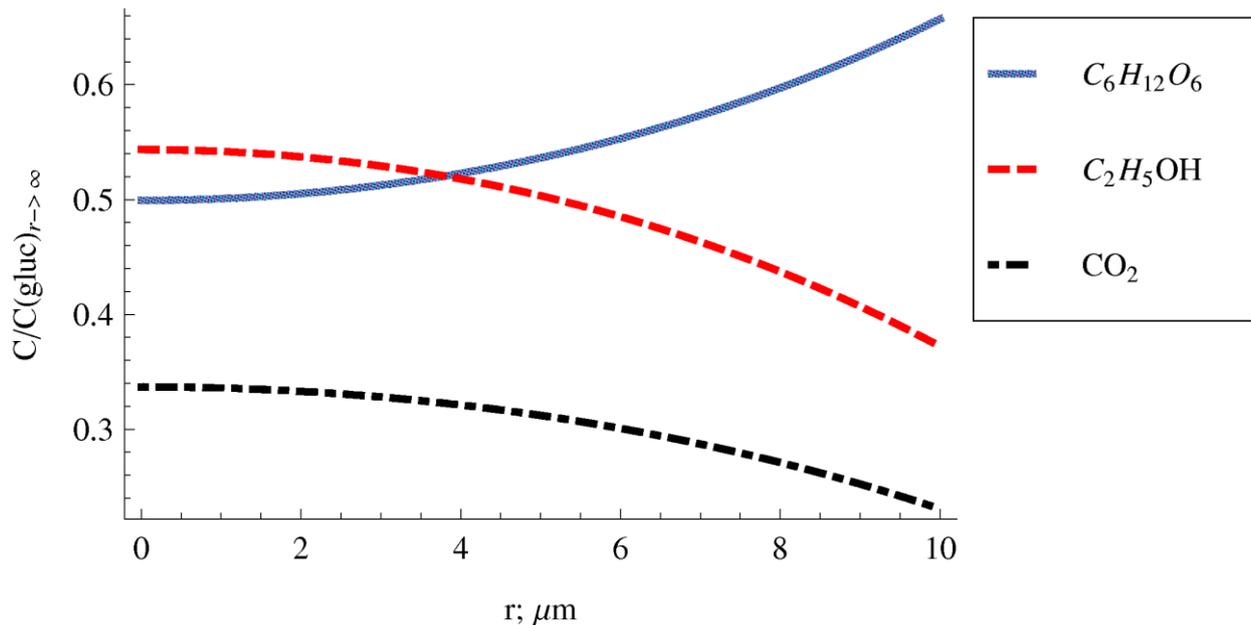


Fig. 6 Concentración de las especies químicas en el interior de la célula de acuerdo a un tamaño prefijado de $R_0 = 10\ \mu\text{m}$.

Podemos ver como la concentración de glucosa disminuye gradualmente alcanzando la mitad de su valor a una distancia suficientemente alejada de la célula. Vemos además como las sustancias de desecho alcanzan valores máximos justo en el centro para ir decreciendo según nos acercamos a límite de la membrana ($R_0 = 10\ \mu\text{m}$). Las diferencias entre los perfiles de concentraciones del alcohol etílico y el CO_2 se deben a la mayor capacidad de difundir de este último, pues según la ecuación química anterior ambos se generan en la misma proporción, dos moléculas por cada una de glucosa.

En el caso cuando el radio se reduce a la mitad, los perfiles cambian considerablemente (**Figura 7**).

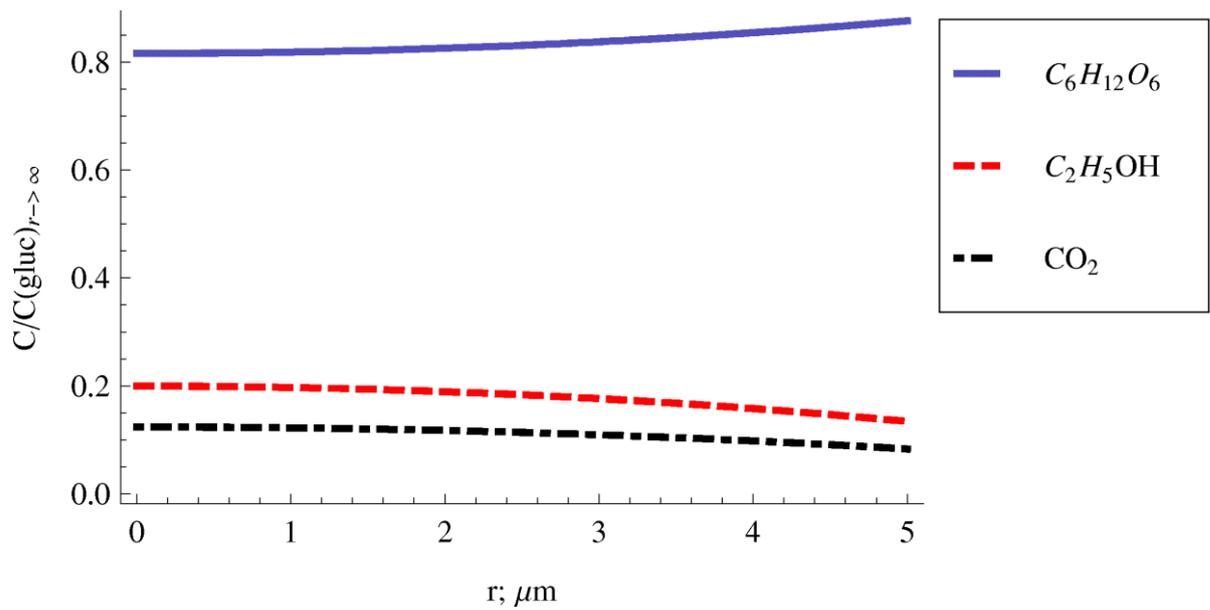


Fig. 7 Concentración de las especies químicas en el interior de la célula de acuerdo a un tamaño prefijado de $R_0 = 5 \mu m$.

En este caso, los niveles de glucosa se elevan considerablemente tendiendo a ser constante dentro del radio celular. Algo similar pasa con las sustancias de desecho. En este caso particular las diferencias entre los perfiles de alcohol y el CO_2 son menos marcadas que en el caso anterior.

Por otro lado, cuando el radio se incrementa al doble los resultados difieren notablemente, acentuándose bien las diferencias entre los perfiles de concentraciones de todas las especies involucradas (**Figura 8**).

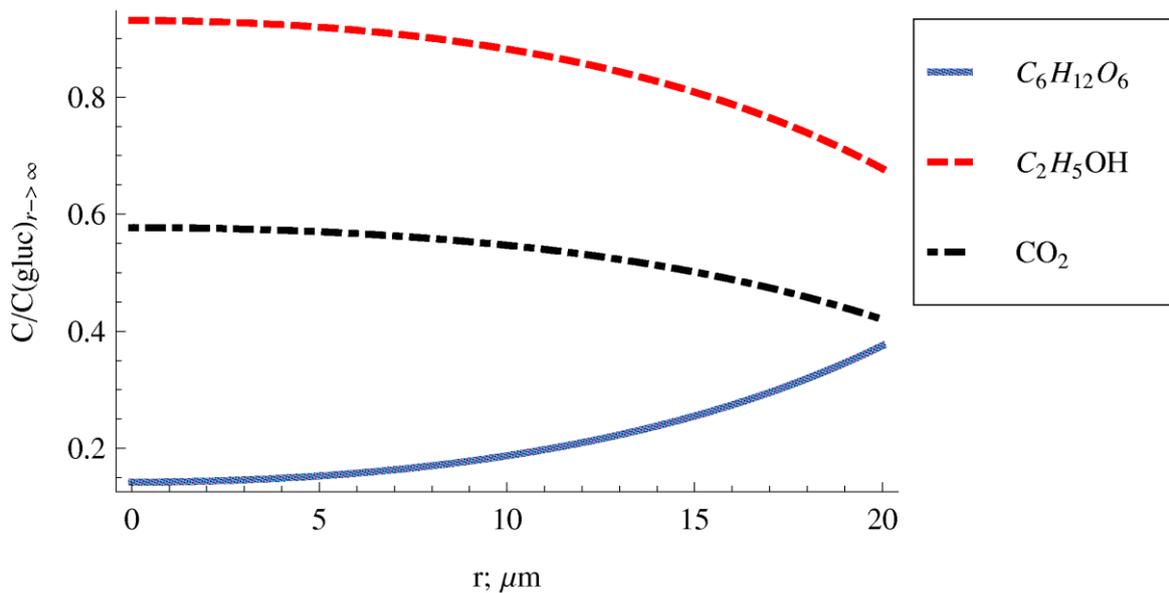


Fig. 8 Concentración de las especies químicas en el interior de la célula de acuerdo a un tamaño prefijado de $R_0 = 20 \mu m$.

Ahora, las sustancias de desecho se acumulan sobre el centro de la célula y los niveles de glucosa decrecen notablemente. Lo bajos valores se explican por el mayor tiempo que precisa las moléculas de glucosa para difundir hasta el centro siendo consumidas por la reacción. El incremento de tamaño limita la migración de las especies de desecho alcanzando valores elevados sobre el centro. Estas limitaciones son más notables para el alcohol etílico, una molécula de mayor masa y por consiguiente, mayor volumen celular hecho que se traduce en su valor menor del coeficiente de difusión reportado.

La acumulación de sustancias de desecho sobre el centro celular es un factor negativo en el ordenamiento celular. Tengamos en cuenta que en las células modernas, el centro está formado por moléculas extremadamente grandes que conforman el núcleo celular (ADN, proteínas, etc.). Esto hace esta región una zona altamente organizada y por tanto de baja entropía. La acumulación de las sustancias de desecho del metabolismo tiende a incrementa la entropía al ser estas el resultado de la fragmentación de moléculas grandes en un número mayor de otras más pequeñas. El caso de la respiración anaerobia la variación de entropía es más limitada pues solo se forman cuatro fragmentos (uno de ellos no tan simple), mientras en la respiración aerobia se forman doce fragmentos

simples (H_2O y CO_2). El incremento de los grados de libertad traslacionales influye considerablemente en esta tendencia.

De cualquier manera, no sabemos a ciencia cierta la eficiencia del metabolismo prebiótico, probablemente su eficiencia fuera baja y el grado de fragmentación limitado.

Estimemos ahora como varía la composición de la célula en función de su radio R_0 . Para ello estimaremos el valor de la variación de la cantidad de moléculas:

$$\Delta N = N(C_2H_5OH) + N(CO_2) - N(C_6H_{12}O_6) \quad (3.2)$$

Los valores de N de cada especie se obtienen integrando la concentración por todo el volumen celular. Los resultados de tal procedimiento se muestran a continuación (**Figura 9**):

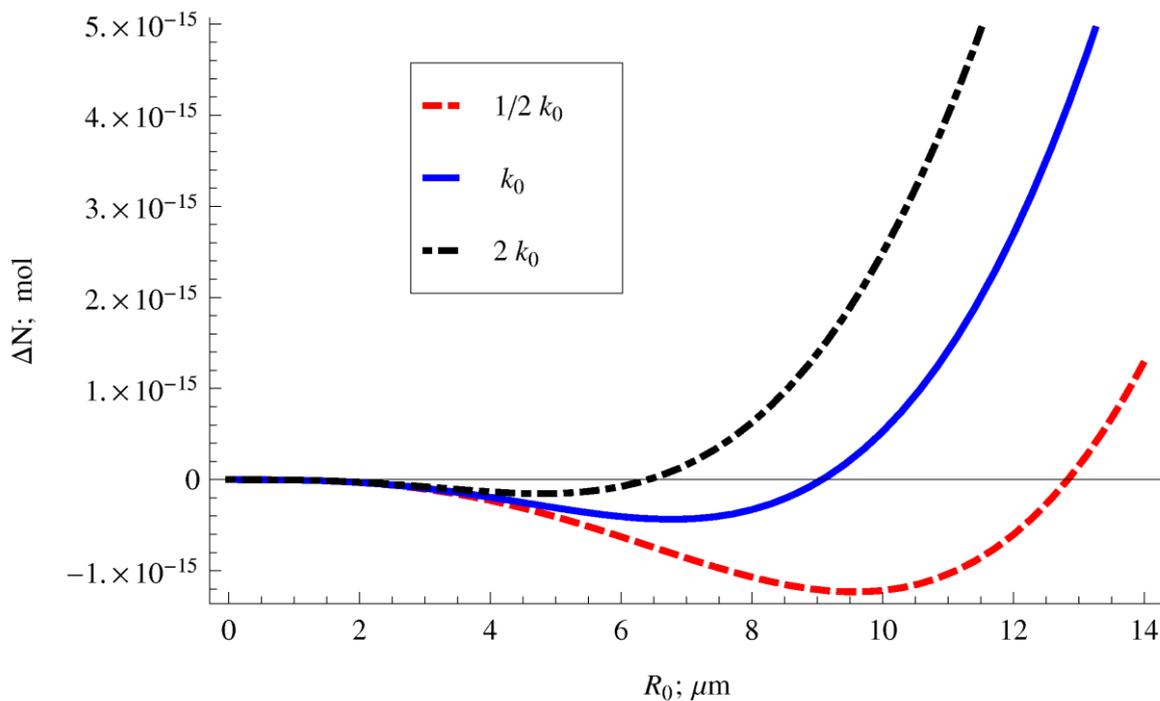


Fig. 9 Cantidad de moléculas en el interior de una célula de radio R_0 en dependencia del coeficiente cinético k de la reacción.

Para realizar el cálculo es considerado además, la posibilidad de variar el coeficiente cinético de la reacción con vistas a estudiar su posible influencia. En este caso podemos apreciar que las tres curvas muestran un mínimo con valor negativo de ΔN lo que implica que las moléculas de glucosa superan en número

a las de desecho. Queda explícito entonces el desbalance existente entre los productos y los reaccionantes. El mínimo es más acentuado cuando la cinética es más lenta (menor valor de k) corriéndose hacia dimensiones celulares mayores. Por encima de ese valor de radio, comienzan a crecer indefinidamente el número de moléculas de desecho hasta alcanzar valores positivos.

Los cambios de composición anterior se pueden traducir en entropía, teniendo en cuenta las entropías tipos de cada una de las especies consideradas en el proceso. Los resultados de tal procedimiento de muestran a continuación (Figura 10)

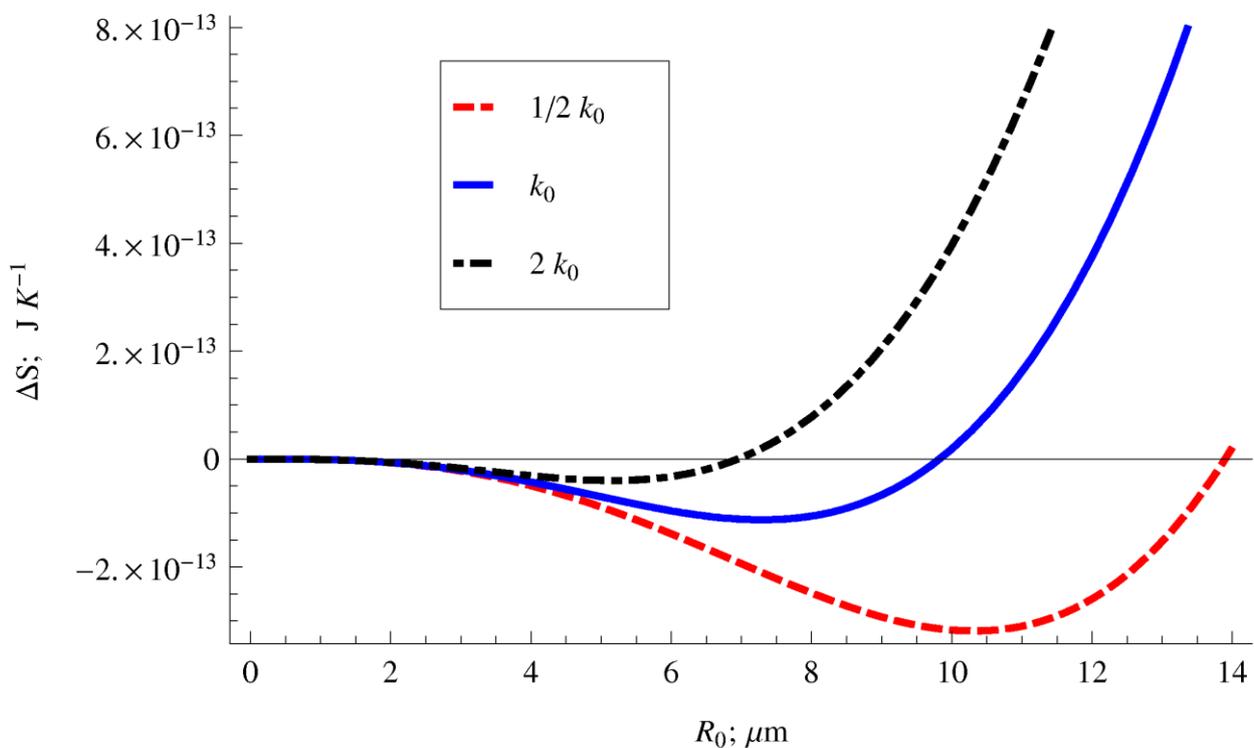


Fig. 10 Entropía en la célula para diferentes radios variando los coeficientes cinéticos k de la reacción.

En términos de entropía, podemos pensar que las células en estado de mínimo de entropía son estructuralmente más organizadas que aquellas que no están en este estado, al abundar moléculas complejas en su estructura. Estas moléculas complejas constituyen además la base de la formación de nuevas estructuras y por consiguiente, contribuir al proceso de auto-organización celular. Por otro lado, es obvio, que el metabolismo es necesario pues

constituye la fuente de energía para realizar estos procesos. Si no hubiera metabolismo, $k = 0$ y el valor de $\Delta S = -S(C_6H_{12}O_6)$ sería negativo. Sin embargo, tal situación no sería interesante pues al no existir metabolismo, la célula no podría considerarse como un sistema vivo (dinámico) y quedaría reducido a un sistema estático.

Es preciso destacar que nosotros no estamos considerando en nuestro análisis todos los procesos físico-químicos acoplados a los procesos de respiración que ocurren en las células modernas y que se traducen en la acumulación de energía en forma de ATP y su posterior uso en las funciones celulares. Es muy probable que en lo primero sistemas “vivos” estos sistemas fueran extremadamente rudimentarios si los comparamos con las arquitecturas metabólicas modernas. De cualquier manera, es obvio que el metabolismo busca obtener la energía necesaria para sustentar procesos celulares de auto-organización que con mayor o menor eficiencia debieron ocurrir en los sistemas primitivos. Estimemos ahora la producción de entropía que caracteriza nuestro modelo. En este caso en particular, como estamos trabajando en condiciones estacionaria los flujos de masa son constantes en el tiempo y proporcionales a la rapidez con que la glucosa ingresa a la célula (**Figura 11**).

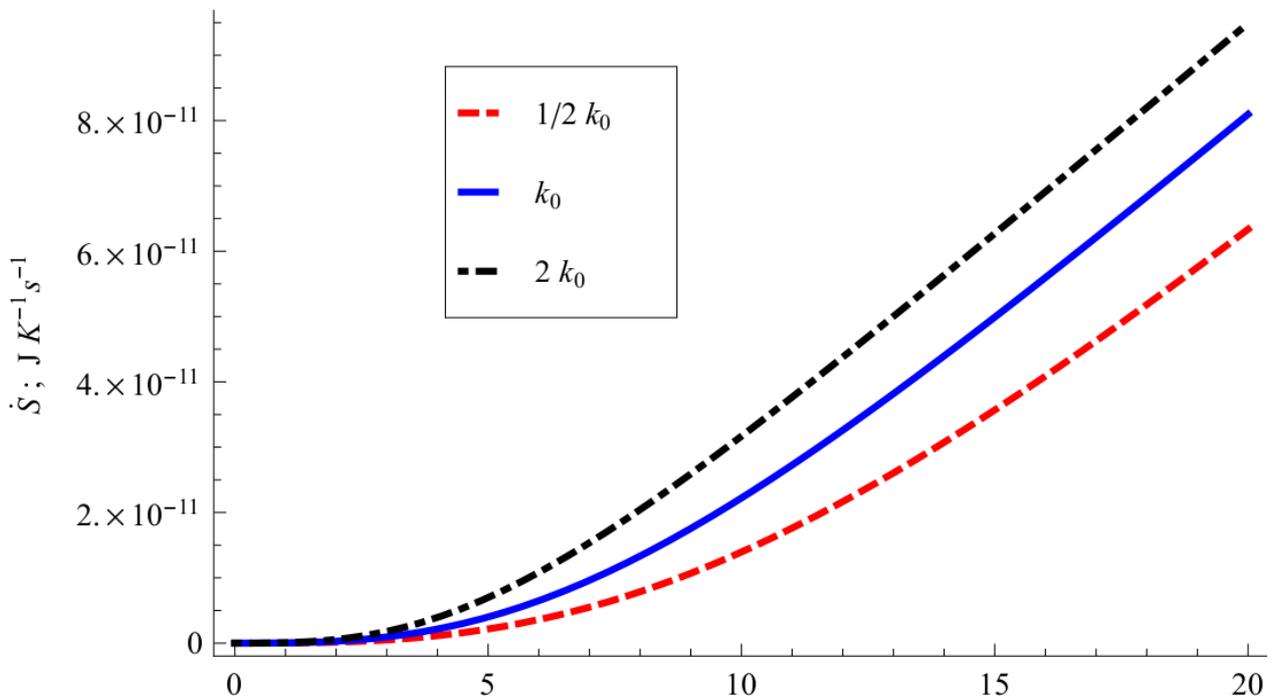


Fig. 11 Producción de entropía en relación al radio celular para diferentes valores de los coeficientes cinéticos k de la reacción.

Vemos que la producción de entropía siempre es positiva y es una función creciente del radio celular. Los metabolismos más lentos, generan entropía a una menor velocidad, mientras que la disipación crece cuando el valor de k crece.

Otro elemento importante a tener en cuenta en este modelo es que a diferencia del primer modelo abordado, la densidad de producción de entropía y el flujo de entropía que cruza la pared celular no son constantes. Por ejemplo, en el caso de la densidad de producción de entropía su valor decrece según el radio celular se incrementa (**Figura 12**).

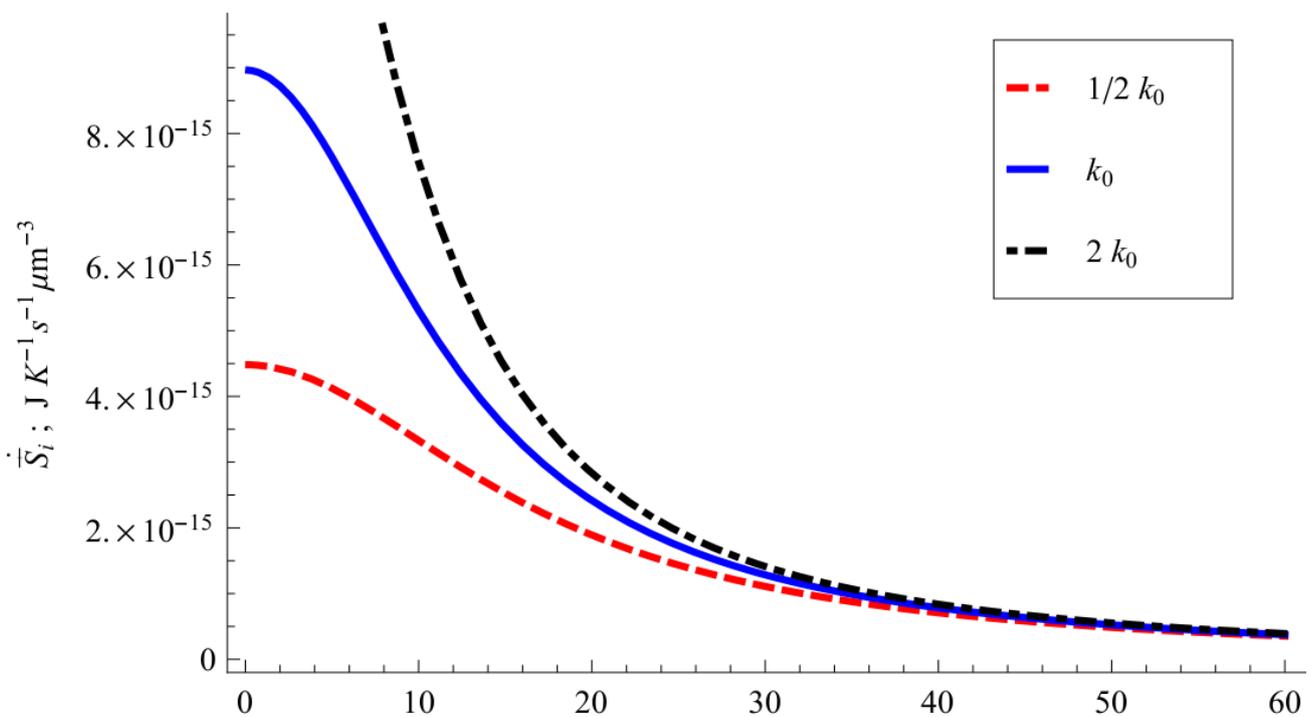


Fig. 12 Densidad de producción de entropía en relación al radio celular para diferentes valores de los coeficientes cinéticos k de la reacción.

Nuevamente los valores crecen según el metabolismo transcurre a mayor rapidez codificado en el parámetro k . Se aprecia además que para radios superiores a $R_0 = 30 \mu\text{m}$ la densidad de entropía es muy similar independiente del valor empleado de k para realizar la estimación. Este hecho podría interpretarse como

una mayor incidencia de los procesos de difusión en el sistema que los propiciados por la propia reacción química.

Por otro lado, el flujo de entropía que cruza la membrana muestra un comportamiento marcadamente diferente (**Figura 13**).

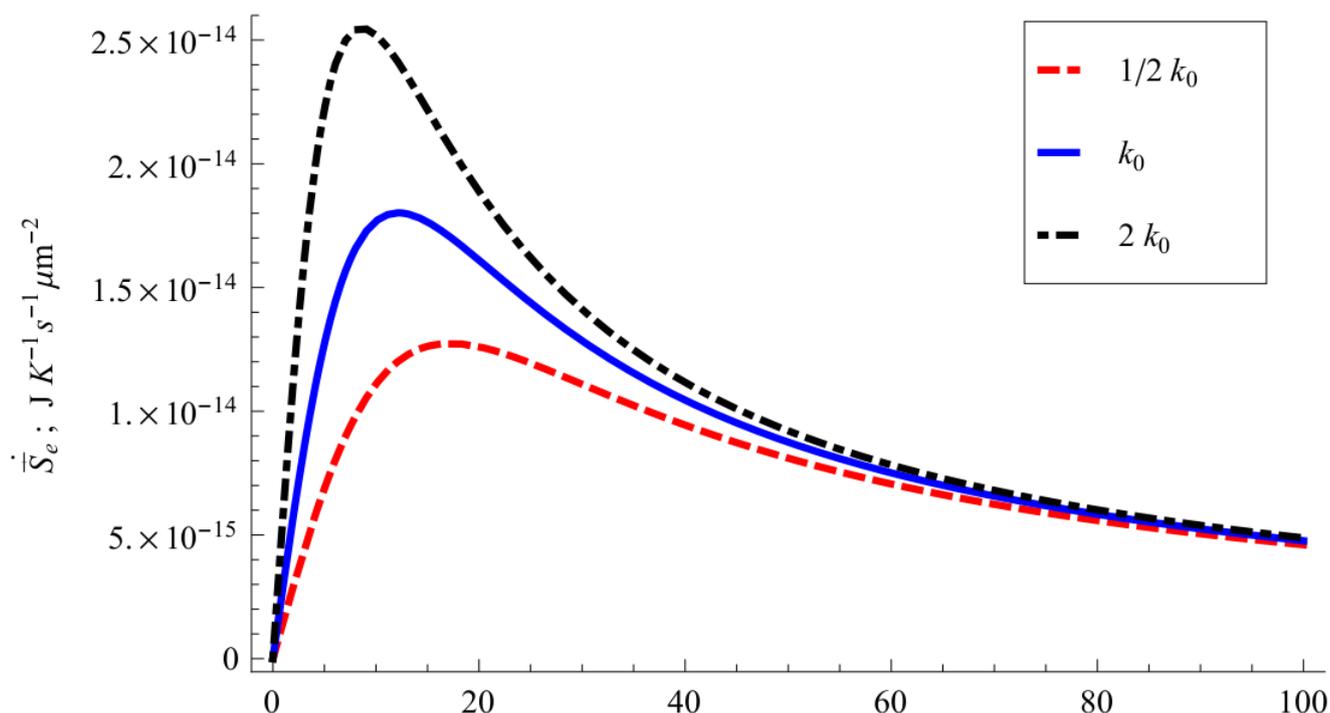


Fig.13 Flujo de entropía en relación al radio celular para diferentes valores de los coeficientes cinéticos k de la reacción.

En este caso las funciones muestran un máximo alrededor de los $R_0 = 12 \mu\text{m}$ disminuyendo para radios mayores o menores que este valor. Este puede ser un hecho importante para entender los procesos que ocurren dentro de la célula que necesariamente intercambian a través de la membrana. En este trabajo en particular, nosotros no hemos considerado explícitamente las propiedades físico-químicas de la membrana ni a los procesos de difusión que ocurren a través de ella. En nuestro caso, básicamente sea utilizado como una región matemática que delimita las dimensiones de la célula. Sin embargo, en una modelación más refinada la existencia de un máximo pudiera ser interesante, pues en correspondencia con las propiedades de esta, podrían o no disiparse estos flujos de entropía tan elevados por ella. Se podría pensar que si la resistencia al paso a través de la membrana es alta, probablemente las células primitivas que no

constaban con agentes facilitadores del transporte a través de ella (transporte activo), pudiera no cumplir dicha condición. Por ejemplo, la entrada de glucosa a través de la membrana esta facilitada por este tipo de mecanismos en las células contemporáneas. Por otro lado, desde el punto de vista más teórico, surge la pregunta si las células con dimensiones próximas al máximo estarían más favorecidas desde el punto de vista de la evolución biológica que el resto, suponiendo que las bases del metabolismo fueran similares.

De esta manera han quedado discutidas las principales cuestiones de interés a través de la modelación grafica de las disímiles relaciones obtenidas en el capítulo anterior. Las respuestas obtenidas hasta ahora son satisfactorias y han ampliado el horizonte interpretativo en lo que respecta a mecanismos primarios en la viabilidad de la vida. Sin embargo, la gama de nuevas interrogantes que pudiesen generar las postergamos a trabajos venideros.

CONCLUSIONES

De lo expuesto y debatido en la presente tesis se pueden arribar a las siguientes conclusiones generales:

- Primero: a través del primer modelo celular quedó evidenciado el vínculo existente entre las características morfológicas de una célula (tamaño y forma) con su producción de entropía. Además se aprecia en una primera aproximación la veracidad del uso de principios extremales para fundamentar este tipo de análisis.
- Segundo: en el segundo modelo, al explorar las cantidades de sustancia de las especies químicas propias de la respiración anaerobia, se nota la existencia de tamaños celulares para los cuales la concentración de moléculas grandes (glucosa) es mayor en el centro. Quedan atadas además las propiedades de producción de entropía y flujo de entropía al coeficiente de difusión.
- Tercero: se demuestra como características generales propias de la biología como la morfología y los procesos metabólicos pueden quedar encerrados en una magnitud física más general, como es el caso de la entropía, a fin de brindar una interpretación más amplia.
- Cuarto: la producción de entropía puede ser una magnitud útil a la hora de interpretar fenómenos como la reproducción celular, el proceso de formación de estructuras bióticas o abiogénesis y la evolución biológica en la Tierra. Todo ello enmarcado en una característica intrínseca de todos estos sistemas de disipar el exceso de entropía al exterior.

RECOMENDACIONES

Para el enriquecimiento de la presente investigación se exhorta a la implementación de nuevos fenómenos que pudiesen acercar el modelo celular empleado a la realidad, a fin de obtener un mayor entendimiento de la misma así como crear pasos evolutivos de dichos organismos. Algunos de estos fenómenos pudiesen ser:

- Transporte activo
- Saturación de la membrana
- Poca abundancia de nutrientes
- Efectos de la temperatura en el sistema
- Eficiencia en el aprovechamiento del calor liberado por las reacciones

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zemansky, M.W., *Calor y Termodinámica* 1973: Aguilar.
2. Erwin, S., *What Is Life?: The Physical Aspect of the Living Cell*. Cambridge (niem.: Was ist Leben, 1944).
3. Moore, W., *Schrödinger's entropy and living organisms*. Nature, 1987. **327**: p. 561.
4. Schrödinger, E., *Quoted in: Moore W. Schrödinger: Life and Thought*, 1989.
5. Von Stockar, U. and J.-S. Liu, *Does microbial life always feed on negative entropy? Thermodynamic analysis of microbial growth*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics, 1999. **1412**(3): p. 191-211.
6. Prigogine, I., *Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles:(... paru dans la collection des thèses d'agrégation de l'enseignement supérieur de l'Université libre de Bruxelles)*. 1947: Dunod.
7. Kondepudi, D. and I. Prigogine, *Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures*. 2014: John Wiley & Sons.
8. Martyushev, L., A. Nazarova, and V. Seleznev, *On the problem of the minimum entropy production in the nonequilibrium stationary state*. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 2006. **40**(3): p. 371.
9. Grandy, W.T. and P. Salamon, *Entropy and the Time Evolution of Macroscopic Systems*. Physics Today, 2009. **62**(11): p. 52.
10. Ziman, J., *The general variational principle of transport theory*. Canadian Journal of Physics, 1956. **34**(12A): p. 1256-1273.
11. Paltridge, G.W., *Global dynamics and climate-a system of minimum entropy exchange*. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 1975. **101**(429): p. 475-484.
12. Paltridge, G., *The steady-state format of global climate*. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 1978. **104**(442): p. 927-945.
13. Paltridge, G.W., *Climate and thermodynamic systems of maximum dissipation*. 1979.
14. Nicolis, B.G. and C. Nicolis, *On the entropy balance of the earth-atmosphere system*. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 1980. **106**(450): p. 691-706.
15. Goody, R., *Maximum entropy production in climate theory*. Journal of the atmospheric sciences, 2007. **64**(7): p. 2735-2739.
16. Dewar, R., *Information theory explanation of the fluctuation theorem, maximum entropy production and self-organized criticality in non-equilibrium stationary states*. Journal of Physics A: Mathematical and General, 2003. **36**(3): p. 631.
17. Kleidon, A. and R.D. Lorenz, *Non-equilibrium thermodynamics and the production of entropy: life, earth, and beyond*. 2004: Springer Science & Business Media.
18. Dyke, J. and A. Kleidon, *The maximum entropy production principle: Its theoretical foundations and applications to the earth system*. Entropy, 2010. **12**(3): p. 613-630.
19. Županović, P., et al., *The maximum entropy production principle and linear irreversible processes*. Entropy, 2010. **12**(5): p. 996-1005.
20. Martyushev, L.M., *The maximum entropy production principle: two basic questions*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences, 2010. **365**(1545): p. 1333-1334.
21. Kleidon, A., *Life, hierarchy, and the thermodynamic machinery of planet Earth*. Physics of Life review, 2010. **7**: p. 424-460.
22. Delgado-Bonal, A. and F.J. Martín-Torres, *Evaluation of the Atmospheric Chemical Entropy Production of Mars*. Entropy, 2015. **15**: p. 5047-5062.
23. Kleidon, A., Y. Malhi, and P.M. Cox, *Maximum entropy production in environmental and ecological systems*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences, 2010. **365**: p. 1297-1302.
24. Ichiro, A., *Entropy Principle for the Development of Complex Biotic Systems Organisms, Ecosystems, the Earth*. 2012, Shizuoka University: Elsevier Insights.

25. Dewar, R.C., *Maximum entropy production and plant optimization theories*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences, 2010. **365**: p. 1429-1435.
26. Y., H. and K. K., *Entropy production of a steady-growth cell with catalytic reactions*. Physical Review 2014.
27. c, D.J. and P. Županović, *Photosynthetic models with maximum entropy production in irreversible charge transfer steps*. Computational Biology and Chemistry, 2003. **27**: p. 541-553.
28. Dewar, R.C., D.J. ´, and P.Zupanović, *The functional design of the rotary enzyme ATP synthase is consistent with maximum entropy production*. Chemical Physics Letters, 2006. **430**: p. 177-182.
29. Diéguez, J.J.R., *ENTROPÍA: Un breve esbozo*.
30. Salvat, G.E., *Salvat Editores SA Barcelona*. 1972, Pág.
31. Hougen, O.A., K.M. Watson, and R.A. Ragatz, *Principios de los procesos químicos. balances de materia y energía*. Vol. 1. 1982: Reverté.
32. Yavorski, B.M. and A.A. Pinski, *Fundamentos de física I*. 1983: Mir Moscow.
33. Castellan, G.W. and M.E.C. Basín, *Fisicoquímica*. 1987: Pearson educación.
34. Dyke, J. and A. Kleidon, *The Maximum Entropy Production Principle: Its Theoretical Foundations and Applications to the Earth System*. Entropy, 2010. **12**: p. 613-630.
35. Martyushev, L.M. and V.D. Seleznev, *Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology*. Physics Reports, 2006. **426**: p. 1-45.
36. Bazarov, I., *Thermodynamics: Textbook for Higher Educational Establishments*. Vysshaya Shkola, Moscow, 1991.
37. Prigogine, I., *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*. New York: Interscience, 1967, 3rd ed., 1967. **1**.
38. Reik, H., *I. Gyarmati: Non-equilibrium Thermodynamics. Field Theory and Variational Principles*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1970. 184 Seiten. Preis: DM 38,—. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1971. **75**(5): p. 501-501.
39. Zhuravlev, V.A., *Thermodynamics of non-equilibrium process*. 1998 Udm. Univ.
40. Ziegler, H., *Thermodynamik und rheologische Probleme*. Archive of Applied Mechanics, 1957. **25**(1): p. 58-70.
41. Ziegler, H., *An Introduction to Thermomechanics, volume 21 of North-Holland Series in Applied Mathematics and Mechanics*. 1983, Elsevier Science, Amsterdam.
42. Ziegler, H., *Chemical reactions and the principle of maximal rate of entropy production*. Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik ZAMP, 1983. **34**(6): p. 832-844.
43. Ziegler, H. and C. Wehrli, *On a principle of maximal rate of entropy production*. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 1987. **12**(3): p. 229-244.
44. Rabotnov, Y.N., *Mechanics Deformed Solid*. 1988, Nauka: Mir Moscow.
45. D.D., I., *Theory of Ideal Plasticity*. 1966, Nauka: Mir Moscow.
46. Prigogine, I., *Moderation et transformations irreversibles des systemes ouverts*. Bull. Cl. Sci. Acad. R. Belg, 1945. **31**(600606.11).
47. Prigogine, I., *Time, structure, and fluctuations*. Science, 1978. **201**(4358): p. 777-785.
48. Glansdorff, P. and I. Prigogine, *Structure, stability and fluctuations*. New York, NY: Interscience, 1971.
49. Ozawa, H., et al., *The second law of thermodynamics and the global climate system: a review of the maximum entropy production principle*. Reviews of Geophysics, 2003. **41**(4).
50. Sawada, Y., *A thermodynamic variational principle in nonlinear non-equilibrium phenomena*. Progress of Theoretical Physics, 1981. **66**(1): p. 68-76.
51. Shimizu, H. and Y. Sawada, *Relative stability among metastable steady state structures in chemical reaction systems*. The Journal of chemical physics, 1983. **79**(8): p. 3828-3835.

52. Suzuki, M. and Y. Sawada, *Relative stabilities of metastable states of convecting charged-fluid systems by computer simulation*. Physical Review A, 1983. **27**(1): p. 478.
53. Shimokawa, S. and H. Ozawa, *On the thermodynamics of the oceanic general circulation: Irreversible transition to a state with higher rate of entropy production*. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 2002. **128**(584): p. 2115-2128.
54. Davies, P.C., E. Rieper, and J.A. Tuszynski, *Self-organization and entropy reduction in a living cell*. Biosystems, 2013. **111**(1): p. 1-10.
55. Del Valle, A.E. and J.C. Aledo, *What process is glycolytic stoichiometry optimal for?* Journal of molecular evolution, 2006. **62**(4): p. 488-495.
56. Madigan, M.T., et al., *Brock Biología de los microorganismos*. Vol. 10. 2004: SciELO Espana.
57. JHA, P.K. and S. HUDA, *Entropy Generation in living systems: Cellular scale*.
58. Thom, R., *Stabilité structurelle et morphogénèse*. Poetics, 1974. **3**(2): p. 7-19.
59. Schrodinger, W.M. and P. Hoch, *Life and thought*. 1994.
60. Morowitz, H.J., *Some order-disorder considerations in living systems*. The bulletin of mathematical biophysics, 1955. **17**(2): p. 81-86.
61. Daut, J., *The living cell as an energy-transducing machine. A minimal model of myocardial metabolism*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Bioenergetics, 1987. **895**(1): p. 41-62.
62. Kim, H., et al., *Metabolic adaptation during erythropoietin-mediated terminal differentiation of mouse erythroid cells*. Blood, 1991. **77**(2): p. 387-392.