

DINAMICA, TERMODINAMICA E IRREVERSIBILIDAD

Gilbert Mathieu
Profesor Departamento de Química

RESUMEN

El carácter irreversible de los procesos naturales llegó a expresarse en termodinámica como el aumento de la función entropía, siendo ésta de tipo probabilista. Al buscársele una interpretación microscópica en términos de variables dinámicas, surgieron serias dificultades.

Los avances recientes de la termodinámica de no equilibrio con el descubrimiento de las estructuras disipativas en particular, están sugiriendo una posible ampliación de las bases de la dinámica -clásica o cuántica- en el sentido de la inclusión del concepto de irreversibilidad desde el nivel de los procesos elementales.

ABSTRACT

The irreversible character of natural processes is expressed thermodynamically as the increase of entropy, a probabilistic-type function. Looking for a microscopic interpretation in terms of dynamic variables led to sharp difficulties.

Recent advances in nonequilibrium thermodynamics, involving the discovery of dissipative structures have been suggesting an eventual enlargement of the bases of dynamics -classical or quantum- aiming at the inclusion of irreversibility as a fundamental concept, at an elemental level.

I. DINAMICA E IRREVERSIBILIDAD

El Tiempo de la Física clásica y la termodinámica

Absolute, true and mathematical time, of itself and from its own nature, flows equally without relation to anything external.
I. Newton¹

Para Newton y los fundadores de la física moderna, los únicos cambios que podían expresarse en términos matemáticos precisos eran los cambios de estado de movimiento de los cuerpos. El físico podía, en principio, escoger libremente la definición de la escala del tiempo por tanto que no chocara con la observación común de su transcurrir uniforme e ineluctable. En la práctica, si se quería aplicar las ecuaciones de la mecánica racional al mundo físico, la definición experimental debía ser compatible con éstas últimas.

El tiempo físico se identificó luego con el tiempo-parámetro que se usa en la descripción de los movimientos. Desde este punto de vista, la física se podía considerar esencialmente como un estudio de las trayectorias. Si se toma el caso de un universo unidimensional, las posibles trayectorias de una partícula, por ejemplo, son curvas $x = x(t)$ dependientes de las condiciones iniciales. La ecuación fundamental de la dinámica newtoniana que relaciona la fuerza a la aceleración

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F$$

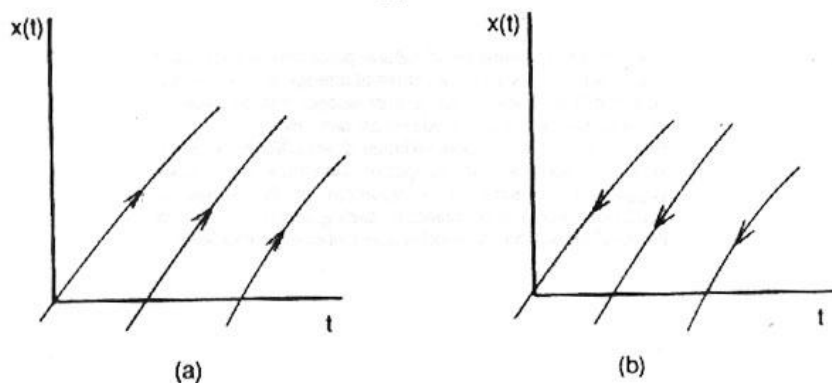


Fig. 1 Línea de universo con distintas condiciones iniciales, (a) hacia adelante, (b) hacia atrás.

es invariante respecto de la inversión del tiempo: al cambiar t por $-t$, se obtiene un "movimiento hacia atrás" (b) igualmente posible como el "movimiento hacia adelante" (a).

Se conocen hoy en día las limitaciones propias de la dinámica clásica que dieron origen a la teoría de la relatividad y a la mecánica cuántica. Estas teorías conservan sin embargo el ideal de un mundo sin evolución, sin historia, o sea de un universo en el que los procesos son, en principio, invertibles en el tiempo. Esta simetría entre el pasado y el futuro es extraña a los fenómenos observados en la realidad: ellos ocurren en un sentido determinado en el tiempo y es ilusorio tratar de devolverlos. No se puede volver al pasado. Históricamente, la ecuación de Fourier que describe la propagación del calor en los sólidos fue la primera relación física en introducir, en 1811, la irreversibilidad en la física. La propagación del calor y su consecuencia, la uniformización de la temperatura en el cuerpo sede del proceso, constituyen un fenómeno tan universal como la atracción gravitacional entre los cuerpos. Sin embargo, no se deja reducir a las leyes de la mecánica.

En el transcurso del siglo pasado, iba a desarrollarse la termodinámica como estudio del aprovechamiento del calor en tanto que fuente de trabajo, por ejemplo en las máquinas de vapor. Antes de ser estudiado como fuente potencial de procesos, el calor se miraba como un efecto indeseable en las distintas disciplinas tecnológicas. Desde entonces, apareció la característica unidireccionalidad en el tiempo de los procesos que se acompañan de una producción de calor.

Pero la formulación de la segunda ley acabó de precisar la diferencia de papel del tiempo en dinámica y en termodinámica (Fig. 2). La evolución de un sistema según una trayectoria dada de antemano es un proceso con memoria de las condiciones iniciales. En cambio, la evolución de un sistema hacia un estado de equilibrio termodinámico significa el olvido de las condiciones iniciales.

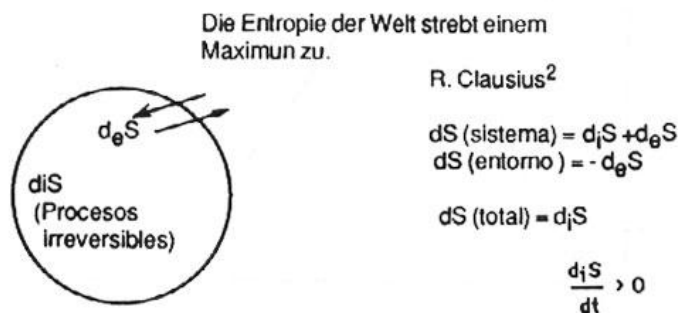


Fig. 2 La segunda ley de la termodinámica.

La armonización de las dos descripciones constituía para los físicos del fin del siglo pasado un desafío que no todos creían posible afrontar. Sólo los atomistas no renunciaban a reducir la complejidad de los procesos naturales a procesos elementales sencillos. Boltzmann fue el principal artesano de este esfuerzo teórico.

L. Boltzmann: entropía y probabilidad

En la búsqueda de una relación entre la descripción macroscópica de un sistema termodinámico y la física microscópica que rige su comportamiento, el gas diluido se constituyó en una especie de paradigma. Basándose en la hipótesis del caos molecular, J. C. Maxwell mostró que, cuando el gas alcanza el estado de equilibrio térmico, las magnitudes de las velocidades moleculares se distribuyen según una ley que ya no se modifica ulteriormente por los choques entre las moléculas. La repartición de las velocidades de las moléculas conduce a una curva en campana, típica de una distribución al azar, el cual refleja lo totalmente caótico que es el movimiento de las moléculas del gas (Fig. 3):

$$f \sim v^2 \exp(-mv^2/2kT)$$

De este modo, Maxwell introducía, en 1859, el concepto de probabilidad en física, para describir sistemas en los cuales el número extremadamente grande de grados de libertad excluía cualquier cálculo de las trayectorias de las moléculas individuales.³

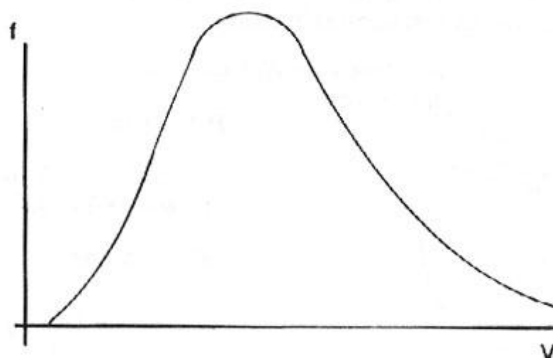


Fig. 3 Distribución de las velocidades moleculares de un gas diluido en equilibrio.

El modelo cinético-molecular da cuenta de las propiedades termodinámicas del gas en equilibrio térmico, pero no dice nada acerca de la evolución del mismo desde una situación cualquiera hacia ese estado de equilibrio. L. Boltzmann orientó su trabajo hacia la elucidación del mecanismo molecular correspondiente, responsable del aumento de entropía a nivel macroscópico. No planteó la cuestión de la evolución en términos de trayectorias, sino de función de distribución y de su cambio en el tiempo. En la ecuación cinética, a la que llegó en 1872, Boltzmann descompone el cambio de la distribución de las velocidades en un término dinámico, relacionado con el desplazamiento de las moléculas, y un término debido a las colisiones que modifican constantemente la dirección y la magnitud de las velocidades individuales:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \iint d\omega \, dv_i \, \sigma [f'f_i - f f_i']$$

En el miembro de derecha, el primer término tiene la simetría de las ecuaciones de la dinámica respecto de una inversión del tiempo y de las velocidades, mientras que el segundo tiene la simetría opuesta: es irreversible en t .

A partir de la función de distribución instantánea de las velocidades, Boltzmann definió una función univaluada, a la que llamó función H . Si se designa por $f \Delta \tau$ el número de moléculas del gas que se encuentran en un pequeño rango $\Delta \tau$ de las variables dinámicas, la función H se escribe:

$$H = \sum f \ln f \cdot \Delta \tau$$

tomándose la suma sobre todos los intervalos posibles $\Delta \tau$

Se puede comprobar que, por efecto de las colisiones, H decrece en forma monótona en el tiempo, hasta que el gas llegue al equilibrio, al cual corresponde la distribución llamada de Maxwell-Boltzmann. H daba la clave de la interpretación microscópica de la entropía, y Boltzmann propuso la relación:

$$S = -kH$$

(k : constante universal de Boltzmann).

La obtención de una función (H) que tradujera una evolución irreversible, a partir de la dinámica, levantó objeciones por parte de Poincaré y Loschmidt, entre otros. Poincaré había mostrado que una función de las características de la función H no podía construirse en el marco de la dinámica hamiltoniana. Tal función, en otras palabras, implicaba el haber acudido a nociones extrañas a la dinámica. Y obviamente, el elemento extraño era el cálculo de probabilidades. Loschmidt, por su parte, advierte la imposibilidad de conservar el modelo después de invertir todas las velocidades.

Desde el punto de vista de la dinámica, el sistema retornaría a su estado inicial, y esto sería contrario a la segunda ley de la termodinámica.

Los trabajos de Boltzmann no habían logrado una descripción puramente dinámica de la evolución irreversible -termodinámica- de los sistemas macroscópicos. Sin embargo, en ellos se originó el desarrollo de disciplinas propias de la física como la mecánica estadística y la teoría ergódica, y el planteamiento del problema de la irreversibilidad a nivel molecular constituye un avance conceptual fundamental que suscita hoy en día intereses teóricos renovados (Ver III).

El espacio de fases y el programa de Gibbs.

El propósito de Gibbs era independizar los conceptos y los métodos de la mecánica estadística de la teoría cinética de la materia. Un sistema conformado por N moléculas tiene $6N$ grados de libertad: $3N$ coordenadas de posición (q_i) y $3N$ coordenadas de momento (p_i). Gibbs consideró esas $6N$ magnitudes como las coordenadas de un punto único en un espacio de $6N$ dimensiones, al que bautizó espacio de fases. Así, en cualquier instante el punto $P(q_1, \dots, p_{3N})$ definido por esas $6N$ coordenadas representa el estado microscópico del gas y la evolución del sistema queda descrita por una trayectoria en el espacio de fases. Dicha evolución estaría completamente determinada si se conociera la posición de P en un instante dado, junto con el Hamiltoniano H . Ya que no se conocen las condiciones iniciales precisas, el sistema no se representará por un solo punto, sino por un gran número de puntos correspondientes a todas las configuraciones y velocidades compatibles con el estado macroscópico. Tales puntos definen un conjunto estadístico o conjunto de Gibbs. Los puntos no pueden estar en todas partes del espacio de fases porque las coordenadas de posición están restringidas por los límites espaciales del sistema y porque éste es conservativo. Se obtiene una nube de puntos representativos que puede tratarse generalmente como un continuo, y se introduce una densidad continua $\rho(q_1, \dots, p_{3N}, t)$, la cual mide la probabilidad de encontrar el sistema en la vecindad de un punto $P(q_1, \dots, p_{3N})$ del espacio de fases. Puesto que el movimiento de los puntos P obedece a la dinámica Hamiltoniana, ρ evoluciona como un fluido incompresible, descrito por la ecuación de Liouville:

$$i. \frac{\partial \rho}{\partial t} = L \rho$$

con

$$L = -i \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \right)$$

En el caso de un sistema aislado, ρ solo difiere de 0 en la superficie de ecuación $H(q_1, \dots, p_{3N}; t) = E$ del espacio de fases. Durante la evolución del sistema, el volumen definido por los puntos representativos se conserva, pero su forma puede cambiar de manera arbitraria. El estado de equilibrio del sistema se caracteriza por una distribución uniforme de ρ en toda la superficie $H=E$ y el volumen presenta una ramificación máxima.

La densidad ρ juega el papel de la función de distribución f en el modelo de Boltzmann. Si se construye la función

$$H_G = \int \rho \ln \rho \, dp \, dq$$

similar a la función H de Boltzmann en una versión continua, se puede mostrar que esta función es constante. Por consiguiente, no puede representar la entropía microscópicamente.

Asimismo, cualquier función de ρ que se construya por integración sobre el espacio de fases es constante en el tiempo y se confirma que no se puede obtener una función microscópica homóloga de la entropía a partir de las variables de la dinámica hamiltoniana aunque se introduzca el desconocimiento de las condiciones iniciales precisas.

Entropía, Información, etc.: la tentación subjetivista

El impase al que se llega cuando se intenta construir una función indicadora de la irreversibilidad a partir de las variables dinámicas no debe extrañarnos. En la descripción de Gibbs, solo se introduce un elemento estadístico, medida de nuestra relativa ignorancia de las condiciones iniciales en un tratamiento enmarcado totalmente en la dinámica. Por otra parte, la supuesta deducción de una ley física irreversible con base en microprocesos causantes reversibles podría considerarse como una violación del principio de Curie (extendido a la simetría temporal). Este principio expresa que, cuando ciertas causas producen ciertos efectos, los elementos de simetría de las causas deben encontrarse en los efectos producidos.⁵

Progresivamente, el concepto de entropía sufrió una deriva de interpretación hacia una posición subjetivista, según la cual esta magnitud no es propia del sistema observado, sino del conocimiento que se tiene del mismo. El aumento de entropía no revelaría nada más que el crecimiento de nuestra ignorancia del estado del sistema, y concretamente de la posición del punto que lo representa en el espacio de fases. En 1932, G.N.Lewis, en una discusión del concepto de irreversibilidad, escribía:⁶

"Gain in entropy means loss of information - nothing more"

Esta relación entre información y entropía fue establecida formalmente en 1948 por C. Shannon, en su artículo: "A Mathematical Theory of Communication", llegando a la función

$$- \sum_i p_i \ln p_i$$

como medida general de incertidumbre. El la llamó entropía, como le habría sugerido J. von Neumann, según el propio Shannon, en los términos siguientes:⁷

"You should call it 'entropy' for two reasons: first, the function is already in use in thermodynamics under that name; second, and more importantly, most people don't know what entropy really is, and if you use the word 'entropy' in an argument, you will win every time!"

De hecho, esta función es esencialmente la misma que la que Boltzmann había definido. La mecánica estadística fue reformulada con base en la teoría de la información por E. T. Jaynes en 1957. En palabras de este autor,⁸

"...the 'subjective' school of thought regards probabilities as expressions of human ignorance"

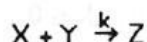
Aunque la interpretación adoptada para la entropía no afecta los cálculos, el punto de vista subjetivista induce a considerar la misma irreversibilidad de los procesos como una propiedad del observador. Y cuando la evolución de los sistemas macroscópicos se complica, es decir cuando intervienen problemas de estabilidad frente a las fluctuaciones, se verá en la parte siguiente que no se puede seguir haciendo predicciones fundadas en una teoría subjetivista de la irreversibilidad.

II. TRES TIPOS DE EVOLUCIÓN DE LOS SISTEMAS MACROSCÓPICOS

La termodinámica describe los sistemas macroscópicos por medio de un número reducido de variables de estado, a partir de las cuales se construyen los llamados potenciales termodinámicos. Estos proporcionan criterios de evolución para dichos sistemas, en consonancia con la segunda ley. Sin embargo, no todas las situaciones se dejan tratar en forma sencilla mediante estas funciones macroscópicas.

Evolución de un sistema hacia el equilibrio

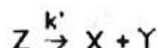
Se considerará el caso de un sistema químico reaccional cerrado, es decir sin aporte de materia, después de iniciarse la reacción. Si se toma el esquema



la velocidad de reacción entre X y Y debida a las colisiones reaccionales (típicamente, 1 entre 10^6) tiene la expresión siguiente:

$$v_{\rightarrow} = \left(\frac{dZ}{dt} \right)_{\rightarrow} = kXY$$

Una vez esté presente Z en el medio, ocurre también la reacción inversa, de descomposición de Z:



con la velocidad

$$v_{\leftarrow} = \left(\frac{dZ}{dt} \right)_{\leftarrow} = k'Z$$

La velocidad de reacción global viene dada por

$$V = kXY - k'Z$$

(En las expresiones de velocidad anteriores, X, Y y Z representan las concentraciones respectivas).

El sistema, dejado a sí mismo -cerrado- evoluciona hacia el equilibrio químico, en el cual la velocidad global se anula: las concentraciones de equilibrio están relacionadas entre sí mediante la constante de equilibrio $K = (Z/XY)_{eq}$. Mientras evoluciona hacia este estado, el sistema presenta una producción de entropía

$$\frac{d_i S}{dt} = A \cdot v$$

donde A es la afinidad o fuerza química, proporcional a $\log(KXY/Z)$.

El estado de equilibrio químico se caracteriza por la anulación de A y de v, y por consiguiente de la producción de entropía. De manera general, las funciones termodinámicas se hacen constantes cuando un sistema alcanza el estado de equilibrio termodinámico.

Evolución de un sistema hacia el estado estacionario.

Cuando un sistema experimenta distintos procesos simultáneamente, cada uno contribuye a la producción de entropía por medio de un término que se escribe como el producto de una fuerza X_i por un flujo J_i :

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_i X_i J_i \geq 0$$

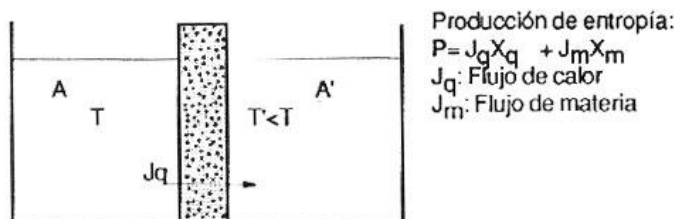
Ejemplos de pares de flujos y fuerzas conjugadas los constituyen la velocidad y la afinidad de una reacción, un flujo de calor y el gradiente de temperatura correspondiente, la difusión de una especie química y su gradiente de potencial químico entre dos regiones de un sistema, etc.

En la vecindad del equilibrio, existen relaciones lineales entre los flujos y las fuerzas:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k,$$

con las condiciones de reciprocidad de Onsager $L_{jk} = L_{kj}$.

Si se mantiene constante una de las fuerzas, el sistema evoluciona hacia un estado estacionario, en el cual se minimiza la producción de entropía. Se puede ilustrar este comportamiento en el caso de un sistema constituido por dos compartimientos separados por una



Si se mantiene un gradiente de temperatura, $\nabla T \neq 0$, el estado estacionario se caracteriza por:

$$\begin{aligned} J_q &\neq 0, \\ J_m &= 0, X_m \neq 0 \\ \text{y } \frac{dP}{dX_m} &= 0 \end{aligned}$$

La producción de entropía es mínima

Fig. 4 Sistema en un estado estacionario.

membrana y entre los cuales se mantiene una diferencia de temperatura. El sistema alcanza un estado en el cual subsiste un gradiente de potencial químico entre los dos compartimientos y prosigue el transporte de energía (en forma de calor) mas no de materia. Se trata de un estado estacionario de no equilibrio. El hecho de mantener un gradiente de temperatura impide que el sistema llegue al equilibrio termodinámico. La producción de entropía no puede anularse, sino apenas minimizarse, y se convierte en un nuevo potencial termodinámico (P) para este tipo de situaciones.

Evolución de un sistema lejos del equilibrio termodinámico

Cuando un sistema se aleja suficientemente del equilibrio, la producción de entropía P deja de funcionar como atractor y la condición de estabilidad ya no se expresa a través de la producción de entropía total, sino de aquella que se da en la perturbación del estado estacionario (perturbación de concentración, de cantidad de movimiento, de energía...). Las perturbaciones correspondientes de los flujos y de las fuerzas $(\delta J_k, \delta X_k)$ condicionan la estabilidad por intermedio de la desigualdad

$$\sum_k \delta J_k \cdot \delta X_k \geq 0$$

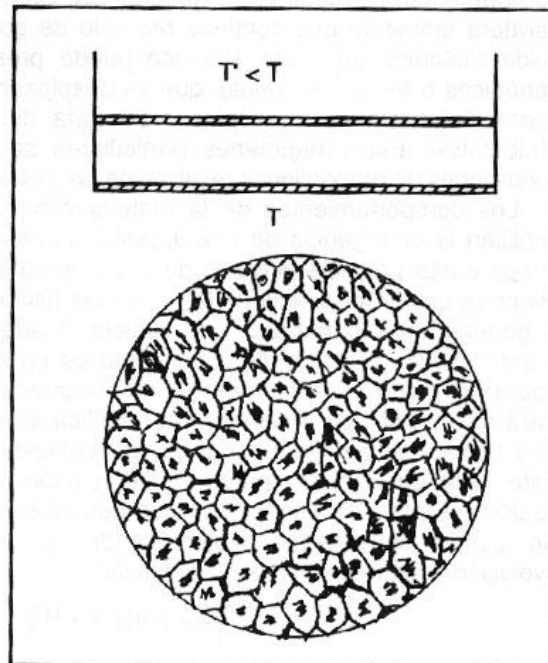


Fig. 5 Inestabilidad de Bénard.

Las fluctuaciones ya no se amortiguan automáticamente: las hay que se amplifican, invadiendo todo el sistema y llevándolo eventualmente a otro régimen de funcionamiento, distinto de los estados estacionarios. El comportamiento de los sistemas en tales situaciones de alejamiento del equilibrio se vuelve específico, con la aparición de estados organizados macroscópicamente, como por ejemplo en la inestabilidad de Bénard en hidrodinámica. Esta se produce cuando una capa horizontal de líquido se encuentra en un campo gravitacional entre dos paredes, estando la pared superior a temperatura lo suficientemente menor que la de la pared inferior. Más allá de cierto gradiente de temperatura, el estado de reposo se desestabiliza y da paso a la convección, con aparición de células semejantes a los alveolos de un panal de abejas (Fig. 5). Con la formación de células de convección, aumenta esta última y el transporte de calor se acelera. El nuevo estado alcanzado implica el desplazamiento coherente de un gran número de moléculas del fluido durante tiempos macroscópicos. Las células de convección constituyen un ejemplo de estructuras disipativas, como las designó I. Prigogine para expresar que la disipación se convierte en un factor organizador, al contrario de lo que la intuición sugiere.⁹

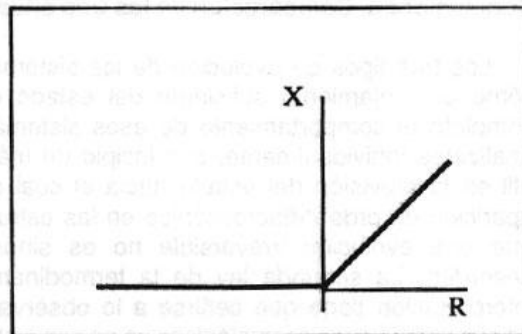
En el campo de la fisicoquímica, se encuentran también sistemas que presentan estructuras macroscópicas. Una mezcla reacional a temperatura ambiente que contiene bromato de potasio, sulfato de cerio y ácido malónico en ácido sulfúrico puede presentar comportamientos periódicos o frentes de ondas que se desplazan en el medio reaccional sobre distancias macroscópicas. Se trata del reactivo de Belousov-Zhabotinski. Estos regímenes particulares se presentan para ciertas condiciones de proporciones relativas de las sustancias mezcladas.

Los comportamientos de la materia con coherencia macroscópica implican la emergencia de una organización espacio temporal que solo puede darse para cierto grado de alejamiento del estado de equilibrio. Mientras que la tendencia de los sistemas físicos es a uniformizarse por lo general, se observa aquí que el sistema adquiere una estructuración a gran escala. El grado de alejamiento de un sistema de su estado de equilibrio puede representarse simbólicamente por un parámetro R . Para cierto valor de R , el sistema modifica su comportamiento y busca otro tipo de estabilización que ya no coincide con su uniformización. Este valor de R es un punto de bifurcación. En él, aparecen nuevas soluciones para las ecuaciones que describen la dinámica del sistema. Se puede considerar el ejemplo de un sistema hipotético cuya evolución estaría descrita por la ecuación

$$\frac{dX}{dt} = A X (X - R) \quad *$$

Para $R < 0$, la única solución independiente de t es $X = 0$. Para $R > 0$, la solución estable es $X = R$ (Fig. 6) El punto $X = 0$ es un punto de bifurcación. En tales puntos, varias soluciones son a veces posibles. Interviene entonces un elemento probabilista en la elección efectiva que hace el sistema cuando llega a tal punto.

Fig. 6 Diagrama de bifurcación para la ecuación



En la Figura 7, un diagrama de bifurcaciones más complejo en función de un parámetro característico muestra que el estado de un sistema en un momento puede depender de ciertas elecciones que haya hecho en los puntos de bifurcación, es decir que el sistema adquiere una 'historia' susceptible de condicionar su evolución. En otras palabras, ya no tiende el sistema hacia un estado único que lo atrae, esté donde esté. Con las bifurcaciones, la evolución de un sistema reviste aspectos deterministas y aspectos probabilistas.

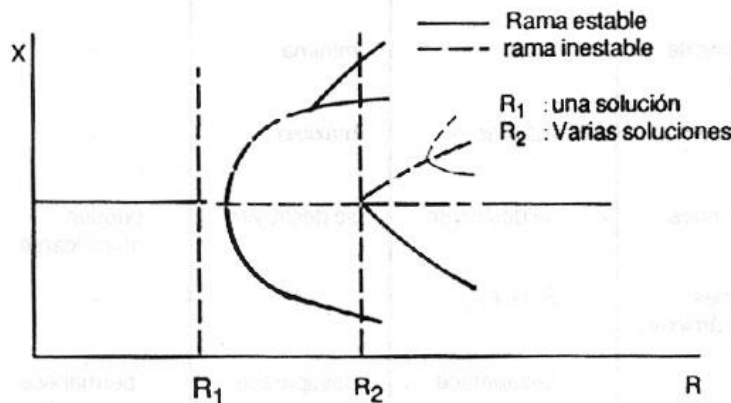


Fig. 7. Diagrama de bifurcaciones sucesivas.

Finalmente, cabe señalar que las probabilidades que podrían ser asignadas a los estados con estructuras disipativas, con base en el número de complejiones posibles calculadas de acuerdo a la definición estadística de la entropía de Boltzmann, son insignificantes, comparadas con las que corresponden al máximo desorden.

Conclusiones. Comparación de las tres situaciones

Los tres tipos de evolución de los sistemas considerados muestran cómo un alejamiento suficiente del estado de equilibrio modifica por completo el comportamiento de esos sistemas. Las situaciones deben analizarse individualmente, el principio de máxima entropía deja de ser útil en la previsión del estado hacia el cual evoluciona el sistema y la aparición de orden macroscópico en las estructuras disipativas muestra que una evolución irreversible no es sinónimo de un aumento de desorden. La segunda ley de la termodinámica no se viola, pero su interpretación tiene que ceñirse a lo observado. En particular, algunas de sus extensiones cosmológicas ya no son justificadas.

La tabla siguiente resume los rasgos principales de las situaciones alcanzadas al cabo de cada una de las evoluciones consideradas.

Tabla I: Comparación de las situaciones de los sistemas después de los tipos de evolución considerados.

	EQUILIBRIO	ESTADO ESTACIONARIO	LEJOS DEL EQUILIBRIO
Producción de entropía	0	mínima	»
Número de complejiones	máximo	máximo	«
Fluctuaciones	se destruyen	se destruyen	pueden amplificarse
Potenciales termodinámicos	S, G, F, ...	P	-
Tiempo	desaparece	desaparece	permanece se construye

III. UNA SINTESIS

Dinámica de los sistemas disipativos

La dinámica clásica se ha desarrollado esencialmente para tratar los sistemas sin disipación de energía, en los cuales esta última se conserva. El comportamiento de todo sistema conservativo puede en principio describirse completamente por medio de una función de Hamilton H , independiente del tiempo, con conservación de las áreas en el espacio de fases. Para los sistemas disipativos, al contrario, la energía no se conserva y no existe por lo general un hamiltoniano independiente del tiempo. Para algunos casos, es posible encontrar una función de Lyapunov, positiva y decreciente en el tiempo (confirmándose así la irreversibilidad). Esta función no siempre existe, pero las ecuaciones del movimiento siempre cambian con la inversión del tiempo. Además, las áreas se contraen en el espacio de fases.

Los sistemas encontrados en la práctica muestran generalmente una evolución irreversible y son por lo tanto de tipo disipativo. Además, los estudios del presente siglo en dinámica han conducido a la conclusión de que en la mayoría de los casos, es imposible prever la clase de trayectorias que seguirá el sistema en el espacio de fases, aunque se aumente la precisión con la que se determinan unas condiciones iniciales. En una región tan pequeña como se quiera, siempre podrá existir en general trayectorias de tipos distintos, las cuales acabarán separándose para dar en la realidad situaciones muy diferentes. En otras palabras, es el concepto mismo de trayectoria, el que tiene que cuestionarse en la mayoría de los casos reales.

Los sistemas cuya configuración en el espacio de fases no permite predecir la evolución según una trayectoria determinada se llaman de estabilidad débil. Estas situaciones nos imponen una descripción estadística, al igual que en mecánica cuántica: el carácter aleatorio de esos sistemas es esencial y sólo se puede tomar la solución en el tiempo de una función de distribución, como la densidad ρ en la ecuación de Liouville. El operador L , similar al operador H de la ecuación de Schrodinger, debe considerarse para estos sistemas dinámicos como un concepto fundamental, relacionado con el cambio de éstos en el tiempo.

El papel de las fluctuaciones

En los sistemas macroscópicos, las fluctuaciones aparecen generalmente como despreciables, en virtud de la ley de los números grandes. El valor tomado por una variable del sistema global muestra entonces una dispersión prácticamente nula y se hace una distinción nítida entre los valores medios y sus fluctuaciones, lo cual permite la descripción termodinámica de los sistemas grandes en términos de un número pequeño de parámetros independientes.

Cuando un sistema se encuentra en la proximidad de un punto de bifurcación, sin embargo, las fluctuaciones adquieren una importancia decisiva. De microscópicas, se amplifican hasta invadir el sistema entero, modificando su comportamiento macroscópico, e invalidar la aplicación de la ley de los números grandes. El sistema elegirá una de las ramas posibles en una bifurcación en forma aleatoria, de acuerdo a la manera como las fluctuaciones se habrán desarrollado a gran distancia. Así pueden aparecer las estructuras disipativas lejos del equilibrio termodinámico.

Además de las fluctuaciones internas, las del entorno también dejan de ser despreciables en la vecindad de las bifurcaciones.

Percibidas por los sistemas como ruido exterior, estas fluctuaciones pueden modificar sustancialmente su comportamiento cerca de las bifurcaciones, tanto al afectar estas últimas como al provocar nuevas transiciones de no equilibrio.

El papel constructivo de las fluctuaciones en la evolución de los sistemas alejados del equilibrio restringe aún más el terreno normal donde impera el determinismo. Mientras la mecánica cuántica lo ha eliminado de las descripciones microscópicas, los aspectos particulares que exhibe la dinámica de muchos sistemas macroscópicos exigen a su vez la introducción del azar en la descripción de la evolución de estos últimos. La sensibilidad respecto de las condiciones iniciales de los sistemas dinámicos introduce una nueva limitación esencial en la ciencia, un poco a la manera del cuanto de acción en mecánica cuántica.

La irreversibilidad al origen de una nueva dinámica

La irreversibilidad caracteriza la evolución de los sistemas reales. Quizás debido a su universalidad, esta propiedad no ha sido considerada como un concepto científico fundamental, sino más bien como un aspecto del mundo natural que la ciencia intentó dejar de lado: la mecánica clásica lo ha ignorado a lo largo de su desarrollo; en cuanto a la termodinámica, a pesar de que su segunda ley constituye un

reconocimiento implícito del carácter ineludible de la irreversibilidad de los procesos naturales, se ha construido con base en los procesos reversibles, los cuales son idealizaciones que facilitan el tratamiento matemático de las transformaciones reales.

Con la introducción de la función entropía y su posterior interpretación por parte de Boltzmann en términos de probabilidad de los estados macroscópicos, se pudo tipificar una evolución irreversible por las probabilidades relativas de los estados inicial y final en los procesos considerados. De esta forma, la irreversibilidad quedaba excluida del campo de la dinámica clásica por ser un concepto de tipo probabilístico y porque la función que la caracteriza no puede expresarse en términos de las coordenadas y de los momentos, como se deduce del teorema de recurrencia de Poincaré. Este divorcio propició el auge de las interpretaciones subjetivistas de la irreversibilidad, las cuales no son en últimas sino una solución positivista a costas de la renuncia epistemológica de conferir un contenido físico preciso al concepto.

Los desarrollos recientes de la termodinámica de los procesos irreversibles y de la dinámica, particularmente en el campo de la turbulencia y de los fenómenos caóticos¹⁰ abogan sin embargo por una revisión y una nueva apreciación del concepto de irreversibilidad: las probabilidades que se introducen en forma ineludible por medio de las fluctuaciones se vuelven esenciales en la previsión de la evolución de los sistemas con bifurcaciones y más generalmente en los sistemas con estabilidad débil y por lo tanto deben integrar las nuevas formulaciones de la dinámica. La introducción de un operador 'entropía microscópica' por Misra y Prigogine constituye un esfuerzo en esa dirección¹¹. En una forma análoga a lo que plantea la mecánica cuántica con la introducción de la relación de indeterminación de Heisenberg, su teoría propone una nueva complementariedad entre la descripción dinámica y la descripción termodinámica, que se refleja en la no conmutación del operador mencionado con el operador de Liouville¹². Un siglo después, se retoma así el proyecto de Boltzmann de buscarle un significado microscópico a la entropía.

Epílogo - Hacia una historia natural del tiempo

...aquello que vemos frente a nosotros, es decir la evolución biológica y la evolución de las sociedades, es ciertamente una historia del tiempo, una historia natural del tiempo. Sabemos, de hecho, que junto al tiempo mecánico, la irreversibilidad conduce a tiempos químicos, a tiempos internos, y la diferencia entre una reacción química que podemos alimentar y la vida

es que, en el caso de una reacción química, cuando dejamos de alimentarla, este tiempo interno muere.

I. Prigogine 13

El tiempo está presente en todos los campos de la actividad y del conocimiento del hombre. En física, es un parámetro central según el cual se ordenan los eventos y es además la variable complementaria de la energía, cuya conservación da lugar a su vez a la ley más importante de la física. El desarrollo de esta ciencia sólo fue posible vaciando este concepto de la riqueza de percepciones distintas que se tiene de él.

El tiempo 'absoluto, verdadero y matemático', como lo definió Newton, funcionó naturalmente como parámetro básico en la elaboración de la dinámica y en general de todo el cuerpo de la física, hasta que la teoría de la relatividad lo ligara al espacio. Pero aún después, el concepto newtoniano de tiempo sigue vigente en todos los casos donde un tratamiento relativístico no se hace indispensable. Al considerarse los procesos irreversibles de la termodinámica, se perdió la simetría propia del tiempo de la dinámica. Pero esta asignación de una 'flecha' al tiempo no era más que tomar en cuenta una característica común a todos los fenómenos naturales y consustancial a nuestra apreciación fisiológica, psicológica e histórica del tiempo.

Con la termodinámica, el carácter direccional del tiempo se relaciona a las probabilidades de realización de los estados macroscópicos y la evolución de los sistemas se detiene una vez alcanzado el estado de máxima probabilidad: estado de equilibrio, estado estacionario. Allí el tiempo muere desde el punto de vista del sistema. La extrapolación de aquellas observaciones que ilustran el segundo principio al universo llevó a predecir la muerte térmica del mundo en una uniformización generalizada de temperatura asociada al desorden máximo.

Esta evolución inevitable y desesperanzada se deducía lógicamente de cuánto se conocía y se podía experimentar en los sistemas termodinámicos. Con el descubrimiento de las estructuras disipativas y más generalmente los progresos realizados en la comprensión de la evolución de los sistemas macroscópicos complejos, sin embargo, ya no se puede hacer este tipo de consideraciones simplistas. Fundamentalmente, lo que se está demostrando es la imposibilidad de reducir la descripción del comportamiento de los sistemas complejos a unas pocas leyes generales y correlativamente la existencia de un tiempo interno, propio para esos sistemas. Este tiempo se va construyendo al recorrer el sistema un trayecto donde sus fluctuaciones lo pueden apartar en cualquier momento del camino que le habrían predicho nuestros cálculos.

Volviendo a la consideración de la evolución global del universo, uno se encuentra de nuevo ante la incógnita esencial que nos depara su futuro lejano. El que deje de presentar el universo una perspectiva inexorable quizás lo haga aparecer un poco menos extraño a nuestros ojos, es decir menos ajeno a los sistemas vivos. Estos ya no tienen la exclusividad de poseer un tiempo interno. Lo que les sigue distinguiendo es el haber aprendido a conservarlo a lo largo de los tiempos geológicos. Pero en algo nos hemos acercado a su comprensión.

BIBLIOGRAFIA

1. Newton, I., *Mathematical Principles* (A. Motte trad., F. Cajori, ed.) Berkeley, 1934.
2. Clausius, R., *Ann.d.Phys.* 125, 353 (1965).
3. Bloch, E., *Théorie Cinétique des Gaz* (A. Colin, ed.), Paris, 1951.
4. Ehrenfest, P. and T., *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics* (Cornell University Press), 1959.
5. Nicolle, J., *La Symétrie* (Presses Universitaires de France), Paris, 1965.
6. Lewis, G.N., *The Symmetry of Time in Physics*, *Science*, 71, 569 (1930).
7. Tribus, M. in *the Maximum Entropy Formalism* (R. Levine and M. Tribus, ed., MIT Press), Cambridge (Ma), 1978.
8. Jaynes, E. T., *Phys. Rev.* 106, 620 (1957).
9. Glansdorff, R. and Prigogine, I., *Bull. Acad. Roy. Belg.* 59, 672 (1973).
10. Bergé, P., Pomeau, Y. et Vidal, Ch., *L'Ordre dans le Chaos* (Hermann, ed.) Paris, 1984.
11. Misra, B., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75, 1627 (1978).
12. Ver en este mismo volumen: Roldán, J. *El Modo Complementario de Descripción*.
13. Bassetti, O. Entrevista: I. Prigogine, *Il Ruolo Creativo del Tempo* (G. Mathieu. trad.), *Scienza Duemila*, Junio 1987 p. 11.