

## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica



#### Introducció a la termodinàmica

Es pot definir a la termodinàmica com la ciència de l'energia. Malgrat que tothom té una idea intuïtiva del que és l'energia, és molt difícil fer una definició precisa del que és l'energia. L'energia la podem definir com la magnitud amb la capacitat de generar canvis.

El nom termodinàmica procedeix del mot "calor" en grec (θέρμη) i del mot "força" en grec (δύναμις). Històricament la Termodinàmica va néixer com la branca de la ciència que estudiava les relacions entre calor i el treball. Avui però la termodinàmica és molt més. La termodinàmica és una disciplina transversal utilitzada en tots els camps de la ciència i la tecnologia. Aquest fet ja el va constatar l'Albert Einstein:

*"A law is more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different are the kinds of things it relates, and the more extended its range of applicability. (...) It is the only physical theory of universal content, which I am convinced, that within the framework of applicability of its basic concepts will never be overthrown."*

La termodinàmica és la part de la física més important per estudiar els sistemes biològics. La termodinàmica ens proporcionarà vocabulari i conceptes aplicables a tota la física dels sistemes biològics des de la cèl·lula fins al funcionament dels ecosistemes. Intentarem adquirir una visió general de termodinàmica i conèixer algunes de les seves aplicacions en biofísica.

#### Vocabulari i conceptes bàsics

**Sistema, entorn, i frontera (System, surroundings, and boundary):** El nostre objecte d'estudi serà el **sistema**, una determinada quantitat de matèria o una regió de l'espai. La matèria o la regió de l'espai que es troba fora del sistema l'anomenem **entorn**. La superfície real o imaginària que separa el sistema del seu entorn s'anomena **frontera**.

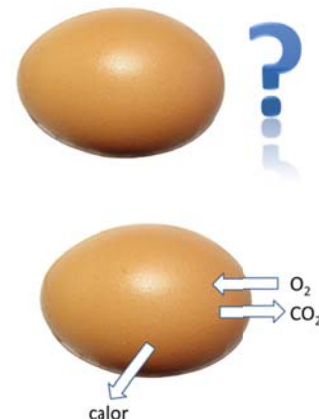
Els sistemes els podem classificar amb diferents criteris. Un primer criteri és considerar la seva capacitat de bescanviar matèria i/o energia (en forma de calor o treball) amb el seu entorn.

#### Tipus de sistemes

	Pot bescanviar amb l'entorn		
	MATÈRIA	ENERGIA	
		CALOR	TREBALL
OBERT	SÍ	SÍ	SÍ
TANCAT	NO	SÍ	SÍ
ADIABÀTIC	NO	NO	SÍ
AÏLLAT	NO	NO	NO

#### **Exemple 1.** Quin tipus de sistema és un ou?

**Resolució.** Un ou fecundat és un sistema viu format per cèl·lules eucariotes. Per a l'activitat metabòlica les cèl·lules necessiten obtenir oxigen i eliminar diòxid de carboni. El bescanvi de gasos amb l'ambient es realitza a través de la closca que no és pas una barrera impermeable. A més com conseqüència de l'activitat metabòlica les cèl·lules produeixen calor, els sistemes vius necessiten dissipar calor, l'ou també. A través de la closca hi ha un intercanvi de calor. Veiem que l'ou és un sistema obert. La discussió que hem fet, amb variants si parlem d'alguns organismes



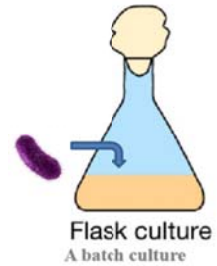
## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica

procariotes que no utilitzen oxigen, és vàlida per qualsevol sistema viu. De l'exemple podem concloure algunes conclusions generals per tots els sistemes biològics:

*Els sistemes vius són sistemes oberts, han de poder bescanviar matèria amb el seu entorn i necessiten dissipar calor.*

**Exemple 2.** Considerem un recipient on hem dipositat medi de cultiu per fer créixer microorganismes (nutrient, sals, vitamines,...), el recipient està tancat amb un sistema que permet el bescanvi de gasos. Afegim uns quants bacteris (inòcul). Els microorganismes van consumint el nutrient, la concentració del qual disminueix al llarg del temps, això els permet créixer, augmenta la seva biomassa i els permet duplicar-se. Augmenta la concentració de microorganismes o de biomassa total fins que s'esgota el nutrient, o la acumulació d'alguna substància inhibidora atura el creixement. Quin tipus de sistema és?



**Resolució.** Un cultiu microbià no és un sòl organisme, però és un sistema viu. De fet podríem dir que es tracta d'un ecosistema molt simple. És un sistema obert bescanvia gasos i dissipa calor. En microbiologia anomenem a aquest sistema "cultiu tancat", des de la perspectiva termodinàmica és un nom mal triat atès que es tracta d'un sistema termodinàmicament obert.

**Exemple 3.** Quin tipus de sistema és l'univers?

**Resolució.** L'univers és el conjunt de tot allò que existeix. Avui sabem que l'univers és infinit i limitat, però en qualsevol cas l'univers no pot bescanviar res amb el seu entorn. L'univers és l'únic sistema veritablement aïllat.



**Exemple 4.** Quin tipus de sistema és una nevera tancada?

**Resolució.** Una nevera quan està tancada no bescanvia matèria amb el seu entorn, però bescanvia calor. La major part de les neveres a la seva part de darrera tenen un serpentí que es troba calent quan la nevera està en funcionament. A través d'aquest serpentí dissipen calor cap a la cuina. Per funcionar utilitzem un compressor que consumeix energia elèctrica. Així doncs, una nevera tancada és un sistema tancat, no bescanvia matèria però bescanvia energia.



## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica



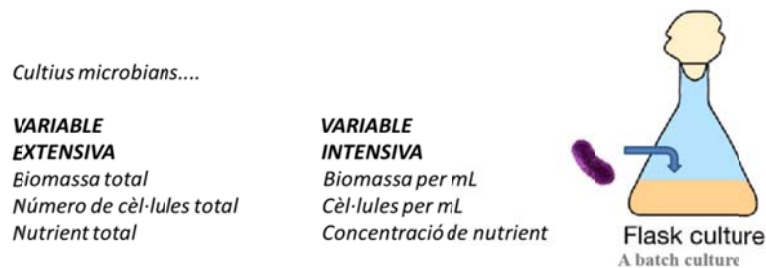
*Propietats dels sistemes:* Anomenem propietat del sistema a qualsevol característica que serveixi per descriure'l. Algunes de les propietats més conegudes són la temperatura, la pressió, el volum, la massa. La llista de propietats es pot estendre enormement, per exemple viscositat, conductivitat tèrmica, mòdul d'elasticitat, mòdul de compressibilitat, resistivitat elèctrica....

Per descriure sistemes biològics utilitzarem a més propietats específiques d'aquests sistemes. Per exemple en un cultiu microbià (exemple 2) són propietats del sistema la biomassa, el nombre de cèl·lules, la concentració de nutrient,...

*Propietats extensives i intensives:* Les propietats d'un sistema són extensives si depenen de la grandària del sistema o dit d'altra forma de l'extensió del sistema. La massa o el volum són exemples de propietats extensives. Les propietats intensives no depenen de la grandària del sistema com la temperatura, la pressió o la densitat. Podem dir que les propietats expansives són propietats quantitatives i les intensives qualitatives. Uns depenen de la quantitat del sistema i les altres són propietats de les qualitats del sistema.

Generalment utilitzarem les lletres majúscules per indicar les propietats extensives o les minúscules per a les intensives. Hi ha algunes excepcions com la temperatura (T) o la pressió (P). Exemples del que acabem de dir són les propietats específiques, és a dir propietats per unitat de massa, com el volum específic ( $v = V/m$ ) o l'energia específica ( $e = E/m$ ).

#### **Exemple 5.** Cultiu microbià



#### *Estat dels sistemes:*

L'estat en que es troba un sistema el podem descriure de dues formes: macroscòpicament o microscòpicament.

Una descripció microscòpica seria aquella que ens faria conèixer la posició i velocitat de totes les partícules del sistema.

Una descripció macroscòpica és aquella descripció d'un sistema feta només amb variables observables com resultat de l'estat de moltes partícules simultàniament.

Aquestes variables macroscòpiques poden ser per exemple:

- temperatura (paràmetre relacionat amb la velocitat de les partícules del sistema)
- volum (paràmetre relacionat amb la posició de les partícules)
- massa (paràmetre relacionat amb la massa de les partícules)

Un estat d'un sistema definit per paràmetres macroscòpics (T, V, m, etc) pot assolir-se amb molts possibles estats del sistema descrits microscòpicament, per exemple puc tenir el mateix volum macroscòpic independentment de quina sigui la posició de cada partícula,... En canvi a cada estat descrit microscòpicament tan sols li correspon un estat macroscòpic, és dir coneixent la velocitat i la posició de totes les partícules d'un sistema podríem calcular la temperatura, el volum, la massa,....

## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica



Aquesta divisió entre una escala macroscòpica i una escala microscòpica tradicional en física és massa simple per a l'estudi o descripció de sistemes biològics. Els sistemes biològics són sistemes complexos, organitzats de forma jeràrquica, per exemple podem parlar de molècules, d'òrgans cel·lulars, de cèl·lules, de teixits, d'òrgans, d'individus, de comunitats i d'ecosistemes. En biologia s'escau més pensar en la possibilitat de descriure els sistemes a diferents escales.

Els estats dels sistemes també els podem classificar en funció de com es comporten al llarg del temps i dels bescanvis que mantenen amb el seu entorn.

#### *Estat d'equilibri:*

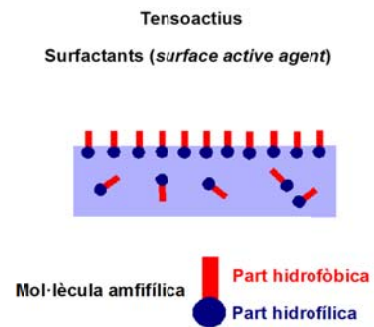
Un sistema està en equilibri termodinàmic si és compleixen dues condicions:

- el sistema és manté en el mateix estat al llarg dels temps, és a dir els valors de les propietats que descriuen el sistema es mantenen constants al llarg del temps.
- No hi ha bescanvi ni de massa, ni d'energia amb el seu entorn.

En un sistema en equilibri no hi ha gradients d'aquelles propietats que causen l'aparició de transport d'energia o massa.

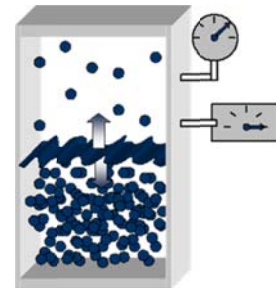
#### **Exemple 6.** Molècules amfifíliques en aigua

En el sistema tenim dues fases, les molècules situades sobre la superfície i les que es troben a l'interior de l'aigua. Les molècules amfifíliques majoritàriament tendeixen a col·locar-se sobre la superfície. Però com conseqüència de l'agitació tèrmica hi ha molècules que canvien de fase. El nombre de molècules a cada fase es manté aproximadament constant, hi ha equilibri entre les dues fases. És un exemple d'un estat d'equilibri.



#### **Exemple 7.** Equilibri entre fases. Aigua líquida i vapor d'aigua.

Considerem aigua líquida col·locada en un recipient en condicions de temperatura i pressió normals. Algunes de les molècules d'aigua tenen prou energia per escapar de la fase líquida i passen a la fase vapor. Amb aquest procés el nombre de molècules de vapor d'aigua anirà augmentant. Al mateix temps algunes molècules de vapor incideixen sobre la superfície de l'aigua i tornen a formar part de la fase líquida. Arribem a una situació d'equilibri on no hi ha un flux net ni de sortida ni d'entrada de molècules de la fase líquida. Això esdevé quan la concentració de molècules de vapor té determinat valor, o la pressió parcial del vapor té el valor corresponent. Anomenem a aquesta pressió de vapor de saturació.



#### *Estat estacionari:*

Un sistema està en estat estacionari si es compleixen simultàniament les dues condicions següents:

- El sistema és manté en el mateix estat al llarg dels temps, és a dir els valors de les propietats que descriuen el sistema es mantenen constants al llarg del temps.
- Hi ha bescanvi de massa o/i d'energia amb el seu entorn.

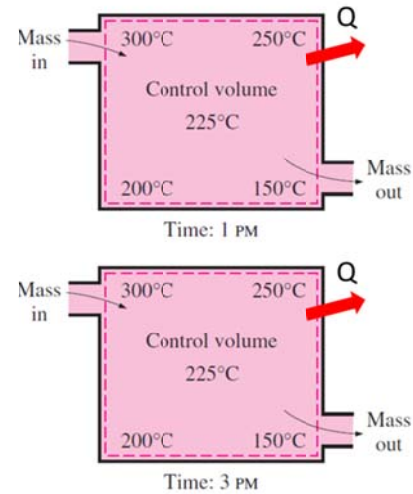
## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica

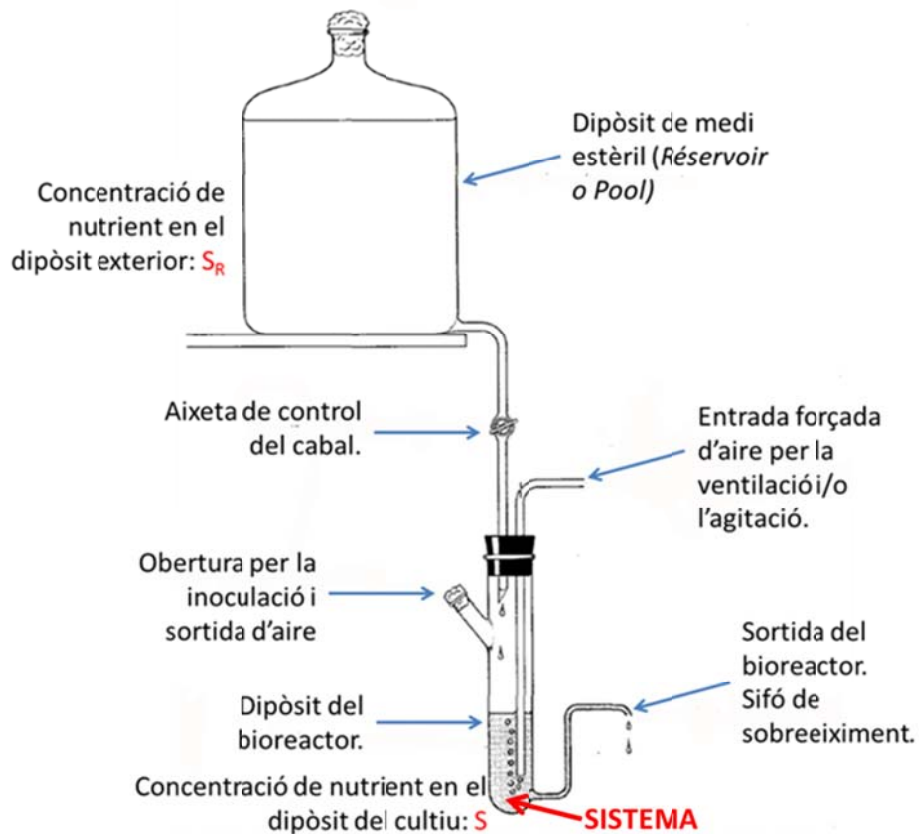


En un estat estacionari hi ha un flux constant al llarg del temps de massa o/i energia a través del sistema. En els sistemes en estat estacionari observarem l'existència de gradients d'algunes de les propietats que causen transport de massa i/o energia.

**Exemple 8.** Considerem un recipient on entra aire calent amb un cabal volumètric constant, el sistema dissipa calor i l'aire surt a una temperatura més baixa. En l'estat estacionari observem que la temperatura en cada punt del sistema es manté constant al llarg del temps. Existeixen gradients de pressió i temperatura en el sistema. Hi ha un bescanvi constant de massa i energia.



**Exemple 9.** Cultiu microbià amb flux (cultiu continu)



Si realitzem un cultiu microbià sense renovació de medi un cop s'ha esgotat el cultiu s'atura el creixement. Una configuració alternativa es fer circular medi de cultiu pel sistema amb un cabal constant. En aquest cas el sistema assolirà un estat estacionari. Aquesta configuració és coneix com cultiu continu, és l'esquema elemental del que són els bioreactors en la indústria biotecnològica. En l'estat estacionari entra al sistema medi de cultiu i gasos, en surt medi de cultiu amb una concentració inferior al de l'entrada i cèl·lules i es dissipa calor. És un exemple de laboratori del que seria un ecosistema molt senzill en estat estacionari.





*Estat variable:*

Un sistema està en un estat variable estacionari si el sistema no és manté en el mateix estat al llarg dels temps, és a dir els valors de les propietats que descriuen el sistema no es mantenen constants al llarg del temps.

Un cas particular d'estat variable és el que es coneix com *estat transitori*. Un sistema està en un estat transitori si es troba en un estat variable que està evolucionant cap a un estat estacionari o un estat d'equilibri.

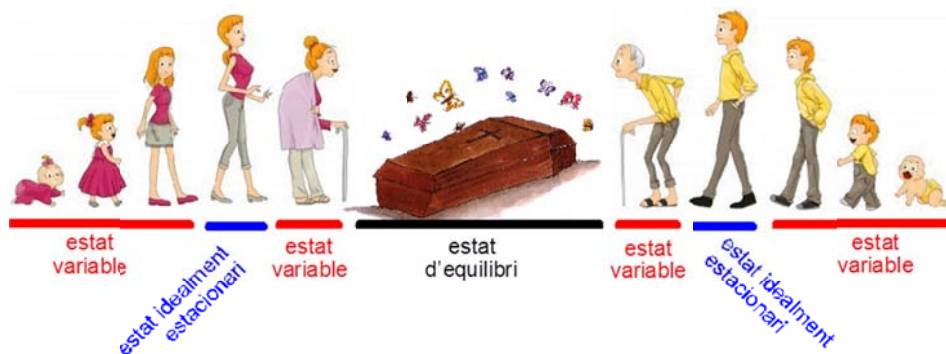
**Exemple 10.** En un bioreactor inicialment la concentració de microorganismes es molt baixa, quan acabem d'iniciar el funcionament el nombre de cèl·lules va creixement fins assolir la concentració corresponent a l'estat estacionari. Aquesta etapa inicial correspon a un estat transitori.

*Estats d'equilibri, estacionaris, variables i sistemes vius*

Un sistema viu és un sistema fora de l'equilibri. En llenguatge col·loquial l'equilibri és quelcom ideal, s'arriba a dir que els ecosistemes si l'home no els pertorba assoleixen l'equilibri. És del tot incorrecte, com anirem entenent. Equilibri col·loquialment seria "mort". Realment un sistema viu es troba generalment en fora de l'equilibri en un estat variable.

En algunes situacions podem considerar que els sistemes vius o parts dels sistemes vius es troben en estats estacionaris. Això és una idealització, realment serà molt difícil tenir veritablement un sistema viu en un estat estacionari, però ens serveix per entendre i quantificar molts fenòmens.

**Exemple 11.** Una mica de bon humor...



Els sistemes evolucionen al llarg del temps. S'utilitza els conceptes de procés reversible i de procés irreversible.

*Procés reversible*

el sistema pot passar d'un estat a un altre, i posteriorment tornar a l'estat inicial sense que hagin variat ni el valor de les seves propietats, ni el valor de les propietats de l'entorn.

**Exemple 12.** Una bola oscil·lant dins d'un orifici sense cap tipus de fregament



*Procés irreversible*

El sistema no pot tornar a l'estat inicial per si sol, per poder tornar a l'estat inicial cal intercanviar massa i/o energia amb l'entorn.

## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica



**Exemple 13.** Una bola real movent-se dins d'un orifici real amb fregament.

**Exemple 14.** Un rellotge de pèndul funciona de forma continua, el pèndul recupera de forma regular la posició inicial. El pèndul del rellotge es segueix un procés reversible o irreversible?



#### *Processos reversibles, irreversibles i sistemes vius*

Els sistemes vius estan realitzant constantment processos irreversibles.

La discussió que hem realitzat fins aquí ens ha servit per introduir alguns dels conceptes més importants per poder començar a estudiar termodinàmica. A través dels exemples mostrats ja hem vist que els conceptes i el vocabulari són imprescindibles per poder entendre qualsevol altre tipus de sistema i en particular els sistemes vius.

La termodinàmica com disciplina es divideix en termodinàmica dels sistemes en equilibri i termodinàmica dels sistemes fora de l'equilibri. Es pot dividir també en termodinàmica dels processos reversibles i termodinàmica dels processos irreversibles.

Per estudiar la major part dels sistemes reals, i per tant també els sistemes vius és la termodinàmica dels sistemes fora de l'equilibri i dels processos irreversibles. Tot i així l'estudi de la termodinàmica dels sistemes en equilibri i els processos reversible és enormement útil per progressar en la comprensió del funcionament de la natura.

*La termodinàmica dels sistemes fora de l'equilibri i dels processos irreversibles és la pròpia dels sistemes vius.*

#### Temperatura i Principi zero de la termodinàmica

##### *Interpretació microscòpica de la temperatura*

Imaginem un gas les partícules del qual tenen un volum negligible comparat amb el volum del recipient que les conté i alhora no existeixen forces d'atracció i repulsió intermoleculars. Aquest és un model de gas perfecte, se l'anomena gas ideal. En aquest gas les molècules es mouen a grans velocitats xocant elàsticament entre elles i amb les parets del recipient que el conté.

Considerant un gas ideal es pot relacionar la propietat macroscòpica temperatura amb la propietat microscòpica energia cinètica mitjana de les molècules. En el cas d'un gas ideal monoatòmic és complex

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} k T$$

On  $k$  és la constant de Boltzmann  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ .

Aquesta relació és vàlida per qualsevol sistema, la temperatura és sempre proporcional a l'energia cinètica mitjana de les molècules.

$$T \propto \langle E_{cin} \rangle$$



*La temperatura és proporcional a l'energia cinètica mitjana de les molècules del sistema.*

Si pensem en l'energia cinètica mitjana de translació de les molècules, estem dient  $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$ , si considerem un sistema on totes les molècules tenen la mateixa massa és el mateix que dir  $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$ . L'arrel quadrada de la mitjana de les velocitats al quadrat  $\sqrt{\overline{v^2}}$  també es coneix com *velocitat quadràtica mitjana*. En considerar molècules diatòmiques també podem parlar de l'energia cinètica de rotació, i en sòlids de l'energia cinètica de vibració de les molècules.

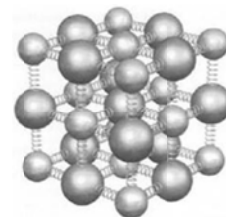
Aquests resultats són part de la *Teoria cinètica molecular* i de la *Mecànica estadística*, on es relaciona les propietats macroscòpiques dels sistemes amb les propietats microscòpiques. Una idea important que podem utilitzar per començar a entendre la relacions entre les propietats macroscòpiques i les propietats microscòpiques és el que es coneix com *Teorema d'equipartició de l'energia*:

$$\langle E \rangle = N_{GL} \frac{1}{2} k T$$

L'energia mitjana d'un sistema és  $\frac{1}{2} k T$  multiplicat pel nombre de graus de llibertat del sistema. De fet, de forma simple estem imaginar que existeix equilibri entre totes les formes on podem trobar energia (energia cinètica i energia potencial).

En un gas ideal diatòmic les molècules a més de poder-se desplaçar (translació) poden girar (rotació).

Un sòlid ideal és un cristall on els àtoms poden vibrar i existeix energia potencial d'interacció entre els àtoms.



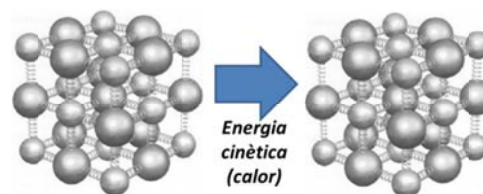
Gas ideal monoatòmic	Translació	3 graus de llibertat	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} k T$
Gas ideal diatòmic	Translació	3 graus de llibertat	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{5}{2} k T$
	Rotació	2 graus de llibertat	
Sòlid ideal	Vibració	3 graus de llibertat	$\langle E_{cin} \rangle = 3 k T$
	Energia potencial	3 graus de llibertat	

### Calor ( $\dot{Q}$ )

Aquesta visió mecanicista ens permet introduir el concepte de calor.

Considerem dos sòlids ideals, on un d'ells es troba a una temperatura superior a l'altre. Això vol dir que l'energia mitjana de les molècules d'un sòlid és superior a les de les molècules de l'altre. Si els col·loquem en contacte, a través de les interaccions entre els dos sòlids hi haurà un bescanvi d'energia cinètica entre el que en té més i el que en té menys. Hi haurà un flux d'energia energia cinètica, i conseqüentment també una redistribució de l'energia potencial. Aquesta és la interpretació microscòpica de la calor, és el flux d'energia cinètica d'un cos a temperatura més alta cap a un cos a temperatura més baixa.

$$T_A > T_B$$





## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica



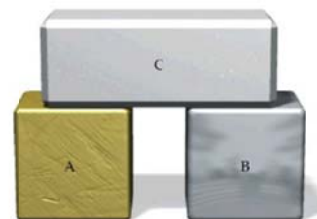
El transport d'energia cinètica acabarà quan els dos objectes tinguin la mateixa temperatura. Diem llavors que els dos sistemes es troben en *equilibri tèrmic*.

Si pensem en un transport d'energia per unitat de temps la notació a utilitzar és  $\dot{Q}$ . Però si pensem en la quantitat d'energia transportada en un interval de temps utilitzarem  $Q$ .

#### Principi zero de la termodinàmica

Dos sistemes en equilibri tèrmic amb un tercer sistema es troben en equilibri tèrmic entre sí.

El principi zero de la termodinàmica és important conceptualment per definir el concepte de temperatura.



#### Capacitat calorífica

##### Capacitat calorífica de sistemes ideals a volum constant

Partint del resultat que hem trobat anteriorment a partir del Principi d'equipartició de l'energia podem avaluar quina és l'energia d'un mol o l'energia de  $n$  mols. Per trobar l'energia d'un mol ens cal multiplicar pel nombre d'Avogadro (nombre de molècules d'un mol),  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

	Energia mitjana d'una molècula	Energia d'un mol	Energia de $n$ mols
Gas monoatòmic	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} k T$	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} N_A k T = \frac{3}{2} R T$	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} n R T$
Gas diatòmic	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{5}{2} k T$	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{5}{2} N_A k T = \frac{5}{2} R T$	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{5}{2} n R T$
Sòlid ideal	$\langle E \rangle = 3 k T$	$\langle E \rangle = 3 N_A k T = 3 R T$	$\langle E \rangle = 3 n R T$

Ens cal recordar que la constant universal del gasos  $R$  és el producte del nombre d'Avogadro per la constant de Boltzmann.

$$R = N_A k = 8.314 \frac{J}{K \text{ mol}}$$

Definim com *capacitat calorífica*  $C$  com la calor que cal transferir a un sistema per augmentar la seva temperatura un grau. Així:

$$Q = C \Delta T$$

Si tota la calor que proporcionem es destinada a augmentar l'energia cinètica molecular mantenint-se el volum del sistema constant parlem de la capacitat calorífica a volum constant

$$Q = C_V \Delta T$$

Si dividim la capacitat calorífica per la massa trobarem la calor necessària per augmentar la temperatura un grau d'una unitat de massa, o *calor específica*

$$c_V = \frac{C_V}{m}$$

D'on

$$Q = c_V m \Delta T$$

Si dividim la capacitat calorífica pel nombre de mols trobem el que es coneix com *capacitat calorífica molar*  $c_m$  a volum constant:

$$c_m = \frac{C_V}{n}$$



D'on

$$Q = c_m n \Delta T$$

Abans hem trobat que en un gas monoatòmic l'energia cinètica mitjana d'una molècula és  $\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} k T$ , l'energia cinètica d'un mol  $\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} R T$ , i l'energia cinètica de  $n$  mols  $\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} n R T$ .

Podem doncs veure que la capacitat calorífica:

$$C_V = \frac{3}{2} n R$$

La calor específica, sent  $M$  la massa d'un mol:

$$c_V = \frac{\frac{3}{2} n R}{m} = \frac{3 n R}{2 n M} = \frac{3 R}{2 M}$$

I la capacitat calorífica molar:

$$c_m = \frac{3 n R}{2 n} = \frac{3}{2} R$$

Per els altres casos que abans hem presentat podem fer una discussió semblant.

	Energia mitjana d'una molècula	Energia de $n$ mols	$c_m$	$C_V$
Gas monoatòmic	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} k T$	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} n R T$	$\frac{3}{2} R$	$\frac{3}{2} n R$
Gas diatòmic	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{5}{2} k T$	$\langle E_{cin} \rangle = \frac{5}{2} n R T$	$\frac{5}{2} R$	$\frac{5}{2} n R$
Sòlid ideal	$\langle E \rangle = 3 k T$	$\langle E \rangle = 3 n R T$	$3 R$	$3 n R$

Podem comparar aquests resultats basats en la teoria cinètica i la mecànica estadística amb resultats experimentals:



Teoria:

	$c_m$
Gas monoatòmic	$\frac{3}{2} R = 12,471 \frac{J}{K \text{ mol}}$
Gas diatòmic	$\frac{5}{2} R = 20,785 \frac{J}{K \text{ mol}}$
Sòlid ideal	$3 R = 24,942 \frac{J}{K \text{ mol}}$

Experimental:

<i>Gas</i>	He	Ne	Ar
<i>Capacidad molar (J/mol K)</i>	12,472	12,472	12,472

<i>Gas</i>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCl
<i>Capacidad molar (J/mol K)</i>	20,510	20,811	21,041	20,81

Veiem que el gasos nobles tenen pràcticament la mateixa capacitat calorífica que preveu la teoria, i en els gasos diatòmics els valors són molt propers, podeu veure que les diferències les trobem en la tercera xifra significativa.

En el cas dels sòlids, tal com veiem al quadre la semblança també és força important.

Capacitat calorífica d'alguns sòlids

Material	$c_V$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Ag	24.27
Al	23.03
Au	24.47
Cu	23.63
K	24.80
Na	24.58
W	23.59

Resumint, hem fet una interpretació microscòpica del que és la temperatura i del que és la calor. Hem vist que les dades experimentals, fen mesures a volum constant, corroboren la interpretació que hem realitzat.

#### Capacitat calorífica de diverses substàncies

Els conceptes de capacitat calorífica, calor específica i capacitat calorífica molar són molt importants. La capacitat calorífica de substàncies més complexes ja no es pot deduir fàcilment a partir de consideracions teòriques com fet anteriorment, per conèixer el seu valor ens cal fer mesures experimentals. Les mesures normalment es realitzen a pressió constant, per tant de fet coneixem  $c_P$ . Els sòlids i líquids, tal com vam discutir en el tema d'elasticitat, són poc compressibles això implica que  $c_P \approx c_V$ .

## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica



Substància	$c \left( \frac{kJ}{kg \cdot K} \right)$
Aigua	4.18
Alcohol etílic	2.4
Alumini	0.900
Bismut	0.123
Coure	0.386
Gel (-10°C)	2.05
Mercuri	0.140

Substància	$c \left( \frac{kJ}{kg \cdot K} \right)$
Or	0.126
Plata	0.233
Plom	0.128
Tungstè	0.134
Vidre	0.840
Zinc	0.387

Podem observar que la capacitat calorífica de l'aigua és molt alta.

Des de la perspectiva biològica el valor alt de la calor específica de l'aigua és molt important.

**Exemple 15.** Determineu quina calor cal donar a un metre cúbic d'aigua i a un metre cúbic d'aire a 25 °C per augmentar 5°C.

Dades: Aigua a 25 °C i 1 atm,  $\rho = 997.0 \frac{kg}{m^3}$ ,  $c_p = 4180 \frac{J}{kg K}$

Aire a 25 °C i 1 atm,  $\rho = 1.184 \frac{kg}{m^3}$ ,  $c_p = 1007 \frac{J}{kg K}$

Resolució:

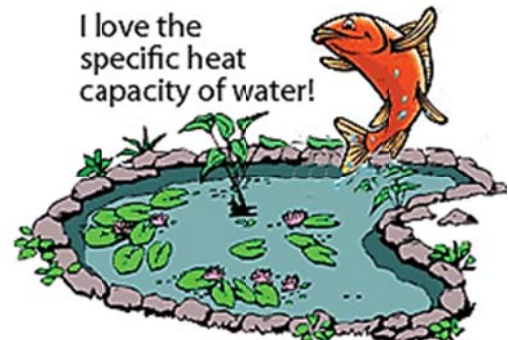
$$Q = c m \Delta T = c \rho V \Delta T$$

$$Q_{aigua} = 4180 \frac{J}{kg K} 997.0 \frac{kg}{m^3} 1 m^3 5 K = 2.08 \cdot 10^7 J$$

$$Q_{aire} = 1007 \frac{J}{kg K} 1.184 \frac{kg}{m^3} 1 m^3 5 K = 5.96 \cdot 10^3 J$$

Veiem que:  $\frac{Q_{aigua}}{Q_{aire}} = 3495$

Necessitem una calor 3500 vegades més grans per escalfar 1 m<sup>3</sup> d'aigua que 1 m<sup>3</sup>. Aquest resultat ens permet entendre la diferència de comportament des d'una perspectiva mediambiental de l'aire i de l'aigua. L'aire fàcilment varia la seva temperatura, per exemple en zones desèrtiques càlides podem tenir oscil·lacions diàries de 50°C, mentre que l'aigua varia la seva temperatura molt més lentament. Això fa que les



grans masses d'aigua tinguin un efecte de regulació tèrmica, alentint els canvis de temperatura. Les oscil·lacions tèrmiques en les grans masses d'aigua no són grans, això facilitar l'activitat dels organismes vius. Els organismes que vivim a l'aire com nosaltres han hagut d'evolucionar fins desenvolupar mecanismes (anatòmics, metabòlics, conductuals) per adaptar-se a les variacions de temperatura del medi.

**Exemple 16.** A les etiquetes dels productes alimentaris se'ns informa del valor energètic,

**BATIDO DE CACAO ESTERILIZADO**  
**BATUT DE CACAO ESTERILITZAT**



**ORIGINAL**  
**Cacaolat**  
1933

AGITAR ANTES DE ABRIR. PRESERVARSE DE LA LUZ. ENVASE REUTILIZABLE. COLABORAMOS CON LA PROTECCIÓN DEL MEDIO AMBIENTE.

CONSUMIR PREFERENTEMENTE ANTES DE / LOTE  
CONSUMIR PREFERENTMENT ABANS DE / LOT

INGREDIENTES. LECHE ENTERA, LECHE DESNATADA EN POLVO, LACTO EN POLVO, AZÚCAR, CACAO DESGRASADO (1.5%), ESTABILIZADORES (E-339, E-40D, EMULGENTE (E-471) Y ARIMAS.

INGREDIENTS. LLET SENCERA, LLET DESNATADA EN POLS, LLET DESNATADA, SÈPUM LACTI EN POLS, SUCRE, CACAO DESGRASAT (1.5%), ESTABILITZADORS (E-339, E-40D), EMULIANT (E-471) I AROMES.

AGITEU-LO ABANS D'OBRIR. PRESERVEU-LO DE LA LLUM. ENVÀS REUTILITZABLE. COL·LABOREM AMB LA PROTECCIÓ DEL MEDI AMBIENT.

**INFORMACIÓN NUTRICIONAL**  
**INFORMACIÓ NUTRICIONAL**  
X 100 ml

**VAIOR ENERGÈTICO**  
**VAIOR ENERGÈTIC** 333 kJ / 79 kcal

GRASAS GRIIXOS 1.5 g  
DE LAS CUALES DEES OUALS

ÁCIDOS GRASOS SATURADOS  
ÀCIDS GRASSOS SATURATS 1.0 g

HIDRATOS DE CARBONO  
HIDRATS DE CARBONI 13.7 g  
DE LOS CUALES DEES OUALS

AZÚCARES SUCRES 13.4 g

PROTEÍNAS PROTEÍNES 2.5 g

SAI 0.12 g

GRUPO CACAOLAT, S.L.  
AV. FRANCESC MACIÀ, 225  
STA COLOMA DE GRAMENET  
08124 BARCELONA

ATENCIÓN  
ATENCIÓ CONSUMIDOR  
902 274 054

www.cacaolat.com

ES 15.007757/B CE

**200ml**

## BIOFÍSICA

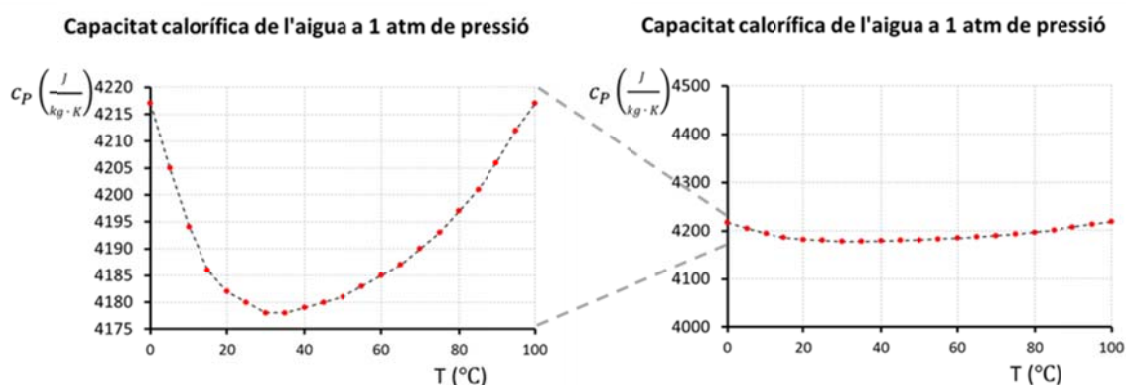
### Introducció a la termodinàmica

normalment ho trobem expressat en kJ i en kcal. Aquests valors s'obtenen provocant la combustió del producte dins d'un calorímetre i mesurant la calor dissipada.

Les calories no són una unitat del sistema internacional. Són les unitats històriques per a la mesura de la calor. La caloria es va definir com la calor necessària per elevar la temperatura de 1 g d'aigua un 1 °C. L'equivalència amb el sistema internacional és:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

La calor específica no és constant. També varia amb la temperatura. A les figures adjuntes es mostra com varia la capacitat calorífica de l'aigua líquida amb la temperatura.

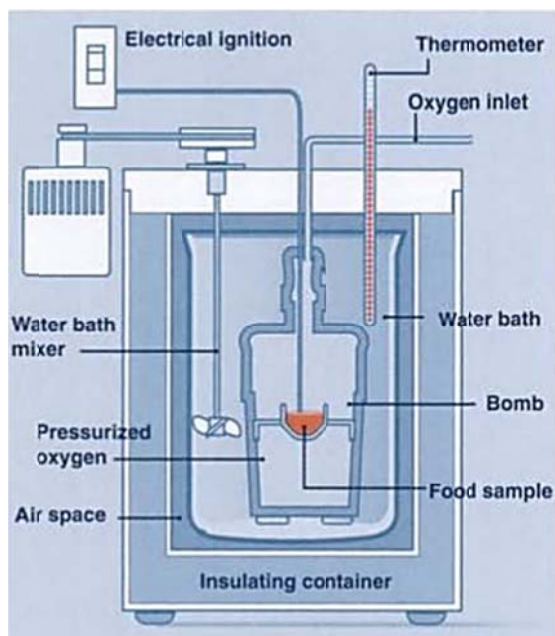


A la primera figura observem com efectivament la calor específica de l'aigua no és constant, tot i com podem observar a la segona figura on hem canviat l'eix d'ordenades, les variacions no són en aquest cas molt importants.

#### Calorímetres. Mesura de la calor

Els calorímetres són els instruments per mesurar la calor dissipada o absorbida, s'utilitzen per mesura la calor dissipada en reaccions químiques, la calor específica de diferents substàncies, o la calor dissipada per l'activitat metabòlica en sistemes vius.

Per mesurar l'energia total d'un aliment s'utilitzen calorímetres d'ignició, com el que es mostra a la figura. La mostra d'aliment es col·loca en un cambra amb oxigen a pressió. Quan salta una espurna elèctrica l'aliment literalment explota. La calor alliberada fa augmentar la temperatura de la part exterior de la cambra. L'augment de temperatura serveix per determinar la calor dissipada en la combustió de l'aliment.



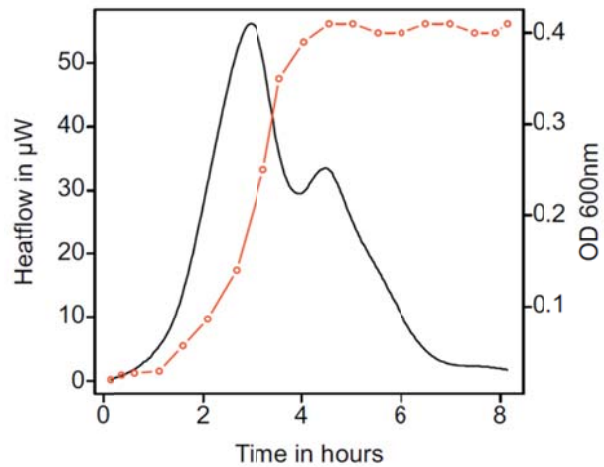
Existeixen molts tipus de calorímetres, esquemàticament podem parlar dels calorímetres adiabàtics (calorímetres envoltats d'un recobriment adiabàtic, com el de la figura anterior), calorímetres isoterms i DSC. Els calorímetres adiabàtics mesuren la quantitat de calor total ( $Q$ ) dissipada en determinat procés (reacció química, calor de dissolució,...). Els calorímetres isoterms mesuren el flux de calor al llarg del temps ( $\dot{Q}$ ) ens informem per tant de la cinètica del procés, serveixen per estudiar la cinètica de reaccions químiques o l'evolució temporal de l'activitat metabòlica. Els calorímetres DSC (*Differential Scanning Calorimeters*) són aparells on





es va variant la temperatura i s'avaluen les calors dissipades o absorbides quan hi ha canvis de fase en el material.

A la figura es mostra la mesura realitzada amb un calorímetre de flux d'un cultiu d'*Escherichia coli*. S'hi mostra també el resultat obtingut mesurant l'absorbància (densitat òptica) que és força proporcional al nombre de cèl·lules. En la corba de dissipació de calor s'observen dos màxims corresponents a la utilització successiva de diferents fonts de carboni i s'observa com l'activitat metabòlica disminueix durant les darreres hores. Aquesta disminució de l'activitat metabòlica no l'apreciem mitjançant l'absorbància o altres tècniques que compten el número de cèl·lules.



### Efectes físics, químics i biològics de la temperatura

La temperatura és una magnitud present en totes les situacions, per això afecta transversalment qualsevol fenomen físic, químic o biològic. És impossible analitzar tots els efectes que provoquen les variacions de temperatura en sistemes físics, en reaccions químiques o en el funcionament dels sistemes biològics. Veure'm alguns dels efectes que causa i intentarem adquirir una visió general de la seva importància en biologia.

#### Efectes físics

La temperatura afecta a pràcticament totes les propietats físiques dels materials:

- Densitat
- Viscositat
- Energia superficial
- Resistència elèctrica
- ...
- ...

Es cabdal en els canvis de fase (sòlid-líquid-vapor).

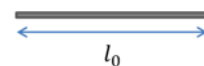
Afecta especialment als fenòmens de transport: velocitat de difusió, convecció, conducció, radiació tèrmica,...

Pensant en la interpretació microscòpica de la temperatura podrem entendre de forma intuïtiva la major part d'efectes que provoquen les variacions de temperatura.

#### Dilatació

Un augment de temperatura provoca un augment de les dimensions ocupades per un sòlid o una disminució de la densitat dels fluids. Un cas particular és de l'aigua de 0 a 4°C on el comportament és anòmal.

Considerem una barra de longitud  $l_0$ , si augmenta la temperatura es produeix un augment lineal de la longitud de la barra



$$\Delta l = \alpha l_0 \Delta T$$



## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica



$\alpha$  és el coeficient de dilatació lineal, la seves unitats són  $K^{-1}$  o  $^{\circ}C^{-1}$ . Tant amb unes com amb les altres,  $\alpha$  multiplica un increment de temperatura  $\Delta T$  que té el mateix valor utilitzant kèlvins o graus Celsius.

Veiem

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T}$$

El coeficient  $\alpha$  realment no és constant també depèn de la temperatura, per això hem de definir el seu valor per a cada temperatura

$$\alpha(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T} = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT}$$

Per petites variacions de temperatura l'aproximació de considerar  $\alpha = \text{constant}$  és prou correcte. Amb aquesta aproximació podem calcular com ha variat la longitud de la barra:

$$l = l_0 + \Delta l = l_0 + \alpha l_0 \Delta T = l_0(1 + \alpha \Delta T)$$

$$l = l_0(1 + \alpha \Delta T)$$

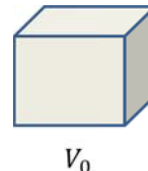
$\alpha$  és el coeficient de dilatació lineal A la taula següent es mostra el valor del coeficient de dilatació lineal per alguns materials:

Material	$\alpha$ [ $\times 10^{-5} (^{\circ}C)^{-1}$ ]
Alumi	2.4
Llautó	2.0
Coure	1.7
Vidre	0.4 - 0.9
Acer	1.2
quars (fos)	0.04

Si considerem un objecte de volum  $V_0$  un augment de temperatura produeix

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T$$

$\beta = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T}$  és el coeficient de dilatació volumètric o de dilatació cúbica.



De forma més rigorosa, atès que  $\beta$  realment no és constant utilitzarem

$$\beta(T) = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Hem utilitzat una derivada parcial atès que el volum també varia si la pressió no es manté constant, tal com vam veure en el tema de Propietats dels materials.

Considerant com bona aproximació  $\beta$  constant el volum de l'objecte obeeirà:

$$V = V_0 + \Delta V = V_0 + \beta V_0 \Delta T = V_0(1 + \beta \Delta T)$$

$$V = V_0(1 + \beta \Delta T)$$

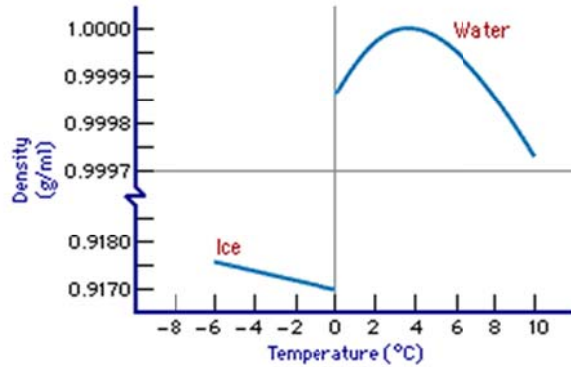
Es pot comprovar que

$$\beta = 3 \alpha$$

D'aquesta manera si coneixem el coeficient de dilatació lineal (fàcil de mesurar utilitzant una barra) coneixem també el coeficient de dilatació volumètric.



Un cas molt especial és l'aigua, tal com vam mostrar quan vam començar a parlar de densitat en el tema de mecànica de fluids la densitat de l'aigua té un comportament anòmal:



$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T$$

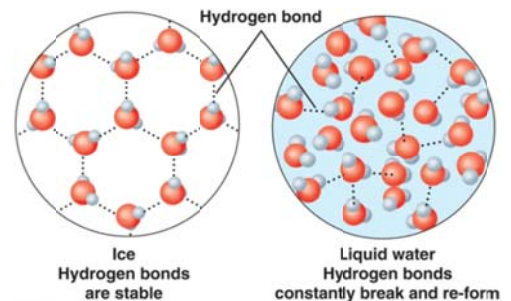
Mirant la gràfica anterior, recordant que si augmenta la densitat és perquè disminueix el volum ocupat i  $\beta(T) = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ , podem veure que en el cas de l'aigua

$$\beta < 0 \text{ de } 0 \text{ a } 3.98^\circ\text{C}$$

I

$$\beta > 0 \text{ per } T > 3.98^\circ\text{C}$$

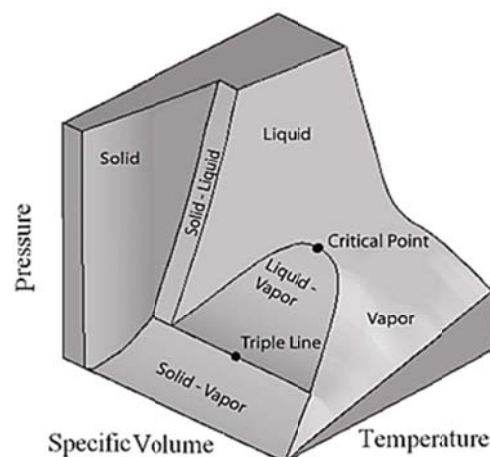
Aquest comportament sorprenent el podem entendre intuïtivament si pensem en la naturalesa polar de la molècula d'aigua. Quan l'agitació tèrmica no és molt important les molècules tendeixen a ordenar la seva configuració augmentant l'espai buit, tal com s'indica esquemàticament a la figura. Quan estudiem els fenòmens de transport de calor entendrem la importància biològica d'aquest tipus de comportament.





*Propietats de les substàncies pures. Calor latent i calor sensible*

Una substància pura la podem trobar en la fase sòlida, en fase líquida o en fase vapor. Un dels factors fonamentals per conèixer en quina fase ens trobarem és la temperatura, un altre és la pressió, i un tercer l'energia bescanviada en forma de calor. A la figura es mostra en un diagrama 3D el diagrama de fases d'una substància pura corrent, on la fase depèn de la temperatura, la pressió i el volum específic. Es un diagrama difícil d'entendre, per comprendre'l és molt útil fer projeccions en dues dimensions.



- Projecció pressió-volum específic

Començarem analitzant la projecció pressió-volum específic.

**Exemple 17.** Per facilitar la comprensió de la representació pressió-volum específic anem a analitzar un cas senzill. Considerem un recipient tancat on inicialment tenim 1 m<sup>3</sup> de vapor d'aigua a 200°C a pressió atmosfèrica. Per estudiar el seu comportament, de forma aproximada, podem considerar que es comporta com un gas ideal:

$$PV = nRT$$

Anem augmentant la pressió del sistema, per fer-ho anem disminuint el volum, però ho fem de forma que es manté la temperatura constant.

Ompliu la taula següent. Dibuixeu una gràfica Pressió-volum específic per mostrar l'evolució del sistema.

Pressió (Pa)	Volum (m <sup>3</sup> )	Volum específic (m <sup>3</sup> /kg)
101300	1	
111430		
121560		
131690		
141820		
151950		

**Resolució:** Per calcular el volum, atès que  $nRT = ct$  llavors

$$PV = ct$$

$$P_i V_i = P_f V_f$$

$$V_f = \frac{P_i}{P_f} V_i$$

Utilitzant els valors de la pressió i el volum inicial, substituint els valors de la pressió final pels de la taula podem trobar els volums que ens cal.

Per trobar el volum específic hem de trobar quina massa de vapor estem considerant i dividir cada un dels volums del sistema per aquest valor:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

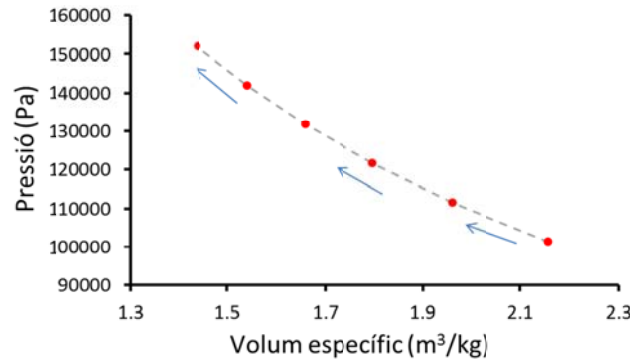


$$m = n M = \frac{PV}{RT} M = \frac{101300 \text{ Pa } 1 \text{ m}^3}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} 473.15 \text{ K}} 18.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0.463 \text{ kg}$$

$$v = \frac{V}{m}$$

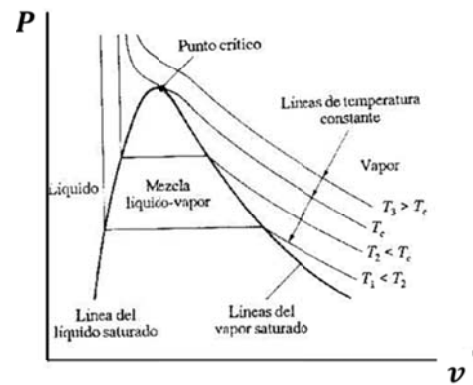
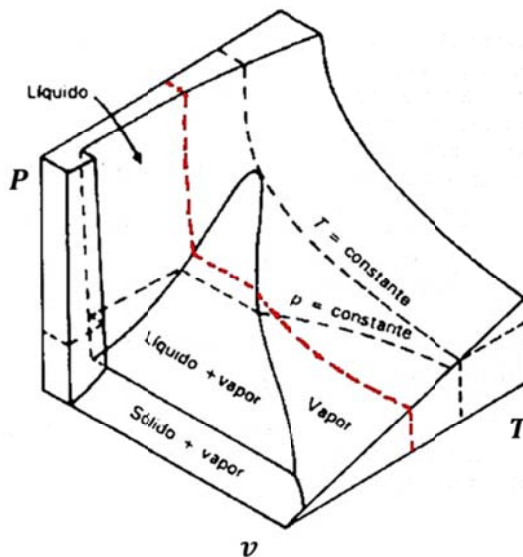
Els resultats finals són:

Pressió (Pa)	Volum (m³)	Volum específic (m³/kg)
101300	1	2.16
111430	0.909	1.96
121560	0.833	1.80
131690	0.769	1.66
141820	0.714	1.54
151950	0.667	1.44



La corba que hem obtingut atès que representa un procés a temperatura constant es coneix com *isoterma*.

Considerem un pla que talla la nostra figura en 3 dimensions per un pla  $P - v$ , la figura de la dreta mostra el que s'obté. Hi ha afegides diferents corbes corresponents a processos a temperatura constant, isoterms.



A la gràfica en dues dimensions es mostren tres regions de l'espai de fases: fase líquida, fase vapor i zona de coexistència de les fases líquida i vapor. Podem veure que les línies isoterms en la fase vapor tenen un pendent molt inferior al pendent de la fase líquida. Les isoterms de la fase vapor les trobaríem de forma semblant a com hem resolt l'exemple 17. A la fase líquida les isoterms tenen un fort pendent atès que els líquids són molt poc compressibles.

## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica

La representació pressió-volum específic va ser obtinguda per primer cop en experiments realitzats amb diòxid de carboni per Thomas Andrews el 1863. Per això aquesta representació es coneix com **Diagrama d'Andrews**, i la corba d'equilibri líquid-vapor com **campana d'Andrews**.

Per entendre la corba analitzarem el diagrama de l'aigua. La campana que determina les condicions d'equilibri líquid-vapor presenta dos punts importants. El punt C, *punt crític* i el punt T, *punt triple*. El punt crític és el màxim valor de la corba, per sobre d'ell no hi ha canvi de fase (647 K, 22.064 MPa), és a dir si fem processos per sobre del punt crític passarem de vapor a líquid canviant de forma continua les propietats de l'aigua, sense que en cap moment hi hagi un canvi bruscat de les propietats (canvi de fase). El punt T correspon a les condicions on trobem les tres fases (sòlid, líquid i vapor) en equilibri (273,16 kèlvins (0,01 °C) i a una pressió de 611,73 Pa).

Considerem que tenim una determinada quantitat de vapor d'aigua a temperatura  $T_1$  en un recipient tancat (A).

Comprimim el sistema reduint el volum i alhora augmentem la pressió de forma que es mantingui la temperatura constant.

$$PV = nRT$$

És a dir mantenim el producte  $PV$  constant, fins arribar al punt B. Seguim un procés isoterm, gràficament seguim una corba isoterma.

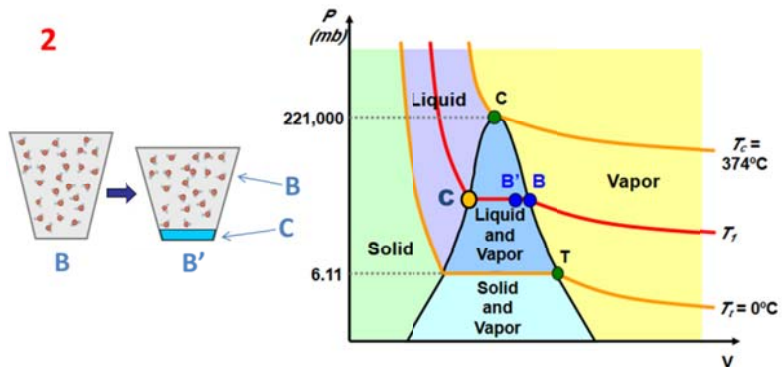
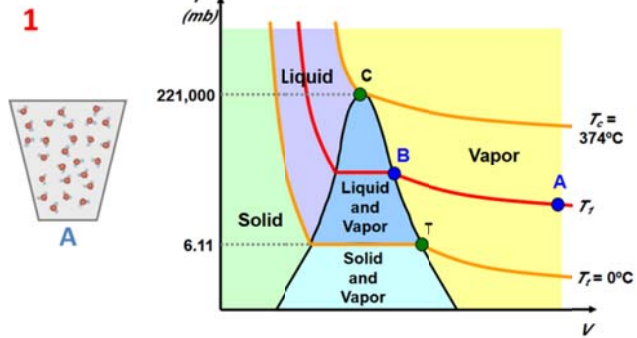
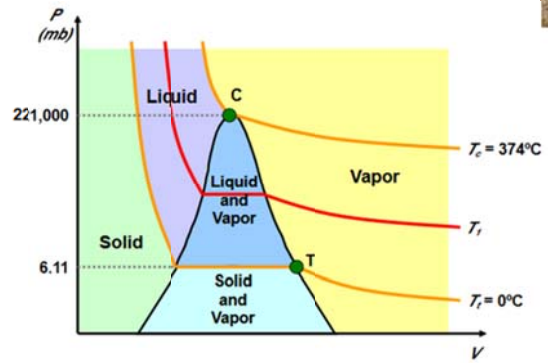
Seguim comprimim el sistema observem que una part del vapor s'ha convertit en aigua. Una part del sistema es troba en el punt C, mentre que la part que segueix sent vapor es troba en el punt B. Si sumem els volums de l'aigua líquida i del vapor i dividim per la massa total trobem el volum específic corresponent al punt B'.

Anomenant  $m_v$  a la massa de vapor i  $m_l$  a la massa d'aigua líquida, veiem que la **fracció de vapor**  $x$  és

$$x = \frac{m_v}{m_v + m_l}$$

La fracció de massa de vapor també s'anomena títol de vapor. Llavors la posició del punt B' sobre l'eix d'ordenades és:

$$v_{B'} = x v(B) + (1 - x) v(C)$$

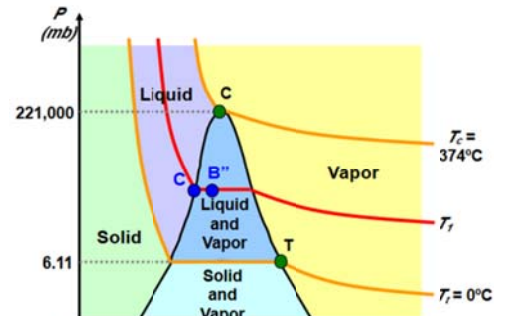
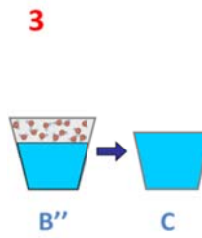




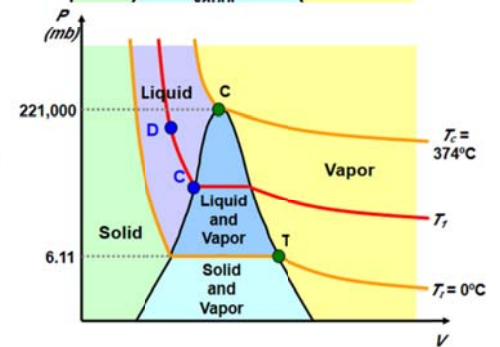
Seguim comprimint a temperatura constant, observem que durant aquest procés la pressió és manté constant.

Quan estem a prop del punt **C** la major part del fluid ja és aigua líquida (**B''**).

En el punt **C** ja tot el fluid es troba en la fase líquida.

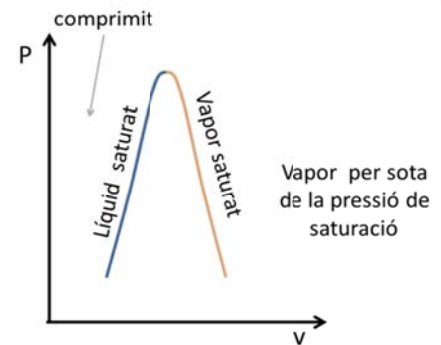


Finalment, si seguim comprimint l'aigua líquida tenim aigua comprimida (**D**).



Ara ja estem en condicions d'entendre bé que representa la corba de la campana d'Andrews. La corba de la campana té dues parts, en un costat tenim vapor, a la màxima pressió possible. Si seguim comprimint enlloc d'augmentar la pressió s'inicia el canvi de fase. Diem que aquesta part de la corba correspon al que denominem vapor saturat, tenim doncs la pressió de vapor de saturació i el volum específic de saturació.

A l'altre costat tenim líquid a la mínima pressió possible, si augmentem el volum apareix vapor. Anomenem als punts d'aquesta part pressió de líquid saturat i volum específic del líquid saturat.

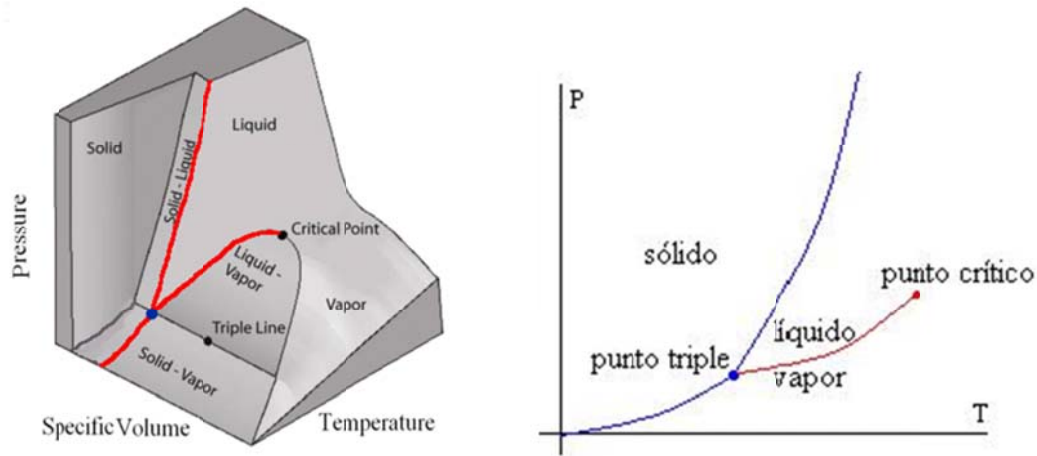






- Projectió pressió-temperatura

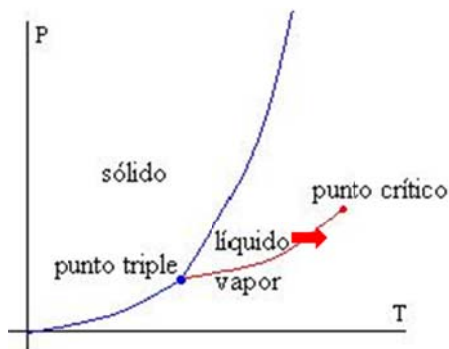
Si fem un tall en el pla pressió-temperatura en el diagrama corresponent a una substància pura corrent trobarem:



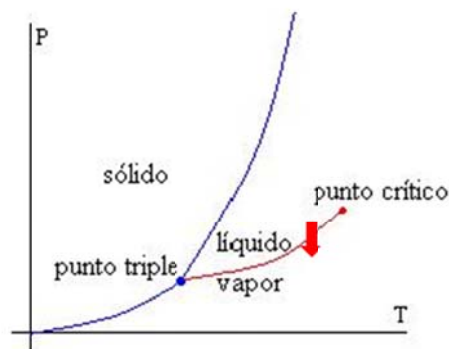
En la projecció P-T es mostren tres regions (sòlid, líquid, vapor). Es mostren també les condicions P-T on coexisteixen dues fases (o el punt triple on coexisteixen les tres fases) i el punt crític.

Aquest diagrama ens permet explicar com podem canviar de fase seguint diferents procediments.

### Ebullició



### Cavitació



Si anem augmentant la temperatura a pressió constant a un líquid, proporcionant calor al sistema, en arribar a la corba d'equilibri s'inicia el canvi de fase. En aquest cas esdevé l'ebullició. En l'ebullició normalment observarem l'aparició de bombolles de vapor. Donada una pressió la temperatura d'ebullició queda determinada. Si observeu la gràfica podeu constatar que en disminuir la pressió disminueix la temperatura d'ebullició.

Un altre procediment per realitzar el canvi de fase és reduir progressivament la pressió, quan arribem a la corba d'equilibri líquid-vapor també s'inicia el canvi de fase, en aquests cas parlem de cavitació. En la cavitació també apareixen bombolles de vapor. Si disminuïm suficientment la pressió podem tenir cavitació a diferents temperatures.

Des d'un punt de vista de la biologia l'ebullició no és un fenomen important, si que ho és en enginyeria. En canvi la cavitació ens pot aparèixer i causar problemes en diferents circumstàncies. Un exemple és l'ascens de la saba pels arbres, l'ascens es produeix per la disminució de pressió causada per l'evapotranspiració que esdevé a les fulles. Si aquesta

## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica



disminució és suficientment important es pot produir fenòmens de cavitació al xilema, en el cas de que apareguin gotes de vapor dins de la columna d'aigua no podrem seguir estirant de la columna d'aigua. En la columna d'aigua les molècules estiren unes de les altres gràcies a les forces de cohesió associades a la naturalesa polar de l'aigua. En el moment que una bombolla de vapor apareix es trenca la columna i no podem seguir pujant l'aigua.

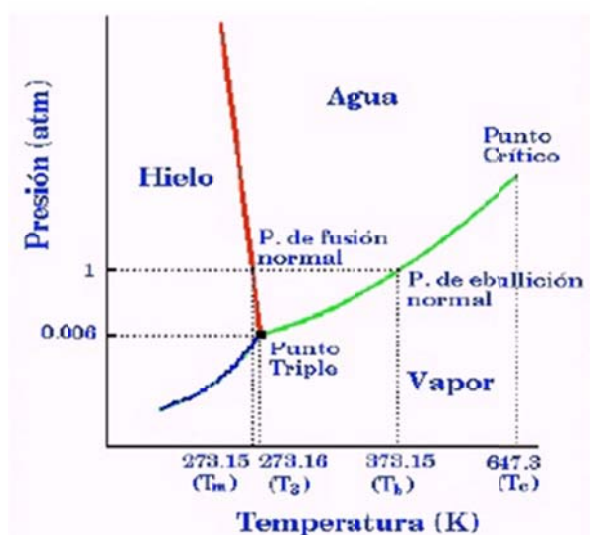
Aquest fenomen també causa problemes des de la perspectiva d'enginyeria.

Els canvis de fase també els podem realitzar al revés, de vapor a líquid, extraient calor (condensació) o augmentant la pressió.

#### Aigua

En el cas de l'aigua el pendent de la corba gel-aigua líquida, a diferència de la major part de substàncies pures, és negatiu. A la gràfica podeu observar que la corba d'equilibri gel-aigua (vermell) té pendent negatiu.

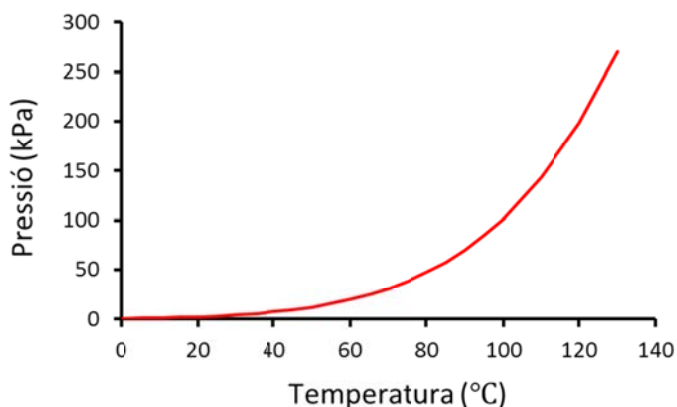
DIAGRAMA DE FASES DEL AGUA



#### Corba Pressió-temperatura aigua líquida-vapor d'aigua

A la taula i a la gràfica es mostra una part de la corba d'equilibri P-T corresponent a l'aigua.

T(°C)	P(kPa)	T(°C)	P(kPa)
0	0.6113	60	19.940
5	0.872	65	25.030
10	1.228	70	31.190
15	1.7051	75	38.580
20	2.339	80	47.390
25	3.169	85	57.830
30	4.246	90	70.140
35	5.628	95	84.550
40	7.384	100	101.330
45	9.593	110	143.270
50	12.350	120	198.530
55	15.760	130	270.100

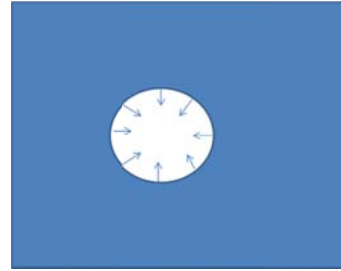




Utilitzarem aquesta taula i aquesta gràfica per poder resoldre problemes i per poder discutir els exemples que tenim a continuació.

**Exemple 18. Ebullició**

Podem entendre com es produeix l'ebullició de forma intuïtiva. Si observeu a casa com entra en ebullició l'aigua en una olla veureu com comencen a aparèixer bombolles a la superfície inferior de l'olla. La superfície de l'olla realment no és llisa, tindrà certes imperfeccions on podem trobar aire. Aquestes petites bombolles d'aire sempre es trobaran saturades de vapor d'aigua, per tant la pressió interior de la bombolla serà com a mínim la pressió de saturació de vapor a la temperatura del sistema. Si la pressió a l'interior de la bombolla és lleugerament superior a la del seu voltant (aproximadament l'atmosfèrica) el volum de la bombolla començarà a créixer. En augmentar el volum més molècules de vapor hi entraran i això provocarà que no disminueixi la pressió, i per tant seguirà creixent. Finalment la bombolla pujarà per efecte del Principi d'Arquímedes. A 100°C la pressió de vapor de saturació coincideix amb la pressió atmosfèrica, per aquesta raó l'ebullició idealment començarà quan assolim aquesta temperatura. D'altra banda així podem entendre perquè la temperatura d'ebullició disminueix si estem dalt d'una muntanya de gran alçada.



Realment l'ebullició macroscòpicament és un fenomen molt complex, perquè la temperatura de l'aigua inicialment disminueix amb l'alçada i si les bombolles no són prou grans es poden reabsorbir, tenim moviment de bombolles dins del fluid provocant comportaments turbulents,...

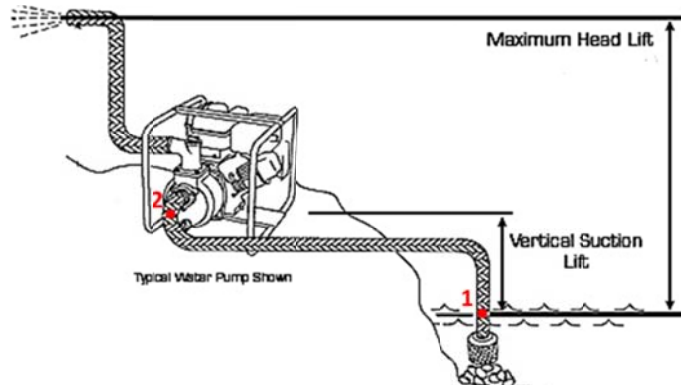
**Exemple 19. Esterilització amb autoclau.**

Els autoclaus són recipients tancats, semblants a una olla a pressió, preparats per treballar amb pressions superior a l'atmosfèrica. Dins de l'autoclau s'hi col·loca aigua i els recipients que es volen esterilitzar. Amb l'autoclau tancat, es proporciona calor fins assolir, normalment, una temperatura de 121°C. A aquesta temperatura la pressió de vapor de saturació és de 204 kPa, corresponent a una pressió manomètrica de 103 kPa. A aquesta temperatura i pressió, durant uns 15-20 min els microorganismes són malmesos. Els autoclaus s'utilitzen per esterilitzar aparells de laboratori o aliments per garantir la seva conservació. En la figura es mostra un autoclau amb les seves especificacions màximes.



Overpressure auto-discharging at 0.145-0.165Mpa  
The highest working temperature: 126°C-129°C

**Exemple 20.** Una bomba d'aspiració fa pujar l'aigua per una canonada provocant una disminució de la pressió. En l'esquema la pressió manomètrica del punt és aproximadament zero, i per això per fer pujar l'aigua la pressió del punt 2 ha de ser negativa.



Si la temperatura de l'aigua és de 20°C, quina pot ser la pressió més baixa que podem tenir en el punt 2 sense que es produeixi cavitació? Quina és l'alçada màxima de succió?

## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica



**Resolució:** La pressió de saturació a 20°C és de 2.339 kPa. Aquesta pressió absoluta correspon a una pressió manomètrica de

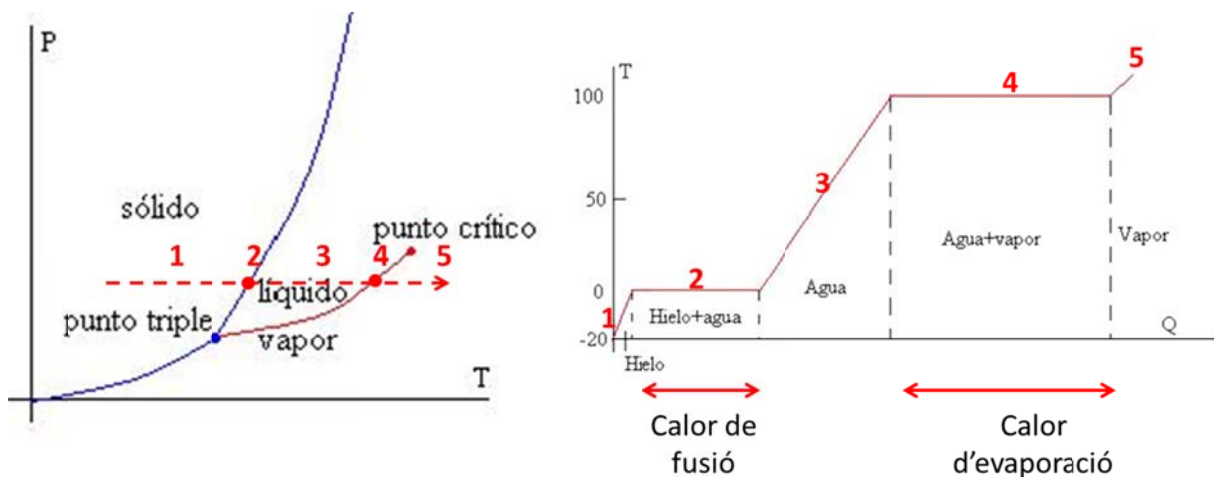
$$P = 2.339 \text{ kPa} - 101.330 \text{ kPa} = -98.991 \text{ kPa}$$

Si la pressió assoleix aquest valor es produirà cavitació. Podem calcular quina alçada de columna d'aigua es pot mantenir amb aquesta pressió:

$$P_1 = P_2 + \rho gh$$
$$h = \frac{P_1 - P_2}{\rho g} = \frac{(0 - (-98.991)) \cdot 10^3 \text{ Pa}}{10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} = 10.0 \text{ m}$$

Amb una bomba d'aspiració tan sols podem fer pujar aigua una alçada de 10 m. Les bombes funcionen molt millor empenyent que aspirant. Si tenim pous profunds ens caldrà col·locar la bomba a menys de 10 m de la superfície del líquid.

**Exemple 21.** Considerem una massa de gel a una temperatura inferior a zero graus Celsius, a pressió atmosfèrica. Anem proporcionant calor a ritme constant ( $\dot{Q}$ ). A les figures següents es mostra el procés. Atenció: la segona figura és tan sols un esquema, les longituds i pendents no són proporcionals als valors reals.



Inicialment tenim gel a una temperatura baixa, en proporcionar calor inicialment va augmentant la temperatura del gel (1), ens cal considerar la calor específica del gel ( $c_{gel}$ ). En arribar a les condicions del canvi de fase sòlid-líquid, la calor s'inverteix en produir el canvi de fase (2). La calor necessària per provocar el canvi de fase d'una unitat de massa s'anomena calor de latència de fusió ( $L_{fusió}$ ). Durant el procés de canvi de fusió la temperatura es manté constant, si el procés es realitza a pressió atmosfèrica aquesta és de 0°C. Un cop tot el gel ja es aigua líquida començarà a augmentar la temperatura de l'aigua ( $c_{aigua}$ ), fins arribar a les condicions d'ebullició. Durant el procés d'ebullició, la calor necessària per provocar el canvi de fase d'una unitat de massa s'anomena calor de latència de vaporació ( $L_{vaporació}$ ). Si seguim escalfant el vapor ens caldrà considerar la calor específica del vapor ( $c_{vapor}$ ).

Els valors de les calors específiques varien amb les temperatures, en ordre de magnitud:

$$c_{gel} = 2.114 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \quad c_{aigua} = 4.181 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \quad c_{vapor} = 2.029 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$L_{fusió} = 334 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad L_{vaporació} = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica



Observem que les calors de latència, corresponents als canvis de fase són realment molt grans si les comparem amb les calors necessàries per augmentar la temperatura (calors específiques).

Si inicialment tenim 1 kg de gel a  $-20^{\circ}\text{C}$  quanta calor hem de proporcionar al sistema per obtenir vapor d'aigua a  $110^{\circ}\text{C}$ ?

*Resolució:*

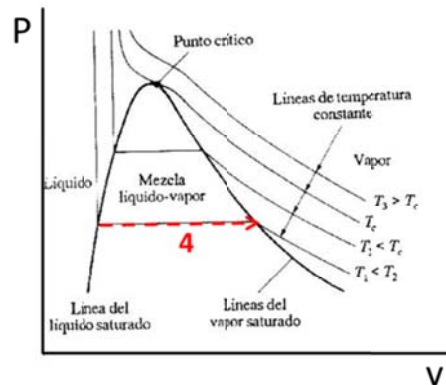
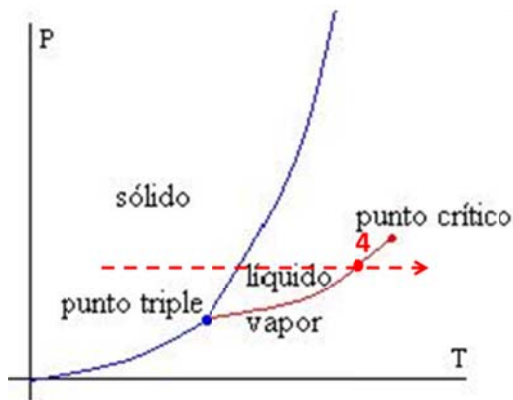
$$Q = c_{\text{gel}} m \Delta T_{\text{gel}} + L_{\text{fusió}} m + c_{\text{aigua}} m \Delta T_{\text{aigua}} + L_{\text{vaporació}} m + c_{\text{vapor}} m \Delta T_{\text{vapor}}$$

$$Q = 2.114 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 1 \text{ kg } 20 \text{ K} + 334 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} 1 \text{ kg} + 4.181 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 1 \text{ kg } 100 \text{ K} + 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} 1 \text{ kg} + 2.029 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} 1 \text{ kg } 10 \text{ K}$$

$$Q = 42.28 \text{ kJ} + 334 \text{ kJ} + 418.1 \text{ kJ} + 2257 \text{ kJ} + 20.9 \text{ kJ} = 3072.28 \text{ kJ}$$

Es constata com necessitem pràcticament la mateixa quantitat de calor per fondre el gel que per escalfar l'aigua de 0 a  $100^{\circ}\text{C}$ . Veiem també que el terme veritablement important és el corresponent a la calor de vaporització.

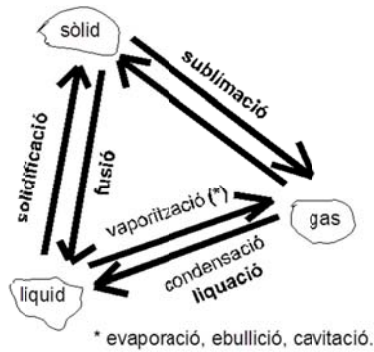
Durant el procés de vaporització, el que és tan sols un punt sobre la projecció P-T és una línia sobre la gràfica P-v.



*Qüestions de vocabulari...*

**Calor sensible:** calor proporcionat a una substància que provoca un augment de temperatura sense provocar un canvi de fase.

**Calor latent:** calor necessari per provocar un canvi de fase mantenint la temperatura constant.



### *Estats meta-estables.*

Si anem canviant molt lentament, i sense cap tipus de brusquedat, les condicions en que es troba un sistema podem aconseguir passar a unes condicions on ja s'hagués tingut de produir el canvi de fase però sense que s'hagi produït.

Ho podem veure amb un exemple. Imagineu que anem refredant aigua lentament a pressió atmosfèrica, fins estar per sota de  $0^{\circ}\text{C}$ . Podem aconseguir tenir aigua líquida a menys de  $0^{\circ}\text{C}$ , ara bé si donem un petit cop al recipient bruscament s'iniciarà el canvi de fase i la temperatura pujarà fins  $0^{\circ}\text{C}$ .

La possibilitat d'estats meta-estables és de força importància biològica, ens pot servir per entendre com certes plantes poden suportar durant períodes curts de temps temperatures inferiors a la de congelació sense que es produeixin danys en els seus teixits.

Perquè es produeixi l'ebullició és necessària la presència d'aire dissolt en el líquid, si tinguéssim un líquid sense aire podríem assolir temperatures superiors a la temperatura d'ebullició sense assolir ebullició. De forma semblant esdevé en la condensació, un aire net, sense partícules en suspensió, podrà suportar pressions de vapor superiors a la de saturació sense l'aparició de núvols. En aquestes condicions la dispersió artificial de partícules higroscòpiques provocarà ràpidament la condensació i pot arribar a provocar el que coneixem com pluja artificial.

Exemple:

<https://www.youtube.com/watch?v=0JtBZGXd5zo>





L'equació dels gasos ideals per a l'aire i el vapor d'aigua

$$PV = nRT$$

On  $R$  és la constant universal dels gasos. Podem substituir el nombre de mols per

$$n = \frac{m}{M}$$

On  $m$  és la massa i  $M$  el pes molecular del gas.

$$PV = \frac{m}{M} R T$$

Reordenant

$$PV = m \frac{R}{M} T$$

Anomenem  $r = R/M$ , aquesta és una constant diferent per cada gas, ens permet treballar amb l'equació d'estat del gas ideal utilitzant masses enlloc del nombre de mols.

$$PV = m r T$$

### Exemples

Aigua:

$$M_{\text{aigua}} = 18,0157 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 18,0157 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

$$r_{\text{aigua}} = \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}}{18,0157 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} = 461 \frac{\text{J}}{\text{K kg}}$$

Aire sec:

Pes molecular aparent

$$M_{\text{aire}} = 28.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 28,96 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

$$r_{\text{aire}} = \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}}{28,96 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} = 289 \frac{\text{J}}{\text{K kg}}$$

Veiem que:

$$\frac{r_{\text{aire}}}{r_{\text{aigua}}} = 0.622$$



### Humitat

L'aire sec, o simplement aire, és una barreja de composició aproximadament fixa, amb la següent composició expressada en fraccions molars:

#### Gaseous composition of dry air.

Constituent	Chemical symbol	Mole percent
Nitrogen	N <sub>2</sub>	78.084
Oxygen	O <sub>2</sub>	20.947
Argon	Ar	0.934
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	0.0350
Neon	Ne	0.001818
Helium	He	0.000524
Methane	CH <sub>4</sub>	0.00017
Krypton	Kr	0.000114
Hydrogen	H <sub>2</sub>	0.000053
Nitrous oxide	N <sub>2</sub> O	0.000031
Xenon	Xe	0.0000087
Ozone*	O <sub>3</sub>	trace to 0.0008
Carbon monoxide	CO	trace to 0.000025
Sulfur dioxide	SO <sub>2</sub>	trace to 0.00001
Nitrogen dioxide	NO <sub>2</sub>	trace to 0.000002
Ammonia	NH <sub>3</sub>	trace to 0.0000003

\* Low concentrations in troposphere; ozone maximum in the 30- to 40-km regime of the equatorial region.

(Mackenzie, F.T. and J.A. Mackenzie (1995) Our changing planet. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, p 288-307.) (After Warneck, 1988; Anderson, 1989; Wayne, 1991.)

De forma simplificada

$$x_{N_2} = 0.78$$

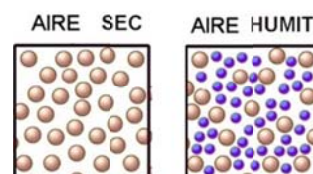
$$x_{O_2} = 0.21$$

L'aire conté també vapor d'aigua en una fracció que oscil·lar entre el 0 i el 4.2 %.

Normalment tractarem l'aire com una barreja d'aire sec i vapor d'aigua. La quantitat de vapor d'aigua en una determinada zona varia degut a l'evaporació, l'evapotranspiració, la condensació, el moviment de l'aire..

La humitat és la quantitat de vapor d'aigua que conté l'aire. És un paràmetre summament important des de la perspectiva dels sistemes vius, tant a nivell individual com pensant en ecosistemes.

La pressió parcial corresponent al vapor d'aigua se l'anomena **pressió de vapor**. En condicions atmosfèriques habituals podem considerar, sense introduir un error important, el vapor d'aigua com un gas ideal.



## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica

*Aclariment: sovint en parlar de la pressió de vapor ens referim directament a la pressió de vapor de saturació. Caldrà entendre que s'està utilitzant en funció del context.*

Es coneix com **humitat específica** a la massa de vapor per unitat de massa d'aire (kg de vapor d'aigua dividit per kg d'aire sec):

$$\omega = \frac{m_v}{m_a}$$

També la podem expressar com:

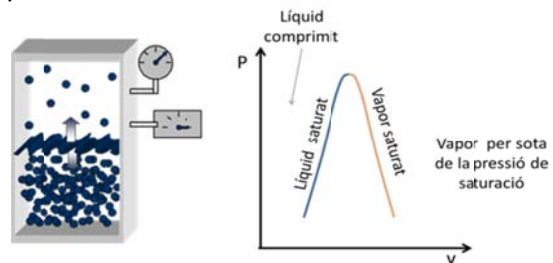
$$\omega = \frac{m_v}{m_a} = \frac{P_v V / r_v T}{P_a V / r_a T} = 0.622 \frac{P_v}{P_a} = \frac{0.622 P_v}{P - P_v}$$

On  $P$  és la pressió total.

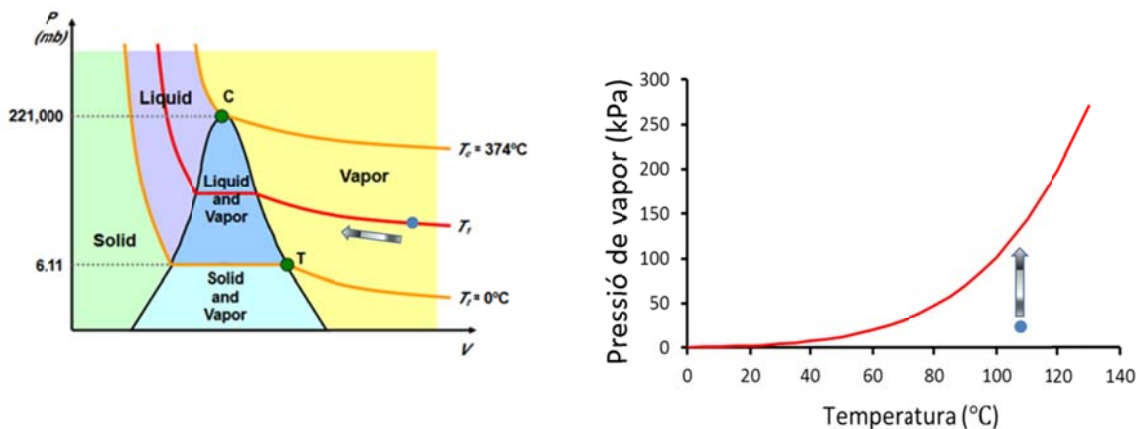
També s'utilitza el concepte d'**humitat absoluta** que és la massa de vapor d'aigua per unitat de volum ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ):

$$e_\omega = \frac{m_v}{V}$$

Considerem un recipient que conté aigua líquida i vapor d'aigua. Si el sistema està en equilibri termodinàmic (no hi ha flux net d'aigua de la fase líquida a la fase vapor, ni a l'inrevés) i representem la pressió del vapor front el volum específic observarem que ens trobem en algun punt sobre la línia de vapor saturat.



En canvi si la quantitat de vapor és inferior el nostre sistema es trobarà en algun punt a la dreta de la corba de vapor saturat (punt blau a la figura). En aquesta situació estem fora de l'equilibri, hi haurà un flux net de molècules d'aigua de la fase líquida a la fase vapor. Si considerem que la temperatura es manté constant, el sistema es mourà per sobre d'una línia isoterma. Fins arribar a la corba de saturació on el sistema haurà arribat a l'equilibri. La velocitat amb que es produeix aquesta evaporació neta depèn de la llunyania a l'estat d'equilibri, si estem molt lluny l'evaporació neta serà molt ràpida, moltes molècules de líquid tendeixen a sortir de la fase líquida i poques molècules de vapor tendeixen a passar a la fase líquida. A mesura que ens acostem a la situació d'equilibri els dos fluxos són més semblats i la velocitat d'evaporació disminueix.



El mateix procés el podem representar sobre la gràfica P-T. En aquest cas una isoterma és una línia vertical.

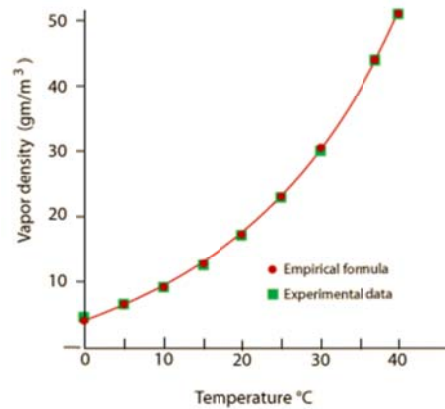




Aquest tipus de representació també el podem trobar canviant l'eix d'ordenades on podem representar per exemple g de vapor per unitat de volum, com es veu a la figura següent. A la figura hi trobareu també una ajust que ens permet calcular en g/m<sup>3</sup> els valors de la corba corresponent al vapor saturat entre 0 i uns 40°C. A la taula següent es mostra el resultat d'aquest ajust:

T (°C)	Humitat (g/m <sup>3</sup> )	T (°C)	Humitat (g/m <sup>3</sup> )
0	5.02	21	18.31
1	5.35	22	19.42
2	5.70	23	20.58
3	6.07	24	21.81
4	6.46	25	23.10
5	6.88	26	24.45
6	7.32	27	25.86
7	7.79	28	27.34
8	8.29	29	28.89
9	8.82	30	30.52
10	9.38	31	32.21
11	9.98	32	33.98
12	10.61	33	35.82
13	11.29	34	37.75
14	12.00	35	39.75
15	12.76	36	41.84
16	13.56	37	44.01
17	14.41	38	46.26
18	15.31	39	48.61
19	16.26	40	51.04
20	17.26	41	53.56

$$VD = 5.018 + .32321 T_C + 8.1847 \times 10^{-3} T_C^2 + 3.1243 \times 10^{-4} T_C^3$$



Des d'un punt de vista biològic, i també des d'un punt de vista tecnològic, el que és veritablement important és la velocitat amb que es produeix l'evaporació. Per tant el que és transcendent és la distància a l'estat d'equilibri. Això és pot avaluar utilitzant la **humitat relativa** que és el quocient entre la massa de vapor que conté l'aire  $m_v$  i la que contindria si es trobés en les condicions de saturació  $m_{vs}$ :

$$\Phi = \frac{m_v}{m_{vs}} = \frac{P_v V / r_v T}{P_{vs} V / r_v T} = \frac{P_v}{P_{vs}}$$

On  $P_{vs}$  és la pressió de vapor de saturació a la temperatura  $T$ . La humitat relativa varia des de 0 per aire totalment sec fins a 1 per aire saturat de vapor d'aigua.

Sovint quan es parla d'humitat relativa es fa de 0 a 100. Parlem en termes de percentatge.

Si utilitzem les equacions que hem trobat:



$$\omega = \frac{0.622 P_v}{P - P_v}$$

$$\Phi = \frac{P_v}{P_{vs}}$$

Podem operar algebrícamment i trobem:

$$\omega = \frac{0.622 \Phi P_{vs}}{P - \Phi P_{vs}}$$

$$\Phi = \frac{\omega P}{(0.622 + \omega) P_{vs}}$$

**Exemple 22.** En un recipient a 25 °C i 1 atm, tenim una massa d'aire sec de 1 kg, una massa de vapor de 0.01 kg. Sabent que la màxima quantitat de vapor que podem tenir és de 0.02 kg. Determineu la humitat específica i la humitat relativa.

*Resolució:*

$$\omega = 0.01 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg aire sec}}$$

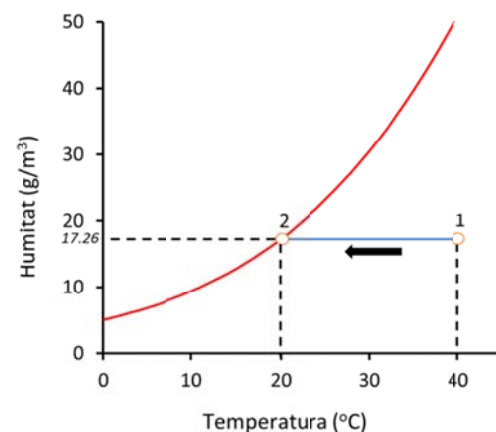
$$\Phi = \frac{0.01 \text{ kg}}{0.02 \text{ kg}} = 0.5$$

Tenim una humitat relativa del 50 %.

**Exemple 23.** Variació de la humitat en refredar un sistema.

Considerem un recipient que es troba a 40°C i conté 17.26 g de vapor d'aigua per metre cúbic. Sotmetem el sistema a un procés de refredament, a quina temperatura començarà a condensar l'aigua? Quines seran les característiques del procés si utilitzem una representació  $P_v$ -T i una representació  $P_v$ -v?

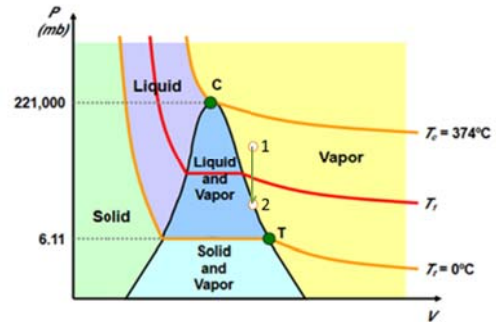
Si representem la humitat sobre la gràfica Humitat-Temperatura observem com inicialment (punt 1) ens trobem allunyats de la corba de pressió de vapor de saturació. Si simplement refredem no estem traient ni afegint vapor d'aigua, per tant la quantitat de vapor d'aigua, o la humitat absoluta es manté constant. El refredament en aquesta gràfica correspondrà a una recta horitzontal que ens portarà fins la corba de saturació (punt 2). Quan hem arribat a aquest punt si seguim extraient calor, enlloc de seguir el procés de refredament s'inicia el canvi de fase, s'inicia la condensació de l'aigua. La temperatura corresponent a aquest punt se l'anomena **punt de rosada o temperatura de rosada**. Si consultem la taula anterior podem veure que la humitat del sistema coincideix amb la humitat de la corba de saturació corresponent a una temperatura de 20 °C. La temperatura de rosada del nostre sistema és doncs 20 °C.





Sobre una gràfica  $P_v$ - $T$  el comportament serà el mateix que hem observat a la figura anterior, una recta horitzontal. La pressió de vapor i la humitat absoluta són proporcionals.

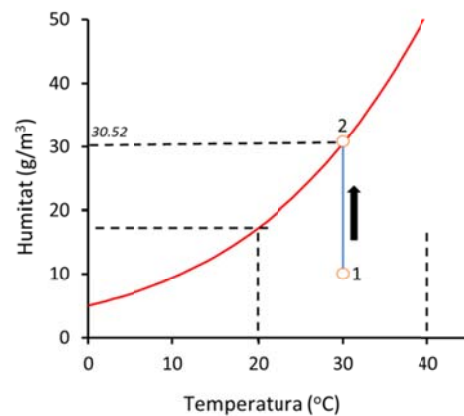
Sobre una gràfica Pressió de vapor-volum específic, el procés serà una recta vertical. El volum específic es manté constant perquè mantenim constant la humitat absoluta i el volum del sistema.



#### Exemple 24. Humidificació

Una habitació a 30 °C té una humitat de 10 g/m<sup>3</sup>. Dins de l'habitació tenim diverses galledes d'aigua de les quals es va evaporant líquid, de forma que la humitat va augmentant progressivament, considerem que la temperatura es manté constant. Quina serà la màxima humitat que podem assolir?

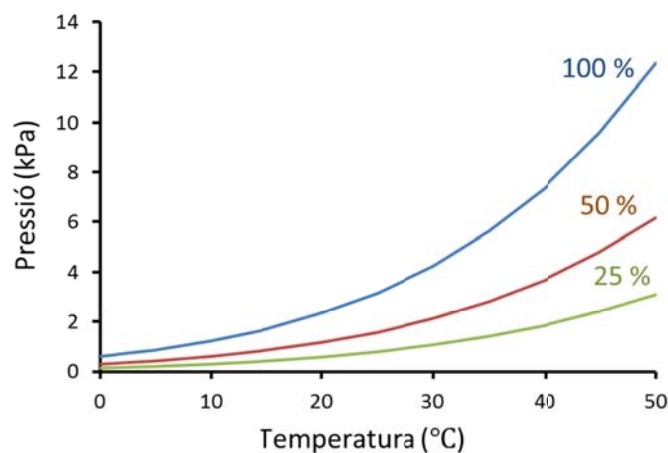
La humitat anirà augmentant, sobre la gràfica seguirem una recta vertical, fins arribar a la corba de saturació. Si mirem la taula comprovem que a 30°C la humitat corresponent a la saturació és 30.52 g/m<sup>3</sup>.



Recordeu com serà aquest procés sobre una gràfica  $P_v$ - $v$ ?

**Exemple 25.** Utilitzant la taula  $P_{vs}$ - $T$ , utilitzant un full de càlcul representeu de 0 a 50°C les corbes corresponents a (a) 100 % d'humitat relativa, (b) 50 % i (c) 25 %.

Resolució:





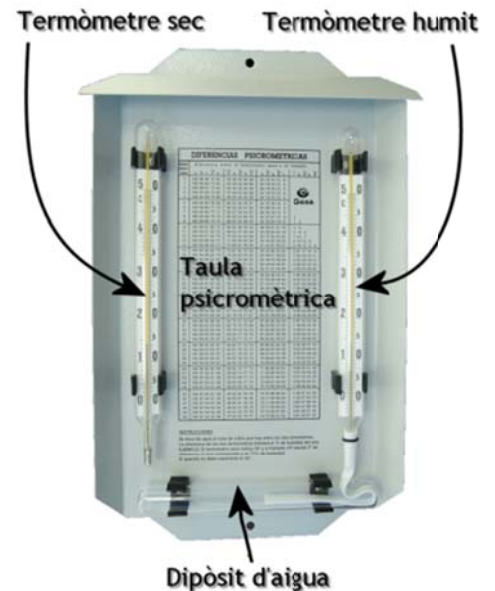
## BIOFÍSICA

### Introducció a la termodinàmica

#### Mesura de la humitat

La mesura de la humitat relativa és molt important des de moltes perspectives: per garantir comoditat en l'ús de l'aire condicionat (control de temperatura i humitat), per garantir la conservació correcta de productes degradables biològicament (llibres, aliments, peces d'art,...), per garantir la sanitat vegetal en hivernacles,....

El sistema clàssic per mesurar la humitat relativa consisteix en mesurar simultàniament la temperatura de dos termòmetres, un d'ells humitejat amb un drap. L'aigua del drap s'evapora, en fer-ho absorbeix calor i provoca que la lectura del termòmetre humit sigui més baixa que la del termòmetre sec. Si la humitat relativa és baixa l'evaporació esdevé més ràpidament i el refredament del termòmetre humit és major. El sistema es troba calibrat de forma que utilitzant la temperatura del termòmetre sec i la diferència de temperatures es pugui determinar la humitat relativa.

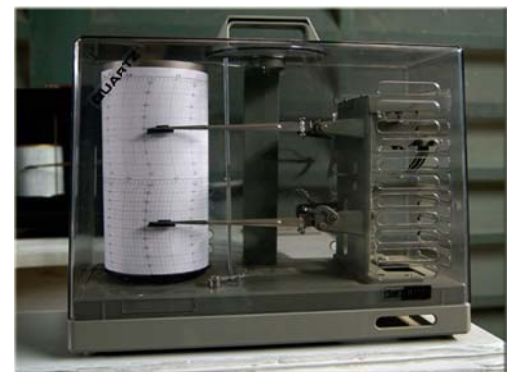


Psicròmetre: Instrument per a mesurar la humitat de l'aire, format per dos termòmetres, un dels quals té el dipòsit sec i l'altre mullat, cobert per una fina pel·lícula d'aigua.

Un sistema alternatiu que ha tingut molta importància és l'higròmetre de cabell. Els cabells humans són especialment sensibles als canvis de la concentració de vapor d'aigua a l'aire que ens envolta. Es contrauen i dilaten en funció del grau d'humitat ambiental. En aquest sentit, està demostrat que els cabells de les dones són els més sensibles als canvis d'humitat i, en especial, els cabells rossos de noia.

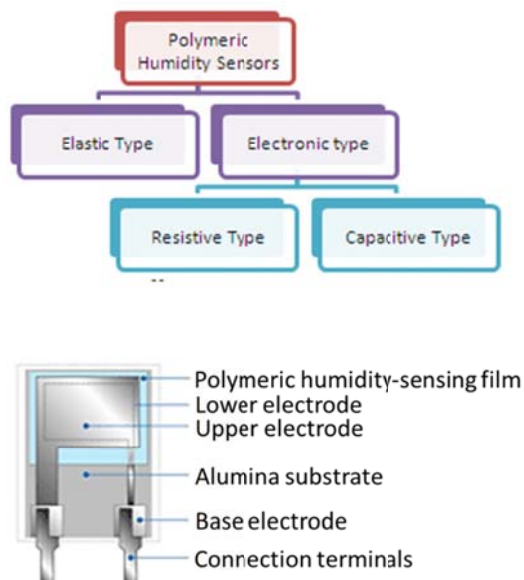


Aquest tipus d'aparells de mesura han estat molt importants històricament. Encara els trobareu en algunes indústries, museus,... Especialment són utilitzats els termohigrògrafs que registren de forma contínua humitat i temperatura. Hi ha també algunes utilitats divertides.





Actualment s'utilitzen sensors electrònics, que permeten una mesura contínua i alhora la gravació de les dades de forma digital. De forma semblant als higròmetres de cabell, els sensors electrònics per mesura humitat utilitzen substàncies, normalment polimèriques (com els cabells!) que absorbeixen el vapor d'aigua i com conseqüència canvien les seves propietats. Per exemple col·locant un polímer sensible a la humitat entre dues plaques conductores tenim una capacitat, en aquest cas la capacitat augmenta amb la quantitat d'aigua absorbida.





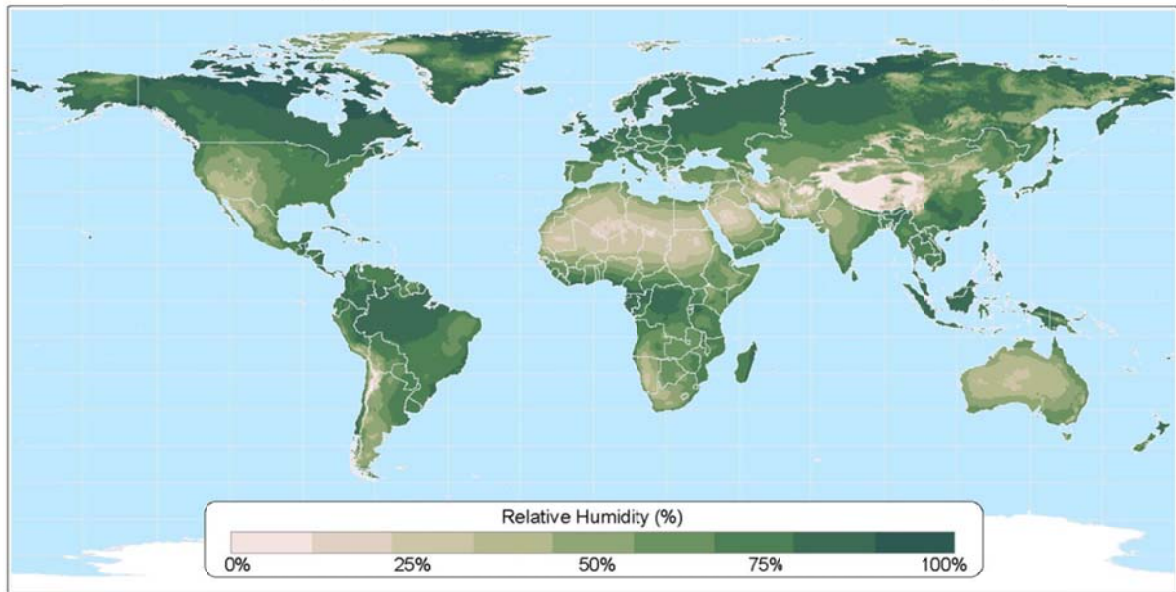
Humitat relativa i efectes quotidians:

0 – 20 %	Molt sec	A Catalunya, difícilment arribem a aquests valors.  Ambient sec, normalment assolellat; bona visibilitat. La roba estesa s'eixuga ràpidament. A vegades ens "passa el corrent" en tocar certs objectes . Si parlem molt, se'ns queda la boca seca.
20 – 50 %	Sec	
50 – 75%	Normal	Humitat normal. Visibilitat regular. El valor mitjà d'humitat a Catalunya és del 65%.
75 – 99 %	Humit	Ambient humit; visibilitat dolenta. Costa molt d'eixugar la roba estesa. El cabell (sobretot si és llarg) se'ns esbull. Algunes persones noten dolor.
100 %	Saturat	El vapor d'aigua es precipita en forma de petites gotes tot formant la rosada o la gebrada, segons la temperatura. Es pot produir boira. Visibilitat pèssima. La roba estesa no s'eixugarà mai.

*Humitat relativa i clima*

La humitat relativa és un dels factors més importants en la determinació de les característiques dels ecosistemes. La humitat relativa és un dels factors més importants en la determinació de la intensitat de l'evapotranspiració. El quocient entre precipitació i evapotranspiració potencial és el que acaba determinant els diferents tipus de clima.

## Average Annual Relative Humidity



Data taken from: CRU 0.5 Degree Dataset (New, et al.)

**Atlas of the Biosphere**  
Center for Sustainability and the Global Environment  
University of Wisconsin - Madison