



Recordeu:

Probabilitat

La probabilitat mesura el grau d'incertesa d'un esdeveniment dintre d'un experiment aleatori. Pren un valor entre 0 i 1. Un 0 correspondrà a un resultat que no obtindrem mai, i un 1 a un resultat que obtindrem sempre.

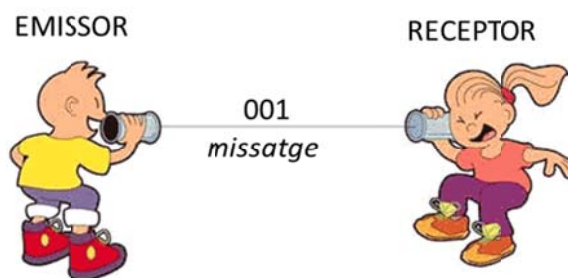
Exemple: La probabilitat d'obtenir un 6 tirant un dau un cop és $\frac{1}{6}$.



Si tenim dos esdeveniments independents la probabilitat amb probabilitat p_1 i p_2 la probabilitat de obtenir els dos és el producte de probabilitats $p_1 \cdot p_2$.

La probabilitat d'aconseguir dos 6 tirant dos cops un dau és $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6}$.

Informació



Actualment la major part d'informació es transmet utilitzant codi binari, és a dir zeros i uns.

Cada dígit, tan un zero com un u, transmet una informació de 1 bit. Bit és la unitat utilitzada per mesurar la informació.

En un missatge tan probable és un zero com un u, per aquesta raó la probabilitat de que ens arribi un zero és $\frac{1}{2}$, i la probabilitat corresponent a un 1 és també $\frac{1}{2}$.

Definirem la funció informació com:

$$I = -\log_2 p$$

La informació d'un missatge és menys logaritme en base 2 de la probabilitat del missatge.

Efectivament si rebem un dígit la informació és:

$$I = -\log_2 \frac{1}{2} = -\log_2 2^{-1} = -(-1) = 1 \text{ bit}$$



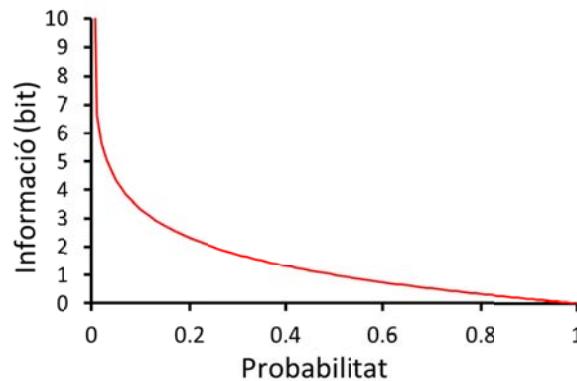
Efectivament, la informació d'un missatge de probabilitat 0.5 és 1 bit.

Bit és la unitat utilitzada per mesurar la informació.

1 Bit és la informació d'un missatge de probabilitat $\frac{1}{2}$.

Propietats de la funció informació

- (1) Havent definit la funció informació com $-\log_2(\text{probabilitat d'un missatge})$ podem comprovar que la informació és una funció matemàtica que decreix en augmentar la probabilitat d'un missatge



- (2) Si tinc dos missatges independents de probabilitat p_1 i p_2 , la probabilitat de que arribin els dos missatges és $p_1 \cdot p_2$. Podem comprovar que la informació rebuda en rebre els dos missatges és la suma de la informació rebuda amb cada missatge $I_{12} = I_1 + I_2$:

$$I_{12} = -\log_2(p_1 \cdot p_2)$$

$$I_1 = -\log_2 p_1$$

$$I_2 = -\log_2 p_2$$

Efectivament

$$I_{12} = I_1 + I_2$$

$$-\log_2(p_1 \cdot p_2) = -\log_2 p_1 - \log_2 p_2$$

Exemple 1. Quina és la probabilitat de qualsevol dels següents missatges: 00, 01, 10, 11?

Analitzem un dels casos, per exemple quina és la probabilitat del missatge 00. Considerem igualment probable rebre un 0 o un 1. La probabilitat de rebre un zero és $\frac{1}{2}$, i la probabilitat de rebre el segon zero és també $\frac{1}{2}$. Per tant la probabilitat de rebre dos zeros és:

$$p(00) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2^2}$$

La informació corresponent és

$$I = -\log_2 \frac{1}{2^2} = -\log_2 2^{-2} = -(-2) = 2 \text{ bit}$$



Aquesta discussió és vàlida per tots els casos. Efectivament la informació corresponent a rebre dos dígit és de dos bits.

La informació també la podem calcular utilitzant logaritmes en base 10 o en base e. Per fer-ho haurem de realitzar el canvi de base del logaritme:

$$I = -\log_2 p = -\frac{1}{\log_b 2} \log_b p$$

Exemple 2. Calculem utilitzant logaritmes en base 10 i logaritmes neperians la informació corresponent al missatge "1010"

La probabilitat corresponent a aquest missatge és

$$p = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2^4}$$

La informació calculada amb logaritmes en base 10

$$I = -\frac{1}{\log_{10} 2} \log_{10} \frac{1}{2^4} = -3.322 \log_{10} 0.0625 = -3.322 \cdot (-1.204) = 4 \text{ bit}$$

La informació calculada utilitzant logaritmes neperians:

$$I = -\frac{1}{\ln 2} \ln \frac{1}{2^4} = -1.443 \ln 0.0625 = -1.443 \cdot (-2.773) = 4 \text{ bit}$$

La informació d'un missatge és doncs:

$$I = -k \log_b p$$

$$\text{On: } k = \frac{1}{\log_b 2}$$

Informació mitjana

Per determinat canal arriben diversos missatges, cada un d'ells amb un nombre de dígit, i per tant cada un d'ells amb una certa probabilitat p_i . A cada missatge li correspon una informació I_i . Volem calcular quina és la informació mitjana (H) del conjunt de missatges.

Exemple 3. Calculeu la mitjana d'aquest conjunt de nombres: 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 2, 2, 2, 2, 2, 3, 3, 3, 4, 4, 5

Els hem de sumar-los tots i dividir el resultat pel nombre de números, hi ha 10 uns, 5 dosos, 3 tresos, 2 quates i 1 cinc, per tant

$$\text{Suma} = 10 \cdot 1 + 5 \cdot 2 + 3 \cdot 3 + 2 \cdot 4 + 5 = 42$$

$$\text{Mitjana} = \frac{42}{21} = 2$$

Una forma alternativa de fer el càlcul és



$$Mitjana = \frac{10}{21} \cdot 1 + \frac{5}{21} \cdot 2 + \frac{3}{21} \cdot 3 + \frac{2}{21} \cdot 4 + \frac{1}{21} \cdot 5 = 2$$

Si anomenem $p_1 = \frac{n_1}{N}$ (nombre de números 1 dividit pel nombre total de números), i al mateix fem amb els altres podem escriure:

$$Mitjana = p_1 \cdot 1 + p_2 \cdot 2 + p_3 \cdot 3 + p_4 \cdot 4 + p_5 \cdot 5 = 2$$

O el que és el mateix

$$Mitjana = \sum_i p_i n_i$$

On n_i són els valors dels números utilitzats.

El mètode utilitzat en aquest exemple és el que ens permetrà calcular la informació mitjana:

$$H = \sum_i p_i I_i = \sum_i p_i (-k \log p_i) = -k \sum_i p_i \log p_i$$

Resum:

Informació d'un missatge:

$$I = -k \log_b p$$

Informació mitjana d'un conjunt de missatges (Entropia de Shannon):

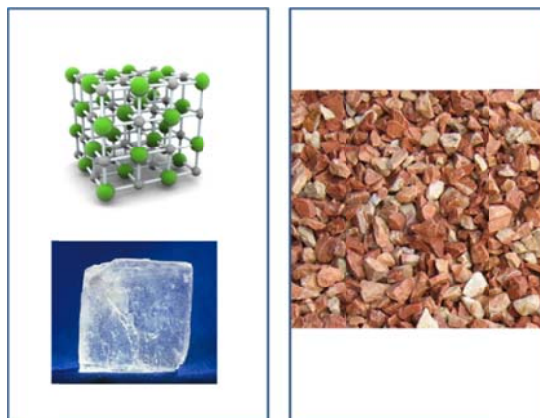
$$H = -k \sum_i p_i \log p_i$$

Aquestes dues expressions formen part de la Teoria de la Informació desenvolupada per Claude Shannon el 1949.



Desordre

Podem relacionar els conceptes "informació" i "desordre"? Considerem un conjunt de molècules formant o bé un cristall o bé un material amorf, quins dels sistemes és més ordenat? El cristall òbviament!





Si volem descriure completament aquests sistemes (posició de cada molècula), en quin dels dos casos necessitarem més informació? Si és cristall fos ideal, en tindrem prou descrivint la cel·la elemental i les dimensions macroscòpiques, en canvi en el material amorf ens caldrà descriure la posició de cada molècula. Per descriure un sistema desordenat necessitarem més informació, veiem doncs que la quantitat d'informació és una mesura del desordre del sistema.

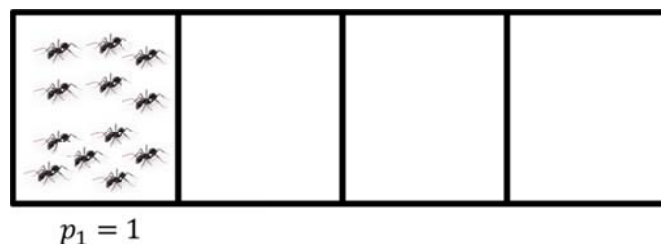


L'entropia física, en la seva interpretació microscòpica, és formalment equivalent al concepte de desordre o al concepte d'informació. Cal dir que per analogia al concepte *Informació mitjana* també se'l coneix amb el nom d'**Entropia de Shannon**.

Exemple 4. Formigues distribuïdes en quatre caixes



Considerem un sistema format per quatre caixes. Inicialment (A) col·loquem 12 formigues a la primera de les caixes.



La freqüència de formigues a les caixes és
 $p_1 = 1 ; p_2 = 0 ; p_3 = 0 ; p_4 = 0$

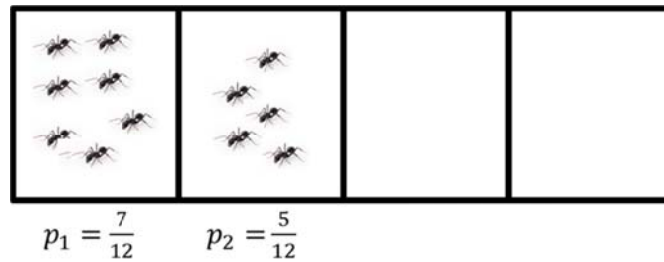
Si amb aquestes freqüències (o probabilitats) utilitzem l'expressió de l'entropia de Shannon:

$$H_A = -k p_1 \log p_1 = 0$$

El resultat és zero atès que $\log 1 = 0$.

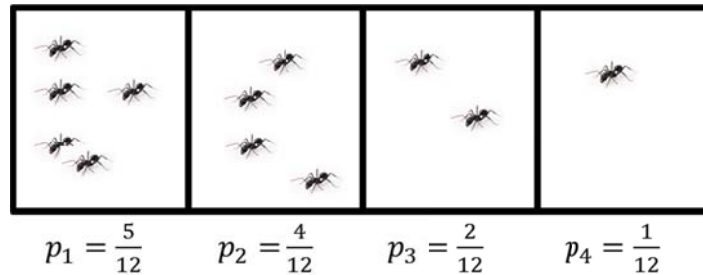


Considerem una segona distribució (B):



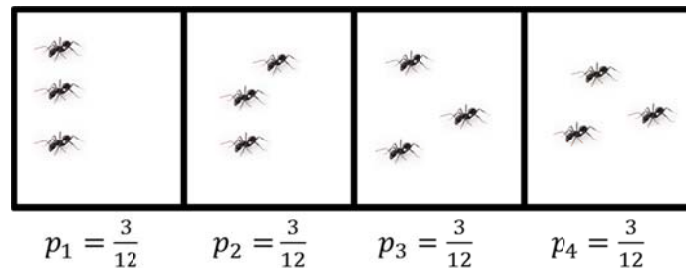
$$H_B = -k (p_1 \log p_1 + p_2 \log p_2) = -\frac{1}{\log 2} \left(\frac{7}{12} \log \frac{7}{12} + \frac{5}{12} \log \frac{5}{12} \right) = 0.980 \text{ bit}$$

Distribució C:



$$H_C = -k \sum_{i=1}^4 p_i \log p_i = 1.784 \text{ bit}$$

Distribució D:



$$H_D = -k \sum_{i=1}^4 p_i \log p_i = 2 \text{ bit}$$

Podem veure que el sistema més ordenat és l'A quan totes les formigues es troben confinades a la mateixa caixa. Els casos B, C i D són progressivament més desordenats. El cas D és el de màxim desordre, les formigues es troben per tot arreu de forma igualment probable. Veiem també com l'entropia de Shannon en el cas A és zero i en els casos B, C i D va creixent. L'exemple, malgrat la seva simplicitat, ens ha de servir per constatar la bondat de l'expressió entropia de Shannon per avaluar el desordre d'un sistema.

BIOFÍSICA

Introducció a la termodinàmica



Diversitat ecològica

Mesurar la diversitat d'un sistema ecològic ha estat també un repte matemàtic. Podem acostar-nos al repte amb un exemple. Considerem dos camps de cereals, en un d'ells hi ha moltes roselles (mala herba) i en l'altre poques. En quin dels dos casos és més alta la diversitat?



En funció de quina definició prenguem per la diversitat els dos camps tenen la mateixa diversitat o diferent diversitat. Podem mesurar diversitat com número d'espècies, en aquest cas serà la mateixa pels dos camps, però certament el número d'espècies és una mesura molt grollera, no té en consideració la importància de cada espècie. En un cas extrem, si en un immens camp de cereals tinc una sola rosella és obvi que la diversitat és pràcticament nul·la. L'ecòleg català *Ramon Margalef* (1919-2004) va proposar avaluar la diversitat d'un ecosistema utilitzant la mateixa expressió de l'entropia de Shannon.

$$H = -k \sum_i p_i \log p_i$$

On p_i és la freqüència corresponent a l'espècie i .

Exemple 5. Considerem dos camps de flors. Comptem el nombre de flors de tres tipus en una mostra d'igual superfície, i els resultats són els següents:

Espècie	Nombre de flors	
	Mostra 1	Mostra 2
Margarida	300	20
Dent de lleó	335	49
Botó d'or	365	931
Total	1000	1000

- (a) Calculeu quants bits de diversitat té cada mostra. (b) A les dues mostres tenim 3 espècies. Discutiïu per què és més alta la diversitat de la mostra 1. (c) Quina seria la distribució de màxima diversitat d'un ecosistema amb tres espècies?

Res.(a) $H_{mostra\ 1} = 1.580\ bit$; $H_{mostra\ 2} = 0.422\ bit$ (b) En la mostra 1 les tres espècies estan quasi igualment representades, en la mostra 2 la presència de margarides i de dents de lleó és molt petita. (c) La distribució de màxima diversitat la tindriem si hi hagués el mateix nombre d'individus de cada una de les espècies ($p_i = \frac{1}{3}$), en aquests cas $H_{màx} = 1.585\ bit$

BIOFÍSICA

Introducció a la termodinàmica



En els sistemes ecològics experimentalment trobem diversos graus de diversitat. A la taula següent es mostren els valors de la diversitat característica de diversos ecosistemes.

DIVERSIDAD DE ALGUNAS COMUNIDADES	
comunidad	bits
fitoplancton costero	1 -2,5
fitoplancton oceánico	3,5-4,5
poblaciones de peces marinos	1 -3,5
comunidades de fondos rocosos	3 -5
fitoplancton de lagos muy fértiles	1 -2,5
fitoplancton de lagos de agua limpia	3 -4,5
invertebrados de arroyos	1 -4
peces de ríos tropicales	1 -3,5
árboles de bosques de la zona templada	1 -2,5
árboles de bosques tropicales	3 -5
aves de terreno descubierto	1,8-3,2
aves de bosques templados	3,5-4,1
aves de bosques tropicales	5 -5,2

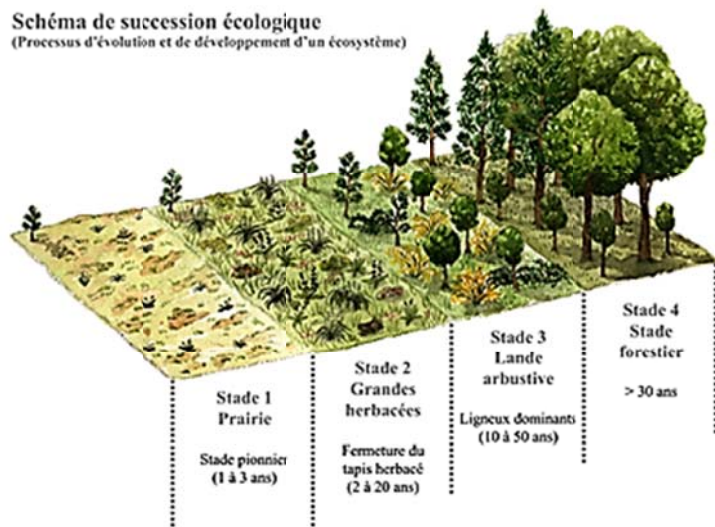
S'observa que la diversitat queda limitada pel flux d'energia i massa (nutrients) que tenim en cada ecosistema. No s'observen ecosistemes amb diversitat superior a 5,5, per això a aquest nombre l'anomenem *nombre màgic de Margalef*.

En ecologia s'utilitzen també altres funcions per mesurar la diversitat, tot i així des de la perspectiva de la física, l'entropia de Shannon probablement és l'expressió més adequada.

En una successió ecològica la diversitat tendeix a créixer, fins assolir un estat estacionari. Si hi ha una pertorbació, com un incendi, la diversitat disminueix sobtadament, per recuperar-se posteriorment. El sistema no necessàriament assolirà el mateix estat estacionari anterior, però si que s'observarà que la diversitat tornar a augmentar.

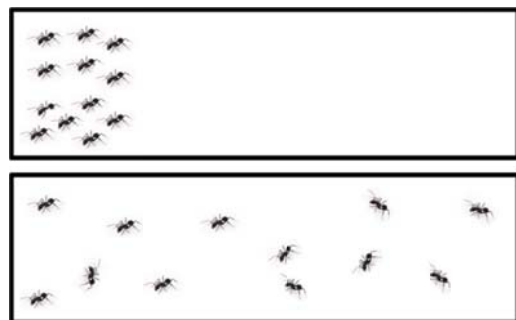
Perquè augmenta la diversitat en una successió ecològica?

Schéma de succession écologique
(Processus d'évolution et de développement d'un écosystème)



Per respondre aquesta qüestió avaluarem prèviament un sistema molt senzill (exemple 6).

Exemple 6. Considerem una caixa rectangular on hem introduït 12 formigues, inicialment totes es troben a la part esquerra de la caixa. Les formigues es mouen aleatòriament, explorant tot el territori. Transcorregut un temps suficient les formigues es trobaran distribuïdes aproximadament de forma uniforme per tota la caixa. Com a conseqüència del seu moviment aleatori augmenta l'entropia de Shannon del sistema. Sabem que el Segon Principi de la Termodinàmica ens afirma que l'entropia de



BIOFÍSICA

Introducció a la termodinàmica



l'univers augmenta, en l'exemple l'entropia (el desordre) del nostre sistema augmenta com a conseqüència del moviment aleatori de les formigues.

Podem interpretar l'augment de la diversitat en un sistema ecològic com un fenomen semblant a l'augment del desordre d'una habitació de joguines amb infants o com el colorant que deixem anar en un recipient amb aigua. Els sistemes de forma "natural" tendeixen a ocupar tots els "estats" possibles. Tot i així en els sistemes naturals, la diversitat es veu limitada pel flux d'energia o d'algun component material (aigua, carboni,...) a través del sistema.

De l'entropia de Shannon a l'entropia de Boltzmann

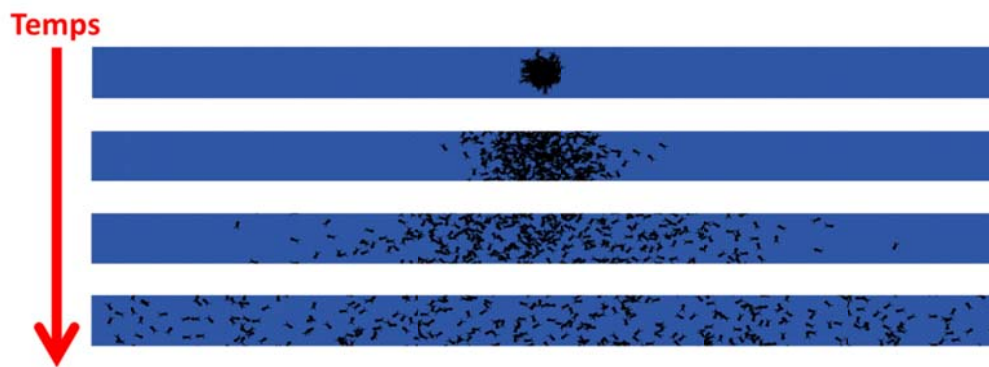
El Segon Principi de la Termodinàmica és una llei molt especial dins de la física. Primer ens hi aproximarem utilitzant un exemple per finalment poder-lo enunciar i discutir.

Hem preparat un programa de simulació que reproduïx el moviment d'unes formigues molt simples. Giren i avancen, però determinem l'angle de gir i la longitud de forma aleatòria. El resultat és un comportament semblant al de les formigues reals.

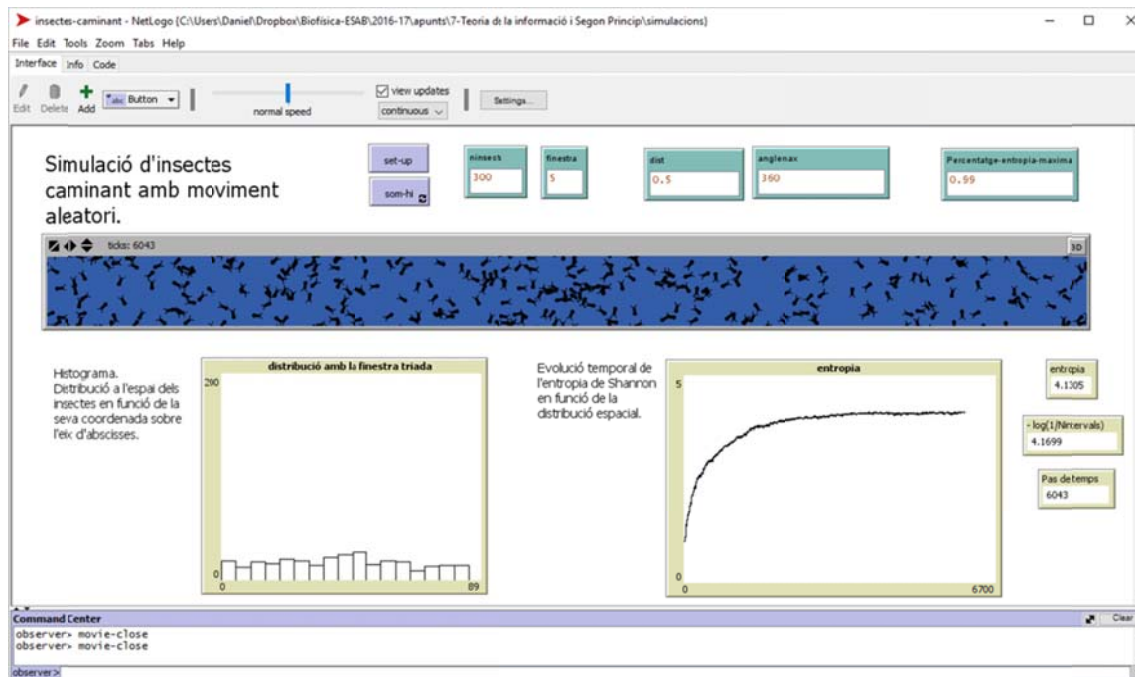


Considerem una caixa rectangular com la de la imatge anterior, on tenim condicions periòdiques de contorn (si la formiga surt per la part de dalt apareix per la part de baix). És un mètode de simular espais sense fronteres, com si realment fos molt més gran.

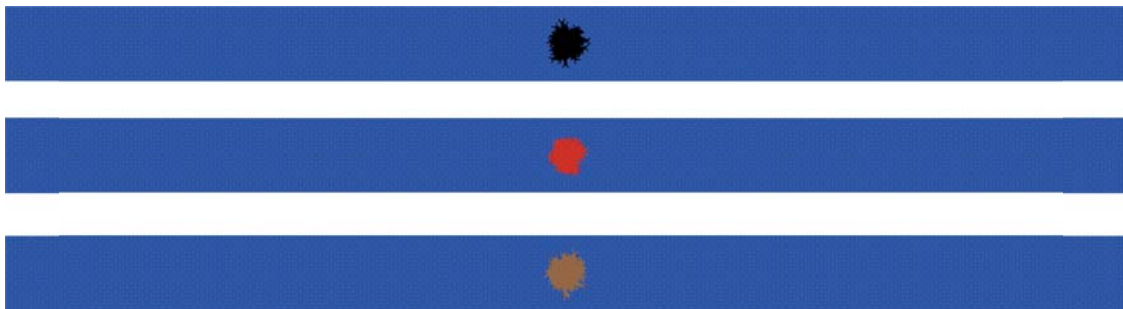
Quan inicialment col·loquem molts individus a la zona central observem com a conseqüència del comportament aleatòria les formigues van ocupant tot el territori possible, fins arribar a una distribució aproximadament uniforme.



Si recordem com mesuràvem l'entropia de Shannon anteriorment, veiem que com conseqüència del moviment aleatori l'entropia del sistema va creixent. En el programa de simulació calculem l'entropia de Shannon utilitzant "caixes", com havíem fet en els exemples anteriors. En la captura de pantalla del programa utilitzat (NetLogo) observem les caixes, la freqüència a cada interval (número de formigues) i l'evolució temporal de l'entropia de Shannon. Observem com l'entropia va augmentant al llarg del temps com conseqüència del moviment aleatori. El sistema tendeix a un progressiu augment de l'entropia de Shannon, a un progressiu augment del desordre. S'assoleix un estat estacionari quan l'entropia és màxima, que en l'exemple correspon a una distribució aproximadament uniforme. Com conseqüència del moviment aleatori podem entendre aquest comportament, en canvi ens semblaria del tot sorprenent que el sistema tendís a ordenar-se.

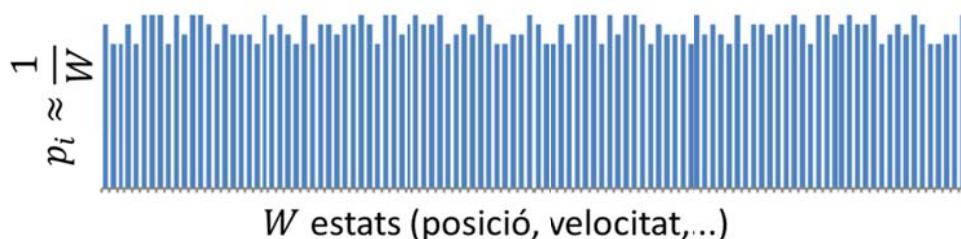


Fins ara hem calculat l'entropia considerant simplement la posició, però podríem fer-ho considerant altres propietats dels nostres individus. Per exemple imaginem un sistema on les formigues poden mutar i canviar de color.



Podem calcular l'entropia associada a la posició però també podríem calcular la diversitat ecològica. Podríem definir unes noves "caixes" que quedarien definides per la posició i el color. D'aquesta manera podem calcular una única entropia de Shannon.

El mateix podríem fer, per exemple considerant molècules d'un gas considerant la seva posició i velocitat.



Si considerem que tots els estats són igualment probables, llavors l'entropia de Shannon

$$H = -k \sum_{i=1}^W p_i \log p_i = -k W \left(\frac{1}{W} \log \frac{1}{W} \right) = -k \log \frac{1}{W} = k \log W$$

BIOFÍSICA

Introducció a la termodinàmica

Aquest és un resultat molt important històricament.

$$H = k \log W$$

$$k = 1,38065 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Constant de Boltzmann



Aquesta expressió va ser deduïda inicialment per en Ludwig Boltzmann, si la constant k no és simplement el canvi de base de logaritmes sinó la constant de Boltzmann, llavors:

$$S = k \log W$$

és l'entropia de Boltzmann, l'entropia física.

De fet hem arribat a la mateixa expressió pensant en el comportament de formigues que es mouen aleatòriament!

Segon Principi de la Termodinàmica

Enunciat de Boltzmann del Segon Principi, en qualsevol procés l'entropia irreversible l'entropia de l'univers augmenta, en un procés reversible es manté igual a zero.

$$\Delta S_{univers} \geq 0$$

El fet de que una llei física estigui enunciat com una desigualtat és una particularitat molt especial. Les lleis físiques indiquen quina relació existeix entre variable, per exemple la llei de la gravitació universal

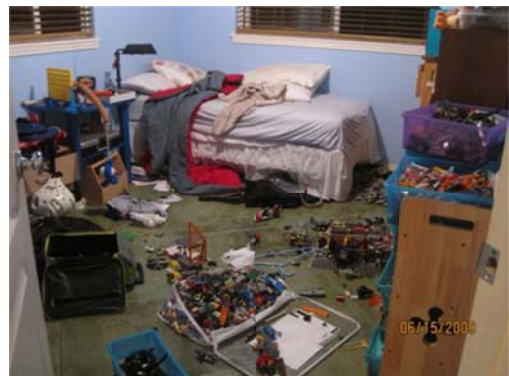
$$\vec{F} = G \frac{M m}{R^2} \frac{\vec{R}}{R}$$

és una igualtat, donades dues masses situades a certa distància sabem quina força realitzen cada una sobre l'altra. En canvi el Segon Principi no ens serveix per calcular, de fet simplement indica que no pot ser... l'univers no es pot ordenar.

Si considerem una habitació d'un nen amb ganes de jugar entenem fàcilment el Segon Principi. El sistema s'ha desordenat. L'experiència ens indica que el sistema es pot tornar a ordenar... contradiu això el segon principi? No!

El sistema es pot tornar a ordenar atès que invertim energia per fer-ho, es pot tornar a ordenar perquè és un sistema obert:

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorn} \geq 0$$



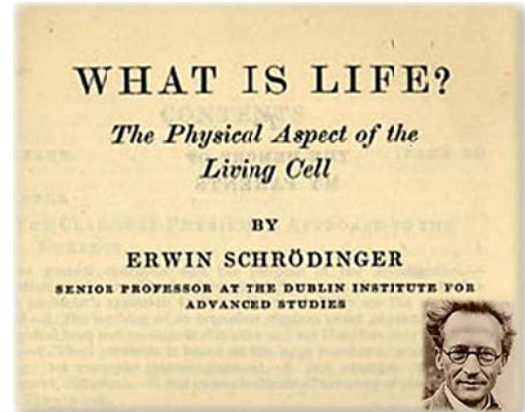
BIOFÍSICA

Introducció a la termodinàmica

L'entropia del sistema pot disminuir (ordenar-se) si augmenta suficientment l'entropia de l'entorn.

Aquesta discussió ens permet entendre com els sistemes vius poden ordenar la matèria per sintetitzar macromolècules, orgànuls, cèl·lules, teixits, individus, ecosistemes.

El que avui ens pot semblar senzill d'entendre va ser motiu d'enceses discussions científiques a principis del segle XX, on hi havia qui defensava que els sers vius no complien el segon principi de la termodinàmica, i així explicaven la generació de sistemes ordenats. La discussió va ser resolta per Erwin Schrödinger en el seu llibre "What is life?" on constatava que els sistemes vius són sistemes oberts que s'ordenen tot desordenant el seu entorn.



El Segon Principi indica la direcció en que avancen els sistemes, per això es parla de la *fletxa del temps*.

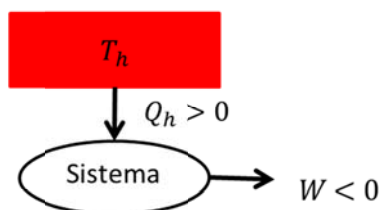
Malgrat que bona part de les lleis de la física són reversibles, l'evolució dels sistemes segueix una determinada direcció determinada per el Segon Principi. Entenem que les formigues es difonen i desordenen, trobaríem irreal el procés al revés.

La història del Segon Principi té una altra interpretació ben diferent, a continuació recordem els enuncisats clàssics:



Enunciat de Kelvin-Planck del Segon Principi de la Termodinàmica

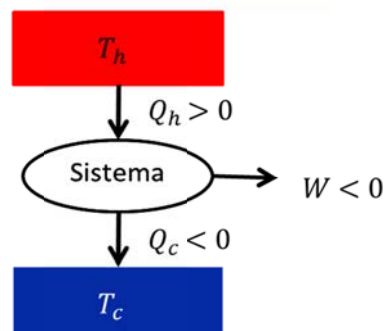
No és possible construir una màquina tèrmica de funcionament cíclic que permeti extreure calor d'una font calenta i realitzar una quantitat equivalent de treball.



NO ÉS POSSIBLE!!!!

No existeix la màquina tèrmica ideal

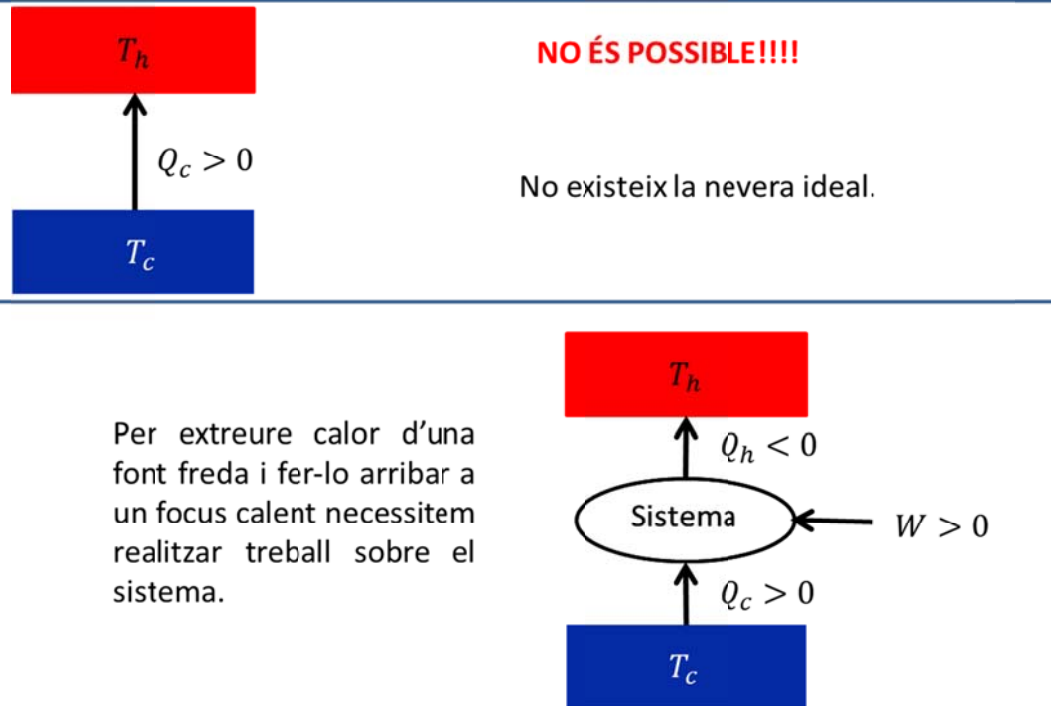
Una màquina tèrmica requereix de la presència de dues fonts tèrmiques a temperatures diferents, una part de l'energia ha de ser dissipada a la font més freda.





Enunciat de Clausius

És impossible construir una màquina tèrmica de funcionament cíclic que només provoqui el pas de calor d'un focus fred a un de calent.

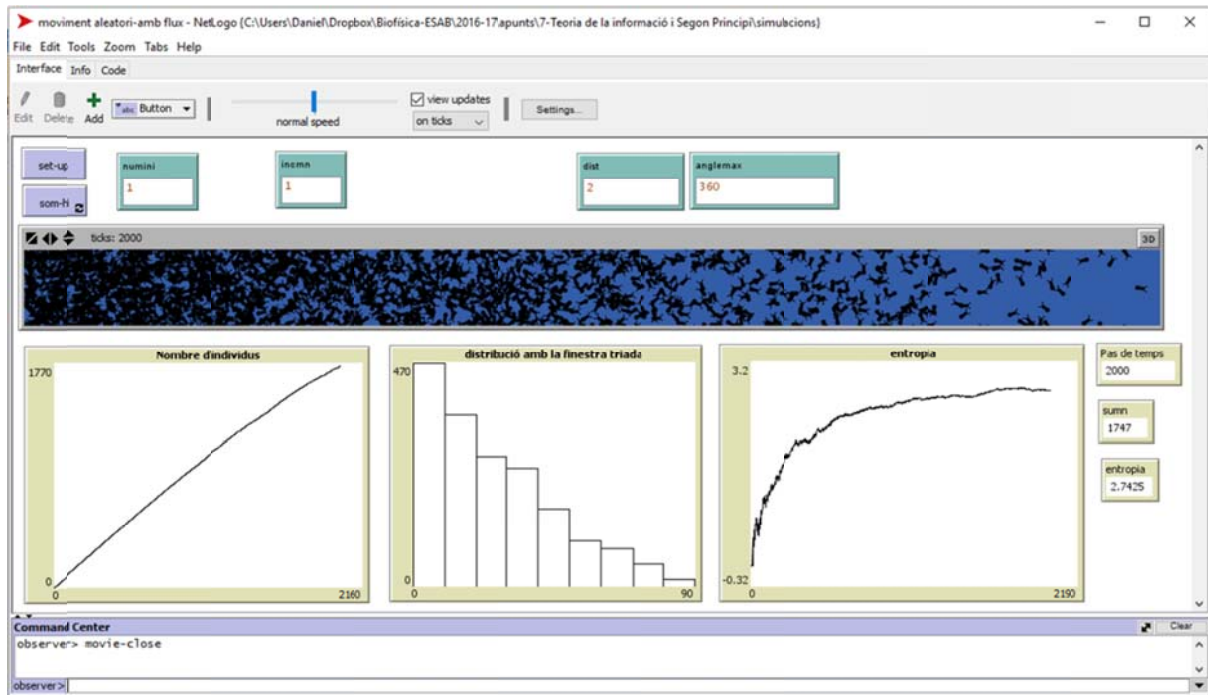


El Segon Principi va néixer inicialment en l'estudi de màquines tèrmiques. La relació entre les dues formes d'enunciar el Segon Principi no és immediata i queda fora dels objectius del nostre curs.

Algunes implicacions del Segon Principi

Tornem a considerar l'exemple de les formigues movent-se aleatòriament. Ara considerarem un sistema on en cada interval de temps entre una formiga per l'esquerra del sistema. Com conseqüència del moviment aleatori, o com conseqüència del Segon Principi s'estableix una difusió de formigues, s'estableix també una variació lineal de la concentració.





El Segon Principi ens permet entendre múltiples fenòmens com la difusió, com el transport de calor per conducció,... Els fenòmens de transport juguen un rol central per entendre el funcionament dels sistemes vius. Sense aquests fenòmens no existiria la vida, per exemple l'oxigen es mou dels alvèols cap als capil·lars pulmonars per difusió.

Sobre la diversitat en biologia

Utilitzant l'expressió de Shannon mesurem la diversitat en bits. En aquest apartat inicialment volem avançar millorar la comprensió quantitativa de la diversitat. Si ens diuen que un objecte té una longitud de 1 m, sabem aproximadament quina és la seva longitud, de forma semblant si ens diuen que un ecosistema té una determinada diversitat en bits cal aprendre a entendre quina és la magnitud d'aquesta diversitat biològica.

Mesurar de forma objectiva i indiscutible la diversitat d'un sistema ecològic és un problema no resolt.

En un sistema ecològic hi ha moltes espècies que ni tan sols observem (microorganismes), i molt difícilment podem quantificar.

Normalment es mesura la diversitat d'espècies o de grups d'espècies fàcilment identificables, tot i així segueix sent un problema a afrontar amb diverses estratègies matemàtiques.

Un altre problema a considerar, la diversitat d'un ecosistema la mesurem a partir d'una mostra obtinguda amb una determinada superfície, si augment el valor de la superfície mesurada augmentarà el nombre d'espècies observades.



Diversitat i espai

En ecologia es parla de diversitat α , diversitat β i diversitat γ .

La diversitat α és la diversitat d'una comunitat local.

La diversitat β avalua la diversitat en augmentar progressivament l'espai considerat (paisatge), s'avalua com canvia la composició de les espècies en un gradient ambiental o geogràfic (heterogeneïtat d'hàbitats).

La diversitat γ avalua la diversitat d'una regió o continent.

Mesura de la diversitat

Per simplificar la nostra perspectiva, pensant únicament en la diversitat α , considerarem tan sols dos índexs per mesurar la diversitat:

S: Riquesa específica (nombre d'espècies). Té interès atès que ens avalua, d'alguna manera, la informació total continguda als DNA de l'ecosistema.

H: Entropia de Shannon, també coneguda com Entropia de Shannon-Weaver (té en consideració el nombre d'individus de cada espècie).

Exemple 6. Per entendre el significat de les unitats utilitzades en l'entropia de Shannon construirem un conjunt d'ecosistemes "patró". Imaginem ecosistemes on les espècies tinguin el mateix nombre d'individus. Considerem per exemple 5 ecosistemes, on hem avaluat 100 individus, amb la següent composició:

	Individus				
Espècie	ecosistema 1	ecosistema 2	ecosistema 3	ecosistema 4	ecosistema 5
1	100	50	33.33	25	20
2	0	50	33.33	25	20
3	0	0	33.33	25	20
4	0	0	0	25	20
5	0	0	0	0	20

La diversitat d'aquest ecosistemes mesurats amb S i H és:

	ECOSISTEMA				
	1	2	3	4	5
Diversitat S	1	2	3	4	5
Diversitat H	0	1	1.58	2	2.32

Per calcular el valor de H:

El nombre d'individus de cada espècie és: $n_i = \frac{100}{S}$, on S és el nombre d'espècies de l'ecosistema.

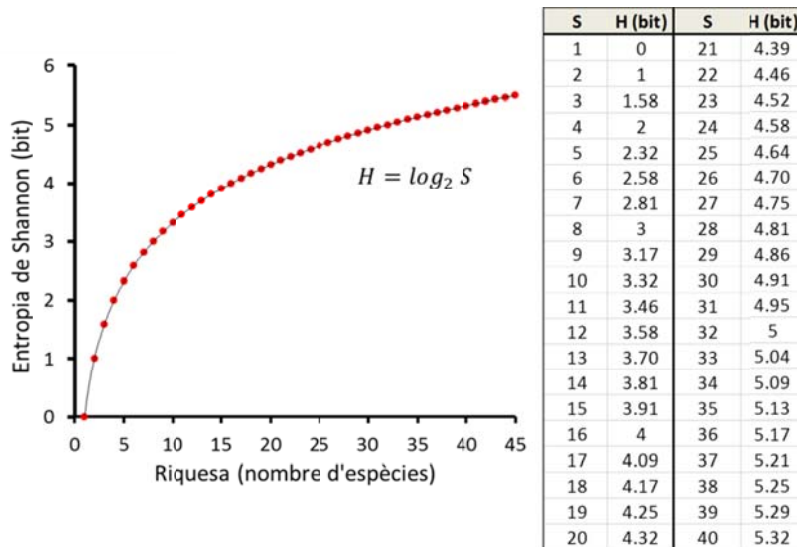
$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{100/S}{100} = \frac{1}{S}$$

$$H = -k \sum_1^S \frac{1}{S} \log \frac{1}{S} = -k S \frac{1}{S} \log \frac{1}{S} = k \log S$$

$$H = k \log S$$



Exemple 7. Si enlloc de considerar 5 ecosistemes en considerem 40 seguint la mateixa estructura (nombre d'individus equiprobable). Quina és la relació entre la riquesa específica i l'entropia de Shannon?



Exemple 8. Considerem un ecosistema on les freqüències de cada espècie són les indicades a la taula. Determineu la riquesa específica i la diversitat amb l'índex de Shannon-Weaver. Discutiu el resultat.

$S = 10$ espècies, $H = 0.52$ bit.

És un ecosistema amb $S=10$, però la seva diversitat mesurada amb l'índex de Shannon-Weaver és inferior a la d'un ecosistema amb únicament dues espècies equiprobables.

Espècie	n_i
1	90
2	9
3	0.9
4	0.09
5	0.009
6	0.0009
7	0.00009
8	0.000009
9	0.0000009
10	0.00000009

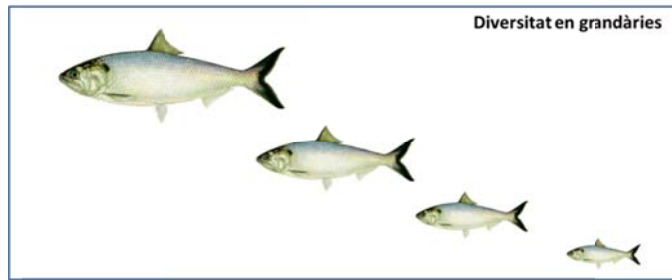
Exemple 9. Sovint es mesura la diversitat d'un grup d'espècies. En l'exemple es mesura la diversitat de rats penats en dos ecosistemes propers.

Cuadro 1. Número de individuos de murciélagos de la subfamilia Stenodermatinae (Chiroptera: Phyllostomidae) registrados en dos comunidades: selva y cultivo de maíz (colectas personales). n_i = número de individuos de la especie i , p_i = abundancia proporcional de la especie i ($p_i = n_i/N$).

Especie	Selva		Cultivo	
	n_i	p_i	n_i	p_i
<i>Artibeus jamaicensis</i> Leach, 1821	84	0.170	48	0.208
<i>Artibeus intermedius</i> Allen, 1897	35	0.071	56	0.244
<i>Artibeus lituratus</i> (Olfers, 1818)	9	0.018	58	0.252
<i>Dermanura phaeotis</i> Miller, 1902	50	0.101	0	0.000
<i>Dermanura tolteca</i> (Saussure, 1860)	4	0.008	1	0.004
<i>Dermanura watsoni</i> (Thomas, 1901)	8	0.016	0	0.000
<i>Chiroderma salvini</i> Dobson, 1878	5	0.010	3	0.013
<i>Centurio senex</i> Gray, 1842	15	0.030	0	0.000
<i>Platyrrhinus helleri</i> (Peters, 1866)	8	0.016	0	0.000
<i>Sturnira ludovici</i> Anthony, 1924	265	0.538	62	0.270
<i>Sturnira lilium</i> (Geoffroy, 1810)	10	0.020	2	0.009
Número total de individuos (N)	493		230	
Numero total de especies (S)	11		7	
	H = 2.21 bit		H = 2.15 bit	

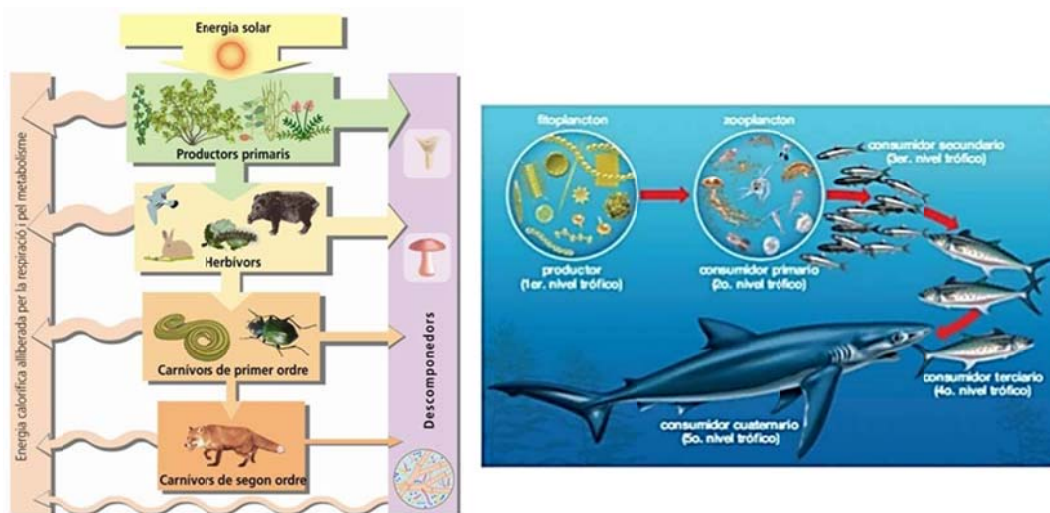


Exemple 10.



La diversitat de grandàries, o de masses dels individus és un tipus particular de diversitat. Què en un ecosistema hi hagi pocs individus molt grans i molts individus petits té alguna relació amb el Segon Principi de la Termodinàmica?

En la gran majoria d'ecosistemes la font d'energia inicial és la radiació solar incident. En els sistemes marins les espècies del fitoplàncton són els productors primaris.



Tots els individus, com conseqüència del Segon Principi dissipen calor, per tant la biomassa total metabòlicament activa present en un ecosistema ve limitada per la radiació solar incident. També pot estar limitada per altres elements (aigua, nitrogen,...).

En determinat ecosistema marí la massa total de peixos dependrà doncs del flux d'energia que circula entre els diferents nivells tròfics del sistema. El conjunt de peixos tindrà una determinada massa total, i si dividim pel nombre d'individus una massa mitjana determinada.

Considerem els peixos d'una determinada zona geogràfica, quina distribució de masses maximitzarà la diversitat de grandàries? Anem a discutir aquesta qüestió.

Per mesurar la diversitat en grandàries, classifiquem els peixos en intervals de biomassa Δm , amb biomasses centrals dels intervals:

$$m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_n$$

En cada interval tenim un nombre d'individus:

$$n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_n$$

El nombre total d'individus és:

$$N = \sum_i n_i$$

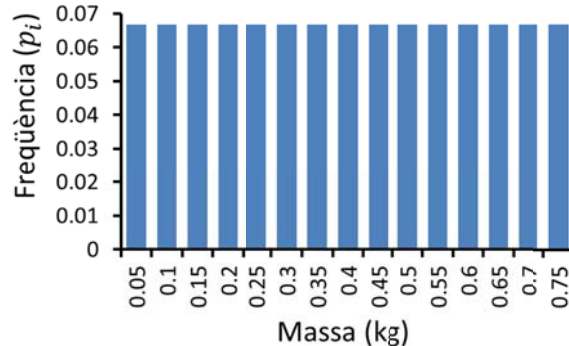


La distribució de freqüències (o la probabilitat de que en triar un individu sigui de determinat interval):

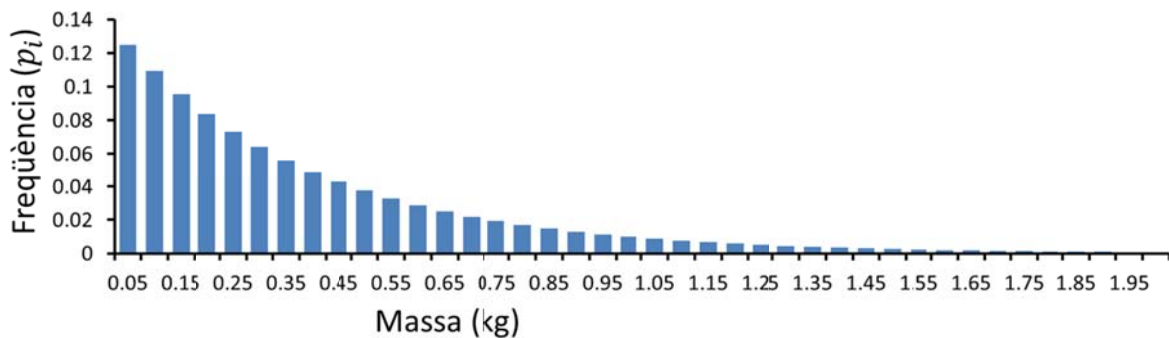
$$p_i = \frac{n_i}{N}$$

La diversitat en grandàries d'un ecosistema serà: $H = -k \sum_i p_i \log p_i$

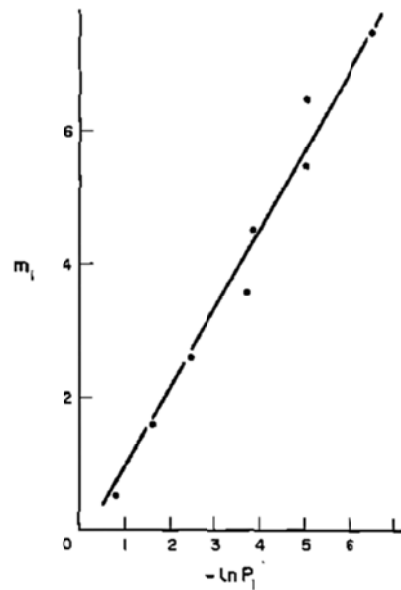
Considerem que la biomassa mitjana dels peixos és de 0.4 kg, si tenim una distribució uniforme, els peixos més grans com a màxim tindran una massa de 0.8 kg. Podríem pensar que aquesta distribució correspon a la màxima diversitat. Si fem el càlcul, utilitzant intervals de 0.05 kg d'amplada, trobem que l'índex de Shannon-Weaver és 3.90 bit.



Realment la distribució de màxima diversitat és una distribució exponencial decreixent, tal com es mostra a la figura següent. En aquest cas l'índex de Shannon és de 4.35 bit. Cal anar amb compte, en aquest tipus d'anàlisi el resultat de la diversitat depèn de l'amplada de l'interval seleccionat, no es poden comparar amb els resultats de la diversitat en espècies.



La part important de l'exemple és constatar que la distribució de màxima diversitat no és necessàriament la distribució uniforme, on tots els estats són igualment probables. Si el sistema està sotmès a algunes condicions, com en el cas mostrat, s'ha de maximitzar la diversitat amb les condicions imposades. La distribució exponencial es troba en diferents situacions, com és en la distribució de grandàries de peixos, tal com es mostra a la gràfica experimental obtinguda classificant 500000 individus pescats en l'expedició Benguela II.



The biomass probability distribution of fishery data (BENGUELA II) for $\Delta m = 0.03 \text{ kg}$. The mass per individual m_i is plotted in Δm - units.

Bulletin of Mathematical Biology,
45, 287-293, 1983

L'exemple ens mostra com el flux d'energia a través d'un ecosistema és un dels factors més determinants de la diversitat. Quan més gran és el flux d'energia més gran és la diversitat, des de diversitats de l'ordre de de 2 bit en fitoplàncton coster fins 5 bit en aus de boscos tropicals.



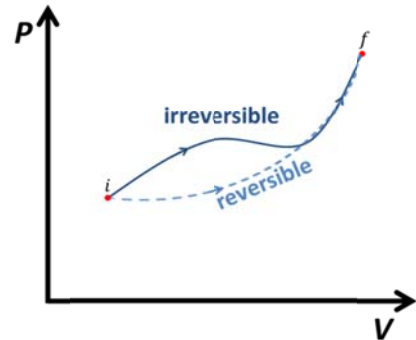
Càlcul de variacions d'entropia en sistemes físics

Talment com en biologia, en els sistemes físics l'energia que transferim a un sistema determina l'augment de l'entropia física. Les variacions d'entropia en sistemes físics es calculen amb:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Si un sistema evoluciona des d'un estat inicial i a un estat final f seguint un procés irreversible no podem calcular quin és la variació d'entropia seguint el procés, atès que ens cal utilitzar δQ_{rev} . Però atès que l'entropia és una funció d'estat, la variació d'entropia ΔS només depèn de l'estat final i de l'estat inicial, si podem calcular la variació d'entropia seguint un altre procés que sigui reversible, el resultat serà correcte.



Exemple 11. La calor necessària per fondre un mol de gel és de 5980 J. Calculeu la variació d'entropia per mol en el procés de fusió del gel.

El canvi de fase es produeix a temperatura constant, si estem a pressió atmosfèrica a 273.15 K, la variació d'entropia és

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{5980 \text{ J}}{273.15 \text{ K}} = 21.89 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Exemple 12. Supposeu que una persona que es troba en una habitació a 20°C dissipa, de mitjana, $1 \frac{\text{cal}}{\text{h g}}$. Determineu l'augment d'entropia produït en una hora en una habitació a 20°C degut a la calor dissipada per 10 persones d'una mitjana de 60 kg, suposant que la temperatura de les persones és de 37°C i que la de l'habitació es manté a 20°C.

Les persones dissipen calor, per tant la seva entropia disminueix

$$\Delta S_{persones} = \frac{Q}{T} = \frac{-4184 \frac{\text{J}}{\text{kg}} 600 \text{ kg}}{(273.15 + 37) \text{ K}} = -8094.1 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

L'ambient absorbeix calor, per tant

$$\Delta S_{ambient} = \frac{Q}{T} = \frac{4184 \frac{\text{J}}{\text{kg}} 600 \text{ kg}}{(273.15 + 20) \text{ K}} = 8563.5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

La variació d'entropia total és la suma de les dues anteriors

$$\Delta S_{habitació} = \Delta S_{persones} + \Delta S_{ambient} = -8094.1 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 8563.5 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 469.4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$



Segon Principi de la Termodinàmica per sistemes no aïllats

El Segon Principi afirma:

$$dS_{univers} = dS_s + dS_{entorn} \geq 0$$

On ΔS_s és la variació d'entropia del sistema.

Aquesta expressió és difícil d'utilitzar perquè ens cal conèixer com es comporta el sistema i com es comporta l'entorn. Per alguns casos particulars podem realitzar algunes operacions matemàtiques que ens permetin expressar el Segon Principi utilitzant tan sols variables termodinàmiques del sistema.

Si considerem la temperatura de l'entorn constant i $T \approx T_{entorn} \approx T_s$

$$dS_{entorn} = \frac{\delta Q_{entorn}}{T} = \frac{-\delta Q_s}{T}$$

Utilitzant el Primer Principi, considerant únicament treballs d'expansió o compressió

$$dU_s = \delta Q_s + dW_s = \delta Q_s - P dV$$

Si aïllem δQ_s el podrem utilitzar en el càlcul de variacions d'entropia.

$$\delta Q_s = dU_s + P dV$$

D'on:

$$dS_{entorn} = \frac{-(dU_s + P dV)}{T}$$

Llavors, substituint a l'expressió del Segon Principi ($dS_{univers} = dS_s + dS_{entorn} \geq 0$)

$$dS_{univers} = dS_s - \frac{dU_s + P dV}{T} \geq 0$$

Què és equivalent a dir

$$TdS_s - dU_s - PdV \geq 0$$

Aquesta és doncs una forma d'enunciar el Segon Principi, utilitzant tan sols variables que depenen del sistema.

Podem veure que la desigualtat es pot complir de formes diferents, per exemple si considerem $dV = 0$, la desigualtat es pot complir si $dS_s > 0$ o també es pot complir si $dU_s < 0$. El Segon Principi es compleix si el sistema es desordena, o es pot complir també si el sistema perd suficient energia.

El Segon Principi indica en quina direcció canvien els sistemes, això té moltes aplicacions reals i moltes aplicacions tecnològiques i científiques. Per tant cal facilitar l'ús del Segon Principi per a qüestions pràctiques. Per fer-ho s'utilitzen funcions termodinàmiques, veure'm tan sols una d'elles, la que té més importància en els sistemes biològics, l'energia lliure de Gibbs (G).

BIOFÍSICA

Introducció a la termodinàmica



L'energia lliure de Gibbs es defineix com:

$$G = U + PV - TS$$

El seu ús en biologia és important, perquè els sistemes biològics es troben normalment a temperatura i pressió constant, i en aquestes condicions:

$$dG_{T,P} = dU + PdV - TdS$$

Per tant el Segon Principi el podem escriure com:

$$dG_{T,P} \leq 0$$

En qualsevol procés irreversible el valor de l'energia lliure de Gibbs ha de disminuir.

Aquest tipus de funcions s'anomenen **potencials termodinàmics**. S'anomenen així perquè ens indiquen en quina direcció evolucionaran els sistemes, de forma semblant com ho fan els objectes que cauen tal com determina el potencial gravitatori.

Potencial químic

Si en un sistema tenim reaccions químiques o diferents fases (per exemple líquid, vapor), llavors l'energia interna del sistema depèn de la seva composició. Anomenem potencial químic (μ_i) a l'energia interna corresponent a un mol de determinat component

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{j \neq i}}$$

D'aquesta manera el Primer Principi el podem escriure com

$$dU = \delta Q + dW + \sum_i \mu_i dN_i$$

Recordant que

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Podem escriure $\delta Q = TdS$, a més si considerem treballs únicament d'expansió o compressió $dW = -PdV$ llavors

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

A temperatura i pressió constant

$$dG_{T,P} = dU + PdV - TdS$$

Si substituïm en aquesta darrera expressió el valor de l'energia interna

$$dG_{T,P} = \left(TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \right) + PdV - TdS$$



simplificant

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dN_i$$

El sistema evolucionarà de forma que

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dN_i \leq 0$$

Exemple 13. En una habitació amb aire amb un 50 % d'humitat relativa hi ha una galleda plena d'aigua. Inicialment l'aigua s'evapora. Quan la pressió de vapor a l'habitació assoleix la pressió de vapor de saturació, l'aigua líquida i l'aigua en forma de vapor estan en equilibri termodinàmic i no hi ha flux net d'aigua d'una fase cap a l'altre. Discutiu com es comporta el potencial químic de l'aigua a la fase líquida i a la fase vapor.



Inicialment hi ha flux d'aigua de la fase líquida a la fase vapor, això és perquè $\mu_l > \mu_v$, així si una molècula de aigua va de la fase líquida a la fase vapor disminueix l'energia lliure de Gibbs.

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dG_{T,P} = \mu_l dN_l + \mu_v dN_v$$

Si s'evapora aigua

$$dN_l < 0$$

D'altra banda l'aigua que s'evapora passa a vapor per tant

$$dN_l + dN_v = 0$$

$$dN_v = -dN_l > 0$$

Llavors

$$dG_{T,P} = \mu_l dN_l + \mu_v dN_v = (-\mu_l + \mu_v) dN_v$$

El Segon Principi diu

$$dG_{T,P} \leq 0$$

Si $dN_v > 0$, deduïm

$$-\mu_l + \mu_v \leq 0$$

$$\mu_v \leq \mu_l$$

El potencial químic de l'aigua líquida és més gran que el potencial químic del vapor.

BIOFÍSICA

Introducció a la termodinàmica

Recordem que el potencial químic és

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}}$$

Estem dient que l'energia lliure d'un mol d'aigua líquida és més gran que l'energia lliure d'un mol de vapor, això ens ajuda a entendre intuïtivament perquè s'evapora l'aigua.

Sabem que a mesura que s'evapora l'aigua augmenta la pressió de vapor i augmenta la humitat relativa. En augmentar la humitat relativa disminueix la velocitat amb que es produeix l'evaporació. Quan la humitat relativa és del 100 % ja no hi ha evaporació.

Si pensem en el potencial químic podem veure que la velocitat d'evaporació depèn de la diferència d'energia lliure de les molècules entre les dues fases, quan més petit sigui el valor de $|\mu_l + \mu_v|$ més petita serà la velocitat d'evaporació.

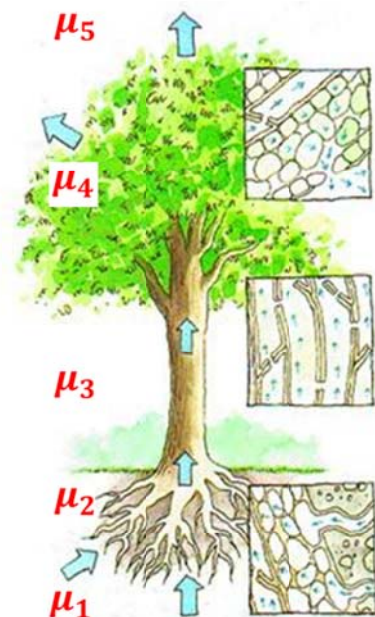
En l'equilibri químic, quan la pressió de vapor és la de saturació

$$-\mu_l + \mu_v = 0$$

$$\mu_l = \mu_v$$

En aquest exemple el potencial químic de l'aigua és manté constant, mentre que el potencial químic del vapor va augmentant en augmentar la concentració o la pressió de vapor.

El potencial químic ens serveix per conèixer quin procés seguirà determinat component químic. Per exemple en els vegetals es pot veure com el potencial químic de l'aigua és més gran en el sòl que a les arrels, el potencial químic disminueix al llarg del xilema, i pren un valor més petit a les fulles, i finalment el valor més baix del potencial químic de l'aigua el trobarem a l'aire. D'aquesta manera el gradient del potencial químic ens permet entendre el flux de l'aigua des de les arrels fins a l'atmosfera. Constatem que el moviment de l'aigua pel xilema és una conseqüència del Segon Principi. Realment el Segon Principi és fonamental per entendre el funcionament de tots els sistemes biològics.



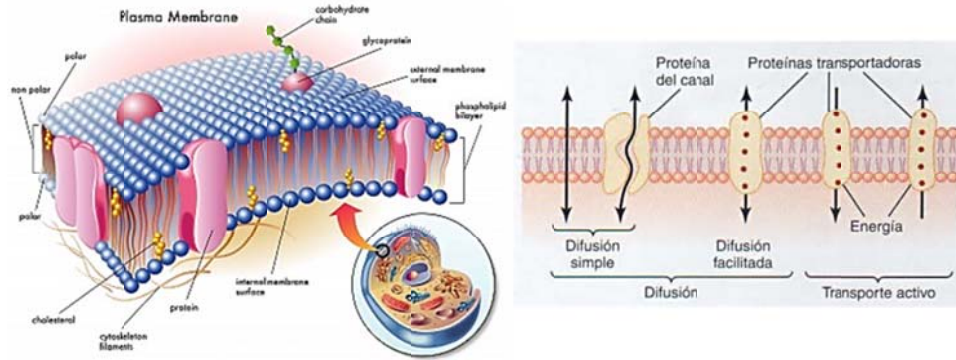
$$\mu_1 > \mu_2 > \mu_3 > \mu_4 > \mu_5$$





El potencial químic és un dels conceptes imprescindibles en fisiologia, ens serveix per poder arribar a entendre els diferents tipus de transport a través de la membrana cel·lular, el funcionament del bescanvi de fluids en els capil·lars sanguinis,...

En les membranes cel·lulars el transport passiu i el transport facilitat, de certes molècules, és realitzen des de potencials químics alts a potencials químics baixos, sense consum d'energia. El transport actiu, d'altres molècules, es realitza des de potencials químics baixos a potencial químics alts, i per realitzar-los ens cal utilitzar energia.



L'energia lliure d'un mol d'un component depèn de molts factors, una expressió bastant general per descriure el potencial químic és

$$\mu_i = \mu_i^* + R T \ln a_i + \bar{V}_i P + z_i F \varphi + m_i g h$$

On

μ_i^* : Valor del potencial químic del component i en estat pur i en unes condicions fixades com referència de pressió i temperatura.

a_i : Activitat del component i . L'activitat és una magnitud proporcional a la concentració, seria com la concentració "efectiva".

\bar{V}_i : Volum molar parcial del component i

$z_i F \varphi$ és l'energia potencial elèctrica, si el component químic és neutre $z_i = 0$, si el component químic té càrrega elèctrica z_i és la seva càrrega expressada a través del nombre d'electrons de dèficit o excés (exemples: Cl^- , $z_i = -1$; Na^+ , $z_i = 1$).

F és la constant de Faraday, $F = |e N_A| = 96485 \frac{C}{mol}$, és la càrrega en valor absolut d'un mol d'electrons. D'aquesta manera $z_i F$ és la càrrega d'un mol d'ions.

φ és el potencial elèctric (no utilitzem V per no confondre amb el volum), cal recordar que el potencial elèctric és l'energia potencial d'una unitat de càrrega. Així $z_i F \cdot \varphi$ és el producte de la càrrega d'un mol ($z_i F$) pel potencial elèctric (φ), i és per tant l'energia potencial elèctrica total.

$m_i g h$ és l'energia potencial gravitatòria d'un mol, m_i és la massa molecular.



Potencial químic d'un gas

Si tenim un gas el potencial químic és

$$\mu_i = \mu_i^o + R T \ln P_i$$

On μ_i^o és un valor de referència relacionat amb μ_i^* .

Exemple 14. Tenim gas heli a una pressió de 0.8 atm i una temperatura de 613.15 K. Comprimim isotèrmicament fins a una pressió de 2.5 atm. Calculeu la variació del potencial químic del gas.

$$\mu = \mu^o + R T \ln P$$

$$\Delta\mu = RT \ln P_f - RT \ln P_i = RT \ln \frac{P_f}{P_i} = 8.314 \frac{J}{K \text{ mol}} 613.15 K \ln \frac{2.5}{0.8} = 5808.5 \frac{J}{\text{mol}}$$

Potencial hídic

L'aigua és un component essencial per als sistemes vius. Comprendre com es transporta a través de la membrana cel·lular, en els vasos del xilema i el floema, en el sòl,... és veritablement important.

El potencial químic de l'aigua és μ_{H_2O} :

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^* + R T \ln a_{H_2O} + \bar{V}_{H_2O} P + m_{H_2O} g h$$

Per l'aigua líquida pura $a_{H_2O} = 1$, si tenim una dissolució no molt concentrada $a_{H_2O} = x_i$

On x_i és la fracció molar de l'aigua (mols d'aigua dividit pel nombre de mols totals de la dissolució).

Pel vapor d'aigua

$$a_{(H_2O)_v} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^*} = \frac{\text{humitat relativa}}{100}$$

On $P_{H_2O}^*$ és la pressió de vapor de saturació a la temperatura considerada.

En el cas de l'aigua, enlloc d'utilitzar el potencial químic de l'aigua, s'acostuma a utilitzar el potencial hídic (ψ):

$$\psi = \frac{\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O}^*}{\bar{V}_{H_2O}}$$

El potencial hídic és el potencial químic de l'aigua dividit pel volum d'un mol d'aigua. Les unitats en el sistema internacional del potencial químic són J/mol, per tant les unitats del potencial hídic són:

$$\frac{J/\text{mol}}{m^3/\text{mol}} = \frac{J}{m^3} = \frac{N \cdot m}{m^3} = \frac{N}{m^2} = Pa$$

Hem comprovat que el potencial hídic té dimensions de pressió. El potencial hídic realment no és un concepte nou, està directament relacionat amb el potencial químic de l'aigua i per tant l'utilitzarem per determinar en quina direcció es mourà l'aigua com conseqüència del Segon Principi. El fet de dividir pel volum molar fa que les dimensions siguin de pressió, això



facilita la comprensió de forma intuïtiva de les magnituds que pren aquest potencial, al poder-lo comparar amb la pressió dels gasos, i facilita entendre en quina direcció es mourà l'aigua.

$$\psi = \frac{\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O}^*}{\bar{V}_{H_2O}} = \frac{R T \ln a_{H_2O} + \bar{V}_{H_2O} P + m_{H_2O} g h}{\bar{V}_{H_2O}} = \frac{R T}{\bar{V}_{H_2O}} \ln a_{H_2O} + P + \rho g h$$

Si tenim aigua líquida pura $\ln a_{H_2O} = \ln 1 = 0$, llavors

$$\psi = P + \rho g h$$

En el cas de dissolucions aquoses

$$R T \ln a_{H_2O} = -\bar{V}_{H_2O} (\pi + \tau)$$

On π és la pressió osmòtica (concepte que estudiarem posteriorment) que val

$$\pi = R T \sum_j c_j$$

On c_i es la concentració molar del solut i .

I τ és la pressió matricial. En dissolucions diluïdes $\tau = 0$.

En general, tal com vam veure al tema de Mecànica de fluids, la pressió matricial (τ) o potencial matricial és una mesura, a pressió atmosfèrica, de la tendència de la matriu sòlida a absorbir aigua degut a les interaccions moleculars a les interfases sòlid i gas-líquid.

Dividint pel volum molar

$$\frac{R T \ln a_{H_2O}}{\bar{V}_{H_2O}} = -\pi - \tau$$

Així doncs per dissolucions aquoses no molt concentrades:

$$\psi = -\pi - \tau + P + \rho g h$$

Aquest resultat el podrem utilitzar en fisiologia.

Podem trobar escrit el mateix com

$$\psi = \psi_\pi + \psi_\tau + \psi_P + \psi_g$$

Potencial hídric del vapor d'aigua

Pel vapor d'aigua

$$\psi = \frac{R T}{\bar{V}_{H_2O}} \ln \frac{HR}{100}$$

S'assigna un valor de potencial hídric de 0 a l'aigua pura, al nivell de la mar i a la pressió atmosfèrica normal. En les cèl·lules, en teixits, en plantes el valor de ψ és, en general, negatiu. A l'interior de les cèl·lules, en valor absolut, el potencial hídric és de l'ordre dels MPa.



Exemple 15. (a) En una cèl·lula d'un vegetal $\psi_p = 0.2 \text{ MPa}$ i $\psi_\pi = -0.35 \text{ MPa}$, quin és el potencial hídric de la cèl·lula? (b) Col·loquem aquesta cèl·lula en una dissolució d'aigua amb sucre amb $\psi_\pi = -0.4 \text{ MPa}$. Quin és el potencial hídric a la dissolució? (c) On és més gran el potencial químic de l'aigua a l'interior o a l'exterior de la cèl·lula? (d) Atenent al Segon Principi de la Termodinàmica, l'aigua entrarà o sortirà de la cèl·lula?

$$(a) \psi_{cell} = \psi_\pi + \psi_\tau + \psi_p + \psi_g = -0.35 \text{ MPa} + 0 + 0.2 \text{ MPa} + 0 = -0.15 \text{ MPa}$$

En una cèl·lula el potencial matricial no és important, ateses les seves dimensions el potencial gravitatori també és menyspreable.

- (b) Considerarem $\psi_p = 0$ si la pressió és l'atmosfèrica, per tant el potencial hídric a la dissolució és

$$\psi_{dis} = \psi_\pi = -0.4 \text{ MPa}$$

- (c) El potencial hídric és el potencial químic dividit pel volum molar, potencial hídric i potencial químic són proporcionals. En el problema

$$\psi_{cell} > \psi_{dis}$$

Per tant el potencial químic de l'aigua és més gran a l'interior de la cèl·lula que a la dissolució.

- (d) El Segon Principi el podem expressar com

$$dG_{T,P} \leq 0$$

Hem vist

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dN_i \leq 0$$

De forma semblant a l'exemple on vam avaluar aigua líquida i aigua vapor, en aquesta situació també tenim dues fases per a l'aigua, interior i exterior de la cèl·lula, per tant podem veure que l'aigua es mourà dels llocs on el potencial químic és més elevat als llocs on el potencial químic és més baix. L'aigua tendirà a sortir de la cèl·lula.

Exemple 16. 76. Determineu el potencial hídric de l'aire a 25°C i un 48 % d'humitat relativa. Dada: volum molar de l'aigua $18 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$.

$$\psi = \frac{RT}{\bar{V}_{H_2O}} \ln \frac{HR}{100} = \frac{8.31 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} (25 + 273.15) \text{K}}{18 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} \ln 0.48 = -101 \text{ MPa}$$