Física atmosférica
2. Termodinámica atmosférica

Alberto Carramiñana
Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica

Tonantzintla, 29 de enero de 2025

Termodinámica atmosférica - temas

Temas:

1. Termodinámica: equilibrio y ley cero; ecuación de estado y gas ideal; primera ley; calores específicos; el aire, velocidad y camino libre medio.
2. Equilibrio hidrostático: ecuación; potencial y geopotencial; atmósferas isotérmica, gradiente constante, adiabática.
3. Estructura de la atmósfera terrestre: atmósfera estándar y regiones atmosféricas.
4. Entropía y segunda ley: entropía y segunda ley; tercera ley y escala absoluta de temperatura; diagramas termodinámicos; ciclo de Carnot; temperatura potencial; diagramas termodinámicos en la atmósfera.
5. Vapor de agua: presión de vapor de agua, saturación, transición de fase, parcelas de aire, estabilidad estática, inestabilidad, estabilidad condicional.

Termodinámica atmosférica - algunos libros

Referencias de termodinámica y mecánica estadística:

- "Introducción a la termodinámica clásica", García-Colín.
- "Termodinámica", Callen.
- "Fundamentals of statistical and thermal physics", Reif, ed. McGraw Hill.
- + "Atmospheric science", Wallace & Hobbs, ed. Academic Press, 2^{nd} edition.
- + "An introduction to atmospheric physics", David G. Andrews, ed. Cambridge, 2^{nd} edition.

1. Termodinámica - equilibrio termodinámico, ley cero

- El equilibrio termodinámico es el concepto básico de la termodinámica, que da lugar a la definición de temperatura. Se enuncia:
  un sistema está en equilibrio termodinámico si las variables que lo describen no varían con el tiempo.
- Las variables de carácter termodinámico se denominan variables de estado.
- El equilibrio termodinámico individual se extiende al equilibrio entre sistemas:
  dos sistemas A y B están en equilibrio si al juntarlos las variables que describen a cada uno no varían.
- El equilibrio entre sistemas da lugar a la
  ley cero de la termodinámica*: si A y B están en equilibrio con C, entonces A y B están en equilibrio entre ellos.*

1. Termodinámica - equilibrio termodinámico, temperatura

- Sistemas en equilibrio mutuo forman clases de equivalencia que permiten la definición de temperatura mediante ecuaciones de estado, funciones de las variables de estado $\{X, Y, \dots\}$,

$$T \equiv f(X; Y, \dots) \quad \rightarrow \quad \textit{ecuación de estado}. \tag{1}$$

- Dados dos sistemas, A y B, el equilibrio entre ellos se traduce en,

$$T_A \equiv f_A(X_A; Y_A, \dots) \quad = \quad T_B \equiv f_B(X_B; Y_B, \dots)\,. \tag{2}$$

1. Termodinámica - gas ideal

- Una ecuación de estado particularmente útil es la del **gas ideal**:

$$pV = NkT \quad \Longleftrightarrow \quad p = nkT \quad \Longleftrightarrow \quad p = \frac{\rho k T}{\mu m_H}\,, \tag{3}$$

p presión ejercida por N partículas dentro de un volumen V; $n = N/V$ densidad numérica; $\rho = \mu m_H n$ densidad de masa; μ masa molecular del gas; y...

- la constante de Boltzmann: $k = 1.380\,650\,5(24) \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$;
- la unidad de masa atómica: $m_H = 1.660\,538 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg} = 1.660\,538 \times 10^{-24}\,\mathrm{g}$.

- La ecuación de estado del gas ideal en términos de variables macroscópicas,

$$p = \rho R_a T \quad \Longleftrightarrow \quad p\alpha = R_a T \quad \Longleftrightarrow \quad pV = \mathcal{M} R T\,, \tag{4}$$

con $\alpha = 1/\rho$ volumen específico; $\mathcal{M} = N/N_A$ num. de moles; y más constantes...

- la constante del gas (con a para el aire): $R_a = k/\mu m_H = R/\mu$;
- la constante universal de los gases: $R = k/m_H = kN_A = 8.314\,462\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$;
- el número de Avogadro: $N_A = 1\,\mathrm{g}/m_H = 6.022\,140\,76 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$.

1. Termodinámica - gas ideal; el aire

- El gas de la atmósfera terrestre es aire, una mezcla de gases.
  - La densidad del aire es la suma de las densidades de sus constituyentes,

$$\rho = \sum_j \rho_j = \sum_j n_j \mu_j m_H = n \mu_a m_H \quad \Rightarrow \quad \mu_a = \sum_j \mu_j (n_j/n) . \tag{5}$$

  - El **aire seco** está constituido por 78 % N_2, 21 % O_2, 1 % Ar, ...; tiene por masa molecular media y constante de gas (por kg...):

$$\mu_a = 28.97 \quad \Rightarrow \quad R_a = k/\mu_a m_H = 287.0\,\mathrm{J\,kg^{-1}K^{-1}}. \tag{6}$$

- A una atmósfera ($p = 1013.25\,\mathrm{hPa}$) y temperatura ambiente ($T = 290\,\mathrm{K}$),

$$\rho_a = p/R_a T = 1.217\,\mathrm{kg\,m^{-3}}, \quad n = 2.53 \times 10^{25}\,\mathrm{m^{-3}}.$$

1. Termodinámica - primera ley

- La **primera ley** enuncia la conservación de la energía, cantidad conservada en intercambios de calor (Q) y trabajo termodinámico (W). En un sistema cerrado,

$$dE = đQ + đW. \tag{7}$$

- Existen varias formas de **trabajo**: mecánico, químico, eléctrico, magnético...
- El **trabajo mecánico** se manifiesta como una presión p que da lugar a una disminución del volumen V de un gas,

$$dW = -p\,dV. \tag{8}$$

- El **trabajo químico** es el necesario para generar N partículas de cierto tipo mediante reacciones químicas con potencial químico μ:

$$dW = \mu\,dN. \tag{9}$$

1. Termodinámica - calores específicos

- El intercambio de calor se describe con los calores específicos,

$$C_V = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_V, \quad C_p = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_p, \tag{10}$$

  los sub-índices indican calor específico a volumen constante y a presión constante.
- Procesos en un gas ideal: a volumen constante,

$$dE = C_V dT\,;$$

  a presión constante,

$$dE = C_p dT - pdV = C_p dT - d(pV) = C_p dT - Nk\,dT.$$

- Al definir el cociente de calores específicos, $\gamma \equiv C_p/C_v$, se obtiene,

$$C_V = C_p - Nk \quad \Rightarrow \quad E = \frac{NkT}{\gamma - 1}. \tag{11}$$

- La energía interna del gas ideal es independiente del volumen que ocupa.

1. Termodinámica - calores específicos del aire

- Los calores específicos del aire (10, 11) están dados, por unidad de masa, por,

$$c_v = \frac{R_a}{\gamma - 1} \quad \longrightarrow \quad \frac{5}{2} R_a = 717\,\mathrm{J\,kg^{-1}K^{-1}}, \tag{12}$$

$$c_p = \frac{\gamma\, R_a}{\gamma - 1} \quad \longrightarrow \quad \frac{7}{2} R_a = 1004\,\mathrm{J\,kg^{-1}K^{-1}}. \tag{13}$$

- Los valores medidos para el aire son congruentes con $\gamma \to 7/5$, como se espera para las moléculas diatómicas N_2 y O_2.

1. Termodinámica - mecánica estadística del gas ideal clásico

- En mecánica estadística el gas ideal clásico se representa como un conjunto de partículas libres.
- El conjunto ("ensemble") de partículas tiene una distribución de energías descrita por la función de Maxwell-Boltzmann, $f(\varepsilon) \propto \exp\{-\varepsilon/kT\}$.
- Para N partículas puntuales, la energía interna es la suma de las energías cinéticas,

$$E = N\langle\varepsilon\rangle = N\left\langle \frac{1}{2}m\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\right\rangle = \frac{3}{2}NkT\,.$$

- Partículas no puntuales almacenan energía interna de más formas. En particular, moléculas diatómicas con momento de inercia I tienen energía rotacional,

$$E = N\langle\varepsilon\rangle = N\left\langle \frac{1}{2}m\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) + \frac{1}{2}I\left(\omega_1^2 + \omega_2^2\right)\right\rangle = \frac{5}{2}NkT\,.$$

- Cada **grado de libertad** contribuye $\frac{1}{2}kT$ a la energía interna de cada partícula.

1. Termodinámica - mecánica estadística del aire

- Para moléculas de la atmósfera podemos tomar,

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT \quad \Rightarrow \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} \simeq 500\,\mathrm{m\,s^{-1}}, \tag{14}$$

$$\left\langle \frac{1}{2} I \omega^2 \right\rangle = kT \quad \Rightarrow \quad \sqrt{\langle \omega^2 \rangle} \simeq 7.42 \times 10^{12}\,\mathrm{Hz}, \tag{15}$$

con $I = md^2/4$, siendo m la masa molecular total y $d \simeq 1.1\,\text{Å} = 1.1 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$ la distancia entre los dos átomos que componen una molécula (N_2).

- El camino libre medio, entre colisiones sucesivas, viene dado por,

$$\ell = (n\sigma)^{-1} \simeq 4 \times 10^{-6}\,\mathrm{m}\,, \tag{16}$$

para el aire a nivel del mar, $n = 2.5 \times 10^{25}\,\mathrm{m^{-3}}$, $\sigma \simeq \pi d^2/4 \simeq 9.5 \times 10^{-21}\,\mathrm{m^2}$, para N_2 (un 20 % mayor para O_2).

1. Termodinámica - calores específicos del aire

- La primera ley se puede expresar por unidad de masa,

$$du = dq + dw = dq - pd\alpha\,, \tag{17}$$

con $\alpha = 1/\rho$, $u \equiv E/N\mu m_H = R_a T/(\gamma - 1)$ para un gas ideal.

- En termodinámica se definen distintos **potenciales termodinámicos**, adecuados para describir distintos procesos. En particular la **entalpía** se define como,

$$H = E + pV \quad \Rightarrow \quad h = u + p\alpha\,. \tag{18}$$

- La entalpía es útil en la descripción termodinámica de la atmósfera. En particular,

$$dh = dq + \alpha dp \quad \Rightarrow \quad dh = c_p dT\,. \tag{19}$$

  - A presión constante, el cambio de entalpía mide el intercambio de calor.

2. Equilibrio hidrostático - ecuación de equilibrio hidrostático

- La atmósfera terrestre cumple la relación de **equilibrio hidrostático**,

$$\nabla p = -\rho \nabla \Psi \,, \tag{20}$$

siendo Ψ el potencial gravitacional de la Tierra.

- Aproximando la Tierra a una simetría esférica, con $R_\oplus$ el radio terrestre,

$$\Psi(r) = -\frac{GM}{r} \quad \Rightarrow \quad \vec{g} = -\nabla\Psi = -\frac{GM}{r^2}\hat{r} \,, \tag{21}$$

con $r = R_\oplus + z$ la distancia al centro de atracción, a una altura z.

- La expresión (20) se puede escribir como,

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g \,, \tag{22}$$

con g aproximadamente constante. El valor de referencia para la gravedad terrestre es,

$$g_0 = 9.80665\,\mathrm{m\,s^{-2}}. \tag{23}$$

2. Equilibrio hidrostático - potencial gravitacional

- De (21), la variación de la gravedad con la altura puede aproximarse como,

$$g = g_0 \left(1 + \frac{z}{R_\oplus}\right)^{-2} \simeq g_0 \left(1 - \frac{2z}{R_\oplus}\right) ,$$

que viene siendo 1 % por cada 32 km.

- La elipticidad terrestre origina una dependencia de la gravedad con la latitud ϕ. Según la fórmula de Somigliana, para $z = 0$,

$$g(\phi) = g_e \left[\frac{1 + k \sin^2 \phi}{\sqrt{1 - e^2 \sin^2 \phi}}\right] , \tag{24}$$

con $g_e = 9.780\,327\,\mathrm{m/s^2}$ gravedad en el ecuador; $e^2 = 1 - b^2/a^2 = 0.006\,694\,380$ excentricidad del elipsoide WGS 84 de semiejes $a = 6\,378\,137\,\mathrm{m}$, $b = 6\,356\,752\,\mathrm{m}$; $k = 1.931\,851 \times 10^{-3}$, conforme con $g_p = 9.832\,186\,\mathrm{m/s^2}$ en los polos.

- La forma precisa de la Tierra se desvía ligeramente del elipsoide WGS 84.

2. Equilibrio hidrostático - potencial gravitacional del geoide

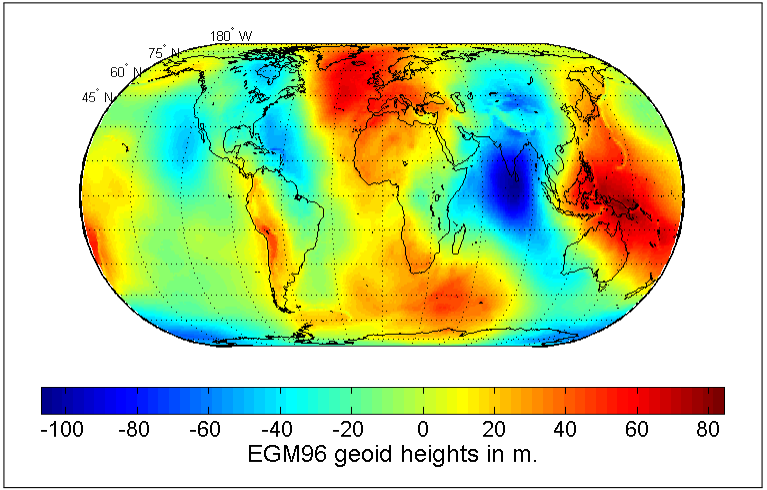


Figura 1: La forma de la Tierra, de acuerdo al modelo gravitacional EGM 96, está dada por el **geoide**, con desviaciones de hasta ± 100 m con respecto al elipsoide de referencia WGS 84.

2. Equilibrio hidrostático - geopotencial, altura geopotencial

- En lugar del potencial gravitacional Ψ, se puede emplear el geopotencial Φ, definido tal que $\Phi = 0$ en un nivel de referencia ($z = 0$), normalmente el del mar,

$$\Phi(z) = \int_0^z g(z')\, dz' \,. \tag{25}$$

- $\Phi(z)$ es función positiva y creciente de z.
- Del geopotencial se define la altura geopotencial como,

$$\bar{z} = \Phi(z)/g_0 \,. \tag{26}$$

- Bajo equilibrio hidrostático, los intercambios de calor, dq, están dados por la entalpía y el geopotencial Φ,

$$\alpha dp = -d\Phi \quad \Rightarrow \quad dq = d(h + \Phi). \tag{27}$$

2. Equilibrio hidrostático - atmósferas

- El equilibrio hidrostático junto con la ecuación de estado de un gas permite construir un un modelo básico de atmósfera.
- Así, considerando al aire como un gas ideal, $p = \rho R_a T$,

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{p}\frac{dp}{dz} = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dz} + \frac{1}{T}\frac{dT}{dz} = -\frac{g}{R_a T} = -\frac{1}{H(T)}, \qquad (28)$$

  con $H(T) = R_a T(z)/g$, la escala de altura (local) de la atmósfera.
- La ecuación (28) tiene dos incógnitas, $\{p, T\} \Leftrightarrow \{\rho, T\}$, y no puede ser resuelta sin mas información.
- El gradiente de temperatura depende del mecanismo de transporte de energía (radiación, convexión, conducción). Dos casos particulares de interés:

  (i) isotérmico, $dT/dz = 0 \rightarrow H$ constante;

  (ii) gradiente dT/dz constante $\rightarrow$ adiabático.

2. Equilibrio hidrostático - atmósfera isotérmica

- Si $dT/dz = 0$, la escala de altura es constante,

$$H = R_a T/g = 8487\,\mathrm{m}\,(T/290\,\mathrm{K}) = 7170\,\mathrm{m}\,(T/245\,\mathrm{K}), \tag{29}$$

  y el perfil atmosférico exponencial,

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dz} = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dz} = -\frac{1}{H} \quad \Rightarrow \quad p(z) = p_0\, e^{-z/H},\ \rho(z) = \rho_0\, e^{-z/H}. \tag{30}$$

- El perfil exponencial es buena aproximación a escalas pequeñas e intermedias.
- A nivel del mar $T = 290\,\mathrm{K} \simeq 17^\circ\,\mathrm{C}$, y,

$$p_0 = 1013.25\,\mathrm{hPa}\,, \quad \rho_0 = 1.217\,\mathrm{kg\,m^{-3}}. \tag{31}$$

- La escala H difiere para distintos gases (distinta R); pero el mezclado mantiene la proporción de gases fija en prácticamente toda la atmósfera (debajo de 105 km).
- En una atmósfera isotérmica la presión corresponde directamente con la altura,

$$\bar{z} = H\,\ln(p_0/p) = z\,.$$

2. Equilibrio hidrostático - gradiente de temperatura constante

- Partes de la atmósfera se caracterizan por un gradiente de temperatura constante.
- El gradiente de temperatura se puede escribir $dT/dz = \mp\Gamma$, con $\Gamma > 0$, de donde,

$$T(z) = T_0 \mp \Gamma z \quad \Rightarrow \quad p(z) = p_0 \left(T(z)/T_0\right)^{\kappa}. \tag{33}$$

  - La densidad sigue $\rho(z) \propto \left(T(z)/T_0\right)^{\kappa-1}$, con $\kappa = \pm g/R_a\Gamma$.
- Un ejemplo es la atmósfera adiabática, dada por $dq = d(h+\Phi) = dh - \alpha dp = 0$, con h la entalpía (ec. 18), $\alpha = 1/\rho$ el volumen específico, de donde,

$$\frac{dh}{dz} + \frac{d\Phi}{dz} = 0 \;\Rightarrow\; c_p\frac{dT}{dz} + g = 0 \quad \Rightarrow \quad -\frac{dT}{dz} = \Gamma_a = \frac{g}{c_p} = 9.77\,\mathrm{K/km}. \tag{34}$$

- El perfil de una atmósfera adiabática compuesta por un gas ideal de moléculas diatómicas se ajusta a $P(z) \propto T(z)^{\kappa}$, con

$$\kappa = c_p/R_a = \frac{\gamma}{\gamma-1} \;\longrightarrow\; \frac{7}{2}.$$

2. Equilibrio hidrostático - atmósfera estándar

- El gradiente de temperatura de la atmósfera estándar en la tropósfera es

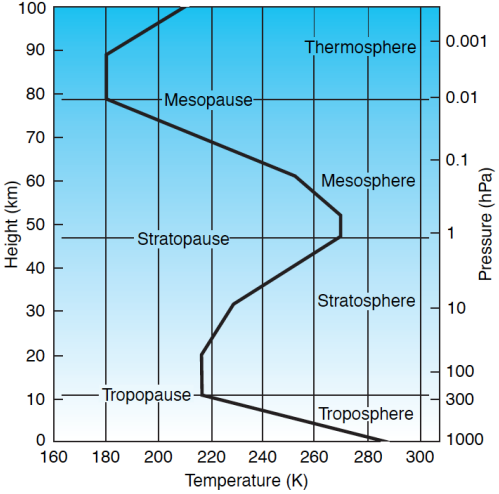
$$-\frac{dT}{dz} = \Gamma = 6.5\,\mathrm{K\,km^{-1}} \quad \Rightarrow \quad \kappa = +5.26.$$

- El transporte vertical de calor promedio en la tropósfera es,

$$\frac{dq}{dz} = \frac{d\Phi}{dz} + \frac{dh}{dz} = g + c_p\frac{dT}{dz} = g - c_p\Gamma \simeq 3.24\,\mathrm{J\,kg^{-1}\,m^{-1}}.$$

- La evaporación y condensación del agua es un mecanismo importante de transporte de calor.

3. Estructura de la atmósfera terrestre



- La atmósfera comprende la tropósfera, estratósfera, mesósfera y termósfera (& interfases o pausas).
- La termósfera se extiende hasta la exósfera, a 600-700 km.
- La exósfera se extiende formalmente hasta 10,000 km. En ella se sitúan satélites de órbita baja.
- La ionósfera es una región entre la mesósfera y exósfera, por encima de 50-100 km, ionizada por radiación solar. Su estructura varía día y noche.

3. Estructura de la atmósfera terrestre - atmósfera estandar

Capa	z_0 (m)	z_{g0} (m)	$P(z_0)$ (hPa)	$T(z_0)$ (°C)	dT/dz K/km
Tropósfera	–611	–610	1089	+19.0	–6.5
Tropopausa	11,019	11,000	226.32	−56.5	0.0
Estratósfera (I)	20,063	20,000	54.75	−56.5	+1.0
Estratósfera (II)	32,162	32,000	8.682	–44.5	+2.8
Estratopausa	47,350	47,000	1.109	–2.5	0.0
Mesósfera (I)	51,413	51,000	0.669 4	–2.5	–2.8
Mesósfera (II)	71,802	71,000	0.039 56	–58.5	–2.0
Mesopausa	86,000	84,852	0.003 73	–86.3	——

Tabla 1: Modelo de atmósfera estándar internacional (ISA 1976).

3. Estructura de la atmósfera terrestre

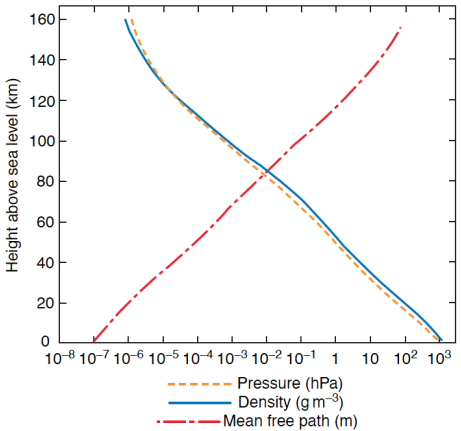


Fig. 1.8 Vertical profiles of pressure in units of hPa, density in units of kg m^{-3}, and mean free path (in meters) for the *U.S. Standard Atmosphere*.

- La "atmósfera estándar" comprende la tropósfera, estratósfera, mesósfera, hasta alcanzar la mesopausa, a 86 km.
  - Contiene 99.9996 % de la masa atmosférica.
- Los componentes (N_2, O_2, Ar, CO_2) se concentran de manera uniforme en la mayor parte de la atmósfera, por debajo de la turbopausa ($\sim 110\,\mathrm{km}$).
- A partir de la turbopausa el camino libre medio es $\gtrsim 1\mathrm{m}$; los componentes atmosféricos se desacoplan de acuerdo a su masa molecular.

3. Estructura de la atmósfera terrestre - la tropósfera y tropopausa

La atmósfera terrestre comprende varias capas. Se distinguen:

- La **tropósfera** es la capa inferior. Ocupa once kilómetros.
  - Interfaz con la topografía y la hidrósfera. Contiene prácticamente todo el vapor de agua $\Rightarrow$ prácticamente todos los fenómenos meteorológicos.
  - El flujo de calor por procesos radiativos y transporte por vapor de agua se traduce en un gradiente de temperatura $dT/dz \approx -6.5\,\mathrm{K/km}$, menor al adiabático.
  - En la parte inferior se sitúa la capa límite, debida a la convección originada en la superficie terrestre.
- La **tropopausa** marca el cambio del perfil de temperatura debido a calentamiento por ozono en la estratósfera.
  - En la tropopausa se sitúa el "jet stream", guiado por el calentamiento y la fuerza de Coriolis.
  - La tropósfera y tropopausa contienen el 95 % de la masa de la atmósfera.

3. Estructura de la atmósfera terrestre - la estratósfera, mesósfera

- La **estratósfera** está dominada por el calentamiento del ozono, que da lugar a un gradiente de temperatura positivo, $dT/dz > 0$.
  - Son importantes las reacciones de destrucción y creación de O_2 y O_3 con otros reactivos, catalizadas por la absorción de luz solar ultravioleta.
- La **estratopausa** es la transición isotérmica entre la estratósfera y la mesósfera.
- La **mesósfera** ("esfera media") presenta un gradiente $dT/dz < 0$ debido a la ineficiente absorción de radiación solar y su baja densidad.
  - Es marginalmente accesible con globos aerostáticos, y al mismo tiempo demasiado densa para satélites orbitales; su estudio directo requiere cohetes sonda.
  - En la mesósfera se presentan auroras polares, "red sprites", "blue jets", e inicia el quemado de meteoritos. Está influenciada por mareas atmosféricas.
- La **mesopausa**, transición entre mesósfera y termósfera, de temperatura mínima.
  - Incluye la capa de sodio que origina el brillo natura del cielo - "airglow".

3. Estructura de la atmósfera terrestre - capas superiores

- En la **termósfera**, entre 80 y 400 km, el mezclado de las componentes atmosféricas se vuelve ineficiente.
  - A unos 160 km cesa la propagación de ondas acústicas.
  - Contiene **la ionósfera**, región ionizada por radiación UV y con alto camino libre medio. La densidad de electrones libres es máxima alrededor de $z \sim 300\,\mathrm{km}$.
- La **exósfera** ($z \gtrsim 600\,\mathrm{km}$) marca el inicio del espacio exterior.
  - Algunos satélites de órbita baja, incluida la estación espacial, se sitúan formalmente en la termósfera.

4. Termodinámica (II) - segunda ley de la termodinámica: entropía

- La **entropía**, S, es una variable de estado definida por $dS \equiv đQ/T$.
- La conservación de la energía termodinámica puede escribirse como,

$$dE = TdS - pdV + \sum_j \mu_j \, dN_j + \dots , \tag{35}$$

  incluyendo distintas formas de trabajo: químico, eléctrico, magnético, ...
- La **segunda ley** de la termodinámica establece que,

  en un proceso que lleva a un sistema termodinámico cerrado de un estado de equilibrio a otro, la entropía no decrece.

$$\Delta S \geq 0 \, . \tag{36}$$

- Procesos sin cambio de entropía son reversibles; un proceso reversible es adiabático ($\Delta Q = 0$); procesos que aumentan entropía son irreversibles.
- Estados de equilibrio mínimizan energía ($dE = 0$) y maximizan entropía ($dS = 0$).

4. Termodinámica (II) - tercera ley: temperatura absoluta

- La **tercera ley** de la termodinámica establece que
  para todo sistema existe un estado en el que la entropía se anula:

$$\lim_{T\to 0} S = 0. \tag{37}$$

- $S = 0$ corresponde al estado de mínima energía, mismo que define la **escala absoluta de temperaturas**.
- Notamos que la entropía de un gas ideal clásico, contradice la tercera ley,

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{pd\alpha}{T} \;\Rightarrow\; \Delta s = c_v \left\{ \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + (\gamma - 1)\ln\left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\right)\right\} = c_v \ln\left(\frac{p\,\alpha^\gamma}{p_0\,\alpha_0^\gamma}\right).$$

- La ecuación de estado del gas ideal pierde validez a temperaturas **muy** bajas.
- Cerca del cero absoluto se requiere una descripción cuántica congruente con la tercera ley.

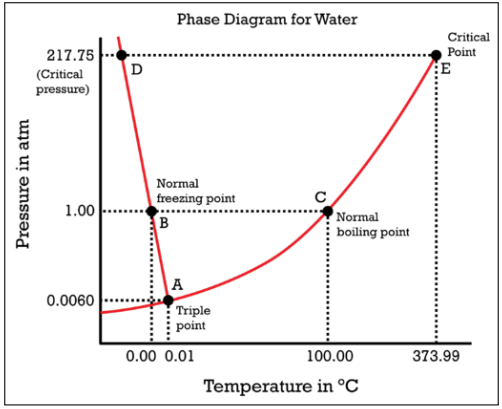
4. Termodinámica (II) - escalas de temperaturas

1. **Celsius**: definida por cambios de fase del agua a presión atmosférica:
   - congelamiento: $T = 0°\mathrm{C}$,
   - ebullición: $T = 100°\mathrm{C}$.
2. **Kelvin**: escala definida como $T = 0\,\mathrm{K}$ en el cero absoluto (3^a ley), tal que,

$$T(K) = T(C) + 273.15°\mathrm{C}.$$

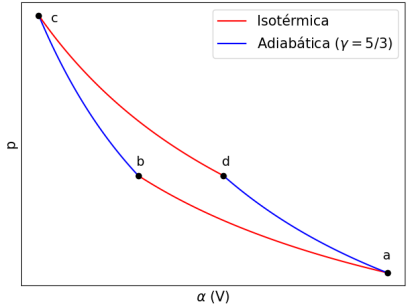
3. **Farenheit**: tal que $T = 100°\mathrm{F}$ para la temperatura corporal promedio. Se escala de acuerdo a,

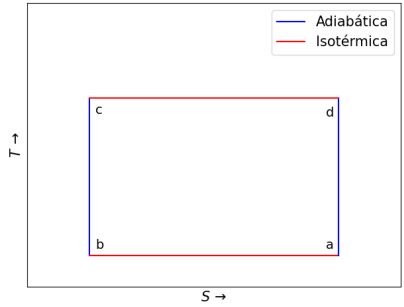
$$T(F) = \frac{9}{5}T(C) + 32°\mathrm{F}.$$



4. Termodinámica (II) - diagramas termodinámicos

- Los procesos termodinámicos pueden visualizarse con diagramas de variables de estado (pV, pT, ...), donde un estado termodinámico corresponde a un punto.
- Los diagramas son útiles en el análisis de procesos:
  - el área encerrada por un proceso cíclico en un diagrama pV corresponde al trabajo realizado e intercambio de calor.
  - Ejemplo: el diagrama de Carnot combina procesos adiabáticos e isotérmicos.





4. Termodinámica (II) - temperatura potencial

- La **temperatura potencial**, θ, traza procesos adiabáticos en la atmósfera.
- Es la temperatura que obtendría una masa de aire en equilibrio con su entorno, a presión p y temperatura T, al descender adiabáticamente a una presión p_0,

$$dq = c_p\, dT - \alpha\, dp = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{c_p}{R_a} \int_\theta^T \frac{dT'}{T'} = \int_{p_0}^p \frac{dp'}{p'}\,,$$

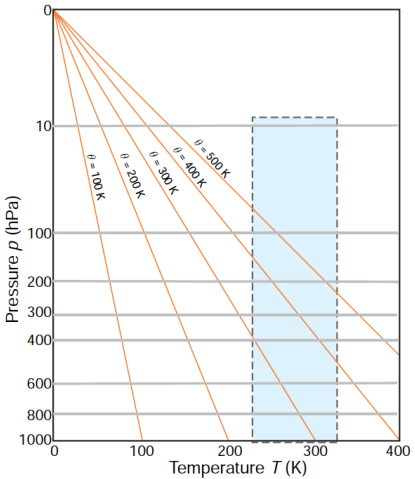
de donde,

$$\theta = T \left(\frac{p_0}{p}\right)^{R_a/c_p}, \quad R_a/c_p = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \longrightarrow \frac{2}{7}. \tag{38}$$

- θ es constante en un proceso adiabático, por definición:

$$ds = c_p \frac{d\theta}{\theta} \quad \Rightarrow \quad \Delta s = c_p \ln(\theta_1/\theta_2)\,. \tag{39}$$

4. Termodinámica (II) - diagramas termodinámicos de la atmósfera



- Procesos termodinámicos de la atmósfera pueden visualizarse mediante diagramas de presión y temperatura.
- En un diagrama pT, las isobáricas son horizontales, y se identifican con la altura, mientras que las isotermas son verticales.
- Las adiabáticas (naranja), dadas por temperatura potencial constante, tienen pendiente aproximadamente fija.
- La banda azul indica el rango de parámetros de la atmósfera.

Figura 2: Diagrama termodinámico (fig. 3.6 Wallace & Hobbs).

4. Termodinámica (II) - diagramas termodinámicos sesgados

- Los diagramas sesgados, conocidos también como tefigramas, modifican el eje horizontal ($T \rightarrow T - \ln p$), para visualizar mejor isotérmicas (T) y adiabáticas (θ).

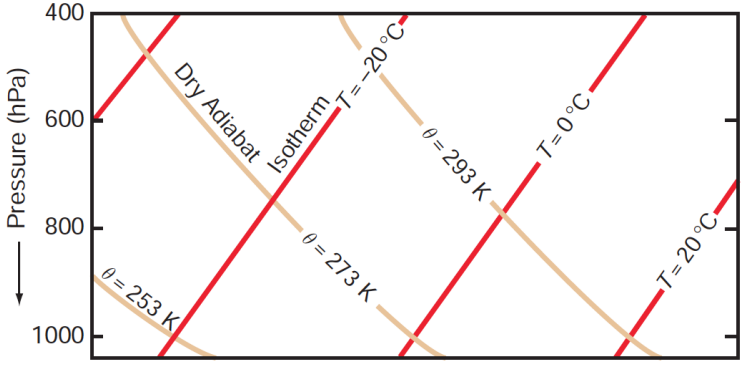


Figura 3: Diagrama termodinámico sesgado para el rango de parámetros de la tropósfera. Se distinguen isotérmicas (en rojo) de adiabáticas (beige; fig. 3.7 Wallace & Hobbs).

5. Vapor de agua

5. Vapor de agua - vapor de agua en la atmósfera

- El agua es un componente vital en nuestro planeta, presente en océanos, lagos, rios, la criósfera y la atmósfera.
- El vapor de agua tiene una abundancia baja en la atmósfera, limitado casi por completo a la tropósfera:
  - masa de la atmósfera $= 5.1 \times 10^{18}$ kg,
  - masa de vapor de agua $= 2 \times 10^{16}$ kg.
- Tiene un papel termodinámico fundamental a través del ciclo hidrológico, durante el cual transporta calor mediante cambios de fase.
- El transporte de calor por vapor de agua se visualiza con el concepto de **parcelas de aire**.
- El agua en la atmósfera tiene un rol adicional al interactuar fuertemente con la radiación infrarroja.

5. Vapor de agua - presión de vapor de agua, cociente de mezclado

- El agua tiene masa molecular $\mu_v = 18.016$ $\rightarrow$ más ligero que el aire.
  - Constante de gas: $R_v = 461.51\,\mathrm{J\,kg^{-1}K^{-1}}$.
  - Cociente entre constantes: $\epsilon = R_a/R_v = \mu_v/\mu_a = 0.622$.
- La presencia de vapor de agua se describe con la **presión de vapor de agua**, e, descrita con una ecuación de gas ideal,

$$e = \rho_v R_v T\,. \tag{40}$$

- La presión de vapor de agua se suma a la del aire,

$$p = p_a + e = \rho_a R_a T + \rho_v R_v T.$$

- El agua en el ambiente se puede cuantificar con el **cociente de mezclado**,

$$w \equiv \rho_v/\rho_a\,. \tag{41}$$

  - Valores típicos de w son de pocos $\mathrm{g\,kg^{-1}}$.

5. Vapor de agua - presión de saturación

- El vapor de agua en el aire está limitado por la **saturación**, la cual refleja el equilibrio de la fase gaseosa (vapor) con las fases líquida (agua) y sólida (hielo).
- La presión de saturación, $e_s(T)$, permite definir:

- La **humedad relativa**,

$$HR = 100\, e/e_s(T)\,. \tag{42}$$

- El cociente de mezclado de saturación,

$$w_s = \rho_{v,s}/\rho_a = 0.622\, e_s/(p - e_s) \simeq 0.622\, e_s/p.$$

- La **temperatura de rocío** (dew point en Inglés), T_{dew}, a partir del cociente de mezclado,

$$w(p, T) = w_s(p, T_{dew}).$$

- El **nivel de condensación por ascenso** (LCL, *Lifting Condensation Level*): altura a la cual el vapor de agua alcanza la saturación y se condensa.

5. Vapor de agua - saturación; transición entre fases

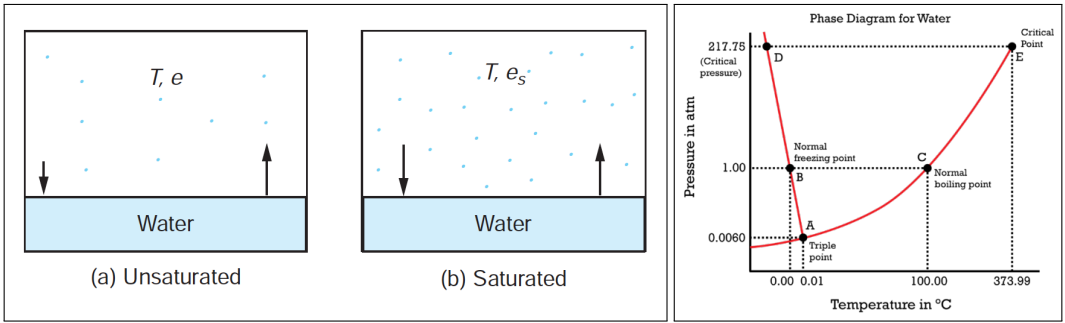


Figura 4: El vapor de agua en el aire está limitado por **la saturación**, dada por el equilibrio de evaporación (sublimación) de la fase líquida (sólida) a la fase de vapor con el proceso de condensación. La relación de saturación, $e_s(T)$, corresponde con las curvas del lado derecho y la relación de Clausius - Clayperon.

5. Vapor de agua - transición entre fases, función libre de Gibbs

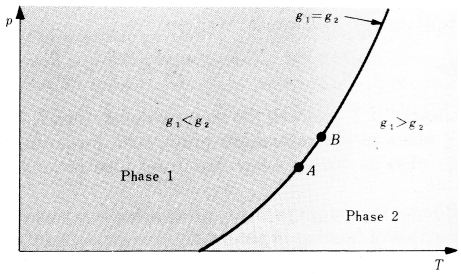


Figura 5: Diagrama de equilibrio de fases, con la función de Gibbs indicada (§8 Reif).

- En la transición coexisten las dos fases.
  - La coexistencia de fases implica un equilibrio a temperatura y presión fijas, descrito con la **función libre de Gibbs**,

$$g = u + p\alpha - Ts \Rightarrow dg = -s\,dT + \alpha\,dp. \tag{43}$$

  mínima en equilibrio, dados $\{p, T\}$.
- Para dos fases (1,2), con masas m_1, m_2,

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2.$$

- Para masa total fija: $d(m_1 + m_2) = 0 \Rightarrow dG = g_1\,dm_1 + g_2\,dm_2 = (g_1 - g_2)dm_1$.
- El equilibrio entre fases ($dG = 0$) implica $g_1 = g_2$.

5. Vapor de agua - transición entre fases

- Diferenciando la condición $g_1 = g_2$ se obtiene,

$$dg_1 = dg_2 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T dp,$$

de donde, dada la expresión (43),

$$dg_1 = -s_1\, dT + \alpha_1\, dp = -s_2\, dT + \alpha_2\, dp = dg_2\,.$$

- De esta expresión se obtiene la ecuación de Clausius-Clapeyron,

$$(s_2 - s_1)dT = (\alpha_2 - \alpha_1)dp \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta \alpha} = \frac{L_{12}}{T\Delta\alpha} \simeq \frac{L_{12}}{T\alpha_2}\,, \qquad (44)$$

donde $\Delta s = s_2 - s_1$, $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1 \simeq \alpha_2 \gg \alpha_1$, siendo (2) la fase de vapor y se identifica el calor latente, $L_{12} = T\Delta s$, como el necesario para ir de (1) a (2).

5. Vapor de agua - presión de saturación

- Al integrar la ecuación de Clausius-Clayperon, substituyendo $\alpha_v = R_v T/e_s$, se obtiene la presión de saturación,

$$\frac{de_s}{dT} \simeq \frac{L_v}{T\,\alpha_v} \quad \Rightarrow \quad e_s(T) \simeq e_s(273)\ \exp\left\{\frac{L_v}{R_v}\left(\frac{1}{273}-\frac{1}{T}\right)\right\}. \qquad (45)$$

  - El **calor latente de evaporación** depende ligeramente de la temperatura,

$$L_v(273\,\mathrm{K}) = 2.50\times10^6\,\mathrm{J\,kg^{-1}} \quad \longrightarrow \quad L_v(373\,\mathrm{K}) = 2.26\times10^6\,\mathrm{J\,kg^{-1}}\,.$$

  - La presión de saturación a 1 atm y $0.01^\circ\mathrm{C}$ es,

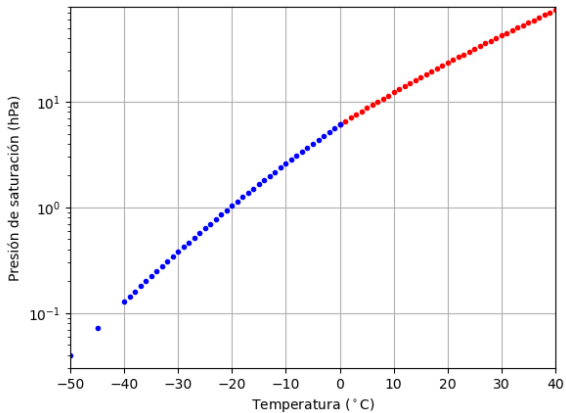
$$e_s(273) = 6.113\,\mathrm{mbar} \quad \longrightarrow \quad \rho_v = 4.77\times10^{-3}\,\mathrm{kg\,m^{-3}}.$$

  - $30^\circ\mathrm{C} \Rightarrow\ e_s(313) \simeq 40\,\mathrm{mbar},\ \rho_v = 28\times10^{-3}\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$.

- La transición entre líquido y hielo requiere **calor latente de fusión**,

$$L_m = 3.34\times10^5\,\mathrm{J\,kg^{-1}}.$$

5. Vapor de agua - presión de saturación



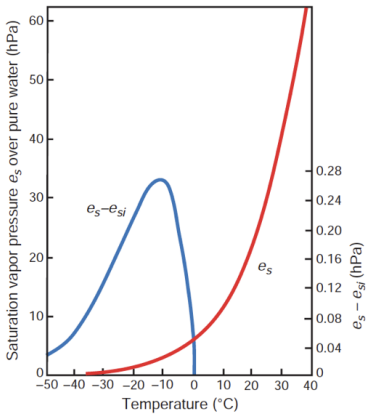


Figura 6: *Izquierda:* presión de saturación de vapor de agua en función de la temperatura, sobre una superficie de agua líquida (rojo) y de hielo (azul). *Derecha:* presión de saturación sobre una superficie líquida (e_s en rojo) y sobre hielo (e_{si}, $T < 0°\mathrm{C}$, en azul; fig. 3.9 W&H).

5. Vapor de agua - gradiente de temperatura

- El gradiente adiabático de temperatura del aire seco está dado por,

$$dq = dh + d\Phi = 0 \;\Rightarrow\; c_p\, dT + g\, dz = 0 \;\Rightarrow\; -\frac{dT}{dz} = \Gamma_a = g/c_p.$$

- Bajo saturación, la condensación de vapor de agua y consecuente liberación de calor latente modifica el gradiente de temperatura de acuerdo a,

$$dq = -L_v dw_s = dh + d\Phi = c_p\, dT + g\, dz\,, \tag{46}$$

de donde, el gradiente para aire saturado es,

$$-\left(\frac{dT}{dz}\right)_s = \quad \Gamma_s \simeq \frac{\Gamma_a}{1 + (L_v/c_p)(dw_s/dT)_p} \leq \Gamma_a\,. \tag{47}$$

- Tropósfera media $\Gamma_s \sim 6 - 7\,\mathrm{K/km}$; zonas tropicales húmedas $\Gamma_s \sim 4\,\mathrm{K/km}$.

5. Vapor de agua - parcelas de aire

- El mezclado de aire en la atmósfera es un proceso lento que permite identificar masas macroscópicas, **parcelas de aire**, en interacción con sus alrededores[1].
- Los intercambios de calor entre masas de aire proceden más lentamente que los cambios de presión, por lo que las parcelas pueden considerarse térmicamente aisladas, interactuando con sus alrededores de forma adiabática.
- Las parcelas realizan ascensos y descensos lentos a niveles con distinta presión y temperatura, conservando su temperatura potencial (ec. 38),

$$\theta = T\,(p_0/p)^{R/c_p}\,, \qquad R/c_p = (\gamma-1)/\gamma \simeq 2/7\,.$$

- Las condiciones de la parcela varían con el gradiente adiabático, Γ_a, mientras que sus alrededores siguen el gradiente de temperatura, Γ.
- El gradiente atmosférico de temperatura determina condiciones de estabilidad o inestabilidad para los ascensos y descensos de las parcelas.

[1] Ver https://www.noaa.gov/jetstream/upperair/parcel-theory

5. Vapor de agua - ascenso de parcelas de aire

- Las parcelas ascienden y descienden por flotación (buoyancy in English).
- Dada una parcela con densidad y temperatura ρ', T' distintos de ρ, T de sus alrededores, la fuerza boyante que el aire ejerce por unidad de volumen es,

$$f = (\rho - \rho')g \quad \Rightarrow \quad a = \frac{d^2 z}{dt^2} = \left(\frac{T' - T}{T}\right) g, \tag{48}$$

considerando un equilibrio de presiones, $\rho' T' = \rho T$.

- Para $z = z_0 + \delta z$, un pequeño desplazamiento relativo a una altura z_0,

$$\frac{d^2(\delta z)}{dt^2} + \frac{g}{T}\left(\Gamma_a - \Gamma\right)\delta z = 0\,. \tag{49}$$

- $\Gamma < \Gamma_a$: la parcela es estable, con un movimiento armónico de frecuencia

$$\omega = \left[\frac{g}{T}(\Gamma_a - \Gamma)\right]^{1/2}.$$

- $\Gamma > \Gamma_a$: la parcela es inestable y tiende al ascenso continuo.

5. Vapor de agua - parcelas de aire, estabilidad estática

- **Estabilidad estática**, $\Gamma < \Gamma_a$:
  - la parcela asciende desde un punto de equilibrio con sus alrededores (O).
  - Al ascender su temperatura baja en relación con la de sus alrededores ($T_A < T_B$), hasta que el movimiento se vuelve descendiente (fig. 8). El movimiento es cíclico, con frecuencia
$$\omega = \left[\frac{g}{T}(\Gamma_a - \Gamma)\right]^{1/2} = \left[\frac{g}{\theta}\frac{\partial\theta}{\partial z}\right]^{1/2}.$$
  - $\Gamma < 0 \Rightarrow$ una **capa de inversión**: ocurre en tropósfera baja, en el límite superior de la capa límite.
  - Una capa de inversión es muy estable ante ascenso de parcelas, difícil de penetrar.
- **Inestabilidad**, $\Gamma > \Gamma_a$:
  - la parcela asciende al nivel superior, alcanza una temperatura mayor que la de su entorno ($T_A > T_B$) y tiende ascenso continuo.
  - Un gradiente $\Gamma > \Gamma_a$ es poco frecuente y no se mantiene por mucho tiempo.

5. Vapor de agua - parcelas de aire, estabilidad estática

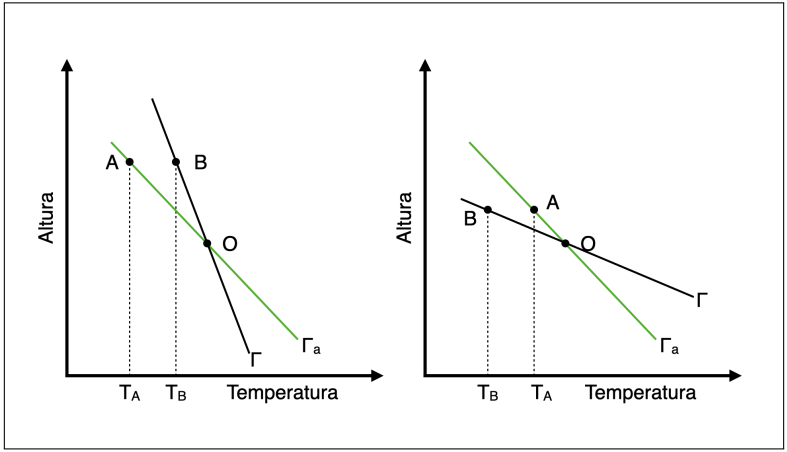


Figura 8: Estabilidad / inestabilidad de parcelas, dependiente del signo de $\Gamma_a - \Gamma$ (reproducido de la fig. 3.12 de W&H).

5. Vapor de agua - parcelas de aire, estabilidad condicional

- El vapor de agua dentro de una parcela que alcanza el nivel de condensación (LCL) se condensa y libera calor latente (punto A, fig. 9).
- El calor liberado en la condensación es mucho menor que la energía térmica de la parcela, la cual no pierde identidad y continua el ascenso.
- Una parcela en condiciones de saturación, o cercanas, puede cambiar internamente su gradiente al valor de saturación $\Gamma_a \rightarrow \Gamma_s$.
  - si $\Gamma_s < \Gamma$, el ascenso se vuelve inestable y la parcela alcanza el nivel de convección libre (LFC), pudiendo continuar hasta perder su identidad.
- La liberación de calor latente por parcelas de aire en movimiento cíclico o convectivo es una de las principales fuentes de calentamiento en la tropósfera.

5. Vapor de agua - parcelas de aire, estabilidad condicional

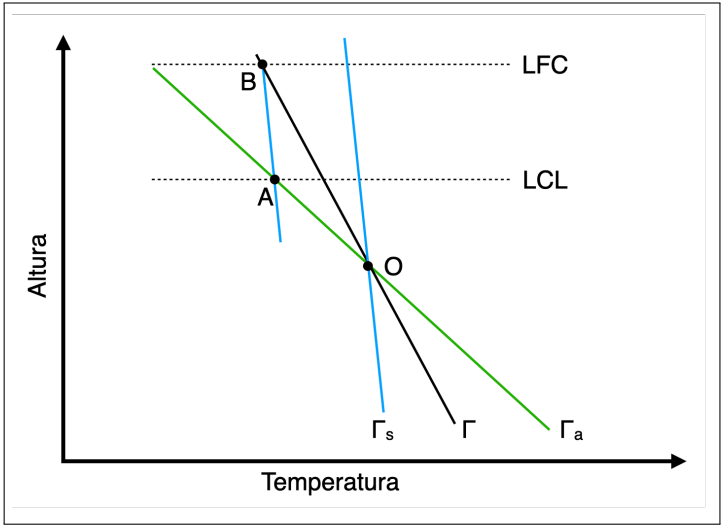


Figura 9: Estabilidad condicional de parcelas. LCL (Lifting Condensation Level) es el nivel de condensación por ascenso; LFC (Level of Free Convection) es el nivel de convección libre. Reproducido de fig. 3.16 de W&H.