

# Física atmosférica

## 2. Termodinámica atmosférica

Alberto Carramiñana  
INAOE

Tonantzintla, 6 de febrero de 2024

# 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<sup>nd</sup> edition.
- + “An introduction to atmospheric physics”, David G. Andrews, ed. Cambridge, 2<sup>nd</sup> 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  $\{X, Y, \dots\}$ ,

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

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

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

# 1. Termodinámica - gas ideal

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

$$pV = NkT \iff p = nkT \iff p = \frac{\rho kT}{\mu m_H}, \quad (3)$$

$p$  presión de  $N$  partículas dentro de un volumen  $V$ ;  $n = N/V$  densidad numérica;  $\rho = \mu m_H n$  densidad de masa;  $\mu$  masa molecular;  $k$  constante de Boltzmann;  $m_H$  unidad de masa atómica.

- ▶ En términos de variables macroscópicas,

$$p = \rho R_a T \iff p\alpha = R_a T \iff pV = \mathcal{M}RT, \quad (4)$$

$R_a = k/\mu m_H$  constante del gas (adelantamos  $a$  por aire);  $\alpha = 1/\rho$  volumen específico;  $\mathcal{M} = N/N_A$  número de moles;  $N_A = 1/m_H$  número de Avogadro;  $R = N_A k$  constante universal de los gases<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> $k = 1.380\,650\,5(24) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ,  $m_H = 1.660\,538 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ;  $R = 8.314\,462 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

# 1. Termodinámica - gas ideal; el aire

- ▶ La atmósfera terrestre está constituida por aire, una mezcla de gases.
- ▶ La densidad del aire es la suma de las densidades de sus constituyentes,

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

- ▶ El **aire seco** está constituido por 78 % N<sub>2</sub>, 21 % O<sub>2</sub>, 1 % Ar, ...; tiene por masa molecular media y constante de gas

$$\mu_a = 28.97 \quad \Rightarrow \quad R_a = k/\mu_a m_H = 287.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (6)$$

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

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

# 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,

$$dE = \delta Q + \delta W. \quad (7)$$

- ▶ 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,

$$dW = -p dV. \quad (8)$$

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

$$dW = \mu dN. \quad (9)$$



# 1. Termodinámica - calores específicos

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

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

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,

$$dE = C_p dT - p dV = C_p dT - d(pV) = C_p dT - Nk dT.$$

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

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

- ▶ 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,

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

$$c_p = \frac{\gamma R_a}{\gamma - 1} \quad \longrightarrow \quad \frac{7}{2}R_a = 1004 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}. \quad (13)$$

- ▶ Los valores medidos para el aire son congruentes con  $\gamma \rightarrow 7/5$ , como se espera para las moléculas diatómicas  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ .

# 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,

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

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

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

- ▶ 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,

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

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

con  $I = md^2/4$ , siendo  $m$  la masa molecular total y  $d \simeq 1.1 \text{ \AA} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ m}$  la distancia entre los dos átomos que componen una molécula ( $\text{N}_2$ ).

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

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

para el aire a nivel del mar,  $n = 2.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ,  $\sigma \simeq \pi d^2/4 \simeq 9.5 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ ,  
para  $\text{N}_2$  (un 20% mayor para  $\text{O}_2$ ).

# 1. Termodinámica - calores específicos del aire

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

$$du = dq + dw = dq - pd\alpha, \quad (17)$$

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,

$$H = E + pV \quad \Rightarrow \quad h = u + p\alpha. \quad (18)$$

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

$$dh = dq + \alpha dp \quad \Rightarrow \quad dh = c_p dT. \quad (19)$$

- 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**,

$$\nabla p = -\rho \nabla \Psi, \quad (20)$$

siendo  $\Psi$  el potencial gravitacional de la Tierra.

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

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

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

- ▶ La expresión (20) se puede escribir como,

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g, \quad (22)$$

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

$$g_0 = 9.80665 \text{ m s}^{-2}. \quad (23)$$

## 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  $\phi$ . Según la fórmula de Somigliana, para  $z = 0$ ,

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

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

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

## 2. Equilibrio hidrostático - potencial gravitacional del geode

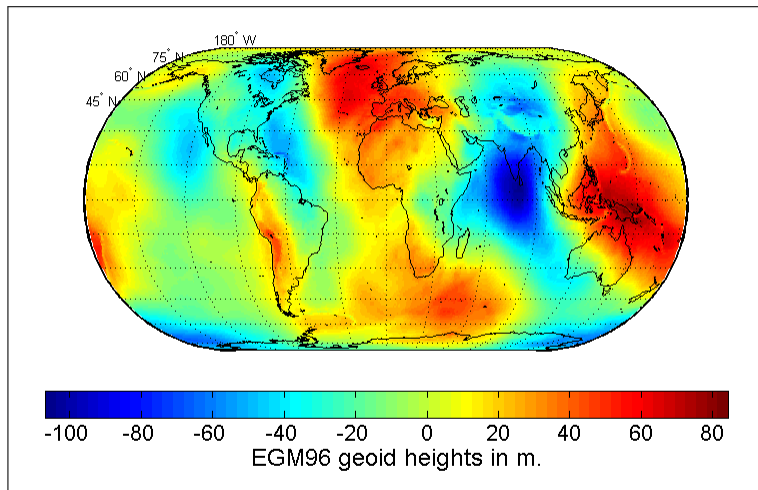


Figura 1: La forma de la Tierra, de acuerdo al modelo gravitacional EGM 96, está dada por el **geode**, con desviaciones de hasta  $\pm 100$  m con respecto al elipsoide de referencia WGS 84.



## 2. Equilibrio hidrostático - geopotencial, altura geopotencial

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

$$\Phi(z) = \int_0^z g(z') dz'. \quad (25)$$

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

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

- ▶ Bajo equilibrio hidrostático, los intercambios de calor,  $dq$ , están dados por la entalpía y el geopotencial  $\Phi$ ,

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

## 2. Equilibrio hidrostático - atmósferas

- ▶ Al combinar equilibrio hidrostático con la ecuación de estado de un gas ideal se construyen modelos de atmósferas.
- ▶ Así, considerando  $p = \rho R_a T$  para el aire,

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

con  $H(T) = R_a T(z)/g$ , escala de altura local.

- ▶ 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, convección, 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,

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

y el perfil atmosférico exponencial,

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

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

$$p_0 = 1013.25 \text{ hPa}, \quad \rho_0 = 1.217 \text{ kg m}^{-3}. \quad (31)$$

- ▶ La escala  $H$  difiere para distintos gases (distinta  $R$ ), pero el mezclado mantiene la proporción de gases fija en la mayor parte de la atmósfera (por 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

- ▶ Algunas regiones de la atmósfera se modelan con un gradiente de temperatura constante.
- ▶ El gradiente de temperatura se define con  $\Gamma > 0$ , tal que  $dT/dz = \mp\Gamma$ , de donde,

$$T(z) = T_0 \mp \Gamma z \quad \Rightarrow \quad \rho(z) = \rho_0 \left( \frac{T(z)}{T_0} \right)^\kappa. \quad (32)$$

La densidad sigue  $\rho(z) \propto (T(z)/T_0)^{\kappa-1}$ , con  $\kappa = \pm g/R_a \Gamma$ .

- ▶ El modelo de atmósfera estándar emplea en la tropósfera

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

- ▶ El transporte vertical de calor medio en la atmósfera es,

$$\frac{dq}{dz} = \frac{d\Phi}{dz} + \frac{dh}{dz} = c_p \left( \frac{g}{c_p} - \Gamma \right) \simeq 3.24 \text{ J kg}^{-1} \text{ m}^{-1}.$$

## 2. Equilibrio hidrostático - atmósfera adiabática

- ▶ La atmósfera adiabática cumple

$$dq = d(h + \Phi) = dh - \alpha dp = 0,$$

con  $h$  la entalpía (ec. 18),  $\alpha = 1/\rho$  volumen específico, de donde,

$$\frac{dh}{dz} + \frac{d\Phi}{dz} = 0 \Rightarrow c_p \frac{dT}{dz} + g = 0 \Rightarrow -\frac{dT}{dz} = \Gamma_a = \frac{g}{c_p} = 9.77 \text{ K/km}. \quad (33)$$

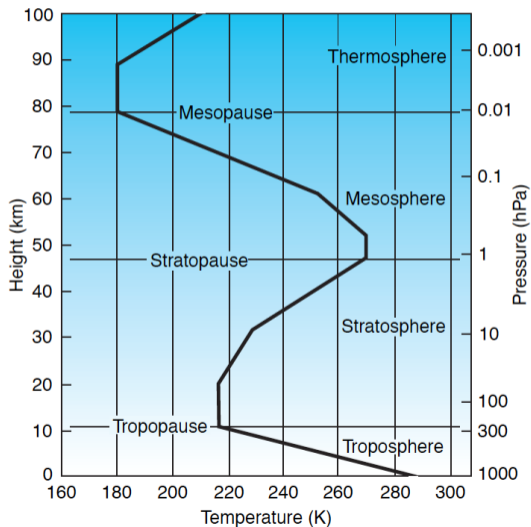
- ▶ El perfil de una atmósfera adiabática se ajusta a  $P(z) \propto T(z)^\kappa$ , con

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

para moléculas diatómicas.

- ▶ El gradiente de temperatura cambia con la presencia de vapor de agua en el aire.

### 3. Estructura de la atmósfera terrestre



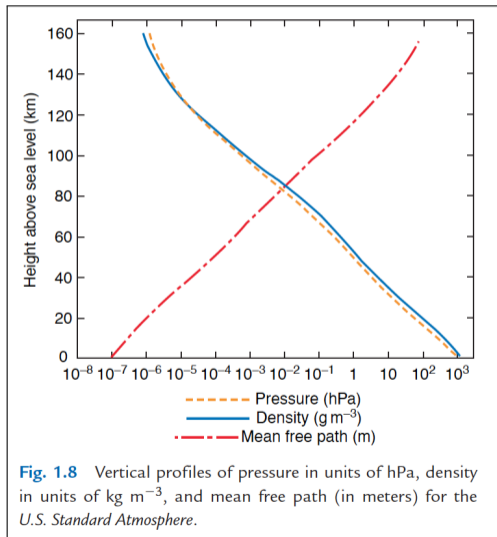
- ▶ La atmósfera comprende formalmente la tropósfera, estratósfera, mesósfera y termosfera (e interfases o pausas).
- ▶ La termosfera se extiende hasta la exósfera, a 600-700 km.
- ▶ La exósfera se extiende formalmente hasta 10,000 km. En ella se sitúan satélites de órbita baja.
- ▶ La ionósfera es una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



- ▶ La “atmósfera estándar” comprende las tres primeras capas: tropósfera, estratósfera, mesósfera, hasta alcanzar la mesopausa, a 86 km.
  - Estas capas contienen el 99.9996 % de la masa atmosférica.
- ▶ Los principales componentes ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ ) se concentran de manera uniforme en la mayor parte de la atmósfera, por debajo de la turbopausa ( $\sim 110$  km).
- ▶ A partir de la turbopausa el camino libre medio colisional es  $\gtrsim 1\text{m}$ ; en ese nivel se desacoplan los componentes atmosféricos de acuerdo a su masa molecular.



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

La atmósfera terrestre comprende varias capas distinguibles: Se distinguen:

- ▶ La **tropósfera** es la capa inferior. Ocupa once kilómetros.
  - Contiene la topografía y la hidrósfera, incluido todo el vapor de agua  $\Rightarrow$  prácticamente todos los fenómenos meteorológicos.
  - El flujo de calor por procesos radiativos y transporte por vapor de agua origina un gradiente de temperatura  $dT/dz \approx -6.5 \text{ K/km}$ , menor al adiabático.
  - En la parte inferior se sitúa la capa límite, dominada por convección originada en la superficie.
- ▶ La **tropopausa** marca el cambio del perfil de temperatura debido a calentamiento del ozono en la estratósfera.
  - En la tropopausa se sitúa el “jet stream”, guiado por dicho 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 provoca 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 ineficiencia en la absorción de radiación solar y por su baja densidad.
  - Es accesible muy marginalmente con globos aerostáticos, y al mismo tiempo demasiado densa para satélites orbitales, por lo que 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, con temperatura mínima.
  - Corresponde con la capa de sodio que origina el brillo natural 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 es ineficiente y se estratifican los gases de acuerdo a su masa molecular.
  - 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  $z \sim 300$  km.
- ▶ La **exósfera** ( $z \gtrsim 600$  km) marca el inicio del espacio exterior.
  - Algunos satélites de órbita baja, incluida la estación espacial, se sitúan formalmente en la termósfera.

## 4. Entropía - entropía, segunda ley de la termodinámica

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

$$dE = TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j + \dots, \quad (34)$$

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.*

$$\Delta S \geq 0. \quad (35)$$

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

## 4. Entropía - tercera ley de la termodinámica; temperatura absoluta

- ▶ La **tercera ley** de la termodinámica establece que

*para todo sistema existe un estado en el que la entropía se anula:*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (36)$$

- ▶  $S = 0$  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,

$$Tds = du + pd\alpha \quad \Rightarrow \quad s = s_0 + c_v \ln \left\{ \left( \frac{T}{T_0} \right) \left( \frac{\alpha}{\alpha_0} \right)^{\gamma-1} \right\}.$$

- 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. Entropía - escalas de temperaturas

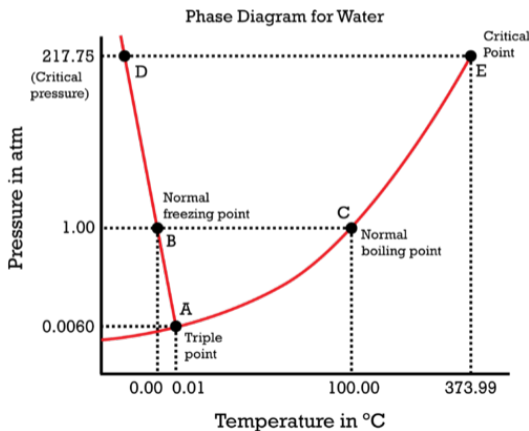
### Tres escalas de temperatura

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

$$T(\text{K}) = T(\text{C}) + 273.15^{\circ}\text{C}.$$

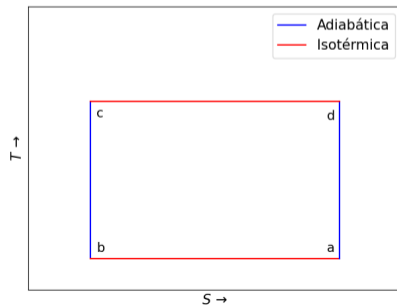
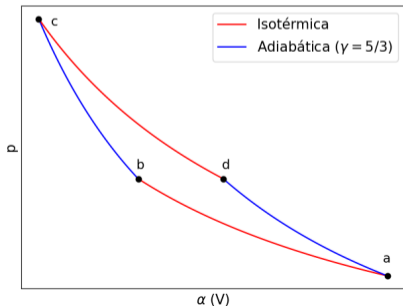
3. **Fahrenheit:** concebida tal que la temperatura corporal promedio fuera  $T = 100^{\circ}\text{F}$ . Se escala de acuerdo a,

$$T(\text{F}) = \frac{9}{5}T(\text{C}) + 32^{\circ}\text{F}.$$



## 4. Entropía - diagramas termodinámicos

- ▶ Los procesos termodinámicos pueden visualizarse en 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.
- ▶ El diagrama de Carnot combina procesos adiabáticos e isotérmicos.

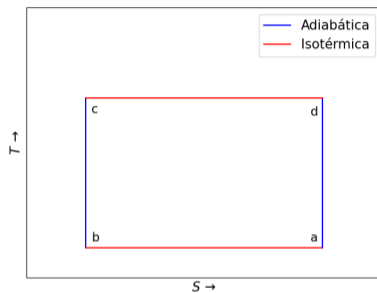
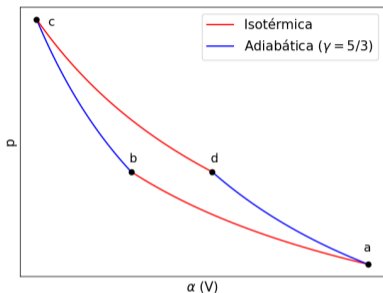


## 4. Entropía - ciclo de Carnot

- ▶ Considerar un ciclo de Carnot entre cuatro puntos (a,b,c,d), en sentido horario, para un gas ideal:  
isotérmica (ab,  $T_1$ )  $\rightarrow$  adiabática (bc)  $\rightarrow$  isotérmica (cd,  $T_2$ )  $\rightarrow$  adiabática (da)).
- ▶ Encontrar las expresiones para  $\Delta E$ ,  $\Delta Q$ ,  $\Delta W$ ,  $\Delta S$  para cada paso y el total.
- ▶ Cotejar con las leyes primera y segunda.
- ▶ Estimar las variaciones en la entalpía,  $\Delta H$ , por paso y total.



## 4. Entropía - ciclo de Carnot



- ▶ De mayor volumen ( $\alpha_a$ ) y menor temperatura ( $T_1$ ), en sentido horario en  $pV$ ...
  - Isotherma ( $T_1, a \rightarrow b$ ):  $\Delta u = 0$ ;  $\Delta q = \Delta q_1 = -\Delta w = R_a T_1 \ln(\alpha_b/\alpha_a) < 0$ .
  - Adiabática ( $T_1, b \rightarrow T_2, c$ ):  $\Delta u = R_a(T_2 - T_1)/(\gamma - 1) = \Delta w > 0$ ;  $\Delta q = 0$ .
  - Isotherma ( $T_2, c \rightarrow d$ ):  $\Delta u = 0$ ;  $\Delta q = \Delta q_2 = -\Delta w = R_a T_2 \ln(\alpha_d/\alpha_c) > 0$ .
  - Adiabática ( $T_2, d \rightarrow T_1, a$ ):  $\Delta u = R_a(T_1 - T_2)/(\gamma - 1) = \Delta w < 0$ ;  $\Delta q = 0$ .
- ▶ Balance del ciclo:  $\Delta u = 0$ ;  $\Delta q > 0$ ;  $\Delta q_1/T_1 + \Delta q_2/T_2 = 0$

## 4. Entropía - temperatura potencial

- ▶ La **temperatura potencial**,  $\theta$ , 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 un nivel de referencia con presión  $p_0$ ,

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

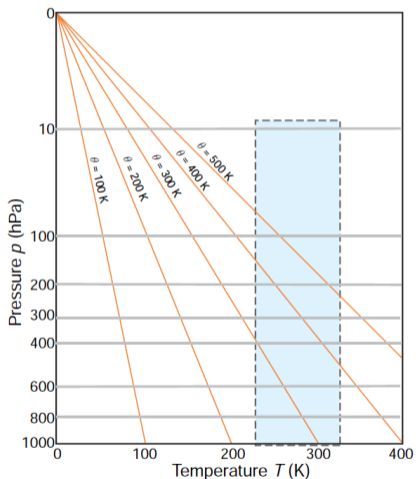
de donde,

$$\theta = T \left( \frac{p_0}{p} \right)^{R_a/c_p}, \quad R_a/c_p = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \rightarrow \frac{2}{7}. \quad (37)$$

- ▶ Por definición,  $\theta$  es constante en un proceso adiabático:

$$ds = c_p \frac{d\theta}{\theta} \quad \Rightarrow \quad s = c_p \ln \theta + \text{cte}. \quad (38)$$

## 4. Entropía - 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. Entropía - diagramas termodinámicos sesgados

Los diagramas sesgados, con el eje horizontal modificado ( $T \rightarrow T - \ln p$ ), permiten visualizar mejor el contraste entre isotérmicas ( $T$ ) y adiabáticas ( $\theta$ ).

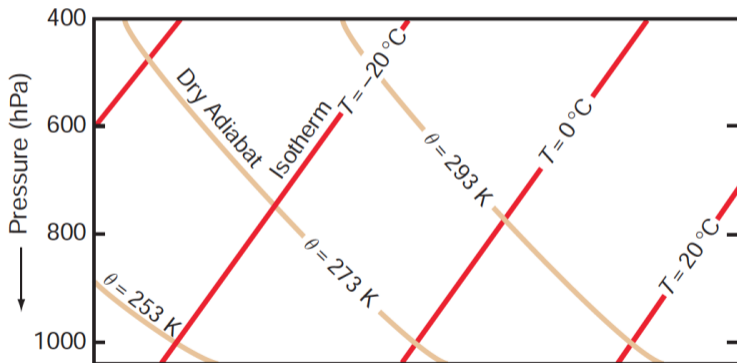


Figura 3: Diagrama termodinámico sesgado para el rango de parámetros de la tropósfera. Se distinguen isotérmicas (en rojo) de adiabáticas (beige; fig. 3.7 Wallace & Hobbs).

## 5. Vapor de agua

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

- ▶ El agua es un componente importante de nuestro planeta, presente en océanos, lagos, ríos, 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  $\mu_v = 18.016$ , por lo que es más ligero que el aire.
  - Constante de gas:  $R_v = 461.51 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ .
  - 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**,  $e$ , mediante una ecuación de gas ideal,

$$e = \rho_v R_v T. \quad (39)$$

- ▶ 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 también se mide con el **cociente de mezclado**,

$$w \equiv \rho_v / \rho_a. \quad (40)$$

- ▶ Los valores típicos de  $w$  son de algunos  $\text{g kg}^{-1}$ .

## 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 permite definir:

- La  **humedad relativa** ,

$$HR = 100 e/e_s(T). \quad (41)$$

- 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 de,

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

- 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 - transición entre fases

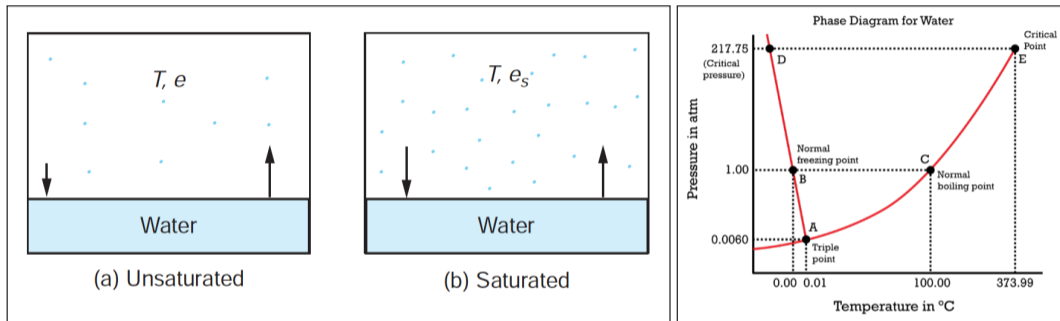


Figura 4: El vapor de agua en el aire está limitado por **la saturación**, dada por el equilibrio de evaporación (sublimación) de la fase líquida (sólida) a la fase de vapor con el proceso de condensación. La relación de saturación,  $e_s(T)$ , corresponde con las curvas del lado derecho y la relación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

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

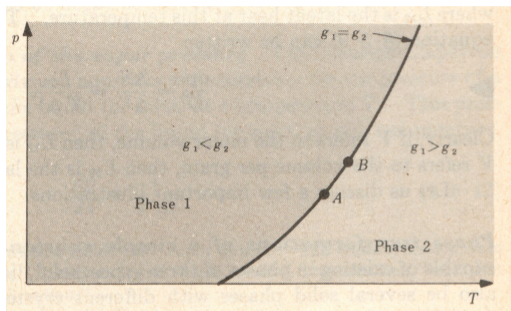


Figura 5: Diagrama de equilibrio de fases, con la función de Gibbs indicada (§8 Reif).

- ▶ La coexistencia de fases implica un equilibrio a temperatura y presión fijas.
- ▶ La **función libre de Gibbs**,

$$g = u - Ts + p\alpha, \quad (42)$$

$$\Rightarrow dg = -s dT + \alpha dp,$$

es mínima en equilibrio, dados  $pT$ .

- ▶ Para dos fases (1,2), con masas  $m_1, m_2$ ,

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

- ▶ Para la masa total,  $m_1 + m_2$ , fija  $\Rightarrow dG = g_1 dm_1 + g_2 dm_2 = (g_1 - g_2) dm_1$ .
- ▶ El equilibrio entre fases ( $dG = 0$ ) se da para  $g_1 = g_2$ .

## 5. Vapor de agua - transición entre fases

- ▶ Al diferenciar 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 (42),

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

- ▶ La ecuación de Clausius-Clapeyron se obtiene con  $\Delta s = s_2 - s_1$ ,  $\Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ , e identificando el calor latente,  $L_{12} = T \Delta s$ , que se requiere proporcionar para ir de la fase 1 a la 2,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta \alpha} = \frac{L_{12}}{T \Delta \alpha} \simeq \frac{L_{12}}{T \alpha_2}, \quad (43)$$

aproximando  $\Delta \alpha \simeq \alpha_2 \gg \alpha_1$ , siendo (2) la fase de vapor.

## 5. Vapor de agua - presión de saturación

- ▶ Al integrar la ecuación de Clausius-Clayperon, se obtiene la presión de saturación,

$$\frac{de_s}{dT} \simeq \frac{L_v}{T \alpha_2} \quad \Rightarrow \quad e_s(T) \simeq e_s(273) \exp \left\{ \frac{L_v}{R_v} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{T} \right) \right\}. \quad (44)$$

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

$$L_v(273 \text{ K}) = 2.50 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1} \quad \longrightarrow \quad L_v(373 \text{ K}) = 2.26 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}.$$

- ▶ La presión de saturación a 0.01°C es,

$$e_s(273) = 6.113 \text{ mbar} \quad \longrightarrow \quad \rho_v = 4.77 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}.$$

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

$$L_m = 3.34 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}.$$

## 5. Vapor de agua - presión de saturación

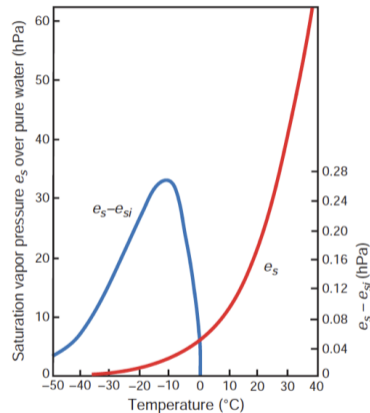
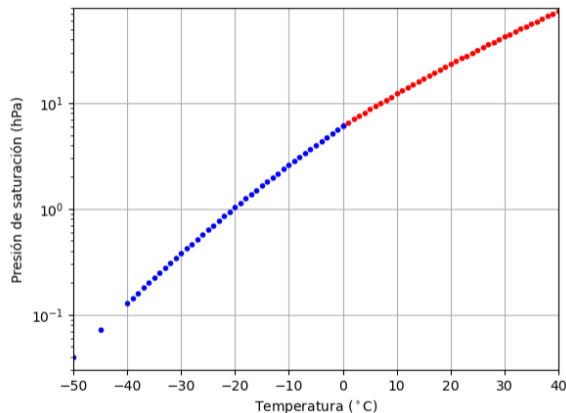


Figura 6: *Izquierda*: presión de saturación de vapor de agua en función de la temperatura, sobre una superficie de agua líquida (rojo) y de hielo (azul). *Derecha*: presión de saturación sobre una superficie líquida ( $e_s$  en rojo) y sobre hielo ( $e_{si}$ ,  $T < 0^\circ\text{C}$ , en azul; fig. 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 modifica el gradiente de temperatura por la liberación de calor latente de acuerdo a,

$$dq = -L_v dw_s = dh + d\Phi = c_p dT + g dz. \quad (45)$$

- ▶ De donde, el gradiente para aire saturado es,

$$-\left(\frac{dT}{dz}\right)_s = \Gamma_s \simeq \frac{\Gamma_a}{1 + (L_v/c_p)(dw_s/dT)_p} \leq \Gamma_a. \quad (46)$$

- ▶ En general  $\Gamma_s \sim 6 - 7 \text{ K/km}$  en la tropósfera media,  $\Gamma_s \sim 4 \text{ K/km}$  en zonas tropicales húmedas.

## 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<sup>2</sup>.
- ▶ Los intercambios de calor entre masas de aire son más lentos que los cambios de presión, por lo que las parcelas de aire 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, manteniendo su temperatura potencial (ec. 37) constante,

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

- ▶ Las condiciones de la parcela varían con el gradiente adiabático,  $\Gamma_a$ , mientras que las de sus alrededores siguen el gradiente de temperatura,  $\Gamma$ .
- ▶ El gradiente de temperatura de la atmósfera determina condiciones de estabilidad o inestabilidad para el movimiento vertical de la parcela.

<sup>2</sup>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  $\rho'$ ,  $T'$  distintos de los valores  $\rho$ ,  $T$  de sus alrededores, la fuerza boyante que el aire ejerce sobre la parcela es

$$F \propto (\rho - \rho')g \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2z}{dt^2} = \left( \frac{T' - T}{T} \right) g, \quad (47)$$

bajo un equilibrio de presión,  $\rho' T' = \rho T$ .

- ▶ Si  $z = z_{eq} + \delta z$  describe una perturbación alrededor de un equilibrio, (47) implica,

$$\frac{d^2\delta z}{dt^2} + \left[ \frac{g}{T} (\Gamma_a - \Gamma) \right] \delta z = 0. \quad (48)$$

- $\Gamma < \Gamma_a$ : 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 de manera adiabática desde un punto de equilibrio con sus alrededores (O). Al ascender su temperatura se vuelve menor que la de sus alrededores ( $T_A < T_B$ , fig. 10) y su movimiento se vuelve descendiente.
- El movimiento es cíclico, de frecuencia

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

- $\Gamma < 0$  corresponde a una **capa de inversión**: ocurre en tropósfera baja, en el límite superior de la capa límite. Una capa de inversión es muy estable ante el ascenso de parcelas y 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

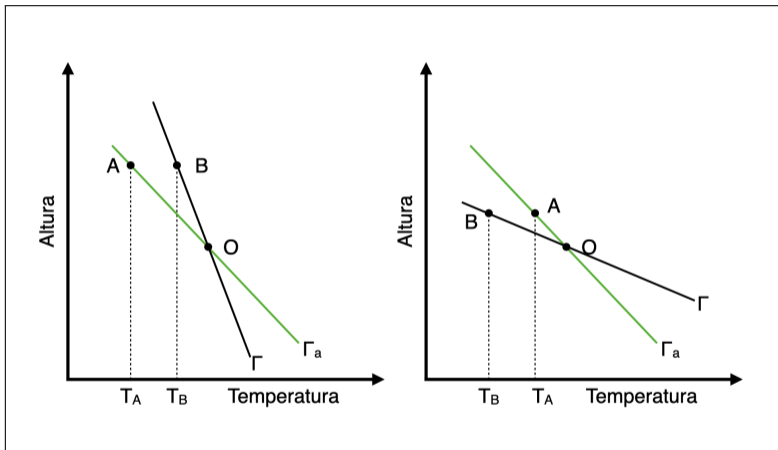


Figura 9: Estabilidad / inestabilidad de parcelas, dependiente del signo de  $\Gamma_a - \Gamma$  (reproducido de la fig. 3.12 de W&H).

## 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).
- ▶ 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, cambia su gradiente internamente 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

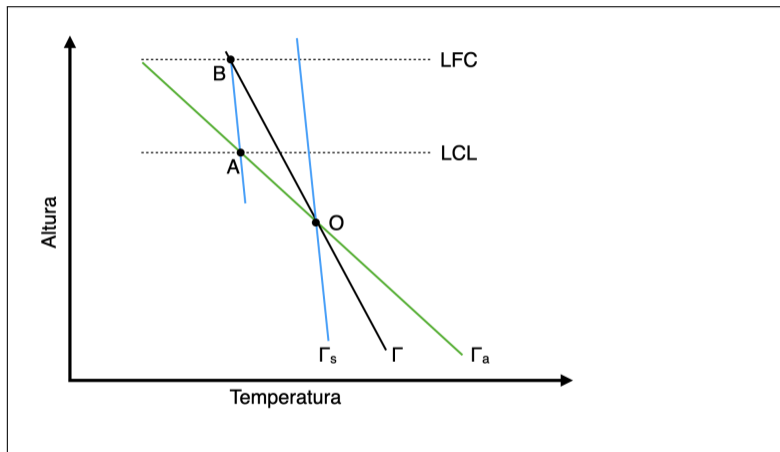


Figura 10: Estabilidad condicional de parcelas (reproducido de la fig. 3.16 de W&H).