

## **EQUAÇÕES EXATAS DA TERMODINÂMICA ATMOSFÉRICA**

**Notas de aula- versão revisada<sup>3</sup>**

**baseadas em L. Dufour e J. Van Mieghen  
"Thermodynamique de L'Atmosphère"  
1975 - Imprimerie J. Duculot - Gembloux - Belgique**

**Maria Assunção Faus da Silva Dias**

**Departamento de Ciências Atmosféricas  
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas  
Universidade de São Paulo**

---

<sup>3</sup>Versão revisada por Adilson W. Gandu e alunos da disciplina Termodinâmica da Atmosfera (AGM-5716), do IAG-USP, turmas de 2002 e 2003.

### **DEFINIÇÕES :**

Sistema: uma certa massa contendo gases, partículas líquidas e sólidas em suspensão.

Variável termodinâmica: toda grandeza que corresponde a uma propriedade macroscópica do sistema considerado. Exemplos: volume  $V$ , pressão  $p$ , temperatura absoluta  $T$ , massa  $m$

Estado: para determinar o estado de um sistema a experiência mostra que é necessário utilizar um certo número de variáveis independentes. As outras variáveis, chamadas dependentes, podem, em princípio, ser determinadas em função das variáveis independentes.

As variáveis podem ser extensivas, quando referem-se ao sistema como um todo (por exemplo,  $V$  e  $m$ ); ou intensivas, quando podem ter valores diferentes dentro do sistema (por exemplo,  $p$  e  $T$ ). Se uma variável intensiva tem o mesmo valor em todos os pontos de um sistema, então ela é chamada de uniforme.

Variável "função de estado": variável termodinâmica que tem o mesmo valor, qualquer que sejam as variáveis independentes consideradas, e independente do processo que passou o sistema até atingir aquele estado. Exemplos de "função de estado":  $V$ , energia interna  $U$ , entalpia  $H$ , entalpia livre de Gibbs  $G$ , entropia  $S$ .

Vamos considerar sistemas que contem diversas fases e vamos supor que as variáveis intensivas sejam uniformes. Isso é razoável sempre que o sistema não for muito grande. Em meteorologia estamos pensando em sistemas com um tamanho típico de uma esfera com 50 cm de diâmetro próximo à superfície e expandindo-se de acordo com a variação da pressão na atmosfera; ou seja, grande o suficiente para conter uma população de gotinhas de água ou cristais de gelo e pequena o suficiente para que as variáveis intensivas sejam uniformes.

#### *1ª Lei da Termodinâmica (Meyer, 1842)*

“Existe uma função de estado  $U$  chamada energia interna, tal que a variação  $dU$  para um determinado sistema, entre dois instantes de tempo  $t$  e  $t+dt$ , é igual à quantidade de calor recebido  $dQ$  menos o trabalho realizado pelo sistema  $dW$ , durante o mesmo intervalo de tempo”

Ou seja,

$$dU = dQ - dW \quad (1)$$

onde

$dQ$  é a energia (térmica) efetivamente recebida pelo sistema do meio ambiente ( $dQ > 0$ ), ou a energia (térmica) perdida pelo sistema para o meio ambiente ( $dQ < 0$ ) através de transferência de radiação ou condução de calor.

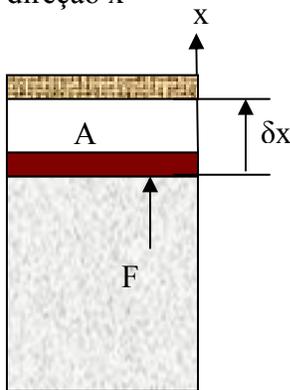
$dW$  é a energia (mecânica) que o sistema cede ( $dW > 0$ ) quando efetua um trabalho contra o meio ambiente ou que recebe ( $dW < 0$ ) em caso contrário..

$dU$  é o excesso de energia recebida pelo sistema sobre a energia mecânica cedida pelo sistema ao ambiente.

A 1ª. Lei define as variações de  $U$ , mas não seu valor absoluto. Assim, conhecemos  $U$  a menos de uma constante aditiva ou constante de referência obtida a partir da integração de (1).

Num fluido perfeito as tensões exercidas num ponto do fluido sobre todas as superfícies que passam por esse ponto são normais a essas superfícies, iguais em grandeza e sempre dirigidas ao interior dos volumes às quais estão aplicadas.

Aproximando o ar atmosférico por um fluido perfeito tem-se que para um fluido confinado conforme a Figura 1, num recipiente com área da base  $A$  e exercendo uma força  $F$  na direção  $x$



$$\begin{aligned} dW &= \vec{F} \cdot \vec{\delta x} \\ dW &= pA dx = pdV \end{aligned} \quad (2)$$

Assim a 1ª. Lei pode ser escrita como

$$dQ = dU + pdV \quad (3)$$

Introduzindo a função de estado denominada entalpia  $H = U + pV$  tem-se

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

e então

$$dQ = dH - Vdp \quad (4)$$

Podemos definir, a partir da Equação 3, uma transformação isométrica ( $V=\text{constante}$ ) para a qual  $dU = dQ$  e, a partir da Equação 4, uma transformação isobárica ( $p=\text{constante}$ ) para a qual  $dH = dQ$ .

### Sistemas Fechados e Abertos

Chamamos de *Sistema Fechado* um sistema que não troca massa com o meio ambiente podendo receber ou fornecer calor por condução e por radiação. Para um sistema fechado que passa por uma transformação cíclica, isto é, uma transformação em que o estado final é o mesmo que o estado inicial temos que

$$\oint dU = 0$$

e, de (1),

$$\oint dQ = \oint dW$$

*Sistema Aberto* é um sistema que pode trocar massa além de calor com o meio ambiente.

Seja um sistema genérico constituído de  $c$  componentes químicos que podem estar em fase gasosa (G), líquida (L) ou sólida (S) e cujo estado é definido por

$$T, p, m_i^G, m_i^L, m_i^S, i = 1, \dots, c$$

onde  $m_i^G$  é a massa do constituinte  $i$  na fase gasosa,  $m_i^L$  é a massa do constituinte  $i$  na fase líquida e  $m_i^S$  é a massa do constituinte  $i$  na fase sólida.

Se o sistema é fechado, a soma das massas nas três fases do constituinte  $i$

$$m_i = m_i^G + m_i^L + m_i^S \quad (5)$$

é constante para qualquer tempo  $t$ . Neste caso, apenas duas massas em duas fases são independentes e, portanto, só são necessárias as massas de duas fases para definir o estado do sistema.. Num sistema aberto são necessárias as massas nas três fases para definir o estado do sistema.

Para um sistema fechado podemos definir:

$$\begin{aligned} m_i^L(t) - m_i^L(0) &= -\varepsilon_i^L \\ m_i^S(t) - m_i^S(0) &= -\varepsilon_i^S \\ m_i^G(t) - m_i^G(0) &= \varepsilon_i^L + \varepsilon_i^S \end{aligned} \quad (6)$$

onde  $\varepsilon_i^L$  representa o grau de avanço da fase indicando, se positivo, a quantidade de massa que passa da fase L para a fase G e vice-versa no caso negativo; enquanto  $\varepsilon_i^S$  representa o grau de avanço da fase indicando, se positivo, a quantidade de massa que passa da fase S para a fase G e vice-versa no caso negativo. Assim, no caso do sistema fechado o estado pode ser definido através das variáveis independentes

$$T, p, \varepsilon_i^L, \varepsilon_i^S, i=1, \dots, c \quad (7)$$

Para casos particulares temos:

(a) um constituinte inerte (onde não ocorre mudança de fase)

$$m_i^L(t) - m_i^L(0) = 0$$

$$m_i^S(t) - m_i^S(0) = 0$$

$$m_i^G(t) - m_i^G(0) = 0$$

e

$$\varepsilon_i^L = \varepsilon_i^S = 0$$

(b) um constituinte com apenas 2 fases, por exemplo L e G

$$m_i^L(t) - m_i^L(0) = -\varepsilon_i^L$$

$$m_i^G(t) - m_i^G(0) = \varepsilon_i^L$$

e

$$\varepsilon_i^S = 0$$

Dada a definição de estado em (7) temos

$$U \equiv U(T, p, \varepsilon_i^L, \varepsilon_i^S, i=1, \dots, c)$$

$$H \equiv H(T, p, \varepsilon_i^L, \varepsilon_i^S, i=1, \dots, c)$$

e escrevemos as diferenciais

$$\begin{aligned} dU &= \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial p} dp + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_i^L} d\varepsilon_i^L + \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_i^S} d\varepsilon_i^S \right) \\ dH &= \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial p} dp + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial H}{\partial \varepsilon_i^L} d\varepsilon_i^L + \frac{\partial H}{\partial \varepsilon_i^S} d\varepsilon_i^S \right) \end{aligned} \quad (8)^2$$

<sup>2</sup> por brevidade, as derivadas parciais dessas equações estão com notação simplificada. Por exemplo, a rigor, a notação completa para a derivada parcial  $\partial U/\partial T$  deveria ser  $(\partial U/\partial T)_{p, \varepsilon_i^L, \varepsilon_i^S}$ , onde os subscritos p,  $\varepsilon_i^L$  e  $\varepsilon_i^S$  significam que a derivada parcial de U em relação à T é feita com a pressão e massas de fase líquida e sólida constantes.

assim como

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial p} dp + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial V}{\partial \varepsilon_i^L} d\varepsilon_i^L + \frac{\partial V}{\partial \varepsilon_i^S} d\varepsilon_i^S \right) \quad (9)$$

No entanto, não podemos representar dessa forma  $W$  e  $Q$  pois não são funções de estado.

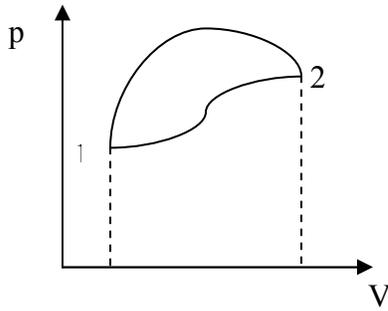


Figura 2. Diagrama termodinâmico mostrando transformação entre os estados 1 e 2 por dois caminhos distintos.

A definição de  $dW=pdV$  mostra que num diagrama termodinâmico típico como o da Figura (2),  $W$  pode se representado pela área sob a curva que liga os pontos 1 e 2. Em duas transformações distintas entre os dois pontos o trabalho é representado pelas áreas diferentes sob as respectivas curvas; se a transformação for cíclica, ou seja, do ponto 1 ao 2 por uma transformação distinta daquela entre 2 e 1, o trabalho realizado definido pela área entre as duas curvas é diferente de zero. Indicaremos a variação de  $W$  por  $\hat{d}W$  para distingui-la de uma diferencial de uma função de estado.

Da 1ª. Lei da Termodinâmica concluímos que se  $W$  não é função e  $U$  é função de estado, por definição, então a soma das duas diferencias não deve ser função de estado e escrevemos

$$\hat{d}Q = dU + \hat{d}W \quad (10)$$

Assim, tanto  $Q$  como  $W$  dependem do tipo de transformação.

### *Coefficientes Térmicos*

Utilizando as equações (4) e (8) podemos escrever

$$\hat{d}Q = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} - V \right) dp + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial H}{\partial \varepsilon_i^L} d\varepsilon_i^L + \frac{\partial H}{\partial \varepsilon_i^S} d\varepsilon_i^S \right) \quad (11)$$

e definimos

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{\partial H}{\partial T} & -L_i^L &= \frac{\partial H}{\partial \varepsilon_i^L} \\ h_T &= \frac{\partial H}{\partial p} - V & -L_i^S &= \frac{\partial H}{\partial \varepsilon_i^S} \end{aligned} \quad (12)$$

que são denominados coeficientes térmicos:

$C_p$  é a capacidade térmica do sistema à pressão e composição constantes. No caso em que

$$p, \varepsilon_i^L, \varepsilon_i^S, i = 1, \dots, c, \text{ são constantes, } C_p = \frac{\hat{d}Q}{dT}.$$

$h_T$  é o calor de compressão do sistema à temperatura e composição constantes. No caso

$$\text{em que } T, \varepsilon_i^L, \varepsilon_i^S, i = 1, \dots, c, \text{ são constantes, } h_T = \frac{\hat{d}Q}{dp}.$$

$L_i^L$  é o calor latente de mudança de fase do constituinte  $i$  entre a fase líquida e vapor. No caso em que  $T$  e  $p$  são constantes e  $i$  é o único constituinte mudando de fase,

$$L_i^L = -\frac{\hat{d}Q}{d\varepsilon_i^L}.$$

$L_i^S$  é o calor latente de mudança de fase do constituinte  $i$  entre a fase sólida e vapor. No caso em que  $T$  e  $p$  são constantes e  $i$  é o único constituinte mudando de fase,

$$L_i^S = -\frac{\hat{d}Q}{d\varepsilon_i^S}.$$

Para  $T$  e  $p$  são constantes

$$\left(\hat{d}Q\right)_{T,p} = -\sum_{i=1}^c (L_i^L d\varepsilon_i^L + L_i^S d\varepsilon_i^S) \quad (13)$$

Vamos mostrar que os coeficientes térmicos não são funções de estado. Funções de estado independem das variáveis que escolhermos para representar o estado. Assim, vamos supor que escolhermos as variáveis genéricas  $x$  e  $y$  no lugar de  $T$  e  $p$  para representar o estado de um sistema fechado, mais a condição de que o Jacobiano das novas variáveis físicas  $x$  e  $y$ , em relação às variáveis originais  $T$  e  $p$ , seja diferente de zero.. Escrevemos então,

$$\begin{aligned} T &\equiv T(x, y, \varepsilon_i^L, \varepsilon_i^S, i = 1, \dots, c) \\ p &\equiv p(x, y, \varepsilon_i^L, \varepsilon_i^S, i = 1, \dots, c) \end{aligned}$$

$$\hat{d}Q = C_p dT + h_T dp - \sum_{i=1}^c (L_i^L d\varepsilon_i^L + L_i^S d\varepsilon_i^S) \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
\hat{d}Q &= C_p \left( \frac{\partial T}{\partial x} dx + \frac{\partial T}{\partial y} dy + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_i^L} d\varepsilon_i^L + \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_i^S} d\varepsilon_i^S \right) \right) + \\
h_T \left( \frac{\partial p}{\partial x} dx + \frac{\partial p}{\partial y} dy + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial p}{\partial \varepsilon_i^L} d\varepsilon_i^L + \frac{\partial p}{\partial \varepsilon_i^S} d\varepsilon_i^S \right) \right) - \sum_{i=1}^c (L_i^L d\varepsilon_i^L + L_i^S d\varepsilon_i^S) &= \quad (15) \\
= \bar{C} dx + \bar{h} dy - \sum_{i=1}^c (\bar{L}_i^L d\varepsilon_i^L + \bar{L}_i^S d\varepsilon_i^S)
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
\bar{C} &= C_p \frac{\partial T}{\partial x} + h_T \frac{\partial p}{\partial x} \\
\bar{h} &= C_p \frac{\partial T}{\partial y} + h_T \frac{\partial p}{\partial y} \\
\bar{L}_i^L &= L_i^L - C_p \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_i^L} - h_T \frac{\partial p}{\partial \varepsilon_i^L} \\
\bar{L}_i^S &= L_i^S - C_p \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_i^S} - h_T \frac{\partial p}{\partial \varepsilon_i^S}
\end{aligned} \quad (16)$$

Os novos coeficientes térmicos, no caso geral, têm valor diferente dos originais como podemos ver para um exemplo em que  $x$  e  $y$  são  $V$  e  $p$ , e os novos coeficientes ficam,

$$\begin{aligned}
\bar{C} &= C_p \frac{\partial T}{\partial V} + h_T \frac{\partial p}{\partial V} \neq C_p \\
\bar{h} &= C_p \frac{\partial T}{\partial p} + h_T \neq h_T \\
\bar{L}_i^L &= L_i^L - C_p \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_i^L} - h_T \frac{\partial p}{\partial \varepsilon_i^L} \neq L_i^L \\
\bar{L}_i^S &= L_i^S - C_p \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_i^S} - h_T \frac{\partial p}{\partial \varepsilon_i^S} \neq L_i^S
\end{aligned} \quad (17)$$

A capacidade térmica tem a propriedade de ser uma variável extensiva para a qual vale o Teorema de Euler.

*Teorema de Euler:* se uma função, por exemplo  $V(T, p, m_1, m_2, \dots, m_c)$  é linear nas variáveis que representam a massa então escrevemos

$$V(T, p, km_1, km_2, \dots, km_c) = kV(T, p, m_1, m_2, \dots, m_c)$$

Diferenciando com relação a  $km_i$  e fazendo  $k=1$

$$V(T, p, m_1, m_2, \dots, m_c) = \sum_{i=1}^c \frac{\partial V(T, p, m_1, m_2, \dots, m_c)}{\partial m_i} m_i \quad (18)$$

e definimos o volume específico

$$\alpha_i = \frac{\partial V(T, p, m_1, m_2, \dots, m_c)}{\partial m_i} \quad (19)$$

e então

$$V(T, p, m_1, m_2, \dots, m_c) = \sum_{i=1}^c \alpha_i m_i \quad (20)$$

No caso da capacidade térmica a experiência indica que se trata de uma variável extensiva linear nas massas e assim escrevemos, usando o Teorema de Euler,

$$C_p = \sum_{i=1}^c (c_{pi}^L m_i^L + c_{pi}^S m_i^S + c_{pi}^G m_i^G) \quad (21)$$

onde

$$\begin{aligned} c_{pi}^L &= \frac{\partial C_p}{\partial m_i^L} \\ c_{pi}^S &= \frac{\partial C_p}{\partial m_i^S} \\ c_{pi}^G &= \frac{\partial C_p}{\partial m_i^G} \end{aligned} \quad (22)$$

são os valores específicos a pressão constante do constituinte  $i$  nas fases líquida, sólida e gasosa, respectivamente.

*Relações de Clausius e de Kirchoff*

Podemos reescrever a variação da entalpia na equação (8) usando as definições em (12),

$$dH = C_p dT + (h_T + V) dp - \sum_{i=1}^c (L_i^L d\varepsilon_i^L + L_i^S d\varepsilon_i^S) \quad (23)$$

então deduzimos,

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} = \frac{\partial (h_T + V)}{\partial T} = \frac{\partial h_T}{\partial T} + \frac{\partial V}{\partial T} \quad (24)$$

que é denominada equação de Clausius.

Analogamente podemos deduzir as expressões de Kirchoff

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C_p}{\partial \varepsilon_i^L} &= -\frac{\partial L_i^L}{\partial T} \\
 \frac{\partial C_p}{\partial \varepsilon_i^S} &= -\frac{\partial L_i^S}{\partial T} \\
 \frac{\partial(h_T + V)}{\partial \varepsilon_i^L} &= -\frac{\partial L_i^L}{\partial p} \\
 \frac{\partial(h_T + V)}{\partial \varepsilon_i^S} &= -\frac{\partial L_i^S}{\partial p}
 \end{aligned} \tag{25}$$

Definindo as entalpias específicas como

$$\begin{aligned}
 h_i^L &= \frac{\partial H}{\partial m_i^L} \\
 h_i^S &= \frac{\partial H}{\partial m_i^S} \\
 h_i^G &= \frac{\partial H}{\partial m_i^G}
 \end{aligned} \tag{26}$$

e, lembrando as expressões em (6), escrevemos

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial H}{\partial \varepsilon_i^L} &= \frac{\partial H}{\partial m_i^L} \frac{\partial m_i^L}{\partial \varepsilon_i^L} + \frac{\partial H}{\partial m_i^G} \frac{\partial m_i^G}{\partial \varepsilon_i^L} = -\frac{\partial H}{\partial m_i^L} + \frac{\partial H}{\partial m_i^G} \\
 \frac{\partial H}{\partial \varepsilon_i^S} &= \frac{\partial H}{\partial m_i^S} \frac{\partial m_i^S}{\partial \varepsilon_i^S} + \frac{\partial H}{\partial m_i^G} \frac{\partial m_i^G}{\partial \varepsilon_i^S} = -\frac{\partial H}{\partial m_i^S} + \frac{\partial H}{\partial m_i^G}
 \end{aligned} \tag{27}$$

e usando (12) e (26)

$$\begin{aligned}
 L_i^L &= h_i^L - h_i^G \\
 L_i^S &= h_i^S - h_i^G
 \end{aligned} \tag{28}$$

## 2ª Lei da Termodinâmica

Definição: uma transformação é dita reversível se satisfaz, simultaneamente, as duas condições

- 1) É possível realizar a transformação no sentido inverso, isto é, as variáveis de estado passam pelos mesmos valores, mas no sentido inverso
- 2) Se  $\hat{d}Q$  é a quantidade de calor recebida do meio em toda transformação infinitesimal no sentido direto,  $-\hat{d}Q$  é a quantidade de calor cedida pelo sistema ao meio na transformação infinitesimal no sentido inverso.

Se uma das duas condições acima não for satisfeita, a transformação é dita irreversível.

A 1ª. Lei da Termodinâmica nos diz que a segunda condição acima se verifica desde que o trabalho efetuado pelo sistema considerado numa transformação infinitesimal direta seja igual com sinal contrário daquele trabalho realizado pelo sistema na transformação infinitesimal realizada no sentido inverso. Isto é, sempre que o trabalho realizado possa ser escrito como  $\hat{d}W = pdV$ , essa condição de reversibilidade é satisfeita. Uma transformação espontânea na natureza é irreversível; de fato, transformações reversíveis existem somente em laboratório, na natureza encontramos apenas aproximações de transformações reversíveis. Transformações infinitesimais entre pontos de equilíbrio são reversíveis.

A 2ª. Lei da Termodinâmica se refere à irreversibilidade e pode ser enunciada como segue: “Para toda transformação reversível de um sistema fechado a razão  $\frac{\hat{d}Q}{T}$  é a diferencial exata de uma função de estado S, denominada entropia. Ou seja para uma transformação reversível tem-se

$$TdS - \hat{d}Q = 0 \quad (29)$$

Observar que numa transformação reversível e adiabática, S é um parâmetro conservativo.

Numa transformação irreversível de um sistema fechado tem-se

$$TdS - \hat{d}Q > 0 \quad (30)$$

e definimos

$$dS = \frac{\hat{d}Q}{T} + \frac{\hat{d}Q'}{T}$$

com

$$\hat{d}Q' \geq 0 \quad (31)$$

e  $\hat{d}Q'$  é chamado de “calor não compensado de Clausius”.

$\hat{d}Q'$  é sempre positiva e equivale a introduzir a noção que a irreversibilidade não permite a destruição da entropia, ou seja num processo irreversível a função de estado S só pode

crescer. Num processo reversível pode haver troca de entropia entre o sistema e o meio ambiente, ou seja  $dS > 0$  ou  $dS < 0$ .

### Afinidade

Consideremos a entalpia livre de Gibbs, comumente denominada de “energia livre de Gibbs”, uma função de estado, definida por

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (32)$$

Sendo G uma função de estado, podemos escrever,

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial G}{\partial \varepsilon_i^L} d\varepsilon_i^L + \frac{\partial G}{\partial \varepsilon_i^S} d\varepsilon_i^S \right) \quad (33)$$

e

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (34)$$

usando as equações (4) e (31), deduzimos que

$$dQ' = -dG + Vdp - SdT \quad (35)$$

Para uma transformação isobárica e isotérmica

$$dQ' = -dG \geq 0$$

ou seja, a entalpia livre de Gibbs diminui para essa transformação irreversível.

Mas a suposição inicial é que as variáveis intensivas são uniformes dentro do sistema. Então não existem transformações irreversíveis para uniformizar a temperatura e a pressão. O sistema é dito em equilíbrio térmico e mecânico. No entanto, o sistema não está em equilíbrio químico e, assim, as massas em cada uma das fases pode mudar. Concluímos então que as transformações sem mudança das massa são reversíveis ou seja  $dQ' = 0$ . Apenas a mudança de fase pode ser irreversível. Assim, se substituimos (33) em (35) temos

$$dQ' = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} + S\right)dT - \left(\frac{\partial G}{\partial p} - V\right)dp - \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial G}{\partial \varepsilon_i^L} d\varepsilon_i^L + \frac{\partial G}{\partial \varepsilon_i^S} d\varepsilon_i^S \right) \quad (36)$$

e para assegurar que apenas as mudanças de fase representem processos irreversíveis devemos impor as condições necessárias

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial T} + S &= 0 \\ \frac{\partial G}{\partial p} - V &= 0\end{aligned}\quad (37)$$

Por outro lado, as derivadas da energia livre de Gibbs com relação aos graus de avanço também são funções de estado. Para mostrar isso seguimos o mesmo procedimento usado antes na dedução de (16) supondo uma mudança de variáveis de T, p para x, y.

Escrevemos então

$$\begin{aligned}dQ' &= C'_p dT + h'_T dp + \sum_{i=1}^c (L_i^L d\varepsilon_i^L + L_i^S d\varepsilon_i^S) \\ dQ' &= \bar{C}' dx + \bar{h}' dy + \sum_{i=1}^c [(\bar{L}_i^L)' d\varepsilon_i^L + (\bar{L}_i^S)' d\varepsilon_i^S]\end{aligned}\quad (38)$$

com

$$\begin{aligned}\bar{C}' &= C'_p \frac{\partial T}{\partial x} + h'_T \frac{\partial p}{\partial x} \\ \bar{h}' &= C'_p \frac{\partial T}{\partial y} + h'_T \frac{\partial p}{\partial y} \\ \bar{L}_i^L &= L_i^L - C'_p \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_i^L} - h'_T \frac{\partial p}{\partial \varepsilon_i^L} \\ \bar{L}_i^S &= L_i^S - C'_p \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_i^S} - h'_T \frac{\partial p}{\partial \varepsilon_i^S}\end{aligned}$$

Em função de (37) temos que  $C'_p = 0 = \bar{h}'_T$ ,  $\bar{C}' = 0 = \bar{h}'$  e

$$\begin{aligned}\bar{L}_i^L &= L_i^L \equiv A_i^L \\ \bar{L}_i^S &= L_i^S \equiv A_i^S\end{aligned}$$

Concluimos que  $A_i^S$  e  $A_i^L$  são funções de estado, pois não dependem de quais variáveis são usadas para defini-lo, e denominadas afinidade de passagem de fase do constituinte  $i$  da fase sólida para a fase gasosa e da fase líquida para a fase gasosa, respectivamente. Assim, para que  $A_i^S$  e  $A_i^L$  sejam funções de estado é necessário e suficiente que sejam cumpridas as relações (37).

De (38) temos então,

$$dQ' = \sum_{i=1}^c (A_i^L d\varepsilon_i^L + A_i^S d\varepsilon_i^S) \quad (39)$$

com

$$\begin{aligned} A_i^L &= -\frac{\partial G}{\partial \varepsilon_i^L} \\ A_i^S &= -\frac{\partial G}{\partial \varepsilon_i^S} \end{aligned} \quad (40)$$

Definindo

$$\begin{aligned} \mu_i^L &= \frac{\partial G}{\partial m_i^L} \\ \mu_i^S &= \frac{\partial G}{\partial m_i^S} \\ \mu_i^G &= \frac{\partial G}{\partial m_i^G} \end{aligned} \quad (41)$$

como sendo os potenciais químicos das fases líquida, sólida e gasosa, respectivamente, do constituinte  $i$ , e usando (6), tem-se

$$\begin{aligned} A_i^L &= \mu_i^L - \mu_i^G \\ A_i^S &= \mu_i^S - \mu_i^G \end{aligned} \quad (42)$$

Interpretação das denominações "afinidades de passagem":

Vamos supor que existe um único constituinte e duas fases, líquida e gasosa. Neste caso,

$$\begin{aligned} dQ' &= A^L d\varepsilon^L \geq 0 \\ d\varepsilon^L &= dm^G = -dm^L \\ A^L &= -\frac{\partial G}{\partial \varepsilon^L} = \mu^L - \mu^G \end{aligned}$$

então, há três possibilidades matemáticas para  $dQ' \geq 0$ :

$$\text{a) } A^L > 0 \Rightarrow \mu^L > \mu^G \Rightarrow \left[ \begin{array}{l} d\varepsilon^L > 0 \text{ e } m^G \text{ aumenta às custas de } m^L; \text{ evaporação.} \\ d\varepsilon^L = 0 \text{ não há mudança de fase; falso equilíbrio.} \end{array} \right.$$

$$b) A^L < 0 \Rightarrow \mu^G > \mu^L \Rightarrow \left[ \begin{array}{l} d\varepsilon^L < 0 \text{ e } m^L \text{ aumenta às custas de } m^G; \text{ condensação.} \\ d\varepsilon^L = 0 \text{ não há mudança de fase; falso equilíbrio.} \end{array} \right.$$

c)  $A^L = 0 \Rightarrow \mu^G = \mu^L \Leftrightarrow d\varepsilon^L = 0$  (equilíbrio químico verdadeiro), caso contrário teríamos uma transformação reversível ocorrendo espontaneamente, o que é impossível ocorrer, já que transformações espontâneas são sempre irreversíveis .

Deste exemplo vemos que:  $A^L$  tem o mesmo sinal de  $d\varepsilon^L$ ; a mudança de fase ocorre da fase com maior potencial químico para aquela de menor potencial químico e o equilíbrio pode ser definido com  $A^L=0$  e  $d\varepsilon^L = 0$  .

O calor de mudança de fase para este mesmo exemplo segundo a equação (28) fica:

$$\begin{aligned} L^L &= h^L - h^G \\ L_{VAP} &= h^G - h^L \end{aligned} \quad (43)$$

onde  $L_{VAP} = -L^L$ , é mais usada como representação do calor latente de mudança de fase entre líquido e gás. No caso de temperatura e pressão constantes tem-se,

$$(\hat{d}Q)_{T,p} = L_{VAP} dm^G = -L_{VAP} dm^L \quad (44)$$

No caso de evaporação o sistema retira calor do ambiente ( $(\hat{d}Q)_{T,p} > 0$ ) e no caso da condensação o sistema cede calor ( $(\hat{d}Q)_{T,p} < 0$ ) ao meio ambiente.

### *Coefficientes térmicos e derivadas da entropia*

De (14), (31) e (39) tem-se,

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h_T}{T} dp + \sum_{i=1}^c \left( \frac{A_i^L - L_i^L}{T} d\varepsilon_i^L + \frac{A_i^S - L_i^S}{T} d\varepsilon_i^S \right) \quad (45)$$

Como S é função de estado,

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_p}{T} \quad \frac{\partial S}{\partial p} = \frac{h_T}{T} \quad \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_i^L} = \frac{A_i^L - L_i^L}{T} \quad \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_i^S} = \frac{A_i^S - L_i^S}{T} \quad (46)$$

Por outro lado, definindo as entropias específicas em cada uma das fases

$$s_i^L = \frac{\partial S}{\partial m_i^L} \quad s_i^S = \frac{\partial S}{\partial m_i^S} \quad s_i^G = \frac{\partial S}{\partial m_i^G} \quad (47)$$

e usando (6)  $\frac{\partial S}{\partial \epsilon_i^L} = -\frac{\partial S}{\partial m_i^L} + \frac{\partial S}{\partial m_i^G}$  e  $\frac{\partial S}{\partial \epsilon_i^S} = -\frac{\partial S}{\partial m_i^S} + \frac{\partial S}{\partial m_i^G}$ , temos

$$\frac{A_i^L - L_i^L}{T} = -(s_i^L - s_i^G) \quad \text{e} \quad \frac{A_i^S - L_i^S}{T} = -(s_i^S - s_i^G) \quad (48)$$

Com essas expressões concluímos a descrição geral da 2ª. Lei da termodinâmica e vamos agora examinar o caso dos gases perfeitos e de uma mistura de gases perfeitos que é a atmosfera terrestre passando a seguir para as mudanças de fase da água.

### *Gases perfeitos*

Vamos supor um sistema fechado contendo massa  $m$  de um gás puro<sup>4</sup>. Podemos escrever a energia interna em função das variáveis independentes  $T$  e  $V$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (49)$$

e usando (3) temos

$$\hat{d}Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) dV \quad (50)$$

ou

$$\hat{d}Q = C_V dT + l_T dV \quad (51)$$

onde

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (52)$$

$$l_T = p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

sendo  $C_V$  a capacidade térmica a volume constante e  $l_T$  o calor de expansão a temperatura constante. De (14) sem mudança de fase vem,

$$\hat{d}Q = C_p dT + h_T dp \quad (53)$$

e então buscamos uma relação entre  $C_p, C_V, h_T$  e  $l_T$ .

Escrevendo as variações de  $U$  e de  $V$  em função de  $T$  e  $p$ , temos

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \quad (54)$$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (55)$$

---

<sup>4</sup> Define-se um gás puro como sendo um gás contendo moléculas formadas: (i) por só um tipo de átomos ou (ii) pela união de átomos do mesmo tipo ou (iii) pela união de tipos diferentes de átomos. Um gás puro não é uma mistura de gases.

Substituindo (54) e (55) em (3) e igualando a (53) tem-se

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (56)$$

$$h_T = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

como  $H=U+pV$ , escrevemos,

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (57)$$

$$h_T = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V$$

Substituindo-se (55) em (49), igualando com (54), e usando (52) e (56), obtemos

$$C_p = C_v + l_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (58)$$

$$h_T = l_T \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

*Leis dos gases perfeitos.* Chama-se “gás perfeito” o gás que obedece às leis de Boyle e Joule, abaixo.

Sejam as funções específicas

$$u = \frac{U}{m}, \quad h = \frac{H}{m}, \quad s = \frac{S}{m}, \quad \alpha = \frac{V}{m}, \quad \mu = \frac{G}{m}$$

Lei de Boyle: "Para uma certa massa  $m$  de um gás perfeito à temperatura  $T$  constante, a pressão  $p$  é inversamente proporcional ao volume  $V$ ". Matematicamente,

$$pV = mf(T) \quad (59)$$

$$p\alpha = f(T)$$

Lei de Joule: "A energia interna  $U$  de um gás perfeito depende somente de sua temperatura  $T$ ". Matematicamente:

$$U = mu(T) \quad (60)$$

Escrevendo

$$c_p = \frac{C_p}{m} \text{ e } c_v = \frac{C_v}{m} \quad (61)$$

e substituindo (60) e (61) em (52),

$$c_v = \frac{du(T)}{dT} \text{ e } l_T = p \quad (62)$$

Não havendo mudança de fase,  $dQ'=0$  e

$$\begin{aligned} TdS &= dU + pdV \\ ds &= c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} d\alpha \end{aligned} \quad (63)$$

e então

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_\alpha = \frac{c_v}{T} \text{ e } \left( \frac{\partial s}{\partial \alpha} \right)_T = \frac{p}{T}. \text{ Fazendo a derivada segunda e usando (59) e (62),}$$

$$\left( \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial \alpha} \right) = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left( \frac{c_v}{T} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right)_\alpha = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{f(T)}{T} \right)_\alpha \equiv 0 \text{ e portanto definimos}$$

$$\frac{f(T)}{T} = R \quad (64)$$

como sendo a constante do gás considerado.

Da Lei de Boyle, temos então a equação de estado de um gás perfeito

$$\begin{aligned} pV &= mRT \\ p\alpha &= RT \end{aligned} \quad (65)$$

Em termos de volume molar  $v^*$  e massa molar  $M$

$$pv^* = MRT$$

e usando a lei de Avogadro (“o volume molar de um gás perfeito é o mesmo para todo gás, nas condições normais de temperatura e pressão”) temos que

$$R^* = MR = 8,31434 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (66)$$

é a constante universal dos gases perfeitos. Se introduzirmos o número de moles  $n=m/M$ , podemos escrever

$$pV = nR^*T \quad (67)$$

De (58), usando (62) e (65), temos a relação de Meyer:

$$c_p - c_v = R \quad (68)$$

As funções de estado de um gás perfeito são, então:

Integrando (62)

$$\begin{aligned} u(T) &= u(T_0) + c_v(T - T_0) \\ h &= u + p\alpha = u(T) + RT \equiv h(T) \end{aligned} \quad \text{e}$$

usando (57) vem

$$\begin{aligned} c_p &= \left( \frac{\partial h(T)}{\partial T} \right)_p = \frac{dh(T)}{dT} \\ h(T) &= h(T_0) + c_p(T - T_0) \end{aligned} \quad (69)$$

e integrando (63), vem:

$$\begin{aligned} ds &= c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{\alpha} d\alpha = c_p \frac{dT}{T} - \frac{\alpha}{T} dp = c_p \frac{dT}{T} - \frac{R}{p} dp \\ s(T, p) &= s(T_0, p_0) + c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \end{aligned} \quad (70)$$

fazendo

$$\sigma(T) = s(T_0, p_0) + c_p \ln \frac{T}{T_0} + R \ln p_0 \quad (71)$$

podemos reescrever (70),

$$s(T, p) = \sigma(T) - R \ln p \quad (72)$$

Se definirmos a temperatura potencial

$$\theta = T \left( \frac{p_0}{p} \right)^{R/c_p} \quad (73)$$

podemos escrever  $ds = c_p d\theta/\theta$  e (70) fica,

$$s(T, p) = s(T_0, p_0) + c_p \ln \frac{\theta}{\theta_0} \quad (74)$$

A partir da definição de entalpia livre de Gibbs (32), o potencial químico pode ser escrito como

$$\mu = h - Ts$$

$$\mu(T, p) = \left[ h(T_0) + c_p(T - T_0) - Ts(T_0, p_0) - c_p T \ln \frac{T}{T_0} + RT \ln \frac{p}{p_0} \right] \quad \text{com}$$

$$\eta(T) = h(T_0) + c_p(T - T_0) - Ts(T_0, p_0) - c_p T \ln \frac{T}{T_0} - RT \ln p_0$$

$$\begin{aligned} \mu(T, p) &= \eta(T) + RT \ln p \\ \eta(T) &= h(T) - T\sigma(T) \end{aligned} \quad (75)$$

As equações acima definem as funções de estado para um gás.

#### *Fases condensadas*

Consideremos uma fase condensada de um único constituinte. Definimos coeficiente de compressão e de dilatação, respectivamente, como

$$\chi = -\frac{1}{\alpha} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T \quad \text{e} \quad \psi = +\frac{1}{\alpha} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \quad (76)$$

Integrando essas equações, tem-se

$$\alpha = \alpha(T) \exp[-\chi(T)(p - p_0)] \quad \text{e} \quad \alpha = \alpha(p) \exp[\psi(p)(T - T_0)] \quad (77)$$

Para líquidos  $\chi \approx 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$  e para sólidos  $\chi < 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$  de forma que  $\chi(p - p_0) \ll 1$ , enquanto que  $\psi \approx 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  e então para  $T - T_0$  não muito grande tem-se  $\alpha = \text{constante}$ .

De (58) vem então que  $C_p = C_V$  e  $c_p = c_V = c$  para sólidos e líquidos, no caso, gelo e água.

As funções de estado neste caso ficam

$$\begin{aligned}
du &= cdT \\
u &= u(T_0) + c(T - T_0) \\
H &= U + pV \\
h(T, p) &= h(T_0, p_0) + c(T - T_0) + \alpha(p - p_0) \\
ds &= \frac{c}{T} dT \\
s(T) &= s(T_0) + c \ln \frac{T}{T_0}
\end{aligned} \tag{78}$$

$$\begin{aligned}
\mu &= h - Ts \\
\mu(T, p) &= h(T_0, p_0) + c(T - T_0) + \alpha(p - p_0) - Ts(T_0) - Tc \ln \frac{T}{T_0} \\
\eta(T) &= h(T_0, p_0) + c(T - T_0) - Ts(T_0) - Tc \ln \frac{T}{T_0} \\
\mu(T, p) &= \eta(T) + \alpha(p - p_0)
\end{aligned} \tag{79}$$

### Mistura de gases perfeitos

Seja uma mistura de N gases perfeitos com massa  $m_i$ , número de moles  $n_i = \frac{m_i}{M_i}$ , tal que

$$m = \sum_{i=1}^N m_i \text{ e } n = \sum_{i=1}^N n_i \text{ e a fração molar é dada por } N_i = \frac{n_i}{n} \text{ com } \sum_{i=1}^N N_i = 1.$$

### Definições

Pressão parcial: a pressão parcial de um constituinte  $i$  é dada por

$$p_i = pN_i \text{ com } p = \sum_{i=1}^N p_i. \tag{80}$$

Mistura de gases perfeitos: denomina-se mistura de gases perfeitos a mistura cuja entalpia livre de Gibbs  $G$  é igual a soma das entalpias livres de Gibbs  $G_i$  dos constituintes se cada um ocupasse sozinho o volume  $V$  da mistura à temperatura  $T$  e à pressão  $p_i$ . Escrevemos,

$$G = \sum_{i=1}^N G_i(T, p_i, m_i) = \sum_{i=1}^N m_i \mu_i(T, p_i) \tag{81}$$

e, usando (41) e (75)

$$G = \sum_{i=1}^N m_i [\eta(T) + R_i T \ln p_i] \tag{82}$$

Usando (37) vem

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = T \sum_{i=1}^N m_i R_i \frac{\partial}{\partial p} (\ln p N_i) = \frac{T}{p} \sum_{i=1}^N m_i R_i$$

Definimos então

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N m_i R_i}{m} = R^* \frac{\sum_{i=1}^N n_i}{m} \quad (83)$$

e temos a chamada equação de estado para uma mistura de gases perfeitos

$$pV = mRT = nR^*T \quad (84)$$

Substituindo (84) em (80) vem,

$$p_i = \frac{nR^*T}{V} N_i = n_i \frac{R^*T}{V}$$

ou

$$p_i V = n_i R^* T \quad (85)$$

A equação (85) é também conhecida como a lei de Dalton das pressões parciais: a pressão parcial de um constituinte  $i$  é aquela que exerceria se ocupasse sozinho o volume total  $V$  à temperatura  $T$ .

Ainda usando (37) e (72)

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} = \sum_{i=1}^N m_i s_i(T, p_i) = \sum_{i=1}^N m_i [\sigma_i(T) - R_i \ln p_i] \quad (86)$$

e de (41), (82) e (80),

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial G}{\partial m_i} = \eta_i(T) + R_i T \ln p_i = \eta_i(T) + R_i T \ln N_i + R_i T \ln p \\ \mu_i &= \xi(T, p) + R_i T \ln N_i \\ \xi(T, p) &= \eta_i(T) + R_i T \ln p \end{aligned} \quad (87)$$

*Ar seco, ar úmido, e as fases da água*

O ar seco tem diversos constituintes cuja fração molar é constante com a altura até aproximadamente 80 km de altura. Supondo que o ar seco é uma mistura de gases perfeitos, indicado pelo subscrito “d”, definimos a massa molecular da mistura a partir da definição de fração molar e, usando os valores de fração molar da Tabela 1, vem.

$$N_i = \frac{n_i}{n_d} = \frac{m_i}{n_d M_i}$$

$$m_d = \sum_{i=1}^N m_i = n_d \sum_{i=1}^N m_i N_i$$

$$M_d = \sum_{i=1}^N m_i N_i = 28,964 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$R_d = \frac{R^*}{M_d} = 287,054 \text{ J.kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Tabela 1. Composição do ar seco (adaptado de Dufour e Van Miehe, 1975)

Constituinte (i)	Massa molar ( $M_i$ )	Fração molar ( $N_i$ )
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	28,013	0,7809
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	31,999	0,2095
Argônio (Ar)	39,948	0,0093
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	44,010	0,0003
Neônio (Ne)	20,183	1,8 x 10 <sup>-5</sup>
Hélio (He)	4,003	5,24 x 10 <sup>-6</sup>
Criptônio (Kr)	83,80	1,0 x 10 <sup>-6</sup>
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	2,016	5,0 x 10 <sup>-7</sup>
Xenônio (Xe)	131,30	8,0 x 10 <sup>-8</sup>
Ozônio (O <sub>3</sub> )	47,998	1,0 x 10 <sup>-8</sup>
Radônio (Rn)	222	6,0 x 10 <sup>-20</sup>

E os calores específicos para o ar seco tem o valor constante (independentes de T e p) dado por

$$c_{p_d} = 1004,67 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_{v_d} = 717,625 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Analogamente para o vapor d'água temos (subscrito "v")

$$M_v = 18,015 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$R_v = \frac{R^*}{M_v} = 461,515 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_{p_v} = 1850 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_{v_v} = 1390 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Para a água líquida (subscrito "L")

$$M_L = M_v = 18,015 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\alpha_L = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

$$c_{p_L} = c_{v_L} = c_L = 4190 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

e para o gelo (subscrito "i"),

$$M_i = M_v = 18,015 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\alpha_i = 1,091 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

$$c_{p_i} = c_{v_i} = c_i = 2090 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

### *Indicadores de umidade*

Considerando o ar úmido como tendo 2 constituintes, o ar seco e o vapor d'água, e apenas a fase gasosa escrevemos,

$$m = m_d + m_v$$

$$p_d = N_d p$$

$$p_v = N_v p$$

Usando a equação do estado (65) e o teorema de Euler (20) escrevemos

$$V = m \frac{RT}{p} = (m_d + m_v) \frac{RT}{p} = m_d \alpha_d + m_v \alpha_v$$

$$p \alpha_d = R_d T$$

$$p \alpha_v = R_v T$$

donde obtemos as densidades do ar seco e do vapor

$$\rho_d = \frac{1}{\alpha_d} = \frac{p}{R_d T}$$

$$\rho_v = \frac{1}{\alpha_v} = \frac{p}{R_v T}$$
(88)

Podemos definir também as densidades absolutas que se referem à densidade do constituinte se este ocupasse sozinho volume total  $V$  da mistura e usando as pressões parciais,

$$(\rho_d)_{abs} = \frac{m_d}{V} = \frac{p_d}{R_d T}$$

$$(\rho_v)_{abs} = \frac{m_v}{V} = \frac{p_v}{R_v T}$$
(89)

Definimos a razão de mistura do vapor usando (89)

$$r_v = \frac{m_v}{m_d} = \varepsilon \frac{p_v}{p_d} = \varepsilon \frac{p_v}{p - p_v}$$
(90)

onde  $\varepsilon = \frac{R_d}{R_v} = \frac{M_v}{M_d} = 0,622$ .

A umidade específica por sua vez é dada por

$$q_v = \frac{m_v}{m_d + m_v} = \varepsilon \frac{p_v}{p_d + \varepsilon p_v} = \varepsilon \frac{p_v}{p - (1 - \varepsilon) p_v}$$
(91)

A umidade relativa é por sua vez definida com relação à pressão parcial de saturação  $p_{vs}$ , ou seja a pressão parcial do vapor máxima que a parcela de ar pode conter sem que ocorra a mudança de fase e é dada por

$$UR = 100 \frac{p_v}{p_{vs}}$$
(92)

É oportuno também introduzir a definição da temperatura do ponto de orvalho  $T_D$  como sendo a temperatura até a qual a parcela de ar deve ser resfriada para ter a pressão parcial do ar úmido. Veremos mais adiante que a pressão parcial de saturação é função apenas da temperatura e então podemos escrever

$$p_v = p_{vs}(T_D) \quad (93)$$

Por outro lado a equação do estado para o ar úmido usando (83) e (84) fica

$$\begin{aligned} p \frac{V}{m} = p\alpha &= \left( \frac{m_d R_d + m_v R_v}{m_d + m_v} \right) T = \left( \frac{R_d + r_v R_v}{1 + r_v} \right) T \\ p\alpha &= R_d T \left( \frac{1 + r_v / \epsilon}{1 + r_v} \right) \end{aligned} \quad (94)$$

Em (94) usamos  $\alpha$  como sendo o volume específico do ar úmido e em função dessa equação definimos a temperatura virtual

$$T_v = T \left( \frac{1 + r_v / \epsilon}{1 + r_v} \right) \quad (95)$$

e a equação do estado fica

$$p\alpha = R_d T_v \quad (96)$$

donde a temperatura virtual é aquela temperatura que o ar seco deveria ter para ter o mesmo volume específico do ar úmido, à mesma pressão.

### *Funções de estado*

Considerando a mistura de ar seco e vapor (sem mudança de fase) e usando as funções de estado definidas em (69), (70) e (75) vem

$$\begin{aligned} H &= m_d h_d(T) + m_v h_v(T) \\ S &= m_d s_d(T, p_d) + m_v s_v(T, p_v) \end{aligned} \quad (97)$$

com

$$\begin{aligned}
h_d(T) &= h_d(T_0) + c_{p_d}(T - T_0) \\
h_v(T) &= h_v(T_0) + c_{p_v}(T - T_0) \\
s_d(T, p_d) &= s_d(T_0, p_{d0}) + c_{p_d} \ln \frac{T}{T_0} - R_d \ln \frac{p_d}{p_{d0}} \\
s_v(T, p_v) &= s_v(T_0, p_{v0}) + c_{p_v} \ln \frac{T}{T_0} - R_v \ln \frac{p_v}{p_{v0}} \\
\mu_d(T, p_d) &= \eta_d(T) + R_d T \ln p_d \\
\mu_v(T, p_v) &= \eta_v(T) + R_v T \ln p_v
\end{aligned} \tag{98}$$

Ainda usando (69) e (70), a equação (97), na forma diferencial, pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
dH &= (m_d c_{p_d} + m_v c_{p_v}) dT \\
dS &= (m_d c_{p_d} + m_v c_{p_v}) \frac{dT}{T} - (m_d R_d \frac{dp_d}{p_d} + m_v R_v \frac{dp_v}{p_v})
\end{aligned} \tag{99}$$

e dividindo (99) pela massa do ar seco, tem-se

$$\begin{aligned}
\frac{dH}{m_d} &= (c_{p_d} + r_v c_{p_v}) dT \\
\frac{dS}{m_d} &= (c_{p_d} + r_v c_{p_v}) \frac{dT}{T} - R_d \frac{dp_d}{p_d} - r_v R_v \frac{dp_v}{p_v}
\end{aligned} \tag{100}$$

Da equação (78), as entropias específicas associadas às fases líquida e gelo são dadas por

$$\begin{aligned}
s_L(T) &= s_L(T_0) + c_L \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \\
s_i(T) &= s_i(T_0) + c_i \ln \left( \frac{T}{T_0} \right)
\end{aligned} \tag{101}$$

*Estado de equilíbrio: equação de Clausius-Clapeyron*

Para analisar as mudanças de fase é necessário definir o ponto de saturação. Assim consideremos dois estados, bastante próximos, de um sistema, definidos pelas seguintes variáveis de estado:

$$(I): T, p, m_i^L, m_i^S, m_i^G$$

$$(II): T + \delta T, p + \delta p, m_i^L + \delta m_i^L, m_i^S + \delta m_i^S, m_i^G + \delta m_i^G$$

com  $\delta T \geq 0$

Se  $T$  e  $p$  são uniformes dentro do sistema (equilíbrio térmico e mecânico) o sistema estará em equilíbrio químico se a massa de seus constituintes não mudar.

De (39) e interpretação que segue temos duas possibilidades:

$$(a) \begin{array}{l} d\mathcal{E}_i^{L,S} = 0 \\ A_i^{L,S} = 0 \end{array} \rightarrow \text{equilíbrio verdadeiro e } \mu_i^L = \mu_i^G = \mu_i^S$$

$$(b) \begin{array}{l} d\mathcal{E}_i^{L,S} = 0 \\ A_i^{L,S} \neq 0 \end{array} \rightarrow \text{falso equilíbrio}$$

Usando o conceito de equilíbrio verdadeiro, temos que se (I) e (II) são estados de equilíbrio então,

$$\begin{array}{l} A_i^L = 0 \\ A_i^S = 0 \end{array} \quad \text{e} \quad \begin{array}{l} \delta A_i^L = 0 \\ \delta A_i^S = 0 \end{array} \quad \text{e ainda} \quad \delta \left( \frac{A_i^L}{T} \right) = \frac{\delta A_i^L}{T} - \frac{A_i^L}{T^2} \delta T = 0 = \delta \left( \frac{\mu_i^L}{T} \right) - \delta \left( \frac{\mu_i^G}{T} \right) \quad (102)$$

Usando as expressões para os potenciais químicos em (87) vem

$$\begin{array}{ll} \mu_i^L = \xi^L(T, p) + R_i T \ln N_i^L & \xi_i^L(T, p) = \eta_i^L(T) + R_i T \ln p \\ \mu_i^S = \xi^S(T, p) + R_i T \ln N_i^S & \xi_i^S(T, p) = \eta_i^S(T) + R_i T \ln p \\ \mu_i^G = \xi^G(T, p) + R_i T \ln N_i^G & \xi_i^G(T, p) = \eta_i^G(T) + R_i T \ln p \end{array} \quad (103)$$

Podemos então demonstrar que, usando (75) e (71),

$$\delta\left(\frac{\mu_i^L}{T}\right) = -\frac{h_i^L}{T^2}\delta T + \frac{1}{\rho_i^L T}\delta p + R_i\delta \ln N_i^L$$

$$\delta\left(\frac{\mu_i^G}{T}\right) = -\frac{h_i^G}{T^2}\delta T + \frac{1}{\rho_i^G T}\delta p + R_i\delta \ln N_i^G$$

Subtraindo-se a segunda expressão da primeira, e usando (102) e (28)

$$0 = -\frac{L_i^L}{T^2}\delta T + \frac{(\alpha_i^L - \alpha_i^G)}{T}\delta p + R_i\delta \ln \frac{N_i^L}{N_i^G} \quad (104)$$

e analogamente

$$0 = -\frac{L_i^S}{T^2}\delta T + \frac{(\alpha_i^S - \alpha_i^G)}{T}\delta p + R_i\delta \ln \frac{N_i^S}{N_i^G} \quad (105)$$

As equações (104) e (105) representam a lei que governa o deslocamento do equilíbrio entre as diferentes fases. Levando em conta que o volume específico do vapor é muito maior que o da mesma massa em água ou gelo, e lembrando que numa mistura de ar seco ( $i=1$ ) e água ( $i=2$ ) em duas fases, vapor d'água e água líquida, podemos escrever

$$R_2 = R_v$$

$$L_2^L = -L_{vap}$$

$$\alpha_2^L = \alpha_L$$

$$\alpha_2^G = \alpha_v$$

$$\alpha_v \gg \alpha_L$$

$$N_2^L = 1$$

$$N_2^G = N_v$$

$$0 = -\frac{L_{vap}}{T^2}\delta T + \frac{\alpha_{vs}}{T}\delta p + R_v\delta \ln \frac{p_{vs}}{p} \quad (106)$$

e usando a equação de estado para o vapor (88) vem

$$\frac{L_{vap}}{T^2}\delta T = R_v \frac{\delta p_{vs}}{p_{vs}} \quad (107)$$

que é a chamada equação de Clausius-Clapeyron em forma diferencial. A integração de (107) não é direta pois  $L_v$  depende da temperatura. Usando (28), (62),(68), (66) e (98),

$$L_{vap} = h_v - h_L = u_v - u_L + p(\alpha_v - \alpha_L) = u_v - u_L + p\alpha_v = u_v - u_L + \frac{R^*T}{M_v}$$

$$\frac{\partial L_{vap}}{\partial T} = \frac{\partial u_v}{\partial T} - \frac{\partial u_L}{\partial T} + \frac{R^*}{M_v} = c_{p_v} - c_{p_L} + R_v = c_{p_v} - c_{p_L} \quad (108)$$

Para  $p = 1013 \text{ hPa}$  e  $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $L_{vap} = 2,5 \times 10^6 \text{ Jkg}^{-1}$ .

Ar úmido contendo água líquida

O sistema contem massa  $m$ , 2 constituintes e 2 fases.

$$m_1^G = m_d$$

$$m_2^G = m_v$$

$$m_1^L = 0$$

$$m_2^L = m_L$$

E usando o grau de avanço de fase em (6)

$$\varepsilon_1^L = 0$$

$$d\varepsilon_2^L = dm_v = -dm_L \quad (109)$$

Definimos

$$r_L = \frac{m_L}{m_d}$$

$$r_T = \frac{m_v + m_L}{m_d} = r_v + r_L$$

$$q_T = \frac{m_v + m_L}{m}$$

Retomando a expressão da 2ª. Lei da termodinâmica, equação (45)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h_T}{T} dp + \frac{A_2^L - L_2^L}{T} d\varepsilon_2^L$$

e usando (21), (58) e (62), e considerando o processo reversível, ou seja com afinidade química nula vem

$$dS = (m_d c_{p_d} + m_v c_{p_v} + m_L c_L) \frac{dT}{T} - \left( m_d R_d \frac{dp_d}{p_d} + m_v R_v \frac{dp_v}{p_v} \right) - \frac{L_{vap}}{T} dm_L \quad (110)$$

Usando (107) e (108) podemos reescrever (110) como

$$dS = (m_d c_{p_d} + m_T c_{p_v}) \frac{dT}{T} - \left( m_d R_d \frac{dp_d}{p_d} + m_T R_v \frac{dp_v}{p_v} \right) - d \left( \frac{L_{vap} m_L}{T} \right) \quad (111)$$

Dividindo (110) e (111) por  $m_d$

$$\frac{dS}{m_d} = (c_{p_d} + r_v c_{p_v} + r_L c_L) \frac{dT}{T} - \left( R_d \frac{dp_d}{p_d} + r_v R_v \frac{dp_v}{p_v} \right) - \frac{L_{vap}}{T} dr_L \quad (112)$$

$$\frac{dS}{m_d} = (c_{p_d} + r_T c_{p_v}) \frac{dT}{T} - \left( R_d \frac{dp_d}{p_d} + r_T R_v \frac{dp_v}{p_v} \right) - d \left( \frac{L_{vap} r_L}{T} \right) \quad (113)$$

A Equação da Termodinâmica do modelo global do CPTEC. Tomando a equação (99), ou seja supondo que não há mudança de fase na escala da grade,

$$\frac{dS}{m_d} = (c_{p_d} + r_v c_{p_v}) \frac{dT}{T} - R_d \frac{dp_d}{p_d} - r_v R_v \frac{dp_v}{p_v}$$

Segue também que,

$$R_d \frac{dp_d}{p_d} + r_v R_v \frac{dp_v}{p_v} = (R_d + r_v R_v) \frac{dp}{p}$$

e usando a definição de temperatura virtual (92)

$$T_v = T \left( \frac{1 + r_v \epsilon}{1 + r_v} \right) \text{ se não há condensação então } r_v = \text{constante e}$$

$$\frac{dT_v}{T_v} = \frac{dT}{T}$$

E a equação da termodinâmica fica

$$\frac{TdS}{m_d} = (c_{p_d} + r_v c_{p_v}) dT - (R_d + r_v R_v) \frac{Tdp}{p} \quad (\text{XX})$$

$$\text{ou } \frac{T_v dS}{m_d dt} = (c_{p_d} + r_v c_{p_v}) \frac{dT_v}{dt} - (R_d + r_v R_v) \frac{T_v \omega}{p}$$

usando  $\omega = \frac{dp}{dt}$  e dividindo (XX) por  $(c_{p_d} + r_v c_{p_v}) dt$

$$\frac{T}{(c_{p_d} + r_v c_{p_v}) m_d} \frac{dS}{dt} = \frac{dT}{dt} - \frac{(R_d + r_v R_v) T \omega}{(c_{p_d} + r_v c_{p_v}) p}$$

Reescrevemos o coeficiente do 2º. Termo da direita como

$$\frac{R_d + r_v R_v}{c_{p_d} + r_v c_{p_v}} = \frac{\frac{R_d}{c_{p_d}} + \frac{r_v R_v}{c_{p_d}}}{1 + r_v \frac{c_{p_v}}{c_{p_d}}}$$

$$\kappa = \frac{R_d}{c_{p_d}}$$

$$\delta = \frac{c_{p_v}}{c_{p_d}}$$

$$r_v = \frac{m_v}{m_d}$$

$$q_v = \frac{m_v}{m} = \frac{r_v}{1 + r_v}$$

$$r_v = \frac{q_v}{1 - q_v}$$

$$\frac{R_d + r_v R_v}{c_{p_d} + r_v c_{p_v}} = \frac{\kappa \left( 1 + \frac{q_v}{1 - q_v} \frac{R_v}{R_d} \right)}{1 + \frac{q_v}{1 - q_v} \delta} = \frac{\kappa \left( 1 - q_v + q_v \frac{R_v}{R_d} \right)}{1 - q_v + q_v \delta} = \frac{\kappa \left( 1 + \left( \frac{R_v}{R_d} - 1 \right) q_v \right)}{1 + q_v (\delta - 1)}$$

$$T_v = T \left( \frac{1 + r_v / \varepsilon}{1 + r_v} \right) = T \left( \frac{1 + \frac{R_v}{R_d} \frac{q_v}{1 - q_v}}{1 + \frac{q_v}{1 - q_v}} \right) = T \left( 1 + \left( \frac{R_v}{R_d} - 1 \right) q_v \right)$$

E substituindo,

$$\frac{T}{(c_{p_d} + r_v c_{p_v}) m_d} \frac{dS}{dt} = \frac{dT}{dt} - \frac{\kappa}{1 + q_v (\delta - 1)} \frac{T_v \omega}{p}$$