

Sumário

Tempo de residência. Equação de estado. Lei de Pascal.
Estrutura vertical.

Pedro Miranda (pmmiranda@fc.ul.pt)

O que explica a composição observada?

História: origem dos constituintes

Gravidade:

Retenção de gases: Problema do escape

Estratificação vertical: separação por densidades
(porque existe uma Homosfera?)

Ambiente cósmico

Radiação

Propriedades conservativas (Massa, momento angular)

Equação de balanço de um componente atmosférico

$$\left(\frac{kg}{s}\right) \frac{dQ}{dt} = \overset{\text{Fluxos na fronteira}}{(F_{in} - F_{out})} + \overset{\text{Produção}}{P} - \overset{\text{Remoção}}{R}$$

Regime estacionário $Q = \text{const}$ F_{in} P F_{out} R

Tempo de residência $\tau = \frac{Q}{P + F_{in}} = \frac{Q}{R + F_{out}} \left(\frac{kg}{\frac{kg}{s}} = s \right)$

Q quantidade: atenção à análise dimensional

Tempo de residência (na Troposfera) de alguns componentes minoritários

Espécie química	Concentrações ^(a)	Fontes totais Tg ano ⁻¹	Tempo de residência
CFCl ₃ (CFC-11)	0.27 ppbv	~1	45-55 anos
CF ₂ Cl ₂ (CFC-12)	0.5 ppbv		102 anos
CF ₂ ClCFCl ₂ (CFC-113)	0.08 ppbv		85 anos
CF ₂ ClCF ₂ Cl (CFC-114)	0.02 ppbv		300 anos
CH ₄	1720 ppbv	410-660	10-14 anos
CO ₂	350 ppmv	7500	120 anos
CO	40-200 ppbv	1800-2700	30-90 dias
N ₂ O	310 ppbv	15	90-150 anos
NO _x	0.02-1000 ppbv	53	1-4 dias
NH ₃	0.1-10 ppbv	45	10 dias
SO ₂	20 pptv-1500pptv-100 ppbv	60	1-7 dias

^(a) Concentrações mais baixas correspondem a zonas remotas sobre o Oceano, concentrações mais elevadas correspondem a zonas urbanas poluídas. Fontes: IPCC (1995), Seinfeld e Pandis (1998).

$$\text{Exemplo } CO_2: \tau = \frac{350 \times 10^{-6} \times 5 \times 10^{18} \text{ kg}}{7500 \times 10^9 \text{ kg y}^{-1}} \approx 233 \text{ y}$$

Mas o CO_2 não é estacionário...

Alguns tempos característicos

Tempo de residência de um composto na atmosfera

versus

Tempo de **transporte** horizontal ao longo de um paralelo: 1
semana

Tempo de **mistura horizontal** na Troposfera (inter-hemisférico): 1
ano

Tempo de **mistura na camada limite** ($z < 1\text{km}$): 1 dia

Tempo de **mistura vertical na Estratosfera**: 100 anos

$$\frac{dQ}{dt} = (F_{in} - F_{out}) - (P - R)$$

Qual o valor dos fluxos F_{in} , F_{out} ?

Que **processos** realizam esses fluxos?

Na escala de tempo geológica:

- 1) Existe uma atmosfera primordial
- 2) Existem emissões de gases (degaseificação do manto)
- 3) Existem perdas de gases leves (H_2 , He)

Tabela 1.4 – Composição típica dos gases emitidos por vulcões, comparada com a composição actual da baixa atmosfera

(1) % calculadas para o caso do ar seco.

Gás		Emissões vulcânicas % em vol.	Atmosfera actual % em vol.
Vapor de água	H ₂ O	79.3	0. a 4 (variável)
Dióxido de carbono	CO ₂	11.6	0.035
Dióxido de enxofre	SO ₂	6.5	<0.0001 (variável)
Azoto	N ₂	1.3	78.08 ⁽¹⁾
Hidrogénio	H ₂	0.6	0.00005
Oxigénio	O ₂	—	20.95 ⁽¹⁾
Árgon	A	—	0.93 ⁽¹⁾
Outros		0.7	—
Total		100.0	100.0

Desde que existe fotossíntese

Há emissão de O_2 , captura de CO_2

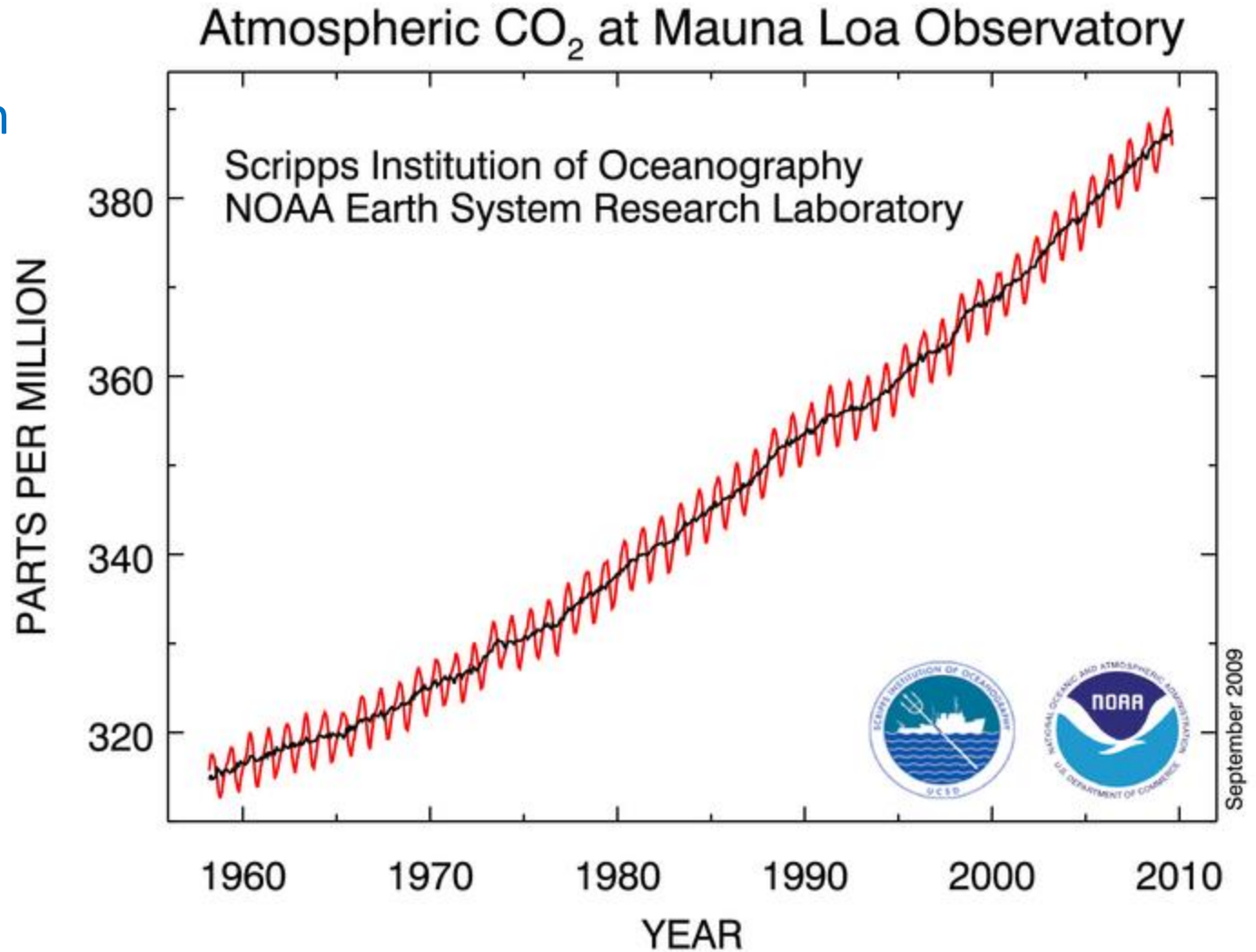
Desde que o Homem é um ator central
no Sistema climático

Há emissões de inúmeros compostos...

CO₂

1850: 280 ppm

2008: >385 ppm



Processos que determinam a estrutura da atmosfera

A atmosfera é um sistema 3D, que evolui no tempo. Para conhecer o estado da atmosfera precisamos de muitas variáveis (4D).

Temperatura, Pressão, concentração de água (diferentes fases), vento, concentração de diferentes compostos atmosféricos, ...

As leis da Física impõem relações entre estas variáveis.

Equação de estado

$$PV = nRT$$

P – pressão (Pascal, Pa)

V – volume (m^3)

n – número de moles

R – constante (universal) dos gases ideais ($J mol^{-1} K^{-1}$)

T – temperatura (Kelvin)

Vale para um gás puro ou para uma mistura

Forma mássica da equação de estado

$$PV = \frac{m}{M} RT = mR_g T$$

m – massa (kg)

M – massa molar de um certo gás puro (kg/mol)

R_g – constante dos gases ideais para esse gás ($J\ kg^{-1}K^{-1}$)

T – temperatura (Kelvin)

Só vale para um gás puro de massa molar M

Mistura de gases (forma mássica)

Cada gás satisfaz a sua equação de estado:

$$P_{O_2}V = m_{O_2}R_{O_2}T$$

$$P_{N_2}V = m_{N_2}R_{N_2}T$$

$$P_{Ar}V = m_{Ar}R_{Ar}T$$

Os diferentes gases ocupam todo o volume e estão à mesma temperatura.

As massas e as pressões parciais somam-se:

$$m = m_{O_2} + m_{N_2} + m_{Ar}$$

$$P = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{Ar}$$

Equação de estado do ar seco

$$PV = mR_dT$$

R_d - constante dos gases ideais para o ar seco (**dry**)

$$R_d = \frac{R}{\bar{M}_d}$$

M_d - massa molar (media) do ar seco

$$M_d \approx 0.78 \times M_{N_2} + 0.21 \times M_{O_2} + 0.01 \times M_{Ar}$$

A atmosfera contém água... e precisaremos de uma equação de estado para o **ar húmido**...

Vamos admitir que só há vapor (não há condensados). Nesse caso podemos escrever:

$$P_{H_2O}V = m_{H_2O}R_{H_2O}T$$

Mas existe um problema: **a proporção de vapor** na mistura não é fixa mas variável. Se repetissemos o procedimento anterior obteríamos para a mistura de gases “ar húmido” a equação de estado:

$$PV = mR_{hum}T$$

Mas R_{hum} **não** seria uma constante... pois dependeria da concentração de vapor.

O vapor é pouco (~1%) mas é mesmo importante

É tão importante que existem várias maneiras de o contabilizar. Na mistura de gases temos:

$$m = m_d + m_v$$

$$P = P_d + P_v = P_d + e$$

e – tensão de vapor

$$r = \frac{m_v}{m_d} \text{ razão de mistura}$$

$$q = \frac{m_v}{m} = \frac{r}{1+r} \approx r \text{ humidade específica}$$

$$RH = \frac{e}{e^{sat}} \text{ humidade relativa (} e^{sat} \text{ tensão de saturação à temperatura } T)$$

$$f_v = \frac{n_v}{n} \text{ fração molar do vapor (ou concentração volúmica)}$$

Equação de estado do ar húmido

$$pV = nRT = n \frac{f_v M_{H_2O} + (1-f_v) \bar{M}_d}{f_v M_{H_2O} + (1-f_v) \bar{M}_d} RT \dots$$

$$pV = m R_d T_v$$

Ou

$$P = \rho R_d T_v$$

R_d é a constante do ar seco

$$T_v \approx (1 + 0.61 r) T$$

é a **temperatura virtual**

Revisão de termodinâmica

O ar seco é um sistema simples, **bivariante** (2 graus de liberdade, 2 variáveis independentes): o seu estado representa-se num diagrama 2D

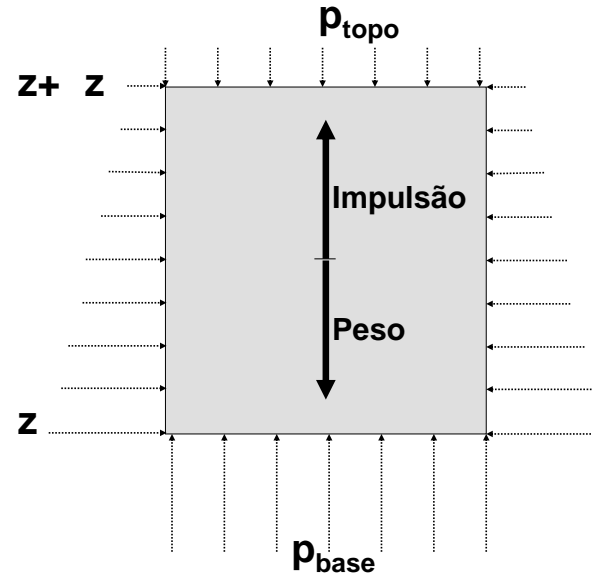
O ar húmido é trivariante: existem 3 variáveis independentes, por exemplo P, T, r

$$PV = mR_d T(1 + 0.61 r)$$

Lei de Pascal

(Lei fundamental da hidrostática:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\rho g$$



ρ – massa volúmica

Lei de Pascal

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\rho g, P = R_d \rho T$$

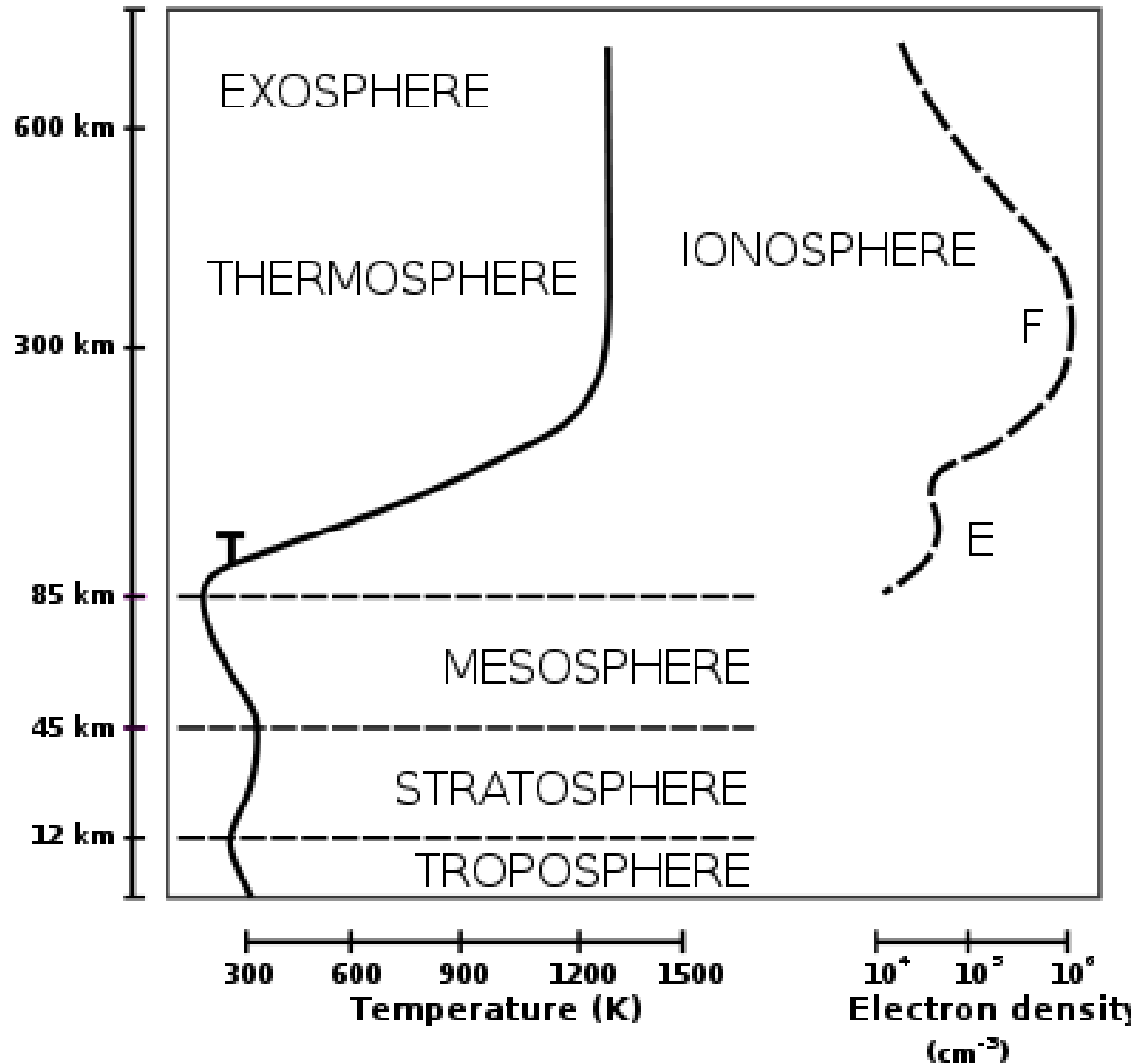
$$\frac{dP}{P} = -\frac{R_d T}{g} dz$$

Se soubermos $T(z)$, podemos calcular $P(z)$

Caso mais simples $T = \text{const}$:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{g}{R_d T} (z - z_0)\right)$$

Estrutura vertical



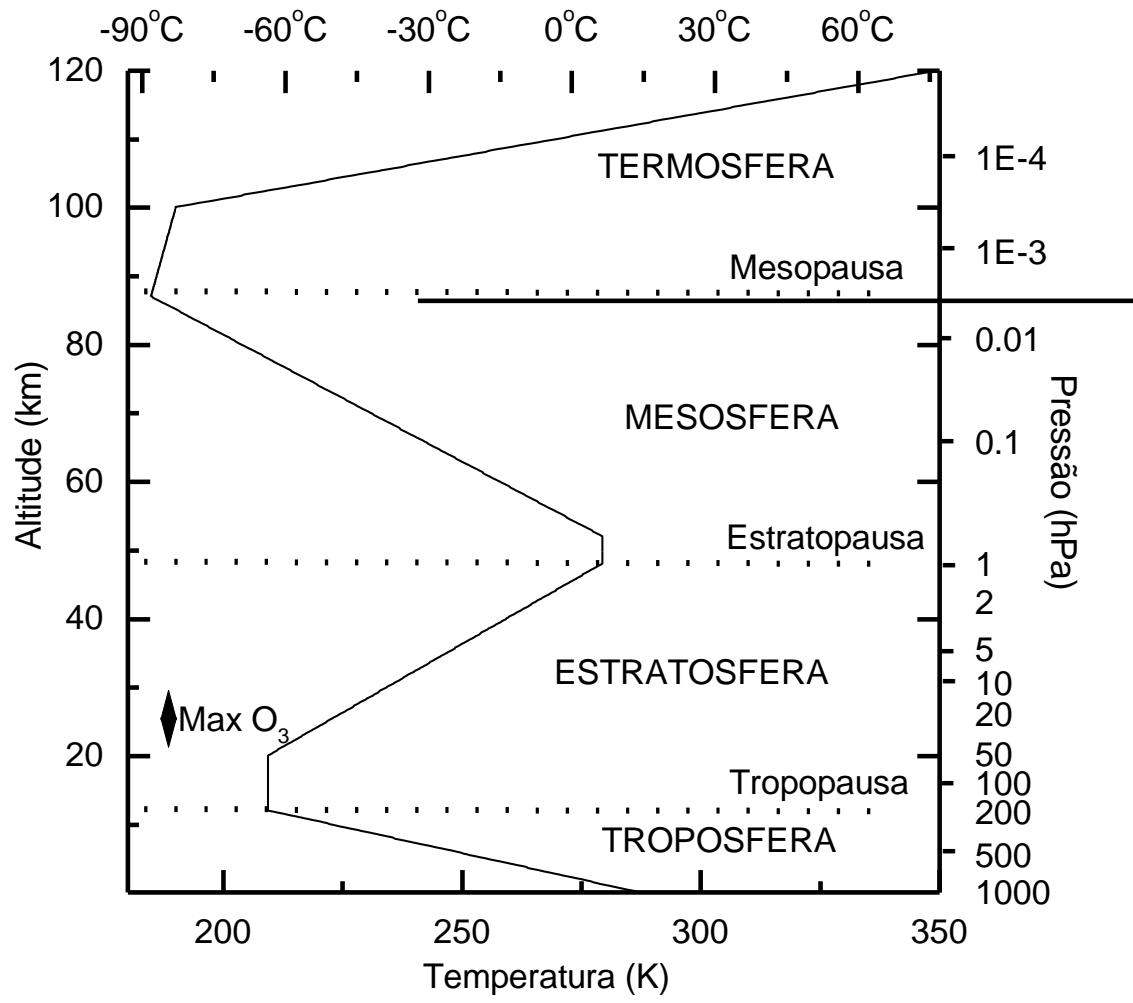
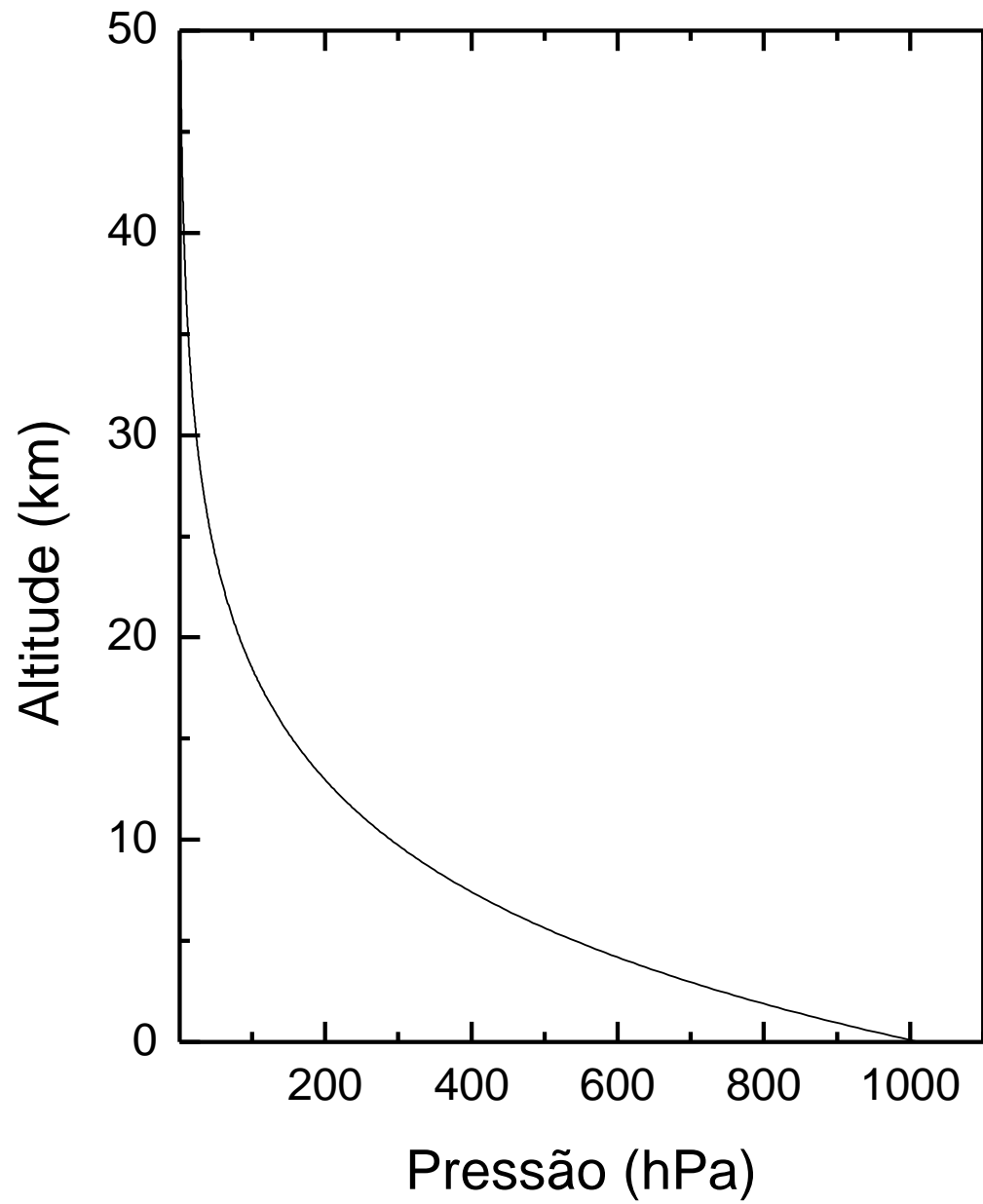


Figura 1.4 – Estrutura térmica da atmosfera.



Algo mais sobre o gás ideal

A equação de estado do gás ideal resulta de um **modelo cinético** no qual o gás é considerado uma nuvem de moléculas pontuais (sem volume individual) e sem forças de ligação intermolecular. Isso quer dizer que a energia interna do gás é puramente cinética, logo proporcional à temperatura.

A partir de

$$u = c_v T$$

e

$$PV = nRT \text{ ou } PV = mR_d T$$

podemos estabelecer a termodinâmica do gás ideal.