

Meteorologia (2022). Exercício em PYTHON

A equação de Clausius-Clapeyron

As transições de fase são processos reversíveis que ocorrem em condições isotérmicas e isobáricas, i.e. com potencial de Gibbs constante, mas com descontinuidades nas outras variáveis termodinâmicas, assim tem-se:

$$\Delta h = l, \Delta s = \frac{l}{T}, \Delta g = 0$$

onde l é o calor latente de transição de fase, h é a entalpia específica, s é a entropia específica e g o potencial de Gibbs específico.

Considerando o equilíbrio entre as fases a e b :

$$g_a = g_b$$

Aplicando a dois pontos próximos sobre a curva de saturação:

$$g_a + dg_a = g_b + dg_b \Rightarrow dg_a = dg_b$$

Utilizando as propriedades do potencial de Gibbs:

$$-s_a dT + v_a dP = -s_b dT + v_b dP$$

O que nos leva à equação para o declive da curva de saturação (no espaço (T, P)):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{l}{T\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$$

No caso de transição fase condensada (líquida ou sólida) para vapor, podem aplicar-se aproximações:

$$v_v \gg v_c$$
$$\frac{dP}{dT} = \frac{lp}{R_v T^2} \Rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{l\varepsilon}{R_v T^2}$$

Tratando-se de água, é convencional representar a pressão do vapor por e , e escreve-se a equação diferencial de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln e^{sat}}{dT} = \frac{l\varepsilon}{R_v T^2}$$

onde $l = l_v, l_s$ é o calor latente de vaporização ou de sublimação. Como $l_s = l_v + l_f$, o declive da curva de saturação em relação ao gelo é mais acentuado que o da curva de saturação em relação ao líquido (cf. Diagrama de fases fornecido).

Se $l = const$ a equação pode integrar-se analiticamente. No entanto, a equação de Kirchoff mostra que não é esse o caso.

Equação de Kirchoff (variação de l)

$$dl = d(\Delta h) = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial l}{\partial p}\right)_T dp$$
$$\left(\frac{\partial(\Delta h)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h_b}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial h_a}{\partial T}\right)_p = c_{p,b} - c_{p,a} \quad (\text{Kirchoff})$$

No caso da transição vapor-fase condensada a outra derivada parcial é desprezável. Mas no caso da fusão pode ser relevante. Nesse caso a equação de Kirchoff deve escrever-se:

$$\frac{dl}{dT} = \left(\frac{\partial(\Delta h)}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial(\Delta h)}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = c_{p,b} - c_{p,a} + \frac{l}{T\Delta v} \left(\Delta v - T \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T}\right)_p\right) \quad (K2)$$

nota:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

e para a transição vapor-fase condensada:

$$\Delta v \cong v_v = \frac{RT}{p}$$

anulando o último termo de K2.

Dada a variação do calor latente com a temperatura, é necessário recorrer a fórmulas empíricas para obter a tensão de saturação. Neste trabalho vamos considerar duas fórmulas: a fórmula de Tetens (mais simples) e a equação de Goff-Gratch (mais precisa).

Formula de Tetens

A fórmula de Tetens permite calcular, aproximadamente, a tensão de saturação da água, para temperaturas acima de 0°C:

$$e^{sat} = 610.78 \exp\left(\frac{17.27T}{T + 237.3}\right) \quad (1a)$$

onde T é dado em Celsius e e^{sat} em Pascal.

Equação de Goff-Gratch

$$\begin{aligned} \log_{10} e^{sat} = & -7.90298 \left(\frac{T_{st}}{T} - 1\right) + 5.02808 \log_{10} \left(\frac{T_{st}}{T}\right) \\ & - 1.3816 \times 10^{-7} \times \left(10^{11.344 \left(1 - \frac{T}{T_{st}}\right)} - 1\right) \\ & + 8.1328 \times 10^{-3} \times \left(10^{-3.49149 \left(\frac{T_{st}}{T} - 1\right)} - 1\right) \\ & + \log_{10} e_{st}^{sat} \end{aligned} \quad (2b)$$

onde e^{sat} é dado em hPa, T em kelvin, $T_{st} = 373.15 \text{ K}$, $e_{st}^{sat} = 1013.25 \text{ hPa}$.

Temperatura do termómetro molhado

A temperatura do termómetro molhado T_w é definida como a temperatura a que o ar atinge a saturação num processo (psicrométrico) que satisfaz:

$$c_p(T_w - T) = -\frac{l_v \varepsilon}{P} (e_w - e) \quad (3)$$

Onde $e_w = e^{sat}(T_w)$, T é a temperatura e e é a tensão de vapor.

A intersecção entre (1a) e (3) permite calcular T_w , dados $[T, e, P]$, na forma de uma equação implícita não linear:

$$c_p(T_w - T) + \frac{l_v \varepsilon}{P} \left(610.78 \exp\left(\frac{17.27T_w}{T_w + 237.3}\right) - e\right) = 0 \quad (4)$$

A humidade relativa, a uma dada temperatura T e com uma tensão de vapor e , é definida como

$$RH = \frac{e}{e^{sat}(T)}$$

Escreva um algoritmo que, dados os valores da temperatura T , da humidade relativa RH e da pressão P :

- a) Faça o gráfico da curva de saturação (1a) para $T \in [0,35]^{\circ}\text{C}$, com a curva em azul;
- b) Marque o estado do ar (T, e) (scatter);
- c) Calcule, na forma de função, a temperatura do termómetro molhado (função, **utilizando o método da bissecção ou o método de Newton**);
- d) Marque o ponto (T_w, e_w) (scatter);
- e) Trace o processo psicrométrico (linha juntando os dois estados c) e d).
- f) Anote o gráfico.
- g) Aplique o algoritmo a 3 exemplos (cada um com um valor de temperatura, pressão e humidade relativa) escolhidos por si.