

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
BACHARELADO EM METEOROLOGIA**

ISAMARA DE MENDONÇA SILVA

**PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA ATMOSFERA E ESTUDO DA
ENTROPIA PRÓXIMO À SUPERFÍCIE NAS CAPITALS DO
NORDESTE DO BRASIL**

Natal/RN
Setembro de 2018

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA ATMOSFERA E ESTUDO DA
ENTROPIA PRÓXIMO À SUPERFÍCIE NAS CAPITAIS DO
NORDESTE DO BRASIL

por

Isamara de Mendonça Silva

Trabalho de Conclusão de Curso
(TCC) apresentada à Coordenação do
Curso de Meteorologia da
Universidade Federal do Rio Grande
do Norte, como requisito parcial à
obtenção do Título de Bacharel em
Meteorologia

Orientador (a): Prof. Dr. Deusdedit Monteiro Medeiros
Co-orientador (a): Prof. Dr. David Mendes

Natal/RN
Setembro de 2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Ronaldo Xavier de Arruda - CCET

Silva, Isamara de Mendonça.

Propriedades termodinâmicas da atmosfera e estudo da entropia próximo à superfície nas capitais do Nordeste do Brasil / Isamara de Mendonça Silva. - 2018.

66f.: il.

Monografia (Bacharelado em Meteorologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Ciências Atmosféricas e Climáticas. Natal, 2018.

Orientador: Deusdedit Monteiro Medeiros.

Coorientador: David Mendes.

1. Termodinâmica atmosférica - Monografia. 2. Equação de estado - Monografia. 3. Entropia - Monografia. 4. Pressão - Monografia. 5. Temperatura - Monografia. 6. Nordeste do Brasil - Monografia. I. Medeiros, Deusdedit Monteiro. II. Mendes, David. III. Título.

RN/UF/CCET

CDU 551.511

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
BACHARELADO EM METEOROLOGIA**

A Monografia Propriedades Termodinâmicas da Atmosfera e Estudo da Entropia próximo à superfície nas capitais do Nordeste do Brasil

elaborada por Isamara de Mendonça Silva

e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora foi aceita pelo Colegiado do Curso de Meteorologia e homologada pelos membros da banca, como requisito parcial à obtenção do título de **BACHAREL EM METEOROLOGIA**

Natal, 14 de setembro de 2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Deusdedit Monteiro Medeiros
(Escola de Ciências e Tecnologia da UFRN)

Prof. Dr. David Mendes
(Departamento de Ciências Atmosféricas e Climáticas da UFRN)

Prof. Dr. Weber Andrade Gonçalves
(Departamento de Ciências Atmosféricas e Climáticas da UFRN)

Prof. Dr. Bergson Guedes Bezerra
(Departamento de Ciências Atmosféricas e Climáticas da UFRN)

À família Mendonça e, em especial,
à minha mãe e à minha irmã.

RESUMO

O estado termodinâmico de um sistema é determinado unicamente pelas variáveis termodinâmicas x_i que caracterizam as propriedades desse sistema. Então, uma equação de estado tem a relação funcional $f(x_i) = 0$, tal que uma variável de estado pode ser determinada a partir das demais grandezas. Além disso, uma função de estado depende de uma ou mais grandezas de estado e sua variação entre dois estados termodinâmicos é independente da trajetória entre os mesmos. Para o gás ideal, as variáveis de estado são a pressão P , a temperatura T e o volume V , tal que a equação de estado que descreve o sistema é escrita como $PV = kT$, onde k é uma constante. A entropia, por exemplo, é uma função de estado que depende da quantidade de calor Q e da temperatura T . Na atmosfera, as grandezas termodinâmicas são medidas a partir de estações meteorológicas, satélites e radiossondagens, tornando possível o estudo de novas equações de estado e o cálculo de funções de estado para este sistema. Existem outras variáveis termodinâmicas características do ar que dependem das variáveis de estado clássicas e que descrevem também a atmosfera. Como exemplo, destaca-se a temperatura potencial, que pode ser analisada em alguns casos em que a entropia é estudada. O Nordeste do Brasil (NEB) apresenta uma grande variabilidade climática, relacionada com a interação direta entre a atmosfera e os oceanos. O clima sobre esta região é modulado pela circulação geral da atmosfera, que por sua vez é afetada pelas condições termodinâmicas dos oceanos Atlântico e Pacífico. Portanto, as variáveis termodinâmicas são extremamente sensíveis as perturbações que ocorrem nas interações entre esses dois sistemas e, conseqüentemente, aos fenômenos meteorológicos que neles ocorrem. Nesse trabalho, realizamos uma revisão dos conceitos básicos da termodinâmica clássica e da termodinâmica da atmosfera. Calculamos algumas propriedades da atmosfera a partir de uma nova proposta de equação de estado que leva em consideração os constituintes do ar. Em seguida, verificamos a segunda lei da termodinâmica na atmosfera próximo a superfície nas capitais do NEB, através do conceito de entropia, utilizando dados observacionais de pressão e de temperatura.

Palavras Chave: Termodinâmica da Atmosfera, Equação de Estado, Entropia, Pressão, Temperatura, Nordeste do Brasil.

ABSTRACT

The thermodynamic state of a system is determined exclusively by the variables x_i that characterize the properties of that system. A state equation has then the functional relation $f(x_i) = 0$, such that a state variable can be determined from the other variables. Furthermore, a state function depends on one or more state variables and its variation between two thermodynamic states is independent of the trajectory between them. The state variables for ideal gas are pressure P , temperature T and volume V , such that $PV = kT$ is the state equation describing the system, where k is a constant. For example, entropy is a state function that depends on the quantity of heat Q and the temperature T . The thermodynamic variables of the atmosphere are measured from meteorological stations, satellites and radiosonde, making it possible to study new state equations and calculate of state functions of this system. There exist other thermodynamic variables characterizing the air, which depend on the classic state variables and also describe the atmosphere. For example, we highlight the potential temperature, which in some cases can be analyzed where the entropy is studied. The Northeastern Brazil (NEB) presents a great climate variability that is related to the direct interaction between the atmosphere and the oceans. The general circulation of the atmosphere modulates the climate in this region, which in turn is affected by the thermodynamic conditions of the Atlantic and Pacific oceans. Therefore, the thermodynamic variables are extremely sensitive to the perturbations that occur in the interactions between these two systems and, consequently, to the meteorological phenomena that occur in them. In this work, we review the fundamental concepts of classical thermodynamics and the atmospheric thermodynamics. From a new proposal of state equation that it takes into account the air constituents, we calculate some properties of the atmosphere. We then confirm the second law of thermodynamics in the atmosphere near the surface in the capitals of the NEB, through the concept of entropy, using observational data of pressure and temperature.

Keywords: Atmospheric Thermodynamics, State Equation, Entropy, Pressure, Temperature, Northeastern Brazil.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
1 INTRODUÇÃO	16
2 TERMODINÂMICA	18
2.1 Conceitos Básicos.....	18
2.2 A Lei Zero da Termodinâmica	19
2.3 Gás Ideal.....	19
2.4 A Primeira Lei da Termodinâmica	20
2.4.1 Calor Específico	21
2.5 A Segunda Lei da Termodinâmica	22
3 TERMODINÂMICA DA ATMOSFERA	23
3.1 Gás Ideal.....	23
3.2 Temperatura Virtual	24
3.3 Equação Hidrostática.....	25
3.3.1 Geopotencial e Altura Geopotencial	26
3.3.2 Espessura Geopotencial	27
3.3.3 Altura de Escala e Equação Hipsométrica	27
3.4 Temperatura Potencial e Temperatura Potencial Equivalente.....	28
3.5 Segunda Lei da Termodinâmica	29
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1 Equação de Estado do tipo de Van der Waals.....	31
4.2 Entropia.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 Equação de Estado do tipo de Van der Waals.....	35

5.1.1	Primeira Lei da Termodinâmica	35
5.1.2	Temperatura Potencial e Temperatura Potencial Equivalente	36
5.1.3	Temperatura Virtual	37
5.2	Entropia.....	38
5.2.1	Norte do Nordeste do Brasil (NNB)	38
5.2.2	Leste do Nordeste do Brasil (LNB)	41
5.2.3	Sul do Nordeste do Brasil (SNB).....	42
5.2.4	Entropia e Temperatura nas capitais do NEB	44
6	CONCLUSÕES.....	45
6.1	Equação de Estado do tipo de Van der Waals.....	45
6.2	Entropia.....	45
6.3	Perspectivas.....	46
	REFERÊNCIAS.....	47
	APÊNDICE A – Figura 2, para São Luís, Teresina e Fortaleza - BU.....	49
	APÊNDICE B – Figura 3, para São Luís, Teresina e Fortaleza - BS.....	52
	APÊNDICE C – Figura 4, para Natal, João Pessoa e Recife - BU.	55
	APÊNDICE D – Figura 5, para Natal, João Pessoa e Recife - BS.....	58
	APÊNDICE E – Figura 6, para Maceió, Aracaju e Salvador - BU.....	61
	APÊNDICE F – Figura 7, para Maceió, Aracaju e Salvador - BS.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS

BDMEP	Banco de Dados Meteorológicos para Educação e Pesquisa
BU	Bulbo Úmido
BS	Bulbo Seco
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia do Brasil
LNB	Leste do Nordeste do Brasil
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NEB	Nordeste do Brasil
NNB	Norte do Nordeste do Brasil
SNB	Sul do Nordeste do Brasil
TSM	Temperatura da Superfície do Mar
UTC	Universal Time Coordinated
VDWID	Equação de Estado do tipo de van der Waals para a atmosfera
ZCIT	Zona de Convergência Intertropical

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estatística de Mann-Kendall (τ) e inclinação da reta (Slope) da entropia (s) e da temperatura (T), para o bulbo úmido (BU) às 00:00 UTC, 12:00 UTC e 18:00 UTC	39
Tabela 2. Estatística de Mann-Kendall (τ) e inclinação da reta (Slope) da entropia (s) e da temperatura (T), para o bulbo seco (BS) às 00:00 UTC, 12:00 UTC e 18:00 UTC	39
Tabela 3. Variação percentual da entropia (s) e da temperatura (T), para o bulbo seco (BS) e para o bulbo úmido (BU), às 00:00 UTC, 12:00 UTC e 18:00 UTC	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização das capitais do NEB	32
Figura 2: Entropia e temperatura para BU00 (00:00 UTC), BU12 (12:00 UTC) e BU18 (18:00 UTC), em São Luís (a, b, c), em Teresina (d, e, f), e em Fortaleza (g, h, i)	40
Figura 3: Entropia e temperatura para BS00 (00:00 UTC), BS12 (12:00 UTC) e BS18 (18:00 UTC), em São Luís (a, b, c), em Teresina (d, e, f), e em Fortaleza (g, h, i)	40
Figura 4: Entropia e temperatura para BU00 (00:00 UTC), BU12 (12:00 UTC) e BU18 (18:00 UTC), em Natal (a, b, c), em João Pessoa (d, e, f), e em Recife (g, h, i)	42
Figura 5: Entropia e temperatura para BS00 (00:00 UTC), BS12 (12:00 UTC) e BS18 (18:00 UTC), em Natal (a, b, c), em João Pessoa (d, e, f), e em Recife (g, h, i)	42
Figura 6: Entropia e temperatura para BU00 (00:00 UTC), BU12 (12:00 UTC) e BU18 (18:00 UTC), em Maceió (a, b, c), em Aracaju (d, e, f), e em Salvador (g, h, i)	43
Figura 7: Entropia e temperatura para BS00 (00:00 UTC), BS12 (12:00 UTC) e BS18 (18:00 UTC), em Maceió (a, b, c), em Aracaju (d, e, f), e em Salvador (g, h, i)	43

LISTA DE SÍMBOLOS

i	Estado inicial de um sistema
f	Estado final de um sistema
$^{\circ}C$	Escala em graus Celsius
$^{\circ}F$	Escala em graus Fahrenheit
K	Escala absoluta em Kelvin
T	Temperatura absoluta em Kelvin
T_c	Temperatura em graus Celsius
P	Pressão
p	Pressão por massa unitária
Pa	Pascal, unidade de pressão
hPa	Hectopascal, unidade de pressão ($hPa = 10^2 Pa$)
V	Volume
m^3	Metros cúbico, unidade de volume
n	Número de moles
mol	Mol, unidade de número de moles
R	Constante do gás ideal
J	Joule, unidade de energia
m	Massa
kg	Quilograma, unidade de massa
g	Grama, unidade de massa
M	Massa molecular
U	Energia interna de um sistema
Q	Calor fornecido ao (ou pelo) sistema
W	Trabalho realizado pelo (ou sobre o) sistema
ΔU	Varição da energia interna
dU	Varição infinitesimal da energia interna
du	Varição infinitesimal da energia interna por massa unitária
ΔQ	Varição do calor
dQ	Varição infinitesimal do calor
dq	Varição infinitesimal do calor por massa unitária

ΔW	Varição do trabalho
dW	Varição infinitesimal do trabalho
dw	Varição infinitesimal do trabalho por massa unitária
ΔV	Varição do volume
dV	Varição infinitesimal do volume
V_i	Volume inicial
V_f	Volume final
α	Volume específico
α'	Volume específico com a equação de estado <i>VDWID</i>
$d\alpha$	Varição infinitesimal do volume específico
dT	Varição infinitesimal da temperatura
T_i	Temperatura inicial
T_f	Temperatura final
dp	Varição infinitesimal da pressão
c	Calor específico
c_v	Calor específico a volume constante
c_p	Calor específico a pressão constante
S	Entropia de um sistema
ΔS	Varição da entropia
dS	Varição infinitesimal da entropia
S_i	Entropia inicial
S_f	Entropia final
ΔS_{univ}	Varição da entropia do universo
p_d	Pressão do ar seco
α_d	Volume específico para o ar seco
R_d	Constante do gás para o ar seco
e	Pressão do ar úmido
α_v	Volume específico para o ar úmido
R_v	Constante do gás para o ar úmido
R^*	Constante do gás para um mol de uma substância
M_d	Peso molecular aparente do ar seco
M_v	Peso molecular aparente do ar úmido

ε	Constante adimensional ($\varepsilon = R_d/R_v = M_d/M_v = 0,622$)
ρ	Densidade total do ar úmido
m_d	Massa de ar seco
m_v	Massa de ar úmido
ρ'_d	Densidade parcial do ar seco
ρ'_v	Densidade parcial do vapor de água
p'_d	Pressão parcial exercida pelo ar seco
e	Pressão parcial exercida pelo vapor de água
T_v	Temperatura virtual
z	Altura
dz	Varição infinitesimal da altura
g	Aceleração da gravidade
Φ	Geopotencial
g_0	Aceleração da gravidade média na Terra
Z	Altura geopotencial
p_1	Pressão no nível 1
p_2	Pressão no nível 2
Φ_1	Geopotencial no nível 1
Φ_2	Geopotencial no nível 2
Z_1	Altura geopotencial no nível 1
Z_2	Altura geopotencial no nível 2
$Z_2 - Z_1$	Espessura geopotencial
H	Altura de escala
\bar{T}_v	Temperatura virtual média
p_0	Pressão no estado de referência
θ	Temperatura potencial
$d\theta$	Varição infinitesimal da temperatura potencial
L_v	Calor latente de condensação
w_s	Razão de mistura saturada
dw_s	Varição infinitesimal da razão de mistura saturada
θ_e	Temperatura potencial equivalente
ds	Varição infinitesimal da entropia por massa unitária

s_i	Entropia por massa unitária no estado inicial
s_f	Entropia por massa unitária no estado final
$s_f - s_i$	Varição da entropia por massa unitária
A	Entropia no estado de referência por massa unitária
$s - A$	Varição da entropia por massa unitária
D, I	Constantes de van der Waals para atmosfera
D_0	Constante de van der Waals para o ar seco
Y	Variável da regressão linear
Y_I	Primeiro valor da variável na regressão linear
Y_F	Último valor da variável na regressão linear
ψ, ϕ	Constantes em T_v com equação de estado <i>VDWID</i>
s_{BU}	Entropia para o bulbo úmido
s_{BS}	Entropia para o bulbo seco
T_{BU}	Temperatura para o bulbo úmido
T_{BS}	Temperatura para o bulbo seco

1 INTRODUÇÃO

A Termodinâmica é um dos alicerces da Física Clássica, tendo aplicações não só nas Ciências Exatas, mas também em outras áreas, como em Ciências da Terra, por exemplo. A Termodinâmica descreve macroscopicamente os sistemas com um número grande de partículas, da ordem de pelo menos 10^{24} moléculas ou átomos (Nussenzveig, 2014; Luíz, 2007). Na descrição de um gás, como um sistema termodinâmico, as variáveis pressão, volume e temperatura descrevem o estado de equilíbrio desse sistema, representando os valores médios de grandezas físicas microscópicas. Os sistemas tendem para um estado de equilíbrio termodinâmico quando todas as variáveis que especificam esse estado permanecem inalteradas, ou seja, não mudam com o tempo. Isto é uma idealização, pois um sistema não se apresenta totalmente livre de perturbações (Nussenzveig, 2014; Luíz, 2007).

Em Ciências Climáticas, a Termodinâmica desempenha um papel importante no entendimento quantitativo dos fenômenos atmosféricos, podendo ir desde a microfísica de nuvens até a circulação geral da atmosfera (Wallace e Hobbs, 2006). Devido ao formato aproximadamente esférico e irregular da Terra, a energia proveniente do Sol não é distribuída igualmente ao longo da superfície do planeta e de sua atmosfera. Dessa forma, os trópicos recebem mais energia que os polos. Esse aquecimento variado da Terra gera desequilíbrios termodinâmicos, que por sua vez ocasionam as células de circulação geral da atmosfera. Essas células, por outro lado, são uma das principais responsáveis na tentativa de retornar o sistema atmosférico ao seu estado de equilíbrio termodinâmico (Curry e Webster, 2005).

O principal objetivo da termodinâmica é a investigação do estado de equilíbrio de um sistema, bem como, a busca por uma equação de estado que descreva o sistema termodinâmico (Luíz, 2007). Historicamente, no final do século XIX, van der Waals (1873) propôs uma equação de estado que descreve o gás real, levando em consideração as interações entre as moléculas (repulsão e atração das forças intermoleculares) (van der Waals, 1873, apud Nussenzveig, 2014). Em Ciências Climáticas, a maioria das aplicações da Termodinâmica analisa a atmosfera como um gás ideal. Num gás ideal, a distância entre as moléculas é grande o suficiente para diminuir a pressão do gás, tal que a energia potencial de seus constituintes pode ser desprezada sistema (Nussenzveig, 2014; Luíz, 2007). Dessa forma, a busca de novas equações de estado para a atmosfera é de suma importância nos estudos dos fenômenos que ocorrem nesse.

A segunda lei da termodinâmica está relacionada com a quantidade de calor máxima que pode ser convertida em trabalho, podendo ser abordada em conexão ao conceito de máquina térmica ou usando a definição de entropia (Nussenzveig, 2014). Essa lei é verificada empiricamente, através de experiências e de observações na natureza, portanto, não podendo ser provada, mas constatada. Assim, confirma-se que a entropia do universo (sistema mais as suas vizinhanças) aumenta, para os processos de transformações irreversíveis. Na atmosfera, o conceito de entropia é comumente utilizado na análise de sistemas atmosféricos (Emanuel, 1989; Mendes et al., 2007). Porém, é importante também analisar a variação da entropia do ar, a partir de variáveis meteorológicas.

Uma das principais características do clima do NEB é sua grande variabilidade, apresentando longos períodos de seca e curtos intervalos de tempo com altos índices pluviométricos (Alves et al. 1997; Molion e Bernardo 2002; da Silva 2004). O regime de chuva sobre o NEB depende climatologicamente das condições dos Oceanos Pacífico e Atlântico, e sofre influência direta da circulação geral da atmosfera a partir de sistemas de grande escala (Kane 1989; Alves et al. 1994; Kayano e Andreoli 2007). Kayano et al. (2009) relatam que o clima do NEB é diretamente influenciado pela topografia, pela natureza de seus sistemas atmosféricos, por sistemas de alta pressão sobre o Oceano Atlântico Sul e o Atlântico Norte, bem como pela variação da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e por um componente oceânica, a temperatura da superfície do mar (TSM). Além disso, a temperatura do ar aumenta simultaneamente com a diminuição da umidade relativa e a redução da chuva (da Silva 2004).

Nesse contexto, o propósito principal desse trabalho é apresentar dois estudos de Termodinâmica na atmosfera. Na primeira aplicação, uma nova equação de estado para atmosfera como um gás do tipo de van der Waals é utilizada para determinação de propriedades termodinâmicas na atmosfera. Na segunda ação, a variação da entropia é computada e analisada, a partir dos dados de temperatura e pressão próximos à superfície nas capitais do NEB, para um período de cinquenta anos. Assim, esse trabalho será estruturado da seguinte forma: o capítulo 2 revisará os conceitos da Termodinâmica Clássica, escrita de forma inédita, utilizando como base os autores Chaves (2001), Luiz (2007) e Nussenzveig (2014); o capítulo 3 mostrará uma revisão da Termodinâmica da Atmosfera, escrita de forma inédita, usando como base as referências Rogers e Yau (1996), Tsonis (2002) e Wallace e Hobbs (2006); o capítulo 4 abordará as metodologias inerentes à equação de estado proposta e ao cálculo da variação da entropia; os resultados e as conclusões serão discutidos nos capítulos 5 e 6, respectivamente.

2 TERMODINÂMICA

2.1 Conceitos Básicos

Na termodinâmica é essencial entender como um sistema interage com o meio externo, dado que pode ocorrer transporte de calor e massa através das fronteiras destes sistemas (Nussenzveig, 2014). Assim, um sistema pode ser considerado aberto, fechado, isolado e completamente isolado, onde o último é uma idealização, visto que isolar completamente um sistema é extremamente difícil (Chaves, 2001 e Luiz, 2007). Um sistema aberto é aquele que permite tanto a troca de partículas como a troca de energia entre o sistema e as suas vizinhanças. Para um sistema que possui fronteiras que não permitem a troca de partículas com as suas vizinhanças, porém, permitem trocas de energia entre este sistema e as suas vizinhanças, dizemos que é fechado. Por fim, um sistema isolado não possibilita a troca de partículas e de energia entre o sistema e as suas vizinhanças (Chaves, 2001 e Luiz, 2007).

Um processo termodinâmico ocorre quando um sistema sofre transformações que alteram o seu estado. Como exemplos importantes, tem-se os processos reversíveis e irreversíveis que ocorrem entre um estado inicial i e um estado final f de um sistema (Nussenzveig, 2014). Um processo reversível é aquele em que as grandezas termodinâmicas do sistema variam de forma lenta e infinitesimal, podendo retornar ao estado anterior, e pode então ser chamado de processo quase-estático (Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014). Essa lentidão permite que em qualquer etapa do processo a sequência temporal das transformações do sistema possa ser invertida ($f \rightarrow i$). No entanto, o sentido das transformações dos fenômenos que ocorrem na natureza não pode ser invertido espontaneamente, ou seja, são processos irreversíveis. Para estes sistemas retornarem ao seu estado inicial é necessário a ação de forças externas (Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014).

Outros processos termodinâmicos que ocorrem no sistema são aqueles que levam em consideração as variáveis termodinâmicas. Em um processo adiabático, por exemplo, não ocorre troca de calor entre o sistema e as suas vizinhanças (Chaves, 2001 e Luiz, 2007). Enquanto que, em um processo onde o volume do sistema não muda é chamado de processo isovolumétrico (Chaves, 2001 e Luiz, 2007). Para o caso em a temperatura do sistema é constante, o processo é denominado de isotérmico (Chaves, 2001 e Luiz, 2007). Por fim, um processo isobárico é aquele em que a pressão do sistema não se altera (Chaves, 2001 e Luiz, 2007).

2.2 A Lei Zero da Termodinâmica

Devido à lei zero da termodinâmica é possível definir o conceito de temperatura e, conseqüentemente, criar instrumentos que podem medi-la, conhecidos por termômetro. A lei zero diz que quando dois sistemas A e B se encontram em equilíbrio térmico com um terceiro C, então A e B estão em equilíbrio térmico entre si. Assim, dois sistemas estão em equilíbrio térmico se, e somente se, as suas temperaturas forem iguais. Dessa forma, a temperatura é uma grandeza escalar e, portanto, uma propriedade que caracteriza o sistema termodinâmico em equilíbrio. As escalas de temperatura mais utilizadas são a Celsius ($^{\circ}C$), a Fahrenheit ($^{\circ}F$) e a Kelvin (K). No entanto, na termodinâmica todas as equações usam a temperatura absoluta que é dada em Kelvin. No Brasil a escala de temperatura usual é o grau centrígrado ($^{\circ}C$) e, dessa forma, para transformar de $^{\circ}C$ para K utiliza-se a seguinte fórmula

$$T = T_c + 273,15 \quad (2.1)$$

onde T e T_c são, respectivamente, a temperatura absoluta em K e a temperatura em $^{\circ}C$. O intervalo de um grau centrígrado é igual a um intervalo em um Kelvin, bem como, a diferença de temperatura em Kelvin é igual a diferença de temperatura em graus Celsius. O zero em grau Celsius equivale a $273,15 K$ e, inversamente, o zero absoluto $0 K$ equivale a $-273,15 ^{\circ}C$ (Chaves, 2001; Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014).

2.3 Gás Ideal

Em geral, os gases apresentam o comportamento mais simples na termodinâmica. Diz-se que um sistema gasoso se aproxima de um gás ideal quando a distância entre as partículas que o constitui é muito maior que o diâmetro destas partículas. Conseqüentemente, a pressão da substância gasosa será baixa o suficiente a ponto de desprezar-se a energia potencial das moléculas que a constitui. A equação de estado do gás ideal é escrita da seguinte forma:

$$PV = nRT \quad (2.2)$$

Aqui, a pressão P é dada em Pa (pascal), o volume V em m^3 , a temperatura absoluta T em K , n é o número de moles e, finalmente, a constante do gás ideal $R = 8,314 J/mol K$. Para simplificar a equação (2.2), pode-se reescreve-la com relação a massa total do sistema m ,

$$PV = mRT \quad (2.3)$$

com $n = m/M$, onde M é a massa molecular. A equação de estado do gás ideal expressa em (2.3) é a mais simples que encontrada na termodinâmica (Chaves, 2001; Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014).

2.4 A Primeira Lei da Termodinâmica

A energia interna (U) de um sistema termodinâmico é dada pela soma da energia cinética com a energia potencial das componentes do sistema (Chaves, 2001; Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014). Se esse sistema se comporta como um gás ideal, então sua energia potencial é nula e a energia interna passa a ser composta apenas pela energia cinética de suas moléculas. A energia interna é uma função de estado e, por isso, somente a sua variação entre dois estados quaisquer tem significado físico, independentemente da trajetória entre estes estados. Assim, a variação de energia interna U de um sistema termodinâmico é escrita da seguinte forma

$$\Delta U = Q - W \quad (2.4)$$

onde Q é o calor fornecido ao sistema e W o trabalho realizado pelo sistema. Aqui, é importante notar que o calor Q e o trabalho W , diferentemente da energia interna não são funções de estado e ambos estão associados ao processo termodinâmico quando o sistema muda de um estado de equilíbrio para outro. Esta é a primeira lei da termodinâmica. O calor Q é a energia que flui entre o sistema e as suas vizinhanças devido à diferença de temperatura entre esses meios. Dessa forma, a quantidade de calor Q , necessária para elevar a temperatura de T_i para T_f de uma substância de massa m em gramas e calor específico c , é dada por

$$Q = m c \Delta T \quad (2.5)$$

O calor específico c é definido como a quantidade de calor Q necessária para elevar a temperatura de uma substância de 1 g para 1°C , sendo uma propriedade térmica da substância (Chaves, 2001; Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014).

A formulação utilizada para calcular o trabalho W realizado sobre o sistema é

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV \quad (2.6)$$

onde P e dV são, respectivamente, a pressão no sistema e o elemento de volume correspondente. Escreve-se a equação (2.6) na forma infinitesimal

$$dW = P dV \quad (2.7)$$

A primeira lei da termodinâmica (2.4) também pode ser escrita na forma diferencial

$$dU = dQ - dW \quad (2.8)$$

Substituindo a equação (2.7) na (2.8) e dividindo pela massa m do sistema, usando o volume específico $\alpha = V/m$, chega-se na seguinte expressão

$$du = dq - p d\alpha \quad (2.9)$$

As letras minúsculas representam as grandezas por unidade de massa e, assim, a equação (2.9) é uma forma alternativa da primeira lei da termodinâmica na forma diferencial (Chaves, 2001; Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014).

2.4.1 Calor Específico

O calor específico é definido como a taxa de variação da quantidade de calor q em relação à temperatura T por unidade de massa, (Chaves, 2001; Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014)

$$c = \frac{dq}{dT} \quad (2.10)$$

No caso em que o sistema é isovolumétrico, o calor específico a volume constante é definido por

$$c_v = \left(\frac{dq}{dT} \right)_v \quad (2.11)$$

No entanto, a partir da primeira lei da termodinâmica (2.9), se o sistema apresenta volume constante, então $dq = du$. Se o gás for ideal, a energia interna depende apenas da temperatura e a equação acima pode ser escrita da seguinte forma:

$$c_v = \left(\frac{du}{dT} \right) \quad (2.12)$$

O calor específico também pode ser definido a pressão constante, ou seja,

$$c_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p \quad (2.13)$$

Substituindo as equações (2.12) e a (2.13) na expressão (2.9), chega-se numa outra forma alternativa da primeira lei da termodinâmica

$$c_v dT = c_p dT - p d\alpha \quad (2.14)$$

Utilizando a diferenciação total no último termo da equação (2.14) e, em seguida, substituindo a equação do gás ideal na forma diferencial, $d(p\alpha) = R dT$, tem-se

$$c_v dT = c_p dT - R dT + \alpha dp \quad (2.16)$$

Desse modo, para a pressão constante, o último termo da (2.16) desaparece e, assim, dividindo os dois lados da equação por dT , encontra-se uma relação importante entre os calores específicos e a constante do gás ideal, dada por (Chaves, 2001; Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014)

$$c_p = c_v + R \quad (2.17)$$

2.5 A Segunda Lei da Termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica pode ser definida a partir do conceito de máquina térmica, sendo fundamental para o seu entendimento energético dado que estuda as transformações de energia que ocorre em um sistema. Uma outra forma de definir este princípio é através do conceito de entropia S , que é uma grandeza definida por (Chaves, 2001; Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014)

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.18)$$

A variação de entropia de um sistema que se encontra em equilíbrio termodinâmico pode ser calculada, integrando-se a (2.18) do estado inicial i ao estado final f através de transformações reversíveis, pela equação

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (2.19)$$

Assim como a energia interna, a variação da entropia é uma função de estado e, conseqüentemente, independe da trajetória entre os estados i e f . Como as transformações na natureza são irreversíveis, considera-se um processo reversível equivalente, entre o estado inicial e o estado final com temperaturas T_i e T_f , respectivamente, e calcula-se a variação da entropia entre estes estados. Para resolver a integral é necessário conhecer como o calor fornecido ao sistema dQ depende de T . No caso em que não se conhece essa dependência, pode-se encontrar uma expressão para calcular a variação da entropia, com o auxílio da primeira lei da termodinâmica, substituindo a (2.8) na (2.19), obtendo-se (Chaves, 2001; Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014)

$$TdS = dU + P dV \quad (2.20)$$

A segunda lei da termodinâmica afirma que, quando um processo é realizado de forma irreversível e sem a troca de calor entre o sistema e suas vizinhanças, a entropia do sistema sempre cresce e, assim, enuncia-se: em qualquer transformação que ocorra em um sistema isolado a variação da entropia é positiva. Portanto, a segunda lei da termodinâmica afirma que a entropia cresce devido às transformações irreversíveis e adiabáticas no universo (Chaves, 2001; Luiz, 2007 e Nussenzveig, 2014),

$$\Delta S_{univ} > 0 \quad (2.21)$$

3 TERMODINÂMICA DA ATMOSFERA

3.1 Gás Ideal

A atmosfera é constituída de gases que, com uma boa aproximação, podem ser considerados como um gás perfeito, seja individualmente ou como uma mistura, obedecendo, assim, a lei do gás ideal. A equação do gás ideal é de grande importância em Ciências Atmosféricas por caracterizar o estado termodinâmico da atmosfera. Em Meteorologia é comum utilizar o volume específico do gás $\alpha = 1/\rho$, dado que ρ é uma variável difícil de ser medida. Uma outra vantagem de usar α é que a massa passa a fazer parte da definição do sistema e, assim, todas as grandezas são calculadas por unidade de massa, tornando-se grandezas intensivas. Deste modo, com $\rho = m/V$, e reescreve-se a equação do gás ideal (2.3) como (Rogers e Yau, 1996; Tsonis, 2002 e Wallace e Hobbs, 2006)

$$p\alpha = RT \quad (3.1)$$

A equação do gás ideal pode ser aplicada tanto para o ar úmido quanto para o ar seco. Assim, para o ar seco, tem-se

$$p_d\alpha_d = R_dT \quad (3.2)$$

onde p_d , α_d e R_d são a pressão, o volume específico e a constante do gás para 1 kg de ar seco, respectivamente. No caso do ar úmido, obtém-se a pressão de vapor e ,

$$e\alpha_v = R_vT \quad (3.3)$$

onde o volume específico e a constante do gás para 1 kg de vapor de água são dados por α_v e R_v , respectivamente. O valor da constante do gás para o ar seco R_d é calculado por

$$R_d = 1000 \frac{R^*}{M_d} = 1000 \frac{8,3145}{28,97} = 287,0 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1} \quad (3.4)$$

O R^* é a constante do gás para 1 mol de qualquer substância e M_d é o peso molecular aparente do ar seco. A constante R_v é calculada a partir da razão entre R^* e o peso molecular aparente do vapor de água M_v ,

$$R_v = 1000 \frac{R^*}{M_v} = 1000 \frac{8,3145}{18,016} = 461,51 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1} \quad (3.5)$$

A razão entre a constante do gás para o ar seco (3.4) e a constante do gás para o vapor de água (3.5) define uma nova constante adimensional (Rogers e Yau, 1996; Tsonis, 2002 e Wallace e Hobbs, 2006)

$$\varepsilon \equiv \frac{R_d}{R_v} = \frac{M_d}{M_v} = 0,622 \quad (3.6)$$

3.2 Temperatura Virtual

Seja um volume de ar úmido V que contém ar seco de massa m_d e vapor de água de massa m_v , submetido a uma temperatura T e a uma pressão total p . A massa total m do ar úmido é dada por

$$m = m_d + m_v \quad (3.7)$$

A densidade total do ar úmido ρ é a razão entre a massa total m e o volume V e, assim, utilizando a expressão (3.7),

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_d + m_v}{V} = \frac{m_d}{V} + \frac{m_v}{V} = \rho'_d + \rho'_v \quad (3.8)$$

onde ρ'_d e ρ'_v correspondem a densidade do ar seco e a densidade do vapor de água, respectivamente. Se a massa de ar seco m_d ocupasse sozinha o volume V , então a densidade correspondente seria ρ'_d . Um comportamento análogo aconteceria se a massa de vapor de água ocupasse o volume V , a densidade seria equivalente a ρ'_v . A essas densidades dão-se o nome de densidade parcial do ar seco ρ'_d e densidade parcial do vapor de água ρ'_v . Substituindo a densidade parcial para o ar seco ρ'_d na equação do gás ideal na forma (2.3), obtém-se

$$p'_d = \rho'_d R_d T \quad (3.9)$$

onde p'_d é a pressão parcial exercida pelo ar seco. De forma análoga, encontra-se a pressão parcial exercida pelo vapor de água e , (Rogers e Yau, 1996; Tsonis, 2002 e Wallace e Hobbs, 2006)

$$e = \rho'_v R_v T \quad (3.10)$$

A pressão parcial de um gás é a pressão que o gás exerceria se ocupasse todo o volume V e estivesse submetido a mesma temperatura da mistura. Pela lei de Dalton, a pressão total que uma mistura de gases exerce, desde que não interajam quimicamente, é a soma de todas as pressões parciais dos gases individualmente. Dessa forma, a pressão total para o ar úmido é a soma da pressão parcial exercida pelo ar seco com a pressão que o vapor de água exerce,

$$p = e + p'_d \quad (3.11)$$

Substituindo as expressões (3.9) e (3.10) na equação (3.8), acha-se

$$\rho = \frac{e}{R_v T} + \frac{p'_d}{R_d T} \quad (3.12)$$

Com as (3.11) e (3.12), chega-se à equação

$$\rho = \frac{e}{R_v T} + \frac{p - e}{R_d T} \quad (3.13)$$

ou ainda

$$\rho = \frac{p}{R_d T} \left[1 - \frac{e}{p} (1 - e) \right] \quad (3.14)$$

Explicitando p na relação acima, encontra-se

$$p = \rho R_d \left[\frac{T}{1 - \frac{e}{p} (1 - \varepsilon)} \right] \quad (3.15)$$

que, de acordo com a equação do gás ideal,

$$p = \rho R_d T_v \quad (3.16)$$

define uma nova grandeza, chamada de temperatura virtual, (Rogers e Yau, 1996; Tsonis, 2002 e Wallace e Hobbs, 2006)

$$T_v \equiv \frac{T}{1 - \frac{e}{p} (1 - \varepsilon)} \quad (3.17)$$

A temperatura virtual T_v é uma temperatura fictícia que depende da temperatura real T . Como o ar seco possui peso molecular aparente maior que o ar úmido, então $R_v > R_d$. Porém, a quantidade de vapor de água na atmosfera varia e, conseqüentemente, o valor de R_v também varia. Assim, ao invés de usar R_v na equação do gás ideal, por conveniência, mantém R_d e utiliza-se a temperatura virtual T_v . A temperatura virtual é a temperatura que o ar seco precisaria atingir para ter a mesma densidade que o ar úmido a mesma pressão (Rogers e Yau, 1996; Tsonis, 2002 e Wallace e Hobbs, 2006).

3.3 Equação Hidrostática

A pressão atmosférica em qualquer ponto é devido à força peso da coluna de ar acima desse ponto por unidade de área. Então, a pressão diminui com a altitude. A variação da pressão atmosférica com a altura está geralmente em equilíbrio com a força de atração gravitacional e a atmosfera se encontra em equilíbrio hidrostático quando não apresenta força líquida na vertical. Assim, quando a força de gradiente de pressão na vertical está em balanço com a força da gravidade, fornece a equação hidrostática (Wallace e Hobbs, 2006).

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -g\rho \quad (3.18)$$

Resolvendo a equação acima (3.18), variando de uma altura z até ∞ e, respectivamente, de $p(z)$ a $p(\infty)$, tem-se

$$- \int_{p(z)}^{p(\infty)} dp = \int_z^{\infty} g\rho dz \quad (3.19)$$

Aqui, compreende-se $p(\infty)$ como a pressão no limite em que se sai da atmosfera, onde é nula. Dessa forma,

$$p(z) = \int_z^{\infty} g\rho dz \quad (3.20)$$

Redefinido, a pressão na altura z é igual ao peso da coluna de ar na vertical pela área transversal unitária situada acima desse nível (Rogers e Yau, 1996; Tsonis, 2002 e Wallace e Hobbs, 2006).

3.3.1 Geopotencial e Altura Geopotencial

O geopotencial Φ é definido como trabalho realizado contra o campo gravitacional da Terra, para elevar uma massa de 1 kg a partir de uma altura de referência z até a altura $z + dz$. Geralmente, a altura de referência utilizada é o nível médio do mar. Dessa forma, conceitua-se Φ como (Rogers e Yau, 1996 e Wallace e Hobbs, 2006).

$$d\Phi \equiv g dz \quad (3.21)$$

Utilizando a expressão (3.18), rescreve-se o geopotencial

$$d\Phi \equiv g dz = -\frac{1}{\rho} dp = -\alpha dp \quad (3.22)$$

Integrando-se a (3.22), da altura de referência 0 até a altitude z , encontra-se

$$\int_{\Phi(0)}^{\Phi(z)} d\Phi = \int_0^z g dz \quad (3.23)$$

Por convenção, o geopotencial no nível médio do mar é zero, ou seja, $\Phi(z = 0) = 0$ e, assim,

$$\Phi(z) = \int_0^z g dz \quad (3.24)$$

O geopotencial em um determinado ponto da atmosfera depende somente da altura z em que a massa de ar se encontra e não do caminho percorrido. A partir do geopotencial (3.24) define-se uma outra variável, utilizada como coordenada vertical em Ciências Climáticas nos casos em que o estudo da energia no sistema atmosférico é muito importante, chamada de altura geopotencial Z . A altura geopotencial é obtida dividindo-se o geopotencial pela aceleração da gravidade média na Terra (g_0), ou seja,

$$Z = \frac{\Phi(z)}{g_0} = \frac{1}{g_0} \int_0^z g dz \quad (3.25)$$

O valor de z em baixos níveis da atmosfera é quase igual ao valor de Z , dado que na baixa troposfera $g_0 \cong g$ (Rogers e Yau, 1996 e Wallace e Hobbs, 2006).

3.3.2 Espessura Geopotencial

A partir da equação do gás ideal (3.1) e sabendo que $\alpha = 1/\rho$, elimina-se ρ da (3.18), tal que

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{pg}{RT} = -\frac{pg}{R_d T_v} \quad (3.26)$$

Substituindo a (3.26) na (3.21), chega-se na seguinte expressão

$$d\Phi = g dz = -RT \frac{dp}{p} = -R_d T_v \frac{dp}{p} \quad (3.27)$$

Integrando a (3.27) do nível de pressão p_1 até p_2 , com os respectivos valores de geopotencial Φ_1 até Φ_2 , tem-se

$$\Phi_2 - \Phi_1 = -R_d \int_{p_1}^{p_2} T_v \frac{dp}{p} \quad (3.28)$$

Dividindo a equação (3.28) por g_0 e utilizando a expressão (3.22), encontra-se

$$Z_2 - Z_1 = \frac{R_d}{g_0} \int_{p_1}^{p_2} T_v \frac{dp}{p} \quad (3.29)$$

onde $Z_2 - Z_1$ é definida como a espessura geopotencial da camada entre os níveis de pressão p_1 e p_2 (Rogers e Yau, 1996 e Wallace e Hobbs, 2006).

3.3.3 Altura de Escala e Equação Hipsométrica

Seja uma atmosfera isotérmica, tal que a temperatura é constante com a altura. Então, utilizando a temperatura real e a constante universal do gás ideal, ao invés da temperatura virtual, tem-se para a equação (3.29) que

$$Z_2 - Z_1 = \frac{RT}{g_0} \ln(p_1/p_2) \quad (3.30)$$

onde a grandeza definida como altura de escala (H) é descrita por

$$H \equiv \frac{RT}{g_0} = 29,3T \quad (3.31)$$

No entanto, a correção da temperatura virtual não pode ser desprezada dado que a temperatura varia geralmente com a altura. Assim, usando o teorema do valor médio do cálculo diferencial e integral, encontra-se a temperatura virtual média \bar{T}_v

$$\bar{T}_v \equiv \frac{\int_{p_2}^{p_1} T_v \frac{dp}{p}}{\int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{p}} \quad (3.32)$$

tal que a equação (3.30) fica

$$Z_2 - Z_1 = \frac{R_d \bar{T}_v}{g_0} \ln(p_1/p_2) = \bar{H} \ln(p_1/p_2) \quad (3.33)$$

A fórmula (3.33) é conhecida na literatura como Equação Hipsométrica (Wallace e Hobbs, 2006).

3.4 Temperatura Potencial e Temperatura Potencial Equivalente

Considera-se agora uma camada ou parcela de ar que possui temperatura T e pressão p , a qual é expandida ou comprimida adiabaticamente e levada para um novo estado de referência com pressão p_0 (geralmente de 1000 hPa) e temperatura θ (denominada de temperatura potencial). Para se encontrar a temperatura potencial θ , combina-se as equações (2.16) e (2.17),

$$dq = c_p dT - \alpha dp \quad (3.34)$$

Como a parcela de ar sofre transformações adiabáticas, $dq = 0$, e

$$c_p dT - \alpha dp = 0 \quad (3.35)$$

Com a equação de estado do gás ideal (3.1), elimina-se α da expressão (3.35) e tem-se

$$\frac{c_p}{R} \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} = 0 \quad (3.36)$$

Integrando-se acima (3.36), do estado de referência com temperatura θ e pressão p_0 , até um estado qualquer com temperatura T e pressão p , obtém-se

$$\frac{c_p}{R} \int_{\theta}^T \frac{dT}{T} = \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} \quad (3.37)$$

Assim, resolvendo a relação (3.37), encontra-se a equação para a temperatura potencial θ , (Rogers e Yau, 1996; Tsonis, 2002 e Wallace e Hobbs, 2006)

$$\theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{c_p}{R}} \quad (3.38)$$

A temperatura potencial θ mantém-se constante quando a parcela de ar não troca calor com o ambiente. Em geral, os processos que ocorrem na atmosfera são aproximadamente adiabáticos e, portanto, a temperatura potencial pode rastrear o movimento de uma parcela, tornando-se um parâmetro muito utilizado na termodinâmica da atmosfera. Considerando os processos ascendentes ou descendentes do ar saturado, uma outra grandeza, chamada de temperatura potencial equivalente θ_e , pode ser determinada. A partir da equação do gás ideal (3.1) e da primeira lei da termodinâmica na forma alternativa (2.14), chega-se

$$\frac{dq}{T} = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (3.39)$$

Observa-se aqui que a quantidade de calor liberada dq (ou absorvida) por uma massa unitária de ar seco, devido à condensação (ou evaporação) da água é dada por

$$dq = -L_v dw_s \quad (3.40)$$

onde L_v é o calor latente de condensação e w_s é a razão de mistura saturada. Portanto, da derivada do logaritmo da temperatura potencial θ (3.38), com as equações (3.39) e (3.40), encontra-se

$$-\frac{L_v}{c_p T} dw_s = \frac{d\theta}{\theta} \quad (3.41)$$

Assumindo que L_v/c_p é independente de T , verifica-se que

$$-d\left(\frac{L_v w_s}{c_p T}\right) \cong \frac{d\theta}{\theta} \quad (3.42)$$

Do resultado da integração da equação (3.42), com a condição de que a temperatura potencial θ tende para a temperatura potencial equivalente θ_e quando $w_s/T \rightarrow 0$, obtém-se

$$\theta_e \cong \theta e^{\left(\frac{L_v w_s}{c_p T}\right)} \quad (3.43)$$

Assim, quando a razão de mistura de saturação w_s de uma parcela de ar é nula, a temperatura potencial equivalente θ_e é igual a temperatura potencial θ . Isso ocorre quando todo o vapor de água é condensado (Rogers e Yau, 1996; Tsonis, 2002 e Wallace e Hobbs, 2006).

3.5 Segunda Lei da Termodinâmica

A definição de entropia por unidade de massa, para um processo reversível do estado inicial i até o estado final f , como foi abordada na seção 2.5 do Capítulo 2 é reescrita como

$$\int_i^f ds = \int_i^f \frac{dq}{T} \quad (3.44)$$

onde dq é o incremento de energia térmica que é transferida reversivelmente para o (ou cedido reversivelmente pelo) sistema fechado à temperatura T . Dessa forma, a variação da entropia por unidade de massa é estabelecida por

$$s_f - s_i = \int_i^f \frac{dq}{T} \quad (3.45)$$

Aplicando o logaritmo na temperatura potencial θ (3.38) e, em seguida, diferenciando o resultado, chega-se a expressão (Rogers e Yau, 1996; Tsonis, 2002 e Wallace e Hobbs, 2006)

$$c_p \frac{d\theta}{\theta} = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (3.46)$$

Combinando a (3.39) com a (3.46), encontra-se

$$\frac{dq}{T} = c_p \frac{d\theta}{\theta} \quad (3.47)$$

Como os processos que levam as equações (3.39) e (3.46) são reversíveis, então

$$ds = c_p \frac{d\theta}{\theta} \quad (3.48)$$

Integrando a expressão acima (3.48), obtém-se a relação entre a variação da entropia ($s - A$) e a temperatura potencial θ , ou seja,

$$s = c_p \ln \theta + A \quad (3.49)$$

onde A é a entropia no estado de referência. Portanto, numa aproximação da entropia s com relação a temperatura potencial θ , verifica-se uma variação, tal que s cresce de forma logarítmica com θ na atmosfera.

As transformações nas quais a entropia é constante são chamadas de isentrópicas. Nesses casos, pela equação (3.49), a temperatura potencial também é constante. Consequentemente, a análise da temperatura potencial pode ser utilizada como uma substituta da análise da entropia, como é feito geralmente nos estudos em Ciências Atmosféricas (Rogers e Yau, 1996; Tsonis, 2002 e Wallace e Hobbs, 2006).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Equação de Estado do tipo de Van der Waals

Considerando as propriedades críticas (temperatura e pressão críticas) dos gases que compõe o ar e variando a composição do teor de água nesse sistema, Medeiros et al. (2016) encontrou a equação de van der Waals para a atmosfera

$$\left[p + \frac{I}{\alpha^2} \right] [\alpha - D] = RT \quad (4.1)$$

Nessa formulação, as constantes D e I , ou seja,

$$D = 3,55832 \times 10^{-5} m^3 mol^{-1} \quad (4.2)$$

e

$$I = 1,50054 \times 10^{-1} J m^3 mol^{-2} \quad (4.3)$$

caracterizam a atmosfera. Em seguida, Medeiros et al. (2016) usou duas abordagens, uma tratando da ordem de grandeza dos termos de pressão na equação (4.1), e outra considerando as interações intermoleculares de atração e repulsão no ar, e propôs uma nova equação de estado para a atmosfera, chamada de equação de estado VDwid,

$$p(\alpha - D) = RT \quad (4.4)$$

onde encontrou apenas a constante D , descrita na equação (4.2).

Portanto, na primeira aplicação desse trabalho, consideramos a atmosfera como um gás do tipo de van der Waals (4.4), bem como um sistema por unidade de massa, e calculamos algumas propriedades termodinâmicas desse sistema.

Como a equação (4.4) apresenta apenas um deslocamento no volume específico, $(\alpha - D) \equiv \alpha'$, usamos a lei de Joule, descrevemos os calores específicos a volume constante e a pressão constante, e reescrevemos a primeira lei da termodinâmica na forma alternativa, nessa nova formulação.

Em seguida, estudamos a pressão p e a temperatura T de uma parcela de ar, de acordo com a de equação de estado VDwid (4.4), expandida ou comprimida adiabaticamente para um novo estado de referência com pressão p_0 , e determinamos a temperatura potencial θ neste estado. Estudamos os processos ascendentes ou descendentes do ar saturado, regido pela equação de estado VDwid (4.4), considerando a quantidade de calor liberada (ou absorvida) por uma massa unitária de ar seco, devido à condensação (ou evaporação) da água, e determinamos também a temperatura potencial equivalente θ_e .

Reescrevemos a equação de estado VDwid (4.4) em função da densidade ρ e explicitamos as pressões parciais exercidas pelo vapor de água e pelo ar seco. Com estes resultados e a lei

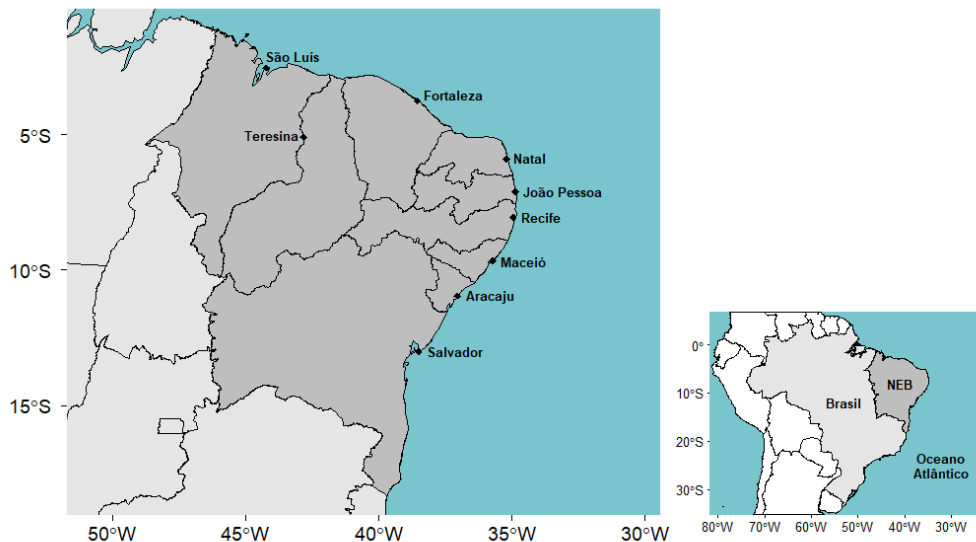
de Dalton, calculamos a temperatura que o ar seco precisaria atingir para ter a mesma densidade que o ar úmido a mesma pressão, ou seja, a temperatura virtual na formulação (4.4).

Finalizamos essa aplicação, comparando os resultados obtidos para as propriedades da atmosfera como um gás do tipo VDWID (4.4), com aqueles correspondentes ao ar como um gás ideal.

4.2 Entropia

Na segunda parte desse trabalho, calculamos a variação da entropia na superfície das nove capitais do NEB (Figura 1). Portanto, utilizamos as séries temporais diárias de temperatura e pressão nessas capitais, provenientes do Banco de Dados Meteorológicos para Educação e Pesquisa (BDMEP) do Instituto Nacional de Meteorologia do Brasil (INMET). Sete capitais tiveram um conjunto completo de dados de 1961 a 2011, São Luís, Teresina, Fortaleza, Natal, João Pessoa, Maceió e Aracaju. A série de Recife se inicia em 1962 e termina em 2011, enquanto os dados de Salvador têm o período de 1964 a 2011. As unidades de temperatura e pressão são dadas em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) e hectopascal (hPa), respectivamente.

Figura 1: Localização das capitais do NEB.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Considerando a atmosfera na superfície que abrange as cidades como um sistema termodinâmico aproximadamente fechado por unidade de massa, bem como, admitindo que o

ar é um gás ideal, calculamos a temperatura potencial θ (3.34), com $R = 287 J K^{-1} kg^{-1}$, $c_p = 1004 J K^{-1} kg^{-1}$, and $R/c_p \cong 0,286$, onde R é a constante do gás e c_p é o calor específico a pressão constante, ambos correspondem a $1 kg$ de ar seco. Portanto, os valores diários da pressão p em hectopascal (hPa) e da temperatura absoluta T em Kelvin (K) foram tomados para calcular as temperaturas potenciais θ correspondentes. Como os dados de temperatura foram medidos em graus Celsius, T_C , este parâmetro é transformado pela equação de conversão de Kelvin-Celsius (2.1). Assim, a temperatura potencial fica descrita por

$$\theta = (T_C + 273,15) \left(\frac{1000}{p} \right)^{0,286} \quad (4.5)$$

Para cada capital do NEB, foram obtidas as pressões em três horários diários às 00:00 UTC (00), 12:00 UTC (12) e 18:00 UTC (18), bem como as temperaturas do bulbo seco (BS) e do bulbo úmido (BU) nesses mesmos horários. Dessa forma, foram calculados seis valores diários de temperatura potencial para o período em estudo. Computamos a variação da entropia a partir da expressão (3.49), reescrevendo-a utilizando a constante $A = 2646 J.K^{-1}.kg^{-1}$, que é o valor da entropia no estado de referência termodinâmico escolhido, com a pressão de $1000 hPa$ (Moura e Lemes 2002; Silva et al., 2015),

$$s = c_p \ln(\theta) - 2646 \quad (4.6)$$

Calculamos as médias anuais para a entropia s e as médias anuais para a temperatura T , em todas as estações para BS00, BS12, BS18, BU00, BU12 e BU18, isto é, no bulbo seco (BS) e no bulbo úmido (BU), nos horários 00:00 UTC (00), 12:00 UTC (12) e 18:00 UTC (18), respectivamente.

Aplicamos o teste estatístico de Mann-Kendall em todas as séries de entropia e temperatura. Este teste informa se existe tendência na série temporal, quando a série é independente e identicamente distribuída. Para verificar se os dados fazem uma amostra aleatória, a hipótese nula (H_0 , quando os dados da série são independentes e identicamente distribuídos em nível de significância de 5%) e a hipótese alternativa (H_1 , quando os dados da série têm tendência monotônica ao longo do tempo) são testadas. Sob H_0 , o teste de Mann-Kendall é dado por

$$Z = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{sign}(x_j - x_k) \quad (4.7)$$

com

$$\text{sign}(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x = 0 \\ -1, & x < 0 \end{cases} \quad (4.8)$$

de modo que, se o valor de Z for positivo a série apresenta uma tendência crescente. No entanto, se o resultado for negativo a série exibe uma tendência decrescente (Kendall, 1975).

Logo após, utilizamos o modelo de regressão linear simples nas séries determinadas de entropia e nas séries de temperatura. Esta ferramenta consiste em obter os coeficientes da reta que melhor se ajusta aos dados, usando o método dos mínimos quadrados. A equação que determina a tendência Y no instante τ é descrita como

$$Y = p \tau + q \quad (4.9)$$

Esta expressão descreve uma função linear relacionando a variável independente τ com a variável dependente Y , onde p e q são os parâmetros slope e intercepto, respectivamente. Portanto, se Y_i ($i = 1, 2, \dots, n$) é uma série temporal, os valores dos coeficientes são (Varejão-Silva, 2006; Walpole et al., 2012)

$$p = \left[n \sum_{i=1}^n (\tau_i Y_i) - \sum_{i=1}^n \tau_i \sum_{i=1}^n Y_i \right] \div \left[n \sum_{i=1}^n (\tau_i^2) - \left(\sum_{i=1}^n \tau_i \right)^2 \right] \quad (4.10)$$

e

$$q = \left[\sum_{i=1}^n Y_i - p \sum_{i=1}^n \tau_i \right] \div n \quad (4.11)$$

Finalmente, determinamos a partir dos resultados anteriores de regressão linear, a variação percentual de entropia e da temperatura nas capitais para as seis possibilidades e no mesmo período. Portanto, determinamos a variação percentual para cada variável Y , computando

$$\frac{Y_F - Y_I}{Y_I} \cdot 100 \quad (4.12)$$

onde Y_I e Y_F são os valores correspondentes ao primeiro e ao último ano na equação de regressão linear, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Equação de Estado do tipo de Van der Waals

5.1.1 Primeira Lei da Termodinâmica

Para a atmosfera como um sistema fechado por unidade de massa, a primeira lei da termodinâmica é escrita da seguinte forma

$$dq - dw = du \quad (5.1)$$

onde dq é o incremento diferencial do calor fornecido ao sistema, dw é o elemento diferencial do trabalho executado pelo sistema e du é o incremento diferencial da energia interna do sistema. Se redefinimos o volume específico $(\alpha - D) \equiv \alpha'$ na equação de estado VDwid (4.4) e analisamos esse sistema, temos

$$p(\alpha - D) = p\alpha' = RT \quad (5.2)$$

tal que $d\alpha' = d(\alpha - D) = d\alpha$ e o trabalho realizado é dado por

$$dw = pd\alpha' = pd\alpha \quad (5.3)$$

Combinando esse resultado com a primeira lei da termodinâmica, chegamos então na expressão

$$dq = du + pd\alpha \quad (5.4)$$

A partir da lei de Joule, sabemos que a energia interna de um gás ideal depende somente da temperatura, independentemente da variação do volume desse gás. Comparando a lei do gás ideal (3.1) com a equação de estado do tipo VDwid (4.4), observamos que ambas diferem apenas por uma constante subtraída do volume e, considerando ainda que a energia interna depende unicamente da temperatura, definimos o calor específico a volume constante como

$$c_v = \left(\frac{du}{dT} \right)_v \quad (5.5)$$

Dessa forma, usamos a derivação total $d(p\alpha)$ e reescrevemos a primeira lei da termodinâmica,

$$dq = (c_v + R)dT - \alpha dp + Ddp \quad (5.6)$$

Quando calor é fornecido ao sistema à pressão constante, tal que o sistema se expande e a temperatura sobe, o calor específico nessas condições é definido por

$$c_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p \quad (5.7)$$

Combinando a primeira lei da termodinâmica (5.6) com a equação (5.7), obtemos a relação

$$c_p = c_v + R \quad (5.8)$$

Quando usamos as expressões (5.6) e (5.8), encontramos a forma alternativa da primeira lei da termodinâmica, ou seja,

$$dq = c_p dT - \alpha dp + Ddp \quad (5.9)$$

descrita para o sistema atmosférico por unidade de massa. Notamos no último termo da (5.9) a dependência da primeira lei da termodinâmica em relação à constante D .

5.1.2 Temperatura Potencial e Temperatura Potencial Equivalente

Consideramos novamente a atmosfera como um sistema por unidade de massa, onde uma parcela de ar, com pressão p e temperatura T , é expandida ou comprimida adiabaticamente para um novo estado de referência, com pressão p_0 e temperatura potencial θ . Combinamos a equação de estado VDWD (4.4) com a forma alternativa da primeira lei da termodinâmica correspondente (5.9) e encontramos

$$\frac{c_p dT}{R T} - \frac{dp}{p} = 0 \quad (5.10)$$

Integrando a equação acima (5.10), do estado de referência com temperatura potencial θ e pressão p_0 até o estado com temperatura T e pressão p , determinamos

$$\theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{c_p}{R}} \quad (5.11)$$

que é o mesmo resultado encontrado para a atmosfera como um gás ideal. Estudando os processos ascendentes ou descendentes do ar saturado, regido pela equação de estado VDWD (4.4), achamos a temperatura potencial equivalente θ_e . Para isso, consideramos que a quantidade de calor liberada (ou absorvida) dq por uma massa unitária de ar seco, devido à condensação (ou evaporação) da água, é dada por

$$dq = -L_v dw_s \quad (5.12)$$

onde L_v é o calor latente de condensação e w_s é a razão de mistura saturada. Portanto, diferenciamos o logaritmo da temperatura potencial θ (5.11) e, juntamente com a primeira lei da termodinâmica (5.1) e a equação (5.12), chegamos à relação

$$\frac{-L_v}{c_p T} dw_s = \frac{d\theta}{\theta} \quad (5.13)$$

Assumimos que L_v/c_p é independente da temperatura T e verificamos

$$-d \left(\frac{L_v w_s}{c_p T} \right) \cong \frac{d\theta}{\theta} \quad (5.14)$$

Integramos a expressão acima (5.10), com a condição de que a temperatura potencial θ tende para a temperatura potencial equivalente θ_e quando $w_s/T \rightarrow 0$, e chegamos na equação da temperatura potencial equivalente

$$\theta_e \cong \theta e^{\left(\frac{L_v w_s}{c_p T}\right)} \quad (5.15)$$

que é a mesma expressão no contexto do gás ideal para a atmosfera, não alterando então o resultado quando usamos a equação de estado VDwid (4.4).

5.1.3 Temperatura Virtual

Tratamos inicialmente um volume de ar úmido V , com temperatura T , pressão p e densidade do ar úmido $\rho = m/V = 1/\alpha$, e analisamos a atmosfera como um sistema por unidade de massa, reescrevendo a equação de estado VDwid (4.4) como

$$p \left(\frac{1}{\rho} - D \right) = RT \quad (5.16)$$

Encontramos as pressões parciais exercidas pelo vapor de água e e pelo ar seco p'_d , respectivamente,

$$e \left(\frac{1}{\rho'_v} - D \right) = R_v T \quad (5.17)$$

e

$$p'_d \left(\frac{1}{\rho'_d} - D_0 \right) = R_d T \quad (5.18)$$

onde R_v é a constante para o ar úmido e $R_d = 287,0 JK^{-1} kg^{-1}$ é a constante para o ar seco. Usamos o valor de D (4.2) para o ar e definimos a constante $D_0 = 3,66103 \times 10^{-5} m^3 mol^{-1}$ para o ar seco (valor de b com 0,0 de água), computados anteriormente a partir dos gases componentes da atmosfera. Além disso, utilizamos as respectivas massas de ar seco e de vapor de água, m_d e m_v , e obtivemos

$$\rho = \rho'_d + \rho'_v = \frac{m_d + m_v}{V} \quad (5.19)$$

onde $\rho'_d = m_d/V$ seria a densidade para a massa de ar seco e $\rho'_v = m_v/V$ seria a densidade para a massa de vapor de água. Assim, com o auxílio da lei de Dalton $p = e + p'_d$ e da constante ε , juntamente com as equações (5.16), (5.18) e (5.19) computamos a relação

$$p = \rho R_d \frac{T}{\left[\psi - \frac{e}{p} (\psi - \phi \varepsilon) \right]} \quad (5.20)$$

onde

$$\psi = \frac{R_d T}{R_d T + D_0(p - e)} \quad (5.21)$$

e

$$\phi = \frac{R_d T}{R_d T + D e \varepsilon} \quad (5.22)$$

Reescrevemos a equação (5.20) de acordo com a equação de estado VDwid (5.16), isto é,

$$p(1 - \rho D) = \rho R_d T_v \quad (5.23)$$

e encontramos a temperatura virtual

$$T_v = \left[\frac{1 - \rho D}{\psi - \frac{e}{p}(\psi - \phi \varepsilon)} \right] T \quad (5.24)$$

Se fazemos $D = 0$ e $D_0 = 0$, observamos para as equações (5.17), (5.18) e (5.24), as pressões parciais exercidas pelo vapor de água e e pelo ar seco p'_d , bem como a temperatura virtual T_v , todas referentes à atmosfera como um gás ideal, respectivamente.

5.2 Entropia

Dividimos as capitais do NEB em sub-regiões, tais que São Luís, Teresina e Fortaleza estão situadas na região norte do NEB, que denominamos de NNB, enquanto Natal, João Pessoa e Recife estão localizadas na região leste do NEB, que se chamamos de LNB e Maceió, Aracaju e Salvador estão inseridas na região sul do NEB, que nominamos de SNB. A entropia (s) e a temperatura (T) são as variáveis termodinâmicas que estudamos nesta análise (Figuras 2-7)¹ e que foram especificadas via índices como, por exemplo, a sBU12, que é a entropia correspondente à temperatura do bulbo úmido às 12:00 UTC. Apresentamos a estatística do teste de Mann-Kendall (Tau) e a inclinação da reta de regressão linear simples ($Slope$) para a entropia e para a temperatura na Tabela 1 e na Tabela 2, respectivamente, para o BU e o BS. Destacamos os valores que mostram tendência significativa com nível de significância de 5% em negrito e, além disso, indicamos o sinal positivo para a tendência crescente e o sinal negativo para a tendência decrescente.

5.2.1 Norte do Nordeste do Brasil (NNB)

As séries temporais de São Luís, tanto para o BU (Figuras 2a, b, c) quanto para o BS (Figuras 3a, b, c), mostraram que a entropia e a temperatura têm um padrão aproximado,

¹ As curvas e as retas para s estão em azul, enquanto que para T estão em vermelho.

bastante coincidentes e simétricos. Os parâmetros sBU e TBU nos três horários apresentaram tendência positiva e significativa (Tabela 1). Os parâmetros sBS e TBS do bulbo seco foram positivos e significativos para 00:00 UTC e 18:00 UTC, não mostrando tendência significativa às 12:00 UTC ao nível de 5% (Tabela 2).

Tabela 1. Estatística de Mann-Kendall (Tau) e inclinação da reta (Slope) da entropia (s) e da temperatura (T), para o bulbo úmido (BU) às 00:00 UTC, 12:00 UTC e 18:00 UTC.

Cidades	Coefficientes	sBU00	TBU00	sBU12	TBU12	sBU18	TBU18
São Luís	Tau	+ 0,3537	+ 0,4089	+ 0,3020	+ 0,2518	+ 0,3443	+ 0,3349
	Slope	+ 0,0441	+ 0,0153	+ 0,0370	+ 0,0113	+ 0,0616	+ 0,0187
Teresina	Tau	+ 0,1075	+ 0,1538	+ 0,4259	+ 0,5655	+ 0,3851	+ 0,3138
	Slope	+ 0,0178	+ 0,0078	+ 0,0463	+ 0,0170	+ 0,0541	+ 0,0156
Fortaleza	Tau	+ 0,1059	+ 0,2094	- 0,0212	+ 0,0604	+ 0,0620	+ 0,1498
	Slope	+ 0,0176	+ 0,0074	+ 0,0019	+ 0,0026	+ 0,0155	+ 0,0059
Natal	Tau	+ 0,5122	+ 0,5075	+ 0,6173	+ 0,6151	+ 0,5592	+ 0,5702
	Slope	+ 0,0853	+ 0,0216	+ 0,0935	+ 0,0236	+ 0,0917	+ 0,0234
João Pessoa	Tau	+ 0,0839	+ 0,4337	+ 0,0400	+ 0,3380	- 0,1325	+ 0,1169
	Slope	+ 0,0063	+ 0,0123	+ 0,0039	+ 0,0114	- 0,0209	+ 0,0037
Recife	Tau	+ 0,2147	+ 0,4661	+ 0,0482	+ 0,3299	- 0,0629	+ 0,1298
	Slope	+ 0,0163	+ 0,0112	+ 0,0018	+ 0,0070	- 0,0118	+ 0,0026
Maceió	Tau	- 0,0714	- 0,2706	+ 0,0306	- 0,2016	+ 0,3020	+ 0,0776
	Slope	- 0,0041	- 0,0071	+ 0,0058	- 0,0043	+ 0,0331	+ 0,0035
Aracaju	Tau	+ 0,3349	+ 0,3427	+ 0,2769	+ 0,2988	+ 0,2753	+ 0,2612
	Slope	+ 0,0304	+ 0,0073	+ 0,0310	+ 0,0081	+ 0,0284	+ 0,0069
Salvador	Tau	+ 0,2872	+ 0,4514	+ 0,3883	+ 0,5408	+ 0,3901	+ 0,5248
	Slope	+ 0,0277	+ 0,0120	+ 0,0420	+ 0,0163	+ 0,0387	+ 0,0160

Os números em negrito referem-se as séries que apresentaram tendência com 5% de significância. O sinal positivo significa que a tendência é crescente e o sinal negativo que a tendência é decrescente.

Tabela 2. Estatística de Mann-Kendall (Tau) e inclinação da reta (Slope) da entropia (s) e da temperatura (T), para o bulbo seco (BS) às 00:00 UTC, 12:00 UTC e 18:00 UTC.

Cidades	Coefficientes	sBS00	TBS00	sBS12	TBS12	sBS18	TBS18
São Luís	Tau	+ 0,4808	+ 0,5075	+ 0,1686	+ 0,1514	+ 0,4306	+ 0,3961
	Slope	+ 0,0578	+ 0,0194	+ 0,0213	+ 0,0068	+ 0,0689	+ 0,0211
Teresina	Tau	- 0,2063	- 0,1357	+ 0,3239	+ 0,5022	+ 0,1083	+ 0,1075
	Slope	- 0,0330	- 0,0073	+ 0,0454	+ 0,0169	+ 0,0217	+ 0,0062
Fortaleza	Tau	+ 0,1043	+ 0,2213	+ 0,1545	+ 0,2235	+ 0,5477	+ 0,6408
	Slope	+ 0,0166	+ 0,0072	+ 0,0258	+ 0,0097	+ 0,0758	+ 0,0242
Natal	Tau	+ 0,5545	+ 0,3835	+ 0,4118	+ 0,3396	+ 0,2910	+ 0,2526
	Slope	+ 0,0717	+ 0,0176	+ 0,0423	+ 0,0085	+ 0,0318	+ 0,0057
João Pessoa	Tau	+ 0,2549	+ 0,4761	+ 0,3961	+ 0,6408	+ 0,3490	+ 0,5671
	Slope	+ 0,0241	+ 0,0177	+ 0,0482	+ 0,0247	+ 0,0377	+ 0,0213
Recife	Tau	+ 0,4351	+ 0,5820	+ 0,3061	+ 0,5004	+ 0,1951	+ 0,3976
	Slope	+ 0,0492	+ 0,0211	+ 0,0359	+ 0,0173	+ 0,0229	+ 0,0131
Maceió	Tau	- 0,1718	- 0,2518	+ 0,3820	+ 0,2925	+ 0,5278	+ 0,4384
	Slope	- 0,0286	- 0,0144	+ 0,0465	+ 0,0078	+ 0,0755	+ 0,0163
Aracaju	Tau	+ 0,4635	+ 0,4855	+ 0,5137	+ 0,5310	+ 0,3882	+ 0,3600
	Slope	+ 0,0473	+ 0,0124	+ 0,0611	+ 0,0172	+ 0,0531	+ 0,0144
Salvador	Tau	+ 0,2429	+ 0,3901	+ 0,3245	+ 0,4415	+ 0,3156	+ 0,4220
	Slope	+ 0,0280	+ 0,0121	+ 0,0444	+ 0,0172	+ 0,0455	+ 0,0183

Os números em negrito referem-se as séries que apresentaram tendência com 5% de significância. O sinal positivo significa que a tendência é crescente e o sinal negativo que a tendência é decrescente.

Figura 2: Entropia e temperatura para BU00 (00:00 UTC), BU12 (12:00 UTC) e BU18 (18:00 UTC), em São Luís (a, b, c), em Teresina (d, e, f), e em Fortaleza (g, h, i)².

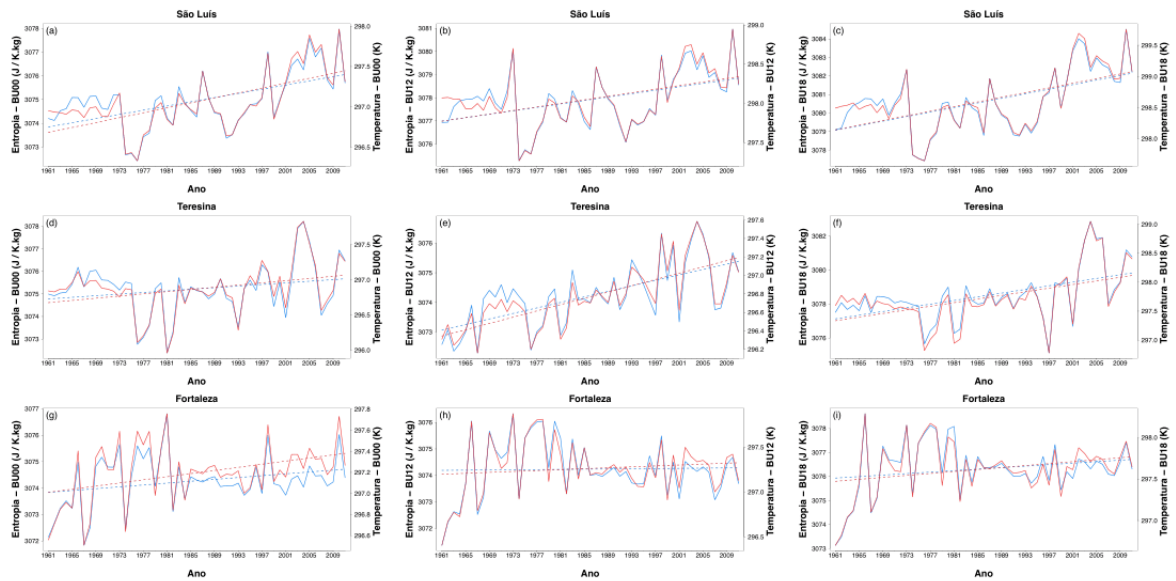
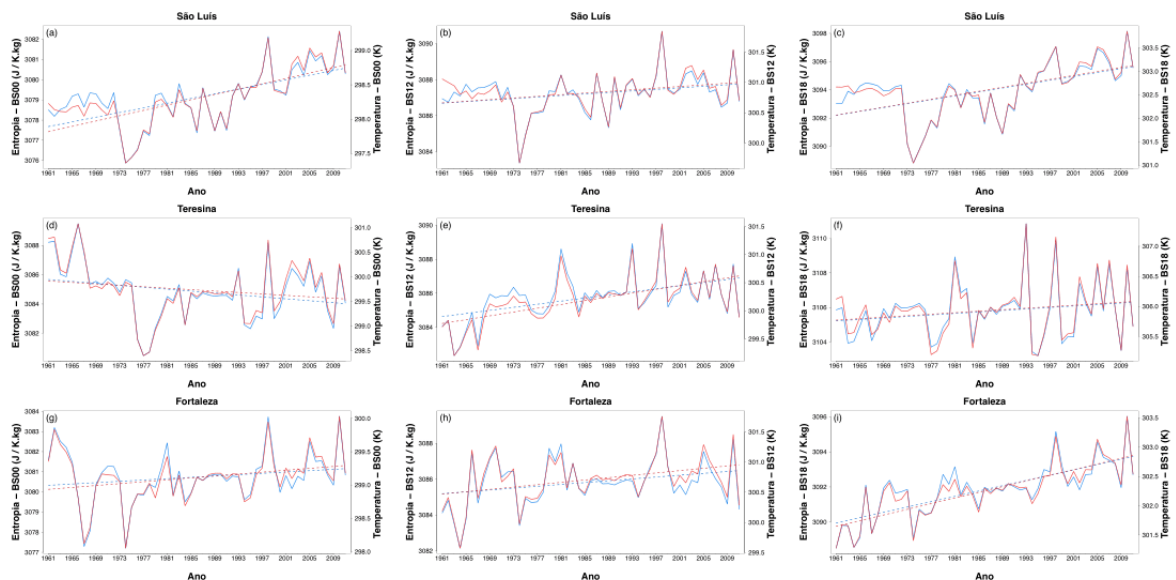


Figura 3: Entropia e temperatura para BS00 (00:00 UTC), BS12 (12:00 UTC) e BS18 (18:00 UTC), em São Luís (a, b, c), em Teresina (d, e, f), e em Fortaleza (g, h, i)³.



Assim como São Luís, as séries temporais da entropia e da temperatura de Teresina apresentaram padrões similares. As Figuras 2d, e, f, referentes ao bulbo úmido de Teresina, indicaram tendências positivas, no entanto, apenas as séries de s e T do horário 00:00 UTC não foram significativas (Tabela 1). Com relação ao bulbo seco no horário 00:00 UTC, tanto a

² Figura redistribuída por cidade no APÊNDICE A.

³ Figura redistribuída por cidade no APÊNDICE B.

entropia quanto a temperatura tiveram tendências decrescentes (Figura 3a), mas apenas a entropia sendo significativa. Em se tratando dos demais horários, os resultados para sBS12 e TBS12 foram significativos (Tabela 2).

Para os dois parâmetros de bulbo úmido em Fortaleza (Figuras 2g, h, i), a maioria das tendências mostraram-se positivas, porém, apenas a temperatura às 00:00 UTC foi estatisticamente significativa com nível de confiança de 5%. Os parâmetros sBS00 e TBS12 não rejeitaram a hipótese nula, ou seja, não apresentaram tendência. Um fato importante identificado nas séries temporais, nos três horários e ambos os bulbos, foi que a partir de 1988 houve uma menor variabilidade interanual. É importante notar que entre 1961 e 1987 existiu uma grande variabilidade interanual (Figuras 2g, h, i e Figuras 3g, h, i).

5.2.2 Leste do Nordeste do Brasil (LNB)

Entre as cidades do LNB, Natal apresentou a menor variabilidade interanual, principalmente entre 1961 e 1970, e ainda mostrou tendência positiva e significativa a 5% (Tabelas 1 e 2), tanto na entropia quanto na temperatura e nos dois bulbos. Uma certa estabilização na tendência entre 1971 e 1982 foi verificado em todas as variáveis. Uma maior variabilidade interanual e uma tendência mais acentuada foram identificadas a partir de 1983, novamente durante todo o dia (Figuras 4a, b, c e Figuras 5a, b, c).

O município de João Pessoa (Figuras 4d, e, f) mostrou comportamento diferente de Natal, de modo que as temperaturas do bulbo úmido às 00:00 UTC e às 12:00 UTC apresentaram tendências positiva e significativas, sofrendo uma leve declinação às 18:00 UTC, que não foi significativa a 5% (Tabela 1), verificando uma inversão da tendência. Além disso, a temperatura do ponto de orvalho aumentou durante o período de estudo, principalmente às 00:00 UTC e 12:00 UTC. O resultado identificou também uma menor variabilidade interanual entre 1975 e 1996 às 18:00 UTC, tanto para entropia quanto para temperatura do ponto de orvalho (Figuras 4d, e, f), ao contrário do bulbo seco (Figuras 5d, e, f). Todos parâmetros com BS apresentaram tendência positiva e significativa (Tabela 2).

Analisando as Figuras 4g, h, i para Recife, observamos uma grande variabilidade interanual nos três horários, tanto para a entropia quanto para a temperatura do ponto de orvalho. As tendências foram positivas e significativas para sBU00, TBU00 e TBU12, com as temperaturas sofrendo uma leve declinação ao longo do dia (Tabela 1). Em contraste com a entropia e a temperatura do ponto de orvalho, os resultados do bulbo seco para a entropia e para a temperatura mostraram uma tendência crescente e acentuada (Figura 5g, h, i), além de serem todas significativa a 5%.

Figura 4: Entropia e temperatura para BU00 (00:00 UTC), BU12 (12:00 UTC) e BU18 (18:00 UTC), em Natal (a, b, c), em João Pessoa (d, e, f), e em Recife (g, h, i)⁴.

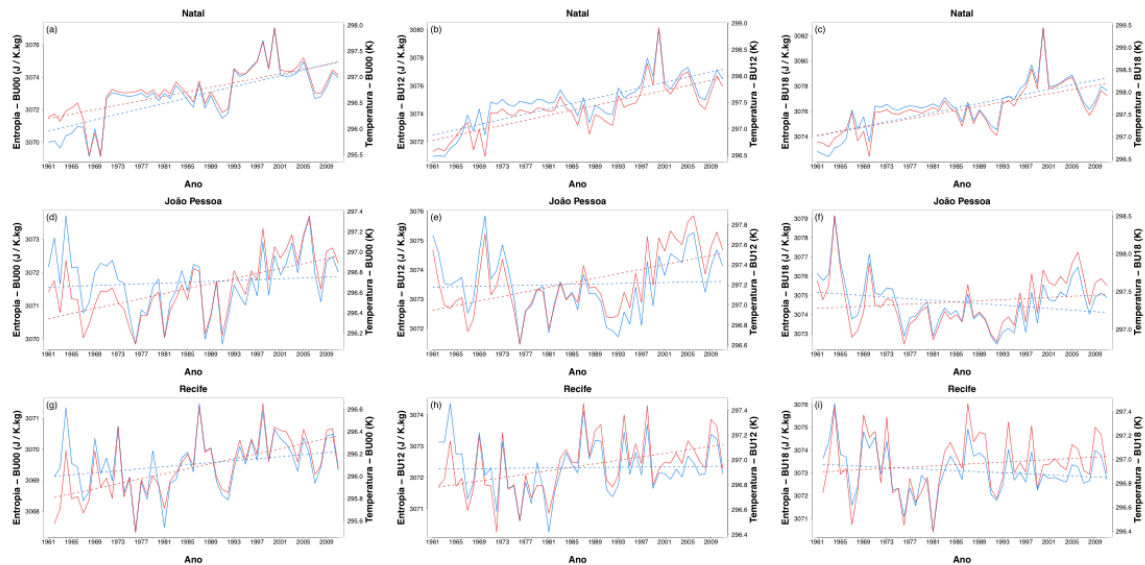
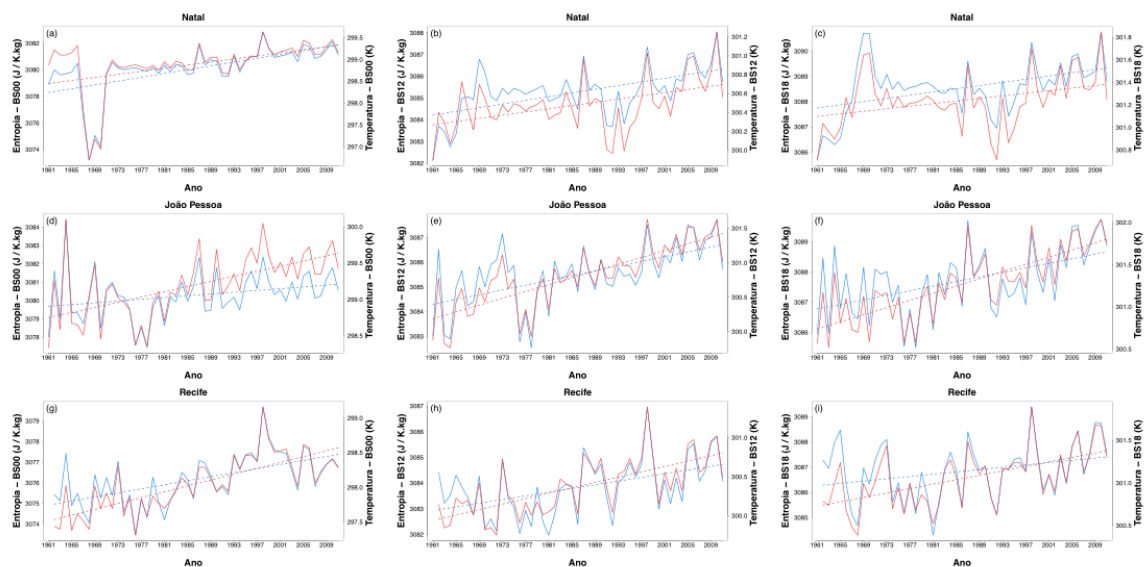


Figura 5: Entropia e temperatura para BS00 (00:00 UTC), BS12 (12:00 UTC) e BS18 (18:00 UTC), em Natal (a, b, c), em João Pessoa (d, e, f), e em Recife (g, h, i)⁵.



5.2.3 Sul do Nordeste do Brasil (SNB)

Nas Figuras 6a, b, c, referente a Maceió, encontramos uma grande variabilidade interanual na temperatura do ponto de orvalho e na entropia. As tendências negativas da temperatura às 00:00 UTC e 12:00 UTC foram estatisticamente significativas ao nível de 5%

⁴ Figura redistribuída por cidade no APÊNDICE C.

⁵ Figura redistribuída por cidade no APÊNDICE D.

(Tabela 1). O horário das 18:00 UTC foi o único em que a entropia do bulbo úmido foi significativa com a tendência crescente. Com relação ao bulbo seco, apenas sBS00 não apresentou tendência significativa (Tabela 2).

Figura 6: Entropia e temperatura para BU00 (00:00 UTC), BU12 (12:00 UTC) e BU18 (18:00 UTC), em Maceió (a, b, c), em Aracaju (d, e, f), e em Salvador (g, h, i)⁶.

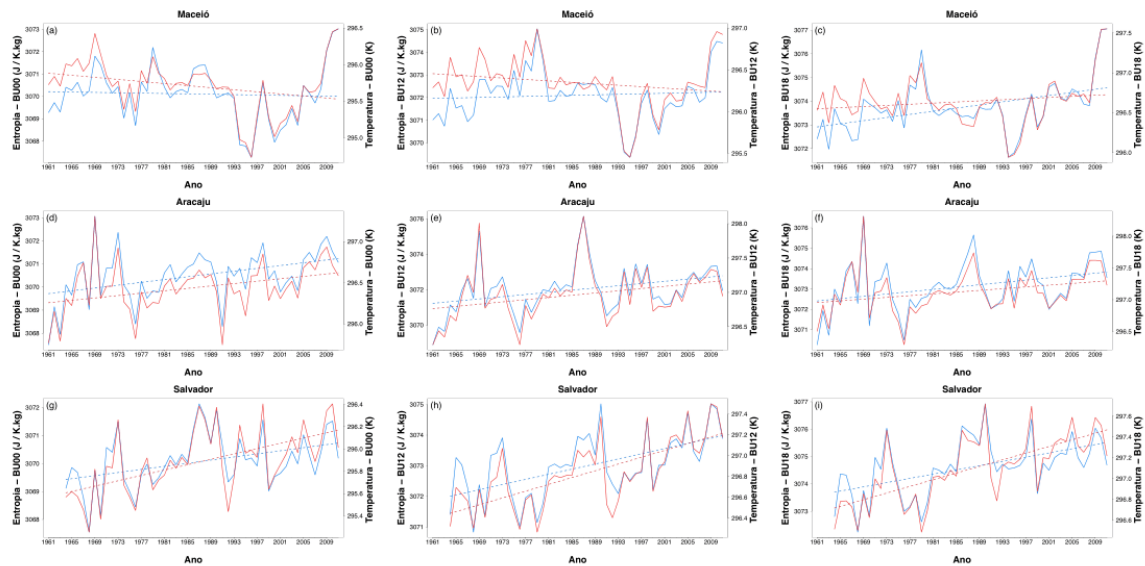
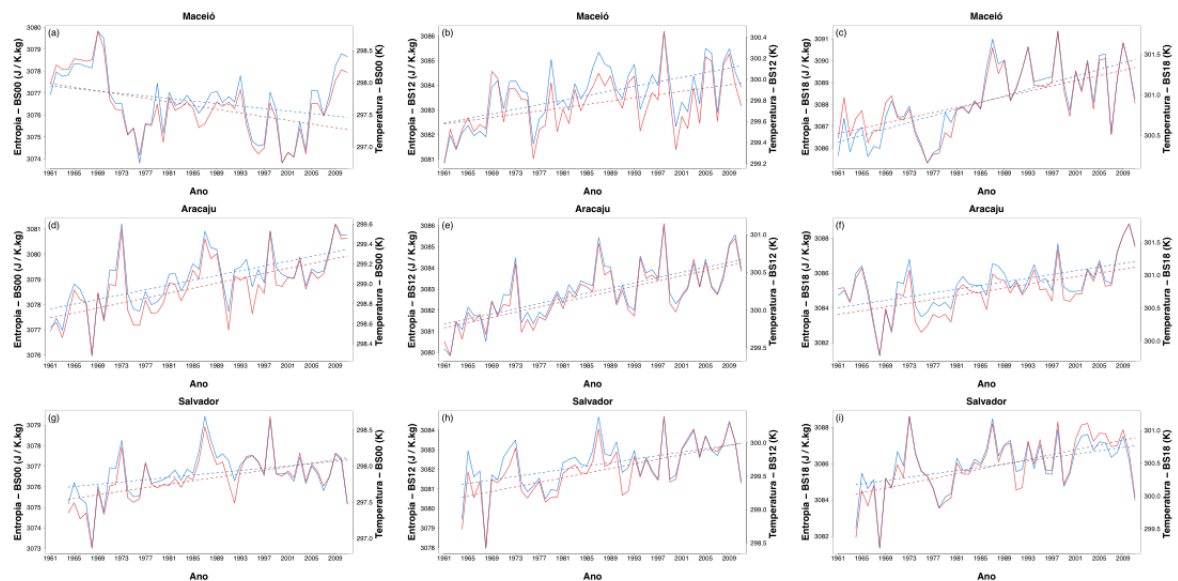


Figura 7: Entropia e temperatura para BS00 (00:00 UTC), BS12 (12:00 UTC) e BS18 (18:00 UTC), em Maceió (a, b, c), em Aracaju (d, e, f), e em Salvador (g, h, i)⁷.



Aracaju (Figuras 6d, e, f e Figuras 7d, e, f) e Salvador (Figuras 6g, h, i e Figuras 7g, h, i) apresentaram uma grande variabilidade interanual em ambos os parâmetros, tanto no bulbo

⁶ Figura redistribuída por cidade no APÊNDICE E.

⁷ Figura redistribuída por cidade no APÊNDICE F.

seco como no bulbo úmido. Em se tratando do teste de tendência, todos os resultados para Aracaju e Salvador foram estatisticamente significativos para o nível de confiança de 5%.

5.2.4 Entropia e Temperatura nas capitais do NEB

Em geral, as linhas nos gráficos de s (traços azuis) e T (traços vermelhos) revelaram uma relação significativa entre a entropia e a temperatura. Além disso, observando nos gráficos o deslocamento de s e de T e computando as funções (4.5) e (4.6) com os valores reais de temperatura T e pressão p , verificamos que a entropia depende fortemente da temperatura, não tendo influência da pressão dado que está quase não varia no NEB. Portanto, como os resultados da tendência mostraram que aproximadamente 90% da entropia está aumentando (Figuras 3-7), indicando que a entropia é positiva, chegamos à conclusão muito importante de que o sistema atmosférico no nível da superfície das capitais do NEB nos últimos cinquenta anos está de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica.

Em geral, a variação percentual da entropia mostrou um valor médio positivo de 0,054% de 1961 a 2011 (Tabela 3), levando a um aumento da temperatura média ao nível da superfície nas capitais do NEB. Portanto, a partir dos resultados da temperatura média anual, observamos um aumento geral desse parâmetro em torno de 0,198%, correspondendo aproximadamente a um aumento de 0,593 °C no período estudado.

Tabela 3. Variação percentual da entropia (s) e da temperatura (T), para o bulbo seco (BS) e para o bulbo úmido (BU), às 00:00 UTC, 12:00 UTC e 18:00 UTC.

Cidades	Parâmetros	BS00	BS12	BS18	BU00	BU12	BU18
São Luís	s	+ 0,097	+ 0,038	+ 0,114	+ 0,074	+ 0,061	+ 0,100
	T	+ 0,341	+ 0,131	+ 0,367	+ 0,269	+ 0,201	+ 0,322
Teresina	s	- 0,047	+ 0,078	+ 0,040	+ 0,027	+ 0,075	+ 0,086
	T	- 0,097	+ 0,301	+ 0,322	+ 0,131	+ 0,290	+ 0,262
Fortaleza	s	+ 0,031	+ 0,045	+ 0,122	+ 0,025	- 0,003	+ 0,019
	T	+ 0,134	+ 0,172	+ 0,399	+ 0,115	+ 0,027	+ 0,081
Natal	s	+ 0,120	+ 0,065	+ 0,047	+ 0,140	+ 0,150	+ 0,148
	T	+ 0,312	+ 0,135	+ 0,088	+ 0,372	+ 0,396	+ 0,398
João Pessoa	s	+ 0,036	+ 0,077	+ 0,058	+ 0,012	+ 0,010	- 0,033
	T	+ 0,291	+ 0,415	+ 0,351	+ 0,217	+ 0,207	+ 0,068
Recife	s	+ 0,081	+ 0,063	+ 0,039	+ 0,028	+ 0,006	- 0,018
	T	+ 0,353	+ 0,296	+ 0,216	+ 0,188	+ 0,121	+ 0,042
Maceió	s	- 0,055	+ 0,073	+ 0,125	- 0,017	+ 0,001	+ 0,046
	T	- 0,266	+ 0,125	+ 0,281	- 0,151	- 0,096	+ 0,036
Aracaju	s	+ 0,073	+ 0,097	+ 0,085	+ 0,044	+ 0,046	+ 0,041
	T	+ 0,200	+ 0,286	+ 0,242	+ 0,110	+ 0,128	+ 0,105
Salvador	s	+ 0,046	+ 0,068	+ 0,071	+ 0,043	+ 0,063	+ 0,059
	T	+ 0,205	+ 0,274	+ 0,293	+ 0,194	+ 0,256	+ 0,254

6 CONCLUSÕES

6.1 Equação de Estado do tipo de Van der Waals

Analisando a atmosfera como um sistema por unidade de massa, regido pela equação de estado do tipo de van der Waals, $p(\alpha - D) = RT$, que nomeamos de equação de estado VDWD, estudamos algumas propriedades termodinâmicas da atmosfera, onde usamos a constante que caracteriza atmosfera $D = 3,55832 \times 10^{-5} m^3 mol^{-1}$. Nesse contexto, encontramos a forma alternativa da primeira lei da termodinâmica, onde identificamos uma dependência dessa lei em relação à constante D . Se escolhemos o valor de $D = 0$, recuperamos a forma alternativa da primeira lei da termodinâmica para a atmosfera como um gás ideal. Na expansão ou compressão adiabática de uma camada de ar, observamos que a temperatura potencial continua com o mesmo comportamento quando tratamos a atmosfera como um gás ideal. Além disso, quando calor é liberado ou absorvido nos processos ascendentes ou descendentes do ar saturado, verificamos que a temperatura potencial equivalente apresentou a mesma forma nos dois cenários de equação de estado para a atmosfera. Verificamos também que a pressão parcial exercida pelo vapor de água, quando utilizamos a nova equação de estado, depende de D e que a pressão parcial exercida pelo ar seco depende de $D_0 = 3,66103 \times 10^{-5} m^3 mol^{-1}$. Já a temperatura virtual depende de ambas as constantes, D e D_0 . Quando escolhemos $D = 0$, recuperamos a lei do gás ideal e as correspondentes pressões parciais exercidas pelo vapor de água e pelo ar seco.

6.2 Entropia

As tendências da temperatura e da entropia a partir dos dados de temperatura e pressão próximos à superfície nas capitais do NEB, para os bulbos secos e úmidos, apresentaram uma tendência predominantemente positiva, principalmente para os resultados de bulbo seco. As respostas mostraram também uma grande variabilidade interanual no comportamento das séries. Portanto, concluímos que este comportamento poderia ser influenciado por duas possíveis condições: os sistemas atmosféricos que influenciam as condições climáticas na região, contribuindo significativamente em termos de variabilidade e tendências; o outro fator poderia estar relacionado ao crescimento expressivo das grandes cidades, principalmente a partir de 1970, o que contribui de forma relevante para o aquecimento das áreas urbanas. Observamos também que a entropia depende fortemente da temperatura em consequência dos padrões das curvas de entropia e temperatura, não tendo influência relevante da pressão dado

que está quase não apresenta variação no NEB. Notamos que a atmosfera próxima à superfície nas capitais do NEB apresentou uma variação da entropia majoritariamente positiva e, portanto, confirmando a segunda lei da termodinâmica na atmosfera. Por fim, a partir da variação percentual da entropia e dos resultados da temperatura média anual, observamos um aumento geral da temperatura de aproximadamente 0,593 °C.

6.3 Perspectivas

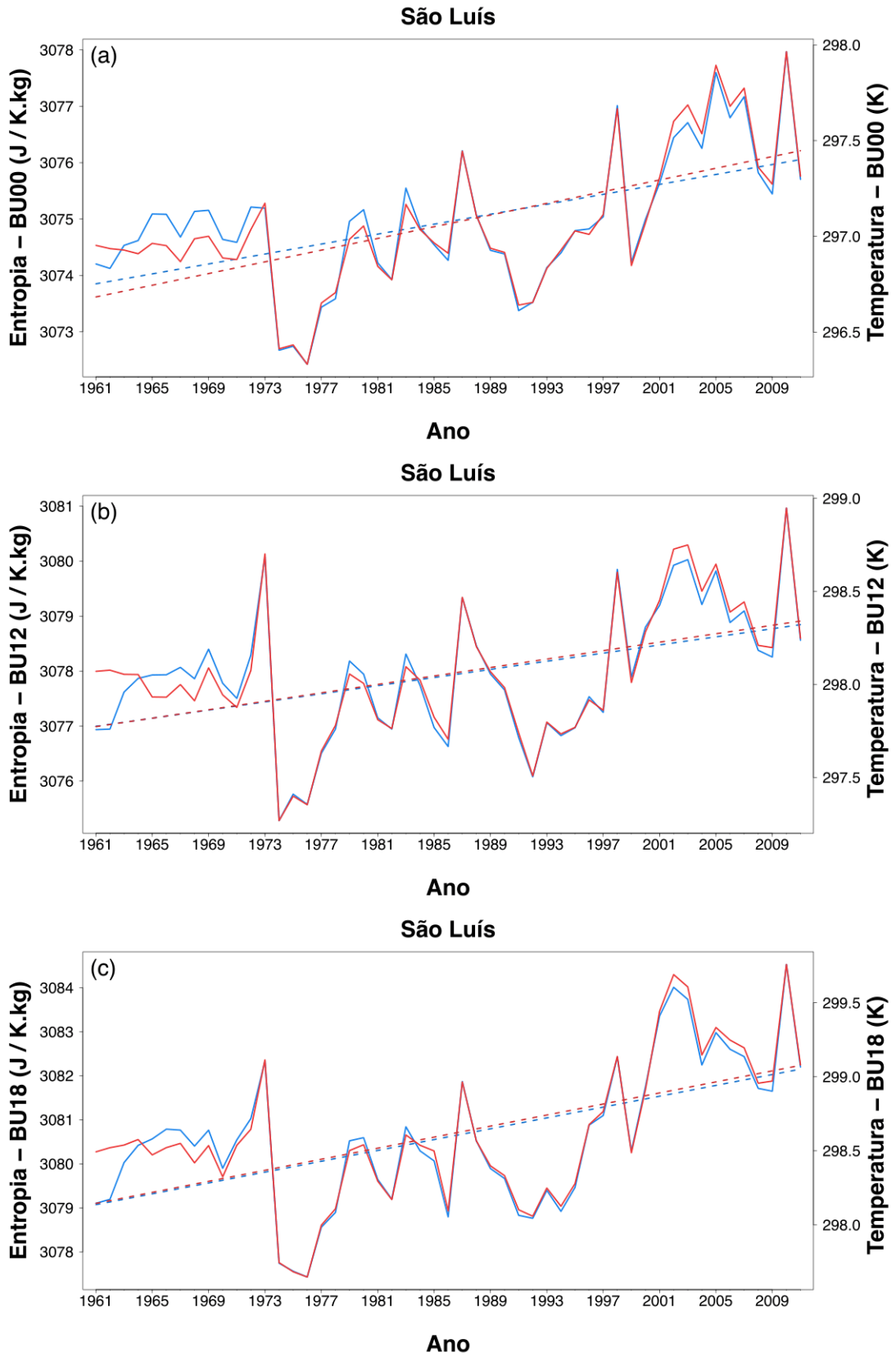
Entre as possibilidades de continuidade desse trabalho, destacamos os possíveis estudos da Equação Hipsométrica, da Taxa de Lapso Adiabática, da Frequência de “Brunt-Väisälä”, da Estabilidade Estática, e da razão entre calor absorvido e calor liberado no Ciclo de Carnot, analisando a atmosfera como um sistema por unidade de massa, regido pela equação de estado do tipo de van der Waals, nomeada de equação de estado VDwid. Ainda mais, uma análise das tendências da temperatura e da entropia, para os bulbos secos e úmidos, a partir dos dados de temperatura e pressão próximos à superfície nas capitais do NEB, considerando a atmosfera como um gás do tipo VDwid, é recomendada, implicando numa comparação final com os resultados para a atmosfera como um gás ideal.

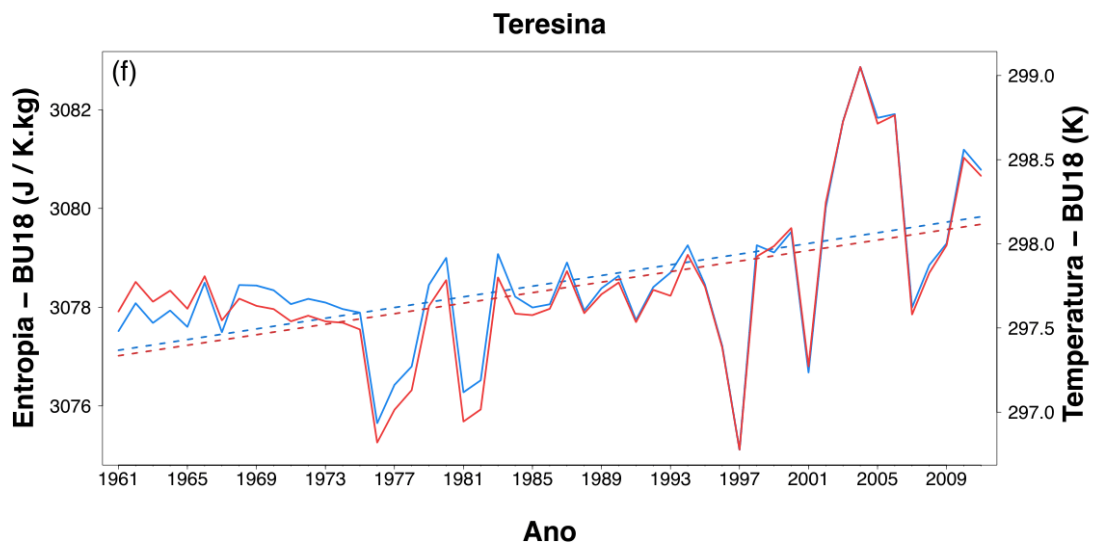
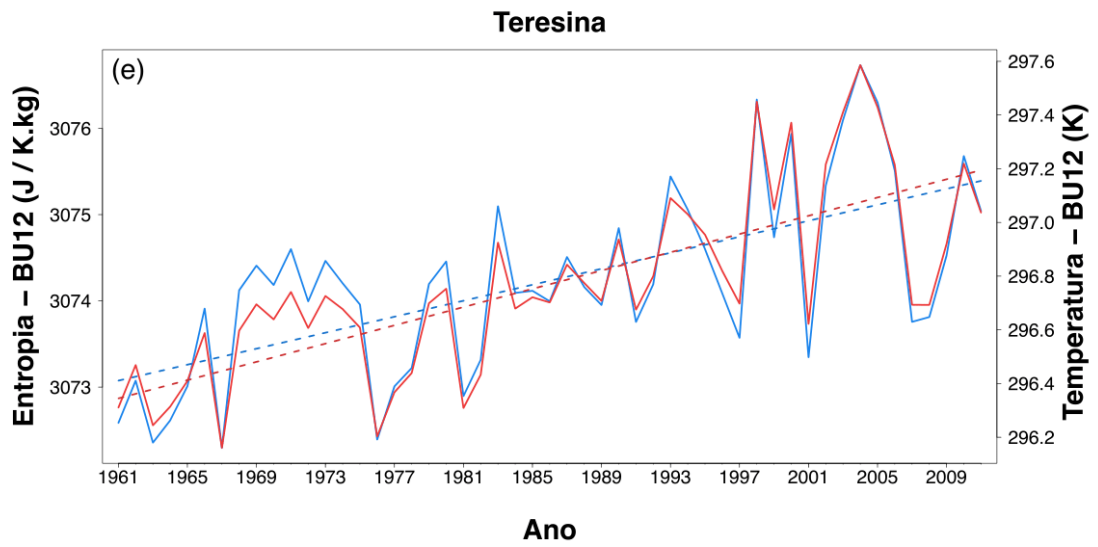
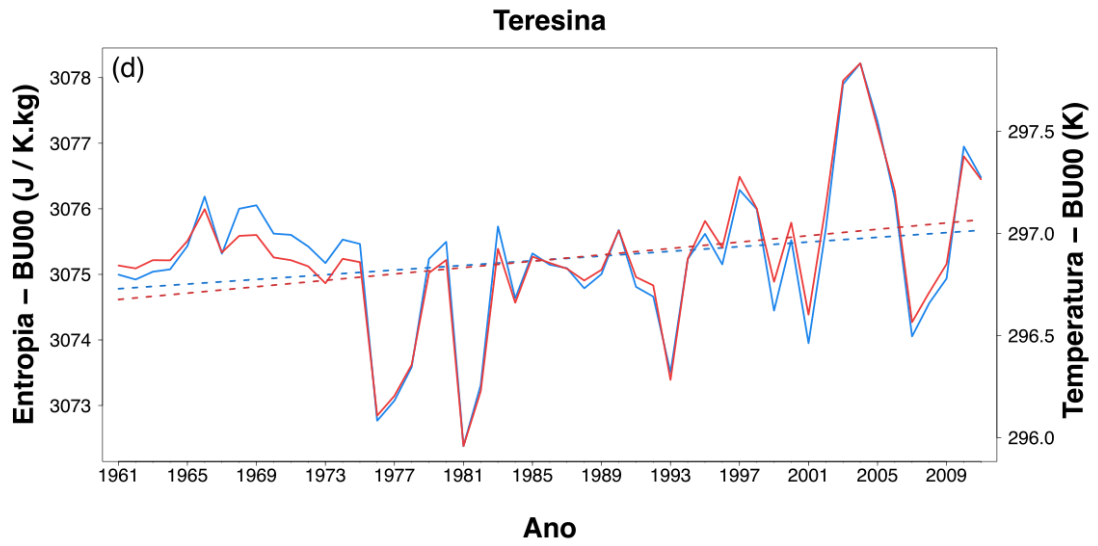
REFERÊNCIAS

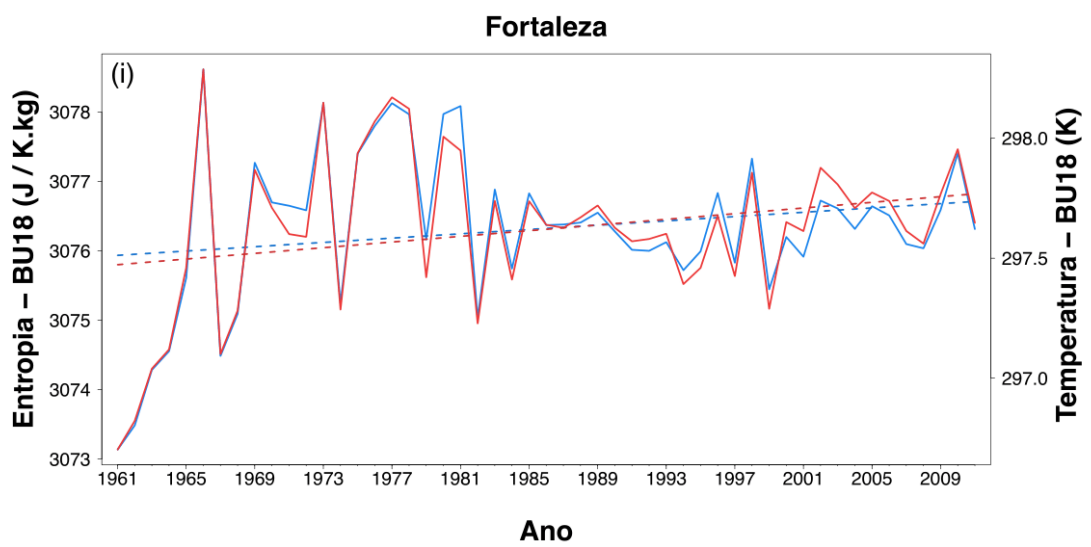
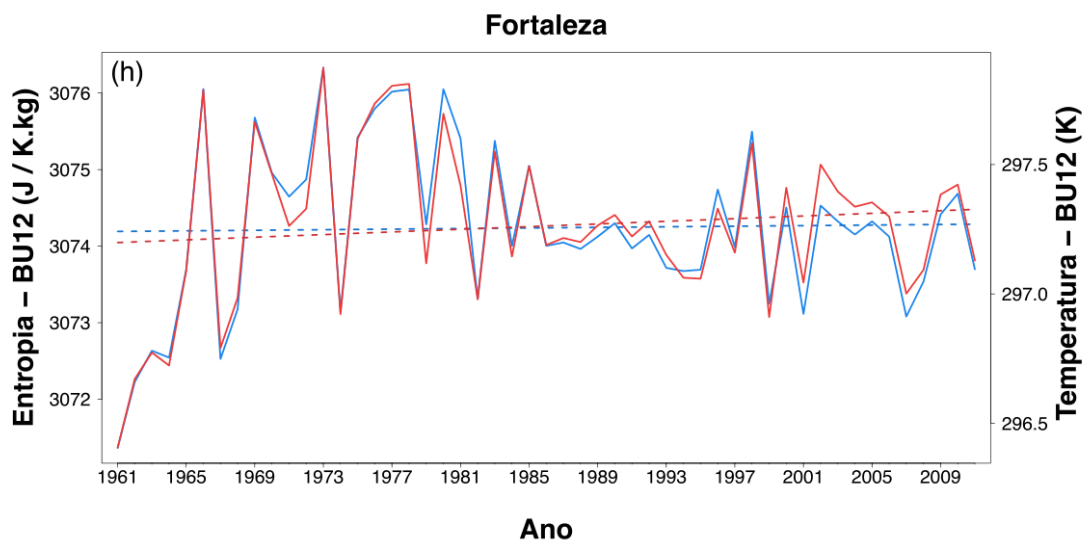
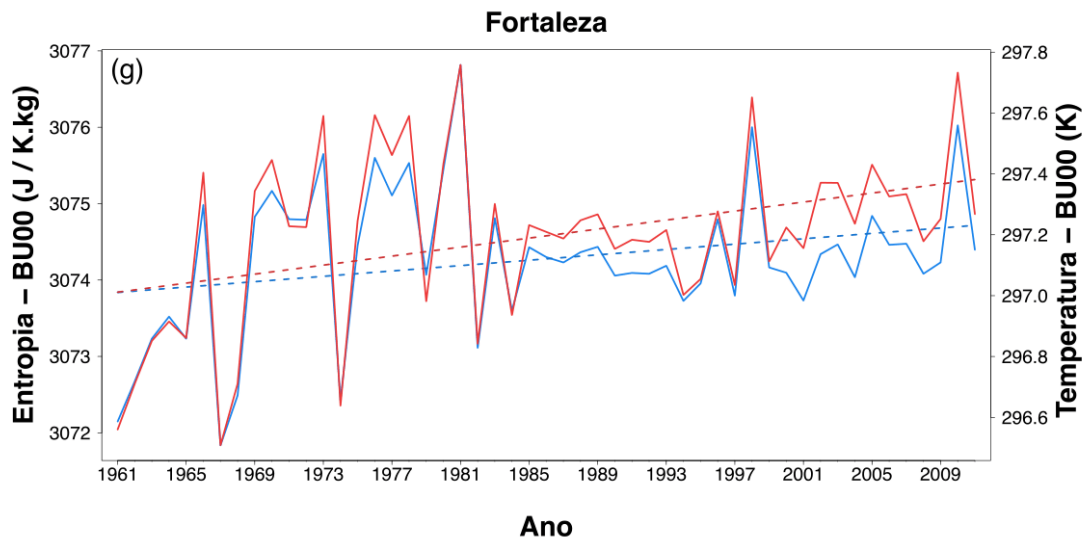
- ALVES, J. M. B.; REPELLI, C. A.; MELLO, N. G. A pré-estação chuvosa do setor Norte da região Nordeste do Brasil (NEB) e a sua relação com a temperatura dos oceanos adjacentes, **Revista Brasileira de Meteorologia** (Impresso), São Paulo, v. 8, n. 1, p. 22-30, 1994.
- ALVES, J. M. B.; SOUZA, E. B.; REPELLI, C. A.; FERREIRA, N. S. Um estudo da variabilidade pluviométrica no setor leste do Nordeste brasileiro e a influência do fenômeno El Niño - Oscilação. **Revista Brasileira de Meteorologia** (Impresso), São Paulo, v. 12, n. 2, p. 25-39, 1997.
- CHAVES, A. S. **Física, Volume 4: Sistemas Complexos e Outras Fronteiras**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Reichmann & Affonso, 2001. ISBN: 85-87148-53-2.
- CURRY, J. A.; WEBSTER, P. J. **Thermodynamics of Atmospheres & Oceans**. International Geophysics Series, v. 65, 2005. ISBN 0-12-199570-4.
- DA SILVA, V. P. R. On climate variability in Northeast of Brazil. **Journal of Arid Environment**, v. 58, p. 575-596, 2004. doi: 10.1016/j.jaridenv.2003.12.002
- EMANUEL, K. A. The finite-amplitude nature of tropical cyclogenesis. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 46, n. 22, p. 3431-3456, 1989.
- KANE, R. P. Relationship between the southern oscillation/El Niño and rainfall in some tropical and midlatitude regions. **Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet Sci.)**, v. 98, n. 3, p. 223-235, 1989. doi:10.1007/BF02881825.
- KAYANO, M. T. e ANDREOLI, R. V. Relations of South American summer rainfall interannual variations with the Pacific decadal oscillation. **Inter. J. of Climat.**, v. 27, p. 531-540, 2007. doi:10.1002/joc.1417.
- KAYANO, M. T.; OLIVEIRA, C.P.; ANDREOLI, R. V. Interannual relations between South American rainfall and tropical sea surface temperature anomalies before and after 1976, **Inter. J. of Climat**, v. 29, p. 1439-1448, 2009. doi:10.1002/joc.1824.
- KENDALL, M. G. Rank Correlation Measures, **Charles Griffin: London**, 202, 1975.
- LUIZ, A. M. **Física 2**. Gravitação, Ondas e Termodinâmica. 1. ed., Editora Livraria da Física. 2007. ISBN: 978-85-88325-84-5.
- MEDEIROS, D. M.; SILVA, I. de M.; SILVA, D. do N.; MENDES, D. Equação de estado analítica para a atmosfera conforme Van der Waals. **XIX Congresso Brasileiro de Meteorologia**, João Pessoa, 2016. Disponível em <<http://www.sbmet.org.br/portal/sbmet/detalhe.php?id=44>>.
- MENDES, D.; SOUZA, E. P.; TRIGO, I. F.; MIRANDA, P. M. A. On precursors of South American cyclogenesis. **Tellus**, v. 59A, p. 114-121, 2007. doi: 10.1111/j.1600-0870.2006.00215.x.

- MOLION, L. C. B. e BERNARDO, S. O. Uma revisão da dinâmica das chuvas no nordeste brasileiro. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 17, p. 1-10, 2002. Disponível em http://www.rbmet.org.br/port/revista/revista_artigo.php?id_artigo=548.
- MOURA, D. M. e LEMES, M. A. M. **Fundamentos de dinâmica aplicados à meteorologia e oceanografia**, 2. ed., Holos Editora, Brazil, 2002. ISBN: 85-86699-33-0.
- NASA, Earth Fact Sheet. Disponível em <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html>.
- NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica. 2 - Fluidos, Oscilações e Ondas, Calor**. 5. ed., Editora Edgar Blücher LTDA, 2014. ISBN: 9788521207474
- ROGERS, R. R. e YAU, M. K. **A Short Course in Cloud Physics**. 3. ed., Butterworth-Heinemann, 1996. ISBN: 0-7506-3215-1.
- TSONIS, A. A. **An Introduction to Atmospheric Thermodynamics**. 1. ed., Cambridge. ISBN: 0 521 79263 0, 2002. ISBN: 0 521 79676 8.
- VAN DER WAALS, J. D. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. 1873. Tese - Leiden University, Leiden, Netherlands, 1873.
- VAREJÃO-SILVA, M. A. **Meteorologia e Climatologia**, versão digital 2, Recife, Brasil, 2006. Disponível em http://www.leb.esalq.usp.br/aulas/lce5702/Meteorologia_e_Climatologia_VD2_Mar_2006.pdf
- WALLACE, J. M, e HOBBS, P. V. **Atmospheric Science: an introductory survey**. 2. ed., Elsevier, 2006. ISBN-10: 0-12-732951-X, ISBN-13: 978-0-12-732951-2.
- WALPOLE, R. E.; MYERS, R. H.; S. L.; YE, K. **Probability & statistics for engineers & scientists**, 9. ed., Boston: Prentice Hall, 2012. ISBN: 978-85-7605-199-2.

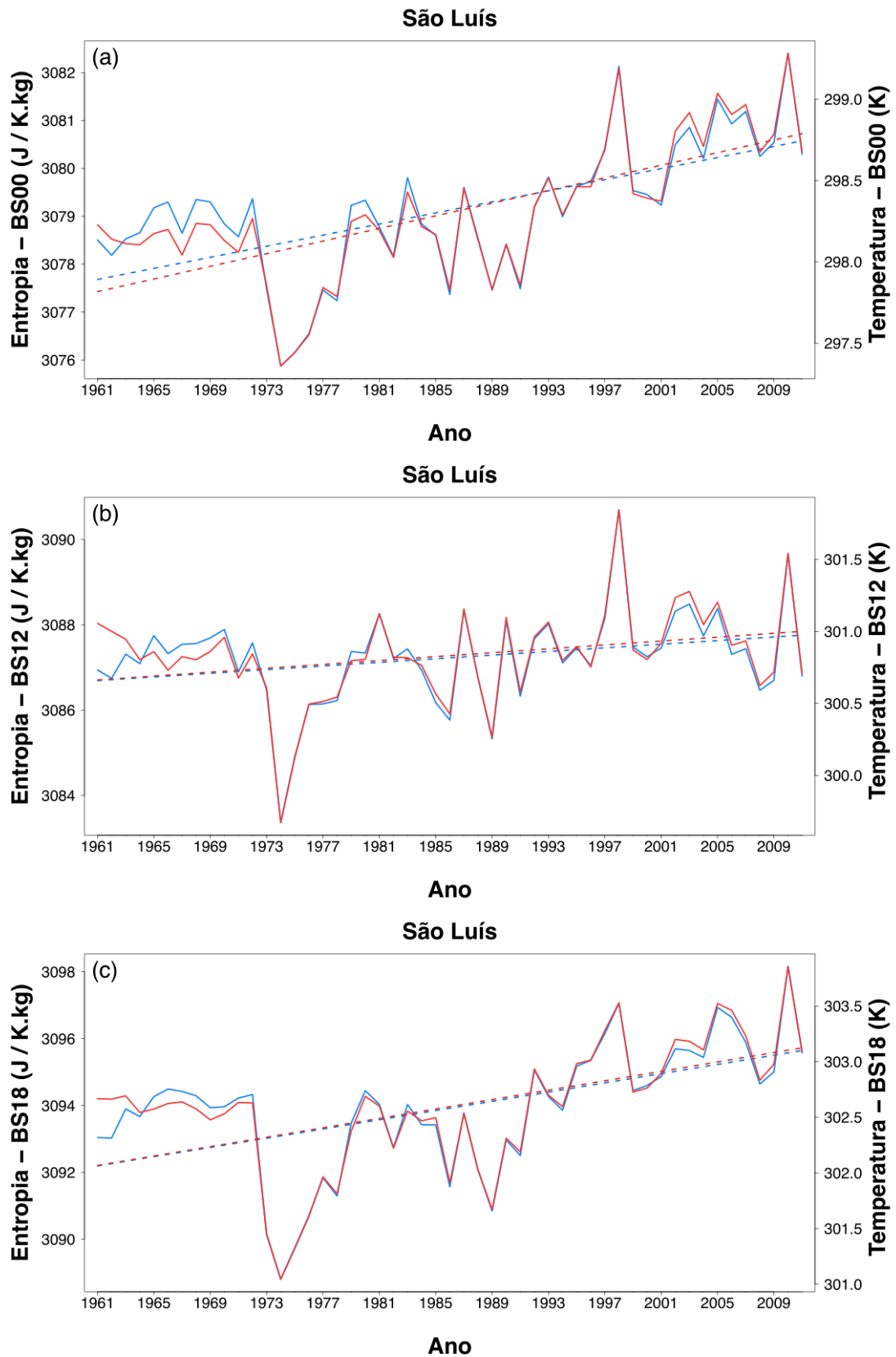
APÊNDICE A – Figura 2, para São Luís, Teresina e Fortaleza - BU.

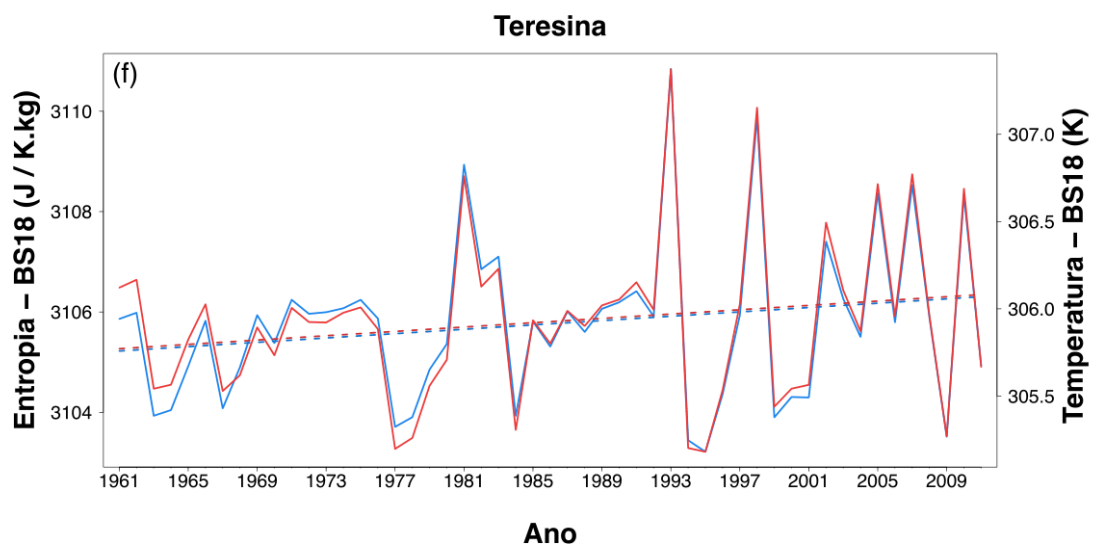
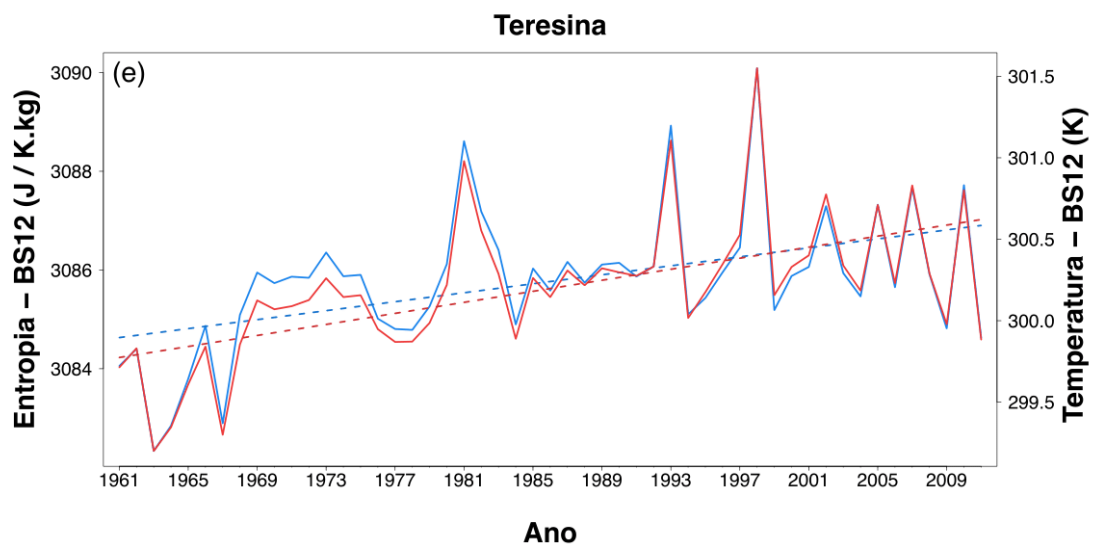
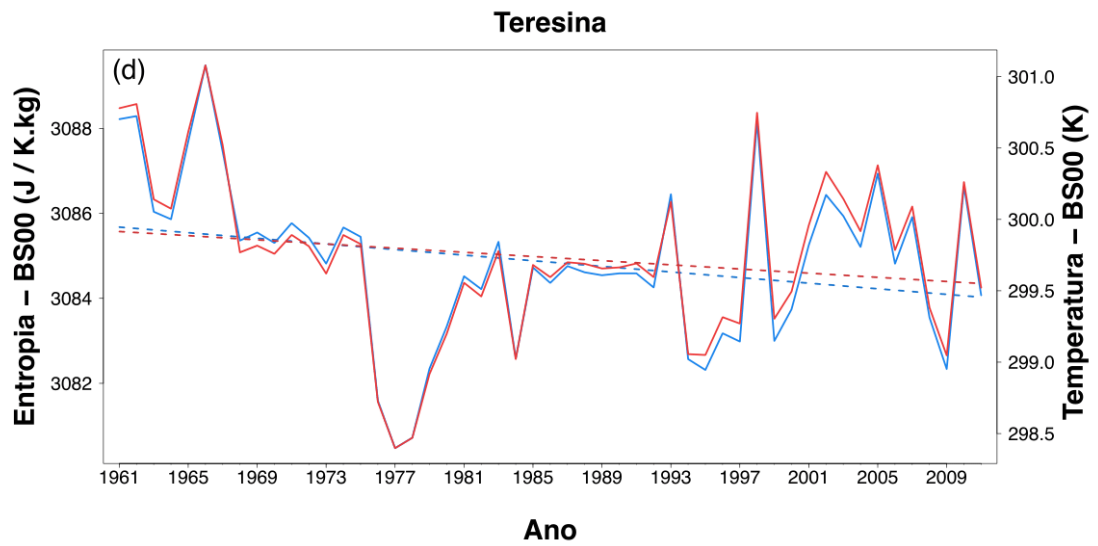


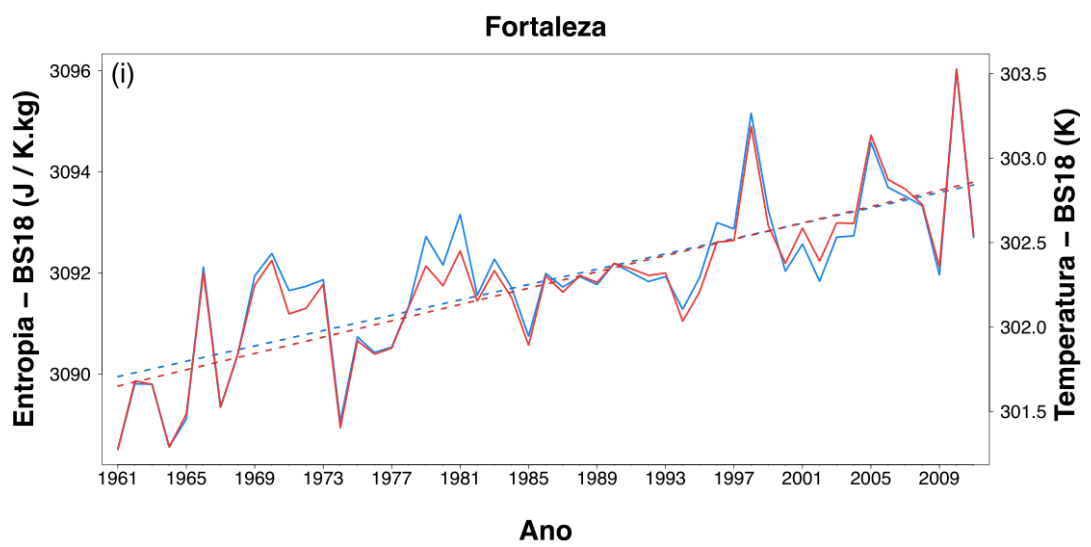
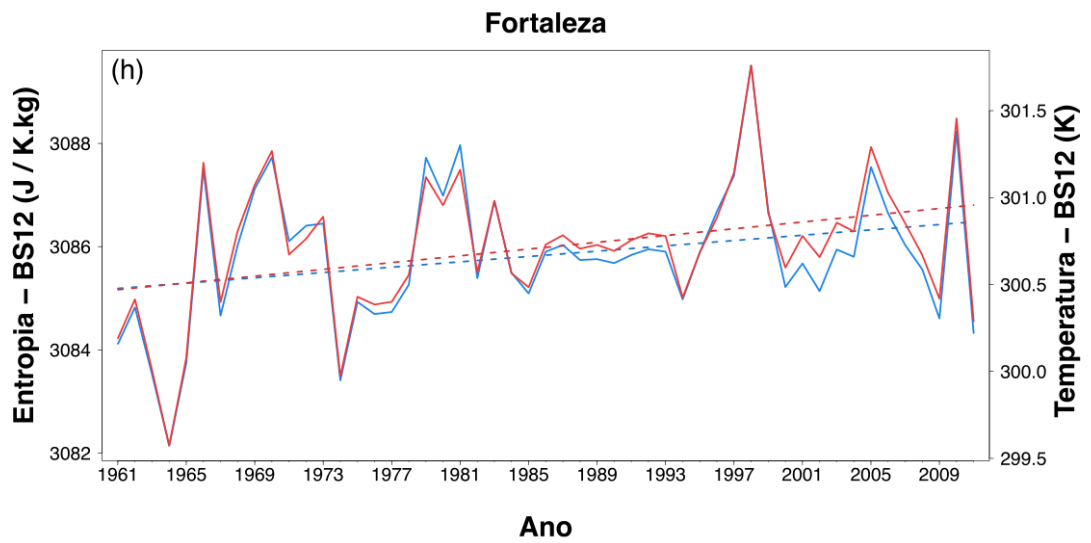
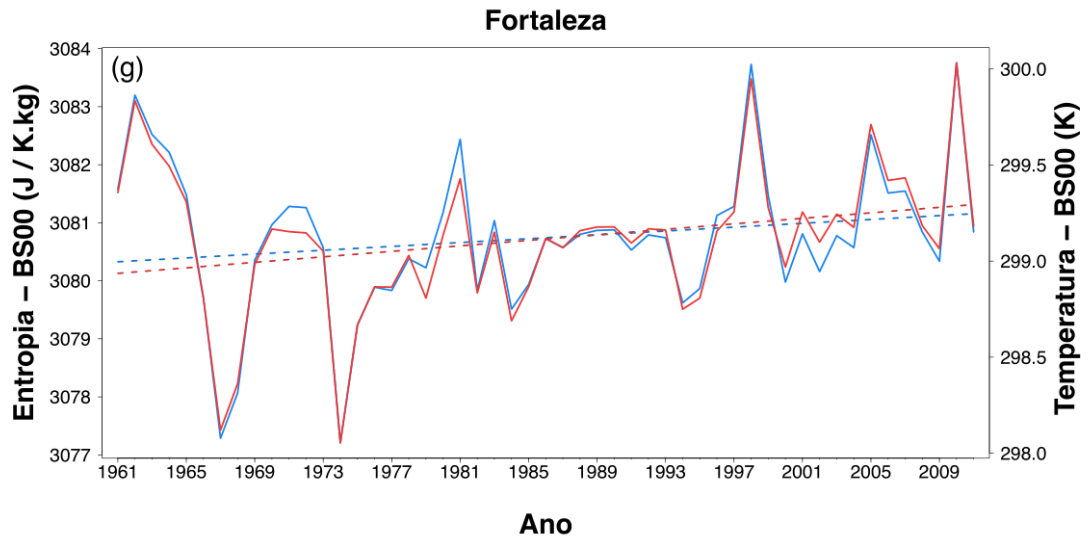




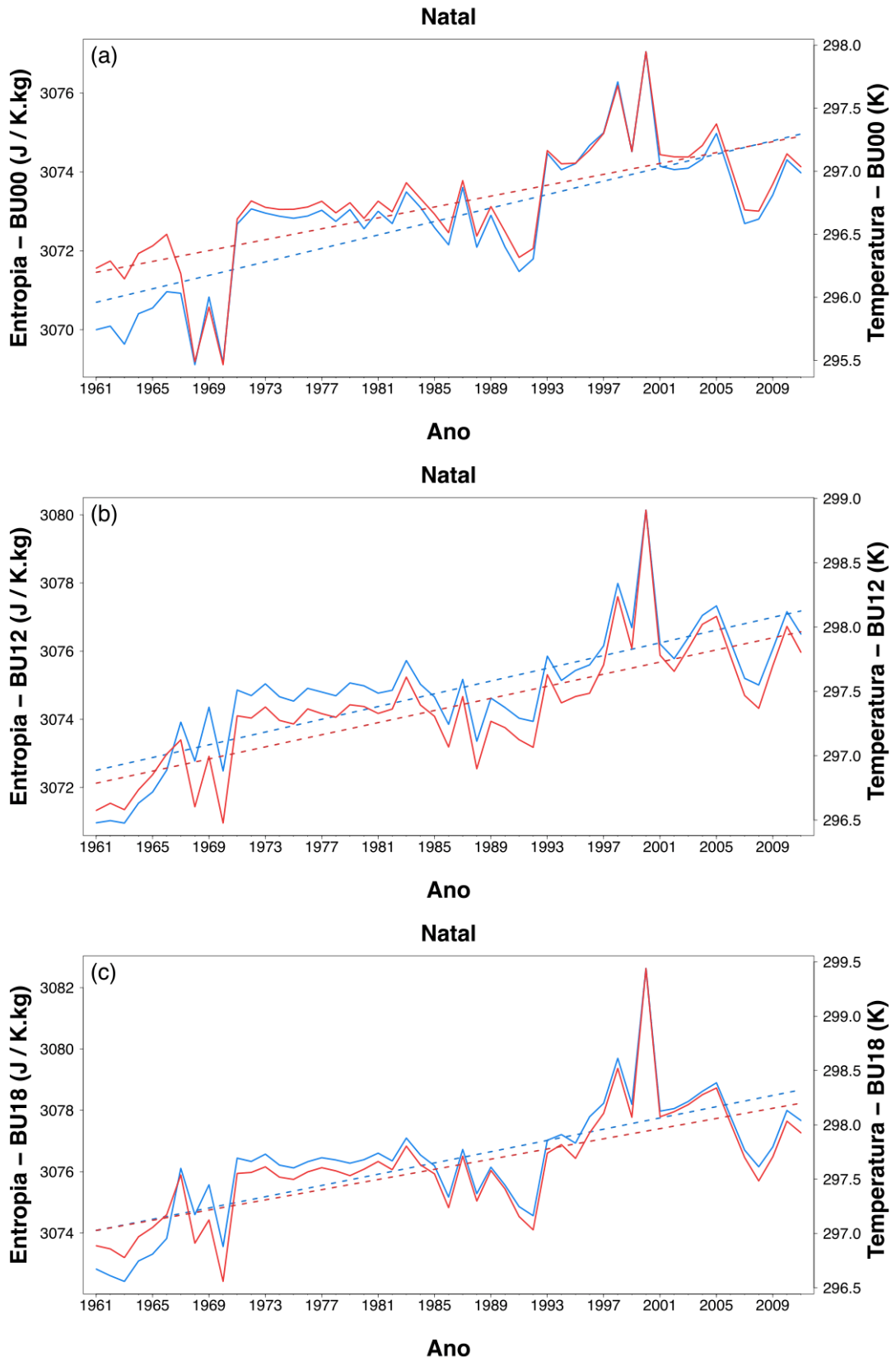
APÊNDICE B – Figura 3, para São Luís, Teresina e Fortaleza - BS.

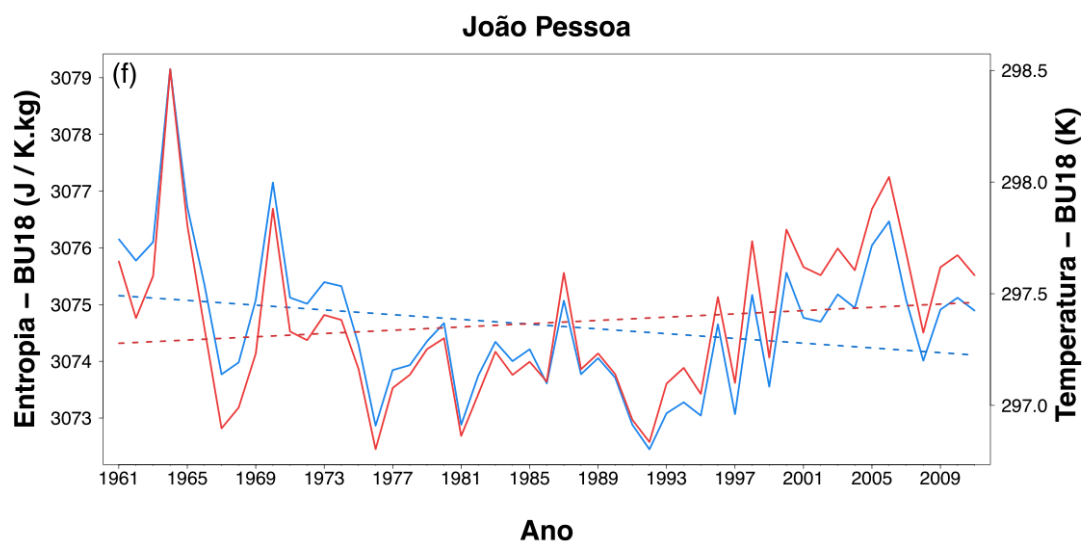
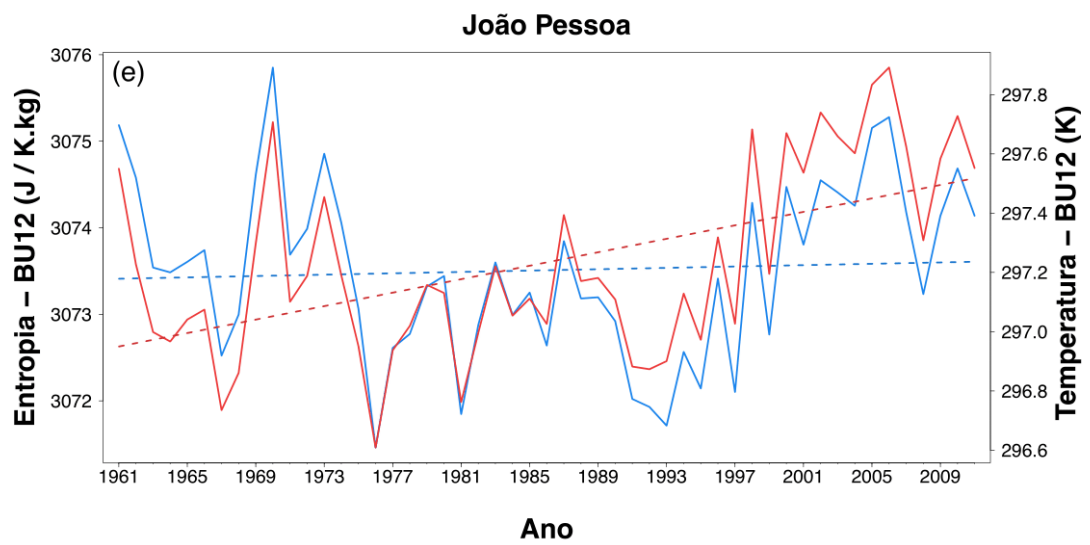
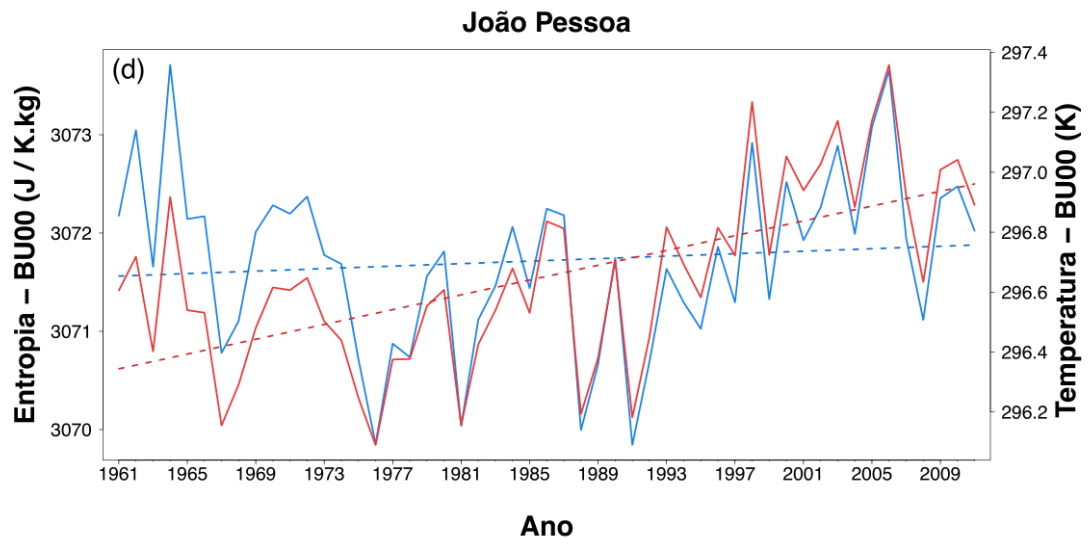


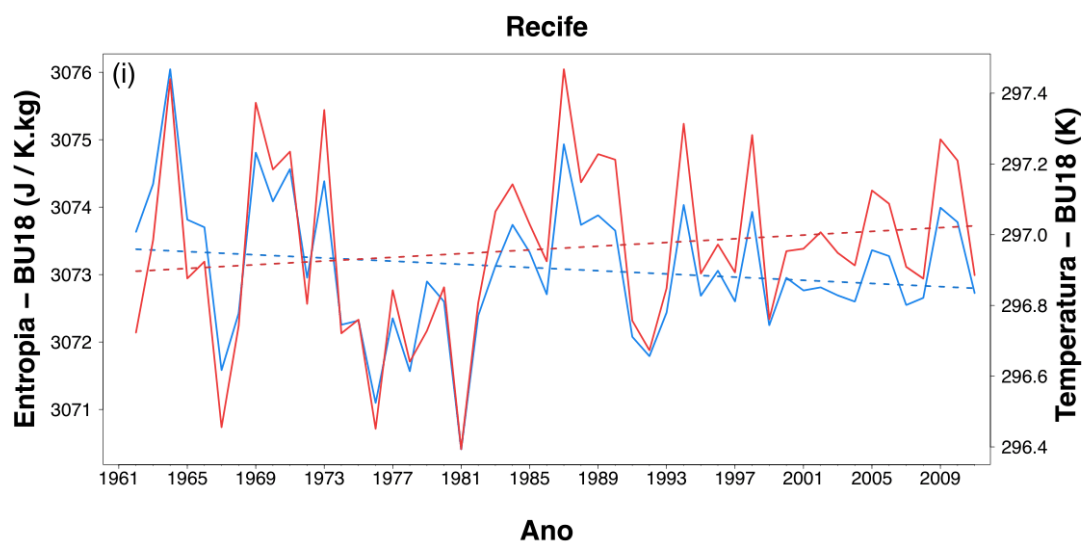
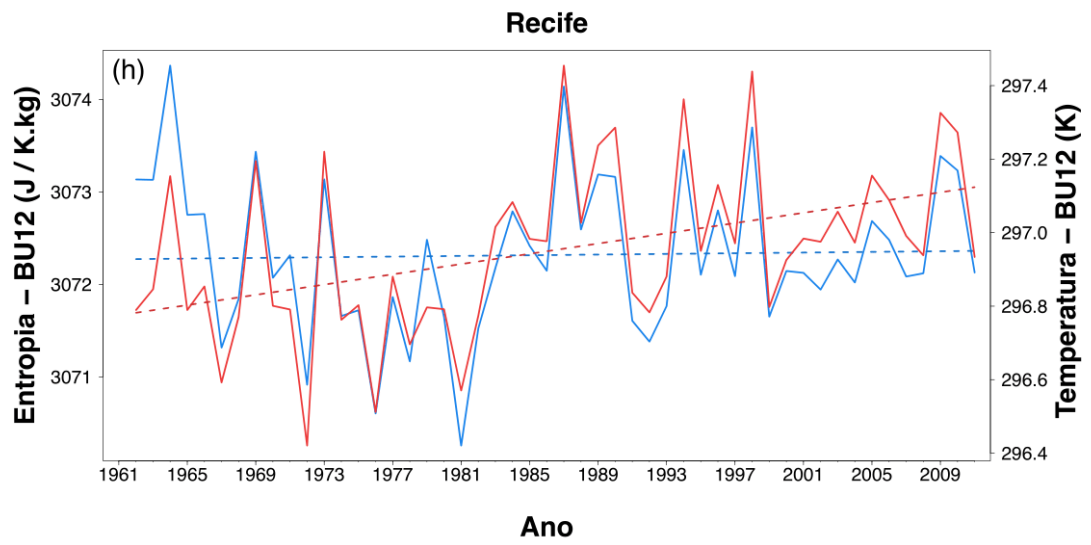
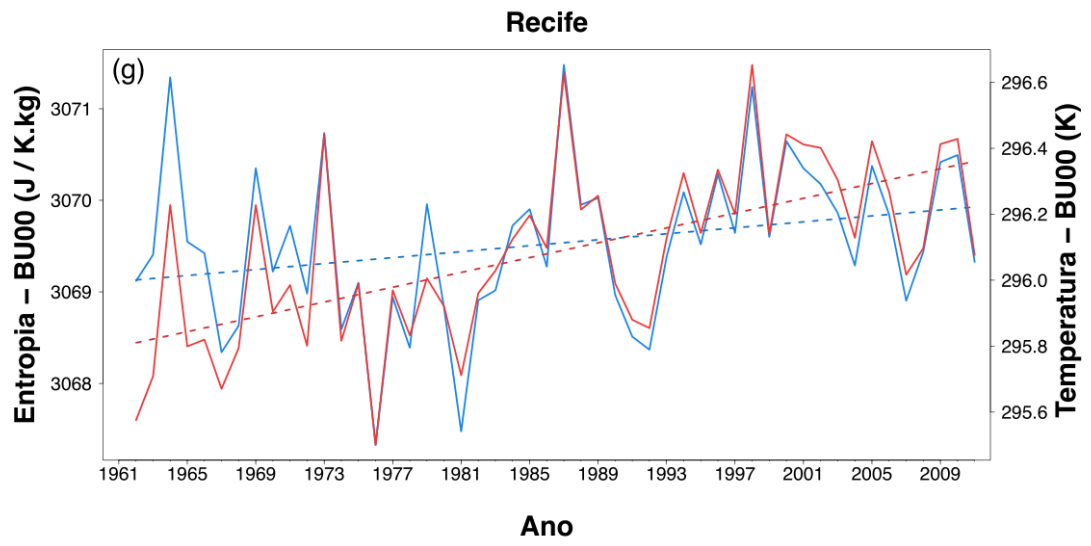




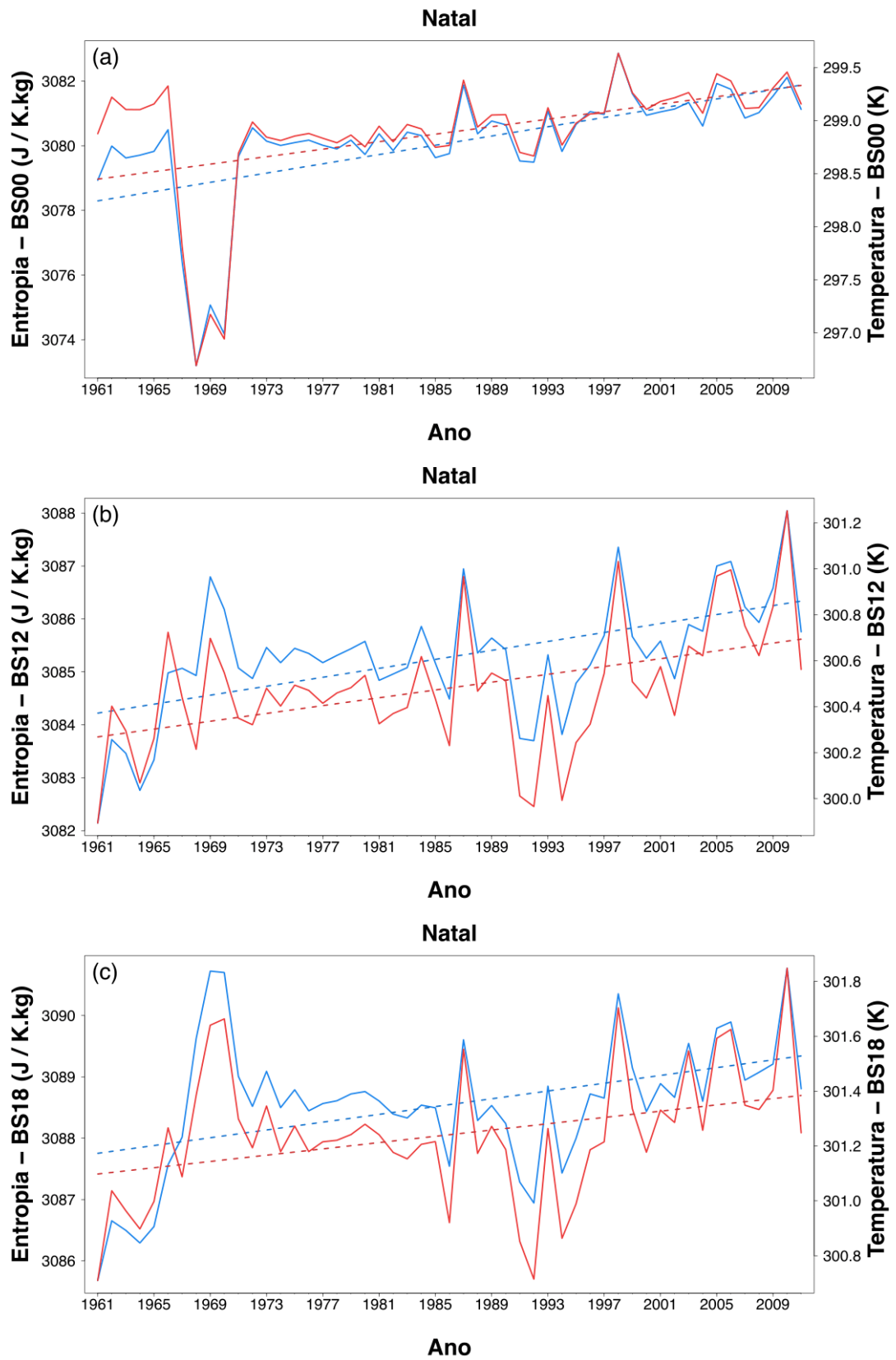
APÊNDICE C – Figura 4, para Natal, João Pessoa e Recife - BU.

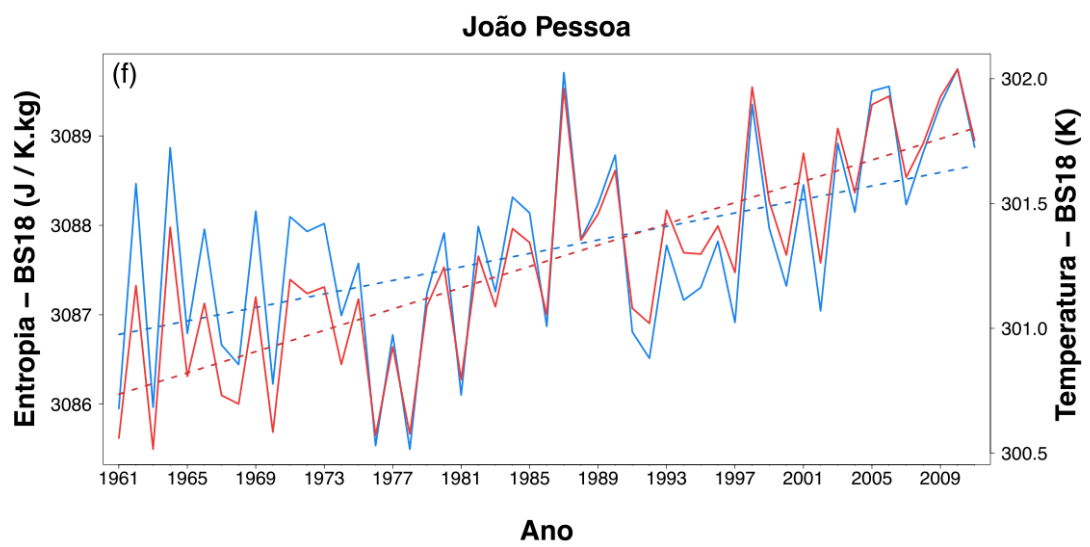
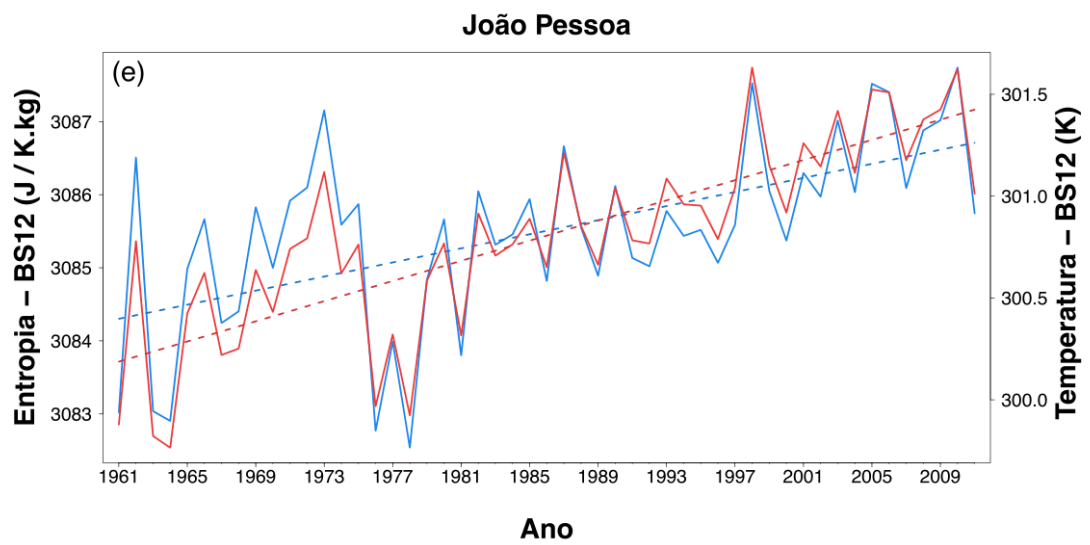
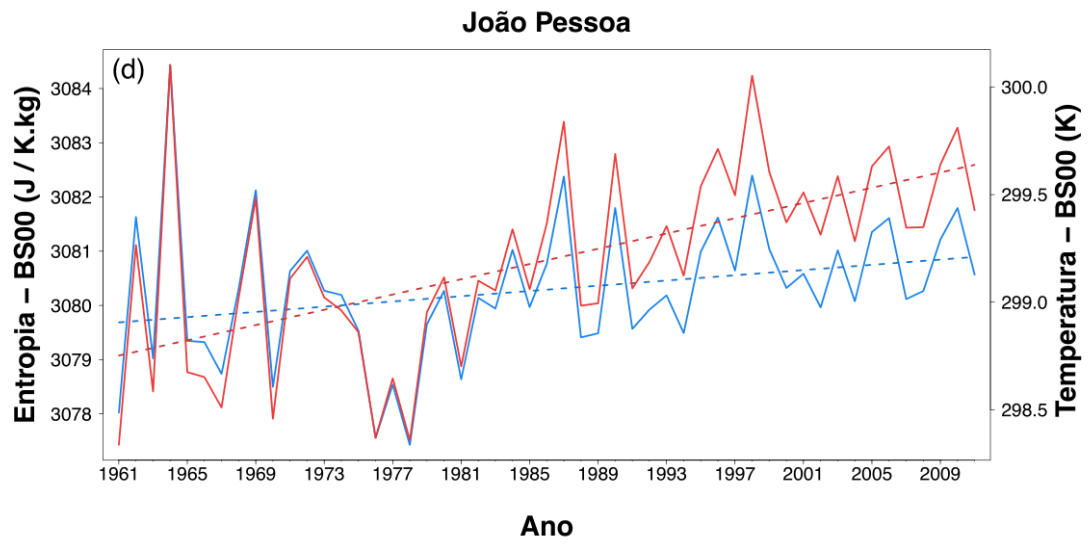


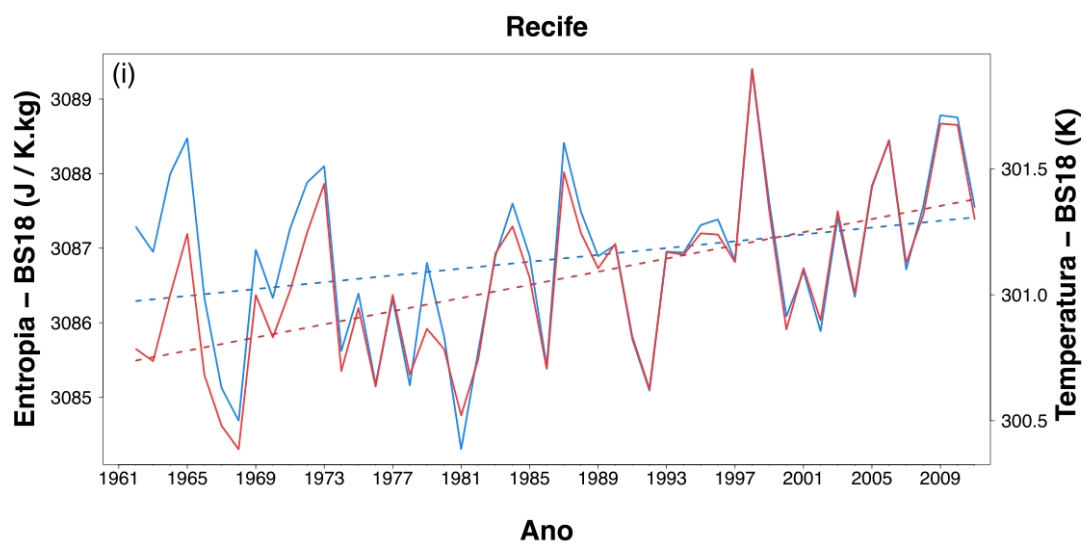
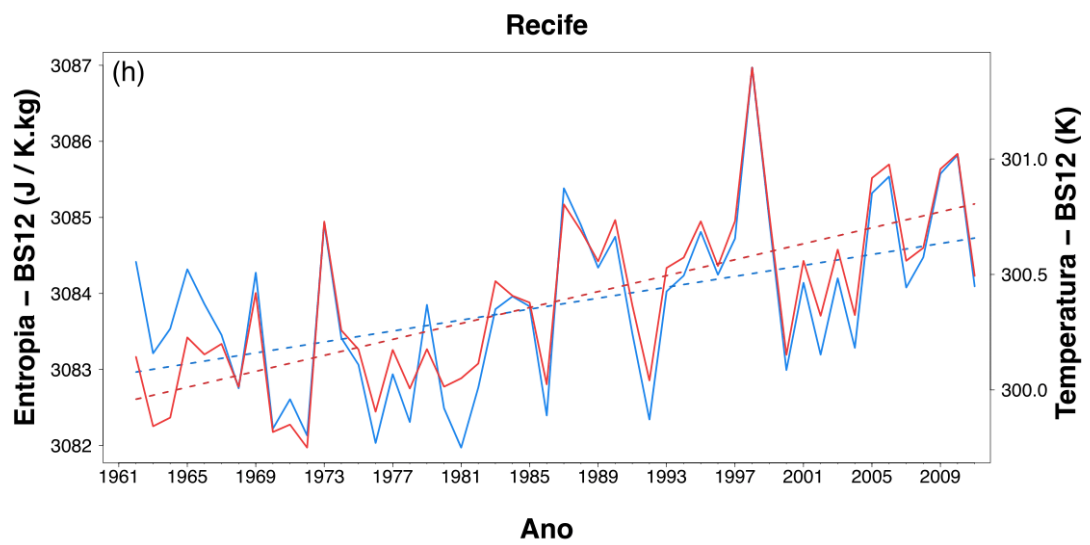
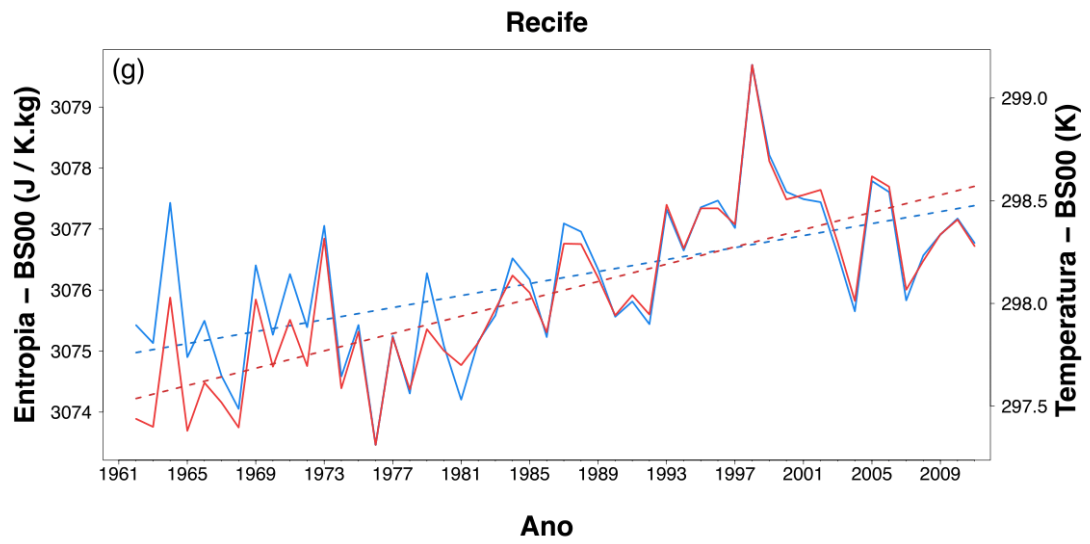




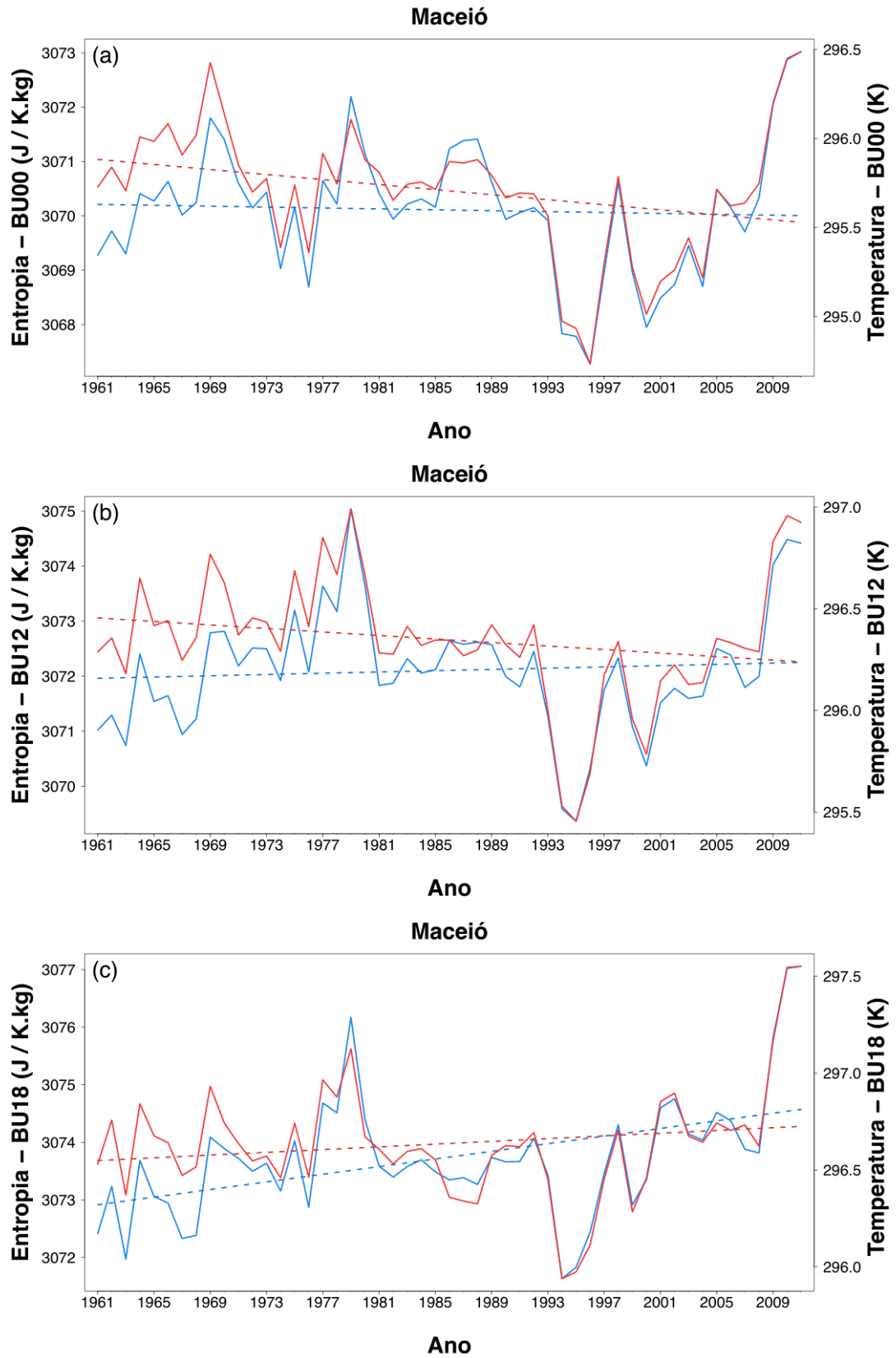
APÊNDICE D – Figura 5, para Natal, João Pessoa e Recife - BS.

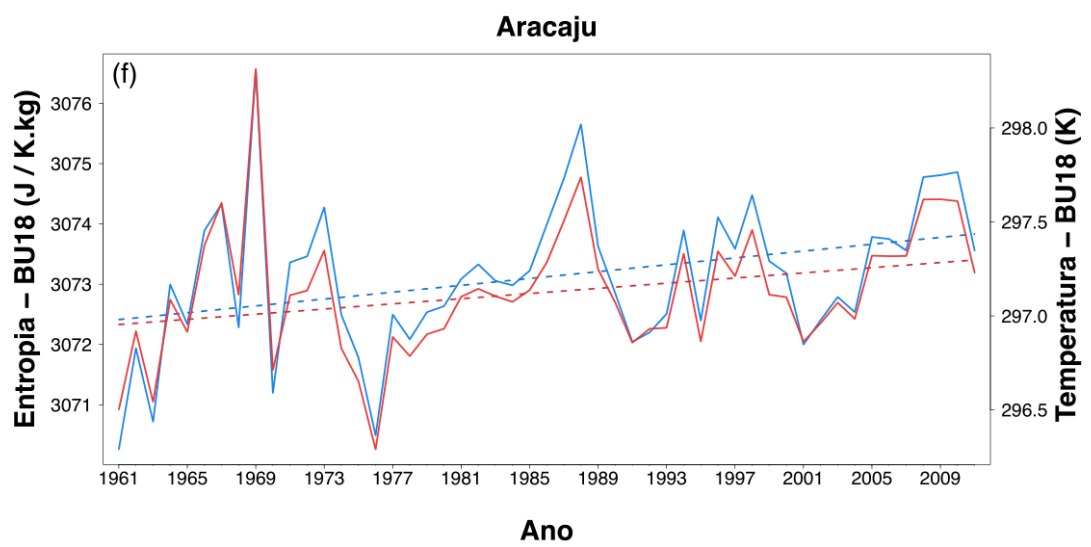
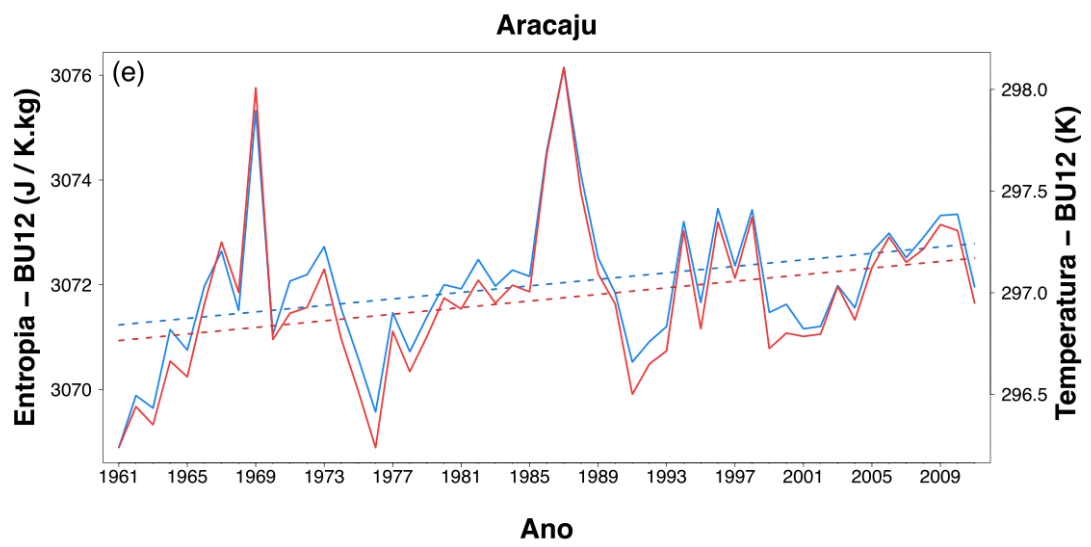
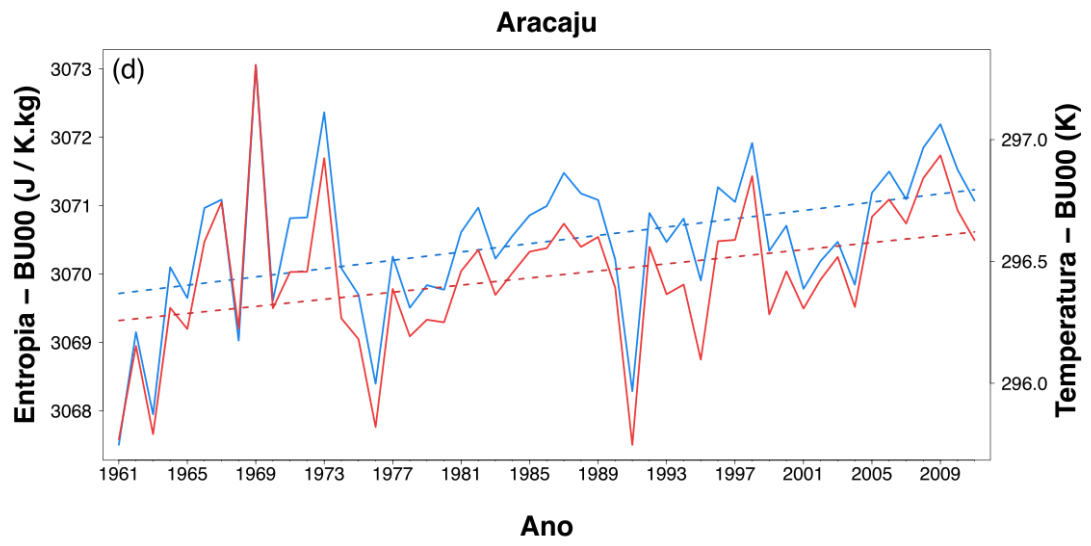


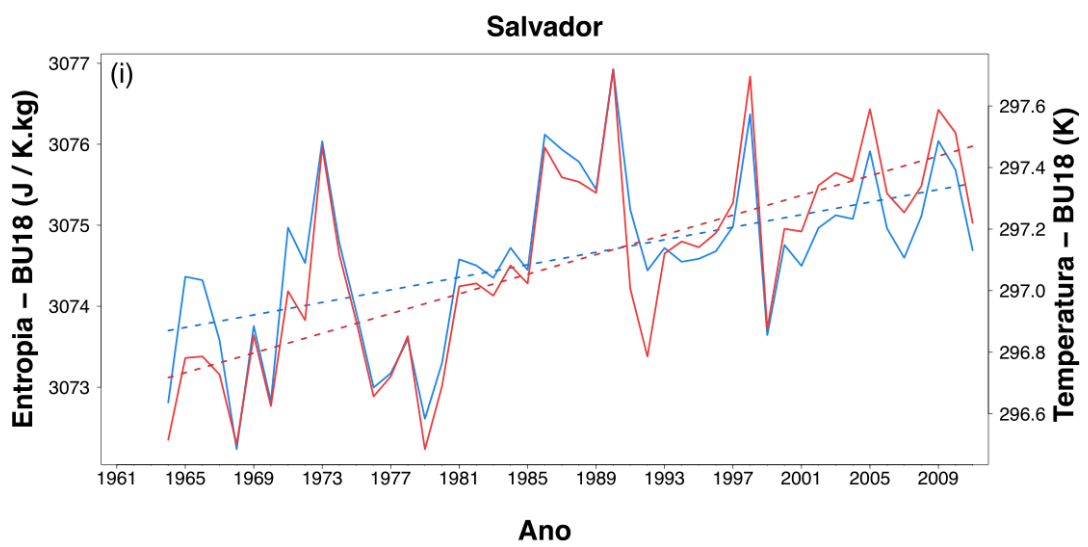
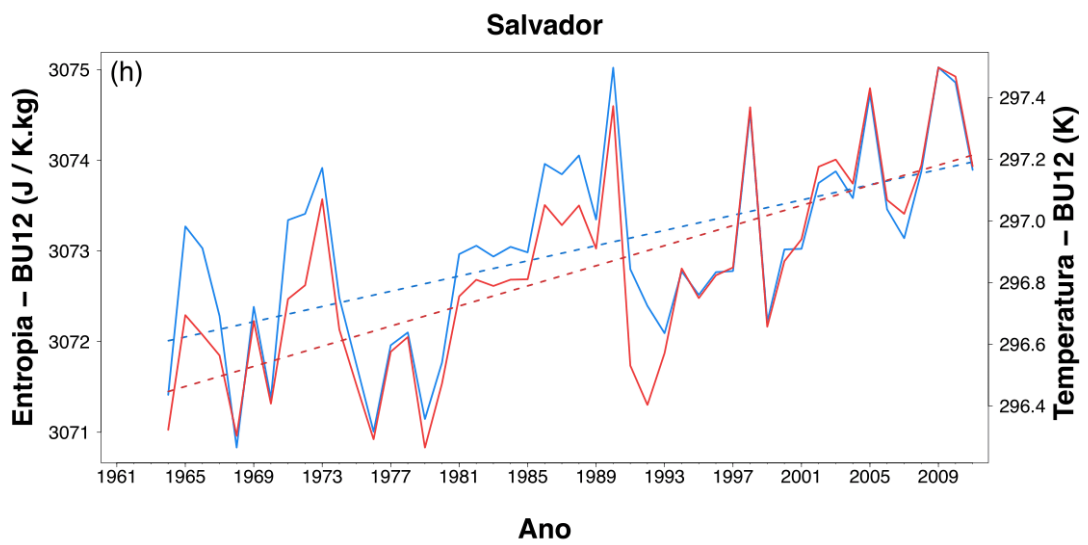
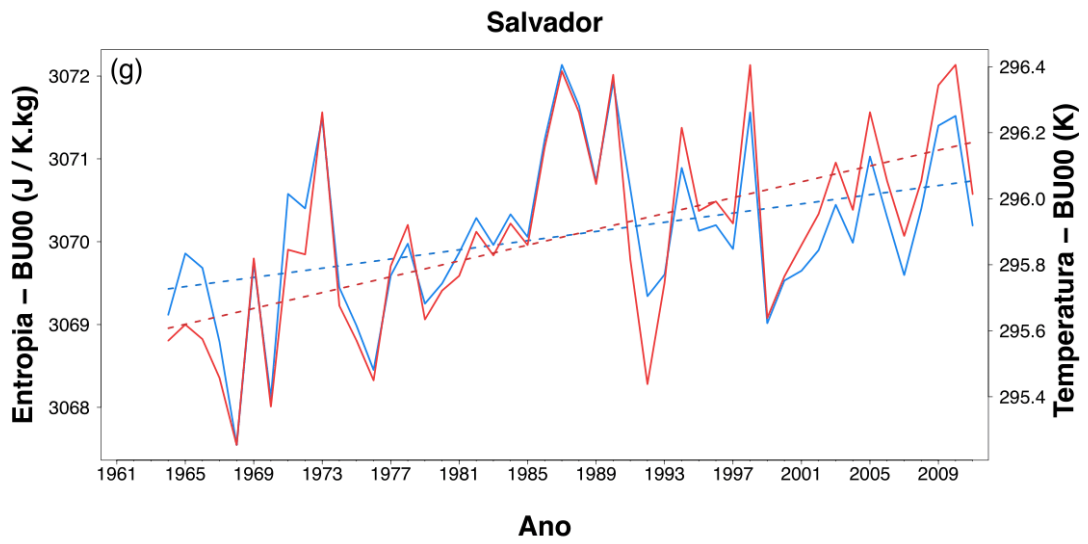




APÊNDICE E – Figura 6, para Maceió, Aracaju e Salvador - BU.







APÊNDICE F – Figura 7, para Maceió, Aracaju e Salvador - BS.

