Vibraciones moleculares y efecto invernadero

Autores: Jesús López-López (UNED-ETSII), María Rosa García-Yagües (ERION Mto. Ferroviario) y Gregorio López-López (Universidad de Murcia)

INTRODUCCIÓN

El efecto invernadero es el proceso por el que la energía irradiada por la Tierra es absorbida por algunos gases atmosféricos (gases de efecto invernadero, GEI) y transferida a otros componentes de la atmósfera, que, a su vez, la irradian en todas las direcciones, incluyendo la de regreso a la superficie terrestre. Como efecto, la temperatura es más alta de la que cabría esperar si el único mecanismo de calentamiento fuese el producido por la radiación directa del Sol. Se denomina efecto invernadero por analogía con lo que sucede en un invernadero real, pero tal denominación se presta a una mala interpretación. En un invernadero la temperatura se mantiene elevada porque el aire caliente del interior de la estructura se mantiene aislado del exterior, más frío, de tal forma que no se pierde calor por convección. El invernadero se construye con un material que deje pasar la luz solar, generalmente vidrio o plástico. El calor absorbido por el suelo del interior calienta a su vez el aire del invernadero, que continúa calentándose porque está confinado dentro de la estructura y no se le permite mezclarse con el aire del exterior. Lo que se demuestra fácilmente abriendo una ventana en la cubierta del invernadero: la temperatura bajará entonces considerablemente.

En el efecto invernadero, en lugar de retener el calor impidiendo físicamente el movimiento del aire por convección, los GEI absorben radiación infrarroja y la devuelven parcialmente hacia la superficie del planeta. En este artículo se considera el mecanismo de absorción, que está íntimamente ligado con los modos normales de vibración moleculares y su relación con la radiación emitida por la Tierra.

1. BALANCE ENERGÉTICO DE LA TIERRA

La superficie y la atmósfera de la Tierra se mantienen calientes gracias a la energía recibida del Sol. La máxima producción de energía se encuentra en el rango de la luz visible (longitudes de onda entre 400 y 750 nm) del espectro electromagnético (Fig. 1). Más allá del límite rojo, recibimos luz solar infrarroja.

De la energía recibida del Sol, un poco más de la mitad es infrarroja y la mayor parte del resto es luz visible. Mucha luz ultravioleta procedente del Sol se filtra en la estratosfera, calentando el aire en esta zona en lugar de calentar la superficie terrestre. Del total de la luz que entra y que cubre todas las longitudes de onda incidentes en la Tierra, cerca de un 50% alcanza la superficie terrestre y es absorbida

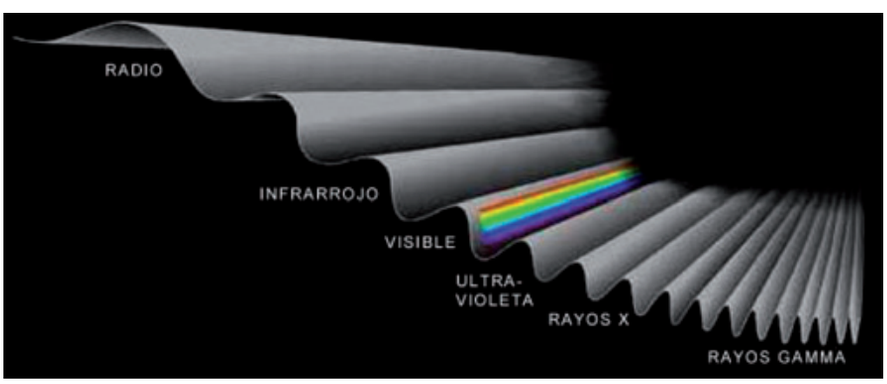


Figura 1: Espectro electromagnético. (http://legacy.spitzer.caltech.edu/espanol/edu/ir/images/em2.jpg)

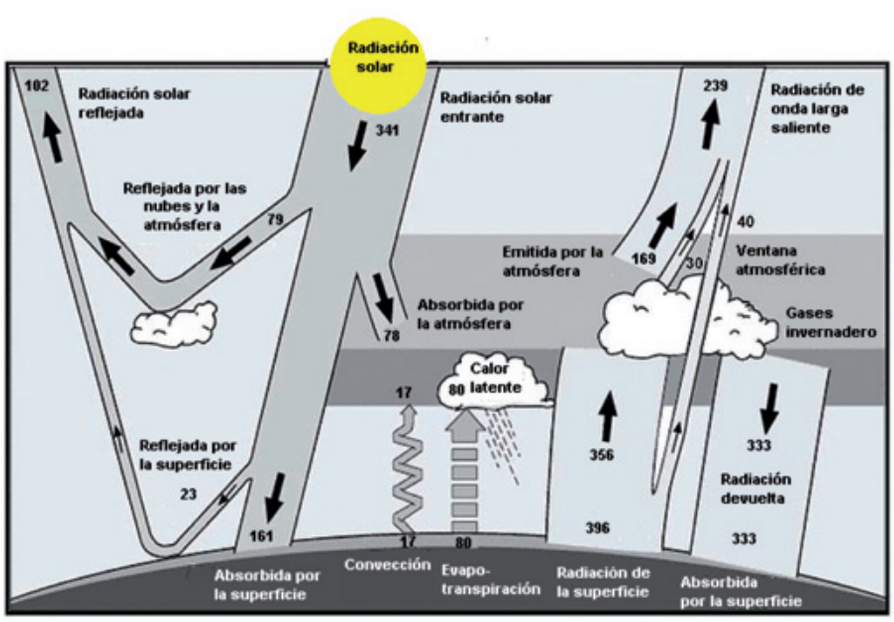


Figura 2: Balance energético de la Tierra. Los valores de energía están en vatios m^{-2}

por ella. Un 20% de la luz que entra es absorbida por gases (el ultravioleta por el ozono estratosférico y el oxígeno diatómico, y el infrarrojo por el CO_2 y el H_2O) y por las gotas de agua en el aire, la luz restante, un 30%, se refleja en las nubes, hielo, nieve, arena y otros cuerpos reflectantes, sin ser absorbida y regresa al espacio. La Fig. 2 , adaptada de Trenberth et. al. (2009), muestra el flujo de radiación solar y su interacción con el planeta.

El balance radiativo terrestre se refiere al hecho de que durante periodos prolongados de tiempo la temperatura en la Tierra se ha mantenido esencialmente constante. Esto significa un equilibrio térmico entre la radiación que entra por la parte superior de la atmósfera y la que sale, la energía que absorbe la atmósfera y la que irradia, la energía que absorbe la superficie terrestre y la que irradia, pues ninguna de las parte aumenta de temperatura. Sin embargo, medidas recientes indican que la Tierra está absorbiendo 0,85 ± 0,15 W m^{-2} más que lo que emite al espacio (Hansen et al., 2005). Este aumento, asociado con el calentamiento global, se cree que ha sido causado por el reciente aumento en las concentraciones de los GEI.

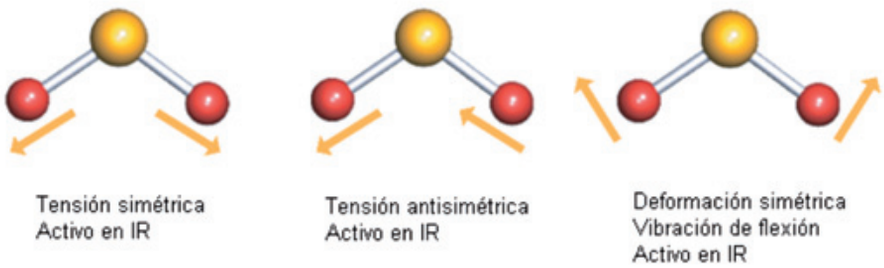


Figura 3: Modos normales de vibración de la molécula de agua

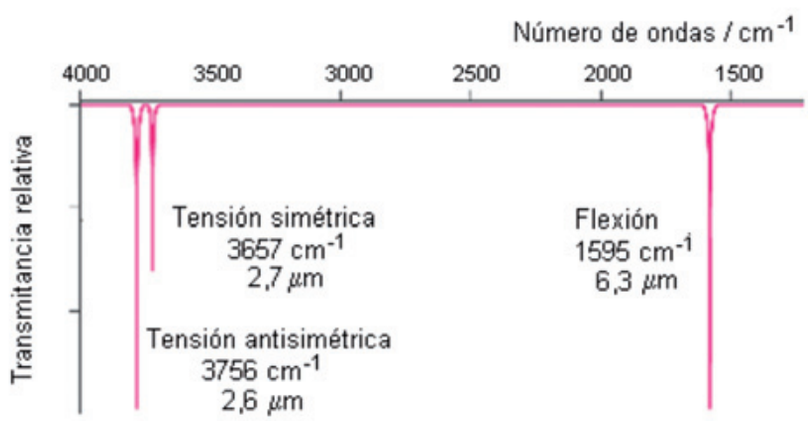


Figura 4: Espectro infrarrojo del agua (en estado gaseoso)

2. MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN

Las moléculas poseen tres tipos de energía interna, que, por orden decreciente de energía, son: electrónica, vibracional y rotacional. A todas las temperaturas, incluido el cero absoluto, las moléculas están ejecutando movimientos vibratorios, es decir, movimientos en los que varían periódicamente sus longitudes y ángulos de enlace. Los movimientos internos aleatorios y aparentemente aperiódicos de una molécula en vibración son el resultado de la superposición de movimientos vibratorios relativamente simples; son los denominados *modos normales de vibración* o *vibraciones normales* de la molécula.

Consideremos una molécula poliatómica con n átomos. Como cada átomo tiene 3 grados de libertad de movimiento, la molécula tendrá $3n$ grados de libertad de movimiento totales. Si se eliminan 3 grados de libertad para las traslaciones y 3 grados adicionales para las rotaciones, quedan $3n - 3$ grados de libertad correspondientes a vibraciones genuinas. Si la molécula es lineal, la rotación respecto al eje molecular no cambia las posiciones de los átomos, por lo que en este caso el número de grados de libertad es $3n - 5$. La determinación rigurosa del número y tipos de simetría de los modos normales requiere la utilización de la teoría de grupos y las tablas de caracteres correspondientes al grupo puntual al que pertenece la molécula (Cotton, 1990). Nos limitamos aquí a recoger los resultados para las principales moléculas responsables del efecto invernadero: agua (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4).

La molécula de agua tiene $3 \times 3 - 6 = 3$ modos normales de vibración, que son los representados en la Fig. 3. Dos son de tensión y uno de

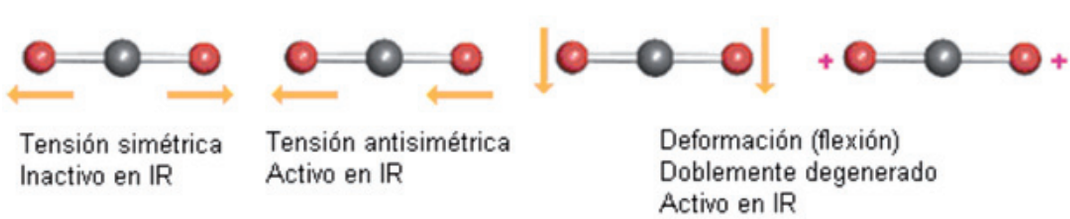


Figura 5: Modos normales de vibración de la molécula de dióxido de carbono

deformación (flexión). Cuando sobre la molécula incide radiación infrarroja de frecuencia igual a la frecuencia de la vibración del modo normal, se produce la absorción de la radiación y, por consiguiente, aparecerá en el espectro infrarrojo una banda de absorción. Sin embargo, para que esto sea posible debe cumplirse que haya variación del momento dipolar eléctrico de la molécula (*mecanismo del dipolo eléctrico*). En caso contrario, no habrá absorción; se dice entonces que el modo normal es inactivo en el infrarrojo. En el caso de la molécula H_2O, en los tres modos normales hay variación del momento dipolar, y, de hecho, al ser activos los tres modos normales, se observan en el espectro infrarrojo tres absorciones (Fig. 4).

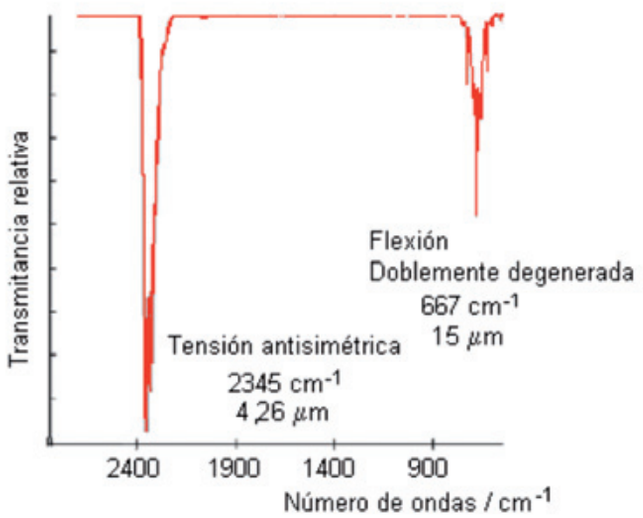


Figura 6: Espectro infrarrojo del CO_2

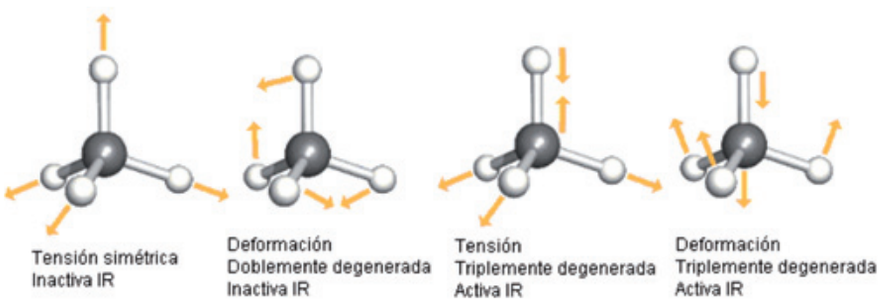


Figura 7: Modos normales de vibración de la molécula de metano

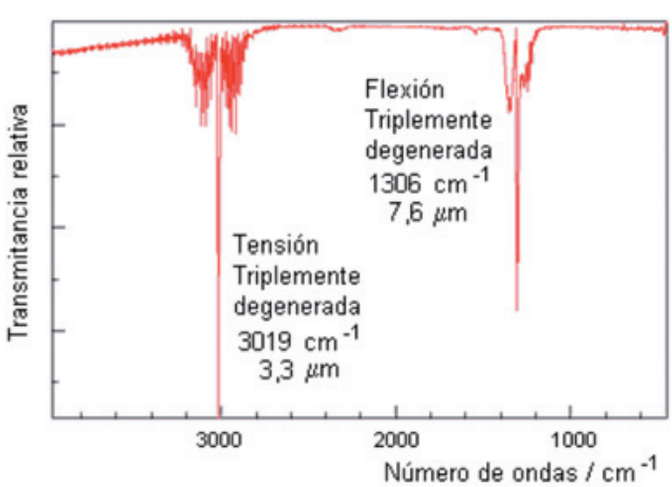


Figura 8: Espectro infrarrojo del metano.

La molécula de dióxido de carbono es lineal y tiene 4 modos normales de vibración ($3 \times 3 - 5 = 4$). Son los representados en la Fig. 5. Dos son de tensión y los otros dos son de flexión. La vibración de tensión simétrica no comporta variación del momento dipolar, por lo que este modo no es activo en el infrarrojo, pero sí lo es el modo correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica. Los dos modos de flexión tienen la misma energía (*estado degenerado*) y dan, por tanto, una sola absorción infrarroja. En la Fig. 6 se ha representado el espectro infrarrojo del CO_2.

La molécula de metano, CH_4, tiene los 9 modos normales de vibración ($3 \times 5 - 6 = 9$) que se han representado en la Fig. 7. En el modo de tensión simétrico no varía el momento dipolar, por lo que no es activo en el infrarrojo, y lo mismo sucede en el modo de deformación doblemente degenerado. Los restantes modos, tensión triplemente degenerada y deformación triplemente degenerada, son activos en el infrarrojo. Por ello, el espectro infrarrojo del metano contiene las dos absorciones que se observan en la Fig.8.

Otros gases traza significativos para el efecto invernadero son el óxido nitroso (N_2O) y el ozono (O_3) troposférico (no confundir con el ozono estratosférico, responsable de la filtración de los rayos ultravioleta). La estructura molecular del N_2O es NNO (Fig. 9), en lugar de la más simétrica NON. Su vibración de flexión absorbe radiación infrarroja originando una banda infrarroja centrada en 16,99 μm, y, además, una de las vibraciones de

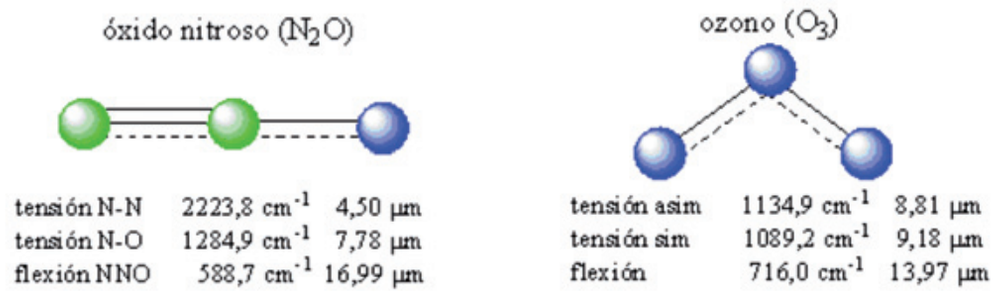


Figura 9: Estructuras y modos normales de las moléculas N_2O y O_3 (datos tomados de Nakamoto, 1997).

tensión de enlace se encuentra a 7,8 μm, a la misma longitud de onda que una de las absorciones del metano.

Como el metano y el óxido nitroso, el ozono (O_3) troposférico es un GEI natural, aunque su tiempo de residencia en la troposfera es corto. Es una molécula angular (Fig. 9) con una vibración antisimétrica de tensión entre 9 y 10 μm. La vibración de flexión del ozono se produce a 14,2 μm, cerca de la correspondiente al CO_2 y, por tanto, no contribuye mucho a la intensificación del efecto invernadero, ya que el dióxido de carbono atmosférico ya elimina gran parte de la radiación saliente a esta longitud de onda.

3. RADIACIÓN EMITIDA POR LA TIERRA Y MODOS NORMALES

No todos los modos normales de vibración contribuyen al efecto invernadero. La razón es la siguiente. Las absorciones infrarrojas se ponen de manifiesto en el espectro cuando la sustancia se somete en el espectrofotómetro a un barrido de longitudes de onda, generalmente entre 4000 y 250 cm^{-1} (o lo que es lo mismo, en el intervalo de longitudes de onda 2,5 – 50 μm). Sin embargo, en el caso que nos ocupa, la fuente de radiación es la Tierra. Como cualquier otro cuerpo caliente, la Tierra emite energía; de hecho, la cantidad de energía que absorbe el planeta y la cantidad de ella que emite, debería ser igual, siempre y cuando la temperatura se mantuviese constante. La energía emitida no es visible ni ultravioleta, sino que es infrarroja, con longitudes de onda comprendidas entre 5 y 50 μm (Fig. 10). Esta región se denomina *infrarroja térmica*, ya que la energía es una forma de calor de la misma clase, por ejemplo, que la que irradia un objeto cuando está caliente. En consecuencia, para que un modo normal de vibración contribuya al efecto invernadero, su frecuencia de vibración deberá estar comprendida dentro del intervalo de la región infrarroja térmica.

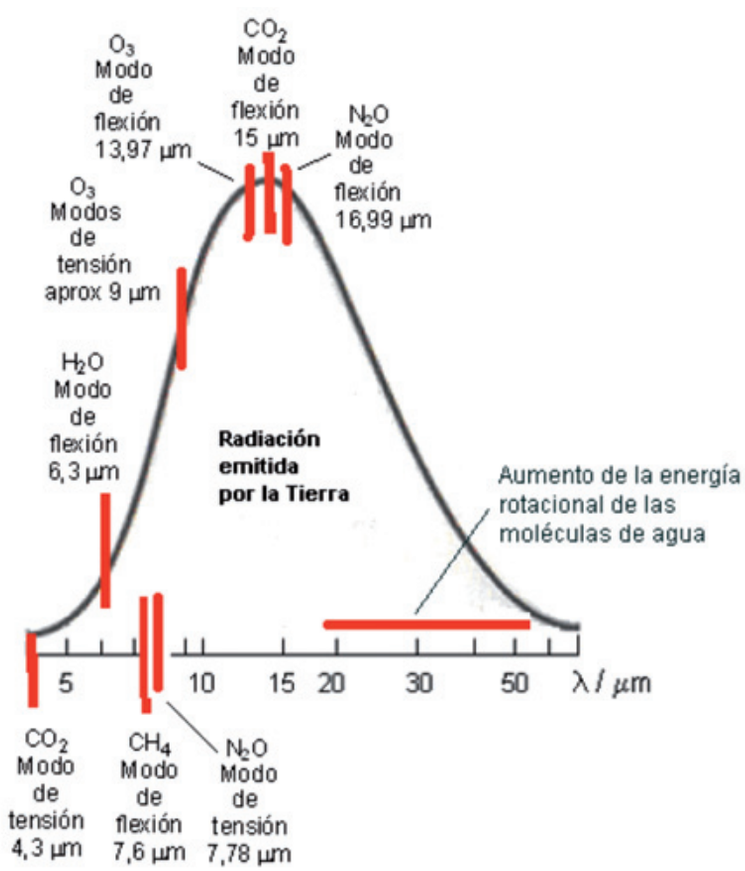


Figura 10: Radiación infrarroja emitida por la Tierra y modos normales de los GEI

En la Fig. 10 se han incluido los modos normales que cumplen dicha condición. Se observa que el máximo de radiación emitida, aproximadamente a 15 μm, coincide con el modo de flexión (doblemente degenerado) del CO_2. Significa esto que el efecto invernadero es muy sensible a dicho modo; o, lo que es lo mismo, es muy sensible a las variaciones de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera. Aunque el dióxido de carbono absorbe radiación infrarroja a 4,3 μm debido a la vibración de tensión antisimétrica, la Tierra emite poca energía a esta longitud de onda, y, por tanto, esta absorción no es importante.

Las moléculas de agua son abundantes en el aire y absorben radiación infrarroja térmica a causa de la vibración de flexión, situada a 6,3 μm. Las vibraciones de tensión, a 2,6 y 2,7

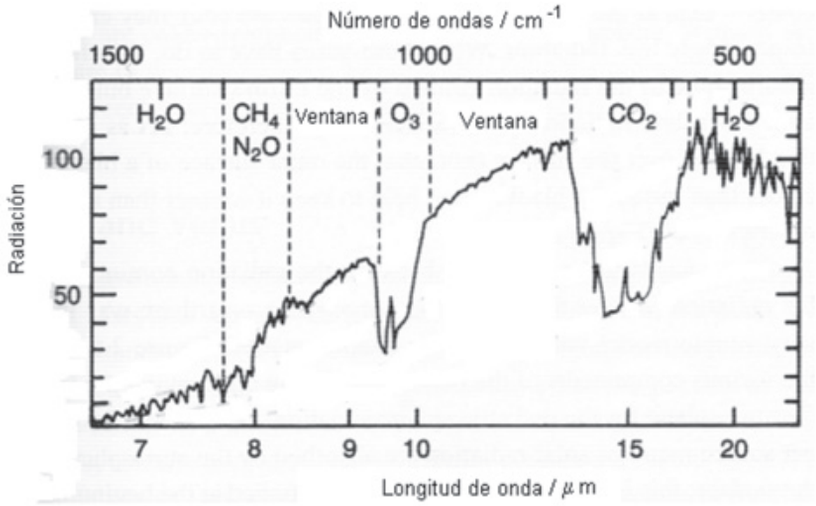


Figura 11: Espectro de emisión de la energía infrarroja que escapa de la Tierra hacia el espacio.

μm, caen fuera de la región infrarroja térmica. Sin embargo, en la región de los 18 μm y por encima de ella, hay un aumento de la energía rotacional de las moléculas de agua sin que se produzcan cambios en la energía vibracional. De hecho, el agua es el GEI más importante de la atmósfera terrestre, en el sentido de que produce más calentamiento invernadero que cualquier otro gas, aunque molécula a molécula es menos eficiente en absorber radiación que el CO_2.

Después del dióxido de carbono y del agua, el metano (CH_4) es el siguiente GEI en importancia. Aunque la vibración de tensión (triplemente degenerada) ocurre fuera de la región infrarroja térmica (a 3,3 μm), la vibración de flexión (triplemente degenerada) a 7,6 μm es responsable de la absorción de radiación. El metano absorbe radiación con mayor eficiencia que el dióxido de carbono y produce 21 veces más efecto invernadero que éste (Baird 2001). Sin embargo, su concentración en la atmósfera es inferior a la de dióxido de carbono, lo que significa que en el momento actual el metano es mucho menos importante en relación al calentamiento global. Las estimaciones más recientes indican que el metano produce alrededor de una tercera parte del efecto invernadero originado por el CO_2 (Baird, 2001).

Otros gases traza significativos para el efecto invernadero son el óxido nitroso (N_2O) y el ozono troposférico.

La estructura molecular del N_2O es NNO. Su vibración de flexión absorbe radiación infrarroja originando una banda infrarroja centrada en 8,6 μm, y, además, una de las vibraciones de tensión de enlace se encuentra a 7,8 μm, a la misma longitud de onda que una de las absorciones del metano. Por molécula, el N_2O es unas 206 veces más efectivo que el CO_2 (Baird, 2001) en originar un aumento inmediato del calentamiento global.

Como el metano y el óxido nitroso, el ozono (O_3) troposférico es un GEI natural, aunque su tiempo de residencia en la troposfera es corto. Es una molécula angular con una vibración antisimétrica de tensión entre 9 y 10 μm. La vibración de flexión del ozono se produce a 14,2 μm, cerca de la correspondiente al CO_2 y, por tanto, no contribuye mucho a la intensificación del efecto invernadero, ya que el dióxido de carbono atmosférico ya elimina gran parte de la radiación saliente a esta longitud de onda.

4. VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL

En la Fig. 11 (adaptada de Houghton 2004) se presenta la intensidad medida experimentalmente, vía satélite, de luz infrarroja térmica que escapa de la superficie terrestre.

Se trata del espectro de emisión de energía infrarroja procedente de la Tierra hacia el espacio, medido sobre el mar Mediterráneo, en ausencia de nubosidad. La figura nos muestra como la atmósfera, en ausencia de nubes, es semitransparente a las radiaciones infrarrojas. Pero entre 14 y 18 μm no lo es, justo alrededor de los 15 μm, la zona del CO_2. Lo mismo ocurre en la región 9-10 μm, la zona donde absorbe el ozono troposférico. Por debajo de los 8 μm hay absorción debida al vapor de agua, pero esta absorción no influye mucho en el efecto invernadero porque la Tierra no emite mucha radiación a estas longitudes de onda. Sin embargo, el vapor de agua tiene una gran influencia debido a la absorción originada por el aumento de la energía rotacional por encima de los 18 μm. El metano y el óxido nitroso absorben en el entorno de los 8 μm. Por otra parte, no debemos olvidar que dentro de la fuerte absorción del CO_2 (centrada en 15 μm) hay otras que contribuyen a intensificarla; son las vibraciones de flexión de N_2O y O_3.

Se observa en la Fig. 11 la presencia de dos regiones en las que no hay absorción de radiación infrarroja: son las denominadas *ventanas atmosféricas*. En ellas la energía radiada no es retenida por la atmósfera, escapando al espacio exterior.

5. CONCLUSIÓN

Las vibraciones normales de las moléculas de algunos gases presentes en la atmósfera constituyen el mecanismo íntimo del efecto invernadero. Algunos de estos gases son naturales (por ej., el vapor de agua), otros son naturales y antropogénicos (por ej., el dióxido de carbono) y otros son antropogénicos (por ej., los clorofluorocarbonos).

Las moléculas de dióxido de carbono presentes en la actualidad en el aire absorben en conjunto cerca de la mitad de la luz infrarroja térmica que escapa con longitudes de onda en el entorno

de los 15 µm (vibración de flexión del CO_2). Buena parte del considerable aumento en las contribuciones antropogénicas al dióxido de carbono en el aire es debida a la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural, principalmente) y la producción de cemento. De aquí el interés de los gobiernos por la regularización de la emisión de gases de efecto invernadero (Arrieta-Langarika 2010). Aunque el dióxido de carbono también absorbe radiación infrarroja a 4,3 µm (vibración de tensión antisimétrica), la Tierra emite poca energía a esta longitud de onda, por lo que esta absorción no es muy importante.

Las moléculas de agua, que son siempre abundantes en el aire, absorben luz infrarroja alrededor de 6,3 µm (vibración de flexión HOH). Sin embargo, el aumento de energía rotacional de las moléculas de agua que se produce por encima de los 18 µm, determina que el agua sea el gas invernadero más importante de la atmósfera terrestre. La cantidad de radiación infrarroja térmica redirigida por el vapor de agua aumentará como resultado de cualquier calentamiento global inducido por otros gases, amplificando el aumento de temperatura. Como se trata de un efecto indirecto debido al aumento de los niveles de otros gases, el incremento del calentamiento debido al agua se incorpora, habitualmente, a los efectos del calentamiento directo producido por otros gases.

Después del dióxido de carbono y el agua, el metano es el siguiente GEI en importancia. Una vibración de flexión HCH absorbe a 7,7 µm, cerca del límite de la ventana atmosférica. Sin embargo, como el aumento actual de las moléculas de CO_2 es 80 veces mayor (Baird, 2001), en el presente el metano es mucho menos importante en relación al calentamiento global. Existen seis fuentes diferentes significativas de metano: zonas húmedas naturales, combustibles fósiles, vertederos, animales rumiantes, arrozales y quema de biomasa. Existe también metano inmovilizado en el permafrost a latitudes muy septentrionales y cantidades enormes atrapadas en el fondo de los océanos en las plataformas continentales en forma de "hidrato de metano", que son *compuestos clatrato* de fórmula aproximada $CH_4 \times 6H_2O$. Unos pocos científicos han sugerido que si se produjese la liberación de este metano como consecuencia del calentamiento global, el resultado sería un efecto invernadero arrollador que amenazaría toda la vida en el planeta. No obstante, las medidas realizadas no indican que existan emisiones significativas procedentes de estas fuentes.

El óxido nitroso, N_2O, absorbe radiación infrarroja en la región de los 8 µm, la misma en la que absorbe el metano. Se ha estimado que el óxido nitroso ha producido una tercera parte de la magnitud del calentamiento adicional que ha inducido el metano (Baird, 2001). Globalmente, el aumento en la utilización de fertilizantes para aplicaciones agrícolas probablemente explica la mayoría de las emisiones antropogénicas de óxido nitroso.

Las vibraciones de tensión del ozono troposférico ocurren alrededor de los 9 µm. La vibración de flexión está solapada con la del CO_2, y, por tanto, no contribuye mucho a la intensificación del efecto invernadero, ya que el dióxido de carbono atmosférico ya elimina gran parte de la radiación saliente a esta longitud de onda. El ozono se forma en la troposfera como consecuencia de la contaminación generada por centrales de energía, motores de vehículos e incendios forestales.

Los compuestos gaseosos formados por moléculas con átomos de carbono enlazados exclusivamente a flúor y/o cloro tienen, quizás, el mayor potencial entre todos los gases traza de inducir calentamiento global. Son muy persistentes en la atmósfera y absorben fuertemente en la región 8-13 µm. Los clorofluorocarbonos (como $CFCl_3$ y CF_2Cl_2) se han emitido a la atmósfera en grandes cantidades y poseen tiempos de residencia bastante elevados. Debido a esta persistencia, y a su elevada eficiencia en absorber radiación infrarroja, cada molécula tiene un potencial de originar una cantidad de calentamiento global equivalente a como lo hacen miles de moléculas de CO_2. No obstante, el efecto neto de los clorofluorocarbonos sobre la temperatura global es pequeño. El efecto calorífico que producen por medio de la redirección del infrarrojo térmico queda cancelado parcialmente por el enfriamiento que inducen en la estratosfera debido a la destrucción de ozono. Por otra parte, la influencia de los clorofluorocarbonos sobre el clima en el futuro se reducirá debido a los requerimientos de los Protocolos de Montreal, que prohibieron su producción en los países desarrollados después del año 1995.

PARA SABER MÁS

- Arrieta-Langarika I. "Actualización y ampliación del régimen comunitario de comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero". *DYNA Ingeniería e Industria*. Marzo 2010. Vol. 85-2 p.116-122.
- Baird C. *Química ambiental*. Barcelona: Editorial Reverté, 2001. Cap. 4. ISBN-84-291-7902-X.
- Cotton FA . *Chemical Applications of Group Theory*. 3ª edición. New York: Wiley-Interscience, 1990. Cap. 10. ISBN 0-471-51094-7.
- Hansen, J, Nazarenko L , Ruedy R et al. "Earth's energy imbalance: Confirmation and implications". *Science* 2005. Vol. 308 p. 1431-1435. doi:10.1126/science.1110252.
- Houghton J. *Global Warming: The Complete Briefing*. 3ª edición, Cambridge: Cambridge University Press, 2004. ISBN 0 521 52874 7.
- Nakamoto K *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 5ª edición. New York: John Wiley,1997. ISBN 0-471-16394-5.
- Trenberth K E, Fasullo J T, Kiehl J. "Earths Global Energy Budget". *Bulletin of the American Meteorological Society* 2009 Vol. 90 p. 311-323.