

Algunos cálculos químico físicos en el fenómeno del calentamiento global

Resumen: El artículo de divulgación que se propone esta dirigido a analizar y meditar en los cálculos realizados por el IPCC (1), estudio que permite esta publicación concerniente a los cálculos y modelos químicos físicos propuestos para hacer una serie de extrapolaciones a futuro sobre el efecto invernadero y la predicción de un futuro más húmedo para el Planeta Tierra.

Introducción

A la hora de abordar la cuestión se ha partido de una serie de consideraciones irrefutables desde el punto de vista científico como son:

1- El consumo energético mundial esta creciendo de una forma exponencial en los últimos años, a una velocidad del 2,8% anualmente, y aún a pesar de los acuerdos de Kyoto para su limitación, no parece que vaya en disminución sino aumentando como sugiere uno de los peores escenarios desarrollados por el IPCC (1). La cantidad de energía consumida en el año 1990 fue de 351×10^{15} Btu = $3,69 \cdot 10^{17}$ kJ siendo la del año 2000 igual a 380×10^{15} Btu = $3,99 \cdot 10^{17}$ kJ. No debemos de olvidar que cada vez se consume más energía y que cada año hay más habitantes en el planeta. Debido al uso de combustibles fósiles como principal fuente energética la cantidad de CO_2 atmosférico está aumentando, con una velocidad de crecimiento anual de un 1,3%.

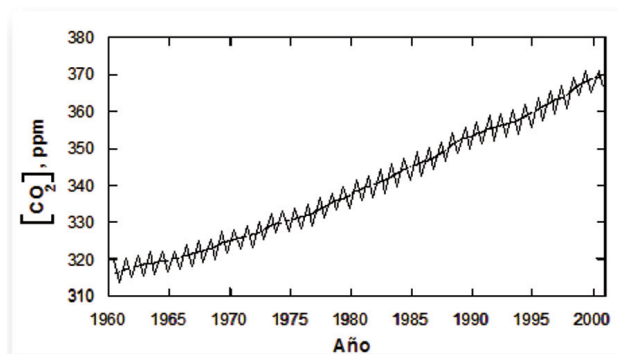


Figura 1. Variación de la concentración de CO_2 en los últimos años

2- El posible efecto invernadero que suministra el CO_2 en la atmósfera, con una absorción en el infrarrojo de $\lambda \approx 15.000$ nm, junto al agua en forma de vapor, es una de las razones, entre otras, que hace que la temperatura media del planeta Tierra sea de 288 K en lugar de 255 K, que le correspondería en ausencia de esa absorción, para mantener el equilibrio energético entre la radiación solar incidente y la reemitida al espacio por reflexión, dispersión y de radiación, evaluable ésta últi-



Fernando Mijangos*

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea. 48080 Bilbao
c-e: qfpmiugf@lg.ehu.es



Juan E. Figueruelo

Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Universidad de Valencia. 46100 Burjassot
c-e: juan.figueruelo@uv.es

ma cuantitativamente mediante la ecuación de Stefan-Boltzmann (2) que relaciona la temperatura de un cuerpo negro (la tierra) con la cantidad de radiación emitida: $S = kT^4$.

3- El calentamiento global del planeta tierra en intervalos de tiempo que no sean muy extensos parece que esta fuera de toda discusión, siendo un poco más cuestionable la variación a escalas de tiempo más dilatadas. Pero que este calentamiento se está produciendo es indudable, siendo en opinión del IPCC una resultante de varios factores que actúan retroalimentándose.

4- La intensidad de luz a bajas longitudes de ondas, en concreto de $\lambda \approx 300\text{nm}$, que alcanza la superficie terrestre está aumentando como consecuencia de la disminución de la capa de ozono, que se acepta en torno a un 4% en los últimos diez años (3). A través de la ecuación de Lambert-Beer, y del espectro de absorción del ozono en la zona del UV de 300nm se puede inferir que la cantidad de fotones de esa región del ultravioleta que alcanzará la superficie aumentará hasta un 40%, sobre todo en las regiones afectadas por los denominados agujeros de la capa, en las que se observarán mayores incidencias de cáncer de piel(3).

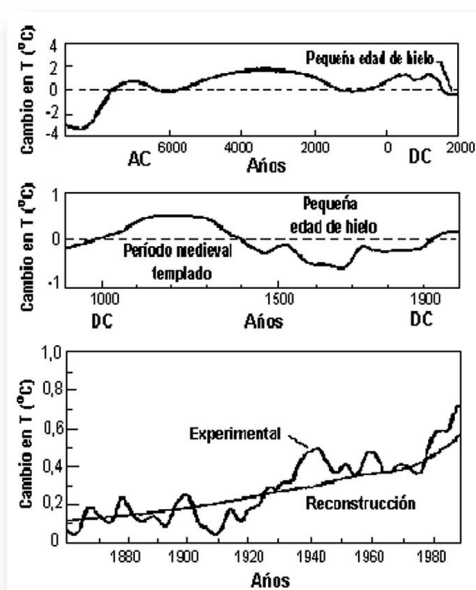


Figura 2. Temperaturas medias en los pasados 11000 años.

Algunos cálculos químico físicos

La cantidad de ozono que hay en la capa de ozono estratosférico se suele expresar en unidades Dobson, definiéndose de la siguiente manera: la capa de ozono de espesor 0,01 mm de ozono puro a presión de 1 atm y temperatura de 273 K. El espesor típico es de 350 UD, es decir 3,5 mm.

Por lo tanto, ¿cual será la influencia que tiene el agujero de la capa de ozono en la luz UV que llega hasta la superficie terrestre? La luz al atravesar la capa de ozono se encontrará con algunas moléculas y por tanto la intensidad de luz transmitida por la capa disminuirá, de acuerdo con la ley de Lambert-Beer.

$$T = (I/I_0) = e^{-\epsilon \cdot l \cdot [x]}$$

siendo, l el espesor de la capa, ϵ el coeficiente de absorción molar (sección eficaz de cruce) y $[x]$ la concentración molar o moléculas cm^3 de la especie x (O_3).

Como se ha indicado, el espesor de la capa de ozono es de $l \approx 350 \text{ UD} \approx 3,5 \text{ mm}$ y ϵ presenta dependencia con la longitud de onda. El valor del producto de ambos, $\epsilon \cdot l$, es de 10 para la longitud de onda de 290 nm y de 1 para la longitud de onda de 310 nm, valores que se pueden deducir del espectro de absorción del ozono a estas longitudes de onda (2, 3).

Aplicando un cambio infinitesimal en la capa de ozono, y diferenciando la ecuación de arriba, se puede calcular su influencia en la luz transmitida:

$$T = e^{-\epsilon \cdot l \cdot [x]} \quad dT = -\epsilon \cdot l \cdot e^{-\epsilon \cdot l \cdot [x]} dl$$

Y este cambio diferencial en cambio porcentual será:

$$(dT/T) = -\epsilon \cdot dl = -\epsilon \cdot l \cdot dl/l$$

Si la capa de ozono disminuye en una fracción de dl/l , la fracción de luz transmitida a través de ella dT/T aumentará en una cantidad $\epsilon \cdot l$. Así, si la capa de ozono de forma global disminuyera en un 1%, la fracción de luz transmitida de longitud 310 nm aumentaría en un 1%, pero la fracción de luz transmitida de $\lambda = 290 \text{ nm}$ aumentaría en un 10%. La disminución de la capa de ozono, como se ha deducido, es muy sensible para longitudes de onda cortas y éstas son las que pueden provocar mutaciones y cánceres.

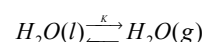
En la década de los 1980 la disminución de la capa de ozono ha sido de un 0,4% anual, es decir un 4% en diez años, por lo tanto, la intensidad de luz de 290 nm que llega hasta la superficie terrestre ha aumentando en un 40%.

5- La cantidad de agua sólida que existe en la superficie terrestre en sus distintas formas, hielo, nieve, glaciares, está disminuyendo paulatinamente y con unas velocidades que en opinión del profesor Adolfo Eraso (4) están dejando atrás a los cálculos realizados vía satélite. Así, mientras que en 1989 se fundían 0,19 me-

tros cúbicos por segundo y kilómetro cuadrado de glaciación antártico, trece años después esa cantidad se ha elevado hasta 0,38, es decir, una velocidad de licuefacción doble. La pérdida de superficie de hielo está causando, asimismo, una disminución del albedo medio del Planeta. El albedo mide la proporción de radiación solar reflejada por la superficie terrestre, por lo que la disminución de luz solar reflejada conlleva más absorción de energía por el planeta, un aumento de su temperatura.

6- El aumento de la temperatura global media del planeta Tierra trae consigo otro efecto a considerar, ya que la solubilidad de los gases en agua disminuye al aumentar la temperatura, ya que las constantes de Henry disminuyen con la temperatura; por tanto, los sumideros naturales del CO_2 que son los océanos verán menguada su capacidad. Lo mismo le ocurrirá al oxígeno disuelto en el agua.

7- El aumento de temperatura media del planeta implica que la cantidad de agua líquida que se transformará en vapor será mayor, ya que la presión de vapor del agua líquida aumenta con la temperatura. La relación entre la presión de vapor y la temperatura se puede relacionar a través de la ecuación de Clausius Clapeyron, siendo su proporcionalidad una exponencial del calor de vaporización. Teniendo en cuenta el equilibrio de vaporización del agua y su relación con las funciones termodinámicas que se indican seguidamente, se obtiene el siguiente cálculo aproximado para el número de moléculas en fase gas en un volumen referencia a dos temperaturas diferentes:



$$K = \frac{p_{H_2O(g)}}{[H_2O(l)]} = p_v^0$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K = -RT \ln p_v^0; \ln p_v^0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln \frac{p_v^0(T_1)}{p_v^0(T_2)} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Siempre $\Delta H^0 > 0$ y si $T_2 > T_1$ entonces $p_v^0(T_2) > p_v^0(T_1)$.

La atmósfera puede ser considerada como un sistema cerrado:

$$n_{H_2O} = p_v^0 \frac{V}{RT} = Cte p_v^0$$

A T_1 el número de moles de agua será $n_{H_2O}(T_1) = Cte p_v^0(T_1)$

y a T_2 $n_{H_2O}(T_2) = Cte p_v^0(T_2)$

$$\frac{n_{H_2O}(T_1)}{n_{H_2O}(T_2)} = \frac{p_v^0(T_1)}{p_v^0(T_2)} = \exp \left[-\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \approx \exp \left[-\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{\Delta T}{T^2} \right) \right]$$

donde ΔH^0 es la entalpía de vaporización del agua, y $T_2 \approx T_1 \approx T$. Recordando que $\Delta H^0 = 40.63 \text{ kJ mol}^{-1}$, $R = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y que para $\Delta T = 1 \text{ K}$ en $T = 288 \text{ K}$:

$$\frac{n_{H_2O}(T_2)}{n_{H_2O}(T_1)} = e^{0.059} = 1.06$$

relación que muestra que el ascenso de un grado en la temperatura media del Planeta, de 288 K a 289 K, da lugar, debido a la presión de vapor, a que el número de moles (o moléculas o gramos de agua) en la atmósfera se incremente en un 6%; la relación entre número de moles y temperatura no es lineal sino exponencial. La cantidad de agua que existe en la atmósfera, suponiendo que el contenido medio sea de un 0,4% es de $1,05 \cdot 10^{16}$ kg, a la cual hay que sumarle un 6% más si la temperatura aumentara en un grado.

8- Estando definida la humedad relativa $H_r = P_p [H_2O(g)] / P^0[H_2O(l)]$ como la relación entre la presión que ejercen las moléculas de agua en fase gas y la presión de vapor del agua pura a dicha temperatura, se puede concluir que la humedad relativa del aire aumentará, ya que el numerador crece cómo se ha mencionado en el apartado anterior y el denominador disminuye, ya que al ascender el agua evaporada en la atmósfera la temperatura disminuye con la altura (gradiente vertical de la temperatura) y la presión de vapor del agua pura disminuye al bajar la temperatura. Si cuando la humedad relativa se hace igual al 100% aparecen las formas líquidas del agua, llámese niebla, rocío, lluvia, es fácil predecir, por tanto, que el planeta tierra se volverá cada vez más húmedo.

9- No se puede dejar de mencionar el que los cálculos termodinámicos para una masa de aire caliente que asciende, (expansión adiabática de un gas ideal en condiciones reversibles), dan como resultado un gradiente de temperatura vertical de -10 K.km^{-1} , es decir, que cada vez que ascendemos un kilómetro la temperatura descendería en 10 kelvin (si la expansión fuera realizada como se ha mencionado). Pero el gradiente vertical de temperatura medio en la atmósfera está probado que es de aprox. $-6,5 \text{ K.km}^{-1}$ nada más, valor que se puede calcular con el modelo de expansión adiabática de un gas si tenemos en cuenta que el agua gaseosa al ascender se irá enfriando y, por tanto, condensará. La condensación es un fenómeno exotérmico que desprende una gran cantidad de calor, tanto como la que absorbe en la evaporación, y que ronda los $12,5 \cdot 10^{20} \text{ kJ/año}$, siendo responsable del calentamiento de la atmósfera en la parte baja de la troposfera. Es por ello que en climas tropicales donde la humedad relativa es muy alta (comparada con otras zonas como los desiertos) las lluvias suelen ser muy habituales y de alto flujo, y se espera que aún lo sean todavía más.

10- Al existir más moléculas de agua en la atmósfera se volverá a producir otro fenómeno de retroalimentación. La molécula de agua no absorbe luz en el rango del visible pudiendo de esa manera penetrar toda la longitud de onda del visible que irradia el Sol. Pero tiene una fuerte absorción de radiación en el rango de 6.000 nm perteneciente al infrarrojo. Es curioso que el H_2O deje penetrar la luz solar pero que impida que se disipe la "luz" emitida por el Planeta Tierra como radiación de cuerpo negro. Es lo que se llama efecto invernadero. Unos cálculos realizados a través de la radiación del

espectro de emisión del Planeta Tierra en la zona del infrarrojo y la cantidad de agua existente en la atmósfera (se aumenta la actual de un 0,4% a un 0,55%) permite, en primera aproximación, constatar un aumento en el efecto invernadero del Planeta, de acuerdo con las previsiones del IPCC, Climate Change 2001.

11- El aumento de la concentración de CO_2 atmosférico no es únicamente debido a la quema de combustibles fósiles, sino que la disminución de la capacidad fotosintética de reducción del carbono inorgánico CO_2 a carbono reducido en forma de carbohidrato CH_2O , está siendo muy mermada por la tala y deforestación. Como resultado de dicha deforestación va aumentando la cantidad de CO_2 atmosférico, ya que se ha suprimido uno de sus sumideros.

12- La velocidad de deforestación se ha podido calcular por datos de Internet estimándola en unos dos campos de fútbol (San Mames 4000 m^2) por minuto, o en un año 4000 veces la extensión de la Selva de Irati (6520 Ha), la más grande de Europa (5). Con esto se puede calcular que dentro de unos 95 años habrá desaparecido la selva tropical con lo que todo el carbono acumulado pasará a la atmósfera, suponiendo un incremento del 20% en CO_2 para el 2100. No se ha tenido en cuenta el proceso inverso de forestación que podría venir alimentado por el incremento de humedad arriba mencionado. Lo que sí queda fuera del margen de duda es que la deforestación contribuye a que cada vez se elimine menos CO_2 de la atmósfera a través de la reacción de fotosíntesis $CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} C(H_2O) + O_2$.

13- La deforestación suele producir una desertización del terreno, lo que lleva aparejada su desnitrificación, en un proceso en el que los nitratos se reducen a N_2O , siendo este proceso muy lento. El denominado gas de la risa, N_2O , es 206 más efectivo en el efecto invernadero que el CO_2 .

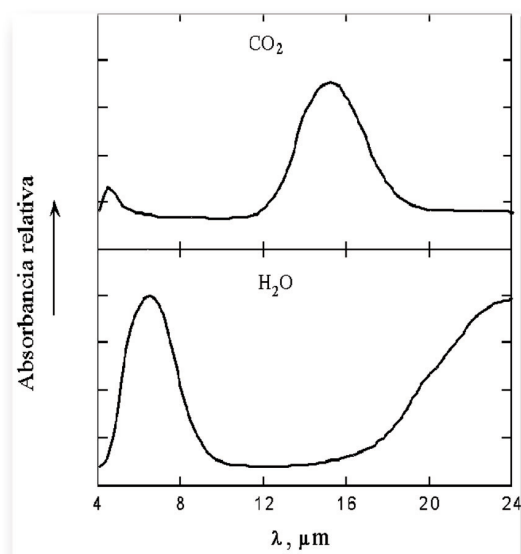


Figura 3. Espectros de absorción en IR (térmico) de CO_2 (g) y H_2O (g)

Algunos cálculos químico físicos

14- Aún a pesar de que los gases más responsables del efecto invernadero sean el CO_2 y el H_2O , con una absorción en el infrarrojo conocida, dejan entre ellos una zona o banda llamada ventana en el infrarrojo, en la cual no absorben, pero sí que lo hacen otros gases que se están acumulando en la atmósfera como son los CFCs (clorofluorocarbonados), con una velocidad de acumulación de un 4% anual y una efectividad relativa-comparada a la molécula de CO_2 - de 15.000. Por ello, si expresáramos todos los gases que tienen efecto invernadero en función de la concentración de CO_2 que ejerciera el mismo efecto, la concentración efectiva de CO_2 sería de 510 ppm en lugar de las 364 ppm actuales.

15- A las temperaturas de llama alcanzadas en los procesos de combustión de los combustibles fósiles, del orden de 2000 K, la constante del equilibrio $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ adquiere valores apreciables, de forma que la concentración de equilibrio del NO a esas altas temperaturas es 10^{15} veces superior a la obtenida a temperatura ambiente, como puede deducirse de cálculos realizados con la energía Gibbs del proceso. El NO producido a altas temperaturas no se descompone en N_2 y O_2 al descender la temperatura, pues la velocidad de descomposición es muy lenta al tener una elevada energía de activación, oxidándose poco a poco a NO_2 . La cinética de oxidación del NO hasta NO_2 tiene un mecanismo de reacción complejo y de explicación no sencilla, que se omite en este artículo. De cualquier manera sí que se puede apuntar que la concentración atmosférica habitual del NO es de 10^{-4} ppm, un millón de veces superior a la que "autoriza" el equilibrio de la reacción del nitrógeno con el oxígeno.

16- El NO_2 , de color rojo pardizo, es de los pocos gases atmosféricos que absorbe luz visible, en la zona de 430nm, llegando a un estado excitado, al que se abre la posibilidad de un proceso de fotólisis con formación de NO y O atómico, con altos rendimientos cuánticos, o un proceso de transferencia de energía al O_2 molecular, excitándolo a su estado singlete, con bajos rendimientos cuánticos. La absorción de luz visible por parte del NO_2 , y su excitación, está considerada como la etapa fundamental para poder explicar la formación del smog fotoquímico y la presencia de ozono troposférico en altas concentraciones.

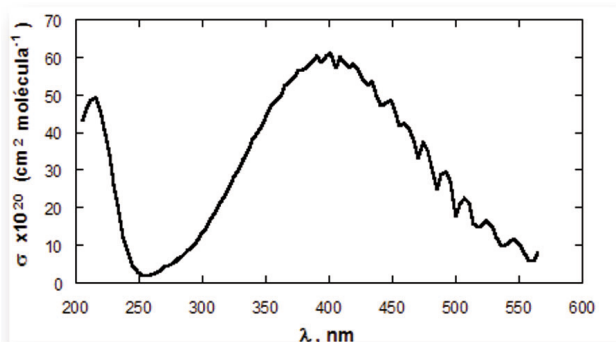


Figura 4. Espectro de absorción del NO_2

17- La figura 5 muestra la variación a lo largo del día de las concentraciones de varios contaminantes en la atmósfera de una gran urbe. En las primeras horas de la mañana, en las que el tráfico rodado es más intenso, se desprenden a la atmósfera una elevada cantidad de gases procedentes de la combustión a altas temperaturas que salen de los tubos de escape. Se puede ver cómo los tubos de escape suministran a la atmósfera, aparte de CO_2 y H_2O , una emisión de NO y de hidrocarburos que denominamos HEM (hidrocarburos excepto metano). La disminución de la concentración matinal del NO se asocia con el posterior máximo que alcanza la concentración de NO_2 , siendo este gas, junto con los HEM no quemados y las horas del mediodía cuando la radiación solar es máxima, los que hacen que la concentración del ozono troposférico alcance su máximo disminuyendo, a su vez, la concentración de NO_2 y la de los HEM. Este es el proceso que puede dar lugar al smog fotoquímico en las grandes urbes en días en que las condiciones climáticas ayuden a ello (de primavera a otoño).

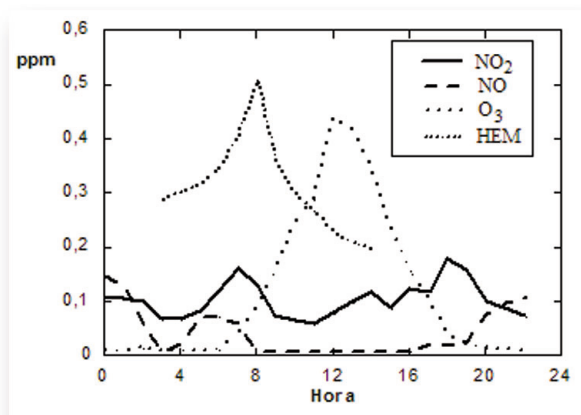


Figura 5. Variación a lo largo del día de las concentraciones de varios contaminantes en una atmósfera urbana contaminada.

Teniendo en cuenta lo hasta ahora expuesto y razonado se puede concluir que el calentamiento global del planeta tierra es un fenómeno que se retroalimenta, debido:

- 1- al aumento de CO_2 atmosférico (quema de combustibles fósiles y deforestación),
- 2- al aumento de la cantidad de H_2O en la atmósfera,
- 3- al aumento de la concentración de gases con efecto invernadero en la denominada ventana infrarroja.

Finalmente, estas ideas que se han ido plasmando a lo largo del artículo, y algunas otras que no se han desarrollado, forman parte del cuerpo de enseñanza que los autores suelen realizar en clase con los alumnos y alumnas de la asignatura de química física. A menudo se nos dice que la química física parece una ciencia demasiado abstracta y difícil de engarzar con situaciones cotidianas. El proceso de convergencia europea en el marco de la enseñanza superior, conocido como proceso de Bolonia, pone de manifiesto que los programas y contenidos de muchas asignaturas se van a tener que ir modificando y adaptándolos a los nuevos

tiempos. En este sentido no podemos dejar sin mencionar el documento aprobado por el comité ejecutivo del grupo de Calidad Ambiental y Desarrollo Sostenible de la CRUE (Conferencia de Rectores de las Universidades Españolas) cuando dicen: Es la misma sociedad la que exige a la universidad que se renueve constantemente y se adapte al ritmo de los tiempos, siendo indispensable el compromiso institucional de las universidades en forma de una revisión de la universidad que se adapte a la situación actual en la que la Sostenibilidad y el Medio Ambiente son uno de los valores de la sociedad.

Los autores esperamos que este artículo sea una primera aproximación a estos tiempos que se nos vienen de cambios, y que nuestros cálculos y argumentos puedan servir de punto de partida a profesores y alumnos en su búsqueda de respuestas químico físicas a cuestiones cotidianas engarzándolas con la Sostenibilidad y Medio Ambiente.

Agradecimiento

Uno de los Autores, F.Mijangos, quiere agradecer al profesor Juan E. Figueruelo su tarea de recopilación y tratamiento de datos teóricos y experimentales, en su quehacer de engarzar la Química Física con el Medio

Ambiente, recopilación que permite a los químico-físicos una comprensión científica y racional de los problemas derivados con el Medio Ambiente.

Bibliografía:

- 1.- IPCC, 2001: Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T., Y.Ding, D.J.Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, 881pp. www.ipcc.ch
- 2.- T.G. Spiro and W.M. Stigliani: Chemistry of the Environment. Ed: Prentice Hall, New Jersey, 1996; Química Medioambiental. Ed: Pearson, Prentice Hall 2ª Ed., 2004.
- 3.- J. A. Figueruelo y M. M. Dávila: Química Física del Medio Ambiente. Ed: Benemérita Universidad de Puebla, Reverté Ediciones, S.A. de C.V., 2001; Química Física del Ambiente y de los procesos medioambientales. Editorial Reverté, Barcelona, 2004
- 4.- A. Eraso, www.upm.es
- 5.- U. Bilbao, J.Etxeandia: Negutegi-efektua, efektu kimiko fisikoa. Enviado a Elhuyar. Comunicación oral.