

Fonament de l'efecte hivernacle: una breu introducció a l'espectre infraroig de les molècules senzilles

Jaume Ramon Granell

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, jaume.granell@qi.ub.es

En aquest article es discuteix per quin motiu algunes molècules senzilles com el CO_2 absorbeixen radiació infraroja. A més, es comenta que hi ha altres gasos a l'atmosfera que absorbeixen el mateix tipus de radiació i que, en conseqüència, poden contribuir també a l'efecte hivernacle. Finalment, s'explica el motiu pel qual els dos gasos majoritaris a l'atmosfera de la Terra, el N_2 i l' O_2 , no produeixen aquest efecte.

The basis of the absorption of infrared radiation by simple molecules such as CO_2 is explained. The contribution of other molecules, present in the earth's atmosphere, to the greenhouse effect is also discussed. Finally, the fact that the main atmospheric gases, N_2 and O_2 , are unable to absorb infrared radiation is also explained.

L'efecte hivernacle ha esdevingut aquests últims temps un tema d'interès general degut a la possibilitat que sigui el responsable d'un augment significatiu de la temperatura de la Terra, amb les preocupants conseqüències que es derivarien d'aquest fet. Tot i les grans dificultats que té l'estudi d'un tema tan complex com és l'evolució de la temperatura de la Terra, la majoria dels experts consideren que s'ha produït un escalfament del planeta de l'ordre de $0,5\text{ }^\circ\text{C}$ en els últims cent anys, i el relacionen amb l'augment de les emissions de CO_2 , degut a l'efecte hivernacle que presenta aquest gas. La utilització massiva de processos de combustió d'hidrocarburs per obtenir energia és un dels motius més importants pels quals l'activitat humana pot modificar la distribució dels gasos constituents de l'atmosfera de la Terra, ja que aquestes reaccions donen lloc a la formació de CO_2 i H_2O .

La radiació visible que emet el Sol penetra a l'atmosfera de la Terra i, atès que els gasos que la formen són incolors, arriba fins la superfície del planeta, és absorbida per aquesta i a continuació és reemesa en forma de radiació infraroja (IR). La presència a l'atmosfera de substàncies com el CO_2 , que absorbeixen aquest tipus de radiació electromagnètica, evita parcialment l'emissió d'aquesta radiació a l'espai i té com a conseqüència l'augment de la temperatura de la Terra. Recordem que la longitud d'ona de la radiació que emet un cos depèn de la seva temperatura. El Sol, amb una temperatura a la fotosfera de $6.000\text{ }^\circ\text{C}$, emet majorment radiació visible entre 400 i 700 nanòmetres (25.000 i 14.300 cm^{-1}), amb un màxim a 483 nm . En contrast, la superfície de la Terra, que està a una temperatura molt inferior, emet majorment radiació IR entre 5.000 i 25.000 nm (2.000 i 400 cm^{-1}). L'efecte hivernacle no és necessàriament negatiu, ja que, amb l'actual composició de l'atmosfera, contribueix a fer la Terra habitable. Es calcula que, en absència d'aquest efecte, la temperatura mitjana a la superfície del nostre planeta seria de

$-18\text{ }^\circ\text{C}$ (inferior en 33 graus a la temperatura mitjana actual).

El planeta Venus, tot i estar envoltat per una densa capa de núvols d'àcid sulfúric que reflecteixen un 76% de la radiació incident, té una temperatura d'uns $450\text{ }^\circ\text{C}$. Aquest valor és del mateix ordre que la temperatura màxima de Mercuri, que és el planeta més proper al Sol. L'elevada temperatura de Venus s'explica pel fet que la seva atmosfera està formada en un $96,5\%$ per CO_2 i que, per tant, té un efecte hivernacle molt important, i a més hi ha molècules com l' SO_2 , el CO i l' HCl que tanquen altres finestres de radiació IR de la seva atmosfera.

Espectroscòpia IR

Per explicar l'absorció de radiació IR hem de parlar dels moviments de vibració que experimenten els àtoms a les molècules. El moviment d'una partícula en un espai de tres dimensions es pot descriure per tres coordenades: x , y i z , i es diu que aquesta partícula té tres graus de llibertat. En aquest cas, cada grau de llibertat representa la translació de la partícula a l'espai en cadascuna de les tres possibles direccions. De forma anàloga, una molècula diatòmica, formada per dues partícules, té sis graus de llibertat. Tres d'aquests graus de llibertat són les translacions de la molècula segons els tres eixos: dos corresponen a les dues rotacions possibles i el tercer grau de llibertat és el moviment de vibració (figura 1).

Com un model senzill per descriure la vibració d'una molècula diatòmica ens podem imaginar que l'enllaç entre els dos nuclis es comporta com una molla. Si s'aplica l'aproximació de l'oscil·lador harmònic i es porta a terme el tractament adequat de mecànica quàntica, es troba que únicament existeixen uns nivells d'energia vibracional discrets (figura 2) amb uns valors d'energia E_v , que depenen de la constant de força k (que ens indica la força de l'enllaç entre els àtoms que vibren), de la massa reduïda d'a-

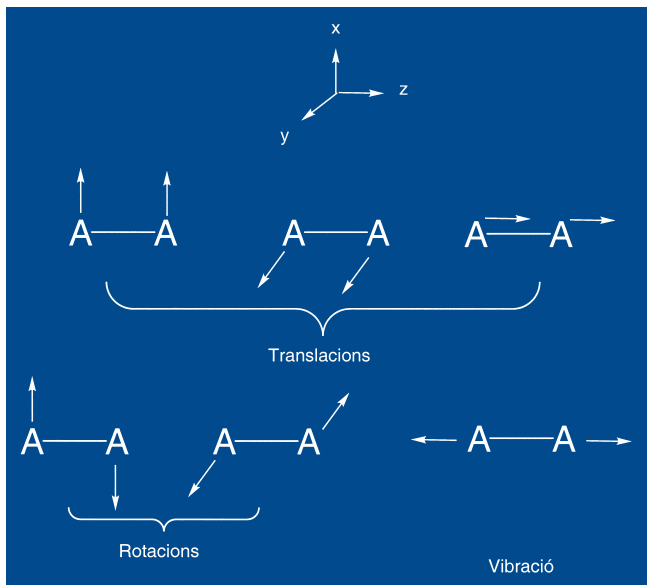


FIGURA 1. Graus de llibertat d'una molècula diatòmica.

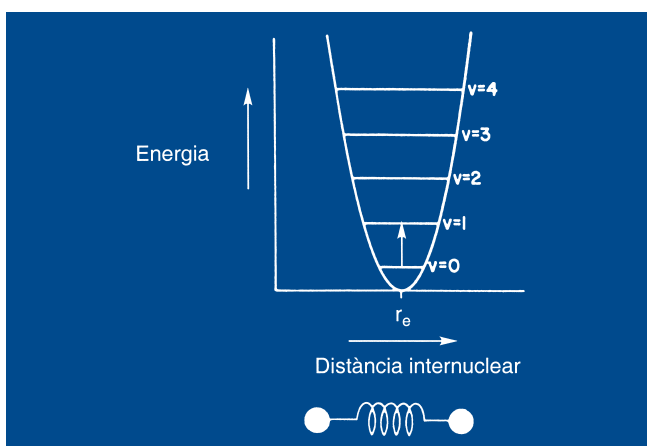


FIGURA 2. Energia dels nivells vibracionals segons el model de l'oscil·lador harmònic.

quests àtoms μ i del nombre quàntic vibracional v que pot ésser zero o un nombre enter positiu. Els valors corresponents de l'energia dels nivells vibracionals es calculen segons la fórmula:

$$E_v = (v + 1/2) \frac{h}{2\pi} (k/\mu)^{1/2}$$

D'acord amb aquesta fórmula, la molècula té una energia diferent de zero en el nivell vibracional més baix possible ($v = 0$). A més, una molècula pot modificar el seu nivell vibracional si absorbeix energia de la freqüència adequada i passa al nivell vibracional $v = 1$. Aquesta transició és la responsable de l'absorció de radiació IR per la molècula. L'absorció modifica també els nivells rotacionals de les molècules i, per aquest

motiu, el senyal que correspon a cada vibració en l'espectre IR és relativament ample.

Les molècules poliatòmiques experimenten uns moviments vibracionals molt més complicats, però, com una aproximació vàlida, es pot considerar que aquests moviments es poden resoldre com la superposició d'un nombre limitat de moviments fonamentals anomenats modes normals de vibració. Concretament, una molècula poliatòmica, formada per n àtoms i que presenti una geometria lineal com el CO_2 , té $3n - 5$ modes normals de vibració i una molècula poliatòmica no lineal, com el vapor d'aigua, té $3n - 6$ modes normals de vibració. A la figura 3 es presenten els modes normals de vibració del vapor d'aigua i del CO_2 i també s'indiquen els nombres d'ona en què es produeix l'absorció de radiació IR per cadascun.

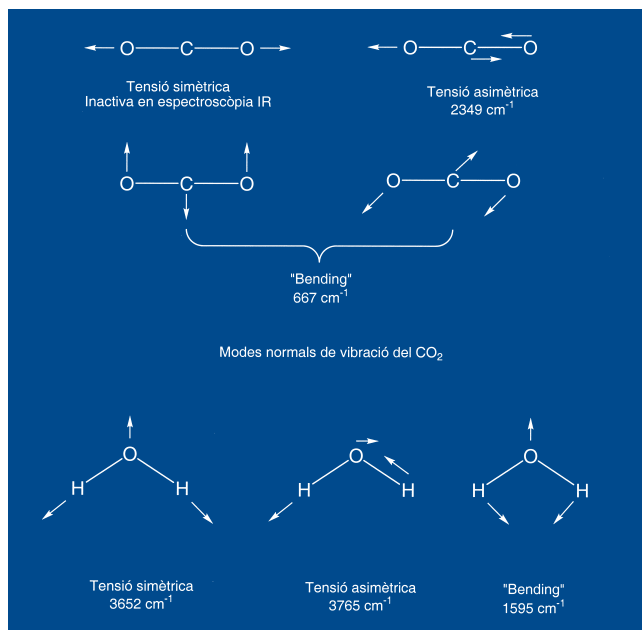


FIGURA 3. Modes normals de vibració del vapor d'aigua.

Actualment, l'atmosfera de la Terra està formada per nitrogen (78 % en volum), oxigen (21 %), argó (0,93 %) i altres gasos en proporcions menors com el CO_2 (0,03 %) i el neó (0,0018%). A més d'aquests components, l'atmosfera conté quantitats relativament importants de vapor d'aigua en proporcions variables (com a terme mitjà pot considerar-se que representa el 0,4 %). A la figura 4 es presenta l'espectre IR d'una mostra d'aire.

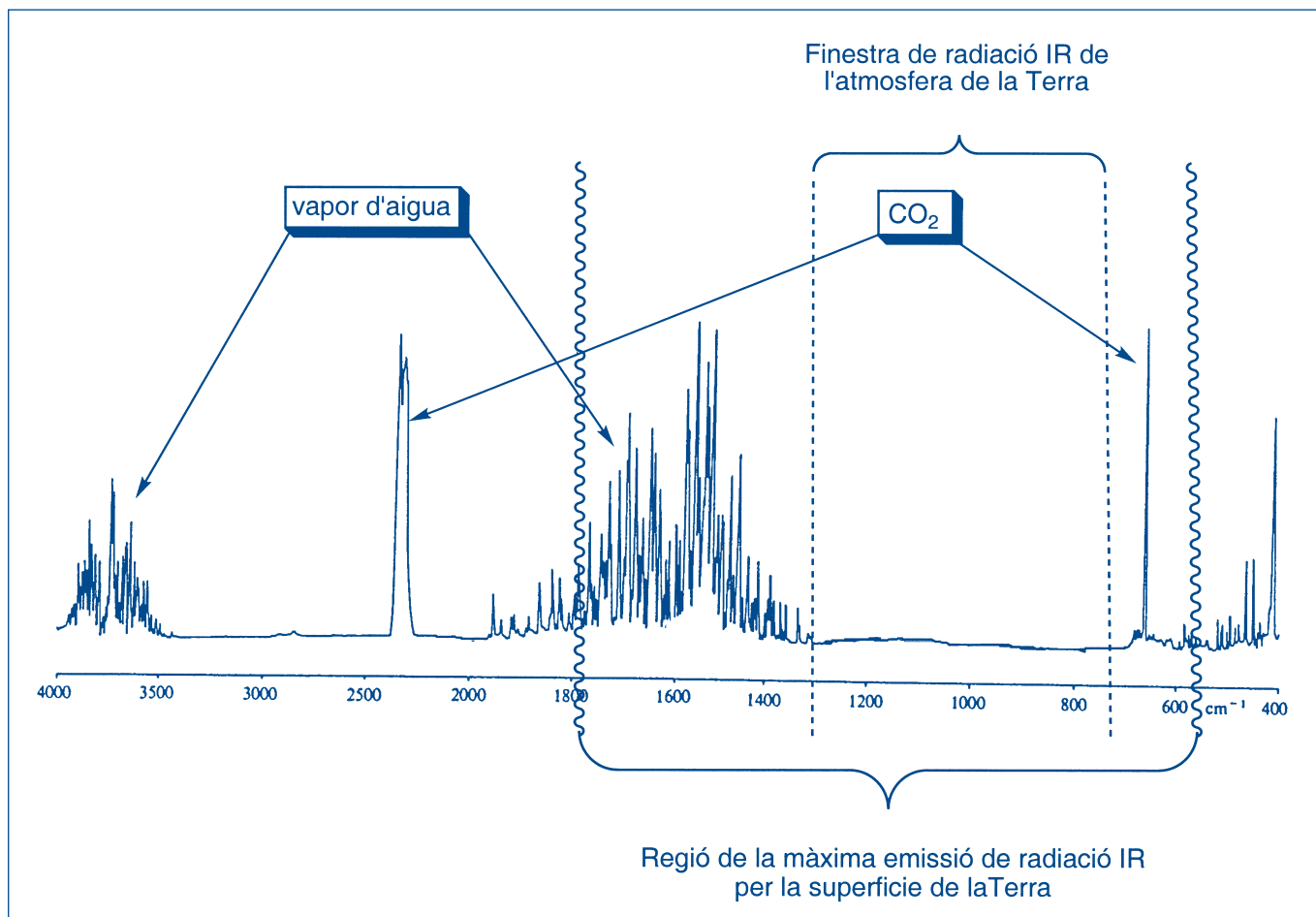


FIGURA 4. Espectre IR d'una mostra d'aire.

D'aquest espectre es pot destacar que s'observen els senyals corresponents a alguns dels modes normals del CO₂ i del vapor d'aigua, però en canvi no es veuen altres senyals que podrien correspondre als moviments de vibració dels components principals de l'aire: el N₂ i l'O₂. El fet que no s'observin els moviments de vibració de les molècules diatòmiques homonuclears està relacionat amb la regla de selecció de les transicions IR. Aquesta regla indica que una transició vibracional serà permesa si el moment dipolar de la molècula canvia durant la vibració. Recordem que l'enllaç entre dos àtoms de diferent electronegativitat presenta una asimetria en la distribució de les càrregues, ja que es concentra una certa càrrega negativa (q) en l'àtom més electronegatiu i una càrrega del mateix valor (q), però de signe contrari, en l'àtom més electropositiu. Aquesta distribució electrònica genera un dipol elèctric que porta associat un vector moment dipolar. El mòdul d'aquest vector és igual al producte de la càrrega (q) per la distància entre els àtoms (r) i la línia que uneix els dos àtoms

en defineix la direcció. El moment dipolar d'una molècula que tingui més d'un enllaç és la suma vectorial dels vectors moment dipolar dels seus enllaços.

Si observem la vibració d'una molècula diatòmica homonuclear podem veure que aquest moviment, tot i que modifica la distància entre els àtoms, no altera el moment dipolar de la molècula, ja que l'enllaç no és polar i, per tant, no hi ha asimetria en la distribució de la càrrega ($q = 0$). El mode normal de vibració de tensió simètric d'una molècula triatòmica lineal com el CO₂ tampoc no modifica el moment dipolar de la molècula. En aquest cas, tot i que l'enllaç és polar i que el moviment de vibració modifica la distància entre els àtoms, la suma vectorial dels vectors moment dipolar dels dos enllaços és igualment zero. En resum, el moment dipolar d'aquestes dues molècules es manté igual a zero durant les vibracions que hem considerat i per aquest motiu les transicions corresponents no es poden observar en l'espectre IR. En contrast, el

moviment de vibració d'una molècula diatòmica heteronuclear com el CO o els altres modes normals de les molècules de CO₂ i vapor d'aigua que es representen a la figura 3 modifiquen el moment dipolar de la molècula i per aquest motiu poden donar lloc a l'absorció de radiació IR.

Comentaris finals

Hi ha una relació entre els moviments vibracionals de les molècules i la seva possible contribució a l'efecte hivernacle i, en aquest sentit, qualsevol molècula que presenti bandes en l'espectre IR pot contribuir a aquest efecte. Per aquest motiu, el CO₂ no és l'única substància present a l'atmosfera de la Terra que absorbeix radiació IR, sinó que el vapor d'aigua, força abundant a l'atmosfera del nostre planeta, absorbeix també aquest tipus de radiació. A més, l'aigua absorbeix a diferents nombres d'ona que el CO₂ (figura 4) i tanca altres finestres de radiació IR de l'atmosfera de la Terra. S'ha vist també que els components majoritaris de l'atmosfera, el N₂ i l'O₂, no contribueixen a l'efecte hivernacle a causa de les regles de selecció de les transicions vibracionals.

Finalment, es pot comentar -sense que això vulgui dir que no ens hem de preocupar per l'augment de la quantitat de CO₂ a l'atmosfera- que la possible emissió d'altres gasos que tanquin la finestra que existeix entre 1.300 i 800 cm⁻¹ (com els clorofluorometans, que a més contribueixen a la destrucció de la capa d'ozó) pot tenir un impacte més gran en l'efecte hivernacle que les emissions de CO₂.

Bibliografia

a) Espectroscòpia IR

EBSWORTH, E. A. V.; RANKIN, D. W. H.; CRADOCK, S. *Structural Methods in Inorganic Chemistry*. Palo Alto: Blackwell Scientific Publications, 1987.
HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. *Symmetry and Spectroscopy*. Nova York: Dover Science Books, 1989.
ORCHIN, M.; JAFFE, H. H. *Simetría, orbitales y espectros*. Barcelona: Ediciones Bellaterra, 1971.

b) Química del medi ambient

DOMÉNECH, X. *Química atmosférica. Origen y efectos de la contaminación*. Madrid: Miraguano, 1995.
SPIRO, T. G.; STIGLIANINI, W. M. *Chemistry of the Environment*. New Jersey: Prentice-Hall, 1996.
MANAHAM, S. E. *Environmental Chemistry*. Boca Ratón: Sixth Edition, Lewis, 1994.

Agraïments

Agraïixo als doctors Santiago Álvarez, Mercè Rocamora i Joaquim Sales els seus valuosos suggeriments fets durant la redacció d'aquest treball.

Autor

Jaume Ramon Granell és doctor en química (1982) per la Universitat de Barcelona i professor titular de química inorgànica a la mateixa universitat des del 1985. Va realitzar una estada postdoctoral a la Universitat d'Oxford. Els seus temes d'interès en la recerca són l'activació d'enllaços C-H per compostos de metalls de transició, la síntesi de compostos organometàl·lics òpticament actius i l'aplicació d'aquests compostos com a agents de resolució de bases de Lewis quirals.