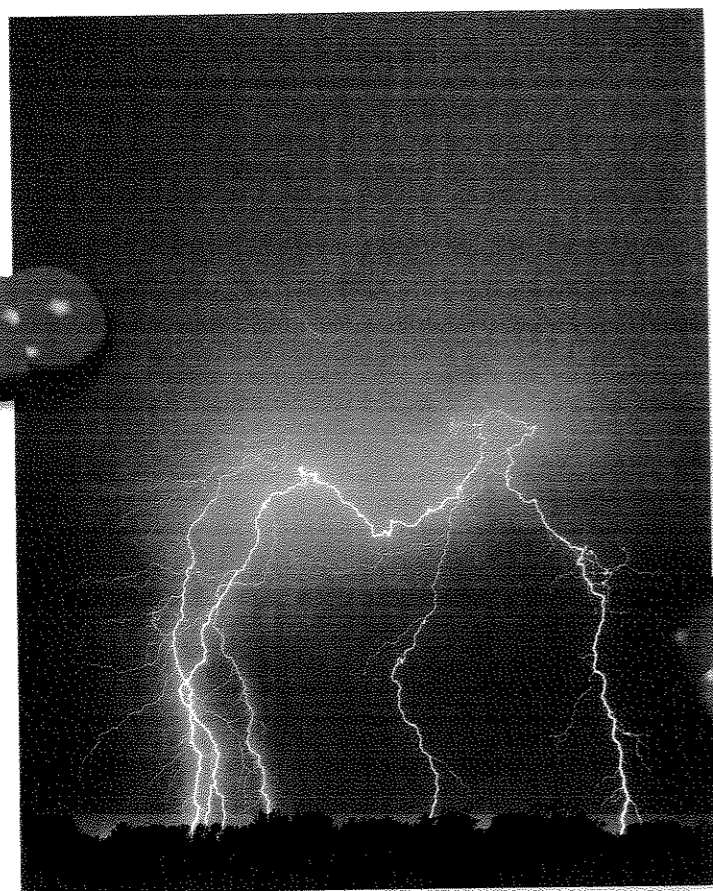


Los relámpagos ocasionan que el nitrógeno y el oxígeno atmosféricos formen óxido nítrico, el cual finalmente se convierte en nitratos. Los modelos muestran moléculas de nitrógeno, oxígeno y óxido nítrico.



Química en la atmósfera

- 17.1 La atmósfera terrestre
- 17.2 Los fenómenos en las capas externas de la atmósfera
- 17.3 Disminución del ozono en la estratosfera
- 17.4 Los volcanes
- 17.5 El efecto invernadero
- 17.6 La lluvia ácida
- 17.7 El smog fotoquímico
- 17.8 Contaminación doméstica

AVANCE DEL CAPÍTULO

- Se comenzará con el examen de las regiones y la composición de la atmósfera terrestre (17.1)
- Luego se analizará el fenómeno natural de la aurora boreal, y un fenómeno originado por el hombre: el brillo de los transbordadores espaciales en las capas exteriores de la atmósfera. (17.2)
- Después, se estudiará la destrucción de la capa de ozono en la estratosfera, sus efectos nocivos y las formas de disminuir su progreso. (17.3)
- Se estudiarán los eventos en la troposfera, en los que se examinarán las erupciones volcánicas. (17.4)
- Se estudiarán la causa y el efecto de los gases de invernadero y las formas de restringir la emisión de dióxido de carbono y otros gases perniciosos. (17.5)
- Se comprenderá que la lluvia ácida es ocasionada en gran parte por las actividades humanas, como la quema de combustibles fósiles y el calcinado de sulfuros metálicos. Se analizarán formas de minimizar la producción de dióxido de azufre y de óxidos de nitrógeno. (17.6)
- Otro tipo de contaminación producida por el hombre es la formación de smog, el cual es resultado del uso excesivo que se le da a los automóviles. Se examinarán los mecanismos de la formación de smog y las formas de reducir la contaminación. (17.7)
- El capítulo termina con un análisis de los contaminantes domésticos, como el radón, el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y el formaldehído. (17.8)

Hasta aquí se han estudiado las definiciones básicas de la química y se han examinado las propiedades de gases, líquidos, sólidos y disoluciones. Lo mismo se ha hecho con los enlaces químicos y las fuerzas intermoleculares, y se ha visto cómo la cinética química y los conceptos de equilibrio químico ayudan a entender la naturaleza de las reacciones químicas. En esta etapa es conveniente aplicar estos conocimientos al estudio de un sistema muy importante: la atmósfera. Aunque la composición de la atmósfera de la Tierra es bastante simple, su química es muy compleja y no se ha entendido por completo. Los procesos químicos que se llevan a cabo en nuestra atmósfera son inducidos por la radiación solar, pero están ligados de muchas maneras a los fenómenos naturales y a las actividades humanas en la superficie del planeta.

En este capítulo se analizará la estructura y composición de la atmósfera y algunos de los procesos químicos que ahí tienen lugar. También se hará un repaso de las principales fuentes de contaminación del aire y de las perspectivas para controlarla.

TABLA 17.1

Composición del aire seco a nivel del mar

Gas	Composición (% en volumen)
N ₂	78.03
O ₂	20.99
Ar	0.94
CO ₂	0.033
Ne	0.0015
He	0.000524
Kr	0.00014
Xe	0.000006

17.1 La atmósfera terrestre

La Tierra es única entre los planetas de nuestro sistema solar porque tiene una atmósfera químicamente activa y rica en oxígeno. La atmósfera de Marte, por ejemplo, es mucho más delgada y está constituida por casi 90% de dióxido de carbono. Por otro lado, Júpiter no tiene una superficie sólida: está formada por 90% de hidrógeno, 9% de helio y 1% de otras sustancias.

Se cree que hace tres o cuatro mil millones de años, la atmósfera terrestre estaba formada sobre todo de amoníaco, metano y agua, con poco o nada de oxígeno libre. Es probable que la radiación ultravioleta (UV) del Sol haya penetrado la atmósfera, con lo cual se volvió estéril la superficie de la Tierra. Sin embargo, tal vez la misma radiación UV haya desencadenado las reacciones químicas (quizá debajo de la superficie) que con el tiempo permitieron la vida en la Tierra. Los organismos primitivos utilizaron energía solar para degradar el dióxido de carbono (generado por la actividad volcánica) y obtener el carbono que incorporaron a sus células. El oxígeno es el principal producto secundario de este proceso que se conoce como *fotosíntesis*. La *fotodescomposición* del vapor de agua por la luz UV es otra fuente importante de oxígeno. Con el tiempo, desapareció gran parte de los gases más reactivos como amoníaco y metano, y ahora nuestra atmósfera está formada principalmente de oxígeno y nitrógeno gaseosos. Las concentraciones atmosféricas de estos gases, uno de los cuales es reactivo (oxígeno) y el otro inerte (nitrógeno), están determinadas en gran medida por los procesos biológicos.

La tabla 17.1 muestra la composición del aire seco a nivel del mar. La masa total de la atmósfera es alrededor de 5.3×10^{18} kg. En esta tabla no se incluye el agua porque su concentración en el aire varía de manera drástica de un lugar a otro.

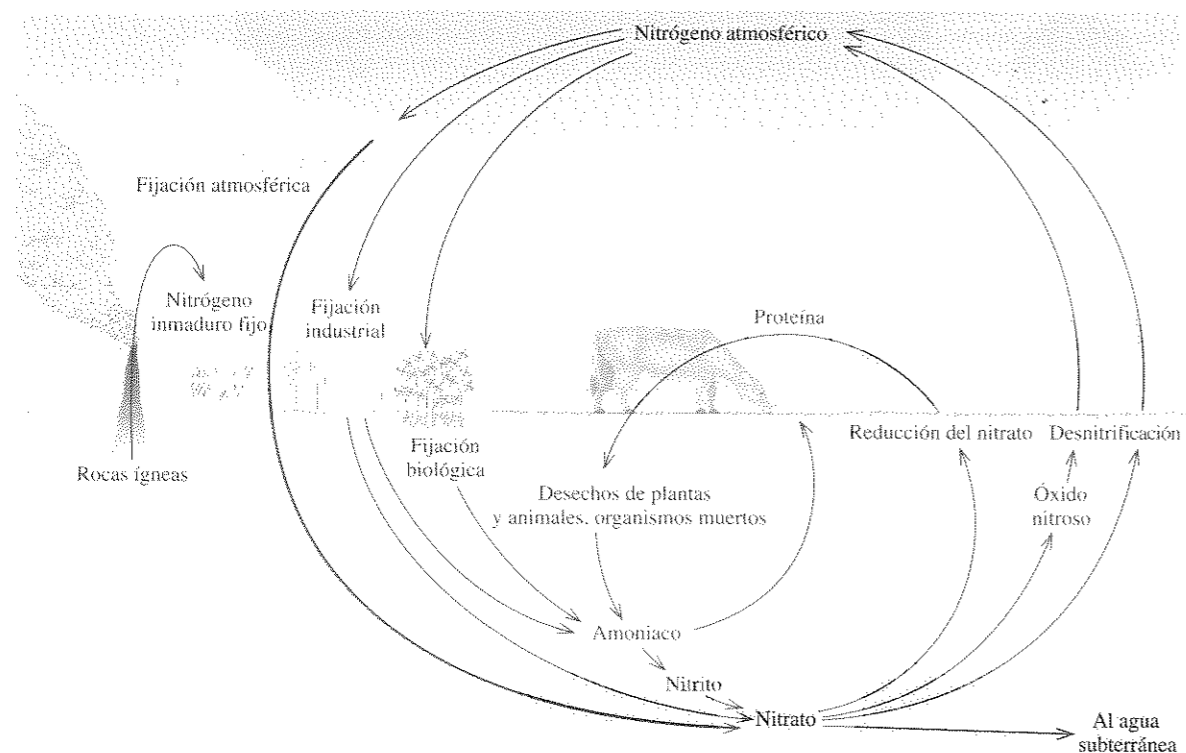
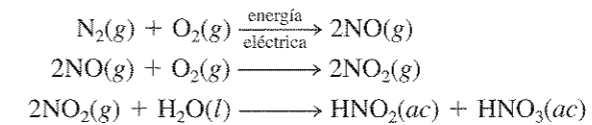


Figura 17.1 El ciclo del nitrógeno. A pesar de que el abastecimiento de nitrógeno en la atmósfera es virtualmente inagotable, se debe combinar con hidrógeno u oxígeno antes de que las plantas más desarrolladas lo puedan asimilar, las cuales a su vez serán consumidas por animales. El nitrógeno inmaduro es el nitrógeno que no ha participado anteriormente en el ciclo del nitrógeno.

En la figura 17.1 se representan los principales procesos que conforman el ciclo natural del nitrógeno. El nitrógeno molecular, con su triple enlace, es muy estable. Sin embargo, durante la *fijación de nitrógeno* biológica e industrial, es decir, la *transformación del nitrógeno molecular en compuestos nitrogenados*, el nitrógeno atmosférico gaseoso se convierte en nitratos y otros compuestos que las algas y las plantas son capaces de asimilar. Otro mecanismo importante para la producción de nitratos a partir del gas nitrógeno es el que se produce por los relámpagos. Las etapas son:



Por esta vía se producen alrededor de 30 millones de toneladas de HNO₃ al año. El ácido nítrico se convierte en sales de nitrato en el suelo, nutrientes que son tomados por las plantas, con las que se alimentan los animales para sintetizar proteínas y otras biomoléculas esenciales. La desnitrificación es un proceso que revierte la fijación de nitrógeno, con lo que se completa el ciclo. Por ejemplo, ciertos organismos anaerobios descomponen los desechos animales, así como plantas y animales muertos, para producir nitrógeno molecular libre a partir de nitratos.

El ciclo del oxígeno es más complicado por el hecho de que adopta muchas formas químicas distintas. Los principales procesos del ciclo global del oxígeno se presentan en la figura 17.2. El oxígeno atmosférico se elimina a través de la respiración y durante varios procesos industriales (en especial durante la combustión), en los que se produce dióxido de carbono. La fotosíntesis es el mecanismo fundamental de regeneración de oxígeno molecular a partir de dióxido de carbono y agua.

Los científicos dividen a la atmósfera en varias capas de acuerdo con su composición y variación de temperatura (figura 17.3). Hasta donde se manifiestan los fenómenos visibles, la región más activa es la *troposfera*, la *capa de la atmósfera que contiene alrededor*

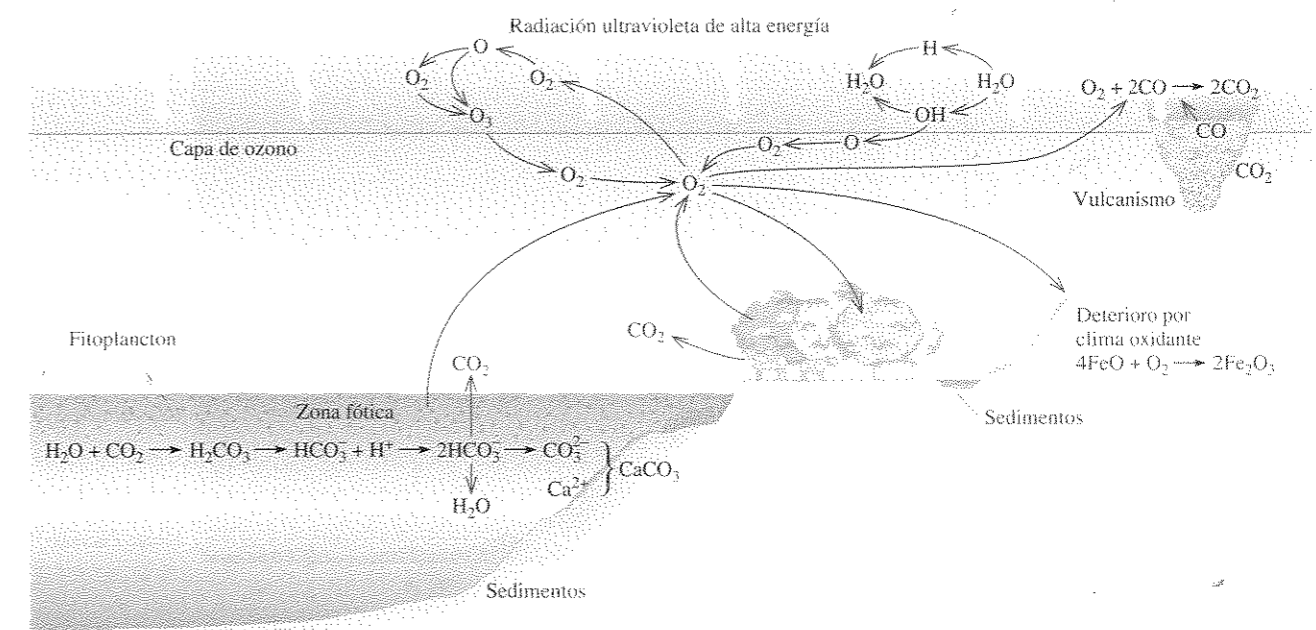
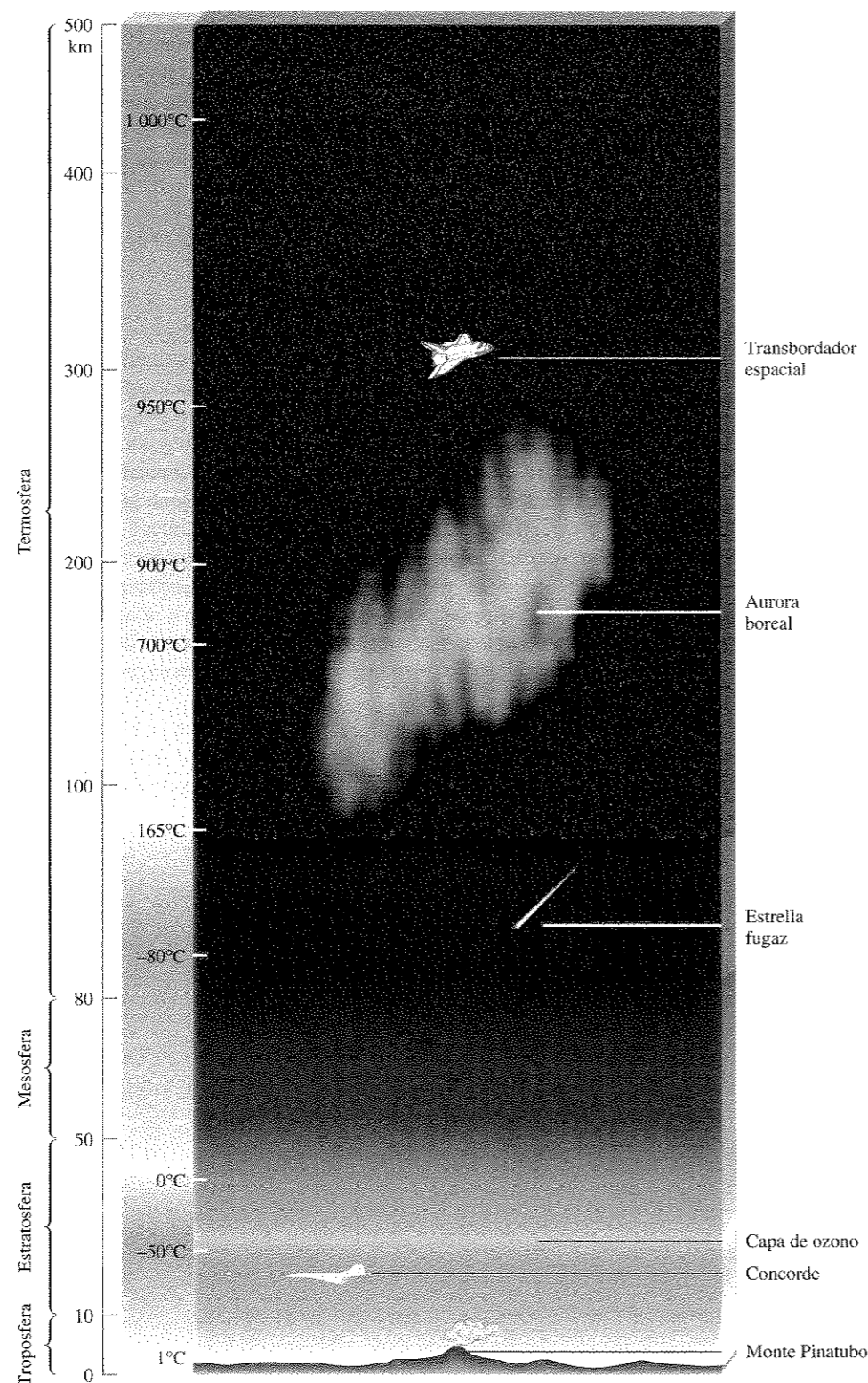


Figura 17.2 El ciclo del oxígeno. Como el oxígeno se presenta en tantas formas y combinaciones químicas, principalmente como oxígeno molecular, en el agua, y en los compuestos orgánicos e inorgánicos, su ciclo es complicado.

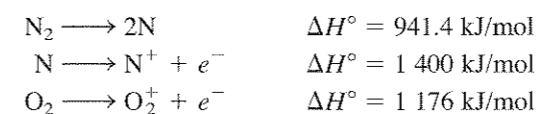
Figura 17.3 Regiones de la atmósfera terrestre. Observe la variación de la temperatura con la altitud. La mayor parte de los fenómenos mostrados aquí se analizan en el capítulo.



de 80% de la masa total del aire y casi todo el vapor de agua de la atmósfera. La troposfera es la capa más delgada de la atmósfera (10 km), pero ahí se llevan a cabo todos los fenómenos que influyen en el clima, como la lluvia, las tormentas de rayos o los huracanes. En esta región, la temperatura disminuye casi linealmente con el incremento en la altitud.

Sobre la troposfera se encuentra la **estratosfera**, compuesta de nitrógeno, oxígeno y ozono. En esta región, la temperatura del aire *aumenta* con la altitud. Este efecto de calentamiento se debe a las reacciones exotérmicas provocadas por la radiación UV del Sol (que se estudiarán en la sección 17.3). El ozono (O_3) es uno de los productos de esta secuencia de reacciones, que, como se verá más adelante, sirve para prevenir que los nocivos rayos UV lleguen a la superficie de la Tierra.

En la **mesosfera**, que está *encima de la estratosfera*, la concentración de ozono y otros gases es baja y la temperatura disminuye a medida que aumenta la altitud. La **termosfera** o **ionosfera** es la *capa más externa de la atmósfera*. El aumento de temperatura en esta región se debe al bombardeo de nitrógeno y oxígeno moleculares y de especies atómicas por partículas energéticas, como los electrones y protones, provenientes del Sol. Las reacciones características son



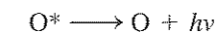
En sentido inverso, estos procesos liberan a su vez una cantidad equivalente de energía principalmente en forma de calor. Las partículas ionizadas son las responsables de que las ondas de radio se reflejen y regresen a la Tierra.

17.2 Los fenómenos en las capas externas de la atmósfera

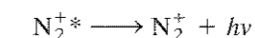
En esta sección se estudiarán dos fenómenos deslumbrantes que suceden en las regiones externas de la atmósfera. Uno de ellos es natural y el otro es un raro fenómeno provocado por los viajes espaciales.

Aurora boreal y aurora austral

En la superficie del Sol se producen violentas erupciones, conocidas como *estallidos solares*, que expulsan infinidad de electrones y protones al espacio, donde interrumpen la transmisión de la radio y nos regalan una espectacular luz celestial conocida como *aurora* (figura 17.4). Cuando estos electrones y protones chocan con las moléculas y los átomos de la atmósfera externa de la Tierra, excitan a sus electrones y los ionizan. Los iones y las moléculas excitadas regresan al estado basal emitiendo luz. Por ejemplo, un átomo de oxígeno excitado emite fotones de longitudes de onda de 558 nm (verde) y de 630 a 636 nm (roja):



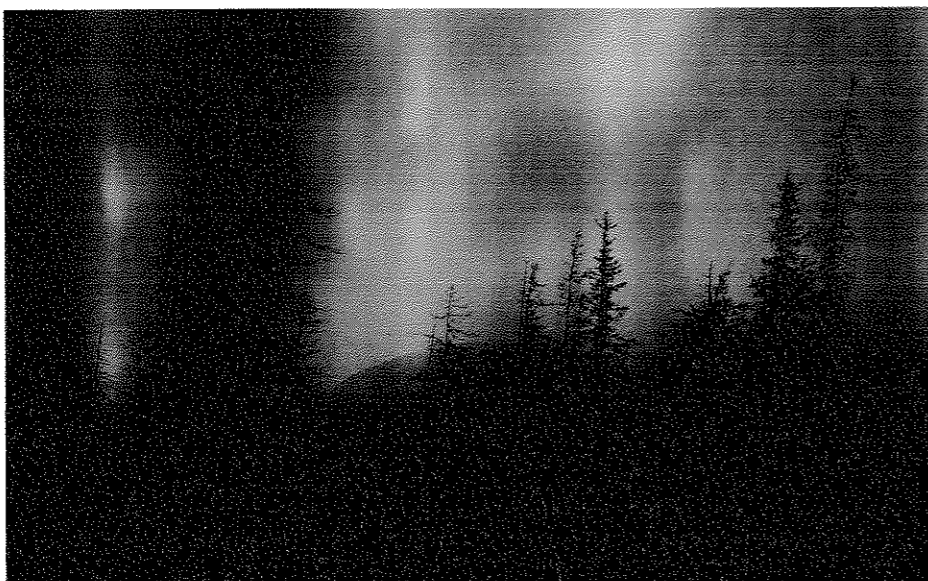
donde el asterisco expresa una especie excitada en sus electrones y $h\nu$ es el fotón emitido (vea la sección 7.2). Del mismo modo, los colores azul y violeta que a menudo se observan en la aurora se deben a la transición del nitrógeno molecular ionizado:



Las longitudes de onda de esta transición están entre 391 y 470 nm.

Los torrentes de protones y electrones que llegan del Sol se orientan con el campo magnético de la Tierra, de modo que la mayor parte del espectáculo boreal se presenta en unas zonas con forma de rosca de unos 2 000 km de diámetro centradas en los polos Norte y Sur.

Figura 17.4 La aurora boreal se conoce comúnmente como luces del norte.



El espectáculo se denomina *aurora boreal* en el hemisferio norte y *aurora austral* en el hemisferio sur. En ocasiones son tantas las partículas solares que también es posible observar las auroras desde otras regiones del planeta.

Ejemplo 17.1

La entalpía de enlace del O_2 es de 498.7 kJ/mol. Calcule la longitud de onda máxima (nm) de un fotón que puede disociar una molécula de O_2 .

Estrategia Se desea calcular la longitud de onda de un protón que romperá un enlace $O=O$. Por lo tanto, se necesita la cantidad de energía en un enlace. La entalpía de enlace de O_2 se da en unidades de kJ/mol. Las unidades necesarias para la energía de un enlace son J/molécula. Una vez que se conoce la energía en un enlace se puede calcular la frecuencia mínima y la longitud de onda máxima necesarias para disociar una molécula de O_2 . Los pasos para la conversión son

kJ/mol \longrightarrow J/molécula \longrightarrow frecuencia del fotón \longrightarrow longitud de onda del fotón

Solución Primero hay que calcular la energía necesaria para romper un enlace $O=O$:

$$\frac{498.7 \times 10^3 \text{ J}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} = 8.281 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

La energía del fotón está dada por $E = h\nu$ [ecuación (7.2)]. Por lo tanto,

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8.281 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 1.25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Por último, se calcula la longitud de onda del fotón, que está dada por $\lambda = c/\nu$ [vea la ecuación (7.1)], como sigue:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1.25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} \\ &= 2.40 \times 10^{-7} \text{ m} = 240 \text{ nm} \end{aligned}$$

(continúa)

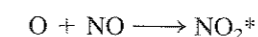
Comentario En principio, cualquier fotón con una longitud de onda de 240 nm o *menor* es capaz de disociar una molécula de O_2 .

Ejercicio de práctica Calcule la longitud de onda de un fotón (en nm), necesaria para disociar una molécula de O_3 :

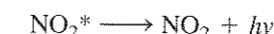


El resplandor misterioso de los transbordadores espaciales

Los transbordadores espaciales que giran alrededor de la Tierra emiten una luz que durante varios años fue un enigma para los científicos. En 1983, los astronautas observaron por primera vez un tremendo resplandor anaranjado en la superficie exterior de su nave a una altitud de la Tierra de unos 300 km (figura 17.5). La luz se extendía unos 10 cm más allá de la cubierta de sílice y de otros materiales de la superficie que sirve para proteger a estas naves del calor, y era más intensa en la parte delantera del transbordador en dirección del vuelo. Este hallazgo llevó a los científicos a postular que el resplandor anaranjado se debía a las colisiones entre los átomos de oxígeno de la atmósfera y la nave que viaja a grandes velocidades. Las mediciones espectroscópicas del resplandor, así como las pruebas de laboratorio, hicieron suponer que el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) también podrían estar implicados. Se cree que la interacción de los átomos de oxígeno con el óxido nítrico adsorbido (unido) a la superficie del transbordador produce dióxido de nitrógeno excitado electrónicamente:



A medida que el NO_2^* se desprende de la cubierta de la nave emite fotones de longitud de onda de 680 nm (luz anaranjada).



La prueba que respaldó esta explicación llegó de manera inesperada. En 1991, los astronautas que iban en el *Discovery* descargaron varios gases, entre ellos dióxido de carbono, neón, xenón y óxido nítrico, en el transcurso de un experimento no relacionado con el resplandor. Cada uno de los gases descargados por separado se dispersaba en la superficie de la cola del transbordador. El óxido nítrico hizo más intenso el resplandor normal del transbordador, pero los otros gases no lo modificaron.

¿De dónde viene el óxido nítrico que está afuera de la nave espacial? Los científicos creen que una parte proviene de los gases del sistema de escape del cohete espacial, y otra parte está presente en la atmósfera que rodea la nave. El resplandor no daña al transbordador, pero interfiere con las mediciones espectroscópicas de los objetos más alejados hechas desde la nave.

Problema similar: 17.11.

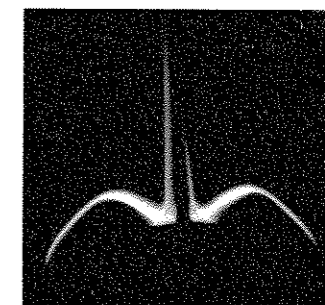


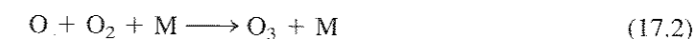
Figura 17.5 Parte de la cola brillante del transbordador espacial visto desde el interior del vehículo.

17.3 Disminución del ozono en la estratosfera

Según se ha mencionado, el ozono de la estratosfera evita que la radiación UV del Sol llegue a la superficie de la Tierra. La formación de ozono en esta región comienza con la *fotodisociación* del oxígeno molecular por la radiación solar de una longitud de onda menor que 240 nm:



Los átomos de O son muy reactivos y se combinan con las moléculas de oxígeno para formar ozono:



La fotodisociación es el rompimiento de los enlaces químicos por medio de energía radiante.

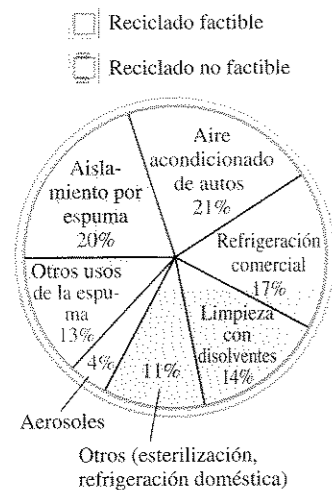
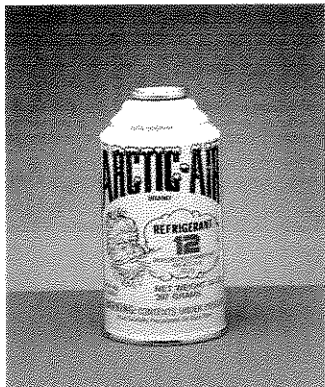


Figura 17.6 Usos de los CFC. Desde 1978, el uso de los propulsores de aerosol se ha prohibido en Estados Unidos.



Lata de CFC utilizada en un acondicionador de aire

Que los CFC lleguen a la estratosfera es un proceso que puede durar años.

El Cl es un catalizador homogéneo.

donde M es cualquier sustancia inerte, como N_2 . La función que tiene M en esta reacción exotérmica es absorber parte del exceso de energía liberada y evitar la descomposición espontánea de la molécula de O_3 . La energía que no absorbe M se libera en forma de calor. (Cuando las moléculas de M regresan por sí mismas al estado basal, liberan más calor al entorno.) Además, el ozono por sí mismo absorbe luz UV de entre 200 y 300 nm:

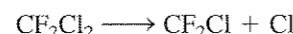
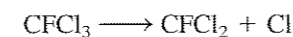


El proceso continúa cuando el O y el O_2 vuelven a combinarse para formar O_3 como se observa en la ecuación (17.2), con lo que se calienta aún más la estratosfera.

Si todo el ozono estratosférico se lograra comprimir en una sola capa a la TPE de la Tierra ¡tendría sólo unos 3 mm de espesor! Aunque la concentración de ozono en la estratosfera es muy baja, es suficiente para filtrar (es decir, absorber) la radiación solar de longitud de onda de 200 a 300 nm [vea la ecuación (17.3)]. La capa de ozono de la estratosfera es como un escudo que nos protege de la radiación UV, la cual puede causar cáncer de piel, mutaciones genéticas y destruir los cultivos y otras formas de vegetación.

La formación y destrucción del ozono por procesos naturales es un equilibrio dinámico que mantiene constante su concentración en la estratosfera. Sin embargo, desde mediados de la década de 1970, los científicos se han preocupado por los efectos nocivos de ciertos clorofluorocarbonos (CFC) en la capa de ozono. Los CFC, que se conocen con el nombre comercial de freones, se sintetizaron por primera vez en la década de 1930. Los más comunes son $CFCl_3$ (freón 11), CF_2Cl_2 (freón 12), $C_2F_3Cl_3$ (freón 113) y $C_2F_4Cl_2$ (freón 114). Como estos compuestos se licúan con facilidad, y en cierto modo son inertes, no tóxicos, no combustibles y volátiles, se han empleado como refrigerantes para acondicionadores de aire y refrigeradores, en lugar del amoníaco (NH_3) y del dióxido de azufre (SO_2) líquido, que es muy tóxico. También se emplean grandes cantidades de CFC para fabricar productos desechables, como vasos y platos, y como propelentes para aerosoles en latas y disolventes para limpiar tarjetas de circuitos electrónicos (figura 17.6). En 1977 se logró la mayor producción de CFC en Estados Unidos, con aproximadamente 1.5×10^6 toneladas. La mayor parte de los CFC que se usan en el comercio y la industria se descargan en la atmósfera.

Como son poco reactivos, los CFC se difunden con lentitud en la estratosfera sin sufrir cambios; ahí se descomponen por medio de la radiación UV de longitudes de onda de 175 a 220 nm:



Los átomos de cloro son muy reactivos y experimentan las siguientes reacciones:



El resultado global [la suma de las ecuaciones (17.4) y (17.5)] es la eliminación neta de una molécula de O_3 de la estratosfera:



Los átomos de oxígeno en la ecuación (17.5) vienen de la descomposición fotoquímica del oxígeno molecular y del ozono, antes descrita. Observe que el átomo de Cl funciona como catalizador en el mecanismo de la reacción representada por las ecuaciones (17.4) y (17.5), dado que no se consume; por lo tanto, puede participar en muchas reacciones de este tipo.

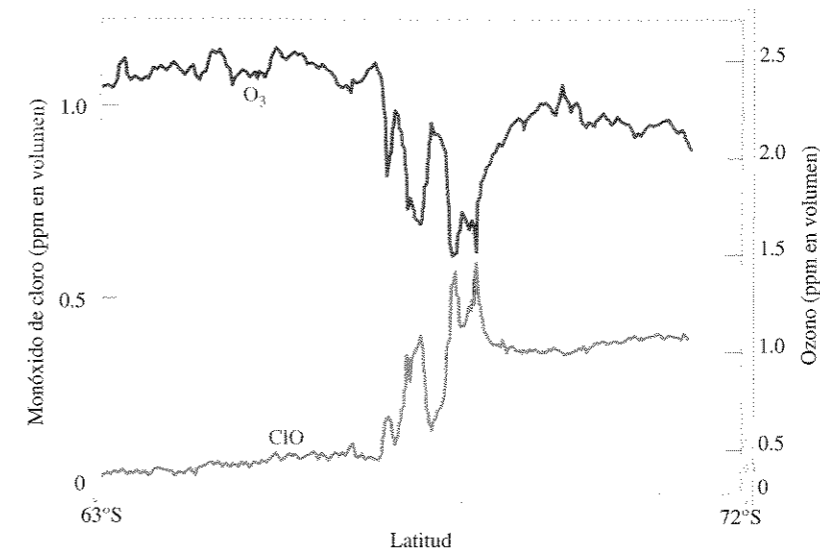
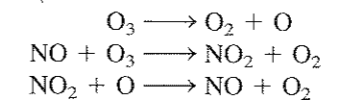


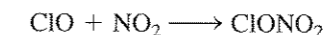
Figura 17.7 Variaciones en las concentraciones de ClO y O_3 según la latitud.

Un átomo de Cl es capaz de destruir más de 100 000 moléculas de O_3 antes que alguna otra reacción lo elimine. La especie ClO (monóxido de cloro) es un intermediario porque es un producto del primer paso elemental [ecuación (17.4)] y se consume en el siguiente paso [ecuación (17.5)]. Este mecanismo de destrucción de ozono se ha comprobado por la detección de ClO en la estratosfera en años recientes. Como se observa en la figura 17.7, la concentración de O_3 disminuye en las regiones donde hay más cantidad de ClO.

Otro grupo de compuestos capaces de destruir el ozono de la estratosfera son los óxidos de nitrógeno (representados por NO_x), como NO y NO_2 . Estos compuestos provienen de los gases expulsados por los aviones supersónicos que vuelan a gran altura, así como, por procesos naturales y algunos otros procesos efectuados por el hombre en la Tierra. La radiación solar descompone una cantidad considerable de otros óxidos de nitrógeno en óxido nítrico (NO), que también destruye la capa de ozono de la siguiente manera:



En este caso, el NO es el catalizador y el NO_2 es el intermediario. El dióxido de nitrógeno también reacciona con el monóxido de cloro formando nitrato de cloro:



El nitrato de cloro es más o menos estable y hace las veces de un "depósito de cloro", otro factor que también contribuye a la disminución del ozono de la estratosfera en los polos Norte y Sur.

Orificios en la capa de ozono polar

A mediados de la década de 1980 comenzaron a acumularse evidencias de que en el último invierno se había formado "un orificio en la capa de ozono" del Polo Sur, donde la cantidad de ozono había disminuido en casi 50% (figura 17.8). Durante el invierno, en la estratosfera se forma una corriente de aire que rodea a la Antártida y que se conoce como

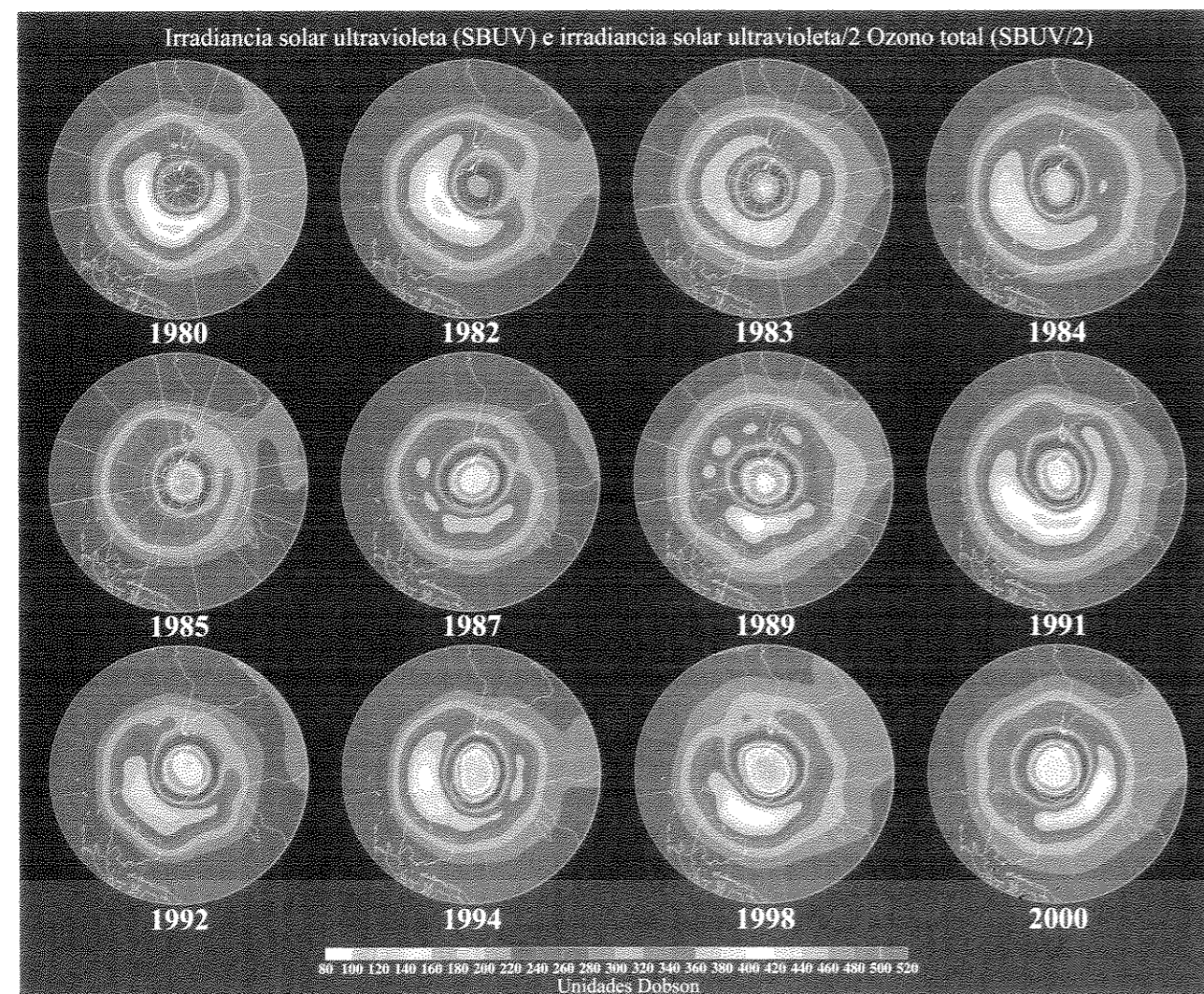
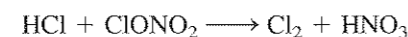
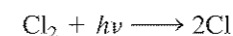


Figura 17.8 En años recientes, los científicos han descubierto que la capa de ozono en la estratosfera que está sobre el Polo Sur se ha hecho más delgada. Este mapa basado en datos recabados durante varios años, muestra la disminución de la capa de ozono en color morado. (Fuente: NASA/Goddard Space Flight Center.)

“torbellino polar”. El aire que queda atrapado en este torbellino se vuelve extremadamente frío durante la noche polar, lo cual favorece la formación de partículas de hielo denominadas nubes polares estratosféricas (figura 17.9). Estas nubes actúan como un catalizador heterogéneo al proporcionar una superficie para las reacciones en las que el HCl (de la Tierra) y el nitrato de cloro se convierten en moléculas de cloro más reactivas:



Al comienzo de la primavera, la luz solar separa al cloro molecular en sus correspondientes átomos de cloro:



que a su vez destruyen al ozono, como se vio antes.

La situación es menos grave en la región del Ártico porque en esta región más caliente el torbellino no dura tanto tiempo. Varios estudios han demostrado que los niveles de ozono en esta región disminuyeron entre 4 y 8% en la década pasada; sin embargo, las erup-

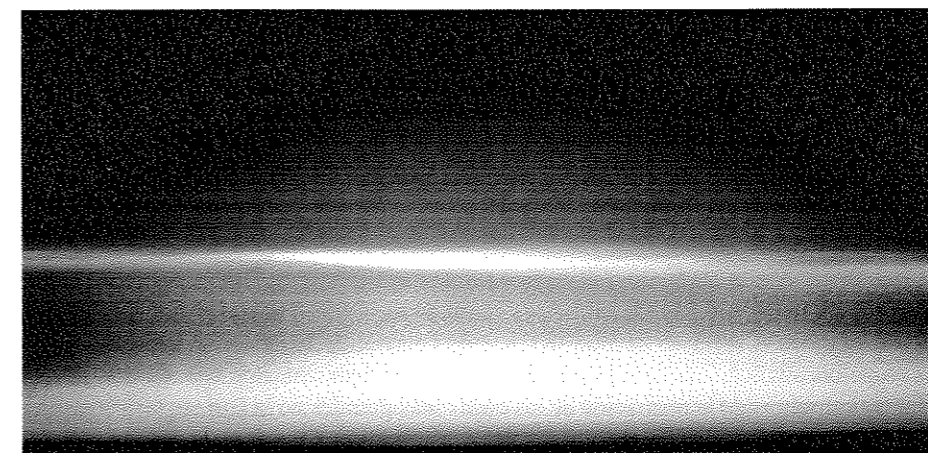


Figura 17.9 Las nubes estratosféricas polares que contienen partículas de hielo pueden catalizar la formación de átomos de Cl y provocar la destrucción del ozono.

ciones volcánicas, como la que ocurrió en 1991 en el Monte Pinatubo en Filipinas, inyectan gran cantidad de partículas de polvo y aerosoles de ácido sulfúrico en la atmósfera (vea la página 531). Como estas partículas pueden tener la misma función catalítica que los cristales de hielo en el Polo Sur, se piensa que el agujero del Ártico aumentará durante los próximos años.

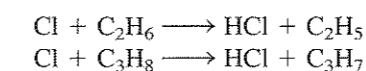
Por las graves consecuencias que tiene la pérdida de ozono en la estratosfera, varios países han reconocido que es urgente disminuir o eliminar por completo la producción de CFC. En 1978, Estados Unidos y algunos otros países prohibieron el uso de CFC en sus aerosoles. En 1987, la mayoría de los países industrializados firmó un tratado internacional —conocido como Protocolo de Montreal— en el que se establecieron metas para reducir poco a poco la producción de CFC y eliminarlos por completo en el año 2000. Aunque se ha avanzado mucho al respecto, varias naciones no se han adherido al tratado por la importancia que tienen estos compuestos para su economía. El reciclamiento de los CFC sería una medida complementaria para eliminar estos compuestos. Es posible recuperar más de la mitad de los CFC que se emplean (vea la figura 17.6), con lo que se evitaría que los CFC que ya se encuentran en numerosos aparatos escapen a la atmósfera.

También se hacen grandes esfuerzos para encontrar sustitutos de los CFC que no dañen la capa de ozono. Uno de los más promisorios es el hidroclorofluorocarbono 134a o HCFC-134a (CH_2FCF_3). La presencia de átomos de hidrógeno en este compuesto lo hace más susceptible a la oxidación en las regiones bajas de la atmósfera, de manera que no llegaría a la estratosfera. Este compuesto es atacado sobre todo por el radical hidroxilo en la troposfera:



El fragmento de CHF_2CF_3 reacciona con el oxígeno y se puede degradar a CO_2 , agua y fluoruro de hidrógeno que son eliminados por la lluvia.

Aunque no está muy claro si los CFC que ya se han liberado a la atmósfera causen daños con consecuencias devastadoras para la vida en la Tierra, es factible retardar la disminución del ozono si se reduce la disponibilidad de átomos de Cl. De hecho, algunos químicos han sugerido enviar una flotilla de aviones para rociar 50 000 toneladas de etano (C_2H_6) o de propano (C_3H_8) sobre el Polo Sur para tratar de cerrar la abertura en la capa de ozono. Por ser una especie reactiva, el átomo de cloro reaccionaría con estos hidrocarburos de la siguiente manera:



El radical OH está formado por una serie de reacciones complejas en la troposfera que son estimuladas por la luz solar.

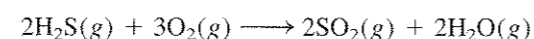
Los productos de estas reacciones no tendrían efecto sobre la concentración de ozono. Un plan menos realista es fortalecer la capa de ozono produciendo y liberando grandes cantidades en la estratosfera por medio de aviones. Esta solución es posible, desde un punto de vista técnico, pero sería muy costosa y requeriría la colaboración de muchos países.

Una vez estudiada la química de las regiones externas de la atmósfera de la Tierra, en las secciones 17.4 a la 17.8 se analizarán otros fenómenos que resultan más familiares, es decir, aquellos que se presentan en la troposfera.

17.4 Los volcanes

Las erupciones volcánicas son las más espectaculares manifestaciones naturales de energía, y son las causantes de la formación de las capas más grandes de la corteza terrestre. El manto superior, ubicado debajo de la corteza, está casi fundido. Con un pequeño aumento de calor, como el que se genera por el deslizamiento de una placa de la corteza sobre otra, se funde la roca. La roca fundida o *magma* sube a la superficie y produce varios tipos de erupciones volcánicas (figura 17.10).

Un volcán activo emite gases, líquidos y sólidos. Los principales gases que los volcanes emanan a la atmósfera son N_2 , CO_2 , HCl , HF , H_2S y vapor de agua. Se estima que dos tercios del azufre que hay en el aire provienen de los volcanes. Los depósitos de azufre elemental se pueden ver en las laderas del monte Santa Elena, cuya última erupción se produjo en 1980. A temperaturas elevadas, el sulfuro de hidrógeno gaseoso que exhala un volcán se oxida en el aire del modo siguiente:



Parte del SO_2 se reduce con más H_2S del volcán a azufre elemental y agua:



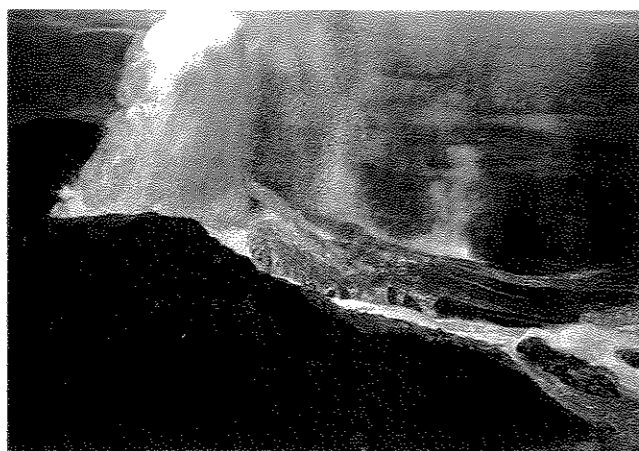
El resto de SO_2 se libera en la atmósfera, donde reacciona con agua y forma lluvia ácida (vea la sección 17.6).

La fuerza de una erupción volcánica lleva una cantidad considerable de gas a la estratosfera. Ahí, el SO_2 se oxida para convertirse en SO_3 , que a su vez se transforma en aerosoles de ácido sulfúrico mediante un conjunto de complicados mecanismos. Además de destruir la capa de ozono de la estratosfera (vea la página 761), estos aerosoles también alteran el clima. Como la estratosfera está encima de los patrones climáticos atmosféricos, las



Depósitos de azufre en un sitio volcánico.

Figura 17.10 Erupción volcánica en la isla de Hawai.

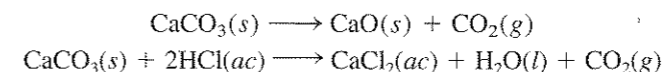


nubes de aerosoles a menudo persisten por más de un año. Los aerosoles absorben parte de la radiación solar y como consecuencia la temperatura en la superficie de la Tierra disminuye. Sin embargo, este efecto de enfriamiento es local, porque depende del sitio y de la frecuencia de las erupciones volcánicas.

17.5 El efecto invernadero

Aunque el dióxido de carbono constituye sólo una mínima parte de la atmósfera de la Tierra, con una concentración de 0.033% en volumen (véase la tabla 17.1), tiene un papel fundamental en el control del clima. El término *efecto invernadero* describe el mecanismo por el cual los gases de la atmósfera, en particular el dióxido de carbono, atrapan el calor cerca de la superficie de la Tierra. El techo de vidrio de un invernadero transmite la luz solar visible y absorbe parte de la radiación infrarroja (IR) emitida, y de esta manera atrapa el calor. En cierto modo, el dióxido de carbono funciona como un techo de vidrio, excepto que el aumento de temperatura en un invernadero se debe principalmente a que la circulación del aire interior está restringida. Se ha calculado que si en la atmósfera no hubiera dióxido de carbono, ¡la Tierra sería unos 30°C más fría!

La figura 17.11 muestra el ciclo del carbono en nuestro ecosistema global. La transferencia de dióxido de carbono hacia la atmósfera y desde ésta es una parte esencial del ciclo de este elemento. El dióxido de carbono se genera cuando cualquier forma de carbono o compuesto que tenga carbono se quema con un exceso de oxígeno. Muchos carbonatos producen CO_2 cuando se calientan, y todos lo producen cuando se tratan con ácido:



Un sorprendente ejemplo del efecto invernadero se encuentra en Venus, donde 97% de la atmósfera está constituida por CO_2 y la presión atmosférica es 9×10^6 Pa (equivalente a 89 atm). ¡La temperatura de la superficie de Venus es de aproximadamente 730 K!

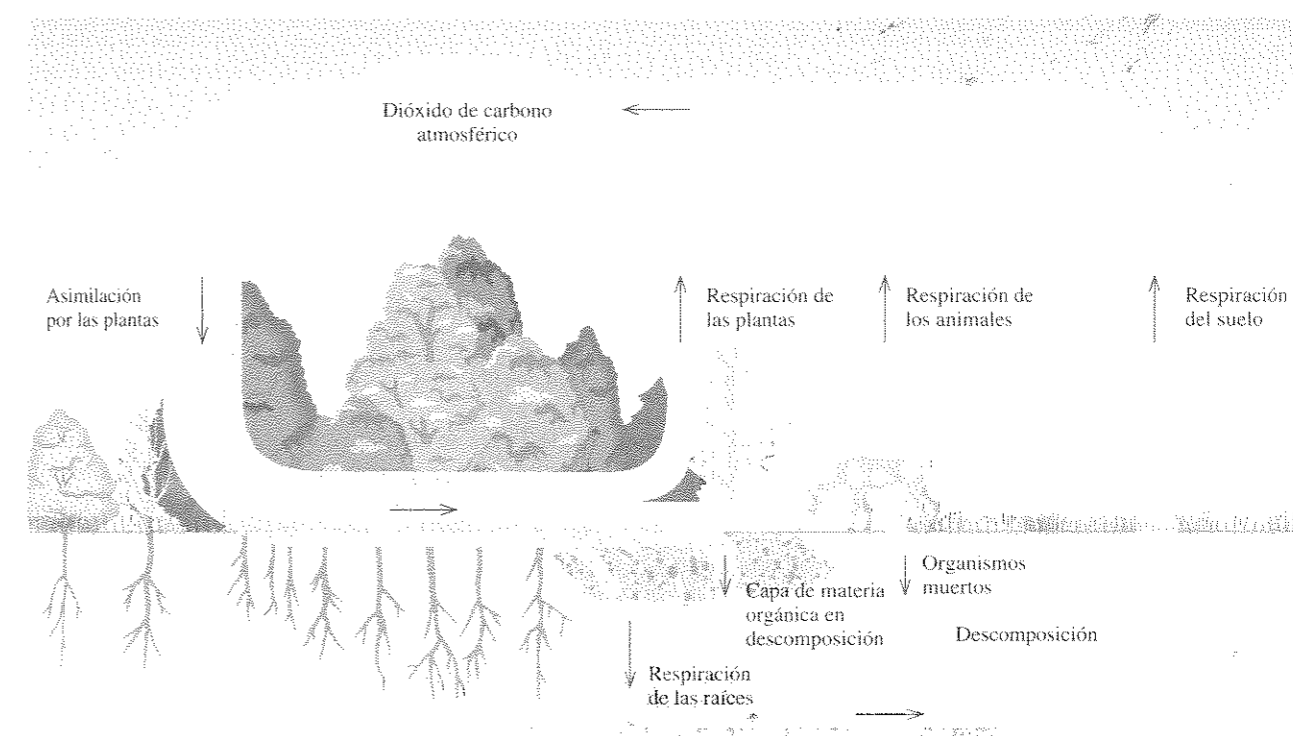
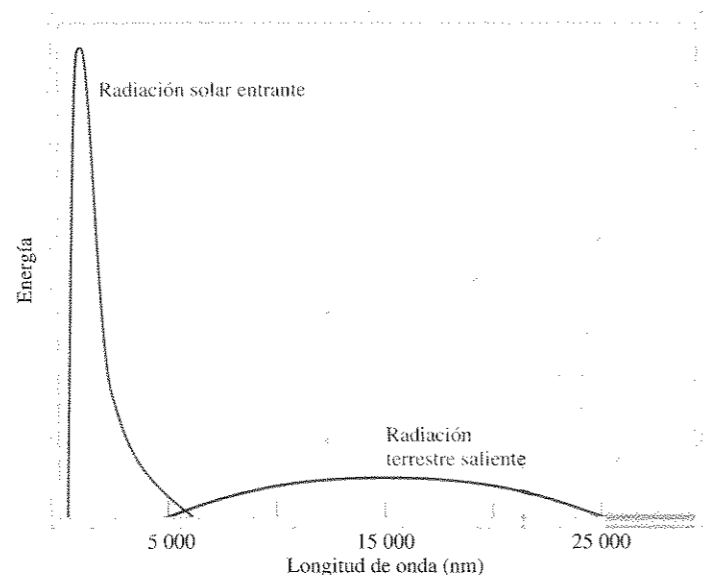
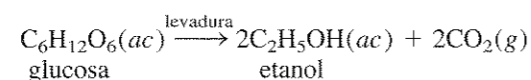


Figura 17.11 Ciclo del carbono.

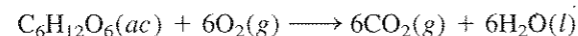
Figura 17.12 La radiación entrante del Sol y la radiación saliente de la superficie de la Tierra.



El dióxido de carbono también es un producto secundario de la fermentación del azúcar:

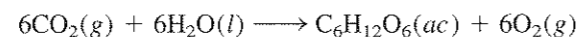


Los animales consumen carbohidratos y otras moléculas complejas que contienen carbono, y el CO_2 es el producto final de su metabolismo que se elimina en la respiración:



Como se mencionó antes, la actividad volcánica es otra fuente importante de CO_2 .

El dióxido de carbono se elimina de la atmósfera por las plantas fotosintéticas y por ciertos microorganismos:



Cuando las plantas y los animales mueren, el carbono de sus tejidos se oxida para convertirse en CO_2 y regresar a la atmósfera. Además de reciclarse en estos procesos, el CO_2 atmosférico está en equilibrio dinámico con los carbonatos que se encuentran en los lagos y los océanos.

La energía solar radiante que recibe la Tierra se distribuye en una banda de longitudes de onda de 100 a 5 000 nm, pero la mayor parte de la energía está concentrada en la región visible del espectro que abarca longitudes de onda de 400 a 700 nm (figura 17.12). Por lo contrario, la radiación térmica que emana de la superficie de la Tierra tiene longitudes de onda mayores de 4 000 nm (región del IR) porque la temperatura promedio de la superficie es mucho menor que la del Sol. El vapor de agua y el dióxido de carbono pueden absorber la radiación IR que sale, no así el nitrógeno u oxígeno.

Todas las moléculas vibran, aun a las temperaturas más bajas. La energía asociada a la vibración molecular está cuantizada, igual que las energías electrónicas de los átomos y las moléculas. Para vibrar con mayor energía, una molécula debe absorber un fotón de una longitud de onda específica de la región del IR. Sin embargo, primero *debe* cambiar su momento dipolo mientras vibra. [Recuerde que el momento dipolo de una molécula es el producto de las cargas por la distancia que hay entre ellas (vea la página 409).] En la figu-

Esta reacción requiere energía radiante (luz visible).

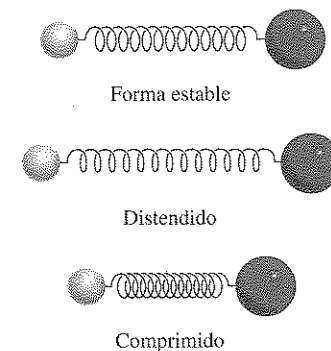
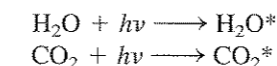


Figura 17.13 Movimiento vibratorio de una molécula diatómica. Los enlaces químicos se pueden estirar y comprimir como un resorte.

ra 17.13 se ilustran las distintas formas en que puede vibrar una molécula diatómica. Si la molécula es homonuclear, como el N_2 y el O_2 , no puede haber cambio en su momento dipolo; la molécula tendrá un momento dipolo cero sin importar qué tan cerca o lejos estén los dos átomos. Se dice que estas moléculas son inactivas a la radiación IR porque *no pueden* absorber este tipo de radiación. Por otro lado, todas las moléculas diatómicas heteronucleares son activas en el IR; es decir, absorben la radiación IR porque sus momentos dipolos cambian de forma continua al cambiar la longitud de los enlaces.

Una molécula *poliatómica* puede vibrar en más de una forma. El agua, por ejemplo, vibra en tres formas distintas, como se aprecia en la figura 17.14. Como el agua es una molécula polar, es fácil ver que cualquiera de estas vibraciones produce un cambio en el momento dipolo porque cambia la longitud del enlace. En consecuencia, una molécula de H_2O es activa en el IR. El dióxido de carbono tiene una geometría lineal y es no polar. Una molécula de CO_2 puede vibrar en cuatro formas distintas, dos de las cuales se muestran en la figura 17.15. En una de ellas (figura 17.15a), los átomos se desplazan en forma simétrica desde el centro de gravedad y no generan un momento dipolo; pero la otra forma (figura 17.15b) es activa en el IR porque el momento dipolo cambia de cero a un valor máximo en una dirección y luego alcanza el mismo valor máximo cuando hay un cambio a la posición opuesta.

Cuando una molécula de H_2O o de CO_2 recibe un fotón de la región del IR, es promovida a un nivel superior de energía vibratoria:



(el asterisco indica una molécula excitada en sus vibraciones). Estas moléculas energéticamente excitadas son inestables y muy pronto pierden el exceso de energía, ya sea por colisión con otras moléculas o por emisión espontánea de radiación. Parte de esta radiación se emite al espacio exterior y parte regresa a la superficie de la Tierra.

Aunque la cantidad total de vapor de agua de nuestra atmósfera no ha variado mucho en años, el aumento en la concentración de CO_2 ha sido constante desde principios del siglo XX como resultado de la quema de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón). En la figura 17.16 se muestran los porcentajes de emisión de CO_2 en Estados Unidos durante 1998 como consecuencia de las actividades humanas, y en la figura 17.17 se presentan las variaciones de concentración del gas en un periodo de varios años, medidas en Hawái. Las oscilaciones según las estaciones en el hemisferio norte se deben a la remoción del CO_2 por la fotosíntesis durante la época de cultivo y su acumulación durante el otoño e invierno. La tendencia clara es que el CO_2 atmosférico aumenta, con una velocidad de casi 1 ppm (una parte de CO_2 por millón de partes de aire) por volumen por año, ¡lo cual equivale a 9×10^9 toneladas de CO_2 ! Los científicos calculan que para el año 2010, la concentración de CO_2 será 25% mayor que la que existía en la época preindustrial.

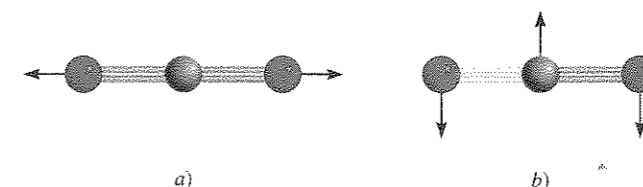


Figura 17.15 Dos de cuatro formas en las que una molécula de dióxido de carbono puede vibrar. La vibración en a) no produce un cambio en el momento dipolo, pero la vibración en b) activa la molécula en el IR.

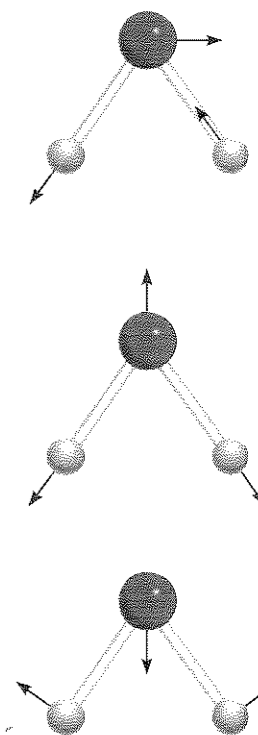


Figura 17.14 Tres diferentes modos de vibración de una molécula de agua. Imagine cada tipo de vibración al mover los átomos a lo largo de las flechas y después invertir sus direcciones.

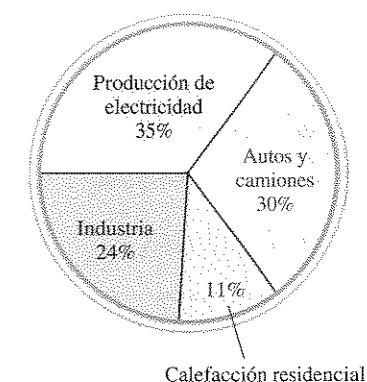


Figura 17.16 Fuentes de emisión de dióxido de carbono en Estados Unidos. Observe que no todo el CO_2 emitido entra a la atmósfera; las "cuencas" de dióxido de carbono, como el océano, recogen una parte.

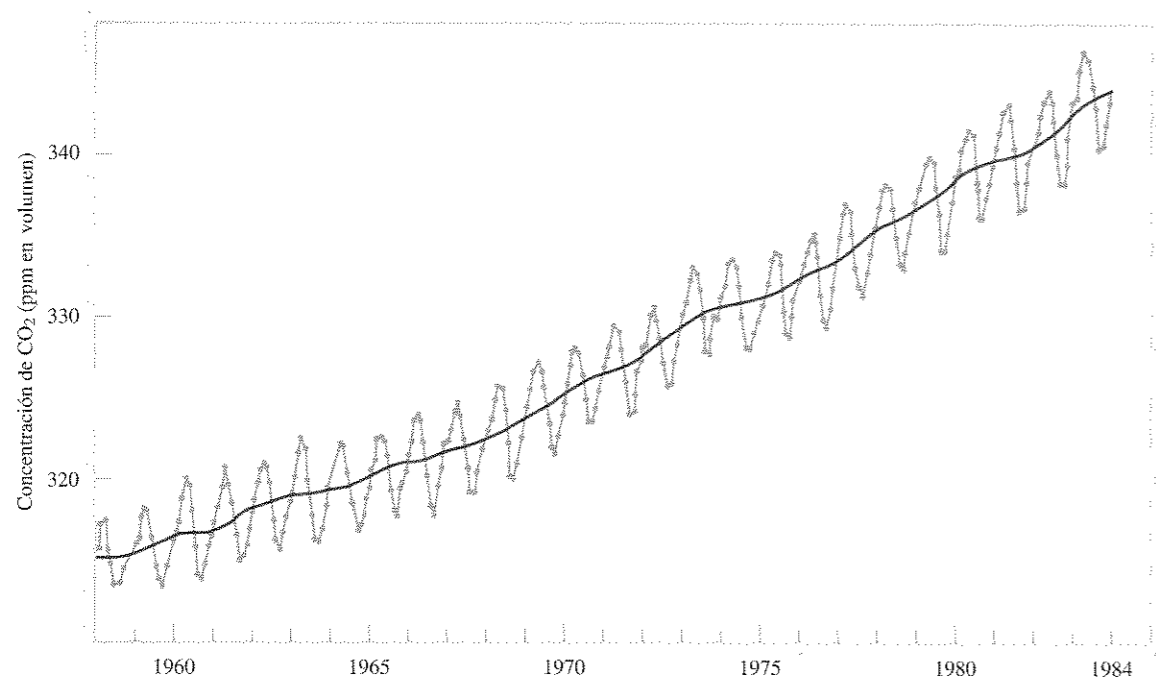


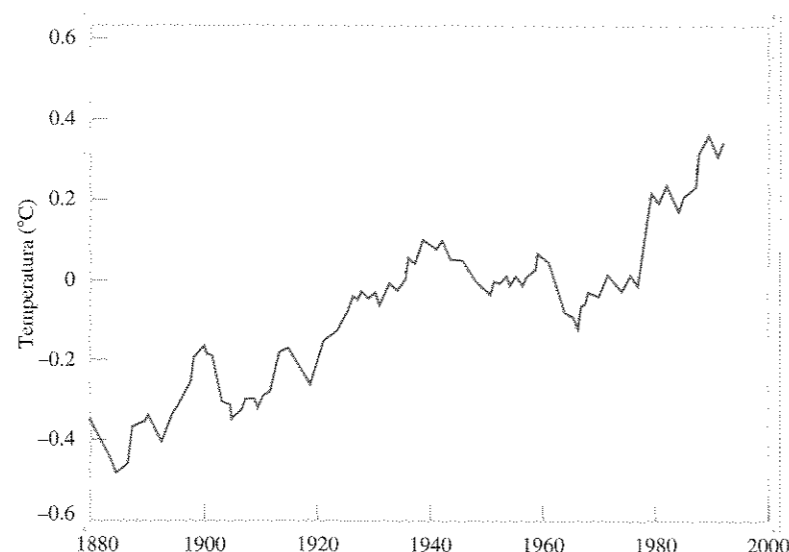
Figura 17.17 Variación anual en la concentración del dióxido de carbono en el Mauna Loa, en Hawái. La tendencia general apunta claramente hacia un incremento en el dióxido de carbono atmosférico. Esta tendencia ha continuado: en 2004 la concentración de CO_2 alcanzó las 377 ppm.

Además del CO_2 y del vapor de H_2O , otros gases de invernadero como los CFC, CH_4 , NO_x y N_2O también contribuyen al calentamiento de la atmósfera. En la figura 17.18 se observa cómo ha aumentado en forma gradual la temperatura con el paso de los años, y en la figura 17.19 se muestran las contribuciones relativas de los gases de invernadero al calentamiento de la Tierra.

Algunos meteorólogos predicen que si la acumulación de los gases de invernadero continúa a este ritmo, la temperatura promedio de la Tierra aumentará alrededor de 1 a 3°C en el siglo XXI. Aunque el aumento de temperatura de unos cuantos grados podría parecer insignificante, en realidad es lo bastante grande para alterar el delicado balance térmico de la

La diferencia en la temperatura global entre el día de hoy y la última era del hielo es sólo de 4° a 5°C.

Figure 17.18 Elevación de la temperatura en la superficie terrestre de 1880 a 1996. El cero representa la temperatura promedio entre los años 1951 y 1980. (Fuente: NASA Goddard Institute for Space Studies.)



Tierra y ocasionar que los glaciares y capas de hielo se derritan. Como consecuencia, el nivel del mar podría aumentar e inundar las zonas costeras. Por supuesto que es muy difícil hacer predicciones acerca de las tendencias climáticas, además de que se deben tomar en cuenta otros factores potencialmente moderadores que pueden afectar el patrón climático mundial. Por ejemplo, la ceniza de las erupciones volcánicas se dispersa y puede permanecer durante años en la atmósfera. La ceniza volcánica, al reflejar la luz solar, produce un efecto de enfriamiento. Además, el efecto de calentamiento de los CFC en la troposfera se anula por los efectos de estos compuestos en la estratosfera. Como el ozono es una molécula poliatómica polar, también es un gas de invernadero eficaz y, al adelgazar la capa de ozono, los CFC en realidad producen una caída importante de la temperatura.

Para combatir el efecto invernadero, es preciso disminuir las emisiones de dióxido de carbono. Para ello es necesario optimizar la eficiencia de la energía en los vehículos y los sistemas de calefacción e iluminación domésticos. También es importante desarrollar fuentes de energía no fósiles, como las celdas fotovoltaicas, que sustituyan a los combustibles fósiles. La energía nuclear es una alternativa viable, pero su empleo aún es muy controvertido porque es difícil eliminar los desechos radiactivos, además de que es más factible que ocurran accidentes en las plantas nucleares que en las de energía convencional (vea el capítulo 23). La propuesta de retirar poco a poco la producción de los CFC, que son los gases de invernadero más potentes, ayudará a retardar el calentamiento. Otras medidas que deben tomarse para controlar la emisión de CO_2 son recuperar el gas metano generado en los depósitos sanitarios y disminuir las fugas de gas natural. Por último, es vital conservar la selva del Amazonas, los bosques tropicales del sudeste asiático y otros grandes bosques con el fin de mantener estable la concentración atmosférica de CO_2 . La tala de los bosques para convertirlos en tierras de cultivo y pastizales para el ganado daña de manera irreversible el delicado ecosistema y altera en forma permanente el patrón climático de la Tierra.

A medida que se industrialicen más naciones, se incrementará de manera apreciable la producción de CO_2 .

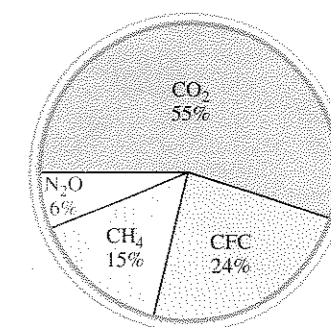


Figura 17.19 Contribución de los diferentes tipos de gases de invernadero al calentamiento global. Las concentraciones de los CFC y de metano son mucho más bajas que las del dióxido de carbono. No obstante, como pueden absorber radiación IR mucho más efectivamente que CO_2 , tienen una contribución importante en el efecto del calentamiento global.

Ejemplo 17.2

De los siguientes gases: CO , NO , NO_2 , Cl_2 , H_2 y Ne , ¿cuáles se pueden calificar como gases de invernadero?

Estrategia Para comportarse como gas de invernadero, cualquier molécula debe poseer un momento dipolo o una parte de sus movimientos vibratorios debe generar un momento dipolo temporal. Estas condiciones de inmediato descartan a las moléculas diatómicas homonucleares y a las especies atómicas.

Solución Sólo el CO , NO y NO_2 , que son moléculas polares, se consideran gases de invernadero. El Cl_2 y el H_2 son moléculas diatómicas homonucleares, y el Ne es atómico. Estas tres últimas especies no exhiben vibraciones activas en el IR.

Ejercicio de práctica ¿Cuál de los siguientes compuestos es más eficaz como gas de invernadero: CO o H_2O ?

Problema similar: 17.36.

17.6 La lluvia ácida

Cada año, la lluvia ácida causa pérdidas de cientos de millones de dólares por daños a las construcciones y monumentos de piedra en todas partes del mundo. Algunos químicos especialistas en el medio ambiente utilizan el término “lepra de las piedras” para describir la corrosión de las piedras causada por la lluvia ácida (figura 17.20). La lluvia ácida también es perjudicial para la vegetación y la vida acuática. Hay muchos casos bien documentados, que ejemplifican cómo la lluvia ácida ha destruido tierras de cultivo y forestales y ha ocasionado la muerte de organismos acuáticos (vea la figura 15.10).

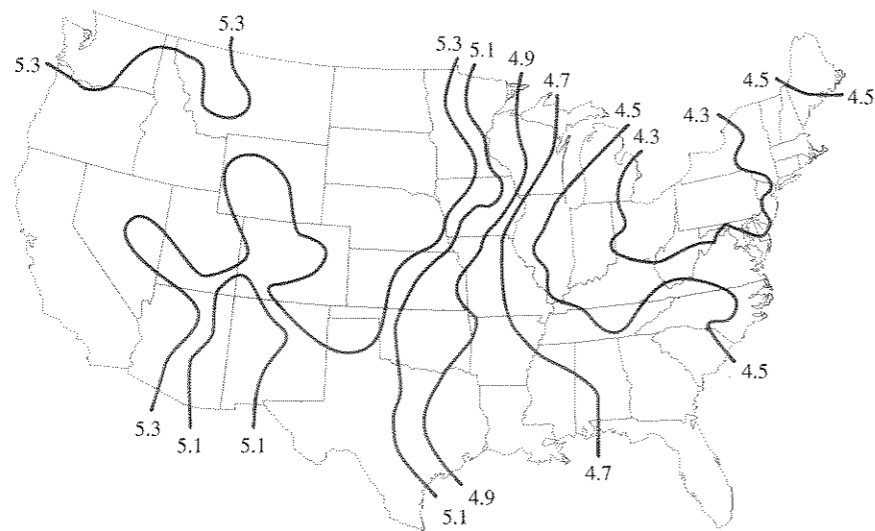
La precipitación pluvial en el noreste de Estados Unidos tiene un pH promedio de 4.3 (figura 17.21). Como el CO_2 atmosférico está en equilibrio con el agua de lluvia, no se es-

Los científicos han sabido de la existencia de cierto tipo de lluvia ácida desde el siglo XIX, pero no fue sino hasta hace casi 30 años que este tema se convirtió en uno de dominio público.

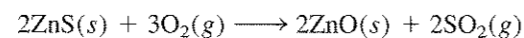


Figura 17.20 Efecto de la lluvia ácida en la estatua de mármol de George Washington en Washington Square, en la ciudad de Nueva York. Las fotos se tomaron con una diferencia de 50 años (1944-1994).

Figura 17.21 El pH promedio de la precipitación en Estados Unidos en 1994. La mayor parte del SO_2 proviene de los estados del medio oeste. Los vientos preponderantes transportan las gotas ácidas formadas sobre el noreste. Los óxidos de nitrógeno también contribuyen a la formación de lluvia ácida.



peraría que ésta tuviera un pH menor que 5.5. El dióxido de azufre (SO_2) y, en menor grado, los óxidos de nitrógeno de las emisiones de los vehículos, son los responsables de que el agua de lluvia sea más ácida. Los óxidos ácidos, como el SO_2 , reaccionan con el agua y forman los ácidos correspondientes. El SO_2 atmosférico proviene de varias fuentes. La naturaleza misma contribuye en la emisión de SO_2 con las erupciones volcánicas. Asimismo, muchos metales se encuentran combinados con azufre en forma natural. Para extraer los metales a menudo es necesario *fundir* o *calcinar* los minerales. Esto es, el sulfuro metálico se calienta en aire para formar el óxido del metal y SO_2 . Por ejemplo,



El óxido metálico se reduce con más facilidad que el sulfuro (con un metal más reactivo, y en algunos casos, con carbono) para liberar el metal.

Aunque la fundición es una fuente importante de SO_2 , la mayor parte del SO_2 que contamina la atmósfera proviene de la quema de combustibles fósiles en la industria, las plan-

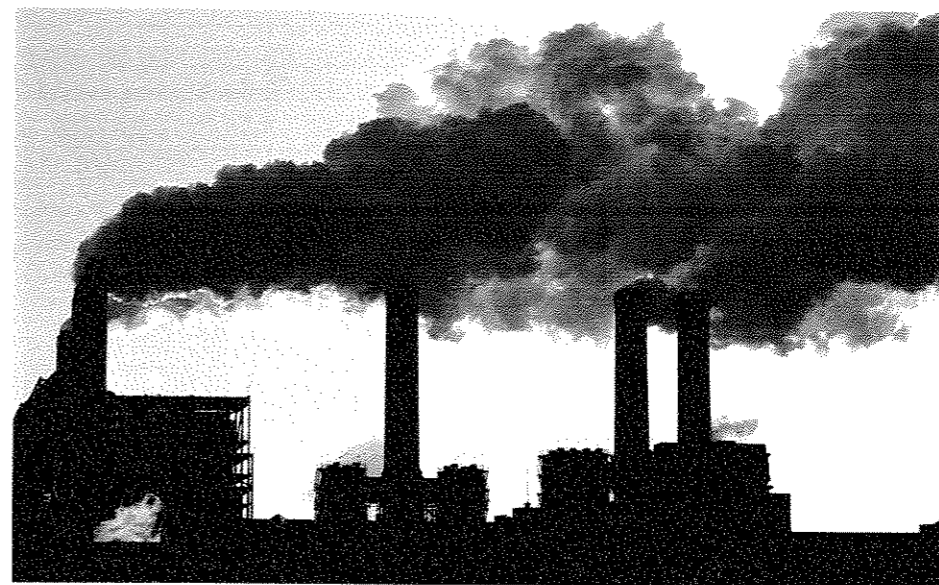
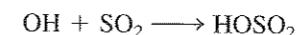


Figura 17.22 Dióxido de azufre y otros contaminantes del aire liberados en la atmósfera por una planta generadora de energía eléctrica basada en la combustión de carbón.

tas generadoras de electricidad y los hogares (figura 17.22). El contenido de azufre de la hulla o carbón mineral va de 0.5 a 5% en masa, dependiendo de la fuente de carbón. El contenido de azufre en otros combustibles fósiles también es muy variable. Por ejemplo, el petróleo del Medio Oriente tiene un contenido bajo de azufre, en tanto que el de Venezuela tiene un contenido alto de este elemento. Los compuestos de nitrógeno que hay en el petróleo y el carbón se transforman en óxidos de nitrógeno, que también acidifican el agua de lluvia.

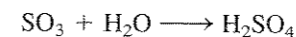
En suma, ¡cada año se liberan a la atmósfera entre 50 y 60 millones de toneladas de SO_2 ! En la troposfera, el SO_2 se oxida casi por completo hasta H_2SO_4 en forma de aerosol, el cual termina por ser arrastrado como lluvia ácida. El mecanismo que transforma el SO_2 en H_2SO_4 es muy complejo y aún no está del todo claro. Se cree que la reacción se inicia por la acción del radical hidroxilo (OH):



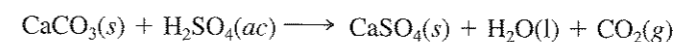
El radical HOSO_2 se oxida aún más hasta producir SO_3 :



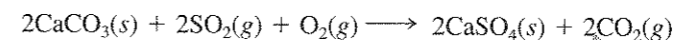
El trióxido de azufre reaccionaría rápidamente con el agua para formar ácido sulfúrico



El SO_2 también puede oxidarse hasta SO_3 y después, mediante una catálisis heterogénea sobre partículas sólidas, puede transformarse en H_2SO_4 . Con el tiempo, la lluvia ácida corroe las construcciones de piedra caliza y mármol (CaCO_3). La reacción más común es:



El dióxido de azufre también ataca directamente al carbonato de calcio:



Es posible remediar los efectos de la contaminación debida al SO_2 de dos maneras. La forma más directa es eliminar el azufre de los combustibles fósiles antes de quemarlos, pero esto es difícil por razones tecnológicas. Otra forma, más barata pero menos eficaz, es eli-

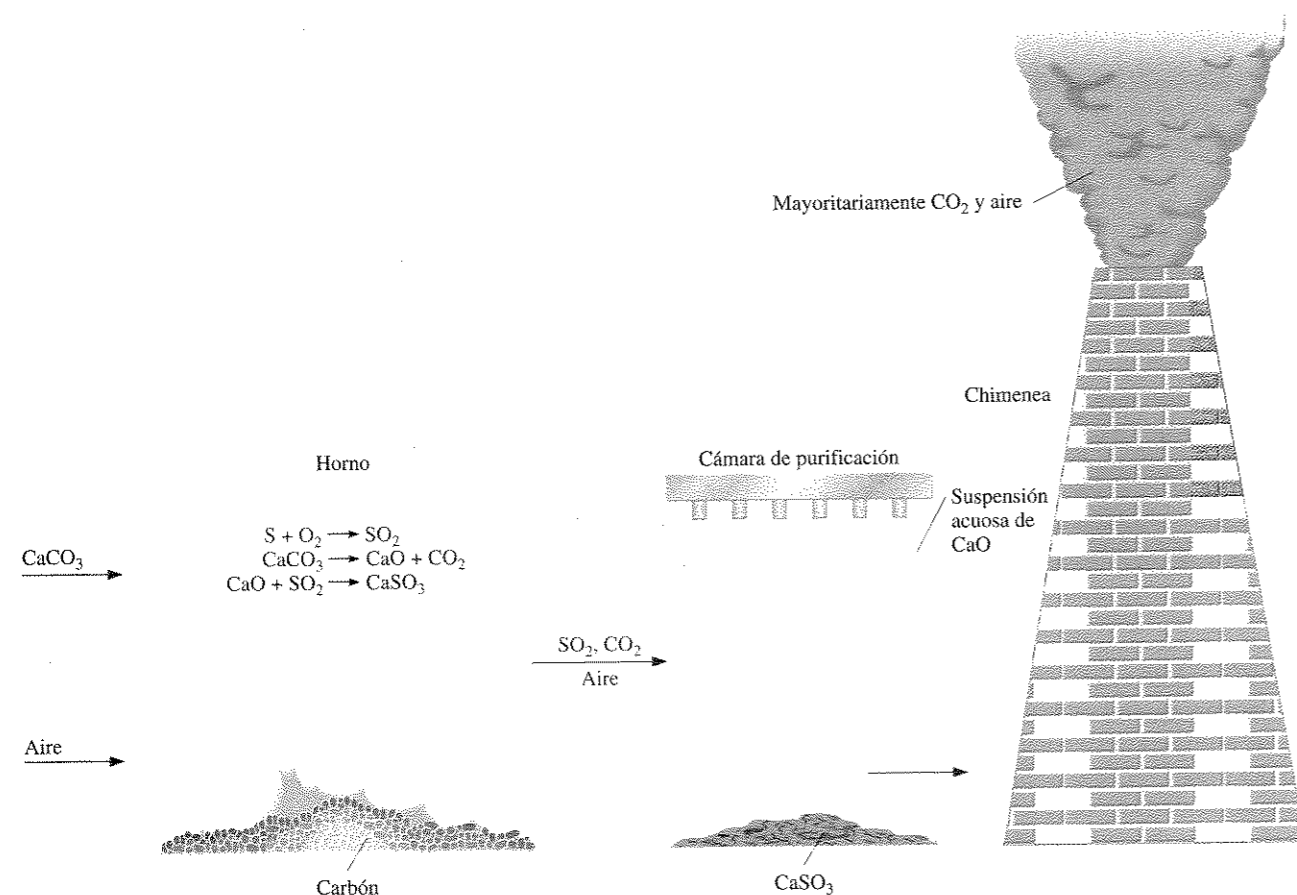
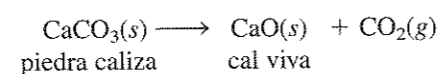
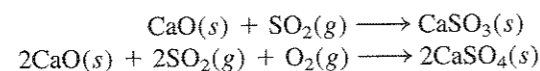


Figura 17.23 Procedimiento común para eliminar el SO_2 proveniente de la quema de combustible fósil. La piedra caliza pulverizada se descompone en CaO , el cual reacciona con SO_2 para formar CaSO_3 . El SO_2 restante reacciona con una suspensión acuosa de CaO para formar CaSO_3 .

minar el SO_2 a medida que se forma. Por ejemplo, en un proceso se inyecta piedra caliza en polvo en el quemador o en el horno de la planta generadora de energía junto con el carbón (figura 17.23). A temperaturas elevadas se lleva a cabo la siguiente reacción de descomposición:



La cal viva reacciona con el SO_2 formando sulfito de calcio y pequeñas cantidades de sulfato de calcio:



Para eliminar el SO_2 remanente, se inyecta una suspensión acuosa de cal viva a la cámara de purificación antes de liberar los gases por la chimenea. A los lagos y suelos también se les agrega cal viva para reducir su acidez. A este procedimiento se le conoce como *encalado* (figura 17.24).

Otra forma eficaz de reducir la emisión de SO_2 es instalar una planta de ácido sulfúrico cerca del lugar donde se refinan los minerales metálicos. El SO_2 producido por el calcinado de los sulfuros metálicos se captura para utilizarlo en la síntesis de ácido sulfúrico. ¡Sin duda, transformar un contaminante generado en un proceso en una materia prima para otro proceso es una estrategia muy sensata!



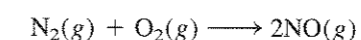
Figura 17.24 Dispersión del óxido de calcio (CaO) sobre el suelo acidificado. Este proceso se denomina encalado.

17.7 El esmog fotoquímico

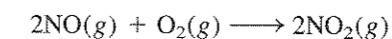
La palabra “esmog” se acuñó originalmente para describir la combinación de humo y neblina que cubrió la ciudad de Londres en la década de 1950. El principal responsable de esta nube dañina fue el dióxido de azufre. En la actualidad, es más común hablar del *esmog fotoquímico*, que se forma por la reacción de los gases que emanan de los automóviles en presencia de la luz solar.

Los gases que escapan de los automóviles contienen sobre todo NO , CO y varios hidrocarburos crudos. Estos gases se conocen como *contaminantes primarios* porque desencadenan una serie de reacciones fotoquímicas que producen *contaminantes secundarios*. Estos contaminantes están constituidos por NO_2 y O_3 , entre otros gases, y son los responsables de la acumulación del esmog.

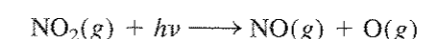
El óxido nítrico es el producto de la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno atmosféricos que se lleva a cabo en los motores de los automóviles a temperaturas elevadas:



El óxido nítrico se libera a la atmósfera y rápidamente se oxida a dióxido de nitrógeno:



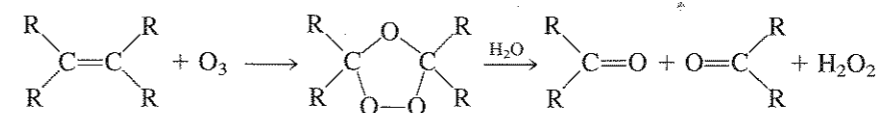
La luz del Sol cataliza la descomposición fotoquímica del NO_2 (a una longitud de onda poco menor de 400 nm), que se transforma en NO y O :



El oxígeno atómico es una especie muy reactiva y puede desencadenar varias reacciones importantes, como la formación de ozono:



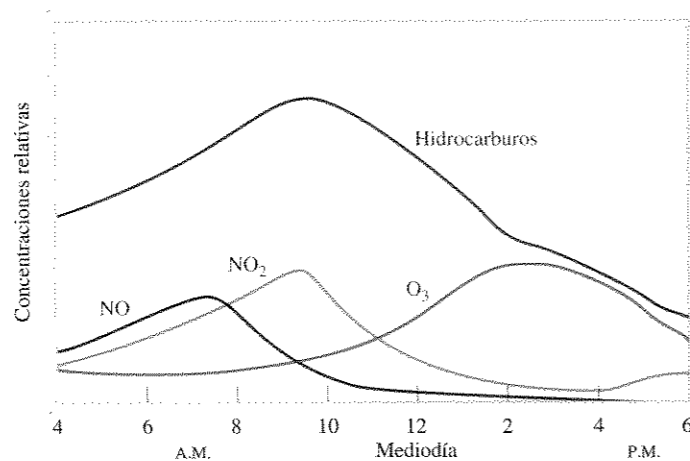
donde M es alguna sustancia inerte, como el N_2 . El ozono ataca los enlaces $\text{C}=\text{C}$ del hule:



El uso excesivo de los automóviles es la causa de la formación del esmog fotoquímico.

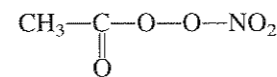
El ozono juega un papel dual en la atmósfera: es el doctor Jekyll en la estratosfera y el señor Hyde en la troposfera.

Figura 17.25 Variaciones típicas dependiendo de la hora en la concentración de los contaminantes del aire en un día con esmog.



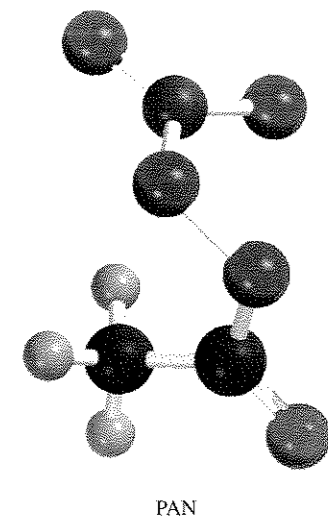
donde R representa un grupo de átomos de C y H. En las zonas muy contaminadas por el tráfico, la reacción puede ocasionar que los neumáticos de los automóviles se resquebrajen. Los tejidos pulmonares y otras moléculas biológicas resultan dañados por razones similares.

El ozono también se forma por un conjunto de reacciones muy complejas en las que participan hidrocarburos crudos, óxidos de nitrógeno y oxígeno. Uno de los productos de estas reacciones es el nitrato de peroxiacetilo (PAN):



El PAN es un poderoso lacrimógeno (produce lagrimeo) y causa dificultad para respirar.

En la figura 17.25 se muestran las variaciones características de los contaminantes primarios y secundarios en el transcurso de un día. A temprana hora, la concentración de NO_2 es muy baja. Tan pronto como la radiación solar penetra a la atmósfera, se forma más NO_2 a partir del NO y O_2 . Observe que la concentración de ozono permanece baja en las primeras horas de la mañana. A medida que aumenta la concentración de los aldehídos y de los hidrocarburos crudos en el aire, también hay un aumento rápido en los niveles de NO_2 y O_3 . Las concentraciones de estos contaminantes dependen, por supuesto, del lugar, del tráfico y de las condiciones climáticas, pero su presencia siempre se acompaña de neblina (figura 17.26). La oxidación de los hidrocarburos da origen a varios intermediarios orgánicos, como alcoholes y ácidos carboxílicos, que son menos volátiles que los mismos hidrocarburos. En algún momento estas sustancias se condensan en pequeñas gotas de líquido. Cuando las gotas se esparcen en el aire (a lo que se denomina *aerosoles*), dispersan la luz solar y reducen la visibilidad. Esta interacción también hace que el aire se vea nublado.

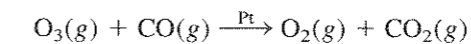


PAN

Figura 17.26 Un día con esmog en la ciudad de Nueva York.



Como ya se conocen mejor los procesos que forman el esmog fotoquímico, se han hecho grandes esfuerzos para reducir la concentración de los contaminantes primarios. Ahora, los automóviles vienen equipados con convertidores catalíticos, que se han diseñado para oxidar el CO y los hidrocarburos crudos a CO_2 y H_2O , y para reducir el NO y NO_2 a N_2 y O_2 (vea la sección 13.6). Mejorar el transporte público y construir motores más eficientes para los automóviles también ayudaría a disminuir la contaminación del aire en las zonas urbanas. Recientemente se logró un avance tecnológico para combatir el esmog fotoquímico. Los radiadores de los automóviles y las compresoras acondicionadoras de aire se cubren con un catalizador de platino, con lo que un automóvil en marcha purifica el aire que circula al interior del motor al convertir el ozono y el monóxido de carbono en oxígeno y dióxido de carbono:



En una ciudad como Los Ángeles, donde los automóviles recorren en conjunto casi 300 millones de millas por día, esta innovación aumentará sustancialmente la calidad del aire, y tal vez disminuya la frecuencia de los boletines que advierten a los residentes de "altos niveles de ozono". ¡De hecho, un conductor en la autopista ayudaría a limpiar el aire!

17.8 Contaminación doméstica

La contaminación en los espacios cerrados es tan difícil de evitar como la del aire. La calidad del aire en el hogar y los centros de trabajo se ve alterada por los materiales con que están contruidos, por la actividad humana y otros factores del medio ambiente. Los contaminantes domésticos más comunes son el radón, el monóxido y dióxido de carbono, y el formaldehído.

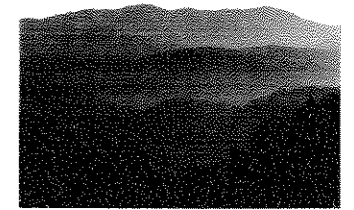
El riesgo del radón

A mediados de la década de 1980, en un caso que tuvo mucha publicidad, un empleado que se presentó a trabajar en la Limerick Nuclear Power Plant, en Pennsylvania, activó el detector de radiación de la planta. Para su sorpresa, ¡la fuente de su contaminación no era la planta nuclear, sino el radón (Rn) que había en su hogar!

Se ha dicho y escrito mucho acerca del peligro potencial del radón como contaminante del aire. Pero, ¿qué es el radón?, ¿de dónde proviene?, ¿cómo afecta nuestra salud?

El radón es un elemento del grupo 8A (de los gases nobles) y es un producto intermedio de la desintegración radiactiva del uranio-238. Todos los isótopos de radón son radiactivos, pero el radón-222 es el más peligroso porque su vida media es más larga (3.8 días). El radón representa poco más de la mitad de la radiactividad basal de la Tierra y se genera sobre todo por los minerales de fosfato y uranio (figura 17.27).

Desde la década de 1970 se han detectado altos niveles de radón en los hogares contruidos sobre terrenos recuperados que albergan depósitos de minas de uranio. El radón es



La niebla sobre las Smoky Mountains la ocasionan los aerosoles producidos por la oxidación de hidrocarburos desprendidos por los pinos.

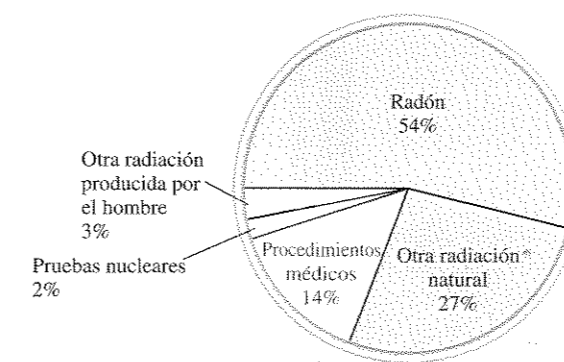


Figura 17.27 Fuentes de radiactividad basal.

La serie de desintegración del uranio se analiza en el capítulo 23.

Después del tabaquismo, el radón es el principal causante del cáncer de pulmón en Estados Unidos. Probablemente sea responsable de más de 20 000 muertes al año.

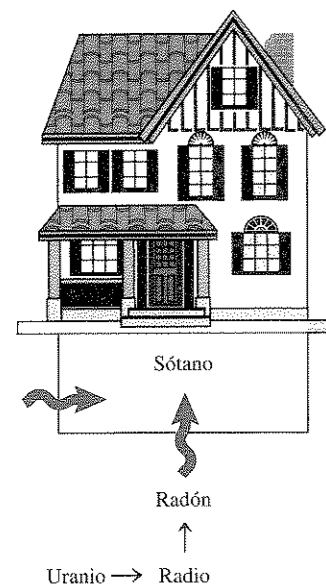


Figura 17.28 El radón por lo general entra a las casas a través de los cimientos o las paredes del sótano.

un gas incoloro, inodoro e insípido que entra a los edificios por las pequeñas hendiduras de los cimientos (figura 17.28). Es ligeramente soluble en agua, por lo que es capaz de dispersarse en distintos medios. El radón-222 es un emisor de partículas alfa; cuando se desintegra forma los isótopos radiactivos polonio-214 y polonio-218, que pueden llegar a acumularse a niveles elevados en los espacios cerrados. Estas partículas radiactivas sólidas se pueden adherir al polvo y al humo e inhalarse hacia los pulmones y depositarse en el tracto respiratorio. Si se respiran por periodos prolongados, las partículas alfa emitidas por el polonio y sus productos de desintegración, que también son radiactivos, pueden ocasionar cáncer de pulmón.

¿Qué medidas conviene tomar para combatir la contaminación de los interiores por el radón? El primer paso es medir los niveles de radón en los cimientos con un detector de prueba que sea confiable. En el comercio se consigue un tipo de dispositivos ("kits") para hacer mediciones de radón a corto y largo plazos (figura 17.29). En las pruebas a corto plazo, se recogen los productos de desintegración del radón en carbón activado (carbón tratado térmicamente) en un lapso de varios días. El recipiente se envía a un laboratorio para que los técnicos midan la radiactividad (rayos γ) de los productos de desintegración del radón (plomo-214 y bismuto-214). Una vez conocido el tiempo de exposición, el técnico hace cálculos para determinar la concentración de radón. Los detectores para hacer pruebas a largo plazo utilizan un trozo de una película de un polímero especial donde las partículas alfa dejan su "huella". Después de unos meses de exposición, la película se graba con una disolución de hidróxido de sodio y se cuenta el número de huellas. Una vez que se conoce el tiempo de exposición, el técnico procede a calcular la concentración de radón. Si los niveles son inaceptables, la casa debe ventilarse con regularidad. Esta precaución es importante sobre todo en las casas construidas recientemente porque están mejor aisladas. Lo más efectivo para evitar la contaminación por radón es reorientar el gas antes de que entre a la casa. Por ejemplo, se puede instalar un conducto de ventilación para sacar el aire del sótano.

Se ha suscitado una gran polémica en torno a los efectos del radón en la salud. En los años de 1950 se hicieron los primeros estudios clínicos de sus efectos, cuando se admitió que los mineros que trabajaban en las minas de uranio tenían una incidencia muy alta de cáncer de pulmón. Algunos científicos han puesto en duda la validez de estos estudios porque los mineros también eran fumadores. Es muy probable que haya un efecto sinérgico entre el radón y el hábito de fumar para que se desarrolle cáncer de pulmón. Los productos de desintegración del radón no sólo se adhieren a los depósitos de alquitrán del tabaco en los pulmones, sino también a las partículas sólidas del humo del cigarro, que pueden inhalar los fumadores y los no fumadores. Es necesario que se hagan estudios más sistemáticos para evaluar el impacto ambiental del radón. Entre tanto, la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) recomienda que se ponga remedio cuando el nivel de radiactividad por radón exceda los 4 picocuries (pCi) por litro de aire. (Un curie corresponde a 3.70×10^{10} desintegraciones del núcleo radiactivo por segundo; un picocurie es una billonésima de curie, o 3.70×10^{-2} desintegraciones por segundo.)

Figura 17.29 Detectores domésticos de radón: detector de estado sólido de largo plazo (izquierda) y cartucho de carbón de corto plazo (derecha).



Ejemplo 17.3

La vida media del Rn-222 es de 3.8 días. Si se parte de 1.0 g de Rn-222, ¿cuánto radón quedará después de 10 vidas medias? Recuerde que la desintegración radiactiva obedece a una cinética de primer orden.

Estrategia Toda desintegración radiactiva obedece a una cinética de primer orden. Por lo tanto, su vida media es independiente de su concentración inicial.

Solución Después de una vida media, la cantidad de radón remanente es 0.5×1.0 g o 0.5 g. Después de dos vidas medias, sólo restan 0.25 g de Rn. Si se generaliza la fracción del isótopo restante después de n vidas medias como $(1/2)^n$, donde $n = 10$, se escribe

$$\begin{aligned} \text{cantidad de Rn-222 restante} &= 1.0 \text{ g} \times \left(\frac{1}{2}\right)^{10} \\ &= 9.8 \times 10^{-4} \text{ g} \end{aligned}$$

Una solución alternativa es calcular la constante de velocidad de primer orden de la vida media. Después use la ecuación (13.3) para calcular la concentración de radón después de 10 vidas medias.

Ejercicio de práctica La concentración de Rn-222 en el sótano de una casa es de 1.8×10^{-6} mol/L. Suponga que el aire permanece estático y calcule la concentración de radón después de 2.4 días.

Problema similar: 17.73.

Dióxido y monóxido de carbono

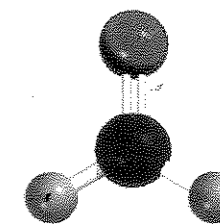
Tanto el dióxido de carbono (CO_2) como el monóxido de carbono (CO) son productos de la combustión. El CO_2 se forma cuando la combustión se hace en presencia de un exceso de oxígeno; cuando éste se encuentra en cantidades restringidas se forman CO y CO_2 . Las fuentes domésticas de estos gases son las estufas de gas y de leña, los calefactores, el humo del tabaco, la respiración humana y los gases que salen del escape de los automóviles (en las cocheras). El dióxido de carbono no es un gas tóxico, pero tiene un efecto asfixiante (vea la sección de La química en acción de la página 516). La concentración de CO_2 en los edificios mal ventilados puede llegar a ser de 2 000 ppm en volumen (en comparación con 3 ppm en el exterior). Las personas que trabajan en rascacielos y otros espacios cerrados están expuestas a concentraciones elevadas de CO_2 , se fatigan con mayor facilidad y tienen dificultad para concentrarse. La solución para la contaminación por CO_2 es la ventilación adecuada.

El CO es también un gas incoloro e inodoro, pero a diferencia del CO_2 , es muy venenoso. Su toxicidad radica en su alta capacidad de unirse a la hemoglobina, la transportadora de oxígeno en la sangre. Tanto el O_2 como el CO se unen al ion Fe(II) de la hemoglobina, pero ésta tiene una afinidad 200 veces mayor por el CO que por el O_2 (vea el capítulo 25). Las moléculas de hemoglobina que se encuentran unidas al CO (moléculas de carboxihemoglobina) no pueden transportar el oxígeno necesario para los procesos metabólicos. Con una pequeña cantidad de CO que se inhale se produce letargo y dolor de cabeza, y puede ocurrir la muerte cuando la mitad de las moléculas de hemoglobina forman un complejo con el CO. La mejor respuesta al dar los primeros auxilios en el envenenamiento por CO es trasladar de inmediato a la víctima a una zona con abundante oxígeno o reanimarla con respiración de boca a boca.

Formaldehído

El formaldehído (CH_2O) es un líquido de olor bastante desagradable que se emplea para preservar especímenes de laboratorio. Las resinas de formaldehído se utilizan en la industria como agentes adhesivos en los materiales utilizados en la construcción y en la manufactura de mobiliario, como la madera contrachapada y la aglomerada. También se utilizan espumas aislantes hechas de urea y formaldehído para llenar huecos en las paredes. Las resinas y las es-

La concentración de carboxihemoglobina en la sangre de los fumadores habituales es dos a cinco veces más alta que la de los no fumadores.



CH_2O

pumas se degradan lentamente y liberan formaldehído libre, sobre todo en condiciones de acidez y humedad. A bajas concentraciones, el formaldehído causa adormecimiento, náuseas, dolor de cabeza y otros malestares respiratorios. Las pruebas de laboratorio muestran que respirar concentraciones altas de formaldehído puede inducir cáncer en los animales, pero no está bien documentado que esto también suceda en los humanos. Los niveles permitidos (inofensivos) de formaldehído en el aire interior se han establecido en 0.1 ppm en volumen.

Dado que el formaldehído es un agente reductor, se han fabricado dispositivos para eliminarlo mediante una reacción redox. El aire de los espacios cerrados se hace circular a través de un purificador de aire que contiene un oxidante, como $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4$, que convierte el formaldehído en ácido fórmico (HCOOH), que es menos volátil y menos nocivo. La ventilación adecuada es la mejor manera para eliminar el formaldehído. Sin embargo, se debe tener la precaución de no eliminar demasiado rápido el aire de la habitación sin reemplazarlo, ya que una presión reducida provoca que las resinas de formaldehído se descompongan más rápido y, en consecuencia, se libera *más* formaldehído.

Resumen de datos y conceptos

- La atmósfera de la Tierra está compuesta principalmente por nitrógeno y oxígeno, más una cantidad mínima de otros gases. En los procesos químicos que tienen lugar en la atmósfera también influyen la radiación solar, las erupciones volcánicas y la actividad humana.
- El bombardeo de moléculas y átomos por las partículas solares produce las auroras en las regiones externas de la atmósfera. El resplandor de los transbordadores espaciales lo causa la excitación de las moléculas adsorbidas en la superficie del transbordador.
- El ozono de la estratosfera absorbe la nociva radiación UV que abarca un intervalo de 200 a 300 nm y en esta forma protege la vida en la Tierra. Durante muchos años, los clorofluorocarbonos han destruido la capa de ozono.
- Las erupciones volcánicas pueden contaminar el aire, disminuir el ozono de la estratosfera y alterar el clima.
- El dióxido de carbono tiene la capacidad de absorber la radiación infrarroja, lo cual le permite atrapar parte del calor que emana de la Tierra y calentar su superficie. Otros gases como los CFC y el metano también contribuyen al calentamiento del planeta.
- El dióxido de azufre y, en menor grado, los óxidos de nitrógeno que se generan por la quema de combustibles fósiles y los procesos de calcinado de los sulfuros metálicos, ocasionan la lluvia ácida.
- El smog fotoquímico es producido por la reacción fotoquímica de los gases que emanan de los vehículos en presencia de la luz del Sol. Ésta es una reacción compleja en la que participan los óxidos de nitrógeno, el ozono y los hidrocarburos.
- La contaminación del aire de los interiores (o contaminación doméstica) es causada por el radón, un gas radiactivo que se forma por la desintegración del uranio; el monóxido y el dióxido de carbono, que son productos de combustión, y el formaldehído, una sustancia orgánica volátil que se libera de las resinas utilizadas en los materiales de construcción.

Palabras clave

Efecto invernadero, p. 763	Estratosfera, p. 755	Ionosfera, p. 755	Termosfera, p. 755
Esmog fotoquímico, p. 771	Fijación de nitrógeno, p. 753	Mesosfera, p. 755	Troposfera, p. 753

Preguntas y problemas

La atmósfera terrestre

Preguntas de repaso

- Describe las regiones de la atmósfera de la Tierra.
- Haga un bosquejo de los principales procesos de los ciclos del nitrógeno y del oxígeno.
- Explique por qué los aviones supersónicos deben volar a gran altura (en la estratosfera) para funcionar al máximo.

- La atmósfera de Júpiter está formada en gran parte por hidrógeno (90%) y helio (9%). ¿Qué diferencia existe entre esta mezcla de gases y la que compone la atmósfera terrestre? ¿Por qué es distinta su composición?

Problemas

- De acuerdo con la tabla 17.1, calcule la fracción molar de CO_2 y su concentración en partes por millón en volumen.

- Calcule la presión parcial de CO_2 (en atm) en el aire seco cuando la presión atmosférica es de 754 mmHg.
- Describa los procesos que causan el calentamiento de la estratosfera.
- Calcule la masa total (en kilogramos) del nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono gaseosos en la atmósfera. (Sugerencia: Vea el problema 5.102 y la tabla 17.1. Utilice el valor de 29.0 g/mol para la masa molar del aire.)

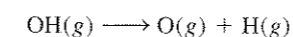
Los fenómenos en las capas externas de la atmósfera

Preguntas de repaso

- ¿Qué procesos originan la aurora boreal y la aurora austral?
- ¿Por qué los astronautas no pueden liberar átomos de oxígeno para probar el mecanismo responsable del resplandor del transbordador?

Problemas

- Se supone que el radical OH (una especie muy reactiva con un electrón no apareado) participa en algunos procesos atmosféricos. En la tabla 9.4 se indica que la energía del enlace oxígeno-hidrógeno en el OH es de 460 kJ/mol. ¿Cuál es la máxima longitud de la onda de radiación (en nm) que puede dar lugar a la siguiente reacción?



- El color verde que se observa en la aurora boreal se debe a la emisión de un fotón por un átomo de oxígeno excitado en sus electrones a 558 nm. Calcule la diferencia de energía entre los dos niveles implicados en el proceso de emisión.

Disminución del ozono en la estratosfera

Preguntas de repaso

- Describa de manera breve la absorción de la radiación solar en la estratosfera por las moléculas de O_2 y O_3 .
- Explique los procesos que originan el calentamiento en la estratosfera.
- Enumere las propiedades de los CFC y mencione cuatro usos importantes de estos compuestos.
- ¿Cómo destruyen los CFC y los óxidos de nitrógeno la capa de ozono de la estratosfera?
- ¿Cuál es la causa de los orificios de ozono en los polos?
- ¿Cómo contribuyen las erupciones volcánicas a la destrucción de ozono en la estratosfera?
- Describa algunas formas de frenar la destrucción del ozono en la estratosfera.
- Analice la efectividad de algunos de los sustitutos de los CFC.

Problemas

- Dado que la cantidad de ozono en la estratosfera equivale a una capa de 3.0 mm de espesor a TPE en la Tierra,

calcule el número de moléculas de ozono en la estratosfera y su masa en kilogramos. (Sugerencia: El radio de la Tierra es de 6 371 km y el área superficial de una esfera es $4\pi r^2$, donde r es el radio.)

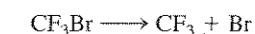
- A partir de la respuesta del problema 17.21, suponga que el nivel de ozono en la estratosfera ya se ha reducido en 6.0% y calcule cuántos kilogramos de ozono tendrían que producirse a diario para restablecer el ozono a su nivel original en 100 años. Si el ozono se forma según el proceso $3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$, ¿cuántos kilojoules de energía se necesitarán?

- El freón-11 y el freón-12 se forman por la reacción de tetracloruro de carbono (CCl_4) con fluoruro de hidrógeno. Escriba las ecuaciones de estas reacciones.

- ¿Por qué los CFC no se descomponen por la radiación UV en la troposfera?

- Las entalpías de enlace promedio de los enlaces de C—Cl y C—F son 340 kJ/mol y 485 kJ/mol, respectivamente. Con esta información, explique por qué el enlace C—Cl de una molécula de CFC se rompe sobre todo por la radiación solar de 250 nm.

- Al igual que los CFC, algunos compuestos de bromo, como el CF_3Br , también participan en la destrucción del ozono por un mecanismo similar que inicia a partir de un átomo de Br:



Dado que la entalpía de enlace promedio de C—Br es de 276 kJ/mol, estime la longitud de onda más larga necesaria para romper este enlace. ¿Este compuesto se degradará sólo en la troposfera o también en la estratosfera?

- Dibuje las estructuras de Lewis del nitrato de cloro (ClONO_2) y el monóxido de cloro (ClO).
- Dibuje las estructuras de Lewis para el HCFC-123 (CF_3CHCl_2) y el CF_3CFH_2 .

Los volcanes

Preguntas de repaso

- ¿Qué efectos tienen las erupciones volcánicas en el clima?
- Clasifique la reacción entre el H_2S y el SO_2 que lleva a formar azufre en la región de una erupción volcánica.

El efecto invernadero

Preguntas de repaso

- ¿Qué es el efecto invernadero? ¿Cuál es el criterio para que un gas se clasifique como gas de invernadero?
- ¿Por qué se pone más énfasis en la función del dióxido de carbono en el efecto invernadero que en el agua?
- Describa tres actividades humanas que generen dióxido de carbono. Mencione dos de los principales mecanismos para captar dióxido de carbono.

- 17.34 La deforestación contribuye al efecto invernadero de dos maneras. ¿Cuáles son?
- 17.35 ¿De qué manera un aumento en la población del mundo incrementaría el efecto invernadero?
- 17.36 ¿El ozono es un gas de invernadero? Si es así, dibuje tres formas en que pudiera vibrar una molécula de ozono.
- 17.37 ¿Qué efectos tienen los CFC y sus sustitutos en la temperatura de la Tierra?
- 17.38 ¿Por qué los CFC son gases de invernadero más eficaces que el metano y el dióxido de carbono?

Problemas

- 17.39 La producción anual de sulfuro de zinc (ZnS) es de 4.0×10^4 toneladas. Estime el número de toneladas de SO_2 producidas al calcinar este sulfuro para extraer el zinc metálico.
- 17.40 El óxido de calcio (CaO) o cal viva se emplea en la manufactura de acero, de cemento y en el control de la contaminación. Se prepara por descomposición térmica del carbonato de calcio:
- $$\text{CaCO}_3(s) \longrightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$$
- Calcule la cantidad anual de CO_2 (en kilogramos) liberado a la atmósfera si la producción anual de CaO en Estados Unidos es de 1.7×10^{10} kg.
- 17.41 La capacidad calorífica molar de una molécula diatómica es de $29.1 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. Suponga que la atmósfera sólo contiene gas nitrógeno y no hay pérdida de calor, y calcule el suministro total de calor (en kilojoules) si la atmósfera se calienta más de 3°C durante los próximos 50 años. Dado que hay 1.8×10^{20} moles de moléculas diatómicas presentes, ¿cuántos kilogramos de hielo (de los polos Norte y Sur) fundirá esta cantidad de calor a 0°C ? (El calor molar de fusión del hielo es de 6.01 kJ/mol .)
- 17.42 Como se mencionó en este capítulo, al rociar la estratosfera con hidrocarburos, como etano y propano, se deberían eliminar los átomos de Cl. ¿Qué desventaja tendría este procedimiento si se utilizara en gran escala por un periodo prolongado?

La lluvia ácida

Preguntas de repaso

- 17.43 Indique qué gas es el principal responsable del fenómeno de la lluvia ácida.
- 17.44 Mencione tres efectos perjudiciales de la lluvia ácida.
- 17.45 Haga un breve análisis de dos procesos industriales que causan la lluvia ácida.
- 17.46 Analice las distintas estrategias que se siguen para frenar la lluvia ácida.
- 17.47 El agua y el dióxido de azufre son moléculas polares y tienen una configuración geométrica muy parecida. ¿Por qué el SO_2 no se considera como un gas principal de invernadero?
- 17.48 Describa la eliminación de SO_2 por CaO (para formar CaSO_3) en función de una reacción ácido-base de Lewis.

Problemas

- 17.49 Una planta generadora de electricidad quema al año 3.1×10^7 kg de carbón que contiene 2.4% de azufre en masa. Calcule el volumen de SO_2 emitido a TPE.
- 17.50 La concentración de SO_2 en cierta región de la troposfera es de 0.16 ppm en volumen. El gas se disuelve en el agua de lluvia según la reacción:
- $$\text{SO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{HSO}_3^-(ac)$$
- Dado que la constante de equilibrio de esta reacción es 1.3×10^{-2} , calcule el pH del agua de lluvia. Suponga que la reacción no afecta la presión parcial de SO_2 .

El smog fotoquímico

Preguntas de repaso

- 17.51 ¿Qué es el smog fotoquímico? Enumere los factores que favorecen su producción.
- 17.52 ¿Cuáles son los contaminantes primarios y secundarios?
- 17.53 Identifique el gas responsable del color café del smog fotoquímico.
- 17.54 Los límites permitidos (inocuos) de ozono y monóxido de carbono son de 120 ppmm en volumen y 9 ppm en volumen, respectivamente. ¿Por qué el ozono tiene un límite más bajo?
- 17.55 Sugiera algunas de las estrategias para reducir la formación del smog fotoquímico.
- 17.56 ¿En qué región de la atmósfera es benéfico el ozono? ¿En qué región es perjudicial?

Problemas

- 17.57 Suponga que la reacción donde se forma dióxido de nitrógeno:
- $$2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}_2(g)$$
- es una reacción elemental. a) Escriba la ley de velocidad de esta reacción. b) Una muestra de aire a cierta temperatura está contaminada con 2.0 ppm en volumen de NO. En estas condiciones, ¿es posible simplificar la ley de la velocidad? En caso afirmativo, escriba la ley de la velocidad simplificada. c) Se ha estimado que la vida media de la reacción en las condiciones descritas en el inciso b) es de 6.4×10^3 min. ¿Cuál sería la vida media si la concentración inicial de NO fuera de 10 ppm?
- 17.58 La descomposición en fase gaseosa del nitrato de peroxiacetilo (PAN) obedece a una cinética de primer orden:
- $$\text{CH}_3\text{COOONO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOO} + \text{NO}_2$$
- con una constante de velocidad de $4.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Calcule la velocidad de descomposición en M/s si la concentración de PAN es 0.55 ppm en volumen. Suponga condiciones de TPE.
- 17.59 Durante un día contaminado en cierta ciudad, la concentración de ozono fue de 0.42 ppm en volumen. Calcule la presión parcial de ozono (en atm) y el número de

moléculas de ozono por litro de aire si la temperatura y la presión fueron de 20.0°C y 748 mmHg, respectivamente.

- 17.60 ¿Cuáles de las condiciones siguientes son más propicias para que se forme el smog fotoquímico? a) Al mediodía de junio en el desierto de Gobi, b) a la 1 p.m. en julio en la ciudad de Nueva York, c) al mediodía de enero en Boston. Explique su elección.

Contaminación doméstica

Preguntas de repaso

- 17.61 Enumere los principales contaminantes de los espacios interiores e indique su origen.
- 17.62 ¿Cuál es la mejor estrategia para disminuir la contaminación doméstica?
- 17.63 ¿Por qué es peligroso dejar encendido un automóvil en un sitio con mala ventilación, como en una cochera?
- 17.64 Describa las propiedades que hacen al radón un contaminante doméstico. ¿El radón sería más peligroso si el isótopo ^{222}Rn tuviera una vida media más larga?

Problemas

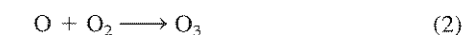
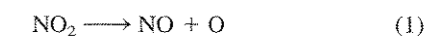
- 17.65 Una concentración de 8.00×10^2 ppm en volumen de CO se considera mortal para el ser humano. Calcule la masa mínima de CO en gramos que sería mortal en un cuarto cerrado de 17.6 m de largo, 8.80 m de ancho y 2.64 m de altura. Suponga que la temperatura y presión son 20.0°C y 756 mmHg, respectivamente.
- 17.66 Un volumen de 5.0 litros de aire contaminado a 18.0°C y 747 mmHg se pasa a través de agua de cal [una suspensión acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$], de tal forma que todo el dióxido de carbono presente se precipita como CaCO_3 cuya masa es de 0.026 g. Calcule el porcentaje en volumen de CO_2 en la muestra de aire.

Problemas complementarios

- 17.67 Describa brevemente los efectos nocivos de las siguientes sustancias: O_3 , SO_2 , NO_2 , CO, $\text{CH}_3\text{COOONO}_2$ (PAN), Rn.
- 17.68 La constante de equilibrio (K_p) de la reacción
- $$\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g)$$
- es 4.0×10^{-31} a 25°C y 2.6×10^{-6} a 100°C , que es la temperatura de un motor de automóvil en marcha. ¿Esta es una reacción endotérmica o exotérmica?
- 17.69 Como se mencionó en este capítulo, el monóxido de carbono tiene una afinidad mucho mayor por la hemoglobina que el oxígeno. a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio (K_c) del siguiente proceso:
- $$\text{CO}(g) + \text{HbO}_2(ac) \rightleftharpoons \text{O}_2(g) + \text{HbCO}(ac)$$
- donde HbO_2 y HbCO representan a la hemoglobina oxigenada y la carboxihemoglobina, respectivamente. b) La composición de una bocanada de aire inhalada por

una persona que fuma un cigarro es de 1.9×10^{-6} mol/L de CO y 8.6×10^{-3} mol/L de O_2 . Calcule la proporción entre $[\text{HbCO}]$ y $[\text{HbO}_2]$, dado que K_c es 212 a 37°C .

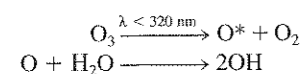
- 17.70 En lugar de rastrear el dióxido de carbono, sugiera otro gas que pudieran estudiar los científicos para fundamentar el hecho de que la concentración de CO_2 va en aumento constante en la atmósfera.
- 17.71 En 1991 se descubrió que el óxido nitroso (N_2O) es un producto en la síntesis del nylon. Este compuesto se libera en la atmósfera y contribuye tanto a la disminución del ozono de la estratosfera como al efecto invernadero. a) Escriba las ecuaciones que representen las reacciones entre el N_2O y los átomos de oxígeno en la estratosfera para producir óxido nítrico (NO), el cual se oxida por el ozono para formar dióxido de nitrógeno. b) ¿El N_2O es un gas de invernadero más eficaz que el dióxido de carbono? Explique su respuesta. c) Uno de los intermediarios en la manufactura del nylon es el ácido adípico [$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$]. Cada año se consumen alrededor de 2.2×10^9 kg de este ácido. Se calcula que por cada mol de ácido adípico producido se genera 1 mol de N_2O . ¿Cuál es el número máximo de moles de O_3 que se pueden destruir al año como resultado de este proceso?
- 17.72 Un vaso de agua que tiene un pH inicial de 7.0 se expone al aire seco a nivel del mar a 20°C . Calcule el pH del agua cuando se alcanza el equilibrio entre el CO_2 atmosférico y el CO_2 disuelto en el agua, dado que la constante de la ley de Henry del CO_2 a 20°C es $0.032 \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$. (Sugerencia: Suponga que no se pierde agua por evaporación y utilice la tabla 17.1 para calcular la presión parcial de CO_2 . El pH calculado deberá estar muy cercano al pH del agua de lluvia.)
- 17.73 Un sótano de 14 m por 10 m por 3.0 m tiene un elevado contenido de radón. El día que el sótano se selló para que no hubiera intercambio de aire con los alrededores, la presión parcial de ^{222}Rn fue de 1.2×10^{-6} mmHg. Calcule el número de isótopos de ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3.8 \text{ d}$) al principio y 31 días después. Suponga condiciones de TPE.
- 17.74 El ozono de la troposfera se forma mediante los siguientes pasos:



El primer paso se inicia con la absorción de luz visible (el NO_2 es un gas café). Calcule la longitud de onda más larga necesaria para el paso (1) a 25°C [Sugerencia: Primero calcule el ΔH y por tanto el ΔE para la reacción (1). Después, determine la longitud de onda para la descomposición del NO_2 a partir de ΔE .]

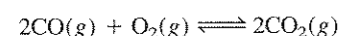
- 17.75 Aunque el radical hidroxilo (OH) se encuentra sólo en cantidades mínimas en la troposfera, su acción es determinante en la composición química de la misma, porque es un agente oxidante fuerte y puede reaccionar con muchos contaminantes y con algunos sustitutos de los CFC

(vea la página 761). El radical hidroxilo se forma por las siguientes reacciones:



donde O^* representa un átomo excitado en sus electrones. a) Explique por qué la concentración de OH es muy baja aun cuando las concentraciones de O_3 y H_2O en la troposfera sean grandes. b) ¿Qué propiedad hace al OH un agente oxidante fuerte? c) La reacción entre el OH y el NO_2 contribuye a la lluvia ácida. Escriba la ecuación de este proceso. d) El radical hidroxilo puede oxidar el SO_2 a H_2SO_4 . En el primer paso se forma la especie neutra HSO_3 , que después reacciona con O_2 y H_2O para formar H_2SO_4 y el radical hidroperoxilo (HO_2). Escriba las ecuaciones de estos procesos.

- 17.76 La constante de equilibrio (K_p) de la reacción:



es 1.4×10^{90} a 25°C . Dada la magnitud de esta constante, ¿por qué no se convierte todo el CO en CO_2 en la troposfera?

- 17.77 Se encontró a una persona muerta por envenenamiento con monóxido de carbono en una cabina bien aislada. Las investigaciones mostraron que había utilizado un cubo ennegrecido para calentar agua en un quemador de

gas butano. El quemador funcionaba adecuadamente y no tenía fugas. Explique, con una ecuación apropiada, la causa de su muerte.

- 17.78 El nivel de dióxido de carbono en la atmósfera actual se compara a menudo con el de la época preindustrial. Explique por qué los científicos analizan los anillos de los árboles y el aire atrapado en el hielo polar para llegar a esta conclusión.

- 17.79 ¿Qué es lo paradójico de la siguiente caricatura?



- 17.80 Calcule la entalpía de formación estándar (ΔH_f°) del ClO a partir de las siguientes entalpías de enlace: Cl_2 : 242.7 kJ/mol; O_2 : 498.7 kJ/mol; ClO: 206 kJ/mol.

Problemas especiales

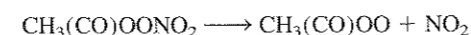
- 17.81 El bromuro de metilo (CH_3Br , p.e. 3.6°C) se utiliza como fumigante de suelos para el control de insectos y maleza. También es un subproducto marino. La fotodisociación del enlace C—Br produce átomos de Br que pueden reaccionar con el ozono similar al Cl, sólo que con más eficacia. ¿Esperaría que el CH_3Br experimente fotólisis en la troposfera? La entalpía de enlace del enlace C—Br es de cerca de 293 kJ/mol.

- 17.82 La radiación solar entrante efectiva por unidad de área sobre la Tierra es de 342 W/m^2 . De esta radiación, 6.7 W/m^2 se absorbe por el CO_2 a $14\,993 \text{ nm}$ en la atmósfera. ¿Cuántos fotones en esta longitud de onda se absorben por segundo en 1 m^2 por el CO_2 ? ($1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$).

- 17.83 Como se explicó en el capítulo, cerca de 50 millones de toneladas de dióxido de azufre se liberan en la atmósfera cada año. a) Si 20% de SO_2 se convierte finalmente en H_2SO_4 , calcule el número de estatuas de mármol de 454 kg que la lluvia ácida resultante puede dañar. Como una estimación, suponga que la lluvia ácida sólo destruye la capa superficial de cada estatua, que constituye 5%

de su masa total. b) ¿Cuál es otro resultado pernicioso de la lluvia ácida?

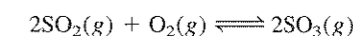
- 17.84 El nitrato de peroxiacetilo (PAN) experimenta la descomposición térmica de la siguiente manera:



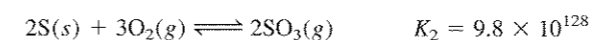
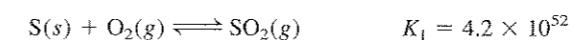
La constante de velocidad es $3.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 25°C . En la frontera entre la troposfera y la estratosfera, donde la temperatura es de cerca de -40°C , la constante de velocidad se reduce a $2.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. a) Calcule la energía de activación para la descomposición del PAN. b) ¿Cuál es la vida media de la reacción (en minutos) a 25°C ?

- 17.85 ¿De qué forma se determinan las pasadas temperaturas a partir de los centros helados obtenidos del Ártico o de la Antártida? (Sugerencia: Busque los isótopos estables de hidrógeno y oxígeno. ¿Cómo depende la energía requerida para la vaporización de las masas de moléculas de H_2O que contienen diferentes isótopos? ¿Cómo determinarían la edad de un centro de hielo?)

calcule la constante de equilibrio para la reacción



- 17.86 El balance entre SO_2 y SO_3 es importante para entender la formación de lluvia ácida en la troposfera. A partir de la siguiente información a 25°C



Respuestas a los ejercicios de práctica

- 17.1 $1.12 \times 10^3 \text{ nm}$. 17.2 H_2O . 17.3 $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.