

# O Efeito Estufa

**Neste capítulo, os seguintes tópicos introdutórios de química serão usados:**

- Combustão
- Forma molecular, ângulos e distâncias de ligação
- Polímeros

**Fundamentos dos capítulos anteriores usados neste capítulo:**

- Comprimentos de onda da luz solar (UV, visível e IV) (Capítulo 1)
- Espectro de absorção (Capítulo 1)
- Escala de concentração em ppmv/ppbv para gases (Capítulo 1)
- CFCs e seus substitutos (Capítulo 2)
- Ozônio troposférico, óxido nitroso (Capítulo 3)
- Aerossóis, dióxido de enxofre (Capítulo 3)

## Introdução

Todos têm ouvido previsões de que o efeito estufa irá afetar significativamente, no futuro, o clima ao redor do mundo. Os termos *efeito estufa* e *aquecimento global*, de uso comum, significam simplesmente que espera-se que a média global das tempera-



O aquecimento global pode ter levado a uma drástica ruptura da Plataforma de Gelo Larsen na Antártida em 2002. [GSFC/LaRC/JPL/MISR Team/ NASA.]

turas do ar aumente em vários graus, como resultado do aumento do dióxido de carbono e de outros gases estufa na atmosfera. De fato, a maioria dos cientistas atmosféricos acredita que o **aquecimento global** está acontecendo já há algum tempo e que ele é responsável pelo aumento da temperatura do ar de cerca de dois terços de um grau Celsius que vem ocorrendo desde 1860.

O fenômeno do rápido aquecimento global – e suas demandas por ajustes em grande escala – é considerado, geralmente, como sendo o nosso mais decisivo problema mundial em relação ao meio ambiente, embora ambos os efeitos positivos e negativos possam estar associados a qualquer aumento significativo na temperatura média global. Ninguém tem certeza, até o momento, da extensão ou da duração do aumento da temperatura no futuro, nem é provável que uma previsão confiável para regiões individuais estará disponível com grande antecedência dos eventos em questão. Se os modelos atuais sobre a atmosfera estiverem corretos, no entanto, um aquecimento significativo irá ocorrer nas próximas décadas. É importante que possamos entender os fatores que estão levando a esse aumento para que possamos, se quisermos, tomar providências para evitar potenciais catástrofes causadas pela rápida mudança do clima no futuro.

Neste capítulo, é explicado o mecanismo pelo qual o aquecimento global poderia ocorrer, e são analisadas a natureza e as fontes das substâncias químicas responsáveis por esse efeito. A extensão do aquecimento global até o momento e outras indicações de que a mudança está a caminho também são discutidas. As previsões em relação ao aquecimento global no futuro, e uma análise das medidas que poderiam ser tomadas para minimizá-lo, estão apresentadas nos Capítulos 7 e 8.

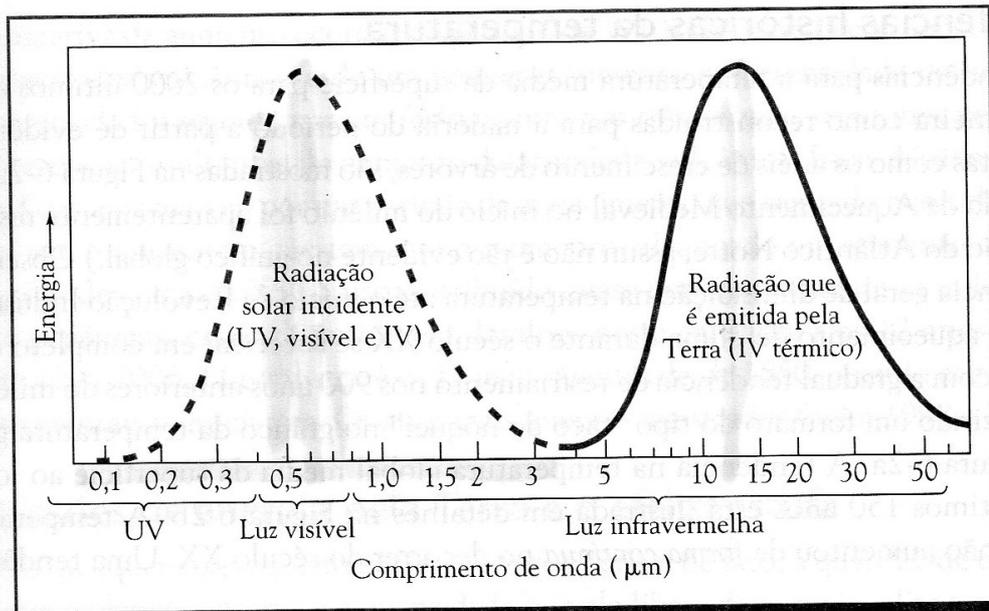
## O mecanismo do efeito estufa

### A fonte de energia da terra

A superfície e a atmosfera da Terra são mantidas aquecidas quase exclusivamente pela energia do Sol, que irradia energia na forma de luz de vários tipos. Em suas características de radiação, o sol se comporta como um **corpo negro**, i.e., um objeto que é 100% eficiente em emitir e em absorver luz. O comprimento de onda  $\lambda_{\text{pico}}$ , em micrômetros, no qual a energia *máxima* de emissão por um corpo negro radiante ocorre diminui inversamente com o aumento da temperatura Kelvin,  $T$ , de acordo com a relação

$$\lambda_{\text{pico}} = 2897/T$$

Visto que para a superfície do Sol, a partir de onde essa estrela emite luz, a temperatura  $T \sim 5800$  K, então, pela equação pode-se concluir que  $\lambda_{\text{pico}}$  é de cerca de  $0,50 \mu\text{m}$ , um comprimento de onda que está na região visível do espectro (e que corresponde à luz verde). De fato, a potência solar máxima observada (ver a porção tracejada da curva na Figura 6-1) está na região da luz visível, i.e., aquela entre os comprimentos de onda  $0,40$  e  $0,75 \mu\text{m}$  (400-750 nm). Além do “limite vermelho”, o comprimento de onda máximo para a luz



**FIGURA 6-1** Distribuição dos comprimentos de onda (usando diferentes escalas) para a luz emitida pelo Sol (curva tracejada) e pela superfície da Terra e troposfera (curva sólida). [Fonte: Redrawn from J. Gribbin, "Inside Science: The Greenhouse Effect," *New Scientist*, supplement (22 October 1988).]

visível, a Terra recebe luz **infravermelha** (IV) na região de 0,75-4 μm do Sol. Da energia solar recebida no topo da atmosfera da Terra, pouco mais da metade é infravermelha e a maioria remanescente é de luz visível. No outro oposto do espectro de comprimentos de onda na região do visível a partir do IV, além do limite "violeta", se encontra a **luz ultravioleta** (UV), que possui comprimentos de onda menores que 0,4 μm e é um componente minoritário da luz solar, como discutido no Capítulo 1.

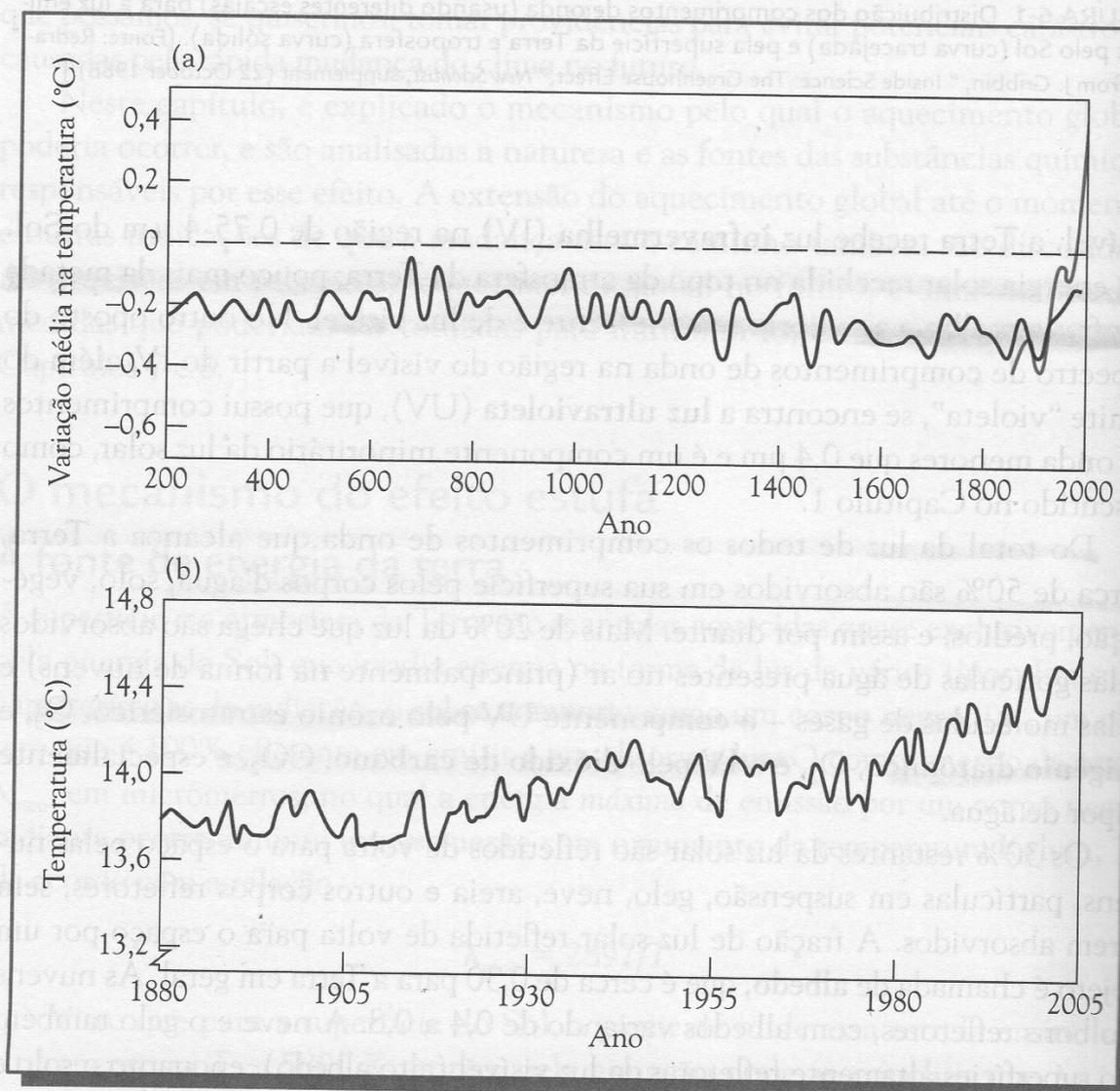
Do total da luz de todos os comprimentos de onda que alcança a Terra, cerca de 50% são absorvidos em sua superfície pelos corpos d'água, solo, vegetação, prédios, e assim por diante. Mais de 20% da luz que chega são absorvidos pelas gotículas de água presentes no ar (principalmente na forma de nuvens) e pelas moléculas de gases – o componente UV pelo **ozônio** estratosférico, O<sub>3</sub>, e **oxigênio diatômico**, O<sub>2</sub>, e o IV pelo **dióxido de carbono**, CO<sub>2</sub>, e especialmente vapor de água.

Os 30% restantes da luz solar são refletidos de volta para o espaço pelas nuvens, partículas em suspensão, gelo, neve, areia e outros corpos refletivos, sem serem absorvidos. A fração de luz solar refletida de volta para o espaço por um objeto é chamada de **albedo**, que é cerca de 0,30 para a Terra em geral. As nuvens são bons refletivos, com albedos variando de 0,4 a 0,8. A neve e o gelo também são superfícies altamente refletivas da luz visível (alto albedo), enquanto o solo e os corpos d'água são pobres refletivos (baixo albedo). Assim sendo, o derretimento do gelo marinho nas regiões polares para produzir água aumenta em muito a fração de luz solar absorvida na região e diminui o albedo global da Terra. O plantio de árvores em florestas cobertas de neve reduz o albedo da superfície e pode, na realidade, contribuir para o aquecimento global.

## Tendências históricas da temperatura

As tendências para a temperatura média da superfície para os 2000 últimos anos, da maneira como reconstruídas para a maioria do período a partir de evidências indiretas como os anéis de crescimento de árvores, são mostradas na Figura 6-2a. (O Período de Aquecimento Medieval no início do milênio foi aparentemente restrito à região do Atlântico Norte, assim não é tão evidente no gráfico global.) Observe a tendência geral de diminuição na temperatura até o início da Revolução Industrial.

O aquecimento do clima durante o século XX se sobressai em completo contraste com a gradual tendência de resfriamento nos 900 anos anteriores do milênio, produzindo um formato do tipo “taco de hóquei” no gráfico da temperatura geral na Figura 6-2a. A tendência na temperatura global média da superfície ao longo dos últimos 150 anos está ilustrada em detalhes na Figura 6-2b. A temperatura do ar não aumentou de *forma contínua* no decorrer do século XX. Uma tendência



**FIGURA 6-2** (a) Reconstrução das mudanças na média da temperatura da superfície global nos dois últimos milênios. [Fonte M.E. Mann and P. D. Jones, “Global Surface Temperatures over the Past Two Millennia”, *Geophysical Research Letters* 30 (2003): 1820.]

(b) Temperatura média global dos oceanos e continentes na superfície da Terra de 1880 a 2005. [Fonte: L. Brown et. al., *Vital Signs 2006–7* (New York: Norton, 2007).]

significativa de aumento ocorreu no período de 1910-1940, em decorrência da falta de atividades vulcânicas e de um pequeno aumento na intensidade da luz solar. Esse período foi seguido por um resfriamento nas três décadas seguintes, por causa dos aerossóis resultantes do aumento da atividade vulcânica. Essas décadas foram sucedidas, por sua vez, por um período de aquecimento que tem sido mantido desde 1970 até o presente e que tem, até o momento, alcançado um aumento de temperatura de cerca de  $0,6^{\circ}\text{C}$ ; isso é atribuído quase que inteiramente às influências antropogênicas, como discutido em detalhes neste capítulo. Dos 12 anos do período 1995-2006, 11 estão entre os 12 mais quentes desde 1850, quando os registros instrumentais se iniciaram. Os anos mais quentes registrados foram 1998 e 2005.

### Emissões de energia pela Terra e o efeito estufa

Como qualquer corpo quente, a Terra emite energia; de fato, a quantidade de energia que o planeta absorve e a quantidade que ele libera deve ser igual se a sua temperatura permanecer constante. (Atualmente, o planeta está absorvendo um pouco mais do que está emitindo, aquecendo, assim, o ar e os oceanos.) A energia emitida (ver a porção sólida da curva na Figura 6-1) não é luz visível nem UV, porque a Terra não é quente o suficiente para emitir luz nesta região. Como a temperatura da superfície da Terra é aproximadamente 300 K, então, de acordo com a equação dada para  $\lambda_{\text{pico}}$ , se a Terra age como um corpo negro, seu comprimento de onda de máxima emissão será de cerca de  $10\ \mu\text{m}$ . De fato, a emissão da Terra tem um pico próximo dessa região, na realidade em cerca de  $13\ \mu\text{m}$ , e consiste de luz infravermelha com comprimentos de onda começando em  $5\ \mu\text{m}$  e extinguindo, ainda que fracamente, além de  $50\ \mu\text{m}$  (Figura 6-1, curva sólida). A região entre  $5\text{-}100\ \mu\text{m}$  é chamada de região do **infravermelho térmico**, visto que a energia está na forma de calor, o mesmo tipo de energia que uma panela de ferro aquecida irradia.

A luz infravermelha é emitida tanto pela superfície da Terra quanto pela sua atmosfera, embora em quantidades diferentes a diferentes altitudes, uma vez que a velocidade de emissão é muito sensível à temperatura: em geral, *quanto mais quente o corpo, mais energia é emitida por segundo*. A velocidade de emissão de energia luminosa por um corpo negro aumenta em proporção à quarta potência de sua temperatura em Kelvin:

$$\text{Velocidade de emissão de energia} = kT^4$$

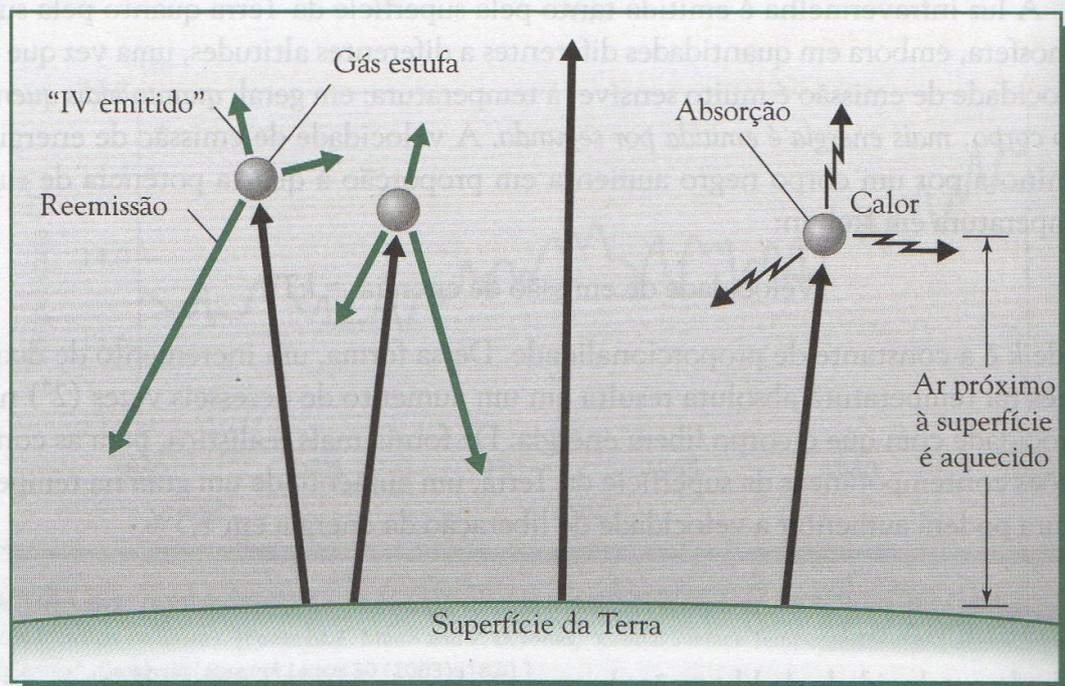
onde  $k$  é a constante de proporcionalidade. Dessa forma, um incremento de duas vezes na temperatura absoluta resulta em um aumento de dezesseis vezes ( $2^4$ ) na velocidade com que o corpo libera energia. De forma mais realística, para as condições contemporâneas da superfície da Terra, um aumento de um grau na temperatura poderá aumentar a velocidade de liberação da energia em 1,3%.

#### PROBLEMA 6-1

Calcule a velocidade de liberação de energia de dois corpos negros idênticos, um que está a  $0^{\circ}\text{C}$  e o outro a  $17^{\circ}\text{C}$ . Em qual temperatura a velocidade de liberação de energia é duas vezes daquela a  $0^{\circ}\text{C}$ ?

Alguns gases presentes no ar podem absorver a luz infravermelha térmica – embora somente a comprimentos de onda característicos – e, portanto, o IV emitido pela superfície e atmosfera da Terra não escapam diretamente para o espaço. Logo após sua absorção pelos gases atmosféricos como o  $\text{CO}_2$ , o fóton IV pode ser reemitido. De forma alternativa, a energia absorvida pode rapidamente ser redistribuída como calor entre as moléculas que colidem com a molécula absorvedora, e pode ser finalmente reemitida como IV por estas. Seja reemitida imediatamente pela molécula absorvedora inicial ou mais tarde por outras nas proximidades, a direção do fóton é completamente aleatória (Figura 6-3). Conseqüentemente, parte deste IV térmico é redirecionado de volta em direção à superfície da Terra, sendo ali reabsorvido ou no ar acima dela.

Pelo fato de o ar absorver fótons IV e redistribuir a energia como calor para as moléculas vizinhas, a temperatura do ar na região da molécula absorvedora aumenta. No entanto, essa massa de ar não se aquece ilimitadamente enquanto as moléculas aprisionam mais e mais da luz infravermelha liberada, porque existe um fenômeno oposto que previne tal catástrofe. Como explicado anteriormente, a velocidade de emissão de energia aumenta com a temperatura, assim, as moléculas que dividiram o excesso de energia entre elas emitem mais e mais energia como luz infravermelha enquanto se aquecem (Figura 6-3). As gotículas de vapor de água nas nuvens também são muito eficientes em absorver luz infravermelha emitida abaixo delas. A temperatura na parte de cima das nuvens é bem fria em relação ao ar abaixo delas, assim as nuvens não irradiam tanta energia quanto elas absorvem. No geral, a temperatura do ar aumenta somente o suficiente para restabelecer a igualdade planetária entre a energia recebida e a emitida.



**FIGURA 6-3** O efeito estufa: IV emitido e absorvido pelos gases estufa é reemitido (lado esquerdo do diagrama) ou convertido em calor (lado direito).

O fenômeno de interceptação do IV emitido pelos constituintes atmosféricos e sua distribuição como calor para aumentar a temperatura da atmosfera (como ilustrado na Figura 6-3) é chamado de **efeito estufa**. Ele é responsável pela temperatura média da superfície do ar perto da Terra e ser próxima de  $+15^{\circ}\text{C}$  em vez de aproximadamente  $-18^{\circ}\text{C}$ , temperatura que seria caso não houvesse a absorção de IV pelos gases na atmosfera. A superfície é aquecida tanto por esse mecanismo indireto quanto pela energia solar absorvida diretamente! O fato de que o nosso planeta não é inteiramente coberto por uma grossa camada de gelo deve-se à ocorrência natural do efeito estufa, que está em operação há bilhões de anos.

A atmosfera funciona de modo semelhante a um cobertor, retendo sob ela uma parte do calor liberado por um corpo e, assim, aumentando a temperatura. O fenômeno que preocupa os cientistas ambientais é que o aumento da concentração daqueles gases traço que absorvem a luz IV térmica presente no ar (colocando mais camadas de cobertor, por assim dizer) resultaria na conversão de calor para uma fração ainda maior de energia infravermelha do que ocorre atualmente, o que poderia, conseqüentemente, aumentar a temperatura média da superfície para bem acima dos  $15^{\circ}\text{C}$ . Esse fenômeno é chamado de **intensificação do efeito estufa** (ou *aquecimento global artificial*) para diferenciá-lo do aquecimento que vem ocorrendo naturalmente por milênios.

Os principais constituintes da atmosfera,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e Ar são incapazes de absorver a luz IV; as razões para isso serão discutidas na próxima Seção. Os gases atmosféricos que no passado produziram a maioria do aquecimento estufa são o vapor de água (responsável por cerca de dois terços do efeito) e o dióxido de carbono (responsável por aproximadamente um quarto). Ressalta-se que a ausência de vapor de água e de nuvens no ar seco sobre áreas desertas leva a baixas temperaturas durante a noite, uma vez que muito pouco do IV emitido é redirecionado de volta à superfície, mesmo que a temperatura durante o dia seja bem alta por causa da absorção direta da energia solar pela superfície. Mais familiar para as pessoas que vivem em climas temperados é o frio no ar de inverno em dias sem nuvens e à noite. Noites nubladas são, em geral, mais quentes que as limpas, porque as nuvens reemitem o IV que absorveram a partir das emissões da superfície.

O efeito estufa pode ser melhor compreendido considerando o seguinte modelo aproximado. Usando a física, a temperatura de uma Terra que não teria os gases estufa no seu ar, mas que estaria balanceada em relação à energia recebida e emitida, seria de  $-18^{\circ}\text{C}$ , ou 255 K. Considerando que, de acordo com a equação  $kT^4$ , a velocidade de emissão a partir de tal planeta seria  $k(255)^4$ , tem-se que a velocidade da energia recebida pelo sol, tendo ou não a atmosfera da Terra gases estufa, também seria  $k(255)^4$ . De forma global, a Terra real age como se cerca de 60% da energia que emite como luz infravermelha fosse transmitida para o espaço, sendo o restante a fração que não somente foi absorvida pelos gases estufa mas aquela que é também rerradiada para baixo e aquecendo ainda mais a superfície e a atmosfera. Assim, a velocidade na qual a Terra perde energia na forma de IV para o espaço não é simplesmente  $kT^4$ , mas sim  $0,6 kT^4$ . Como sabemos que

velocidade de perda de energia da Terra = velocidade de energia recebida do sol

segue que para a Terra real

$$0,6 kT^4 = k(255)^4$$

Calculando a raiz à quarta potência dos dois lados, obtemos uma expressão para a temperatura:

$$T = (255)/0,6^{0,25}$$

assim

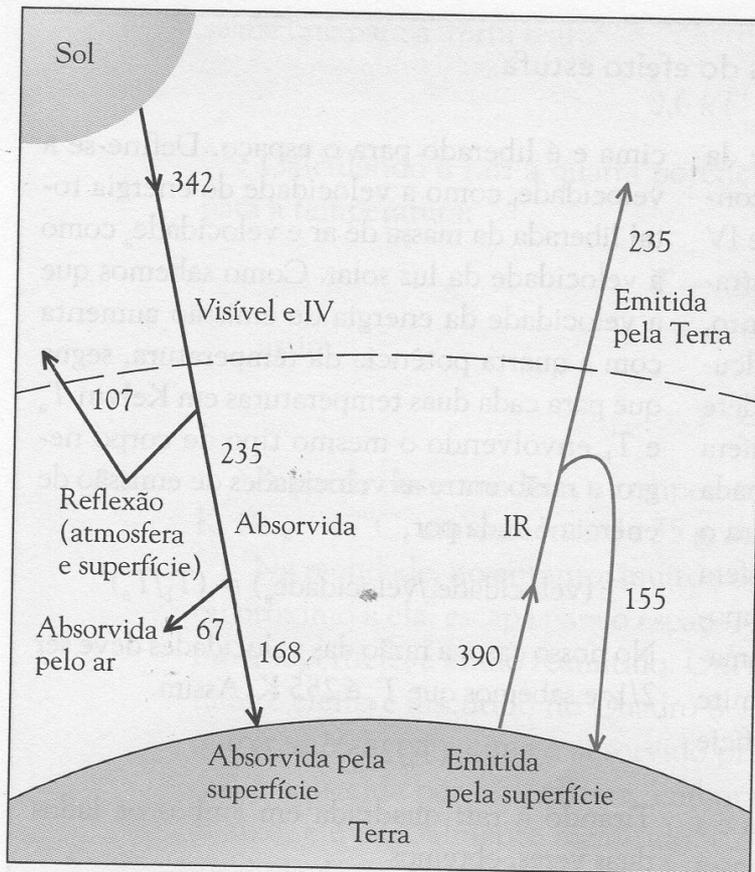
$$T = 290 \text{ K}$$

A partir desse modelo, a temperatura calculada da superfície da Terra é 290 K, i.e., +17°C, um aumento de 35 graus pela existência do efeito estufa natural.

Na realidade, no entanto, muito pouco do IV emitido pela superfície da Terra, ou próximo a ela, escapa para o espaço. Em vez disso ele é absorvido pelo ar próximo à superfície, e então reemitido. Um modelo simples da atmosfera que incorpora este efeito é discutido no Quadro 6-1. O IV a partir do ar próximo à superfície que é emitido para cima é absorvido principalmente pela próxima camada de ar, que é aquecida por essa última, embora em uma extensão menor que a camada abaixo, e é parcialmente reemitido. Com o aumento da altitude, a fração de IV recebida do ar logo abaixo de um determinado nível é menor e menos provável de ser absorvida, visto que a atmosfera se torna mais rarefeita. Assim, é provável que mais e mais IV seja direcionado para o espaço. De fato, muito pouco do IV emitido para a alta troposfera é absorvido, uma vez que o ar é rarefeito a tal altitude. Uma vez que menos e menos IV é absorvido com o aumento da altitude, seja menos e menos é degradado para gerar calor; existe, portanto, uma tendência natural para o ar se esfriar com o aumento da altitude. Na realidade, outros fatores, como as correntes de convecção no ar também representam um papel importante na determinação do declínio da temperatura com a altitude. A temperatura no topo da troposfera, a partir da qual o IV emitido atinge o espaço, é somente -18°C, assim, de forma global, a Terra real irradia energia para o espaço na mesma temperatura que aquela contabilizada se não existissem os gases estufa. Ou seja, a Terra emite a mesma quantidade de energia – igual a quantidade absorvida do sol – para o espaço com e sem a existência do efeito estufa.

## Balanco de energia na Terra

As atuais entrada e saída de energia da Terra, em watts (i.e., joules por segundo) por metro quadrado da superfície, e registradas como a média durante o dia e a noite, em todas as latitudes e longitudes, e durante todas as estações do ano, estão resumidas na Figura 6-4. Um total de 342 watts/m<sup>2</sup> (W/m<sup>2</sup>) estão presentes na luz solar fora da atmosfera da Terra. Destes, 235 W/m<sup>2</sup> são absorvidos pela atmosfera e a superfície; essa energia a mais deve ser reemitida para o espaço para que o planeta mantenha uma temperatura estável. Por causa da presença dos gases estu-



**FIGURA 6-4** Fluxos de energias médias sazonais e globais para dentro e fora da Terra, em watts por metro quadrado à superfície. [Fonte: Data from Chapter 1 of]. T. Houghton et al., *Climate Change 1995—The Science of Climate Change* (Intergovernmental Panel on Climate Change) (Cambridge: Cambridge University Press, 1996).]

fa, no entanto, a emissão de somente  $235 \text{ W/m}^2$  da superfície pode não ser suficiente para assegurar esse balanço. Uma vez que a absorção de IV pelos gases estufa aquece a superfície e a baixa atmosfera, a quantidade de IV liberada por esses aumenta. Dada a atual concentração dos gases estufa no ar, o balanço é alcançado e  $235 \text{ W/m}^2$  escapam do topo da atmosfera para o espaço, se  $390 \text{ W/m}^2$  são emitidos da superfície, i.e., quando  $155 \text{ W/m}^2$  de IV não escapam para o espaço.

Ironicamente, está previsto que um aumento na concentração dos gases estufa irá causar um *resfriamento* da estratosfera. Esse fenômeno ocorre por duas razões.

- Primeiro, mais IV térmico emitido é absorvido a baixas altitudes (a troposfera), assim resta menos para ser absorvido e para aquecer os gases na estratosfera.
- Segundo, a temperaturas atmosféricas o  $\text{CO}_2$  emite mais IV térmico para

cima em direção ao espaço e para baixo em direção à troposfera do que absorve como fóton – a maior parte da absorção a essas altitudes decorre do vapor de água e do ozônio –, assim, um aumento em sua concentração resfria a estratosfera.

O resfriamento observado na estratosfera tem sido considerado um sinal de que o efeito estufa está de fato sofrendo uma intensificação.

## Vibrações moleculares: energia de absorção pelos gases estufa

A luz é absorvida de forma praticamente total quando sua frequência quase se iguala à frequência do movimento interno de uma molécula. Para as frequências na região do infravermelho, os movimentos internos relevantes são as **vibrações** dos átomos que constituem as moléculas entre si.

O movimento vibracional mais simples em uma molécula é o movimento oscilatório de dois átomos ligados, X e Y, entre si. Nesse movimento, chamado de **estiramento de ligação**, a distância entre X e Y aumenta além de seu valor médio  $R$ , retornando a  $R$ , contraindo-se a um valor menor e, finalmente, retornando a  $R$ , como ilustrado na Figura 6-5a. Tal movimento oscilatório ocorre em todas as

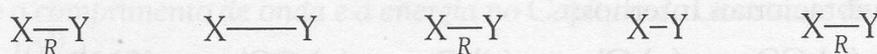
ligações de todas as moléculas sob todas as condições de temperatura, mesmo no zero absoluto. Um grande número (cerca de  $10^{13}$ ) de tais ciclos vibracionais ocorre a cada segundo. A exata frequência do movimento oscilatório depende principalmente do tipo de ligação – i.e., se é simples, dupla ou tripla – e da identidade dos dois átomos envolvidos. Para muitos tipos de ligações, como a ligação C—H no metano e a ligação O—H na água, a frequência de estiramento não cai dentro da região do infravermelho térmico. A frequência de estiramento da ligação carbono-fluor, no entanto, ocorre dentro da região do infravermelho térmico (4-50  $\mu\text{m}$ ); assim, qualquer molécula na atmosfera com ligações C—F irá absorver a luz IV térmica que está sendo emitida e aumentar o efeito estufa.

O outro tipo relevante de vibração é uma oscilação na distância entre os átomos X e Z ligados a um átomo comum Y, mas não ligados entre si. Tal movimento, chamado de **vibração de deformação angular**, altera o ângulo de ligação XYZ de seu valor médio  $\phi$ . Todas as moléculas contendo três ou mais átomos possuem deformações angulares. O ciclo de oscilações, no qual o ângulo de ligação aumenta, depois diminui, e então aumenta novamente, etc., é ilustrado na Figura 6-5b. As frequências de muitos tipos de vibrações angulares em muitas moléculas orgânicas ocorrem dentro da região do infravermelho térmico.

Se a luz infravermelha é absorvida por uma molécula durante uma vibração, deve existir uma diferença na posição relativa entre seus centros de carga positiva (seu núcleo) e negativa (sua “nuvem” de elétrons) em algum momento durante o movimento. Resumindo, para que haja absorção de luz IV, a molécula deve ter um momento dipolar durante algum estágio da vibração. Tecnicamente, deve haver uma *mudança* na magnitude do momento dipolar durante a vibração, mas isso é mais ou menos garantido de ocorrer no caso de existir um momento dipolar não nulo em algum ponto da vibração. Os centros de carga positivos e negativos coincidem em átomos livres e (por definição) em moléculas diatômicas homonucleares como o  $\text{O}_2$  e o  $\text{N}_2$ , e as moléculas possuem momento dipolar zero a todo tempo em seu momento vibracional. Assim, o gás argônio, Ar, o gás nitrogênio diatômico,  $\text{N}_2$ , e o oxigênio diatômico,  $\text{O}_2$ , não absorvem luz IV.

Para o dióxido de carbono, durante o movimento vibracional em que ambas as ligações C—O se estiram e encurtam simultaneamente, i.e., de modo sincroni-

(a) Vibração de estiramento de ligação



(b) Vibração de deformação angular

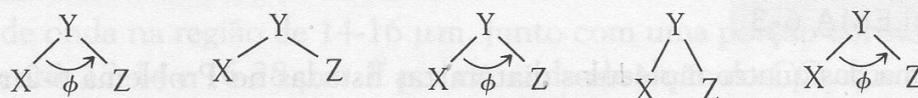
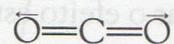
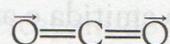


FIGURA 6-5 Dois tipos de vibração molecular interna. Estiramento da ligação (a) é ilustrado para uma molécula diatômica XY. A variável  $R$  representa o valor médio da distância X-Y. Em (b), a vibração de deformação angular é mostrada para uma molécula triatômica XYZ. O ângulo médio XYZ é indicado por  $\phi$ .

zado, não existe em tempo algum qualquer diferença na posição entre os centros positivo e negativo de cargas, já que ambos estão precisamente no núcleo central. Consequentemente, durante essa vibração, chamada de **estiramento simétrico**, a molécula não pode absorver luz IV. No entanto, na vibração de **estiramento assimétrico** no  $\text{CO}_2$ , a contração de uma ligação C—O ocorre quando a outra é estirada, ou vice-versa, de tal forma que, durante o movimento, os centros de carga necessariamente não se coincidem. Assim, nessa frequência de vibração, a luz IV *pode* ser absorvida, visto que em algum ponto na vibração, a molécula possui um momento dipolar.



estiramento  
simétrico



estiramento  
assimétrico

De modo similar, a deformação angular em uma molécula de  $\text{CO}_2$ , na qual os três átomos se distanciam de uma geometria colinear, é uma vibração que pode absorver luz IV, uma vez que os centros de carga positiva e negativa não coincidem quando a molécula não é linear.

Moléculas com três ou mais átomos geralmente possuem algumas vibrações que absorvem IV, uma vez que mesmo que o seu formato médio seja altamente simétrico com um momento dipolar zero, elas sofrem vibrações que reduzem essa simetria e produzem um momento dipolar não zero. Por exemplo, a molécula de  $\text{CH}_4$  possui uma estrutura média que é exatamente tetraédrica, e consequentemente um momento dipolar médio zero, pois as polaridades das ligações C—H cancelam-se exatamente umas com as outras nessa geometria. O dipolo zero é mantido durante a vibração na qual as quatro ligações se estiram e se contraem simultaneamente. No entanto, durante o movimento vibracional em que algumas das ligações se estiram enquanto outras se contraem, e naquela em que alguns ângulos de ligação H—C—H se tornam maiores que o tetraedro enquanto outros se tornam menores, a molécula possui um momento dipolar diferente de zero. Moléculas de  $\text{CH}_4$  que sofrem tal assimetria vibracional podem absorver luz infravermelha.

### PROBLEMA 6-2

Deduz se as seguintes moléculas absorvem luz infravermelha decorrentes de movimentos vibracionais internos:

- (a)  $\text{H}_2$     (b)  $\text{CO}$     (c)  $\text{Cl}_2$     (d)  $\text{O}_3$     (e)  $\text{CCl}_4$     (f)  $\text{NO}$

### PROBLEMA 6-3

Nenhuma das quatro moléculas diatômicas listadas no Problema 6-2 realmente absorve muita, se é que absorve alguma, radiação emitida pela Terra na região do infravermelho *térmico*. O que isso significa em termos das frequências do movimento vibracional de estiramento das ligações dessas moléculas que podem, em princípio, absorver luz IV?

## Os principais gases estufa

### Dióxido de carbono: Absorção de luz infravermelha

Como mencionado, a absorção da luz por uma molécula ocorre mais eficientemente quando as frequências da luz e de uma das vibrações da molécula se igualam quase que exatamente. No entanto, de alguma forma, a luz de frequência menor ou maior que a da vibração é absorvida por um conjunto de moléculas. Essa habilidade das moléculas de absorver luz infravermelha sobre uma curta faixa de frequência, em vez de apenas a uma única frequência, ocorre porque não é apenas a energia associada à vibração que é alterada quando um fóton infravermelho é absorvido; ocorre também uma mudança na energia associada com a rotação (giro) da molécula em torno do seu eixo interno. Essa **energia rotacional** de uma molécula pode ser ou um pouco aumentada ou um pouco diminuída quando a luz IV é absorvida para aumentar a **energia vibracional**. Consequentemente, a absorção do fóton ocorre a uma frequência um pouco acima ou um pouco abaixo daquela correspondente à frequência de vibração. Geralmente, a tendência de absorção de um gás diminui para frequências de luz que estão cada vez mais longe em qualquer direção da frequência vibracional.

O espectro de absorção para o **dióxido de carbono** na porção da região do infravermelho é mostrado na Figura 6-6. Para o  $\text{CO}_2$ , o máximo de absorção de luz na região do infravermelho térmico ocorre em um comprimento de onda de  $15,0 \mu\text{m}$ , que corresponde a uma frequência de  $2 \times 10^{13}$  ciclos por segundo (hertz). A absorção ocorre nesta frequência particular porque ela se iguala àquela das vibrações da molécula de  $\text{CO}_2$ , chamada vibração de deformação angular OCO. O dióxido de carbono também absorve fortemente a luz IV tendo comprimento de onda de  $4,26 \mu\text{m}$ , que corresponde a  $7 \times 10^{13}$  ciclos por segundo (hertz) frequência de vibração de deformação assimétrica OCO.

#### PROBLEMA 6-4

Calcule a energia absorvida por mol e por molécula de dióxido de carbono quando absorvem luz infravermelha (a) a  $15,0 \mu\text{m}$  e (b) a  $4,26 \mu\text{m}$ . Expresse as energias por mol como frações daquelas necessárias para dissociar o  $\text{CO}_2$  a CO e oxigênio atômico, dado que as entalpias de formação das três espécies gasosas são  $-393,5$ ,  $-110,5$  e  $+249,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. [Sugestão: Lembre-se da relação entre o comprimento de onda e a energia no Capítulo 2. Constante de Avogadro =  $6,02 \times 10^{23}$ .]

As moléculas de dióxido de carbono presentes atualmente no ar absorvem coletivamente cerca de metade da luz infravermelha térmica emitida com comprimento de onda na região de  $14\text{-}16 \mu\text{m}$ , junto com uma porção considerável da região entre  $12\text{-}14$  e  $16\text{-}28 \mu\text{m}$ . É por causa da absorção do  $\text{CO}_2$  que a curva sólida na Figura 6-7, representando a quantidade de luz IV que realmente escapa de nossa atmosfera, cai tão abruptamente em torno de  $15 \mu\text{m}$ ; a separação vertical entre a curva é proporcional à quantidade de IV de um dado comprimento de onda que está sendo absorvida em vez de emitida. Aumentos adicionais na con-