



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Aspectos Meteorológicos y
Termodinámicos de la
Atmósfera**

MATERIAL DIDÁCTICO

Que para obtener el título de

Ingeniero Geólogo

P R E S E N T A

Alexander Herrera García

ASESOR DE MATERIAL DIDÁCTICO

Dr. Rogelio Soto Ayala



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2022



Dirección General de Asuntos
del Personal Académico

Este trabajo fue realizado con el apoyo de la **Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA)**, dentro de las actividades para la elaboración del libro: **“Termodinámica para Ciencias de la Tierra. Fundamentos y Aplicaciones”**, para el proyecto **PAPIME PE101920**.

Agradecimientos

En primer lugar, a **Dios**:

Quien me iluminó en todo este camino y me permite concluir otra etapa de mi vida.

A mis asesores:

Agradezco al Dr. Rogelio Soto Ayala por su apoyo incondicional en la elaboración del capítulo y la subsecuente elaboración del caso de estudio, perteneciente al material didáctico.

Gracias al Ing. Javier Arellano Gil por aceptarme en la elaboración del capítulo de este libro que será de gran apoyo para la comunidad de Ciencias de la Tierra y afines.

A mis profesores de carrera:

Agradezco su tiempo, para otorgar sus conocimientos a mí y al resto de mis compañeros de carrera, los cuales nos permitirán ser grandes profesionistas.

A mis amigos:

Ariz Antúnez, José Burgos, Adriana de la Rosa, Jorge Caracheo, Ramsés Estrada, Edher Gallardo, Alejandro Mejía, Jorge Mendoza, Giovanni Milián, Salma Mozo, Jonathan Ojeda, Daniel Rejón, Sotero Reyes, Mario Salas, Eric Sánchez, Perci Santos...

Gracias por estar ahí cuando más los necesité, sin importar que el día fuera bueno o malo. Gracias por las risas y grandes momentos que pasamos juntos.

A mi familia:

Gracias por apoyarme a realizar el sueño que comenzó desde que era un niño. Sé que he fallado mucho como hijo y como persona, pero este logro va dedicado a todos ustedes. A todos mis tíos (as), primos (as), abuelita Rosa, hermana, mamá, papá y a nuestro fiel compañero, Odín, sin ustedes, no lo hubiera logrado. Los amo inmensamente.

ASPECTOS METEOROLÓGICOS Y TERMODINÁMICOS DE LA ATMÓSFERA.

Contenido

Resumen.

Abstract.

Introducción.

Metas, objetivos e importancia

Metodología

Aspectos Meteorológicos y Termodinámicos de la atmósfera.

1.- Composición y estructura vertical de la atmósfera.

1.1.- Composición de la atmósfera.

1.2.- Estructura vertical de la atmósfera. Tasa de lapso adiabático seco.

2.- Propiedades físicas del aire.

2.1.- Hipótesis de Avogadro

2.2.- Mezcla de gases ideales. Ley de Dalton

3.- Vapor de agua en el aire.

3.1. La ecuación del gas ideal para el vapor de agua.

4.- Equilibrio hidrostático.

5.- La primera ley de la termodinámica aplicada a algunos procesos atmosféricos.

5.1.- La parcela de aire.

5.2.- La primera ley de la termodinámica.

5.3.- Procesos adiabáticos y temperatura potencial.

5.4.- La tasa de lapso adiabático húmedo.

6.- La segunda ley de la termodinámica.

6.1.- La ecuación de Clausius – Clapeyron.

6.2.- Enunciado generalizado de la segunda ley de la termodinámica.

7.- Caso de estudio. Erupciones volcánicas y sus implicaciones en la atmósfera:
lluvia ácida y cambio climático.

7.1. Introducción.

7.2. Vulcanismo.

7.3. Volcanes.

7.3.1. Tipos de volcanes.

7.3.2. Tipos de erupciones.

7.4. Lluvia ácida.

7.5. Cambio climático.

7.5.1. Efecto invernadero.

7.5.2. Calentamiento global.

7.6. Consecuencias generadas por la actividad volcánica.

7.6.1. Lluvia ácida generada por la actividad volcánica.

7.6.2. Cambio climático generado por la actividad volcánica.

Conclusiones.

Autoevaluación.

Referencias bibliográficas.

Resumen.

Cuando se habla de las Ciencias de la Tierra, regularmente se toma en cuenta el estudio de los procesos que ocurren en las diferentes capas que componen al interior de la Tierra. Pero regularmente no se toma en cuenta a los fenómenos meteorológicos, los cuales ocurren en la atmósfera del planeta. En efecto, el estudio de la atmósfera y sus fenómenos, también se encuentran enroladas en las Geociencias, donde generalmente se le conoce como Meteorología.

En la actualidad, los estudios meteorológicos trascienden a nivel mundial por el inminente cambio climático, lo cual no sólo afecta a la atmósfera, sino que también tiene implicaciones en la biósfera, hidrósfera y en la corteza terrestre. Por lo que los estudios atmosféricos están englobados en las Ciencias de la Tierra. Para comprender la atmósfera, se deben analizar algunos aspectos físicos y químicos, los cuales nos ayudan a conocer su comportamiento en las diferentes capas que la constituyen (tropósfera, estratósfera, mesósfera, termósfera) (Figura 0.1). Además, se analizará cómo algunos agentes de la corteza terrestre intervienen en los procesos atmosféricos, al propiciar la alteración de la estabilidad en algunos sus componentes y su subsecuente consecuencia al interactuar con la corteza terrestre, en este caso, la interacción de los gases de origen volcánico con la atmósfera, para la formación de lluvia ácida y la posible aceleración en los procesos de efecto invernadero, los cuales propician al inminente cambio climático.

En este trabajo, se hace un desglose, desde un punto de vista termodinámico, de cómo se comporta la atmósfera ante la presencia de diferentes agentes, los cuales cambian su estabilidad. Se describe cómo se estudia su estructura, su composición, sus diferentes reacciones, la obtención de los diferentes componentes que conforman a los subsistemas y como calcular los diferentes valores que pueden estar presentes en dichos sistemas.

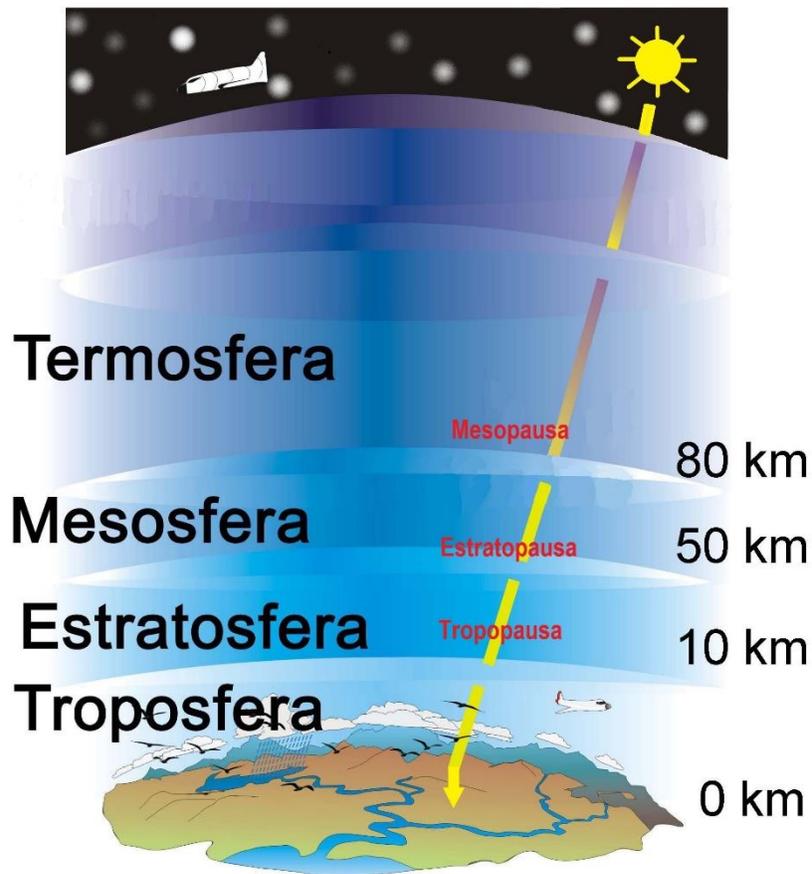


Figura 0.1. Capas en la que se divide la atmósfera y las respectivas alturas en las que se encuentran (modificado de López,2014).

Abstract.

When talking about Earth Sciences, the study of the processes that occur in the different layers that make up the interior of the Earth is regularly taken into account. But regularly meteorological phenomena, which occur in the planet's atmosphere, are not taken into account. Indeed, the study of the atmosphere and its phenomena are also enrolled in Geosciences, where it is generally known as Meteorology.

Currently, meteorological studies transcend worldwide due to the imminent climate change, which not only affects the atmosphere, but also has implications for the biosphere, hydrosphere and the earth's crust. Therefore, atmospheric studies are included in Earth Sciences. To understand the atmosphere, some physical and chemical aspects must be analyzed, which help us to know its behavior in the different layers that constitute it (troposphere, stratosphere, mesosphere, thermosphere) (Figure 0.1). In addition, it will be analyzed how some agents of the earth's crust intervene in atmospheric processes, by promoting the alteration of stability in some of its components and its subsequent consequence when interacting with the earth's crust, in this case, the interaction of gases of origin volcanic with the atmosphere, for the formation of acid rain and the possible acceleration in the greenhouse effect processes, which propitiate the imminent climatic change.

In this work, a breakdown is made, from a thermodynamic point of view, of how the atmosphere behaves in the presence of different agents, which change its stability. It describes how its structure, its composition, its different reactions, obtaining the different components that make up the subsystems and how to calculate the different values that may be present in said systems are studied.

Introducción.

Actualmente, los bibliográficos con los que se cuentan para el estudio de la atmósfera y su relación con las Ciencias de la Tierra, son escasos, rebuscados, no tienen una traducción o tienen un costo muy elevado. Existe otra cantidad de acceso gratuito por internet, pero en ocasiones, no cuentan con la información que se busca, no tienen control de calidad y contienen errores. Los materiales bien documentados y con buen sustento son de gran utilidad para afianzar los conocimientos que uno obtiene en clase, en prácticas de campo, el campo laboral o por autoaprendizaje.

El libro “Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones” es el material que se va a encargarse de fortalecer los conocimientos de los alumnos y profesores que se encuentran en algún área de las Ciencias de la Tierra, así como para el público en general que desea conocer más sobre esta rama.

El material perteneciente al capítulo 17 “Aspectos Meteorológicos y Termodinámicos de la atmósfera” del libro “Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y Aplicaciones” se encarga de proporcionar información fundamentada de cómo la Termodinámica es una gran herramienta en el estudio de los fenómenos atmosféricos y sus implicaciones con la corteza terrestre.

En Ciencias de la Tierra se busca tener un panorama amplio, en cuanto a conocimiento teórico y práctico de utilidad en el aprendizaje o en aplicación de conocimientos. Desde Matemáticas, Física, Química, hasta todo lo relacionado a las ramas aplicadas. Se puede tener conocimiento de Física y Química por separado, pero al unir los conocimientos de estas dos ciencias, llegamos a otra que ya tiene un campo de estudio bastante profundo; esta es la Termodinámica.

En las carreras relacionadas con las Ciencias de la Tierra, la Termodinámica es una parte medular para comprender los procesos por los que pasan los diferentes estados de la materia para llegar a su forma final, tal y como las conocemos hoy en día (rocas, agua, aire). Se puede estudiar las condiciones de Presión-Temperatura (P-T) en las que se forma o se funden los minerales que constituyen una roca, en la que se precipita o se evapora un fluido, en la forma que se comporta un gas en la tropósfera, etc.

En las ramas como la Geoquímica, Petrología (Ígnea, metamórfica, sedimentaria), Hidrogeología, Meteorología, entre otras, se nota la presencia, aunque sea lo más básico, de la Termodinámica.

El Ingeniero Geólogo tiene una gran gama de conocimientos relacionados a las Ciencias de la Tierra, pero con el paso de los años se han perdido algunos aspectos básicos en enseñanza y aplicación, tanto en la vida estudiantil como en la vida laboral. Actualmente, la Termodinámica, es una de las ramas que se

dejaron de impartir en la carrera, lo cual puede generar un vacío en el aprendizaje de otras ramas. Por lo tanto, el enfocar el estudio de la Termodinámica en las Ciencias de la Tierra, ayuda a complementar el amplio conocimiento que adquiere el Ingeniero en Geociencias a lo largo de la carrera y así aplicarla en la vida laboral.

En la carrera de Ingeniería Geológica no hay materias afines a lo que se maneja en el temario de este capítulo, pero es necesario hacer énfasis en que la atmósfera también es parte del estudio de las Ciencias de la Tierra, y que, por ende, aunque sea en procesos de menor proporción a los que se observan en la corteza, las Ciencias Atmosféricas también juegan un rol importante en algunos procesos que se estudian en el sistema Tierra.

En este material, el trabajo se centrará en la atmósfera, donde ocurren diferentes fenómenos, como precipitaciones, formación de nubosidad, interacción con el espacio exterior y, un tema de actualidad, el cambio climático. Para su estudio será necesario conocer cómo está compuesto, además de todos los agentes externos que pueden interactuar dentro de la atmósfera y provocar cambios en su composición y en su forma de interactuar con la corteza terrestre.

Metas, objetivos e importancia.

Generar contenido amplio y conciso, para que la comunidad académica de la UNAM pueda conocer los aspectos que engloban a los procesos termodinámicos en la atmósfera y cómo influyen en el estudio de las Ciencias de la Tierra. Tanto el capítulo “Aspectos Meteorológicos y Termodinámicos de la Atmósfera”, perteneciente al libro de “Termodinámica para Ciencias de la Tierra: Fundamentos y aplicaciones” y el caso de estudio, se han realizado con ayuda de diferentes referencias, tanto teóricas y visuales, para que el lector tenga un mejor proceso de aprendizaje sobre el tema y así poder utilizar ese conocimiento en la aplicación sobre problemas de la vida cotidiana, relacionadas a las Ciencias de la Tierra.

Las Ciencias de la Tierra abarcan muchos campos de estudio y uno de ellos, aunque no el más estudiado en las carreras de Ingeniería Geológica y Geofísica,

pero no el menos importante, es el estudio de la atmósfera. En la atmósfera ocurren fenómenos que pueden provocar en la superficie terrestre, ya sea de manera directa o indirecta, por lo cual es necesario analizar los procesos atmosféricos que intervienen en dichos fenómenos. Ahora bien, para comprender lo que sucede en la atmósfera, es necesario tener conocimientos previos de Termodinámica. Es por lo que este material se enfoca en conocer cómo los procesos termodinámicos influyen en los diferentes fenómenos atmosféricos, los cuales pueden estar implicados o no en nuestro entorno.

Es necesario aplicar los conocimientos básicos de la Termodinámica y es por eso que este proyecto se ha realizado con ayuda de diversas fuentes bibliográficas, las cuales darán las bases para comprender los teoremas y las leyes que la han regido como ciencia, mientras que, con el apoyo de los distintos autores, se buscará la proposición y resolución de problemas que envuelven a las Ciencias de la Tierra y la Termodinámica en un mismo entorno.

Este material didáctico tiene una introspección a las Ciencias Atmosféricas, las cuales forman parte de las Ciencias de la Tierra, pero que tiene muchas aplicaciones teóricas en la Termodinámica, por lo cual es necesario comprender cómo se acoplan en algunos fenómenos que suceden en la atmósfera.

Metodología

Para elaborar este trabajo, se hizo la búsqueda de referencias bibliográficas, las cuales estuvieran relacionadas a los temas que conforman al capítulo, ya fuera material escrito o gráfico. Se hizo la búsqueda, primordialmente en referencias relacionadas a leyes de la Termodinámica, Vulcanología y cambio climático.

Después de la búsqueda, se dio paso a la revisión de las referencias para poder analizar la información y datos que eran requeridos para la elaboración del material didáctico, para después hacer la minuciosa selección de información que se iba a incluir en los subtemas.

Se comenzaron a elaborar los textos con las ideas más importantes, tratando de no perder el enfoque más importante y de la aplicación de las Geociencias,

después se complementaron, con la intención de redactar un texto más claro y conciso, para así, tener un texto y su importancia. Siempre se trató de dar el enfoque termodinámico. Después, en el caso de estudio, se trató de dar un contexto para comprender mejor el tema.

Las figuras que forman parte del capítulo fueron elaboradas con ayuda de los becarios que formaban parte del proyecto, las cuales están totalmente relacionado con los temas pertenecientes al capítulo. Las figuras que parecen formar parte del caso de estudio, fueron modificadas, para apoyar el entendimiento de los subtemas que pertenecen a este.

Se hizo la revisión de las citas bibliográficas para dar el crédito correspondiente a todos los autores que se mencionan tanto en el capítulo, como en el caso de estudio.

Además, se realizó una autoevaluación con preguntas abiertas y de opción múltiple, las cuales ayudarán al lector a conocer su nivel de aprendizaje de los temas vistos, además de agregar ejemplos dentro de algunos subtemas, para practicar con las ecuaciones más relevantes.

Aspectos Meteorológicos y Termodinámicos de la atmósfera.

La atmósfera es la envoltura gaseosa que rodea al planeta. Debido a su naturaleza fluídica, tiene un papel preponderante en la transferencia de masa y energía entre una región y otra del globo terráqueo. Esto es posible gracias a los desplazamientos locales y a gran escala que sufren las corrientes de aire cuando transitan de una región a otra de nuestro planeta. En otras palabras, la circulación atmosférica constituye un ingrediente clave en el balance energético global, al ser parte fundamental de los ciclos bióticos e hídricos.

La termodinámica atmosférica se enfoca al estudio de las propiedades físicas del aire, así como a los procesos que éste experimenta debido a las variaciones en sus propiedades termodinámicas.

En vista de que la termodinámica está íntimamente relacionada con los procesos energéticos que ocurren en la naturaleza, no es de extrañar que constituya una herramienta fundamental para comprender los fenómenos que ocurren en la atmósfera.

Por supuesto, para lograr dicha comprensión es indispensable llevar a cabo observaciones y mediciones, temporales y rigurosas, que permitan establecer modelos termodinámicos confiables con el objeto de conocer, predecir y modificar, si es posible, los procesos que ocurren en la atmósfera. Tales estudios permitirían tener un mejor conocimiento de esta y favorecer la toma de decisiones de política ambiental en beneficio de una mejor calidad de vida para los que habitamos este planeta.

La metodología utilizada para estudiar algún aspecto termodinámico de la atmósfera es prácticamente el mismo que el que se utiliza cuando se realiza un balance energético en un sistema termodinámico: la selección de un volumen de control, que, en el caso de la atmósfera, es a través del estudio de lo que se denomina parcela de aire, que satisface ciertas condiciones y cuyas propiedades termodinámicas pueden ser determinadas a través de una ecuación de estado. Debido a la magnitud de las presiones existentes en la atmósfera, la ecuación de gas ideal es la ecuación de estado habitualmente utilizada.

La termodinámica juega un papel relevante en la comprensión de los fenómenos atmosféricos que van desde los procesos microfísicos que ocurren en las nubes más pequeñas, hasta la circulación general de la atmósfera. Es una disciplina fundamental que ofrece soporte a muchas otras áreas relacionadas con el estudio de la atmósfera, tales como la meteorología, que es una disciplina científica y técnica que se encarga de estudiar y predecir los diversos fenómenos que se producen en la atmósfera, con el objeto de establecer predicciones confiables que repercutan en un mejor desarrollo en nuestras actividades humanas, tales como la agricultura, la aeronáutica, la navegación, etc., y la dinámica de la atmósfera, la cual se encarga del estudio de la presencia y evolución de las masas de aire que se localizan en la tropósfera.

1. Origen, composición y estructura vertical de la atmósfera

1.1 Origen y composición de la atmósfera

La formación de la atmósfera comenzó hace aproximadamente 4600 millones de años, al mismo tiempo que lo hizo la Tierra.

La evolución de la atmósfera terrestre es controvertida. Un modelo propone que inicialmente la atmósfera fue reductora; es decir, contenía hidrógeno y algo de vapor de agua, pero no oxígeno; se presume que también pudo haber contenido amoníaco, metano y nitrógeno en cantidades menores.

A medida que transcurrió el tiempo, la atmósfera sufrió un cambio paulatino para adquirir un carácter oxidante, siendo fundamental el proceso de fotosíntesis en esta etapa. A lo largo del tiempo geológico ocurrieron eventos de explosión de vida, como en el Carbonífero y en el Paleógeno que tuvieron gran influencia en la atmósfera. También hubo episodios de extinciones masivas de organismos en la Tierra, que ocasionaron cambios importantes en la atmósfera, como el evento de finales del Paleozoico y de finales del Cretácico, ocurrido hace aproximadamente 250 millones de años, denominado la gran extinción del Pérmico-Triásico, donde desaparecieron la mayor parte de las especies animales y vegetales. Los geólogos atribuyen esta extinción a la intensa actividad volcánica que dio lugar a un calentamiento global que convirtió a la Tierra en un lugar inhóspito para la vida.

Hace unos 3800 millones de años, el vapor de agua se acumuló en la atmósfera hasta que la temperatura terrestre descendió debajo de los 100 °C, época en la cual existieron indicios de una primera cubierta líquida al condensarse el vapor de agua en la corteza terrestre, mediante lo que conocemos como lluvia.

Se interpreta que, debido a estas lluvias continuas, se formó un océano que inicialmente era rico en ácido carbónico. Con el tiempo, este ácido finalmente se precipitó para formar las primeras rocas carbonatadas, lo que hace que el dióxido de carbono desaparezca gradualmente de la atmósfera y se comience a sedimentar en los océanos.

Finalmente, la vida misma cambió la atmósfera. Hace alrededor de 3800 millones de años, aparecieron bacterias fotosintéticas y comenzaron a liberar oxígeno, lo cual promovió el desarrollo de la vida marina, y una vez que la atmósfera recibió el suficiente oxígeno, se desarrollaron organismos que sobrevivieron gracias a la composición del aire atmosférico que fomentó dicha evolución.

Así, a través de este proceso evolutivo, se ha llegado en la actualidad a una atmósfera cuya composición de los principales gases que la componen es prácticamente constante, pero la aportación de otros gases, producto de las actividades industriales y humanas, muchas veces carentes de una regulación apropiada, han tenido un efecto nocivo sobre muchos de los ecosistemas que integran nuestro planeta.

La Tabla 1.1 muestra la composición actual de la atmósfera terrestre. Como se observa, el nitrógeno contabiliza aproximadamente las 3/4 partes del volumen de la atmósfera. El segundo en importancia es el oxígeno molecular (O₂) que representa la quinta parte. En conjunto estos dos gases contribuyen con el 99% en volumen de los gases atmosféricos. El argón, un gas asociado con el decaimiento radiactivo de la corteza terrestre, contribuye con la mayor parte del volumen atmosférico restante.

Constituyente	Símbolo	Porcentaje (%)
Gases fijos		
Nitrógeno	N ₂	78.08
Oxígeno	O ₂	20.95
Argón	Ar	0.93
Gases variables		
Vapor de agua	H ₂ O	0.0003-4.0
Dióxido de carbono	CO ₂	~ 0.0365
Monóxido de carbono	CO	1x10 ⁻⁶ – 0.001
Ozono	O ₃	1x10 ⁻⁶ – 0.0012

Dióxido de azufre	SO ₂	1x10 ⁻⁹ – 3x10 ⁻⁶
Metano	CH ₄	1.5x10 ⁻⁵ – 0.0003

Tabla 1.1. Composición actual de la atmósfera.

Los gases variables son aquellos constituyentes atmosféricos cuyas concentraciones cambian con el tiempo. El más importante de ellos, desde el punto de vista meteorológico es el vapor de agua, ya que juega un papel central en el balance energético de la atmósfera, así como en la formación de nubes, lluvia y nieve. Su concentración es dependiente del tipo de superficie sobre la cual se localiza (Tierra, Océano), temperatura, posición geográfica y altitud. El dióxido de carbono, como se sabe, es un gas asociado con los procesos de combustión y es un gas de efecto invernadero.

No obstante que los otros gases existen en concentraciones muy pequeñas en la atmósfera, juegan un papel muy importante en los procesos químicos que se llevan a cabo en ella.

1.2 Estructura vertical de la atmósfera. Tasa de lapso adiabático seco.

La atmósfera de la Tierra está altamente comprimida, ya que los primeros 50 km se ubica aproximadamente el 99% del volumen de la atmósfera. La relación del espesor atmosférico respecto al diámetro terrestre es de aproximadamente 0.0004. Para ejemplificar, es la misma relación que existe entre el espesor de la cáscara de una manzana y su diámetro. Es por lo tanto razonable aseverar que la atmósfera es tan delgada como la piel de una manzana.

Para el adecuado análisis y estudio de la atmósfera, es conveniente dividirla en varias capas concéntricas, cada una caracterizada por su propio perfil de temperatura. De menor a mayor altura estas capas se denominan: tropósfera, estratósfera, mesósfera y termósfera. Las zonas de transición que separan estas capas se denominan tropopausa, estratopausa y mesopausa, respectivamente.

Debido a que la atmósfera es tan delgada, las variaciones verticales en sus propiedades adquieren una importancia relevante. En la Figura 1.1 se muestra el perfil de temperatura en la atmósfera. Es un hecho conocido que, en la tropósfera, la capa inferior cuyo espesor es de 10 km, aproximadamente, la temperatura decrece con la altitud a razón de $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{km}}$ cuando el aire está seco. Esta rapidez de variación de la temperatura con la altura, denominada tasa de lapso adiabático seco, juega un papel muy importante en el campo de la meteorología. Se le suele denotar con Γ_d y está definida como:

$$\Gamma_d = - \frac{\partial T}{\partial Z} \dots (1)$$

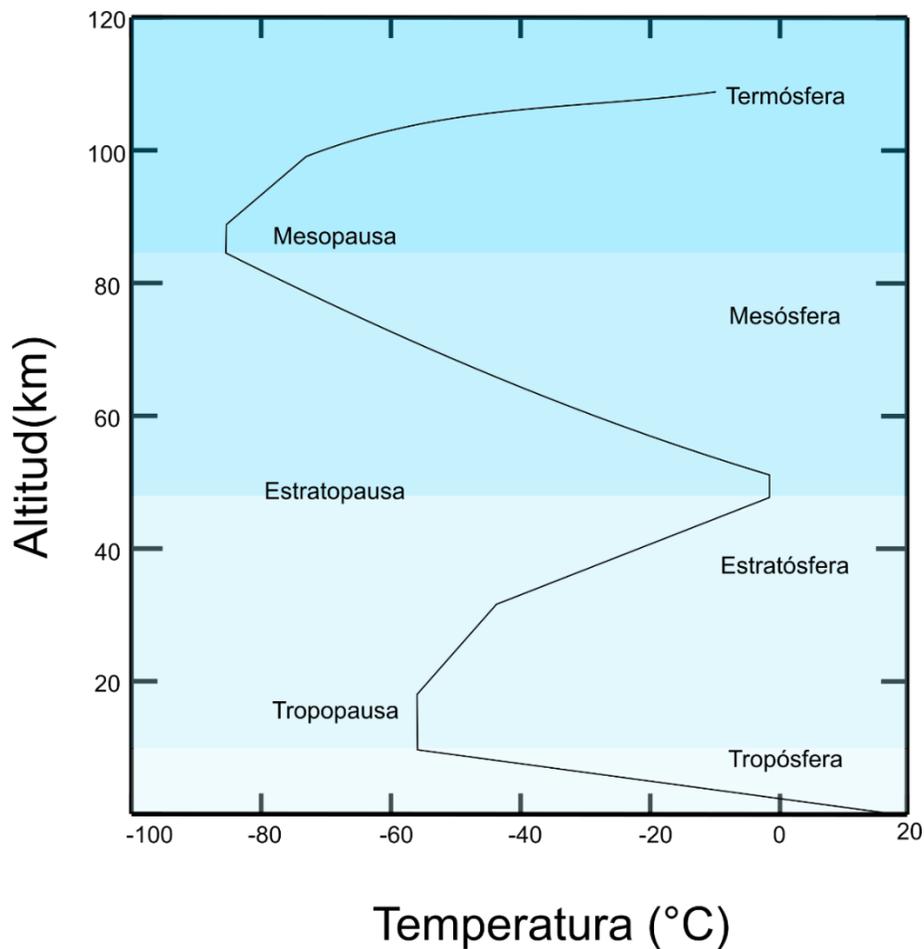


Figura 1.1. Variación de la temperatura de la atmósfera en función de la altitud.

La tasa de lapso adiabático seco causa que la tropósfera esté generalmente bien mezclada, en cuanto a que el aire más caliente que se encuentra a menor altitud, ascienda, y el aire más frío, descienda. Esto origina la generación de turbulencias y, por ende, favorece la dispersión de contaminantes. Aproximadamente el 80% de la masa de la atmósfera, y prácticamente todo el vapor de agua, nubes y precipitaciones se ubican en la tropósfera y los problemas asociados con la contaminación atmosférica están confinados a esta capa.

Arriba de la tropósfera se encuentra la estratósfera, que se extiende desde una altura de 10 hasta 48 km. En esta capa la temperatura aumenta con la altitud. Sin embargo, en la mesósfera, la capa que se extiende de 48 a 80 km, aproximadamente, la temperatura nuevamente vuelve a disminuir.

Estas variaciones fluctuantes en la temperatura contrastan con el comportamiento más definido de la variación de la presión atmosférica con la altura. En la Figura 1.2 se muestra que la presión decrece en forma exponencial con la altura. Este comportamiento más regular ha contribuido significativamente a una mejor comprensión de los fenómenos que ocurren en la atmósfera.

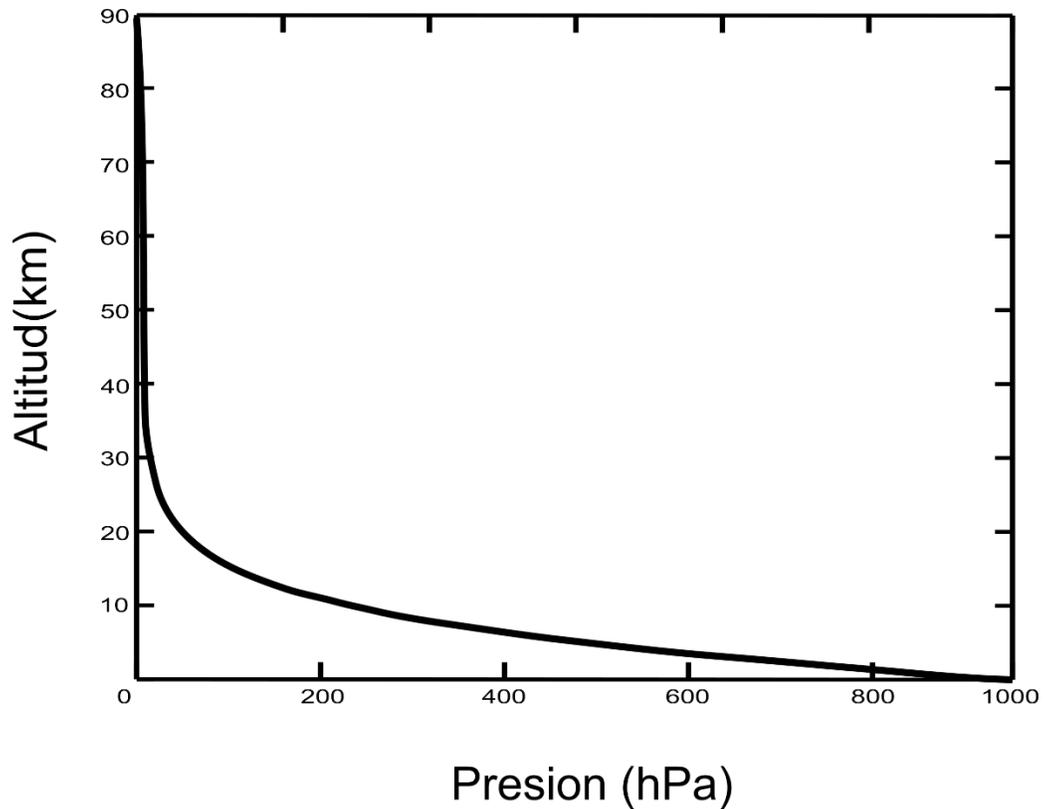


Figura 1.2. Variación de la presión atmosférica en función de la altitud.

La estratósfera, por otra parte, constituye una capa de aire seco relativamente estable. Los contaminantes ubicados ahí permanecen mucho tiempo, a menos que exista un flujo de materia a la tropósfera que origine que se eliminen mediante procesos de precipitación o condensación. En esta capa, el ozono (O_3) y el oxígeno absorben radiación ultravioleta de corta longitud de onda, provocando un calentamiento del aire, entre otras cosas, dando lugar a un incremento de temperatura en esa región.

Consideradas en conjunto, la tropósfera y la estratósfera se extienden a una altura de 50 km aproximadamente, y en ambas capas se ubica el 99.9 % de la masa total de la atmósfera.

Arriba de los 50 km el calentamiento por absorción ultravioleta no puede competir con los procesos de enfriamiento y la temperatura decrece nuevamente hasta

alcanzar un mínimo en la mesopausa, cerca de los 90 km. Sin embargo, a diferencia de la tropósfera donde el valor de la tasa de lapso adiabático seco es suficiente para que la convección ocurra, es en la mesósfera, donde la tasa de lapso adiabático seco es de solo $2.8 \frac{0C}{km}$, la capa permanece relativamente estable.

Finalmente, la termósfera está formada por una capa de gases ionizados muy caliente y no presenta una frontera superior bien definida. La temperatura en la región más externa de la termósfera depende fuertemente de la actividad solar, pudiendo ser en algunas ocasiones de 600 °C y en otras de 2000 °C. En esta capa, el papel que juega el oxígeno atómico es muy importante por la gran absorción de energía que posee.

La figura 1.3 muestra cómo varía la presión, la densidad y la temperatura en las diferentes capas que conforman la atmósfera: tropósfera, estratósfera, mesósfera y termósfera.

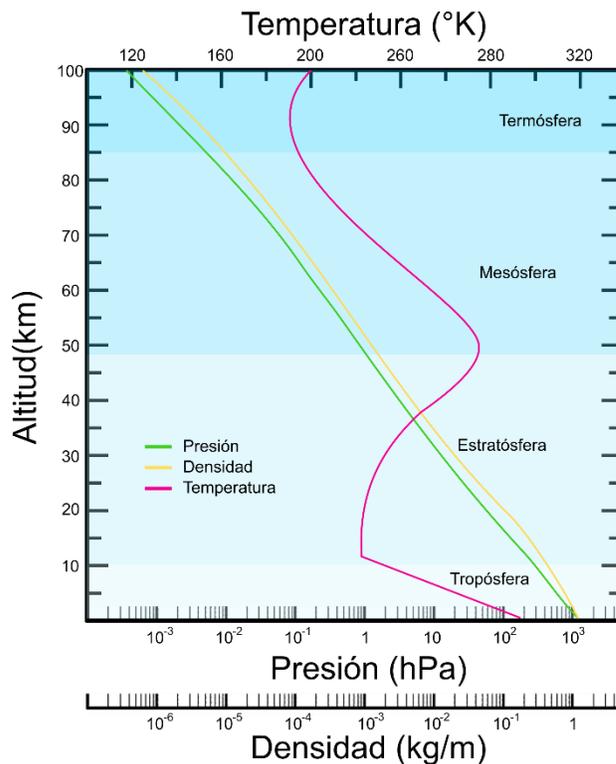


Figura 1.3. Variación de la temperatura, presión y densidad en las diferentes capas que componen la atmósfera, en función de la altitud (Tomada de United States National Oceanic and Atmospheric Administration, United States National Aeronautics and Space Administration, United States Committee on Extension to the Standard Atmosphere, 1976).

Hablando en términos de la densidad, el valor de este parámetro a nivel del mar oscila alrededor de $1.20 \frac{kg}{m^3}$ a $20^\circ C$. La presión y la densidad del aire decrecen en forma exponencial con la altura, z , según,

$$P = P_0 \exp \left[-\frac{z}{H} \right] \dots (2)$$

Donde H se conoce como la altura de escala, y está definida como la altura a la cual la presión se reduce por un factor $\frac{1}{e}$ de su valor a cierto nivel de referencia, P_0 , que normalmente se considera como la presión a nivel del mar ($z=0$). En los primeros 100 km de la atmósfera, la altura de escala tiene un valor entre 7 y 8 km, aproximadamente.

Si se divide la ecuación anterior entre P_0 , y se toma el logaritmo natural en ambos miembros de la igualdad, se obtiene:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{z}{H} \dots (3)$$

Esta relación es muy útil para estimar la altura a varios niveles de presión en la atmósfera terrestre, como se puede apreciar en el ejemplo que se muestra a continuación:

Ejemplo.

A partir de la conocida ecuación barométrica:

$$P = P_0 \exp \left[-\frac{Mgz}{R_u T} \right]$$

a) Indique la expresión que relaciona la altura de escala, H , con la temperatura del aire atmosférico.

b) Determine el valor de la altura de escala si:

b.1) La temperatura del aire fuera independiente de la altitud.

b.2) Se considera que la temperatura del aire decrece $6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por cada kilómetro de altitud.

Tome el valor de la temperatura del aire a nivel del mar como $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y considere que el valor de la aceleración gravitacional es independiente de la altura.

Resolución.

La ecuación barométrica está dada por:

$$P = P_0 \exp \left[- \frac{Mgz}{R_u T} \right]$$

Donde M es la masa molar del aire, g, la aceleración gravitacional, R_u , la constante universal de los gases, y T, la temperatura absoluta del aire.

Mediante una comparación de esta ecuación con la ecuación (2), se observa que la altura de escala, H, está definida como:

$$a) H = \frac{R_u T}{Mg}$$

Al sustituir los valores de cada una de las variables,

$$b.1) H = \frac{8314 \frac{J}{kgmol K} (298.15 K)}{29 \frac{kg}{kgmol} (9.81 \frac{m}{s^2})} = 8713.20 \text{ m} = 8.71 \text{ km}$$

$$b.2) H = \frac{8314 \frac{J}{kgmol K} (241.53 K)}{29 \frac{kg}{kgmol} (9.81 \frac{m}{s^2})} = 7058.53 \text{ m} = 7.06 \text{ km}$$

Donde el valor de 241.53 K es la temperatura del aire a los 8.71 km , considerando una disminución en la temperatura de $6.5 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{km}}$.

Como se observa, la altura de escala tiene un valor entre 7 y 8 km , como se comentó anteriormente.

Se deja como ejercicio al lector demostrar que si la altura de escala tuviera un valor de 7.5, la densidad del aire adquiriría un valor de $1 \frac{kg}{m^3}$ a una altura de 1.7 km, mientras que la altura a la cual la presión tendría un valor de 100 Pa (1 hPa) sería de 52 km, aproximadamente. De aquí se ve la importancia que tiene el usar la altura de escala como una variable más común en los cálculos que involucran presión y densidad.

Es importante subrayar que, en la práctica, es más común determinar el valor promedio de la variación de la temperatura con la altura, $\frac{\Delta T}{\Delta z}$, en lugar de utilizar derivadas del perfil de temperaturas. Es decir:

$$\Gamma_d \approx - \frac{T_2 - T_1}{z_2 - z_1} \dots (4)$$

Una interrogante que surge de forma natural es por qué la temperatura de la atmósfera se comporta de forma tan errática con la altura: en unas ocasiones aumentando su valor, y en otras, disminuyéndolo. Es un hecho que la capa de ozono tiene mucho que ver en este comportamiento. La molécula de ozono absorbe radiación ultravioleta de bajas longitudes de onda: entre 230 nm y 320 nm. Debido a esta absorción de luz UV es por lo que este componente determina el perfil vertical de la temperatura en la estratósfera, ejerciendo un efecto de calentamiento entre los 20 y los 50 km.

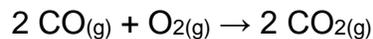
2. Propiedades físicas del aire

2.1. Hipótesis de Avogadro

Para la mayoría de los propósitos prácticos, el aire que existe en la atmósfera se puede considerar que se comporta como un gas ideal. Es por ello, que la ecuación del gas ideal es de suma importancia para conocer las propiedades físicas del fluido que nos rodea. Se tienen otros conceptos que son muy importantes de

conocer para obtener una mejor comprensión de la atmósfera. Uno de ellos se refiere a la hipótesis de Avogadro.

En la atmósfera se llevan a cabo reacciones químicas entre gases y existe una proporción simple entre los volúmenes de los gases que reaccionan y los volúmenes de los productos formados. Por ejemplo, cuando se genera dióxido de carbono a partir de la oxidación de monóxido de carbono,



Se observa que, a una cierta presión y temperatura, dos volúmenes de monóxido de carbono reaccionan con un volumen de oxígeno para producir dos volúmenes de dióxido de carbono. Esta observación está sustentada en la hipótesis de Avogadro que establece lo siguiente: Volúmenes iguales de gases diferentes a la misma presión y temperatura contienen el mismo número de moléculas. Esto se puede visualizar a partir de la ecuación del gas ideal:

$$PV = nR_uT \dots(5)$$

Pero ya que el número de moles del gas, n , es igual al número de moléculas, N , dividido por el número de Avogadro, N_A , la expresión anterior se puede escribir como:

$$PV = \frac{N}{N_A}R_uT \dots(6)$$

La cual indica que, para cierto valor de presión y temperatura, previamente definidos, el número de moléculas de un gas es directamente proporcional al volumen de este. Así, la reacción anterior, podría ser interpretada considerando que $2N$ moléculas de monóxido de carbono reaccionan con N moléculas de oxígeno para generar $2N$ moléculas de dióxido de carbono. Un enunciado alternativo de la hipótesis de Avogadro es el siguiente: Un mol de cualquier gas a una presión y temperatura determinados ocupa el mismo volumen. Este valor en las condiciones normales de presión y temperatura (1 atm y 0°C) vale:

$$V = \frac{nR_u T}{P} = \frac{1 \text{ mol} (8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}})(273.15 \text{ K})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.0224 \text{ m}^3 = 22.4 \text{ L}$$

2.2. Mezcla de gases ideales. Ley de Dalton.

En vista de que la atmósfera es una mezcla de gases considerados como ideales, es muy importante conocer cómo determinar la presión total de una mezcla de gases en función de la presión que ejercen cada uno de ellos. Esto es lo que se conoce como la ley de Dalton de las presiones parciales, la cual establece que:

“La presión total ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de cada uno de los componentes de la mezcla, entendiendo la presión parcial como aquella que ejercería un solo componente si él sólo ocupara todo el volumen del recipiente a la misma temperatura que la mezcla gaseosa”. Es decir:

$$P = \sum_{i=1}^k P_i \quad \dots (7)$$

Donde P representa la presión total de la mezcla y p_i es la presión parcial de cada componente gaseoso.

Si la masa de cada componente se denota como m_i , su masa molar como M_i y el volumen como V_i , que también corresponde al volumen de la mezcla, V, la presión parcial de cada componente se puede expresar como:

$$P_i = \frac{m_i R_u T}{M_i V} \quad \dots (8)$$

Y la presión total se expresa entonces como:

$$P = \sum_{i=1}^k \frac{m_i R_u T}{M_i V} \quad \dots (9)$$

Pero ya que la constante universal de los gases, la temperatura y el volumen son constantes,

$$P = \frac{R_u T}{V} \sum_{i=1}^k \frac{m_i}{M_i} \dots (10)$$

La masa total de la mezcla, m , se puede expresar como la suma de las masas de los componentes, $m = \sum_{i=1}^k m_i$, de tal manera que la expresión (10) adquiriría la siguiente forma, al multiplicar y dividir por m :

$$P = \frac{m R_u T \sum_{i=1}^k \frac{m_i}{M_i}}{V \sum_{i=1}^k m_i} \dots (11)$$

Por otra parte, para que la mezcla obedezca la ecuación del gas ideal se debe cumplir que:

$$P = \frac{m R_u T}{\bar{M} V} \dots (12)$$

Donde \bar{M} es la masa molar promedio de la mezcla. Para que ambas expresiones anteriores sean iguales, se debe satisfacer que,

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^k m_i}{\sum_{i=1}^k \frac{m_i}{M_i}} \dots (13)$$

Esta expresión permite calcular la masa molar promedio de una mezcla de gases en función de las masas de los gases individuales y del número de moles de cada uno de ellos.

Ejercicio.

Determine:

a) La masa molar promedio de una mezcla de aire seco. Considere que la mezcla contiene 78.1% de N_2 , 20.9% de O_2 , 0.96% de Ar y 0.04% de CO_2 .

b) La masa molar promedio de una mezcla de aire seco saturada con vapor de agua que se encuentra a 0°C y 1 atm. La presión parcial del vapor de agua a 0°C es 6.11 mbar.

Resolución.

a) Si consideramos una muestra de 100 g de aire seco, la masa molar promedio de la mezcla será:

$$\bar{M} = \frac{m_{N_2} + m_{O_2} + m_{Ar} + m_{CO_2}}{\frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} + \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{m_{Ar}}{M_{Ar}} + \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}}$$

$$\bar{M} = \frac{78.1 \text{ g} + 20.9 \text{ g} + 0.96 \text{ g} + 0.04 \text{ g}}{\frac{78.1 \text{ g}}{28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{20.9 \text{ g}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{0.96 \text{ g}}{40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{0.04 \text{ g}}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}} = 28.84 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

b) La masa molar promedio de la mezcla es:

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^k m_i}{\sum_{i=1}^k \frac{m_i}{M_i}} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i M_i}{n} = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{n} M_i$$

Donde n es el número total de moles de los componentes de la mezcla y n_i es el número de moles de cada uno de los componentes.

Si la ecuación del gas ideal para la mezcla y para cada uno de los componentes es:

$$PV = nR_u T$$

Y

$$P_i V = n_i R_u T$$

Entonces: $\frac{P}{P_i} = \frac{n}{n_i}$

Por lo tanto, la masa molar promedio se puede expresar como:

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^k \frac{P_i}{P} M_i$$

Si consideramos que sólo hay 2 componentes: el aire seco (a) y el vapor de agua (v), se tiene,

$$\bar{M} = \frac{P_a}{P} M_a + \frac{P_v}{P} M_v = \frac{P - P_v}{P} M_a + \frac{P_v}{P} M_v$$

$$\bar{M} = \frac{1 \text{ atm} - 0.00602 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \left(28.84 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) + \frac{0.00602 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \left(18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 28.77 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Se observa que la masa molar promedio del aire seco que contiene vapor de agua es ligeramente menor que la del aire seco, esto es debido a que la masa molar del vapor de agua es menor que la del aire seco y a la pequeña contribución que ejerce la presión de vapor del agua en la presión total.

3. Vapor de agua en el aire

3.1. Ecuación del gas ideal para el vapor de agua

El vapor de agua, un constituyente variable en la atmósfera es responsable de gran parte del intercambio de energía que ocurre en ella. Por ello, es importante conocer de qué manera influye en la variación de las propiedades termodinámicas de la atmósfera, así como en su comportamiento. En primer lugar, una de las cuestiones que surgen, es si el vapor de agua en la atmósfera se comporta como un gas ideal.

La ecuación del gas ideal asume, entre otras cosas, que no hay interacciones entre las partículas que conforman el gas. Desde este punto de vista, considerar el vapor de agua como gas ideal no es totalmente aceptable debido a que entre las moléculas de agua se generan fuerzas de atracción electrostática; sin embargo, el error en el que se incurre al hacer esta consideración suele ser pequeño sobre todo en aplicaciones meteorológicas.

Figura 3.1. Gráfica que muestra que a presiones menores a 10 kPa el vapor de agua puede ser considerado como un gas ideal con un error menor del 0.1 %.

En lo que respecta a la atmósfera que está constituida por aire seco y vapor de agua, la ecuación de gas ideal para el aire seco se puede expresar como:

$$P_a v_a = R_a T$$

Donde P_a , v_a , R_a y T representan la presión, el volumen específico, la constante particular del aire y la temperatura del aire seco, respectivamente.

Para el vapor de agua, la ecuación del gas ideal suele escribirse como:

$$e = \rho_v R_v T$$

donde e , representa la presión del vapor de agua, y ρ_v , es la densidad del vapor, que también suele denominarse humedad absoluta. La constante particular del vapor de agua, R_v , se puede calcular a partir de la constante universal de los gases y la masa molar del agua:

$$R_v = \frac{8314 \frac{J}{kgmol K}}{18 \frac{kg}{kgmol}} = 462 \frac{J}{kgK}$$

Ejercicio.

El volumen específico del agua líquida en el punto de ebullición a la presión atmosférica es $0.001043 \frac{m^3}{kg}$, ¿Por qué factor el volumen del agua se incrementa cuando cambia de líquido a vapor a esa temperatura?

Resolución.

Se busca en las tablas de vapor de agua saturada, el volumen específico del vapor saturado a $100^\circ C$. El valor que reportan las tablas es $1.6720 \frac{m^3}{kg}$, esto

representa un incremento en el volumen de $\frac{1.6720}{0.001043} = 1603$ veces al transformarse el agua líquida en vapor a 100°C.

Sin embargo, en la atmósfera, el vapor de agua y el aire seco no se encuentran por separado, sino formando una mezcla. Considerando la mezcla formada por estos dos componentes, su presión total de acuerdo con la ley de Dalton, es igual a la suma de las presiones parciales de cada uno de ellos:

$$P = P_a + e$$

En meteorología es útil describir el contenido de humedad usando variables relativas. Una de ellas es la humedad específica, q , definida como:

$$q = \frac{m_v}{m_v + m_a}$$

En la que m_v , es la masa de vapor de agua dentro de cierto volumen de aire, y m_a , es la masa de aire seco; es decir, la masa de todos los componentes menos la del vapor de agua. La humedad específica representa entonces la proporción de vapor de agua que existe en cierta cantidad de aire húmedo.

Otra forma alterna de expresar el contenido de vapor es mediante lo que se conoce como relación de mezcla, r ,

$$r = \frac{m_v}{m_a}$$

Note que, para la relación de mezcla, la proporción se toma con respecto al aire seco y no con respecto a la masa total del aire. La relación entre la humedad específica y la relación de mezcla es:

$$q = \frac{r}{1+r}$$

O bien,

$$r = \frac{q}{1-q}$$

La humedad específica y la relación de mezcla son cantidades adimensionales y sus valores oscilan entre 0.00003 y 0.040. En vista de que el vapor de agua suele contribuir muy poco a la masa total del aire, a q y a r , se acostumbra a expresarlos también en $\frac{g}{kg}$ (gramos de vapor de agua por kilogramo de aire).

Asimismo, es posible expresar la relación de mezcla en función de las densidades del vapor de agua y del aire seco,

$$r = \frac{\rho_v}{\rho_a}$$

Pero de acuerdo con la ecuación de gas ideal,

$$r = \frac{\frac{e}{R_v T}}{\frac{P-e}{R_a T}}$$

Donde $P - e$ representa la presión parcial del aire seco. Si definimos como ϵ a la razón entre la constante particular del aire seco y la constante particular del vapor de agua,

$$\epsilon = \frac{R_a}{R_v}$$

La relación de mezcla se expresa entonces como:

$$r = \epsilon \frac{e}{P-e}$$

Y la presión parcial del vapor de agua es,

$$e = P \frac{r}{\epsilon+r}$$

Ejercicio.

Si la humedad específica del aire es $4.3 \frac{g}{kg}$ y la presión atmosférica es 101.325 kPa. Determine la presión parcial del vapor de agua.

Resolución.

Se calcula primero el valor de q ,

$$q = \left(4.3 \frac{g}{kg}\right) \left(\frac{1 kg}{10^3 g}\right) = 0.0043$$

Con este valor, se determina la relación de mezcla,

$$r = \frac{q}{1-q} = \frac{0.0043}{1-0.0043} = 0.004319$$

El valor de ε es:

$$\varepsilon = \frac{287 \frac{J}{kg K}}{462 \frac{J}{kg K}} = 0.62$$

Así, el valor de la presión del vapor de agua es:

$$e = 101.325 \text{ kPa} \left(\frac{0.004319}{0.62+0.004319}\right) = 0.70 \text{ kPa}$$

Este valor representa sólo un 0.69% de la presión total. Lo cual está de acuerdo con el intervalo de valores indicado en la Tabla 17.1 para el vapor de agua en la atmósfera: 0.0003% al 4%.

En el ejercicio anterior se menciona a la humedad específica, la cual representa la proporción de vapor de agua que existe en cierta cantidad de aire húmedo. Por otra parte, la humedad relativa, RH, es la relación entre la cantidad de vapor de agua contenida en el aire y la máxima cantidad que el aire sería capaz de contener a esa temperatura. En otras palabras, la humedad relativa es la fracción con la que contribuye la presión de vapor del agua en una muestra de aire, e , con respecto a la presión de vapor de saturación a dicha temperatura, e_s . Es decir,

$$RH = \frac{e}{e_s} \dots (14)$$

Debido a que la humedad relativa es también una medida de la rapidez a la cual ocurre la evaporación, es por lo que, juega un papel muy importante en nuestra percepción y efectos que experimentamos con respecto al medio que nos rodea. Si la humedad relativa es alta en un día cálido, entonces la perspiración por evaporación causa que sintamos la ropa empapada.

Observe, sin embargo, que la humedad relativa no es una medida muy útil del contenido de la humedad absoluta del aire, debido a que e_s cambia cuando lo hace la temperatura, y en consecuencia también la RH, aún si e permanece constante.

4. Equilibrio hidrostático

El aire tiende a fluir de regiones de mayor presión a regiones de menor presión, causando con ello la generación de vientos. Esto se puede observar al inflar un globo. Si se desanuda el globo permitiendo que el aire interior, que se encuentra a mayor presión que los alrededores, salga, este efecto irá acompañado de una corriente de aire que desplaza al globo y que se mantendrá hasta que las presiones en ambas regiones se igualen.

Esto significa que la causa de los vientos en la atmósfera es debido a la existencia de gradientes de presión en la misma. En la tropósfera se generan enormes gradientes de presión, del orden de 700 hPa a través de una altura de sólo 7 km. La pregunta es: ¿Por qué este enorme gradiente de presiones no crea un flujo de aire vertical que haga que este fluido se separe del planeta? En otras palabras, ¿Cómo puede existir nuestra atmósfera a pesar del surgimiento de este fenómeno que tendería a alejar el aire de la Tierra?

La respuesta a este dilema es lo que se conoce como equilibrio hidrostático, que se establece cuando, la tendencia del aire a moverse hacia arriba por los gradientes de presión que existen en la atmósfera, se ve contrarrestada por la

tendencia del aire a moverse hacia abajo debido a la fuerza de gravedad que actúa sobre el fluido.

En vista de que la presión atmosférica es debida al peso que ejerce la atmósfera sobre los cuerpos colocados sobre la superficie terrestre, su valor disminuye con la altitud. Como se comentó antes, cuando la fuerza ascendente que actúa sobre una capa horizontal de aire debido al decrecimiento en la presión atmosférica con la altura, es compensada por la fuerza gravitatoria que actúa sobre dicha capa, se dice que existe un equilibrio hidrostático.

En la Figura 4.1 se muestran las fuerzas que actúan sobre una capa de aire seleccionada para el análisis. La masa de aire entre las alturas y y $y+dy$ en la columna es $\rho A dy$, donde ρ es la densidad del aire a la altura y , y A es el área de la sección transversal de la columna. La fuerza hacia abajo que actúa sobre la capa de aire debida a su peso es $\rho g A dy$.

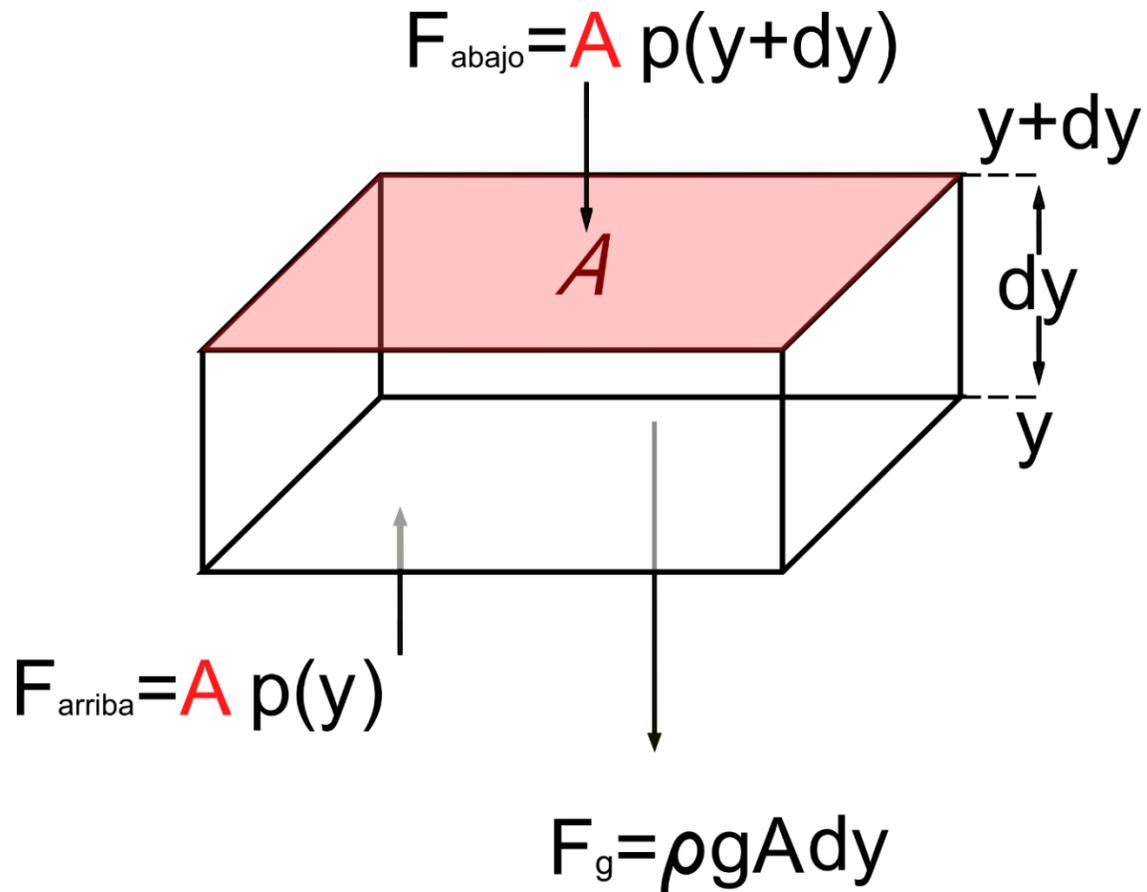


Figura 4.1. Fuerzas que actúan sobre una capa de aire en la atmósfera.

Por otra parte, el fluido que rodea a la capa genera en la cara inferior de ésta una fuerza mayor que sobre la cara superior, por lo que la presión aumenta con la profundidad. Por lo tanto, la fuerza neta, F_n , si existe balance hidrostático, está dirigida hacia arriba y compensa exactamente al peso de la capa de aire. Así, se tendrá que,

$$F_n = -AdP = \rho g A dy \quad \dots (15)$$

$$-dP = \rho g dy \quad \dots (16)$$

O bien,

$$\frac{dP}{dy} = -\rho g \quad \dots (17)$$

Y al integrar entre límites,

$$\int_{P_0}^P dP = -\rho g \int_0^y dy$$

Donde el límite inferior de integración se ha elegido la presión atmosférica, a nivel del mar, P_0 , cuyo valor es 101325 Pa.

Así, la presión a cualquier altura de la atmósfera estará dada por:

$$P = P_0 - \rho g y \quad \dots (18)$$

Ejemplo.

En la mitad inferior de la tropósfera, la presión disminuye en aproximadamente 1 hPa por cada incremento de 10 m en la altitud. Determine la densidad promedio del aire, considerando que no contiene vapor de agua.

Resolución:

Despejando la densidad del aire de la expresión (17):

$$\frac{dP}{dy} = -\rho g$$

Se tiene,

$$\rho = -\frac{1}{g} \frac{dP}{dy}$$

Al insertar datos,

$$\rho = -\frac{1}{9.8 \frac{m}{s^2}} \left(-\frac{100 Pa}{10 m} \right) = 1.02 \frac{kg}{m^3}$$

5. Primera ley de la termodinámica aplicada a algunos procesos atmosféricos

5.1. La parcela de aire

El concepto de parcela de aire juega un papel relevante en la termodinámica atmosférica. Una parcela es una muestra imaginaria de aire que es representativa de cierta región dentro de la atmósfera. No obstante que este concepto representa una idealización, es muy útil, ya que nos permite predecir las modificaciones que sufre la muestra de aire sin preocuparnos de los efectos de dilución por efecto del aire atmosférico que la rodea.

La parcela de aire se puede considerar como un sistema cerrado en una escala de tiempo pequeña, antes de que pueda mezclarse significativamente con el aire que se encuentra alrededor de ella.

Asimismo, se concibe como una masa ideal de aire cuyo tamaño es suficientemente pequeño para comportarse como un cuerpo homogéneo en relación con el aire ambiental que la rodea, con la misma presión en todo su volumen, pero con una temperatura y densidad que están influenciadas por las modificaciones ambientales. Se considera, asimismo, que el intercambio de calor entre la parcela de aire y la atmósfera es despreciable, de tal manera que los procesos que ocurren entre ambas regiones se consideran adiabáticos.

No obstante que la parcela se considera pequeña, en realidad consiste en una gran cantidad (millones) de moléculas en un volumen de varios metros cúbicos que se mueven de forma más o menos continua, lo cual ejemplifica a "un gran globo, pero sin paredes".

La parcela de aire se considera térmicamente aislada de su entorno tal que su temperatura cambia adiabáticamente cuando asciende o desciende, manteniendo la misma presión que el aire ambiental que se encuentra al mismo nivel, y que se considera que se encuentra en equilibrio hidrostático. Otra característica es que se

mueve suficientemente lenta tal que su energía cinética es una fracción despreciable de su energía total.

5.2. La primera ley de la termodinámica y la atmósfera

Cuando un sistema sufre un cambio de volumen a cierta presión, dicho sistema está realizando trabajo P-v sobre sus alrededores o los alrededores están realizando trabajo sobre el sistema. En el primer caso, la energía para realizar el trabajo puede provenir del calor suministrado por los alrededores al sistema, de la energía interna del mismo sistema o de una combinación de ambas. En el segundo caso, la energía proviene de los alrededores. Bajo cualquier circunstancia, se cumple el principio de conservación de la energía, que matemáticamente se expresa como:

$$\delta q + \delta w = du \quad \dots (19)$$

Ya que $\delta w = -Pdv \quad \dots (20)$

$$\delta q - Pdv = du \quad \dots (21)$$

Para un gas ideal, que, por definición, está constituido por moléculas puntuales que no interaccionan entre sí, la energía interna es proporcional a la temperatura del sistema (parcela de aire).

En cuanto al término Pv, si se aplica la diferencial total, se obtiene,

$$d(Pv) = Pdv + vdP \quad \dots (22)$$

Pero, de acuerdo con la ecuación del gas ideal, $Pv = RT$,

$$d(RT) = Pdv + vdP \quad \dots (23)$$

O bien,

$$Pdv = RdT - vdP \quad \dots (24)$$

Al sustituir esta ecuación en la (21), se obtiene:

$$\delta q = du + Pdv = c_v dT + RdT - vdP \dots (25)$$

Donde se ha considerado el hecho de que la variación de la energía interna de un gas ideal es su capacidad térmica específica a volumen constante por la variación de temperatura que sufre el fluido.

Así,

$$\delta q = (c_v + R)dT - vdP = c_p dT - vdP \dots (26)$$

Expresión que recalca el hecho de que la capacidad térmica específica a presión constante, c_p , es igual a la capacidad térmica a volumen constante, c_v , más la constante particular del gas.

5.3. Procesos adiabáticos y temperatura potencial.

Como ya es conocido, un proceso adiabático es un proceso termodinámico, en el cual, el sistema no intercambia calor con sus alrededores. El único intercambio energético que puede ocurrir es debido a una transferencia de energía en forma de trabajo.

La aplicación de la ecuación (26) que se obtuvo en la sección anterior:

$$\delta q = c_p dT - vdP \dots (26)$$

a un proceso adiabático la simplifica a:

$$c_p dT = vdP \dots (27)$$

Donde se puede sustituir el volumen específico de un gas ideal, $v = \frac{RT}{P}$, para dar lugar a,

$$c_p dT = \frac{RT}{P} dP \dots (28)$$

Para el caso del aire, la ecuación anterior da lugar a:

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{c_p} \frac{dP}{P} = \frac{287 \frac{J}{kg K}}{1004 \frac{J}{kg K}} \frac{dP}{P} = 0.286 \frac{dP}{P}$$

El factor 0.286 se puede expresar en función del índice adiabático del aire, siendo igual a $\frac{k-1}{k}$, de tal manera que al integrar la ecuación anterior y despejar el cociente de la temperatura final entre la inicial, se obtiene:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \dots (29)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Poisson y permite calcular las propiedades termodinámicas del aire en cierto estado termodinámico cuando el fluido sufre un proceso adiabático.

En cuanto a la temperatura potencial, θ , ésta se define como aquella temperatura que tendría una parcela de aire, si se expandiera o se comprimiera adiabáticamente, desde la presión y la temperatura que posee originalmente la parcela, hasta una presión estándar. Generalmente la presión estándar se toma como 1000 hPa.

La temperatura potencial se puede obtener a partir de la expresión (29), simplemente sustituyendo θ por T_2 , T por T_1 , P_2 por P_0 y P_1 por P . Al llevar a cabo este cambio de variables, se obtiene:

$$\theta = T \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{R}{c_p}} = T \left(\frac{1000 \text{ hPa}}{P} \right)^{\frac{R}{c_p}} \dots (30)$$

La temperatura potencial es un parámetro extremadamente útil en la termodinámica atmosférica.

La temperatura potencial se puede interpretar al menos de dos maneras:

a) Si una parcela de aire posee una temperatura potencial, θ , conocida, entonces la ecuación anterior da la presión de la parcela en función de la temperatura.

b) La temperatura potencial es igual a la temperatura final de una parcela si se conoce la presión, P , y la temperatura, T , al comprimirse o expandirse dicha parcela.

En cualquier proceso adiabático seco, θ , es constante; es decir, no importa de qué manera se modifique la presión P , la temperatura, T , cambiará de tal forma que θ permanezca constante.

Para demostrar esto matemáticamente, se puede sacar el logaritmo natural de cada uno de los términos de la ecuación (30) y diferenciar con respecto a la altura, z , obteniendo,

$$\frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} - \frac{R}{c_p} \frac{1}{P} \frac{dP}{dz} \dots (31)$$

Donde al sustituir las expresiones ya conocidas:

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{MgP}{R_u T} \text{ y } \frac{dT}{dz} = - \Gamma_d \dots (32)$$

Se obtiene:

$$\frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dz} + \frac{g}{c_p} \right) \dots (33)$$

Es posible en esta última expresión demostrar que el término $\frac{g}{c_p}$ corresponde también a la tasa de lapso adiabático seco, Γ_d . Para ello se parte de la ecuación (27) ya vista anteriormente,

$$c_p dT = v dP \dots (27)$$

Si se despeja el volumen específico de la ecuación del gas ideal y se sustituye en la expresión anterior, se obtiene,

$$\frac{dT}{dP} = \frac{RT}{P c_p} \dots (34)$$

Así, para el aire seco se tiene que,

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dT}{dP} \frac{dP}{dz} = \frac{RT}{P c_p} \frac{dP}{dz} \dots (35)$$

Ya que la presión de la parcela corresponde a la presión de los alrededores, se puede utilizar la ecuación hidrostática para encontrar el cambio de presión con la altura y, sustituir en la ecuación anterior, dando lugar a:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{RT}{P c_p} (-\rho_{alr} g) = \frac{RT}{P c_p} \left(-\frac{P}{RT_{alr}} g\right) \dots (36)$$

La temperatura de la parcela y del aire de los alrededores no varían significativamente entre sí, de tal manera que la ecuación se simplifica a:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{g}{c_p} = -\Gamma_d \dots (37)$$

De esta manera, la ecuación (33), se puede escribir como:

$$\frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dz} + \Gamma_d \right) = 0 \dots (38)$$

Lo cual indica que θ es constante.

A partir de la ecuación (36) es factible obtener el valor de la tasa del índice adiabático seco. Si se sustituyen los valores de $g = 9.806 \frac{m}{s^2}$ y la capacidad térmica específica, c_p , del aire seco, como $1005 \frac{J}{kg K}$, se obtiene:

$$\Gamma_d = -\frac{dT}{dz} = \frac{g}{c_p} = \frac{9.806 \frac{m}{s^2}}{1005 \frac{J}{kg K}} = 0.009757 \frac{K}{m} = 9.76 \frac{K}{km} = 9.76 \frac{0C}{km}$$

Si el descenso de la temperatura real es más rápido, con el incremento de la altura, que la tasa de lapso adiabático seco, se creará una inestabilidad en el aire, lo cual hará que éste se mezcle rápidamente y se fomente la disolución de

contaminantes. Ahora bien, si el descenso de la temperatura real es más lento que la tasa de lapso adiabático seco, el aire permanecerá estable y los contaminantes se concentrarán en esta área.

La temperatura potencial se usa en meteorología para comparar la temperatura de parcelas de aire bajo condiciones idénticas. También es útil en el análisis de estabilidad de la atmósfera.

La termodinámica está fundamentada en el estudio de los estados de equilibrio de un sistema. En la termodinámica atmosférica sucede lo mismo. Si una parcela de aire está en equilibrio con sus alrededores, ningún cambio se lleva a cabo en ellos; sin embargo, la situación más común es que el cambio en alguna de las propiedades termodinámicas de los alrededores tenga un efecto sobre la parcela o viceversa. Tal es el caso, por ejemplo, de un cambio en la presión de los alrededores. Si la presión de los alrededores cambia, la fuerza asociada con el cambio de presión hará que la parcela de aire ya no esté en equilibrio y, por lo tanto, experimentará una expansión o una compresión hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

¿Existe una relación entre el trabajo de expansión o compresión de la parcela con la variación de energía cinética de la misma? El tratamiento que aparece a continuación aborda este aspecto.

El trabajo asociado con la expansión o la compresión está dado, como se comentó anteriormente, por:

$$\delta W = -PdV \dots (20)$$

Así, si el sistema se expande, la parcela realiza trabajo sobre los alrededores y el trabajo es negativo. En el caso de una compresión, los alrededores realizan trabajo sobre el sistema y el trabajo es positivo.

La magnitud del trabajo total realizado cuando el sistema cambia de un estado inicial a un estado final es:

$$|W| = \int_{V_1}^{V_2} P dV \dots (39)$$

Por otra parte, la diferencial del volumen se puede expresar como,

$$dV = dA ds \dots (40)$$

donde dA representa una diferencial de área y ds una diferencial de desplazamiento. Así, la diferencial de trabajo se expresa como:

$$\delta|W| = PdV = PdAds = Fds = Fvdt \dots (41)$$

En la que v representa la velocidad de la parcela.

Y la potencia se expresa como:

$$\frac{\delta|W|}{dt} = Fv = m \frac{dv}{dt} v \dots (42)$$

O bien,

$$\frac{\delta|W|}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{mv^2}{2} \right) = \frac{dE_c}{dt} \dots (43)$$

Se deduce que la rapidez a la cual se lleva a cabo la expansión o la compresión del sistema repercute en una variación de la energía cinética de la parcela.

La primera ley de la termodinámica establece que la energía no se puede crear ni destruir, sólo puede cambiar de una forma a otra. Esto significa que cuando un sistema sufre una transformación, la energía del sistema se incrementa o disminuye a expensas de los alrededores o del mismo sistema. Por ejemplo, si en la atmósfera, un sistema adiabático cerrado sufre un determinado proceso, la variación de su energía interna se puede evaluar a partir de la primera ley de la termodinámica:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{ad} \dots (44)$$

Donde W_{ad} representa el trabajo involucrado en el proceso adiabático. Ya que la energía interna sólo depende de los estados inicial y final del proceso, es decir, es

una función de estado, se concluye que el W_{ad} , tampoco depende de la trayectoria del proceso. Esta conclusión, aparentemente es contradictoria con el hecho ya conocido de que tanto el trabajo como el calor no son diferenciales exactas; sin embargo, esta discrepancia se justifica debido a que se está considerando un proceso adiabático y, bajo estas condiciones, el trabajo no depende de la trayectoria por la cual el sistema evoluciona desde un estado inicial a un estado final.

5.4. La tasa de lapso adiabático húmedo.

Los cálculos realizados anteriormente asumen que el aire es un gas ideal que se desplaza de una posición a otra sin que haya transferencia de calor con su entorno y, además, que no contiene vapor de agua, situación que en realidad no se observa habitualmente en la atmósfera. Si se considera el hecho de que la atmósfera contiene suficiente vapor de agua que puede llegar a condensarse, la situación cambia rotundamente, ya que el calor generado en el proceso ocasiona que el aire no se enfríe tan rápido como ocurre con el aire seco y el valor de la tasa de lapso adiabático húmedo, o tasa de lapso adiabático saturado, Γ_s , término con el cual se le conoce también, es menor en magnitud que Γ_d .

Para determinar la expresión de la tasa de lapso adiabático saturado habría que incluir el término que se refiere a la condensación del vapor en la ecuación (28):

$$c_p dT = \frac{RT}{P} dP \quad \dots (28)$$

Para dar lugar a:

$$c_p dT = \frac{RT}{P} dP + h_{gf} \dots (45)$$

En la que h_{gf} representa la entalpía de condensación del vapor. Este parámetro depende de la temperatura. Su valor a 0°C es $2500 \frac{\text{J}}{\text{g}}$, mientras que a 100°C vale $2250 \frac{\text{J}}{\text{g}}$.

El valor de la tasa de lapso adiabático saturado depende, por lo tanto, de la cantidad de vapor de agua que contenga la parcela de aire. Su valor puede disminuir hasta el 60% del valor de la tasa de lapso adiabático seco.

La Figura 5.1 muestra el perfil de la tasa de lapso adiabático seco y de la tasa de lapso adiabático saturado en la tropósfera.

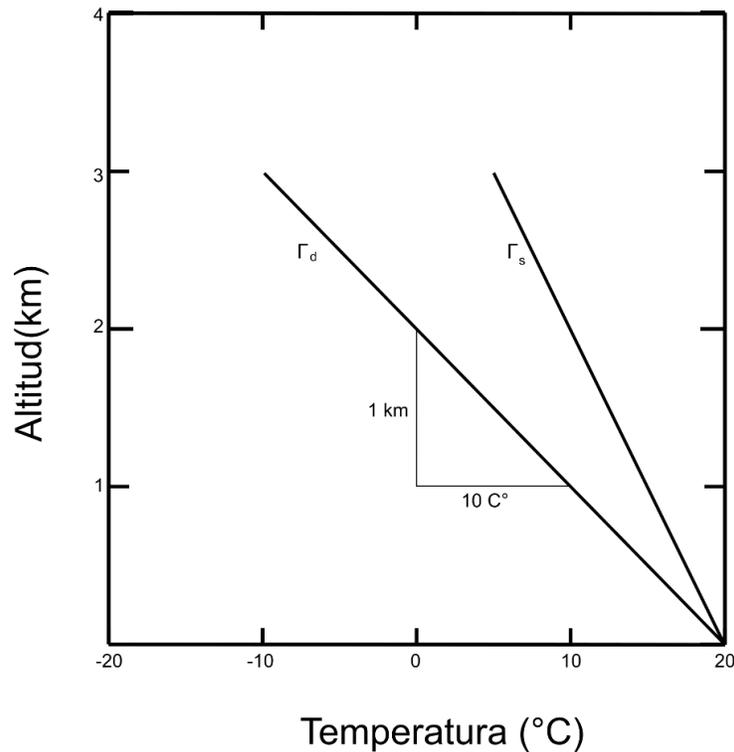


Figura 5.1. Tasa de lapso adiabático seco y saturado en la tropósfera.

6. La segunda ley de la termodinámica y la atmósfera

La aplicación de la segunda ley de la termodinámica a través del concepto de la entropía y su relación con otras propiedades termodinámicas permite una mejor comprensión de nuestra atmósfera. Es importante recordar algunos aspectos sobre los que se fundamenta la segunda ley de la termodinámica:

Un proceso para el cual un sistema puede ser restituido a su estado inicial sin dejar huella sobre el sistema o sus alrededores es un proceso reversible. Esto implica que dicho proceso debe estar libre de fricción, y los cambios deben ocurrir tan lentamente que el sistema siempre debe permanecer en un estado de equilibrio termodinámico. Esto, sin duda, representa una idealización. Los procesos naturales no satisfacen estas condiciones, pues se observa que, si un proceso natural invierte su dirección, origina un cambio en el sistema o en los alrededores, manifestando su carácter irreversible.

La irreversibilidad ocurre cuando un sistema se aleja del equilibrio termodinámico debido a un cambio finito en sus propiedades físicas o termodinámicas; por ejemplo, la transferencia de calor entre un sistema y sus alrededores a raíz de una diferencia finita de temperatura entre ambos, la realización del trabajo de expansión o de compresión de un gas por efecto de una diferencia finita de presiones, etc. Estos son sólo algunos ejemplos que dan lugar a que los procesos naturales tengan un carácter irreversible.

La segunda ley de la termodinámica está sustentada en el hecho de que, bajo condiciones reversibles, la cantidad $\frac{\delta Q}{T}$ es independiente de la trayectoria que un sistema sigue para evolucionar de un estado inicial a un estado final. Dicha cantidad denominada entropía, s , constituye una función de estado, y es una propiedad fundamental que da mucha información sobre los procesos termodinámicos.

De esta manera, la entropía queda definida como:

$$ds = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_{rev} \dots (46)$$

6.1. La ecuación de Clausius-Clapeyron

En vista de que los cambios de fase que experimenta el agua son fenómenos muy comunes en la atmósfera, se requiere conocer cómo varía la presión de saturación con respecto a la temperatura. Esto se consigue a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron. La deducción de dicha ecuación se indica a continuación.

A partir de la ecuación de la primera ley de la termodinámica:

$$\delta q = du + Pdv \dots (25)$$

Se observa que el primer término, que involucra el calor intercambiado entre el sistema y los alrededores, se identifica con la entalpía de transformación de la sustancia. Si la transformación es de la fase líquida a la fase vapor, la entalpía de transformación se conoce como entalpía de vaporización y se denota como h_{fg} , si es de la fase sólida a la líquida, se llama entalpía de fusión, h_{sf} , y si es de la fase sólida a la fase vapor, se habla de la entalpía de sublimación, h_{sg} .

Al integrar la ecuación anterior, y suponiendo que el proceso es de vaporización, se obtiene:

$$\int \delta q = h_{fg} = \int_{u_1}^{u_2} du + \int_{v_1}^{v_2} Pdv = (u_2 - u_1) + P_s (v_2 - v_1) \dots (47)$$

Donde P_s es la presión de saturación de la sustancia en el cambio de fase, la cual es constante. Ya que la temperatura también se mantiene constante, la ecuación se puede escribir como:

$$h_{fg} = T \int \frac{\delta q}{T} = T \int_{s_1}^{s_2} ds = T (s_2 - s_1) \dots (48)$$

Al igualar ambas ecuaciones se obtiene que,

$$u_1 + P_s v_1 - T s_1 = u_2 + P_s v_2 - T s_2 \dots (49)$$

Pero la suma: $u + P_s v - Ts$ es la energía libre de Gibbs, G :

$$G = u + P_s v - Ts \quad \dots (50)$$

Lo cual significa que:

$$G_1 = G_2 \quad \dots (51)$$

Es decir, que la energía libre de Gibbs durante la vaporización adquiere el mismo valor tanto para la fase líquida como para la fase de vapor.

Al diferenciar la expresión para G se obtiene:

$$dG = du + P_s dv + v dP_s - T ds - s dT \quad \dots (52)$$

Pero ya que $T ds = du + P_s dv$,

$$dG = du + P_s dv + v dP_s - du - P_s dv - s dT = v dP_s - s dT \quad \dots (53)$$

En vista de que $dG_1 = dG_2$,

$$v_1 dP_s - s_1 dT = v_2 dP_s - s_2 dT \quad \dots (54)$$

Por lo tanto,

$$\frac{dP_s}{dT} (v_2 - v_1) = s_2 - s_1 \quad \dots (55)$$

Y,

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{h_{fg}}{T (v_2 - v_1)} \quad \dots (56)$$

Esta es la ecuación de Clausius-Clapeyron. Establece de qué manera varía la presión de saturación con la temperatura durante el cambio de fase (en este caso la vaporización).

La ecuación puede adquirir otra presentación al considerar que el volumen específico del vapor ($v_2 = v_g$) es mucho mayor que el del líquido ($v_1 = v_l$), $v_g > v_l$. Si

se parte además de la consideración de que el vapor de agua se considera como un gas ideal, entonces, $v_g = \frac{R_v T}{P_s}$. Por lo tanto,

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{h_{fg}}{T(v_2 - v_1)} = \frac{h_{fg}}{Tv_g} = \frac{P_s h_{fg}}{R_v T^2} \dots (57)$$

Al integrar la ecuación se obtiene:

$$P_s = P_{s_0} \exp \left[\frac{h_{fg}}{R_v} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \dots (58)$$

R_v , representa la constante particular del vapor de agua, y P_{s_0} es la presión de saturación del sistema a la temperatura T_0 .

Es común elegir como referencia el valor de P_{s_0} como 611 Pa a $T_0 = 273.15$ K.

Ejemplo.

La ecuación de Clausius-Clapeyron es a veces muy útil cuando se invierte, ya que entonces $\frac{dT}{dP_s}$, proporciona la dependencia de la temperatura de saturación con la presión de saturación.

¿Cuál es el cambio en el punto de ebullición del agua a una atmósfera ocasionado por una variación en la presión de 100 mmHg?

La densidad del agua líquida y del vapor de agua a 100°C , son $0.958 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ y $5.98 \times 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, respectivamente. Considere que el valor de la entalpía de vaporización del agua es $44.012 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Resolución.

Si se consideran incrementos finitos, la ecuación de Clausius-Clapeyron se escribe como:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T(v_2 - v_1)}{h_{fg}} = \frac{373.15 \text{ K} \left(\frac{1}{5.98 \times 10^{-4}} - \frac{1}{0.958} \right) \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \left(\frac{1 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ cm}^3} \right)}{44012 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{mol}} \left(\frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \right)} = 2.53 \times 10^{-4} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$$

$$\Delta T = 2.53 \times 10^{-4} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} \left(\frac{860 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} - 1 \right) \text{ atm} \left(\frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \right) = 3.37 \text{ K}$$

6.2. Enunciado generalizado de la segunda ley de la termodinámica.

La segunda ley de la termodinámica establece que, en un proceso reversible no hay cambio en la entropía del universo. En otras palabras, si un sistema recibe calor reversiblemente, el incremento en su entropía, es exactamente igual en magnitud al decrecimiento en la entropía de los alrededores.

Si un sistema recibe calor δq_{irrev} a la temperatura T , durante una transformación irreversible, el cambio en la entropía del sistema no es igual $\frac{\delta q_{irrev}}{T}$. Para una transformación irreversible no hay una relación simple entre el cambio de entropía del sistema y el cambio de entropía de los alrededores.

Sin embargo, lo que sí se satisface necesariamente, independientemente del tipo de proceso que se lleve a cabo, es que el cambio de entropía del universo, entendiendo universo como el sistema y los alrededores, es siempre mayor o igual que cero:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sma} + \Delta S_{alr} \geq 0 \quad \dots (59)$$

Ejemplo.

Partiendo del hecho de que lo que establece la segunda ley de la termodinámica es cierto, demostrar que un gas ideal puede sufrir un proceso de expansión espontáneamente (expansión libre), pero no de compresión.

Resolución.

En vista de que el proceso es adiabático, se cumple que,

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{gas}$$

De acuerdo con la definición de entropía,

$$\Delta S_{gas} = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Y de la primera ley de la termodinámica:

$$\delta q = c_p dT - v dP$$

El cambio de entropía del gas, se puede escribir como:

$$\Delta S_{gas} = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{c_p dT - v dP}{T} = c_p \int_1^2 \frac{dT}{T} - R \int_1^2 \frac{dP}{P}$$

Donde la última expresión se ha obtenido al sustituir el cociente $\frac{v}{T} = \frac{R}{P}$, debido a que se trata de un gas ideal.

Al integrar, se obtiene,

$$\Delta S_{gas} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Pero en una expansión libre, tanto el calor como el trabajo valen cero, de tal manera que, si no hay variación de energía interna en el proceso, esto significa que las temperaturas inicial y final son iguales, y en un proceso isotérmico se cumple que:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{v_1}{v_2}$$

De esta manera, el cambio de entropía del gas es:

$$\Delta S_{gas} = R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Ya que $v_2 > v_1$, el cambio de entropía del gas es mayor que cero, lo que significa que:

$$\Delta S_{univ} > 0$$

Resultado que está de acuerdo con el hecho de que el cambio de entropía del universo es positivo cuando se lleva a cabo un proceso irreversible. El proceso de compresión no sería factible pues se violaría la segunda ley de la termodinámica.

7. Caso de estudio. Erupciones volcánicas y sus implicaciones en la atmósfera: lluvia ácida y cambio climático.

7.1. Introducción.

La atmósfera es una capa compuesta por gases con distintas características, las cuales pueden ser sustancias puras o compuestas, de dos o más elementos. Además, la atmósfera está dividida por altitud, donde cada división presenta diferentes características relacionadas, entre otras cosas, con la presión y la temperatura; es importante considerar que existen distintas concentraciones de las sustancias antes mencionadas.

En ocasiones, los agentes externos a la atmósfera tienen una repercusión en la misma, como variaciones en la actividad solar o el aumento de contaminantes atmosféricos derivados de la actividad antropogénica, pero existe un fenómeno que se origina en la corteza terrestre y que está totalmente desligado de la actividad antropogénica: las erupciones volcánicas. Estas erupciones suelen liberar una gran cantidad de energía y de contaminantes atmosféricos, los cuales

suelen viajar por las alturas hasta entrar a los terrenos que abarca la atmósfera y de esta manera generar variaciones dentro de la misma, aunque en comparación con las emisiones de gases liberadas por la actividad antropogénica, las emisiones por actividad volcánica son mucho menores y menos constantes, pero no por ello menos importantes; además de que son ocasionales.

Durante una erupción volcánica, se emiten gases como el vapor de agua (H_2O), dióxido de azufre (SO_2) y dióxido de carbono (CO_2), donde el que tiene mayor concentración es el vapor de agua. Estos gases llegan a la atmósfera, pero no todas las emisiones llegan a alturas tan considerables, ni permanecen tanto tiempo en ella, ya que pueden sufrir reacciones químicas con otros componentes.

Cuando hay una erupción volcánica considerable, es evidente que se liberan grandes cantidades de gases y partículas, que al llegar a alturas considerables (tropósfera o estratósfera, por ejemplo el Monte Pinatubo (1991), en el cual su columna eruptiva alcanzó los 20 km de altura) comienzan a concentrarse y hacen que las condiciones de estabilidad de la atmósfera se vean modificadas y eso puede generar cambios en la temperatura (cambio climático) o propiciar que la combinación de algunos compuestos y elementos originen precipitaciones sobre la corteza, tal como la lluvia ácida.

Es conocido que la lluvia ácida tiene un impacto en muchos ecosistemas, por lo que, durante la emisión de gases de origen volcánico, es fundamental medir el grado de acidez de la lluvia, para predecir los efectos que puede tener sobre la superficie terrestre.

7.2. Vulcanismo.

Como se sabe, el planeta presenta una dinámica interna que hace que todas las capas que lo conforman, interactúen entre sí. La Tierra se compone de núcleo interno, núcleo externo, manto inferior (mesósfera), manto superior (asténosfera) y corteza terrestre (litósfera). La litósfera está fragmentada en diferentes piezas (como un rompecabezas, pero sin la necesidad de encajar perfectamente), con

dimensiones y espesores distintos, las cuales son conocidas como placas tectónicas. Las placas que componen a la litósfera, se desplazan gracias a las celdas de convección que se forman en la parte inferior del manto (mesósfera), las cuales se mantienen en constante movimiento. Esto se genera cuando el magma más caliente comienza a ascender a través del manto (debido a su menor densidad), para después enfriarse al acercarse a las proximidades de la parte inferior de la litósfera (se vuelve más denso) y así hundirse de nuevo en el manto, donde tiempo después comenzará el proceso de fusión y se repetirá el ciclo mencionado antes (Figura 7.1).

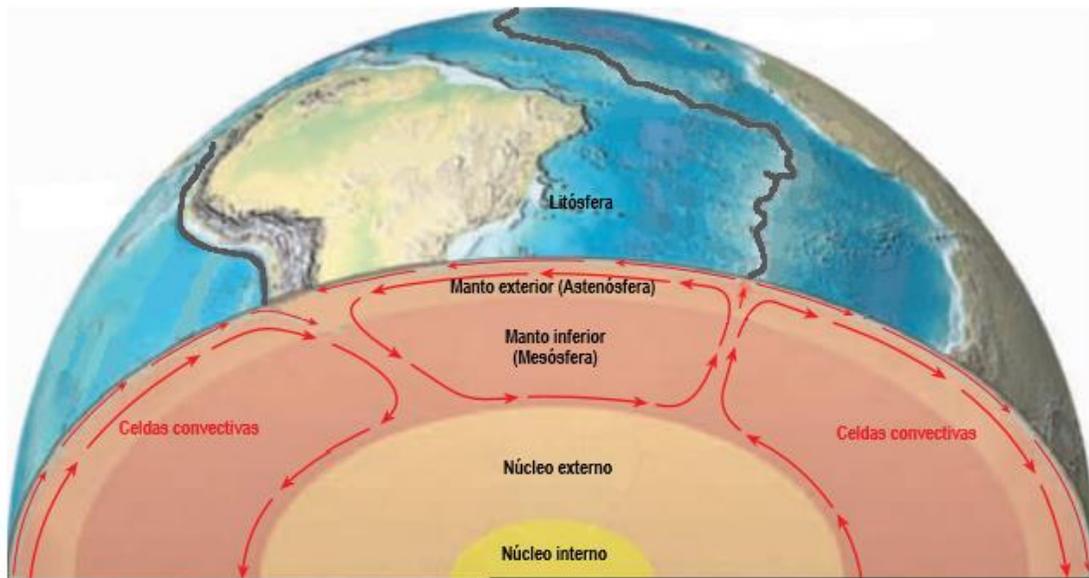


Figura 7.1. Capas de la Tierra, placas tectónicas y representación de las celdas convectivas (modificado de Tarbuck, Lutgens & Tasa, 2005).

7.3. Volcanes.

Se sabe que el magma que se genera por la fusión parcial de las rocas suele situarse en la astenósfera. Pero el magma siempre se encuentra en constante interacción con la roca encajonante y con otros magmas de diferentes composiciones, los cuales hacen que existan variaciones en su composición química y se vuelva menos denso, por lo que comienza a ascender hasta llegar a

la corteza, donde sigue en ascenso por medio de fracturas o fisuras que se forman en la misma. Así es como logra salir a la superficie, donde se liberan gases, nubes de material (piroclástico) y, por ende, lava (antes magma). Ya en superficie, se comienza a formar un edificio por la acumulación de material expulsado y a esto es lo que se le conoce tradicionalmente como un volcán o un derrame volcánico.

Todos conocemos a los volcanes por su inmensidad y por su historia eruptiva, pero no todos los volcanes tienen la misma forma, tamaño o presentan similitud en sus episodios eruptivos, por lo que, a continuación, se describirá un poco de ellos.

7.3.1. Tipos de volcanes.

Sea cual sea el tipo de borde (convergente, divergente o transformante), existe actividad volcánica, ya sea en mayor o menor cantidad, por lo cual también se forman diferentes tipos de volcanes, los cuales dependen de la composición del magma, el ambiente en que se forman y los materiales que expulsan. Según Tarbuck, Lutgens & Tasa, 2005, estas son las diferentes estructuras volcánicas que se han estudiado a lo largo de estos bordes:

- Volcanes en escudo

Esta estructura se forma por el enfriamiento de lava de tipo basáltica, la cual se caracteriza por recorrer grandes distancias por su baja viscosidad, y así, formar un domo con gran amplitud y una pendiente muy baja (1° - 10°), lo cual hace que se asemeje a un escudo. Al recorrer grandes distancias, estas lavas pueden formar un edificio volcánico kilométrico, al grado de formar islas, en caso de estar en el océano. Ejemplo: Volcán Kilauea, Hawaii, EUA.

- Conos de ceniza o escoria

Se conforman por material piroclástico que se enfría rápidamente al interactuar con el aire. El tipo de material que forma esta estructura es basáltico, pero con un alto contenido de gases. No son tan simétricos, tienen pendientes no

mayores a 40° y no superan los 700 m de altura. Ejemplo: Volcán Parícutín, Michoacán, México.

- Conos compuestos o estratovolcanes

Estas estructuras son características de los bordes convergentes y también tienen un alto grado de peligrosidad. Suelen ser estructuras grandes, compuestas por lava y depósitos piroclásticos, en diferentes capas, las cuales se acumulan para dar más altura al volcán. El estratovolcán se forma a partir de diferentes episodios eruptivos a lo largo de la vida de este. El cono compuesto suele tener diferentes composiciones en su lava, la cual puede ser basáltica, andesítica, dacítica o riolítica (dependiendo de su contenido de sílice). La pendiente de sus laderas puede pasar los 40° y presenta una simetría casi perfecta en su forma, además puede alcanzar alturas kilométricas. Ejemplo: Volcán Popocatepetl, Puebla, México.

- Calderas

Son depresiones de grandes dimensiones, las cuales se formaron por el colapso del techo de la cámara magmática, la cual ya está vacía o casi vacía. Suelen tener una forma casi circular y pueden tener diámetros kilométricos. Estos colapsos generan grandes explosiones, pero con el tiempo se llenan de agua y así forman lagos. Ejemplo: Caldera de Alchichica, Puebla, México.

- Domos de lava

Se forman por lavas ricas en sílice, las cuales tienen un grado alto de viscosidad, por lo que no tienen la capacidad de fluir. Al no fluir, comienzan a formar un domo en forma de tapón, con paredes empinadas. Estos se emplazan en la cima del cráter, lo cual puede generar la acumulación de gases y la creación de grandes presiones en el volcán para después generar una gran explosión. Ejemplo: Domo formado antes de la erupción del volcán Santa Elena, Washington, EUA.

- Llanuras de lava

Representación de las erupciones de lava basáltica, las cuales expulsan grandes volúmenes de material magmático y recorren grandes distancias desde la fisura o cráter, pero la lava es tan fluida que no se forma ningún edificio volcánico. Ejemplo: Erupciones fisúrales en Islandia.

Por lo general, en los límites convergentes y divergentes, se presentan diferentes tipos de vulcanismo. Por ejemplo, en los límites convergentes, las erupciones volcánicas suelen tener un grado más alto de explosividad por la composición del magma. En este caso, el magma se origina por la fusión de la placa que se subduce la cual presenta una composición diferente a la placa que sobreyace a dicha placa, lo cual genera un cambio de composición en el magma inicial y así generar un magma ácido (más viscoso y con gran cantidad de volátiles). Esto propicia que las erupciones sean más explosivas (vulcanianas, plinianas, ultraplinianas), donde los materiales expulsados pueden llegar a grandes alturas. Mientras que, en los límites divergentes, las erupciones son tranquilas debido a que el tipo de magma es básico (más líquido y menor cantidad de volátiles), lo cual genera grandes corrientes de lava de tipo basáltico, las que pueden recorrer grandes extensiones, además de que los materiales que se liberan no son expulsados con tanta agresividad y obviamente no salen a grandes alturas (hawaianas, estrombolianas).

7.3.2. Tipos de erupciones.

La composición del magma juega un papel importante en la formación de las estructuras volcánicas, pero también tiene mucho que ver en cómo se comportan los volcanes al momento de tener un episodio eruptivo. Según las variaciones en su acidez y viscosidad (contenido de sílice), contenido de gases y la presencia de agua, se puede conocer como son las erupciones de los distintos edificios volcánicos, ya sean explosiones pequeñas o explosiones que llegan a gran altura.

A continuación, según INPRES (2016), se mencionan los tipos de erupciones que se generan en un volcán:

- Hawaiiiana

Tipo de erupción con emisión de lavas basálticas (bajo o nulo contenido de sílice) de baja viscosidad y con bajo contenido de gas. Se caracterizan por formar fuentes y lagos de lava, aunque también pueden producirse por erupciones fisurales (dorsales oceánicas). Suelen recorrer grandes distancias y sus explosiones son menores.

- Estromboliana

Se caracteriza por la emisión de lava con viscosidad baja a media (lavas basálticas o andesíticas), con alto contenido de gas. Las erupciones son disparadas por la explosión de una gran burbuja de gas, que favorece la emisión de fragmentos de lava que al enfriarse producen cenizas, escorias, bloques y bombas de lava. El material expulsado es el que forma el edificio volcánico, además no expulsa lava de forma continua.

- Vulcaniana

Este tipo de erupción se genera cuando la lava en el conducto volcánico se solidifica (lava viscosa), e impide la liberación de gases (se genera un tapón), lo cual genera la acumulación progresiva de gas bajo la lava solidificada, para después salir disparada y generar una erupción muy explosiva. La erupción produce una nube de gas y ceniza, acompañada por la emisión de bombas de gran tamaño con trayectoria balística. La lava puede ir de andesítica a riolítica.

- Pliniana y ultrapliniana

Son las erupciones más violentas, caracterizadas por la emisión de lavas viscosas (dacítica o riolítica) y ácidas (contenido alto de sílice) y ricos en gases. La fragmentación continua del magma induce la liberación de

volúmenes enormes de gas y material piroclástico, como pómez y ceniza. Los gases y cenizas son lanzados a una gran velocidad hacia la atmósfera. La nube de gas y ceniza tiene baja densidad, debido a su alta temperatura. Por su baja densidad, la nube asciende, generando una columna sostenida cuya altura puede llegar a ~50 km. En este tipo de erupciones, las cenizas pueden recorrer grandes distancias, después de adentrarse a la atmósfera.

- Freatomagmáticas

Erupciones caracterizadas por grandes explosiones debido a la interacción del magma en ascenso con el nivel freático o cualquier cuerpo de agua presente durante el ascenso.

Las erupciones efusivas (hawaianas y estrombolianas) y la cantidad de material que expulsan a la atmósfera suele ser en pequeñas concentraciones, por lo que los efectos de dichos materiales son locales. Mientras que las erupciones explosivas (vulcanianas, plinianas y ultraplinianas) suelen expulsar una gran cantidad de material, el cual puede llegar hasta la tropopausa y así desplazarse por grandes distancias por la atmósfera, al grado de dar la vuelta entera al planeta y mantenerse por años en desplazamiento. Es por lo que, los efectos de las altas concentraciones de material expulsado pueden llegar a ser globales. En la figura 7.2 se observa la clasificación de las erupciones volcánicas según su explosividad y la altura de la columna eruptiva.

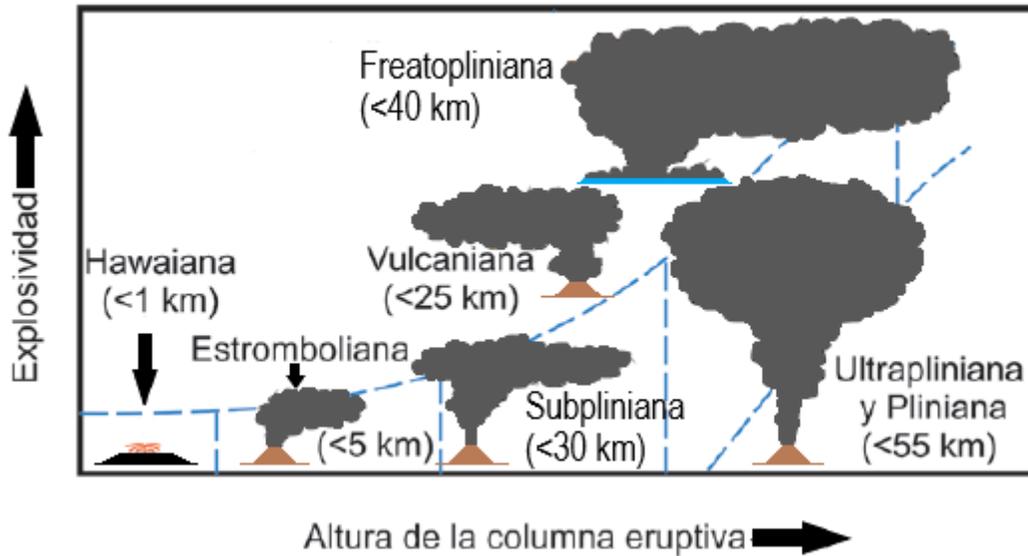


Figura 7.2. Clasificación de Walker (1973) de las erupciones volcánicas. Diagrama equivalente a partir de los aspectos cualitativos explosividad vs. altura de la columna eruptiva (modificado de Cas y Wright, 1987).

7.4. Lluvia ácida.

Actualmente, el planeta está pasando por cambios muy notorios debido a las altas emisiones de contaminantes a la atmósfera que repercute en el sistema Tierra. Esto ha generado el cambio climático global, lo cual comienza a hacer estragos en el planeta, que afectan a todos los ecosistemas. Cuando se liberan grandes cantidades de sustancias como los óxidos de azufre y nitrógeno a la atmósfera, estos reaccionan con el vapor de agua de la atmósfera para generar lluvia ácida. Al momento de precipitarse, la lluvia ácida suele dañar las estructuras de las edificaciones, los sembradíos, la hidrosfera, entre otras cosas.

El término lluvia ácida engloba tanto a la precipitación y depósito de sustancias ácidas disueltas en el agua de lluvia, nieve y granizo, como a la precipitación o depósito, por la cual los aerosoles o compuestos gaseosos ácidos son depositados como cenizas, hollín o como gases en el suelo, en las hojas de los árboles y en las superficies de los materiales que se encuentran expuestos a la intemperie. En realidad, estas partículas no tienen carácter ácido mientras están en la atmósfera, pero cuando entran en contacto con la neblina, el rocío o el agua

superficial, se convierten en ácidos y tienen efectos similares a los de la precipitación húmeda (Lisjestrang,1978).

El origen de compuestos como los óxidos de azufre y de nitrógeno puede aparecer por efecto natural o antropogénico. Las fuentes naturales comprenden emisiones volcánicas, tormentas eléctricas, biomasa, actividad microbiana, entre otros. Las fuentes antropogénicas corresponden a las emisiones de fuentes fijas provenientes de plantas industriales de combustibles fósiles como carbón y petróleo, y fuentes móviles, representadas principalmente por las emisiones de los motores de combustión interna de los vehículos de transporte (JICA, 1990).

Antes de regresar a la superficie terrestre como nitratos y sulfatos, los óxidos de azufre y nitrógeno pueden llegar a recorrer grandes distancias en la atmósfera, pero esto depende de algunos factores físicos como la dispersión y el transporte. Al permanecer más tiempo en la atmósfera, existe mayor probabilidad de que las sustancias sean de carácter ácido (Garcés & Hernández, 2004), ya que hay una probabilidad mayor de que interactúen con el vapor de agua y así, recorrer grandes distancias antes de precipitarse sobre el medio.

El grado de acidez o alcalinidad de una sustancia se expresa en función de su pH. Se ha determinado que el pH de la lluvia puede llegar a tener valores tan pequeños como 3 ó 4, lo cual puede provocar daños en los ecosistemas y en el hombre, además de generar deterioros en las obras civiles y a la salud.

Ahora bien, se sabe que el pH de la lluvia es algo ácido, pero esto se debe a la presencia de dióxido de carbono atmosférico, el cual al reaccionar con el vapor de agua forma ácido carbónico, que es un ácido débil. Al formarse el ácido carbónico, este se ioniza para generar iones de hidrógeno, reduciendo el pH, y acidificando la lluvia hasta un valor de 5.6 (Bluhm, 2009). En la figura 7.3 se muestra la escala de pH, así como los valores que adoptan ciertas sustancias conocidas.

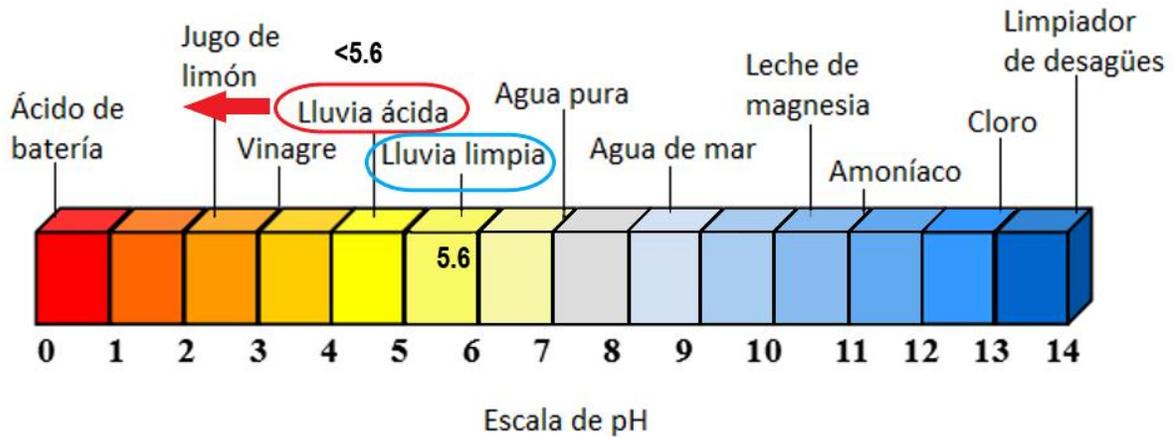
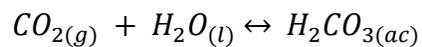


Figura 7.3. Comparación de diferentes sustancias con relación al pH de la lluvia ácida (modificado de Environment and Climate Change Canada, 2020).

Ahora es necesario conocer la composición de la lluvia ácida en aspectos generales, sin importar el origen de las emisiones que la generan

El ácido carbónico se forma al interaccionar el dióxido de carbono de la atmósfera con el agua existente en ella, tal como se indica a continuación:



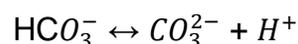
El ácido carbónico se disocia para dar paso al ion bicarbonato, HCO_3^- , además de iones hidrógeno, H^+ ,



El equilibrio se caracteriza por una constante de acidez, K_{a1} ,

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6.35}$$

Pero el ion bicarbonato participa en otra reacción ácido-base, por lo que se vuelve a disociar:



Cuya constante de acidez, K_{a2} , se expresa como:

$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.33}$$

Se observa que, para el primer equilibrio, el cual tiene un valor de $pK_{a1} = 6.35$, le corresponde un valor de pK_{b2} de 7.65, lo que nos da a entender que el ácido carbónico (H_2CO_3) es aproximadamente 20 veces más fuerte como ácido que el ion bicarbonato como base. Esto significa que cuando el dióxido de carbono (CO_2) se disuelve en agua tiende a acidificarla debido a que el primer equilibrio se ve más desplazado hacia la derecha (reacción 1). Mientras que, para el segundo equilibrio, se observa que $pK_{a2} = 10.33$; es decir, $pK_{b1} = 3.67$, lo que significa que el ion carbonato (CO_3^{2-}) es aproximadamente 4 millones y medio de veces más efectivo como base que el ion bicarbonato (HCO_3^-) como ácido. Lo que significa que el segundo equilibrio está más desplazado hacia la izquierda (reacción 2).

En resumen, los equilibrios químicos quedarían mejor representados como se muestra a continuación:



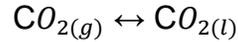
Para saber cómo se distribuyen las diferentes especies que participan en el equilibrio químico en el sistema carbonato en función del pH, se definen las siguientes variables:

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} = \frac{K_{a1} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Si consideramos que la concentración del dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera es de 390 ppm (390×10^{-6} atm) y la constante de la ley de Henry, K_H , para el equilibrio:



Vale $3.4 \times 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$ a 25°C ; si consideramos nuevamente el equilibrio:



Se observa que la concentración de iones H^+ es igual a la concentración de iones HCO_3^- , por lo cual, se tendrá:

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6.35}$$

La concentración del ácido carbónico (H_2CO_3) se puede obtener de la expresión de la constante de la ley de Henry:

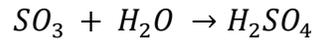
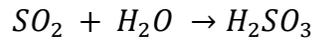
$$K_H = \frac{[\text{CO}_{2(l)}]}{P_{\text{CO}_2}} \approx \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} \rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_H P_{\text{CO}_2} = 3.4 \times 10^{-2} \text{ M atm}^{-1} (390 \times 10^{-6} \text{ atm}) = 1.326 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Valor que sustituido en la expresión de K_{a1} , da una concentración de $[\text{H}^+] = 2.43 \times 10^{-6} \text{ M}$; y el $\text{pH} = -\log(2.43 \times 10^{-6}) = 5.6$

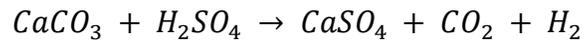
Es así como se justifica el valor de pH del agua de lluvia, la cual, aunque es ácida, no es tan perjudicial, pero debido a la existencia de compuestos de azufre y de nitrógeno en la atmósfera, la acidez aumenta.

El dióxido y trióxido de azufre (SO_2 y SO_3 respectivamente) son los óxidos que tienen mayor presencia, en cuanto a contaminación ambiental se habla. Mientras que el SO_2 tiene un grado de solubilidad alto en el agua (9.4 [g] en 100 [g] de agua), además de que suele ser estable en la atmósfera. También puede ser agente oxidante o reductor y puede reaccionar fotoquímica o catalíticamente con

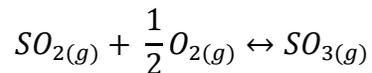
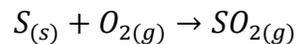
componentes que existen en la atmósfera. Puede producir SO_3 , H_2SO_4 y sulfatos (Sánchez & Augusto, 2016), tal como se muestra a continuación:



Mientras tanto, los sulfatos, por su solubilidad en el agua, reemplazan fácilmente a los carbonatos, como se muestra en las siguientes reacciones:



Para la formación de SO_2 y SO_3 , los cuales se encuentran como productos estables después de la combustión a altas temperaturas, según Pazmiño, (2007), las reacciones serían las siguientes:



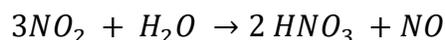
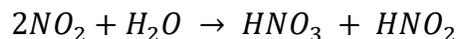
En la tabla siguiente se muestran los valores de K_p para la producción de $SO_{3(g)}$ a partir de $SO_{2(g)}$. Se puede observar que el trióxido de azufre se favorece a bajas temperaturas, mientras que el dióxido de azufre se favorece a altas temperaturas.

t (°C)	T (°F)	Kp
25	77	$2.6 \cdot 10^{12}$
277	440	$2.6 \cdot 10^5$
727	1340	1.8
1227	2240	$3.8 \cdot 10^{-2}$
1727	3140	$5.6 \cdot 10^{-3}$

Tabla 7.1. Constantes de equilibrio para la reacción que va de SO₂ a SO₃ (Wark, 2002.)

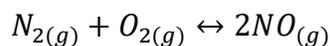
Se cree que la reacción, dentro de la atmósfera, en la que el SO₂ pasa a SO₃ debería ser un proceso lento, porque las tasas de conversión a las temperaturas ambientales, son altas, mientras que, a temperaturas altas, se favorece a la formación de SO₂. Por otro lado, mientras el SO₂ se encuentre en la atmósfera, los catalizadores heterogéneos tendrán influencia sobre la tasa de conversión, por lo que habrá un aumento en esta, cuando SO₂ pase a SO₃. Aunque esto nos lleva a que se formen sulfatos en forma de aerosoles (Wark, 2002).

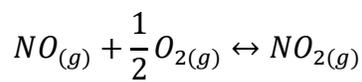
Por lo que respecta a los óxidos de nitrógeno, los contaminantes atmosféricos más comunes son el óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno (NO y NO₂), donde el NO₂ es más soluble en el agua (0.0056 [g] para NO), además de que genera contaminantes secundarios y, forma ácido nítrico, ácido nitroso y óxido nítrico, con ayuda del vapor de agua presente en el aire (Sánchez & Augusto, 2016), tal como se observa a continuación:



Tanto el HNO₂ y HNO₃ hacen que la lluvia se vuelva ácida. Estos ácidos se neutralizan al combinarse con bases tales como el amoníaco, NH₃, generando nitrato de amonio, NH₄NO₃ (Sánchez & Augusto, 2016).

En el caso de los óxidos de nitrógeno, según Pazmiño, (2007), las siguientes reacciones se encuentran en equilibrio:





A continuación, se muestran los valores de Kp de la reacción donde se obtiene monóxido de nitrógeno (NO), donde a temperaturas menores a 1000 °C, la constante es muy pequeña. A temperaturas mayores a 1000 °C, Kp comienza a crecer, al igual que lo hace la presión parcial de NO.

t (°C)	T (°F)	Kp
300	80	10 ⁻³⁰
1000	1340	7.5*10 ⁻⁹
1200	1700	2.8*10 ⁻⁷
1500	2240	1.1*10 ⁻⁵
2000	3140	4.0*10 ⁻⁴
2500	4040	3.5*10 ⁻³

Tabla 7.2. Constantes de equilibrio para que se forme NO mediante la reacción de O₂ y N₂ (Wark, 2002).

Desde el punto de vista termodinámico, el monóxido de nitrógeno es inestable al entrar a la atmósfera, por lo que su temperatura comienza a decaer, pero cuando el NO se descompone en N₂ y O₂, tienden a limitarse cinéticamente, por lo que las tasas de conversión se hacen pequeñas cuando la temperatura comienza a caer por debajo de los 1200 °C, aproximadamente. La energía de activación de la reacción, la cual tiene un valor de 375 kJ/g*mol, limita la tasa de conversión y, por ende, limita a la descomposición de NO a N₂ y O₂. En la reacción donde se pasa de NO a NO₂, el volumen que se genera en la misma, se da en la atmósfera, en un tiempo dado por la cinética de la reacción, mientras que la cantidad de NO₂ se

hará más pequeña cuando se forme a temperaturas más bajas a los 1200 °C. Es por eso que el NO que se forma a temperaturas altas, antes de su descomposición, puede formar NO₂ a temperaturas más bajas (Wark, 2002).

7.5. Cambio climático.

En los casi 4600 millones de años de edad de la Tierra, se han estudiado y fechado diferentes cambios en el clima global, esto precedido por las grandes y pequeñas glaciaciones, las cuales se dieron gracias a los fenómenos naturales que hicieron que la estabilidad de atmósfera sufriera cambios en su composición, por lo cual se dieron cambios en los climas primigenios del planeta.

En la actualidad, al hablar del cambio climático, se deben considerar temas de sobrepoblación y contaminación desmedida, las cuales van ligadas, pero para entender todas las consecuencias que se están generando por el cambio climático, primero se deben conocer las causas y los procesos que lo propician.

Como ya es conocido, el cambio climático se ha presentado a lo largo de la historia del planeta, donde se han producido cambios, ya sean graduales o extremos, en la temperatura, lo cual ha hecho que el clima tenga descensos o ascensos en la temperatura. Actualmente, se ha visto que las temperaturas globales están en ascenso (calentamiento global), esto generado por la actividad antropogénica, la cual emite grandes cantidades de CO₂, que es uno de los principales compuestos de efecto invernadero, además de ser el más estudiado. El CO₂ proviene, en gran medida, de los combustibles fósiles (petróleo, gas, carbón), los cuales son utilizados en las actividades diarias desde hace más de un siglo. Estos aumentos en las concentraciones de CO₂ atmosférico, derivado de la actividad antropogénica, genera un fenómeno al que conocemos como “efecto invernadero”, donde el planeta pasa por una serie de procesos para así calentar la atmósfera que cubre al mismo. Obviamente al existir un desajuste en el equilibrio térmico de la atmósfera que rodea al planeta, comienzan una serie de fenómenos, tales como el deshielo de los glaciares, sequías extremas y temporadas de

huracanes más intensas, por lo que en vez de seguir hablando de “efecto invernadero”, se pasa a tocar el tema de “cambio climático” (Martínez, 2016).

También es necesario mencionar que existen otros factores que suelen afectar a la temperatura del planeta, lo cual deriva en el cambio climático, tal como la emisión de aerosoles a la atmósfera, los efectos de las nubes, cambios en el nivel del mar, cambios en el hielo polar, cambios en la emisión de energía solar al planeta y cambios en el campo magnético exterior (Miller, 2007).

Para comprender mejor sobre el cambio climático, es necesario tener un panorama general sobre el efecto invernadero y el calentamiento global.

7.5.1. Efecto invernadero.

Es necesario recordar que la atmósfera se compone de diferentes capas de gases, donde las características de cada una cambian, por lo que, de manera sencilla, el efecto invernadero engloba a toda la atmósfera del planeta y de manera gradual, la calienta (Martínez, 2016).

Se trata de un proceso donde el CO₂ y otros gases juegan un papel importante, ya que ayudan a calentar la atmósfera, con ayuda de los rayos emitidos por el sol, por lo tanto, la superficie terrestre también se calienta y hace que la temperatura media en la superficie terrestre sea aproximadamente de 15°- 20 °C y no de -20 °C. Cabe mencionar que no todos los gases que componen a la atmósfera son capaces de absorber las ondas de longitud corta (de alta energía) que componen a la luz solar, por lo que pasan en su mayoría a la superficie terrestre. Si se toma como un 100%, se puede decir que un 50% llega a la Tierra, un 30% se refleja al espacio y el 20% permanece en la atmósfera. El 50% de radiación solar que logra llegar a la superficie terrestre, sufre una transformación al momento de calentar la superficie, por lo que la luz solar de alta energía cambia a ser de baja energía (ondas de longitud grande), la cual es refractada a la atmósfera, donde por sus nuevas características, puede ser absorbida por los gases de la atmósfera,

esencialmente el CO₂ y así generar el calor suficiente para calentar la atmósfera (Caballero & Ortega, 2007). En la figura 7.4 se muestra el proceso por el cual se genera el efecto invernadero, donde la luz solar es absorbida por los gases de la atmósfera, después de ser refractada por la superficie terrestre.

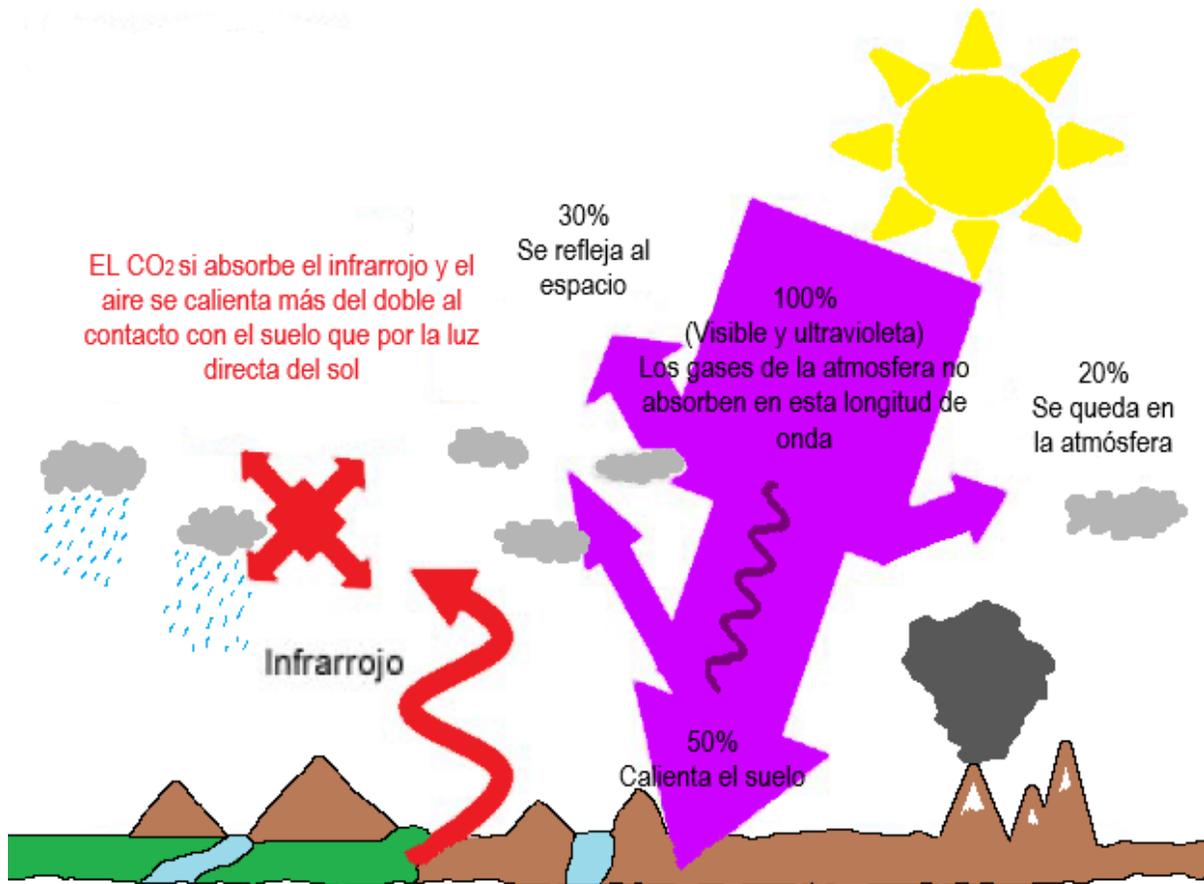


Figura 7.4. Proceso por el cual la luz solar logra ser absorbida por los gases de la atmósfera y así generar el efecto invernadero (Caballero & Ortega, 2007).

Cuando se suscita el efecto invernadero, además de los gases, se involucran otros factores, los cuales propician a que se activen los componentes que dan paso a este fenómeno, tal como la presencia de calor en el sistema, esto propiciado por la interacción de fotones térmicos, pero de esto se habla a continuación.

Se debe recordar que existen diferentes maneras de transmitir calor de un sistema a otro, ya sea por radiación, conducción o convección. En este caso, el sol emite calor mediante radiación del espectro solar. Cuando las ondas emitidas chocan con la atmósfera, estas son llamadas fotones térmicos, los cuales se desplazan en todas direcciones sin estar agrupados, además de solo transmitir calor, pero no temperatura. Cuando estos logran agruparse entre sí, reciben el nombre de termiones, pero también pueden recibir este nombre cuando se agrupan con moléculas de algún compuesto, en este caso de CO₂. Se interpreta que los termiones sí son capaces de albergar temperatura. Cuando la temperatura se mantiene constante, la energía interna media de los termiones, es la misma, por lo que su estado se considera un sistema termodinámico. Un termión podría ver afectada su energía interna media, pero no su temperatura, por la salida del sistema de fotones térmicos no ligados (intersticiales), lo que nos da a entender que la temperatura de un sistema se define por la cantidad de termiones que lo conforman (Abril, 2007).

Otros factores que influyen son los volúmenes interfásicos y los complejos activados. El volumen interfásico es el producto de la distancia constante y la interfase que separa las fases líquidas y sólidas de la Tierra, de la atmósfera. La temperatura media de la corteza terrestre es constante, en condiciones normales, dentro de ese volumen interfásico. Esto se da por que los termiones, los cuales se desplazan por la corteza, logran mantener su temperatura, sin que exista variación alguna. Ahora bien, cuando se produce una reacción química, donde se agrupan los reactantes, se forma un complejo activado, el cual tiene poca duración, para así dar paso a los productos, los cuales pueden tener diferentes direcciones de desplazamiento. Existen componentes que logran recuperar su estado anterior en el momento en que el complejo se descompone y reciben el nombre de catalizadores. Se cree que se puede formar cuando los reactantes pueden alcanzar una energía interna característica, la cual se define como energía de activación de los reactantes. Como sabemos, la energía interna está representada en la siguiente ecuación:

$$E = G + TS - PV,$$

Donde E es la energía interna de un sistema, G es la energía libre de Gibbs, T la temperatura absoluta, S la entropía, P presión y V el volumen.

Mediante la obtención de los valores de energía, se podría obtener el material transformado, a lo cual se le conoce flujo de la reacción y se define por la siguiente ecuación:

$$J = f \cdot n \cdot W,$$

Donde J es el flujo de una reacción química, *f* es la constante relacionada a la cantidad de saltos energéticos producidos por segundo, *n* es el componente deficitario o cantidad total del reactante que se encuentra en menor proporción y *W* es la probabilidad de que se forme el complejo activado.

Desde un punto de vista físico y del complejo activado, se forma un compuesto activado cuando los termiones y las moléculas de dióxido de carbono (CO₂) logran alcanzar su energía de activación, pero este se descompone cuando el termión sale de la molécula de CO₂. Los termiones permanecen en reposo hasta que alcanzan otra vez la energía de activación, por lo que su energía interna se mantiene constante cambio. Mientras que el flujo de reacción determina la dirección de los componentes subatómicos de los productos de las reacciones, cuando se descomponen los complejos activados.

Para ejemplificar como sucede este fenómeno, vamos a hablar de los invernaderos, los cuales se caracterizan por encerrar, en cierta área o volumen, plantas que necesitan una cantidad de sol, para realizar sus diferentes actividades necesarias para alimentarse y crecer. El invernadero es una cubierta, ya sea de plástico o vidrio, el cual se encarga de regular la humedad, la temperatura, la presión, además de permitir el paso de la radiación solar, el cual ayuda a preservar las plantas dentro del mismo. Todos los días, está cubierta recibe una cantidad del sol, lo cual hace que la temperatura dentro del invernadero sea mayor a la temperatura que hay fuera del mismo, por lo que se puede inferir que la

energía logra penetrar, pero no salir de la cubierta. Al momento en que los termiones, que componen a la radiación solar, chocan con las moléculas de la cubierta, se forma un complejo activado, pero los termiones que, si logran pasar la cubierta, es porque lograron romper a los complejos activados, ya sean lo que se forman por fuera o por dentro de la cubierta. Se interpreta que las moléculas de la cubierta juegan un papel de catalizadores. Los termiones que logran pasar la cubierta, se desplazan gracias a los complejos activados que forman con las moléculas de CO_2 , el cual se forma dentro de la cubierta. Después de que una cantidad de termiones se concentra dentro del invernadero, la cantidad de termiones que buscan entrar, disminuye, por lo que la cantidad de energía interna que entra a la cubierta es la misma a la que sale por el piso de la cubierta.

En la interacción energética que se da al momento de que los termiones choquen con el piso de invernadero. Esto no quiere decir que estos logren penetrar a la corteza, pero si logran desplazar algunos termiones que se encuentran de manera natural en la misma, lo cual se da por la formación de complejos activados entre termiones que entran y los que forman parte de la corteza, por lo que se puede observar que la corteza no presenta como tal un incremento en su temperatura total, pero en el piso del invernadero si se observa las temperaturas incrementan.

El ejemplo del invernadero se podría describir como un sistema cerrado, donde la frontera que mantiene la temperatura del invernadero es la cubierta de cristal o plástico. Pero está cubierta comienza a interactuar con otra fuente de calor, la cual proviene del sol. La temperatura que hay en el invernadero es mayor a la que se presenta fuera del mismo, esto no permite que se logre un equilibrio térmico entre el ambiente y el invernadero, ya que los gases de efecto invernadero hacen que el invernadero aumente su temperatura, como se puede observar en la figura 7.5.

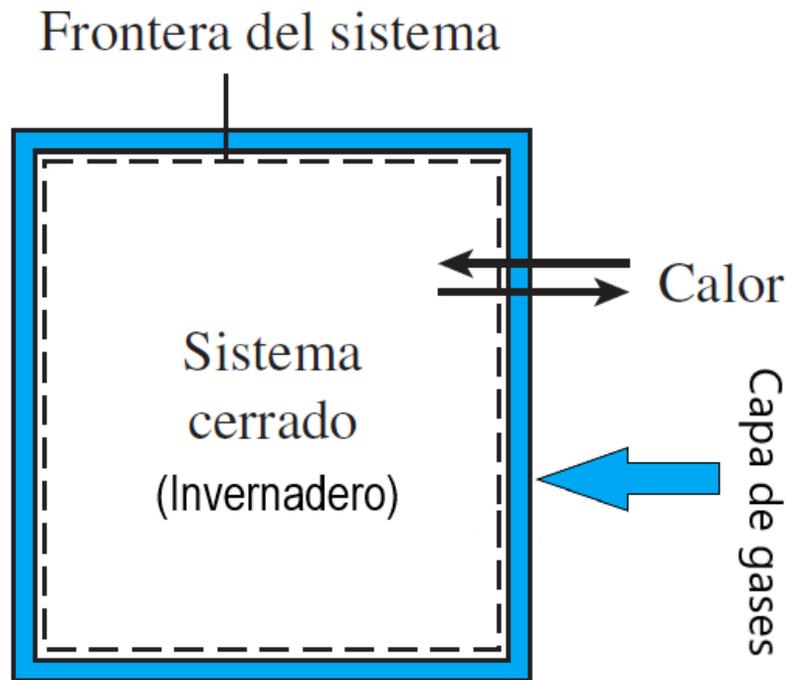


Figura 7.5. Ejemplo de cómo el calor entra en un sistema cerrado (invernadero), donde debería efectuarse una transferencia de calor entre el exterior e interior del invernadero y así, buscar el equilibrio térmico, pero los gases dentro del sistema no permiten ese equilibrio y hacen que la temperatura aumente dentro del invernadero. (Cengel & Boles, 2011).

Pero además del papel que juega el CO_2 , hay que mencionar que existen más gases que provocan el efecto invernadero tales como el óxido nitroso (N_2O), el metano (CH_4), el ozono (O_3), el vapor de agua (H_2O), compuestos halogenados, entre otros, los cuales pueden ser gases de efecto invernadero (GEI) directos e indirectos. Los GEI directos son aquellos que, al momento de ser emitidos a la atmósfera, comienzan a contribuir con el efecto invernadero; mientras que los GEI indirectos son aquellos que después de una serie de reacciones se transforman en GEI. Algunos GEI directos son el dióxido de carbono (CO_2), el óxido nitroso (N_2O), el metano (CH_4) y los compuestos halogenados (CFC_s , HCFC_s , HBFC_s , entre otros). Mientras que algunos GEI indirectos están relacionados a los óxidos de

nitrógeno (NO_x), el monóxido de carbono (CO) y los compuestos orgánicos volátiles diferentes al metano (COVDM) (Ballesteros & Aristizabal, 2007).

Los gases de efecto invernadero (GEI) reaccionan de tal manera que la Tierra se calienta debido a la absorción de energía proveniente del sol. Es así como los GEI presentan diferencias entre sí, como la capacidad de absorber energía y el tiempo que se mantienen en la atmósfera. Para esto se creó el Potencial de Calentamiento global (PGW), el cual es una relación, la cual permite conocer cuanta energía puede absorber una tonelada de cualquier gas durante una cantidad de años (el periodo de tiempo que se suele utilizar es de 100 años). El dióxido de carbono (CO_2) es la referencia en la medición de este valor, por lo que su PGW tiene un valor de 1, el metano (CH_4) tiene un PGW aproximado entre 27-30, mientras que el óxido nitroso (N_2O) tiene un valor aproximado de 273. Los compuestos halogenados son los que tienen valores más altos de PGW, los cuales pueden cuantificarse en miles o decenas de miles ("Comprender los potenciales de calentamiento global | EPA de EE. UU.", 2022).

Es por eso que estos gases, son de gran importancia en el estudio del efecto invernadero, aunque el más estudiado es el dióxido de carbono, pero el metano, óxido nitroso y los compuestos halogenados tienen un mayor efecto durante los procesos que ocurren previo al calentamiento de la Tierra.

El efecto invernadero es un proceso natural que se ha dado a lo largo de la historia geológica del planeta, pero a raíz de la mayor explotación de los combustibles fósiles, el efecto invernadero se ha convertido en un asunto de la mayor preocupación a nivel mundial.

7.5.2. Calentamiento global.

Durante los últimos años, este fenómeno se ha convertido en un gran problema a nivel mundial, ya que se han notado cambios en la temperatura media del planeta, la cual ha ido en aumento, aunque no es una subida sustancial en la temperatura (2° o 3 °C), pero ha sido la suficiente para observar cambios como el deshielo de los polos o sequías más largas. Estos fenómenos están ligados a las grandes cantidades de CO₂ que se generan día a día por las actividades que los seres vivos realizan, principalmente los seres humanos. Quema de combustibles fósiles, ya sea por medio del uso de los automóviles o la generada en el sector de la industria; la tala de árboles, los cuales almacenan cantidades de carbono en su organismo y al ser cortados, todo este carbono es liberado; evidentemente la sobrepoblación, la cual va abarcando más espacio y requiere de más recursos naturales para su existencia, por lo cual se recae en las causas antes mencionadas. Estos son los grandes alicientes para que el calentamiento global sea más evidente, pero para no adentrarse tanto en el tema, solo se hablará de cómo sucede este fenómeno. En la figura 7.6 se observa cómo ha variado la temperatura, en diferentes intervalos de tiempo, con relación a la concentración de CO₂).

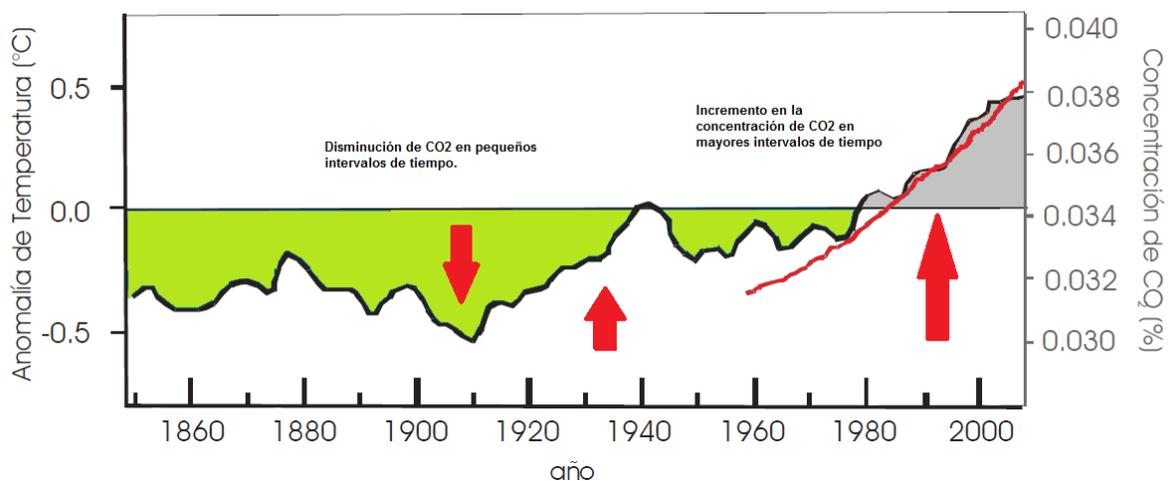


Figura 7.6. Anomalía de la temperatura global referidos al promedio entre los años 1860 a 2000, según la base de datos HadCRUT3 (Brohan et al. 2006) y concentraciones de CO₂ (Thoning et al.

1989) en la atmósfera como porcentaje de aire seco, según los datos del observatorio del Mauna Loa, Hawai, disponibles en el portal del National Oceanic & Atmospheric Administration (NOAA) del gobierno de los Estados Unidos (www.esrl.noaa.gov)

Al existir un incremento en el mecanismo conocido como “efecto invernadero”, la temperatura media global tiene un aumento, el cual se ve reflejado en los fenómenos naturales que se generan en la atmósfera como las olas de calor y las temporadas de lluvia en cada región del planeta, las cuales afectarán a sectores económicos que dependen de estos fenómenos para subsistir. Otro efecto propiciado por el calentamiento global es el deshielo de los polos, lo cual, a la larga, provocará que el nivel de los océanos aumente e inunde las regiones costeras de todo el planeta.

Utilicemos como ejemplo el invernadero del subtema anterior, donde vemos la implicación de una atmósfera, el choque de termiones contra la capa que protege al invernadero y como dichos termiones interactúan con la corteza, mientras calientan el piso del invernadero y comienzan a calentar la atmósfera que se crea dentro de la cubierta. Si se considera que existe una atmósfera normal, donde la temperatura y la presión son constantes, pero se comienza a liberar dióxido de carbono (CO₂), ya sea por actividad humana o de forma natural, a dicha atmósfera, se observa un incremento de la temperatura del suelo, el cual aumenta si se libera en mayor cantidad el CO₂.

En términos de concentraciones, la única que tiene un incremento, es la que pertenece al dióxido de carbono, mientras que los termiones se mantienen igual, por lo que el valor de W (probabilidad de que un complejo activado se forme) y J (valor de flujo), tal como se presenta en la ecuación vista en el subtema anterior:

$$J = f \cdot n \cdot W,$$

Tengan un incremento al parejo del incremento de las concentraciones de CO₂. Cuando J aumenta, se genera un desplazamiento de termiones, los cuales

presentarían un choque con el piso y, por ende, calentarlo, sin entrar a la corteza como tal (Abril, 2007).

En retrospectiva, si recordamos al invernadero, el cual se maneja como un sistema cerrado, (que tiene intercambio de calor con el exterior), lo que nos llevaría a un sustancial equilibrio térmico. Pero si a este invernadero le agregamos ciertas cantidades de gases como dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4) y compuestos halogenados (CFCs, HCFCs, HBFCs, entre otros), comienzan a cambiar la atmósfera del invernadero, lo cual hace que los rayos infrarrojos emitidos hacia el exterior (desde el suelo del invernadero), sean captados por los gases, por lo que la energía térmica comienza a elevarse y, por ende, la temperatura también se eleva. Esto nos lleva a pensar a que este sistema pasa por un proceso adiabático, en el cual no existe un intercambio de calor con el entorno, ya que los gases no permiten que el calor salga, tal como se puede observar en la figura 7.7.

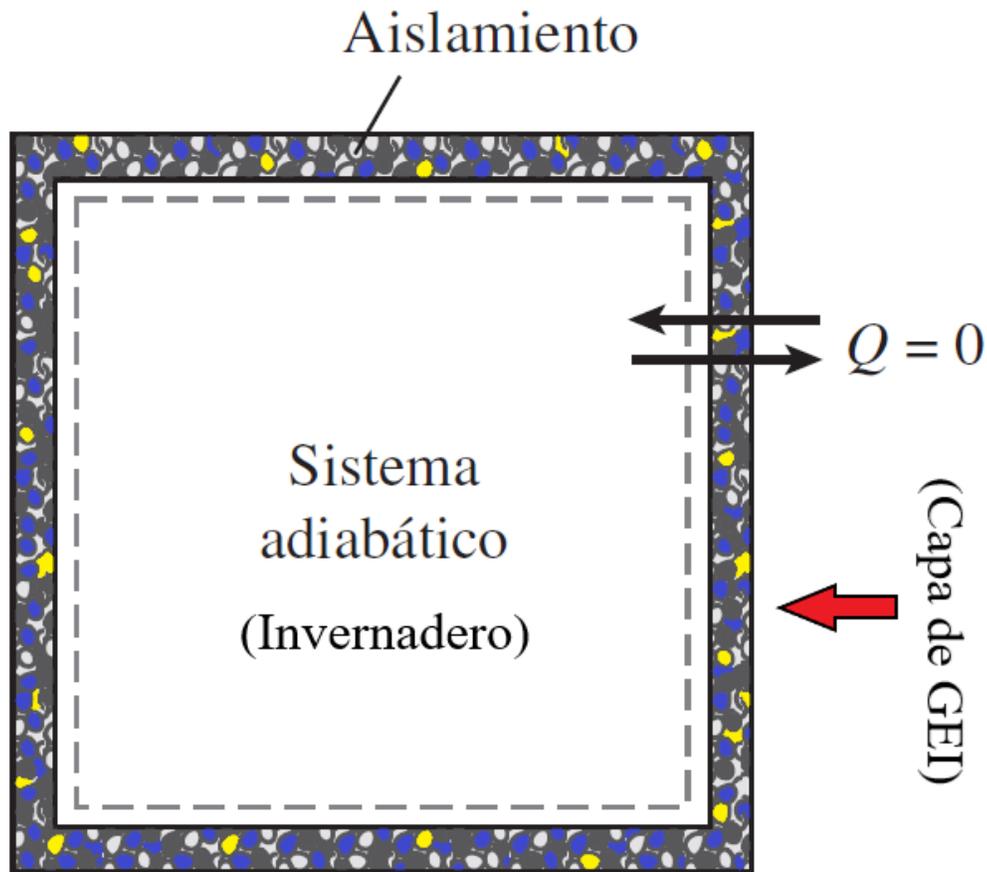


Figura 7.7. Después de recibir energía solar desde el exterior y la subsecuente emisión de GEI dentro del invernadero, los cuales forman un aislante en la atmósfera de este, ya no hay intercambio de calor con el exterior, por lo que se transforma en un sistema adiabático. (Cengel & Boles, 2011).

7.6. Consecuencias atmosféricas generadas por la actividad volcánica.

Los fenómenos ocurridos en la atmósfera por alteraciones en la composición de esta, generalmente se dan a causa de la actividad humana, la cual, desde la Revolución Industrial, ha ido en aumento, por lo cual las concentraciones de gases de efecto invernadero y de aerosoles (con presencia de nitrógeno y azufre), son de gran importancia en el estudio de estos fenómenos. Pero ahora nos centraremos en la minoría de estas emisiones, las cuales son generadas durante los fenómenos situados fuera de la atmósfera del planeta.

La actividad volcánica juega un papel importante, si se habla de fenómenos naturales, al momento de liberar gases volcánicos, los cuales están compuestos por dióxido de carbono (CO_2), trióxido de azufre (SO_3), y óxidos de nitrógeno (NO y NO_2), los cuales, al momento de interactuar con los demás componentes de la atmósfera, se transforman en lluvia ácida y aceleran el proceso de efecto invernadero, el cual puede propiciar al calentamiento global y un subsecuente cambio climático. Es por lo que a continuación se describirán estos fenómenos, los cuales son consecuencias de la actividad de los volcanes y cuál puede ser su alcance a nivel local y mundial.

7.6.1. Lluvia ácida generada por la actividad volcánica.

La lluvia ácida generada por la actividad que se produce en los volcanes, ocurre cuando hay erupciones y, en consecuencia, hay liberación de gases en gran cantidad, los cuales logran interactuar con la atmósfera y así generar la precipitación con un pH ácido.

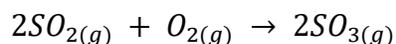
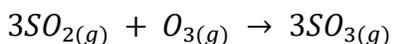
Es necesario mencionar que los gases emitidos durante una erupción tienen diferentes componentes, esto se debe a la interacción del magma con rocas de diferentes composiciones (Matsuo,1960). Ahora bien, en este tipo de emisiones podemos encontrar compuestos de C, S, Cl, N, H_2O y F. De estos elementos, el trióxido de azufre (SO_3) y dióxido de nitrógeno (NO_2) son los principales agentes, que, en reacción con el agua, forman ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3), los cuales se precipitan sobre la superficie terrestre, con niveles de pH que se encuentran entre 3.5 y 5.5, ya sea a nivel local o a mayores extensiones territoriales (con menor o nula frecuencia) (Montalvo & Escobar, 2011).

En la tabla 7.3 se observa la composición de una fumarola de algunos volcanes activos, donde podemos observar que los gases más comunes y con mayor presencia, son el CO_2 y el SO_2 , mientras que el otro elemento en estudio, el N_2 , formador de los óxidos de nitrógeno, está en pequeñas cantidades, pero ante una gran liberación de este gas, puede generar ácido nítrico.

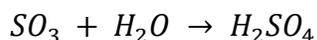
Compuesto		Momotombo	Nevado del Ruiz	Tacaná	Poás
H ₂ O	% volumen	94	96.80	98.70	88.46
CO ₂	% gases	57	52.80	82.31	42.37
H ₂ S	% gases	5	2.80	11.54	11.61
SO ₂	% gases	22.33	36.80	-	34.14
HCl	% gases	5.83	3.70	-	11.26
HF	% gases	0.30	0.62	-	0.25
N ₂	% gases	0.78	0.75	1.46	2.8*10 ⁻³

Tabla 7.3. Composición química de las fumarolas emitidas por algunos volcanes (modificado de Martini, 1993).

Cuando un volcán entra en actividad emite dióxido de azufre (SO₂), el cual se oxida al interactuar con el aire atmosférico (O₂ y O₃) y se transforma en trióxido de azufre (SO₃). A continuación, según Montalvo & Escobar, 2011, se observa cómo se llevan a cabo estas reacciones:

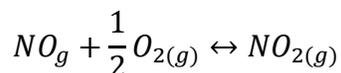
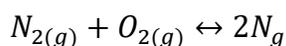


Después de formarse el trióxido de azufre, este reacciona con el agua que se encuentra en las nubes y así formar ácido sulfúrico, el cual se precipita en forma de lluvia ácida, tal como se observa en la siguiente reacción:

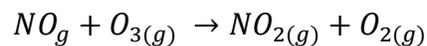
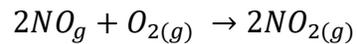


Después de la interacción de SO_2 con la atmósfera, se forman aerosoles volcánicos, los cuales pueden permanecer un buen tiempo en la atmósfera. Esto debido a que, cuando el $SO_{2(g)}$ se incorpora a la estratósfera, logra formar gotas de ácido sulfúrico. Su tiempo de estadía puede ser de meses a años. Pero si el SO_2 no logra sobrepasar la tropósfera, la concentración de este gas es alta mientras la erupción continua, pero al decrecer la actividad eruptiva, el viento logra dispersar al SO_2 , lo cual hace que su concentración disminuya (Mather et al., 2003; McCormick, et al., 1995). El ácido sulfúrico suele estar presente de manera permanente en la estratósfera, pero con la inminente actividad volcánica presente en el planeta, siempre se agregan más moléculas de H_2SO_4 , después de las reacciones pertinentes.

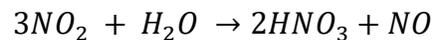
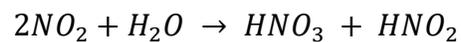
Mientras que el dióxido de nitrógeno (NO_2) se forma a partir de la oxidación del óxido nítrico (NO), y al entrar en reacción con sustancias de la atmósfera da lugar a nitratos o ácido nítrico (HNO_3), pero las cantidades óxidos de nitrógeno emitidas durante las erupciones volcánicas, es mucho menor a las que emiten las industrias manejadas por el humano, aunque no se desprecia a los óxidos de nitrógeno en este estudio. Pero antes de que se formen los óxidos de nitrógeno, el nitrógeno que reacciona en la atmósfera después de salir en una nube volcánica, sale en forma de N_2 , el cual está en forma gaseosa, aunque este gas se emite en menor concentración, en comparación a las concentraciones de CO_2 y SO_2 . A continuación se muestra cómo reacciona el N_2 con el oxígeno atmosférico, para así formar los óxidos de nitrógeno, que posteriormente nos dará como resultado el ácido nítrico:



Según Madruga & Patier, 2006, éstas son reacciones que también son precursoras para la formación de NO_2 , el cual es el compuesto principal que reaccionará con las partículas de agua que hay en la atmósfera para la subsecuente formación de ácido nítrico:



Según Sánchez & Augusto, 2016, una vez formado el NO_2 en la atmósfera, este reacciona con moléculas de vapor de agua, y así, dar paso a la formación de moléculas de HNO_3 , las cuales se precipitarán sobre la superficie terrestre:



Una vez formados el ácido sulfúrico y el ácido nítrico, al encontrar las condiciones para precipitarse sobre la superficie terrestre, pueden tener una estancia larga en la atmósfera en forma de aerosoles, por lo que, con ayuda del viento, estos aerosoles pueden recorrer grandes distancias. Esto nos da a entender que no siempre los efectos de la reacción entre los gases volcánicos, el oxígeno atmosférico y el vapor de agua, llegan a ser locales, sino que también ser regionales, incluso hasta una escala global. Obviamente, la precipitación ácida suele ser más común en el área del volcán y sus partes aledañas, pero también se puede extender a otras regiones del planeta.

7.6.2. Cambio climático generado por la actividad volcánica.

La actividad volcánica tiene una historia con relación a generar altas emisiones de dióxido de carbono, el principal agente generador del cambio climático, aunque, existen otros gases, los cuales propician que el cambio climático sea más evidente, tal como se observa en la tabla 7.4, donde se presentan las concentraciones y temperaturas en las que salen expulsados dichos gases en 4 volcanes del planeta.

Compuesto		Momotombo	Nevado del Ruiz	Tacaná	Poás
Temperatura de la fumarola (°C)		83.5	85.5	89.3	117
H ₂ O	% volumen	94	96.80	98.70	88.46
CO ₂	% gases	57	52.80	82.31	42.37
CO	% gases	0.25	5*10 ⁻⁵	-	3*10 ⁻⁵
CH ₄	% gases	-	-	0.011	-
HF	% gases	0.30	0.62	-	0.25
N ₂	% gases	0.78	0.75	1.46	2.8*10 ⁻³

Tabla 7.4. *Concentraciones químicas, con sus respectivas temperaturas, de las fumarolas emitidas por 4 volcanes, donde se puede observar la presencia de algunos gases de efecto invernadero (modificado de Martini, 1993).*

Para ejemplificar un poco sobre el cambio climático a causa de la actividad volcánica, regresaremos en el tiempo aproximadamente 105 millones de años, durante el Cretácico, donde el clima cálido prevalecía en gran parte del planeta, mientras que las capas de hielo en los polos no existían. Todo esto se debía a que los niveles de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera, se encontraban en aumento, lo cual generaba que la atmósfera se calentara y propiciara el ya conocido “efecto invernadero”. Pero ¿de dónde provenía este CO₂, que absorbía el calor y hacía que el clima global fuera lo suficientemente cálido para la vida primitiva de esa época?

La respuesta, según diversos estudios geológicos, sugieren que el CO₂ provenía de la intensa actividad volcánica que se daba en esa época y como ya sabemos, el dióxido de carbono es uno de los gases principales emitidos durante las erupciones volcánicas. Durante el Cretácico se formaron grandes llanuras oceánicas de lava formados por plumas del manto, las cuales emitieron material incandescente y gases durante millones de años, por lo cual el efecto invernadero se intensificó y, por ende, se dio un aumento en las temperaturas globales (Tarbuck, Lutgens & Tasa, 2005).

Actualmente, la actividad volcánica del planeta no se compara a la mencionada, pero no se debe descartar que en las regiones donde existe mayor presencia de vulcanismo (Islandia, Italia, Indonesia, Hawái, Centroamérica) hay emisiones de gases volcánicos, los cuales pueden incrementar las reservas de CO₂ atmosférico, las cuales en combinación con el CO₂ de origen antropogénico puede acelerar aún más el calentamiento global de nuestro planeta.

Pero también hay que tomar en cuenta que existen otros agentes que han permitido los recurrentes cambios climáticos a lo largo de la historia del planeta, como la presencia de SO₂ y la ceniza volcánica. El SO₂ puede llegar a permanecer

años en la estratósfera del planeta, después de que, por ciertas reacciones, forma aerosoles, los cuales hacen que la radiación solar que entra sea reflejada al espacio, lo cual no permite que la superficie del planeta se caliente (McCormick et al., 1995; Robock, 2000). Pero después de un tiempo y de la absorción de mucha radiación solar, estos aerosoles se comienzan a calentar y, por ende, calientan a la estratósfera. Mientras que las cenizas hacen que la luz solar no logre pasar la capa de cenizas que viajan por la tropósfera, pero este efecto no es tan duradero, ya que las cenizas no tienen tanto tiempo de permanencia en la atmósfera (meses), caso contrario al SO_2 (Mather, et al., 2003).

La introducción de SO_2 a la atmósfera, producto de una erupción volcánica, forma H_2SO_4 , el cual puede precipitarse en la superficie o puede permanecer en la atmósfera durante un tiempo en forma de aerosol. Este aerosol se encarga de generar cambios térmicos en la tropósfera, la cual se enfría, y en la estratósfera, la cual se calienta. Esto obviamente es el producto de las grandes erupciones que se han dado a lo largo de la historia geológica del planeta. Se interpreta que estas grandes erupciones han generado aproximadamente 10^{13} - 10^{14} gramos de azufre, los cuales fueron emitidos a la atmósfera, lo que pudo provocar que las temperaturas medias descendieran 1°C . También se tienen datos de enfriamiento después de erupciones como la del Chichonal en 1982 o el volcán Pinatubo en 1991, donde el enfriamiento fue de aproximadamente 4 W/m^2 , mayor al calentamiento que produce el CO_2 producido por el ser humano, el cual es de aproximadamente 2.2 W/m^2 (Casas, 2000).

En la tabla 7.5 se puede observar la anomalía de temperatura observada en el hemisferio norte, producto de las emisiones de SO_2 de origen volcánico, después de grandes erupciones en la historia reciente:

Volcán	Año	$\Delta^{\circ}\text{C}$
Huaynaputina	1600	-0.81
Tambora	1815	-0.51
Krakatoa	1883	-0.34
Novapurata	1912	-0.39
Chichonal	1982	-0.30
Pinatubo	1991	-0.30

Tabla 7.5. Anomalía de temperatura después de las erupciones volcánicas las cuales emitieron grandes cantidades de SO_2 a la atmósfera (modificado de Casas, 2000)

Ahora podemos ver que existen diferentes casos para que exista una modificación en el clima mundial, y todo producido por la actividad volcánica. Ya sea por calentamiento o enfriamiento, los gases y partículas emitidas por los volcanes, juegan un papel importante en la temperatura media del planeta y las consecuencias por la alteración de la temperatura. Obviamente la cantidad de gases que emite un volcán no se puede comparar con lo que se emite por diversos procesos relacionados con la actividad humana, donde las cantidades son mucho mayores, pero se debe tomar en cuenta que un volcán en una sola erupción puede expulsar una gran cantidad de gases, los cuales son inyectados a la atmósfera y que pueden provocar un cambio en la temperatura del planeta. Es por lo que no se puede dejar de lado a la emisión de gases de forma natural.

Conclusiones.

Cuando se busca hacer estudios más detallados en las ramas de las Ciencias de la Tierra, siempre se toma en cuenta a las ciencias básicas como la Física y la Química, las cuales tienen una gran relevancia, pero no debemos olvidar que la Termodinámica también juega un rol importante para conocer mejor los procesos que ocurren en nuestro planeta. Es necesario recordar que en los procesos y fenómenos que se generan en la Tierra, siempre se van a encontrar involucrados diferentes componentes, los cuales buscan llegar a un equilibrio, ya sea energético, químico, físico, termodinámico, por lo cual se deben de tomar en cuenta los valores de presión, volumen, temperatura, peso específico, energía involucrada, calor, masa, los cuales nos van a ayudar a comprender como interactúan entre sí, para encontrar el equilibrio antes mencionado.

Este material didáctico se encarga de mostrar cómo se aplica la Termodinámica en un área que, por lo menos en las Ciencias de la Tierra, no se tiene mucho conocimiento, tanto en la comunidad, como el público en general. Se cree que las Ciencias de la Tierra engloban nada más a todo lo concerniente al interior de la Tierra y su superficie, pero se debe recordar que la atmósfera juega un papel importante en los procesos que se originan en la superficie y que tienen un impacto en otras ramas de las Geociencias. Es por lo que existe una rama conocida como Meteorología, donde se estudia más a detalle los fenómenos suscitados en la atmósfera. Pero también se necesita saber que lo que ocurre en la corteza terrestre puede tener un impacto en los procesos atmosféricos, y que, como respuesta a esa alteración de la estabilidad atmosférica, puede tener un beneficio o una repercusión en los procesos que se dan en la corteza y por lógica, para la sociedad que la habita.

Si bien hay mucho por abarcar en la aplicación de la Termodinámica a las Ciencias de la Tierra, se debe tomar en cuenta que deben existir buenos fundamentos de esta ciencia, para que la aplicación no se complique, para así tener una mejor comprensión de los fenómenos del planeta. Pero es claro que

este tipo de material ayuda a una mejor resolución de problemas y cuestionamientos que pueden llegar a surgir en el estudio del planeta. Obviamente para abarcar más terreno en este tipo de estudios, sería muy satisfactorio realizar más material con más extensión y más fundamentos, pero el material presente puede fungir como un precedente y propiciar al estudio y creación de material didáctico que ayude a comprender mejor este tipo de temas, los cuales generan nuevas interrogantes en la comunidad científica y que siempre están en la búsqueda de respuestas y soluciones para estas interrogantes.

Conocer el entorno en el que vivimos siempre ha sido un reto, pero la comunidad de Ciencias de la Tierra siempre busca respuestas en los paisajes, en el agua, en el aire, en las rocas, etc., pero no cabe duda de que el apoyo de la Física, Química y la Termodinámica, ha hecho que se den a pasos agigantados, el descubrimiento de cómo se formó y como es que logramos sobrevivir en este planeta, el cual nos sigue enseñando cosas día con día.

Autoevaluación.

Preguntas de opción múltiple.

1.- La relación entre el porcentaje en volumen de nitrógeno y el porcentaje en volumen de oxígeno en la atmósfera es,

- a) $\frac{90}{27}$ b) $\frac{80}{27}$ c) $\frac{100}{27}$ d) $\frac{27}{100}$

2.- Al considerar la información de que en los primeros 50 km se ubica prácticamente todo el volumen de la atmósfera y que la relación entre el espesor asociado a este volumen y el diámetro terrestre es 4×10^{-3} , el radio de la Tierra es,

- a) 6250 km b) 6750 km c) 6500 km d) 5950 km

3.- Si la tasa de lapso adiabático seco en la tropósfera, cuyo espesor se considera de 10 km es $-10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{km}}$, la temperatura que experimentaría una persona que se encuentra a nivel del mar a 15°C a dicha altura, sería,

- a) -100°C b) -85°C c) -115°C d) -95°C

4.- Si la atmósfera terrestre estuviese solo conformada por nitrógeno (78.1%) y oxígeno (21.9%), la masa molar promedio de la mezcla sería,

- a) $28.20 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ b) $28.79 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ c) $29.10 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ d) $29.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

5.- La altura a la cual la presión atmosférica (101325 Pa) se reduce a la mitad es,

- a) 4068 m b) 6068 m c) 4568 m d) 5068 m

6.- Para un valor de la temperatura potencial, θ , de 310 K, la temperatura de una parcela correspondiente a 100 hPa es (Petty,2008),

- a) 161 K b) 180 K c) 140 K d) 200 K

7.- Una parcela de aire seco sufre un ciclo de Carnot. El primer proceso es una compresión adiabática desde un estado $P_1 = 600 \text{ hPa}$ y $T_1 = 0^{\circ}\text{C}$, hasta un estado

donde $T_2 = 25^\circ\text{C}$. El trabajo específico realizado sobre la parcela de aire es (Petty, 2008),

- a) $1.00 \times 10^4 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$ b) $1.52 \times 10^4 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$ c) $1.79 \times 10^4 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$ d) $2.05 \times 10^4 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$

8.- La temperatura de rocío es la temperatura más alta a la que empieza a condensarse el vapor contenido en el aire. La temperatura de rocío que corresponde a una relación de mezcla $r = 20 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$ a la presión y a la temperatura de 1000 hPa y 35°C , respectivamente, es (Petty, 2008),

- a) 15°C b) 19°C c) 22°C d) 25°C

9.- Una corriente de aire fluye a $18 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ sobre un bosque. Este convierte $\frac{2}{3}$ de la energía cinética del fluido en calor. La variación de temperatura que sufre el aire debido a este proceso isobárico es (Petty, 2008),

- a) 0.15 K b) 0.11 K c) 0.21 K d) 0.25

10.- El cambio de entropía que sufren 14 g de nitrógeno, N_2 , en una expansión libre cuando se triplica su volumen inicial es,

- a) $3.50 \frac{\text{J}}{\text{K}}$ b) $4.57 \frac{\text{J}}{\text{K}}$ c) $5.20 \frac{\text{J}}{\text{K}}$ d) $6.15 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

Preguntas abiertas.

1.- Disciplinas relacionadas con los fenómenos atmosféricos y que se benefician de la Termodinámica.

2.- Ejemplos de gases variables en la atmósfera.

3.- Capa atmosférica que favorece la dispersión de contaminantes.

4.- Determine la energía transportada por un fotón de luz ultravioleta cuya longitud de onda es 230 nm.

5.- Hipótesis que establece que volúmenes iguales de gases diferentes a la misma presión y temperatura contienen el mismo número de moléculas.

6.- De acuerdo con la Figura 17.4 se observa que el error cometido cuando se hace la consideración que el vapor de agua saturado se comporta como un gas ideal, a la presión a nivel del mar, es:

7.- La relación entre la cantidad de vapor de agua contenida en el aire y la máxima cantidad que el aire sería capaz de contener a dicha temperatura se conoce como:

8.- Región de la atmósfera térmicamente aislada de sus alrededores tal que su temperatura cambia cuando asciende o desciende, y que se encuentra en equilibrio hidrostático con el aire ambiente ubicado a su mismo nivel.

9.- Proceso en el cual el sistema y los alrededores regresan a sus condiciones iniciales después de que se lleva a cabo.

10.- Proceso en el cual el cambio de entropía del universo es mayor que cero.

Respuestas a las preguntas de opción múltiple.

1.- c)

2.- a)

3.- b)

4.- b)

5.- d)

6.- a)

7.- c)

8.- d)

9.- b)

10.- b)

Respuestas a las preguntas abiertas.

1.- Meteorología y Dinámica de la Atmósfera.

2.- Vapor de agua, dióxido de carbono, ozono.

3.- Tropósfera.

$$4.- E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J s} \left(\frac{3 \times 10^8 \frac{m}{s}}{2.3 \times 10^{-7} m} \right) = 8.63 \times 10^{-19} \text{ J}$$

5.- Hipótesis de Avogadro.

6.- 1.6%

7.- Humedad relativa.

8.- Parcela de aire.

9.- Proceso reversible.

10.- Proceso irreversible.

Referencias bibliográficas.

- 15.Lluvia ácida. [10 de enero de 2005] URL disponible en <http://www.monografias.com>
- Abril, E. R. (2007). El efecto invernadero producido por el CO2 atmosférico: una nueva interpretación termodinámica. *Ecología austral*, 17(2), 299-304.
- Ballesteros, H. B., & Aristizabal, G. L. (2007). Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales-IDEAM. Subdirección de Meteorología (Bogotá, Colombia). 96p.
- Benitez, J. (1993). *Process Engineering and Design for Air Pollution Control*. New Jersey: Pentice- Hall. 466 p.
- Bluhm-Gutiérrez, Jorge. (2009). Aspectos de la medición del pH del agua de lluvia.
- Caballero, M., Lozano, S., & Ortega, B. (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. *Revista digital universitaria*, 8(10), 1-12.
- Casas, J. M. F. (2000). Vulcanismo y cambio climático. In *Horizontes culturales: las fronteras de la ciencia: 1998* (pp. 115-128). Espasa Calpe.
- Cengel, Y. A., & Boles, M. E. (2011). *Termodinámica-Cengel 7th*. México: McGraw Hill.
- Comprender los potenciales de calentamiento global | EPA de EE.UU. (2022). Recuperado el 31 de agosto de 2022, de <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>
- Cordero Díaz, G. (2012). El cambio climático. *Ciencia y sociedad*, 37(2), 227-240.
- Environment and Climate Change Canada (May 31, 2020). "Acid Rain FAQ" [Online]. Accessible: <https://www.ec.gc.ca/air/default.asp?lang=En&n=7E5E9F00-1>

- Garcés Giraldo, L. F., & Hernández Ángel, M. L. (2004). La lluvia ácida: un fenómeno fisicoquímico de ocurrencia local.
- Garreaud, R., (2007), *Estructura y estabilidad de la atmósfera*, Chile, mct.dgf.uchile.cl. Recuperado de http://mct.dgf.uchile.cl/CURSOS/Clases_Atmosfera/clase2_estructura_oto2007.pdf
- Herrera, M. U. (1999). Lluvia ácida, aspectos fisicoquímicos y ambientales. Instituto de Estudios Ambientales, Palmira, Colombia. P129.
- https://biologia-geologia.com/BG4/5621_paleozoico.html
- https://es.wikipedia.org/wiki/Extinci%C3%B3n_masiva_del_P%C3%A9rmico-Tri%C3%A1sico
- <https://es.wikipedia.org/wiki/Prec%C3%A1mbrico>
- Hunt, J.M., (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*, W.H. Freeman & Company.
- Instituto Nacional de Prevención Sísmica, INPRES. (2016). TIPOS DE ERUPCIONES VOLCÁNICAS. (pp. 1-10). San Juan, Argentina. Retrieved from <http://contenidos.inpres.gob.ar/docs/TIPOS%20DE%20ERUPCIONES%20VOLC%C3%A1NICAS.pdf>
- Kirkwood, R.C., Longley, A.J. (1995). *Clean Technology and the Environment*. Londres: Blackie Academic & Professional. 350 p.
- Legorreta, J., Flores, Y. A. (1992). La contaminación atmosférica en el valle de México. Comisión Nacional de Derechos Humanos C.G.R.P.E. (1990). Programa Integral Contra la Contaminación Ambiental D.D.F. México, D.F.
- Leite, D., (2011), *¿Qué es la meteorología?*, MeteorologíaenRed.com. Recuperado de <https://www.meteorologiaenred.com/%C2%BFque-es-la-meteorologia.html>
- Lewis, W.M, Grant, M.C. (1980) Acid precipitation in the Westem United States. *Science*. 207.
- Likens, E. E., Bormann, F.H. (1974). Acid rain: a serious regional environmetal problem *Science*. 184.

- Lisjestrang, H. M., Morgan J. J. (1978). Chemical composition of acid precipitation in Pasadena. California. Env. Sci. And Tech. 12.
- Lomas Intriago, A., (2017), *Gradiente vertical de temperatura Parcela de aire*, San Francisco, CA, E.U., Academia.edu. Recuperado de https://www.academia.edu/33164656/Gradiente_vertical_de_temperatura_Parcela_de_aire
- López, C., 2014. CAPAS DE LA ATMÓSFERA. [imagen] Disponible en: <<http://elprofelopezsmp.blogspot.com/2014/11/capas-de-la-atmosfera.html>> [Consultado el 16 de julio de 2022].
- Madruga, D. G., & Patier, R. F. (2006). Implicación de los NOx en la química atmosférica. M+ A, revista electrónica de medioambiente, (2), 6.
- Martínez Cárdenas, L. (2016). Cambio climático. Cultura Ambiental. SN. 978-607-8324-56-9
- Martínez Herranz, I., (2010). *Termodinámica de la atmósfera*. "IAA. Ingeniería aeronáutica y astronáutica"; pp. 28-39. ISSN 0020-1006.
- Martini, M. (1984). Gases volcánicos y eventos eruptivos. La volcanología actual, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 387-444.
- Masters, G. & Ela, W., (2008). *Introducción a la Ingeniería Medioambiental*, Pearson. Prentice Hall, Tercera Edición.
- Mather, T. A., Pyle, D. M., & Oppenheimer, C. (2003). Tropospheric volcanic aerosol. Geophysical Monograph-American Geophysical Union, 139, 189-212.
- Matsuo, S., (1960). The origin of volcanic gases. J. Earth Sci Nagoya, 8: p. 222-245.
- McCormick, M. P., Thomason, L. W., & Trepte, C. R. (1995). Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption. Nature, 373(6513), 399–404.
- Miller, G., 2007, Ciencia ambiental: Desarrollo sostenible, un enfoque integral, 8va edición, Editores Internacional Thomson, México.
- Montalvo, F., & Escobar, D. (2011). Lluvia ácida de origen volcánico. Servicio Nacional de Estudios Territoriales. sf. Disponible en http://cidbimena.desastres.hn/filemgmt/files/lluvia_acida.pdf.

- Montalvo, F., & Escobar, D. (2011). Lluvia ácida de origen volcánico. Servicio Nacional de Estudios Territoriales. sf. Disponible en http://cidbimena.desastres.hn/filemgmt/files/lluvia_acida.pdf.
- Pazmiño Vernaza, D. A. (2007). Determinación de la influencia de la contaminación ambiental atmosférica en los niveles de pH y sólidos totales disueltos del agua lluvia del centro del Distrito Metropolitano de Quito (Bachelor's thesis, QUITO/EPN/2008).
- Petty, G., (2008). *A First Course in Atmospheric Thermodynamics*. Sundog Publishing.
- Rincón Solidario, (s.f.). *Meteorología para todos*, Rincón Solidario, rinconsolidario.org. Recuperado de <http://www.rinconsolidario.org/meteorologia/webs/dinconcep.htm>
- Robock, A. (2000). Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics*, 38(2), 191–219.
- Salby, M. y Salby, M., (2012). Murry L. Salby. *Physics of the atmosphere and climate*. Cambridge University Press.
- Saldaña C., Messina S., (2016). Cultura Ambiental. SN. 978-607-8324-56-9
- Sánchez Benites, C., Augusto, V. (2016). LLUVIA ÁCIDA. Universidad San Ignacio de Loyola, Facultad de Ingeniería, Perú.
- Sarochar, H., (s.f.). *Introducción a la meteorología general*. Universidad nacional de Plata, Facultad de ciencias astronómicas y geofísicas: Secretaría de difusión.
- Tarbuck E.J., Lutgens F.K. y Tasa, D. Ciencias de la Tierra. Edit. Prentice Hall, edición 2005, trad. de 8ª ed.
- Tsonis. A., (2002). *An introduction to atmospheric thermodynamics*. Cambridge University Press.
- United States National Oceanic and Atmospheric Administration, United States National Aeronautics and Space Administration, United States Committee on Extension to the Standard Atmosphere, (1976). *U.S. Standard Atmosphere*. National Oceanic and Atmospheric Administration, Washington, E.U.A., 227 pp.

- Unocero, (2016), *¿Cómo se formó la atmósfera de la Tierra?*, UNOCERO, unocero.com. Recuperado de <https://www.unocero.com/noticias/como-se-formo-la-atmosfera-de-la-tierra/>
- Wallace, J., Hobbs, P., (2006). *Atmospheric Science. An Introduction Survey*. Second Edition. Elsevier/AP.
- Wark, K. (2002). Contaminación del aire: origen y control (No. TD 883. W3718 2002).