COMPLEMENTI di CHIMICA II

Corso di Laurea in Fisica

Anno accademico 2008/09 - Primo Trimestre

Prof. Alberto Vacca
Dipartimento di Chimica
Stanza 365
Tel. (055 457) 3277 Fax: (055 457) 3385
e-mail: alberto.vacca@unifi.it
http://www.chim1.unifi.it/group/vacsab/

Orario lezioni: Lunedì ore 8:30-10:30, Giovedì ore 8:30-9:30 (aula 15)

Ricevimento: Martedì pomeriggio (per appuntamento)

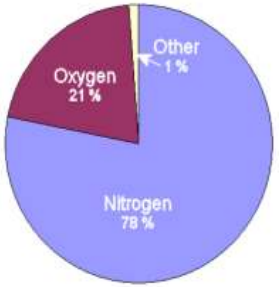
Libri di testo:

D. J. Jacob "Introduction to Atmospheric Chemistry" Princeton University Press (1999)
S. E. Manahan "Environmental Chemistry" CRC Press (2000)
W. L. Masterton, E. J. Slowinski, C. L. Stanitski, "Principi di Chimica" Piccin (1990)
G. Choppin, J-O. Liljenzin, J. Rydberg "Radiochemistry and Nuclear Chemistry" Butterworth (2002)

Atmosfera

Dal greco ατμός "vapore" e σφαίρα "sfera", è l'involucro di aria che circonda la Terra, da essa trascinato nel suo moto in virtù dell'attrazione gravitazionale.* La densità dell'atmosfera terrestre diminuisce rapidamente all'aumentare dell'altezza; infatti a 5 km la densità si riduce al 60% di quella al livello del mare, a 10 km al 34%, a 48 km a un millesimo, a 95 km a un milionesimo, a 160 km a un miliardesimo.

Non tenendo conto del vapore d'acqua, la composizione dell'aria nella bassa atmosfera è: 78.1 % di N_2, 21.0 % di O_2, 0.9 % di Ar e 0.03 % di CO_2. Normalmente l'aria contiene inoltre 1-3% di H_2O e tracce di altri gas a livelli inferiori allo 0.002 % (neon, elio, metano, cripto, ossidi di azoto, idrogeno, xeno, biossido di zolfo, ozono, ammoniaca e monossido di carbonio)

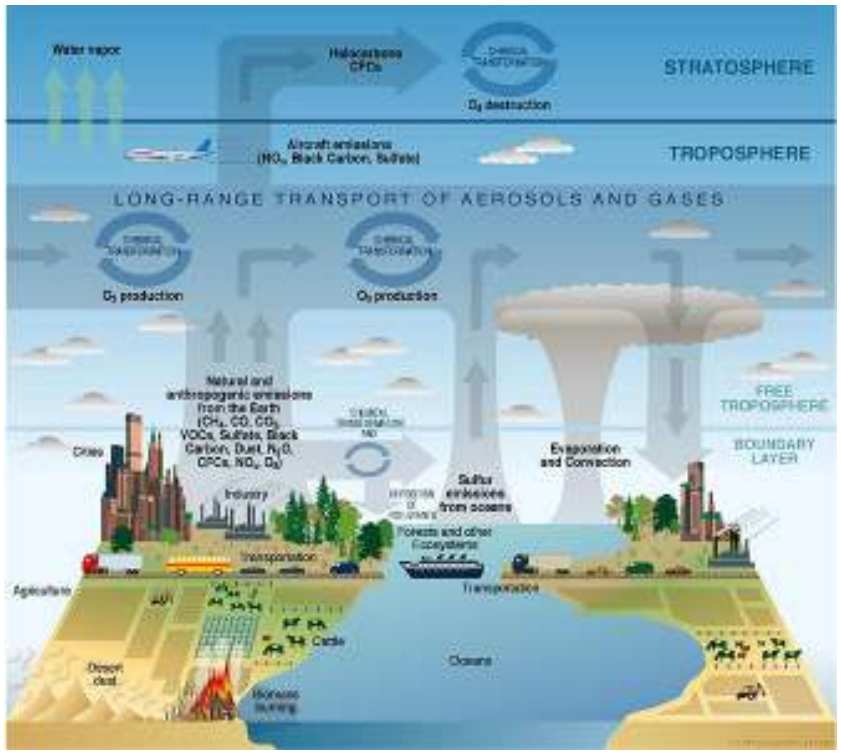


* Il termine è anche usato per l'involucro gassoso di qualsiasi pianeta e per indicare gli strati più esterni e rarefatti delle stelle.

Atmospheric Chemistry

La chimica atmosferica è un branca della scienza dell'atmosfera che studia le reazioni chimiche nell'atmosfera terrestre e in quella di altri pianeti. È un campo di ricerca multidisciplinare con stretti rapporti con chimica dell'ambiente, fisica, meteorologia, computer modeling, oceanografia, geologia, vulcanologia ed altre discipline. Attualmente è sempre crescente la connessione con la ricerca in campo climatologico.

La composizione e la chimica dell'atmosfera è di importanza per molte ragioni, tra cui fondamentali sono le interazioni fra l'atmosfera e gli organismi viventi. La composizione dell'atmosfera terrestre è stata cambiata significativa-mente a causa di attività umane ed alcuni di questi cambiamenti sono dannosi per la vita dell'umanità, per i raccolti e per l'ecosistema. Esempi di problemi oggetto di studio della chimica atmosferica includono pioggia acida, smog fotochimico e riscaldamento globale. La chimica atmosferica cerca di proporre soluzioni possibili, tutte da controllare attentamente, nel difficile confronto con scelte politiche di vari sistemi di governo.



History of Atmospheric Chemistry

Gli antichi greci considerarono l'aria come uno dei quatto "elementi" naturali, ma i primi studi scientifici sulla composizione dell'atmosfera cominciarono solo nel 18° secolo. Chimici come Cavendish, Priestley e Lavoisier furono coinvolti in queste investigazioni.

Henry Cavendish
(1731-1810)

Joseph Priestley
(1733-1804)

Antoine Lavoisier
(1743-1794)

Nei due secoli successivi l'interesse scientifico si spostò verso l'accertamento dei componennti minori dell'atmosfera. Furono così caratterizzati, ad esempio, i gas nobili; una scoperta particolarmente importante fu quella dell'ozono da parte di C. F. Schönbein nel 1840.

In the 20th century atmospheric science moved on from studying the composition of air to a consideration of how the concentrations of trace gases in the atmosphere have changed over time and the chemical processes which create and destroy compounds in the air. Two particularly important examples of this were the explanation of how the ozone layer is created and maintained by Sidney Chapman and Gordon Dobson, and the explanation of photochemical smog by Haagen-Smit.

Atmospheric Chemistry today

In the 21st century the focus is now shifting again. Atmospheric Chemistry is increasingly studied as one part of the Earth system. Instead of concentrating on atmospheric chemistry in isolation the focus is now on seeing it as one part of a single system with the rest of the hydrosphere, biosphere and geosphere. An especially important driver for this is the links between chemistry and climate such as the effects of changing climate on the recovery of the ozone hole and vice versa but also interaction of the composition of the atmosphere with the oceans and terrestrial ecosystems.

Observations, lab measurements and modeling are the three central elements in atmospheric chemistry. Progress in atmospheric chemistry is often driven by the interactions between these components and they form an integrated whole. For example observations may tell us that more of a chemical compound exists than previously thought possible. This will stimulate new modelling and laboratory studies which will increase our scientific understanding to a point where the observations can be explained.

Observations of atmospheric chemistry are essential to our understanding. Routine observations of chemical composition tell us about changes in atmospheric composition over time. One important example of this is the Keeling Curve - a series of measurements from 1958 to today which show a steady rise in of the concentration of carbon dioxide. Observations of atmospheric chemistry are made in observatories such as that on Manua Loa and on mobile platforms such as aircraft, ships and balloons. Observations of atmospheric composition are increasing made by satellites with important instruments such as GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) and MOPITT (Measurements of Pollution in the Troposphere) giving a global picture of air pollution and chemistry. Surface observations have the advantage that they provide long term records at high time resolution but are limited in the vertical and horizontal space they provide observations from. Some surface based instruments e.g. LIDAR can provide concentration profiles of chemical compounds and aerosol but are still restricted in the horizontal region they can cover. Many observations are available on line in Atmospheric Chemistry Observational Databases.

Laboratory Measurements and Modeling

Measurements made in the laboratory are essential to our understanding of the sources and sinks of pollutants and naturally occurring compounds. Lab studies tell us which gases react with each other and how fast they react. Measurements of interest include reactions in the gas phase, on surfaces and in water. Also of high importance is photochemistry which quantifies how quickly molecules are split apart by sunlight and what the products are plus thermodynamic data such as Henry law's coefficients.

In order to synthesise and test theoretical understanding of atmospheric chemistry, computer models are used. Numerical models solve the differential equations governing the concentrations of chemicals in the atmosphere. They can be very simple or very complicated. One common trade off in numerical models is between the number of chemical compounds and chemical reactions modelled versus the representation of transport and mixing in the atmosphere. For example, a box model might include hundreds or even thousands of chemical reactions but will only have a very crude representation of mixing in the atmosphere. In contrast, 3D models represent many of the physical processes of the atmosphere but due to constraints on computer resources will have far fewer chemical reactions and compounds. Models can be used to interpret observations, test understanding of chemical reactions and predict future concentrations of chemical compounds in the atmosphere. One important current trend is for atmospheric chemistry modules to become one part of earth system models in which the links between climate, atmospheric composition and the biosphere can be studied.

Some models are constructed by automatic code generators. In this approach a set of constituents are chosen and the automatic code generator will then select the reactions involving those constituents from a set of reaction databases. Once the reactions have been chosen the ordinary differential equations (ODE) that describe their time evolution can be automatically constructed.

Atmosfere planetarie

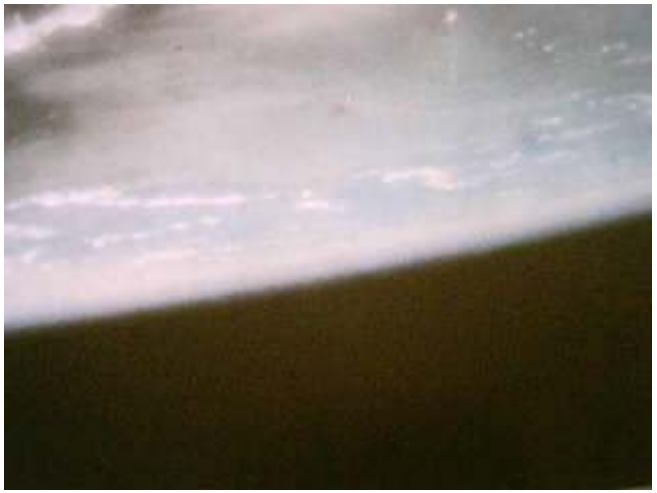
Per le leggi della meccanica e per l'irraggiamento solare, i gas costituenti una atmosfera planetaria subiscono una dispersione costante: a seconda della grandezza del pianeta in questione e della vicinanza alla stella intorno a cui eventualmente orbita, questo processo può assottigliare ed estinguere l'atmosfera del pianeta stesso in tempi più o meno rapidi, ma sempre nell'ordine dei milioni di anni. L'atmosfera viene rifornita di nuovi gas dalle eruzioni vulcaniche; quindi i pianeti geologicamente attivi tendono a mantenere più facilmente una atmosfera. Sui pianeti più lontani dal sole, la bassa temperatura ed il minore irraggiamento non permettono alle molecole di sfuggire nello spazio.

La presenza di ossigeno libero è prerogativa unica dell'atmosfera della Terra, mentre in tutte le altre atmosfere di pianeti del sistema solare studiate finora non se ne è trovata traccia. Una atmosfera planetaria che contenga ossigeno gassoso in grosse quantità non è chimicamente in equilibrio: infatti l'ossigeno è un gas estremamente reattivo, che nel tempo si combina completamente con le rocce e gli altri composti della superficie, ossidandoli e sparendo dall'atmosfera. La sua presenza (e persistenza) sulla Terra è conseguenza della attività biologica di piante e alghe, che lo producono in grandi quantità come sottoprodotto della fotosintesi: per questo motivo si considera la presenza di ossigeno gassoso in quantità apprezzabili nell'atmosfera di un dato pianeta come indicatore della presenza di vita su di esso.

Stratificazione nell'atmosfera

L'atmosfera terrestre può essere suddivisa in vari strati secondo criteri diversi. Uno di questi si basa proprio sulla composizione dell'aria: dalla superficie terrestre e fino a 80-90 km si ha l'*omosfera,* cioè lo strato in cui la composizione dell'aria (quindi la sua massa molare media), salvo piccole variazioni di CO_2, O_3 e H_2O, si conserva pressoché costante per l'assenza, o quasi, di dissociazioni fotochimiche e di separazioni gravitazionali; da 80-90 km ad un limite superiore indefinito si ha l'*eterosfera,* cioè lo strato in cui la composizione dell'aria non è costante per la presenza di fotodissociazioni e di separazioni gravitazionali; la zona di transizione fra l'omosfera e l'eterosfera è detta *omopausa.*

Atmosfera terrestre
a 110 km



Earth’s Atmosphere

Earth's atmosphere is a layer of gases surrounding the planet Earth and retained by the Earth's gravity. It contains roughly (by molar content/volume) 78.08% nitrogen, 20.95% oxygen, 0.93% argon, 0.038% carbon dioxide, trace amounts of other gases, and a variable amount (average around 1%) of water vapor. This mixture of gases is commonly known as air. The atmosphere protects life on earth by absorbing ultraviolet solar radiation and reducing temperature extremes between day and night.

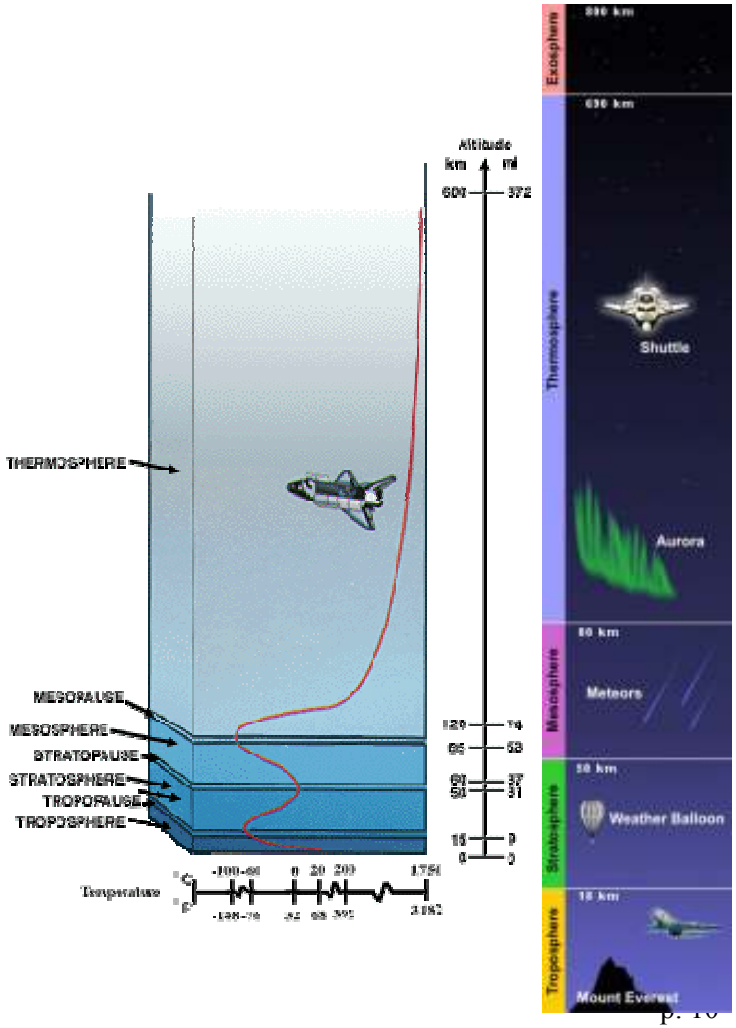
There is no definite boundary between the atmosphere and outer space. It slowly becomes thinner and fades into space. Three quarters of the atmosphere's mass is within 11 km of the planetary surface. In the United States, people who travel above an altitude of 80.5 km (50 miles) are designated astronauts. An altitude of 120 km (~75 miles or 400,000 ft) marks the boundary where atmospheric effects become noticeable during re-entry. The Kármán line, at 100 km (62 miles or 328,000 ft), is also frequently regarded as the boundary between atmosphere and outer space.

The Earth seen from Apollo 17

Strati nell'atmosfera

Un modo alternativo per suddividere l'atmosfera in strati è basato sulla sua temperatura.

Fra questi i più significativi sono indicati nella figura qui accanto. La temperatura della *troposfera* varia nell'intervallo 15 ÷ –56 °C; la temperatura media della *stratosfera* aumenta da –56 fino a –2 °C. Vi è quindi una costante riduzione di temperatura nella *mesosfera*, a cui succede un aumento significativo nella *termosfera*. Il motivo di queste variazioni di temperatura sta nel bilancio energetico nei vari strati dovuto a: (1) assorbimento variabile della radiazione ultravioletta solare, (2) assorbimento della radiazione infrarossa emessa dalla crosta terrestre e (3) reazioni fotochimiche.



Strati nell'atmosfera

- **TROPOSPHERE.** From the Greek word "tropos" meaning to turn or mix. The troposphere is the lowest layer of the atmosphere starting at the surface going up to between 7 km at the poles and 17 km at the equator with some variation due to weather factors. The troposphere has a great deal of vertical mixing due to solar heating at the surface. This heating warms air masses, which then rise to release latent heat as sensible heat that further buoys the air mass. This process continues until all water vapor is removed. In the troposphere, on average, temperature decreases with height due to expansive cooling.
- **STRATOSPHERE.** From that 7–17 km range to about 50 km, temperature increasing with height.
- **MESOSPHERE.** From about 50 km to the range of 80 km to 85 km, temperature decreasing with height.
- **THERMOSPHERE.** From 80–85 km to 640+ km, temperature increasing with height.

The boundaries between these regions are named the ***tropopause***, ***stratopause***, and ***mesopause***.

Reazioni fotochimiche

La caratteristica più significativa della chimica dell'atmosfera è rappresentata dalle reazioni foto-chimiche dovute all'assorbimento di fotoni da parte delle molecole dell'aria. L'energia di un fotone è data dall'equazione $E = h\nu$, dove h è la costante di Planck ($6.6260755 \cdot 10^{-34}$ J s) e ν è la frequenza della luce. La luce UV ha frequenza più elevata rispetto alla luce visibile ed è quindi più energetica e più adatta alla rottura di legami chimici in molecole in grado di assorbirla. Una delle reazioni più significative è quella responsabile della presenza di O_3 nella stratosfera: essa consiste nell'assorbimento di radiazione ultravioletta

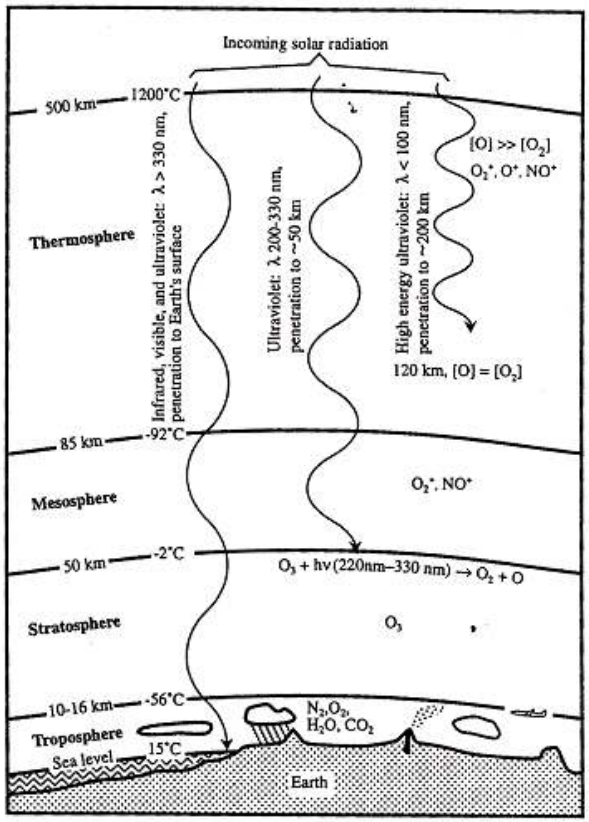
$$O_2 + h\nu \rightarrow 2\ O$$

e successivo attacco dell'ossigeno monoatomico su ossigeno molecolare

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*$$

in cui M è un *terzo corpo* che assorbe l'energia in eccesso dovuta alla reazione.

Se ne parlerà più avanti.



Ossidi gassosi nell'atmosfera

I più importanti sono gli ossidi di carbonio, zolfo e azoto. Quando la loro concentrazione cresce oltre livelli normali, sono inquinanti pericolosi.

CO_2, il più abbondante, costituente naturale necessario per la crescita delle piante. Il suo livello nell'atmosfera (attualmente 360 ppm) è in crescita di circa 1 ppm per anno. Questo aumento è preoccupante per i suoi effetti climatologici.

CO, è un pericoloso agente complessante capace di bloccare il trasporto dell'ossigeno ai tessuti.

NO e NO_2, indicati collettivamente come NO_x, sono seri inquinanti: Compaiono nell'atmosfera come NO e quindi, in seguito a reazioni fotochimiche si trasformano in NO_2; successive reazioni portano alla formazione di sostanze corrosive come nitrati o HNO_3, acido nitrico. NO_2 è particolarmente pericoloso nell'atmosfera perché una sua dissociazione fotochimica da parte di luce con lunghezza d'onda inferiore a 430 nm produce ossigeno monoatomico altamente reattivo, primo passo per la formazione dello smog fotochimico.

SO_2, prodotto nella combustione di carburanti contenenti zolfo in elevate concentrazioni, può subire l'ossidazione nell'atmosfera a SO_3 e quindi H_2SO_4, principale responsabile della pioggia acida.

Idrocarburi e smog fotochimico

Il più importante idrocarburo nell'atmosfera è il metano, CH_4, proveniente da sorgenti naturali sotterranee o da fermentazioni di materia organica. Esso è poco reattivo e quindi la sua partecipazione alla chimica nell'atmosfera è poco rilevante.

Gli idrocarburi inquinanti sono quelli insaturi, molto reattivi, prodotti nei gas di scarico dei motori a scoppio. In presenza di NO, in condizioni di inversione di temperatura *(se ne parlerà più avanti)*, bassa umidità e luce solare, questi idrocarburi producono lo sgradevole smog fotochimico, manifestato dalla presenza nell'aria di particolato con oscuramento della visibilità, di sostanze ossidanti (come ozono, O_3) ed altre sostanze organiche nocive come le aldeidi (R-CHO).

Particolati

Sono particelle solide di dimensioni variabili presenti nell'atmosfera: si va da aggregati di poche molecole fino a pezzetti di polvere visibili ad occhio nudo.

Alcune di queste particelle, come quelle costituite da sali marini formati dall'evaporazione dell'acqua da goccioline di spray marino, sono naturali e non inquinanti.

Particelle molto piccine, chiamati *nuclei di condensazione*, servono da punto di aggregazione per vapore acqueo atmosferico per la condensazione e la formazione di gocce di pioggia.

Particelle di dimensioni colloidali sono chiamati *aerosol*: si distinguono *aerosol per dispersione* e *aerosol per condensazione*, questi ultimi in genere costituiti da particelle più piccine. Tanto inferiori sono le dimensioni delle particelle, tanto più potenzialmente dannose esse sono (maggiore facilità ad essere inalate nei polmoni e maggiore tendenza a diffondere la luce).

Gran parte del particolato in un aria inquinata è dovuta ad ossidi prodotti nella combustione di combustibili con alto contenuto di ceneri. Le ceneri volanti sono intrappolate da filtri posti nei camini dei forni: sfortunatamente qualcosa sfugge e ciò dà luogo a particolati che sono tra i più perniciosi per la salute di uomini, animali e piante ed hanno effetti negativi sulla visibilità.

Importanza dell'atmosfera

L'atmosfera terrestre è lo scudo protettivo che consente la vita sulla Terra e la protegge dall'ambiente ostile nello spazio esterno.

È la sorgente di CO_2 per la fotosintesi delle piante, la sorgente di O_2 per la respirazione.

Fornisce N_2, che particolari batteri ed alcune piante sono in grado di fissare per dar luogo ad componenti essenziali della vita.

Partecipa attivamente al ciclo idrogeologico, trasportando acqua dagli oceani alla terraferma così agendo come il condensatore in un motore funzionante ad energia solare.

Purtroppo, l'atmosfera è stata usata per scaricare tante sostanze inquinanti, come SO_2 o refrigeranti, come il Freon, e questa pratica porta a danni alla vegetazione, riduce la vita ed altera le caratteristiche della stessa atmosfera.

L'atmosfera assorbe gran parte dei raggi cosmici e protegge gli organismi viventi dai loro effetti. Assorbe anche la maggior parte della radiazione elettromagnetica del sole, permettendo la trasmissione di quantità significative di radiazioni solo nelle regioni di 300-2500 nm (vicino UV, visibile e vicino IR) e 0.01-40 m (onde radio).

Inoltre essa riassorbe gran parte della radiazione infrarossa con cui l'energia solare assorbita verrebbe rinviata allo spazio, garantendo la stabilizzazione della temperatura e prevenendo le grandi variazioni di temperatura che si verificano, per esempio, sulla luna e su pianeti praticamente privi di atmosfera.

Tabella 1

Altezza massima (in km *sul livello del mare) di strati dell'atmosfera*		
troposfera	**7**	(ai poli)
	15	(all'equatore)
stratosfera	**50**	
mesosfera	**85**	
termosfera	**500**	

intervalli di temperatura (K) *di strati dell'atmosfera*		
troposfera	**260 ÷ 220**	(ai poli)
	290 ÷ 220	(all'equatore)
stratosfera	**220 ÷ 270**	
mesosfera	**270 ÷ 180**	
termosfera	**180 ÷ 1500**	

Come si possono determinare temperatura e pressione nell'alta atmosfera ?

raggio medio della terra	R	6.40 Mm
massa della terra	m_{earth}	5.94×10^{24} kg
massa dell'atmosfera	m_{air}	5.2×10^{18} kg
quantità di aria nell'atmosfera	n_{air}	1.8×10^{20} mol

Alcune costanti fisiche

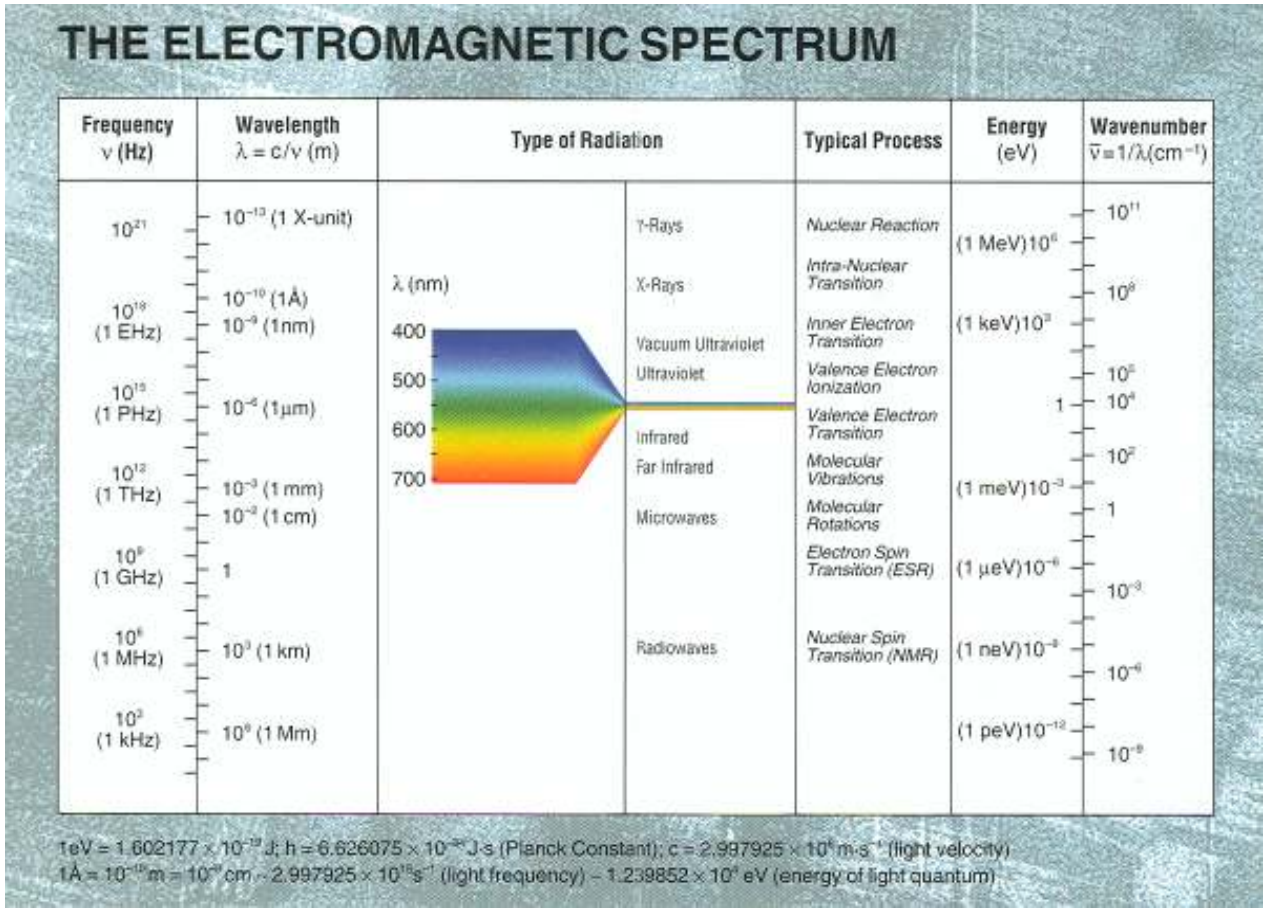
Costanti fisiche fondamentali

Massa del protone (m_p)	**$1.672\,621\,7 \cdot 10^{-27}$ kg**
Massa del neutrone (m_n)	**$1.674\,927\,3 \cdot 10^{-27}$ kg**
Massa dell'elettrone (m_e)	**$9.109\,382\,6 \cdot 10^{-31}$ kg**
Carica elementare (e)	**$1.602\,176\,5 \cdot 10^{-19}$ C**
Costante di Avogadro (N_A)	**$6.022\,141\,5 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}**
Unità di massa atomica (u)	**$1.660\,538\,3 \cdot 10^{-27}$ kg**
Costante dei gas (R)	**$8.314\,472$ J mol^{-1} K^{-1}**
Velocità della luce (c)	**$2.997\,924\,58 \cdot 10^{8}$ m s^{-1}**
Costante di Planck (h)	**$6.626\,075\,5 \cdot 10^{-34}$ J s**

$$\lambda\nu = c$$

$$\bar{\nu} = \lambda^{-1}$$

Spettro della luce



Mixing Ratio, C_x

C_x di un gas X rappresenta il rapporto fra la quantità (in mol) di X e la quantità (in mol) di aria. È una misura comunemente usata per la composizione atmosferica, equivalente alla frazione molare. Si tratta di una grandezza adimensionale: tuttavia viene talvolta riportata l'unità di misura mol/mol o peggio v/v (volume di X fratto volume di aria, misurati alla stessa pressione), dato che il volume del gas ideale* è proporzionale al numero di moli. C_x non risente di variazioni di densità dell'aria, causate da variazioni di temperatura e/o pressione. Per la composizione di gas presenti in traccia vengono usate unità derivate: ppm (parti per milione), ppb (parti per miliardo), ppt (parti per trilione). Ad es.

1 ppt=10^{12} mol/mol.

* **L'approssimazione del gas ideale è generalmente applicata, a meno di esplicita menzione contraria.**

Table 1-1 Mixing Ratios of Gases in Dry Air

Gas	*Mixing ratio (mol/mol)*
Nitrogen (N_2)	0.78
Oxygen (O_2)	0.21
Argon (Ar)	0.0093
Carbon dioxide (CO_2)	365×10^{-6}
Neon (Ne)	18×10^{-6}
Ozone (O_3)	$(0.01–10) \times 10^{-6}$
Helium (He)	5.2×10^{-6}
Methane (CH_4)	1.7×10^{-6}
Krypton (Kr)	1.1×10^{-6}
Hydrogen (H_2)	500×10^{-9}
Nitrous oxide (N_2O)	310×10^{-9}

La massa molare media dell'aria si ottiene combinando i contributi dei suoi componenti principali:

$$M_{air} = C_{N_2} M_{N_2} + C_{O_2} M_{O_2} + C_{Ar} M_{Ar}$$

Il valore comunemente impiegato (per l'aria secca) è **28.96 g mol^{-1}**.

Problemi

Problema 1.

Un campione di aria secca ha la seguente composizione, relativa ai componenti principali: N_2 78.08 %, O_2 20.95%, Ar 0.934 %, CO_2 0.036 %. Calcolare la sua massa molare.

Problema 2.

Un campione di aria secca avente la composizione del problema precedente viene posto a contatto con acqua, fino a che il mixing ratio di H_2O raggiunge il valore di 3.00 %. Calcolare la massa molare del campione umidificato.

Number Density, n_x

Si definisce come la derivata della quantità di sostanza X (espressa come numero di particelle, molecole o atomi) rispetto al volume (per convenzione espresso in cm^3).

$$n_X = \frac{dN}{dV}$$

Un valore medio di $\boldsymbol{n_x}$ è dato dal rapporto fra la quantità di X (in molecole) ed il volume (in cm^3) di aria, grandezza direttamente proporzionale alla concentrazione molare [X], in mol dm^{-3}:

$$n_X = [X] * N_A / 1000$$

È una grandezza comunemente usata per il calcolo di velocità di reazione in fase gassosa.

Infatti, per una reazione generica

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

vale la relazione

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m[A]^n$$

dove i simboli fra parentesi quadra rappresentano le concentrazioni molari. Al loro posto si possono quindi usare le **number density** corrispondenti:

$$-dn_A/dt = k' \, n_A^m n_B^n$$

Potremmo proporre un nome differente ?

Atmospheric Column

Un'altra applicazione della **Number Density** è nel trattamento dei fenomeni di assorbimento (o emissione) di energia in seguito all'interazione fra una particolare gas e radiazioni elettromagnetiche. L'energia scambiata dipende dal numero di particelle che si trovano sul cammino ottico del raggio.

Nel caso di un raggio che incida verticalmente sulla superficie terrestre, è utile considerare la colonna di atmosfera che si estende dalla superficie (z=0) fino ad una certa quota (z_T) al di sopra della quale la *number density* è trascurabilmente piccola. Una fetta di superficie orizzontale unitaria e spessore infinitesimo dz conterrà n_X dz molecole del gas X.

$$Column = \int_0^{z_T} n_X dz$$

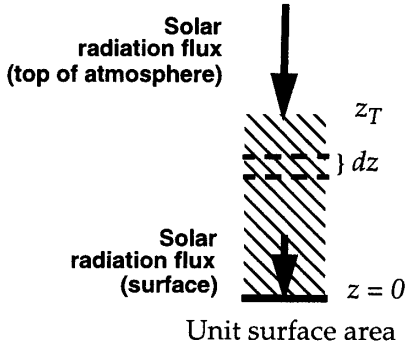


Fig. 1-1 Absorption of radiation by an atmospheric column of gas.

Il valore di questo integrale determina l'efficienza totale del processo di assorbimento (o emissione) di energia in seguito al passaggio di un raggio attraverso l'atmosfera.

Problema 3.

Calcolare la *Number Density* dell'aria e del biossido di carbonio alla pressione di 1013 hPa e la temperatura di 0 °C. Il mixing ratio del biossido di carbonio sia 365 ppm.

Massa dell'atmosfera

La pressione media sulla superficie terrestre è P_S = 984 hPa, leggermente inferiore a quella media al livello del mare a causa della presenza di elevazioni montane.

$$m_{air} = \frac{4\pi R^2 P_S}{g} = 5.2 \times 10^{18} \text{ kg}$$

dove R è il raggio medio della terra (6400 km). Il numero complessivo di moli di aria nell'atmosfera è

$$n_{air} = m_{air} / M_{air} = 1.8 \times 10^{20} \text{ mol}$$

raggio medio della terra	R	6.40 Mm
massa della terra	m_{earth}	5.94×10^{24} kg
massa dell'atmosfera	m_{air}	5.2×10^{18} kg
quantità di aria nell'atmosfera	n_{air}	1.8×10^{20} mol

Caratteristiche fisiche (1)

Composizione

I principali componenti dell'aria secca sono N_2 (78.08 %) ed O_2 (20.95%); i componenti minori sono Ar (0.93_4 %) e CO_2 (0.03_6 %), oltre ad altri gas nobili: Ne ($1.8 \cdot 10^{-3}$ %), He ($5.24 \cdot 10^{-4}$ %), Kr ($1.14 \cdot 10^{-4}$ %) e Xe ($8.7 \cdot 10^{-6}$ %) ed altri gas riportati nella tabella della prossima diapositiva. L'aria atmosferica può contenere H_2O nell'intervallo 0.1÷5 %, limitato in genere a 1÷3 %.

Umidità

E' la grandezza che misura la quantità di acqua presente in un campione di aria. A questo scopo si può impiegare la frazione molare (o *mixing ratio*), oppure la concentrazione molare (o la *number density*). Di solito si preferisce a queste grandezze di misura assolute una grandezza relativa: l'**umidità relativa** (*RH*), spesso espressa in percentuale.

$$RH = p_w / p^\circ_w$$

dove P_w e P°_w sono rispettivamente la pressione parziale del vapor d'acqua nel campione e la tensione di vapore dell'acqua a quella temperatura. La tensione di vapore varia con la temperatura: tabelle di valori sono riportate in numerosi libri. Esiste una formula approssimata:

$$\log p^\circ_w \text{ (in atm)} = -2255.25\, T^{-1} + 6.0592$$

Problema 4.

Una stazione meteorologica rileva al tramonto un'umidità relativa del 50% alla temperatura di 293 K. Assumendo che la pressione parziale del vapor d'acqua rimanga costante, quanto si dovrebbe abbassare la temperatura perché si abbia l'inizio della condensazione dell'acqua ?

Tensione di vapore dell'acqua

Tensione di vapore dell'acqua in funzione della temperatura

T, °C	$p_w°$, torr	$p_w°$, atm	T, °C	$p_w°$, torr	$p_w°$, atm	T, °C	$p_w°$, torr	$p_w°$, atm
0	4.58	0.00603	25	23.76	0.03126	90	525.8	0.6918
5	6.54	0.00861	26	25.21	0.03317	92	567	0.7461
10	9.21	0.01212	27	26.74	0.03518	94	610.9	0.8038
12	10.52	0.01384	28	28.35	0.03730	96	657.6	0.8653
14	11.99	0.01578	29	30.04	0.03953	98	707.3	0.9307
16	13.63	0.01793	30	31.82	0.04187	100	760	1
17	14.53	0.01912	35	42.2	0.05553	102	815.9	1.074
18	15.48	0.02037	40	55.3	0.07276	104	875.1	1.151
19	16.48	0.02168	45	71.9	0.09461	106	937.9	1.234
20	17.54	0.02308	50	92.5	0.1217	108	1004.4	1.322
21	18.65	0.02454	55	118	0.1553	110	1074.6	1.414

Caratteristiche fisiche (2)

Composizione

I principali componenti dell'aria secca sono N_2 (78.08 %) ed O_2 (20.95%); i componenti minori sono Ar (0.93_4 %) e CO_2 (0.03_6 %), oltre ad altri gas nobili: Ne ($1.8 \cdot 10^{-3}$ %), He ($5.24 \cdot 10^{-4}$ %), Kr ($1.14 \cdot 10^{-4}$ %) e Xe ($8.7 \cdot 10^{-6}$ %) ed altri gas riportati nella tabella della prossima diapositiva. L'aria atmosferica può contenere H_2O nell'intervallo 0.1÷5 %, limitato in genere a 1÷3 %.

Variazione di pressione

Pressione e densità diminuiscono con l'altezza: più del 99% della massa totale dell'atmosfera è racchiusa all'interno di 30 km di altezza sul livello del mare. Tale altezza è minuscola rispetto al diametro della Terra (6400 km); inoltre malgrado che la massa totale dell'atmosfera assommi a $5.14 \cdot 10^{15}$ tonnellate essa è ancora solo un milionesimo della massa totale della Terra.

La caduta approssimativamente esponenziale della pressione atmosferica ne determina fondamentali caratteristiche. Idealmente, in assenza di mescolamento ed alla costante temperatura T (K)

$$P(h) = P_0 e^{-Mgh/(RT)}$$

dove P_0 è la pressione al livello del mare, M e la massa molare media dell'aria (0.02896 kg mol^{-1} nell'omosfera), g è l'accelerazione di gravità (9.81 m s^{-1} al livello del mare), h è l'altitudine in m, R è la costante dei gas (8.314 J $K^{-1}mol^{-1}$).

Componenti minori nell'atmosfera

Table 9.1. Atmospheric Trace Gases in Dry Air Near Ground Level

Gas or species	Volume percent[1]	Major sources	Process for removal from the atmosphere
CH_4	1.6×10^{-4}	Biogenic[2]	Photochemical[3]
CO	$\sim 1.2 \times 10^{-5}$	Photochemical, anthropogenic[4]	Photochemical
N_2O	3×10^{-5}	Biogenic	Photochemical
NO_x[5]	10^{-10}-10^{-6}	Photochemical, lightning, anthropogenic	Photochemical
HNO_3	10^{-9}-10^{-7}	Photochemical	Washed out by precipitation
NH_3	10^{-8}-10^{-7}	Biogenic	Photochemical, washed out by precipitation
H_2	5×10^{-5}	Biogenic, photochemical	Photochemical
H_2O_2	10^{-8}-10^{-6}	Photochemical	Washed out by precipitation
$HO\cdot$[6]	10^{-13}-10^{-10}	Photochemical	Photochemical
$HO_2\cdot$[6]	10^{-11}-10^{-9}	Photochemical	Photochemical
H_2CO	10^{-8}-10^{-7}	Photochemical	Photochemical
CS_2	10^{-9}-10^{-8}	Anthropogenic, biogenic	Photochemical
OCS	10^{-8}	Anthropogenic, biogenic, photochemical	Photochemical
SO_2	$\sim 2 \times 10^{-8}$	Anthropogenic, photochemical, volcanic	Photochemical
I_2	0-trace	—	—
CCl_2F_2[7]	2.8×10^{-5}	Anthropogenic	Photochemical
H_3CCCl_3[8]	$\sim 1 \times 10^{-8}$	Anthropogenic	Photochemical

[1] Levels in the absence of gross pollution
[2] From biological sources
[3] Reactions induced by the absorption of light energy as described later in this chapter and in Chapters 10-14
[4] Sources arising from human activities
[5] Sum of NO, NO_2, and NO_3, of which NO_3 is a major reactive species in the atmosphere at night
[6] Reactive free radical species with one unpaired electron, described later in Chapters 12 and 13; these are transient species whose concentrations become much lower at night
[7] A chlorofluorocarbon, Freon F-12
[8] Methyl chloroform

Caratteristiche fisiche dell'atmosfera

Variazione di pressione e densità

L'equazione

$$P(h) = P_0 e^{-Mgh/(RT)}$$

convertita in forma logaritmica, dà

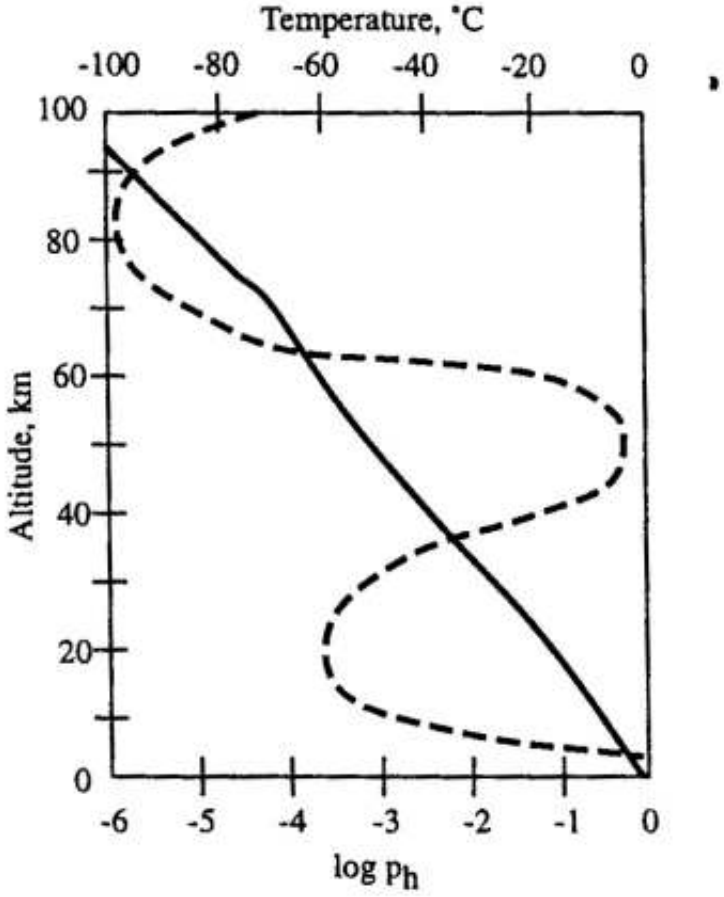
$$\text{Log}\ (P(h)/P_0) = -\ Mgh/(\ln 10\ RT)$$

E quindi assumendo che la pressione al livello del mare sia esattamente 1 Atm, si ottiene

$$\text{Log}\ P(h) = -Mgh/(\ln 10\ RT)$$

La variazione con l'altezza della pressione (tratto continuo) e della temperatura (tratteggiato) è mostrato della figura. L'andamento di $P(h)$ non è lineare a causa di variazioni di temperatura con l'altezza e di mescolamenti delle masse d'aria.

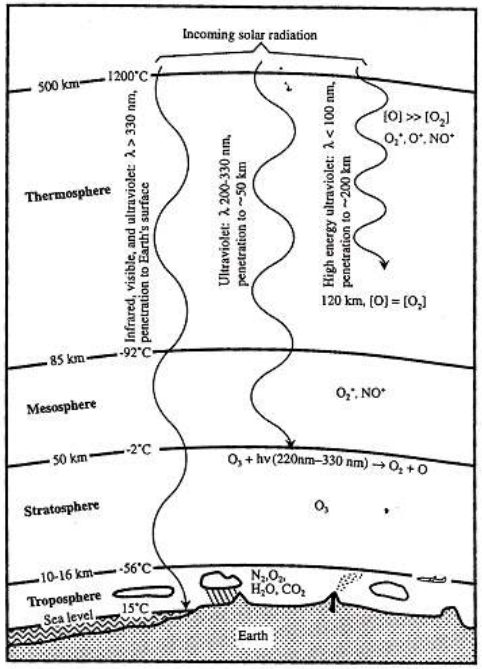
Come varia la densità dell'atmosfera ?



Troposfera

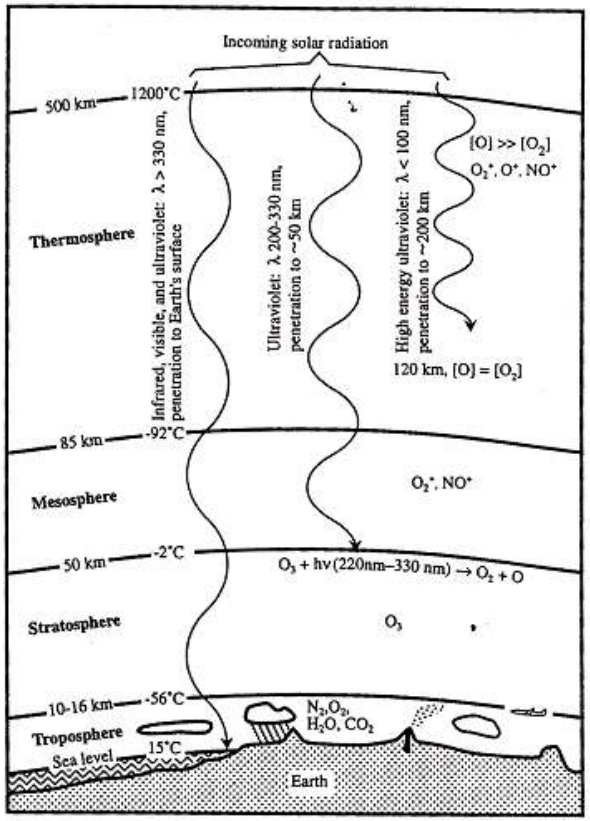
Lo strato inferiore dell'atmosfera è la **troposfera** che si espande fino ad una quota media di circa 11 km: è caratterizzata da una composizione approssimativamente costante dei gas principali (ad eccezione dell'acqua); la temperatura decresce con la distanza dalla superficie della Terra irradiante calore. Il limite superiore della troposfera, con una temperatura di circa –56 °C, può variare anche di qualche chilometro a causa di turbolenze e/o variazioni di temperatura dell'aria sottostante. La composizione costante dell'aria è assicurata dalla circolazione e dal continuo mescolamento della soluzione gassosa. Tuttavia, il contenuto di vapore acqueo è estremamente variabile a causa della formazione di ghiaccio, di nuvole, precipitazione ed evaporazione di acqua superficiale terrestre.

Il freddo strato della **tropopausa** funge da barriera in cima alla troposfera, causando la condensazione del vapore acqueo sotto forma di ghiaccio. Esso non può quindi raggiungere quote più elevate dove subirebbe reazioni fotochimiche dissociative per effetto di radiazioni UV ad alta energia: se ciò avvenisse, l'idrogeno prodotto sfuggirebbe dall'atmosfera ed andrebbe perso.



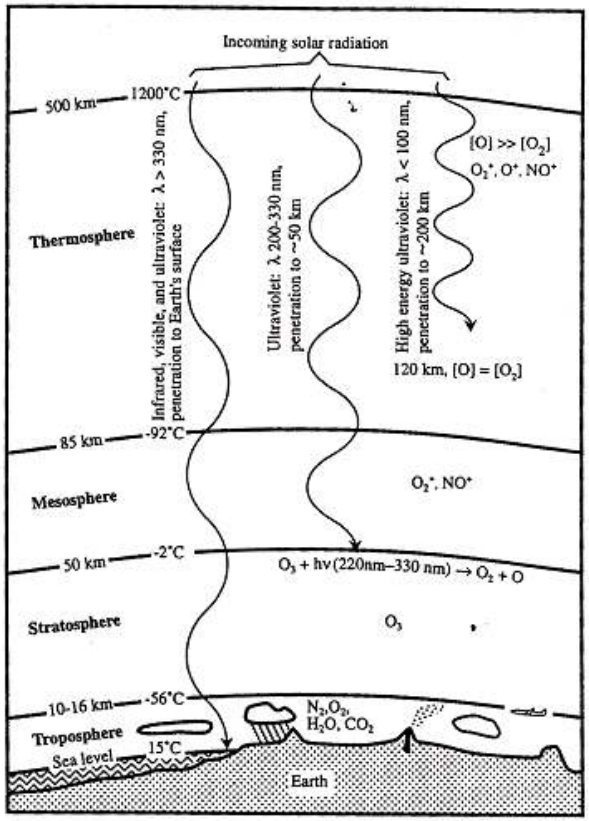
Stratosfera

Lo strato atmosferico immediatamente superiore alla troposfera è la **stratosfera**, in cui, all'aumentare della quota, la temperatura risale fino ad un valore massimo di circa −2 °C. Questo fenomeno è dovuto alla presenza di ozono, O_3, la cui frazione molare può arrivare fino ad un valore di 10 ppm nella parte centrale della stratosfera. Il riscaldamento è dovuto all'assorbimento di radiazione ultravioletta da parte di O_3 *(se ne parlerà più avanti).*



Mesosfera e termosfera

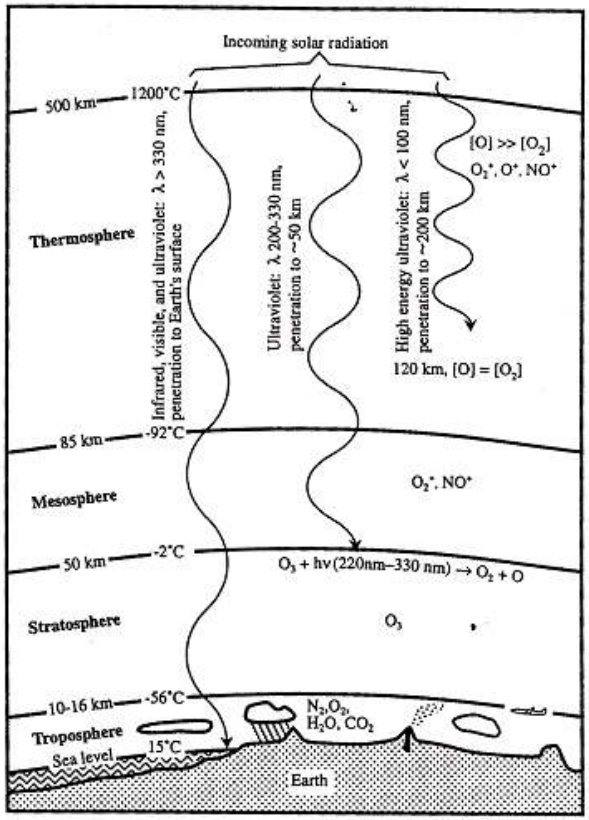
L'assenza di specie in grado di assorbire radiazioni elettromagnetiche al di sopra della stratopausa fa sì che la temperatura diminuisca nella zona superiore (**mesosfera**) fino ad un valore di ben −92 °C ad una quota di circa 85 km. Le regioni alte delle mesosfera e quelle superiori costituiscono la così detta **esosfera** dalla quale molecole ed ioni sono in grado di sfuggire all'attrazione terrestre e disperdesi nello spazio. A quote superiori la temperatura riprende ad aumentare nella **termosfera**, dove i gas estremamente rarefatti raggiungono temperature fino a 1200 °C in seguito all'assorbimento di radiazioni di frequenza molto elevata in questa regione.



Scambi di energia nell'atmosfera

La radiazione solare è sopratutto nella regione visibile dello spettro. Radiazione UV ad alta energia (λ < 100 nm) viene bloccata nella termosfera, mentre quella ad energia inferiore (200 < λ < 330 nm) si ferma nella parte superiore della stratosfera.

Solo metà della radiazione solare sull'atmosfera raggiunge la superficie terrestre o direttamente o diffusa da nuvole, gas atmosferici o particelle in sospensione. La parte restante viene o riflessa immediatamente o assorbita nell'atmosfera in seguito a reazioni fotochimiche: l'energia che raggiunge la crosta terrestre viene irradiata indietro nello spazio in un secondo tempo sotto forma di radiazione infrarossa, così che si mantenga un bilancio termico approssimativamente costante. Altre forme di scambio energetico (meno di 1% di quello concernente il sole) riguardano processi di convezione e conduzione di calore da parte del mantello caldo terrestre.



Perché il colore del cielo sereno è azzurro di giorno, mentre tende al rosso all'alba o al tramonto?

Scambi di energia nell'atmosfera

Il flusso di energia solare che colpisce la parte superiore dell'atmosfera assomma a 1.34 kW m^{-2}. Questo valore è la **costante solare**, che prende anche il nome di **insolazione**.

Il trasporto dell'energia avviene secondo tre principali meccanismi:

• **conduzione**, mediante l'interazione di atomi o molecole adiacenti fra loro, in assenza di materia in movimento: questo procedimento è in genere lento

• **convezione**, dovuto al movimento di intere masse d'aria, calde o fredde, responsabili di improvvise variazioni di temperatura; oltre al calore dovuto all'energia cinetica delle particelle, la convezione ha in serbo il **calore latente** di sostanze (come l'acqua) che rilasciano calore quando condensano o l'assorbono quando evaporano*

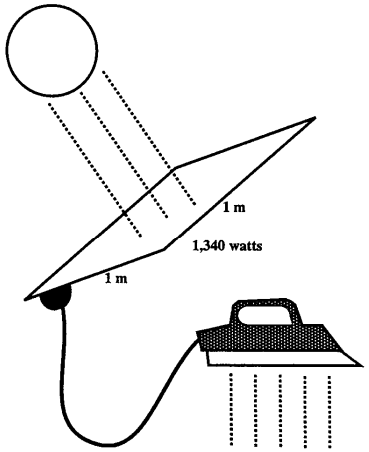
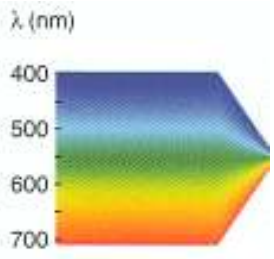


Figure 9.3. The solar flux at the distance of the Earth from the sun is 1.34 x 10^3 watts/m^2.

• **irraggiamento**, mediante emissione di radiazioni elettromagnetiche nella regione infrarossa dello spettro; la radiazione elettromagnetica che porta via energia dalla Terra è di lunghezza d'onda molto superiore rispetto a quella ricevuta dal sole: l'intensità massima della radiazione solare è nel visibile a circa 0.5 μm (500 nm) in un intervallo 0.2÷3 μm, mentre il massimo dell'intensità della radiazione emessa è a circa 10 μm con un intervallo 2-40 μm. Così la Terra perde energia per irraggiamento elettromagnetico di maggior lunghezza d'onda (minore energia per fotone) rispetto alla radiazione con cui incassa energia dal sole.



* Una apprezzabile quantità di calore passa dalla superficie terrestre alle nuvole per conduzione e convezione, prima di essere perso nello spazio per irraggiamento.

Bilancio energetico sulla Terra

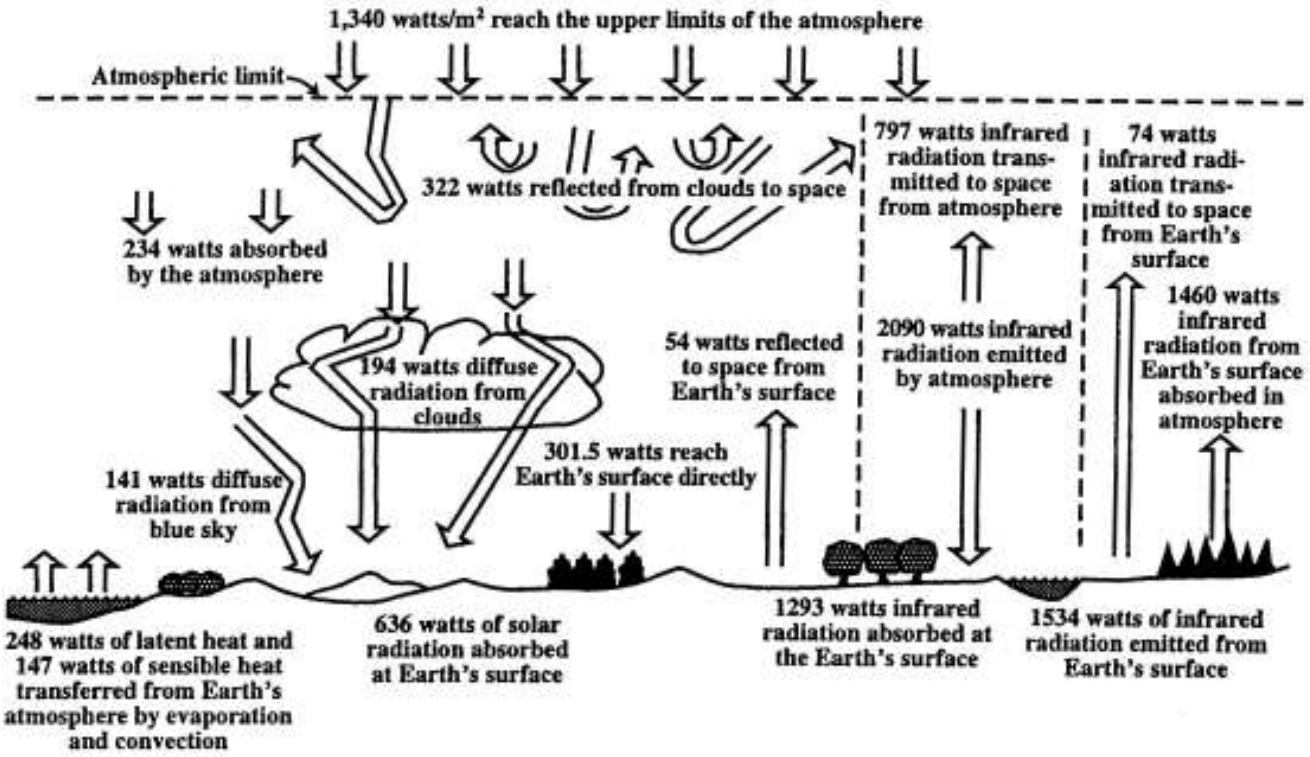


Figure 9.4. Earth's radiation budget expressed on the basis of portions of the 1340 watts/m² composing the solar flux.

Bilancio energetico sulla Terra

La temperatura media sulla superficie terrestre si mantiene su livelli gradevoli a causa di un **effetto serra** atmosferico, in cui vapore acqueo ed, in minor misura, CO_2 riassorbono la maggior parte della radiazione in uscita e ne irradiano circa la metà indietro sulla superficie. Si è calcolato che in assenza di questo processo la temperatura media a terra sarebbe −18 °C. Gran parte dell'assorbimento è dovuto alle molecole d'acqua nell'atmosfera. Solo debole assorbimento si ha negli intervalli 7.0÷8.5 ed 11÷14 μm, mentre esso è assente fra 8.5 e 11 μm, lasciando un **buco** nell'assorbimento IR attraverso il quale la radiazione IR può sfuggire. CO_2, anche se presente a livelli molto inferiori rispetto ad H_2O, assorbe fortemente tra 12 e 16.3 μm, giocando quindi un ruolo importante nel bilancio termico. È motivo di preoccupazione l'incremento della frazione molare di CO_2 che impedirebbe un sufficiente rilascio di energia, causando un percettibile e dannoso aumento di temperatura.

Se ne parlerà più avanti

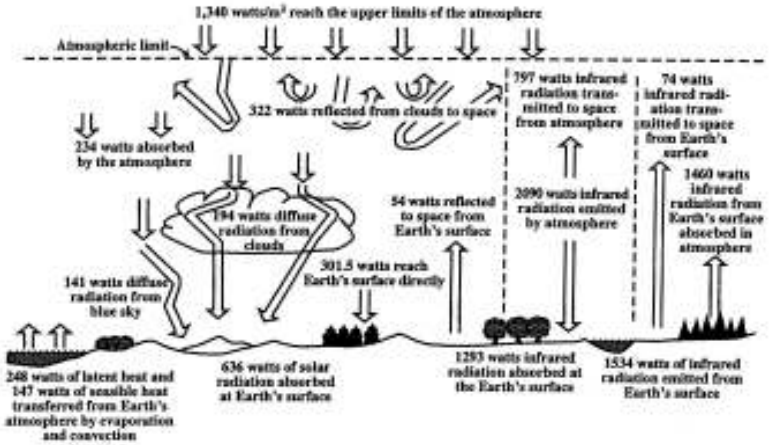
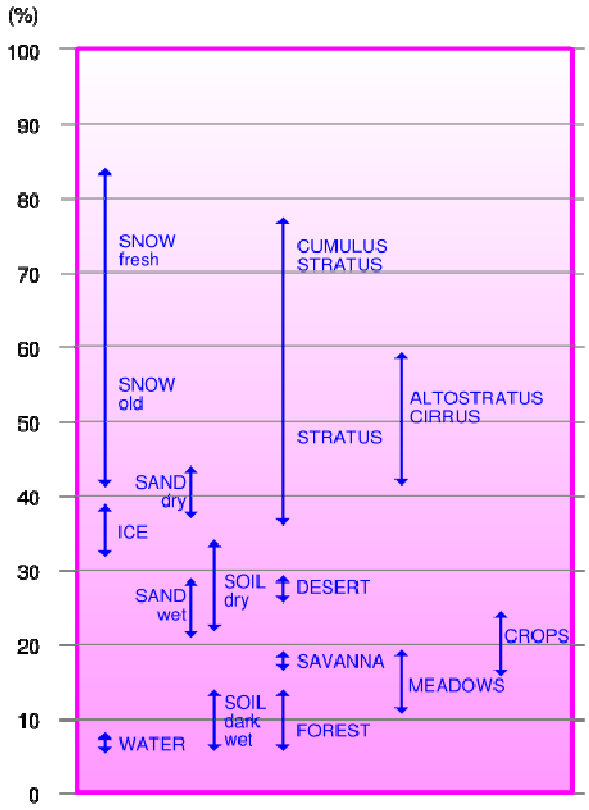


Figure 9.4. Earth's radiation budget expressed on the basis of portions of the 1340 watts/m² composing the solar flux.

Un particolare aspetto della radiazione solare che raggiunge la terra è la percentuale riflessa dalla superficie, chiamata **albedo**, molto importante perché la radiazione assorbita riscalda mentre quella riflessa no. L'albedo può variare notevolmente: neve caduta di fresco ha un albedo del 90%, mentre per un terreno arato di fresco esso è di 2.5%.

Albedo



Percentuale di luce solare riflessa in relazione a differenti condizioni di copertura della superficie terrestre

Meteorologia e trasporto di masse nell'atmosfera

La **meteorologia** è la scienza che studia i fenomeni atmosferici (movimenti di masse d'aria, scambi di calore, venti e transizioni di fase dell'acqua). I fenomeni meteorologici influenzano le proprietà chimiche dell'atmosfera e viceversa.

- **tempo e clima**
- **umidità**
- **nuvole e pioggia**
- **venti**
- **effetti topografici**
- **pressione atmosferica**
- **espansioni e/o compressioni adiabatiche**

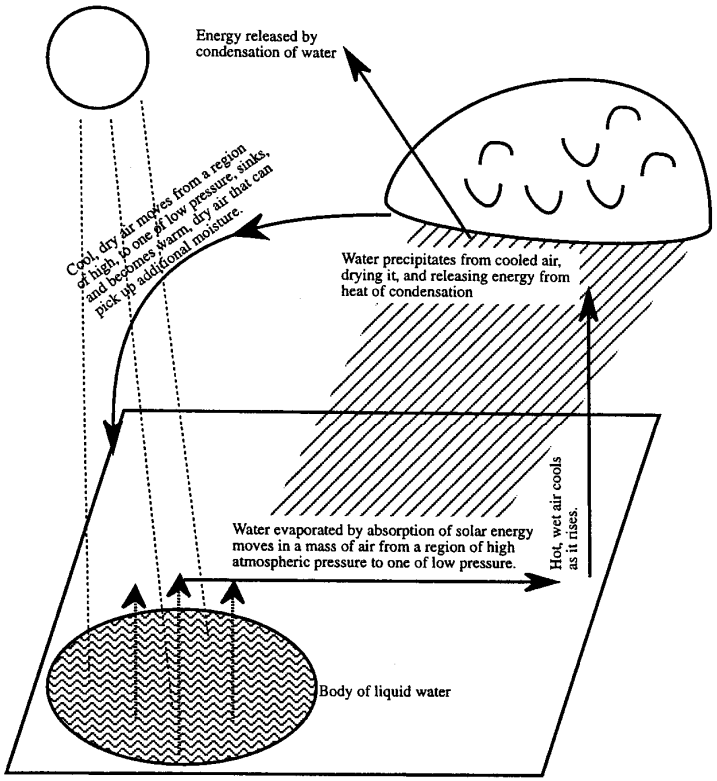


Figure 9.5. Circulation patterns involved with movement of air masses and water; uptake and release of solar energy as latent heat in water vapor.

Inversione termica ed inquinamento dell'aria

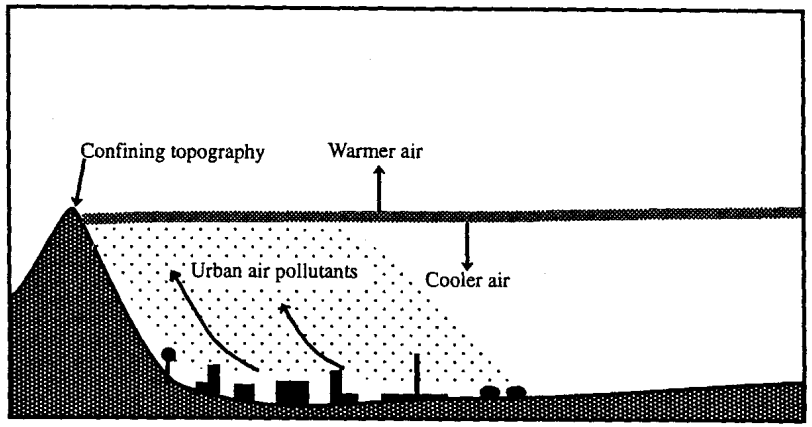


Figure 9.7. Illustration of pollutants trapped in a temperature inversion.

In assenza di movimenti di masse d'aria si ha stagnazione con conseguente accumulo di inquinanti in particolari regioni. Malgrado la temperatura dell'aria della troposfera normalmente cali con la quota, certe condizioni meteorologiche possono determinare la situazione opposta. L'inversione può avere molte cause: ad esempio, nell'incontro di un fronte freddo con un fronte caldo, quest'ultimo passa sopra il primo dando luogo all'inversione; oppure nelle notti senza vento l'aria vicino alla superficie si raffredda più rapidamente di quella più in alto. Poiché la circolazione verticale è limitata le sostanze inquinanti rimangono intrappolate e subiscono pericolosi accumuli. Inoltre, nel caso di inquinanti formati da processi chimici atmosferici, essi vengono tenuti insieme così che reagisco fra loro e con la radiazione solare per produrre prodotti ancora più nocivi.

Prodotti chimici industriali dall'atmosfera

- Processo Haber per la produzione di ammoniaca da azoto ed idrogeno
- Processo Ostwald per la produzione di acido nitrico da ammoniaca, ossigeno ed acqua
- Processo catalitico "di contatto" per la produzione di acido solforico da zolfo, ossigeno ed acqua

Processo Haber

Processo Haber per la produzione di ammoniaca da azoto ed idrogeno

L'azoto *fissato* (combinato con altri elementi) sotto forma di proteine è essenziale per tutte le forme di vita sulla terra. Nell'aria c'è azoto elementare, N_2, più che sufficiente per soddisfare tutti i nostri bisogni. Il problema sta nel convertire l'azoto elementare in composti che possano essere utilizzati dalle piante per produrre proteine. A temperatura e pressione ambiente N_2 non reagisce con nessun altro elemento; questa inerzia è dovuta alla notevole forza del triplo legame esistente tra i due atomi di azoto

$$N{\equiv}N(g) \rightarrow 2\ N(g) \qquad \Delta H^\circ_r = 941\ \text{kJ}$$

L'elevata stabilità del legame triplo implica un'elevata energia di attivazione per ogni reazione in cui sia coinvolto il diazoto. Di conseguenza è prevedibile una bassa velocità di reazione.

Concimi biologici

Nitrato di sodio ($NaNO_3$), salnitro del Cile

Scoperta di Fritz Haber (1908)

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ_r = -92.4\ \text{kJ}(g)$$

Primo impianto industriale in funzione nel 1913 per l'interesse verso il prodotto da utilizzare a scopi bellici.

Pro: costante di equilibrio molto alta in condizioni standard ($K = 5{\cdot}10^8\ \text{mol}^2\ \text{dm}^{-6}$)

Contro: velocità di reazione praticamente nulla

Processo Haber (2)

Processo Haber per la produzione di ammoniaca da azoto ed idrogeno

Effetto della temperatura e della pressione sulla resa di ammoniaca nel processo Haber con $[H_2] = 3\,[N_2]$. In rosso le frazioni molari percentuali di ammoniaca all'equilibrio.

T/°C	K_c/ mol^2dm^{-6}	P = 10 Atm	P = 50 Atm	P = 100 Atm	P = 300 Atm	P = 1000 Atm
200	650	51	74	82	90	98
300	9.5	15	39	52	71	93
400	0.50	4	15	25	47	80
500	0.08	1	6	11	26	57
600	0.014	0.5	2	5	14	31

Uso di un catalizzatore: una miscela di ferro, ossido di potassio e ossido di alluminio

Reazione condotta a 400-450 °C e 200-600 Atm. L'ammoniaca formata viene separata per condensazione, mentre idrogeno e azoto non reagiti vengono riciclati nel processo

Processo Haber (3)

ESERCIZI

Sapendo che l'entalpia e l'entropia di formazione dell'ammoniaca gassosa sono rispettivamente –46.2 kJ mol^{-1} e –99.15 J K^{-1} mol^{-1} in condizioni standard, calcolare (*a*) le variazioni standard di entalpia della reazione $N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \rightarrow 2\ NH_{3(g)}$ e (*b*) la temperatura alla quale la variazione standard di energia libera per tale reazione è nulla.

La reazione di formazione dell'ammoniaca è spontanea alla pressione di 1 Atm ed alla temperatura di 200 °C ?

Impieghi dell'ammoniaca

- industria dei fertilizzanti (come tale o in sali d'ammonio)
- liquido refrigerante in grosse apparecchiature per fabbricazione del ghiaccio
- detergente domestico
- preparazione di acido nitrico (processo Ostwald)

Problemi connessi

- costo dell'idrogeno
- ricerca di metodi più economici per la fisazione dell'azoto

Processo Ostwald

Produzione di acido nitrico, HNO_3, a partire da ammoniaca

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$ catalizzatore di Pt a 1000 °C

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2\ (g)$$

$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow NO(g) + 2\ HNO_3(aq)$$

Impieghi dell'acido nitrico

- industria dei fertilizzanti (preparazione di nitrato d'ammonio)
- produzione di esplosivi (nitroglicerina, tritolo e polvere da sparo)

ESERCIZI

Consideriamo la reazione $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2\ (g)$, per cui ΔH°_r = -113.0 kJ(g). Come varieranno la velocità di reazione e la resa del prodotto all'equilibrio, se (a) si aumenta la pressione, (b) si aumenta la temperatura, (c) si usa un catalizzatore ?

Supponiamo che la stessa reazione venga eseguita usando ossigeno puro, anziché aria. Quale effetto dovrebbe avere questa variazione di procedura sulla velocità di reazione e sulla resa dei prodotti ?

Processo di contatto

Produzione di acido solforico, H_2SO_4, a partire da biossido di zolfo

$$SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow SO_3(g) \qquad \text{catalizzatore } V_2O_5/V_2O_3 \text{ a } 600\ ^\circ C$$

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

$$SO_3(g) + H_2SO_4(aq) \rightarrow H_2S_2O_7(l)$$

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \rightarrow 2\ H_2SO_4(l)$$

Impieghi dell'acido solforico

- industria dei fertilizzanti (preparazione di solfato d'ammonio e di diidrogenofosfato di calcio)

ESERCIZI

A 600 °C la costante della reazione $SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$ è 70 $dm^{3/2}\ mol^{-1/2}$. Supponiamo che a questa temperatura, ad equilibrio raggiunto, $[SO_2] = 0.020$ mol dm^{-3} e $[O_2] = 0.010$ mol dm^{-3}. Calcolate la concentrazione di SO_3 all'equilibrio in queste condizioni.

Supponiamo che e condizioni descritte nel precedente esercizio, si siano ottenute partendo da $SO_2(g)$ ed $O_2(g)$. Calcolare la concentrazione iniziale di $SO_2(g)$ e la percentuale di quest'ultima convertita in $SO_3(g)$.

Reazioni chimiche e fotochimiche nell'atmosfera

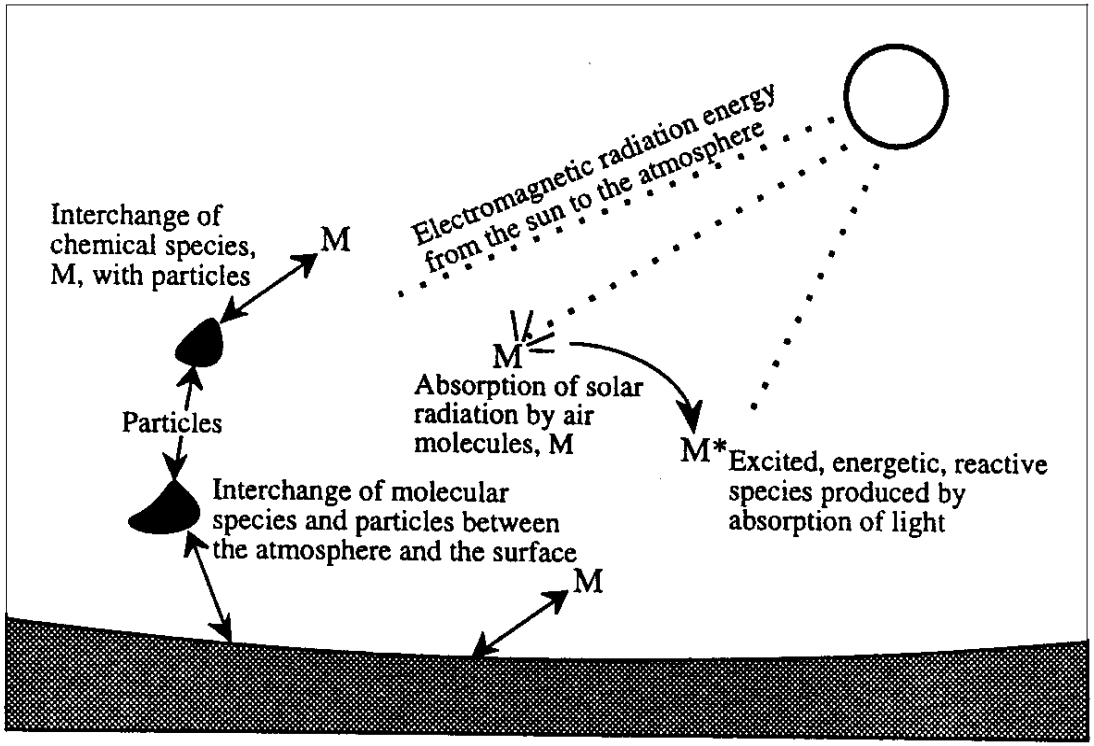


Figure 9.8. Representation of major atmospheric chemical processes.

Reazioni chimiche e fotochimiche nell'atmosfera

Lo studio delle reazioni chimiche che avvengono nell'atmosfera è difficile. Uno degli ostacoli principali è che si deve tener conto di reazioni fra sostanze a livelli di concentrazioni molto bassi, così che la rilevazione e l'analisi dei prodotti di reazione presenta grossi problemi. La simulazione di reazioni in condizioni di alta quota è complicata per le interferenze dovute, ad esempio, da specie provenienti dalle pareti del recipiente di reazione in condizioni di bassa pressione. Molte reazioni richiedono il **terzo corpo** capace di assorbire energia in eccesso: esse avvengono lentamente nell'alta atmosfera dove vi è una bassa concentrazione di terzi corpi, mentre avvengono velocemente in un contenitore dove le pareti funzionano egregiamente per l'assorbimento di energia. Le pareti del contenitore possono funzionare da catalizzatore o da inibitori per alcune importanti reazioni, oppure possono assorbire alcuni importanti prodotti o, infine, reagire con i più reattivi di essi.

Le specie gassose comunemente implicate in reazioni nell'atmosfera sono classificate nei seguenti gruppi:

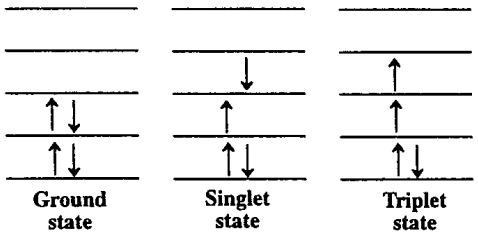
- **ossidi inorganici**: CO, CO_2, NO_2 e SO_2
- **ossidanti**: O_3, H_2O_2, NO_3, i radicali HO•, HO_2•, ROO•
- **sostanze riducenti**: CO, SO_2, H_2S
- **composti organici**: CH_4, alcani, alcheni, idrocarburi aromatici e derivati
- **composti organici ossidati**: composti carbonilici, nitrati organici
- **specie fotochimicamente attive**: NO_2, aldeide formica
- **acidi**: H_2SO_4
- **basi**: NH_3
- **sali**: NH_4HSO_4
- **specie reattive instabili**: NO_2, il radicale HO•

Processi fotochimici

L'assorbimento di luce da parte di specie chimiche può provocare reazioni (cosiddette **fotochimiche**), che altrimenti non avverrebbero nelle condizioni (in particolare la bassa temperatura) del mezzo ed in assenza di luce. Così le reazioni fotochimiche possono verificarsi in condizioni molto meno favorevoli di quanto sarebbe richiesto.

Ad esempio il biossido di azoto, NO_2, una delle specie più fotochimicamente attive presenti in un'atmosfera inquinata, assorbe luce di energia $h\nu$ con formazione di una **molecola elettronicamente eccitata**, $NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2^*$, indicata genericamente da un asterisco.¶

Una molecola può possedere molti livelli elettronici eccitati; tuttavia la radiazione UV e vis ha in genere energia sufficiente per far raggiungere solo pochi livelli di energia relativamente bassa. La natura dello stato eccitato è in relazione con la disposizione degli elettroni nella molecola. Gran parte delle molecole hanno un numero pari di elettroni e questi, nello stato fondamentale, occupano a coppie e con spin opposto gli orbitali molecolari ad energia inferiore. L'assorbimento di luce può provocare la promozione di uno di questi elettroni ad un orbitale di energia superiore: in alcuni casi l'elettrone promosso mantiene lo spin opposto a quello del suo partner precedente, dando luogo ad uno **stato eccitato di singoletto**. In altri casi lo spin è rovesciato e si ha uno **stato eccitato di tripletto**.



¶ Le molecole elettronicamente eccitate costituiscono una delle tre classi di specie che sono fortemente implicate nei processi chimici dell'atmosfera. Alle altre due classi appartengono i **radicali liberi**, atomi o frammenti molecolari con elettroni spaiati, e gli **ioni**, atomi o frammenti molecolari dotati di carica elettrica.

Processi fotochimici

Perché avvenga una reazione fotochimica è necessario che luce sia assorbita dalle specie reagenti. Se la luce assorbita è nella regione visibile dello spettro, la specie assorbente è colorata.¶ Radiazioni IR non hanno energia sufficiente per provocare rotture di legami o transizioni elettroniche: esse causano l'aumento dell'energia roto-vibrazionale delle molecole. In ultima analisi questa energia è dissipata sotto forma di calore e va ad aumentare la temperatura dell'atmosfera.

Di norma il primo stadio di un processo fotochimico è l'attivazione di una molecola per assorbimento di un **quanto** di luce, la cui energia vale $h\nu$, dove h è la costante di Planck, $6.63 \cdot 10^{-34}$ J s e ν è la frequenza della radiazione. Nel successivo stadio si verifica il rilascio di energia da parte della specie eccitata, che può avvenire secondo uno dei seguenti processi.

- trasferimento di energia ad un'altra molecola o atomo (M) per **quenching** (smaltimento) fisico, seguito dalla dissipazione dell'energia sotto forma di calore: $O_2^* + M \rightarrow O_2 + M$ (energia cinetica superiore)
- dissociazione della molecola eccitata: $O_2^* \rightarrow O + O$ (processo responsabile della predominanza di ossigeno monoatomico nell'alta atmosfera)
- reazione diretta con un'altra specie: $O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$
- luminescenza, perdita di energia per emissione di radiazione elettromagnetica: $NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$ (se la riemissione di luce è quasi istantanea, la luminescenza prende il nome di fluorescenza, altrimenti si ha la fosforescenza)
- chemiluminescenza, luminescenza dovuta ad una specie eccitata formata in un processo chimico: $O_3 + NO \rightarrow NO_2^* + O_2$
- trasferimento energetico intermolecolare: $O_2^* + Na \rightarrow O_2 + Na^*$ (un processo generato dalla specie eccitata formata si chiama reazione fotosensibilizzata)
- trasferimento intramolecolare: $XY^* \rightarrow XY^{\dagger}$ (dove il simbolo $\dagger$ sta per indicare un altro stato eccitato della stessa molecola)
- isomerizzazione spontanea: conversione di *o*-nitrobenzaldeide in acido *o*-nitrosobenzoico (processo usato per misurare l'esposizione a radiazione elettromagnetica)
- fotoionizzazione per perdita di un elettrone: $N_2^* \rightarrow N_2^+ + e^-$

¶ La sostanza NO_2, di colore bruno, è un classico esempio.

Ioni e radicali nell'atmosfera

Una delle condizioni più difficilmente riproducibile per simulare in laboratorio processi di chimica nell'alta atmosfera è la presenza significativa di specie cariche (in particolare elettroni ed ioni positivi): a causa delle condizioni di rarefazione queste specie cariche possono esistere per periodi lunghi prima di combinarsi formando specie neutre. A quote superiori a 50 km, la presenza di ioni è così marcata che la regione viene anche chiamata **ionosfera**.

Nella ionosfera la luce ultravioletta è la fonte primaria di ioni. In assenza di luce gli ioni si combinano con elettroni liberi. Quindi di notte la ionosfera si solleva, mentre si abbassa di giorno. Il campo magnetico terrestre ha notevole influenza sulla dislocazione degli ioni nell'alta atmosfera. Probabilmente la più nota manifestazione di questo fenomeno risiede nella cinture di Van Allen scoperte nel 1958 e consistente di due cinture di particelle ionizzate intorno alla terra. La forma è quella di ciambelle con l'asse del campo magnetico passante attraverso i fori delle ciambelle. La cintura interna è costituita da protoni e quella esterna da elettroni. Un diagramma schematico è mostrato qui sotto.

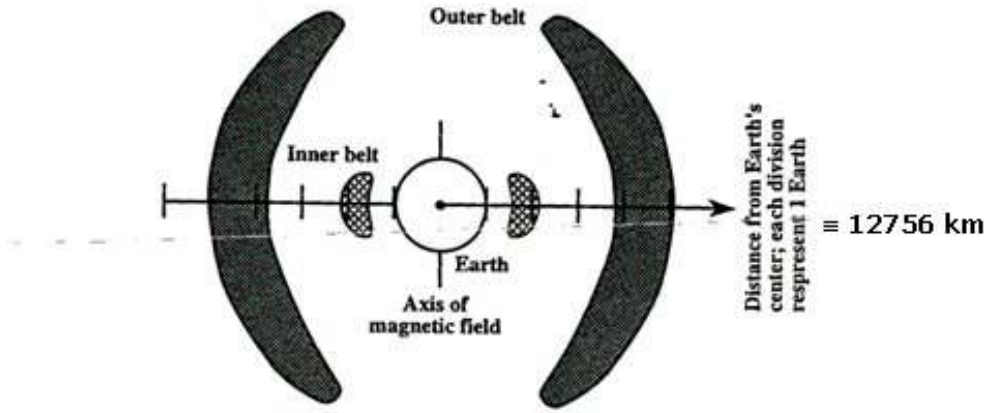
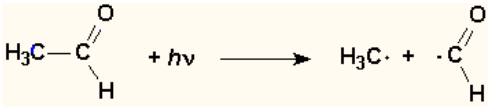


Figure 9.9. Cross section of the Van Allen belts encircling the Earth.

Radicali liberi

La radiazione elettromagnetica è anche responsabile della formazione di specie instabili e reattive, costituite da atomi o molecole con un numero spaiato di elettroni: prendono il nome di **radicali liberi**. Ad esempio, l'aldeide acetica viene decomposta nel radicale metile e nel radicale formile.



Noi conosciamo le molecole dispari, come NO ed NO_2, che non vengono considerate radicali liberi, in quanto sono sufficientemente stabili e dotate di una via media relativamente lunga in condizioni ambiente. C'è tuttavia chi le considera appartenenti alla categoria dei radicali: anche la molecola d'ossigeno (che ha due elettroni spaiati, ricordate?) può essere considerata a rigore di definizione un diradicale.

Tornando ai radicali liberi che si formano nell'alta atmosfera, essi sono molto reattivi, caratterizzati da vite medie piuttosto brevi. Essi possono dar luogo a reazioni con specie sature in cui uno dei prodotti di reazione è un radicale, innescando così un processo a catena. Se invece un radicale reagisce con un altro radicale, accoppiando gli elettroni spaiati, la loro azione è terminata.

$$H_3C\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow C_2H_6$$

È interessante distinguere fra **reattività** ed **instabilità**.

Un radicale libero totalmente isolato potrebbe essere molto stabile. Quindi radicali liberi, come atomi singoli provenienti da molecole biatomiche, tendono a persistere nelle condizioni rarefatte a causa della scarsa probabilità di collisione con un'altra specie reattiva.

Invece, specie eccitate elettronicamente sono instabili: esse hanno vita media piuttosto corta, perché possono rilasciare energia sotto forma di radiazione senza necessità di interazione con altre specie.

Radicale ossidrile

Il radicale ossidrile, HO•, è l'intermedio reattivo più importante fra le specie coinvolte in processi chimici nell'atmosfera. Esso si forma in seguito a differenti reazioni.

Ad alta quota esso viene prodotto dalla fotolisi dell'acqua:

$$H_2O + h\nu \rightarrow HO\bullet + H$$

Un processo che avviene in una certa misura nell'atmosfera e che può essere riprodotto con successo in laboratorio è la fotodissociazione dell'acido nitroso gassoso:

$$HNO_2 + h\nu \rightarrow HO\bullet + NO$$

Nella troposfera relativamente non inquinata, il radicale ossidrile viene prodotto dalla fotolisi dell'ozono seguita dalla reazione di una frazione degli atomi di ossigeno eccitato con molecole d'acqua:

$$O_3 + h\nu\ (\lambda < 315\ \text{nm}) \rightarrow O^* + O_2$$

$$O^* + H_2O \rightarrow 2\ HO\bullet$$

L'ossidrile radicale viene rimosso dalla troposfera per reazione con metano o monossido di carbonio

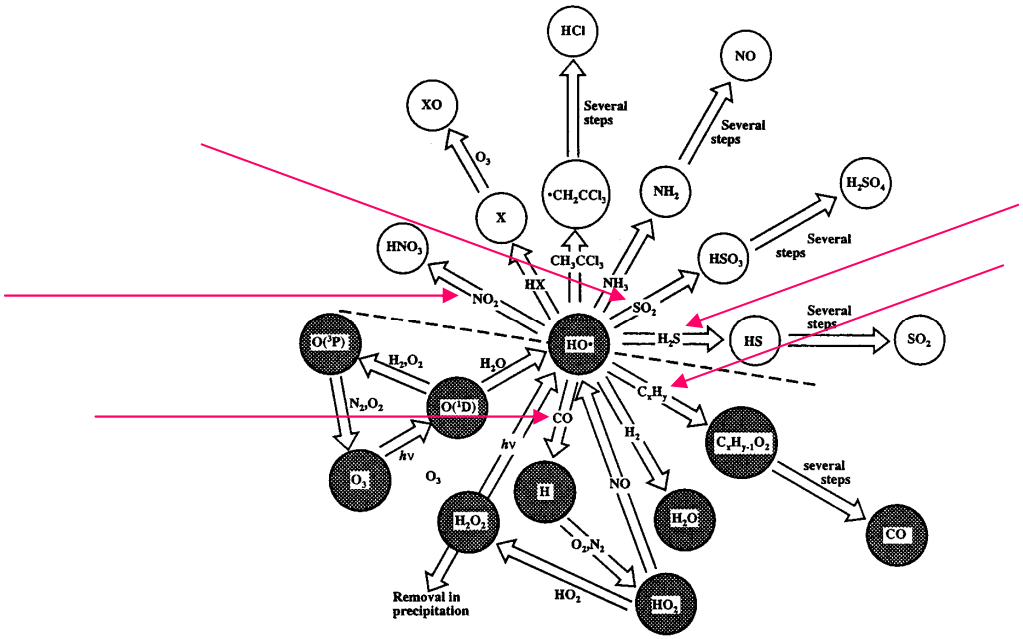
$$CH_4 + HO\bullet \rightarrow H_3C\bullet + H_2O$$

$$CO + HO\bullet \rightarrow CO_2 + H$$

La concentrazione globale di radicali ossidrili nella troposfera subisce variazioni diurne e stagionali fra $2\cdot10^5$ e $1\cdot10^6$ radicali per cm^3. A causa dell'alta umidità e della maggiore esposizione alla luce solare, che determina elevati tenori di O*, gli OH• sono più abbondanti nelle zone tropicali. L'emisfero del Sud è caratterizzato da una concentrazione maggiore di OH• rispetto a quello del Nord, poiché in quest'ultimo è abbondante la produzione di CO antropogenico, che, come si è visto, consuma il radicale ossidrile.

Radicale ossidrile

Il radicale ossidrile, HO•, è implicato nelle reazioni di numerose altre specie presenti nell'atmosfera:



Particolarmente importanti targets (obiettivi) sono monossido di carbonio, biossido di zolfo, solfuro di idrogeno, metano e biossido di azoto.

Radicale perossidrile

La reazione del radicale ossidrile con metano produce il radicale metile, molto reattivo,

$$CH_4 + HO\cdot \rightarrow H_3C\cdot + H_2O,$$

che può reagire con ossigeno formando il radicale metilperossile, $H_3COO\cdot$,

$$H_3C\cdot + O_2 \rightarrow H_3COO\cdot$$

L'idrogeno monoatomico formato nella reazione

$$CO + HO\cdot \rightarrow CO_2 + H$$

Può reagire con ossigeno formando il radicale perossidrile, $HOO\cdot$,

$$H + O_2 \rightarrow HOO\cdot$$

Quest'ultimo può subire reazioni di spegnimento radicalico, come

$$HOO\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O + O_2$$

oppure

$$HOO\cdot + HOO\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2,$$

o anche reazioni che rigenerano radicali ossidrile

$$HOO\cdot + NO \rightarrow NO_2 + HO\cdot$$

oppure

$$HOO\cdot + O_3 \rightarrow 2\ O_2 + HO\cdot$$

Un modo alternativo per la formazione del radicale perossidrile, in condizioni atmosferiche con elevato tasso di inquinamento, parte dalla fotolisi dell'aldeide formica, HCHO, con formazione del radicale formile, $HC^{\bullet}O$, seguita dalla reazione di quest'ultimo con ossigeno.

$$HCHO + h\nu \rightarrow H + HC^{\bullet}O \qquad HC^{\bullet}O + O_2 \rightarrow CO + HOO\cdot$$

Evoluzione dell'atmosfera

È ormai opinione largamente condivisa che l'atmosfera terrestre fu in origine molto differente da quella attuale. Circa 3.5 miliardi di anni fa, agli albori di forme primitive di vita, l'atmosfera fu probabilmente costituita da una soluzione di gas, come CO_2, H_2O, CH_4, NH_3 e H_2, ma priva di ossigeno: questa soluzione gassosa subì il bombardamento di intensa radiazione UV, oltre che scariche elettriche e radiazioni nucleari, ciò che fornì l'energia necessaria per avviare le reazioni chimiche per la formazione di molecole complesse, compresi aminoacidi e zuccheri.

Le molecole della vita evolsero probabilmente nei mari e primitivi organismi trovarono nutrimento dalla fermentazione di materia organica, formata in seguito a processi chimici e fotochimici, e impararono a produrre a loro volta materia organica, biomassa "$\{CH_2O\}$", per fotosintesi:

$$CO_2 + H_2O + h\nu \rightarrow \{CH_2O\} + O_2.$$

Prodotto della fotosintesi fu l'ossigeno, una sostanza molto reattiva che iniziò una serie di processi chimici che hanno portato all'evoluzione dell'atmosfera fino ad una situazione vicina a quella attuale. Probabilmente l'ossigeno prodotto inizialmente risultò tossico a molte forme di vita primitiva: tuttavia molto di tale ossigeno fu convertito in ossidi ferrici per reazione con ferro(II) in soluzione

$$4Fe^{2+} + O_2 + 12H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8H_3O^+$$

Si svilupparono sistemi enzimatici (catalizzatori o inibitori) in grado di regolare la reazione dell'ossigeno con la materia organica ossidabile; infine organismi sempre più evoluti impararono ad utilizzare l'ossigeno, questo prodotto velenoso, per produrre energia con la respirazione.

L'ossigeno accumulato nell'atmosfera è ora fondamentale per la vita. Esso svolge anche un'altra benefica funzione in connessione con la formazione dello schermo dell'ozono, che assorbe gran parte della luce UV.

Acidi e basi nell'atmosfera

L'atmosferica risulta leggermente acida per la presenza di una piccola quantità di CO_2 che si discioglie nella goccioline d'acqua e si dissocia debolmente:

$$CO_2(g) \leftrightarrows CO_2(aq) \qquad CO_2(aq) + H_2O \leftrightarrows H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

Il biossido di zolfo, contenuto in tracce nell'atmosfera, dà luogo ad una reazione simile formando tuttavia un acido più forte:

$$SO_2(g) \leftrightarrows SO_2(aq) \qquad SO_2(aq) + H_2O \leftrightarrows H_3O^+(aq) + HSO_3^-(aq)$$

Considerando l'inquinamento, tuttavia, è molto più importante l'effetto degli acidi forti nitrico e solforico, HNO_3 e H_2SO_4, formati dall'ossidazione atmosferica di NO_x, SO_2 ed H_2S.

Specie basiche sono molto meno comuni nell'atmosfera. Particolati di $CaO(s)$, $Ca(OH)_2(s)$ e $CaCO_3(s)$, provenienti da ceneri o da rocce macinate possono reagire con acidi come nella seguente reazione:

$$Ca(OH)_2(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow CaSO_4(s) + 2H_2O$$

La specie basica più importante in fase gassosa nell'atmosfera è l'ammoniaca, NH_3, formata ber biodegradazione di materia biologica o da riduzione batterica di nitrati

$$NO_3^-(aq) + 2\{CH_2O\}(biomass) + H_3O^+(aq) \rightarrow NH_3(g) + CO_2(g) + 2H_2O$$

L'ammoniaca è inoltre solubile in acqua: nelle goccioline d'acqua essa tende a neutralizzare acidi atmosferici:

$$NH_3(g) \leftrightarrows NH_3(aq) \qquad NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \leftrightarrows NH_4^+(aq) + H_2O$$

Tre effetti:

- formazione dello ione ammonio, un acido di Brønsted, seppure debole
- neutralizzazione parziale di costituenti acidi dell'atmosfera
- produzione di sali di ammonio relativamente corrosivi.

Reazioni dell'ossigeno atmosferico

Il ciclo dell'ossigeno è di importanza "vitale" nei processi che avvengono sulla superficie terrestre.

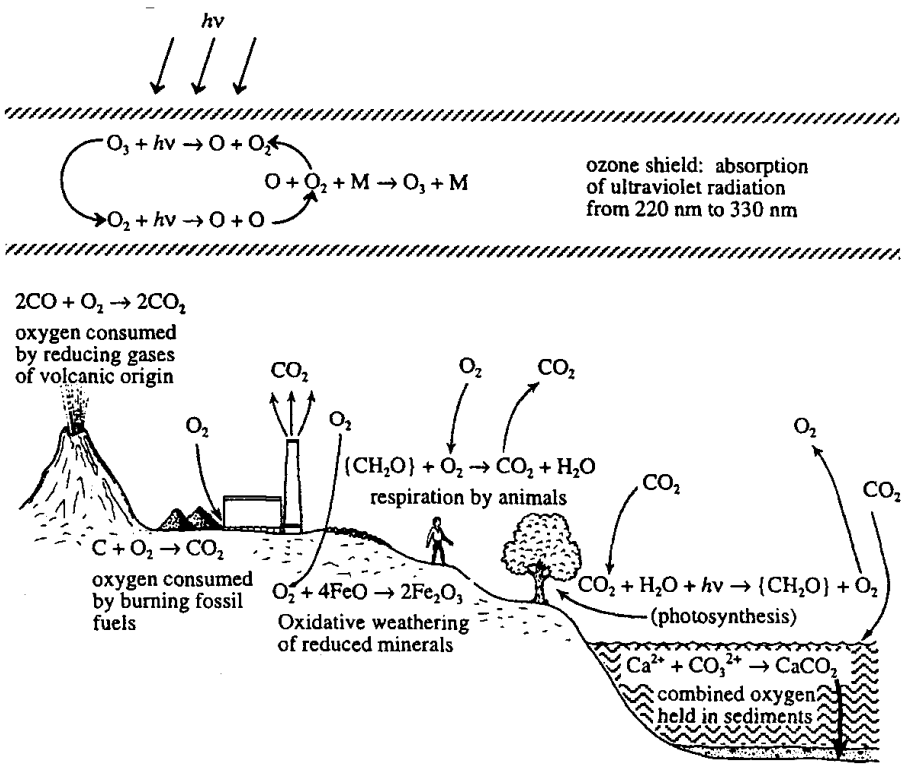


Figure 9.11. Oxygen exchange among the atmosphere, geosphere, hydrosphere, and biosphere.

Reazioni di ossidazione

I processi più importanti sono:

- ossidazione di combustibili fossili; ad es.,

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \leftrightarrows CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

- degradazione di materiale organico utilizzato da organismi aerobici:

$$\{CH_2O\}(s) + 2O_2(g) \leftrightarrows CO_2(g) + H_2O(g)$$

- processi ossidativi nell'erosione di materiali esposti all'atmosfera

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \leftrightarrows 2Fe_2O_3(s)$$

- fotosintesi clorofilliana
- formazione di precipitati di carbonati nei sedimenti
- processi fotochimici con trasformazioni di ossigeno in ozono e/o ossigeno monoatomico

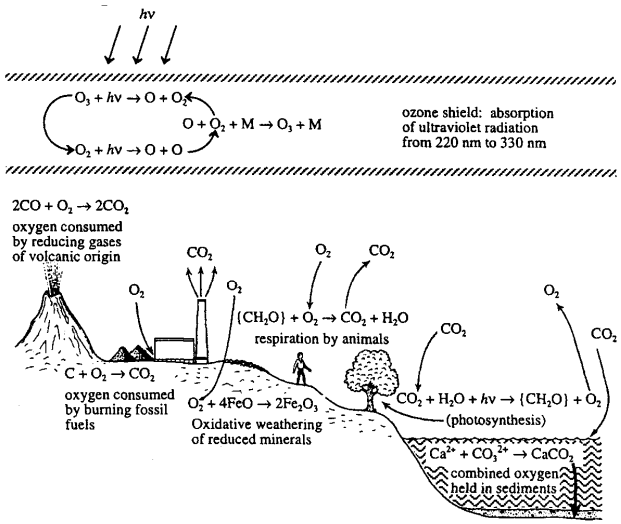


Figure 9.11. Oxygen exchange among the atmosphere, geosphere, hydrosphere, and biosphere.

Si ha ragione di ritenere che tutto l'ossigeno atmosferico sia di origine fotosintetica.

Ossigeno atmosferico

Lo stato fondamentale dell'ossigeno molecolare è quello di un tripletto, due elettroni spaiati, indicato con $^3O_2$: esso può subire eccitazione ad uno stato di singoletto, $^1O_2$, diamagnetico con tutti gli elettroni accoppiati. Quest'ultimo può essere ottenuto attraverso numerose reazioni, tra cui eccitazione diretta fotochimica, trasferimento di energia da altre molecole elettronicamente eccitate, fotolisi dell'ozono, produzione di ossigeno ad alta energia.

In condizioni di elevata rarefazione e per effetto delle radiazioni incidenti, buona parte dell'ossigeno elementare ad alta quota si trova inoltre sotto forma di O, O*, O_3 e O_2*.

Ossigeno monoatomico è presente soprattutto nella termosfera, dove a causa dell'estrema rarefazione, reazioni di collisione a tre corpi (come $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ oppure $3O \rightarrow O_2 + O^*$), con cui si consumerebbe, risultano scarsamente probabili. Esso viene prodotto con la reazione fotochimica

$$O_2 + h\nu \rightarrow 2O$$

Il legame ossigeno-ossigeno è forte (circa 500 kJ mol^{-1}) e la radiazione UV negli intervalli 135-176 e 240-260 nm è la più efficace nella sua rottura. A causa della reazione di fotolisi la frazione molare di ossigeno molecolare nell'atmosfera diminuisce con l'altezza: a quote intorno ai 400 km meno del 10% dell'ossigeno è presente nella forma molecolare: è chiaro quindi che in queste condizioni il *peso molecolare medio* dell'aria risulta molto inferiore rispetto a quello trovato al livello del mare

L'ossigeno monoatomico può esistere nello stato fondamentale (O) e in stati eccitati (O*). Queste ultime forme vengono prodotte o per fotolisi dell'ozono:

$$O_3 + h\nu\ () \rightarrow O^* + O_2$$

o in seguito a reazioni chimiche del tipo

$$3O \rightarrow O_2 + O^*$$

O* emette luce visibile (636, 630 e 558 nm), che in parte responsabile per una debole radiazione elettromagnetica continuamente emessa dall'atmosfera terrestre, chiamata **airglow**. Sebbene la sua componente visibile si molto debole, essa risulta abbastanza intensa nella regione IR.

Airglow

The **airglow** is the very weak emission of light by the earth's atmosphere; as a result, the night sky is never completely dark. It was first noticed in 1868 by Anders Ångström. It is caused by various processes in the upper atmosphere, such as the recombination of ions which were photoionised by the sun during the day, earth'sluminescence caused by cosmic rays striking the upper atmosphere, and chemiluminescence caused mainly by oxygen and nitrogen reacting with hydroxyl radicals at heights of a few hundred kilometres. It is not noticeable during the daytime because of the sattered light from the Sun.

Even at the best ground-based observatories, airglow limits the sensitivity of telescopes at visible wavelengths. Partly for this reason, space-based telescopes such as the Hupple Space Telescope can observe much fainter objects than current ground-based telescopes at visible wavelengths.

The airglow at night may be bright enough to be noticed by an observer, and is generally bluish in color. Although airglow emission is fairly uniform across the atmosphere, to an observer on the ground it appears brightest at about 10 degrees above the horizon, because the lower one looks the greater the depth of atmosphere one is looking through. Very low down, however, atmospheric extinction reduces the apparent brightness of the airglow.

One mechanism that produces airglow occurs when an atom of nitrogen combines with an atom of oxygen to form a molecule of nitric oxide (NO). In the process a photon is emitted. This photon may have any of several different wavelengths characteristic of nitric oxide molecules. The free atoms are available for this process because molecules of nitrogen (N_2) and oxygen (O_2) are dissociated by solar energy in the upper reaches of the atmosphere, and may encounter each other to form NO. Other species that can create air glow in the atmosphere are OH, OI and NaI.

The sky brightness is typically quoted in units of astronomical magnitudes per square arcsecond of sky.

Ossigeno atmosferico

La radiazione UV può provocare la ionizzazione di ossigeno monoatomico:

$$O + h\nu \rightarrow O^+ + e^-$$

O^+ è lo ione positivo predominante in alcune regioni della ionosfera. Può reagire con ossigeno molecolare o con azoto, generando altri ioni

$$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$$

$$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$$

La radiazione UV può anche provocare la ionizzazione di ossigeno molecolare:

$$O_2 + h\nu \ (17 \div 103 \text{ nm}) \rightarrow O_2^+ + e^-$$

La stessa reazione può essere eseguita anche impiegando raggi X a bassa energia. O_2^+ si ottiene anche con la reazione

$$N_2^+ + O_2 + \rightarrow O_2^+ + N_2$$

Ozono atmosferico

L'ozono, O_3, deriva dalla fotodissociazione dell'ossigeno

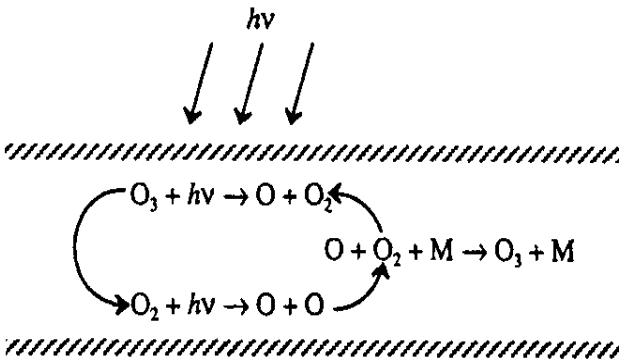
$$O_2 + h\nu\ (\lambda < 242.4\ \text{nm}) \rightarrow 2\ O,$$

seguita dalla reazione a tre corpi

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

in cui M è un'altra specie, come una molecola di N_2, che assorbe l'energia in eccesso sviluppata nella reazione e consente la formazione della molecola O_3.

La regione di massima frazione molare di ozono è tra 25 e 30 km, dove può arrivare fino a 10 ppm.



O_3 assorbe molto fortemente radiazioni nella regione 220-330 nm, che sarebbero estremamente pericolose se altrimenti arrivassero sulla superficie terrestre. In seguito a questo assorbimento l'energia della radiazione degrada in calore, risultando quindi responsabile dell'aumento di temperatura che si verifica nella stratosfera fino al suo limite superiore (circa 50 km).

La reazione di equilibrio

$$2O_3 \leftrightarrows 3O_2 \qquad \Delta G° = -327\ \text{kJ}$$

è favorita termodinamicamente: la decomposizione dell'ozono, che sarebbe quindi spontanea, richiede alta energia di attivazione e risulta quindi lenta, in assenza di opportuni meccanismi catalitici. Essi richiedono:

- alcune sostanze, sia naturali che inquinanti, presenti in tracce (come NO, NO_2, H, HO·, HOO·, Cl, ClO, Br e BrO)
- contatto su superfici di solidi, come ossidi metallici e/o sali prodotti negli scarichi di aerei e razzi.

Ozono atmosferico

Oltre alla reazione $2O_3 \rightarrow 3O_2$, esistono altri meccanismi di decomposizione dell'ozono, tra i quali i più importanti sono:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \quad \text{e} \quad O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

Si possono citare altre reazioni:

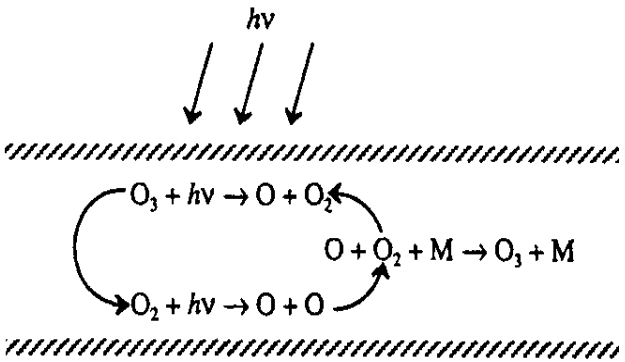
$$O_3 + HO\cdot \rightarrow O_2 + HOO\cdot$$

in cui HO· viene rigenerato dalla reazione: $HOO\cdot + O \rightarrow HO\cdot + O_2$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$$

in cui NO viene rigenerato dalla reazione: $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$.

NO può anche provenire dalla reazione $N_2O + O \rightarrow 2NO$



O_3 è un inquinante nocivo nella troposfera: è tossico per piante e animali, danneggia molti materiali sintetici (in particolare la gomma).

Azoto atmosferico

N_2 è il componente principale dell'atmosfera, costituendo un serbatoio inesauribile per un elemento essenziale per la vita. La molecola biatomica è stabile con il suo triplo legame e scarsamente propensa a reagire. Una piccola quantità di azoto subisce reazione (*fissazione*) nell'atmosfera in seguito a fulmini o in processi di combustione, come quelli dei motori a scoppio o a reazione.

Al contrario dell'ossigeno, la reazione di dissociazione in atomi della molecola non avviene facilmente ad opera della radiazione ultravioletta.

$$N_2 + h\nu \rightarrow 2N$$

Ciò si verifica tuttavia a quote superiori a 100 km.

Altre reazioni di produzione di azoto monoatomico sono:

$$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$$

$$NO^+ + e^- \rightarrow N + O$$

$$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$$

Come descritto precedentemente, NO è implicato nella rimozione di ozono stratosferico: esso viene rigenerato nella reazione di NO_2 con O monoatomico, sottraendo un precursore per la formazione di ozono.

Azoto atmosferico

NO^+ è uno fra la specie ioniche predominanti nella media ionosfera (regione E). Un plausibile meccanismo di formazione di questo ione è il seguente:

$$N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e^-$$

$$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$$

Nella zona immediatamente inferiore della ionosfera, ad una quota fra 50 e 85 km (regione D), NO^+ e prodotto fotochimicamente

$$NO + h\nu \rightarrow NO^+ + e^-$$

In questa zona avviene anche la ionizzazione della molecola di azoto da parte di raggi cosmici.

Gli ossidi di azoto, in particolare NO_2, sono importanti specie implicate dell'inquinamento dell'aria e nella formazione di smog fotochimico.

Il biossido di Carbonio

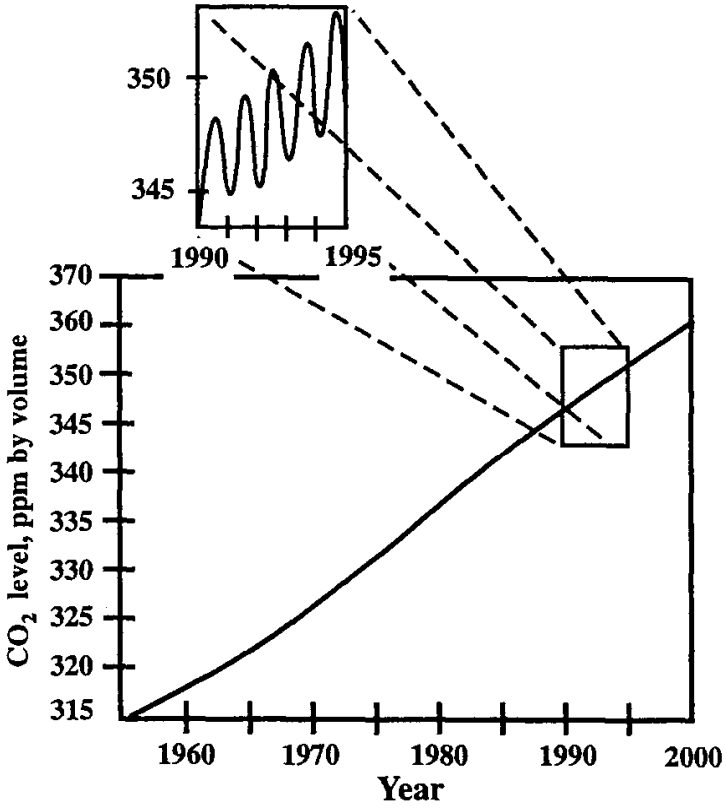


Figure 9.12. Increases in atmospheric CO_2 levels in recent years. The inset illustrates seasonal variations in the northern hemisphere.

Il biossido di carbonio

La frazione molare di CO_2 nell'atmosfera è solo 350 ppm; tuttavia esso gioca un ruolo estremamente importante. Infatti, come accennato prima, CO_2 (assieme al vapore acqueo) è primariamente responsabile per l'assorbimento di radiazioni IR emessa dalla terra, che altrimenti andrebbe perduta nello spazio.

Misure attendibili dell'effettiva concentrazione di CO_2 possono essere eseguite solo in aree lontane da attività industriali, come l'Antartide o la cima del monte Mauna Loa nelle Hawaii. Tali misure (vedi la figura) mostrano un aumento costante della frazione molare di circa 1 ppm per anno.

Il principale e più ovvio fattore di tale fenomeno è l'uso sempre più ampio e sconsiderato di combustibili fossili, petrolio e carbone. A questo si devono aggiungere (*a*) la biodegradazione ossidativa di sempre maggiori quantità di biomassa e (*b*) la continua e complessiva riduzione del consumo di CO_2 in processi di fotosintesi.

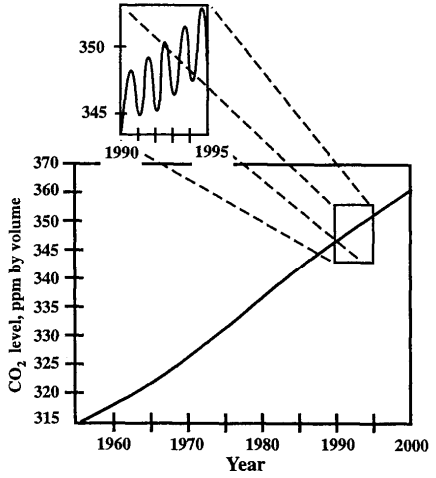


Figure 9.12. Increases in atmospheric CO_2 levels in recent years. The inset illustrates seasonal variations in the northern hemisphere.

Il ruolo antagonistico di questi due processi è mostrato dall'andamento pulsante (*photosynthetic pulse*) della variazione di CO_2, riportato nello zoom della figura. I massimi si verificano in corrispondenza del mese di aprile, dopo l'inverno, quando il processo di fotosintesi è meno efficace mentre è particolarmente significativa l'azione batterica sul humus, ed i minimi in corrispondenza della fine dell'estate.

La distruzione indiscriminata di boschi e foreste per scopi agricoli contribuisce sostanzialmente al complessivo aumento della quantità di CO_2 atmosferico.

Il biossido di carbonio

Si è calcolato che, se la frazione molare di CO_2 arrivasse al doppio del valore attuale, la temperatura media sulla superficie terrestre subirebbe un aumento anche superiore ai 4 °C. Una tale variazione avrebbe effetti catastrofici sull'ambiente, forse più di altri disastri immaginabile come l'impatto con un asteroide o una guerra nucleare.

Dal punto di vista chimico e fotochimico nell'atmosfera, CO_2 è da considerare fra le sostanze relativamente insignificanti a causa della sua bassa concentrazione e della scarsa reattività.

L'unica reazione fotochimica di qualche interesse è la sua dissociazione ad alta quota nella stratosfera per effetto della radiazione solare

$$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O,$$

essendo dovuta soprattutto a questa reazione la presenza di CO ad alta quota .

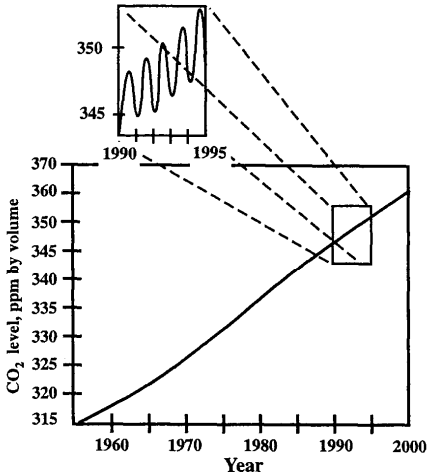


Figure 9.12. Increases in atmospheric CO_2 levels in recent years. The inset illustrates seasonal variations in the northern hemisphere.

Acqua atmosferica

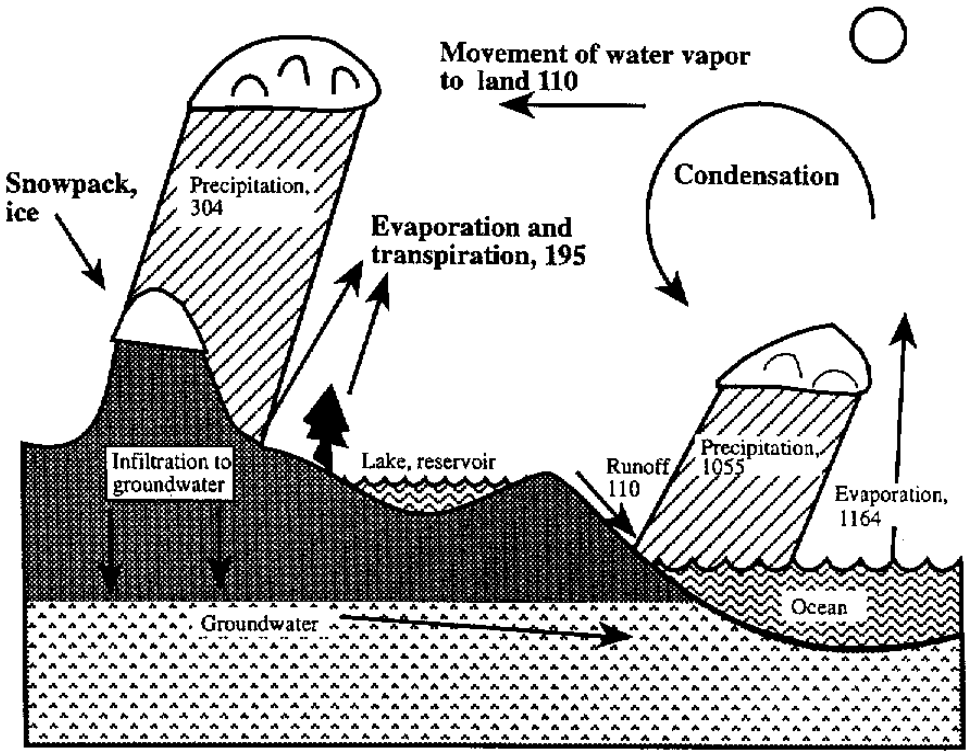


Figure 3.1. The hydrologic cycle, quantities of water in trillions of liters per day.

Acqua atmosferica

La quantità di acqua nell'atmosfera varia significativamente: valori nell'intervallo 1÷3 % sono comuni, ma si può arrivare da un minimo di 0.1 % fino a più di 5 %. La percentuale d'acqua diminuisce rapidamente con l'altezza.

L'acqua assorbe radiazioni IR ancora più efficacemente di CO_2 influenzando notevolmente il bilancio termico terrestre. Nuvole formate da acqua liquida hanno la capacità di riflettere la luce solare determinando quindi abbassamento di temperatura al suolo. D'altra parte sia le nuvole che il vapore acqueo agiscono come scudo termico di notte, trattenendo gran parte della radiazione IR emessa dalla terra.

Il vapore acqueo e le transizioni fra le fasi — gassosa, liquida e solida — sono fortemente coinvolte nel trasferimento di energia nell'atmosfera. Gli effetti dannosi di alcuni agenti inquinanti (ad es. la corrosione di superfici metalliche esposte all'aria) sono dovuti alla presenza dell'acqua, in cui essi si sciolgono. Il vapore acqueo è responsabile della riduzione di visibilità dovuta alla formazione di nebbia.

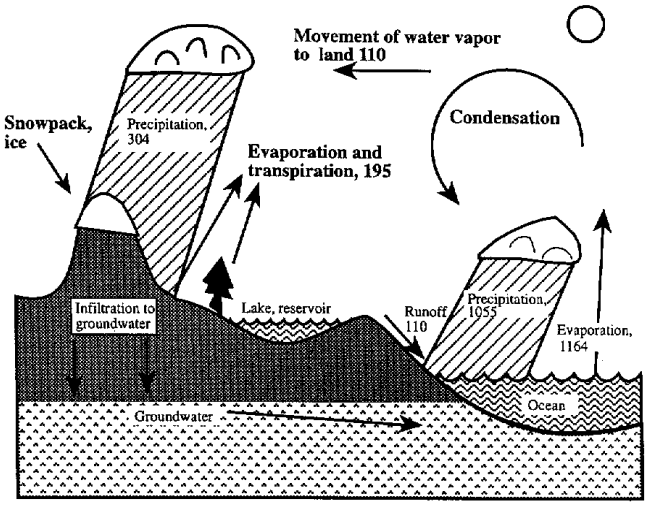


Figure 3.1. The hydrologic cycle, quantities of water in trillions of liters per day.

La bassa temperatura della tropopausa funziona da efficace barriera per il trasferimento di acqua nell'atmosfera. La poca H_2O presente nella stratosfera è dovuta principalmente a reazioni (costituite da molti stadi intermedi) come

$$CH_4 + 2O_2 + h\nu \rightarrow CO_2 + 2H_2O,$$

E funziona da sorgente per il radicale HO· nella stratosfera:

$$H_2O + h\nu \rightarrow HO\cdot + H$$

Particelle nell'atmosfera

Aerosol Particella atmosferica di dimensioni colloidali (fra 1 nm e 100 μm). Si distingue *aerosol per condensazione* (formato per condensazione di vapore o reazioni di gas) e *aerosol per dispersione* (formato per macinazione di solidi, vaporizzazione di liquidi o dispersioni di polveri)

Nebbia Sistema costituito da goccioline liquide, in genere acqua, ciascuna delle dimensioni di pochi micrometri, disperse nell'aria.

Foschia Tipo di nebbia leggera, costituita da particelle di dimensioni inferiori. Il temine viene usato per indicare anche sospensioni di varia natura che riducono la visibilità.

Fumo Sospensione di particelle solide nell'aria di dimensioni comprese fra 0.5 mm e 1 nm. Il termine viene comunemente associato a sistemi costituiti da prodotti solidi provenienti da combustioni incomplete di carburanti e altro.

Arctic Haze

Inquinamento da particolati

P. fini	Nero fumo, ioduro d'argento, microcristalli di sale marino
P. grossolani	Polvere di cemento, di terra, di fonderia, di carbone.
P. liquidi	(detto anche *mist*) gocce di pioggia, acido solforico.
P. organici	virus, batteri, spore batteriche, spore di funghi, polline.

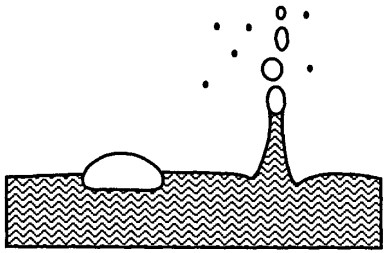


Figure 10.1. Bursting bubbles in seawater form small liquid aerosol particles. Evaporation of water from aerosol particles results in the formation of small solid particles of sea-salt nuclei.

Comportamento fisico delle particelle

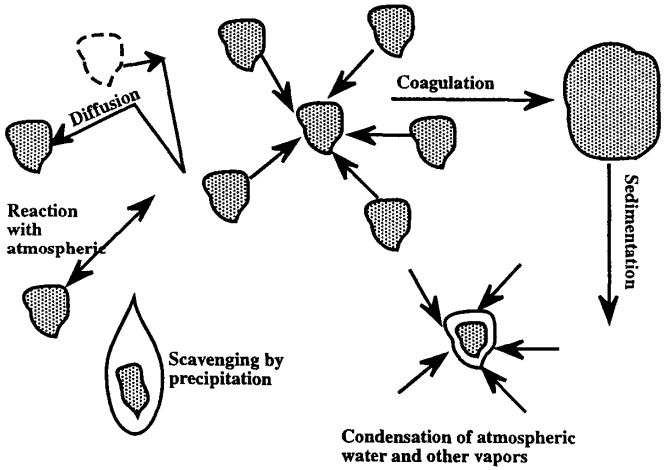


Figure 10.2. Processes that particles undergo in the atmosphere.

Diffusione
Coagulazione
Sedimentazione o deposizione secca
Condensazione o deposizione umida (scavenging)
Reazione con agenti atmosferici

Particelle nell'atmosfera

Dimensione Di solito si riporta il diametro medio, anche se qualche volta ci si riferisce al raggio. Diametro e densità delle particelle determinano la velocità con cui le particelle si depositano.

Sedimentazione Per particelle sferiche di diametro > 1 μm, la velocità di sedimentazione segue la legge di Stokes

$$v = \frac{gd^2(\rho_1 - \rho_2)}{18\eta}$$

Diametro di Stokes (detto anche diametro aerodinamico): si calcola con l'equazione sopra riportata, misurando la velocità v (in m s^{-1}). Quando non si conosce la densità delle particelle, gli si assegna il valore convenzionale di 1000 kg m^{-3}: in tal caso il valore calcolato prende il nome di *diametro ridotto di sedimentazione*

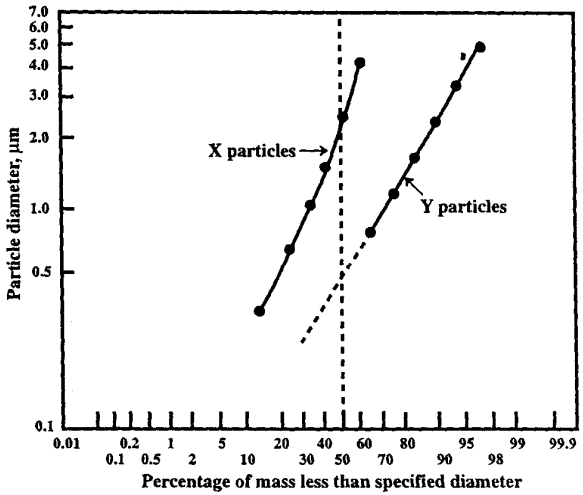


Figure 10.3. Particle size distribution for particles of X (MMD = 2.0 μm) and Y (MMD = 0.5 μm).

Mass median diameter (MMD)

Spesso le particelle hanno diametro e densità sconosciute; inoltre le dimensioni in uno stesso campione possono variare molto. Si fa uso in questi casi di una grandezza (MMD) riferita ad un sistema ideale di comportamento equivalente costituito da sfere di dimensioni uniformi e di densità pari a quella dell'acqua. La determinazione viene eseguita in apparecchiature opportunamente calibrate (vedi figura).

Particelle nell'atmosfera

Moti Browniani Sono responsabili delle deviazioni dalla legge di Stokes per sistemi costituiti da particelle di dimensioni inferiori a 1 μm. Deviazioni sono anche osservate nel caso di particelle di diametro superiore a 10 μm, a causa delle turbolenze associate alla loro sedimentazione.

Alcuni esempi di processi fisici di formazione di particelle

- Polveri da macinazione di materiali
- Spray da torri di refrigerazione
- Polveri dall'azione del vento su terreni secchi.
- Spray da onde o cascate
- Polvere da eruzioni vulcaniche
- Erosione di rocce
- Attività mineraria

Quanto inferiori sono le dimensioni delle particelle, tanto maggiore è il pericolo per la nostra salute in seguito alla loro inalazione.

La materia particolata può eseguire percorsi estremamente lunghi per effetto dei venti, arrivando anche a contaminare la stratosfera. Una eruzione vulcanica in Messico nel 1982 provocò un emissione di particelle che in gran parte arrivarono fino alla Groenlandia. Un'altra eruzione nelle Filippine nel 1991 causò percettibili perturbazioni negli scambi di radiazione solare ed infrarossa nell'atmosfera.

Chimica dei particolati

Il principale processo chimico di formazione di particelle è la combustione (centrali termiche a combustione, inceneritori, fornaci, impianti di riscaldamento domestici, motori a scoppio, incendi di foreste, ecc.). I principali prodotti

- **particolati inorganici, dovuti soprattutto ad inquinamento industriale:**

  fumi di ossidi metallici, come Fe_3O_4 dall'arrostimento della pirite o CaO dalla calcinazione di $CaCO_3$

  goccioline di soluzioni acquose di H_2SO_4 derivato dall'ossidazione di SO_2

  goccioline di soluzioni acquose di solfati inorganici dalla reazione di H_2SO_4 con inquinanti basici, come $NH_3(g)$ o $CaO(s)$

- **particolati organici, contenuti soprattutto nei gas di scarico degli autoveicoli:**

  n-alcani

  acidi *n*-alcanoici

  benzaldeide

  acidi benzoici

  azanaftaleni

  idrocarburi aromatici policiclici (PAH)

  PAH ossigenati

Chimica dei particolati

Il principale processo chimico di formazione di particelle è la combustione (centrali termiche a combustione, inceneritori, fornaci, impianti di riscaldamento domestici, motori a scoppio, incendi di foreste, ecc.). I principali prodotti

- **particolati inorganici, dovuti soprattutto ad inquinamento industriale:**

  fumi di ossidi metallici, come Fe_3O_4 dall'arrostimento della pirite o CaO dalla calcinazione di $CaCO_3$

  goccioline di soluzioni acquose di H_2SO_4 derivato dall'ossidazione di SO_2

  goccioline di soluzioni acquose di solfati inorganici dalla reazione di H_2SO_4 con inquinanti basici, come $NH_3(g)$ o $CaO(s)$

- **particolati organici, contenuti soprattutto nei gas di scarico degli autoveicoli:**

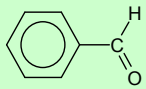
  n-alcani: CH_4, $H_3C\text{-}CH_3$, $H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_3$, $H_3C\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_3$

  acidi *n*-alcanoici: CH_3COOH, $H_3C\text{-}CH_2\text{-}COOH$, $H_3C\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH$

  benzaldeide

  acidi benzoici

  azanaftaleni

  idrocarburi aromatici policiclici (PAH)

  PAH ossigenati