

L'ATMOSFERA TERRESTRE E L'INQUINAMENTO IN AMBIENTE URBANO



Inquinamento atmosferico

“Ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria; da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo; da compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell'ambiente; alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi ed i beni pubblici e privati “

DPR 203/1988, dal DL. 351/1999 e dal DM 60/2002

Air pollution: “the presence of contaminants or pollutant substances in the air that interfere with human health or welfare, or produce other harmful environmental effects”

US EPA, 2007

Inquinamento atmosferico

INQUINANTE ATMOSFERICO

= Sostanza che concorre ad alterare il normale stato chimico-fisico dell'aria



Inquinanti atmosferici

Classificazione in base all'origine degli inquinanti:

INQUINANTI NATURALI

= emessi da sorgenti naturali (e.g. vulcani, incendi, decomposizione di materia organica, spray marino, ecc.).



Amazzonia, 2019



Mt. Etna



Inquinanti atmosferici

Classificazione in base all'origine degli inquinanti:

INQUINANTI ANTROPOGENICI

= emessi da attività antropiche.



Inquinanti atmosferici

INQUINANTI PRIMARI

= emessi direttamente in atmosfera.

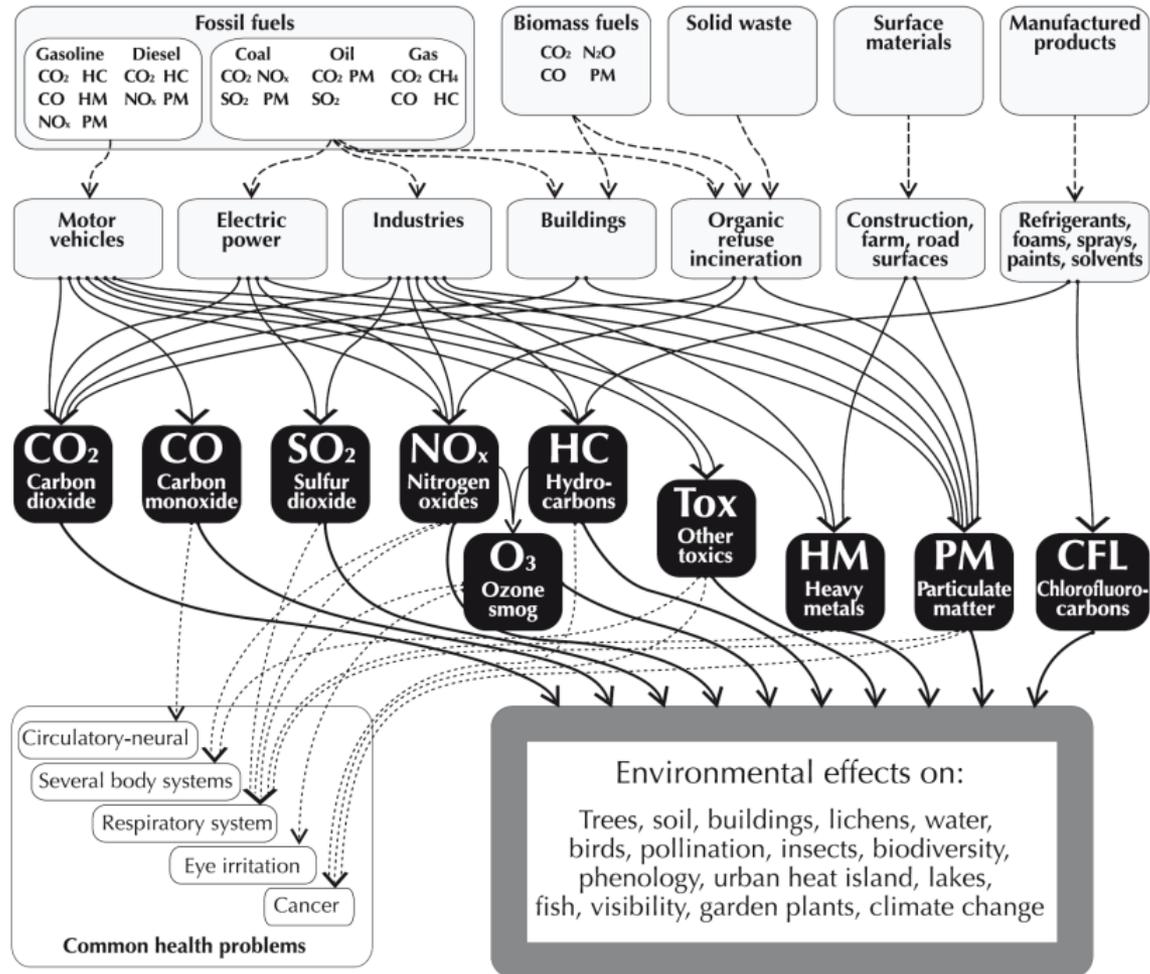


INQUINANTI SECONDARI

= formati in atmosfera da inquinanti precursori tramite reazioni chimico-fisiche.



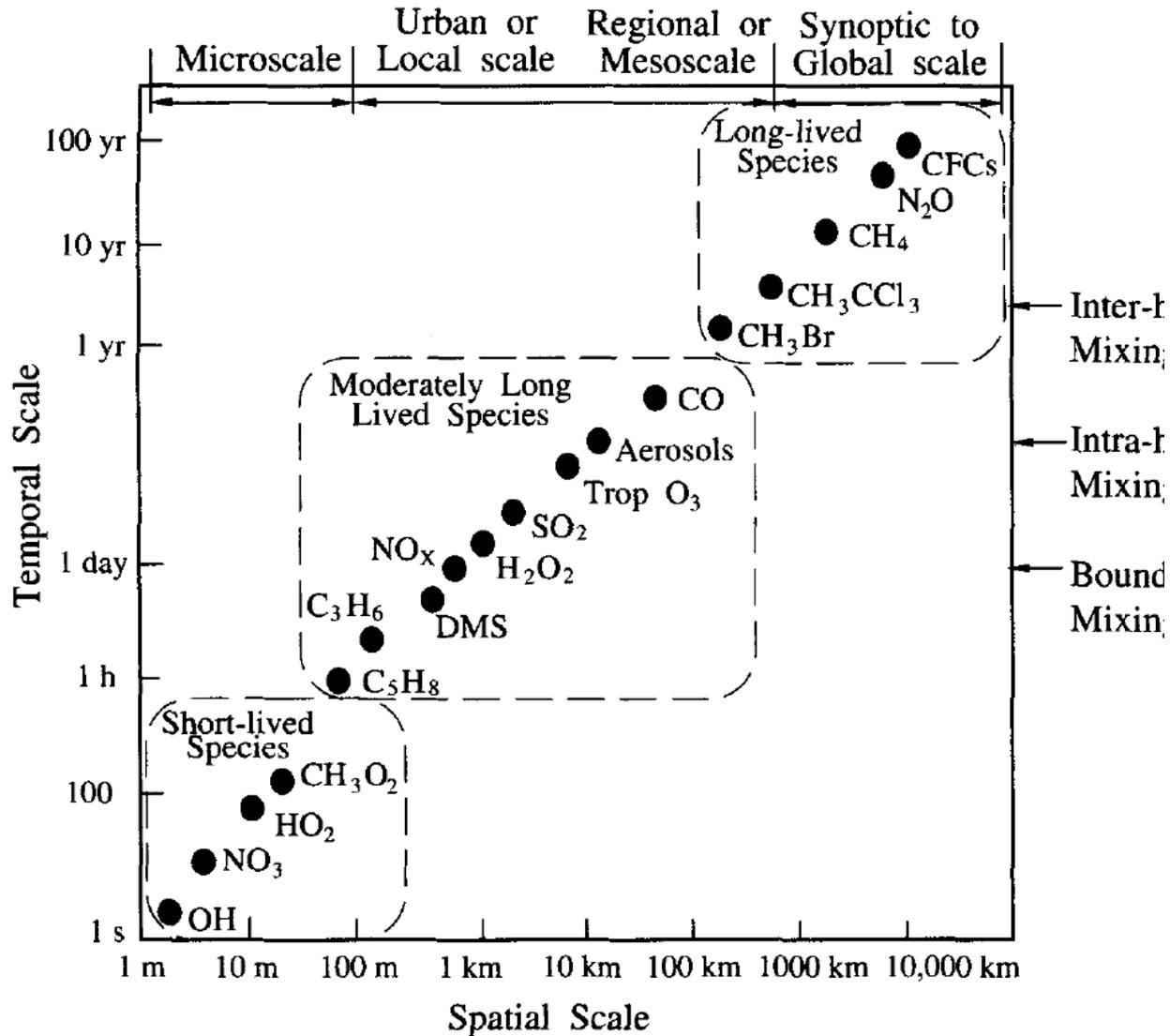
Inquinanti atmosferici



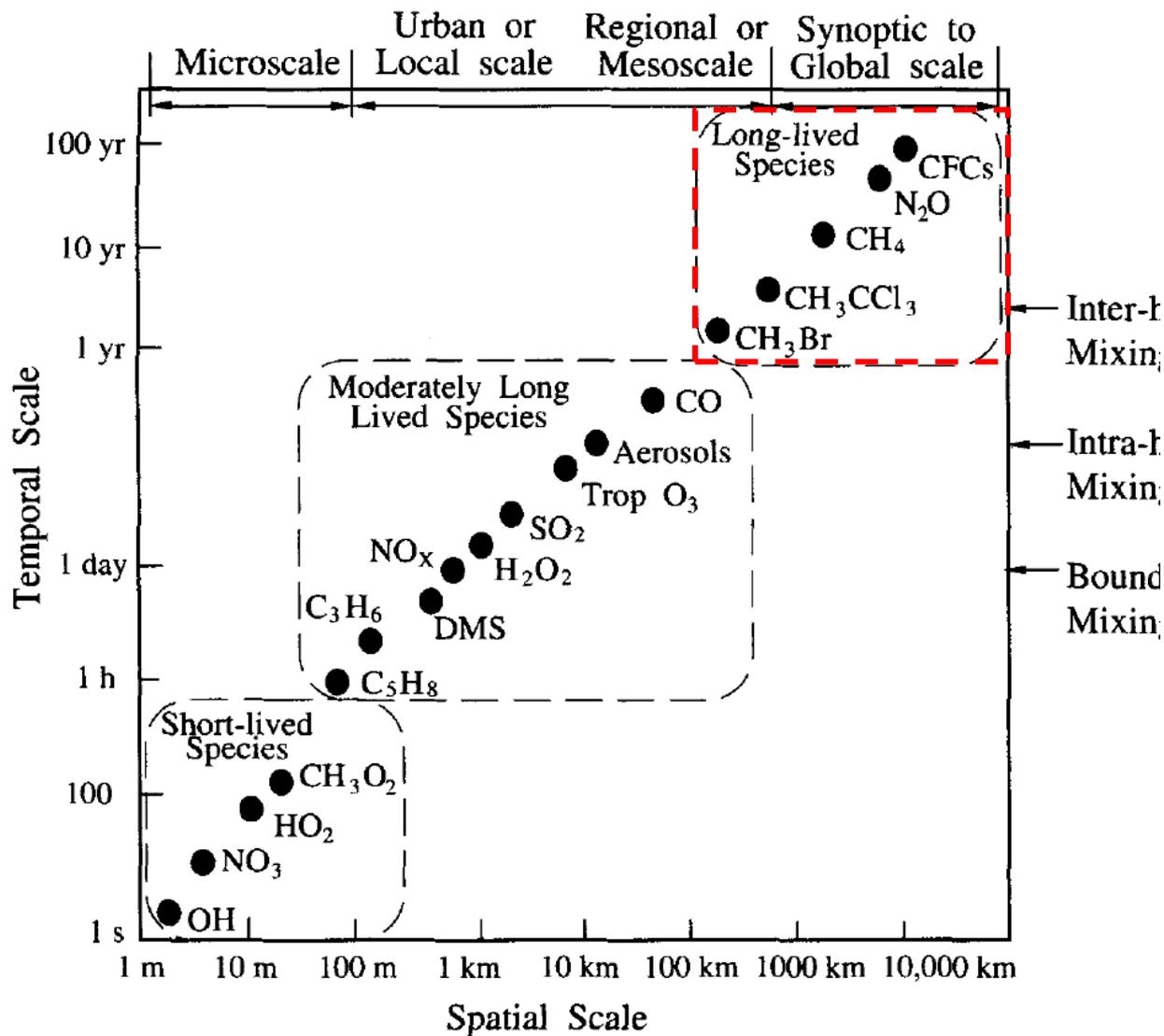
Inquinanti atmosferici



Inquinanti atmosferici



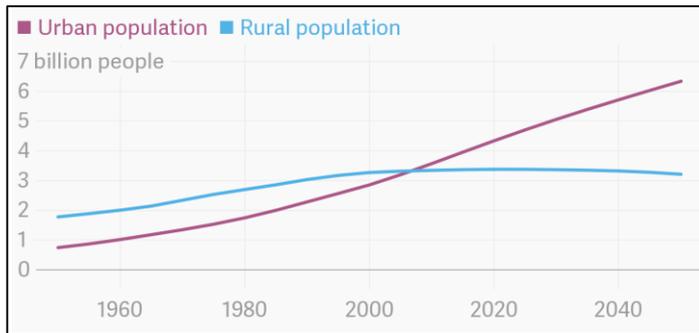
Inquinanti atmosferici



INQUINAMENTO ATMOSFERICO IN AMBIENTE URBANO



Urbanizzazione e qualità dell'aria



Grazie alla rapida urbanizzazione, oggi più della metà della popolazione mondiale vive in città, con un ulteriore incremento previsto entro il 2050.

-> MEGALOPOLI



Elevata densità di abitanti e di attività produttive.



Impatto ecologico



Urbanizzazione e qualità dell'aria



L'inquinamento atmosferico urbano si caratterizza per una forte connotazione sociale, a cui si sommano processi legati alla meteorologia e alla fotochimica.



Urbanizzazione e qualità dell'aria



Alla scala globale...



Buco dell'ozono Riscaldamento globale

A scala regionale e locale...

Piogge acide →



← Smog fotochimico



1908

1968

Rischi per la salute →



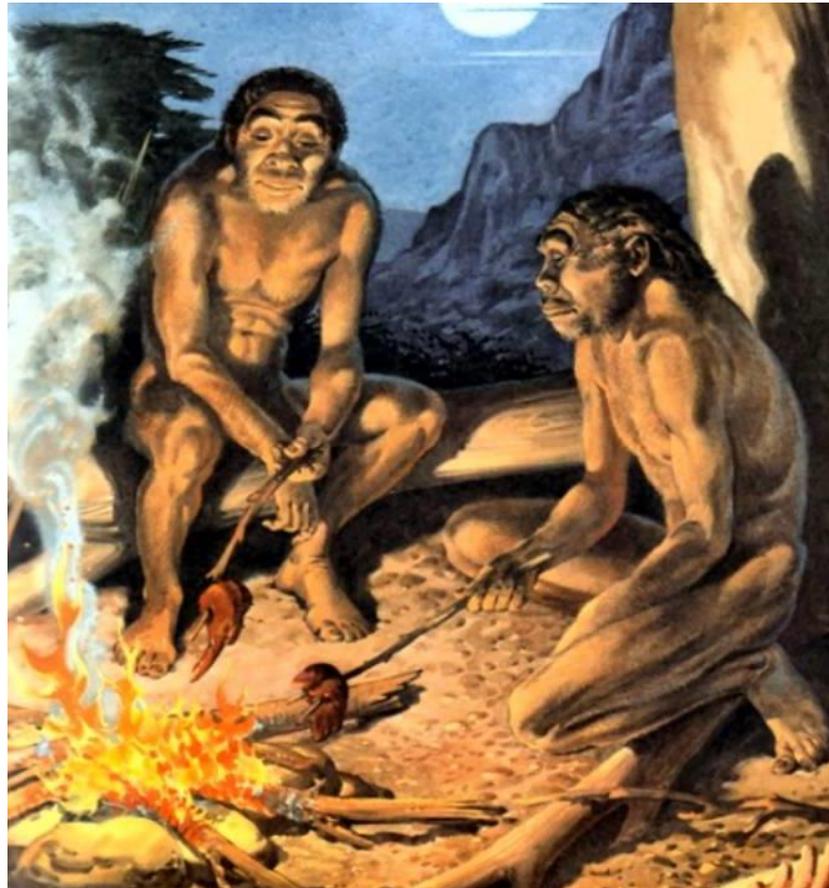
Urbanizzazione e qualità dell'aria

La qualità dell'aria a scala locale e urbana è strettamente legata a fattori sia antropici che naturali, tra i quali:

- attività antropiche
- topografia
- clima
- sviluppo economico e culturale



Qualità dell'aria urbana nella storia...



Qualità dell'aria urbana nella storia...

Le leggi riportate nel Mishnah (Israele, I-II sec d.C.) stabilivano che le concerie dovessero essere collocate ad almeno 30 m di distanza dalle città e solo a oriente, a causa dei venti prevalenti provenienti da W.

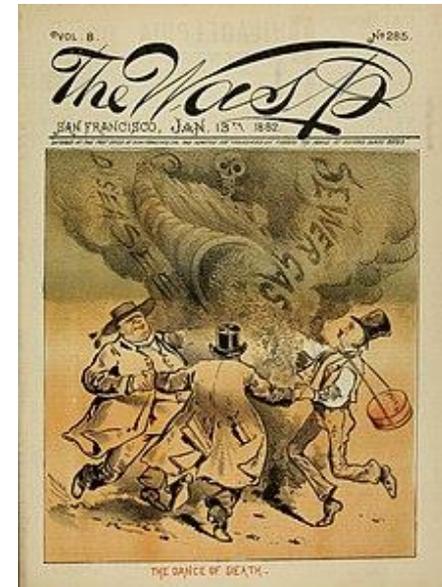


Seneca, 61 a.C. Epistulae Morales ad Lucilium (Epistola 104):

"Appena ebbi lasciato l'aria pesante di Roma e quell'odore di cucine fumanti, che, una volta al lavoro, effondono con la polvere tutto quel vapore pestifero che hanno assorbito, subito ho sentito un cambiamento del mio stato di salute..."

Qualità dell'aria urbana nella storia...

La millenaria questione delle maleodoranze...



I combustibili fossili

Una svolta epocale nella storia dell'inquinamento atmosferico di origine antropica si è avuto con il diffondersi dell'uso di combustibili fossili nei processi di combustione.

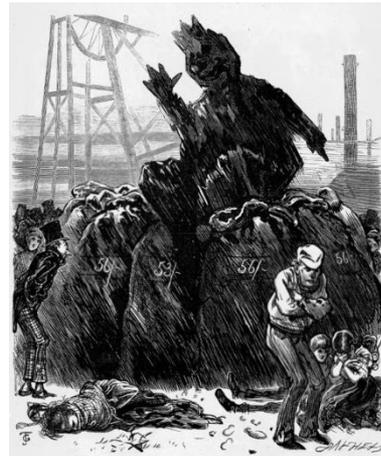
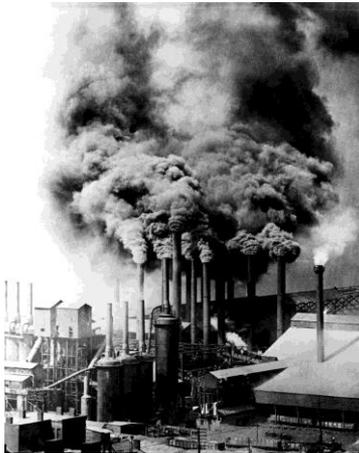
Nel tempo, gli impatti antropici sulla qualità dell'aria sono variati in funzione della tipologia di combustibili impiegati e ai processi e alle tecnologie a cui essi sono stati destinati.

L'inquinamento atmosferico urbano ha quindi subito un'evoluzione nel corso del tempo scandita da alcune importanti transizioni...



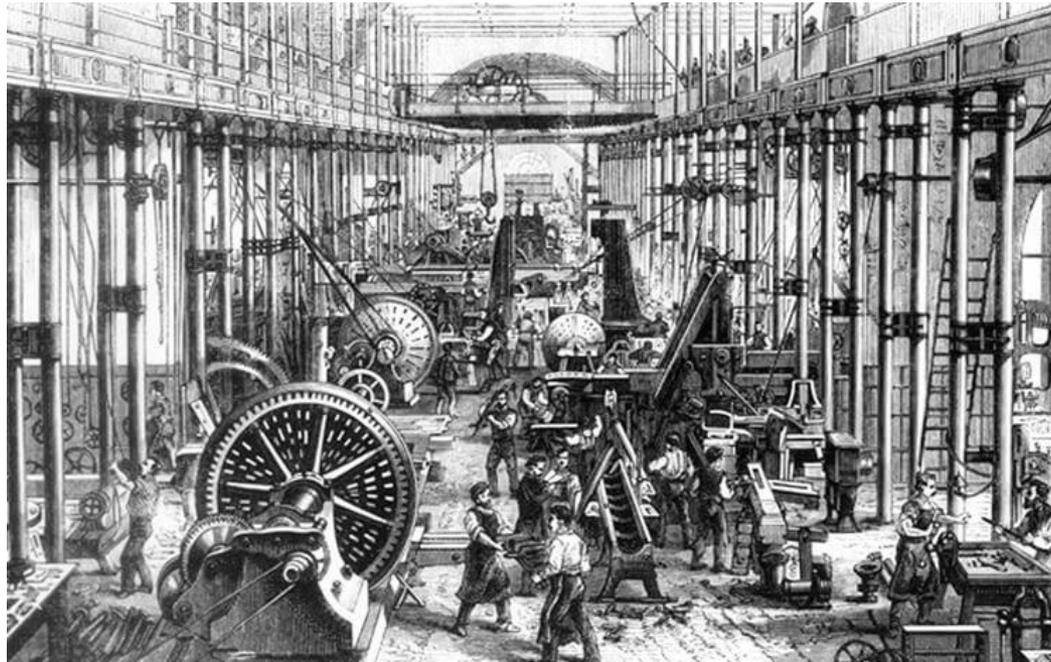
1. I combustibili solidi

Il primo cambiamento nei combustibili impiegati dall'uomo ad aver drammaticamente impattato la qualità dell'aria nelle città è stato quello dal legno al carbone.



La Rivoluzione Industriale

Con la Rivoluzione Industriale, le attività produttive si intensificarono e si concentrarono nelle città, richiamando una popolazione sempre maggiore. A fronte della crescente richiesta di energia da parte delle città industriali, l'uso del carbone aumentò rapidamente nel corso del XIX secolo.



Il fumo di Londra



Nel XIX secolo, Londra era avvolta da una densa nebbia di fumo nero, il cosiddetto "fumo di Londra".



*"Hell is a city much like
London, a populous
and smoky city"*

Percy Bysshe Shelley

Il fumo di Londra

Nel 1905 Harold Antoine Des Vœux, membro della Coal Smoke Abatement Society, in occasione di una conferenza dell'American Medical Association a Londra coniò il termine:

SMOG

= SMOKE + FOG

Detto anche smog di tipo tradizionale o smog di Londra, è una miscela di nebbia, fumo e gas sulfurei, prodotta per effetto della combustione del carbone, con effetti nocivi sulla salute umana e sugli ecosistemi.

1909: oltre 1000 persone morirono a Glasgow ed Edimburgo per effetto dell'esposizione a questa miscela di nebbia, fumo e gas sulfurei.

Il Grande Smog di Londra, 1952

Il più grande disastro ambientale legato allo smog di tipo tradizionale si verificò a Londra nel dicembre 1952 e fu talmente grave da segnare di fatto l'inizio della coscienza ambientale moderna.

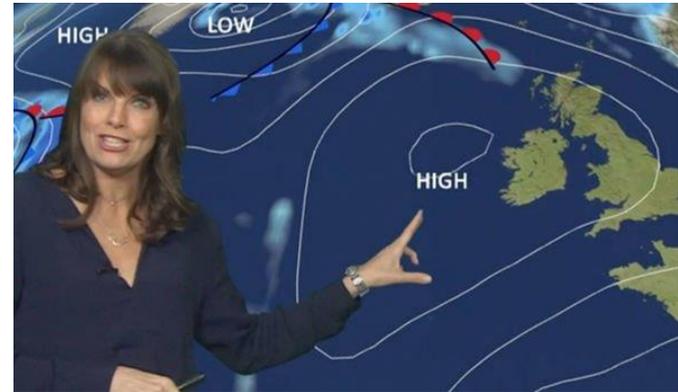


Il Grande Smog di Londra, 1952

L'evento fu innescato dall'effetto combinato di una serie di condizioni:



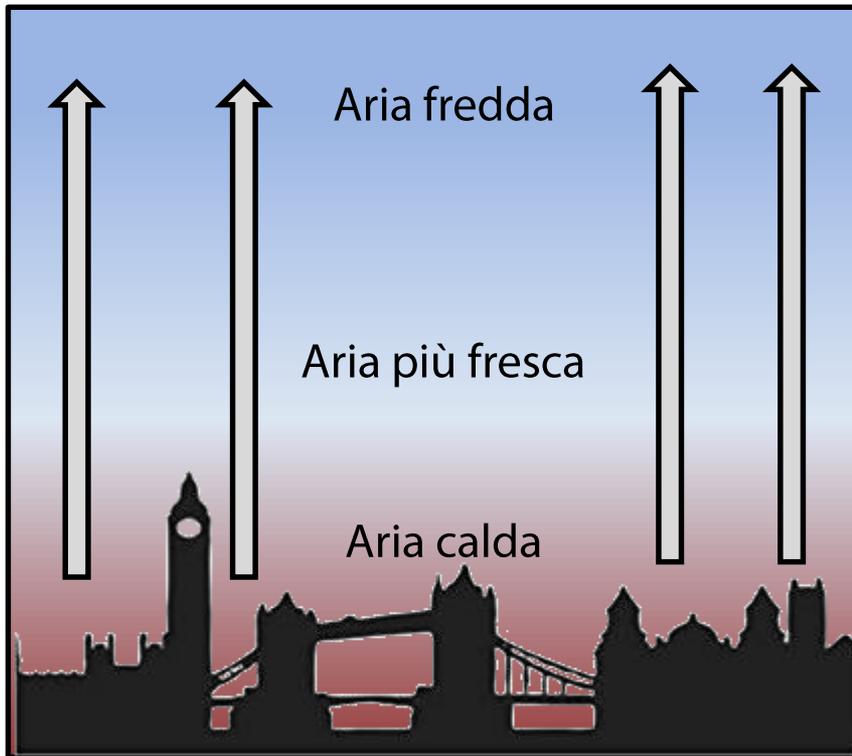
- Temperature rigide



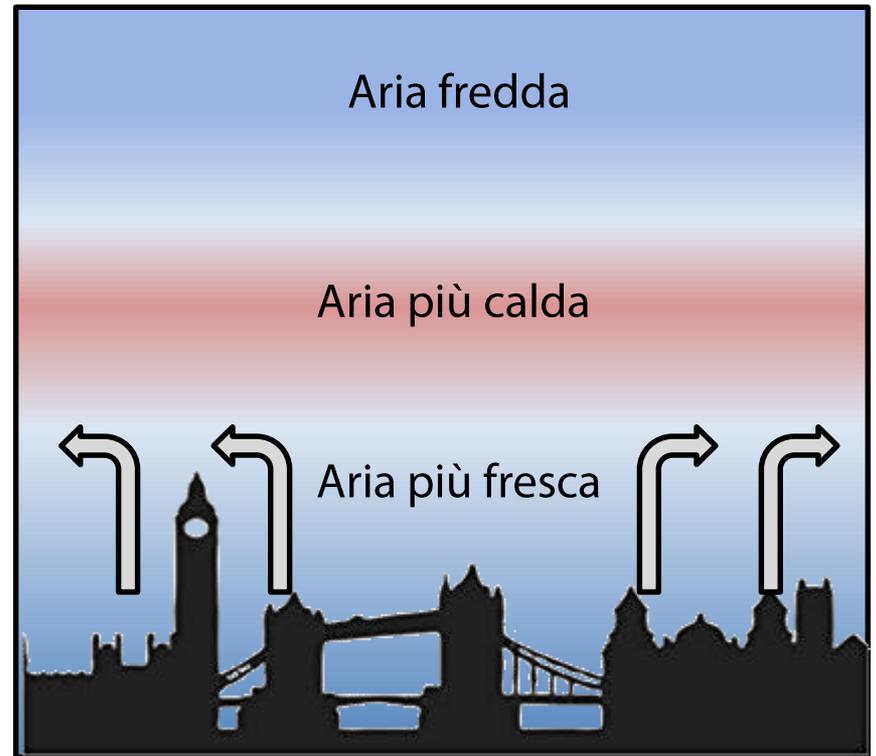
- Inversione termica

Il Grande Smog di Londra, 1952

Condizioni Normali



Inversione termica



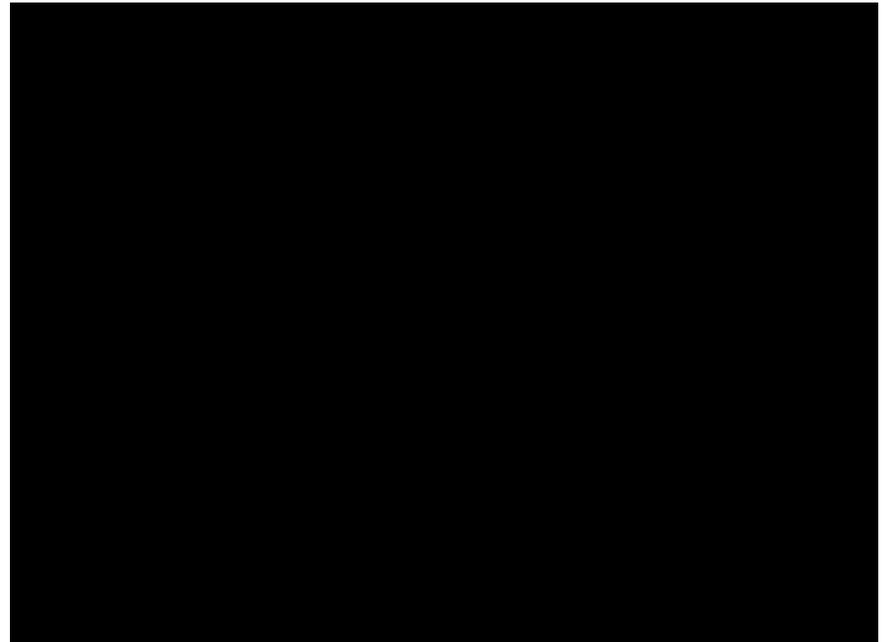
Il Grande Smog di Londra, 1952

Il 6 dicembre la visibilità era quasi nulla.



Le vittime dirette ed indirette del Grande Smog di Londra sono state circa 12000.

Il Grande Smog di Londra, 1952



Il Clean Air Act

Nel **1956** venne promulgato dal governo inglese il **Clean Air Act** (Decreto Aria Pulita), volto ad evitare il ripetersi di una catastrofe ambientale come quella del 1952.

È ancora oggi considerato una pietra miliare nella storia del **movimento ecologista** del Novecento.

Si trattava di uno dei primi provvedimenti legislativi riguardanti il problema dell'inquinamento dell'aria, contenente una serie di misure atte a ridurre le emissioni inquinanti derivanti dagli impianti di riscaldamento e di produzione di elettricità, favorendo il consumo di altre fonti di calore più pulite e riducendo la quantità di anidride solforosa nell'aria.

Per migliorare la qualità dell'aria e ridurre gli inquinanti atmosferici, la maggior parte delle case di Londra passò al gas naturale e ad altri combustibili a basse emissioni.

4 & 5 ELIZ. 2

Clean Air Act, 1956

CH. 52



CHAPTER 52

An Act to make provision for abating the pollution of the air.
[5th July, 1956]

2. I combustibili liquidi

La seconda importante transizione nell'impiego dei combustibili fossili e nel relativo impatto sulla qualità dell'aria è il passaggio dai combustibili solidi (carbone) ai combustibili liquidi.



Questa transizione è stata accompagnata anche da un passaggio da sorgenti stazionarie a **sorgenti mobili** di emissioni in atmosfera e dalla comparsa di un **nuovo tipo di inquinamento atmosferico**.

Lo smog fotochimico

Durante gli anni 40-50 del Novecento, un nuovo tipo di inquinamento atmosferico fece la sua comparsa nel bacino di Los Angeles, in California (USA).



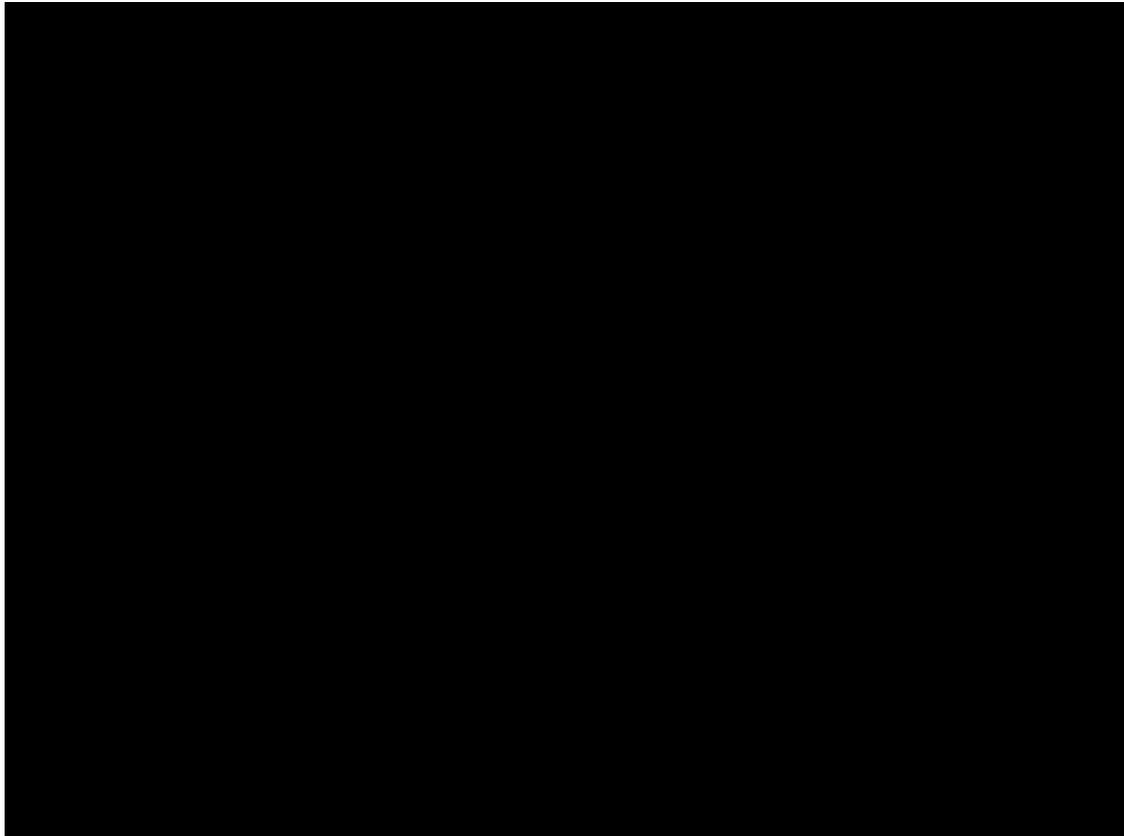
Lo smog fotochimico

Nell'estate del 1943 Los Angeles era avvolta da una foschia talmente intensa che i residenti erano convinti di trovarsi sotto attacco chimico da parte del Giappone.

Nel Settembre 1955, nonostante gli aumentati controlli sulle emissioni industriali, lo smog a Los Angeles raggiunse il suo massimo.



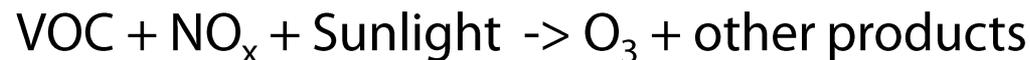
Lo smog fotochimico



Lo smog fotochimico

Si trattava di uno smog diverso da quello di Londra: l'aria conteneva inquinanti fortemente ossidanti, irritanti per gli occhi e nocivi per le piante e gli episodi di smog si verificavano in giorni caldi e soleggiati.

Nel 1952 Arie Jan Haagen-Smit, professore di biochimica presso il California Institute of Technology (Caltech), dimostrò che le emissioni di NO_x e VOC porta, tramite reazioni chimiche in presenza di luce solare, alla formazione di ozono.



Lo smog fotochimico



Los Angeles (USA)



Città del Messico (Messico)



Pechino (Cina)



Torino (Italia)

La nascita della coscienza ecologica

Nel 1962 Rachel Carson, biologa statunitense, pubblica *Primavera Silenziosa*, riconosciuto come il manifesto antesignano del movimento ambientalista.

Il libro mette in luce gli effetti nocivi di pesticidi come il DDT sugli uccelli.

Studi successivi hanno confermato l'effetto nocivo di composti organici clorurati non solo sull'avifauna, ma anche su altri animali ed ecosistemi acquatici. Inoltre, il bioaccumulo di questi composti nella catena trofica ha effetti tossici anche sull'uomo.

Questi composti sono stati raggruppati sotto il termine di inquinanti organici persistenti (POP, persistent organic pollutants) in riferimento ai loro lunghi tempi di residenza nell'ambiente.



Le piogge acide



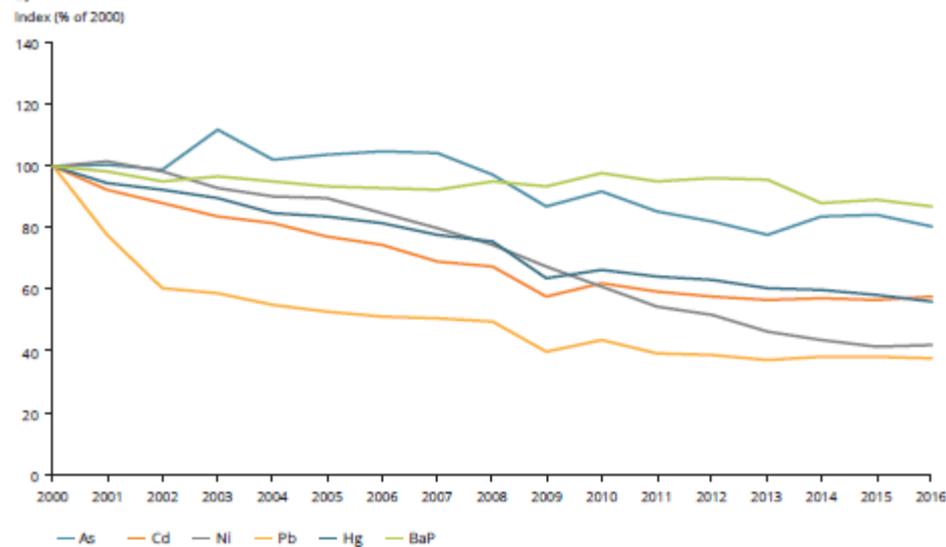
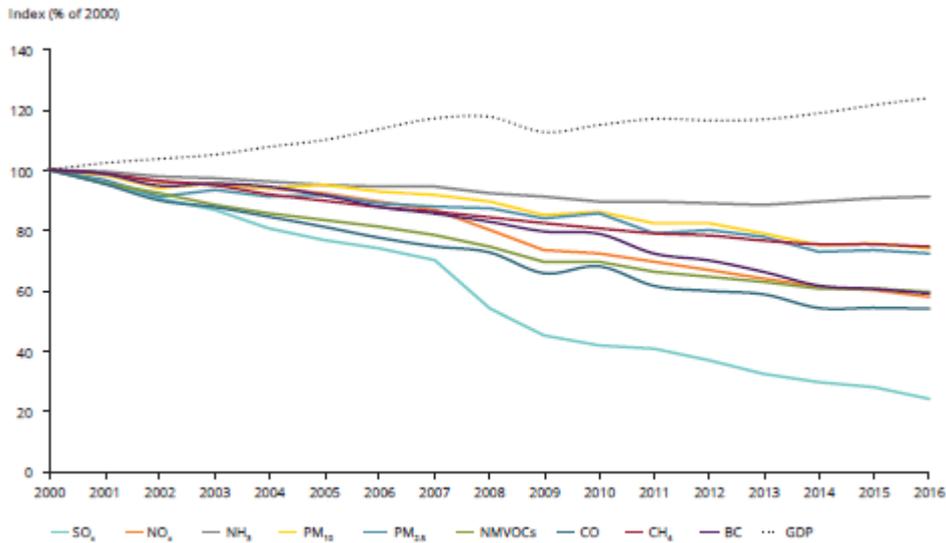
Il Mercurio



Nel 1956 è stata scoperta per la prima volta a Minamata, villaggio di pescatori in Giappone, la malattia di Minamata, sindrome neurologica causata da intossicazione acuta da mercurio.

In atmosfera, gli attuali livelli di mercurio sono fino al 500 % superiori a quelli naturali.

Qualità dell'aria in ambiente urbano



Evoluzione nelle emissioni in EU-28, 2000-2016 (% dei livelli del 2000).

Qualità dell'aria in ambiente urbano

Nel periodo di osservazione 2014-2016, una significativa porzione della popolazione urbana nella EU-28 è risultata essere esposta a concentrazioni di inquinanti atmosferici superiori ai valori limite o target (EEA, 2018).

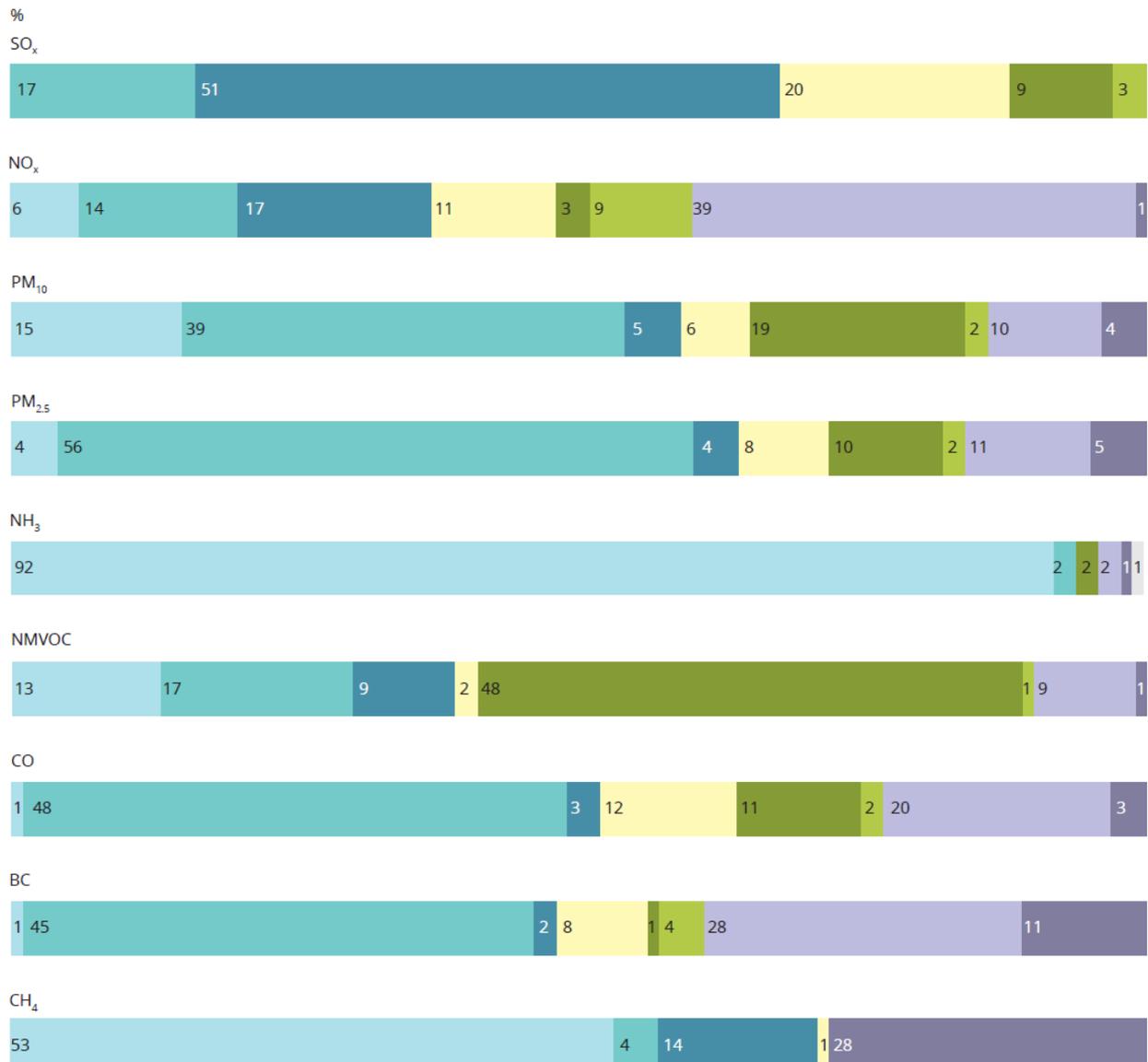
	Frazione di popolazione urbana EU-28 esposta a valori superiori agli standard	
	Standard/target EU	Valori guida WHO
PM2.5	6-8 %	74-85 %
PM10	13-19 %	42-52 %
O ₃	7-30 %	95-98 %
NO ₂	7-8 %	7-8 %

Qualità dell'aria in ambiente urbano

L'inquinamento dell'aria è la prima causa ambientale di morte in Europa.

Entità del danno economico legato all'impatto dell'inquinamento ambientale sulla salute umana in EU nel 2010	
Costi totali degli impatti sulla salute	330-940 miliardi di €
Giorni di lavoro persi	15 miliardi di €
Assistenza sanitaria	4 miliardi di €
Perdita di resa dei raccolti	3 miliardi di €
Danni al patrimonio artistico e culturale	1 miliardo di €
Morti premature	400,000
Eutrofizzazione degli ecosistemi	62 % del territorio EU

Figure 1.1 Contribution to EU-28 emissions of NO_x, PM₁₀ and PM_{2.5} from main source sectors in 2016



■ Agriculture
 ■ Commercial, institutional and households
 ■ Energy production and distribution
 ■ Energy use in industry
 ■ Industrial processes and product use
 ■ Non-road transport
 ■ Road transport
 ■ Waste
 ■ Other

CHIMICA ATMOSFERICA



L'Atmosfera terrestre

Dal greco *ἀτμός* (atmós, "vapore") + *σφαῖρα* (sphaîra, "sfera"), è l'involucro di aria che circonda la Terra, da essa trascinato nel suo moto in virtù dell'attrazione gravitazionale.



L'Atmosfera terrestre

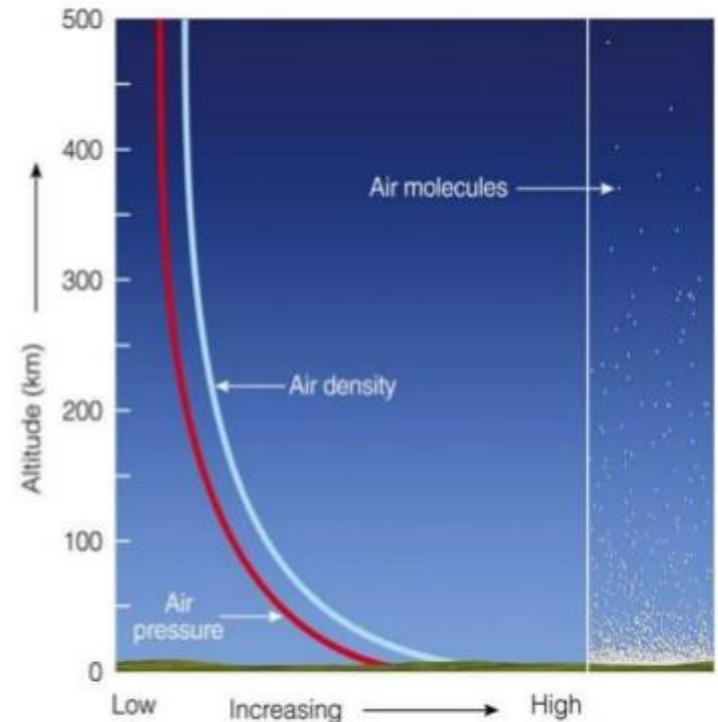
La densità dell'atmosfera terrestre diminuisce rapidamente all'aumentare della quota.

La densità varia direttamente con la pressione

Basse quote -> densità maggiore

Alte quote -> densità minore

La densità al livello del mare è 1.225 kg/m^3



Composizione chimica dell'atmosfera

- Componenti principali

- N₂ 78%

- O₂ 21%

- Componenti minori

- H₂O 1-3%

- Ar 0.93%

- CO₂ 0.04%

- Componenti in tracce

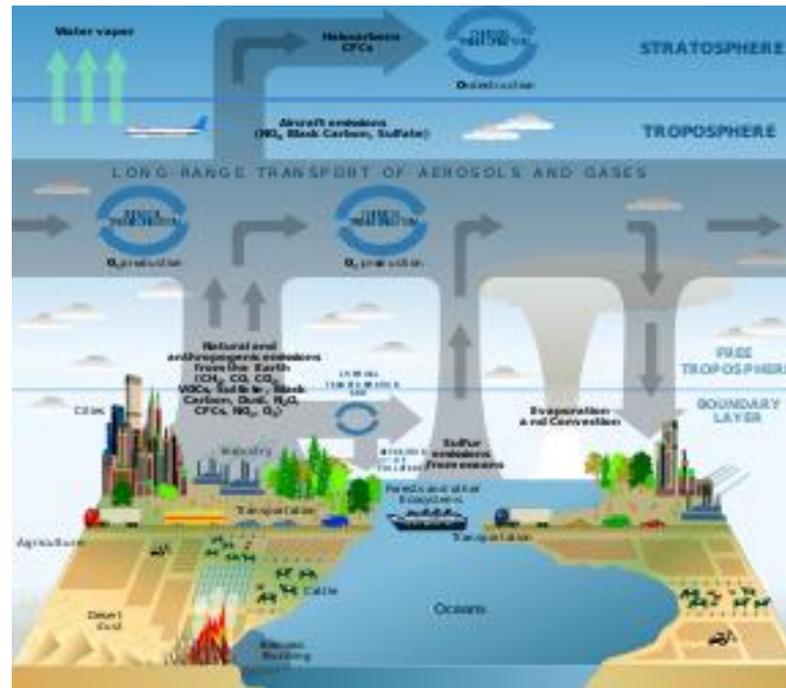
Composizione chimica dell'atmosfera

Gas	Mixing ratio(*)	Source	Sink
Earth			
N ₂ (nitrogen)	0.781	Biologic	Biologic
O ₂ (oxygen)	0.209	Biologic	Lithosphere-bio
Ar (argon)	0.0093	Degassing	
H ₂ O (water vapor)	<0.04	Evaporation	Condensation
CO ₂ (carbon dioxide)	0.0034	Combustion, biologic	Biologic
^{36,38} Ar	0.000037	Degassing	
^{20,22} Ne (neon)	0.0000182	Degassing	
CH ₄ (methane)	$1.7-3 \times 10^{-6}$	Biologic	Photooxidation
N ₂ O (nitrous oxide)	3.1×10^{-7}	Biologic	Photodissociation
CO (carbon monoxide)	$0.4-2 \times 10^{-7}$	Photochemical	Photochemical
O ₃ (ozone)	$0.1-1 \times 10^{-7}$	Photochemical	Photochemical
NO, NO ₂ (nitrogen oxides)	$0.2-5 \times 10^{-10}$	Combustion, biologic	Photooxidation
SO ₂ (sulfur dioxide)	3×10^{-10}	Combustion	Photooxidation

Composizione media dell'atmosfera (troposfera+stratosfera ad una quota di 25 km)

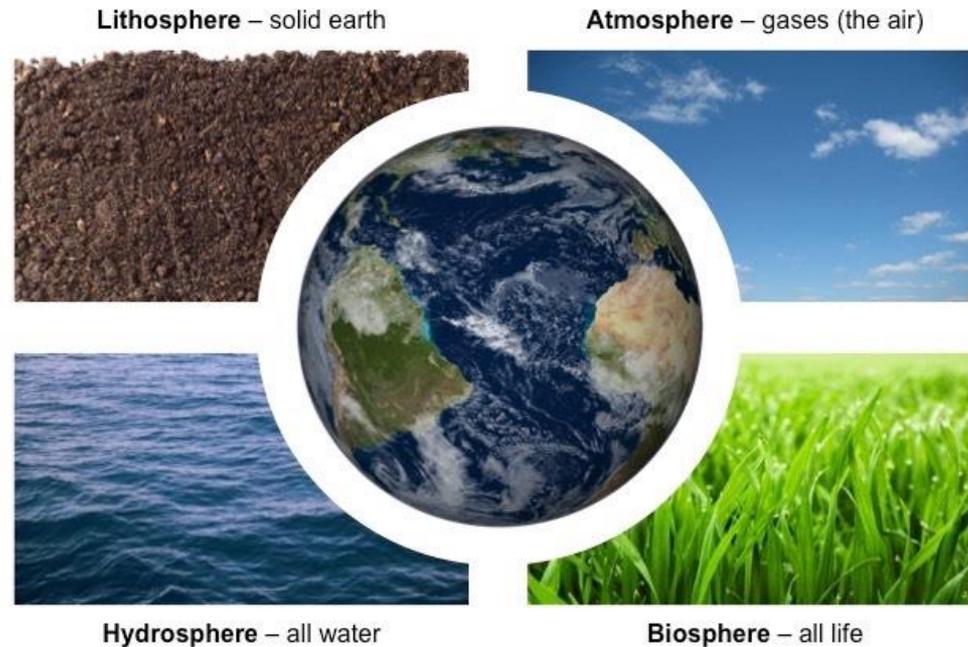
Composizione chimica dell'atmosfera

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 chimica atmosferica

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, climatologia e altre discipline.



Struttura dell'atmosfera

- **OMOSFERA**

0-80 km

composizione omogenea

- **ETEROSFERA**

80-500 km

Specie frazionate in funzione del peso molecolare

- **ESOSFERA**

>500 km

sfuma nello spazio

Struttura dell'atmosfera

L'atmosfera terrestre è caratterizzata da variazioni di temperatura e pressione con la quota.

Le variazioni della pressione atmosferica in funzione dell'altitudine sono espresse dalla relazione:

$$p_z = p_0 \times e^{(-z/H)}$$

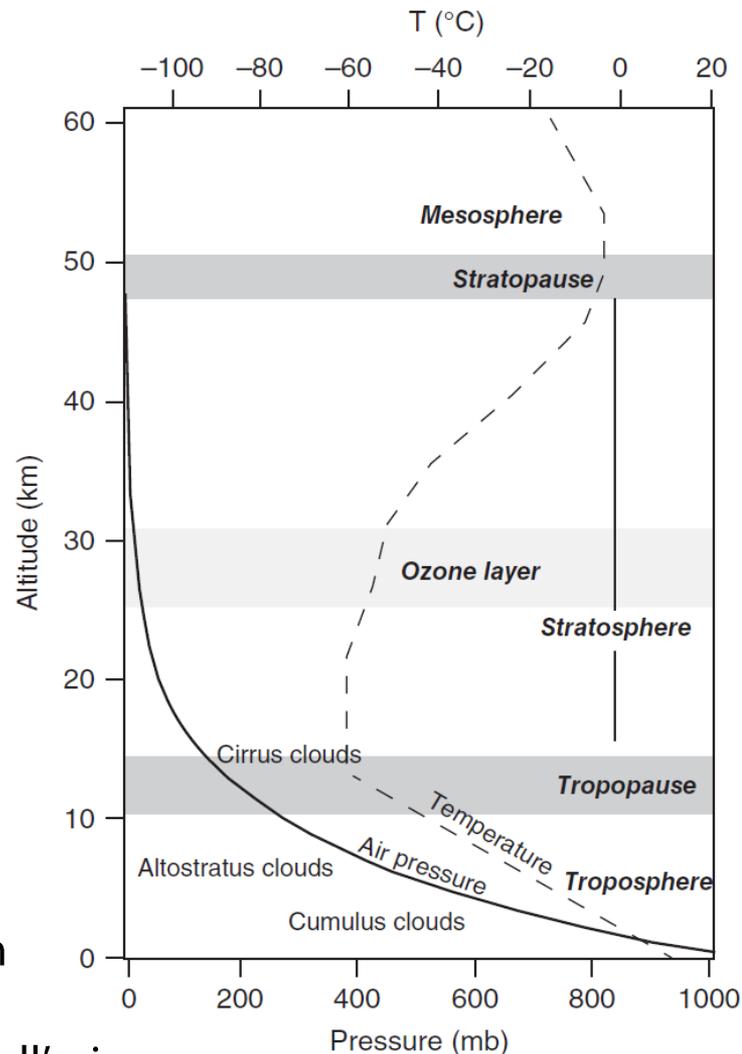
p_z P atmosferica alla quota z

p_0 P atmosferica al livello del mare

$$H \text{ (altezza di scala)} = \frac{kT}{(mg)}$$

k = costante di Boltzmann
 T = temperatura (K)

m = massa molecolare media dell'aria
 g = accelerazione di gravità

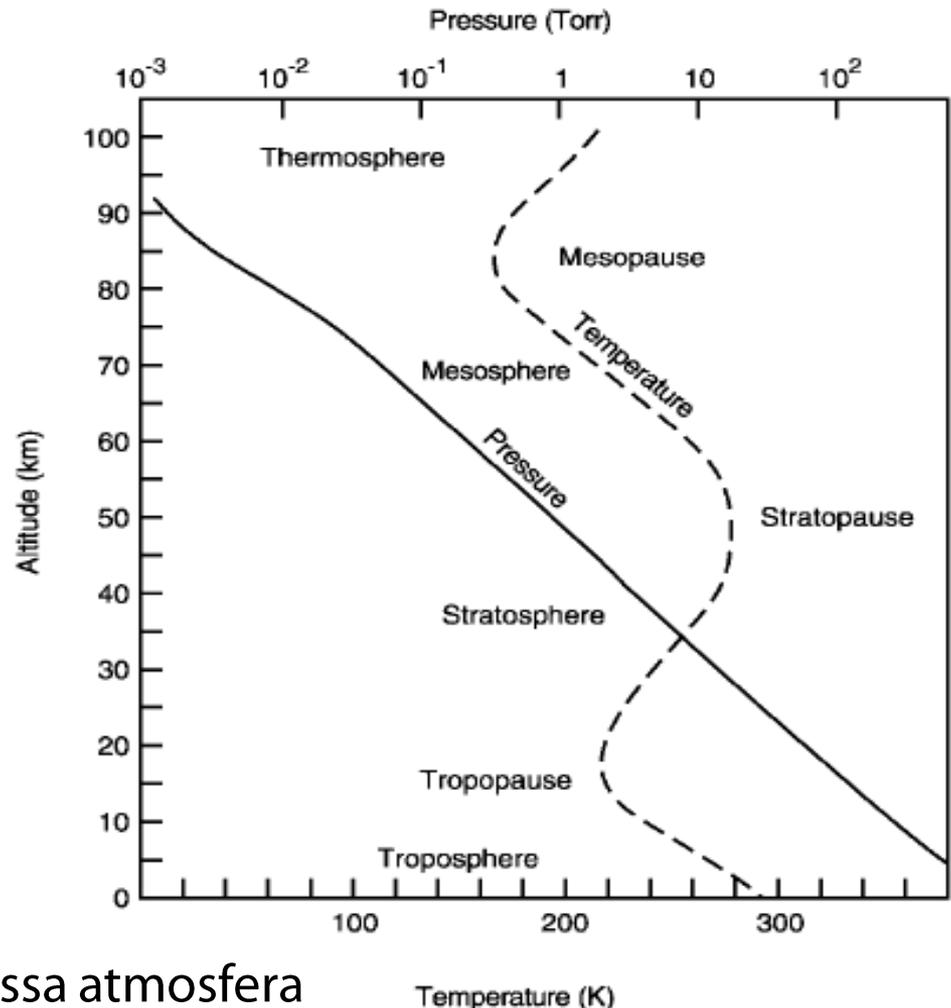


Struttura dell'atmosfera

L'atmosfera terrestre è caratterizzata da variazioni di temperatura e pressione con la quota.

In base alla sua **struttura termica** si distinguono:

- **TROPOSFERA**
- **STRATOSFERA**
- **MESOSFERA**
- **TERMOSFERA**
- **ESOSFERA**

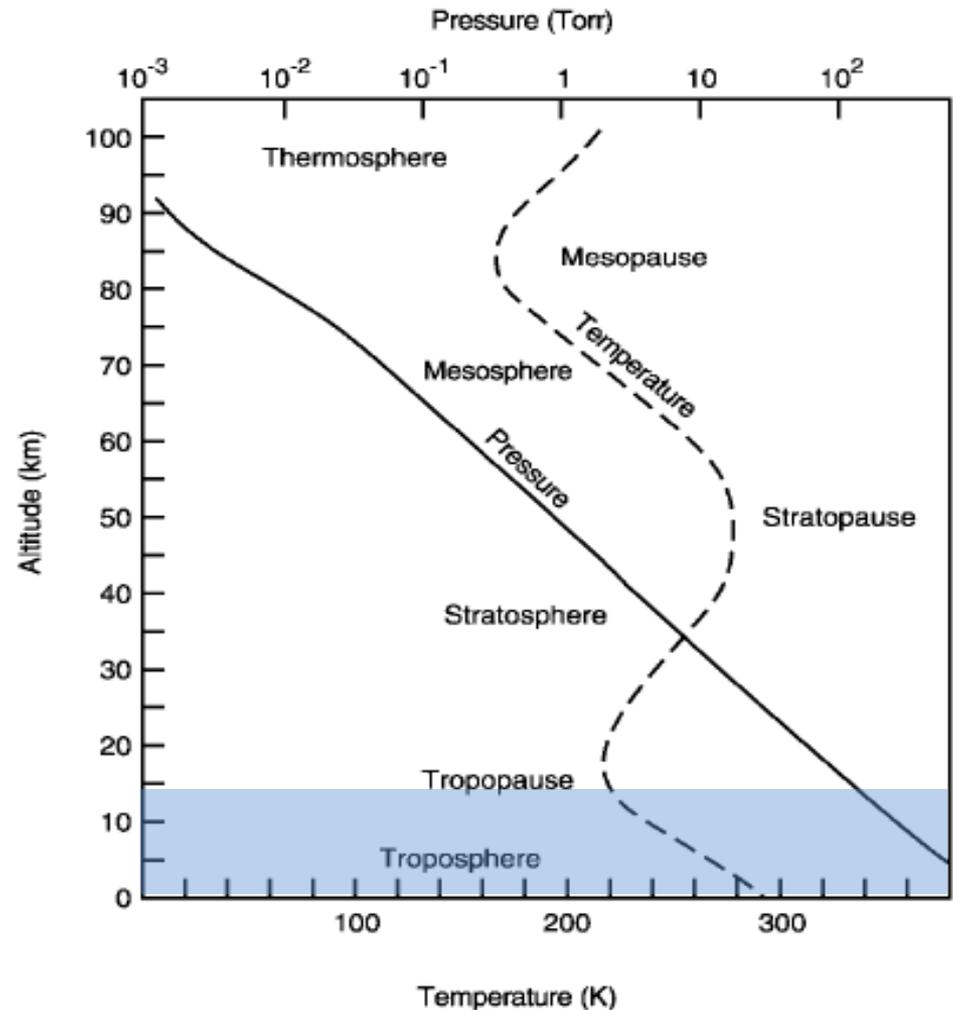


METEOROLOGIA = studio dell'atmosfera bassa

AERONOMIA = studio dell'atmosfera alta

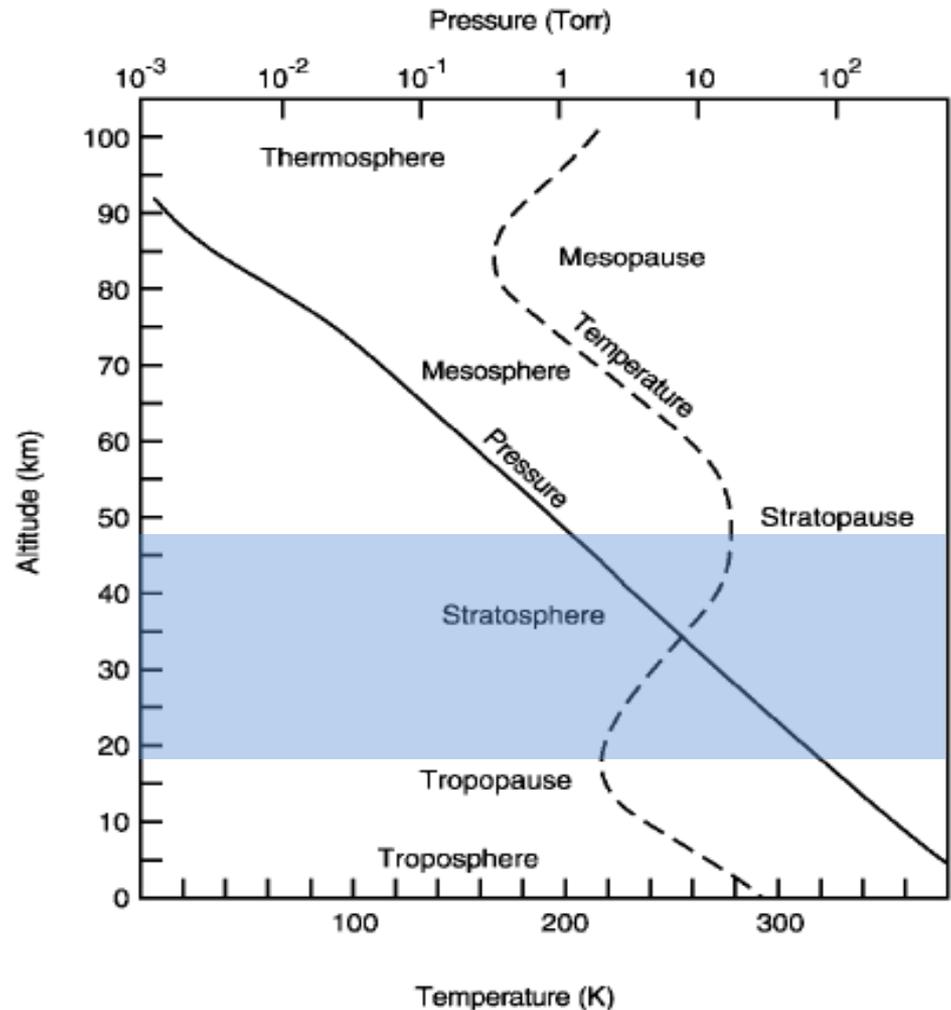
Troposfera

- Parte più bassa dell'atmosfera, dalla superficie terrestre fino alla tropopausa (10-15 km).
- T decrescente all'aumentare dell'altitudine.
- Intenso mixing verticale.
- Composizione omogenea.



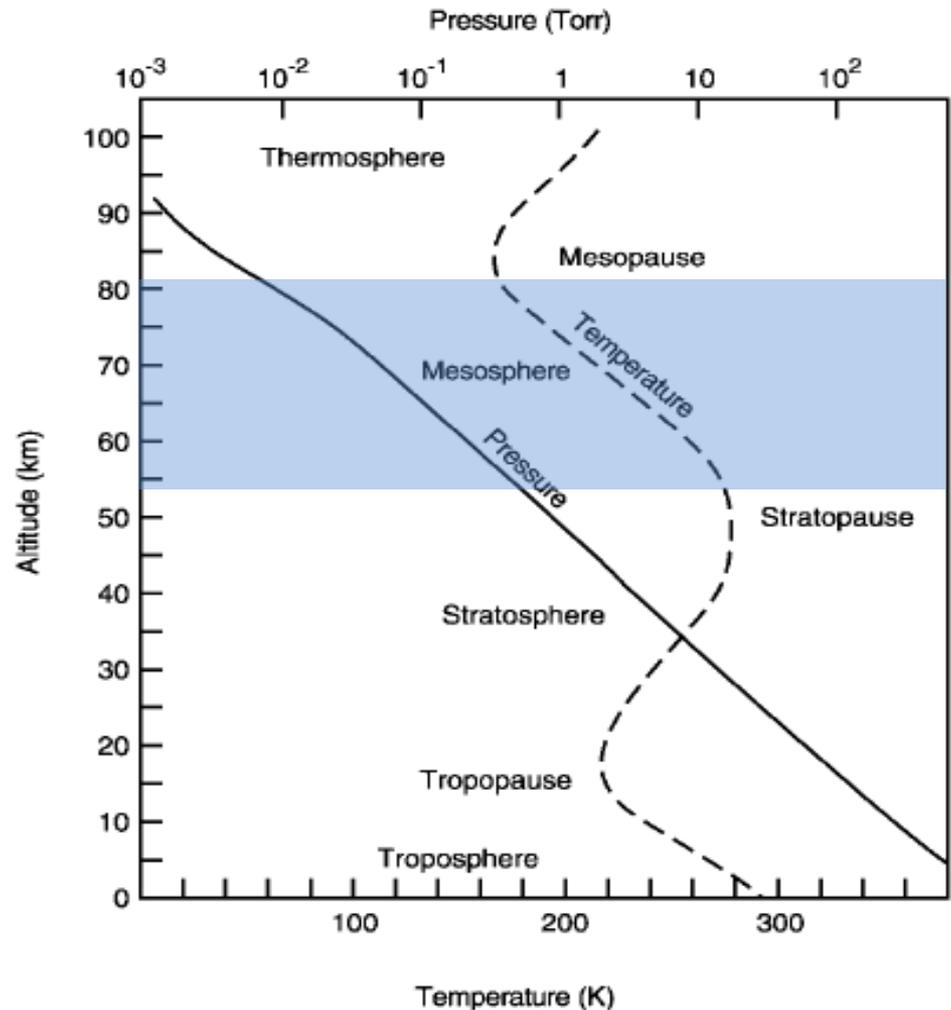
Stratosfera

- Dalla tropopausa fino alla stratopausa (45-55 km).
- T crescente all'aumentare dell'altitudine (assorbimento di radiazione UV da parte di ozono).
- Scarsi moti verticali.



Mesosfera

- Dalla stratopausa fino alla mesopausa (80-90 km).
- T decrescente all'aumentare dell'altitudine.
- Rapido mixing verticale.



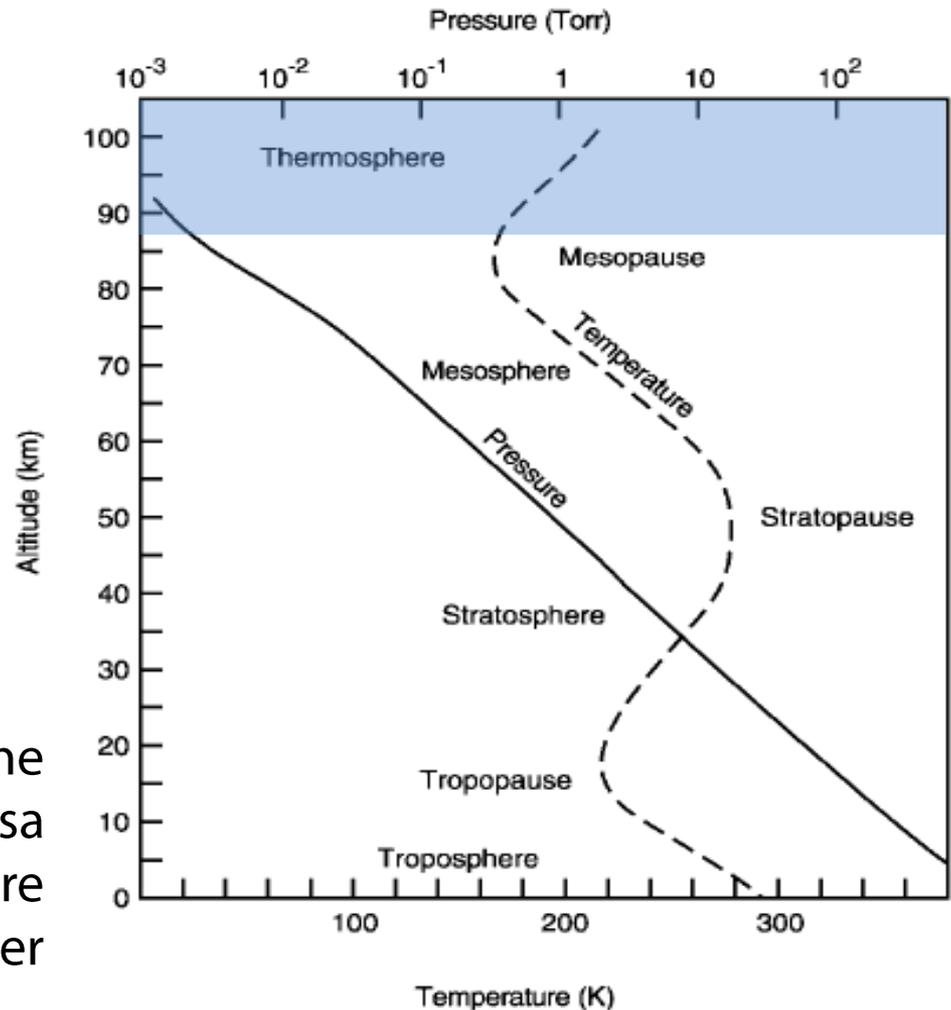
Termosfera

- Sopra la mesopausa fino all'esosfera (>500 km).

- T crescente all'aumentare dell'altitudine (assorbimento radiazione UV da parte di N₂ e O₂).

- Rapido mixing verticale.

IONOSFERA = regione che comprende mesopausa superiore e termosfera inferiore in cui ioni vengono prodotti per fotoionizzazione.



Processi chimici in atmosfera

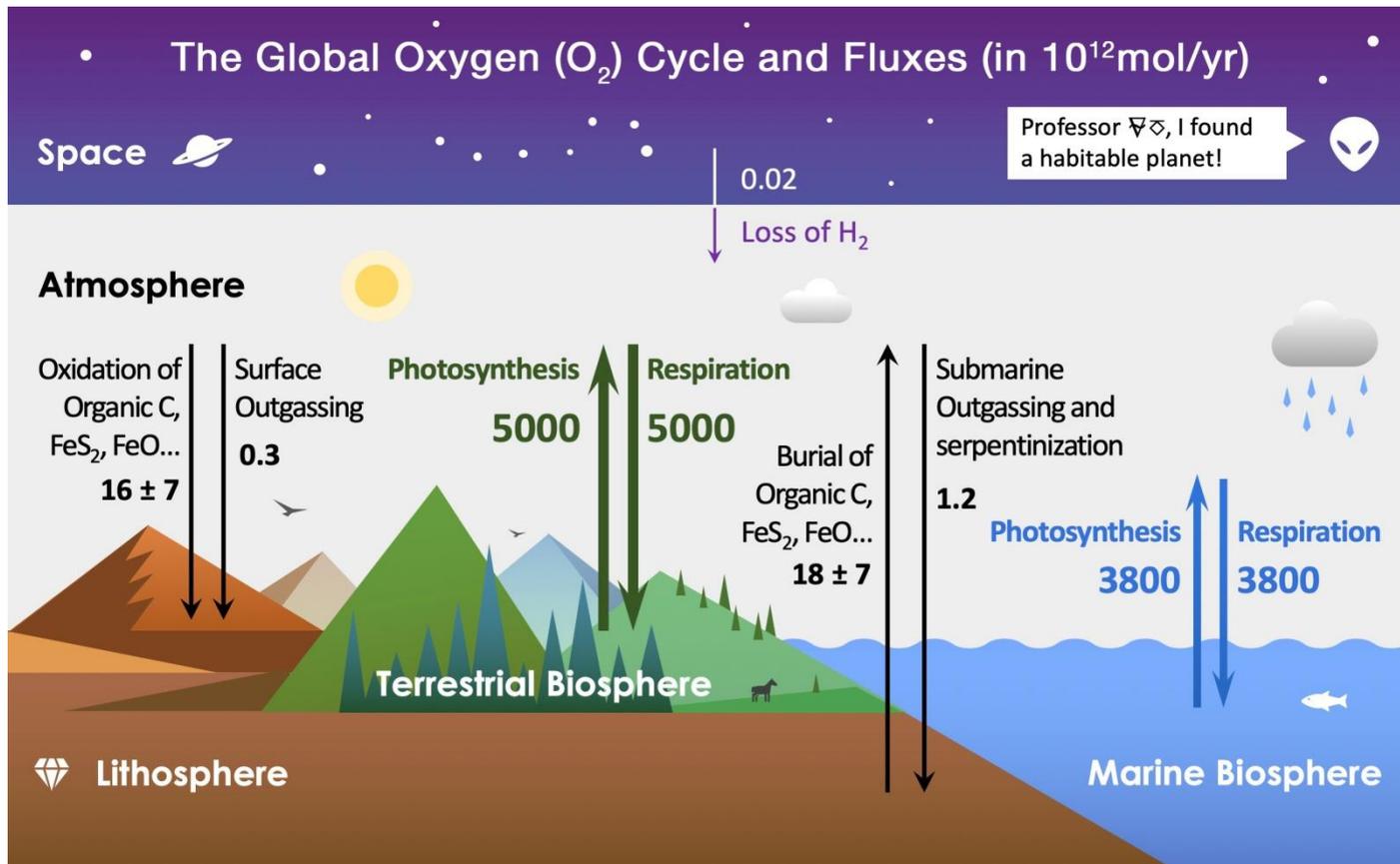
Caratteristiche dell'atmosfera che influenzano particolarmente la composizione chimica dell'atmosfera e le sorti delle specie chimiche in essa introdotte:

- presenza di ossigeno
- interazione con la radiazione solare
- radicali liberi

- Ossidi inorganici: CO, CO₂, NO₂, SO₂
- Ossidanti: O₃, H₂O₂, NO₃, radicali: HO•, HO₂•, ROO•
- Sostanze riducenti: CO, SO₂, H₂S
- Composti organici: CH₄, VOC
- Specie fotochimicamente attive: NO₂, aldeide formica
- Acidi: H₂SO₄
- Basi: NH₃
- Sali: NH₄HSO₄
- Specie reattive instabili: NO₂, radicale HO•

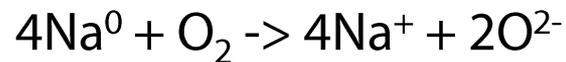
L'ossigeno e il suo impatto sulla chimica atmosferica

La presenza di ossigeno libero è prerogativa unica dell'atmosfera terrestre.



L'ossigeno e il suo impatto sulla chimica atmosferica

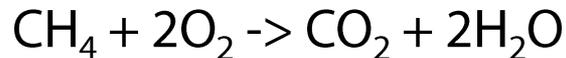
L'abbondanza e reattività dell'O₂ in atmosfera determina un ambiente altamente ossidante che rende instabili i gas ridotti o non completamente ossidati (e.g. VOC, N₂O, CH₄, CO, NO_x, SO₂).



L'ossigeno e il suo impatto sulla chimica atmosferica

Termodinamica e Cinetica

Un gas chimicamente ridotto come il metano, una volta emesso in atmosfera, dovrebbe reagire con l'ossigeno molecolare secondo la reazione:



la cui costante di equilibrio è:

$$K_{\text{eq}} = (p_{\text{CO}_2} \times p_{\text{H}_2\text{O}}^2) / (p_{\text{CH}_4} \times p_{\text{O}_2}^2) = 10^{140}$$

Considerando le pressioni parziali medie atmosferiche:

$$K_{\text{eq}} = (0.004 \times 0.01^2) / (p_{\text{CH}_4} \times 0.21^2) = 10^{140}$$

all'equilibrio, la pressione parziale del metano in atmosfera dovrebbe essere:

$$p_{\text{CH}_4} \approx 10^{-145} \text{ atm} \quad \ll 1.8 \times 10^{-6} \text{ atm (misurato)}$$

L'ossigeno e il suo impatto sulla chimica atmosferica

Fattori che controllano le reazioni di O_2 e altri gas in atmosfera includono:

- termodinamica
- cinetica:
 - ✓ possibilità di dissoluzione dei reagenti in acqua
 - ✓ probabilità di collisione e interazione tra i reagenti

I gas in atmosfera sono presenti in basse concentrazioni, quindi le collisioni tra molecole sono relativamente poco frequenti.

In genere, le sole reazioni tra molecole che procedono con tassi di reazione apprezzabili in atmosfera sono quelle che coinvolgono almeno una specie radicale.

Radicali liberi

Un radicale libero è una specie chimica con elettroni spaiati nell'orbitale di valenza.

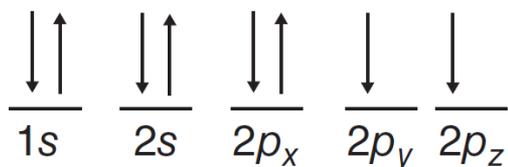
Questa configurazione fa sì che queste specie chimiche siano caratterizzate da alte energie libere di Gibbs e che quindi siano instabili e molto più reattive dei non-radicali (specie chimiche con elettroni appaiati).

Come regola generale:

Elettroni pari -> specie non-radicale

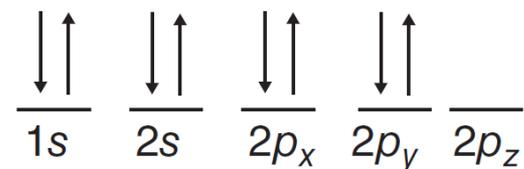
Elettroni dispari -> specie radicale

Eccezione: Ossigeno atomico



Ossigeno atomico nello stato di tripletto O(³P)

Stato elettronico fondamentale



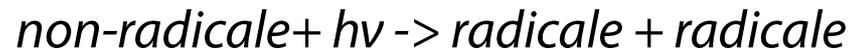
Ossigeno atomico nello stato di singoletto O(¹D)

Stato elettronico eccitato

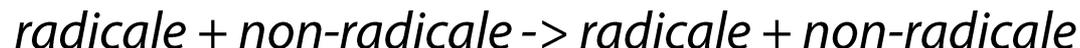
Radicali liberi

Essendo caratterizzati da alte energie libere, la formazione di radicali (e di specie elettronicamente eccitate come l'ossigeno singoletto) sono in genere endotermiche, i.e. richiedono una sorgente esterna di energia.

In atmosfera, questa sorgente di energia è fornita dalla radiazione solare, per cui la generazione dei radicali inizia con una reazione del genere:



I radicali così formati possono poi dare il via a catene di reazione con specie non-radicali:



Reazioni fotochimiche

La caratteristica più significativa della chimica dell'atmosfera è rappresentata dalle **reazioni fotochimiche**, dovute all'assorbimento di fotoni di radiazione solare da parte delle molecole d'aria.

Perché avvenga una reazione fotochimica è necessario che la radiazione solare venga assorbita dalle specie reagenti.

L'assorbimento di luce da parte di specie chimiche atmosferiche può innescare reazioni (dette fotochimiche) che altrimenti non avverrebbero nelle condizioni atmosferiche (in particolare le basse temperature) e in assenza di luce. Grazie all'interazione con la radiazione solare, le reazioni fotochimiche possono verificarsi in condizioni molto meno favorevoli rispetto a quelle richieste dalla termodinamica.

Reazioni fotochimiche

La caratteristica più significativa della chimica dell'atmosfera è rappresentata dalle **reazioni fotochimiche**, dovute all'assorbimento di fotoni di radiazione solare da parte delle molecole d'aria.

Fotone = quanto di energia della radiazione elettromagnetica. Possiamo considerare il fotone come una particella priva di massa che trasporta energia e che si muove nella direzione di propagazione dell'onda elettromagnetica (**natura corpuscolare** della radiazione elettromagnetica).

L'energia di un fotone, in joule, è legata a frequenza e lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica dalle seguenti equazioni:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Costante di Planck
(6.626×10^{-34} J s)

Frequenza (s)

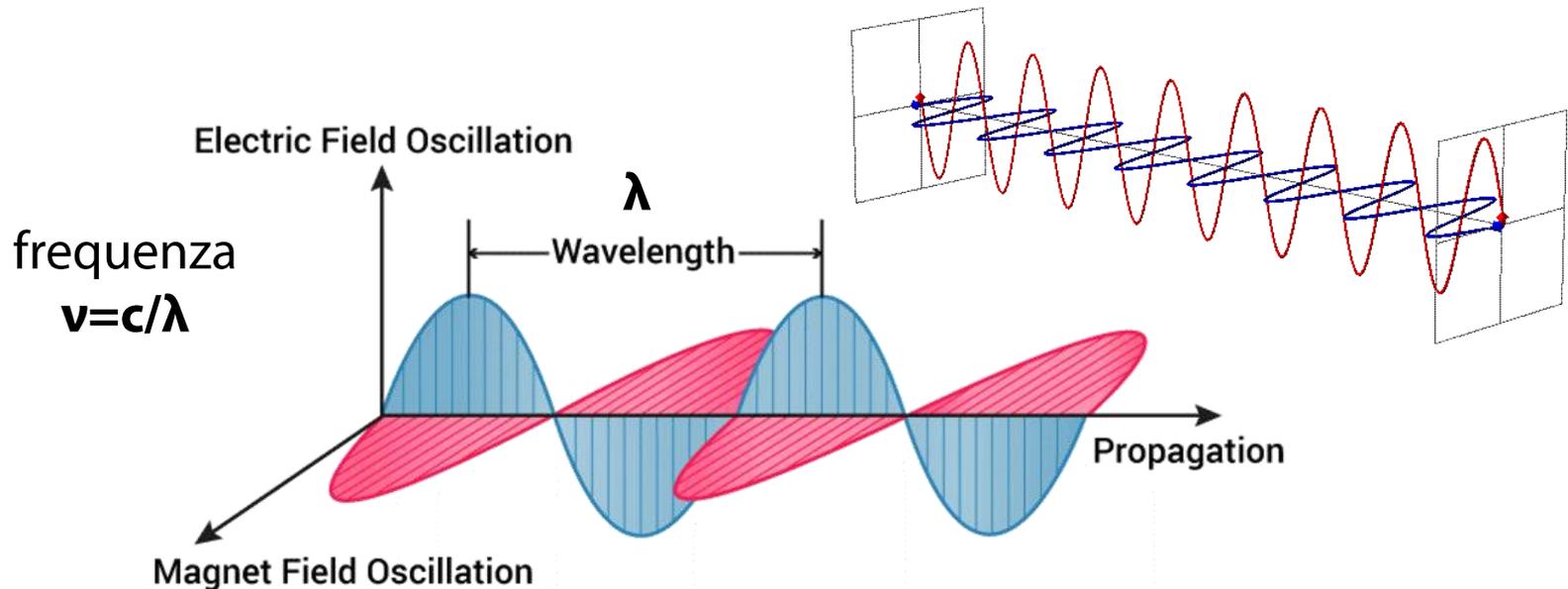
Lunghezza d'onda (m)

Velocità della luce (3×10^8 m/s)

Radiazione elettromagnetica

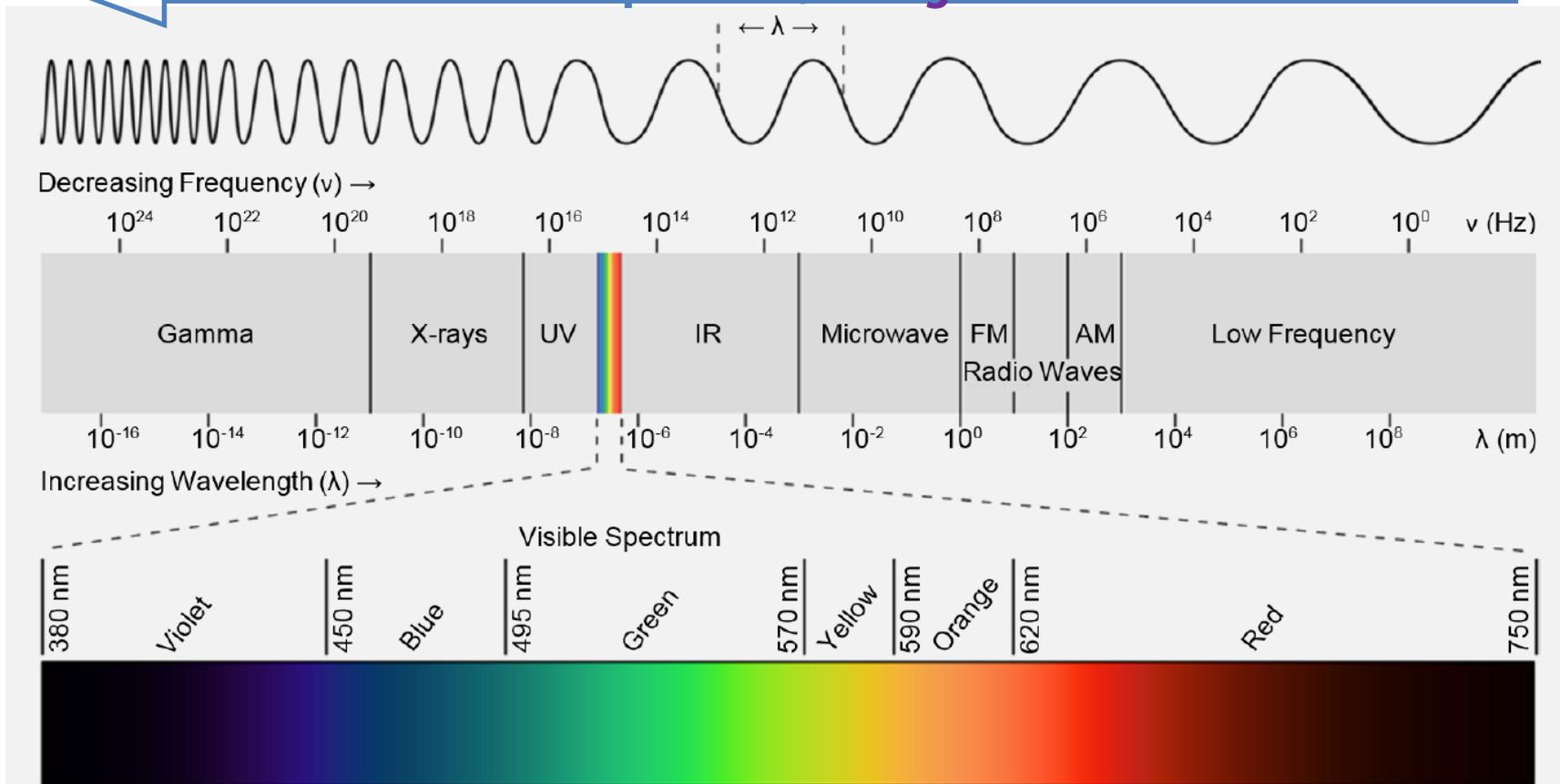
Natura ondulatoria:

La radiazione elettromagnetica è composta da un vettore elettrico e un vettore magnetico tra loro perpendicolari, ciascuno dei quali oscilla su un piano perpendicolare alla direzione di propagazione.



Lunghezza d'onda (λ): distanza tra due massimi
Frequenza (ν): numero di oscillazioni in 1 secondo

Radiazione elettromagnetica



Maggiore Frequenza (ν)

Maggiore Energia (E)

Minore lunghezza d'onda (λ)

Minore Frequenza (ν)

Minore Energia (E)

Maggiore lunghezza d'onda (λ)

Radiazione solare

Il Sole irradia radiazione nell'intero spettro elettromagnetico, anche se la maggior parte dell'energia è concentrata vicino alla porzione visibile dello spettro (400-700 nm).

Ricordiamo che:

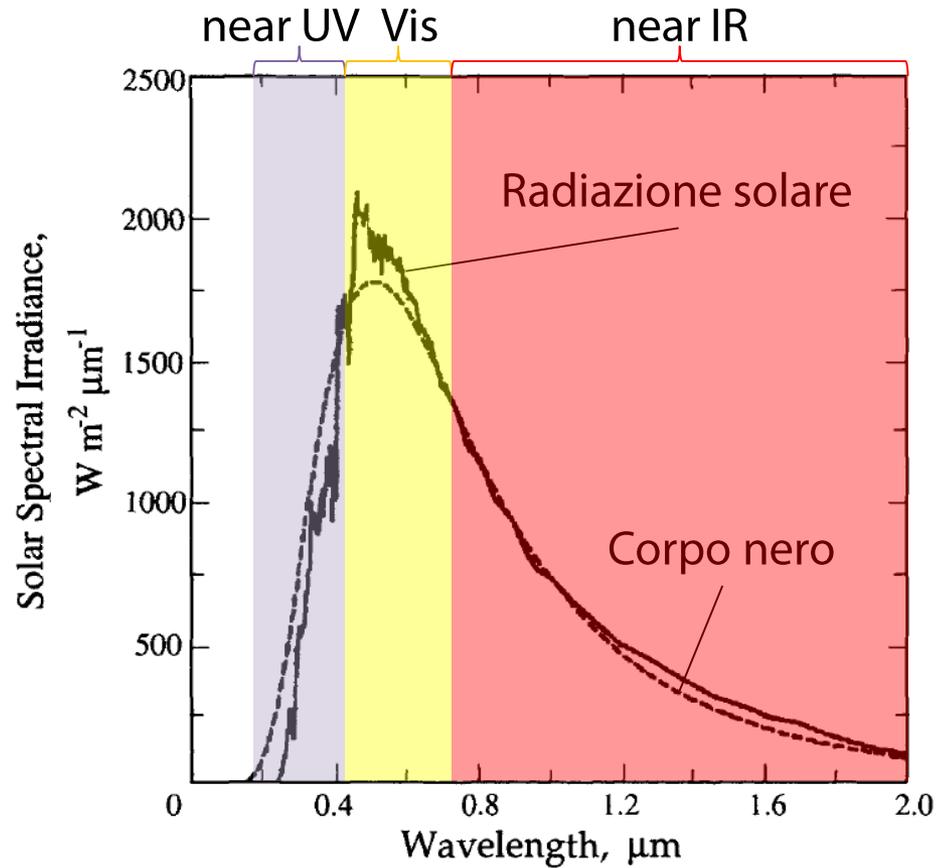
- la radiazione è emessa dalla materia quando un elettrone decade ad un livello energetico inferiore. La differenza di energia tra il livello iniziale e finale è legata alla frequenza della radiazione emessa:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

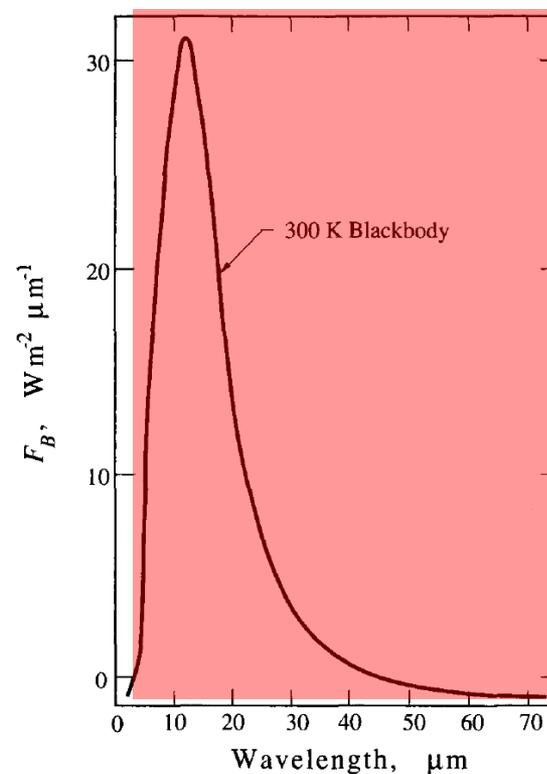
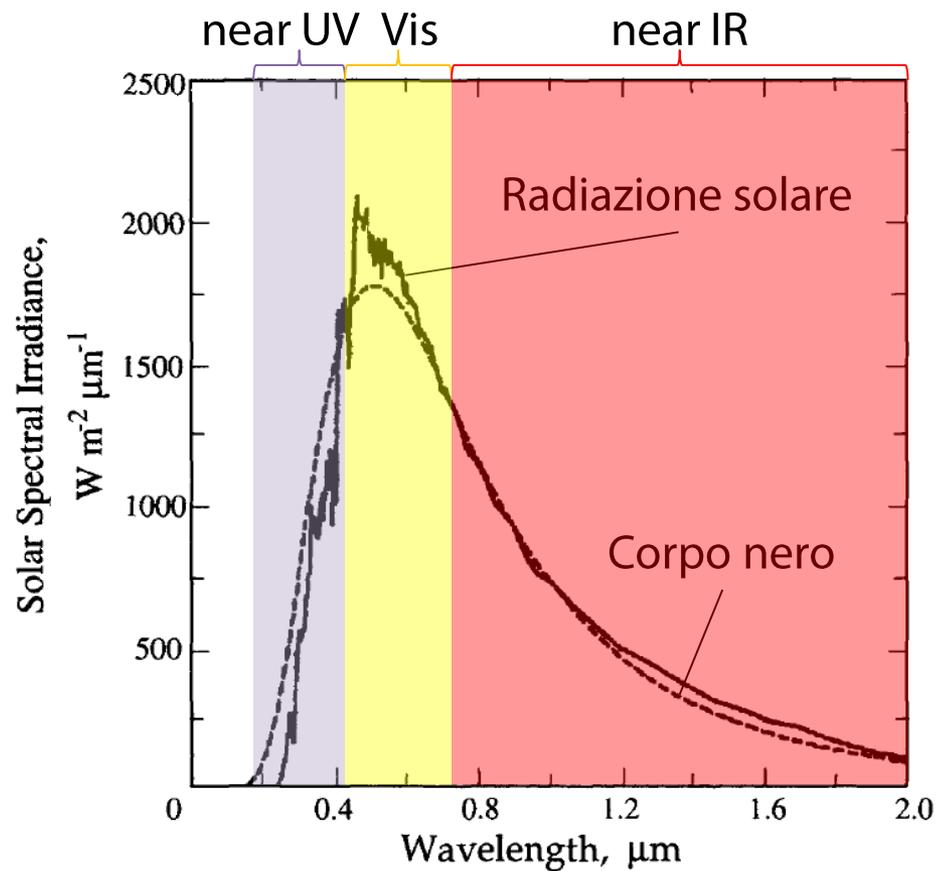
- Una molecola può assorbire radiazione la cui energia corrisponda alla differenza di energia tra due dei possibili livelli di energia della molecola stessa.

- La quantità di energia irradiata da un corpo dipende largamente dalla temperatura della materia. Il massimo quantitativo di radiazione per una certa temperatura è detto radiazione del corpo nero (corpo nero = corpo che irradia, per ciascuna λ , la massima intensità di radiazione possibile).

Radiazione solare



Radiazione solare

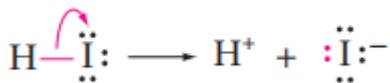


Radicali liberi e Fotochimica atmosferica

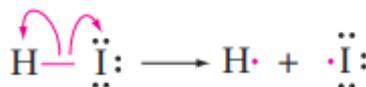
RADICALE LIBERO = atomo, molecola o ione con numero dispari di elettroni di valenza.

L'elettrone spaiato può essere utilizzato per formare un nuovo legame covalente.

I radicali liberi sono specie molto labili, con una notevole tendenza a reagire con le molecole con cui collidono, in modo da appaiare l'elettrone singolo (reazioni radicaliche).



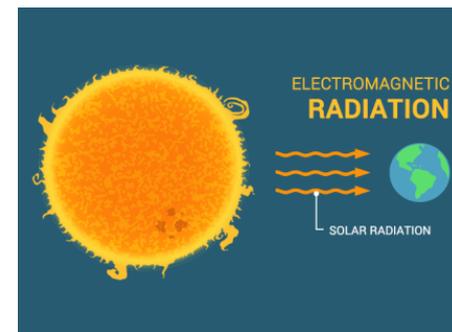
scissione eterolitica di un legame covalente: **ioni** (con carica positiva o negativa)



scissione omolitica di un legame covalente: **radicali liberi** (privi di carica)

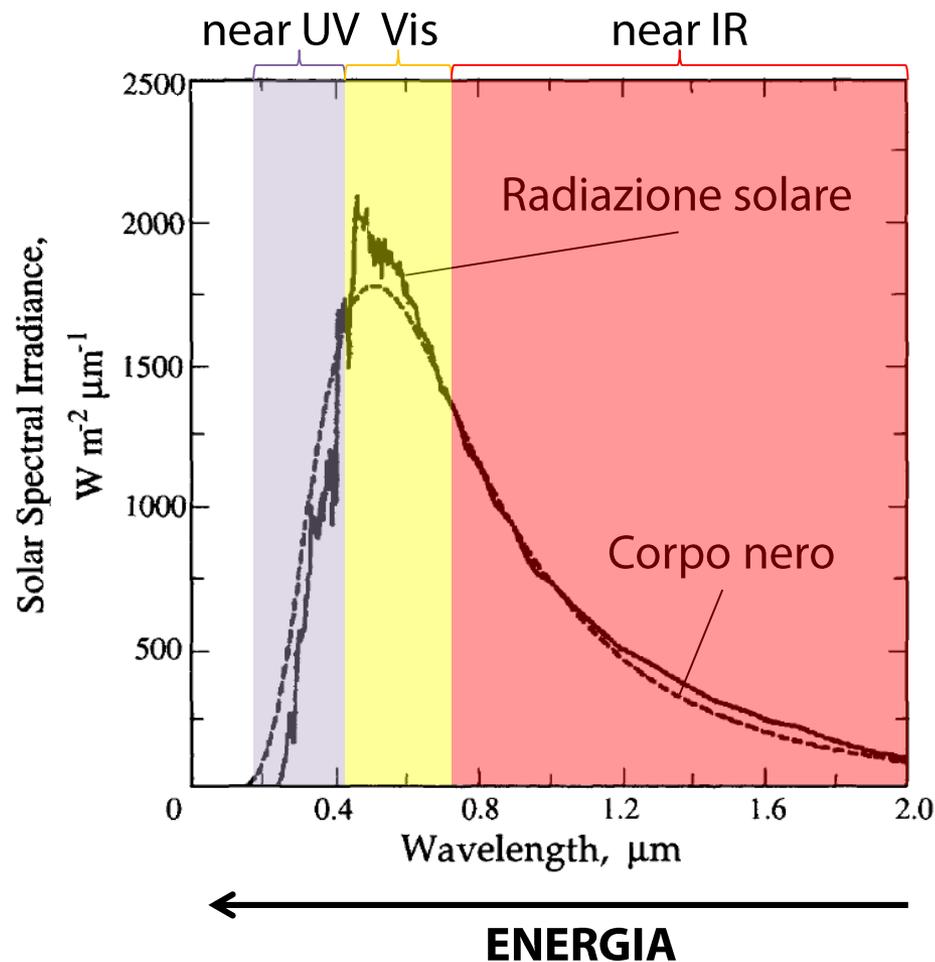


ENERGIA



Fotochimica atmosferica

L'energia del fotone, inversamente proporzionale a λ , aumenta da IR verso UV.



Le radiazioni IR non hanno energia sufficiente per provocare rotture di legami molecolari o transizioni elettroniche: esse causano solo l'aumento dell'energia roto-vibrazionale delle molecole.

Le radiazioni UV e Vis hanno energia sufficiente per rompere legami molecolari o innescare transizioni elettroniche, portando le specie chimiche assorbenti a livelli energetici superiori.

Fotochimica atmosferica

Il primo step di una reazione fotochimica può essere scritto come:



dove A^* = Stato elettronicamente eccitato della molecola A.

A^* può successivamente andare incontro a:

- dissociazione
- reazione diretta
- fluorescenza
- deattivazione collisionale
- ionizzazione

Fotochimica atmosferica

La **fotodissociazione** (o **fotolisi**) di una molecola può avvenire quando l'energia del fotone supera l'energia di legame di un particolare legame chimico all'interno della molecola.

Name	Typical Wavelength or Range of Wavelengths, nm	Typical Range of Energies, kJ mol ⁻¹
Visible		
Red	700	170
Orange	620	190
Yellow	580	210
Green	530	230
Blue	470	250
Violet	420	280
Near ultraviolet	400–200	300–600
Vacuum ultraviolet	200–50	600–2400

- O₃ ha energia di legame di circa 364 kJ/mol

- In NO₂, l'energia del legame O-NO è circa 300 kJ/mol

In genere, molecole piccole mostrano intenso assorbimento elettronico a λ più corte rispetto alle molecole più grandi.

N₂ e H₂ assorbono significativamente a $\lambda < 100$ nm

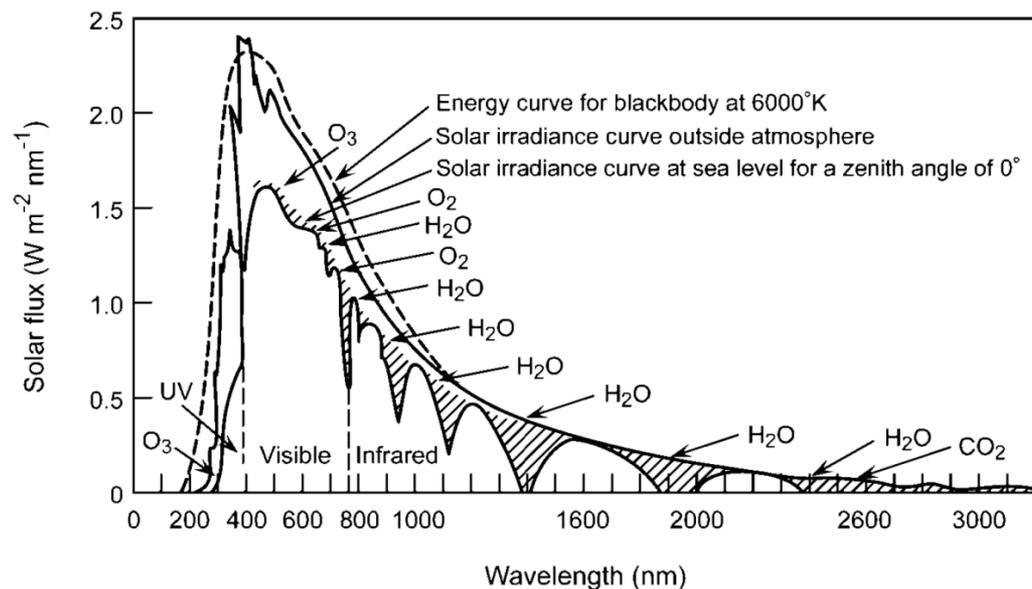
O₂ assorbe fortemente a $\lambda < 200$ nm

H₂O a $\lambda < 180$ nm, CO₂ a $\lambda < 165$ nm

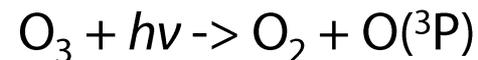
Fotochimica atmosferica

La **fotodissociazione** (o **fotolisi**) di una molecola può avvenire quando l'energia del fotone supera l'energia di legame di un particolare legame chimico all'interno della molecola.

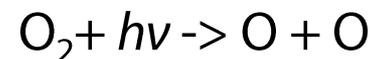
Per radiazioni con $\lambda < 1000$ nm, le principali specie assorbenti in atmosfera sono O_2 e O_3 .



Fotolisi dell'ozono:

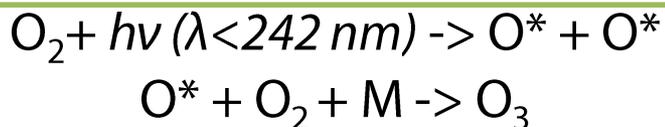
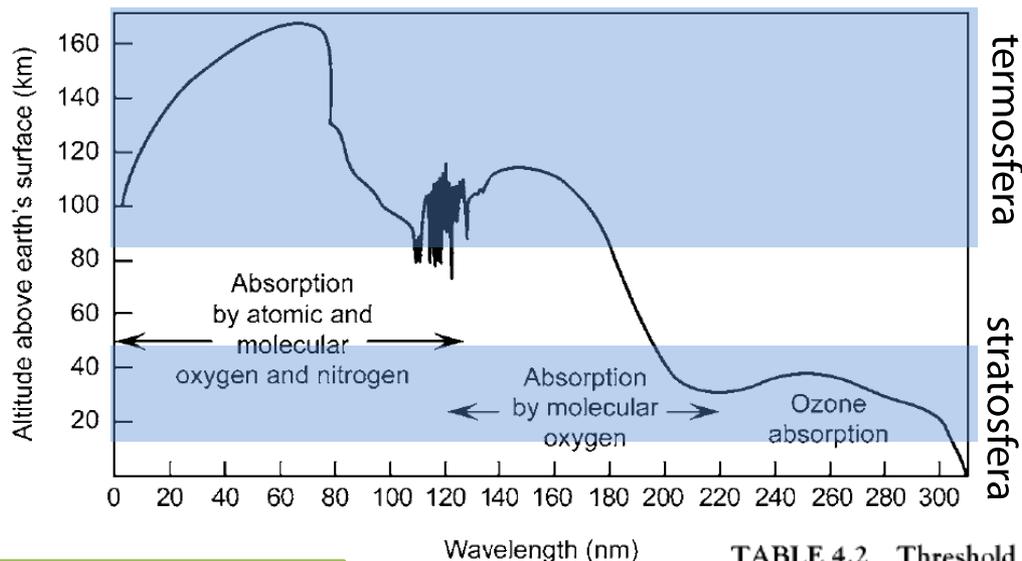


Fotolisi dell'ossigeno molecolare:

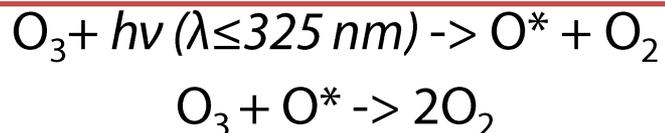


Fotochimica atmosferica

L'assorbimento di radiazione UV da parte di O_2 , N_2 , O e N è responsabile dell'aumento della temperatura atmosferica nella termosfera, mentre l'assorbimento di UV da parte di O_3 determina l'inversione termica nella stratosfera (**strato di ozono**).



produzione



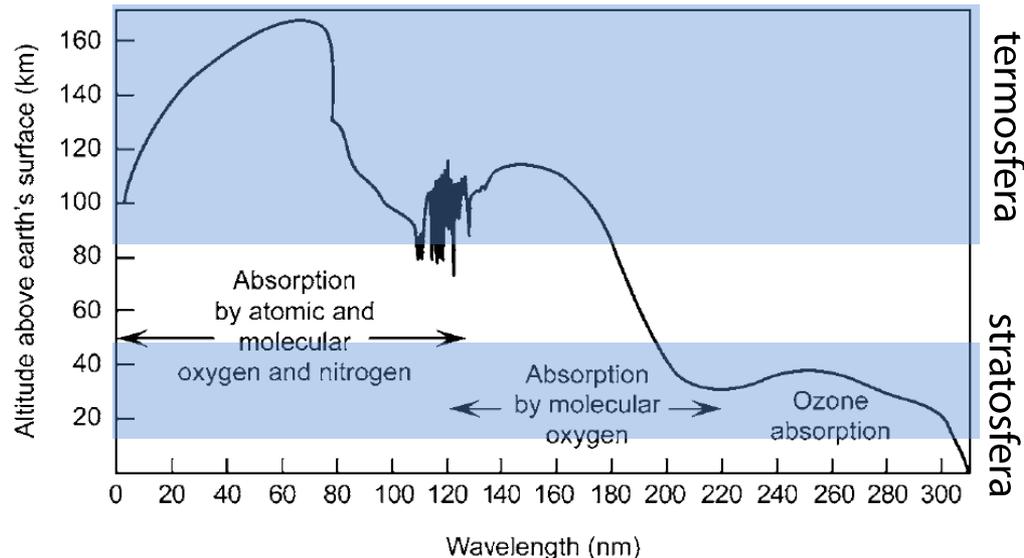
consumo

TABLE 4.2 Threshold Wavelengths for the Production of Ground-State or Electronically Excited Oxygen Atoms from O_2 Photolysis^a

Electronic state of oxygen atoms ^b	Threshold wavelength (nm)
$O(^3P) + O(^3P)$	242.4
$O(^3P) + O(^1D)$	175.0
$O(^3P) + O(^1S)$	133.2

Fotochimica atmosferica

L'assorbimento di radiazione UV da parte di O_2 , N_2 , O e N è responsabile dell'aumento della temperatura atmosferica nella termosfera, mentre l'assorbimento di UV da parte di O_3 determina l'inversione termica nella stratosfera (**strato di ozono**).



La presenza di specie come ossigeno e azoto molecolari e atomici e ozono negli strati più alti dell'atmosfera, fa sì che solo radiazioni con $\lambda > 290 \text{ nm}$ sia disponibile per le reazioni fotochimiche nella troposfera.

Fotochimica atmosferica

Principali specie assorbenti coinvolte nei processi fotochimici:

•Alta atmosfera:



•Troposfera:

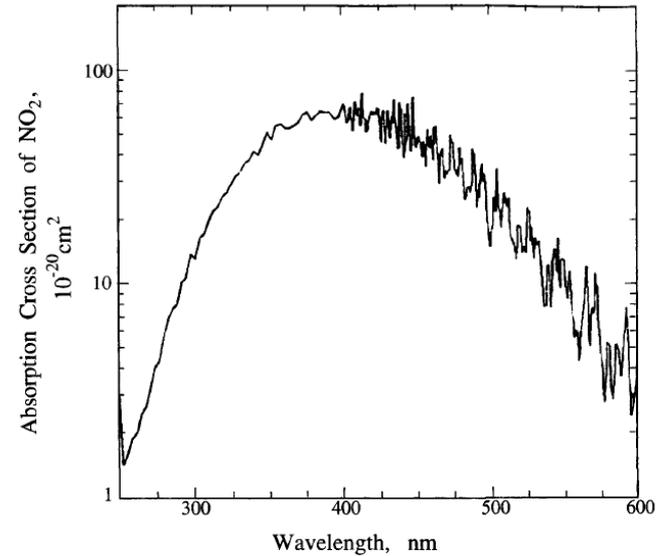
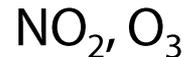


FIGURE 4.16 Absorption cross section for NO_2 at 298 K.

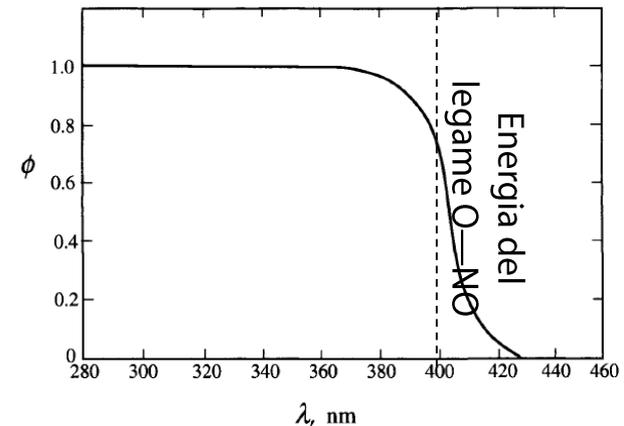


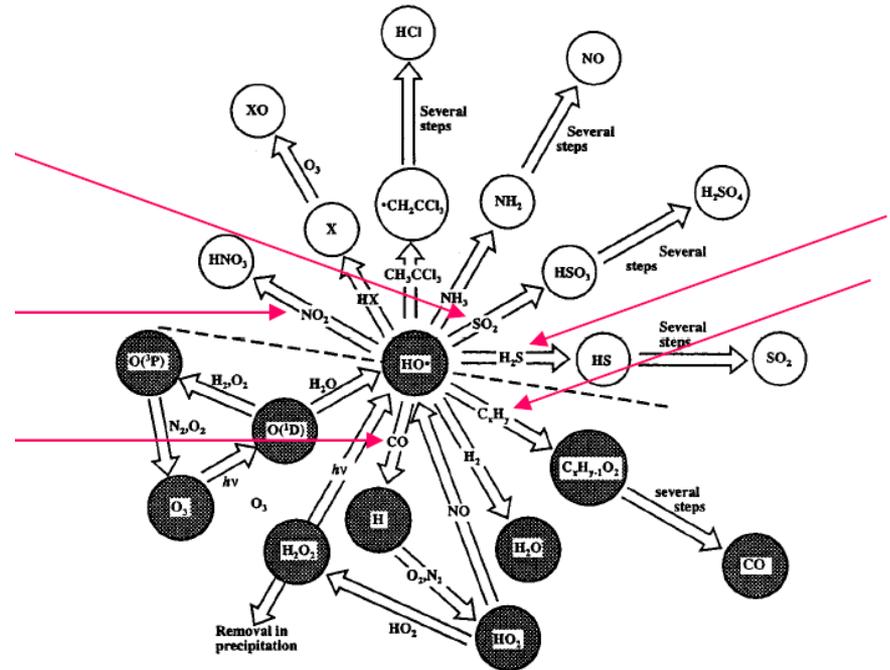
FIGURE 4.17 Primary quantum yield for O formation from NO_2 photolysis, as correlated by Demerjian et al. (1980).

Produzione del radicale ossidrile

La fotodissociazione del vapor d'acqua è uno dei processi di formazione del **radicale ossidrile** (o **idrossile**), **OH***, uno dei più importanti radicali liberi in atmosfera.

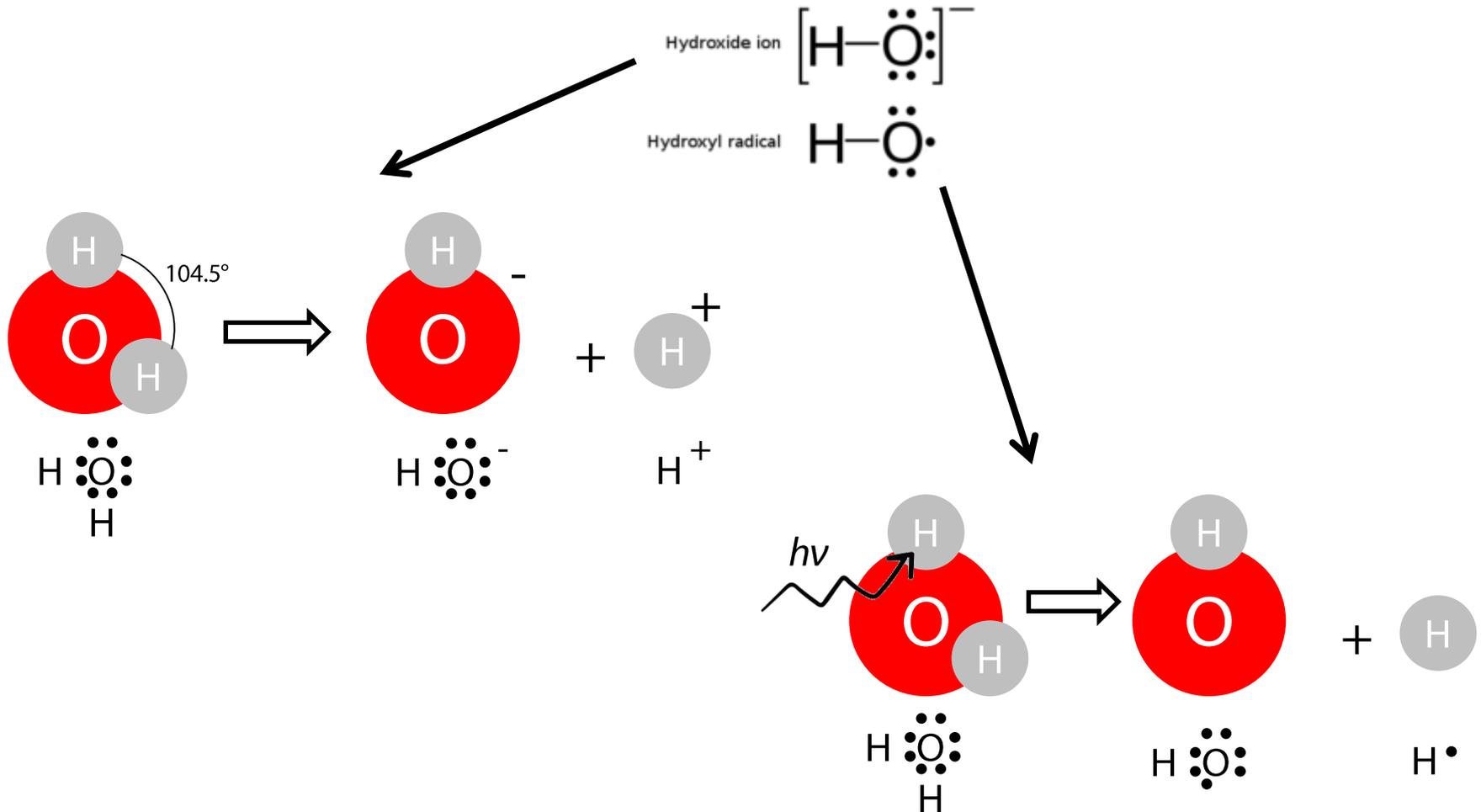


Non essendo reattivo nei confronti di O_2 , una volta prodotto può permanere in atmosfera reagendo con praticamente tutte le specie atmosferiche in traccia. Il radicale ossidrile è quindi implicato nelle reazioni di numerose specie gassose atmosferiche (es. CO , SO_2 , H_2S , CH_4 , NO_2).



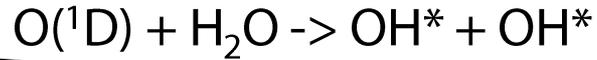
Il radicale OH^* è la specie ossidante più importante nella troposfera.

Radicale ossidrilico vs. ione idrossido



Produzione del radicale ossidrile

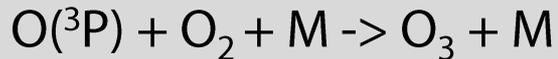
Il processo di formazione di OH* nella troposfera è tuttavia dato dalla reazione di un atomo di ossigeno eccitato O(1D) con una molecola d'acqua:



Formato dalla fotolisi di O₃:



Se O(³P):



Se O(¹D):



Produzione del radicale ossidrile

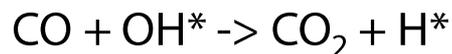
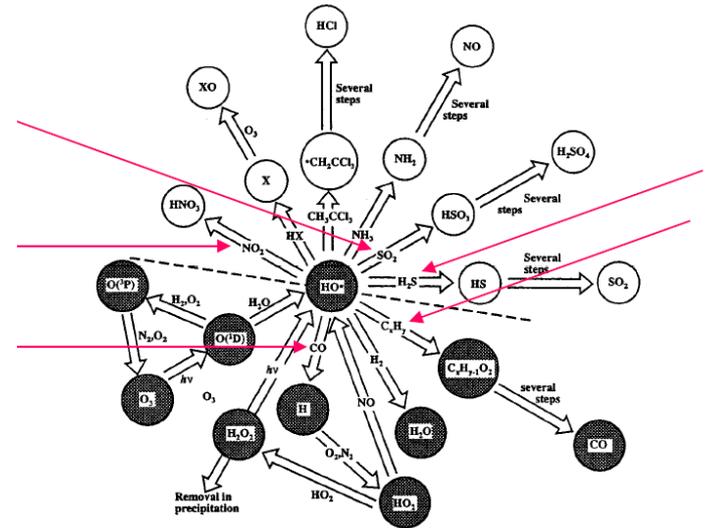
Il radicale OH^* non reagisce con nessuno dei costituenti maggiori dell'atmosfera, come N_2 , O_2 , CO_2 e H_2O ; reagisce invece con la maggior parte delle specie in traccia in atmosfera (inquinanti).

La sua importanza deriva da:

- alta reattività nei confronti delle altre molecole
- concentrazione relativamente alta (10^6 molecole/cm³ durante il giorno)

La sua concentrazione nella troposfera è influenzata da:

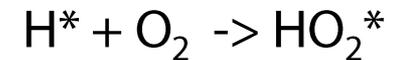
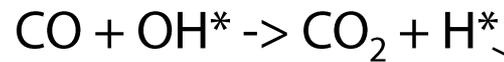
- intensità della luce solare } > ai tropici
- umidità dell'aria } > ai tropici
- presenza di specie in traccia } 20% maggiore in emisfero Sud
5 volte maggiori sopra i continenti



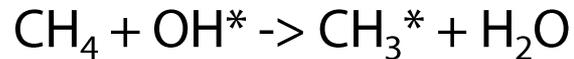
Reazioni del radicale ossidrile

Esempi di reazioni del radicale OH^* con inquinanti atmosferici:

Monossido di carbonio

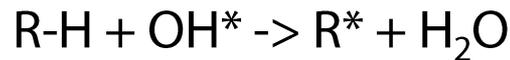


Metano



Radicale
idroperossido

Composti organici volatili



Radicale organico
libero

