

Rischio atmosferico

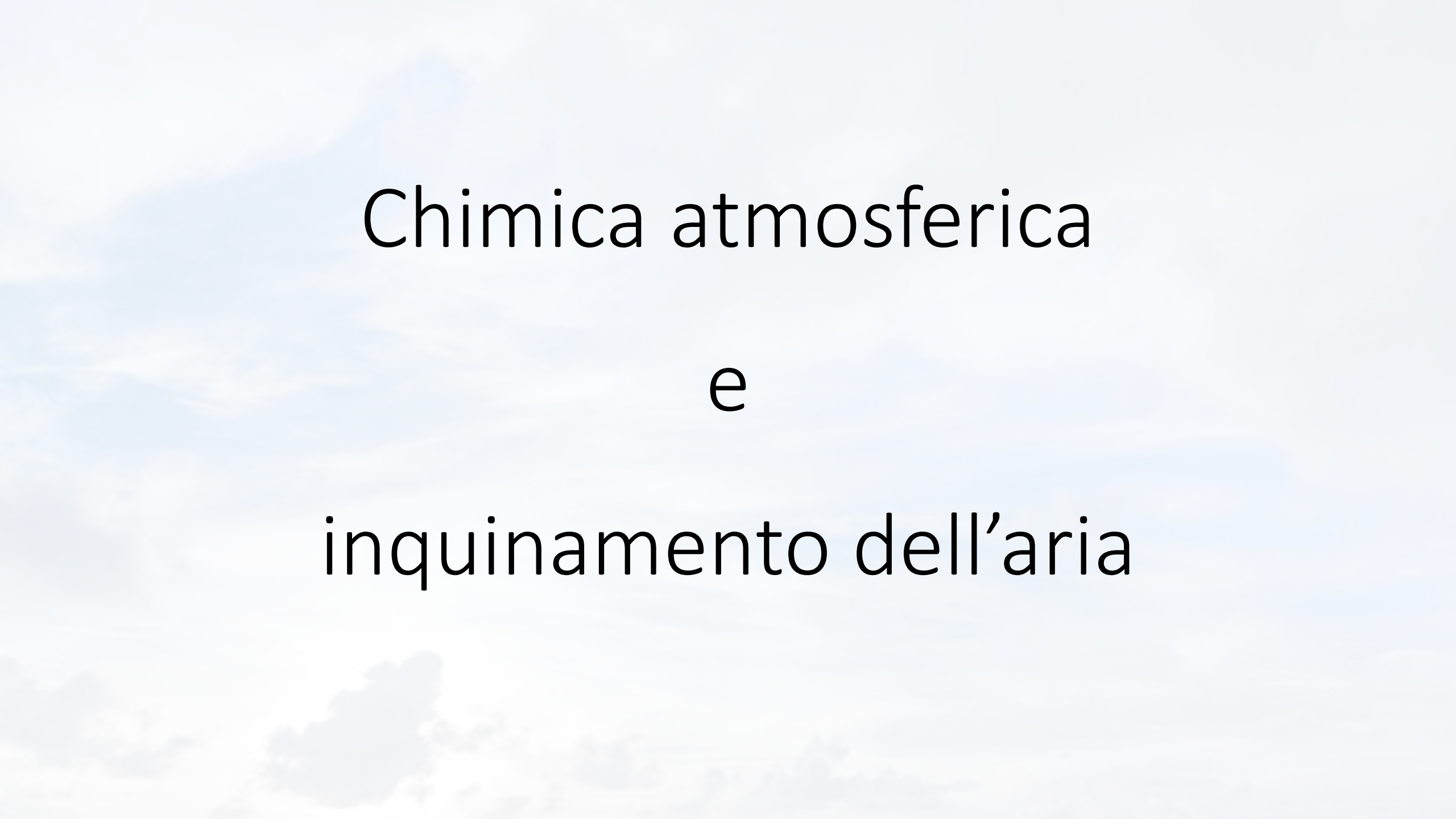
Lezione 2

Docente

Prof.ssa Valeria M. Nurchi

nurchi@unica.it

tel. 070 675 4476



Chimica atmosferica e inquinamento dell'aria

Atmosfera

L'atmosfera (dal greco ἀτμός - atmòs - "vapore" e σφαῖρα - sphàira - "sfera") è la fascia sottile di gas che circonda un corpo celeste, trattenuta dalla forza di gravità del corpo stesso, composta per il 99.9% da una miscela di azoto, ossigeno e argon.

Il restante 0.1% è costituito da una gamma di composti che, nonostante la loro bassa concentrazione, svolgono ruoli fondamentali nella chimica dell'atmosfera e nel bilancio radioattivo del pianeta.

La quantità di vapore d'acqua è variabile.

In particolare, i costituenti dell'atmosfera terrestre sono

- N₂ 78 %
- O₂ 21 %
- Ar 0.9 %

Atmosfera

Nell'atmosfera, la **radiazione solare**, oltre a determinarne temperatura e dinamica, ne controlla la reattività ed è **responsabile delle trasformazioni chimiche delle specie immesse in atmosfera** e dei conseguenti effetti ambientali.

reazioni fotochimiche

Per effetto della mobilità della massa gassosa, un'alterazione indotta in un dato punto può essere rilevata in regioni più lontane fino, al limite, coinvolgere l'intera atmosfera.

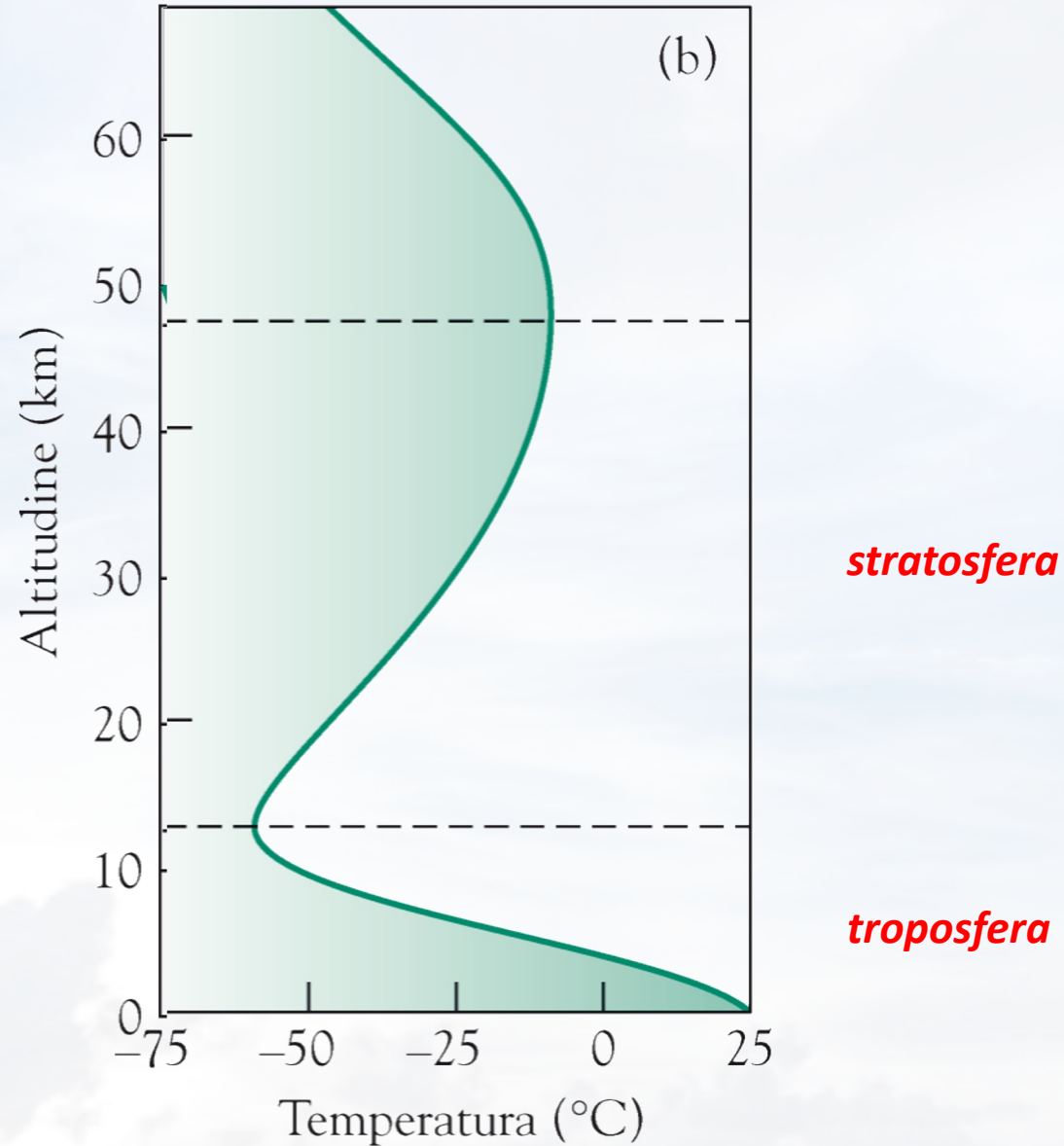
Regioni dell'atmosfera

L'atmosfera terrestre non presenta una struttura omogenea e per questo viene suddivisa in vari strati che presentano caratteristiche diverse.

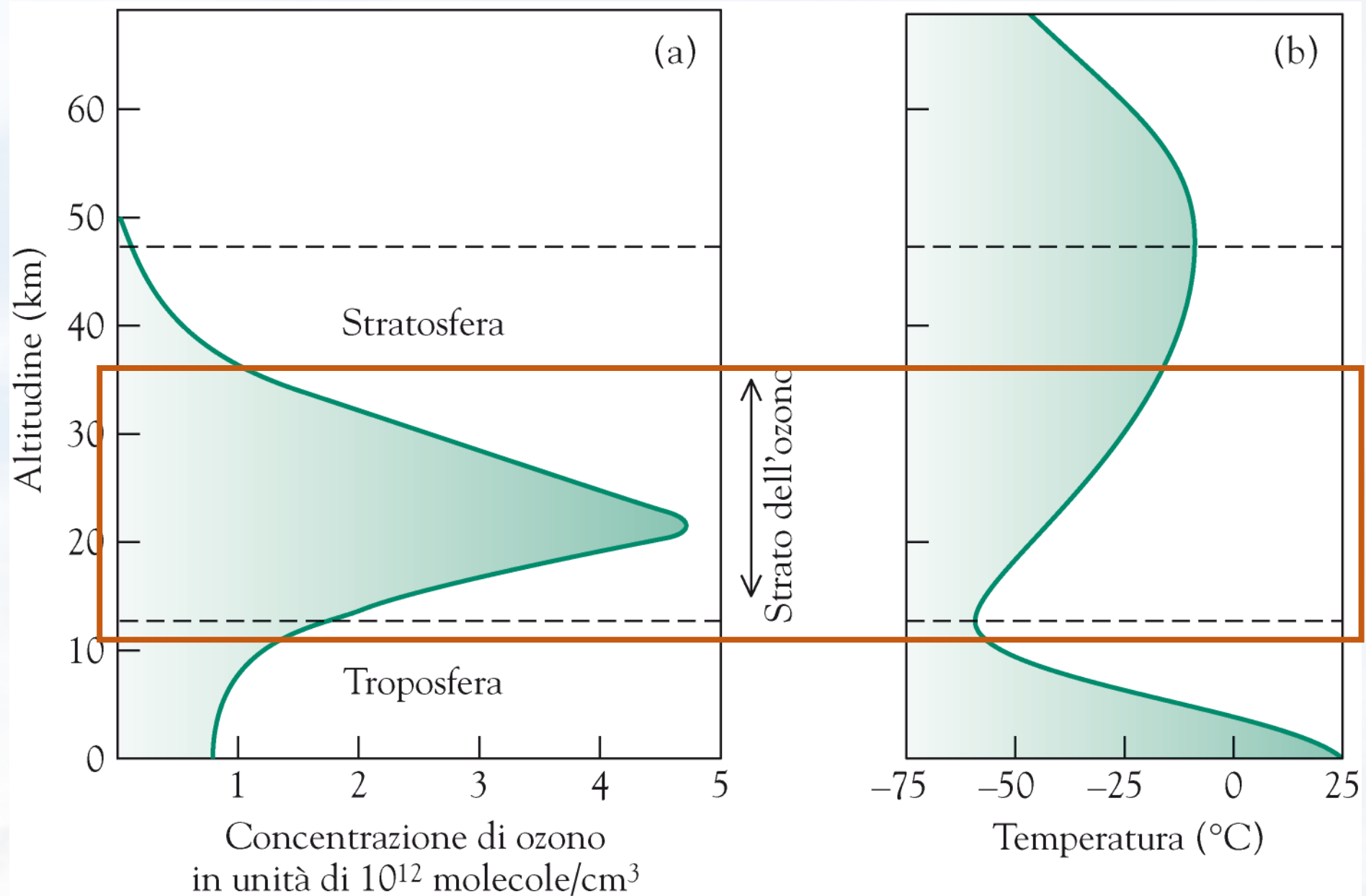
L'atmosfera inferiore viene suddivisa in

- **troposfera** si estende dalla superficie terrestre fino a ~15 Km di quota e contiene l'85% della massa dei gas
- **stratosfera** definita come la regione in cui la variazione della temperatura subisce un'inversione. Cioè la stratosfera inizia dove la temperatura cessa di diminuire e inizia ad aumentare con l'altitudine

Stratosfera e troposfera



Relazione altitudine e concentrazione di O_3 e T ($^{\circ}C$)



Unità di concentrazione ambientali per i gas

La concentrazione di un gas in una miscela gassosa viene data come:

- numero di molecole per cm^3 di aria (il volume dell'insieme dei gas)
- pressione parziale dei gas

Unità di concentrazione ambientali per i gas

L'equazione di stato dei gas, nota come *legge dei gas perfetti*, formulata da Émile Clapeyron nel 1834 è definita dall'equazione:

$$PV = nRT$$

dove le variabili sono in ordine: la pressione, il volume, la quantità di sostanza, la costante dei gas e la temperatura assoluta.

In particolare, n rappresenta il numero di moli, R è la costante di Boltzmann $8,314 \text{ J T}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T = la temperatura espressa in gradi Kelvin e V è il volume espresso in dm^3 (1 Litro = 1dm^3).

Unità di concentrazione ambientali per i gas

La pressione parziale di un gas in una miscela gassosa è la pressione che esso eserciterebbe qualora occupasse da solo, alla stessa temperatura, il volume occupato dalla miscela gassosa.

Secondo la **legge di Dalton**, quando due o più gas vengono miscelati in un unico recipiente, la pressione totale della miscela è uguale alla somma delle pressioni parziali dei singoli gas costituenti.

$$P_T = P_1 + P_2 + + P_n$$

Unità di concentrazione ambientali per i gas

In una miscela di gas, come nel caso dell'aria, la P è data dalla somma della pressioni parziali

$$P_{miscela} = \sum_1^n P_i$$

Ogni gas contribuisce alla pressione totale in funzione della sua concentrazione

La pressione parziale di un gas è data da

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Unità di concentrazione ambientali per i gas

Consideriamo una miscela di gas contenuta in un recipiente di volume V alla temperatura T .

Le miscela dei gas segue la legge dei gas perfetti

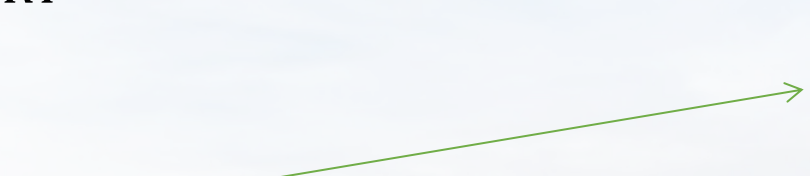
$$P_{tot}V = n_{tot}RT$$

Dividendo membro a membro l'equazione del gas iesimo

$$P_iV = n_iRT$$

per l'equazione della miscela dei gas si ottiene:

$$P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} P_{tot}$$


$$\frac{n_i}{n_{tot}}$$

frazione molare

Unità di concentrazione ambientali per i gas

- L'**atmosfera (atm)** è un'unità di misura della pressione molto usata.
 - L'atm è definita come la pressione esercitata da una colonna d'aria alta quanto l'atmosfera terrestre al livello del mare, a 0 °C di temperatura e a 45° di latitudine.
 - Evangelista Torricelli costruendo il primo barometro, misurò la pressione atmosferica al livello del mare, trovando che 1 atm è pari alla pressione esercitata da una colonna di mercurio alta 760 mm o torr. Il Torr è un'unità non appartenente al SI di misura della pressione, operativamente equivalente a un millimetro di mercurio (mmHg)

Tuttavia nel determinare la pressione atmosferica, oltre alla temperatura, gioca un ruolo anche il grado di umidità relativa dell'aria stessa; perciò nel sistema internazionale alla pressione atmosferica è stata sostituita dall'unità di misura pascal (Pa).

Unità di concentrazione ambientali per i gas

- Il **pascal (Pa)** è un'unità di misura della pressione nel sistema internazionale (SI), pari alla pressione esercitata dalla forza di 1 newton applicata perpendicolarmente a una superficie di area di 1 m²; equivale a $9,869 \cdot 10^{-6}$ atmosfere (per gli usi pratici si ricorre ai suoi multipli, kPa).
- Il **newton (N)** è l'unità di misura della forza; fa parte delle unità di misura derivate del Sistema internazionale di unità di misura (SI). Viene definita come la quantità di forza necessaria per imprimere a un chilogrammo di massa un'accelerazione di un metro al secondo quadrato.

$$N = \frac{Kg \cdot m}{s^2}$$

- Il **bar** corrisponde a 10⁶ dyn/cm². La pressione di un bar corrisponde approssimativamente alla pressione atmosferica terrestre al livello del mare.

Il dyn è l'unità di misura della forza del sistema CGS
(g x cm x s⁻²)

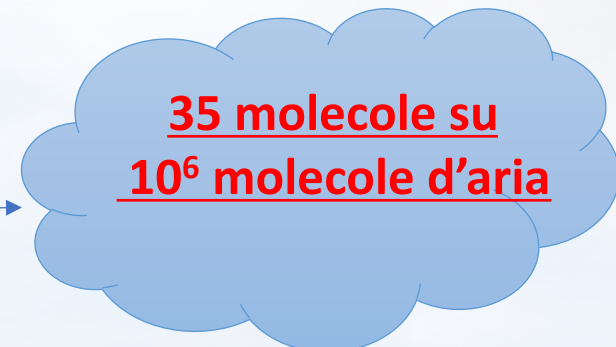
Unità di concentrazione ambientali per i gas

Conversione tra le diverse unità di misura della pressione

- $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$
- $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$
- $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$
- $1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$
- $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$
- $1 \text{ atm} = 1013,25 \text{ mbar}$

Unità di concentrazione ambientali per i gas

Nel caso degli inquinanti si preferisce utilizzare le concentrazioni relative e si parla di parti per milione *ppm* o parti per miliardo *ppb*.



35 molecole su
10⁶ molecole d'aria

Il monossido di carbonio (CO o ossido di carbonio o ossido carbonioso) è un gas incolore, inodore e insapore, leggermente meno denso dell'aria. Se presente in concentrazioni superiori a circa **35 ppm** risulta altamente tossico per tutti gli animali che usano l'emoglobina per trasportare l'ossigeno all'interno dell'organismo.

Monossido di carbonio

Il monossido di carbonio è un gas tossico, incolore, inodore, insapore e non irritante. Si produce per combustione incompleta di qualsiasi materiale organico, in presenza di scarso contenuto di ossigeno nell'ambiente. Per le sue caratteristiche può essere inalato in modo subdolo ed impercettibile, fino a raggiungere nell'organismo concentrazioni letali.

Il monossido di carbonio (CO) inalato si lega con l'emoglobina, una proteina presente a livello dei globuli rossi e deputata al trasporto dell'ossigeno, formando la carbossiemoglobina (COHb). Tale legame è molto più stabile (circa 200-300 volte) di quello formato tra emoglobina ed ossigeno, in questo modo il CO impedisce il normale trasporto dell'ossigeno ai tessuti periferici, determinando effetti tossicologici di diversa entità.

Per concentrazioni ambientali di CO inferiori a 5 mg/m^3 , corrispondenti a concentrazioni di COHb inferiori al 3%, non si hanno effetti apprezzabili sulla salute negli individui sani.

A concentrazioni maggiori si verificano cefalea, confusione, disorientamento, capogiri, visione alterata e nausea. Concentrazioni particolarmente elevate possono causare coma e morte per asfissia.

La radiazione

I processi chimici alla base della diminuzione dell'ozono sono attivati dalle radiazioni solari.

La meccanica quantistica (o fisica quantistica o teoria dei quanti) è la teoria in grado di descrivere il comportamento della materia, della radiazione e le reciproche interazioni.

La legge di Planck, formulata da Max Planck nel 1900, afferma che l'energia associata ad una radiazione elettromagnetica è trasmessa in unità discrete o quanti.

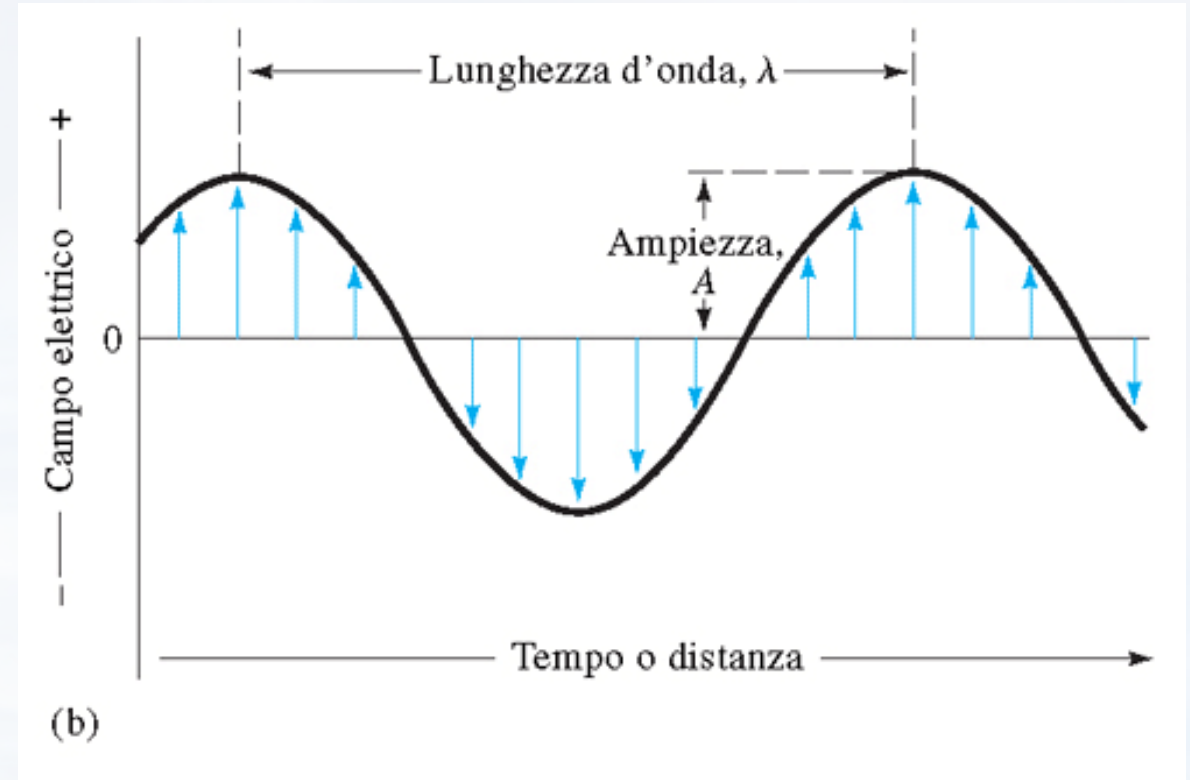
La radiazione

La meccanica quantistica descrive la radiazione sia come fenomeno ondulatorio che come entità particellare.

La radiazione

Parametri dell'onda

- Ampiezza o intensità
- Periodo
- Frequenza
- Lunghezza d'onda
- Velocità di propagazione



velocità della luce $c = 299\,792,458 \text{ km/s}$

La rifrazione è la deviazione subita da un'onda quando questa passa da un mezzo a un altro nel quale la sua velocità di propagazione cambia.

In ottica, la rifrazione avviene quando una onda luminosa passa da un mezzo a un altro avente un indice di rifrazione diverso.

Per esempio, i raggi di luce si rifrangono quando entrano o escono dal vetro; la comprensione di questo concetto ha consentito l'invenzione delle lenti e del telescopio a rifrazione.



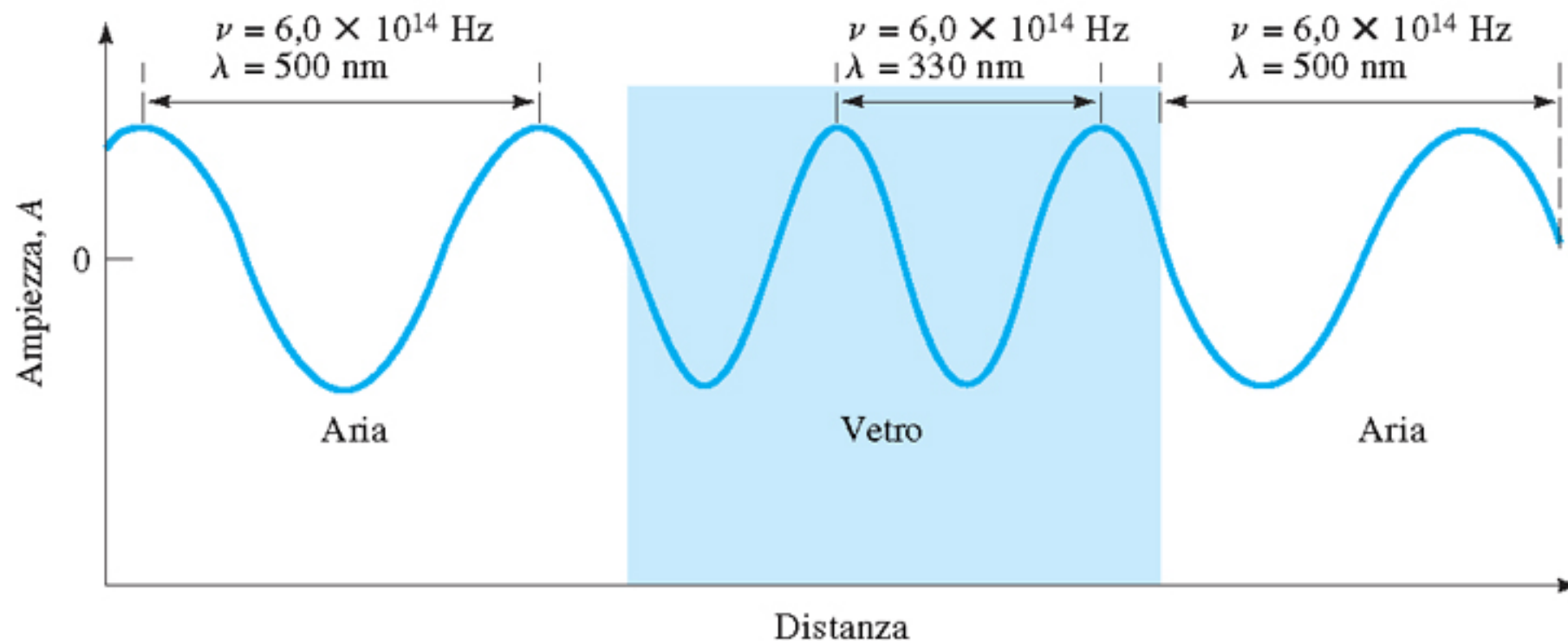


FIGURA 6-2 Variazione nella lunghezza d'onda quando la radiazione passa dall'aria in un vetro e di nuovo nell'aria. Si noti come nel passaggio dall'aria al vetro si ha una riduzione della lunghezza d'onda di quasi 200 nm, più del 30%; quando la radiazione rientra nell'aria si ha il fenomeno inverso.

La radiazione

L'energia di una radiazione elettromagnetica è funzione della frequenza secondo l'equazione:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$



pacchetti discreti di
energia o FOTONI

➤ dove h è la costante di Planck = $6.63 \cdot 10^{-34}$ J · s; c è la velocità della luce nel vuoto $c = 2,997925 \times 10^8$ m/s

- ENERGIA E FREQUENZA SONO DIRETTAMENTE PROPORZIONALI
- ENERGIA E LUNGHEZZA D'ONDA SONO INVERSAMENTE PROPORZIONALI

Regioni dello spettro elettromagnetico

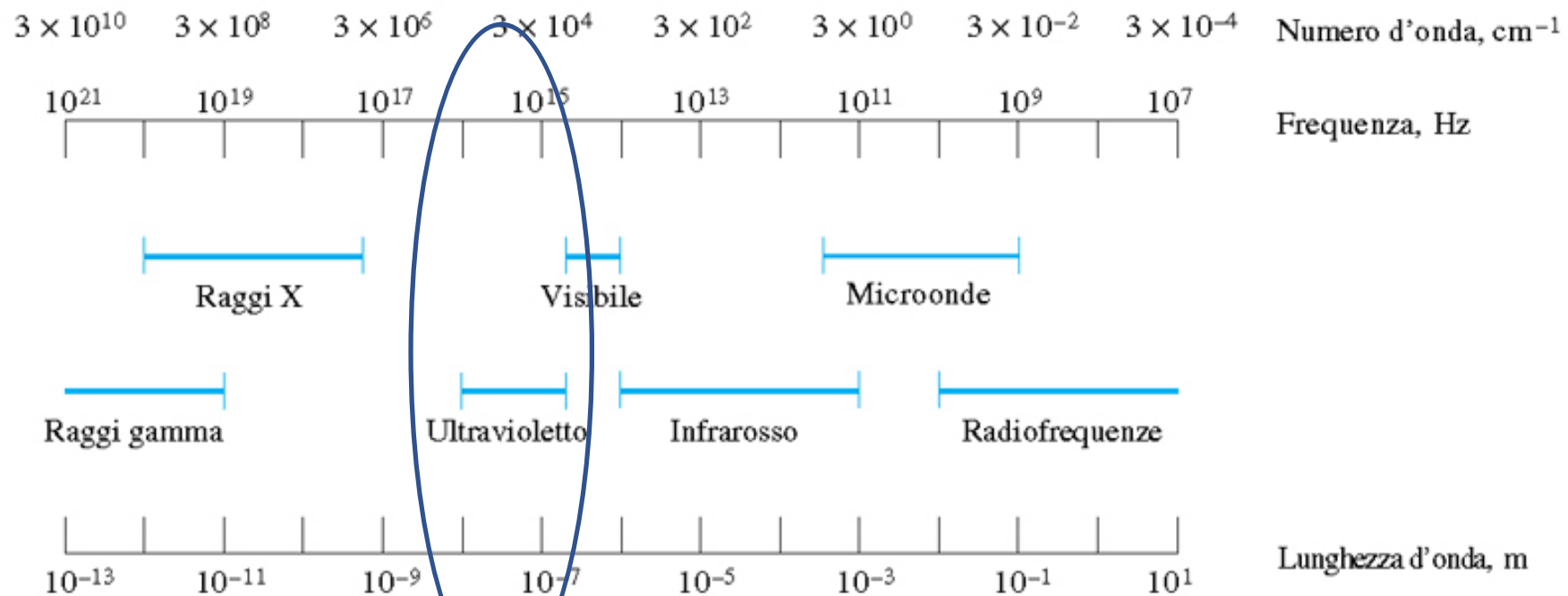


FIGURA 6-3 Regioni dello spettro elettromagnetico.

Energia della radiazione luminosa

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Quanto minore è la lunghezza d'onda di una radiazione, tanto maggiore è l'energia associata che viene trasferita alla materia quando la radiazione viene assorbita



Lo spettro elettromagnetico

- La porzione dello spettro elettromagnetico più rilevante ai fini delle implicazioni ambientali è la regione che va da circa 100 a 1000 nm.

Lunghezza d'onda (nm)	Principale tipologia	Lunghezza d'onda (nm)	Sottotipo
<50	Raggi X		
50	Ultravioletto	200	UV-C
		280	UV-B
		320	UV-A
400		400	Violetto
	Visibile		·
			·
750		750	Rosso
	Infrarosso	4000 (4 μm)	Infrarosso termico
		100 000 (100 μm)	

O₂ e O₃

L'O₂ e l'O₃ interagiscono con le radiazioni luminose in modo differente.

- In particolare l'O₂ filtra la maggior parte delle radiazioni UV comprese tra i 120 nm ed i 220 nm nella stratosfera e la parte restante nella troposfera (UV-C).
- L'O₃, disperso nelle regioni intermedie e inferiori della stratosfera, insieme all'O₂, per quanto riguarda le lunghezze d'onda più corte, filtrano tutte le componenti delle radiazioni UV con λ compresa tra 220 nm e 290 nm (UV-C e UV-B).

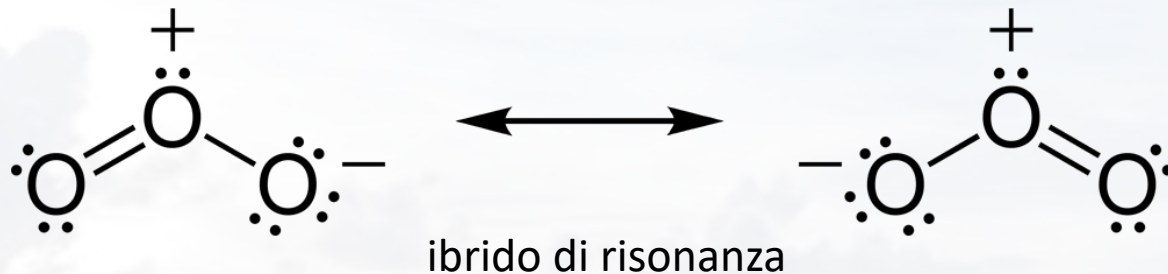
Lunghezza d'onda (nm)	Sottotipo
200	UV-C
280	
320	
400	UV-A
750	Violetto
	.
	.
	Rosso



L'ozono può essere composto da diversi isotopi dell'ossigeno (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O). A $20\text{ }^\circ\text{C}$ è un gas instabile con un tempo di dimezzamento di tre giorni, mentre sotto i $-112\text{ }^\circ\text{C}$ è un liquido esplosivo che decade in 20 minuti.

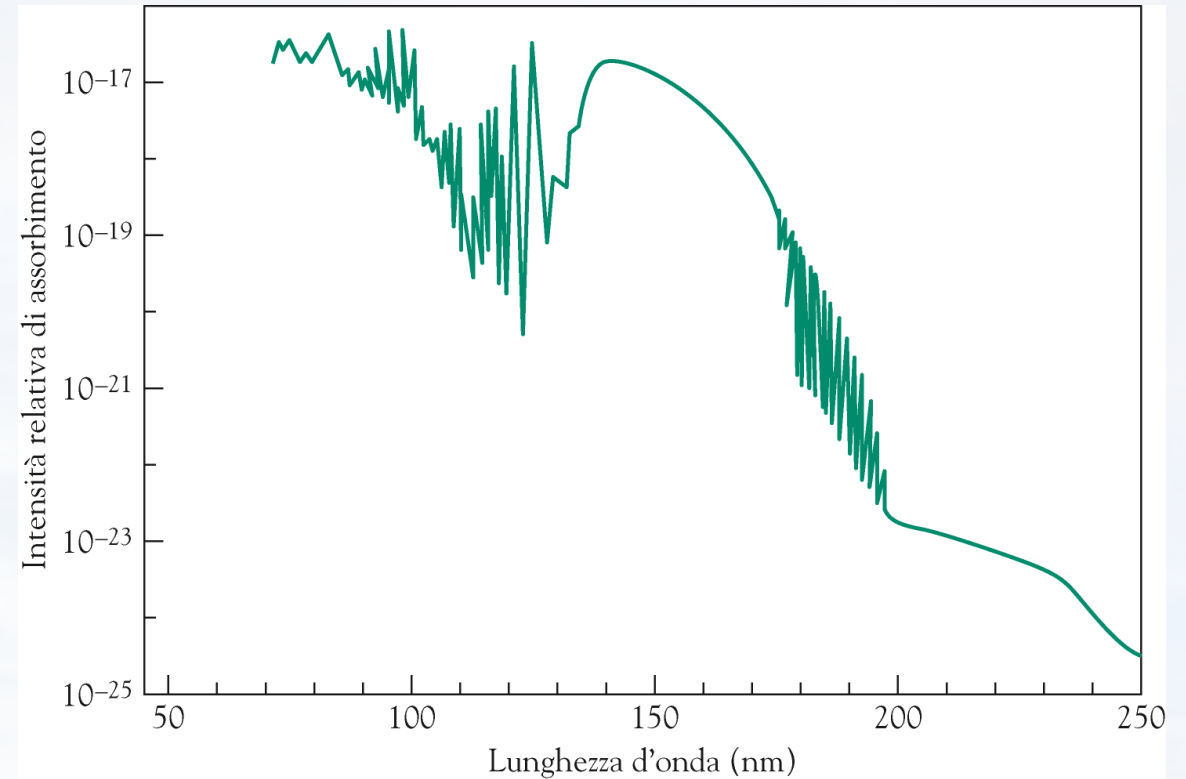
Ha un odore pungente caratteristico, lo stesso che accompagna talvolta i temporali (ozono prodotto dalle scariche elettriche dei fulmini).

È un energico ossidante e per gli esseri viventi è altamente velenoso. È essenziale alla vita sulla Terra per via della sua capacità di assorbire la luce ultravioletta.



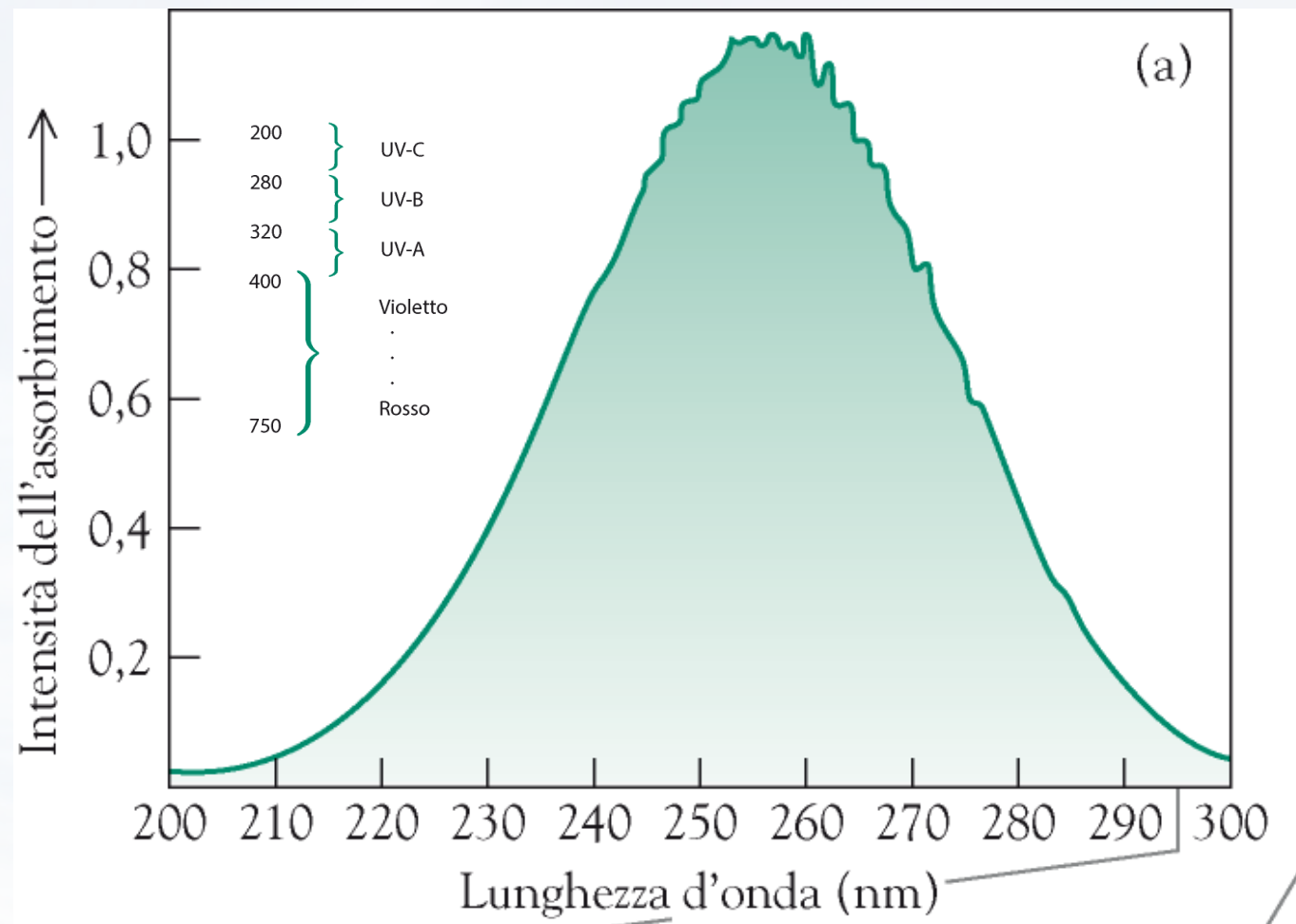
Spettro di assorbimento di O₂

- L'O₂ che si trova nella stratosfera filtra tutte le componenti della radiazione UV di lunghezza d'onda compresa tra 120 a 220 nm (UV-C)



Spettro di assorbimento di O_3

- L' O_3 filtra tutte le componenti della radiazione UV di lunghezza d'onda da 220 a 280 nm
- Né l'ozono, né alcun altro componente dell'atmosfera, assorbono significativamente nell'intervallo definito come UV-A (320 - 400 nm).



Raggi UV

Una riduzione della concentrazione di ozono nella stratosfera comporta una frazione maggiore di radiazioni UV-B.

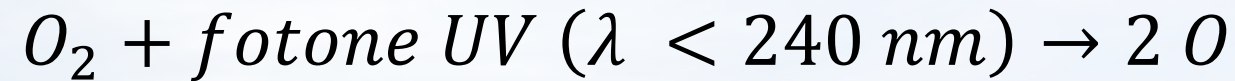
Questo aumento è il principale rischio ambientale legato alla diminuzione dell'ozono

La maggior parte degli effetti biologici delle luce solare deriva dal fatto che le radiazioni UV-B possono essere assorbite dalle molecole del DNA

- L'esposizione della pelle alle radiazioni UV-B non sufficientemente schermate porta a cataratta, a cancro della pelle, ad effetti negativi del sistema immunitario, a difetti della crescita di animali e piante.

Reazioni

Una reazione innescata da un'energia luminosa viene chiamata reazione fotochimica



La molecola d'ossigeno O_2 viene dissociata o decomposta fotochimicamente in due atomi di ossigeno O



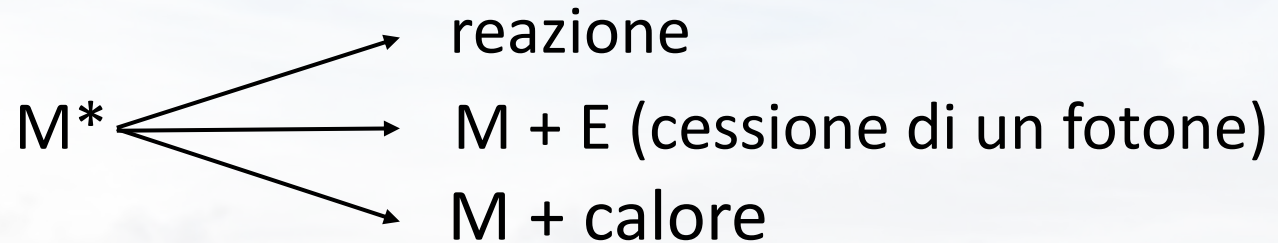
*decomposizione
fotochimica = fotolisi*

Reazioni

Quando una sostanza viene irradiata con una determinata radiazione assorbe l'energia e passa ad uno stato a maggior energia (stato eccitato)



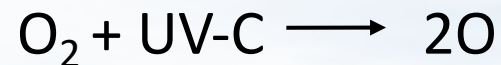
La sostanza allo stato eccitato cede l'energia in eccesso per tornare allo stato fondamentale con un processo che prende il nome di rilassamento, dando luogo a



Formazione dell'ozono nella stratosfera

Al di sopra della stratosfera l'aria è molto rarefatta e la concentrazione delle molecole è molto bassa e parte dell'ossigeno esiste in forma atomica

Gli atomi di O per collisione tra loro generano nuove molecole di O₂ che per fotolisi ridanno O atomico



Grazie a questo ciclo di reazioni gran parte delle radiazioni UV < 220 nm vengono assorbite già a livello superiore della stratosfera

Ossigeno



L'ossigeno atomico è una specie chimica con il simbolo O (3P).

L'ossigeno atomico ha un elettrone spaiato che lo rende altamente reattivo.

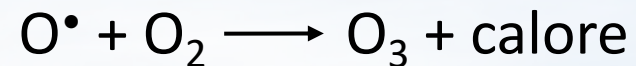
L'ossigeno atomico è un radicale libero.

Un radicale libero tende a reagire con altri elementi chimici o composti per diventare stabile

Ozono

Nella stratosfera l'ossigeno si trova prevalentemente come O_2

L'O elementare ha maggiore probabilità di collisione con molecole biatomiche che con altri atomi di ossigeno, queste collisioni portano alla formazione di ozono



Ozono nella stratosfera

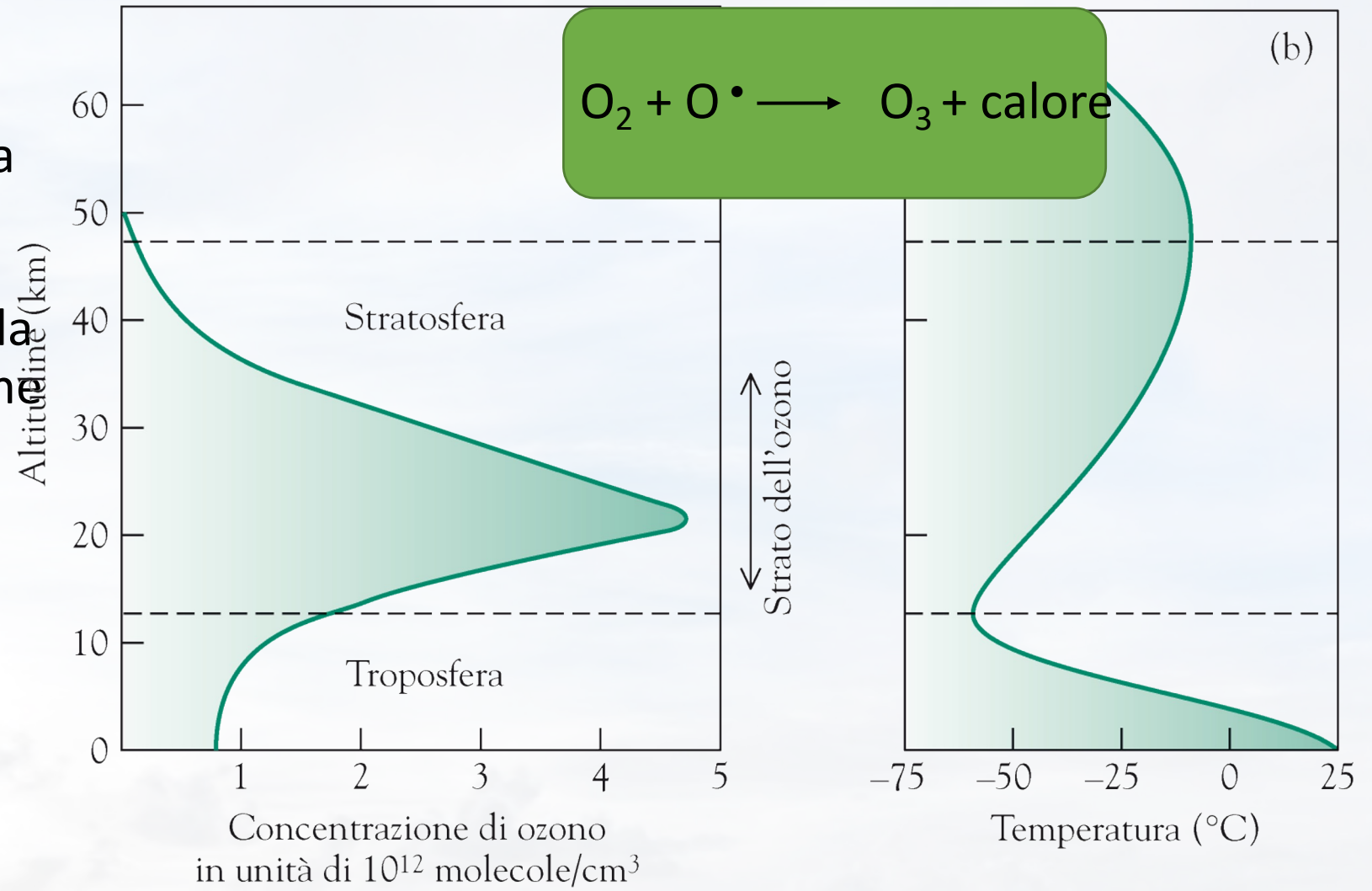
Nella parte inferiore della stratosfera la quantità di ossigeno molecolare cresce e la densità dell'aria aumenta progressivamente all'avvicinarsi alla superficie terrestre.

Questa regione è caratterizzata da una bassa concentrazione di ossigeno atomico e scarsissima concentrazione di O_3 , essendo la gran parte delle radiazioni UV ad alta energia assorbite negli strati superiori.

La regione dell'atmosfera con la concentrazione maggiore di ozono è localizzata soprattutto tra i 15 ed i 35 Km di altezza. Questa regione prende il nome di **strato dell'ozono**.

Formazione dell'ozono nella stratosfera

La reazione di formazione dell'ozono è accompagnata da liberazione di calore e questo è il motivo della maggiore temperatura della stratosfera rispetto alle zone sottostanti e sovrastanti (inversione termica).



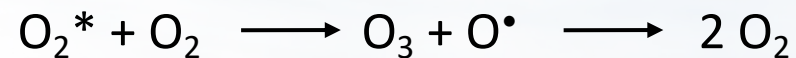
Ciclo di Chapman

L'O₃ assorbe efficacemente le radiazioni UV dando luogo ad una molecola in uno stato eccitato che tenderà a dissociarsi



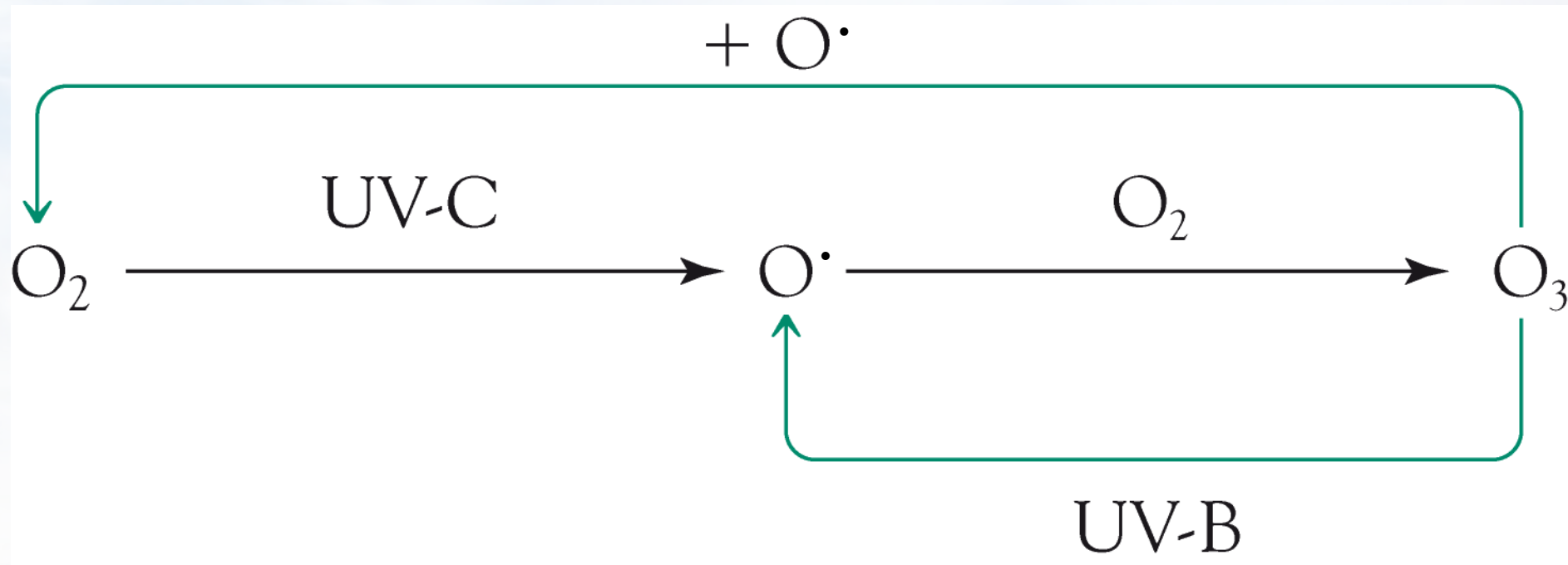
A sua volta O₂^{*}, trovandosi in una configurazione ad energia maggiore dello stato fondamentale, tende a tornare allo stato fondamentale cedendo l'eccesso di energia tramite collisione con altre molecole di O₂ presenti nella stratosfera per formare O₃.

Contemporaneamente atomi liberi di O[•] reagiscono con molecole di O₃ per riformare molecole di O₂



Ciclo di Chapman

I processi di formazione e distruzione dell'ozono prendono il nome di ciclo di Chapman



Ciclo di Chapman

Nella stratosfera durante le **ore diurne** l'ozono per effetto delle radiazioni UV viene continuamente formato, decomposto e riformato e ridecomposto in una sorta di stato stazionario.

Ad una quota di circa 30 Km la vita media di una molecola di O_3 è di 30 min, alle quote inferiori della stratosfera arriva ad una vita media dell'ordine dei mesi.

Nella stratosfera la concentrazione di O_3 non supera mai i 10 ppm

L' O_3 non si forma nella troposfera per assenza di radiazioni UV-C