

# **CHIMICA AMBIENTALE**

CdL triennale in  
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

Docente  
Pierluigi Barbieri

**SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12**

La Chimica Ambientale ha un ruolo rilevante nella caratterizzazione e nella riduzione degli Impatti ambientali:

$$I = P \times A \times T$$

*Impatti*

*Popolazione*

*Consumo pro capite (affluenza)*

*Tecnologia*

<https://webarchive.nationalarchives.gov.uk/20121206120858/>

<http://www.bis.gov.uk/assets/goscience/docs/p/perfect-storm-paper.pdf> 2009

<https://www.oxfordmartin.ox.ac.uk/event/2036>

<https://www.youtube.com/watch?v=m2Mt-UuZ1sU> 2015

## **FOOD, ENERGY, WATER AND THE CLIMATE: A PERFECT STORM OF GLOBAL EVENTS?**

**By John Beddington CMG FRS  
Chief Scientific Adviser to HM Government**

**Government Office for Science  
Kingsgate House  
66-74 Victoria Street  
London  
SW1E 6SW**

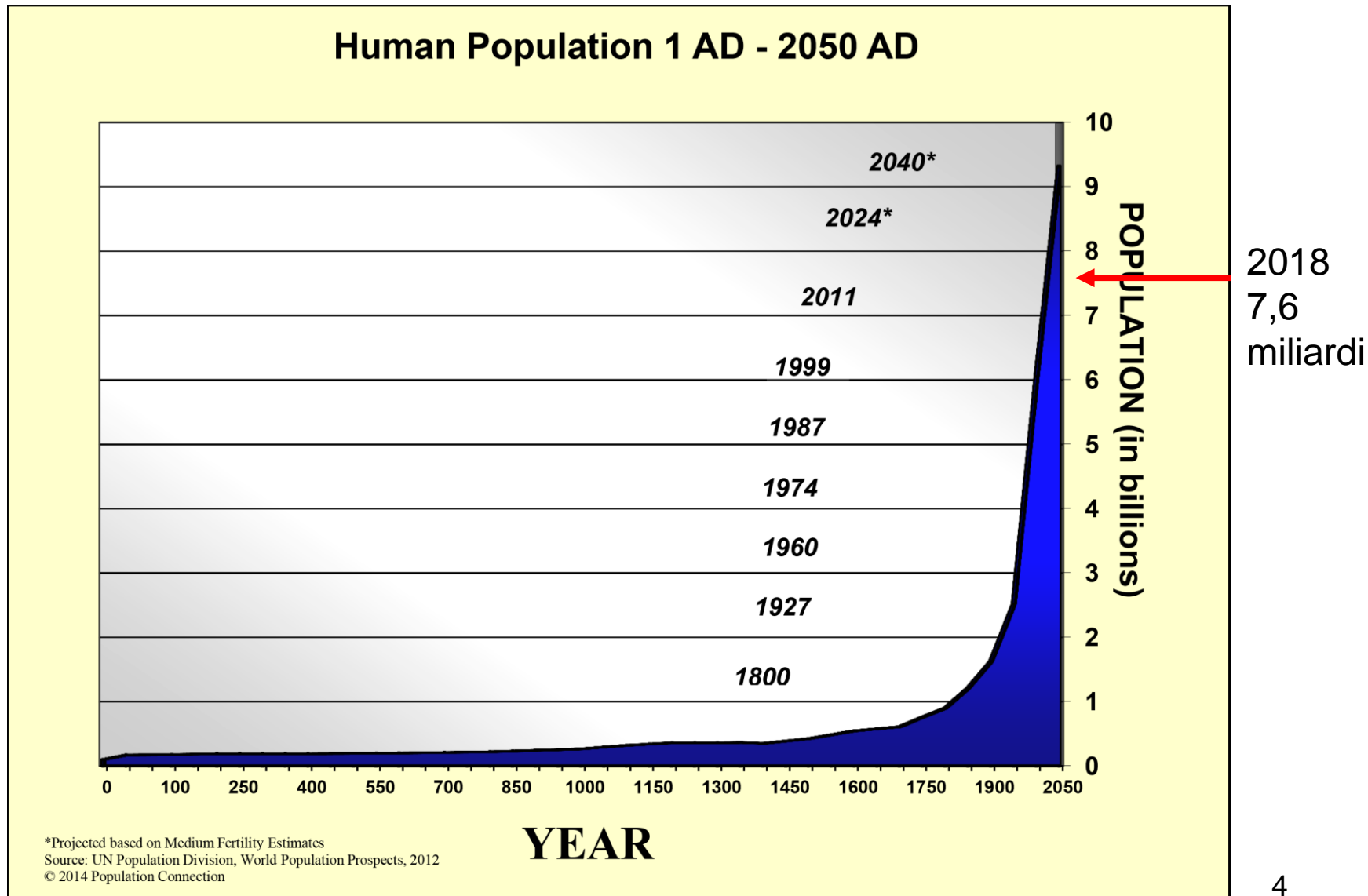
**[mpst.beddington@bis.gsi.gov.uk](mailto:mpst.beddington@bis.gsi.gov.uk)**

### **SUMMARY**

There is an intrinsic link between the challenge we face to ensure food security through the 21<sup>st</sup> century and other global issues, most notably climate change, population growth and the need to sustainably manage the world's rapidly growing demand for energy and water. It is predicted that by 2030 the world will need to produce 50 per cent more food and energy, together with 30 per cent more available fresh water, whilst mitigating and adapting to climate change. This threatens to create a 'perfect storm' of global events.

Science and technology can make a major contribution, by providing practical solutions. Securing this contribution requires that high priority be attached both to research and to facilitating the real world deployment of existing and emergent technologies. On food, we need a new, "greener revolution". Techniques and technologies from many disciplines, ranging from biotechnology and engineering to newer fields such as nanotechnology, will be needed. On water, managing and balancing supply and demand for water across sectors requires a range of policy and technological solutions. Meeting the demand for energy, while mitigating and adapting to climate change, will require a mix of behavioural change and technological solutions.

# «La tempesta ambientale perfetta»



# Countries in the world by population (2020)

This list includes both **countries** and **dependent territories**. Data based on the latest *United Nations Population Division* estimates.

Click on the name of the country or dependency for current estimates (live population clock), historical data, and projected figures.

See also: [World Population](#)

Search:

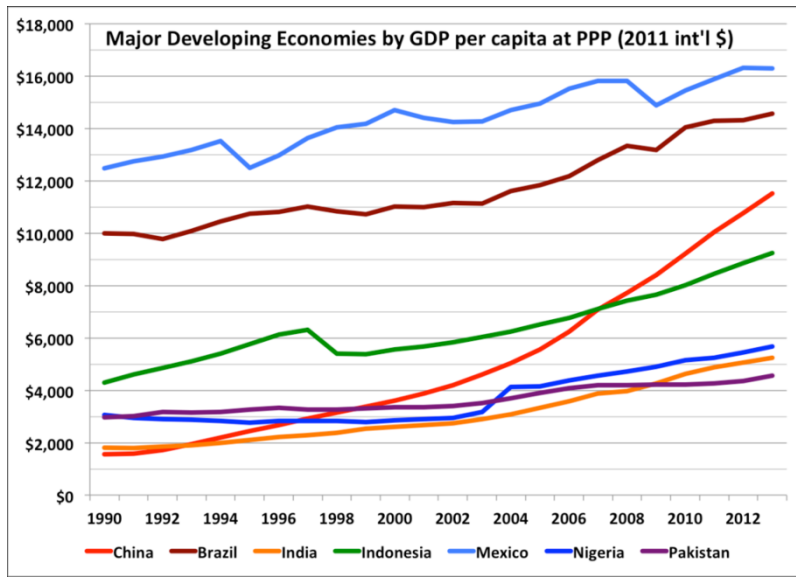
# ↓	Country (or dependency) ↑	Population (2020) ↑	Yearly Change ↑	Net Change ↑	Density (P/Km <sup>2</sup> ) ↑	Land Area (Km <sup>2</sup> ) ↑	Migrants (net) ↑	Fert. Rate ↑	Med. Age ↑	Urban Pop % ↑	World Share ↑
1	<a href="#">China</a>	1,439,323,776	0.39 %	5,540,090	153	9,388,211	-348,399	1.7	38	61 %	18.47 %
2	<a href="#">India</a>	1,380,004,385	0.99 %	13,586,631	464	2,973,190	-532,687	2.2	28	35 %	17.70 %
3	<a href="#">United States</a>	331,002,651	0.59 %	1,937,734	36	9,147,420	954,806	1.8	38	83 %	4.25 %
4	<a href="#">Indonesia</a>	273,523,615	1.07 %	2,898,047	151	1,811,570	-98,955	2.3	30	56 %	3.51 %
5	<a href="#">Pakistan</a>	220,892,340	2.00 %	4,327,022	287	770,880	-233,379	3.6	23	35 %	2.83 %
6	<a href="#">Brazil</a>	212,559,417	0.72 %	1,509,890	25	8,358,140	21,200	1.7	33	88 %	2.73 %
7	<a href="#">Nigeria</a>	206,139,589	2.58 %	5,175,990	226	910,770	-60,000	5.4	18	52 %	2.64 %
8	<a href="#">Bangladesh</a>	164,689,383	1.01 %	1,643,222	1,265	130,170	-369,501	2.1	28	39 %	2.11 %
9	<a href="#">Russia</a>	145,934,462	0.04 %	62,206	9	16,376,870	182,456	1.8	40	74 %	1.87 %
10	<a href="#">Mexico</a>	128,932,753	1.06 %	1,357,224	66	1,943,950	-60,000	2.1	29	84 %	1.65 %
11	<a href="#">Japan</a>	126,476,461	-0.30 %	-383,840	347	364,555	71,560	1.4	48	92 %	1.62 %
12	<a href="#">Ethiopia</a>	114,963,588	2.57 %	2,884,858	115	1,000,000	30,000	4.3	19	21 %	5.47 %
13	<a href="#">Philippines</a>	109,581,078	1.35 %	1,464,463	368	298,170	-67,152	2.6	26	47 %	1.41 %

# Ogni giorno nascono 200.000 persone da sfamare, vestire, accudire

<http://www.worldometers.info/world-population/population-by-country/>

# Molte persone terribili condizioni di povertà, ma mai nella storia tanti han vissuto così bene

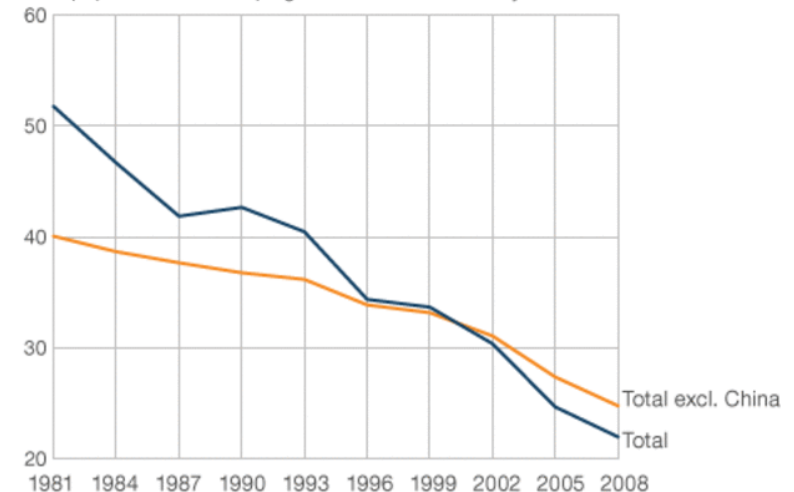
<http://www.bbc.com/news/magazine-17312819>



Living below \$1.25 poverty line

	1981	2008
Developing countries	1.94 bn	1.29 bn
Developing countries excl. China	1.1 bn	1.12 bn

% of population in developing world below \$1.25 a day in 2005 PPP



Source: World Bank

# Consumi e Produzione rifiuti dei paesi «occidentali/occidentalizzati»

Portano a consumo di risorse rinnovabili e non,  
e a produzione di inquinanti NON sostenibili

Capacità portante dell'ambiente:... ***capacità di un ambiente e delle sue risorse di sostenere un certo numero di individui***

## ***Economic growth, carrying capacity, and the environment***

- Arrow, Kenneth; Bolin, Bert; Costanza, Robert; Dasgupta, Partha; et al. **Science** 268.5210 (Apr 28, 1995): 520

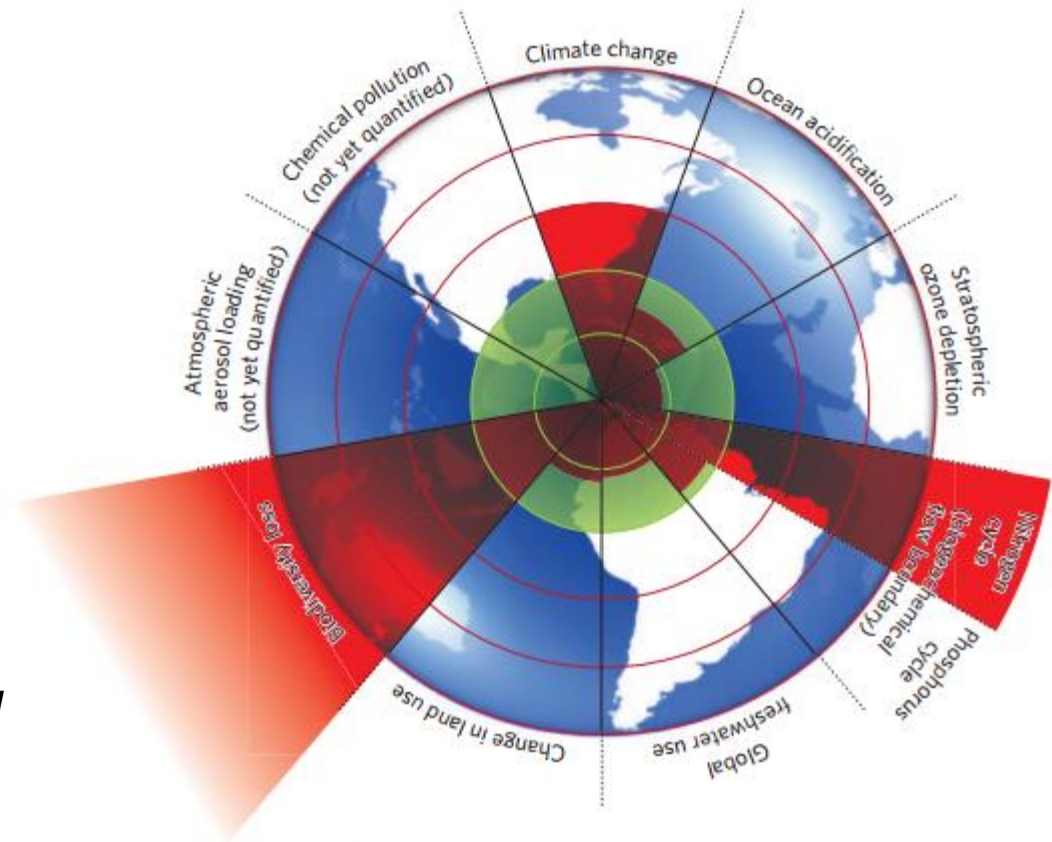
<https://pdfs.semanticscholar.org/01ea/c2548adbb9f2adcf0c414d3c27d20ec609dd.pdf>

*“...The environmental resource base upon which all economic activity ultimately depends includes ecological systems that produce a wide variety of services. This resource base is finite. Furthermore, imprudent use of the environmental resource base may irreversibly reduce the capacity for generating material production in the future. All of this implies that there are limits to the carrying capacity of the planet...”*



# A safe operating space for humanity

Rockström, J., W. Steffen, K. Noone, Å. Persson, F.S. Chapin, III, E.F. Lambin, T.M. Lenton, M. Scheffer, C. Folke, H.J. Schellnhuber, B. Nykvist, C.A. de Wit, T. Hughes, S. van der Leeuw, H. Rodhe, S. Sörlin, P.K. Snyder, R. Costanza, U. Svedin, M. Falkenmark, L. Karlberg, R.W. Corell, V.J. Fabry, J. Hansen, B. Walker, D. Liverman, K. Richardson, P. Crutzen, and J.A. Foley, 2009: *A safe operating space for humanity*. **Nature**, **461**, 472-475, doi:10.1038/461472a.

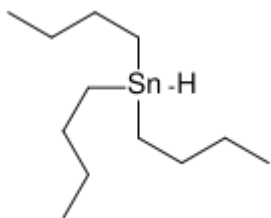


**Figure 1 | Beyond the boundary.** The inner green shading represents the proposed safe operating space for nine planetary systems. The red wedges represent an estimate of the current position for each variable. The boundaries in three systems (rate of biodiversity loss, climate change and human interference with the nitrogen cycle), have already been exceeded.

- [http://steadystate.org/wp-content/uploads/2009/12/Rockstrom\\_Nature\\_Boundaries.pdf](http://steadystate.org/wp-content/uploads/2009/12/Rockstrom_Nature_Boundaries.pdf)



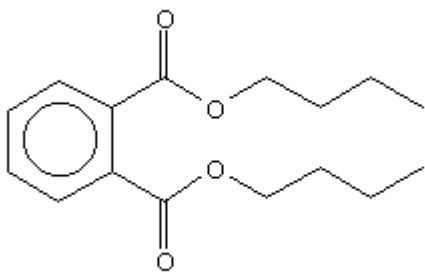




Imposex



Buco dell'Ozono



Interferenti endocrini





HF, Metalli pesanti



Fitotossicità,  
accumulo nell'ambiente<sup>13</sup>

# Rifiuti







Calcolare l'impronta ecologica: [http://urizen-geography.nsm.du.edu/~psutton/Sutton\\_Courses/Geog\\_3890\\_Ecological\\_Economics/SeminalEepapers/Wackernagel\\_Dissertation.pdf](http://urizen-geography.nsm.du.edu/~psutton/Sutton_Courses/Geog_3890_Ecological_Economics/SeminalEepapers/Wackernagel_Dissertation.pdf)

Anche criticata

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921800908003376>

*Prodotti «Safe by design»*

# Chimica dell'atmosfera



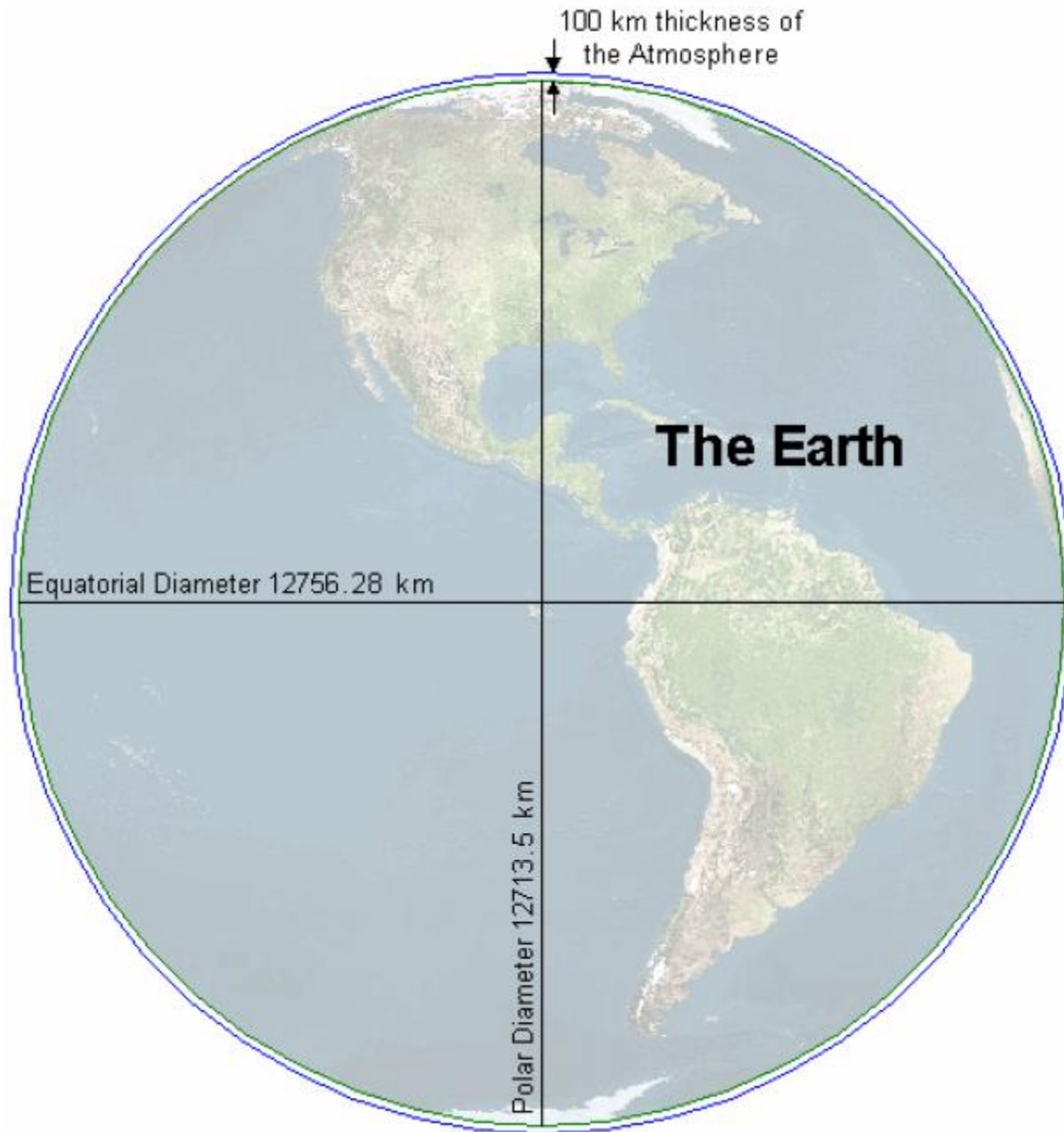
Tracce di Ossigeno

Biossido di carbonio

Metano

Ammoniaca



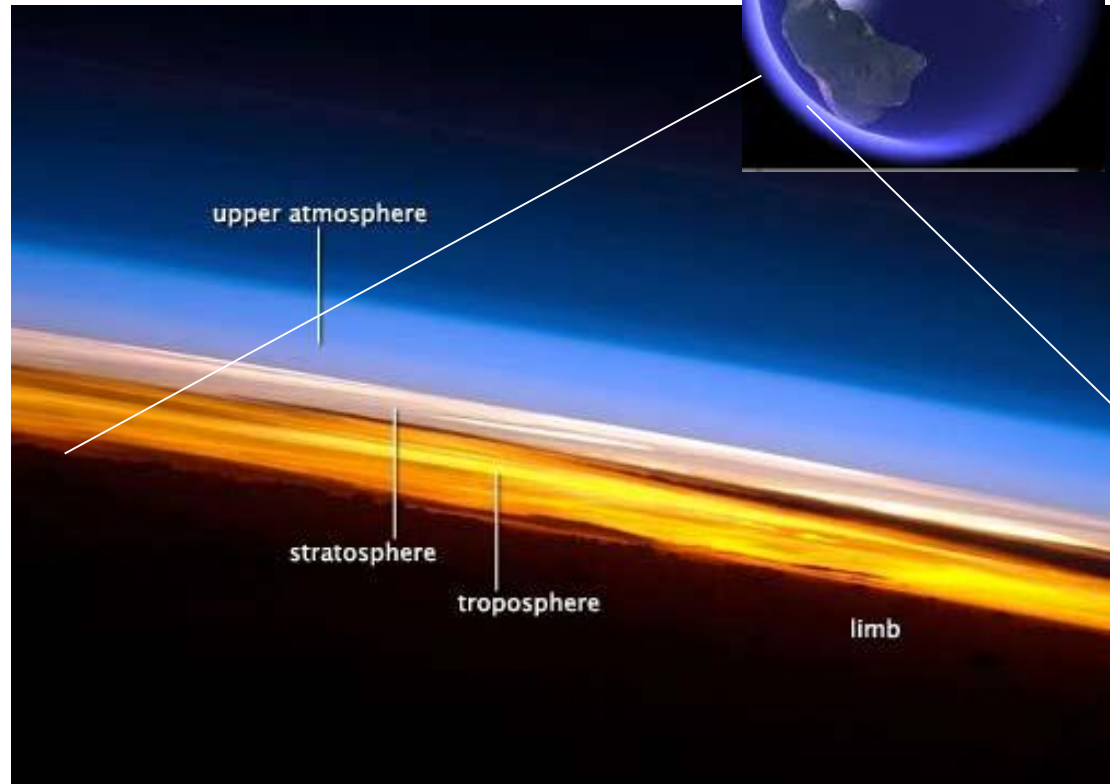




# Caratteristiche dell'atmosfera

Atmosfera: Involucro gassoso di varia composizione e natura, che circonda la Terra.

- ↪ Filtro protettivo (assorbimento raggi cosmici, radiazioni solari);
- ↪ trasmette radiazioni tra 300-2500 nm (vicino UV, visibile, vicino IR) e tra 0.01-40 m (onde radio);
- ↪ riassorbe gran parte delle radiazioni infrarosse dalla terra, stabilizzandone la temperatura;
- ↪ fonte di CO<sub>2</sub> per fotosintesi e di O<sub>2</sub> per respirazione;
- ↪ fonte di N<sub>2</sub> per batteri fissatori;
- ↪ mezzo di trasporto dell'acqua da mare a terraferma (agisce come condensatore di un distillatore ad energia solare);
- ↪ scarica di specie inquinanti



# Ipotesi Gaia

(1979, James Lovelock, medico, biofisico e chimico inglese)

Gli organismi (spec. microrganismi) non solo si adattano all'ambiente fisico, ma la loro azione combinata negli ecosistemi produce un sistema di controllo che mantiene condizioni favorevoli per la vita sulla terra.



Le condizioni uniche della Terra, in particolare ciò che riguarda composizione atmosferica (alta % di ossigeno e bassa % di anidride carbonica) e condizioni in superficie (moderati valori di pH e temperatura), sono state determinate dall'attività tamponante delle prime forme di vita e poi di quelle più evolute.

## Confronto delle condizioni atmosferiche e termiche di Marte, Venere ed un'ipotetica Terra priva di vita

Atmosfera	Marte	Venere	Terra senza vita
CO <sub>2</sub>	95 %	98 %	98 %
N <sub>2</sub>	2.7 %	1.9 %	1.9 %
O <sub>2</sub>	0.013	Tracce	Tracce
T superficie (°C)	- 53	477	290 ± 50



*Gaia* è ipotesi difficilmente dimostrabile ma suggerisce l'importanza di scoprire e preservare gli equilibri e i sistemi tampone che consentono la vita.



## MIXING RATIO

Il *mixing ratio*  $C_X$  di un gas X (chiamata anche *frazione molare*) è definita come il numero di moli di X per moli di aria. E' quindi espresso in moli/moli o v/v dato che il volume occupato da una mole di gas ideale è proporzionale al numero di moli.

Le pressioni nell'atmosfera sono sufficientemente basse da non discostarsi dalla legge dei gas perfetti per oltre l'1%

Il vantaggio di questa unità di misura quello di essere indipendente praticamente dalla pressione. Per cui rimane costante al cambiare della densità dell'aria.

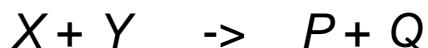
Il Mixing ratio di gas in tracce è espresso comunemente in *parti per milione in volume (ppm<sub>v</sub> o ppm)* *parti per bilione volume (ppbv o ppb)*, o *parti per trillione volume (ppt<sub>v</sub> or ppt)*; 1 ppm<sub>v</sub> = 1x10<sup>-6</sup> mol/mol, 1 ppbv = 1x10<sup>-9</sup> mol/mol, e 1 ppt<sub>v</sub> = 1x10<sup>-12</sup> mol/mol.



## NUMBER DENSITY

La densità numerica  $n_X$  di un gas X è definita come un numero di molecole X per unità di volume di aria. E' espressa comunemente come *numero di molecole per  $cm^{-3}$* .

Questa misura è critica per determinare le velocità di reazione in fase gassosa. Consideriamo ad esempio la reazione bimolecolare:



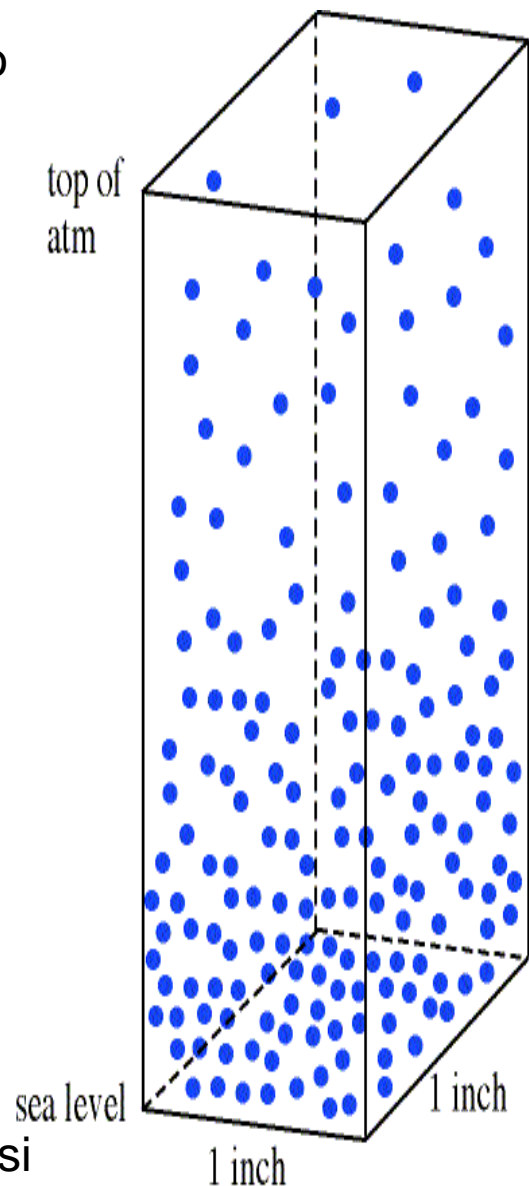
Il tasso di perdita di X sarà proporzionale alla frequenza delle collisioni che portano ad una reazione chimica.

La frequenza di collisione sarà proporzionale al prodotto delle densità di numero  $n_X n_Y$ :

$$\frac{d}{dt}[X] = -k[X][Y]$$

Dove K è una costante e I parametri tra parentesi le concentrazioni.

Generalmente, i *radicali*, che hanno alta reattività, sono espressi in termini di densità numerica.

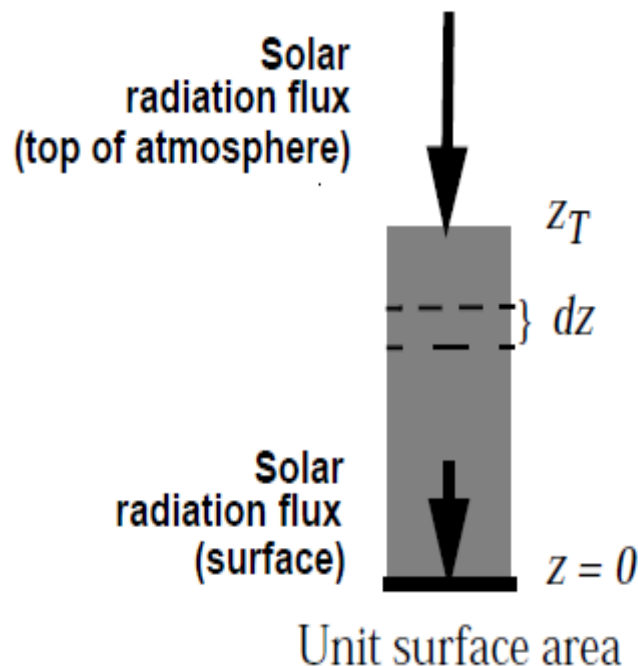


## COLONNA DI ATMOSFERA

Un'altra importante applicazione è misurare l'assorbimento o lo scattering di un fascio di luce dovuto a un gas reattivo in atmosfera (prima che arrivi sulla superficie terrestre)

Il grado di adsorbimento o di scattering dipende dal numero di molecole di un gas rispetto un certo percorso e quindi della densità numerica del gas.

L'integrale della densità numerica su tutta l'altezza della colonna definisce come colonna di atmosfera (riferita a unità di area superficiale - *atmospheric column*) della specie chimica X :



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

L'unità di misura sarà data dal numero di molecole su area.

## Realzione tra *Mixing ratio* e *number density*

La densità numerica di un gas e la sua frazione molare/mixing ratio sono collegati dalla densità numerica dell'aria.

$$n_x = C_x n_a \quad (n_a \text{ numero di molecole d'aria per volume})$$

$$PV = NRT$$

$$R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad N = \text{numero di moli}$$

La densità numerica dell'aria  $n_a$  è collegata a  $N$  e  $V$

$$n_a = Av N/V \quad Av = 6.023 \times 10^{23} \text{ molecole, Numero di Avogadro.}$$

$$n_a = AvP/RT$$

$$n_x = (AvP/RT)C_x$$

*Da questa equazione si evince che  $n_x$  non è conservato quando  $P$  o  $T$  cambiano.*

## PARTIAL PRESSURE

The *partial pressure*  $P_X$  of a gas X in a mixture of gases of total pressure  $P$  is defined as the pressure that would be exerted by the molecules of X if all the other gases were removed from the mixture. Dalton's law states that  $P_X$  is related to  $P$  by the mixing ratio  $C_X$ :

$$P_X = C_X P$$

For our applications,  $P$  is the total atmospheric pressure. Similarly, we use the ideal gas law to relate  $P_X$  to  $n_X$ :

$$P_X = (n_X / Av) RT$$

The partial pressure of a gas measures the frequency of collisions of gas molecules with surfaces and therefore determines the exchange rate of molecules between the gas phase and a coexistent condensed phase. Concentrations of water vapor and other gases that are of most interest because of their phase changes are often given as partial pressures.

# Composizione dell'atmosfera secca

Componenti Principali (in volume percentuale) :

Azoto  $N_2$  (78.08 %)

Ossigeno ( $O_2$ ) (20.95 %)

Componenti Secondari

argon (0.934 %)

biossido di carbonio (0.035 %)

Componenti in tracce < 0.002%

Neon ( $1.818 \cdot 10^{-3}$  %) elio ( $5.24 \cdot 10^{-4}$  %)

kripton ( $1.14 \cdot 10^{-4}$  %) metano ( $1.6 \cdot 10^{-4}$  %)

$N_2O$ ,  $H_2$ , Xe,  $SO_2$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ , CO.

- L'acqua sottoforma di vapore può contribuire fino ad oltre 1 %
- Alcuni valori tipici:
  - Atmosfera sopra aree marine tropicali:  $\approx 1,8$  %
  - Aria Polare  $\approx 0,1$  %
  - Aria stratosferica (30 Km) :  $\approx 0.01$  %



Gas in tracce in aria secca, % in volume

<i>Gas o specie</i>	<i>% in volume</i>	<i>Fonti principali</i>	<i>Processi di rimozione dall'atmosfera</i>
CH <sub>4</sub>	1.6 · 10 <sup>-4</sup>	Biogenico	Fotochimico
CO	~ 1.2 · 10 <sup>-5</sup>	Fotochimico, antropogenico	Fotochimico
N <sub>2</sub> O	3 · 10 <sup>-5</sup>	Biogenico	Fotochimico
NO <sub>x</sub>	10 <sup>-10</sup> - 10 <sup>-6</sup>	Fotochimico, fulmini, antropogenico	Fotochimico
HNO <sub>3</sub>	10 <sup>-9</sup> - 10 <sup>-7</sup>	Fotochimico	"Wash out"- precipitazioni
NH <sub>3</sub>	10 <sup>-8</sup> - 10 <sup>-7</sup>	Biogenico	Fotochimico, "wash out"- precipitazioni
H <sub>2</sub>	5 · 10 <sup>-5</sup>	Fotochimico	Fotochimico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 <sup>-8</sup> - 10 <sup>-7</sup>	Fotochimico	"Wash out"- precipitazioni
HO·	10 <sup>-10</sup> - 10 <sup>-12</sup>	Fotochimico	Fotochimico
HO <sub>2</sub> ·	10 <sup>-10</sup> - 10 <sup>-12</sup>	Fotochimico	Fotochimico
H <sub>2</sub> CO	10 <sup>-10</sup> - 10 <sup>-7</sup>	Fotochimico	Fotochimico
CO	10 <sup>-9</sup> - 10 <sup>-8</sup>	Antropogenico, biogenico	Fotochimico
SO <sub>2</sub>	10 <sup>-8</sup>	Antropogenico, biogenico, fotochimico	Fotochimico
SO <sub>3</sub>	10 <sup>-10</sup> - 10 <sup>-8</sup>	Antropogenico, fotochimico, vulcanico	Fotochimico
I <sub>2</sub>	0 - tracce	—	—
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	2.8 · 10 <sup>-5</sup>	Antropogenico	Fotochimico
H <sub>3</sub> CCCl <sub>3</sub>	~ 1 · 10 <sup>-8</sup>	Antropogenico	Fotochimico

La presenza di alti livelli di inquinamento può dare luogo in ambito locale a significative variazioni di composizione delle componenti in tracce

Colin Baird – Michael Cann

# **Chimica ambientale**

## **Capitolo 1:**

La chimica della stratosfera:  
lo strato dell'ozono

# Programma (preliminare) del corso (1)

- CHIMICA ATMOSFERICA E INQUINAMENTO DELL'ARIA
- La chimica della stratosfera; Regioni dell'atmosfera ; unità di concentrazione ambientali usate per i gas atmosferici; Fisica, chimica e biologia dei raggi UV; Assorbimento della luce da parte delle molecole; ossigeno ( $O_2$ ) e ozono ( $O_3$ ) atmosferici; I filtri solari.
- lo strato dell'ozono: Variazioni dell'energia della luce in funzione della lunghezza d'onda; Formazione e distruzione dell'ozono nella stratosfera; meccanismi, velocità; cloro e bromo atomici come catalizzatori
- Il buco nell'ozono e l'esaurimento dell'ozono alle latitudini temperate; Le unità Dobson; La storia del buco nell'ozono al di sopra dell'Antartide; La riduzione dell'ozono in zone temperate; Le reazioni responsabili della formazione del buco nell'ozono; L'aumento delle radiazioni UV a livello del terreno; Gli agenti chimici che causano la distruzione dell'ozono; CFC e altre sostanze contenenti cloro e fluoro

# ***La chimica della stratosfera: lo strato dell'ozono***

«Primo» problema  
ambientale globale

## **The Nobel Prize in Chemistry 1995**



Paul J. Crutzen  
Prize share: 1/3



Mario J. Molina  
Prize share: 1/3



F. Sherwood Rowland  
Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 1995 was awarded jointly to Paul J. Crutzen, Mario J. Molina and F. Sherwood Rowland *"for their work in atmospheric chemistry, particularly concerning the formation and decomposition of ozone"*.

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1995/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/)

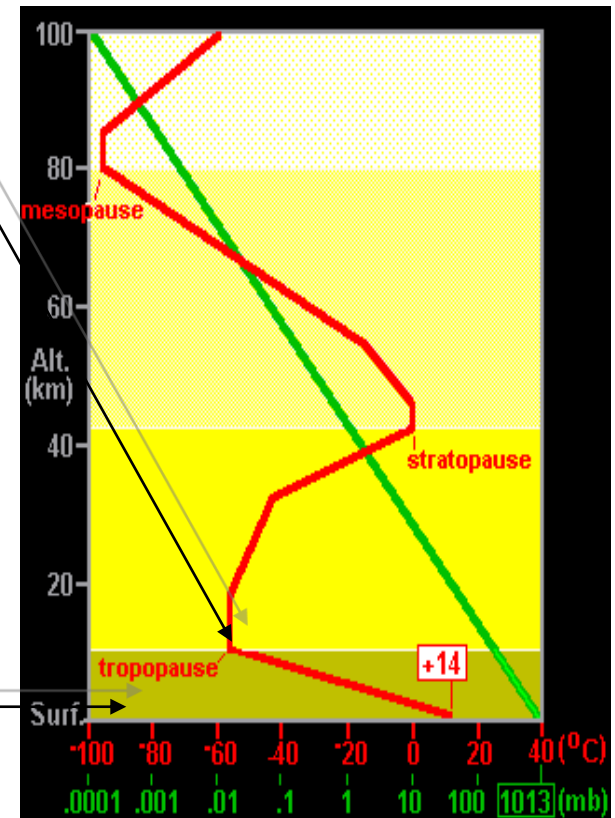
# Stratificazione dell'atmosfera

L'atmosfera è divisa in diversi strati sulla base della relazione tra temperatura/densità che risulta dalle interazioni tra processi fisici e fotochimici.

• **Tropopausa:** limite superiore della troposfera agisce da barriera che provoca *la condensazione dell'acqua a ghiaccio impedendo la foto-dissociazione negli strati superiori.*

• **Troposfera:** si estende dal livello del mare a 10-16 Km, caratterizzato da una **distribuzione omogenea dei gas maggiori** a causa di un costante rimescolamento. La temperatura diminuisce con l'allontanarsi dalla superficie radiante della terra. E' mediamente 15°C a livello del mare e -56°C nel limite superiore. La formazione delle nubi, evaporazione e precipitazioni comportano una **disomogeneità nella distribuzione dell'acqua.**

— Trend della *temperatura*  
— Trend della *pressione*



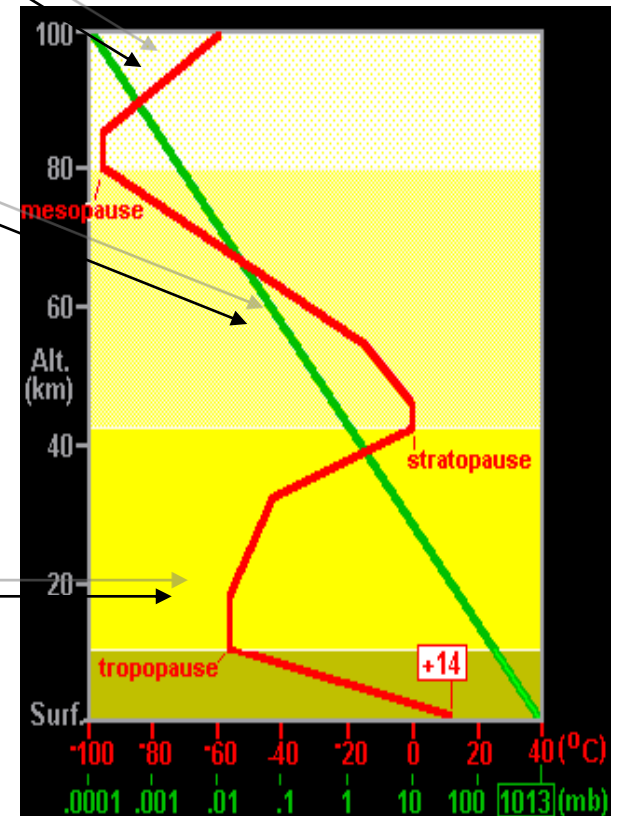
# Stratificazione dell'atmosfera

**Termosfera:**, la parte superiore della mesosfera, il gas rarefatto può raggiungere a causa dell'*elevata energia delle radiazioni solari incidenti* (lunghezza d'onda inferiore 200 nm) temperature molto elevate.

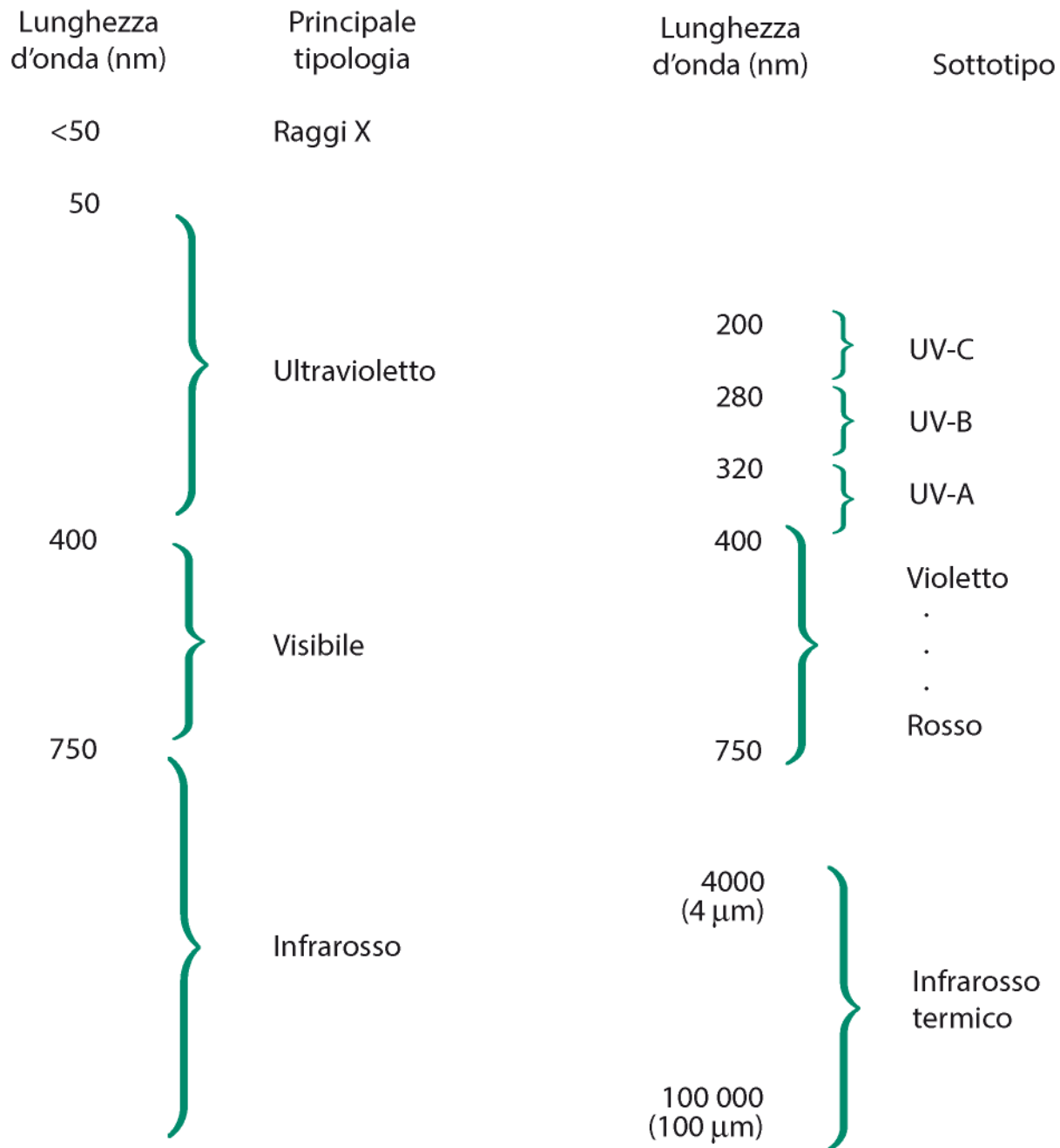
**Mesosfera:** immediatamente sopra la stratosfera, è caratterizzata dall'*assenza di specie chimiche che assorbono grosse quantità di energia* per cui si ha una forte diminuzione della temperatura ad una altezza di 85 km si registrano valori attorno  $-92^{\circ}\text{C}$ .

**Stratosfera:** si estende dalla tropopausa a circa 50Km di altezza. *La T aumenta sino a un massimo di  $-2^{\circ}\text{C}$  per l'assorbimento di radiazioni ultraviolette* da parte di  $\text{O}_3$  (fino a 10 ppm in volume).

— Trend della *temperatura*  
— Trend della *pressione*

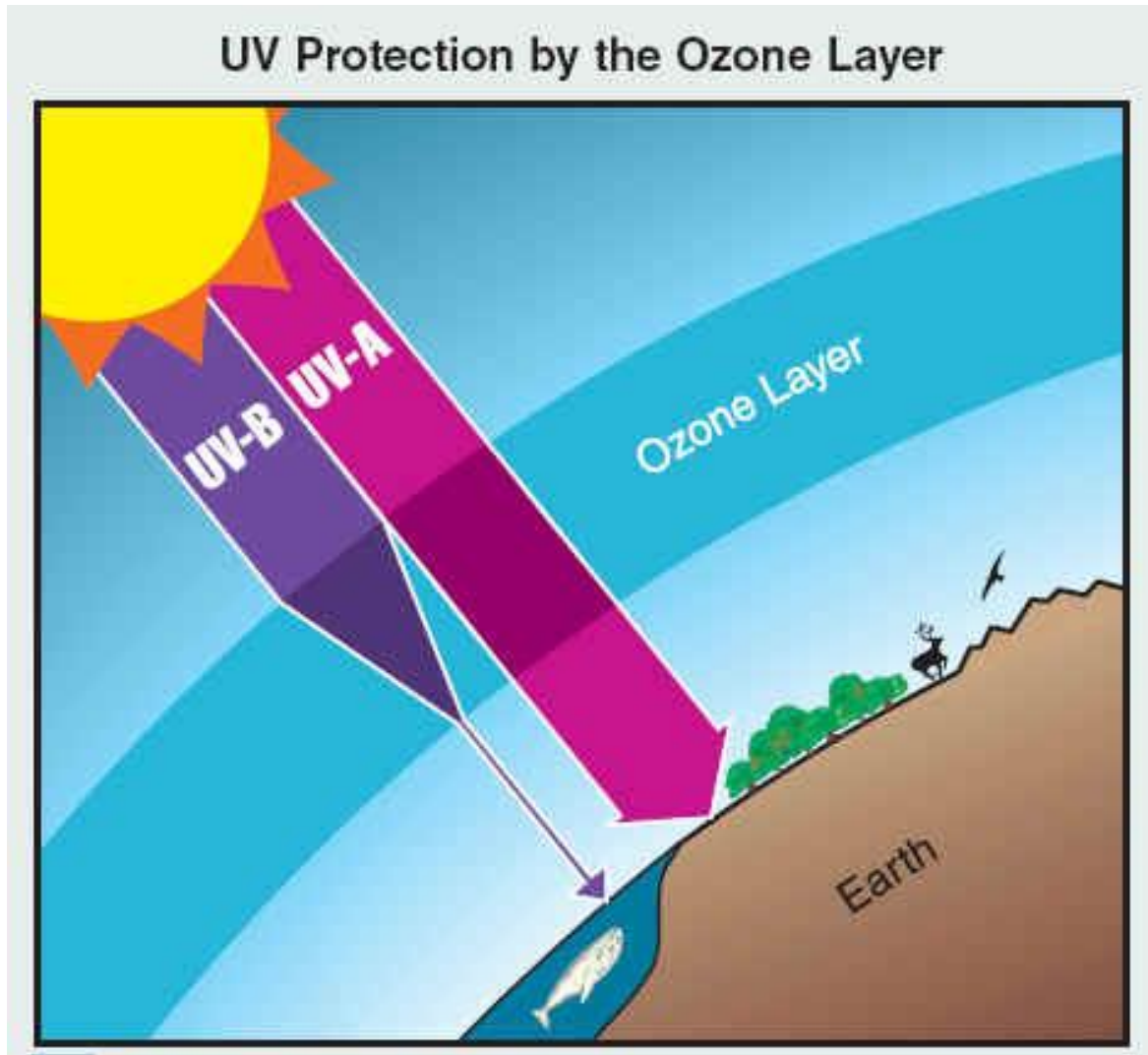






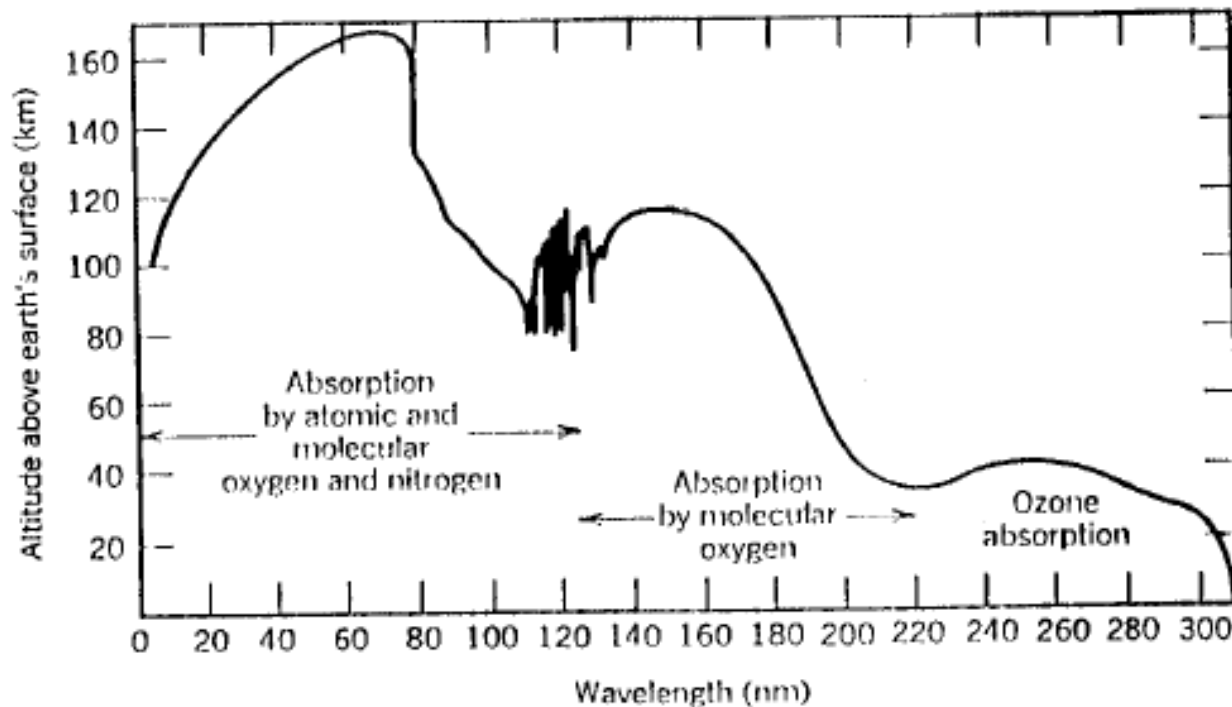
# Radiazione solare incidente sulla terra

## Ozono Stratosferico



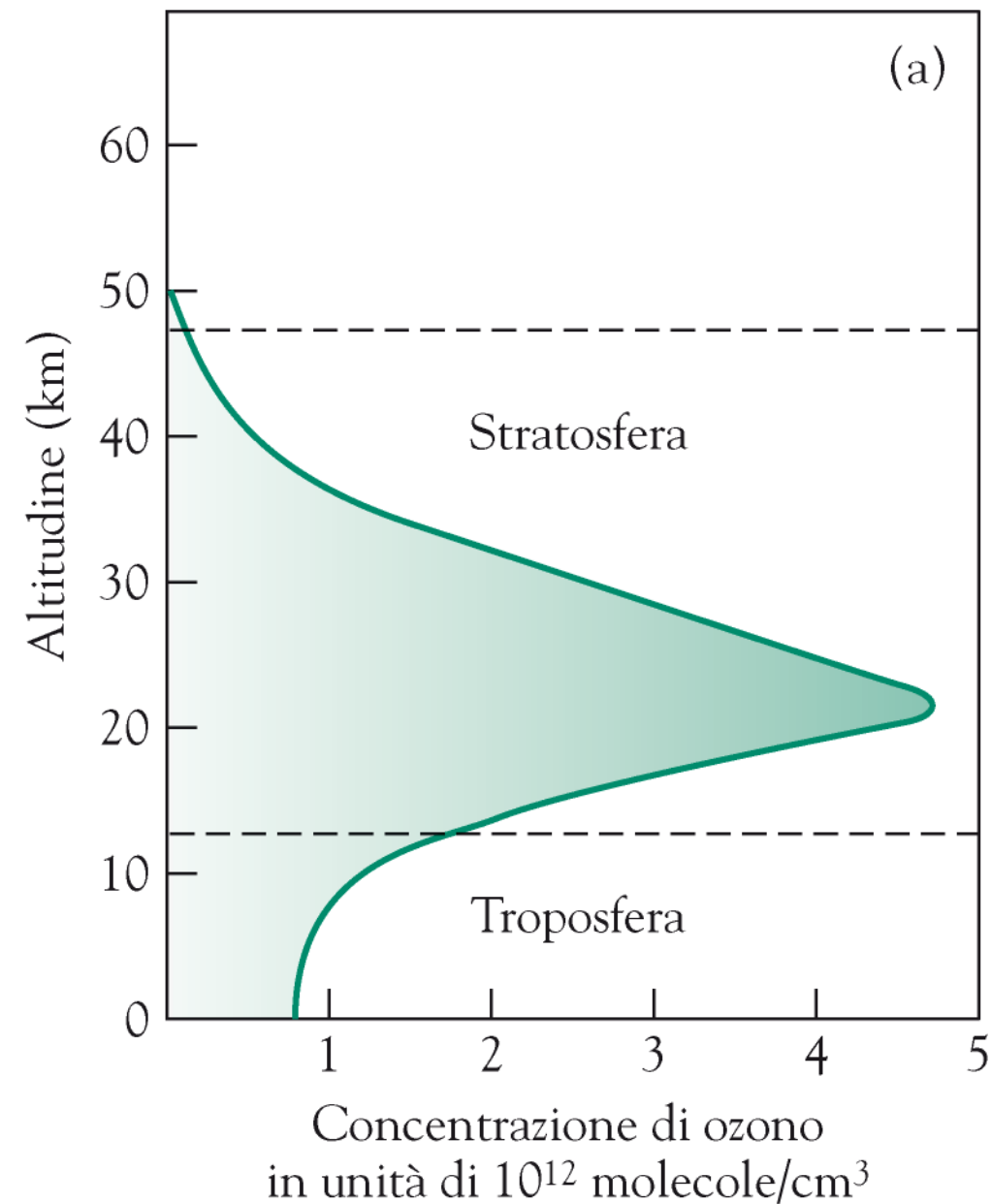
L'ozono ha una essenziale funzione protettiva (assorbe radiazioni UV 230-320 nm nella stratosfera).

## Regions of Light Absorption of Solar Radiation

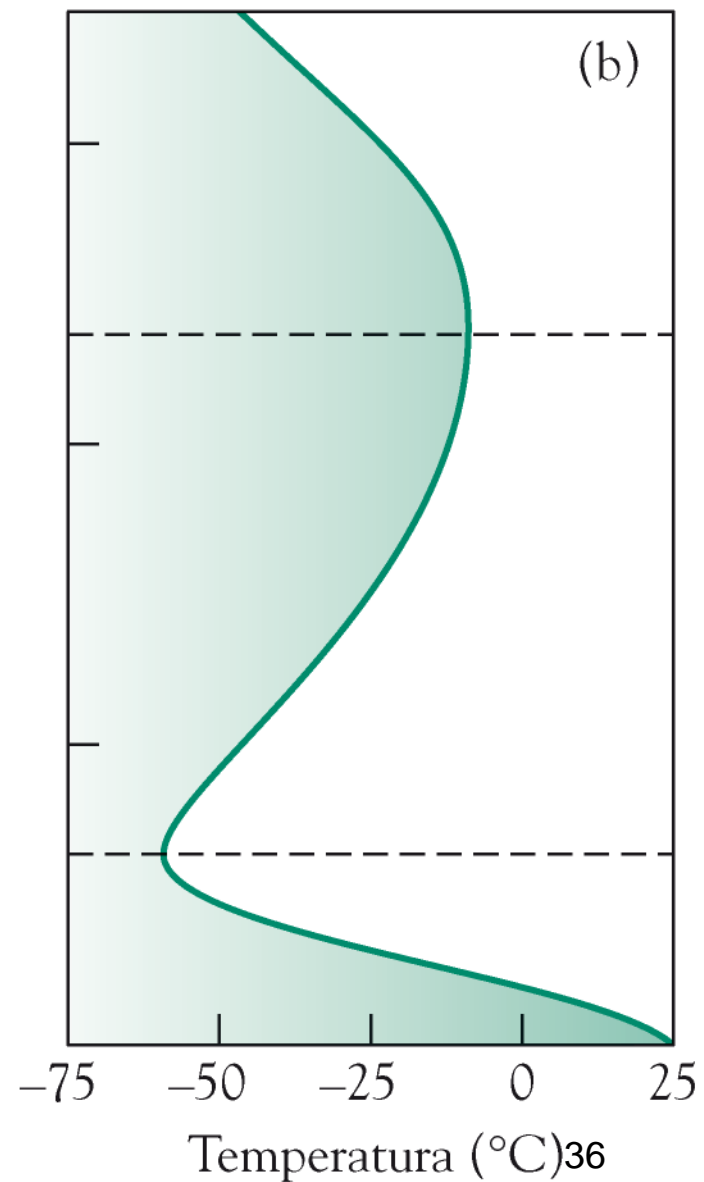


**FIGURE 3.2.** Approximate regions of maximum light absorption of solar radiation in the atmosphere by various atomic and molecular species as a function of altitude and wavelength with the sun overhead (from H. Friedman, in *Physics of the Upper Atmosphere*, J. A. Ratcliffe, Ed., Academic Press, New York, 1960).

# Regioni dell'atmosfera



Strato dell'ozono



# Spettro di assorbimento dell'O<sub>2</sub>

O<sub>2</sub> gassoso **sopra la stratosfera**

filtra la maggior parte della componente UV della luce solare tra 120 e 220 nm; Le restanti radiazioni di questo intervallo filtrate **nella stratosfera**

Rad. più energetiche filtrate, anche da N<sub>2</sub>.

Sulla superficie NON arrivano radiazioni con  $\lambda < 220$  nm

<http://earth.huji.ac.il/data/pics/lecture%203%20O2%20absorption%20spectrum.pdf>

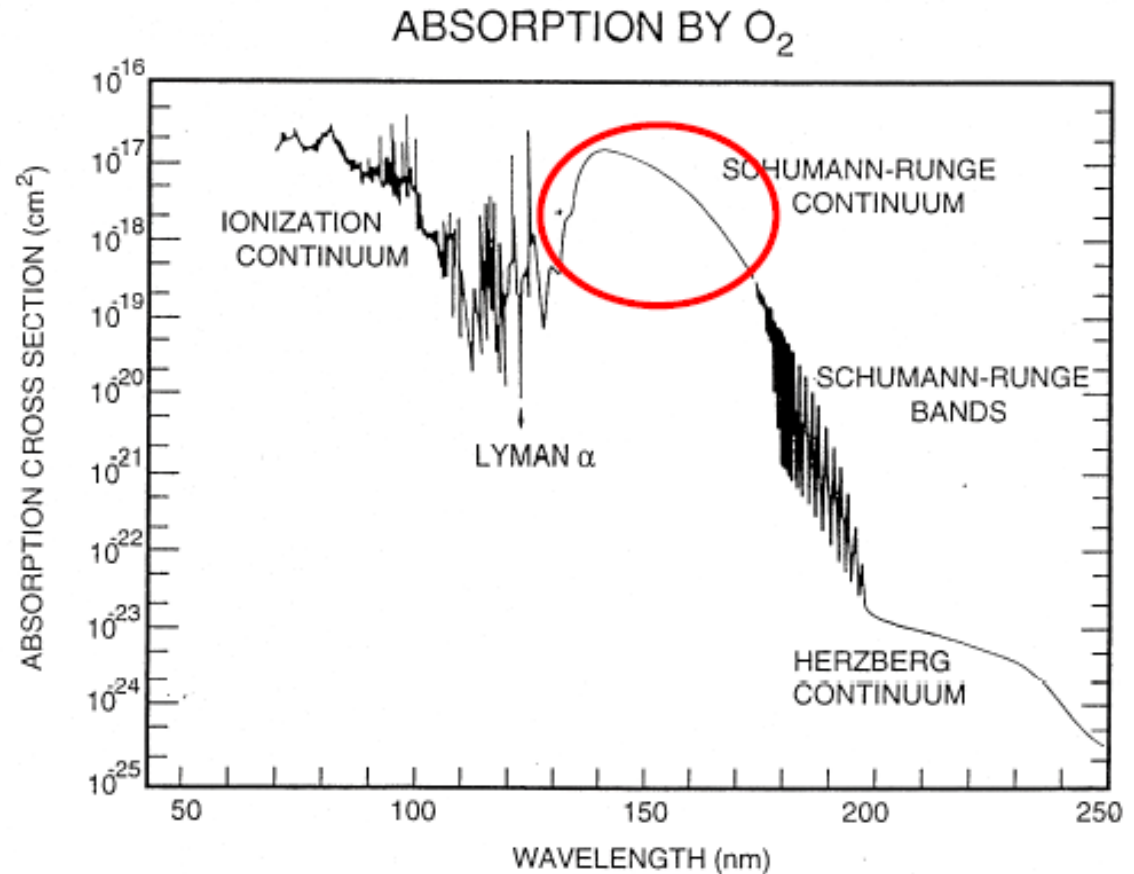


Figure 8.12 Absorption cross section as a function of wavelength for molecular oxygen. After Brasseur and Solomon (1986)

La sezione d'urto di assorbimento (**absorption cross section**) è una misura per la probabilità di un processo di assorbimento. Più in generale, il termine «sezione d'urto» è usato in fisica per quantificare la probabilità di una certa interazione particella-particella (ad esempio, dispersione, assorbimento elettromagnetico, ecc.). Si noti che la luce in questo contesto è descritta come costituita da particelle, fotoni.)

# Spettro di assorbimento dell'O<sub>3</sub>

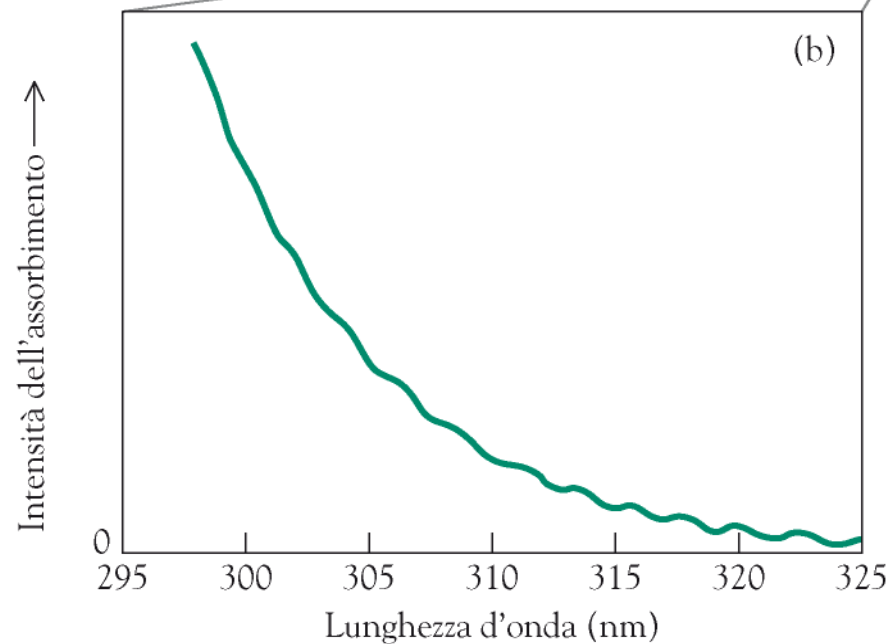
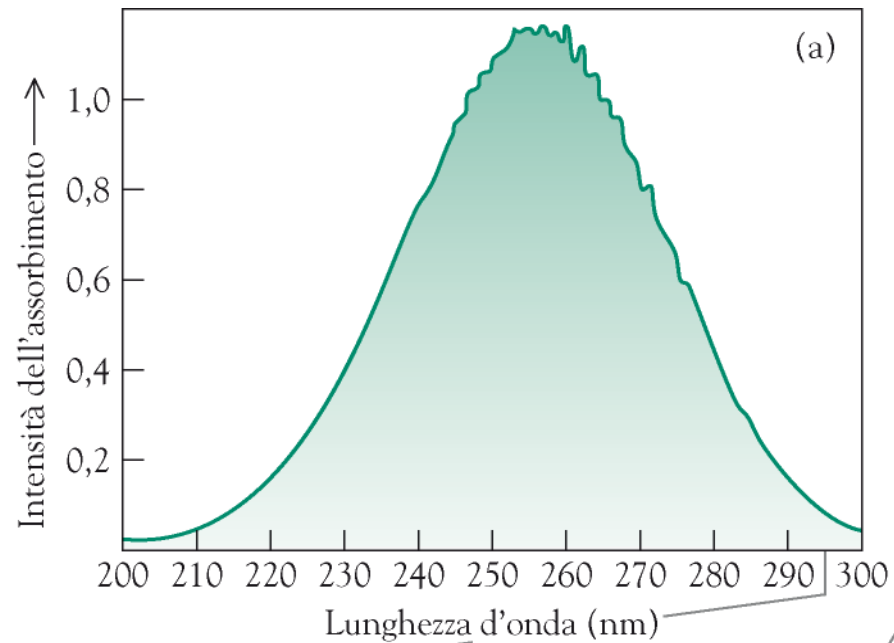
Anche Radiazioni con  $\lambda$  **220-240 nm filtrate da O<sub>2</sub>**  
**220-320 nm filtrate da O<sub>3</sub>** presente in  
*regioni intermedie e inferiori di stratosfera*

200-280 UV-C

**Capacità di ozono di assorbire radiazione  
280-320 nm (UV-B) è limitata.**

Quantità di UV con queste lunghezze 'onda  
che giunge su superficie terrestre (10-30%)  
dipende da latitudine

Non ci sono in atmosfera componenti che  
assorbono radiazioni a 320-400 nm., che quindi arrivano alla superficie.



# Processi Fotochimici

Lo studio di reazioni fotochimiche presenta molte difficoltà, sia nell'ambiente sia nelle simulazioni di laboratorio. Le quantità coinvolte sono molto basse.

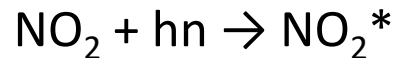
**Reazioni fotochimiche** → reazioni catalizzate dalla luce (radiazioni elettromagnetiche solari ad alta energia, in particolare UV) che non avverrebbero altrimenti nelle comuni condizioni di T e P atmosferiche.

Anche in assenza un catalizzatore chimico, avvengono a T molto inferiori rispetto a quelle che altrimenti sarebbero necessarie.

Svolgono un ruolo assai importante nel determinare la natura e il destino ultimo delle specie chimiche nell'atmosfera.

Il biossido di azoto,  $NO_2$ , è una delle specie più attive fotochimicamente riscontrabili in un'atmosfera inquinata ed è un partecipante essenziale nel processo di formazione di smog.

Può assorbire la luce di energia  $hn$ , producendo una molecola elettronicamente eccitata (indicata con \*):



- molecole eccitate
- radicali liberi
- ioni

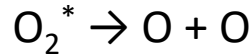
tre specie reattive ed instabili  
coinvolte enormemente nei processi  
chimici atmosferici

# Processi di cessione di energia da parte di molecole eccitate

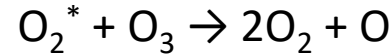
- Cessione di E ad altra molecola o atomo (M) per *quenching* fisico e seguente dissipazione di E sotto forma di calore:



- Dissociazione della molecola eccitata (produce gran parte di O atomico nell'atmosfera superiore):



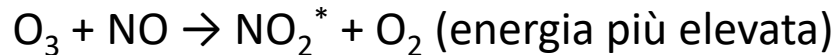
- Reazione diretta con altre specie



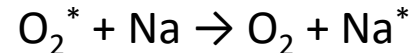
- Luminescenza (perdita di energia per emissione di radiazione elettromagnetica)



Si parla di chemiluminescenza quando le specie eccitate si formano da una reazione chimica. Es:



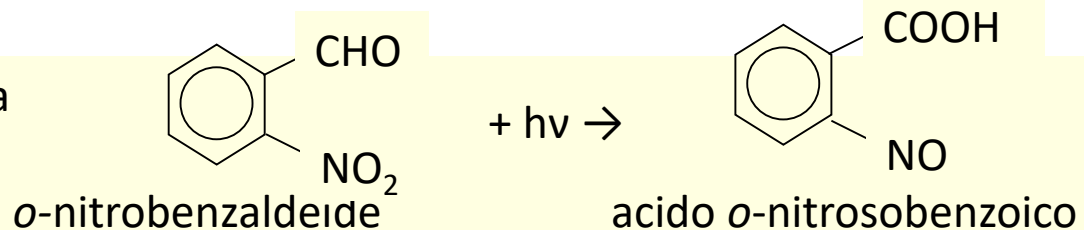
- Trasferimento di energia intermolecolare



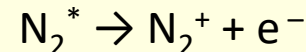
- Trasferimento di energia intramolecolare



- Isomerizzazione spontanea

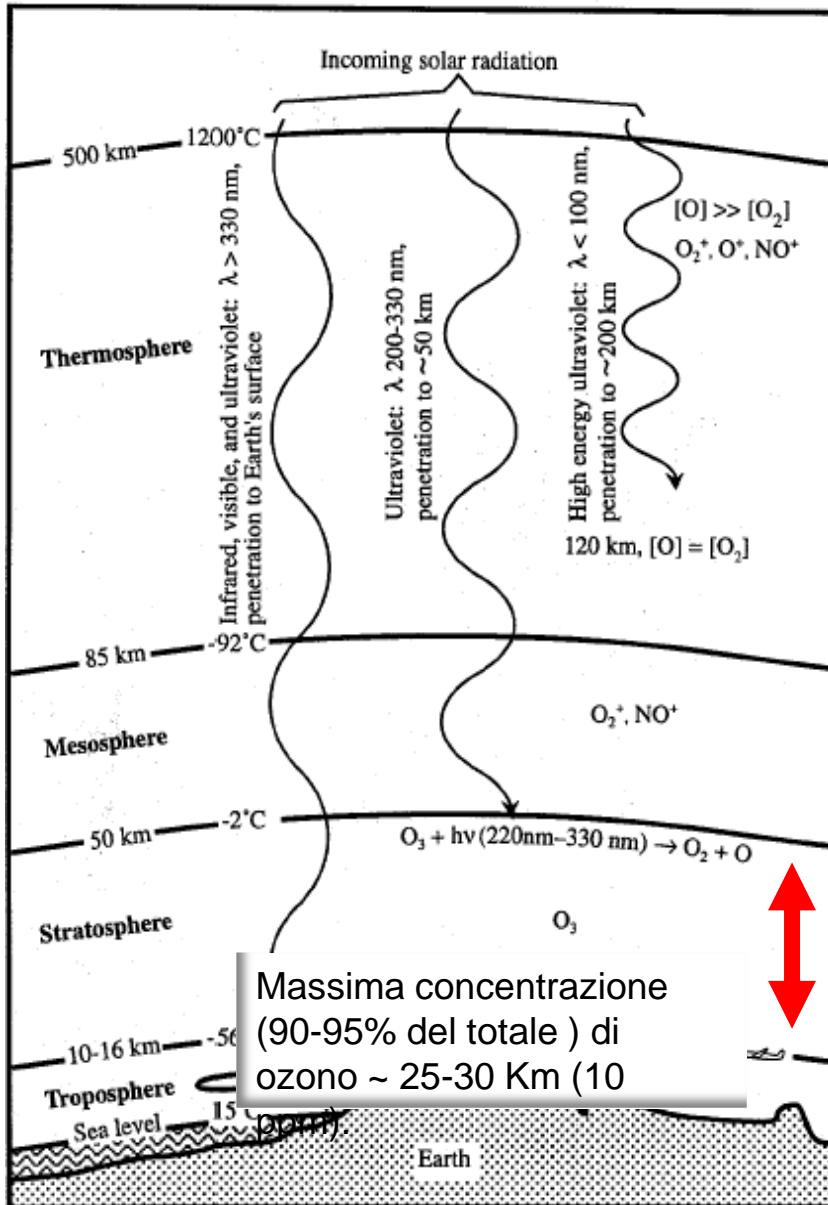


- Fotoionizzazione attraverso perdita di un elettrone





# Radiazione solare incidente sulla terra

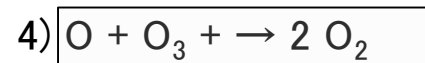


*Ozono stratosferico ha essenziale funzione protettiva* (assorbe radiazioni UV 230–320 nm nella stratosfera).

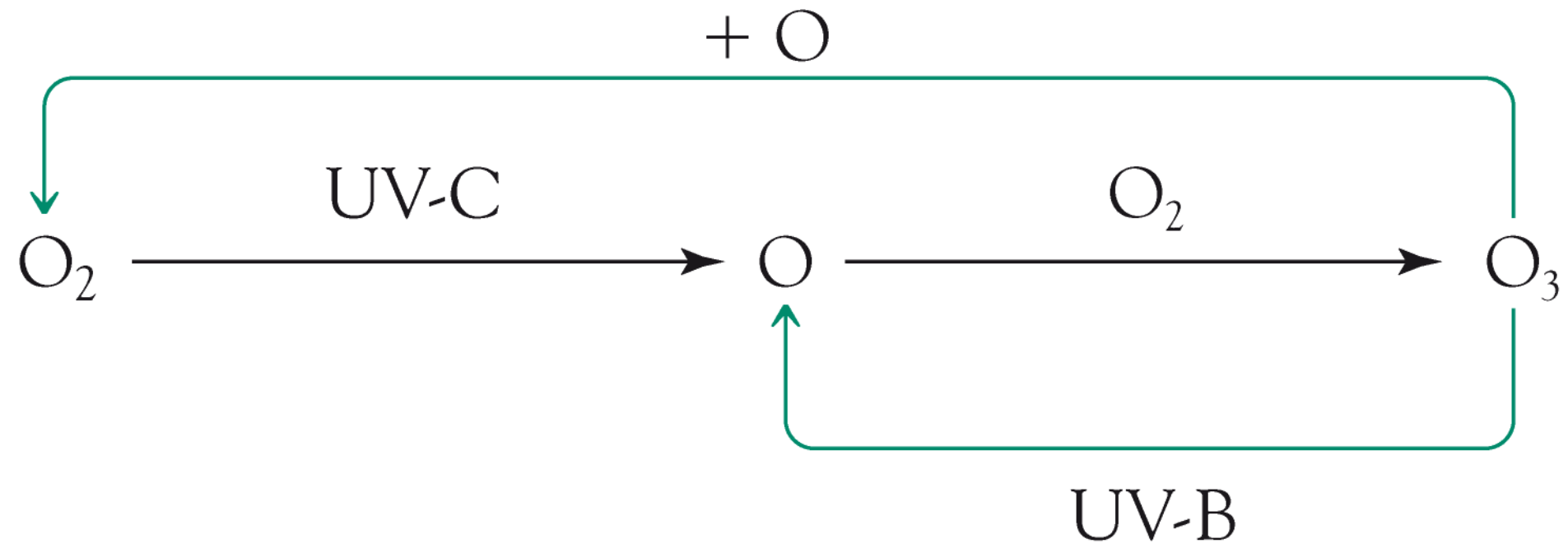
Viene prodotto per via fotochimica (Ciclo di Chapman):

- 1)  $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$ ;  $\lambda < 240$  nm
- 2)  $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$  (M = N<sub>2</sub> opp. O<sub>2</sub>)
- 3)  $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$ ;  $\lambda \sim 230-320$

Il ciclo di Chapman però produrrebbe teoricamente troppo O<sub>3</sub> rispetto a quello misurato, viene quindi introdotta una nuova reazione



Tale reazione però è troppo lenta per giustificare la concentrazione di O<sub>3</sub> sperimentale.



## Circolazione di Brewer-Dobson: distribuzione dell'ozono con la latitudine.

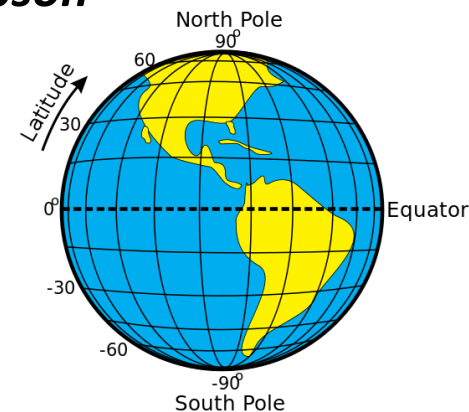
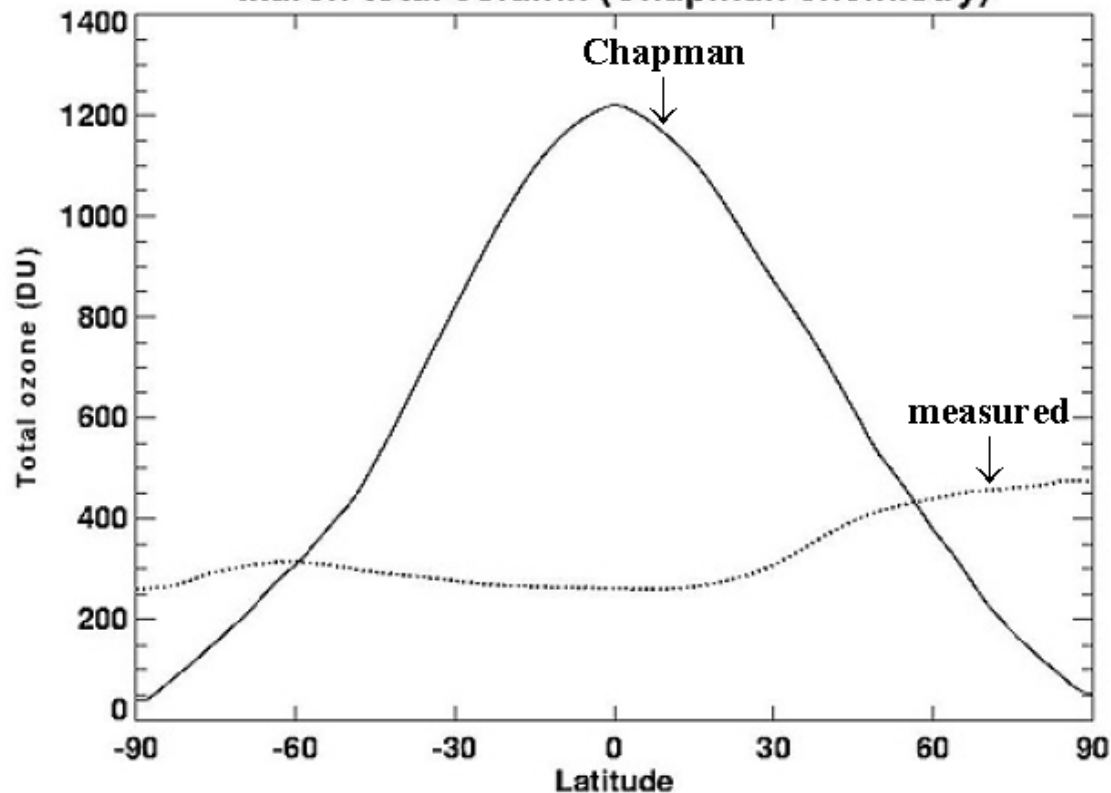
Essendo associata alla radiazione solare, **la produzione dell'ozono è maggiore nella fascia tropicale.**

In ogni caso **si riscontra sperimentalmente una maggiore concentrazione di  $O_3$  nelle aree polari stratosferiche rispetto alle aree tropicali.**

La maggior concentrazione di  $O_3$  a queste più elevate latitudini è stata spiegata con la **lenta circolazione atmosferica che muove le masse d'aria dai tropici verso i poli.**

Questa circolazione è conosciuta come circolazione di **Brewer-Dobson**

March total column (Chapman chemistry)

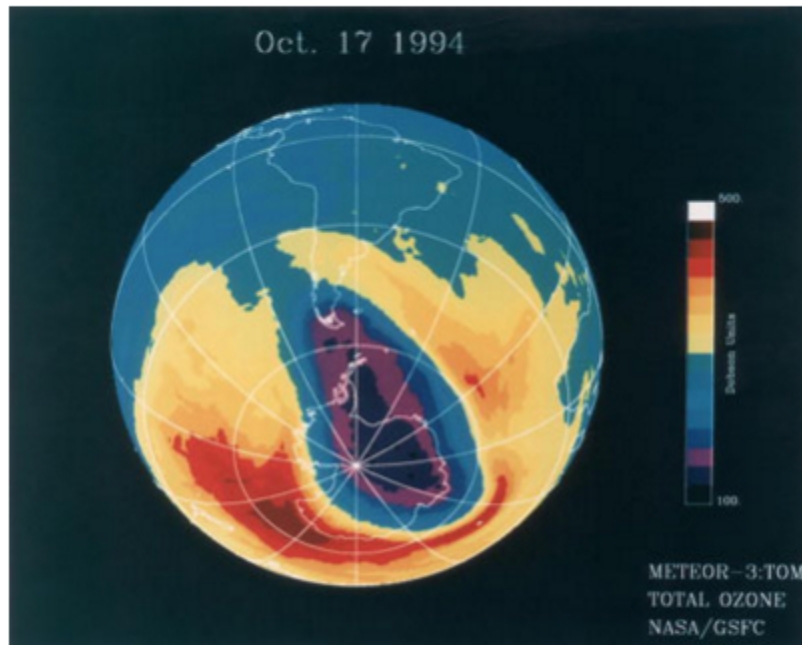


Per motivi storici si fa spesso uso dell'unità Dobson (DU), che corrisponde allo spessore, in centesimi di mm, che si otterrebbe concentrando tutto l'ozono in uno straterello all'altezza del suolo, a condizioni standard di temperatura e di pressione (0 °C, 1 atm).

## How Scientists Measure the Ozone

PREV

NEXT



We can get measurements of the ozone layer from instruments on satellites in space. One of the TOMS instruments gave scientists data to create this image depicting ozone levels. SPACE FRONTIERS/STRINGER/HULTON ARCHIVE/GETTY IMAGES

Scientists are able to study the amount of ozone in a given vertical column of atmosphere by using various instruments. One such instrument is an **ozonesonde** ("sonde" comes from Old English, meaning messenger), which includes a balloon that carries the instrument up more than 21 miles (33.8 kilometers) high to the stratosphere [source: NOAA]. In the stratosphere, it sucks in and holds air to test the amount of ozone gas using an **electrochemical concentration cell (ECC)**. The ECC uses potassium iodide, which reacts with ozone to create an electrical current, to measure the amount of ozone present [source: NOAA]. Although the balloon can burst when it reaches too high of an altitude, the device includes a parachute to reduce damage when it lands.

In addition to these ozonesondes, aircraft that can fly especially high can also reach the lower stratosphere to measure the ozone in the air. Also, UV detectors on the ground measure how much UV light has penetrated the ozone layer to reach the surface of the earth, which gives us clues as to how much ozone is in the atmosphere. Both ground stations and planes can use lasers to detect ozone, as well.

# Radiazione solare incidente sulla terra: Ciclo di Chapman

Per effetto delle correnti stratosferiche l'ozono inoltre viene trasportato dalle regioni tropicali a quelle polari dove è quindi presente in quantità superiore.

Il CICLO di CHAPMAN e le reazioni da lui individuate indicano una quantità di ozono che:

- 1) Troppo elevata nell'area tropicale
- 2) Troppo bassa alle medie e alte latitudini
- 3) Il bilancio teorico complessivo di ozono rimane più elevato rispetto a quello determinato sperimentalmente.

La CIRCOLAZIONE di BREWER-DOBSON spiega la ridistribuzione dell'ozono verso le maggiori latitudini, rimane da comprendere *quali ulteriori reazioni intervengono* per giustificare la minor quantità di ozono presente *in stratosfera*.

Circolazione di Brewer-Dobson: distribuzione dell'ozono con la latitudine.

