#### CHIMICA AMBIENTALE

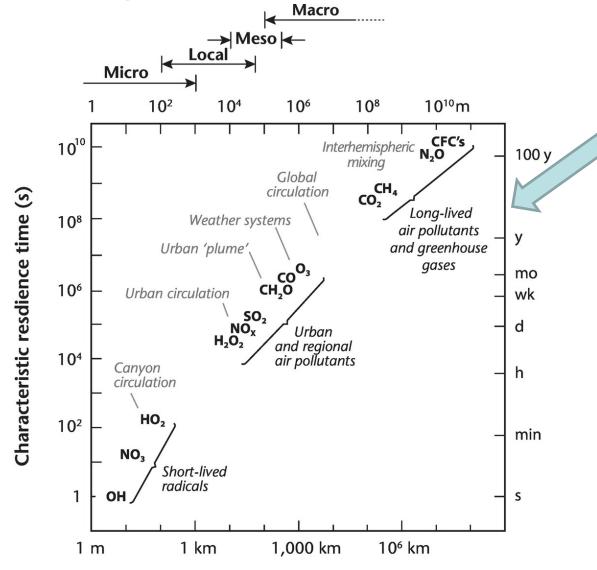
CdL triennale in Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

Docente Pierluigi Barbieri

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

# Chimica della Troposfera

## Relazione tra scala temporale e spaziale dell'impatto delle emissioni in atmosfera



Characteristic horizontal dispersion (m)

Characteristic atmospheric residence times for selected gaseous air pollutants along with the characteristic horizontal scale of dispersion and the relevant atmospheric phenomena causing dispersion

(Data sources: Seinfeld and Pandis 2006, and Hobbs, 2000). Cambridge Core / Air Pollution

https://www.cambridge.org/core/books/urban-climates/air-pollution/4BD54EBBBCD5BAF32E275FA44667CE96/core-reader

### I gas serra (greenhouse gases) e gli equilibri radiativi planetari

Baird & Cann «Chimica Ambientale»
ENERGIA E CAMBIAMENTO CLIMATICO
CAPITOLO 5 L'effetto Serra

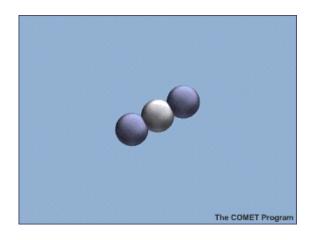
https://www.acs.org/content/acs/en/climatescience/energybalance.html

"Earth's Global Energy Budget" <a href="http://www.cgd.ucar.edu/staff/trenbert/trenberth.papers/BAMSmarTrenberth.pdf">http://www.cgd.ucar.edu/staff/trenbert/trenberth.papers/BAMSmarTrenberth.pdf</a>

#### Effetto Serra

#### Il meccanismo di base

- Consideriamo un semplice modello radiativo, senza convezione, evaporazione e condensazione
- La radiazione solare scalda la superfice, che a sua volta scalda l'atmosfera
- L'atmosfera emette verso l'alto e verso il basso
- Il flusso infrarosso verso l'alto deve essere bilanciato non soltanto dal flusso in entrata dal sole ma anche quello infrarosso verso la terra
- La temperatura superficiale deve salire fin quando riesce a produrre una radiazione termica che bilancia il flusso termico solare



Nella parte superiore dell'atmosfera terrestre, una superficie alla distanza media Terra-Sole perpendicolare ai raggi riceve circa 1368 W /  $m^2$ . Questo è spesso chiamato Total Solar Irradiance (TSI) o **costante solare S**<sub>0</sub>.

In media, la quantità totale di energia solare in entrata al di fuori dell'atmosfera terrestre è la costante solare moltiplicata per la superficie della sezione trasversale (ovvero, la superficie che intercetta i raggi solari, che corrisponde a una superficie π R² dove R è il raggio terrestre di 6371 km²); trascureremo lo spessore dell'atmosfera rispetto al raggio terrestre nei nostri calcoli di distanze o superfici.

Parte di questo flusso in arrivo viene riflessa nello spazio dall'atmosfera, dalle nuvole e dalla superficie terrestre. La frazione della radiazione che viene riflessa è chiamata **albedo della Terra** o albedo planetario ( $\alpha_p$ ). Nelle condizioni attuali, ha un valore di circa 0,3. http://v

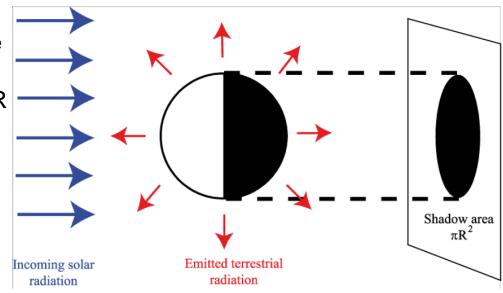
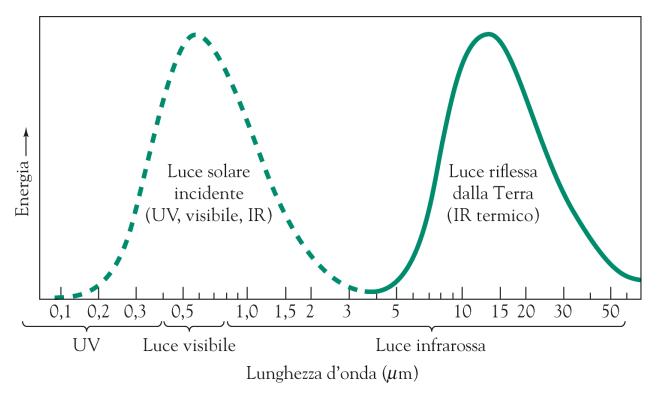


Figure 2.2: Heat absorbed and emitted by the Earth.

Per ottenere un bilancio termico, il flusso di calore proveniente dal Sole deve essere compensato da una perdita di calore equivalente. Se ciò non fosse vero, la temperatura della Terra aumenterebbe o diminuirebbe rapidamente. Alla temperatura della Terra (circa 300 °K), seguendo la Legge di Wien ciò si ottiene irradiando energia nella parte infrarossa dello spettro elettromagnetico. ...:



Legge di Wien: identifica lunghezza d'onda a cui è massima l'emissione radiativa di un corpo nero di massa generica posto a una certa temperatura

$$\lambda_{picco} = 2897/T$$

#### CHE BILANCIO TERMICO AVREMMO SE NON CI FOSSE L'ATMOSFERA?

**Trattando la Terra come un corpo nero**, la **quantità totale di energia che viene emessa da una superficie di 1 m²** (A ↑) può essere calcolata dalla legge di Stefan-Boltzmann:

$$A \uparrow = \sigma T_e^4$$

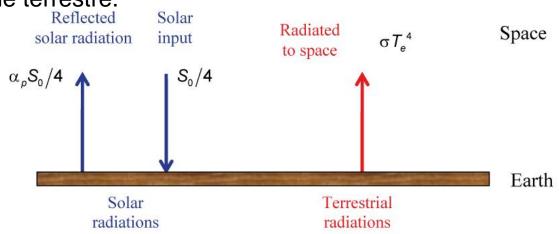
dove  $\sigma$  è la costante di Stefan Boltzmann ( $\sigma$  = 5,67 10<sup>-8</sup> W m<sup>-2</sup> K<sup>-4</sup>). Questa equazione definisce Te, temperatura di emissione effettiva della Terra. La Terra emette energia in tutte le direzioni, quindi la *quantità totale di energia emessa dalla Terra* è A ↑ volte la superficie della Terra, 4  $\pi$  R<sup>2</sup>. Per raggiungere l'equilibrio, dobbiamo quindi avere:

Radiazione solare assorbita = Radiazione terrestre emessa

#### Radiazione solare assorbita = Radiazione terrestre emessa

$$\pi R^2 \left(1-\alpha_p\right) S_0 = 4\pi R^2 \sigma T_e^4$$
 Ciò porta a: 
$$\frac{1}{4} \left(1-\alpha_p\right) S_0 = \sigma T_e^4$$
 E quindi: 
$$T_e = \left(\frac{1}{4\sigma} \left(1-\alpha_p\right) S_0\right)^{1/4}$$

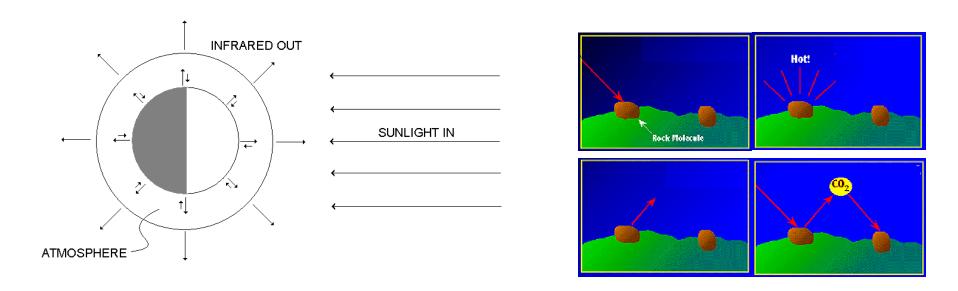
Ciò corrisponde a  $T_e = 255 \, \text{K}$  (= -18 ° C). Nota che possiamo interpretare come equilibrio medio tra la radiazione terrestre emessa e il flusso solare assorbito per 1 m² di superficie terrestre.



Bilancio termico della Terra, assumendo che si comporti come un corpo nero perfetto, senza atmosfera.

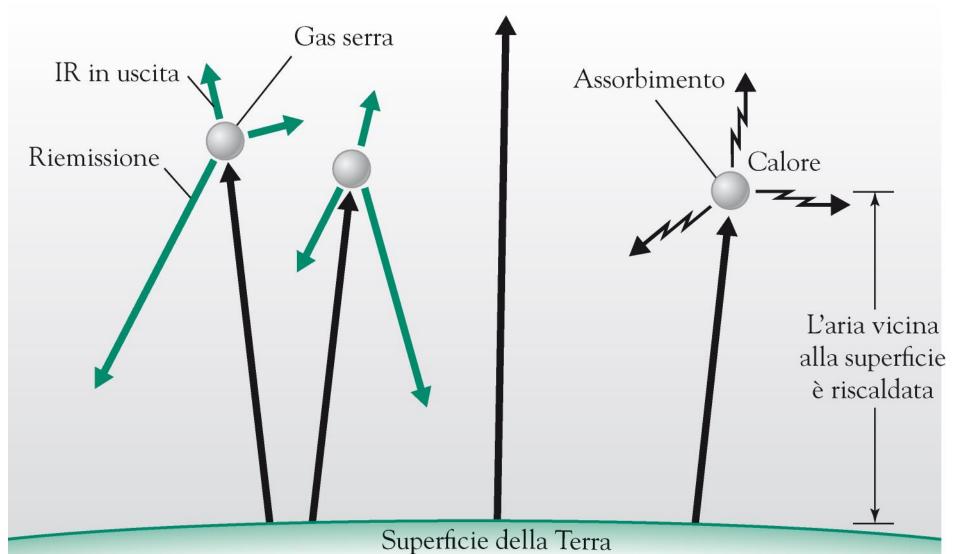
La Terra però ha un involucro gassoso, l'atmosfera, che modifica gli equilibri radiativi del pianeta

#### Effetto Serra



L'atmosfera terrestre produce un effetto serra naturale di circa 34°C (se non ci fosse l'atmosfera la T media del pianeta sarebbe pari a -19°C).

Principale gas serra: **vapore d'acqua**, i cui livelli in atmosfera sono determinati dall'equilibrio naturale tra evaporazione e precipitazioni e non sono direttamente influenzati dalle attività umane.



Molecole con momento di dipolo assorbono radiazione IR aumentando la propria energia vibrazionale e aumentano la temperatura Emissione IR molecolare ( $U=\sigma T^4$ ) + trasferimento energia per urti Emissione IR isotropa/non direzionata

(a) Vibrazione da stiramento di legame

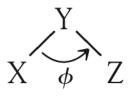
$$X_{\overline{R}}Y$$

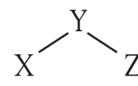
$$X - Y$$
  $X - Y$ 

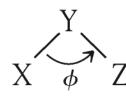
$$X_{\overline{R}}Y$$

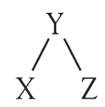
$$X_{\overline{R}}Y$$

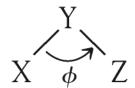
(b) Vibrazione da flessione di legame



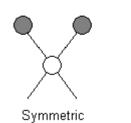


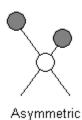




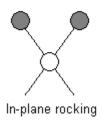


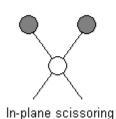
#### Stretching vibrations

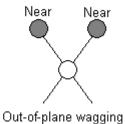


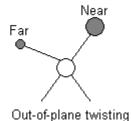


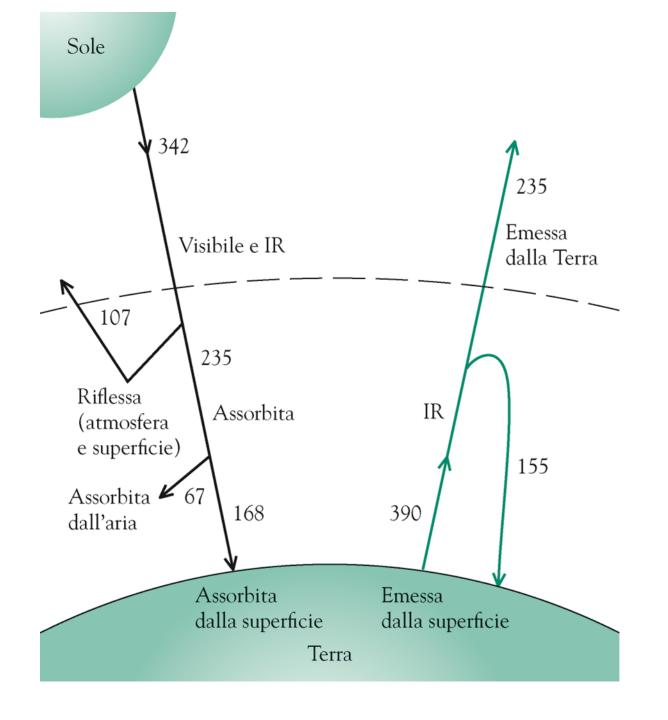
#### Bending vibrations











#### Trenberth e colleghi riportano dati lievemente diversi

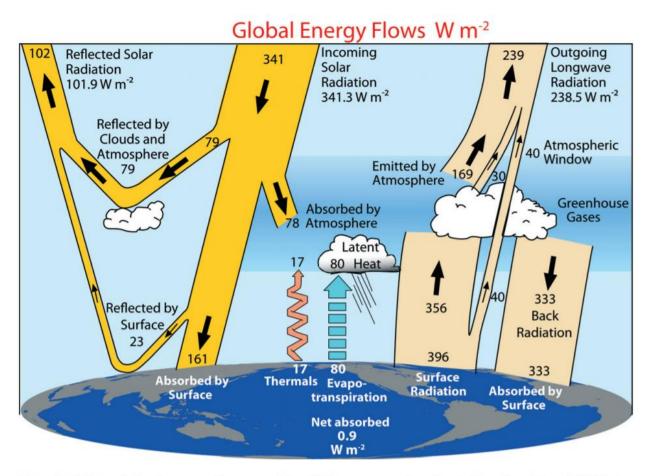
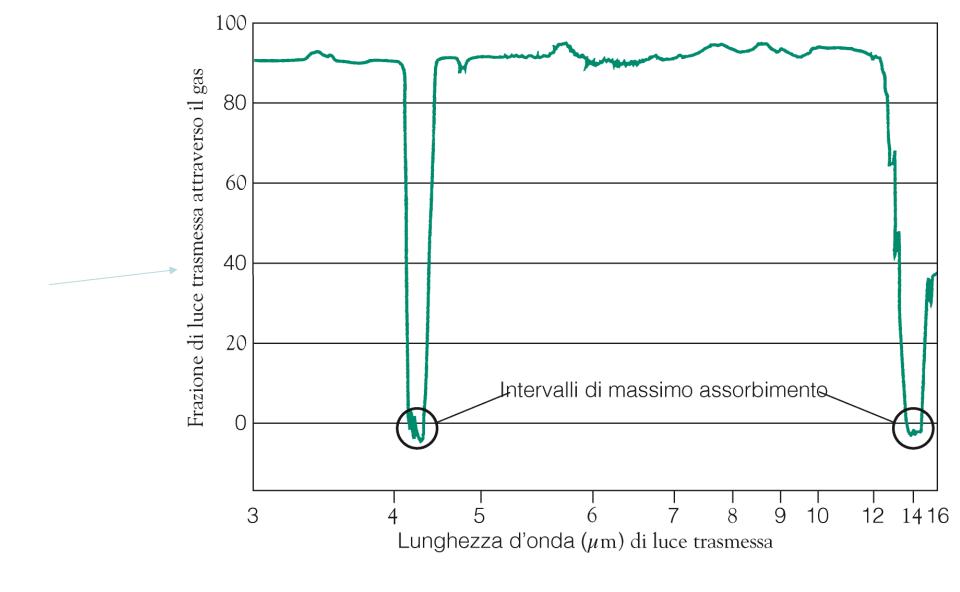
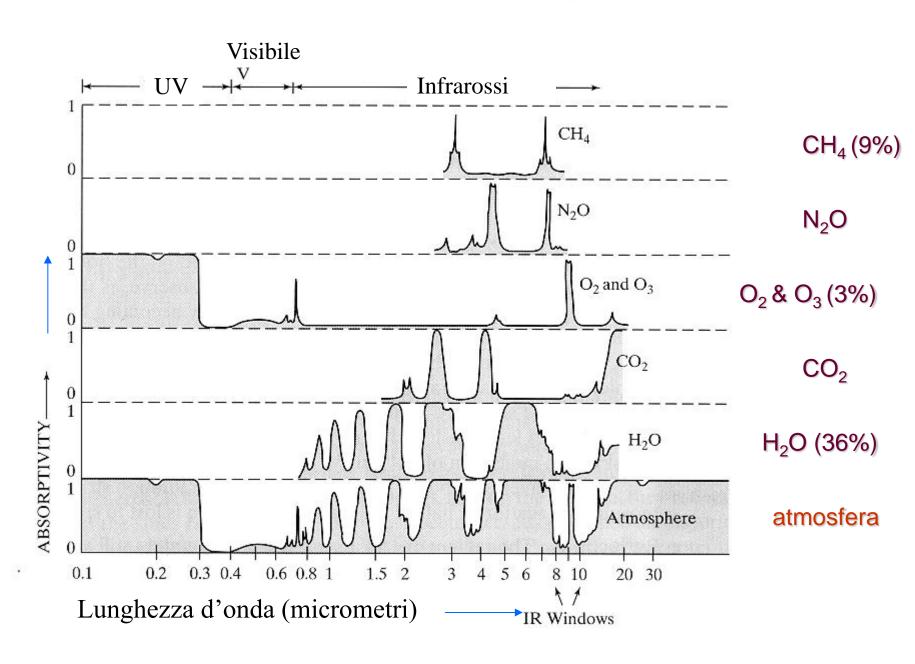


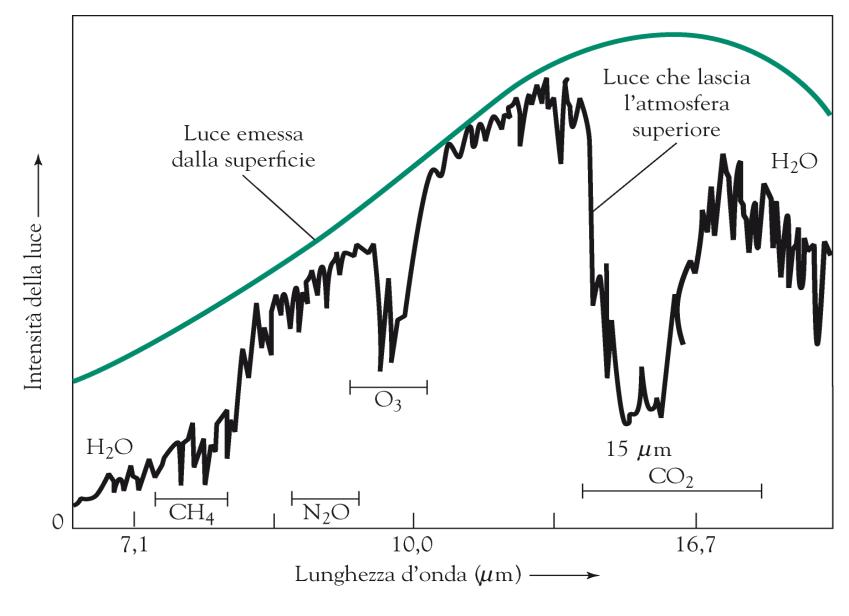
Fig. 1. The global annual mean Earth's energy budget for the Mar 2000 to May 2004 period (W m<sup>-2</sup>). The broad arrows indicate the schematic flow of energy in proportion to their importance.



Spettro di assorbimento del CO<sub>2</sub>

#### Spettro di assorbimento dei gas atmosferici





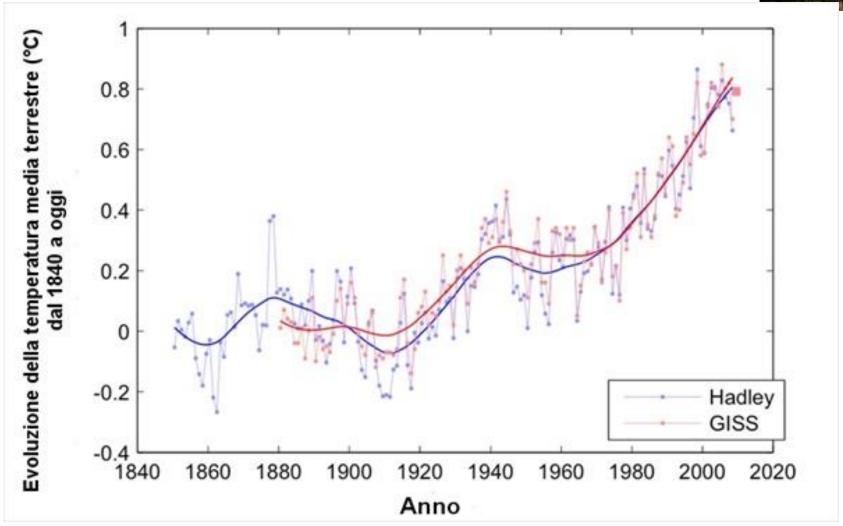
Intensità della radiazione IR termica emessa dalla superficie terrestre e quella che lascia l'atmosfera inferiore (fig. 5.7 Baird & Cann)

L'assorbimento di radiazione IR da parte dei gas atmosferici è variato nel tempo?

Quali gli effetti?

#### Riscaldamento Globale

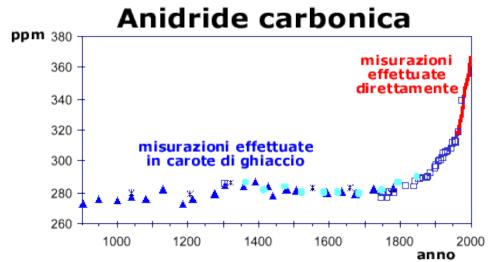




Dati forniti da 2 istituzioni di climatologia Hadley Center (<a href="https://crudata.uea.ac.uk/cru/data/temperature/">https://crudata.uea.ac.uk/cru/data/temperature/</a>) e NASA/GISS (<a href="https://data.giss.nasa.gov/gistemp/">https://data.giss.nasa.gov/gistemp/</a>).

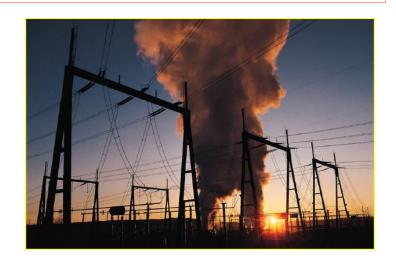
#### Riscaldamento Globale

Dall'inizio della Rivoluzione Industriale, la concentrazione atmosferica dell'anidride carbonica è aumentata di oltre il 30%, la concentrazione del gas metano è più che raddoppiata.



ppb Metano misurazioni 1750 1500 1250 misurazioni effettuate in carote di ghiaccio 1000 750 500 anno 2000 1600 1700 1800 1900

Secondo il Segretariato delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici –UNFCCC I combustibili fossili sono responsabili in misura del 96.7% delle emissioni dei gas serra (95% CO2 e 20% CH4) di cui il 39,1% dovuti alla produzione di energia elettrica e il 26,7% dovuti ai trasporti.



#### Gas serra

Le emissioni antropiche di gas serra vengono valutate in termini di CO2-equivalente secondo i coefficienti di conversione di seguito elencati

Gas serra	GWP, Global Warming Potential
Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> )	1
Metano (CH <sub>4</sub> )	21
Protossido di azoto (N <sub>2</sub> O)	310
Idrofluorocarburi (HFC)	140 - 11.700 (in media 1.600)
Perfluorocarburi (PFC)	6.500 - 9.200 (in media 7.000)
Esafluoruro di zolfo (SF <sub>6</sub> )	23.900

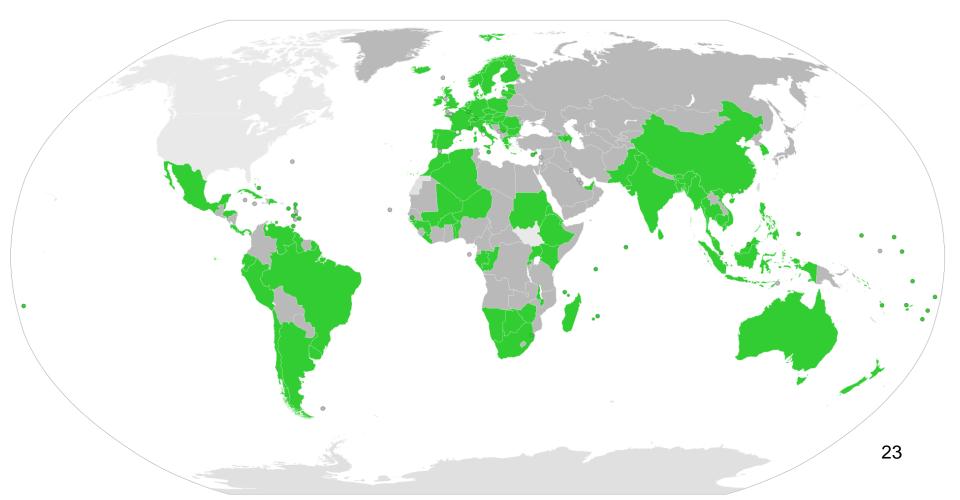
I sei gas serra sopra elencati sono quelli presi in considerazione dal Protocollo di Kyoto (1997). Paesi industrializzati si sono impegnati a ridurre entro il 2008-2012 le loro emissioni annue complessive del 5,2% rispetto ai livelli del 1990.

Gli obiettivi per i singoli Paesi sono differenziati: Russia, Ucraina e Nuova Zelanda 0%; Canada, Ungheria, Polonia e Giappone -6%; Usa -7%; Unione Europea -8%.

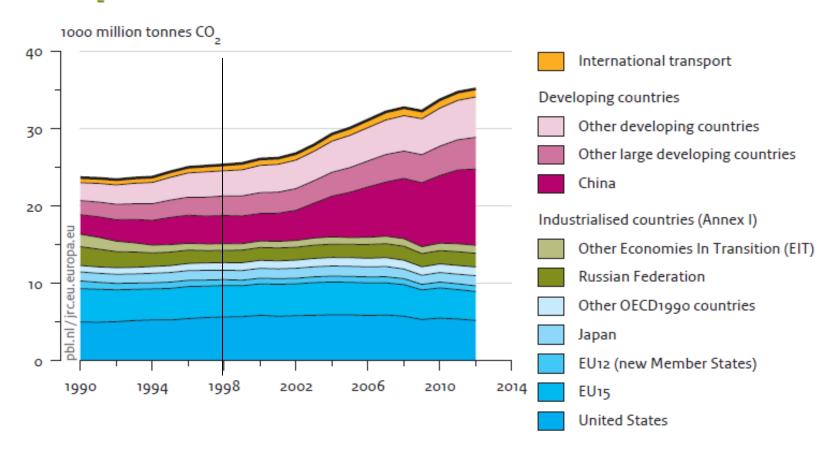
#### https://unfccc.int/kyoto\_protocol

Ratification of the Doha Amendment of the <u>Kyoto Protocol</u> of December 2012, in which commitments for the period 2013-2020 are formalized.

Green States that ratified Kyoto protocol;
Dark grey parties that did not ratify;
Light grey Non parties to the Kyoto Protocol



#### Global CO, emissions per region from fossil-fuel use and cement production



Source: EDGAR 4.2FT2010 (JRC/PBL, 2012); BP, 2013; NBS China, 2013; USGS, 2013; WSA, 2013; NOAA, 2012

#### Gas serra

Gas traccia	Aumento della concentrazione			Aumento della temperatura [K]
Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> )	300	$\rightarrow$	600 ppm	2 4
Ozono troposferico (O <sub>3</sub> )	0,03	$\rightarrow$	0,06 ppm	0,9
Clorofluoroidrocarburi (CFC)	0	$\rightarrow$	1 ppbs	0,6
Protossido di azoto (N <sub>2</sub> O)	0,3	$\rightarrow$	0,6 ppm	0,4
Metano (CH₄)	1,7	$\rightarrow$	3 ppm	0,3
Ammoniaca (NH <sub>3</sub> )	0	$\rightarrow$	1 ppb	0,09
Tetraclorocarburo (CCl <sub>4</sub> )	0	$\rightarrow$	1 ppb	0,08
Cloroformio (CHCl <sub>3</sub> )	0	$\rightarrow$	1 ppb	0,06
Tetrafluorocarburo (CF <sub>4</sub> )	0	$\rightarrow$	1 ppb	0,06
Acido nitrico (HNO <sub>3</sub> )	raddoppio			0,06
Metilcloruro (CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> )	0	$\rightarrow$	1 ppb	0,03
Metilcloroformio (CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )	0	$\rightarrow$	1 ppb	0,02
Etilene (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0,2	$\rightarrow$	0,4 ppb	0,01
Totale (con 3 K per il CO <sub>2</sub> )				5,6

#### Emissioni nazionali settoriali di gas serra

https://www.isprambiente.gov.it/it/archivio/eventi/2020/04/il-quadro-emissivo-in-italia



#### Le emissioni in atmosfera in Italia





L'andamento delle emissioni nazionali di gas serra. Focus sulle emissioni da agricoltura e allevamento. Il contributo dei gas ad effetto indiretto e il particolato.



ISPRA il 21 aprile presenta in videoconferenza i dati che descrivono lo stato emissivo del nostro Paese: un quadro globale e di dettaglio della situazione italiana sull'andamento dei gas serra dal 1990 al 2018, una stima preliminare al 2019 ed alcune considerazioni sul primo trimestre del 2020. Seguirà un approfondimento sulle principali attività emissive del settore dell'agricoltura e un riferimento ai sistemi di mitigazione. Si conclude con una analisi degli altri gas che hanno effetto sul clima ma anche sull'inquinamento atmosferico in senso stretto, fino ad arrivare al materiale particolato, considerando anche qui la serie storica dal 1990 al 2018 ed esaminando i principali drivers che hanno influenzato gli andamenti descritti.

L'andamento delle emissioni nazionali di gas serra D. Romano Focus sulle emissioni da agricoltura e allevamento E. Di Cristofaro contributo dei gas a effetto indiretto e il particolato E. Taurino

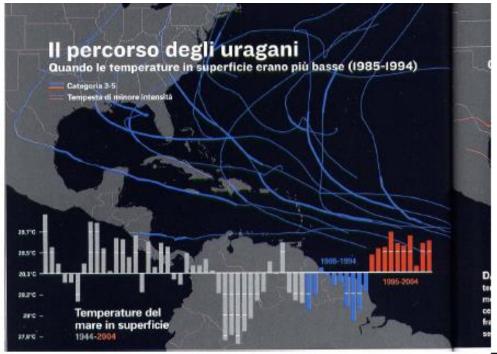
http://www.youtube.com/c/ISPRAVideoStreaming

#### Riscaldamento Globale

#### Riduzione dei ghiacciai montani







#### National Geographic Agosto 2005

E' L'effetto di un aumento della temperatura dell'acqua di soli 0,3°C

Si stimano costi per 43 miliardi di \$



#### Ricordiamo: Composizione dell'atmosfera secca

Componenti Principali (in volume percentuale):

```
Azoto (78.08 %)
Ossigeno (20.95 %)
```

Componenti Secondari

argon (0.934 %) la curva di Keeling

biossido di carbonio (0.035 % (!?)) https://www.youtube.com/watch?v=rEbE5fcnFVs

Componenti in tracce < 0.002%

```
Neon (1.818 · 10<sup>-3</sup> %) Elio (5.24 · 10<sup>-4</sup> %)
Kripton (1.14 · 10<sup>-4</sup> %) Metano (1.6 · 10<sup>-4</sup> %)
```

N<sub>2</sub>O, H2, Xe, SO<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO.

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

February 2019: 411.75 ppm February 2018: 408.32 ppm

Last updated: March 5, 2019