



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TRIESTE**

CORSO di CHIMICA AMBIENTALE A.A. 2022-23

2-2a – Chimica della Stratosfera

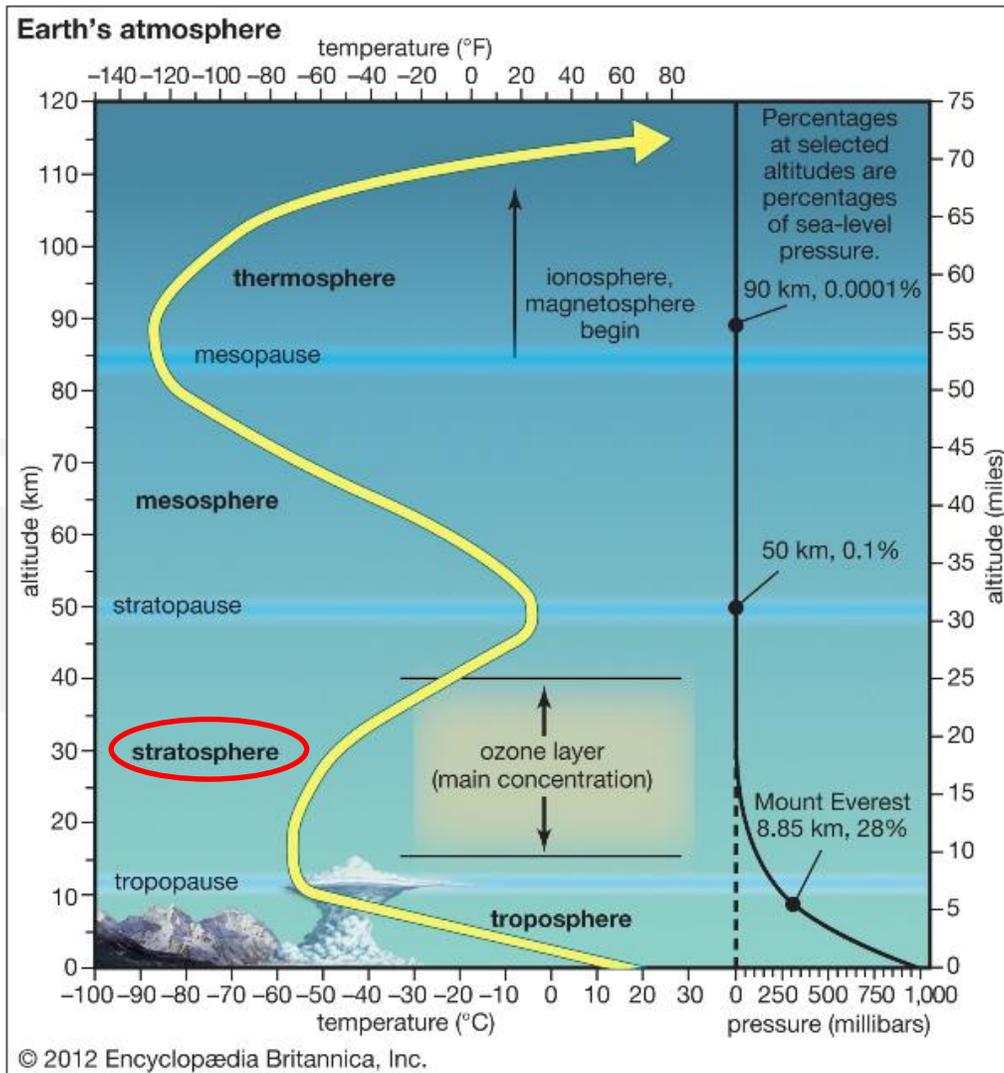
Docente:

Enrico Greco, PhD

Assistant Professor, Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences

(enrico.greco@units.it)

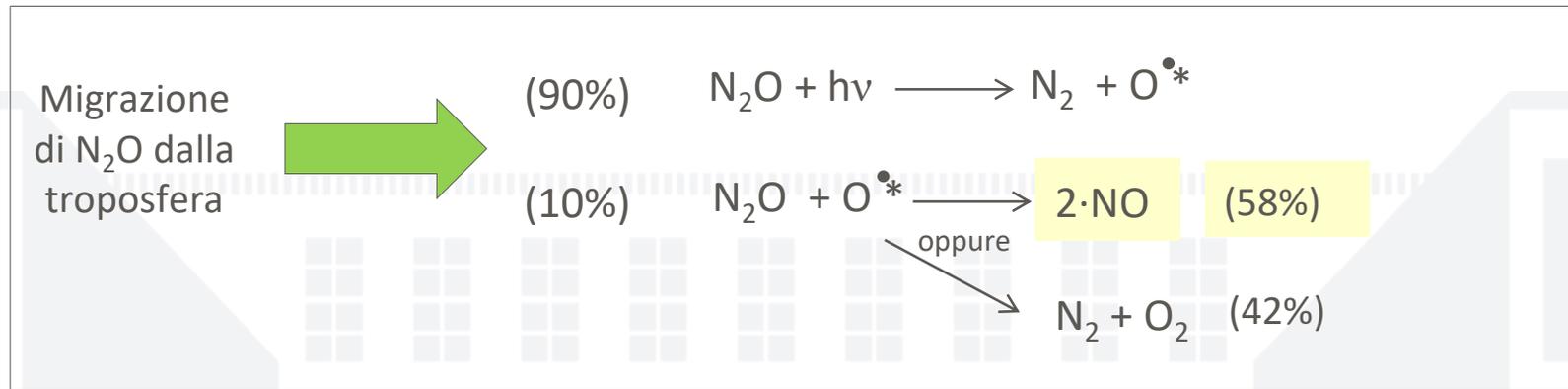
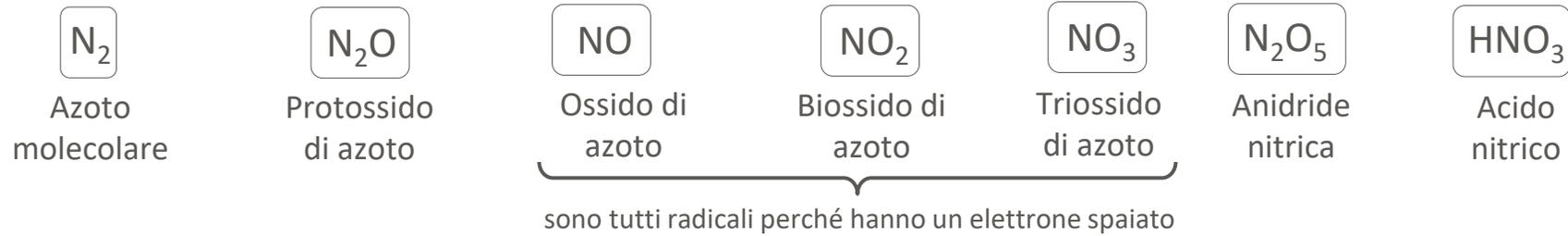
La stratosfera



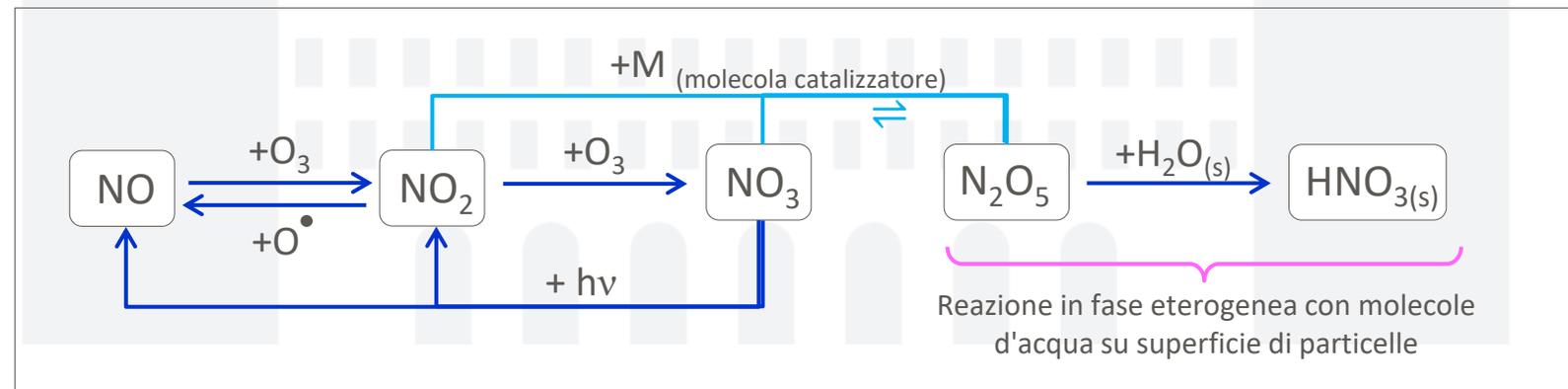
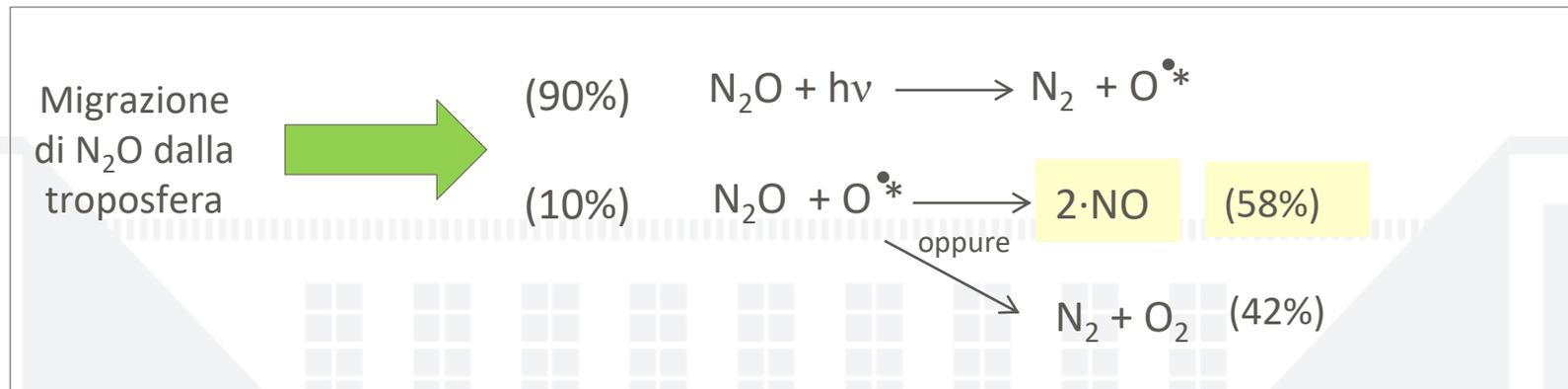
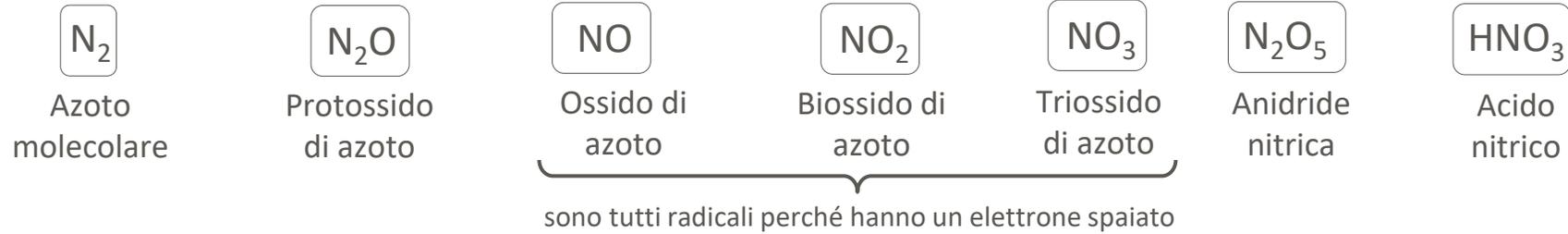
Stratosfera:

- si estende dalla tropopausa a circa 50 Km di altezza;
- la temperatura aumenta sino a un massimo di $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ per l'assorbimento di radiazioni ultraviolette da parte di O_3 .

Specie azotate nella stratosfera e loro reattività



Specie azotate nella stratosfera e loro reattività



Reattività degli ossidi di azoto



Di giorno, quando O_2 viene fotodecomposto formando ossigeno radicale



Reattività degli ossidi di azoto



Di giorno, quando O_2 viene fotodecomposto formando ossigeno radicale



Di giorno, in presenza di luce

Reattività degli ossidi di azoto



Di giorno, quando O_2 viene fotodecomposto formando ossigeno radicale



Di giorno, in presenza di luce



Di giorno, in presenza di luce (ma meno veloce della decomposizione a NO)

Reattività degli ossidi di azoto



Di giorno, quando O_2 viene fotodecomposto formando ossigeno radicale



Di giorno, in presenza di luce



Di giorno, in presenza di luce (ma meno veloce della decomposizione a NO)



(M = molecola catalizzatore)

Reattività degli ossidi di azoto



Di giorno, quando O_2 viene fotodecomposto formando ossigeno radicale



Di giorno, in presenza di luce



Di giorno, in presenza di luce (ma meno veloce della decomposizione a NO)



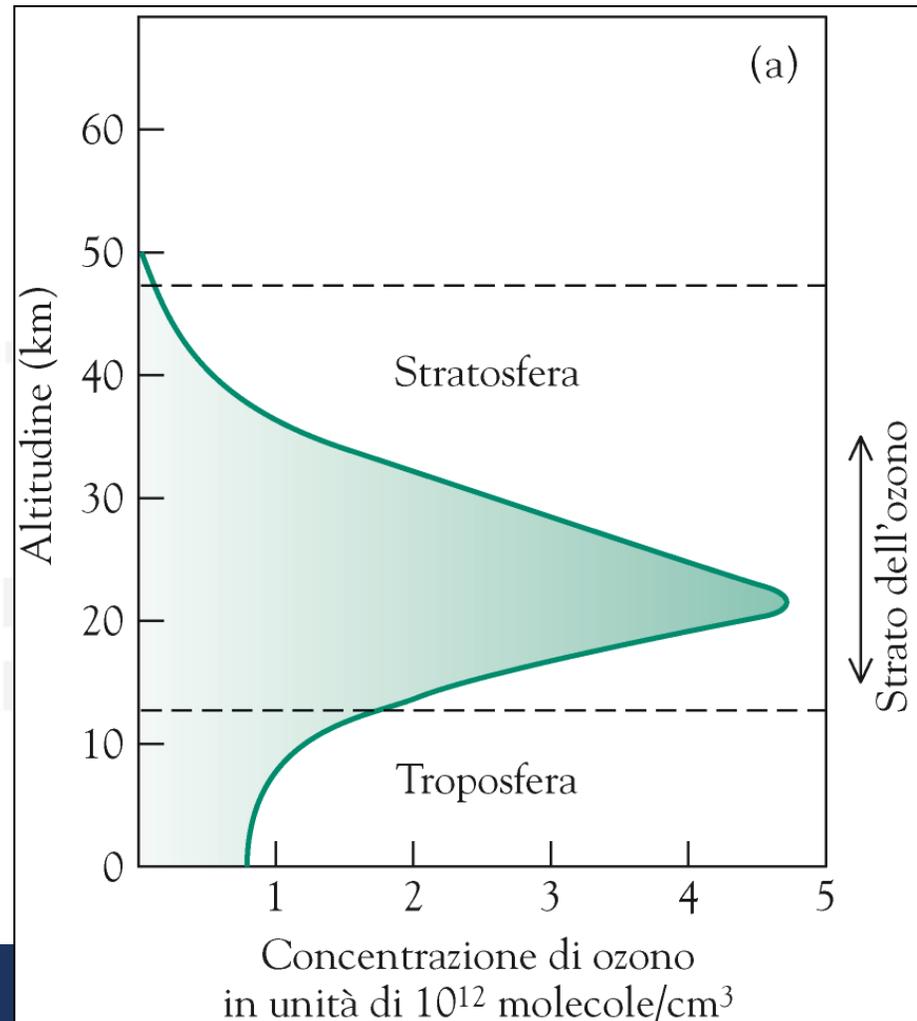
(M = molecola catalizzatore)



Migrazione nella troposfera

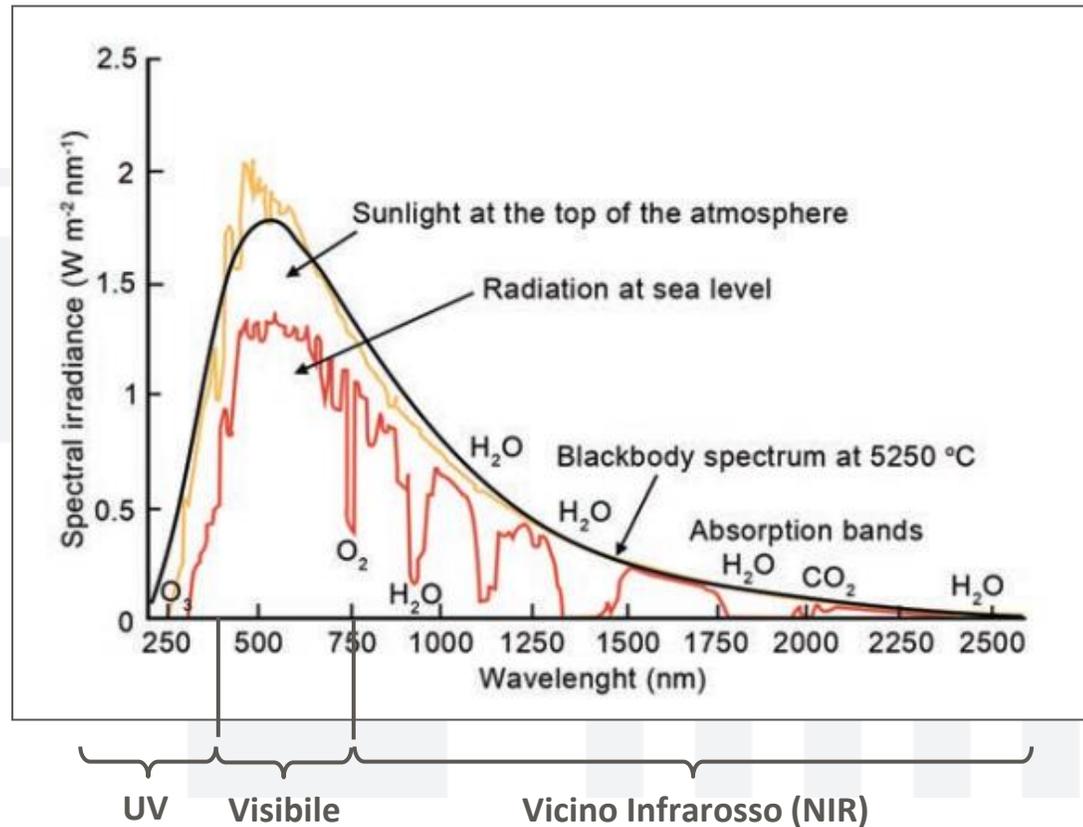
L'ozono stratosferico

La stratosfera mostra la più alta concentrazione di ozono rispetto agli altri strati dell'atmosfera



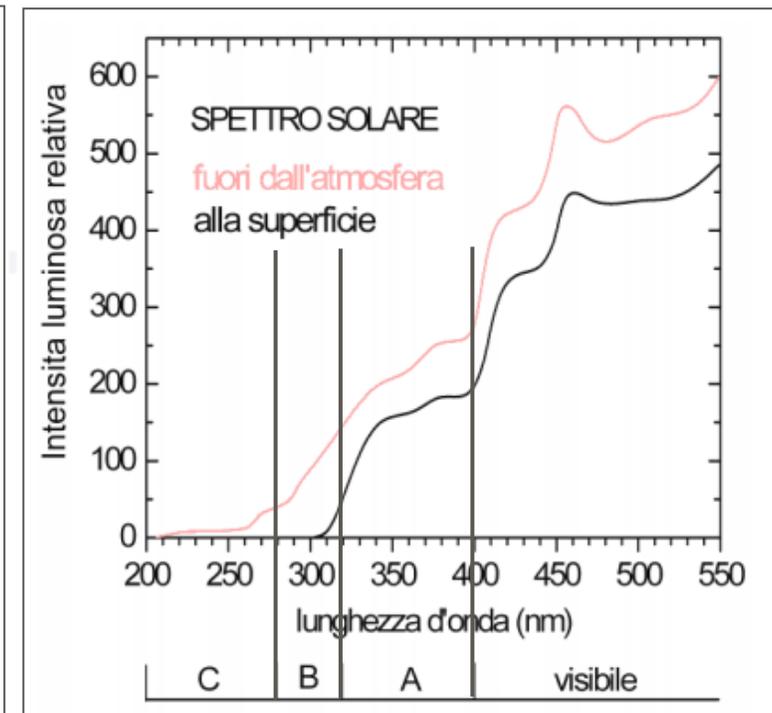
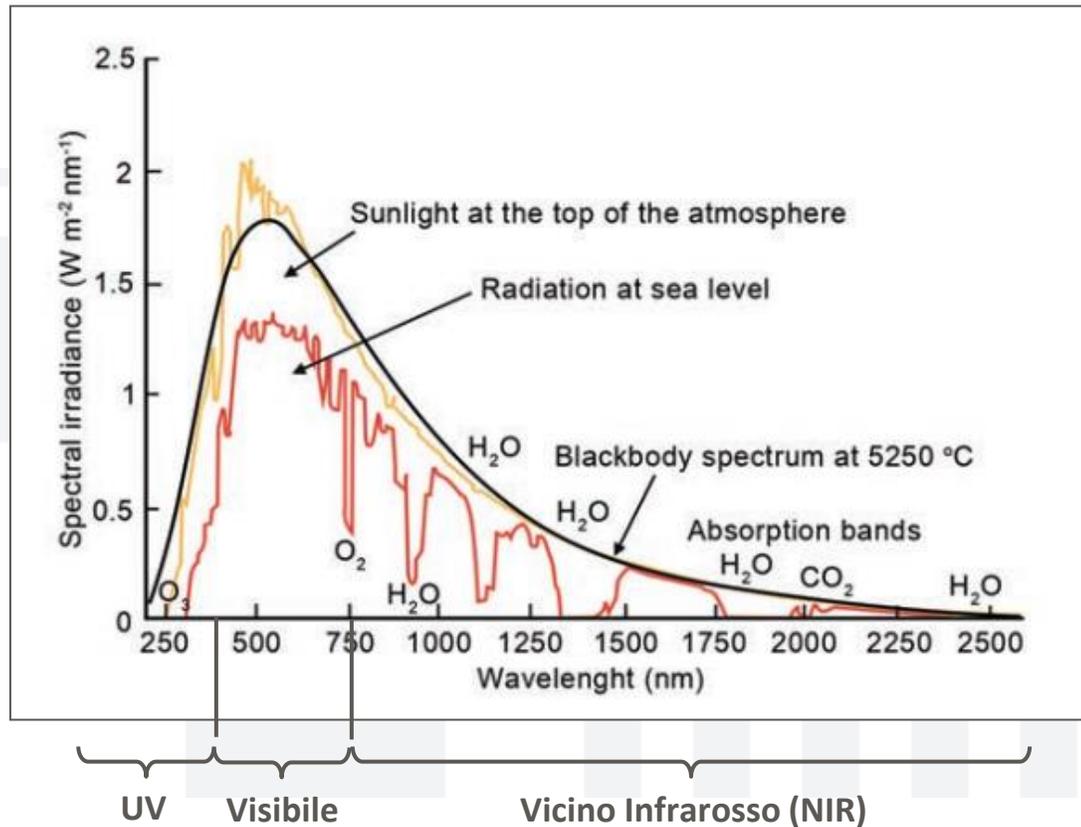
Assorbimento dei raggi UV da parte dell'ozono

Ultra Violetto (UV)		50 - 200
	UV - C	200 - 280
	UV - B	280 - 320
	UV - A	320 - 400



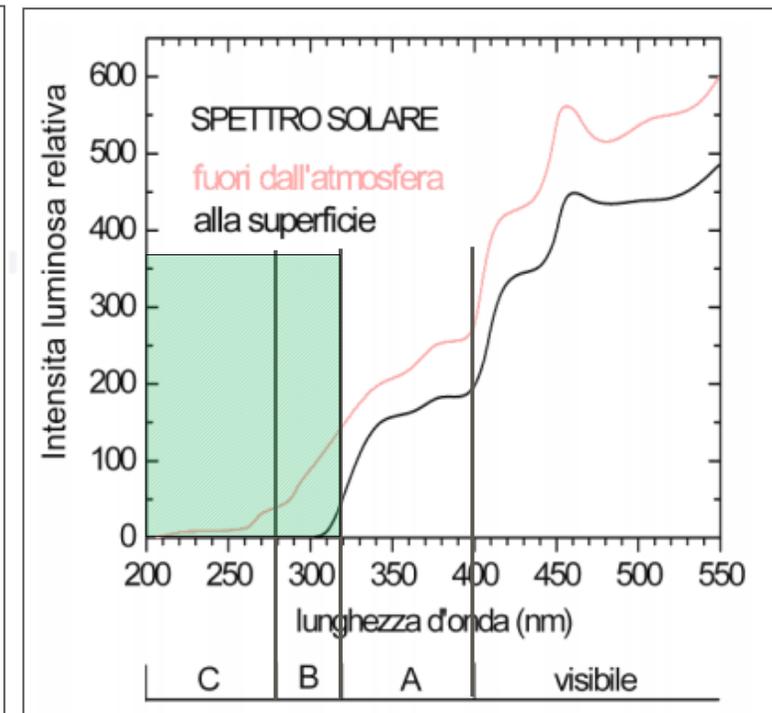
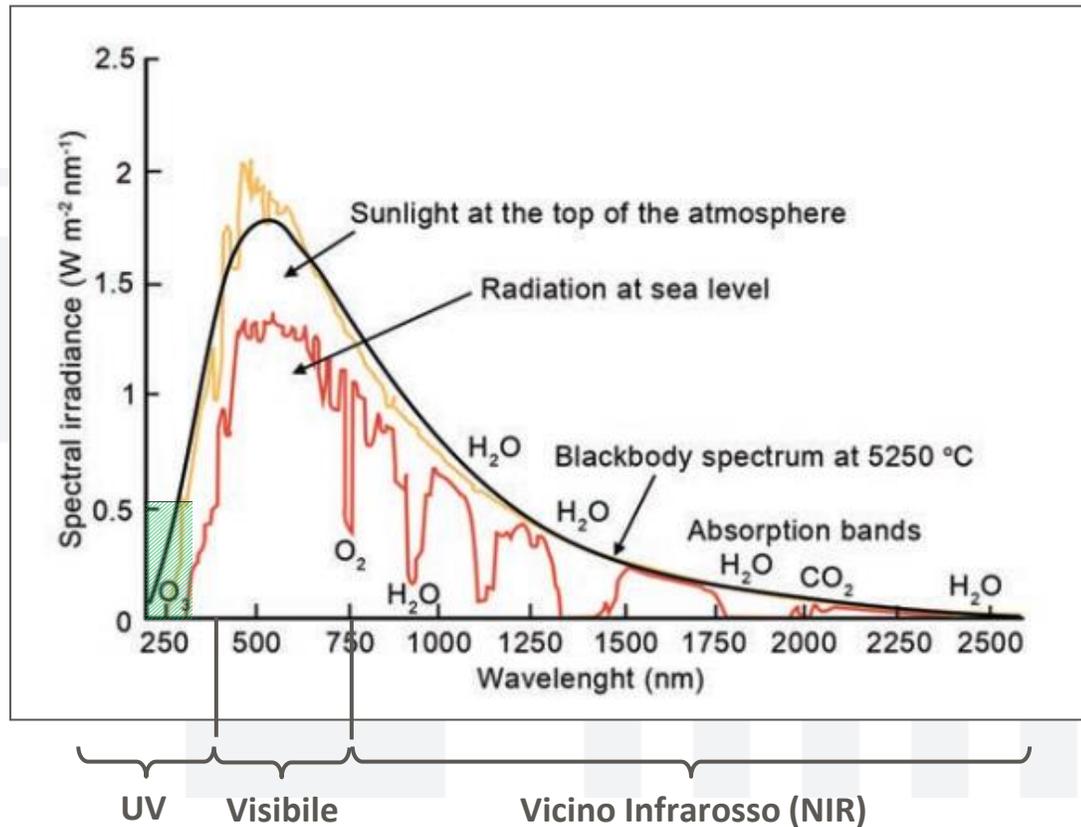
Assorbimento dei raggi UV da parte dell'ozono

Ultra Violetto (UV)		50 - 200
	UV - C	200 - 280
	UV - B	280 - 320
	UV - A	320 - 400

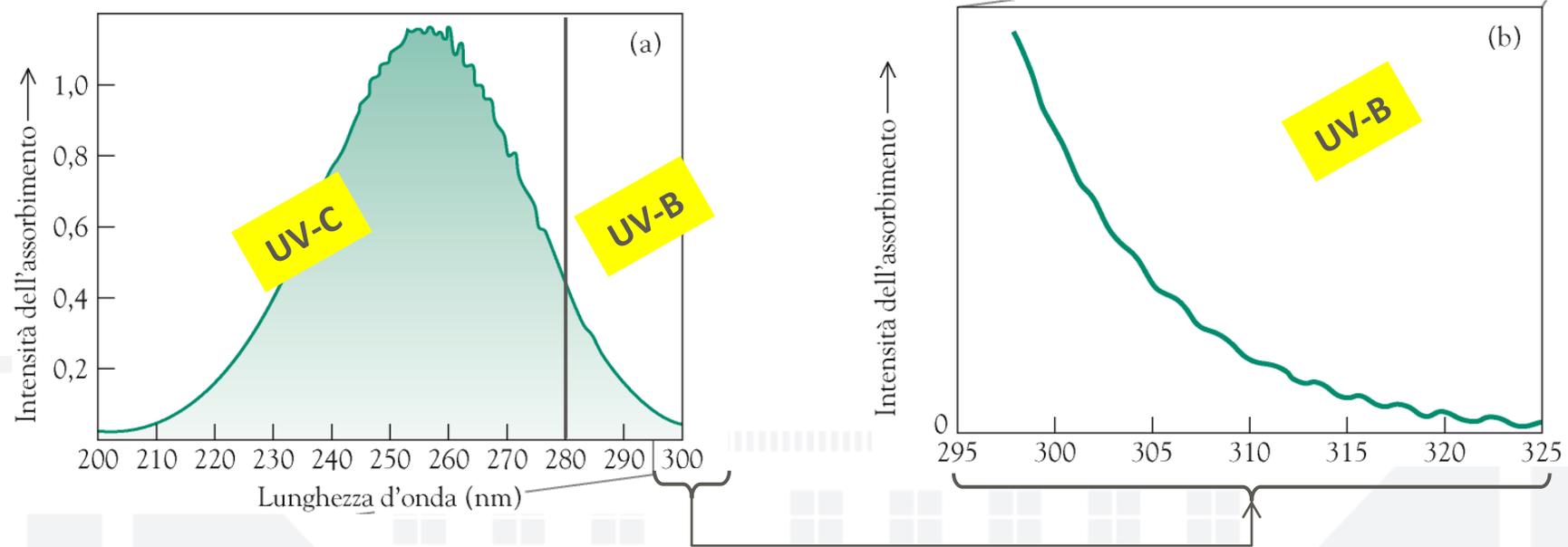


Assorbimento dei raggi UV da parte dell'ozono

Ultra Violetto (UV)		50 - 200
	UV - C	200 - 280
	UV - B	280 - 320
	UV - A	320 - 400

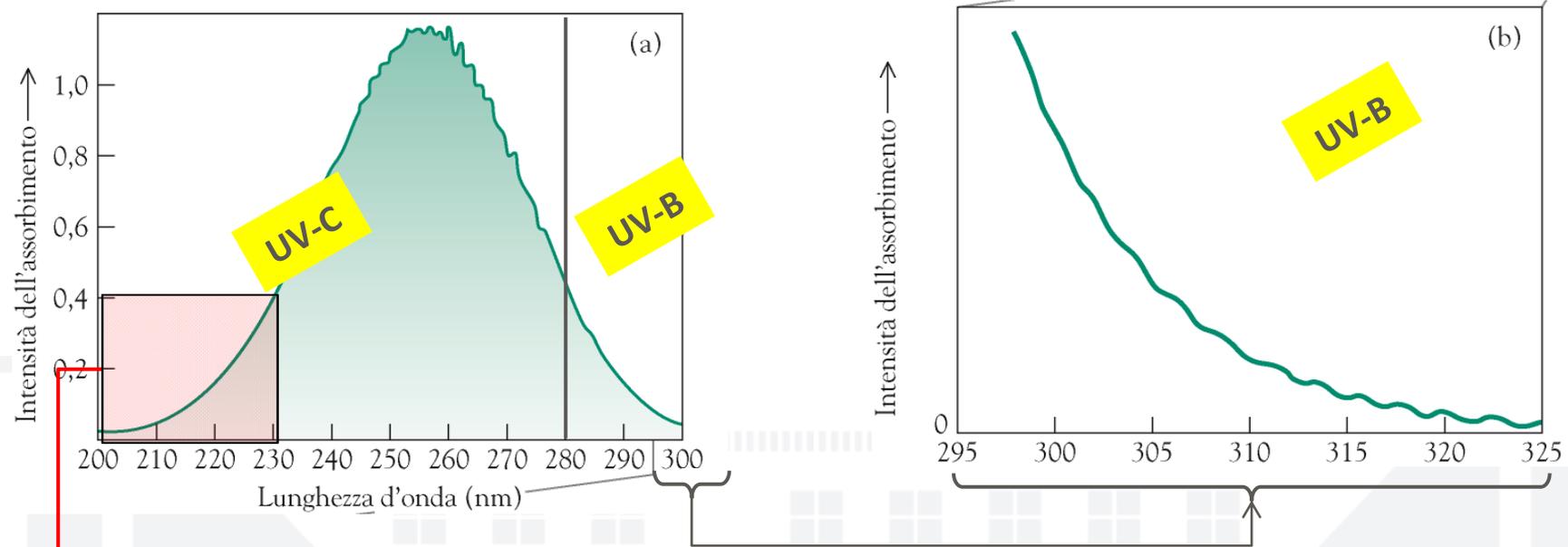


Capacità di assorbimento dei raggi UV da parte dell'ozono



La capacità dell'ozono di assorbire radiazione UV-B (280-320 nm) è limitata.

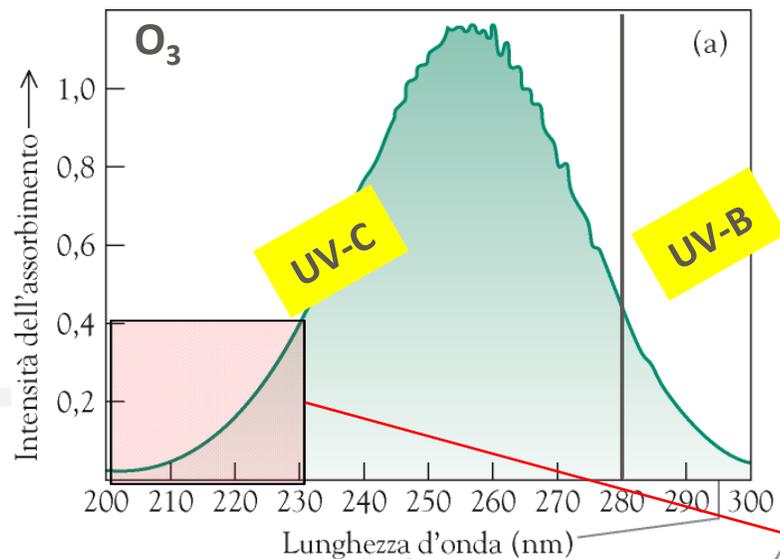
Capacità di assorbimento dei raggi UV da parte dell'ozono



La capacità dell'ozono di assorbire radiazione UV-B (280-320 nm) è limitata.

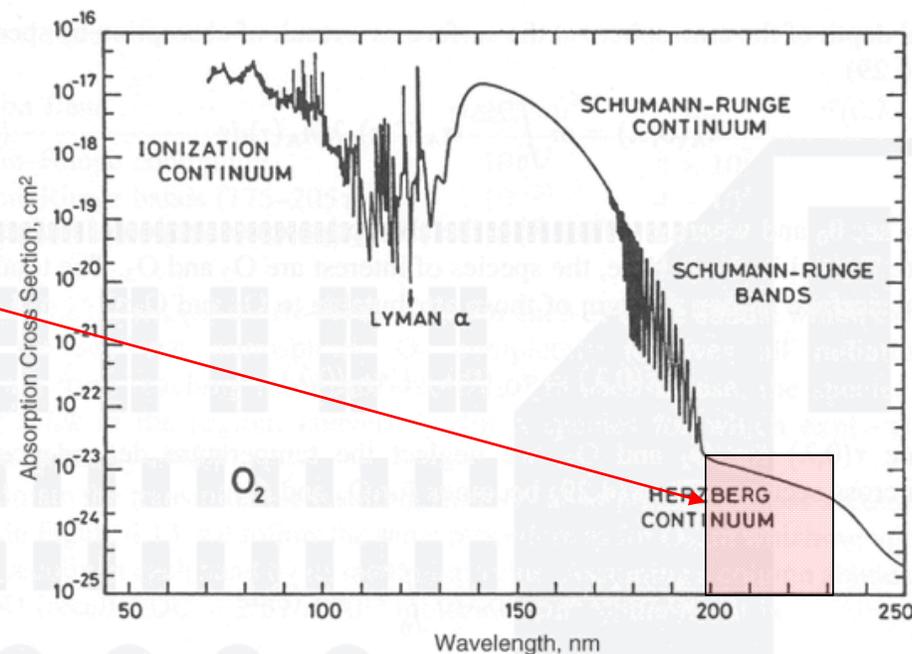
La capacità dell'ozono di assorbire la parte di radiazione UV-C nell'intervallo 200-230 nm è limitata.

Capacità di assorbimento dei raggi UV da parte di O₂



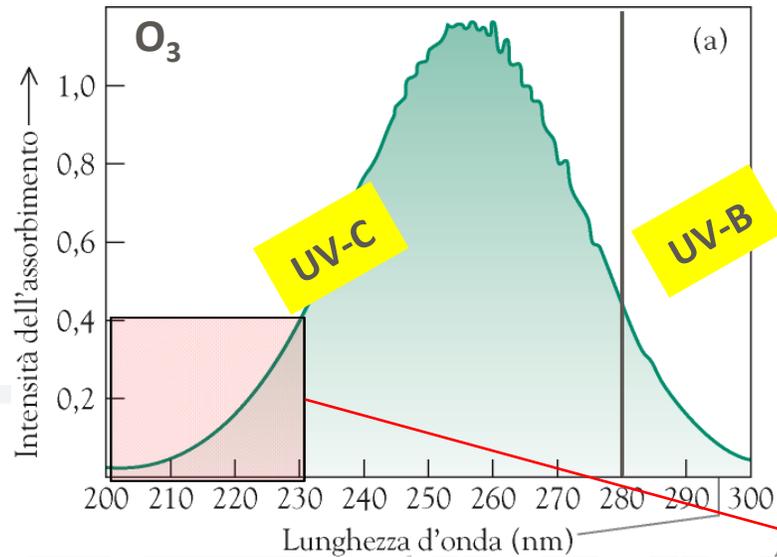
La parte di radiazione UV-C nell'intervallo 200-230 nm è assorbita dall'ossigeno.

UV Absorption Spectra for Molecular Oxygen



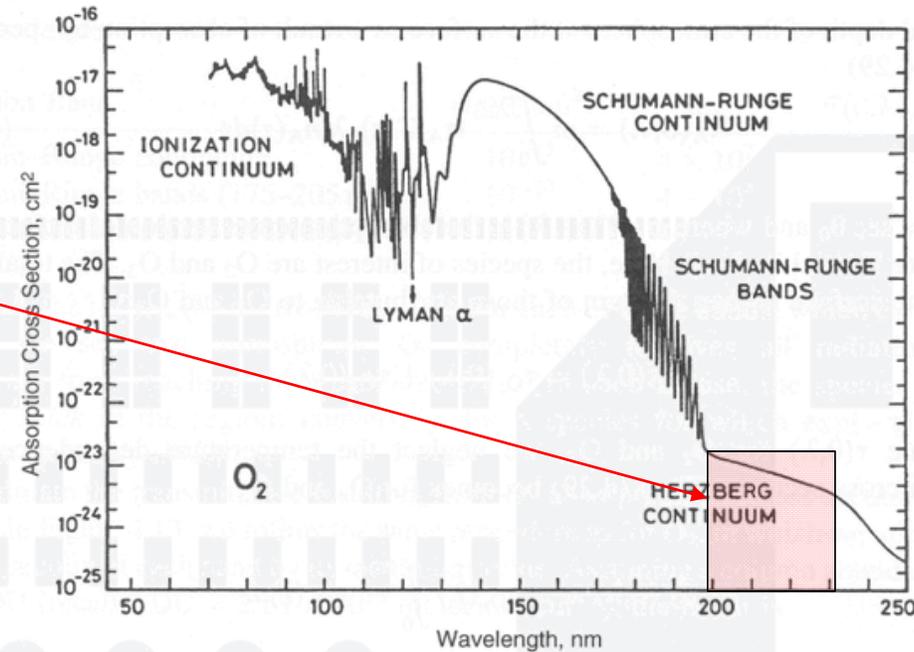
From John H. Seinfeld and Spyros N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006.

Capacità di assorbimento dei raggi UV da parte di O₂



La parte di radiazione **UV-C** nell'intervallo 200-230 nm è assorbita dall'ossigeno.

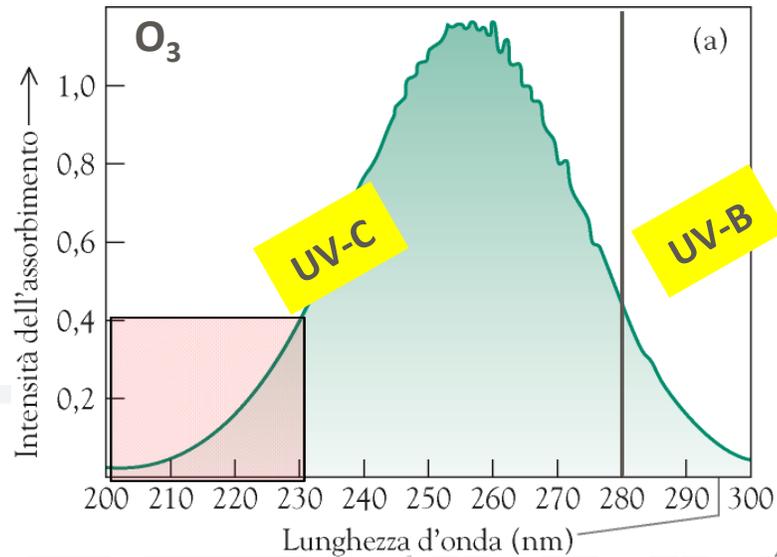
UV Absorption Spectra for Molecular Oxygen



- L'ossigeno si trova nella *mesosfera* e nella *parte alta della stratosfera*;
- L'ozono si trova nella *parte bassa della stratosfera*;

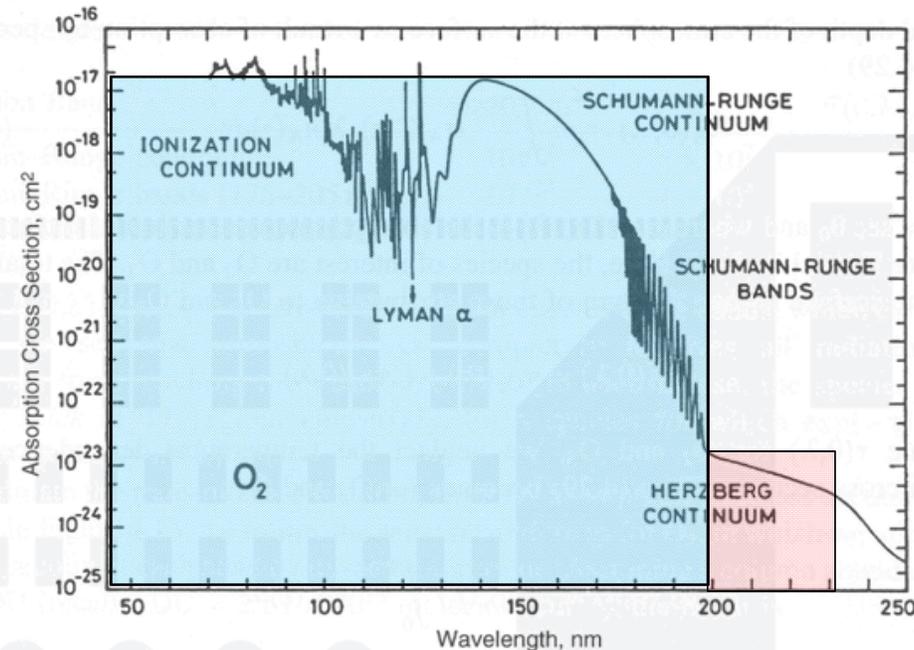
From John H. Seinfeld and Spyros N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006.

Capacità di assorbimento dei raggi UV da parte di O₂



La parte di radiazione **UV-C** nell'intervallo 200-230 nm è assorbita dall'ossigeno.

UV Absorption Spectra for Molecular Oxygen

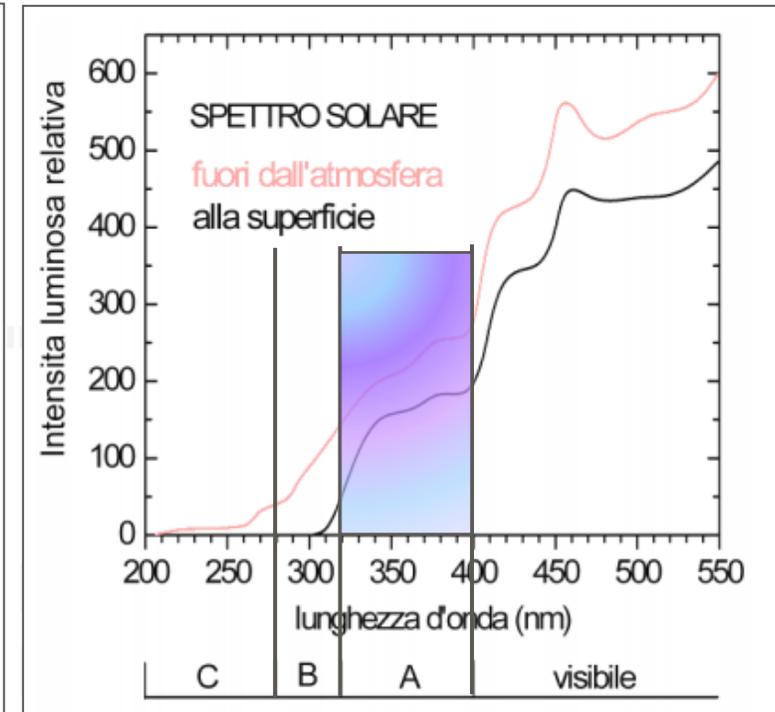
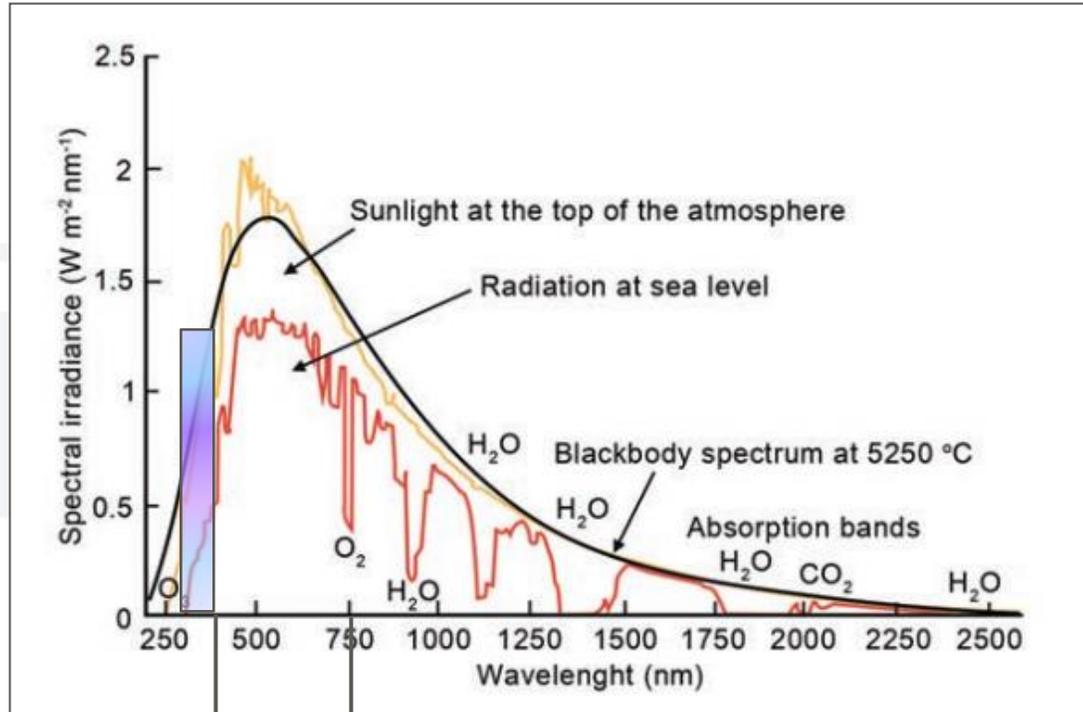


- L'ossigeno si trova nella *mesosfera* e nella *parte alta della stratosfera*;
- L'ozono si trova nella *parte bassa della stratosfera*;
- L'ossigeno ha alta capacità di assorbimento dell'**UV-lontano /estremo**.

From John H. Seinfeld and Spyros N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006.

Raggi UV-A

Ultra Violetto (UV)		50 - 200
	UV - C	200 - 280
	UV - B	280 - 320
	UV - A	320 - 400



UV Visibile

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

Formazione dell'ozono

L'ozono stratosferico viene prodotto tramite reazioni fotochimiche.

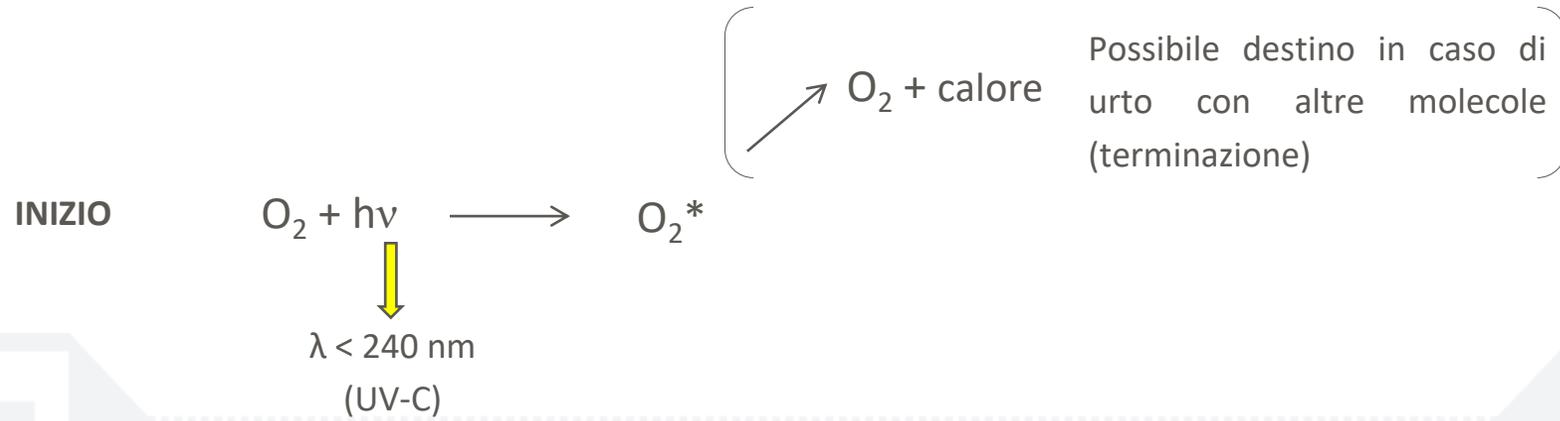
INIZIO




 $\lambda < 240 \text{ nm}$
(UV-C)

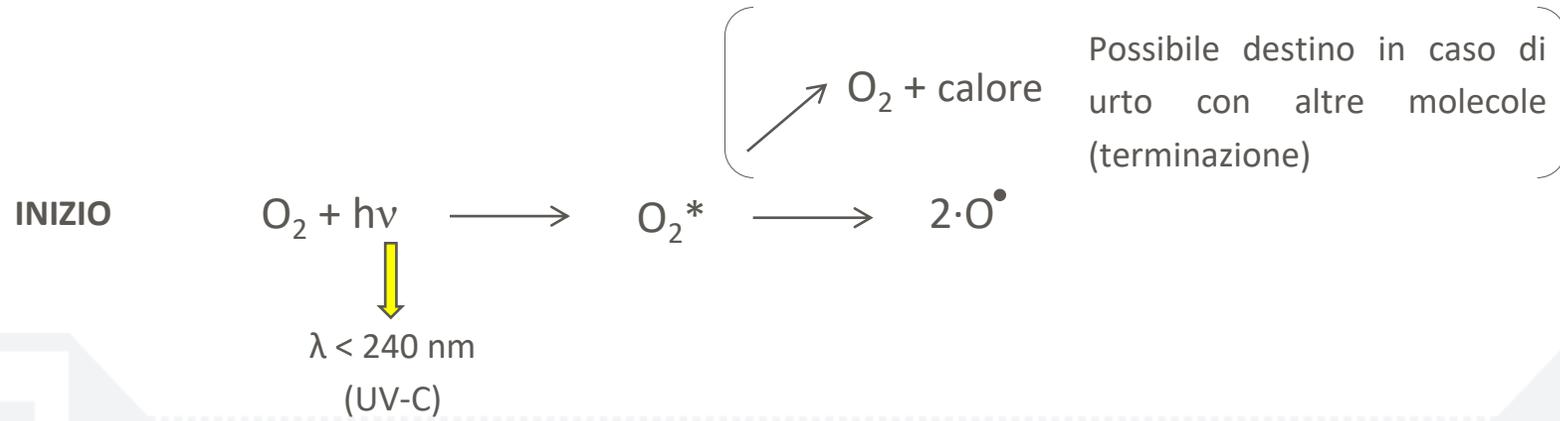
Formazione dell'ozono

L'ozono stratosferico viene prodotto tramite reazioni fotochimiche.



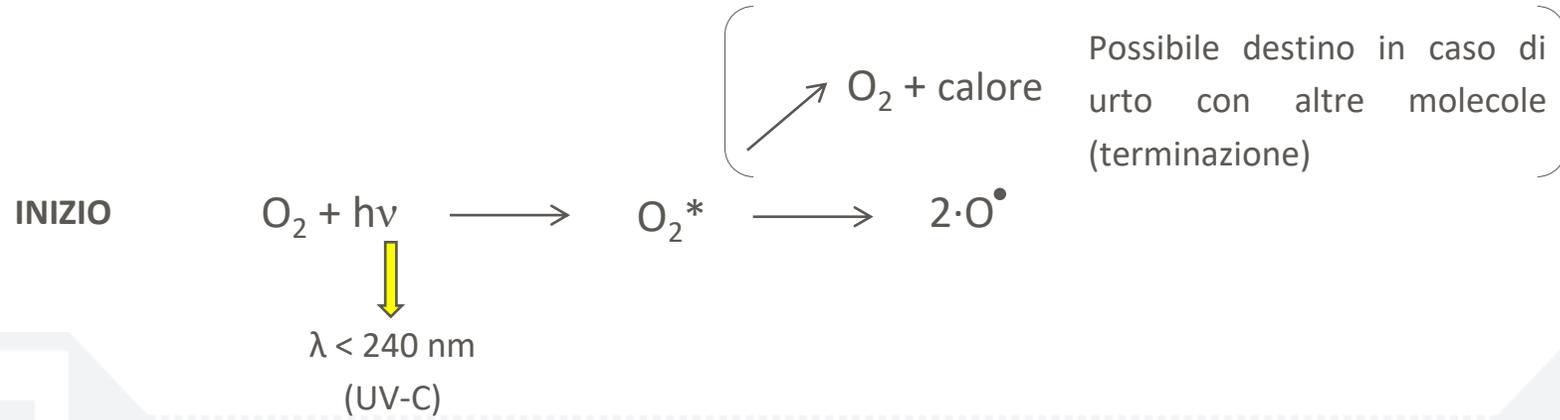
Formazione dell'ozono

L'ozono stratosferico viene prodotto tramite reazioni fotochimiche.

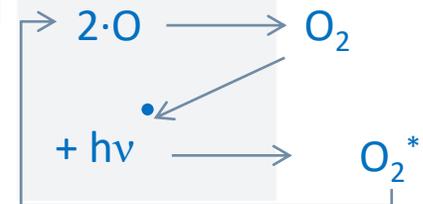


Formazione dell'ozono

L'ozono stratosferico viene prodotto tramite reazioni fotochimiche.

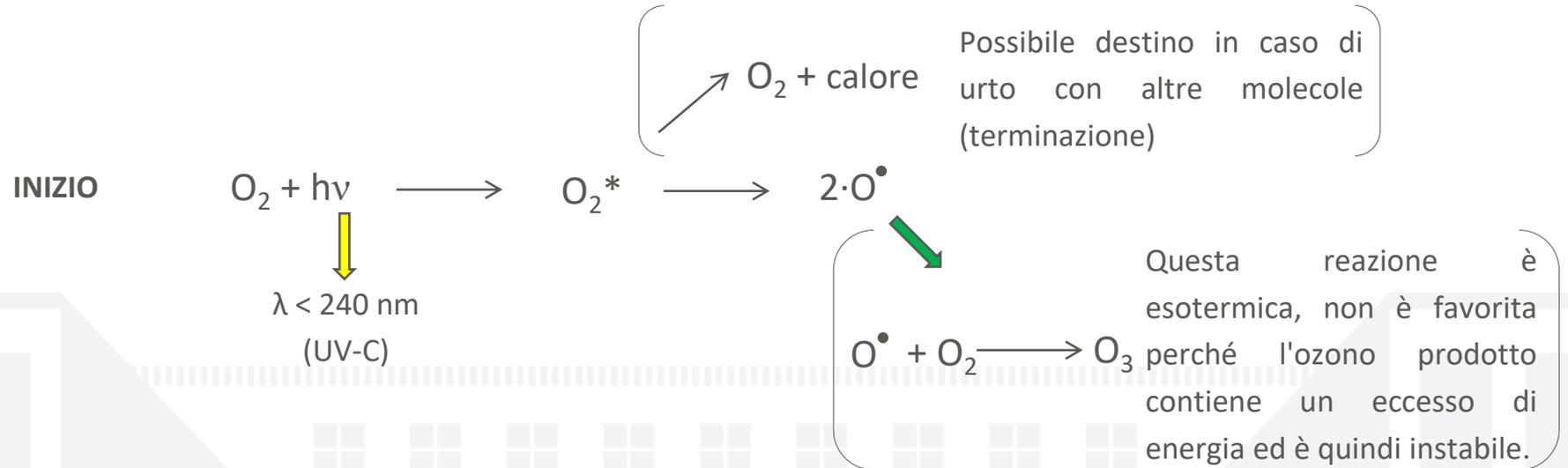


Nella mesosfera l'atmosfera è rarefatta e l'intensità degli UV-C alta, quindi l'ossigeno molecolare si riforma e poi di nuovo si dissocia

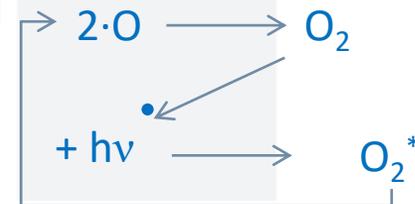


Formazione dell'ozono

L'ozono stratosferico viene prodotto tramite reazioni fotochimiche.

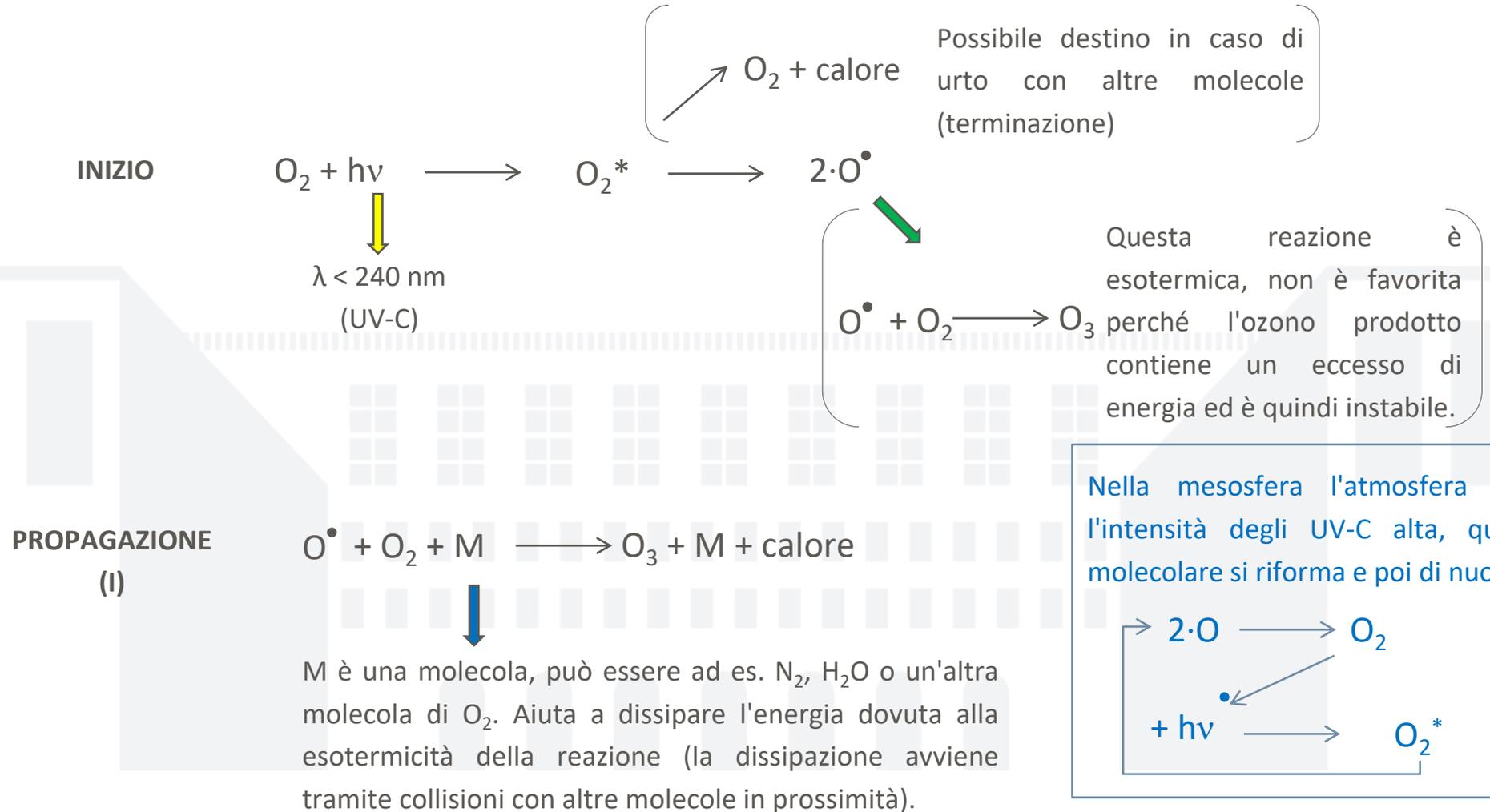


Nella mesosfera l'atmosfera è rarefatta e l'intensità degli UV-C alta, quindi l'ossigeno molecolare si riforma e poi di nuovo si dissocia



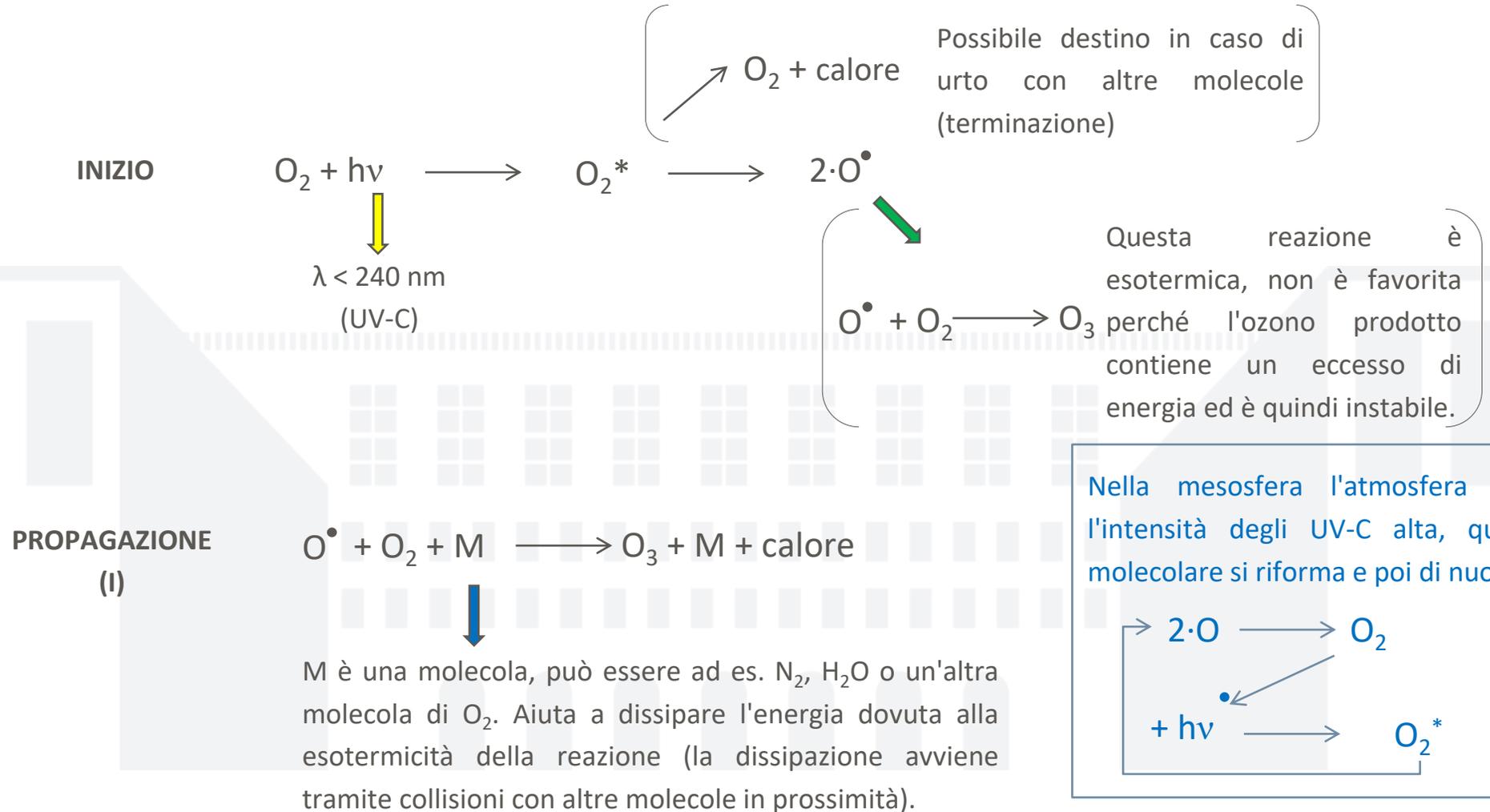
Formazione dell'ozono

L'ozono stratosferico viene prodotto tramite reazioni fotochimiche.



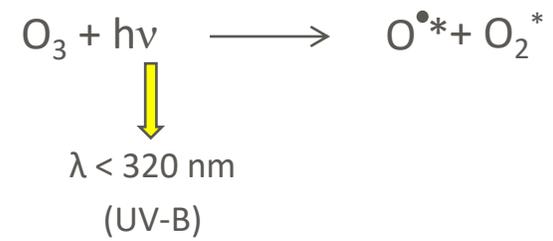
Formazione dell'ozono

L'ozono stratosferico viene prodotto tramite reazioni fotochimiche.

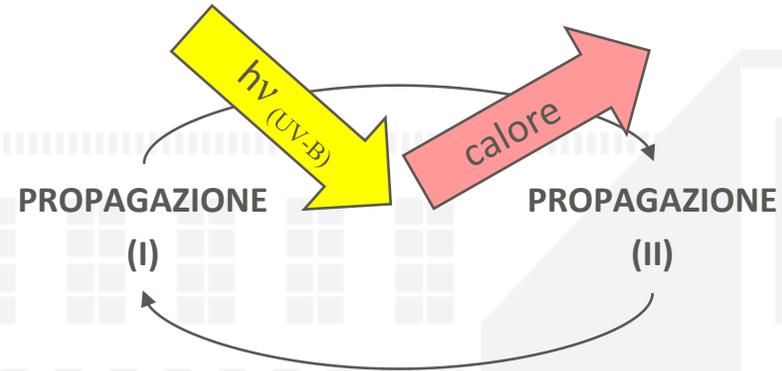
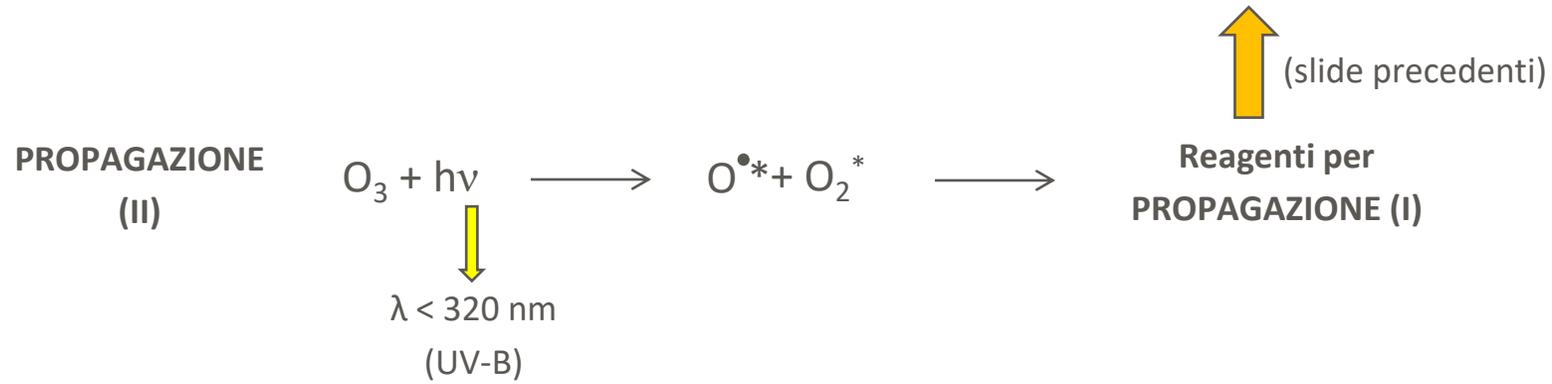


Formazione dell'ozono (2)

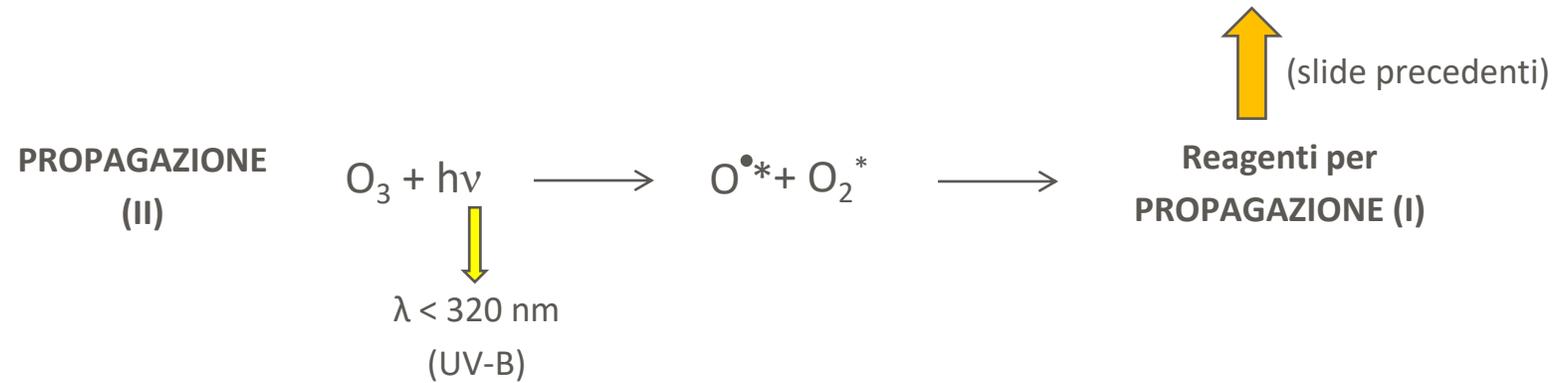
PROPAGAZIONE
(II)



Formazione dell'ozono (2)

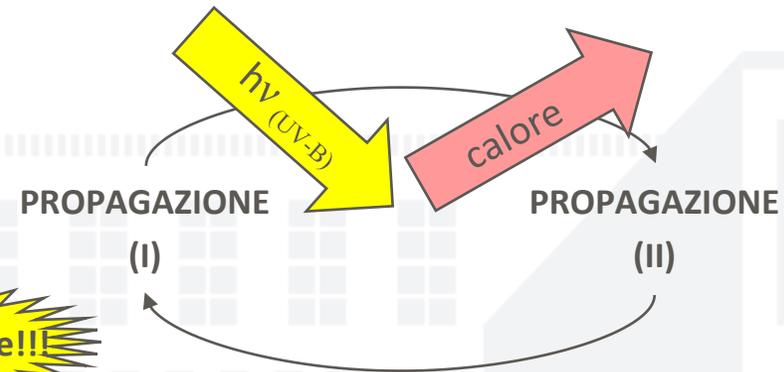


Formazione dell'ozono (2)

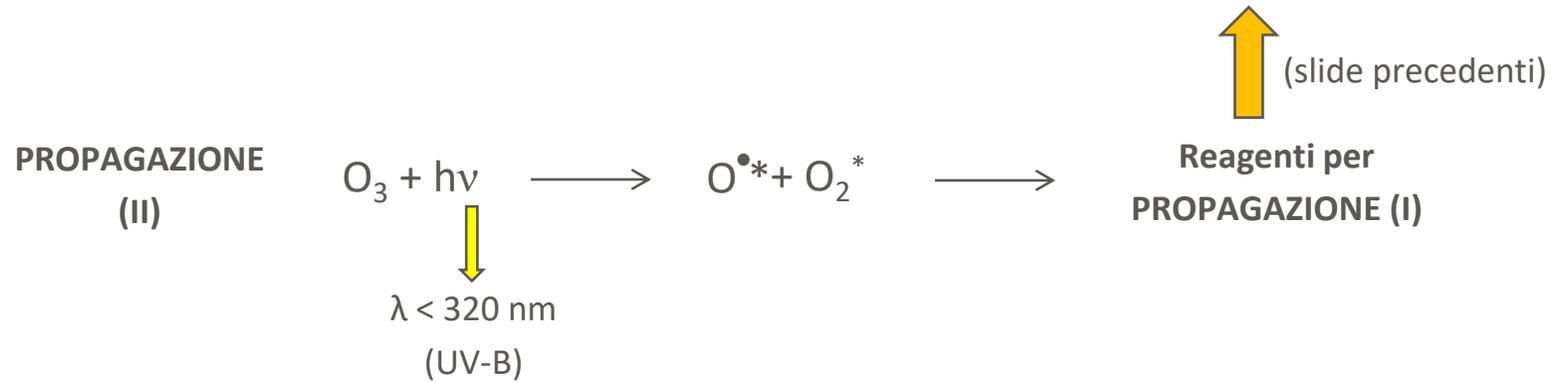


Il **bilancio** della propagazione è un assorbimento dei raggi UV-B, cioè un **filtro**, e il **riscaldamento** dei gas stratosferici

Nelle ore diurne!!!

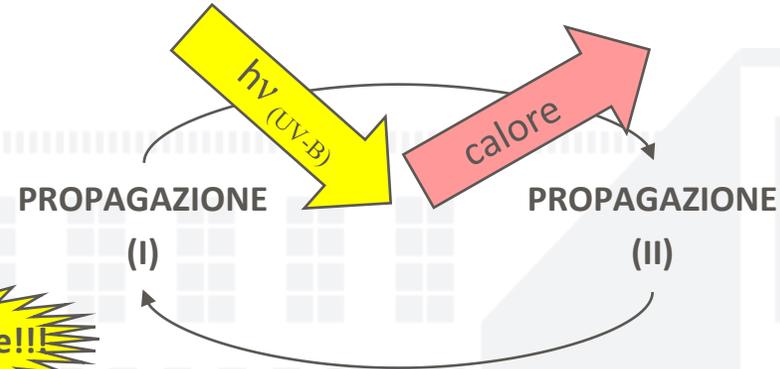


Formazione dell'ozono (2)



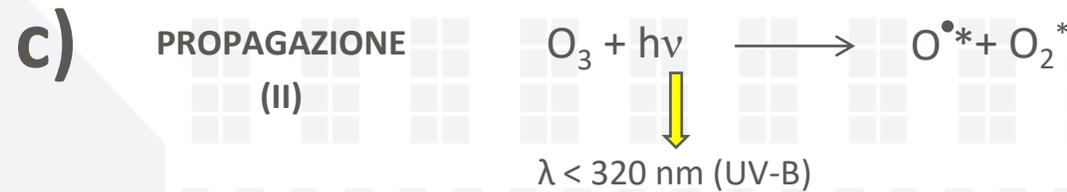
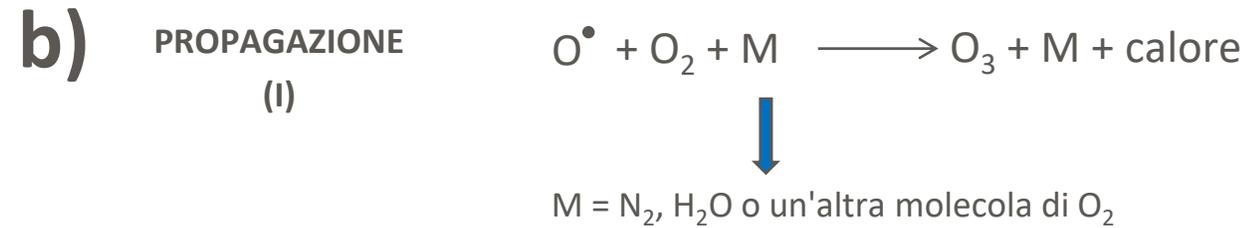
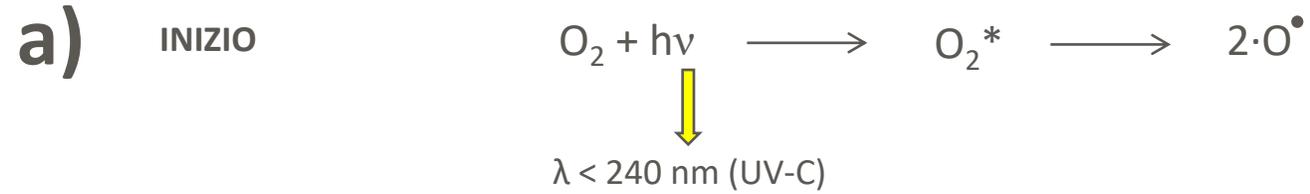
Il **bilancio** della propagazione è un assorbimento dei raggi UV-B, cioè un **filtro**, e il **riscaldamento** dei gas stratosferici

Nelle ore diurne!!!

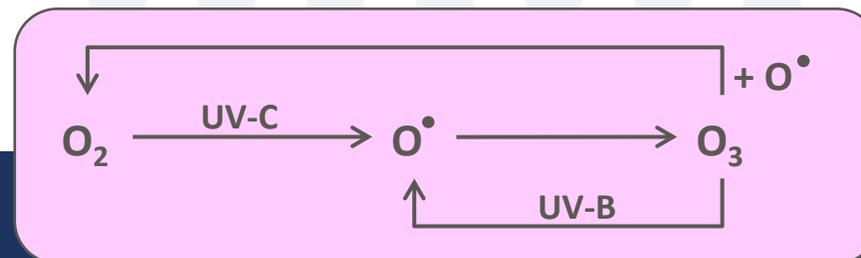
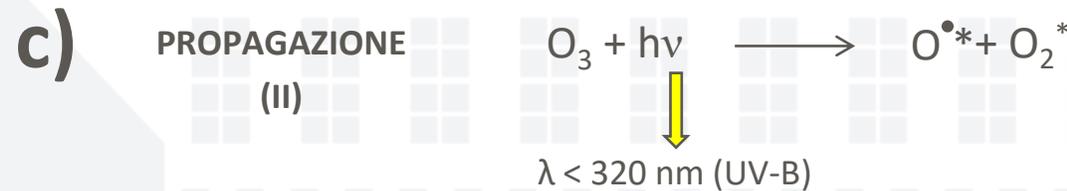
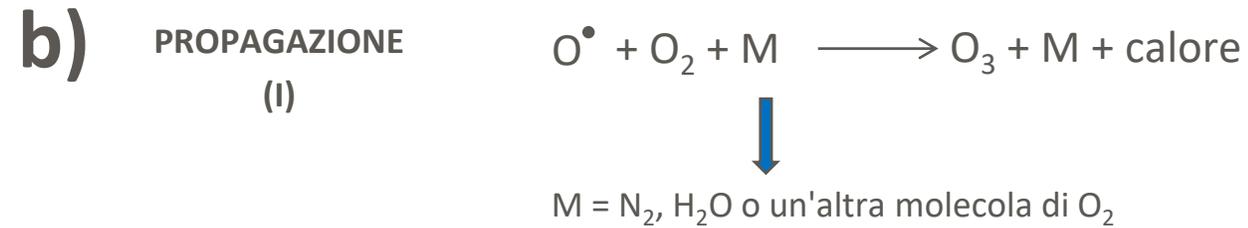
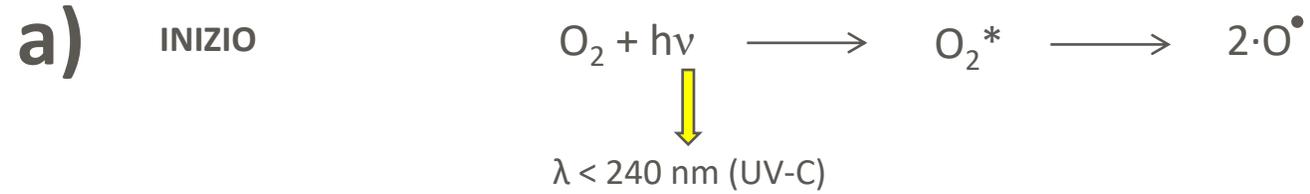


Questa reazione richiede una energia di attivazione piuttosto alta ed è anche molto lenta

Formazione dell'ozono: meccanismo di Chapman (riassunto)



Formazione dell'ozono: meccanismo di Chapman (riassunto)



Concentrazione sperimentale dell'ozono

La teoria di Chapman mostra due incongruenze rispetto al riscontro sperimentale:

- la **concentrazione di ozono** misurata è **minore** rispetto a quanto ci si aspetterebbe;
- la **maggiore concentrazione di ozono** si riscontra sopra **le aree polari** (quindi a latitudini con minore intensità di radiazione solare).

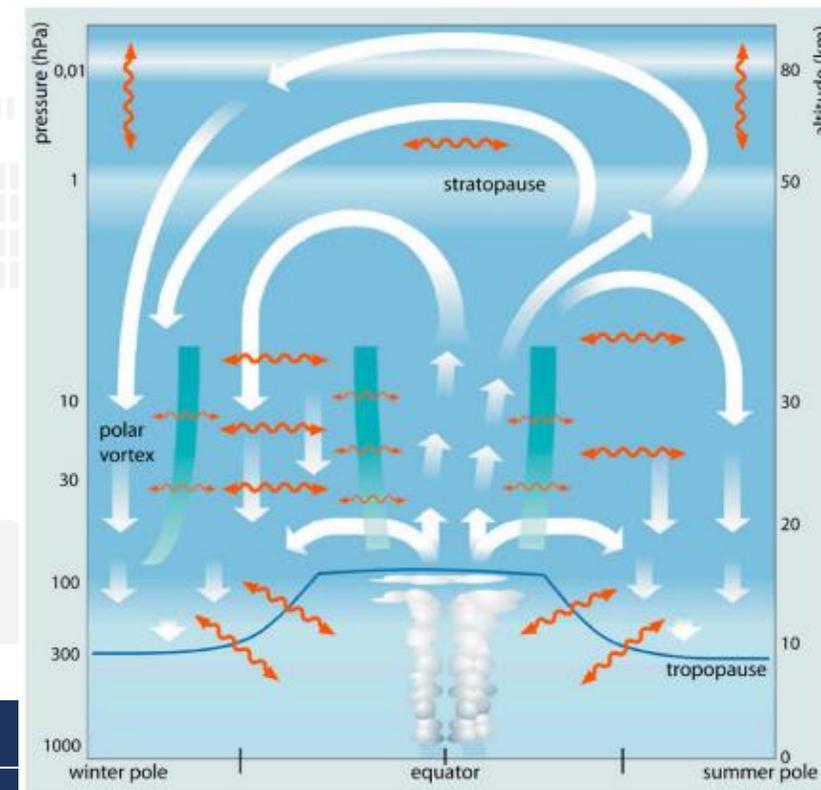


Concentrazione sperimentale dell'ozono

La teoria di Chapman mostra due incongruenze rispetto al riscontro sperimentale:

- la **concentrazione di ozono** misurata è **minore** rispetto a quanto ci si aspetterebbe;
- la **maggiore concentrazione di ozono** si riscontra sopra **le aree polari** (quindi a latitudini con minore intensità di radiazione solare).

E' vero che la produzione di ozono è maggiore sopra le aree tropicali, ma la lenta circolazione delle masse d'aria porta alla distribuzione dell'ozono sopra le aree polari, questa ultima si chiama **Circolazione di Brewer-Dobson**



Concentrazione sperimentale dell'ozono (2)

La teoria di Chapman mostra due incongruenze rispetto al riscontro sperimentale:

- la **concentrazione di ozono** misurata è **minore** rispetto a quanto ci si aspetterebbe;
- la **maggiore concentrazione di ozono** si riscontra sopra **le aree polari** (quindi a latitudini con minore intensità di radiazione solare).



Questa non è l'unica reazione di decomposizione dell'ozono che può avvenire in atmosfera (ma è l'unica contemplata nel ciclo di Chapman)

Concentrazione sperimentale dell'ozono (2)

La teoria di Chapman mostra due incongruenze rispetto al riscontro sperimentale:

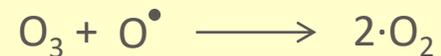
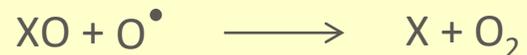
- la **concentrazione di ozono** misurata è **minore** rispetto a quanto ci si aspetterebbe;
- la **maggiore concentrazione di ozono** si riscontra sopra **le aree polari** (quindi a latitudini con minore intensità di radiazione solare).



Questa non è l'unica reazione di decomposizione dell'ozono che può avvenire in atmosfera (ma è l'unica contemplata nel ciclo di Chapman)

Sono possibili reazioni di tipo catalitico di decomposizione dell' ozono con due diversi meccanismi:

Meccanismo I



Concentrazione sperimentale dell'ozono (2)

La teoria di Chapman mostra due incongruenze rispetto al riscontro sperimentale:

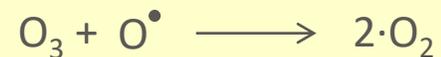
- la **concentrazione di ozono** misurata è **minore** rispetto a quanto ci si aspetterebbe;
- la **maggiore concentrazione di ozono** si riscontra sopra **le aree polari** (quindi a latitudini con minore intensità di radiazione solare).



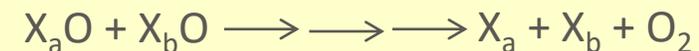
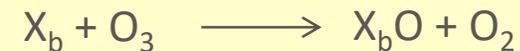
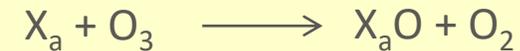
Questa non è l'unica reazione di decomposizione dell'ozono che può avvenire in atmosfera (ma è l'unica contemplata nel ciclo di Chapman)

Sono possibili reazioni di tipo catalitico di decomposizione dell' ozono con due diversi meccanismi:

Meccanismo I



Meccanismo II

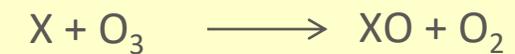


X_a e X_b possono essere anche uguali

Decomposizione con Meccanismo I

Piccole quantità di catalizzatore X sono sempre presenti in atmosfera, anche in atmosfera "pulita".

NO e NO₂ possono catalizzare la decomposizione dell'ozono

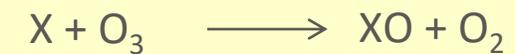


Decomposizione con Meccanismo I

Piccole quantità di catalizzatore X sono sempre presenti in atmosfera, anche in atmosfera "pulita".

NO e NO₂ possono catalizzare la decomposizione dell'ozono

Un altro possibile catalizzatore presente in stratosfera è il radicale ossidrile



Decomposizione con Meccanismo I

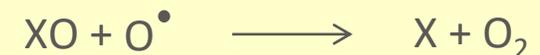
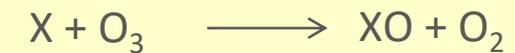
Piccole quantità di catalizzatore X sono sempre presenti in atmosfera, anche in atmosfera "pulita".

NO e NO₂ possono catalizzare la decomposizione dell'ozono

Un altro possibile catalizzatore presente in stratosfera è il radicale ossidrile



Radicale
idroperossido



Decomposizione con Meccanismo I (2)

Il clorometano (CH_3Cl) e il bromometano (CH_3Br) vengono prodotti a livello della superficie oceanica per interazione tra i sali alogenati e la vegetazione in decomposizione, una parte di essi sale fino alla stratosfera.



Decomposizione con Meccanismo I (2)

Il clorometano (CH_3Cl) e il bromometano (CH_3Br) vengono prodotti a livello della superficie oceanica per interazione tra i sali alogenati e la vegetazione in decomposizione, una parte di essi sale fino alla stratosfera.



Decomposizione con Meccanismo I (2)

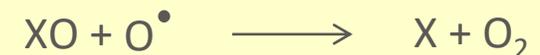
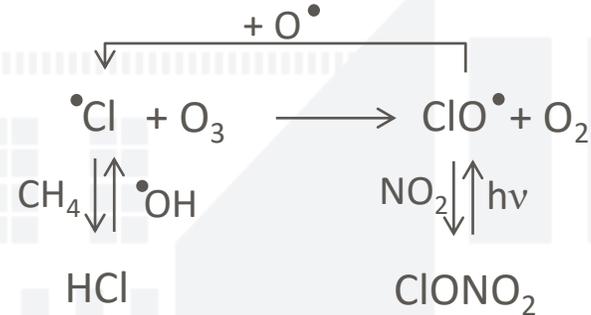
Il clorometano (CH_3Cl) e il bromometano (CH_3Br) vengono prodotti a livello della superficie oceanica per interazione tra i sali alogenati e la vegetazione in decomposizione, una parte di essi sale fino alla stratosfera.



oppure



In realtà nell'atmosfera la maggior parte del cloro è presente in una forma inattiva rispetto alla decomposizione dell'ozono: l'HCl e ClONO₂ (cloronitrato).



Decomposizione con Meccanismo I (2)

Il clorometano (CH_3Cl) e il bromometano (CH_3Br) vengono prodotti a livello della superficie oceanica per interazione tra i sali alogenati e la vegetazione in decomposizione, una parte di essi sale fino alla stratosfera.



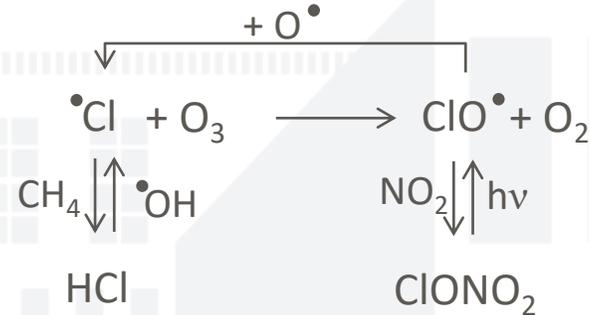
oppure



In realtà nell'atmosfera la maggior parte del cloro è presente in una forma

inattiva rispetto alla decomposizione

dell'ozono: l' HCl e ClONO_2 (cloronitrato).



Al contrario del cloro, quasi tutto il bromo presente nella stratosfera rimane nelle forme radicaliche $\bullet\text{Br}$ e BrO^\bullet perché HBr e BrONO_2 sono efficacemente decomposti fotochimicamente.

