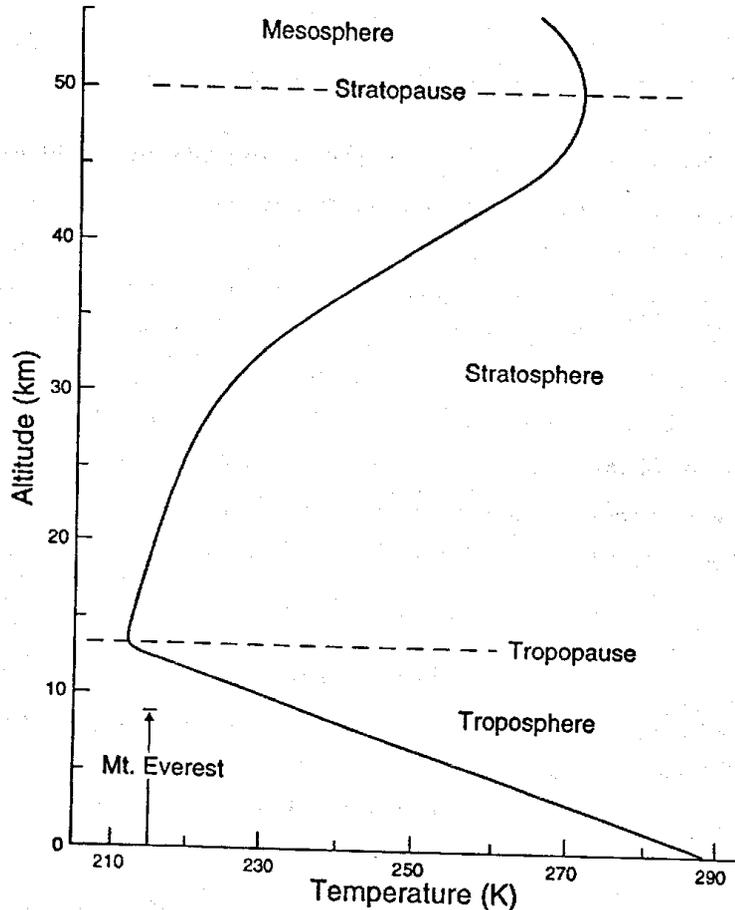


# L'atmosfera terrestre

## STRUCTURE OF THE EARTH'S ATMOSPHERE



Viene **suddivisa in diverse regioni in funzione della temperatura.**

Partendo dal suolo, la **temperatura** media dell'atmosfera **comincia a decrescere** di circa  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$  per km, fino a raggiungere un valore vicino ai  **$-60^{\circ}\text{C}$  ad una quota di circa 12 km** in quanto è **correlata alla distanza crescente dalla superficie radiante della Terra**. Questa regione, chiamata ***troposfera***, **contiene i 3/4 dell'aria e quasi tutto il vapore acqueo**, risulta lo strato di maggior interesse ambientale per l'influenza che esercita sulle caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche della biosfera. Questa barriera fredda impedisce al vapore acqueo di raggiungere zone dell'atmosfera ove giungono radiazioni solari di alta energia (ultravioletto lontano) in grado di fotodissociare la molecola d'acqua in ossigeno e idrogeno: quest'ultimo tenderebbe, a lasciare l'atmosfera, impoverendo irreversibilmente il nostro pianeta di questo elemento.

La regione dell'atmosfera in cui si ha inversione della T è chiamata *tropopausa*.

Nella ***stratosfera***, **nelle zone più alte, inizia a diventare sensibile il contenuto di ozono**. A partire dai **25-30 km** la **temperatura torna a salire, per raggiungere un massimo prossimo a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  verso i 50-55 km**.

Questo aumento della temperatura dovuto alla presenza di ozono, specie che assorbe radiazione ultravioletta.

Nella troposfera, cioè nella parte dell'atmosfera sede dei fenomeni dell'inquinamento, se si prescinde dal contenuto di vapore acqueo e si è lontani da sorgenti di inquinamento atmosferico, la composizione dell'aria è omogenea e costante; questa uniformità è dovuta alla elevata capacità di rimescolamento verticale tra gli strati prossimi al suolo e quelli sovrastanti.

---

AZOTO	78.08 %
OSSIGENO	20.95 %
ARGON	0.934 %
ANIDRIDE CARBONICA	0.035 %
NEON	$1.818 \times 10^{-3}$ %
KRIPTON	$1.14 \times 10^{-4}$ %
ELIO	$5.24 \times 10^{-4}$ %
XENON	$8.7 \times 10^{-6}$ %

---

Composizione media della bassa atmosfera (aria secca) in condizioni standard: T = 0°C; P = 760 mmHg.

Tra i **principali ossidanti che ritroviamo in troposfera** vi sono: l'ossigeno atomico (O), **l'ozono (O<sub>3</sub>)**, **il radicale ossidrile (OH•)**, il radicale idroperossile (HO<sub>2</sub>•) e **il radicale nitrato (NO<sub>3</sub>•)** questi radicali, **anche a concentrazioni inferiori o dell'ordine dei ppt**, sono responsabili della degradazione ossidativa di ogni specie reattiva immessa in atmosfera oltre alle reazioni fotolitiche nelle ore diurne.

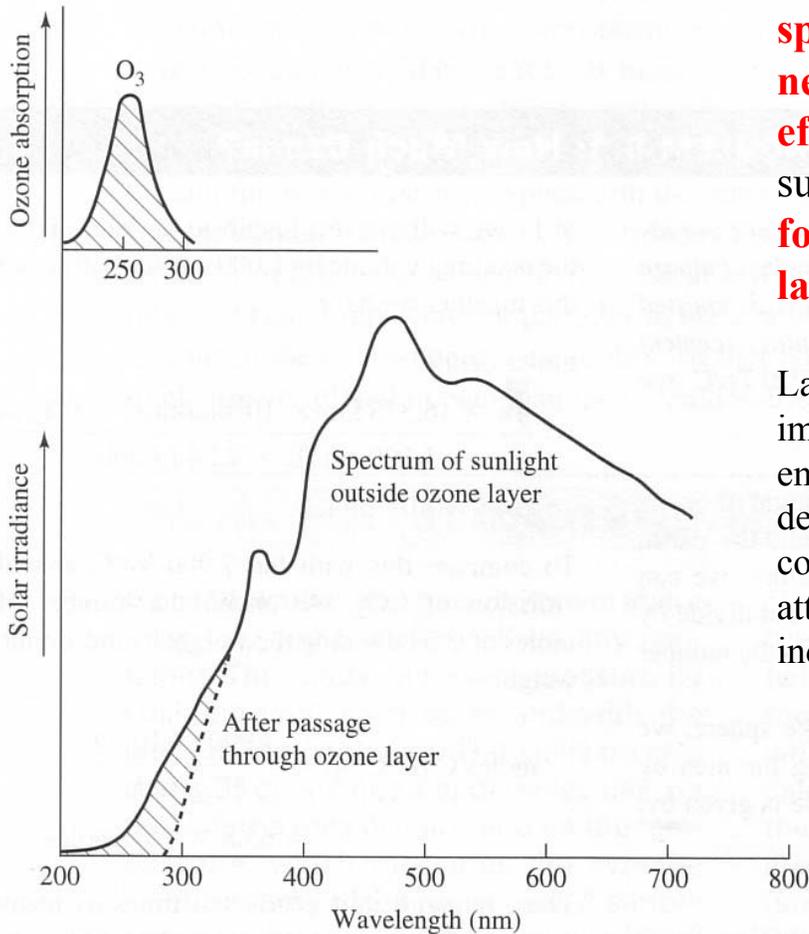
**Molte reazioni di ossidazione avvengono a carico del radicale OH presente in particolare durante il giorno.** Nonostante la sua concentrazione sia globalmente inferiore rispetto a quella dell'ozono e del radicale nitrato (presente in particolare nelle ore notturne), **il radicale OH ha una reattività maggiore degli altri due ossidanti e, conseguentemente, una selettività minore.**

MOLECOLA	CONCENTRAZIONE (molecole/cm <sup>3</sup> )
OH•	5 x 10 <sup>5</sup> - 5 x 10 <sup>6</sup>
HO <sub>2</sub> •	1 x 10 <sup>7</sup> - 5 x 10 <sup>8</sup>
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> •	3 x 10 <sup>6</sup> - 5 x 10 <sup>8</sup>
NO <sub>3</sub> •	2 x 10 <sup>9</sup> - 1 x 10 <sup>10</sup>
O <sub>3</sub>	5 x 10 <sup>11</sup> - 5 x 10 <sup>12</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 x 10 <sup>9</sup> - 5 x 10 <sup>10</sup>

In tutto il corso si userà sempre la **notazione IUPAC**, HO, per indicare il radicale ossidrilico HO•

Per questa specie e per gli **altri radicali semplici** si **omette normalmente l'indicazione di radicale**, sostituendo la semplice notazione HO alla notazione HO•

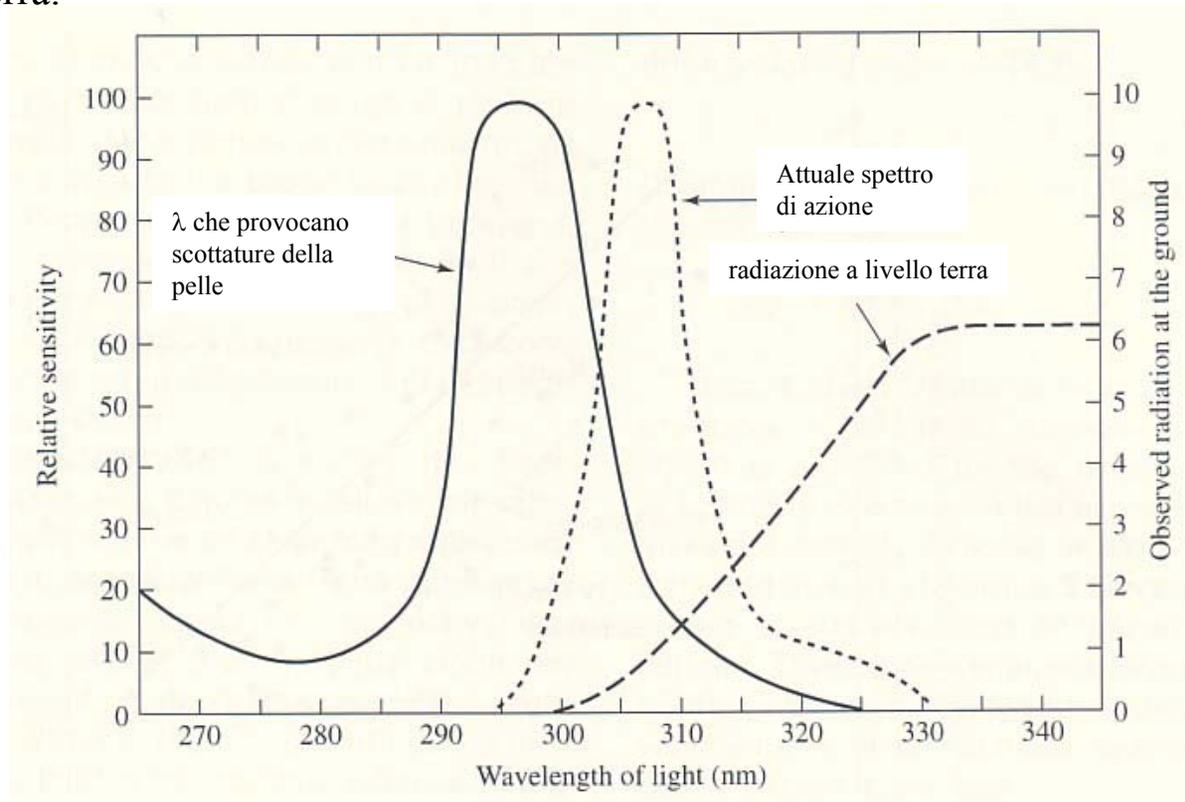
**L'ozono,  $O_3$** , è presente in tutta l'atmosfera, ma con una ripartizione fortemente disomogenea che vede il **90% circa dell' $O_3$  totale risiedere nella stratosfera** ed il **10% nella troposfera**. Questa distribuzione ha come prima conseguenza che la presenza del gas nei due comparti implica ruoli nettamente differenziati nella fisica e nella chimica dell'atmosfera e nel conseguente impatto sulla biosfera.



**La combinazione fra la residua radiazione dello spettro solare attorno ai 300 nm (< 5%) e la presenza nella troposfera di ozono e di altre molecole che sono efficacemente fotolizzate a questa ed a lunghezze d'onda superiori determina una fotochimica che, attraverso la formazione di specie radicaliche controlla totalmente la reattività chimica della troposfera.**

La chimica dell'atmosfera ed in particolare della troposfera, implica interazioni complesse fra un grande numero di specie emesse da fonti naturali (fenomeni di vulcanesimo, dalla decomposizione di materiale biologico, dalle fonti di combustione naturale) o per le attività umane (particolare attenzione alla tecnologia della combustione e dalle attività industriali).

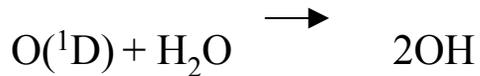
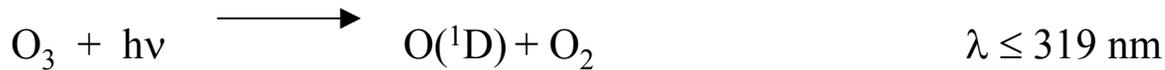
L'ozono stratosferico assorbe la radiazione alle basse lunghezze d'onda (200-300 nm) eliminando parte della radiazione solare che può avere effetti nocivi sia sulla salute umana che su microrganismi che su vegetali. Le radiazioni (280-320 nm sono chiamate UV-B) con  $\lambda$  centrate a 280 nm provocano scottature e tumori alla pelle, come mostrato nel grafico sottostante, mentre la linea tratteggiata mostra la radiazione solare a livello terra.



Il prodotto di queste due curve può essere considerato come la risposta attuale dell'epidermide alla radiazione solare. Se l'azione di filtro dell'ozono diminuisce questa curva si sposterà verso sinistra ed aumenterà il danno biologico.

## Formazione del radicale ossidrile

Il **radicale ossidrile** (OH), è presente in troposfera durante il giorno in quanto deriva dalla reazione dell'ossigeno atomico **elettronicamente eccitato in stato di singoletto** O(<sup>1</sup>D) (2%), generato per fotolisi di O<sub>3</sub>, con il vapore acqueo. O(<sup>1</sup>D) ha ancora l'energia necessaria per reagire con H<sub>2</sub>O per dare il radicale ossidrile:



L'energia e **la vita media**,  $\tau$ , lunga dell'atomo di ossigeno elettronicamente eccitato O(<sup>1</sup>D) ( $\tau = 110 \text{ s}$ ; **la transizione radiativa allo stato fondamentale è inibita da regole di spin**), sono tali da **permettere**, la diseccitazione per collisione ad O(<sup>3</sup>P) cui segue l'immediata rigenerazione dell'ozono.

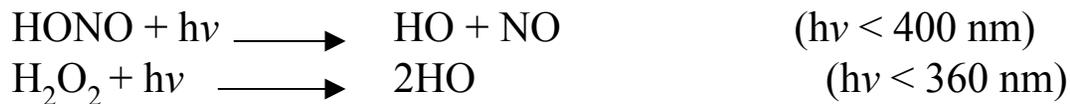
A 25°C e pressione atmosferica, con il 50% di umidità relativa si generano circa 0.2 radicali OH per ogni atomo O(<sup>1</sup>D) formato.

**La fotolisi di ozono in presenza di vapore acqueo è la principale reazione di generazione di OH in atmosfera pulita, specialmente nella bassa troposfera dove vi è maggiore presenza di vapore acqueo.**

Utilizzando tecniche spettroscopiche sono state misurate concentrazioni picco giornaliere di OH intorno a (2-10)x10<sup>6</sup> molecole cm<sup>-3</sup> durante i periodi di agosto/settembre e la concentrazione media globale stimata è di 1.0 x10<sup>6</sup> molecole cm<sup>-3</sup>.

Normalmente si utilizzano le seguenti concentrazioni [HO] = 1.6 x 10<sup>6</sup> molecole cm<sup>-3</sup> (12 ore di luce)

**In aree molto inquinate vi sono altre sorgenti di radicali OH in troposfera** quali la fotolisi dell'acido nitroso (HONO) o del perossido di idrogeno



Il radicale OH è la specie chiave nelle reazioni che avvengono in troposfera in quanto reagisce con tutti i composti organici esclusi i CFC e gli Halons, che non contengono atomi di idrogeno.

## Sorgenti degli Ossidi di azoto

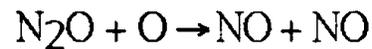
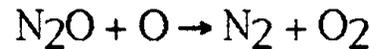
Gli ossidi di azoto normalmente rilevabili nell'atmosfera sono **l'ossido di diazoto** (N<sub>2</sub>O), **l'ossido di azoto** (NO) il **diossido di azoto** (NO<sub>2</sub>).

Per quanto riguarda N<sub>2</sub>O (ossido di diazoto, il noto "gas esilarante" usato un tempo come anestetico) le emissioni stimate sono di circa **7 milioni ton/anno per le sorgenti biogeniche** (deriva da processi microbiologici del terreno, oceani) e circa **6 milioni ton/anno per quelle antropiche** (combustione combustibili fossili, fertilizzanti ecc.).

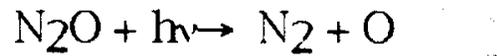
Un aumento della fissazione dell'azoto globale nel terreno, dovuta all'uso indiscriminato di fertilizzanti, può portare ad un aumento della emissione microbiologica di N<sub>2</sub>O.

E' un componente dell'atmosfera non inquinata a livello di 0.3 ppm.

**L'ossido di diazoto N<sub>2</sub>O è inerte in troposfera e può essere trasportato in stratosfera** dove può reagire con O(<sup>1</sup>D) a dare NO e N<sub>2</sub>.



Con **l'aumentare dell'altitudine nella stratosfera** la sua concentrazione tende a diminuire velocemente a causa della reazione di fotodissociazione:



## Sorgenti NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>)

L'ossido di azoto (NO), gas incolore e inodore mentre il *diossido di azoto* (NO<sub>2</sub>), intensamente bruno e pungente, sono molto importanti in atmosfere inquinate.

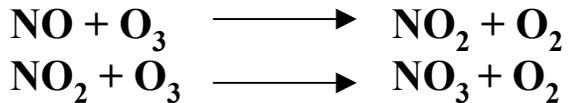
Dal punto di vista della reattività queste molecole sono entrambe fortemente paramagnetiche, cioè possiedono un numero dispari di elettroni, e si comportano come dei radicali liberi: allo stato solido o liquido sono presenti come dimeri diamagnetici.

Il monossido di azoto (NO) (così come il protossido di azoto, N<sub>2</sub>O) viene emesso per via naturale dal suolo e dalla combustione di biomassa e per via antropica attraverso i processi di combustione e le emissioni autoveicolari.

Le emissioni stimate di NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) sono di circa **10 milioni ton/anno per le sorgenti biogeniche** e circa **40 milioni ton/anno per quelle antropiche (negli NO<sub>x</sub> il 90% è NO)**.

## Rettività degli NOx (Radicale nitrato NO<sub>3</sub> e anidride nitrica N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

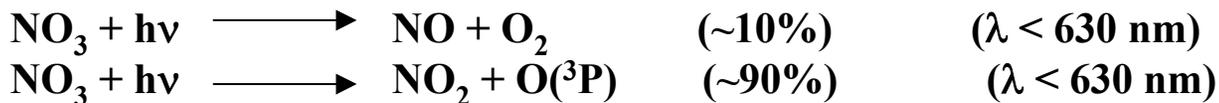
In presenza di **NO in troposfera**, proveniente da fonti naturali o antropiche, si verificano le seguenti reazioni:



che **portano alla formazione del radicale nitrato (NO<sub>3</sub>)**. La reazione con ozono ha una costante  $k_{2,5}$  (298 K) =  $3.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , di conseguenza **il potenziale ossidativo atmosferico di NO<sub>3</sub> è limitato dalla disponibilità di O<sub>3</sub>, ed è correlato alla concentrazione di NO<sub>2</sub>**.

Benché la costante di reazione sia bassa, **la formazione del radicale nitrato è apprezzabile, in quanto l'ozono è presente in notevole quantità nell'atmosfera sia di giorno che di notte**.

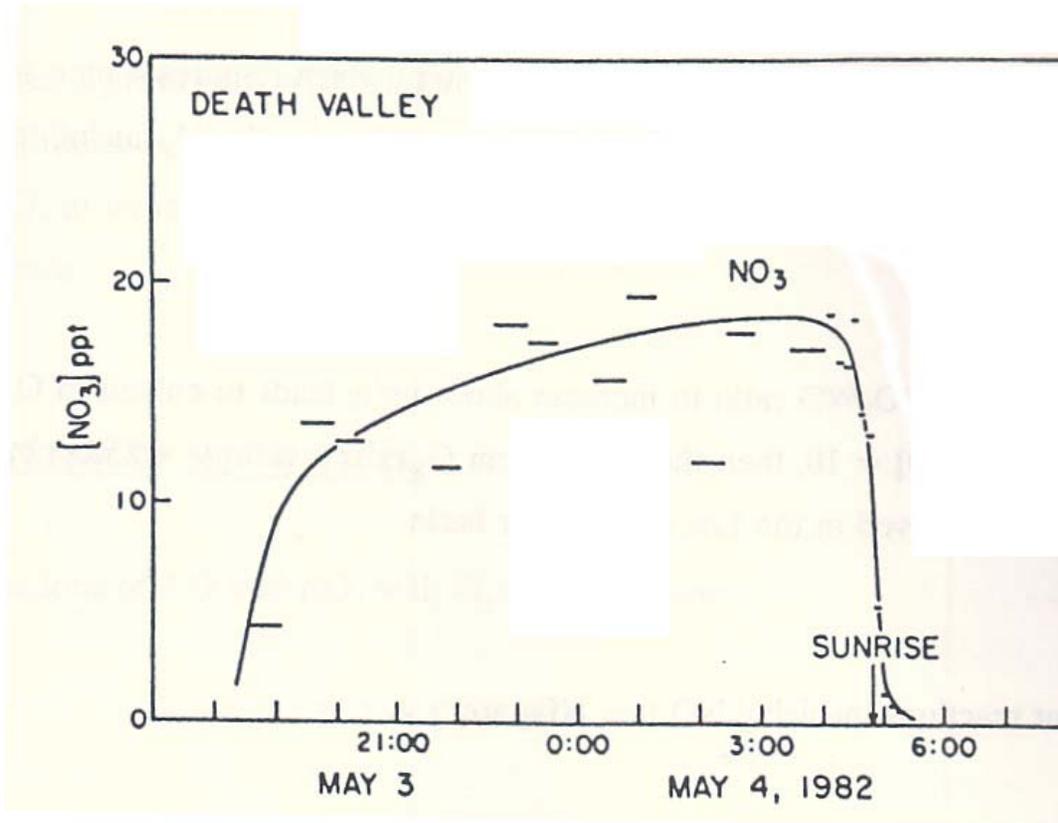
**Il radicale nitrato così formato ha vita breve (~ 5 sec.) in quanto fotolizza rapidamente a dare NO ed NO<sub>2</sub>**



**NO<sub>3</sub> è perciò presente in concentrazioni elevate durante la notte, mentre durante il giorno viene rapidamente fotolizzato dalla radiazione solare.**

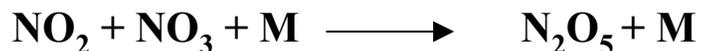
**Misure effettuate nell'arco di 15 anni hanno evidenziato una concentrazione notturna di NO<sub>3</sub> a livello continentale di circa  $1.0 \times 10^{10} \text{ molecole cm}^{-3}$**

**Profilo di concentrazione giornaliero per  $\text{NO}_3$  a Death Valley, CA, (USA) 3 - 4 Maggio 1982.**



Platt et al., Environ. Sci. Technol., 18, 365-369, (1984).

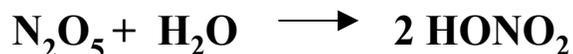
**Il pentossido di diazoto ( $N_2O_5$ ) o anidride nitrica**, che si forma nella reazione (notturna)



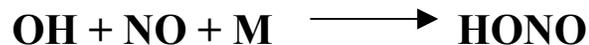
**costituisce una riserva temporanea di  $NO_3$** , soprattutto nelle regioni fredde in quanto una volta trasportato in regioni più calde, può **decomporsi sia termicamente che fotochimicamente e rilasciare  $NO_2$  e  $NO_3$** :



Il pentossido di diazoto (o anidride nitrica) ha un ruolo importante nel **ciclo degli  $NO_y$** , dal momento che può reagire in fase eterogenea con  $H_2O$  generando  $HNO_3$  e contribuendo così all'acidificazione della pioggia.



Altre reazioni che portano alla diminuzione degli  $NO_x$  includono le reazioni del radicale  $OH\cdot$  con  $NO$  a dare acido nitroso ed  $NO_2$ :



**La reazione di  $OH$  con  $NO_2$  è il processo principale di distruzione degli  $NO_x$  durante il giorno ed è un importante processo di distruzione dei radicali  $OH$  negli ambienti urbani con elevate concentrazioni di  $NO_x$ .**

H<sub>2</sub>O- Pioggia-pH  
Carbonatazione

# INTRODUZIONE

## Composizione di diversi tipi di soluzioni acquose

TABLE 1-3 Composition of Rain and Snow (in mg/liter)

Constituent	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	0.0		1.2	0.3	
Al (III)	0.01				
Ca <sup>2+</sup>	0.0	0.65	1.2	0.8	3.3
Mg <sup>2+</sup>	0.2	0.14	0.7	1.2	0.36
Na <sup>+</sup>	0.6	0.56	0.0	9.4	0.97
K <sup>+</sup>	0.6	0.11	0.0	0.0	0.23
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.0				0.42
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3		7	4	0.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.6	2.18	0.7	7.6	6.1
Cl <sup>-</sup>	0.2	0.57	0.8	17	2.0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.02		0.0	0.02	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1	0.62	0.2	0.0	2.2
Total dissolved solids	4.8		8.2	38	
pH	5.6		6.4	5.5	4.4

1. Snow, Spooner Summit, U.S. Highway 50, Nevada (east of Lake Tahoe) altitude 7100 ft, Nov. 20, 1958. J. H. Feth, S. M. Rogers, and C. E. Roberson, Chemical Composition of Snow in the Northern Sierra Nevada and Other Areas, U.S. Geological Survey Water Supply Paper 1535J, 1964, 39 pp.
2. Average composition of rain from August 1962 to July 1963 at 27 points in North Carolina and Virginia. A. W. Gambell and D. W. Fisher, Chemical Composition of Rainfall, Eastern N. Carolina and Southeastern Virginia: U.S. Geological Survey Water Supply Paper 1535K, 1964, 41 pp.
- 3 and 4. Rain, Menlo Park, Calif., 7:00 P.M. Jan. 9 to 8:00 A.M. Jan. 10, 1958. Whitehead, and J. H. Feth, Chemical Composition of Rain, Dry Fallout, and Bulk Precipitation at Menlo Park, Calif., 1957-1959, J. Geophys. Res., 69:3319-3333 (1964).
5. Station 526U, Belgium, European Atmospheric Chemistry Network. Average of 180 samples. L. Granat, On the Relation Between pH and the Chemical Composition in Atmospheric Precipitation, Tellus, 24, 550-556 (1972).

L'acqua piovana ha una concentrazione di ioni molto bassa.

Il **pH è acido** in quanto la CO<sub>2</sub> presente nell'atmosfera si scioglie producendo H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

# SISTEMA APERTO

Cioè l'HO in equilibrio con  $\text{CO}_2(\text{g}) > p_{\text{CO}_2}$  costante

- Le specie sono quelle considerate in un sistema chiuso a cui si deve aggiungere  $\text{CO}_2(\text{g})$  e considerare il suo equilibrio di ripartizione
- Stessa espressione di bilancio di carica.
- Stesse costanti di dissociazione.
- Diverso bilancio di massa, si aggiunge l'espressione della **legge di Henry** per la ripartizione di un composto fra una fase gassosa e una liquida:



$$K_H \equiv 10^{-1.5} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{p_{\text{CO}_2}} = 10^{-3.5} \text{ atm}$$

Il prodotto ha due costanti,  
una costante anche  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$

- $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H p_{\text{CO}_2} = 10^{-1.5} p_{\text{CO}_2}$$

$$\log[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \log K_H + \log(p_{\text{CO}_2}) = -1.5 + (-3.5) = -5$$

SISTEMA APERTO)  $[HCO_3^*] = K_H \cdot P_{CO_2}$  letta orizzontale

$$\lg [HCO_3^*] = \lg K_H + \lg (P_{CO_2}) = -1,5 + (-3,5) = -5$$

$$[HCO_3^-] \quad K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad [HCO_3^-] = \frac{K_{a1} [H_2CO_3^*]}{[H^+]}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{a1}}{[H^+]} \cdot K_H P_{CO_2}$$

$$\lg [HCO_3^-] = \lg K_{a1} + \lg K_H + \lg P_{CO_2} + pH = -6,3 - 1,5 - 3,5 + pH = 11,3 + pH$$

9 + max

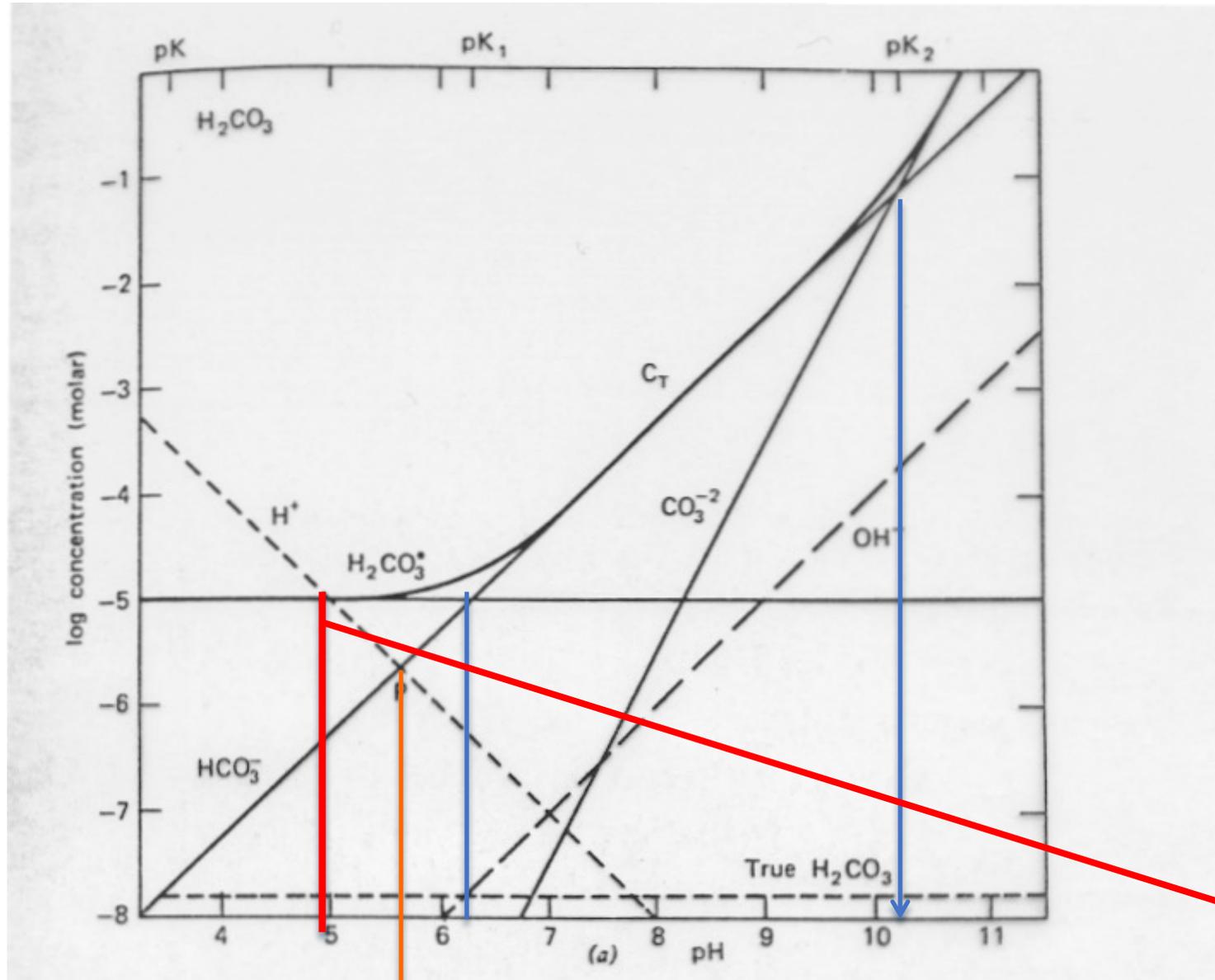
$$[CO_3^{2-}] \quad K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2} [HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2}}{[H^+]} \left( \frac{K_{a1}}{[H^+]} \cdot K_H P_{CO_2} \right) = \frac{K_{a2} K_{a1} K_H P_{CO_2}}{[H^+]^2}$$

$$\lg [CO_3^{2-}] = \lg K_{a2} + \lg K_{a1} + \lg K_H + \lg P_{CO_2} + 2pH = -10,3 - 6,3 - 5 + 2pH = -21,6 + 2pH$$

9 max

# Diagramma logC – pH sistema aperto



$T = 25^{\circ} \text{ C e } P = 1 \text{ atm.}$

$p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm.}$

$pK_{\text{H}} = 1.5$

$pK_{\text{a1}} = 6.3$

$pK_{\text{a2}} = 10.25$

$$\text{punto P} \Rightarrow -\lg [H^+] = -\lg [HCO_3^-]$$

$$= 5,65$$

$$\lg [CO_2] = -\lg [H_2CO_3^*] = -\lg [H^+] = 5$$

Insieme perfetto eq (in funzione del pH per il sistema  
 aperto soluzione  $\text{CO}_2$  /  $\text{HCO}_3^-$  /  $\text{CO}_3^{2-}$  /  $\text{CO}_2$   
 più costante dobbiamo approssimare  $[\text{CO}_2]$

Ricordiamo che  $K_5 = [\text{CO}_2] [\text{CO}_3^{2-}]$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_5}{[\text{CO}_2]}$$

Possiamo calcolare  $[\text{CO}_3^{2-}]$  come già visto nel caso prima  $K_H \cdot P_{\text{CO}_2}$

$$K_{21} \cdot K_{22} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{21} \cdot K_{22} \cdot [\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{21} \cdot K_{22} \cdot K_H \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_s}{[CO_3^{2-}]} \quad \Rightarrow \quad [Ca^{2+}] = \frac{K_s}{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}{[H^+]^2}}$$

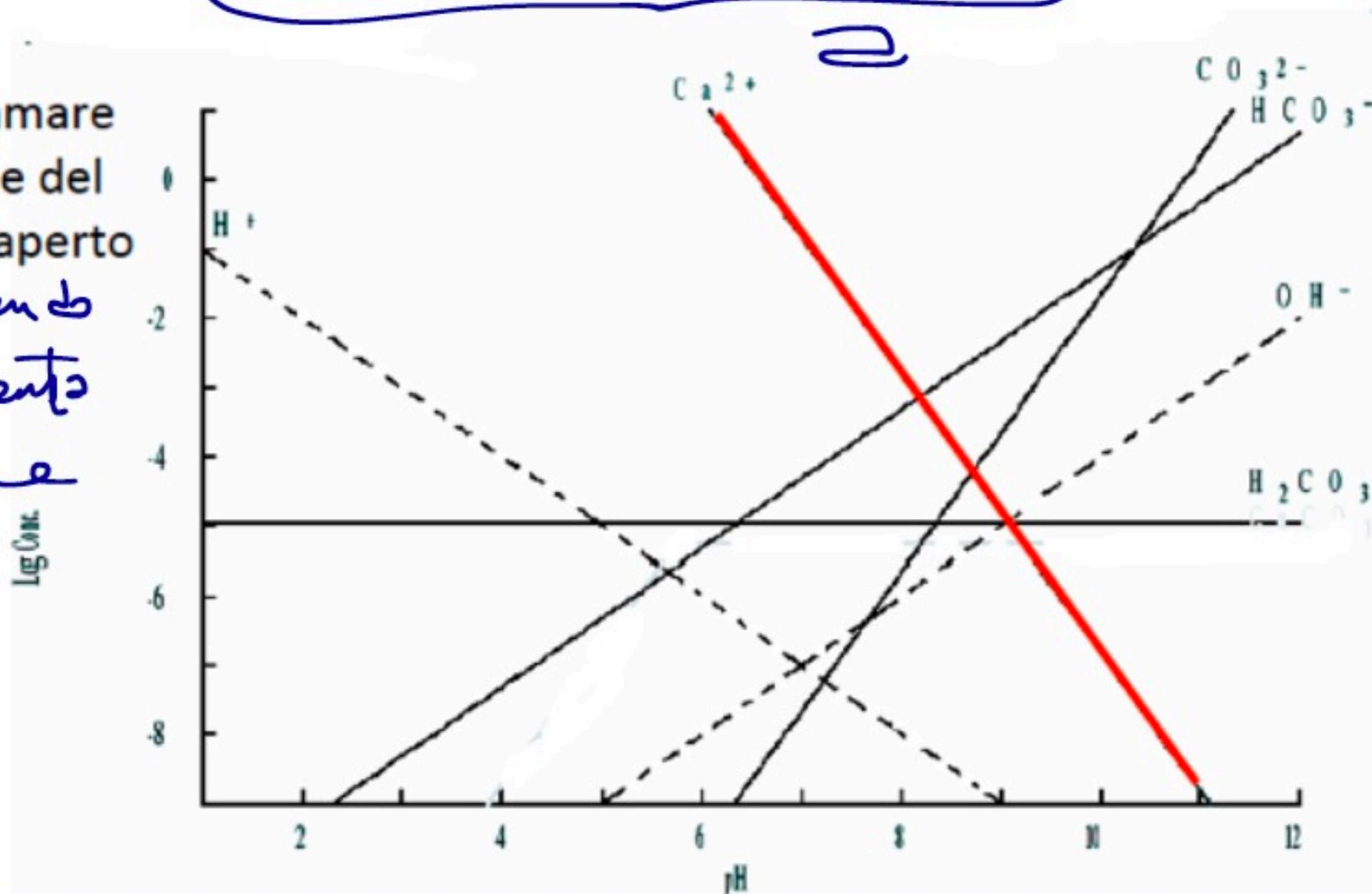
$$[Ca^{2+}] = \frac{K_s [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}$$

$$\lg [Ca^{2+}] = \underbrace{\lg K_s - \lg K_{a1} - \lg K_{a2} - \lg K_H - \lg P_{CO_2}}_{= -2 \text{ pH}} - 2 \text{ pH}$$

ora possiamo creare il grafico  $\lg [Ca^{2+}]$   
 in funzione del pH

$$\text{Log}[\text{Ca}^{2+}] = \log K_{S0} - \log(K_{a1} K_{a2} K_{HP\text{CO}_2}) - 2\text{pH}$$

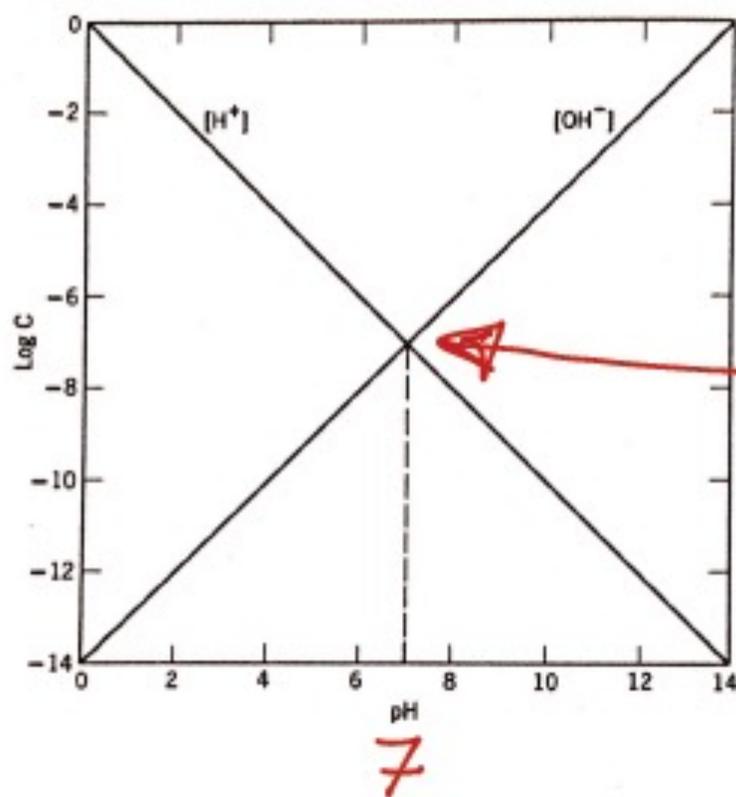
è possibile diagrammare  
 $\log[\text{Ca}^{2+}]$  in funzione del  
 pH per un sistema aperto  
 ovvero diminuendo  
 pH (acido) aumento  
 concentrazione  
 di  $\text{Ca}^{2+}$



È PER H<sub>2</sub>O?

Ricordiamo che  $\lg [H^+] = -pH$

$$\lg [OH^-] = -pOH = pH - pK_w$$



pH di una soluzione  
neutra:

per definizione quando

$$[H^+] = [OH^-]$$

Fig. IV-1—Variazione di  $\lg [H^+]$  e di  $\lg [OH^-]$   
in soluzioni acquose ( $pK_w = 14,0$ ).

Calcolare il pH della soluzione in un sistema aperto in cui  
la  $p_{CO_2}$  sovrasatura la soluzione e  $10^{-3,5}$  atm

$$\text{Se la } [HCO_3^-] = \frac{K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}{[H^+]}$$

$$\Downarrow$$
$$[H^+] = \frac{K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}{[HCO_3^-]}$$

ma come visto precedentemente  
 $[HCO_3^-] \approx [H^+]$

$$[H^+]^2 = K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_H \cdot P_{CO_2}} = \sqrt{10^{-6,1} \cdot 10^{-1,7} \cdot 10^{-3,5}} = 10^{-5,65}$$

$$\text{pH} = 5,65 \quad \text{Acido!}$$

Per cui l'acqua di pioggia in equilibrio con  $CO_2$   
ha pH acido (5,65).