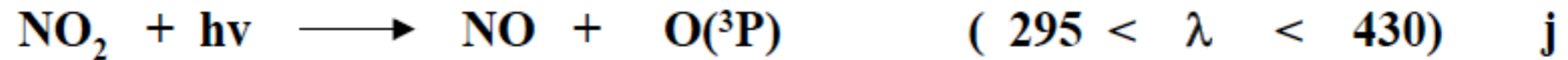


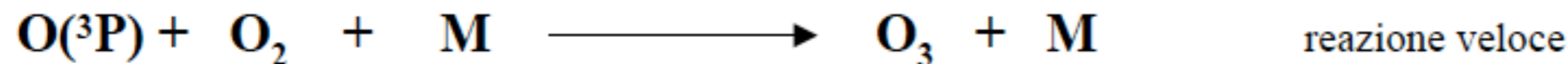
REAZIONE TRA OSSIDI DI AZOTO (NO_x) E O₃

Il diossido di azoto assorbe luce nell'UV-visibile che penetra nella troposfera ad una lunghezza d'onda inferiore a 430 nm l'assorbimento della radiazione induce fotodissociazione

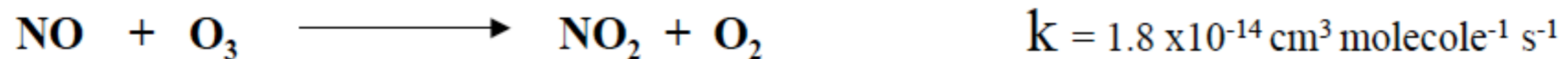


un processo molto efficiente come dimostra il fatto che la vita media di NO₂ durante il giorno è di 1.7 minuti. (a 40° di latitudine).

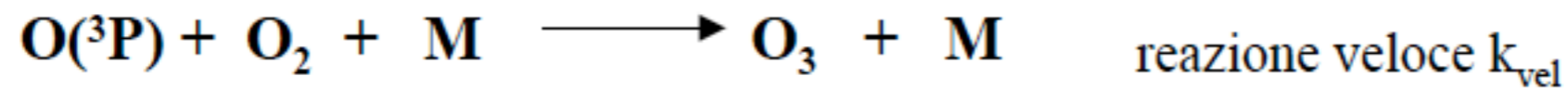
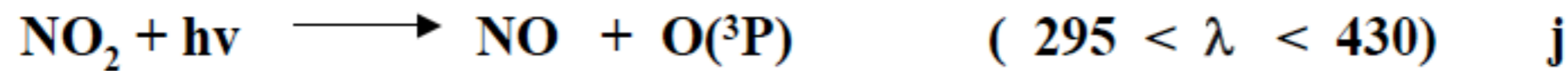
Questa fotodissociazione è un processo critico, poiché la successiva reazione a tre corpi dell'ossigeno atomico nello stato elettronico fondamentale con l'ossigeno molecolare:



(dove M è una specie in grado di assorbire l'eccesso di energia che si forma), rimane la sola sorgente importante di ozono nelle atmosfere urbane. La rapida reazione di NO con O₃



completa questo ciclo di reazioni, noto come ciclo fotolitico di NO₂.



Allo stato stazionario la velocità di formazione dell'ozono è uguale alla velocità di distruzione dell'ozono:

$$k_{\text{vel}}[\text{O}][\text{O}_2] = k [\text{NO}][\text{O}_3]$$

Ma la [O] è data dalla fotolisi di NO₂ per cui otteniamo

$$[\text{O}] = j [\text{NO}_2]$$

Per cui sostituendo nell'equazione precedente otteniamo:

$$k_{\text{vel}} j [\text{NO}_2][\text{O}_2] = k [\text{NO}][\text{O}_3]$$

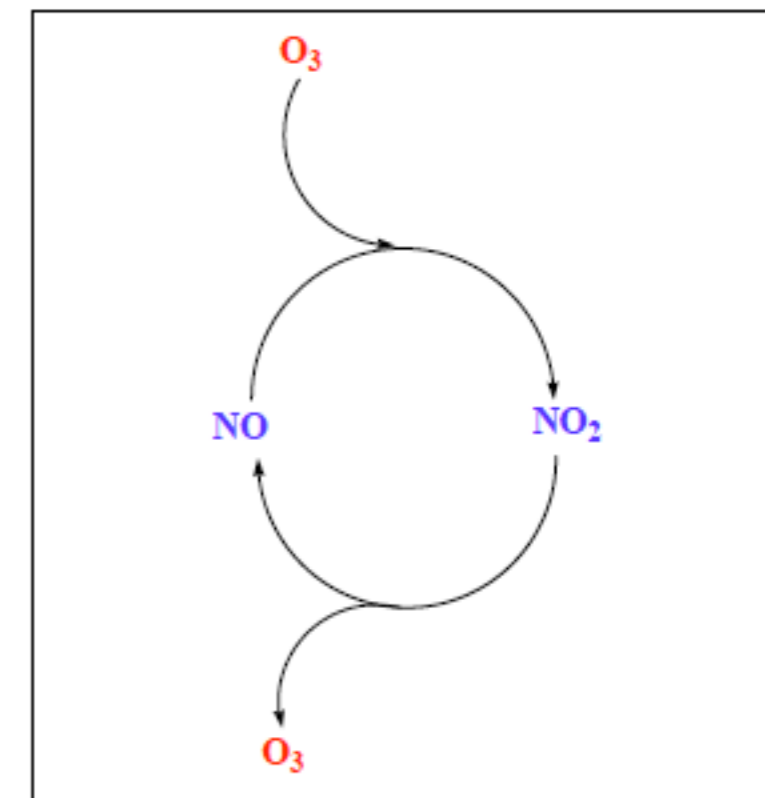
Ora la [O₂] si può ritenere costante, almeno nella bassa troposfera, per cui può essere inglobato nella costante J

$$J = k_{\text{vel}} j [\text{O}_2]$$

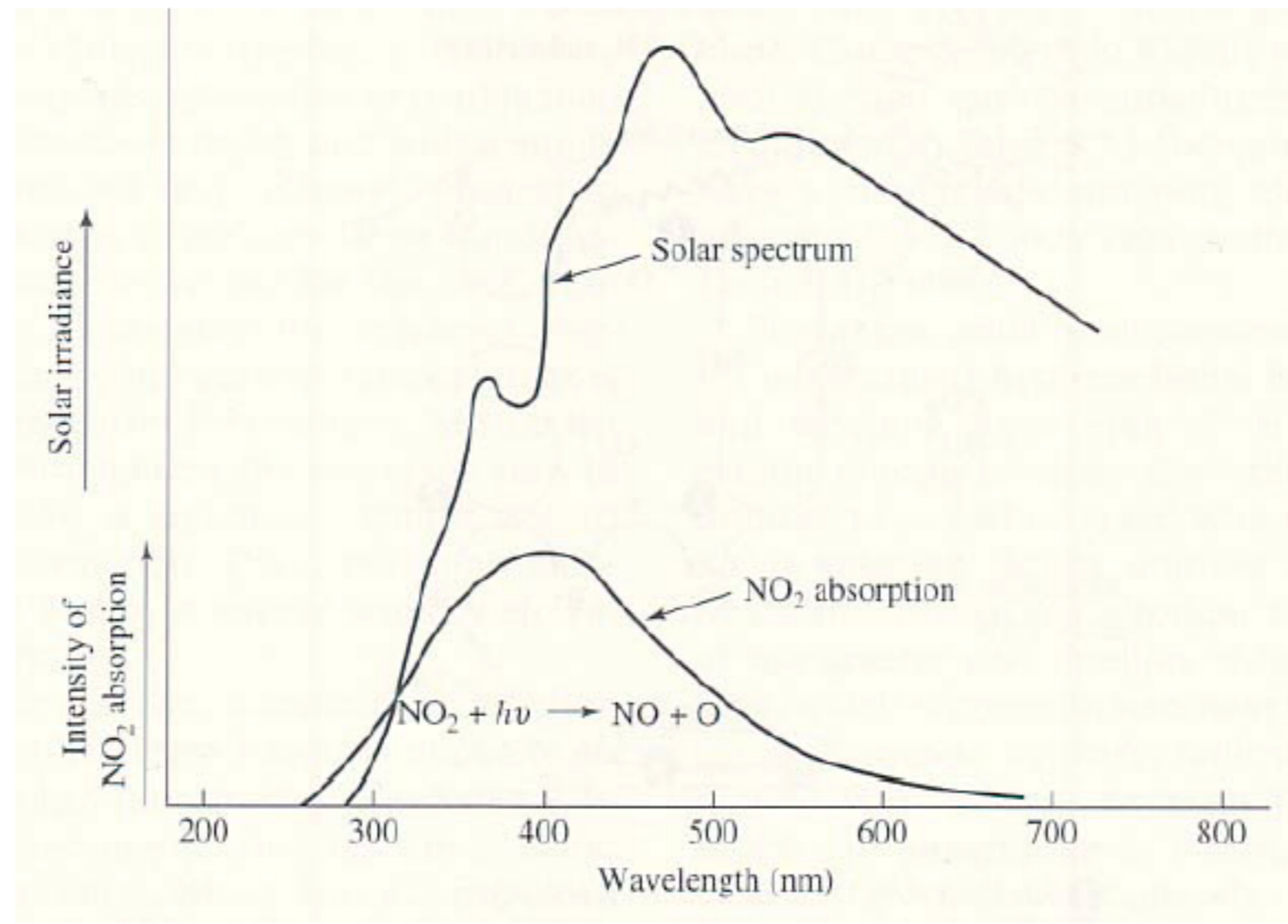
Per cui possiamo ottenere dall'equazione precedente:

$$J [\text{NO}_2] = k [\text{NO}][\text{O}_3]$$

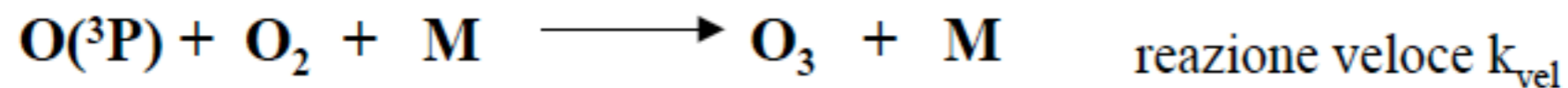
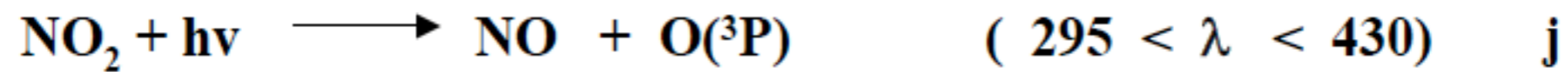
$$\text{da cui si ottiene } [\text{O}_3] = J [\text{NO}_2] / k [\text{NO}]$$



NO_2 assorbe luce con un massimo a circa 400 nm (nel blu).
Questa è la reazione che permette la formazione dell'equilibrio fotostazionario.



Assorbimento della luce solare da parte di NO_2 a formare l'atomo di ossigeno $\text{O}(^3\text{P})$. La reazione avviene per lunghezza d'onda inferiori a 400 nm, oltre i 400 nm c'è assorbimento di luce ma NO_2 non si decompone.



dove j è la costante di fotolisi di NO_2 e k la costante di velocità per l'ultima reazione.

Poiché **quest'ultima reazione è veloce**, la concentrazione di O_3 nelle atmosfere urbane non può aumentare fino a che gran parte dello NO non è convertito a NO_2 .

Ciò spiega in parte il fatto che i livelli di O_3 siano inferiori nei centri urbani, dove avvengono notevoli emissioni di NO , che in aree suburbane sotto vento, dove NO_2 è trasportato e quindi foto-dissociato con conseguente formazione di ozono. Tutte e tre le reazioni consecutive conducono a uno stato fotostazionario di ozono, la cui concentrazione è regolata dall'equazione:

$$[\text{O}_3] = \frac{J [\text{NO}_2]}{k [\text{NO}]}$$

La concentrazione dell'ozono nella troposfera è regolata **da uno stato stazionario che risulta dall'equilibrio dinamico tra produzione e distruzione e questa condizione non è una condizione di equilibrio**. Normalmente questa condizione, anche se impropriamente, viene chiamata **Equilibrio fotostazionario**.

Es. Calcoliamo la concentrazione la $[O_3]$ all'equilibrio fotostazionario.

Tipicamente in zona remota il rapporto $[NO_2]/[NO] = 1$

$$k = 1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Come abbiamo visto il tempo di vita di NO_2 è 1,7 minuti cioè 102 sec.

Ora ricordiamo che il tempo di emi-vita $\tau_{1/2}$ è il tempo in cui l'iniziale concentrazione decresce fino a metà, per cui in una equazione di 1 ordine o di pseudo-primo ordine si ottiene:

$$\ln([A]_{t_0}/[A]_t) = \ln(2) = 0.6931 = k_1(\tau_{1/2})$$

$$\tau_{1/2} = 0.6931/k_1 = 0.6931(k_1)^{-1}$$

$$\ln([A]_{t_0}/[A]_t) = \ln(e) = 1.000 = k_1\tau$$

$$\tau = 1/k_1 = k_1^{-1}$$

il tempo di vita τ è il tempo in cui l'iniziale concentrazione decresce fino al valore $[S]_{t_0}/e = 0.368$

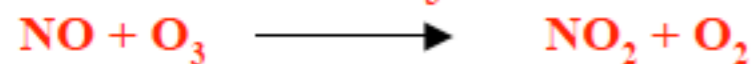
$[S]_{t_0}$, ovvero significa che $[S]_t = [S]_{t_0}/e$

Per cui possiamo calcolare j.

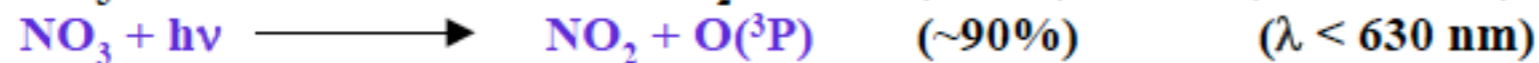
$$J = 1/\tau = 1/102 \text{ s} = 0.01 \text{ s}^{-1}$$

Possiamo calcolare la $[O_3] = J [NO_2]/[NO] k = 5.5 \times 10^{11} \text{ molecole cm}^3$

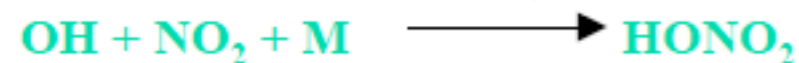
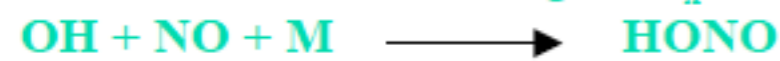
Formazione di NO₃



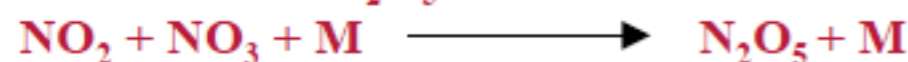
Fotolisi di NO₃



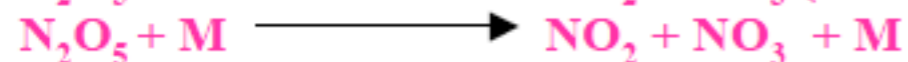
Reazioni, diminuzione degli NO_x reazioni con radicale OH·



Formazione di N₂O₅



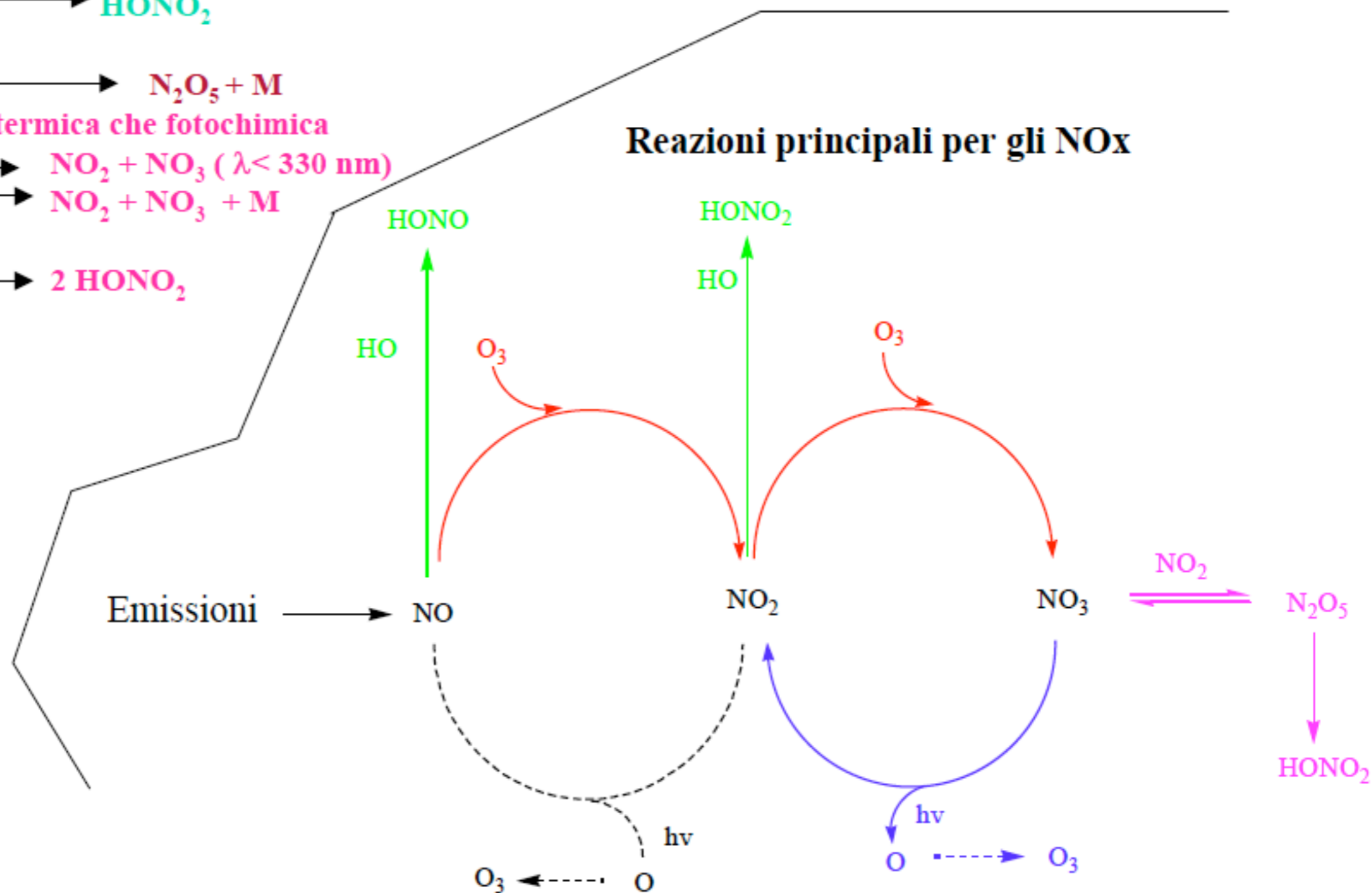
Decomposizione sia termica che fotochimica



In presenza di H₂O

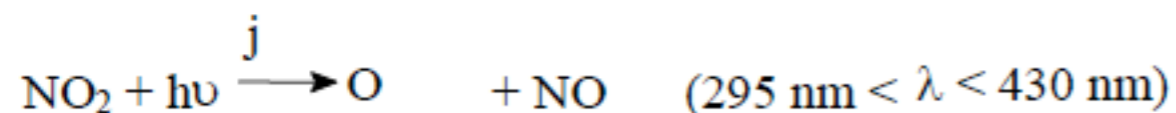


Reazioni principali per gli NO_x



Equilibrio fotostazionario e interazione con i VOC

In assenza di reazioni collaterali, le concentrazioni di stato stazionario di NO_2 , NO e O_3 sono stabilite nell'arco di qualche minuto e non subiscono sensibili variazioni dato che si è in presenza di un sistema considerato chiuso. Tuttavia la presenza in atmosfera di idrocarburi e altri composti organici determina l'apertura del ciclo, attraverso reazioni competitive che convertono NO a NO_2 senza consumo di ozono, e sono pertanto responsabili dell'accumulo di ozono nella troposfera associato allo smog fotochimico.

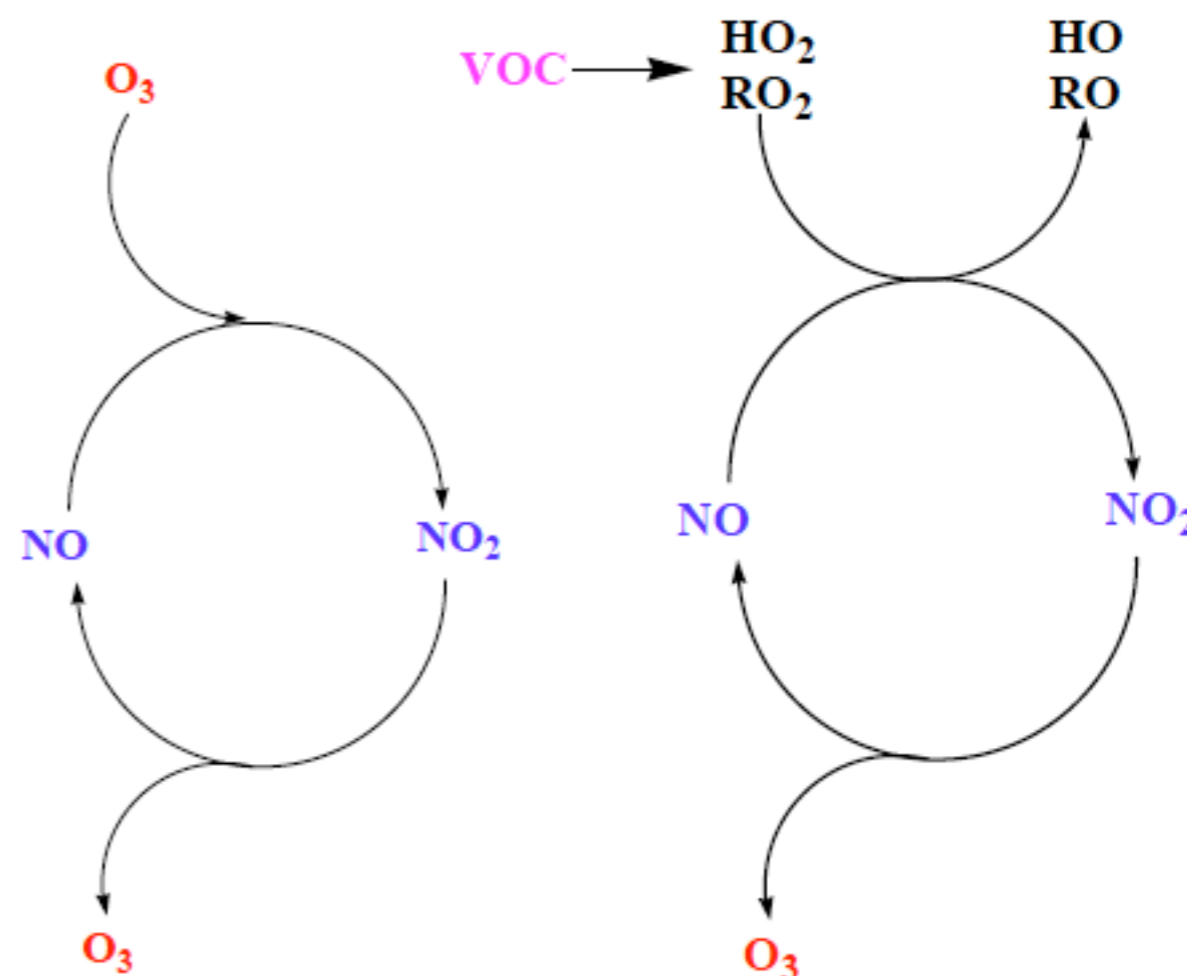


$$[\text{O}_3] = J [\text{NO}_2] / k [\text{NO}]$$

Stato fotostazionario

j = costante di fotolisi

k = costante di velocità



Grandi quantità di **VOC sono emessi in troposfera da fonti antropiche e biogeniche**. Quelli di origine antropica derivano principalmente da processi di combustione incompleta o evaporazione, produzione di energia elettrica, agricoltura e processi industriali (es. solventi).

Alcune stime delle emissioni di **NMVOOC di origine antropica riportate in letteratura si aggirano intorno a 60-140 milioni di tonnellate/anno**, mentre il contributo di origine biogenica raggiungerebbe circa **1150 milioni di tonnellate/anno**.

Il metano risulta essere il VOC più abbondante ed è immesso in atmosfera sia da fonti antropiche che biogeniche; si stima che le emissioni mondiali di **origine biogenica siano pari a 155-240 milioni di tonnellate/anno** mentre quelle di **origine antropica** intorno a **350-375 milioni di tonnellate/anno**.

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.

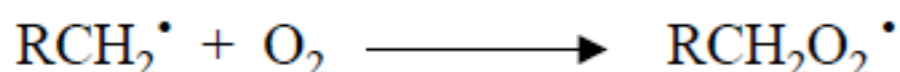
<i>MOLECOLA</i>	<i>CONCENTRAZIONE</i> (molecole cm ⁻³)
OH [•]	$5 \times 10^5 - 5 \times 10^6$
HO ₂ [•]	$1 \times 10^7 - 5 \times 10^8$
O	$1 \times 10^4 - 1 \times 10^5$
CH ₃ O ₂ [•]	$3 \times 10^6 - 5 \times 10^8$
NO ₃ [•]	$2 \times 10^9 - 1 \times 10^{10}$
O ₃	$5 \times 10^{11} - 5 \times 10^{12}$
H ₂ O ₂	$5 \times 10^9 - 5 \times 10^{10}$

Il radicale ossidrile gioca un ruolo importante nella chimica dell'atmosfera in quanto è il principale ossidante in atmosfera diurna.

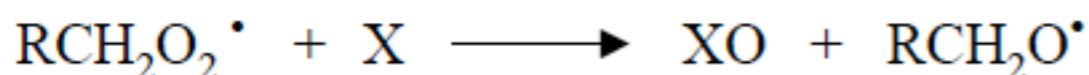
Reagisce ad es. con gli alcani, in atmosfera, estraendo un atomo di idrogeno e formando una molecola d'acqua e un **radicale alchilico**:



Alchilperossi radicali si formano dalla reazione tra un radicale alchilico e O_2 .

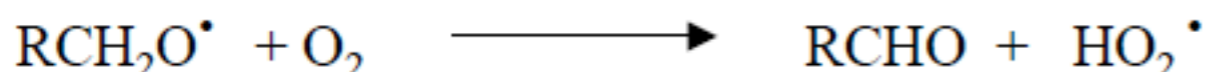


Nell'alchilperossi radicale formato, il nuovo legame C-O indebolisce il legame O-O poiché un elettrone si aggiunge all'orbitale di antilegame π^* , alchilperossi radicale evolve come donatore di atomi di O frammentando la molecola, portando alla formazione di **alcossi radicali**:



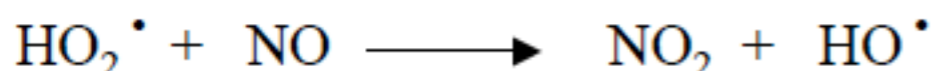
Dove X può essere tipicamente NO.

In atmosfera gli alcossi radicali reagiscono velocemente con O_2 donando un atomo di idrogeno:

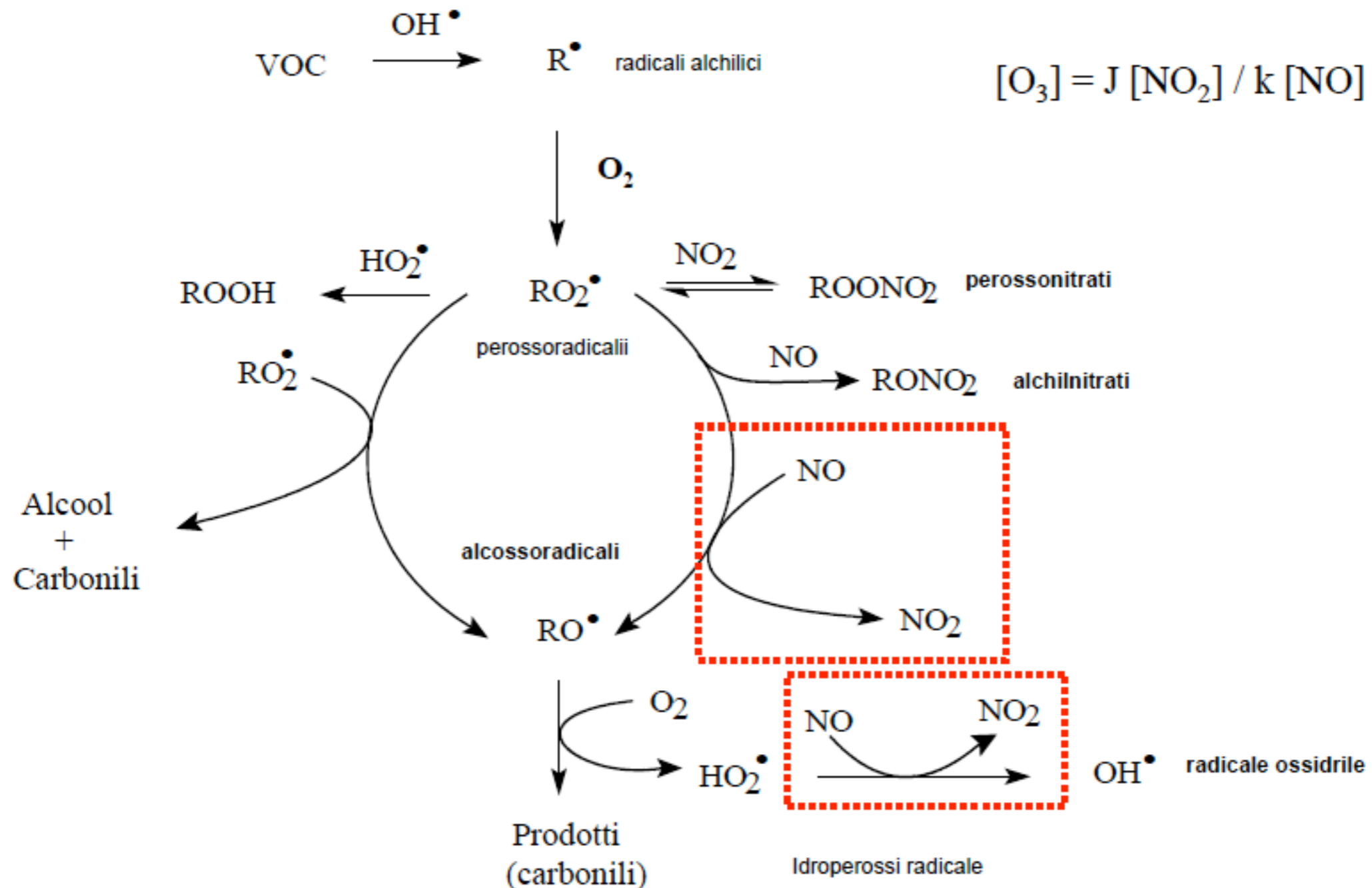
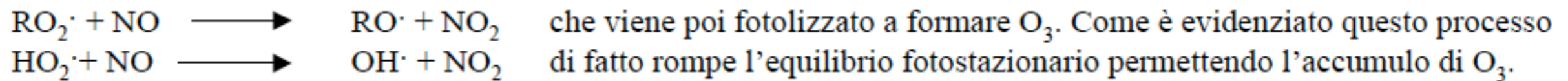


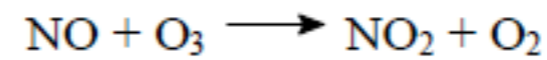
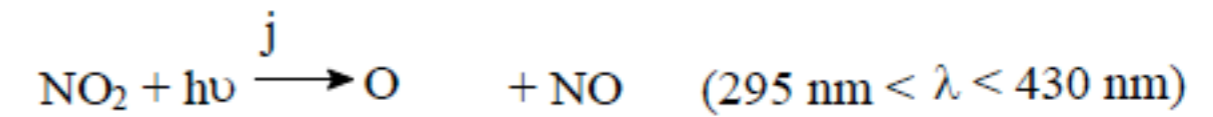
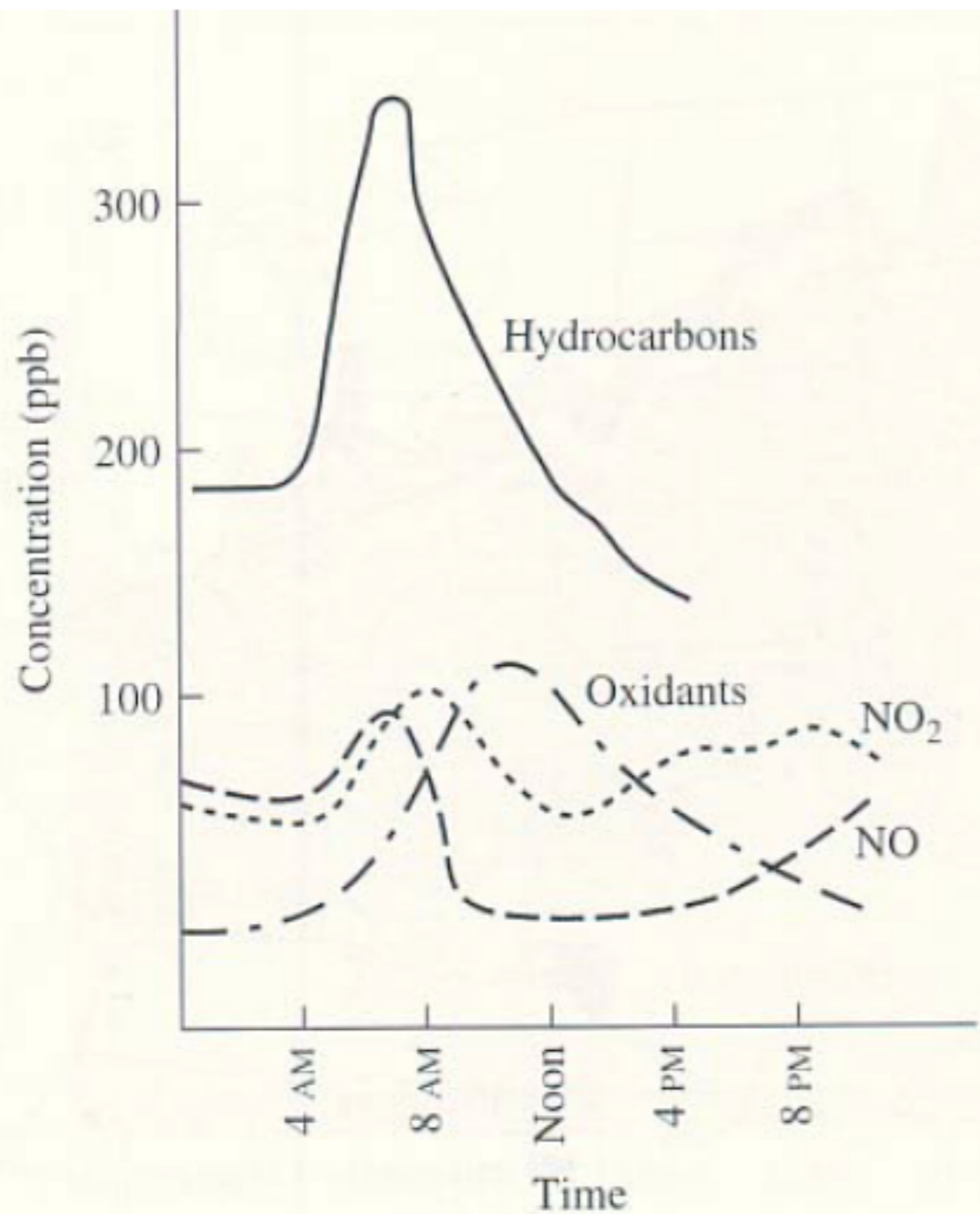
Questa reazione porta alla formazione di un composto stabile l'aldeide e all'idroperossi radicale.

L'idroperossi radicale reagisce velocemente con X (tipicamente NO) donando un atomo di O e generando il radicale ossidrile:



La presenza in troposfera di VOC che subiscono processi di fotossidazione (con un attacco iniziale essenzialmente legato al radicale ossidrile, OH[•]) porta alla formazione di perossiradicali HO₂[•] e RO₂[•]; questi competono efficacemente con l'ozono nel riossidare l'NO a NO₂ (la minor concentrazione è compensata da valori più elevati delle costanti di velocità di reazione):



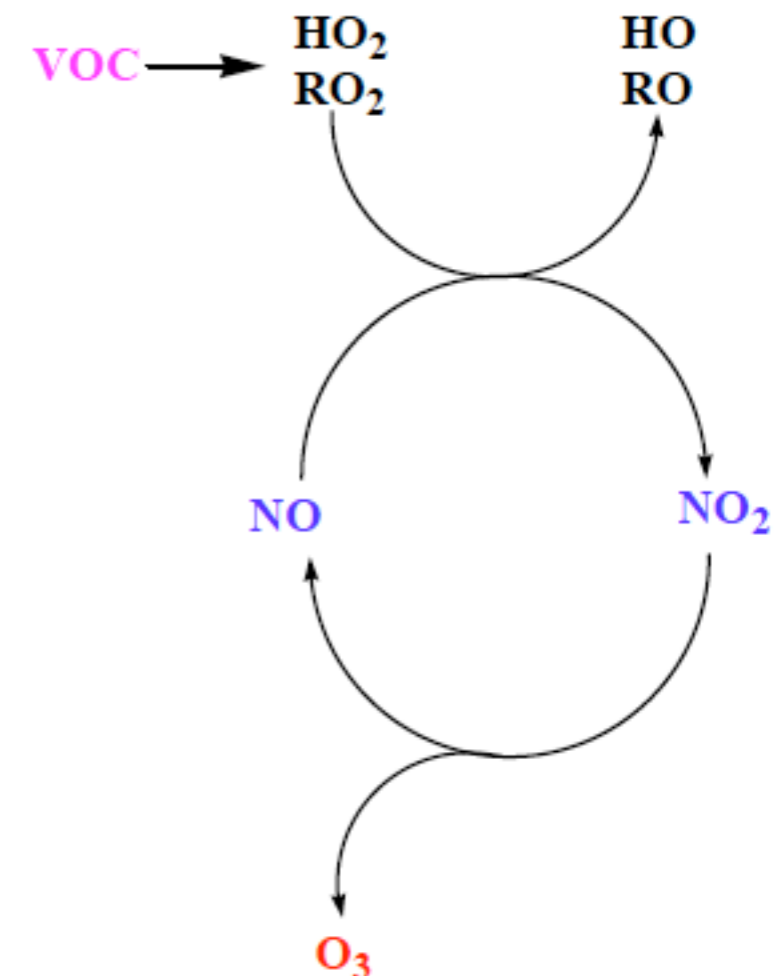


$$[\text{O}_3] = J[\text{NO}_2] / k[\text{NO}]$$

Stato fotostazionario

j = costante di fotolisi

k = costante di velocità

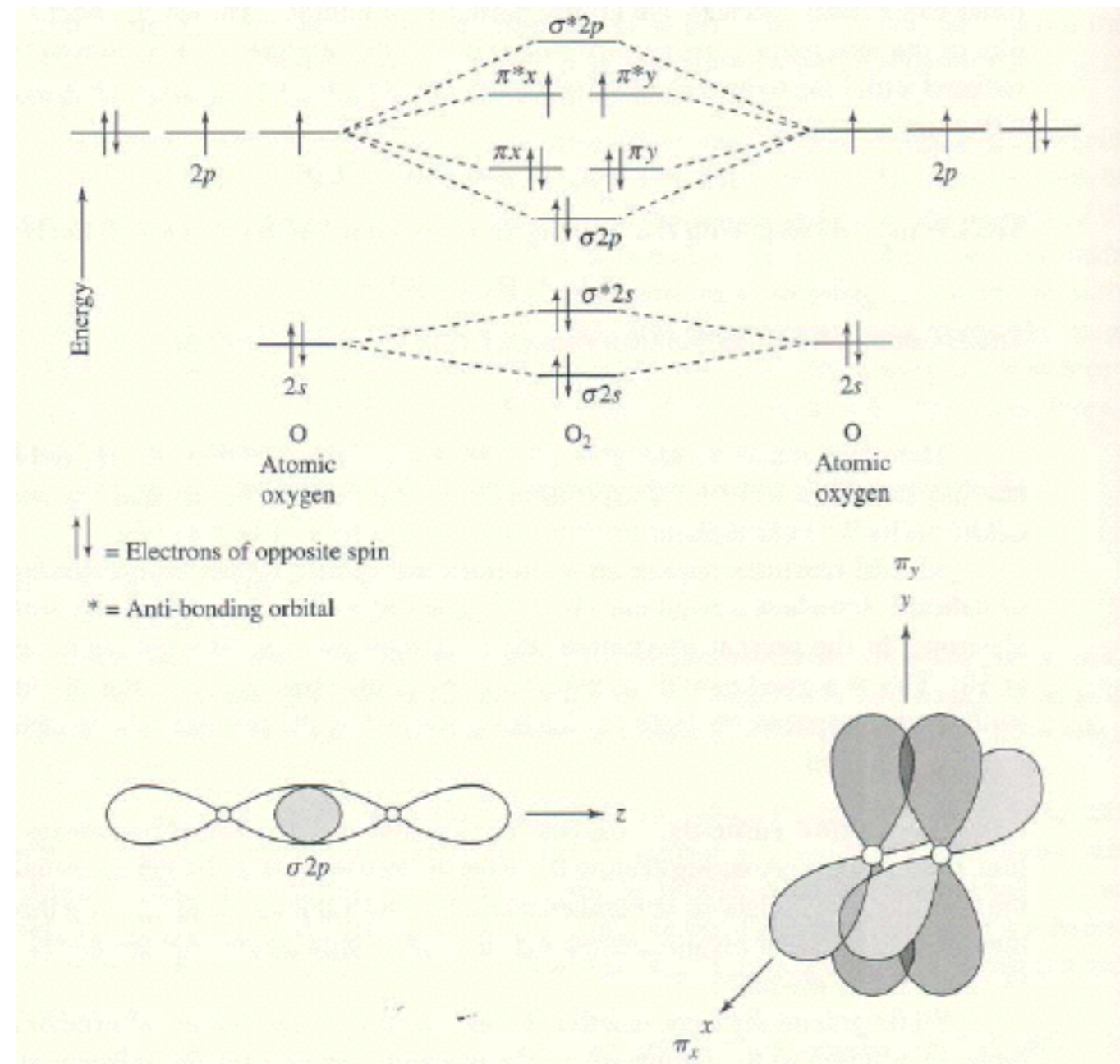


Esempio del profilo giornaliero delle concentrazioni di NOx, idrocarburi e ossidanti es. PAN nella città di Los Angeles. L'andamento è però molto simile anche in città come Milano, durante i mesi di aprile-maggio.

Ossigeno O₂

L'ossigeno è potenzialmente reattivo ma a T ambiente reagisce lentamente in particolare l'ossigeno presenta un fattore importante per la sua reattività, la sua struttura elettronica.

Gli orbitali molecolari dell'ossigeno sono illustrati nella figura



L'O₂ anche se potenzialmente reattivo reagisce lentamente a T ambiente.

Un aspetto riguarda la sua struttura elettronica. L'O₂ presenta due orbitali molecolari di antilegame π^* con la stessa energia e i due elettroni entrano nei due orbitali separati poiché la loro carica negativa genera repulsione.

Pertanto la molecola di O₂ presenta due elettroni spaiati e pertanto risulta paramagnetica.

Questi orbitali possono accettare elettroni da altre molecole o atomi.

E' possibile ottenere l'appaiamento dei due elettroni in un orbitale π^* , lasciando un orbitale π^* libero a dare **l'ossigeno (O_2) singoletto** ma per far questo è necessaria energia 97.9 kJ/mole. Configurazione elettronica è detta in stato di **singoletto quando gli spin elettronici di ciascuna coppia sono opposti e la molecola ha uno spin elettronico risultante uguale a zero.**

Nello stato di **tripletto si è invertito uno spin elettronico in modo che la molecola ha due elettroni non accoppiati cioè paralleli.**

Lo **stato di singoletto** permette la reattività con donatori di elettroni ad esempio con molecole che presentano un doppio legame. A causa della sua alta energia, a **T ambiente**, lo stato di singoletto si può quasi considerare trascurabile. ovvero presenta un'alta energia di attivazione.

Questa è una delle ragioni della stabilità di specie elettron-ricche in atmosfera.

Lo stato di tripletto può reagire rapidamente se incontra specie elettron donatori con un elettrone spaiato come i radicali liberi.

I radicali controllano la reattività di O_2 in atmosfera

