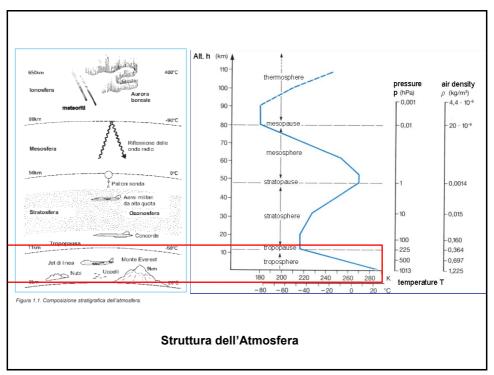
CHIMICA DELLA TROPOSFERA

a cura dei prof. G.G. Bombi e A. Tapparo
A.A. 2023-24

E-learning moodle: https://stem.elearning.unipd.it/course/view.php?id=8615

1



Composizione dell'atmosfera secca

Componenti "principali" Altri componenti N_2 78.084 % **CO**₂ ~416 ppm (agosto 2021) 20.946 % **CH**₄ ~1.87 ppm O_2 Ar 0.934 % Ne 18.18 ppm He 5.24 ppm totale 99.964 % Kr 1.14 ppm H₂O? H_2 0.50 ppm Il contenuto d'acqua è molto variabile; Xe 0.087 ppm su base globale è dell'ordine dello 0.02%; localmente può variare fra il 4% (ai totale ~443 ppm tropici) e 0.1 ppm (nelle regioni polari).

Le concentrazioni relative (%, ppm) di tutti i componenti principali sono sostanzialmente costanti fino a una quota di 80 Km.

La concentrazione dei componenti minori, molti dei quali sono caratterizzati da una reattività più o meno elevata, soprattutto in troposfera, è invece variabile sia con la posizione geografica che con la quota.

3

Componenti minori della troposfera

gas in tracce, microcomponenti

Se si prescinde dai gas nobili, si tratta di specie reattive la cui concentrazione, con poche eccezioni, si mantiene su valori bassi (dell'ordine delle parti per miliardo o meno).

Possiamo classificarli secondo vari criteri:

- natura chimica;
- origine (naturale o antropica);
- carattere "primario": composti che vengono introdotti come tali nell'atmosfera;
- carattere "secondario" composti che si formano nell'atmosfera a partire dai composti primari.

Per ciascun microcomponente si possono individuare le "sorgenti", i processi di trasporto e di trasformazione, i "pozzi", le quantità prodotte, il tempo di permanenza nell'atmosfera, le concentrazioni medie.

Principali microcomponenti primari di origine naturale

Composti del carbonio:

- ossido di carbonio

- metano

- altri idrocarburi alifatici (C2 - C6)

- olefine (isoprene e terpeni; etilene)

Composti dell'azoto

 $-NO_x(NO + NO_2)$

- N₂O

- NH₃

Composti dello zolfo

- SO₂

- H₂S

- CS₂

- mercaptani e tioeteri

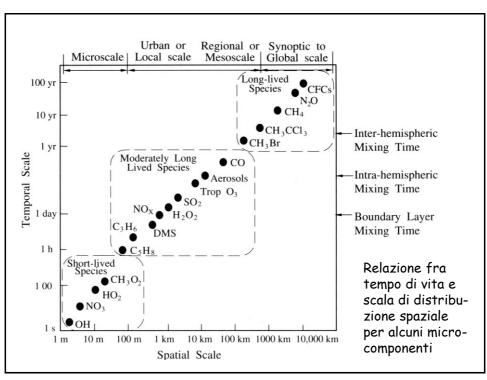
Composti degli alogeni

- HCI

- CH₃CI

- CH₃Br

- CH₃I



Ossidazione del metano

$$CH_4 + \bullet OH \rightarrow \bullet CH_3 + H_2O$$

 $\bullet CH_3 + O_2 (+ M) \rightarrow CH_3OO (+ M)$
 $CH_3OO \bullet + \bullet NO \rightarrow CH_3O \bullet + \bullet NO_2$
 $CH_3O \bullet + O_2 \rightarrow HCHO + HOO \bullet$
 $HOO \bullet + \bullet NO \rightarrow \bullet OH + \bullet NO_2$

 $CH_4 + 2 O_2 + 2 \cdot NO \rightarrow HCHO + H_2O + 2 \cdot NO_2$

Ossidazione dell'ossido di carbonio

$$CO + \bullet OH \rightarrow CO_2 + \bullet H$$

 $\bullet H + O_2 (+ M) \rightarrow HOO \bullet (+ M)$
 $HOO \bullet + \bullet NO \rightarrow \bullet OH + \bullet NO_2$

 $CO + \cdot NO + O_2 \rightarrow CO_2 + \cdot NO_2$

7

Competizione metano-ossido di carbonio

Concentrazioni troposferiche:

$$CH_4 \approx 1700 \text{ ppb} \approx 4.10^{13} \text{ molecole} \cdot \text{cm}^{-3}$$

 $CO \approx 40 - 200 \text{ ppb} \approx 1.10^{12} - 5.10^{12} \text{ molecole} \cdot \text{cm}^{-3}$

Costanti cinetiche per la reazione con l'ossidrile a 25 $^{\circ}$ C:

$$CH_4 \approx 6.3 \cdot 10^{-15} \text{ molecole}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

 $CO \approx 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ molecole}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

In conseguenza di questi valori le reazioni con CO e con CH₄ impegnano rispettivamente il 70% e il 30% circa degli ossidrili.

Ossidazione degli alcani

L'ossidazione degli alcani procede esattamente come per il metano. Il primo stadio è l'astrazione di un atomo di idrogeno ad opera del radicale ossidrile:

$$R-CH_2-R' + \bullet OH \rightarrow R-CH-R' + H_2O$$

La reazione complessiva è

R-CH₂-R + 2 O₂ + 2 •NO
$$\rightarrow$$

 \rightarrow R-CO-R' + H₂O + 2 •NO₂

Il prodotto finale, R-CO-R', è un chetone, o un'aldeide se R' = H.

9

Costanti cinetiche in molecole⁻¹·cm³·s⁻¹ a 25 °C per la reazione fra alcani e ossidrile

```
metano \approx 6.3 \cdot 10^{-15}

etano \approx 2.6 \cdot 10^{-13}

n-esano \approx 5.6 \cdot 10^{-12}

n-eptano \approx 7.2 \cdot 10^{-12}

2,2-dimetilpentano \approx 3.4 \cdot 10^{-12}

metilcicloesano \approx 1.0 \cdot 10^{-11}
```

Il metano è nettamente meno reattivo degli altri alcani, e di conseguenza ha una vita media nella troposfera molto più lunga.

Ossidazione dell'etilene

 CH_2 = CH_2 + 2 O_2 + 2 •NO \rightarrow 2 HCHO + 2 •NO₂

Lo schema descritto può essere facilmente generalizzato ad altri alcheni: da R-CH-CH-R' si ottengono le due aldeidi R-CHO e R'-CHO.

11

Ossidazione del toluene

Ossidazione del toluene

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ OH \\ H \\ OO \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ OO \end{array} \begin{array}{c} OH \\ OO \end{array}$$

13

Reazione ozono-alcheni

$$O_{3} + H_{2}C = CH_{2} \rightarrow \begin{bmatrix} O & O & H \\ O & O & H \\ H & C & C & H \end{bmatrix}^{\ddagger} \rightarrow HCHO + H_{2}\dot{C}O\dot{O}^{*}$$

$$H_{2}\dot{C}O\dot{O}^{*} + M \rightarrow H_{2}\dot{C}O\dot{O}$$
"biradicale

$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ H_2 \dot{C}O\dot{O}^* \rightarrow (HCOH)^* \xrightarrow{a} CO + H_2O \end{array}$$

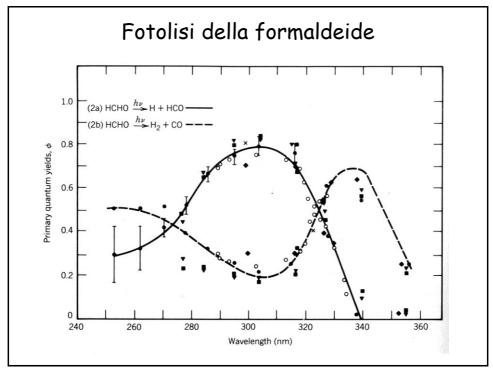
 \rightarrow CO₂ + H₂

di Criegee"

Gli altri alcheni reagiscono in modo del tutto analogo, ovviamente con formazione di una maggiore varietà di prodotti. \rightarrow CO₂ + 2H·

$$\begin{array}{ccc}
O \\
\parallel \\
HCOH
\end{array}$$

Reazioni della formaldeide $HCHO + \cdot OH \rightarrow \cdot CHO + H_2O$ $\cdot CHO + O_2 \rightarrow HOO \cdot + CO$ $HOO \cdot + \cdot NO \rightarrow \cdot OH + \cdot NO_2$ $HCHO + O_2 + \cdot NO \rightarrow CO + H_2O + \cdot NO_2$ $HCHO + hv \rightarrow H_2 + CO \qquad (\lambda < 370 \text{ nm})$ 2b, diapo successiva $HCHO + hv \rightarrow \cdot H + \cdot CHO \qquad (\lambda < 340 \text{ nm})$ $\cdot H + O_2 (+ M) \rightarrow HOO \cdot (+ M)$ $\cdot CHO + O_2 \rightarrow HOO \cdot + CO$ $HCHO + 2O_2 + hv \rightarrow 2HOO \cdot + CO$



Origine del radicale ossidrile

$$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O^*$$
 $(\lambda < 320 \text{ nm})$
 $O^* + H_2O \rightarrow 2 \cdot OH$ $\approx 10\%$
 $O^* (+ M) \rightarrow O (+ M)$ $\approx 90\%$
 $O_2 + O (+ M) \rightarrow O_3 (+ M)$
 $O^* \equiv O(^1D)$ $O \equiv O(^3P)$

Origine dell'ozono troposferico

•NO₂ +
$$hv \rightarrow$$
 •NO + O (λ < 400 nm)
O₂ + O (+ M) \rightarrow O₃ (+ M)

Trasporto di ozono dalla stratosfera alla troposfera: avviene sicuramente, ma l'entità del fenomeno è oggetto di discussione.

17

Chimica del radicale nitrato

$$\bullet NO_2 + O_3 \rightarrow \bullet NO_3 + O_2$$

$$\bullet NO_2 + \bullet NO_3 (+ M) \rightleftharpoons N_2O_5 (+ M)$$

$$\bullet NO_3 + \bullet NO \rightarrow 2 \bullet NO_2$$

$$\bullet NO_3 + hv \rightarrow \bullet NO + O_2 \qquad (\lambda < 700 \text{ nm})$$

$$\bullet NO_3 + hv \rightarrow \bullet NO_2 + O \qquad (\lambda < 580 \text{ nm})$$

Reazione fra radicale nitrato e alcani

$$CH_4 + \bullet NO_3 \rightarrow \bullet CH_3 + HNO_3$$

(seguono tutte le altre reazioni viste nel caso della reazione degli alcani con il radicale perossido)

Reazione fra radicale nitrato e alcheni

$$CH_3$$
- CH = CH_2
+•NO₃ \downarrow
 CH_3 - CH - CH_2 - O -NO₂
+ O₂ \downarrow
 CH_3 - $C(OO \bullet)$ H- CH_2 - O -NO₂
+•NO \downarrow -•NO₂
 CH_3 - $C(O \bullet)$ H- CH_2 - O -NO₂
+ O₂ \downarrow - HOO \bullet
 CH_3 - CO - CH_2 - O -NO₂

La sequenza di reazioni è in parte analoga a quella vista per il caso alcheni + ossidrile. Sommando e aggiungendo la reazione fra HOO• e •NO si ottiene la reazione complessiva

19

$$CH_3$$
- CH = CH_2 + 2 O_2 + 2 •NO + •NO₃ \rightarrow \rightarrow CH_3 - CO - CH_2 - O - NO_2 + 2 •NO₂ + •OH

Tuttavia il radicale

può dar luogo ad altre reazioni:

$$CH_3$$
- $C(O \bullet)H$ - CH_2 - O - NO_2 \rightarrow CH_3 - CHO + $HCHO$ + $\bullet NO_2$

$$CH_3-C(O\bullet)H-CH_2-O-NO_2 + \bullet NO_2 \rightarrow$$

 $\rightarrow CH_3-C(O-NO_2)H-CH_2-O-NO_2$
1,2-propandioldinitrato (PDDN)

Confronto fra i radicali ossidrile e nitrato

La concentrazione dell'ossidrile è alta di giorno e bassa di notte; il contrario avviene per il nitrato.

Il radicale nitrato è molto meno reattivo dell'idrossido:

k (in molecole⁻¹.cm³.s⁻¹) \cdot OH \cdot NO₃ butano $\approx 2.6 \cdot 10^{-12}$ $\approx 3.6 \cdot 10^{-17}$ pentano $\approx 4.1 \cdot 10^{-12}$ $\approx 4.3 \cdot 10^{-17}$ 2,2-dimetilbutano $\approx 6.2 \cdot 10^{-12}$ $\approx 2.2 \cdot 10^{-16}$ n-ottano $\approx 8.7 \cdot 10^{-12}$ $\approx 9.8 \cdot 10^{-17}$

ma la sua concentrazione media è molto più elevata:

$$[\cdot OH] \approx 10^6 \text{ molecole} \cdot \text{cm}^{-3} \approx 4 \text{ ppt}$$

 $[\cdot NO_3] \approx 10^9 \text{ molecole} \cdot \text{cm}^{-3} \approx 4 \text{ ppb}$

21

Acido nitrico

Formazione in soluzione acquosa:

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3$$

Formazione in fase gassosa:

•NO₂ + •OH (+ M)
$$\rightarrow$$
 HNO₃ (+ M)
CH₄ + •NO₃ \rightarrow •CH₃ + HNO₃
HCHO + •NO₃ \rightarrow •CHO + HNO₃

Eliminazione:

Processi fotolitici - per esempio:

HNO₃ +
$$h_V \rightarrow \bullet$$
NO₂ + \bullet OH (200 nm > λ < 350 nm)
Deposizione (secca o umida)

Destino dei radicali perossido

2 HOO•
$$\rightarrow$$
 H₂O₂ + O₂
CH₃OO• + HOO• \rightarrow CH₃OOH + O₂

Le reazioni considerate sono alternative alle reazioni già viste con •NO. Il perossido di idrogeno e gli alchil idroperossidi possono subire fotolisi, con riformazione di radicali. Per esempio:

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 \cdot OH$$

In alternativa possono dar luogo a deposizione, sia secca che umida, con eliminazione definitiva dei radicali.

23

Destino del radicale nitrato

Formazione di acido nitrico per reazione con gli alcani

$$CH_4 + \bullet NO_3 \rightarrow \bullet CH_3 + HNO_3$$

o a seguito delle due reazioni

•NO₂ + •NO₃ (+ M)
$$\rightleftharpoons$$
 N₂O₅ (+ M)
N₂O₅ + H₂O \rightarrow 2 HNO₃

(la seconda avviene in soluzione acquosa). L'acido nitrico subisce facilmente deposizione.

Formazione di nitrati, suscettibili di deposizione, a seguito della reazione con alcheni:

Radicali alchilperossido

La reazione fra formaldeide e ossidrile porta alla formazione di ossido di carbonio:

HCHO + •OH
$$\rightarrow$$
 •CHO + H₂O
•CHO + O₂ \rightarrow HOO• + CO

Nel caso delle aldeidi superiori si ha invece produzione di radicali alchilperossido:

$$CH_3$$
- CHO + •OH \rightarrow CH_3 - CO + H_2O CH_3 - CO + O_2 \rightarrow CH_3 - CO - OO • acetilperossido

25

Gli acetilperossidi possono dar luogo alla formazione di radicali più semplici:

$$CH_3$$
- CO - OO • + •NO \rightarrow CH_3 - CO - O • + •NO₂ CH_3 - CO - O • \rightarrow CO_2 + • CH_3

(segue l'ossidazione del radicale metile a formaldeide)

Una reazione importante dell'acetilperossido è la formazione dell'acetilnitroperossido, comunemente noto come perossiacetilnitrato, o PAN.

$$CH_3$$
- CO - OO • + • $NO_2 \implies CH_3$ - CO - OO - NO_2

PAN importante componente dello "smog fotochimico" "serbatoio" per •NO2.

Il PAN è stabile a basse temperature (al di sopra dello strato limite) e può essere trasportato su lunghe distanze. Sull'Oceano Pacifico si ha:

$$[PAN] = 10-400 \text{ ppt}$$
 $[\bullet NO_2] < 30 \text{ ppt}$

Chimica dei composti dello zolfo

Lo zolfo di origine organica è sempre in forma ridotta:

 H_2S CH_3SH CH_3SCH_3 CH_3SSCH_3 CS_2 COS e viene ossidato a SO_2 per reazione con •OH e con O_2 (e anche con •NO₂ e con O_3):

$$CS_2 + \cdot OH \rightarrow COS + \cdot SH$$

 $COS + \cdot OH \rightarrow CO_2 + \cdot SH$
 $H_2S + \cdot OH \rightarrow H_2O + \cdot SH$
 $\cdot SH + \cdot OH \rightarrow H_2O + S$
 $S + O_2 \rightarrow SO + O$
 $\cdot SH + O_2 \rightarrow SO + \cdot OH$
 $SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$

27

Il destino finale è l'ossidazione ad SO_3 e la formazione di acido solforico:

•OH + SO₂ (+ M)
$$\rightarrow$$
 HOSO₂ (+ M)
HOSO₂ + O₂ \rightarrow HOO• + SO₃
HOO• + •NO \rightarrow •OH + •NO₂

$$SO_2 + O_2 + \bullet NO \rightarrow SO_3 + \bullet NO_2$$

Reazioni in fase acquosa:

$$SO_2 + 2 H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_3^-$$

seguita da

$$HSO_3^- + OH^- + O_3 \rightarrow SO_4^{2^-} + H_2O + O_2$$

o da

$$HSO_3^- + OH^- + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2 H_2O$$

Ossidazione dei composti degli alogeni

```
CH_{3}CI + \bullet OH \rightarrow \bullet CH_{2}CI + H_{2}O
\bullet CH_{2}CI + O_{2} (+ M) \rightarrow \bullet OO-CH_{2}CI (+ M)
\bullet OO-CH_{2}CI + \bullet NO \rightarrow HCHO + \bullet NO_{2} + \bullet CI
CH_{3}CI + O_{2} + \bullet NO + \bullet OH \rightarrow HCHO + H_{2}O \bullet NO_{2} + \bullet CI
\bullet CI + RH \rightarrow R\bullet + HCI
\bullet CI + O_{3} \rightarrow CIO\bullet + O_{2}
CIO\bullet + hV \rightarrow \bullet CI + O
CIO\bullet + \bullet NO \rightarrow \bullet CI + \bullet NO_{2}
CIO\bullet + HOO\bullet \rightarrow HCIO + O_{2}
```

Le specie HCl e HClO, idrosolubili, sono soggette a deposizione. Reazioni analoghe si hanno anche per gli altri alogeni (con qualche differenza quantitativa).

29

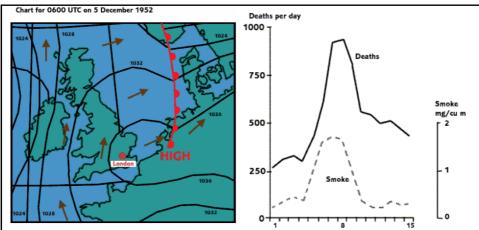
Smog

Smog = smoke + fog: termine introdotto nel 1905 per indicare il miscuglio di nebbia e fumo caratteristico della Gran Bretagna e divenuto popolare dopo che nel 1909 un episodio di smog aveva provocato numerosi decessi. L'evento più noto è però:

"The Great Smog" (Londra, dal 5 al 9 dicembre del 1952).

Per effetto di una inversione termica persistente si ebbe la formazione di uno strato di nebbia dello spessore di 100-200 metri all'interno del quale si accumulò il fumo prodotto dagli impianti di riscaldamento domestici (per lo più a carbone) e dalle industrie, con concentrazioni fino a 4.5 mg/m³ (PTS). Si stima che in conseguenza di questo episodio, a seguito del quale furono emanate norme per la tutela della qualità dell'aria, siano morte circa 4000 persone.

Per confronto: si stimano 20000 vittime civili a Londra nel corso della Battaglia d'Inghilterra (sett.-dic. 1940). L'incursione aerea più drammatica avvenne il 29 dicembre 1940 in cui morirono circa 3.000 civili.



The Great Smog, London, Friday 5 December to Tuesday 9 December 1952.

On each day during the foggy period, the following amounts of pollutants were emitted: 1,000 tonnes of smoke particles, 2,000 tonnes of carbon dioxide, 140 tonnes of hydrochloric acid and 14 tonnes of fluorine compounds. In addition, and perhaps most dangerously, 370 tonnes of sulphur dioxide were converted into 800 tonnes of sulphuric acid. At London's County Hall, the concentration of smoke in the air increased from 0.49 milligrams per cubic metre on 4 December to 4.46 on the 7th and 8th.

The term "smog" being a portmanteau word meaning 'fog intensified by smoke'. The term was coined almost half a century earlier, by HA Des Voeux, who first used it in 1905 to describe the conditions of fuliginous (sooty) fog that occurred all too often over British urban areas. It was popularised in 1911 when Des Voeux presented to the Manchester Conference of the Smoke Abatement League of Great Britain a report on the deaths that occurred in Glasgow and Edinburgh in the Autumn of 1909 as a consequence of smoke-laden fogs.

http://www.metoffice.gov.uk/education/secondary/students/smog.html

31

Smog fotochimico

È una miscela di inquinanti secondari che si forma a partire dagli inquinanti primari prodotti soprattutto dal traffico veicolare $(NO_x, CO, idrocarburi incombusti)$ in condizioni particolari: inversione termica e/o condizioni topografiche e/o climatiche tali da trattenere gli inquinanti; forte irraggiamento solare.

Le reazioni sono essenzialmente le stesse che si hanno nell'atmosfera non inquinata; quello che cambia sono le quantità in gioco.

La denominazione di "smog" fotochimico è giustificata dalla formazione di una foschia bruna dovuta alla presenza di particolato. Circa la metà della massa di particolato è formata da specie inorganiche; la parte organica è formata da composti aromatici e alifatici variamente ossidati e polimerizzati.

Il composto più caratteristico è il PAN, che è un potente lacrimogeno. L'effetto è potenziato dall'ozono, che di per sé non è un irritante degli occhi, lo è per il sistema respiratorio.

Smog fotochimico





Seattle, USA

Vicenza, IT