

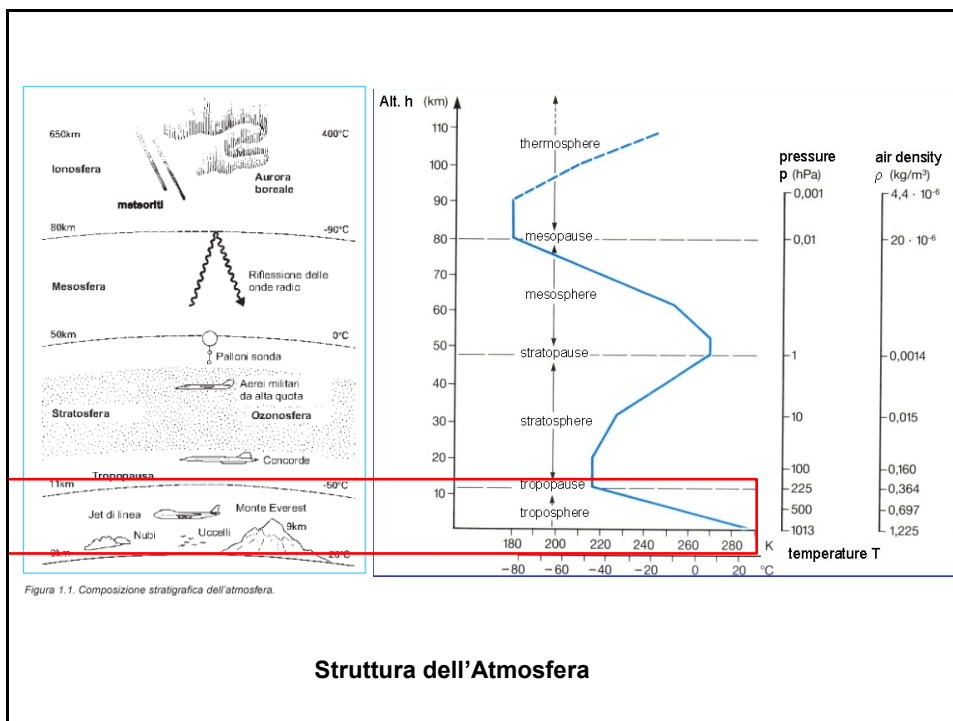
CHIMICA DELLA TROPOSFERA

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



2

Composizione dell'atmosfera secca

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

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.

4

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 ($\text{NO} + \text{NO}_2$)
- N_2O
- NH_3

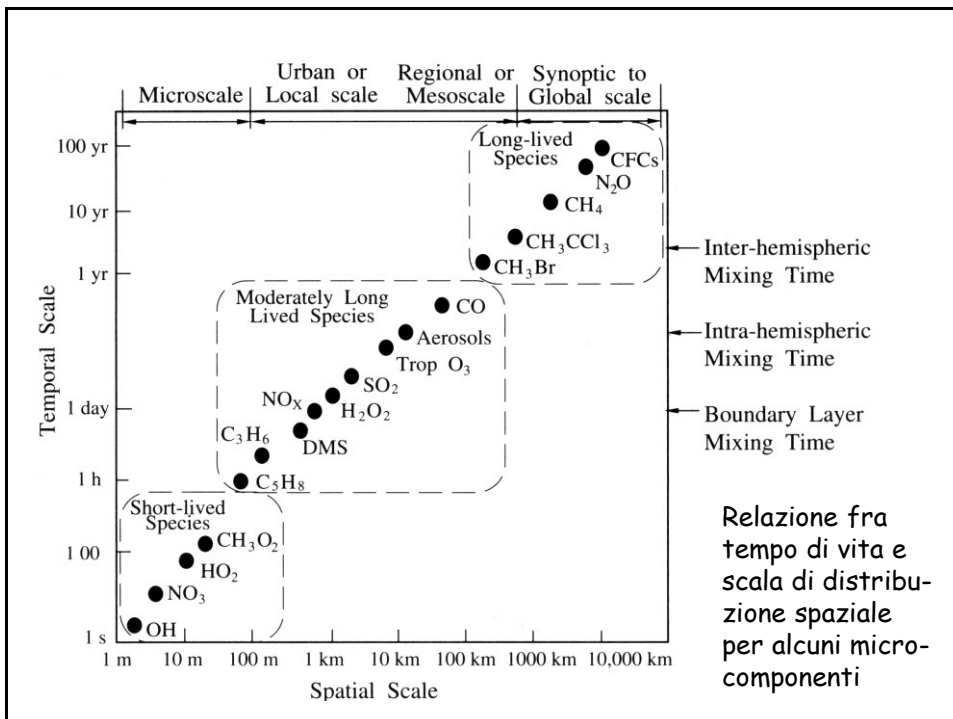
Composti dello zolfo

- SO_2
- H_2S
- CS_2
- COS
- mercaptani e tioeteri

Composti degli alogeni

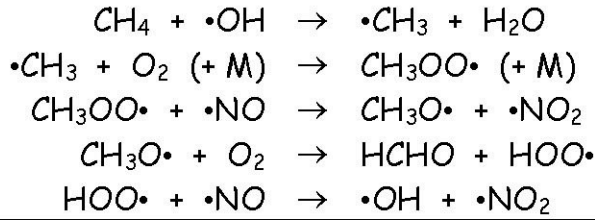
- HCl
- CH_3Cl
- CH_3Br
- CH_3I

5

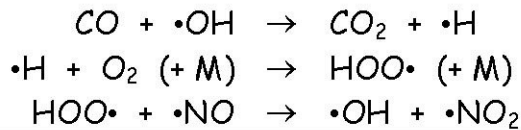


6

Ossidazione del metano



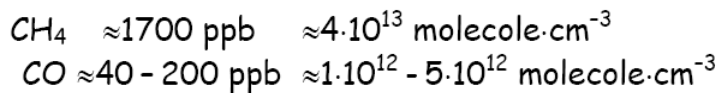
Ossidazione dell'ossido di carbonio



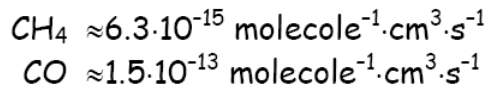
7

Competizione metano-ossido di carbonio

Concentrazioni troposferiche:



Costanti cinetiche per la reazione con l'ossidrile a 25 °C:

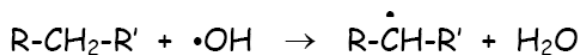


In conseguenza di questi valori le reazioni con CO e con CH₄ impegnano rispettivamente il 70% e il 30% circa degli ossidrili.

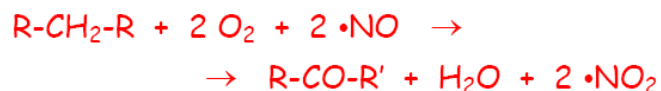
8

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:



La reazione complessiva è



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

9

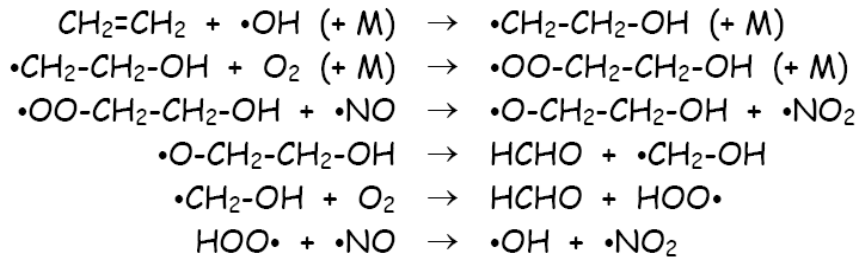
Costanti cinetiche in $\text{molecole}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a 25 °C
per la reazione fra alcani e ossidrile

metano	$\approx 6.3 \cdot 10^{-15}$
etano	$\approx 2.6 \cdot 10^{-13}$
<i>n</i> -esano	$\approx 5.6 \cdot 10^{-12}$
<i>n</i> -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.

10

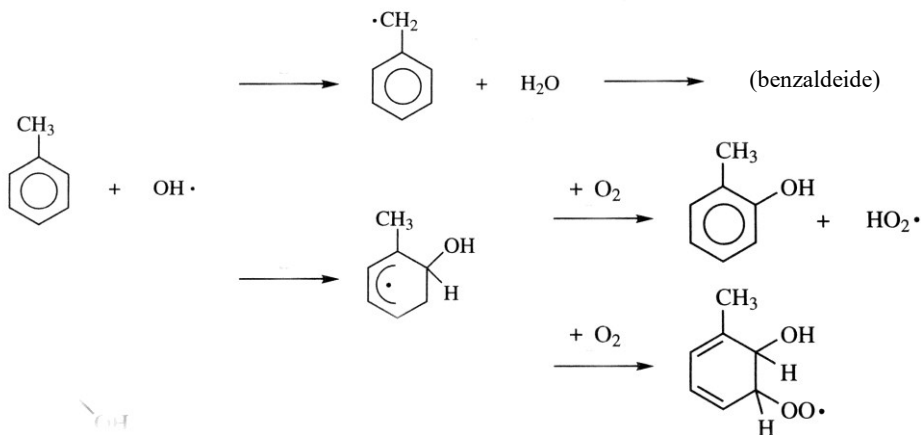
Ossidazione dell'etilene



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 .

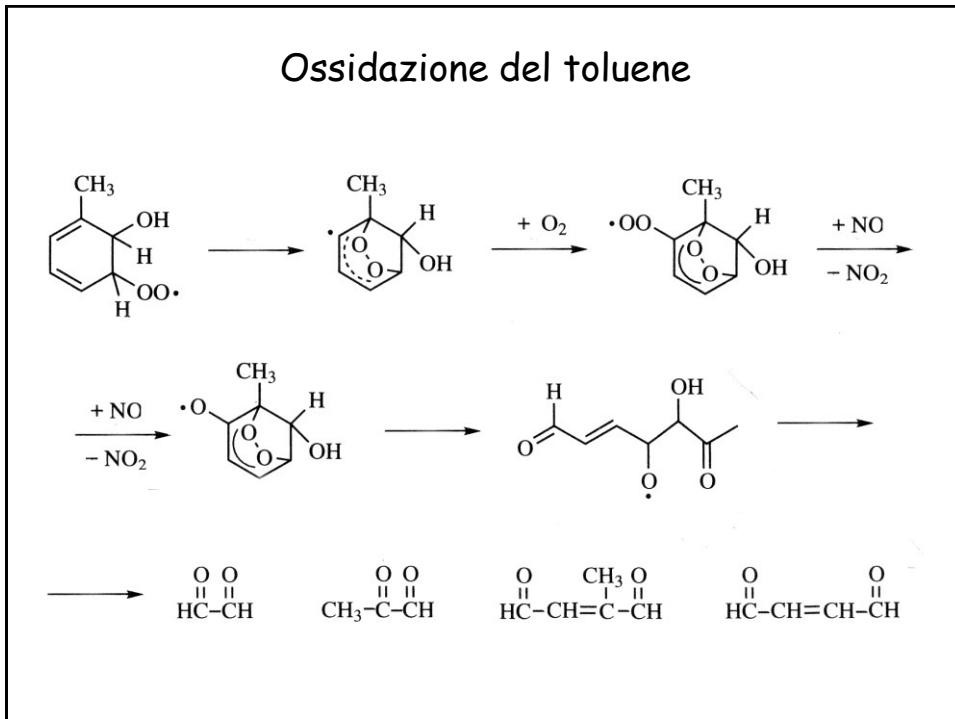
11

Ossidazione del toluene



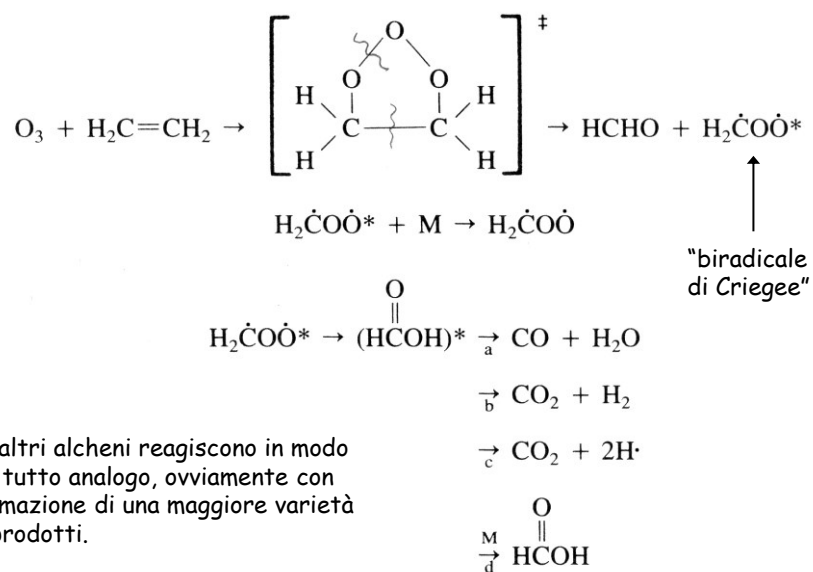
12

Ossidazione del toluene



13

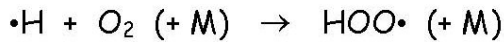
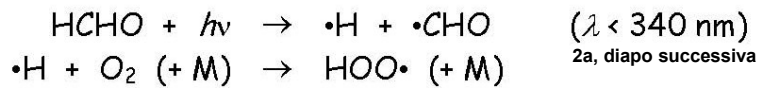
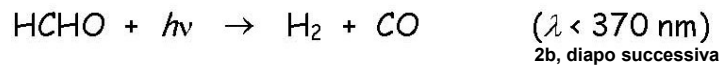
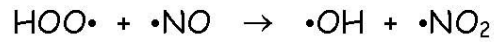
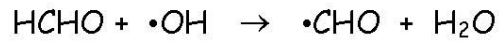
Reazione ozono-alcheni



Gli altri alcheni reagiscono in modo del tutto analogo, ovviamente con formazione di una maggiore varietà di prodotti.

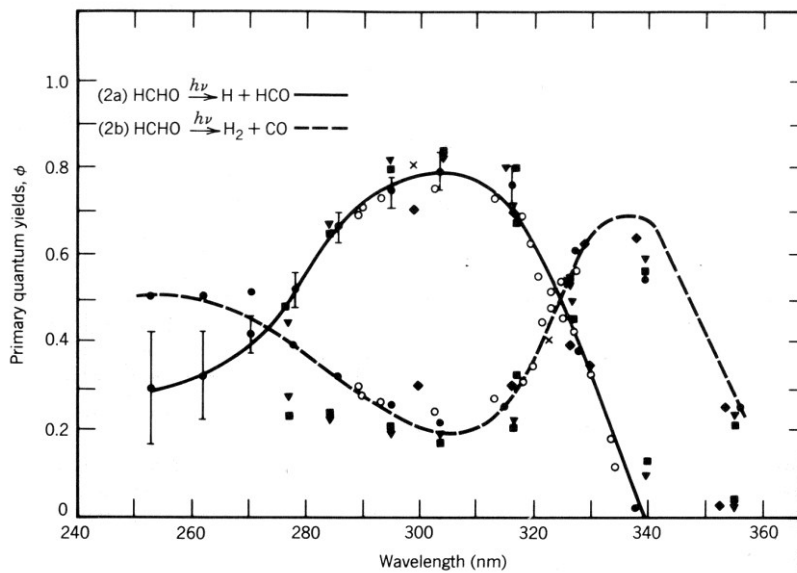
14

Reazioni della formaldeide



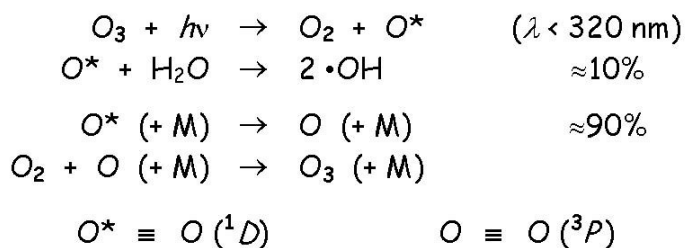
15

Fotolisi della formaldeide

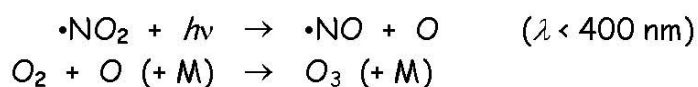


16

Origine del radicale ossidrilico



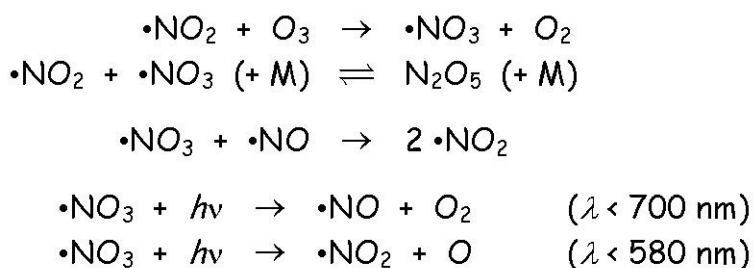
Origine dell'ozono troposferico



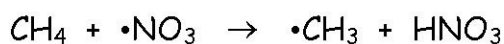
Trasporto di ozono dalla stratosfera alla troposfera: avviene sicuramente, ma l'entità del fenomeno è oggetto di discussione.

17

Chimica del radicale nitrato



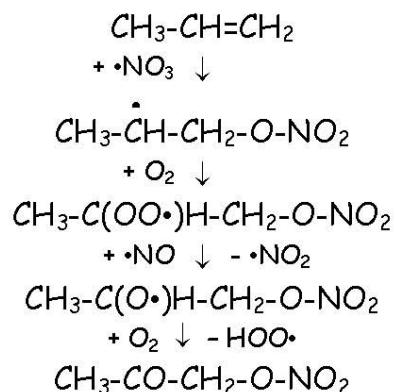
Reazione fra radicale nitrato e alcani



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

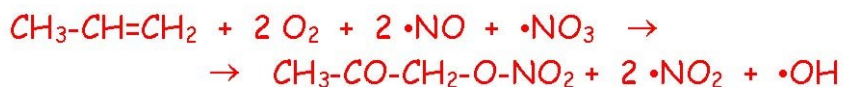
18

Reazione fra radicale nitrato e alcheni

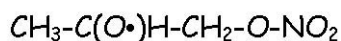


La sequenza di reazioni è in parte analoga a quella vista per il caso alcheni + ossidrile. Sommando e aggiungendo la reazione fra $\text{HOO}\cdot$ e $\cdot\text{NO}$ si ottiene la reazione complessiva

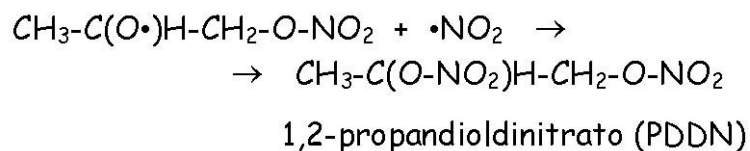
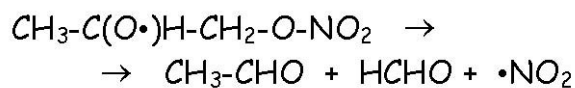
19



Tuttavia il radicale



può dar luogo ad altre reazioni:



20

Confronto fra i radicali ossidrilici e nitrato

La concentrazione dell'ossidrilico 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 $\text{molecole}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	
	$\cdot\text{OH}$	$\cdot\text{NO}_3$
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	$\approx 6.2 \cdot 10^{-12}$	$\approx 2.2 \cdot 10^{-16}$
<i>n</i> -ottano	$\approx 8.7 \cdot 10^{-12}$	$\approx 9.8 \cdot 10^{-17}$

ma la sua concentrazione media è molto più elevata:

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

$$[\cdot\text{NO}_3] \approx 10^9 \text{ molecole} \cdot \text{cm}^{-3} \approx 4 \text{ ppb}$$

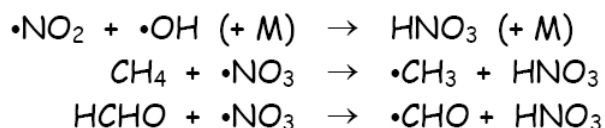
21

Acido nitrico

Formazione in soluzione acquosa:

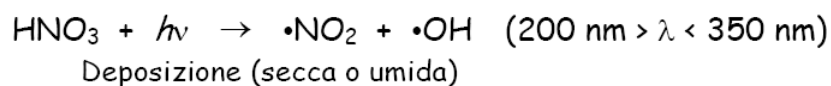


Formazione in fase gassosa:



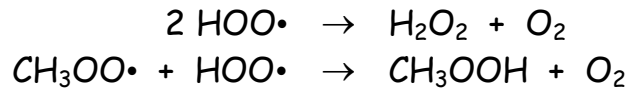
Eliminazione:

Processi fotolitici - per esempio:



22

Destino dei radicali perossido



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

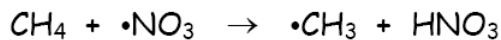


In alternativa possono dar luogo a deposizione, sia secca che umida, con eliminazione definitiva dei radicali.

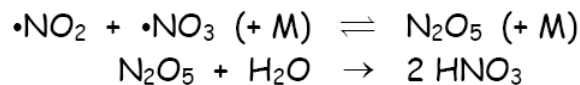
23

Destino del radicale nitrato

Formazione di acido nitrico per reazione con gli alcani

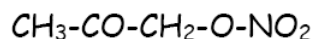


o a seguito delle due reazioni



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

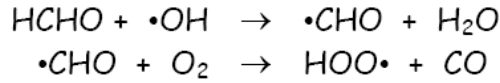
Formazione di nitrati, suscettibili di deposizione, a seguito della reazione con alcheni:



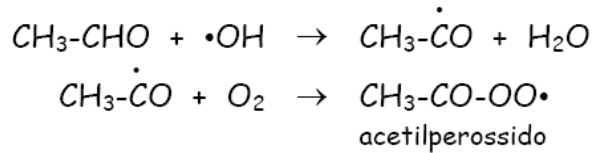
24

Radicali alchilperossido

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

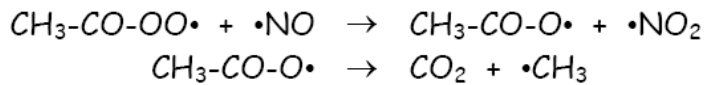


Nel caso delle aldeidi superiori si ha invece produzione di radicali alchilperossido:



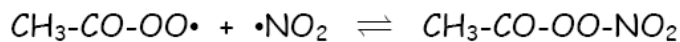
25

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



(segue l'ossidazione del radicale metile a formaldeide)

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



PAN importante componente dello "smog fotochimico"
"serbatoio" per $\cdot\text{NO}_2$.

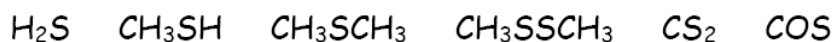
Il PAN è stabile a basse temperature (al di sopra dello strato limite) e può essere trasportato su lunghe distanze. Sull'Oceano Pacifico si ha:

$$[\text{PAN}] = 10\text{-}400 \text{ ppt} \quad [\cdot\text{NO}_2] < 30 \text{ ppt}$$

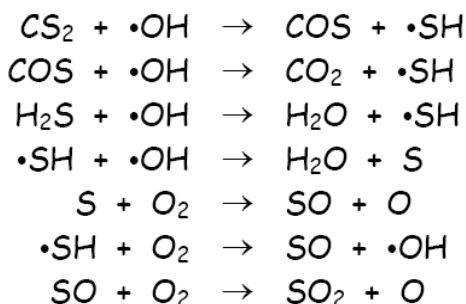
26

Chimica dei composti dello zolfo

Lo zolfo di origine organica è sempre in forma ridotta:

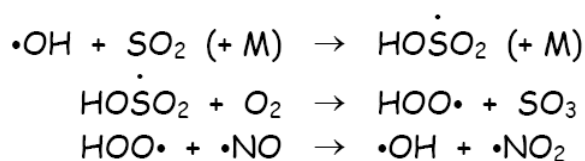


e viene ossidato a SO_2 per reazione con $\cdot\text{OH}$ e con O_2 (e anche con $\cdot\text{NO}_2$ e con O_3):

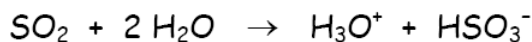


27

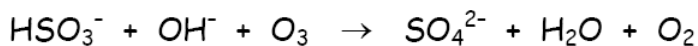
Il destino finale è l'ossidazione ad SO_3 e la formazione di acido solforico:



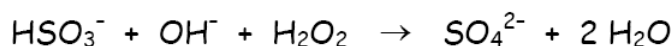
Reazioni in fase acquosa:



seguita da

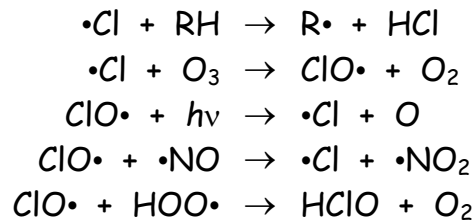
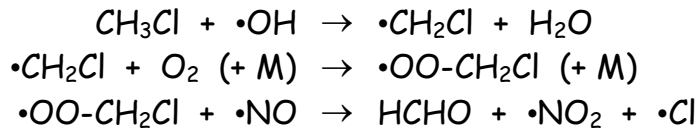


o da



28

Ossidazione dei composti degli alogeni



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

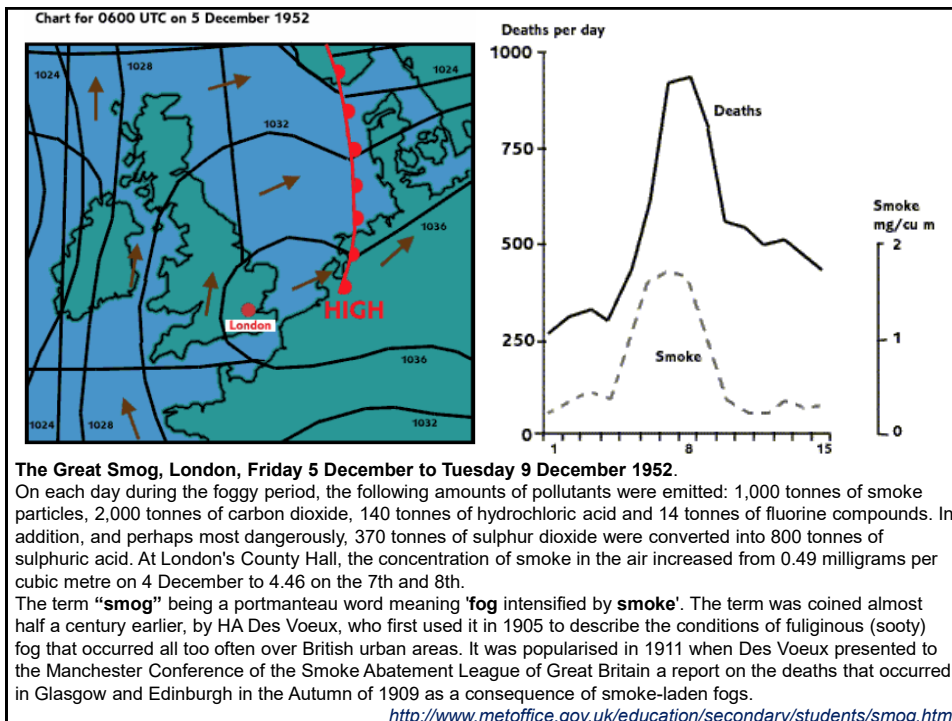
Smog = smoke + fog: termine introdotto nel 1905 per indicare il miscuglio di nebbia e fumo caratteristico della Gran Bretagna e divenuto popolare dopo che nel 1909 un episodio di smog aveva provocato numerosi decessi. L'evento più noto è però:

"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/m^3 (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.

30



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.

32

Smog fotochimico



Seattle, USA



Vicenza, IT