

Chimica della stratosfera: lo strato di ozono

2

5 Lo strato di ozono è una regione dell'atmosfera che rappresenta il naturale schermo della Terra alle radiazioni solari essendo in grado di filtrare le pericolose radiazioni ultraviolette (UV) contenute nella luce solare prima che queste raggiungano la superficie terrestre causando danni all'uomo e alle altre forme di vita. Qualsiasi sostanziale riduzione della quantità di ozono (O_3) che ci sovrasta potrebbe minacciare la vita così come la conosciamo. Di conseguenza la comparsa di un «buco» di rilevanti dimensioni nello strato di ozono al di sopra dell'Antartide rappresenta uno dei più gravi pericoli per l'ambiente.

La quantità *totale* di ozono che ci sovrasta in qualsiasi punto dell'atmosfera è espresso in termini di **unità Dobson (DU)**; una unità Dobson equivale a uno strato di ozono puro dello spessore di 0,01 mm alla densità che questo gas possiede alla pressione esistente all'altezza del suolo (1 atm). La quantità totale di ozono che ci sovrasta alle latitudini temperate è pari a circa 350 DU. Per effetto delle correnti stratosferiche, l'ozono viene trasportato dalle regioni tropicali a quelle polari. Quindi quanto più vicino all'Equatore si vive, tanto minore è lo strato di ozono che ci protegge dalle radiazioni ultraviolette. La concentrazione dell'ozono ai tropici mediamente è pari a 250 DU mentre quella nelle regioni subpolari è di circa 450 DU eccetto, naturalmente, le aree sovrastate dal buco dell'ozono. Esiste, inoltre, una certa variabilità stagionale della concentrazione dell'ozono.

Il buco dell'ozono sopra l'Antartide fu scoperto dal Dottor Joe C. Farman e colleghi della base British Antarctic Survey. Essi, fin dal 1957, stavano registrando i livelli di ozono al di sopra della regione in cui si trova la base; i loro dati indicarono che la quantità totale di ozono misurata ogni mese di ottobre era progressivamente diminuita e che il declino si era fatto molto più rapido a partire dalla metà degli anni '70 (Figura 2.1). Al Polo sud, il periodo che va da settembre a novembre corrisponde alla stagione primaverile e segue una stagione molto fredda di notte continua, caratteristica

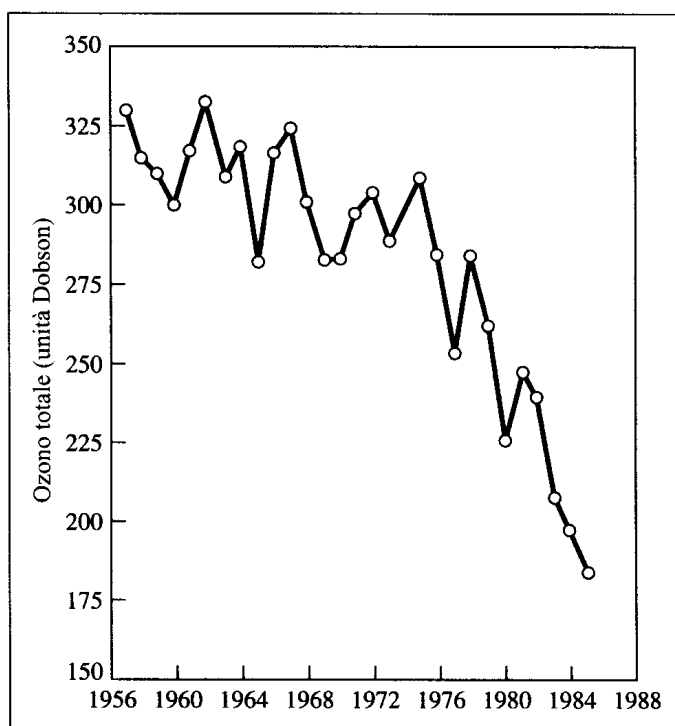


Figura 2.1

La variazione annuale della quantità totale di ozono (valori medi riferiti al mese di ottobre) al di sopra della Halley Bay Station, nell'Antartide. (Fonte: ridisegnato da P. Uster *Ozone Depletion: Health and Environmental Consequences*, R.R. Jones e T. Wigley, curatori, John Wiley and Sons, 1989, Chichester, England.)

degli inverni polari. A partire dagli anni '80, si scoprì che la caduta primaverile del livello di ozono a una certa quota al di sopra dell'Antartide era totale e corrispondeva a una diminuzione complessiva di oltre il 50% della quantità totale del gas presente nell'atmosfera. È quindi appropriato parlare di «buco» nello strato dell'ozono che attualmente compare ogni primavera, per alcuni mesi, al di sopra dell'Antartide. All'inizio del mese di ottobre del 1993, la concentrazione dell'ozono è scesa al livello minimo di 90 DU.

Per alcuni anni, dopo la scoperta del buco dell'ozono, non fu chiaro se esso doveva essere considerato un fenomeno «naturale» determinato da fenomeni meteorologici, oppure dovuto a fenomeni chimici cui non erano estranei agenti inquinanti presenti nell'aria. Per quanto riguardava quest'ultima possibilità, l'agente chimico sospetto era il cloro, prodotto soprattutto a partire dai gas presenti negli aerosol contenuti negli spray in bomboletta e nei circuiti dei condizionatori immessi in grande quantità nell'atmosfera per il largo uso di questi prodotti. Gli scienziati avevano previsto che il cloro avrebbe distrutto l'ozono ma soltanto in modesta misura – pochi punti percentuali – e in un tempo di alcuni decenni. La scoperta del buco dell'ozono sopra l'Antartide sorprese tutti gli specialisti.

Per scoprire perché il buco si formava ogni primavera, una spedizione statunitense di ricerca sull'emergenza ozono guidata dalla Dottoressa Susan Solomon del National Oceanic and Atmospheric Administration di Boulder, Colorado, giunse nell'Antartide alla fine dell'inverno antartico, nell'agosto 1986. Utilizzando come fonte luminosa il chiarore lunare, Solomon e collaboratori furono in grado, dalle lunghezze d'onda assorbite specificamente dai gas atmosferici, di identificare che certe molecole erano presenti nell'atmosfera a livelli superiori a quelli presenti al suolo.

Come risultato di tale ricerca e di indagini successive, oggi si sa che il buco in effetti è stato originato dall'inquinamento da cloro. Inoltre, si è potuto prevedere che il buco continuerà ad apparire ogni primavera per i prossimi decenni e che un buco corrispondente potrebbe un giorno comparire anche al di sopra delle regioni artiche.

Come conseguenza di queste scoperte, i governi di tutto il mondo si sono mossi rapidamente per regolare per legge una moratoria nella produzione delle sostanze responsabili del fenomeno, allo scopo di non peggiorare ulteriormente la situazione con una diminuzione ancora più marcata dell'ozono nell'atmosfera al di sopra di aree geografiche più densamente popolate delle zone antartiche e valutando i pericoli per la salute dell'uomo e di altri organismi che tale diminuzione comporterebbe.

Negli ultimi anni si è scoperto che la deplezione dell'ozono atmosferico non riguarda solo l'Antartide ma tutto il mondo. L'entità di tale diminuzione è illustrata in Figura 2.2, che mostra i cambiamenti verificatisi nella concentrazione totale dell'ozono dal 1958 al 1991 alle medie latitudini dell'Emisfero Nord. La caduta a tali latitudini – che, come il grafico indica chiaramente, è iniziata negli anni '80 – attualmente è dell'ordine del 5% ogni *dieci anni*. La caduta più rilevante si verifica nella stagione invernale e primaverile ed è stata pari al 14% dal 1970 al 1993; si verifica una certa diminuzione anche in estate, quando l'esposizione solare della gente è massima. Per esempio, i livelli dell'ozo-

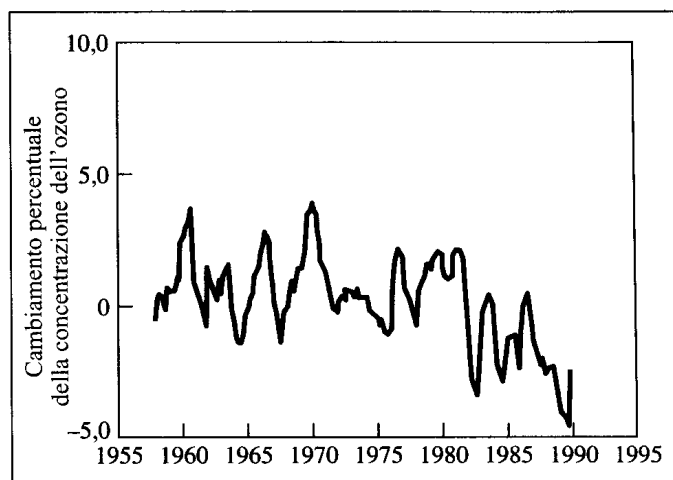


Figura 2.2

Cambiamenti della concentrazione dell'ozono alle medie latitudini settentrionali (40°-52°) rispetto alla media a lungo termine. (Fonte: da R. Stolarski, *Science*, 257, 1992, pp. 727-728.)

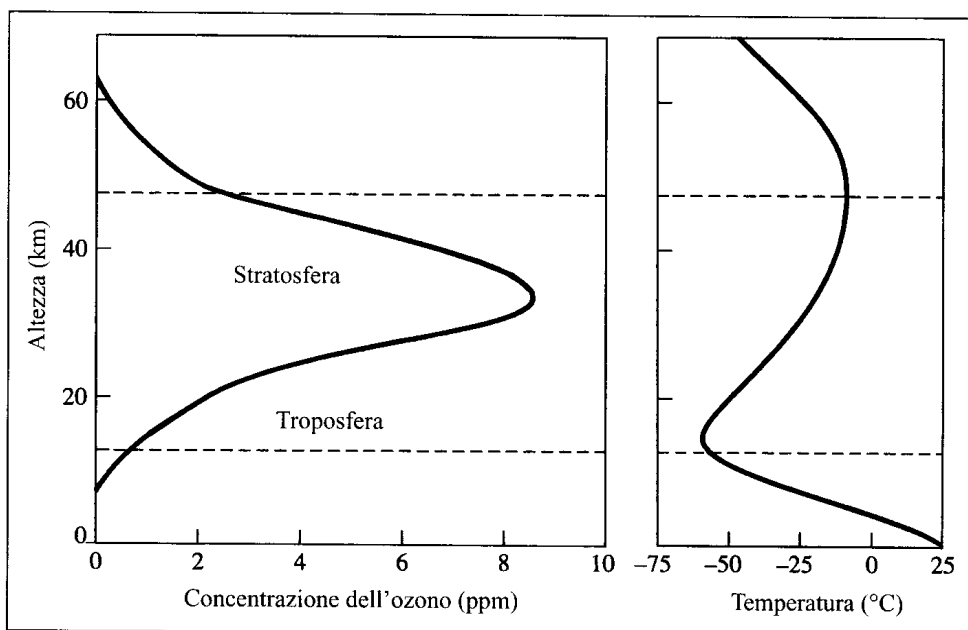
no al di sopra di Toronto nel mese di luglio 1993 erano più bassi del 12% di quelli precedenti il 1980. Oggi la diminuzione mondiale dell'ozono è diventata uno dei più gravi problemi ambientali poiché ha come conseguenza una minore protezione dalle pericolose radiazioni ultraviolette (presenti nella luce solare) delle forme di vita che vivono alla superficie terrestre.

In questo capitolo studieremo i processi chimici implicati nella produzione dello strato dell'ozono e quelli che sono all'origine della diminuzione di questo elemento.

LE REGIONI DELL'ATMOSFERA

6 Se trascuriamo il vapore acqueo, sempre presente ma in quantità variabile, i principali costituenti dell'atmosfera terrestre non inquinata sono l'azoto elementare (N_2 , pari a circa il 78% di tutte le molecole presenti), l'ossigeno elementare (O_2 , circa il 21%), l'argon (Ar, circa l'1%) e il biossido di carbonio, o anidride carbonica (CO_2 , circa lo 0,03%, in aumento tendenziale a causa delle immissioni conseguenti l'uso dei combustibili fossili). Questa miscela di sostanze sembra non reattiva negli strati più bassi dell'atmosfera anche a temperature o intensità di luce solare ben al di sopra di quelle naturalmente presenti alla superficie terrestre.

La mancanza di una palese reattività chimica nell'atmosfera è ingannevole. Infatti, molti processi chimici importanti per l'ambiente si verificano nell'aria, sia essa pulita sia inquinata. Nei prossimi due capitoli esamineremo dettagliatamente tali reazioni. Nel Capitolo 3 saranno trattate le reazioni che si verificano nella **troposfera**, la regione dell'atmosfera che si estende da terra fino a circa 15 chilometri di altezza. In questo

**Figura 2.3**

Variatione con la quota della concentrazione dell'ozono (a sinistra) e della temperatura dell'aria (a destra) in varie regioni della bassa atmosfera. (Fonte: ridisegnato da *The State of Canada's Environment, Ministry of Supplies and Services, Ottawa, 1991.*)

capitolo prenderemo invece in considerazione i processi che avvengono nella **stratosfera**, la parte di atmosfera che si estende ad una altitudine compresa tra 15 e 50 chilometri, al di sopra della troposfera. Le reazioni chimiche che esamineremo hanno un'importanza vitale per il mantenimento dello strato dell'ozono presente ai confini esterni della stratosfera. La concentrazione dell'ozono e le temperature medie ad altezze fino a 50 chilometri nell'atmosfera terrestre sono mostrate in Figura 2.3.

La stratosfera è definita come la regione che si estende alle quote a cui la variazione della temperatura mostra un'inversione; la stratosfera inizia là dove la temperatura cessa di diminuire e inizia ad aumentare con l'altezza, mentre il confine superiore della stratosfera corrisponde alla quota a cui la temperatura di nuovo cessa di aumentare e inizia a diminuire con l'altezza.

LE UNITÀ IN CUI VIENE ESPRESSA LA CONCENTRAZIONE DEI GAS NELL'AMBIENTE

7 Nelle scienze che studiano l'ambiente, la concentrazione dei gas presenti nell'aria viene espressa comunemente in unità diverse dalle moli per litro (molarità) così familiari ai chimici. Le unità più comunemente usate sono espresse come «parti per ____». Così, una concentrazione pari a 100 molecole di un gas quale il biossido di carbonio disperse in un milione (10^6) di molecole di aria sarà espressa come «100 parti per milione», cioè «100 ppm».

Analogamente, «ppb» e «ppt» stanno, rispettiva-

mente, per «parti per miliardo» (10^9 , in inglese *billion*) e «parti per trilione» (10^{12}).

Occasionalmente, la concentrazione può essere espressa come pphm «parti per cento milioni» (10^8 , dall'inglese *hundred million*).

È importante sottolineare che, per i *gas*, queste unità esprimono il numero di *molecole* di un agente inquinante (cioè, in termini chimici, del «soluto») presenti in un milione o in un miliardo di molecole di aria. Poiché, secondo la legge dei gas ideali, il volume di un gas è proporzionale al numero di molecole in esso contenute, le scale espresse in termini di «parti per» rappresentano anche il volume che un agente inquinante occuperebbe rispetto ad un determinato volume di aria se l'inquinante stesso potesse essere isolato e compresso ad una pressione uguale a quella dell'aria. Per sottolineare che la scala delle concentrazioni è basata su molecole o volumi piuttosto che sulla massa, talvolta nell'abbreviazione dell'unità compare una *v* (per volume); per esempio, 100 ppmv o ppm.

La Figura 2.3a mostra la variazione della concentrazione dell'ozono a varie quote nella troposfera e nella stratosfera, espressa in termini di ppm.

LA CHIMICA DELLO STRATO DELL'OZONO

Assorbimento della luce da parte delle molecole

8 I processi chimici alla base della diminuzione dello strato dell'ozono, e in effetti anche di altri processi che si verificano nella stratosfera, sono alimentati dall'energia contenuta nella luce solare. Per questo

motivo, inizieremo la nostra analisi studiando le relazioni tra l'assorbimento della luce da parte delle molecole e la risultante attivazione, o energizzazione, delle molecole stesse che rende queste ultime capaci di reagire chimicamente.

Un oggetto che percepiamo di colore nero assorbe tutte le lunghezze d'onda della luce visibile – il cui spettro si estende da 400 nm (luce violetta) a circa 750 nm (luce rossa).

(Le lunghezze d'onda della luce di solito vengono espresse in **nanometri** (nm); un nanometro è 10^{-9} metri.) Le sostanze differiscono moltissimo tra loro per quanto riguarda la propensione ad assorbire la luce di una data lunghezza d'onda a causa delle differenze nei livelli energetici dei loro elettroni. Le molecole biatomiche dell'ossigeno molecolare (O_2) non assorbono significativamente la luce visibile mentre assorbono alcune radiazioni **ultraviolette** (UV); la luce ultravioletta comprende radiazioni elettromagnetiche con lunghezza d'onda compresa tra circa 50 e 400 nm.

La porzione dello spettro elettromagnetico rilevante ai fini delle implicazioni ambientali è illustrata in Figura 2.4. Si noti che la regione UV inizia al limite della

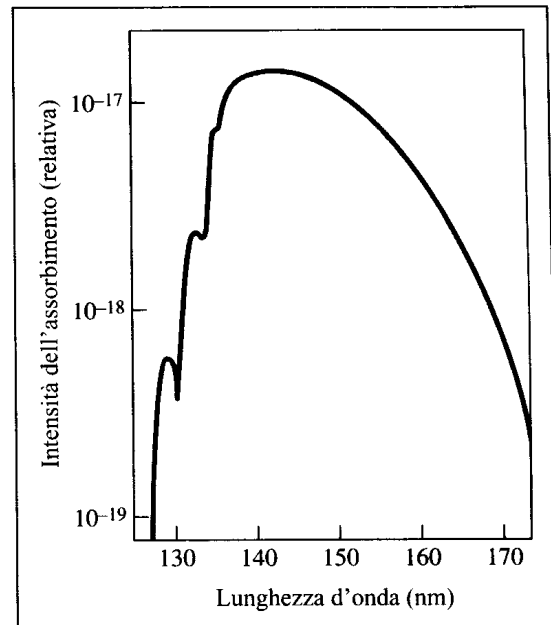


Figura 2.5

Lo spettro di assorbimento dell' O_2 . (Fonte: ridisegnato da M.J. McEwan e L.F. Phillips, *Chemistry of the Atmosphere*, London, Edward Arnold Publishers Ltd., 1975.)

regione violetta dello spettro visibile, da cui il nome di **ultravioletto**. La divisione in componenti della regione UV sarà discussa più avanti nel capitolo. Oltre la regione ultravioletta, quindi con lunghezze d'onda ancora inferiori, si estendono i raggi X. All'estremo opposto dello spettro, oltre la regione visibile, si estende la **regione infrarossa**, della cui importanza potremo renderci conto nel Capitolo 4, quando parleremo dell'effetto serra.

Uno **spettro di assorbimento** quale quello mostrato nella Figura 2.5 è una rappresentazione grafica che mostra la frazione relativa di luce che può essere assorbita da un dato tipo di molecola in funzione della lunghezza d'onda della luce stessa. Nella figura, viene mostrato il comportamento delle molecole di O_2 per quanto riguarda la loro capacità di assorbire la luce ultravioletta di lunghezza d'onda compresa tra 125 e 175 nm. L'assorbimento prosegue, in qualche misura, anche oltre i 175 nm, ma in misura progressivamente decrescente (non mostrato). Si noti che la frazione di luce assorbita dall' O_2 varia drammaticamente con la lunghezza d'onda e che il massimo assorbimento si verifica a circa 140 nm. Questo tipo di assorbimento selettivo si può osservare in tutti gli atomi e le molecole, sebbene le specifiche regioni dello spettro a cui, rispettivamente, si verifica un forte assorbimento e nessun assorbimento variano ampiamente a seconda della specie chimica e dei suoi livelli energetici degli elettroni.

Le molecole gassose di O_2 che si trovano al di sopra della stratosfera sono responsabili dell'azione di filtro della maggior parte della componente UV della luce

Lunghezza d'onda (nm)	Intervallo principale	Lunghezza d'onda (nm)	Sub-intervallo
< 50	Raggi X		
50			
400	Ultra-violetto	200	UV-C
		280	UV-B
		320	UV-A
		400	Violetto
750	Visibile	∴	∴
		750	Rosso
100 000 (100 μm)	Infrarosso	4 000 (4 μm)	Radiazioni IR termiche
		100 000 (100 μm)	

Figura 2.4

Lo spettro delle radiazioni elettromagnetiche. Sono riportati gli intervalli di lunghezza d'onda importanti per l'ambiente.

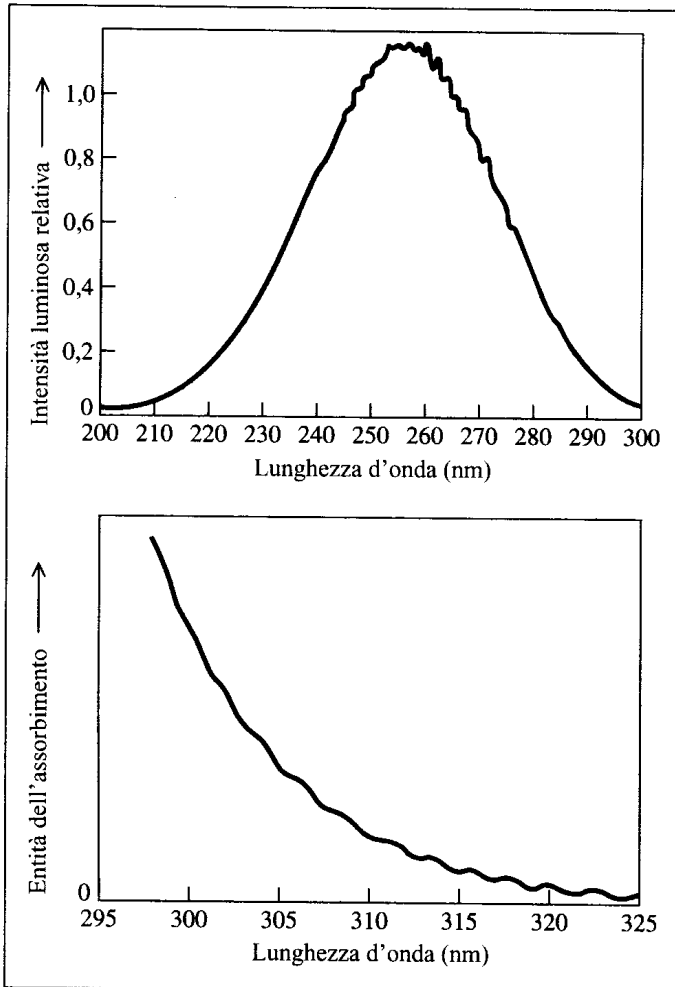


Figura 2.6

Spettro di assorbimento dell' O_3 ; *in alto*: tra 200 e 300 nm (Fonte: ridisegnato da M.J. McEwan e L.F. Phillips, *Chemistry of the Atmosphere*, London, Edward Arnold Publishers Ltd., 1975) e, *in basso*, tra 295 e 325 nm. (Fonte: ridisegnato da J.B. Kerr e C.T. McElroy, *Evidence for the large upward trends of ultraviolet-B radiation linked to ozone depletion*, *Science*, 262, 1993, pp. 1032-1034. Copyright © 1993, AAAS.) Si notino le differenti scale usate nei due casi per riportare l'entità dell'assorbimento.

solare compresa tra 120 e 220 nm. Le restanti radiazioni UV sono filtrate dalle molecole di O_2 presenti nella stratosfera. Le radiazioni ultraviolette con lunghezze d'onda inferiori a 120 nm vengono filtrate sia all'interno sia al di sopra della stratosfera dall' O_2 e da altri costituenti dell'aria quali l' N_2 . Dunque alla superficie terrestre non giungono le radiazioni UV con lunghezza d'onda inferiore a 220 nm che danneggerebbero la nostra pelle e i nostri occhi.

L' O_2 filtra anche parte delle radiazioni UV con lunghezza d'onda di 220-240 nm.

La radiazione ultravioletta della lunghezza d'onda di 220-320 nm presente nella luce solare è filtrata soprattutto dalle molecole di ozono, O_3 , che si trovano disperse nelle regioni intermedie ed inferiori della stratosfera. Lo spettro di assorbimento dell'ozono in questa regione è mostrato nella Figura 2.6. Poiché la costitu-

zione molecolare dell'ozono, e quindi l'insieme dei livelli energetici che possono occupare i suoi elettroni, è differente da quella dell'ossigeno molecolare biatomico, le caratteristiche di assorbimento della luce delle due forme allotropiche dell'ossigeno sono alquanto diverse. L'ozono, aiutato in una certa misura dall'ossigeno per quanto riguarda le lunghezze d'onda minori, filtra tutte le componenti di lunghezza d'onda 220-290 nm della radiazione UV presente nella luce solare; tale intervallo contiene la regione di 200-280 nm nota come UV-C (vedi Figura 2.4). L'ozono, tuttavia, può assorbire soltanto una frazione della radiazione UV di lunghezza d'onda 290-320 nm presente nella luce solare; infatti, come si può dedurre dalla parte inferiore della Figura 2.6, la sua capacità di assorbire la luce di tali lunghezze d'onda è piuttosto limitata. La quantità rimanente di radiazione UV, 10-30% (a seconda della latitudine) raggiunge la superficie terrestre. Quindi l'ozono non ci ripara completamente dalla componente della luce ultravioletta nota come UV-B, di 280-320 nm di lunghezza d'onda. Poiché, in questa regione, l'assor-

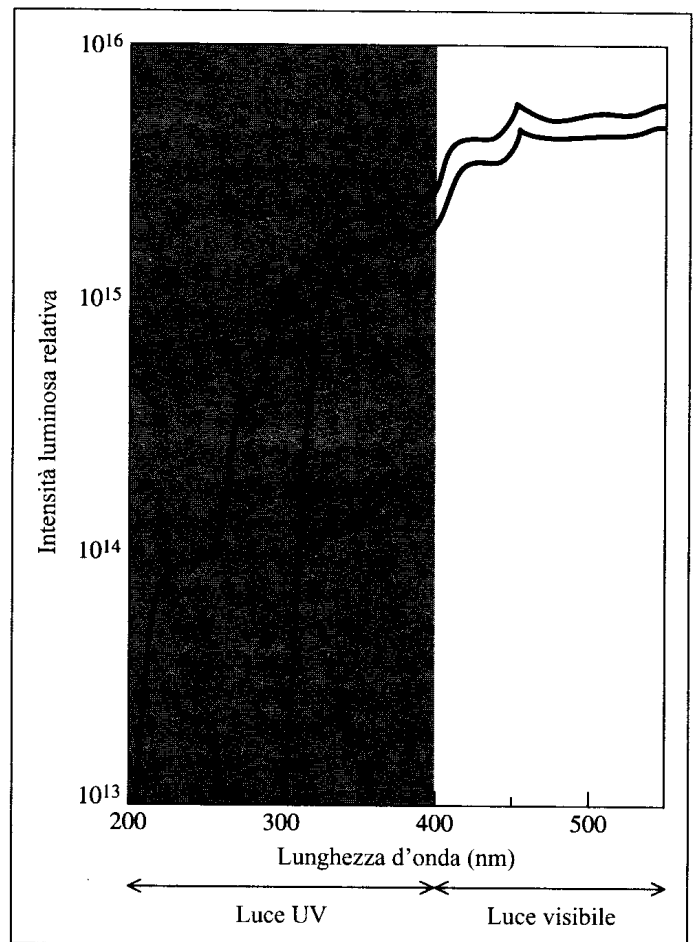


Figura 2.7

L'intensità della luce solare nella regione UV e in parte di quella visibile misurata fuori dell'atmosfera e alla superficie terrestre. (Fonte: ristampato con autorizzazione da W.L. Chameides e D.D. Davis, *Chemical and Engineering News*, 4, ottobre 1982, 38-52. Copyright © 1988, American Chemical Society.)

bimento da parte dell'ozono si riduce quasi completamente in modo esponenziale (vedi Figura 2.6, in basso), la frazione di UV-B che raggiunge la troposfera aumenta con la lunghezza d'onda. Poiché né l'ozono né alcun altro costituente della normale atmosfera assorbe significativamente nell'intervallo di lunghezze d'onda di 320-400 nm corrispondente alla luce UV-A, la maggior parte di questa componente ultravioletta, il tipo meno pericoloso per gli esseri viventi, raggiunge la superficie terrestre. L'effetto netto delle molecole di ossigeno biatomico e di ozono nello schermare la troposfera dalla componente UV della luce solare è mostrato nella Figura 2.7. La curva a sinistra corrisponde all'intensità della luce in arrivo dall'esterno dell'atmosfera terrestre mentre la curva a destra corrisponde alla luce trasmessa alla troposfera e quindi alla superficie della Terra; la separazione verticale tra le due curve corrisponde alla quantità di luce solare assorbita nella stratosfera e nelle altre regioni più esterne dell'atmosfera.

Conseguenze biologiche della riduzione dell'ozono

9 La riduzione della concentrazione di ozono nella stratosfera permette a una frazione maggiore di radiazioni UV-B di raggiungere la superficie terrestre: si calcola che una diminuzione complessiva dell'1% dell'ozono abbia come conseguenza un aumento del 2% dell'intensità delle radiazioni UV-B alla superficie terrestre. Questo aumento è il principale rischio per l'ambiente legato alla diminuzione dell'ozono poiché può rivelarsi causa di danni per alcune forme di vita, compreso l'uomo. L'esposizione della pelle dell'uomo alle radiazioni UV-B provoca l'abbronzatura e le scottature; l'eccessiva esposizione può causare cancro della pelle. Un aumento dell'intensità delle radiazioni UV-B può anche avere effetti negativi sul sistema immunitario dell'uomo e sulla crescita di alcune piante e animali.

Gran parte degli effetti biologici delle radiazioni UV-B derivano dal fatto che esse vengono assorbite dalle molecole del DNA, che ne possono risultare danneggiate. Confrontando la variazione delle lunghezze d'onda della luce UV-B di differente intensità che arriva alla superficie terrestre con le caratteristiche di assorbimento delle molecole del DNA (Figura 2.8), si può concludere che i principali effetti negativi legati all'assorbimento della luce solare sono legati alle componenti di questa con lunghezza d'onda intorno a 300 nm. In effetti, nelle popolazioni abitualmente esposte al sole, la pelle mostra la massima capacità di assorbimento della componente della luce solare ultravioletta con lunghezza d'onda di circa 300 nm.

Quasi tutti i cancri della pelle sono dovuti a sovrapposizione alla componente UV-B della luce solare; di

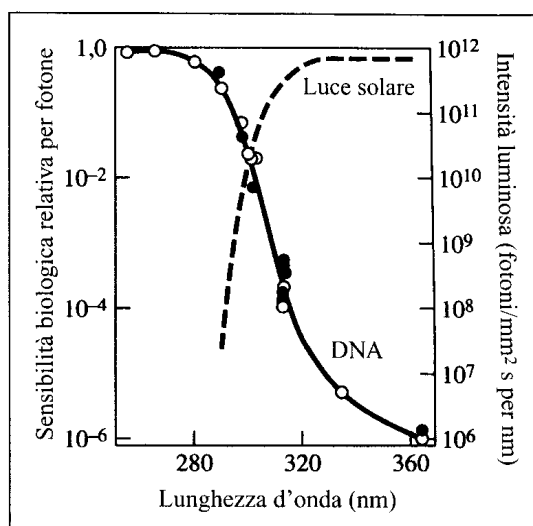


Figura 2.8

Spettro di assorbimento del DNA e intensità della luce solare a livello del suolo in funzione della lunghezza d'onda. Il grado di assorbimento dell'energia luminosa da parte del DNA riflette la sensibilità biologica di questo ad una determinata lunghezza d'onda. (Fonte: adattato da R.B. Setlow, *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 71, 1974, pp. 3363-3366.)

conseguenza, possiamo attenderci che qualsiasi diminuzione dell'ozono finirà per comportare un aumento dell'incidenza del cancro della pelle. Fortunatamente, molti cancri della pelle sono meno gravi del mortale **melanoma maligno** perché hanno una diffusione piuttosto lenta e possono essere curati. Il grafico della Figura 2.9, basato su dati epidemiologici provenienti da otto Paesi situati a diverse latitudini e quindi esposti a

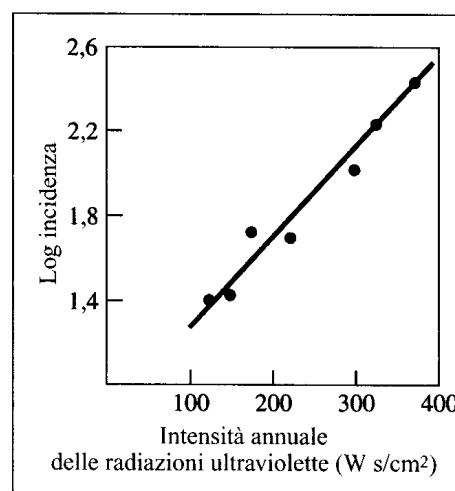


Figura 2.9

Incidenza (scala logaritmica) del cancro della pelle differente dal melanoma per 100 000 maschi rispetto all'intensità annuale della luce UV. Il grafico è stato costruito utilizzando dati pervenuti da vari Paesi. (Fonte: ridisegnato da D. Gordon e H. Silverstone, in *Cancer of the Skin*, R. Andrade *et al.*, curatori, Philadelphia W.B. Saunders, pp. 405-434.)

quantità diverse di radiazioni UV di base, mostra che esiste un aumento esponenziale dell'incidenza del cancro della pelle diverso dal melanoma in funzione dell'esposizione alle radiazioni UV; infatti il grafico mostra una proporzionalità tra intensità delle radiazioni UV e logaritmo dell'incidenza del cancro.

L'incidenza delle forme maligne del cancro della pelle è correlata al verificarsi di brevi periodi di intensa esposizione alle radiazioni UV, in particolare in età precoce e in soggetti a pelle chiara e lentiginosa e capelli biondi che si scottano con facilità. Recenti ricerche indicano che l'uso di filtri solari che bloccano l'assorbimento degli UV-B ma non quello degli UV-A può essere legato ad un aumento del cancro della pelle poiché l'uso di questi filtri consente l'esposizione della pelle più a lungo al sole senza scottarsi. Si prevede che per ogni unità percentuale di diminuzione del livello di ozono nella stratosfera si verificherà un aumento dell'1-2% dell'incidenza del cancro della pelle. Per le popolazioni che vivono alla latitudine di circa 45° N (corrispondente all'area compresa tra il Nord degli Stati Uniti e il Sud del Canada e al centro dell'Europa occidentale) alla fine è atteso un aumento dell'11% di un tipo di tumore non maligno della pelle (il carcinoma basocellulare) e del 22% dell'altro tipo (quello a cellule squamose) causato da una diminuzione del 6,6% dell'ozono della stratosfera verificatosi tra il 1979 e il 1992 al di sopra di tali regioni. L'ulteriore diminuzione verificatasi dopo il 1992 potrà causare aumenti dell'incidenza del cancro della pelle ancora maggiori.

Poiché esiste una sfasatura di tempo tra il momento dell'esposizione ai raggi UV e la successive manifestazioni di tumori non maligni della pelle, è improbabile che siano già oggi visibili gli effetti della distruzione dello strato di ozono; l'aumento del cancro della pelle che si è verificato in numerose zone del mondo probabilmente è dovuto piuttosto al maggiore tempo di esposizione al sole negli ultimi decenni. Per esempio, l'incidenza del cancro della pelle tra i residenti nel Queensland, Australia, molti dei quali hanno pelle chiara, è salito fino a interessare il 75% della popolazione a causa dell'aumento del tempo di esposizione alla luce solare conseguente al cambiamento dello stile di vita negli anni precedenti l'inizio della diminuzione dell'ozono atmosferico. Per effetto di questa esperienza, l'Australia ha sensibilizzato gli ambienti sanitari internazionali alla necessità di protezione in caso di esposizione ai raggi ultravioletti.

Esistono anche indizi che un aumento dei livelli di UV-B si associ all'insorgenza di cataratta, in particolare nelle persone non anziane; si prevede infatti che un aumento del 10% dei livelli di UV-B possa associarsi ad un incremento del 6% della cataratta tra i cinquantenni. L'aumento dell'esposizione agli UV-B causa anche una soppressione del sistema immunitario nell'uomo con una maggiore incidenza di malattie infettive.

Si ipotizza anche che un aumento degli UV-B possa interferire con l'efficienza della fotosintesi e che quindi una pianta risponda a tale incremento producendo meno foglie, semi e frutti. Tutti gli organismi che vivono nei primi cinque metri di spessore di terreno o alla stessa profondità nei bacini di acqua dolce risentiranno dell'aumentata esposizione agli UV-B e potranno quindi essere considerati a rischio. In particolare, si teme che la produzione delle piante microscopiche (il fitoplancton) in prossimità della superficie del mare possa essere significativamente a rischio a causa dell'aumento del livello degli UV-B; ciò potrebbe avere seri effetti sulla catena alimentare marina, di cui tali organismi sono la base. Anche il recente calo della popolazione mondiale di rospi e di altri anfibi viene oggi ritenuto collegato all'aumento dei livelli di radiazioni UV.

Principi di fotochimica

10 Come Albert Einstein comprese per primo, la luce può essere vista non solo come un fenomeno ondulatorio ma anche come una realtà con proprietà di particelle in quanto essa viene assorbita (o emessa) dalla materia solo in pacchetti discreti detti **fotoni**. L'energia E di un fotone è in relazione con la frequenza e la lunghezza d'onda della luce attraverso la relazione

$$E = h\nu \quad \text{o} \quad E = hc/\lambda \quad \text{poiché} \quad \lambda\nu = c$$

dove h è la costante di Planck ($6,626218 \times 10^{-34}$ J s) e c è la velocità della luce nel vuoto ($2,997925 \times 10^8$ m s⁻¹). Dall'equazione consegue che *quanto minore è la lunghezza d'onda di una radiazione elettromagnetica tanto maggiore è la quantità di energia che questa trasferisce alla materia quando viene assorbita*. La luce ultravioletta ha un elevato contenuto energetico, la luce visibile ha energia intermedia e le radiazioni infrarosse hanno un basso contenuto energetico. Inoltre, gli UV-C hanno maggiore energia degli UV-B, a loro volta meno energetici degli UV-A.

Per comodità, il prodotto hc che compare nell'equazione precedente può essere calcolato su base molare in modo da ottenere una semplice formula che pone in relazione l'energia assorbita da 1 mole di materia quando ogni molecola di questa assorbe un fotone di luce di una determinata lunghezza d'onda. Se la lunghezza d'onda viene espressa in nanometri, il valore di hc è 119 627 kJ mol⁻¹ e l'equazione diviene

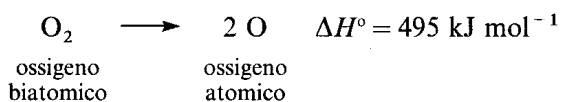
$$E = 119\,627/\lambda \quad \text{dove } E \text{ è espressa in kJ mol}^{-1}$$

Per mezzo di questa formula sono state calcolate le energie fotoniche associate a lunghezze d'onda di particolare importanza per la chimica della stratosfera; tali valori sono riportati nella Tabella 2.1. Nel caso della

Tabella 2.1 Energie dei fotoni della luce di differenti lunghezze d'onda

(nm)	$E(\text{kJ mol}^{-1})$	Osservazioni
220	544	Limite per un forte assorbimento dell' O_2
290	413	Limite per le UV-B alla superficie
320	374	Limite della regione UV-A
400	299	Estremità violetta della luce visibile
750	160	Estremità rossa della luce visibile

luce UV e visibile, le energie fotoniche sono dello stesso ordine di grandezza del cambiamento di calore (entalpia) ΔH° , delle reazioni chimiche, comprese quelle che dissociano atomi dalle molecole. Per esempio, la dissociazione dell'ossigeno molecolare nella sua forma monoatomica si accompagna a una variazione di entalpia di 495 kJ mol^{-1} .



Si ricordi che ΔH° indica la variazione di entalpia determinata in condizioni standard; in buona approssimazione, per una reazione di dissociazione, ΔH° è uguale all'energia necessaria per far avvenire la reazione nelle condizioni di pressione e temperatura della stratosfera. Poiché l'energia viene fornita tutta da un fotone per molecola (vedi sotto), la lunghezza d'onda corrispondente della luce è

$$\lambda = 119\,627 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm} / 495 \text{ kJ mol}^{-1} = 241 \text{ nm}$$

Così, ogni molecola di O_2 che assorbe un fotone dalla luce della lunghezza d'onda di 241 nm o minore ha un eccesso di energia sufficiente per dissociarsi.



Una reazione innescata da un input di energia sotto forma di energia luminosa viene detta **reazione fotochimica**. Si dice che la molecola di ossigeno nella reazione precedente è dissociata o decomposta fotochimicamente, oppure che è andata incontro a **fotolisi**.

Molecole che assorbono la luce in genere non trattengono molto a lungo l'eccesso di energia fornita da un fotone. In una piccola frazione di secondo, le molecole devono utilizzare l'energia per reagire fotochimicamente o dissiparla, di solito come energia termica, tra le molecole vicine per effetto delle collisioni. Così le molecole normalmente non possono accumulare energia proveniente da più fotoni fino a che esse ricevono energia sufficiente per reagire; tutta l'energia in eccesso necessaria per forzare una reazione solitamente provie-

ne da un *singolo fotone*. Perciò la luce della lunghezza d'onda di 241 nm o meno può causare la dissociazione delle molecole di O_2 , mentre la luce di lunghezze d'onda maggiori non possiede energia sufficiente a promuovere la reazione. L'energia di un fotone di lunghezza d'onda maggiore di 241 nm assorbita da una molecola di O_2 è convertita rapidamente in un aumento dell'energia cinetica delle molecole che la circondano.

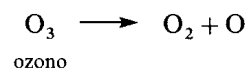
Problema 2.1

Qual è l'energia (in kilojoule per mole) associata con i fotoni delle seguenti lunghezze d'onda?

- a. 600 nm b. 2000 nm

Problema 2.2

Il ΔH° per la decomposizione dell'ozono in O_2 e ossigeno molecolare è $+105 \text{ kJ mol}^{-1}$:



Quale è la massima lunghezza d'onda della luce che potrebbe causare tale dissociazione dell'ozono? Riferendosi alla Figura 2.4, decidere qual è la regione della luce solare (UV, visibile o infrarosso) in cui cade tale lunghezza d'onda.

Problema 2.3

Utilizzando le informazioni relative all'entalpia di formazione fornite sotto, calcolare la massima lunghezza d'onda capace di causare la dissociazione del NO_2 a NO e ossigeno atomico. Ricalcolare la lunghezza d'onda se la reazione consistesse nella dissociazione completa del NO_2 negli elementi costitutivi (cioè $\text{N} + 2 \text{O}$).

$$\text{valori di } \Delta H_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1}): \quad \text{NO}_2: +33,2; \quad \text{NO}: +90,2; \\ \text{N}: +472,7; \quad \text{O}: +249,2$$

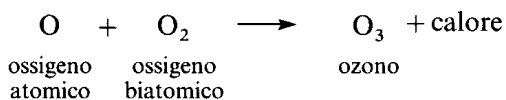
Formazione e distruzione non catalitica dell'ozono

11 In questo paragrafo analizzeremo la formazione dell'ozono nella stratosfera e la sua distruzione ad opera di processi non catalitici. Come vedremo, la reazione di formazione genera calore sufficiente per influenzare la temperatura in questa regione dell'atmosfera.

Al di sopra della stratosfera, l'aria è assai sottile e la concentrazione delle molecole è così bassa che gran parte dell'ossigeno esiste in forma atomica, prodotto dalla dissociazione delle molecole di O_2 causata dai

fotoni delle radiazioni UV-C della luce solare. Gli atomi di ossigeno finiscono per collidere tra loro generando nuovamente molecole di O₂ che vanno ancora incontro a dissociazione quando assorbono altre radiazioni UV.

Nella stratosfera stessa, l'intensità della luce UV-C è assai minore poiché gran parte di essa viene filtrata da parte dell'ossigeno soprastante e l'aria è più densa e risulta quindi maggiore la concentrazione dell'ossigeno molecolare. Per questa serie di ragioni, gran parte dell'ossigeno stratosferico esiste in forma di O₂ piuttosto che di ossigeno atomico. Poiché la concentrazione delle molecole di O₂ è relativamente grande e quella dell'ossigeno atomico è così piccola, il destino cui più comunemente vanno incontro gli atomi di ossigeno della stratosfera prodotti in seguito alla decomposizione fotochimica dell'O₂ è quello di collidere con le molecole indissociate di ossigeno biatomico generando ozono:



In effetti, questa reazione è la fonte di tutto l'ozono presente nella stratosfera. Durante il giorno, l'ozono è formato continuamente attraverso il processo illustrato, la cui velocità dipende dalla quantità di luce UV e dalla concentrazione delle molecole di ossigeno presenti a una data altitudine. Nella parte inferiore della stratosfera, l'abbondanza di O₂ è assai maggiore che nella parte superiore poiché la densità dell'aria aumenta progressivamente man mano che ci si avvicina alla superficie della Terra. Tuttavia, è relativamente poca la quantità di ossigeno che risulta dissociata a questo livello e quindi la quantità di ozono formata, dato che quasi tutte le radiazioni UV ad alta energia sono state filtrate prima che la luce solare arrivi a tale quota. Per questo, lo strato di ozono non si estende molto al di sotto della stratosfera. Invece, nella parte superiore della stratosfera l'intensità delle radiazioni UV-C è maggiore e l'aria è meno densa e quindi viene prodotta una quantità relativamente modesta di ozono in quanto gli atomi di ossigeno collidono e reagiscono tra loro piuttosto che col piccolo numero di molecole di O₂ presenti.

Di conseguenza, la densità dell'ozono raggiunge il massimo dove è più alto il valore del prodotto tra l'intensità delle UV-C e la concentrazione dell'O₂. Il massimo di densità dell'ozono si trova a circa 25 km di altezza al di sopra delle aree tropicali, a 21 km di altezza alle latitudini intermedie (come mostrato nel diagramma della Figura 2.10) e a 18 km a livello delle regioni subartiche.

Gran parte dell'ozono è localizzato tra 15 e 35 km di altezza, cioè si situa nella parte inferiore e intermedia della stratosfera, la regione nota anche come **strato dell'ozono**.

Si noti che la zona di massima densità dell'ozono si

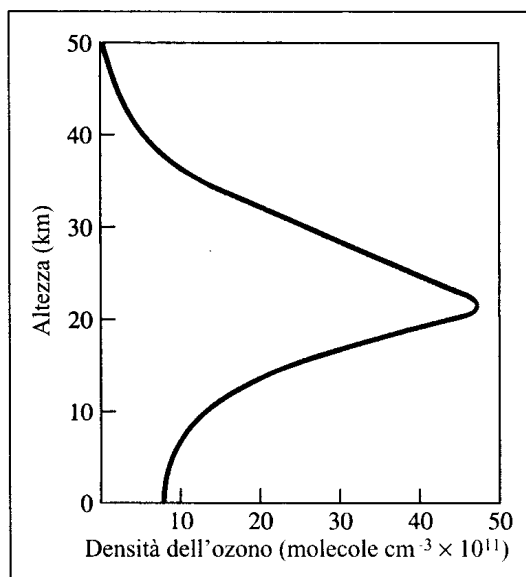
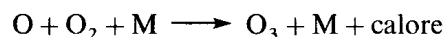


Figura 2.10
Densità dell'ozono in funzione dell'altezza.

trova ben al di sotto della quota (35 km) a cui si registra la massima concentrazione dell'ozono (vedi Figura 2.3a). Ad altitudini maggiori, l'aria è così rarefatta (anche se il rapporto tra molecole di ozono e molecole di aria è maggiore) che il numero assoluto di molecole di ozono per litro è considerevolmente ridotto rispetto a quello che si registra nell'aria più densa presente alle quote inferiori.

Negli strati più bassi dell'atmosfera è presente più ozono per volume di aria – densità maggiore – ma il numero delle molecole di ozono è largamente superato da quello delle altre molecole dell'aria, cosicché si registra una concentrazione minore di ozono.

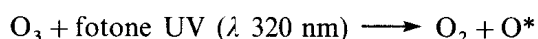
Per dissipare l'energia termica generata nelle collisioni tra l'ossigeno atomico (O) e quello molecolare (O₂) che producono l'ozono, è necessaria una terza molecola, che indicheremo con M, quale quella dell'N₂. Quindi la reazione vista in precedenza, può essere scritta più realisticamente come



La liberazione di calore che accompagna questa reazione è la causa della maggiore temperatura della stratosfera rispetto a quella dell'aria sottostante e soprastante, come indicato nella Figura 2.3b. In effetti, la stratosfera è definita come la regione dell'atmosfera compresa tra questi due confini di temperatura. Dalla Figura 2.3b, si può notare che, nella stratosfera, l'aria a una data altitudine è più fredda di quella soprastante. **Inversione termica** è l'espressione coniata per indicare questo fenomeno. Poiché ha una maggiore densità di quella più calda, l'aria fredda non sale spontaneamente per effetto della forza di gravità; di conseguenza, il mescolamento verticale dell'aria nella stratosfera è un processo molto lento rispetto a quanto avviene nella

troposfera. L'aria in questa regione risulta quindi stratificata – da cui il nome di stratosfera.

I risultati del Problema 2.2 mostrano che i fotoni delle radiazioni della luce solare con lunghezza d'onda compresa tra il visibile e parte dell'infrarosso possiedono energia sufficiente a separare un atomo di ossigeno da una molecola di O_3 . Tuttavia, è la luce UV con lunghezza d'onda minore di 320 nm, che l'ozono può assorbire, ed effettivamente assorbe, che è in grado di provocare tale dissociazione efficacemente. Dunque, solo l'assorbimento di un fotone di luce UV-C o UV-B da parte di una molecola di ozono nella stratosfera ha come conseguenza la distruzione di tale molecola:

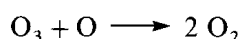


Gli atomi di ossigeno prodotti nella reazione dell'ozono con la luce UV hanno una configurazione elettronica differente da quella cui compete lo stato di minima energia. Si dice che atomi o molecole che esistono transitoriamente in tale situazione sono in uno **stato eccitato** e sono indicati facendo seguire il loro simbolo chimico da un asterisco (*). Tali specie chimiche possiedono energia addizionale rispetto a quella, minore, corrispondente alla normale configurazione elettronica, indicata come stato fondamentale. A meno che non reagisca rapidamente con altri atomi o molecole, solitamente l'energia in più posseduta da un atomo o da una molecola eccitata viene perduta.

Problema 2.4

Facendo riferimento alle informazioni fornite nel Problema 2.2, calcolare la massima lunghezza d'onda della luce capace di provocare la decomposizione dell'ozono a O_2 e O^* , lo stato eccitato dell'ossigeno atomico, che ha un contenuto energetico maggiore di 190 kJ mol^{-1} rispetto allo stato fondamentale.

La maggior parte degli atomi di ossigeno prodotti nella stratosfera in conseguenza della decomposizione fotochimica dell'ozono, o dell' O_2 immediatamente dopo, reagiscono con molecole di O_2 integre per riformare l'ozono. Alcuni atomi di ossigeno reagiscono con molecole integre di ozono, che vengono così distrutte e trasformate in O_2 :



Questa reazione è intrinsecamente lenta dato che il valore della sua energia di attivazione di 18 kJ mol^{-1} è considerevolmente elevato; di conseguenza, poche collisioni si verificano con energia sufficiente a generare i prodotti della reazione.

Per riassumere, l'ozono della stratosfera viene continuamente formato, decomposto e riformato durante le

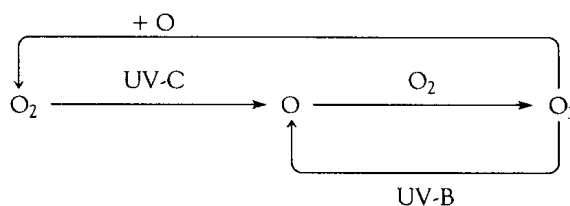


Figura 2.11

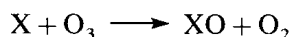
Riassunto schematico delle reazioni di produzione e decomposizione non catalitica dell'ozono nella stratosfera.

ore diurne attraverso una serie di reazioni che procedono simultaneamente. L'ozono viene prodotto nella stratosfera in virtù della presenza di radiazioni UV-C della luce solare idonee a dissociare parte delle molecole di O_2 in atomi di ossigeno molti dei quali collidono con altre molecole di O_2 formando ozono. L'ozono gassoso filtra gli UV-B e gli UV-C presenti nella luce solare e, in questo processo oppure reagendo con atomi di ossigeno, viene provvisoriamente distrutto. L'ozono non si forma al di sotto della stratosfera per la mancanza degli UV-C necessari a generare gli atomi di ossigeno responsabili della sua formazione, dato che questa componente della luce solare è già stata assorbita dalle molecole di O_2 e di O_3 presenti nella stratosfera. Al di sopra della stratosfera predominano gli atomi di ossigeno e di solito essi collidono con altri atomi di O per riformare molecole di O_2 . I processi di produzione e distruzione dell'ozono sono schematizzati in Figura 2.11.

Anche nello strato dell'ozono della stratosfera l' O_3 non è il gas più abbondante o la specie chimica contenente ossigeno predominante; la concentrazione di questo elemento, infatti, non eccede mai le 10 ppm (vedi Figura 2.3a). In effetti, se tutto l'ozono si trovasse concentrato a livello del terreno e alla pressione atmosferica, lo strato avrebbe lo spessore di soli 0,3 mm! Quindi, l'espressione «strato dell'ozono» è in qualche misura inesatta. Nondimeno, questa modesta concentrazione di ozono è sufficiente a filtrare tutti i restanti UV-C e gran parte degli UV-B della luce solare prima che essi raggiungano le parti inferiori dell'atmosfera. Forse l'espressione alternativa di «schermo dell'ozono» è più appropriata di «strato dell'ozono».

Processi catalitici nella distruzione dell'ozono

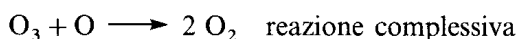
12 Nei primi anni '60, si comprese che esistono altri meccanismi alla base della distruzione dell'ozono nella stratosfera oltre i processi sopra descritti. In particolare, esistono alcune specie atomiche e molecolari, indicate in generale con X, che reagiscono efficientemente con l'ozono sottraendo da questo un atomo di ossigeno:



Successivamente, nelle regioni della stratosfera in cui è apprezzabile la concentrazione dell'ossigeno atomico, le molecole di XO reagiscono con gli atomi di ossigeno per produrre O_2 rigenerando X:

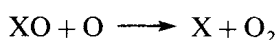


La somma delle due reazioni è:



Quindi le specie chimiche del tipo di X sono **catalizzatori** della distruzione dell'ozono nella stratosfera dato che accelerano una reazione (in questo caso quella tra O_3 e O) venendo alla fine rigenerati e partecipando nuovamente alla reazione, determinando così la distruzione di altre molecole di ozono. Come ricordato in precedenza, la reazione complessiva può verificarsi come una semplice collisione tra una molecola di ozono e un atomo di ossigeno anche in assenza di un catalizzatore, tuttavia quasi tutte queste collisioni dirette sono inefficaci ai fini della reazione. I catalizzatori del tipo di X aumentano grandemente l'efficienza di questa reazione. Tutte le preoccupazioni ambientali circa la diminuzione dell'ozono derivano dal fatto che abbiamo inavvertitamente causato l'aumento della concentrazione di varie specie di molecole del tipo di X nella stratosfera immettendo nell'aria, a livello del suolo, certi gas, in particolare quelli contenenti cloro. L'aumento della concentrazione delle specie chimiche catalizzatrici porterà a una diminuzione della concentrazione dell'ozono nella stratosfera.

Un fattore limitante la distruzione dell'ozono catalizzata in fase gassosa è la disponibilità di ossigeno atomico, necessario per completare il ciclo reagendo con XO e permettendo così la rigenerazione del catalizzatore X in una forma ancora utilizzabile.

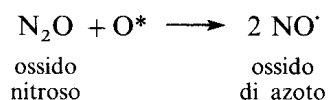


Nella regione atmosferica in cui è presente la maggior parte dell'ozono, la parte inferiore della stratosfera (15-25 km di altezza), la concentrazione degli atomi di ossigeno è molto bassa perché è modesta l'intensità degli UV-C che penetrano in questa regione e perché la concentrazione di O_2 è così elevata che solo pochi atomi di ossigeno possono sopravvivere abbastanza a lungo prima di essere trasformati in ozono. Quindi, nella parte inferiore della stratosfera, la distruzione in fase gassosa dell'ozono attraverso reazioni chimiche che richiedono la partecipazione di ossigeno atomico è molto lenta. La maggior parte dell'ozono viene distrutta attraverso queste reazioni nella parte centrale e superiore della stratosfera, là dove la sua concentrazione è abbastanza bassa perché le reazioni stesse vengano innescate. In effetti, qualsiasi diminuzione della con-

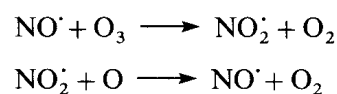
centrazione dell'ozono alle quote superiori permette la penetrazione di una maggiore quantità di radiazioni UV alle quote inferiori e quindi la formazione di *più* ozono a tale livello. Dunque esiste una specie di «auto-limitazione» nella perdita complessiva di ozono.

Chimicamente, tutti i catalizzatori del tipo X sono **radicali liberi**, cioè atomi o molecole contenenti un numero dispari di elettroni. In presenza di elettroni in numero dispari, un elettrone risulta spaiato con uno dei due possibili spin (come tutti gli elettroni in quasi tutte le molecole stabili) e quindi la specie chimica presenta uno spin netto. I radicali liberi di solito sono specie chimiche molto reattive perché hanno una spiccata tendenza a reagire in modo da associare il loro elettrone libero con un altro elettrone con spin opposto, anche se questo si trova in una molecola differente. Per indicare che una determinata specie molecolare è un radicale libero, da questo momento segnaleremo tale specie con un puntino posto in alto e alla fine della sua formula molecolare, indicando così l'esistenza di un elettrone spaiato. Per esempio, utilizzeremo la notazione $OH\cdot$ per indicare il radicale libero ossidrilico. La determinazione della corretta struttura di legame di radicali liberi semplici è descritta nella Scheda 2.1. L'analisi delle reazioni radicaliche possibili nell'atmosfera e di quelle impossibili è oggetto della Scheda 2.2.

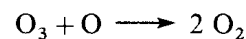
La distruzione catalitica dell'ozono si verifica anche in una atmosfera «pulita» (non inquinata da contaminanti artificiali) poiché piccole quantità di catalizzatori del tipo di X sono sempre presenti nella stratosfera. La versione «naturale» di X – cioè la specie chimica responsabile della maggior parte della distruzione dell'ozono in una stratosfera non inquinata – è la molecola dell'ossido di azoto, $NO\cdot$, prodotta quando l'ossido nitroso, N_2O sale dalla troposfera alla stratosfera, dove le sue molecole possono collidere con atomi di ossigeno eccitati prodotti dalla decomposizione fotochimica dell'ozono. Gran parte di queste collisioni generano $N_2 + O_2$, ma poche di esse danno luogo alla reazione:



Le molecole di $NO\cdot$ prodotte in questa reazione distruggono in modo catalitico l'ozono, cioè agiscono come X nel meccanismo descritto in precedenza:



complessivamente,



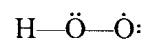
Possiamo ignorare la possibilità che l' $NO\cdot$ prodotto nella troposfera migri verso la stratosfera poiché, come

Scheda 2.1 Strutture di Lewis di semplici radicali liberi

13 Gran parte dei radicali liberi importanti nella chimica dell'atmosfera possiedono l'elettrone spaiato su un atomo di carbonio, di ossigeno, di idrogeno o di un alogeno. In una formula mostrante la posizione e la localizzazione dei legami, la specifica posizione occupata da un atomo può essere indicata ponendo un puntino sopra il simbolo dell'atomo stesso per segnalare la presenza di un elettrone spaiato, per esempio nella notazione $\dot{\text{F}}$. Tipicamente, un atomo di questo tipo forma un legame in meno del solito – il suo elettrone spaiato non partecipa effettivamente alla formazione di un legame covalente. Quindi, un atomo di carbonio su cui è localizzato un elettrone spaiato forma tre legami anziché quattro, un atomo di ossigeno ne forma uno anziché due e un atomo di idrogeno o di un alogeno non formano legami a livello di questo elettrone. In generale, l'elettrone spaiato esiste come elettrone non di

legame localizzato su un atomo e non come un elettrone di legame condiviso tra atomi.

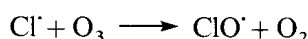
Per molti radicali liberi poliatomici, la scelta dell'atomo cui assegnare l'elettrone spaiato quando se ne scrive la formula di Lewis risulta immediatamente una volta effettuati i collegamenti tra atomi. Così, nel radicale idroperossido, HOO, l'atomo di idrogeno non può essere il sito radicalico poiché forma un legame con l'adiacente atomo di ossigeno, né può esserlo l'atomo di ossigeno centrale, che deve formare due legami covalenti, uno con ognuno dei due atomi vicini. Ne risulta che il sito radicalico deve trovarsi a livello dell'atomo di ossigeno terminale e possiamo indicare il complesso dei legami chimici come H—O— $\dot{\text{O}}$. Se vogliamo, possiamo anche indicare le coppie di elettroni non condivisi:



Scheda 2.2 La velocità delle reazioni con radicali liberi

14 Una caratteristica delle reazioni in fase gassosa cui partecipano come reagenti semplici radicali liberi è data dal fatto che l'energia di attivazione di tali reazioni è solo di poco superiore a quella legata alla loro endotermicità. Allo stesso modo, possiamo assumere che tutte le reazioni esotermiche radicaliche possiedano una ridotta energia di attivazione (Figura 2.12a) e conseguentemente che queste reazioni presentino costanti di velocità relativamente elevate.

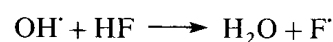
Quindi, di solito, le reazioni radicaliche esotermiche decorrono con elevata velocità (a patto, ovviamente, che tutti i reagenti siano presenti nell'atmosfera in concentrazioni ragionevoli). Un esempio di reazione radicalica esotermica con una modesta barriera energetica è



la cui energia di attivazione è di soli 2 kJ mol^{-1} .

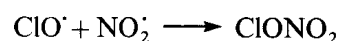
Al contrario, le reazioni endotermiche che si svolgono nell'atmosfera decorrono molto più lentamente dato che la barriera dell'energia di attivazione deve necessariamente essere molto più alta (vedi Figura 2.12b).

Un esempio di questo secondo caso è dato dalla reazione endotermica



Poiché per questo processo $\Delta H^{\circ} = +69 \text{ kJ mol}^{-1}$, l'energia di attivazione deve essere almeno uguale a questo valore; quindi la reazione, alle temperature presenti nella stratosfera potrebbe decorrere solo molto lentamente. In effetti essa può essere del tutto ignorata.

La generalizzazione insita nell'affermazione che tutte le reazioni esotermiche radicaliche decorrono velocemente è accettabile anche nel caso in cui siano radicali liberi entrambe le molecole dei reagenti. Così, per esempio, la reazione attraverso cui si combinano ClO^{\cdot} e NO_2^{\cdot} per formare cloronitrato non richiede praticamente alcuna energia per decorrere e procede rapidamente nell'atmosfera a patto che la concentrazione di entrambi i radicali sia sufficientemente alta perché si verifichino in misura apprezzabile collisioni tra le due specie chimiche:



Il procedimento risulta più complicato nel caso di molecole che contengono legami multipli. Così, in HOCO, non è subito chiaro se l'elettrone spaiato è presente sull'atomo di carbonio o sull'atomo di ossigeno terminale.

Dopo aver provato vari modi di disporre il legame, diviene chiaro che l'elettrone spaiato non poteva essere localizzato sull'atomo di ossigeno terminale perché in questo caso il carbonio dovrebbe formare tre dei suoi quattro legami con l'altro atomo di ossigeno! Quindi l'unica struttura possibile è $\text{H}-\text{O}-\dot{\text{C}}=\text{O}$.

Se un radicale viene scritto con una sola semplice formula anziché con una struttura di Lewis parziale o completa, il puntino indicante l'elettrone spaiato viene scritto subito *dopo* la formula e non indica più quale atomo possiede tale elettrone.

Un esempio di ciò è dato da $\text{HCO}\cdot$, in cui l'effettiva

localizzazione dell'elettrone spaiato è sul carbonio, non sull'ossigeno.

Per pochi radicali liberi in cui si trova un insieme di legami chimici insolito, come nel caso di $\text{NO}_2\cdot$, seguendo le regole appena descritte si disegna una struttura di Lewis che non è quella principale; una più approfondita discussione di questi sistemi andrebbe però oltre gli scopi di questo testo.

Problema 2.5

Disegnare semplici strutture di Lewis che mostrano la localizzazione dei legami e dell'elettrone spaiato per i seguenti radicali liberi:

- | | | |
|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| a. $\text{OH}\cdot$ | b. $\text{CH}_3\cdot$ | c. $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$ |
| d. $\text{H}_3\text{CCOO}\cdot$ | e. $\text{H}_3\text{CO}\cdot$ | f. $\text{ClOO}\cdot$ |
| g. $\text{ClO}\cdot$ | h. $\text{HCO}\cdot$ | i. $\text{NO}\cdot$ |

Problema 2.6

Disegnare un grafico di profilo energetico, del tipo di quello della Figura 2.12b, per la reazione di sottrazione dall'acqua di un atomo di idrogeno ad opera di un atomo di ossigeno non eccitato, posto che la reazione è endotermica per un valore pari a circa 69 kJ mol^{-1} . Sul grafico, mostrare anche il profilo energetico della stessa

reazione cui partecipi O^* a dare i medesimi prodotti (posto che O^* , rispetto a un atomo di ossigeno, O , nello stato fondamentale, ha un contenuto energetico superiore di 190 kJ mol^{-1}). Da queste curve, predire perché la sottrazione dell'idrogeno ad opera di O^* è rapida mentre quella operata da O è molto lenta.

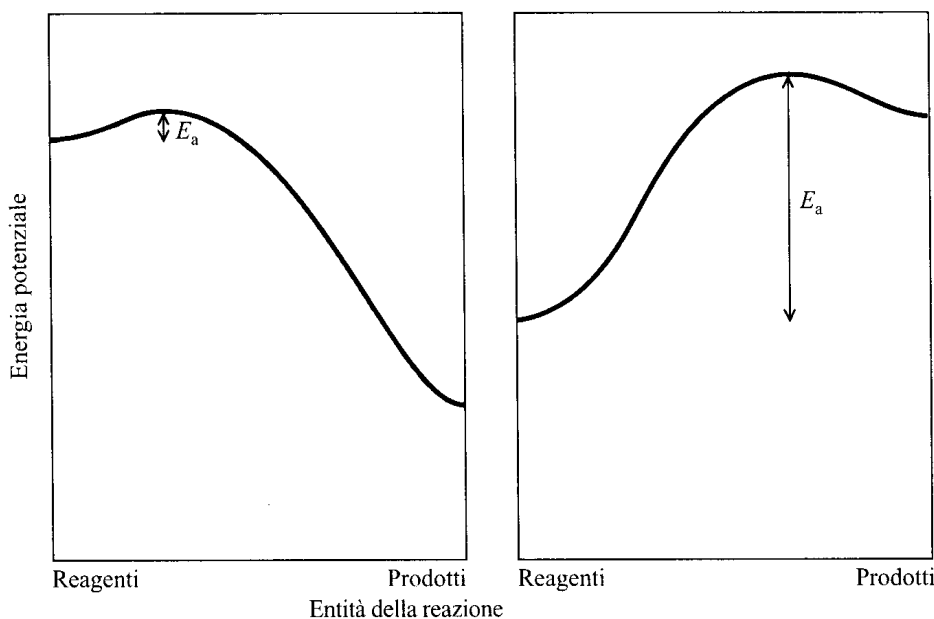


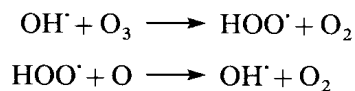
Figura 2.12
Profili dell'energia potenziale di una tipica reazione radicalica esotermica (a sinistra) ed endotermica (a destra).

sarà spiegato nel Capitolo 3, il gas viene efficientemente ossidato ad acido nitrico e facilmente allontanato dall'aria troposferica essendo solubile nell'acqua della pioggia. Oggi, la concentrazione troposferica del N_2O , e quindi la quantità di esso che si innalza fino alla stratosfera, sta aumentando al ritmo dello 0,2% l'anno, per ragioni che saranno spiegate nel Capitolo 4.

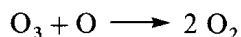
Problema 2.7

Non tutte le molecole del tipo XO, quali NO_2 , sopravvivono tanto a lungo da reagire con atomi di ossigeno; alcune sono decomposte fotochimicamente a X e ossigeno atomico che quindi reagisce con l' O_2 per dare di nuovo ozono. Scrivere le tre tappe (compresa quella della distruzione dell'ozono) in cui avviene questo processo e sommarle tra loro per ottenere la reazione netta. Questa sequenza di reazioni può, nel complesso, distruggere l'ozono?

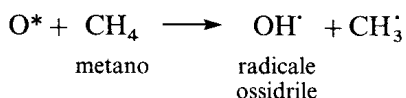
Sebbene l' NO presente nella parte centrale della stratosfera sia il più importante catalizzatore del tipo X, il radicale libero ossidrilico, OH , svolge il ruolo principale nella distruzione dell'ozono alle quote superiori:



complessivamente,



Il radicale ossidrilico origina dalla reazione tra gli atomi eccitati di ossigeno e molecole di acqua o metano:



Problema 2.8

Scrivere l'equazione bilanciata della reazione attraverso cui l' O^* produce OH dal vapore acqueo.

Mentre, a una certa altitudine, la velocità di produzione dell'ozono dall'ossigeno dipende solo dalla concentrazione di O_2 e O_3 e dall'intensità della radiazione UV, ciò che determina la velocità di distruzione dell'ozono è qualcosa di più complesso. La decomposizione dell'ozono da parte delle radiazioni UV-B o dei catalizzatori del tipo di X dipende dalla concentrazione dell'ozono e dall'intensità della radiazione solare o dalla concentrazione del catalizzatore; in generale, la concentrazione dell'ozono aumenta fino a livelli a cui la velocità netta di distruzione eguaglia quella di produzione, allorché rimane costante fintantoché rimane invariata l'intensità della luce solare. Quando la velocità netta di

produzione e quella di decomposizione di una specie chimica sono uguali si dice che ci troviamo in condizioni di **stato stazionario**, dato che la concentrazione della specie non cambia nel tempo. Se, tuttavia, la velocità di distruzione risulta momentaneamente aumentata dalla presenza di una quantità maggiore di catalizzatore, la concentrazione di stato stazionario dell'ozono deve diminuire fino a livelli a cui la velocità di formazione e quella di decomposizione torneranno di nuovo uguali.

Come ricordato in precedenza, le misurazioni effettuate hanno indicato che, a livello planetario, si è verificata una diminuzione di alcuni punti percentuali della concentrazione di stato stazionario dell'ozono nella stratosfera nel corso degli anni '70 e '80; gli scienziati ritengono che questa diminuzione, insieme al fenomeno del buco dell'ozono nelle regioni polari, sia dovuta soprattutto all'aumento della concentrazione dei catalizzatori del tipo X.

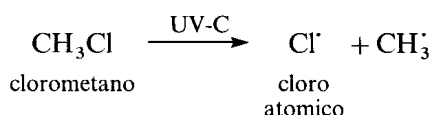
Si è dimostrato sperimentalmente che, nell'antartico, durante la prima parte della primavera, l'intensità delle radiazioni UV-B che raggiungono il suolo aumenta di un fattore da tre a sei in conseguenza della comparsa del buco dell'ozono. Livelli anormalmente elevati di radiazioni UV sono stati registrati anche nel Sud dell'Argentina quando l'aria stratosferica impoverita di ozono proveniente dall'antartico transitava su tale regione. I calcoli effettuati suggeriscono che, in conseguenza della deplezione dell'ozono, un aumento sostanziale del livello di intensità degli UV-B a livello del suolo si sia verificato anche durante i mesi invernali al di sotto della latitudine di 30° nell'Emisfero Nord. La situazione al di sopra di questa regione è complicata dal fatto che gli UV-B sono assorbiti dall'ozono presente a livello del suolo in conseguenza delle reazioni legate all'inquinamento (Capitolo 3); ciò rende più difficile evidenziare cambiamenti nell'intensità degli UV-B dovuti alla modesta diminuzione dell'ozono nella stratosfera. Le prime misurazioni dell'andamento degli UV-B nelle regioni non polari furono riportate alla fine del 1993 da James Kerr e Thomas McElroy del Canada's Atmospheric Environment Service. Essi hanno trovato che, tra il 1989 e il 1993, i livelli di UV-B sopra Toronto erano aumentati annualmente di circa il 5% in inverno e di circa il 2% in estate.

Cloro e bromo atomici come catalizzatori del tipo X

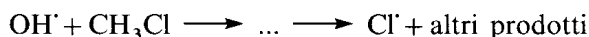
15 La decomposizione, nella stratosfera, dei gas contenenti cloro genera un rifornimento di cloro in questa regione in continuo aumento. All'aumentare della concentrazione stratosferica di cloro aumenta anche il potenziale di distruzione dell'ozono dato che il Cl è un efficace catalizzatore del tipo X.

Tuttavia, i gas sintetici non sono gli unici fornitori

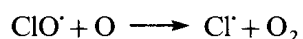
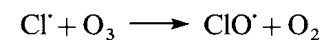
di cloro nello strato dell'ozono. Il cloro nella stratosfera è sempre esistito in conseguenza della lenta migrazione verso l'alto del gas metilcloruro, CH_3Cl , (più comunemente noto come *clorometano*) prodotto alla superficie della Terra (principalmente negli oceani, in conseguenza dell'interazione degli ioni cloruro con la vegetazione in decomposizione); questo gas viene solo parzialmente distrutto nella troposfera. Quando le molecole di metilcloruro reagiscono nella stratosfera, esse vengono decomposte fotochimicamente dagli UV-C oppure attaccate dai radicali OH^\cdot . In entrambi i casi, finisce per essere prodotto cloro atomico, Cl^\cdot .



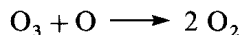
oppure



Gli atomi di cloro sono efficienti catalizzatori del tipo X per la decomposizione dell'ozono:

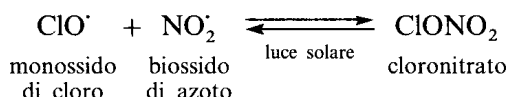


complessivamente,

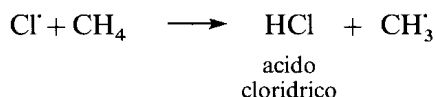


In questo modo, ogni atomo di cloro può catalizzare la distruzione di decine di migliaia di molecole di ozono. In ogni momento, tuttavia, la maggior parte del cloro presente nella stratosfera esiste normalmente non come Cl^\cdot o come monossido di cloro, ClO^\cdot ma in una forma non radicalica *inattiva* come catalizzatore della decomposizione dell'ozono. Le due principali specie chimiche inattive contenenti cloro presenti nella stratosfera sono il gas acido cloridrico e il gas cloronitrato, ClONO_2 .

Il cloronitrato si forma in seguito alla combinazione tra il monossido di cloro e il biossido di azoto; dopo pochi giorni o ore, una data molecola di ClONO_2 viene decomposta fotochimicamente nei suoi componenti rigenerando il radicale ClO^\cdot cataliticamente attivo.

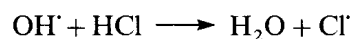


L'altra forma cataliticamente inattiva del cloro, l' HCl , si forma quando il cloro atomico reagisce con il metano presente nella stratosfera:



Questa reazione è solo lievemente endotermica, quindi procede con una velocità lenta ma significativa (vedi Scheda 2.2).

Alla fine, ogni molecola di HCl viene riconvertita nella forma attiva, cioè in atomi di cloro per reazione con i radicali ossidrilici:

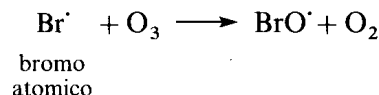


Quando, negli anni '70, vennero effettuate le prime previsioni circa la diminuzione dell'ozono nella stratosfera, non si comprese che circa il 99% del cloro presente nella stratosfera di solito si trova bloccato nelle specie chimiche inattive. Quando, all'inizio degli anni '80, fu scoperta l'esistenza delle forme inattive del cloro, le previsioni circa la diminuzione dell'ozono presente nella stratosfera furono considerevolmente attenuate. Tuttavia, come vedremo, il cloro inattivo può essere temporaneamente attivato e distruggere l'ozono, una scoperta, questa, che non fu effettuata prima della fine degli anni '80.

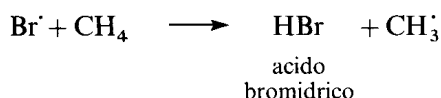
Sebbene del cloro sia sempre esistito nella stratosfera in conseguenza della naturale emissione di CH_3Cl dalla superficie terrestre, negli ultimi decenni il cloro di tale origine è stato ampiamente superato dalle quantità assai maggiori generate a partire dai prodotti gassosi sintetici contenenti cloro immessi nell'atmosfera nel corso della loro produzione o del loro uso. Gran parte di queste sostanze è rappresentata dai cloro fluorocarburi (abbreviati come CFC). La natura chimica, la produzione, l'uso e la sostituzione di queste sostanze sarà oggetto di una approfondita discussione più avanti in questo capitolo.

Come nel caso del metilcloruro, in natura vengono prodotte anche rilevanti quantità di metilbromuro, CH_3Br , una parte del quale può finire per raggiungere la stratosfera, dove viene decomposto fotochimicamente liberando bromo atomico. Il metilbromuro viene usato commercialmente come fumigante del suolo (vedi Capitolo 6) e per tale motivo la sua liberazione nella troposfera è in aumento.

Come quelli di cloro, anche gli atomi di bromo distruggono l'ozono:



Quasi tutto il bromo presente nella stratosfera rimane nella forma attiva, poiché la forma inattiva, l'acido bromidrico, HBr , viene efficientemente decomposta a bromo atomico per via fotochimica da parte della luce solare. Inoltre, la formazione del HBr in seguito all'attacco del metano da parte del bromo atomico è una reazione più lenta di quella analoga cui partecipano gli atomi di cloro:



La percentuale di bromo che esiste nella stratosfera in forma inattiva è minore di quella relativa al cloro a causa della minore velocità di questa reazione; la reazione cui partecipa il bromo è assai endotermica e quindi molto lenta. In un confronto tra atomi, il bromo nella stratosfera risulta quindi più efficiente del cloro nel distruggere l'ozono ma la sua concentrazione è nettamente minore.

Quando molecole come HCl e HBr finiscono per rifluire dalla stratosfera nella troposfera, esse si disciolgono in goccioline di acqua; vengono così trasportate a quote minori e quindi a terra con la pioggia. Così, il tempo di emivita del cloro e del bromo nella stratosfera è lungo ma non infinito e questi catalizzatori finiscono per esserne allontanati.

I buchi dell'ozono

16 Come riportato in precedenza, gli scienziati, nel 1985, hanno scoperto che ogni anno l'ozono della stratosfera al di sopra dell'Antartide si riduce fino al 50% per alcuni mesi soprattutto per azione del cloro. Un episodio di questo tipo, durante il quale si dice che si forma un buco nello strato dell'ozono, può verificarsi da settembre all'inizio di novembre, i mesi che, al Polo sud, corrispondono alla primavera. Questi buchi hanno fatto la loro comparsa a partire dal 1979 circa, come mostrato nella Figura 2.1, che mostra le variazioni della concentrazione di ozono nell'Antartide nel mese di ottobre di vari anni. Le intense ricerche condotte alla fine degli anni '80 hanno permesso di chiarire la chimica di questo fenomeno.

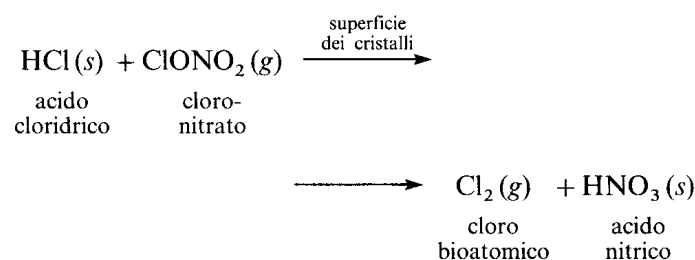
Il buco dell'ozono compare come effetto di particolari condizioni climatiche invernali nella bassa stratosfera, là dove di solito è maggiore la concentrazione dell'ozono; queste condizioni trasformano temporaneamente *tutto* il cloro presente nelle forme cataliticamente inattive HCl e ClONO₂, nelle forme attive Cl[•] e ClO[•]. Di conseguenza, il provvisorio aumento delle specie chimiche attive provoca un'estesa, seppure temporanea, diminuzione dell'ozono.

La conversione delle forme inattive del cloro in quelle attive avviene alla superficie di cristalli formati da una soluzione di acqua e acido nitrico, HNO₃, formato, quest'ultimo, dalla combinazione del OH[•] e del NO₂ gassosi. La condensazione di questi gas in goccioline liquide o in cristalli solidi di solito non si verifica nella stratosfera, dove la concentrazione dell'acqua è considerevolmente ridotta. Tuttavia, la temperatura della parte inferiore della stratosfera sopra il Polo sud, nei bui mesi invernali, cade a valori così bassi (– 80 °C) che

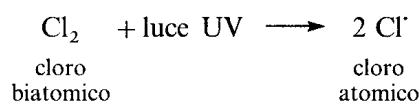
una certa condensazione può verificarsi. Il consueto meccanismo di riscaldamento della stratosfera – la liberazione di calore nella reazione tra O₂ e O – viene a mancare in conseguenza della mancata produzione di ossigeno atomico dall'O₂ durante la notte polare. Poiché la stratosfera al di sopra del Polo Sud diviene così fredda durante la notte polare della parte centrale dell'inverno, la pressione atmosferica cala nettamente come previsto dalla legge dei gas ideali, secondo cui essa è proporzionale alla temperatura espressa in gradi kelvin. Questo effetto sulla pressione, insieme alla rotazione terrestre, produce un vortice, una massa di aria che ruota su sé stessa e in cui i venti possono superare la velocità di 300 km l'ora. Poiché in questo vortice non può entrare materia, l'aria contenuta al suo interno viene ad essere isolata e rimane molto fredda per mesi. Al Polo sud, il vortice si mantiene nella primavera (ottobre). Il vortice attorno al Polo nord di solito si interrompe a febbraio o all'inizio di marzo prima che in questa zona torni la massima luce solare.

I cristalli prodotti dalla condensazione dei gas all'interno del vortice formano le **nubi polari stratosferiche**, o **PSC** (*polar stratospheric clouds*). Allorché la temperatura scende, i primi cristalli che si formano sono quelli del triidrato dell'acido nitrico, HNO₃ · 3H₂O. Quando la temperatura dell'aria scende di poco sotto i – 80 °C, si forma anche un altro tipo di cristalli, in cui il rapporto acqua/acido nitrico e le dimensioni sono maggiori.

Le molecole di HCl in fase gassosa si legano alla superficie delle particelle di ghiaccio entrando a far parte del solido. Quando le molecole gassose di cloro-nitrato, ClONO₂, collidono con queste molecole di HCl si forma cloro elementare gassoso:



Questo processo è schematicamente illustrato nella Figura 2.13. Durante i bui mesi invernali, il cloro elementare si accumula diventando la specie chimica gassosa contenente cloro più abbondante. Allorché ricompare il primo sole, all'inizio della primavera antartica, le molecole di Cl₂ vengono decomposte in cloro atomico ad opera della componente UV della luce:



Allo stesso modo, la reazione di altre molecole di

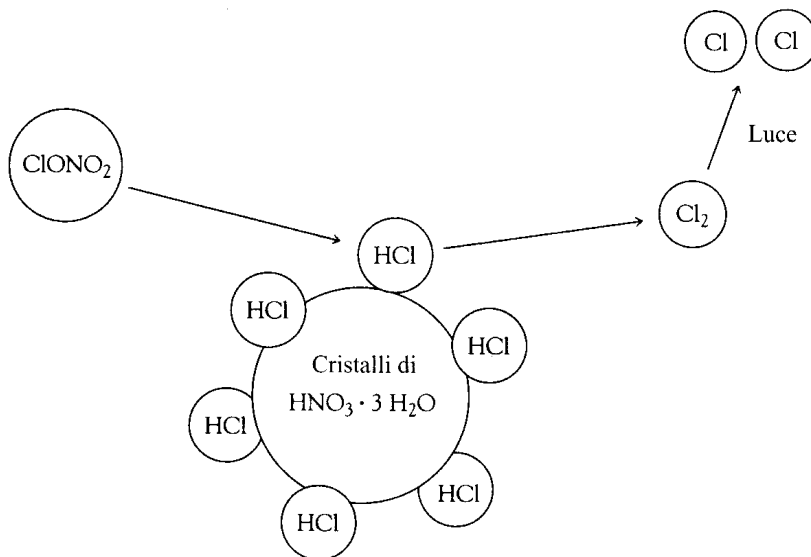
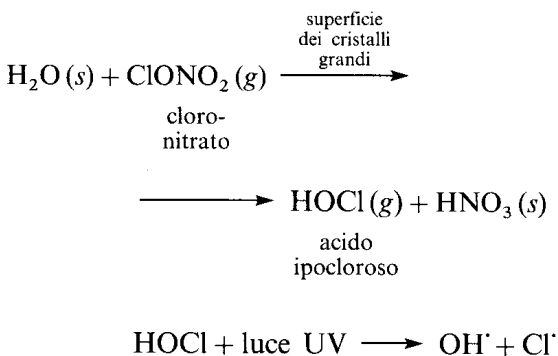


Figura 2.13

Schema illustrante la produzione di cloro molecolare dalle forme inattive, nella stratosfera, durante la primavera antartica.

ClONO_2 con l'acqua contenuta nel tipo di cristalli di dimensioni maggiori produce HOCl che, per effetto della luce solare, si decompone in atomi di Cl e radicali liberi OH .



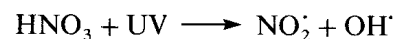
Problema 2.9

Alcuni scienziati hanno suggerito che la reazione tra HCl gassoso e ClONO_2 non si verifichi in una sola tappa alla superficie dei cristalli. Invece, il cloronitrato viene prima trasformato in HOCl attraverso la reazione precedente e quindi l' HOCl gassoso reagisce con l' HCl presente alla superficie dei cristalli generando Cl_2 e acqua. Scrivere l'equazione di quest'ultima reazione e aggiungere tale equazione alla precedente. La reazione netta così trovata è equivalente alla reazione tra HCl e ClONO_2 riportata in precedenza?

Poiché la temperatura della stratosfera al di sopra dell'Antartide si mantiene inferiore a -80°C anche all'inizio della primavera, i cristalli permangono mesi. Gli atomi di cloro trasformati in HCl per reazione con molecole di metano vengono quindi riconvertiti in Cl_2 sui cristalli e successivamente in Cl ad opera della luce solare. L'inattivazione del monossido di cloro per trasformazione in cloronitrato non si verifica fintantoché tutti i radicali NO_2^\cdot necessari per questa reazione non

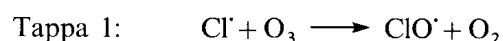
sono stati provvisoriamente legati ai cristalli in forma di acido nitrico. Molti dei cristalli di tipo più grande si spostano verso il basso, diretti nella parte superiore della troposfera, per effetto della gravità; durante questo spostamento, essi raccolgono i radicali NO_2^\cdot presenti nella parte inferiore della stratosfera al di sopra del Polo sud impedendo ulteriormente la disattivazione del cloro.

Solo quando le PSC e il vortice si sono estinti il cloro può tornare prevalentemente nella forma inattiva. La liberazione di acido nitrico dai cristalli nella fase gassosa causa la trasformazione di questo acido in NO_2^\cdot per azione della luce solare:



Inoltre quando, nella tarda primavera, il vortice si estingue, l'aria contenente NO_2^\cdot si mescola con quella polare. Il biossido di azoto si combina rapidamente con il monossido di cloro a formare il cloronitrato, cataliticamente inattivo. Conseguentemente, poche settimane dopo che le PSC e il vortice sono scomparsi, i cicli di distruzione catalitica si arrestano e la concentrazione dell'ozono sale nuovamente fino ai normali livelli. L'effetto di tutto questo è che il buco dell'ozono si chiude per un altro anno. (Prima che tutto questo accada, tuttavia, una parte della massa di aria povera di ozono può spostarsi dall'Antartide mescolandosi con l'aria limitrofa, causando una temporanea diminuzione della concentrazione di ozono nella stratosfera in regioni geografiche vicine, quali l'Australia, la Nuova Zelanda e le regioni più meridionali del Sudamerica.)

Il meccanismo chimico attraverso cui il cloro atomico catalizza la decomposizione dell'ozono negli strati inferiori della stratosfera sopra il Polo Sud inizia con la consueta reazione tra cloro e ozono:



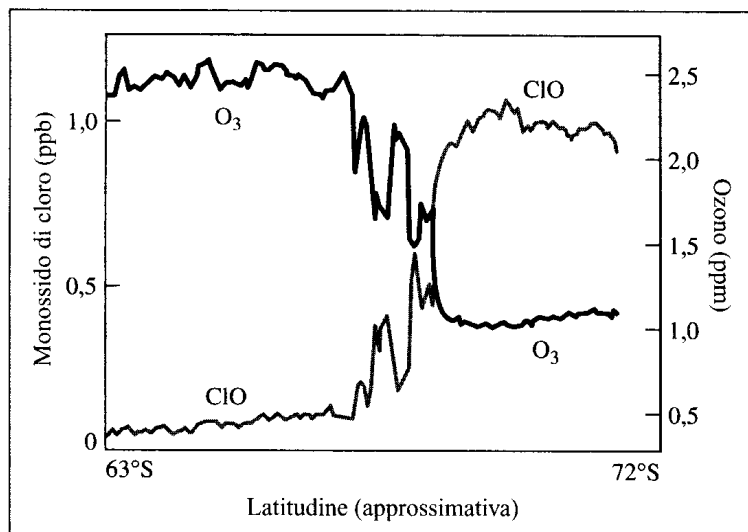
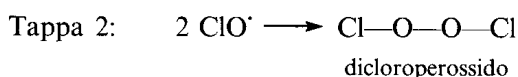


Figura 2.14

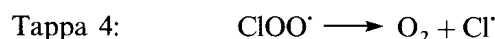
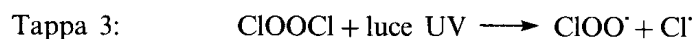
Concentrazione di ozono e monossido di cloro in funzione della latitudine in prossimità del Polo sud nel giorno 16 settembre 1987. (Fonte: ristampato con autorizzazione da P.S. Zurer, *Chemical and Engineering News*, 30 Maggio 1988, p. 16. Copyright © 1988 American Chemical Society.)

Nella Figura 2.14 è riportato un grafico della concentrazione, determinata sperimentalmente, di ClO' e O₃ in funzione della latitudine, in una parte dell'Emisfero meridionale durante la primavera del 1987. Come già anticipato, le due specie chimiche mostrano tendenze opposte, cioè una stretta correlazione inversa. A distanze sufficientemente grandi dal Polo sud (90° S), la concentrazione dell'ozono è relativamente elevata e quella del ClO' bassa, poiché il cloro si trova legato soprattutto nelle forme inattive. Tuttavia, avvicinandosi al Polo, la concentrazione di ClO' diviene improvvisamente alta e simultaneamente si registra una netta riduzione di quella dell'O₃: gran parte del cloro è stato attivato mentre la maggior parte dell'ozono è stato conseguentemente decomposto. La latitudine a cui cambiano nettamente entrambe le concentrazioni segna il confine del buco dell'ozono, che si estende attraverso il Polo sud.

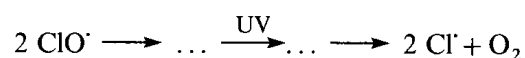
Nella parte inferiore della stratosfera – la regione in cui si formano le PSC e le specie attivate del cloro – la concentrazione degli atomi liberi di ossigeno è modesta; pochi atomi vengono prodotti in tale regione in conseguenza della scarsità delle radiazioni UV-C necessarie per dissociare l'O₂. Inoltre, gli atomi di ossigeno prodotti in questo modo collidono immediatamente con molecole di O₂, presenti in gran quantità, formando O₃. Così, in questa regione, i meccanismi della distruzione dell'ozono basati sulla reazione $O_3 + O \rightarrow 2 O_2$ non appaiono importanti anche quando la reazione è catalizzata. Invece di reagire con l'ossigeno atomico, come accade nella sequenza delle reazioni che portano alla decomposizione dell'ozono nella parte superiore della stratosfera, le molecole di ClO' si combinano tra loro per formare dicloroperossido, ClOOCl (o Cl₂O₂):



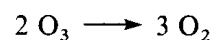
La velocità di questa reazione diviene importante ai fini della perdita dell'ozono poiché la concentrazione del monossido di cloro aumenta gradualmente in conseguenza dell'attivazione del cloro. Quando, durante la primavera antartica, l'intensità della luce solare aumenta fino a raggiungere un'intensità apprezzabile, le molecole del dicloroperossido, ClOOCl assorbono le radiazioni UV liberando un atomo di cloro. Il radicale ClOO' risultante, instabile, successivamente si decompone (in una reazione che ha un tempo di dimezzamento di un giorno) liberando l'altro atomo di cloro:



Sommando tra loro le tappe 2, 3 e 4, possiamo vedere che il risultato netto di questo processo è la trasformazione di due molecole di ClO' in due atomi di cloro:



Così, attraverso queste reazioni, le molecole di ClO' tornano nella forma di Cl' capace di distruggere l'ozono anche senza l'intervento dell'ossigeno atomico. Sommando a quest'ultima reazione quella della tappa 1 moltiplicata per due, otteniamo la reazione complessiva



Quindi, un ciclo completo di distruzione catalitica dell'ozono può verificarsi nella parte inferiore della stratosfera in presenza di condizioni meteorologiche particolari, cioè di un vortice. Circa i tre quarti della distruzione dell'ozono responsabile della formazione del buco dell'ozono sull'Antartide si verifica attraverso il meccanismo consistente nella sequenza delle tappe da

I a 4 viste in precedenza, in cui il catalizzatore è rappresentato dal cloro.

La reazione complessiva di questo ciclo di distruzione dell'ozono, che contribuisce in misura così rilevante alla formazione del buco omonimo, può essere rappresentata come la reazione catalizzata tra due molecole di O_3 e non tra una molecola di O_3 e un atomo di ossigeno. La tappa più lenta del meccanismo appena illustrato è quella numero 2, cioè la combinazione di due molecole di ClO' . Poiché questa reazione è del secondo ordine rispetto alla concentrazione del ClO' (cioè la sua velocità è proporzionale al quadrato della concentrazione del ClO') essa procede con una cinetica apprezzabile e la velocità di distruzione dell'ozono diviene significativa solo quando $[ClO']$ è elevata. L'«improvvisa» comparsa del buco dell'ozono è in accordo con il fatto che la distruzione dell'ozono attraverso il meccanismo mediato dal Cl_2O_2 mostra una dipendenza di tipo quadratico piuttosto che una dipendenza lineare dalla concentrazione del cloro.

È sperabile che non esistano molti altri problemi ambientali i cui effetti mostrino tale comportamento non lineare e che, analogamente a quello descritto, ci sorprenderebbero!

La formazione del buco dell'ozono è dovuta anche ad una via di distruzione di questo elemento di minore importanza che implica la partecipazione del bromo. Nella prima tappa di questo meccanismo vengono distrutte due molecole di ozono, una ad opera di un atomo di cloro e l'altra ad opera di un atomo di bromo. Le molecole ClO' e BrO' prodotte in queste reazioni collidono quindi tra loro ridisponendo i loro atomi in modo da generare O_2 insieme a cloro e bromo atomici. Anche in questo caso, la reazione netta mostra la trasformazione di due molecole di ozono in tre molecole di ossigeno, senza che alla reazione partecipi ossigeno atomico.

Problema 2.10

Scrivere il meccanismo attraverso cui un atomo di bromo e un atomo di cloro distruggono cataliticamente l'ozono, come nel processo descritto in precedenza. Sommare tra loro le varie tappe in modo da ottenere la reazione complessiva.

Problema 2.11

Supponiamo che la concentrazione del cloro nella stratosfera continui ad aumentare ma che essa non sia seguita da un proporzionale aumento relativo del bromo. In questo caso il meccanismo principale consistente nel meccanismo mediato dal dicloroperossido diverrebbe relativamente più importante o meno importante ai fini della distruzione dell'ozono durante la primavera antartica rispetto a quello del «cloro più bromo» del Problema 2.10?

Problema 2.12

Perché il meccanismo che implica la partecipazione del dicloroperossido viene considerato di importanza trascurabile ai fini della distruzione dell'ozono rispetto al meccanismo che procede via ClO' e O' negli strati superiori della stratosfera?

Riassumendo, ogni mese di settembre, a causa degli effetti combinati della sequenza di reazioni catalizzate principale e secondaria, si registra una velocità di distruzione dell'ozono nella parte inferiore della stratosfera al di sopra dell'Antartide pari a circa il 2% *al giorno*. In conseguenza di questo, all'inizio di ottobre è scomparso quasi tutto l'ozono presente a quote comprese tra 15 e 20 km, le regioni in cui normalmente esso è presente in concentrazione maggiore sopra al Polo. Questo risultato è mostrato in Figura 2.15, in cui è rappresentato il valore misurato della pressione parziale dell'ozono in funzione della quota al di sopra dell'Antartide prima (linea intera) e durante (linea tratteggiata) la comparsa del buco, nel 1987. Poiché (come sarà spiegato più avanti) la concentrazione stratosferica del cloro continuerà ad aumentare almeno fino all'inizio degli anni 2000, continueranno ad aumentare anche le dimensioni del buco dell'ozono.

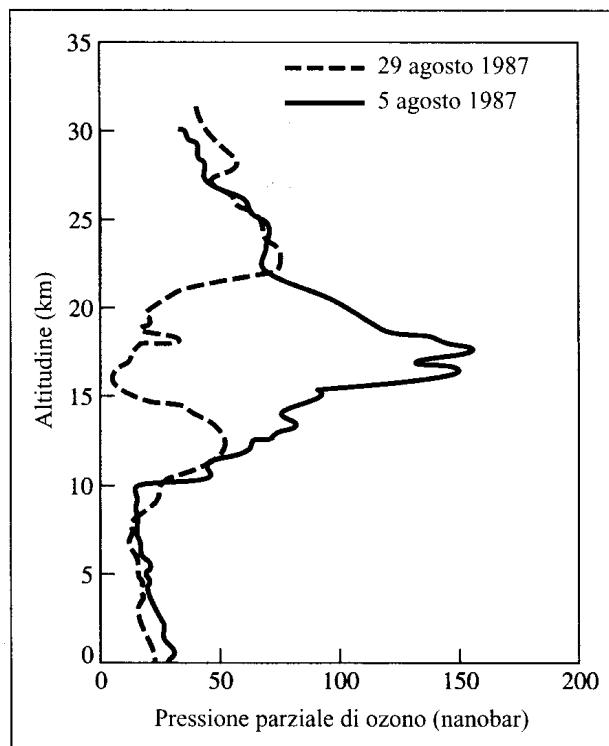


Figura 2.15

Distribuzione verticale dell'ozono sopra McMurdo, Antartide nell'inverno inoltrato (29 agosto) e a metà primavera (5 novembre) del 1987. (Fonte: ridisegnato da B.J. Johnson, T. Deschler e R.A. Thompson *Geophysical Research Letters*, 19, 1992, pp. 1105-1108. Copyright © The American Geophysical Union.)

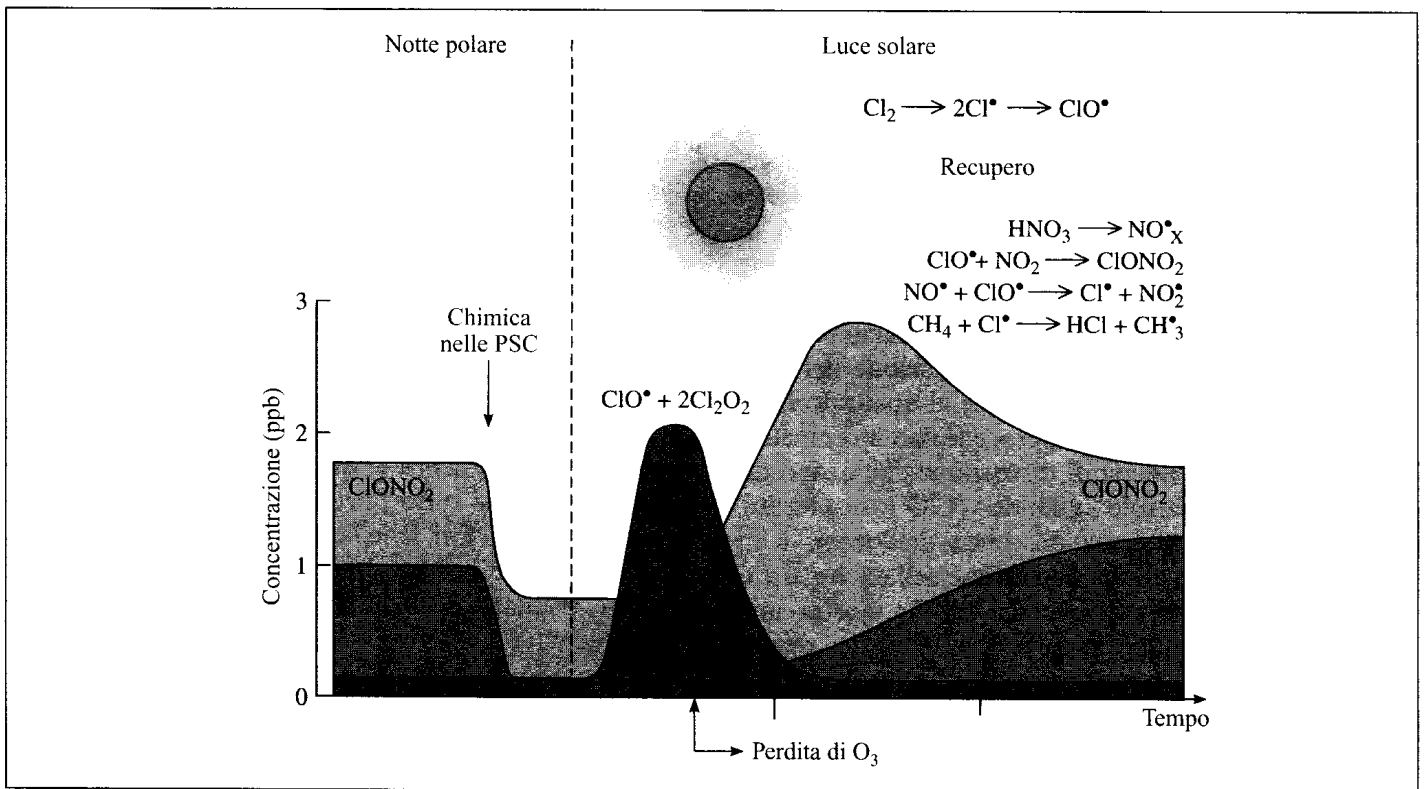


Figura 2.16

L'evoluzione nel tempo della chimica del cloro nella stratosfera al di sopra dell'artico durante l'inverno e la primavera. (Fonte: ridisegnato da C.R. Webster *et al.*, *Science*, 261, 1993, p. 1130.)

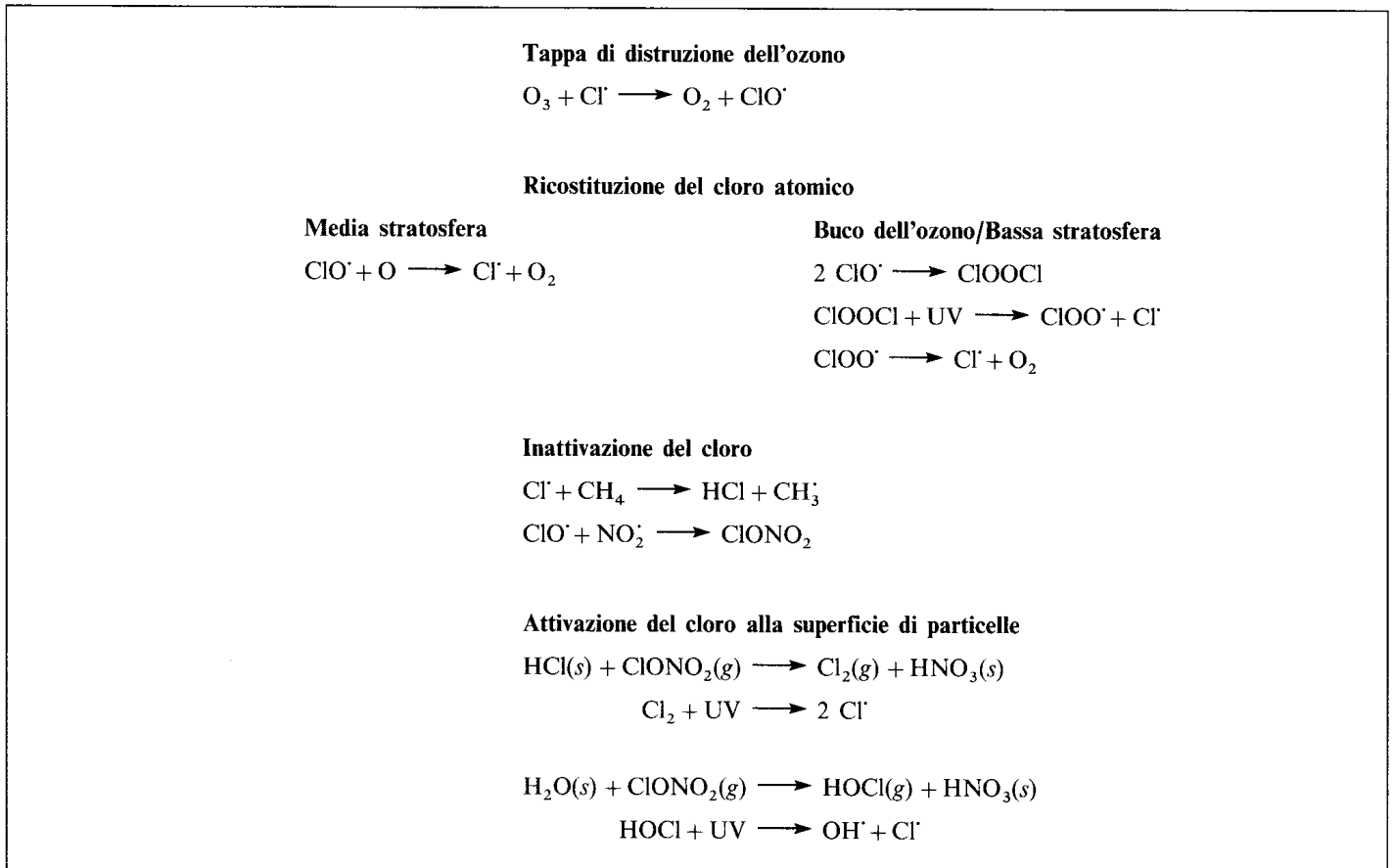


Figura 2.17

Riassunto schematico del ciclo di reazioni di decomposizione dell'ozono cui partecipa il cloro.

Recentemente, in primavera, sono stati osservati episodi di parziale diminuzione della quantità dell'ozono al di sopra di zone della regione artica. Il fenomeno è meno grave di quello notato nell'Antartide, infatti non è ancora stata osservata la presenza di un vero e proprio buco; le ragioni di ciò risiedono nel fatto che la temperatura della stratosfera al di sopra dell'artico non scende a valori altrettanto bassi di quelli che si registrano nell'Antartide e per periodi di tempo altrettanto protratti; inoltre la circolazione dell'aria nelle aree circostanti non è così limitata. Le nubi polari stratosferiche di cristalli di ghiaccio si formano meno frequentemente e non perdurano altrettanto a lungo. Di solito, si formano cristalli di $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, grandi abbastanza da scendere verso il basso abbandonando la stratosfera e quindi **denitrificandola**. Il vortice contenente la massa di aria fredda al di sopra dell'artico di solito si estingue alla fine dell'inverno, quindi l'aria contenente NO_2 può mescolarsi con quella del vortice prima del ritorno, nelle regioni polari, del periodo più soleggiato, in primavera. Poiché, di solito, la temperatura dell'aria della stratosfera sale a valori superiori a -80°C a partire dall'inizio di marzo, l'acido nitrico presente nei cristalli viene convertito in biossido di azoto gassoso prima che l'intensa luce primaverile possa alimentare il meccanismo cui partecipa il Cl_2O_2 . A causa dell'aumento del NO_2 generato in questi meccanismi, le forme attivate del cloro sono per la maggior parte trasformate in ClONO_2 prima che possano distruggere quantità rilevanti di ozono. Quindi l'entità complessiva della distruzione dell'ozono nelle regioni artiche risulta assai minore di quella che si verifica nell'Antartide; viene perso in questo modo il 5% circa dell'ozono atmosferico, rispetto alla perdita del 50% che si verifica durante la primavera antartica. Tuttavia, poiché l'aumento della concentrazione atmosferica della CO_2 causa un ulteriore raffreddamento della stratosfera, nel futuro possiamo attenderci il verificarsi e il persistere di temperature più basse nella stratosfera artica che potranno produrre una significativa distruzione dell'ozono (Capitolo 4).

La variazione annuale nel tempo della chimica del cloro nella stratosfera al di sopra del Polo nord è illustrata in Figura 2.16. Si noti che, sebbene l' HCl sia completamente trasformato nelle PSC, il ClONO_2 , presente in eccesso, non viene eliminato completamente; infatti non sono presenti i cristalli di dimensioni maggiori in cui è predominante la presenza dell' H_2O e su cui il ClONO_2 può formare l' HOCl . Una volta che, all'aumentare della temperatura, le PSC sono scomparse, inizialmente predomina il cloronitrato, che si forma rapidamente da ClO e biossido di azoto. La reazione tra cloro atomico e metano è un processo più lento e, quindi, più lento risulta l'aumento della concentrazione dell' HCl . Le varie reazioni responsabili, con meccanismi diversi, della distruzione catalitica dell'ozono ad opera del cloro atomico sono riassunte in Figura 2.17.

IL RUOLO DEGLI AGENTI CHIMICI NELLA DISTRUZIONE DELL'OZONO

I clorofluorocarburi

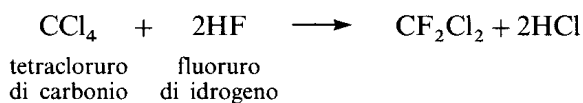
17 Come ricordato in precedenza, il recente aumento del livello di cloro nella stratosfera è dovuto principalmente all'uso, e alla conseguente liberazione nell'atmosfera, dei **clorofluorocarburi**, composti contenenti esclusivamente cloro, fluoro e carbonio comunemente indicati con la sigla **CFC**. Al presente, la concentrazione stratosferica del cloro è di 0,0035 ppm, un valore doppio rispetto a quello degli anni '70 e sei volte superiore al livello di fondo (0,0006 ppm) in conseguenza dell'aumento dell'uso dei CFC. Nel corso degli anni '80, annualmente, sono stati immessi nell'atmosfera circa 1 milione di tonnellate di CFC. Questi composti non sono di per sé tossici, sono ininfiammabili e chimicamente inerti, oltre a presentare utili proprietà di condensazione (che li rendono particolarmente idonei ad essere utilizzati, per esempio, come refrigeranti). In virtù di tali favorevoli caratteristiche, questi composti sono stati utilizzati in una vasta gamma di impieghi. Sono più di uno i CFC che hanno importanza commerciale; per semplicità, ci riferiremo a tali composti indicandoli con il loro numero di codice: 11, 12 e così via. Il significato di tali numeri è spiegato nella Scheda 2.3. (Si noti che «Freon» è il nome commerciale usato dalla Du Pont, una industria chimica multinazionale, per indicare i CFC, tale nome è però entrato nell'uso comune, soprattutto nelle trattazioni informali di chimica ambientale dell'aria.)

La sostanza nota come CFC-12, che è CF_2Cl_2 puro, bolle a -30°C e quindi a temperatura ambiente si presenta come un gas, sebbene esso possa essere facilmente liquefatto sotto pressione. A partire dal 1930, tale prodotto è stato utilizzato come fluido circolante negli impianti refrigeranti dei frigoriferi al posto dell'ammoniaca e del biossido di zolfo, gas tossici. L'introduzione del CFC-12 ha portato ad un diffuso uso domestico di questi elettrodomestici, che hanno progressivamente sostituito le ghiacciaie (contenitori isolati raffreddati da blocchi di ghiaccio contenuti al loro interno). Fino a pochi anni fa, il CFC-12 è stato ampiamente utilizzato anche nei condizionatori per automobili, da dove è stato immesso nell'atmosfera in quantità rilevanti (circa 0,5 kg per anno per condizionatore). Oggi, spesso i condizionatori sono forniti di speciali attrezzature capaci di catturare i CFC durante il periodo in cui il condizionatore stesso è in funzione.

Dopo la seconda guerra mondiale, fu scoperto che vaporizzando direttamente dallo stato liquido, il CFC-12 poteva essere utilizzato per creare bolle entro schiume di plastica rigida. Le piccole bollicine di

CF_2Cl_2 intrappolate nella plastica rendono questi prodotti ottimi isolanti termici, poiché il gas è un cattivo conduttore del calore. Il CFC-12 rimane intrappolato per decenni in queste schiume solide prima di sfuggire nell'atmosfera. Tuttavia, il CFC-12 viene immediatamente rilasciato nell'atmosfera quando viene utilizzato per produrre i fogli di schiuma, quali quelli polistirenici, di cui sono costituiti i vassoi bianchi utilizzati come imballo per molti generi alimentari, come i prodotti a base di carne fresca.

Commercialmente, il CFC-12 viene prodotto facendo reagire tetracloruro di carbonio con fluoruro di idrogeno gassoso, HF:



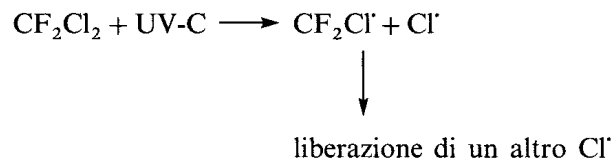
In effetti, questa reazione produce una miscela di CFC-12 e di CFCl_3 , il composto noto come CFC-11. Quest'ultimo è un liquido che bolle a una temperatura prossima a quella ambiente; la miscela di CFC prodotta in questa reazione viene separata nei componenti puri per distillazione frazionata. Il CFC-11 è stato usato per creare le cavità presenti all'interno di prodotti a base di schiume morbide quali guanciali, cuscini, imbottiture, sedili per automobili ecc. Il prodotto è stato utilizzato anche nella fabbricazione dei prodotti a base di schiume uretaniche rigide utilizzati per isolare frigoriferi, congelatori e pareti di edifici. Negli ultimi decenni, l'utilizzazione di prodotti isolanti a base di schiume è aumentata sull'onda della ampia risonanza che hanno avuto le tematiche sul risparmio energetico.

In passato, sia il CFC-11 sia il CFC-12 sono stati ampiamente usati come propellenti nelle bombolette di spray. In conseguenza delle preoccupazioni per lo strato dell'ozono, questo tipo di impiego è stato sostanzialmente eliminato fino alla fine degli anni '70 (eccetto per pochi importanti impieghi medici) dagli Stati Uniti, dal Canada, dalla Norvegia e dalla Svezia. Recentemente, hanno preso misure simili molti altri Paesi industrializzati (per l'Italia vedi Appendice V). Tuttavia, l'utilizzazione dei CFC nelle bombolette spray è continuata negli altri Paesi del mondo; alla fine degli anni '80, tale impiego ammontava a circa un quinto del consumo globale di CFC e tra le singole fonti di immissione di CFC nell'atmosfera era quella quantitativamente più importante. In molti spray prodotti nei Paesi più sviluppati i CFC sono stati sostituiti da gas quali il butano, spesso miscelati con un soppressore di fiamma.

L'altro CFC fonte di maggiori pericoli per l'ambiente (sebbene inferiori a quelli legati all'uso dei due precedenti) è il $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$, detto CFC-113. Tale gas è stato ampiamente utilizzato (nella misura di circa 2 kg/m^2) per pulire i residui di grasso, colla e saldatura che rimangono sulle schede dei circuiti integrati dopo

la loro fabbricazione. L'evaporazione del solvente e la sua immissione nell'atmosfera, che in passato avveniva senza controllo, oggi è stata sostanzialmente ridotta attraverso sistemi di recupero e riutilizzazione. Molti importanti produttori hanno modificato i processi di produzione industriale delle schede dei circuiti integrati in modo da evitare l'uso di solventi di qualsiasi tipo.

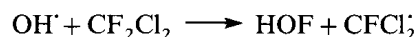
I tre CFC ricordati in precedenza sono indicati come **forti** poiché per essi non esiste alcun «**pozzo**» nella troposfera, cioè non è noto alcun processo naturale di rimozione, quale potrebbe essere la dissoluzione nelle gocce di pioggia. I tre tipi di CFC dopo pochi anni finiscono per salire nella stratosfera e quindi nel giro di decenni nella parte superiore di questa, dove subiscono la decomposizione fotochimica ad opera delle radiazioni UV-C della luce solare, con conseguente liberazione di atomi di cloro. Per esempio,



I CFC non assorbono la luce di lunghezza d'onda superiore a 290 nm, e generalmente, per la fotolisi, richiedono quella di 220 nm o meno. I CFC devono salire fino alla parte centrale della stratosfera prima di decomporsi poiché gli UV-C penetrano scarsamente a quote inferiori. Dato che il moto verticale nella stratosfera è lento, il tempo in cui questi composti rimangono nell'atmosfera è molto lungo, in media 60 anni per le molecole di CFC-11 e 105 anni per quelle di CFC-12. La decomposizione fotochimica del CFC-11 avviene a quote inferiori di quella del CFC-12 e quindi è responsabile della distruzione dell'ozono alle quote inferiori della stratosfera, là dove la concentrazione dell' O_3 è maggiore. Attualmente, il CFC-11 e il CFC-12 sono responsabili della pressoché totale distruzione dell'ozono da CFC.

Problema 2.15

Reazioni del tipo



sono possibili pozzi dei CFC nella troposfera. È possibile dedurre perché tali reazioni, in effetti, non si verificano, posto che i legami C—F sono molto più forti dei legami O—F?

Un altro composto di cloro e carbonio per il quale non esiste un pozzo nella troposfera è il tetracloruro di carbonio, CCl_4 . Anche questa sostanza viene decomposta fotochimicamente nella stratosfera ed è responsabile di circa l'8% della deplezione dell'ozono da cloro.

Scheda 2.3 Formule chimiche e codici dei composti a base di carbonio (compresi i CFC)

18 Poiché il carbonio è un elemento del IV Gruppo e un non metallo, i suoi atomi formano quattro legami covalenti nei loro composti stabili. La più semplice molecola contenente carbonio è quella del metano, CH_4 , immessa nell'atmosfera soprattutto come prodotto di processi di decomposizione di materiale biologico. Composti stabili sono anche quelli in cui qualcuno o tutti gli atomi di idrogeno sono sostituiti da atomi di un alogeno. Esempi di questa categoria di composti sono CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 e CHF_2Cl .

Gli atomi di carbonio si combinano tra loro a formare catene anche molto lunghe. La più semplice catena è costituita da due atomi di carbonio uniti da un legame semplice. Ogni atomo di carbonio di tale molecola forma altri tre legami, in modo da raggiungere il numero complessivo di quattro legami. Nel caso in cui i sei atomi legati ai due atomi di carbonio sono tutti atomi di idrogeno, la molecola è quella dell'etano, C_2H_6 , un composto gassoso. La formula di tale composto può essere analizzata un carbonio per volta per poter meglio osservare la natura degli atomi legati a ciascun atomo di carbonio. Così, la formula dell'etano può anche essere scritta come CH_3CH_3 , come $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ oppure come $\text{H}_3\text{C—CH}_3$ per mostrare il legame che unisce i due atomi di carbonio. Molecole contenenti soltanto carbonio e idrogeno e in cui tutti i legami tra atomi sono legami semplici costituiscono il gruppo degli alcani. Tutti i composti in cui uno o più atomi di idrogeno di un alcano sono sostituiti da uno o più atomi di alogeni sono specie chimiche stabili di cui sono esempi CH_3CFCl_2 e $\text{CH}_2\text{F—CF}_3$.

Le formule chimiche dei singoli CFC, quali il CFC-11, possono essere dedotte dai numeri di codice di questi composti aggiungendo il numero 90. Le cifre risultanti corrispondono, rispettivamente, al numero di atomi di carbonio, idrogeno e fluoro presenti nella molecola. Per esempio, aggiungendo 90 a 11 si ottiene 101; di conseguenza, il CF-11 contiene un atomo di carbonio, zero atomi di idrogeno e un atomo di fluoro. Poiché il numero totale di atomi non di carbonio deve essere pari a $2n + 2$, dove n è il numero degli atomi di carbonio, il numero di atomi di cloro in questi alcani sostituiti può essere calcolato per differenza, cioè sottraendo da $2n + 2$ il numero totale degli atomi di idrogeno più gli atomi di fluoro. Così, per il CFC-11, $2n + 2 = 2(1) + 2 = 4$; quindi il numero di atomi di cloro è $4 - (0 + 1) = 3$ e la formula del composto è CFCl_3 .

Problema 2.13

Dedurre le formule chimiche dei composti con i seguenti numeri di codice:

- a. 12, b. 113, c. 123, d. 134.

Problema 2.14

Dedurre i numeri di codice di ciascuno dei seguenti composti:

- a. CH_3CCl_3 , b. CCl_4 , c. CH_3CFCl_2 .

Commercialmente, il CCl_4 viene utilizzato come solvente e come intermedio nella fabbricazione del CFC-11 e del CFC-12, durante la quale parte di esso viene perduto nell'atmosfera. Il tetracloruro di carbonio in passato è stato anche usato come solvente per il lavaggio a secco; tuttavia, a causa della sua tossicità, questa utilizzazione è stata soppressa sia nel Nordamerica sia nell'Europa occidentale ma, per quel che si sa, non nell'Europa dell'Est.

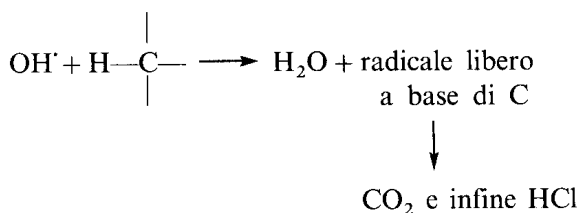
Un tipo di composto affatto diverso, il $\text{CH}_3\text{—CCl}_3$, metilcloroformio o 1,1,1-tricloroetano, è prodotto in grande quantità e viene utilizzato nella pulitura dei metalli in modo tale che gran parte finisce nell'atmosfera. Sebbene una parte rilevante di esso sia allontanato dalla troposfera per reazione con radicali ossidrilici, la quota residua è sufficiente a partecipare in modo significativo alla deplezione dell'ozono dopo essere migrata nella stratosfera.

La sostituzione dei CFC

19 I CFC forti (cioè non contenenti idrogeno) e il CCl_4 non hanno sistemi di smaltimento nella troposfera. Essi non sono solubili in acqua e quindi non vengono allontanati dall'aria con la pioggia.

Essi, inoltre, non sono neppure attaccati dai radicali ossidrilici né da altri composti gassosi presenti nell'atmosfera; queste sostanze infine non vengono decomposte fotochimicamente dalla luce visibile né dalle radiazioni UV-A.

I composti che sono stati proposti come possibili sostituti dei CFC contengono tutti atomi di idrogeno legati ad atomi di carbonio; conseguentemente la maggior parte (sebbene non la totalità) delle molecole di questi possono venire rimosse dalla troposfera attraverso la sequenza di reazioni che inizia con la sottrazione dell'idrogeno ad opera del OH^\cdot :



I prodotti sostitutivi dei CFC che saranno utilizzati per tutti gli anni '90 e nei primi anni del prossimo secolo contengono idrogeno, cloro, fluoro e carbonio e sono detti **HCFC** (idrofluoroclorocarburi); essi talvolta vengono anche indicati come **CFC blandi** poiché esistono nella troposfera sistemi in grado di causarne la degradazione.

Un HCFC attualmente utilizzato è il CHF_2Cl , un gas detto HCFC-22 (o solo CFC-22) in base al medesimo schema di numerazione utilizzato per i CFC forti. Tale composto viene attualmente impiegato in molti condizionatori di aria di uso domestico nonché in alcuni tipi di frigoriferi e di congelatori. Esso ha trovato qualche utilizzazione come sostituto del CFC-11 nelle schiume espanse quali quelle utilizzate per la fabbricazione dei contenitori per alimenti. Poiché questa molecola contiene un atomo di idrogeno e quindi viene in larga misura eliminata dall'atmosfera prima che possa raggiungere la stratosfera, il suo potenziale di riduzione dell'ozono è solo il 5% di quello del CFC-11. A fronte di questo vantaggio, tuttavia, l'HCFC-22 presenta la proprietà di decomporsi liberando cloro più rapidamente del CFC-11, talché il suo potenziale di distruzione dell'ozono a breve termine è maggiore di quello che potrebbe far pensare la bassa percentuale precedentemente ricordata. In particolare, nei primi 15 anni dopo la sua liberazione, l'HCFC causa una distruzione di ozono maggiore del 15% rispetto a quella prodotta dal CFC-11. Tuttavia, dato che gran parte dell'HCFC-22 viene ad essere distrutto nell'arco di pochi decenni dopo la sua immissione, la responsabilità di tale composto per quanto riguarda la distruzione a più lungo termine dell'ozono è pressoché nulla, il che porta al valore complessivo del 5% ricordato in precedenza. Pur tuttavia, la maggior parte dei rischi legati alla distruzione dell'ozono della stratosfera sono centrati sui prossimi decenni, dopo i quali diverrà significativa la riduzione del cloro presente nella stratosfera dovuto alla scomparsa dei CFC forti.

Un altro promettente candidato a sostituire i CFC è il $\text{CHCl}_2-\text{CF}_3$, indicato come HCFC-123. Esso probabilmente sostituirà il CFC-11 nella produzione del poliuretano espanso e in alcune applicazioni legate all'industria del freddo. Poiché gran parte delle sue molecole sono distrutte nella troposfera per reazione con il radicale ossidrilico, il potenziale di distruzione di questo composto è modesto. L'isolamento di frigoriferi e congelatori mediante l'impiego di resine espanse rigide potrà alla fine essere sostituito da sistemi di isola-

mento basati sul vuoto (come nelle bottiglie isolate sotto vuoto), sebbene questi sistemi siano più costosi e la loro durata nel tempo sia minore.

Alcuni HCFC che presentano un gruppo metilico legato ad un atomo di carbonio alogenato, quali il $\text{CH}_3-\text{CFCl}_2$ e il $\text{CH}_3-\text{CF}_2\text{Cl}$, possiedono proprietà che li rendono possibili sostitutivi dei CFC forti; tuttavia il contenuto di idrogeno delle loro molecole è abbastanza elevato da renderli infiammabili. Esiste un delicato equilibrio tra un contenuto di idrogeno sufficiente ad assicurare un efficiente attacco da parte del radicale ossidrilico ma contemporaneamente non così elevato da rendere infiammabile il prodotto.

L'affidarsi completamente all'uso degli HCFC come sostituti dei CFC potrà finire per portare nuovamente ad un aumento del contenuto di cloro nella stratosfera, poiché il volume dei consumi di HCFC verrà presumibilmente ad elevarsi all'aumentare della popolazione mondiale. Come ultimi sostituti di CFC e HCFC sono stati proposti prodotti totalmente privi di cloro e quindi innocui per l'ozono della stratosfera. Composti completamente fluorurati non sono proponibili in quanto per tali molecole non esistono sistemi di smaltimento nella troposfera né nella stratosfera e, come sarà descritto nel Capitolo 4, essi potrebbero contribuire ad un aumento globale della temperatura per lunghi periodi di tempo. Maggiore attenzione è stata dedicata agli **idrofluorocarburi**, **HFC**. Il composto $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$, denominato HFC-134a ha un periodo di vita nell'atmosfera di decenni prima di soccombere all'attacco dei radicali $\text{OH} \cdot$. Esso è il candidato favorito a sostituire il CFC-12 nei frigoriferi e in alcuni tipi di condizionatori; in effetti, oggi, molti costruttori di automobili utilizzano tale composto nei condizionatori che montano nei nuovi modelli mentre alcuni costruttori di equipaggiamenti per impianti frigoriferi lo utilizzano nelle installazioni industriali. Gli HFC finiscono per reagire formando acido fluoridrico; questa molecola contiene il legame $\text{H}-\text{F}$, molto forte, e per tale ragione non si decompone, per esempio per attacco da parte dell' $\text{OH} \cdot$, per dare atomi di fluoro che potrebbero distruggere l'ozono (vedi Problema 2.16).

Composti contenenti bromo

20 È opportuno ricordare quei prodotti chimici noti come «halon», sostanze contenenti bromo quali il CF_3Br e il CF_2BrCl . Dato che nella troposfera non esistono sistemi di smaltimento di questi composti, essi finiscono per raggiungere la stratosfera, ove vengono decomposti fotochimicamente rilasciando bromo (e cloro) atomico che, come è stato ricordato, è un efficace catalizzatore del tipo X per la decomposizione dell'ozono. Il bromo proveniente da queste fonti al presente è responsabile di circa il 5% di tutto l'ozono

distrutto. Poiché sono innocui e non lasciano residui dopo l'evaporazione, gli halon sono molto utili come agenti antincendio, particolarmente in luoghi abitati e chiusi quali aerei militari e depositi di materiale elettronico come i negozi di computer. La sostituzione degli halon con altre sostanze nella ricarica degli estintori comporterebbe una drastica riduzione dell'emissione di halon nell'atmosfera, dato che è minima l'immissione di queste sostanze legata al loro uso nelle operazioni antincendio.

Anche le molecole di un altro composto contenente bromo presente in commercio, il metilbromuro, finiscono per raggiungere la stratosfera, dove vengono fotodissociate liberando bromo atomico; anche questa sostanza, quindi, è in grado di distruggere l'ozono. Negli Stati Uniti, sono state assunte iniziative da parte della United States Environmental Protection Agency affinché il metilbromuro sia aggiunto all'elenco delle sostanze dannose per l'ozono e il suo uso sia bandito a partire dal 2000. Questa iniziativa è stata duramente contrastata dagli agricoltori, che utilizzano ampiamente questo prodotto per sterilizzare il terreno prima della semina e per disinfettare mediante fumigazione alcuni raccolti. La sostanza trova impiego anche nel controllo della proliferazione delle termiti. Al presente, le possibili alternative all'impiego del metilbromuro per queste utilizzazioni sono apparentemente meno efficaci e più costose. Inoltre, nel 1994, è stato scoperto che una considerevole frazione del CH_3Br presente nell'atmosfera vi penetra in conseguenza alla liberazione di questa sostanza durante gli incendi in cui viene coinvolta la biomassa.

Problema 2.16

Gli atomi di fluoro possono essere liberati nella stratosfera come risultato della decomposizione dei CFC e di altri composti.

- Scrivere la serie di reazioni attraverso cui gli atomi di fluoro potrebbero agire da catalizzatori del tipo X nella distruzione dell'ozono.
- Dedurre perché tale distruzione dell'ozono ad opera del fluoro non è quantitativamente importante posto che il legame chimico in $\text{H}-\text{F}$ è molto più forte di quello in $\text{H}-\text{OH}$.

Accordi internazionali sull'uso dei CFC

21 Contrariamente a quanto è avvenuto per quasi tutti gli altri problemi ambientali quale, per esempio, il riscaldamento del pianeta (Capitolo 4), gli accordi internazionali sui rimedi per la diminuzione dell'ozono nella stratosfera sono stati trovati e resi operativi in breve tempo. Come ricordato in precedenza, l'uso dei

CFC nella maggior parte degli spray è stato bandito alla fine degli anni '70 in Nordamerica e in alcuni paesi scandinavi. Questa decisione è stata presa sulla base di previsioni sugli effetti del cloro sullo spessore dello strato dell'ozono elaborate inizialmente da Sherwood Rowland e Mario Molina, chimici dell'Università della California a Irvine; all'epoca non erano disponibili indicazioni sperimentali circa l'effettiva esistenza di una diminuzione dell'ozono nella stratosfera. Rowland e Molina hanno continuato le loro ricerche sulla diminuzione dell'ozono. In effetti, il gruppo di Molina ha scoperto il meccanismo attraverso cui il ClOOC determina il buco dell'ozono polare. Rowland è molto attivo nella promozione dei controlli internazionali sulla diminuzione dell'ozono nella stratosfera.

La crescente consapevolezza della gravità dell'aumento del cloro nell'atmosfera ha recentemente portato alla stipula di due accordi internazionali volti a ridurre e quindi eliminare la produzione mondiale di CFC. Una conferenza tenutasi a Montreal, Canada, nel 1987 ha elaborato il «Protocollo di Montreal»; questo accordo è stato successivamente rafforzato dalle decisioni prese nelle successive conferenze tenutesi a Londra nel 1990 e a Copenaghen nel 1992. Un accordo internazionale stabilisce che la produzione dei CFC e degli halon nei Paesi sviluppati dovrà cessare completamente entro l'anno 1995. (Ai Paesi in via di sviluppo sono stati concessi a questo scopo alcuni anni in più.) Analogamente, cesserà del tutto anche la produzione del tetracloruro di carbonio e del metilcloroformio, CH_3CCl_3 .

È stato anche annunciato che l'uso degli HCFC cesserà al più tardi entro il 2040. La Figura 2.18 (alto) mostra il drammatico quadro della crescita dei consumi di CFC e la riduzione della produzione mondiale di queste sostanze verificatasi a partire dagli anni '80. L'uso dei CFC come propellenti negli aerosol ha raggiunto il suo massimo all'inizio degli anni '70 (Figura 2.18, basso). Il rilevante aumento della produzione di CFC all'inizio e alla metà degli anni '80 è stato l'effetto dell'impiego di queste sostanze nella produzione di materiali espansi.

Se gli accordi ricordati in precedenza avranno seguito, si può prevedere che il livello totale di cloro nella stratosfera (0,0034 ppm nel 1991) dovrebbe raggiungere il massimo di 0,004-0,005 ppm e mantenersi su questo valore dal 1995 al 2005 per poi diminuire gradualmente. La lentezza di questi processi è dovuta (a) al lungo tempo richiesto dalle molecole dei CFC per raggiungere la parte superiore della stratosfera, assorbire un fotone e dissociarsi in cloro atomico e (b) alla lentezza della rimozione del cloro dalla stratosfera. Il buco dell'ozono al di sopra dell'Antartide continuerà probabilmente ad apparire fino al 2075, cioè fino a quando la concentrazione del cloro non si ridurrà a 0,002 ppm. In assenza di accordi internazionali, avremmo assistito a

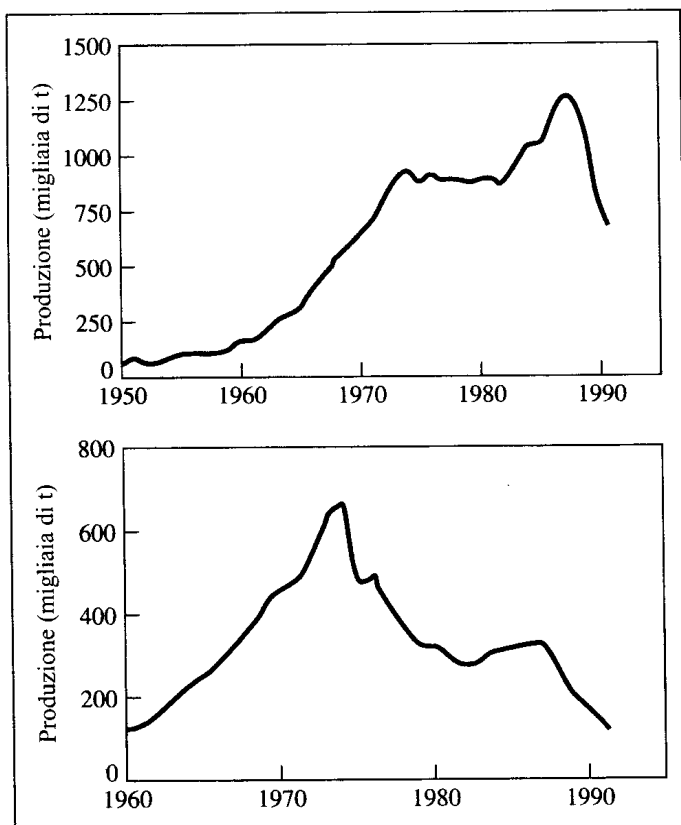


Figura 2.18

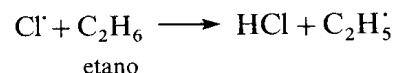
La produzione dei CFC. *In alto*: produzione totale; *In basso*: produzione per uso come propellenti per aerosol. (Fonte: ridisegnato da L.R. Brown, H. Kane e E. Ayres, 1993, *Vital Signs* 1993, New York, W.W. Norton.)

un catastrofico aumento di molte volte rispetto ai livelli attuali del cloro nell'atmosfera; questo soprattutto perché sarebbe aumentato enormemente l'uso dei CFC nei Paesi del Terzo Mondo. L'ulteriore raddoppio dei livelli di cloro nella stratosfera avrebbe probabilmente causato la formazione di un buco dell'ozono durante la primavera anche nella regione artica.

Per prevenire la loro liberazione nell'atmosfera, in alcuni casi i CFC forti presenti nei condizionatori, nei frigoriferi e anche nei materiali espansi rigidi sono stati recuperati, depurati dei contaminanti e riutilizzati. Sfortunatamente, gran parte dei CFC prodotti in passato sono già penetrati nell'atmosfera. Per quanto riguarda l'anno 1991, per esempio, il 59% di tutto il CFC-11 prodotto negli anni precedenti era già presente nella troposfera, l'11% era ancora presente nei materiali espansi e l'1% negli apparecchi frigoriferi; inoltre, l'8% era presente nella stratosfera mentre solo il 19% aveva già abbandonato questa regione.

Recentemente, numerosi scienziati hanno suggerito una cura temporanea per il buco dell'ozono antartico che potrebbe continuare fino a quando i livelli di cloro non saranno sufficientemente diminuiti. La loro ipotesi è quella di liberare nella stratosfera quantità massicce di etano, C_2H_6 e/o propano, C_3H_8 . Entrambi questi

gas dovrebbero combinarsi rapidamente con il cloro atomico trasformandolo in acido cloridrico inattivo:



Altri scienziati, invece, hanno postulato che i radicali liberi a base di carbonio che così verrebbero a formarsi come prodotti secondari di queste reazioni potrebbero entrare in sistemi di trasformazioni suscettibili di diminuire ulteriormente l'ozono stratosferico.

All'inizio degli anni '90, la teoria che i CFC causano gran parte della diminuzione dell'ozono della stratosfera è stata irrisa da alcuni commentatori politici statunitensi, nessuno dei quali era un esperto nel campo delle scienze dell'atmosfera. Le loro argomentazioni erano basate soprattutto sul fatto che fonti naturali, quali l'acqua del mare e i vulcani, liberano nell'atmosfera molto più cloro di quello che proviene dalla dissociazione dei CFC; la loro conclusione era che la diminuzione dell'ozono deve perciò essere considerata l'effetto di cause naturali piuttosto che artificiali.

Un fatto che invalida l'argomentazione di questi commentatori è che quasi tutto il cloro emesso dalle fonti naturali finisce nella *troposfera* piuttosto che nella *stratosfera*. Il cloruro di sodio immesso nell'aria alla superficie degli oceani e l'HCl emesso dai vulcani nella parte superiore della troposfera e in quella inferiore della stratosfera sono entrambi composti idrosolubili e quindi allontanati dalla pioggia, nelle cui gocce si sciogliono, prima di poter raggiungere le zone della stratosfera in cui potrebbero distruggere l'ozono. Quindi, la quantità totale di cloro immesso nella *stratosfera* da processi naturali è una piccola frazione di quello originato dai CFC.

Problema 2.17

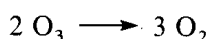
Dato che le energie di legame dei loro legami C—H sono minori di quelle dei legami nel CH_4 , è possibile spiegare perché l'etano, C_2H_6 o il propano, C_3H_8 , rappresentano una alternativa migliore rispetto al metano per l'inattivazione del cloro atomico nella stratosfera?

Problema 2.18

Non sono stati proposti controlli sulla liberazione del CH_3Cl , CH_2Cl_2 o $CHCl_3$. Che implicazioni ha questo fatto sui tempi di emivita di questi composti nell'atmosfera rispetto ai tempi di emivita dei CFC, del CCl_4 e del metilcloroformio?

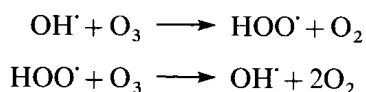
ALTRI PROCESSI CHIMICI NELLA PARTE INFERIORE DELLA STRATOSFERA

22 Come è stato ricordato in precedenza, la concentrazione degli atomi di ossigeno nella parte inferiore della stratosfera (15-25 km) è modesta e conseguentemente i meccanismi di distruzione dell'ozono basati sulla reazione, $O_3 + O \longrightarrow 2 O_2$, anche quando questa è catalizzata, non sono quantitativamente significativi. Invece, gran parte della perdita dell'ozono in questa regione si verifica attraverso la reazione complessiva



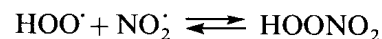
Abbiamo già visto che questa reazione si verifica facilmente nelle speciali condizioni presenti nel buco dell'ozono antartico.

In altre regioni della parte inferiore della stratosfera il medesimo processo complessivo è catalizzato, sebbene con una velocità molto minore che nel buco, dai radicali $OH\cdot$ e $HOO\cdot$, ognuno dei quali reagisce con l'ozono in una sequenza a due stadi:



Si noti che il secondo stadio di questo meccanismo di reazione non è identico a quello attivo nella parte centrale e superiore della stratosfera, nondimeno anche questo rigenera il radicale ossidrilico.

Il radicale $HOO\cdot$ può reagire reversibilmente con l' NO_2 per produrre una molecola di $HOONO_2$:



Così, l'aggiunta di ossidi di azoto nella parte inferiore della stratosfera potrebbe causare un aumento della concentrazione allo stato stazionario di ozono dato che la velocità di distruzione dell'ozono da parte del $HOO\cdot$ nello stadio sopra descritto (cioè $HOO\cdot + O_3 \longrightarrow OH\cdot + 2 O_2$) risulta in tale modo rallentata. Al contrario, l'aggiunta di ossidi di azoto alla parte centrale e superiore della stratosfera riduce la concentrazione dell'ozono poiché il $NO\cdot$ reagisce a tale livello con l'ossigeno come una specie chimica del tipo X per completare il meccanismo di distruzione catalitico a due stadi. L'importanza di questi risultati nella controversia relativa all'opportunità di consentire agli aerei di volare nella stratosfera è discussa nella Scheda 2.4.

Chiaramente, la stratosfera è un sistema complesso e previsioni sulla diminuzione del tasso di ozono possono essere fatte solo attraverso sofisticate analisi che tengano in considerazione gli effetti di numerose rea-

Scheda 2.4 Gli aerei supersonici possono ridurre l'ozono presente nella stratosfera?

23 La sorprendente scoperta che l'aggiunta di ossidi di azoto alla parte bassa della stratosfera poteva aumentare la concentrazione dell' O_3 è in netto contrasto con le previsioni effettuate nei primi anni '70, quando gli Stati Uniti progettavano di costruire una imponente flotta di aerei supersonici da trasporto (AST). Uno degli argomenti portati contro tale progetto era che l'ossido di azoto emesso dagli scarichi dei motori di tali aerei, del tipo dell'attuale Concorde, sarebbe salito fino alla parte inferiore della stratosfera dove avrebbe potuto danneggiare lo strato dell'ozono.

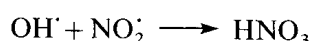
Un altro inquinante liberato dagli AST è il vapore acqueo, che produce un aumento dei livelli del radicale ossidrilico e quindi aumenta la distruzione dell'ozono. Inoltre, il biossido di zolfo liberato dagli scarichi degli AST formerebbe minuscole goccioline di acido solforico che potrebbero contribuire ad aumentare la diminuzione dell'ozono con un meccanismo che sarà discusso più avanti in questa parte.

Al presente, l'industria aeronautica sta nuovamente prendendo in considerazione la costruzione di

un considerevole numero di aerei supersonici. Per aumentare la velocità e migliorare i consumi di carburante, tali aerei dovrebbero volare non nella bassa, ma nella media stratosfera. Poiché però in tale regione le emissioni di $NO\cdot$ e NO_2 causerebbero una diminuzione dell'ozono, occorre sviluppare sistemi volti a ridurre sostanzialmente i livelli di questi gas negli scarichi dei motori prima di prendere in seria considerazione la costruzione di una flotta di tali aerei.

In alternativa, un maggiore traffico aereo nella bassa stratosfera potrebbe aumentarvi così considerevolmente la concentrazione di acqua e NO_2 provenienti dagli scarichi dei motori che i PSC al di sopra dell'artico potrebbero formarsi a temperature significativamente superiori a quelle a cui si formano oggi e persistere più a lungo nei mesi primaverili, allorché si verifica la diminuzione dell'ozono. Un aumento degli inquinanti provenienti dagli scarichi degli aerei supersonici potrebbe quindi causare la comparsa di un buco dell'ozono anche al di sopra delle regioni artiche.

zioni che si verificano contemporaneamente. Non è facile neppure prevedere se una determinata condizione quale, per esempio il volo degli aerei in questa regione, potrà determinare un aumento o una diminuzione dell'ozono! Solo grazie alle intense ricerche degli ultimi due decenni gli scienziati sono stati in grado di effettuare previsioni semiquantitative sulle cause della diminuzione dell'ozono. Per esempio, oggi sappiamo che, in ogni momento, gran parte degli ossidi di azoto presenti nella stratosfera vi si trovano in forma inattiva come acido nitrico, HNO_3 , in conseguenza della reazione tra il biossido di azoto e i radicali liberi ossidrile:



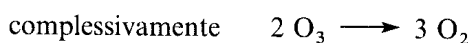
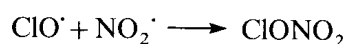
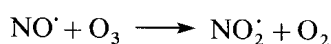
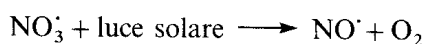
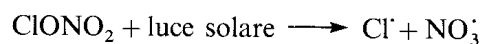
L'acido nitrico finisce per subire, nelle ore diurne, una decomposizione fotochimica che inverte questa reazione e produce, nelle ore diurne, specie chimiche cataliticamente attive nella distruzione dell'ozono.

Alcuni scienziati hanno espresso la preoccupazione che le reazioni di attivazione del cloro possano verificarsi alla superficie non soltanto dei cristalli ma anche di altre particelle presenti nella parte bassa della stratosfera accelerando in tal modo la distruzione dell'ozono. In particolare, tali reazioni possono avvenire alla superficie delle fredde goccioline costituite soprattutto da acido solforico presenti a tutte le latitudini nella parte bassa della stratosfera. A queste quote, la fonte principale dell' H_2SO_4 è data dall'immissione diretta dai vulcani nella stratosfera del biossido di zolfo, che viene successivamente ossidato. In effetti, per alcuni anni, dopo la disastrosa eruzione del vulcano messicano El Chichòn del 1982, è stata registrata una diminuzione misurabile dell'ozono. Attualmente, sono in corso altre ricerche per stabilire se una parte o tutta la diffusa diminuzione del tasso di ozono della stratosfera prodottasi negli ultimi anni è dovuta a reazioni alla superficie delle goccioline. Sulla base dei calcoli effettuati

Scheda 2.5 Recenti ricerche sulla distruzione dell'ozono

24 Data la sua grande importanza per l'ambiente, al presente sono in corso numerose ricerche volte a svelare i misteri della distruzione dell'ozono della stratosfera. Qui di seguito, verranno discussi due dei più importanti risultati di queste ricerche.

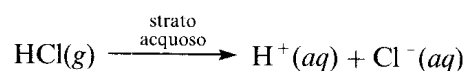
Fino dalla fine del 1993, J.A. Pyle e colleghi dell'Università di Cambridge, in Inghilterra, avevano concluso che la distruzione dell'ozono nella primavera inoltrata alle latitudini Nord poteva iniziare nella bassa stratosfera con la decomposizione fotochimica del ClONO_2 . Il ciclo di distruzione catalitica, che non richiede la partecipazione di ossigeno atomico, è il seguente:



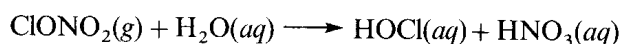
Questo meccanismo è particolarmente importante in primavera, quando si verifica la disattivazione del cloro; inizialmente le specie chimiche attive del cloro sono trasformate quasi esclusivamente ClONO_2 anziché prevalentemente in HCl poiché il primo si riforma molto più rapidamente del secondo. In queste condizioni, la concentrazione del ClONO_2 può

raggiungere valori sufficienti a causare una significativa decomposizione dell'ozono con il meccanismo appena illustrato.

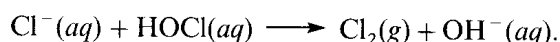
Le ricerche condotte da Mario Molina, ora al Massachusetts Institute of Technology, e colleghi, hanno confermato che l'attivazione del cloro può verificarsi altrettanto bene alla superficie delle goccioline di acido solforico che alla superficie dei cristalli. La temperatura delle goccioline liquide deve essere abbastanza bassa perché esse devono assorbire quantità significative di HCl gassoso affinché la reazione possa aver luogo. Questi ricercatori hanno anche trovato che la reazione sui cristalli delle PSC si verifica in una sottile pellicola di liquido presente alla superficie del cristallo. Nello strato, l'acido cloridrico disciolto si ionizza:



Contemporaneamente, il ClONO_2 gassoso reagisce in superficie con le molecole di acqua producendo HOCl :



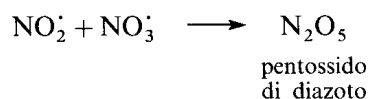
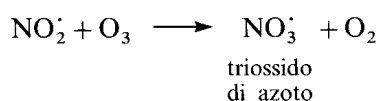
La reazione delle due forme in cui il cloro si trova disciolto produce cloro molecolare che sfugge nella fase gassosa:



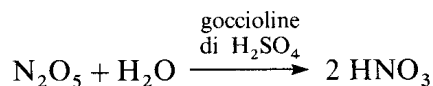
(piuttosto che di una ricerca sperimentale diretta), si stima che quasi metà della attuale diminuzione dell'ozono alle medie latitudini settentrionali sia dovuta a reazioni a carico dei solfati, mentre poco minore potrebbe essere la diminuzione collegata alla primavera artica.

Alla diminuzione dell'ozono può contribuire un meccanismo indiretto che implica la partecipazione delle goccioline contenenti acido solforico e deriva da una velocità di denitrificazione dell'aria stratosferica insolitamente elevata.

L'ozono stesso trasforma parte del biossido di azoto, NO_2 in triossido, NO_3 che quindi si combina con altre molecole di NO_2 per formare pentossido di diazoto, N_2O_5 :



Il processo normalmente è reversibile tuttavia, in presenza delle goccioline liquide nella stratosfera, si verifica una conversione ad acido nitrico:



Con questo meccanismo, gran parte dell' NO_2 che normalmente sarebbe disponibile per legare il monossido di cloro come nitrato, ClONO_2 , diviene non disponibile per questo scopo e quindi una frazione maggiore degli atomi di cloro potrebbe presentarsi nella forma cataliticamente attiva.

Concludendo, attualmente la diminuzione dell'ozono ammonta *globalmente* al 2 per cento per decennio; questo valore è molto maggiore del 5 per cento di perdita totale previsto negli anni '80 dagli scienziati per il 2050 sulla base di processi implicanti soltanto reazioni in fase gassosa.

Il maggiore ammontare della perdita dell'ozono può essere dovuto al sommarsi di tutti i processi implicanti i cristalli e le goccioline presenti nella stratosfera. In effetti, è stato trovato che quasi tutta la perdita dell'ozono si verifica nella parte più bassa della stratosfera, alle quote a cui predominano i cristalli e le goccioline e dove sono quantitativamente più importanti i processi chimici cui questi partecipano.

Alcune delle più recenti ricerche sulla distruzione dell'ozono nella parte inferiore della stratosfera sono riassunte nella Scheda 2.5.

SISTEMATICA DELLA CHIMICA DELLA STRATOSFERA: RICAPITOLAZIONE

25 A prima vista, le molte reazioni chimiche di cui abbiamo parlato in questo capitolo possono apparire scollegate e di difficile memorizzazione. Tuttavia, in questo gruppo di equazioni chimiche esistono delle regolarità che possono facilitarne l'apprendimento.

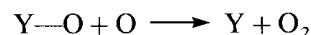
In particolare, molte delle specie chimiche presenti nella stratosfera possiedono solo *un atomo di ossigeno debolmente legato*; tale atomo può essere facilmente staccato dal resto della molecola (indicata come Y) in molti modi caratteristici. Nella Tabella 2.2 sono elencate le molecole del tipo Y—O che contengono un atomo di ossigeno debolmente legato. In ogni caso, la dissociazione di questo atomo di ossigeno richiede molta meno energia di quella necessaria per rompere qualunque altro legame presente nella molecola, talché la risultante specie chimica Y rimane stabile. Si noti che le specie chimiche del tipo di Y, diverse dall' O_2 , sono i radicali liberi che abbiamo precedentemente indicato come catalizzatori della decomposizione dell'ozono del tipo X.

In termini di struttura elettronica, tutti gli atomi di ossigeno debolmente legati sono uniti con un legame semplice ad un altro atomo elettronegativo fornito di uno o più doppietti elettronici liberi. L'interazione tra i doppietti elettronici di questo atomo e quelli presenti sull'atomo di ossigeno indebolisce il legame semplice.

Le reazioni caratteristiche che implicano la partecipazione di atomi di ossigeno debolmente legati possono essere così elencate:

1. Reazioni con ossigeno atomico

In questo caso l'atomo di ossigeno causa il distacco dell'atomo di ossigeno labile combinandosi con esso:



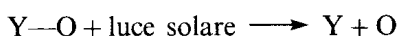
Queste reazioni sono tutte esotermiche poiché il legame $\text{O}=\text{O}$ è molto più stabile del legame Y—O.

Tabella 2.2 Molecole contenenti atomi di ossigeno labili

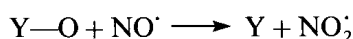
Molecola Y—O	Struttura di Y—O	Osservazioni
O_3	$\text{O}_2\text{—O}$	L'atomo di ossigeno più labile
$\text{HOO}\cdot$	HO—O	
$\text{ClO}\cdot$	Cl—O	
$\text{BrO}\cdot$	Br—O	
NO_2	ON—O	L'atomo di ossigeno meno labile

2. Decomposizione fotochimica

La specie chimica YO assorbe dalla luce solare le radiazioni UV-B o radiazioni di lunghezza d'onda ancora maggiore per poi liberare l'atomo di ossigeno labile:

3. Reazione con NO[•]

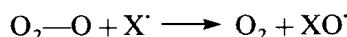
L'ossido di azoto sottrae l'atomo di ossigeno labile:



Questa reazione è esotermica poiché la forza del legame ON—O è la massima fra quelle relative ad atomi di ossigeno labili. (Si ricordi il principio generale che le reazioni esotermiche a carico di radicali liberi sono relativamente veloci.)

4. Sottrazione di ossigeno dall'ozono

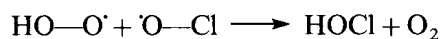
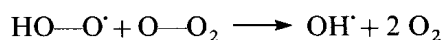
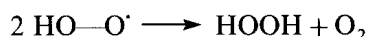
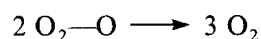
La sottrazione dell'atomo labile dalla molecola dell'ozono solo per formare la specie chimica Y—O è caratteristico di OH[•], Cl[•], Br[•] e NO[•]. Così tutti questi radicali agiscono da decompositori catalitici dell'ozono del tipo X:



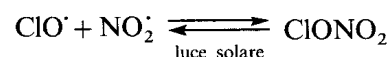
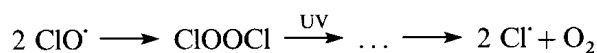
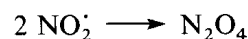
La reazione cui partecipa l'ozono è esotermica poiché vi partecipa il più debole dei legami caratteristici di un atomo di ossigeno labile. L'altra specie chimica YO non va incontro a questa reazione in misura significativamente importante perché la reazione a suo carico è endotermica e quindi la sua velocità trascurabile oppure perché la specie chimica X reagisce più rapidamente con altre specie chimiche.

5. Combinazione di due molecole YO

Se la concentrazione delle specie chimiche del tipo YO diviene alta esse possono reagire per collisione di due molecole (identiche o di tipo differente). Se almeno una di esse è O₃ oppure HOO[•], talché viene a crearsi una catena instabile di tre o più atomi di ossigeno, gli atomi di ossigeno labili si combinano per formare una o più molecole di O₂:



Nel caso in cui nessuna di esse è HOO[•] oppure ozono, le due molecole YO si combinano formando una molecola più grande che successivamente spesso si decompone fotochimicamente:



Le molecole del tipo YOOY hanno una modesta stabilità termica e anche a temperature moderate possono dissociarsi nei loro componenti YO prima che abbiano il tempo di verificarsi l'assorbimento della luce e la fotolisi.

Oltre alla reazione che implica la partecipazione di atomi labili di ossigeno, un altro processo caratteristico della chimica atmosferica è la sottrazione di un atomo di idrogeno. Le specie chimiche OH[•], O[•], Cl[•] e Br[•] sottraggono facilmente un atomo di idrogeno da molecole stabili quali il metano purché la reazione sia esotermica.

Problema 2.19

Quale(i) delle seguente(i) specie non contiene (contengono) un atomo di ossigeno labile?

- a. HOO[•] b. OH[•]
c. NO[•] d. O₂ e. ClO[•]

Problema 2.20

Da quale specie chimica del tipo Y—O

- a. NO[•] può sottrarre un atomo di ossigeno?
b. L'ossigeno atomico sottrae un atomo di ossigeno?
c. La luce solare causa il distacco di un atomo di ossigeno?
d. Si forma la specie chimica Y—O—O—Y (con gruppi Y identici) nell'atmosfera?
e. Viene prodotto O₂ quando reagiscono due specie chimiche identiche del tipo YO?

Problema 2.21

Utilizzando i medesimi principi dell'esercizio precedente, predire quale potrebbe essere il più probabile destino delle molecole di BrO[•] in una regione dell'atmosfera

- a. ricca di ossigeno atomico,
b. ricca di ClO[•],
c. ricca di BrO[•] stesso,
d. in cui è alta l'intensità della luce solare.

Problema 2.22

Utilizzando i medesimi principi dell'esercizio precedente, dedurre quale (i) reazione (i) nell'atmosfera potrebbe (ro) generare

- a. ClONO_2 , b. ClOOC , c. atomi di Cl^\cdot

Problema 2.23

Disegnare la struttura di Lewis del radicale libero FO^\cdot . Sulla base di questa struttura, è possibile prevedere se esso contiene un atomo di ossigeno labile? Se è così, perché esso non partecipa attivamente alla chimica dell'atmosfera?

Domande di ripasso

- Quali sono i tre gas che costituiscono la maggior parte dell'atmosfera della Terra?
- In quale intervallo di altitudini è compresa la troposfera? e la stratosfera?
- Quale è la stima attuale della perdita di ozono dalla stratosfera per decennio?
- Quale è l'intervallo delle lunghezze d'onda che costituiscono la luce visibile?
- Quale gas dell'atmosfera è il principale filtro della luce solare nell'intervallo di lunghezza d'onda 120-220 nm? Quale gas (se esiste) assorbe la maggior parte delle radiazioni solari di 220-320 nm di lunghezza d'onda? Quale gas assorbe soprattutto nella regione 320-400 nm?
- Con quale termine vengono indicati i pacchetti elementari di energia assorbita dalla materia?
- Quali sono le equazioni che pongono in relazione l'energia di un fotone, E , con la frequenza ν e la lunghezza d'onda λ della luce?
- Che cosa indica l'espressione «dissociato fotochimicamente» applicata all' O_2 atmosferico?
- Scrivere l'equazione della reazione chimica attraverso cui viene formato l'ozono nella stratosfera. Quali sono le fonti delle differenti forme di ossigeno che compaiono in tali reazioni come reagenti?
- Spiegare perché la densità dell'ozono raggiunge un massimo all'altezza di circa 25 km.
- Scrivere le due reazioni che, a parte le reazioni catalizzate, contribuiscono più significativamente alla distruzione dell'ozono nella stratosfera.
- Che cosa significa l'espressione «stato eccitato» applicata a un atomo o una molecola? In termini di simboli chimici, come è rappresentato uno stato eccitato?
- Spiegare perché l'espressione «strato dell'ozono» non è esatta.
- Che cosa è una unità Dobson? In che modo viene usata?
- Definire il termine «radicale libero» e fornirne due esempi importanti per la chimica della stratosfera.
- Quali sono le due tappe e la reazione complessiva attraverso cui specie del tipo X quali il ClO^\cdot distruggono cataliticamente l'ozono nella parte centrale e superiore della stratosfera?
- Che cosa significa il termine «stato stazionario» riferito alla concentrazione dell'ozono nella stratosfera?
- Spiegare perché, atomo per atomo, il bromo presente nella stratosfera distrugge una quantità di ozono maggiore di quella decomposta dal cloro.
- Descrivere il processo per cui il cloro viene ad essere attivato nel fenomeno del buco dell'ozono antartico.
- Quale è il principale meccanismo a quattro tappe per cui il cloro distrugge l'ozono nella primavera antartica?
- Spiegare perché non sono stati ancora osservati buchi dell'ozono nell'atmosfera artica.
- Quali sono i due effetti sulla salute dell'uomo previsti dagli scienziati come conseguenza della deplezione dell'ozono?
- Definire la sigla CFC e scrivere le formule dei due più comuni CFC. Fornire un tipo di utilizzazione per ogni CFC ricordato.
- Definire cosa si intende per «pozzo» nella troposfera. Con quale termine correlato vengono indicati i CFC?
- Spiegare che cosa sono gli HCFC e indicare quale tipo di reazione nella troposfera genera per essi un pozzo. La distruzione di questi composti nella troposfera è completa al 100%? Perché si ritiene che gli HCFC non siano utilizzabili a lungo termine come sostituti dei CFC duri?
- Quali tipi di sostanze sono stati proposti come sostituti a lungo termine dei CFC?
- Che cosa sono gli halon chimicamente? Quale è la loro principale utilizzazione?

Problema 2.24

Quale prodotto possiamo attenderci dalla reazione tra ClO^\cdot e NO^\cdot ?

Qual è il possibile destino del (i) prodotto (i) di questa reazione?

Trovare un meccanismo che comprenda (a) questa reazione, (b) la reazione tra Cl^\cdot e ozono e (c) la decomposizione fotochimica del NO_2 in NO^\cdot e ossigeno atomico.

È il risultato netto di questo ciclo di reazioni responsabile della distruzione dell'ozono nella parte bassa della stratosfera?

28. Quali gas sono stati banditi in base agli accordi contenuti nel Protocollo di Montreal?
29. Spiegare perché l'immissione di etano nella stratosfera dell'Antartide potrebbe essere di giovamento per la riduzione del buco dell'ozono.
30. Spiegare perché la distruzione dell'ozono attraverso la reazione dell'O₃ con l'ossigeno atomico non si verifica in misura significativa nella bassa stratosfera.
31. Scrivere il meccanismo e la reazione complessiva attra-

verso cui nella bassa stratosfera si verifica la distruzione dell'ozono per mezzo di un processo catalitico che non implica la partecipazione di cloro né quella di ossido di azoto.

32. Descrivere in che modo l'immissione di SO₂ da fonti naturali quali i vulcani potrebbe innescare, nella stratosfera, la distruzione dell'ozono catalizzata da cloro. Nella risposta comprendete la reazione attraverso cui l'HCl viene trasformato in Cl. Perché la conversione dell'N₂O₅ ad acido nitrico sulle particelle di aerosol potrebbe aumentare la velocità di attivazione del cloro?

Suggerimenti per letture di approfondimento

MOLINA, M. J. e ROWLAND, F. S., (1974), *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalyzed destruction of ozone*, Nature, 249, pp. 810-812.

SOLOMON, S., (1990), *Progress toward a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion*, Nature, 347, pp. 347-354.

McFARLAND, M., (1989), *Chlorofluorocarbons and ozone*, Environmental Science and Technology, 23, pp. 1203-1207.

TAYLOR, J.-S., (1990), *DNA, sunlight, and skin cancer*, Journal of Chemical Education, 67, pp. 835-841.

STOLARSKI, R. S., (1988), *The Antarctic ozone hole*, Scientific American, gennaio, pp. 30-36. Trad. it.: *Il buco nell'ozono sull'Antartide*, Le Scienze, n. 235, marzo 1988, pp. 20.

TOON, O. B. e TURCO, R.P., (1991), *Polar stratospheric clouds and ozone depletion*, Scientific American, giugno, pp. 68-74. Trad. it.: *Nubi stratosferiche polari e buco dell'ozono*, Le Scienze, n. 276, agosto 1991, p. 46.

ROWLAND, F. S., (1991), *Stratospheric ozone depletion*, Annual Reviews of Physical Chemistry, 42, pp. 731-768.

BRUNE, W. H. et al., (1991), *The potential for ozone depletion in the Arctic polar stratosphere*, Science, 252, pp. 1260-1266.

TURCO, R. P., TOON, O. B. e HAMILL, P. (1989), *Heterogeneous physicochemistry of the polar ozone hole*, Journal of Geophysical Research, 94, pp. D16493-D16510.

GRIBBIN, J., (1988), *The Hole in the Sky*, New York, Bantam Books.

KERR, J. B. e McELROY C. T., (1993), *Evidence for large upward trends of ultraviolet-B radiation linked to ozone depletion*, Science, 262, pp. 1032-1034.

KLALIL, M. A. K. e RASMUSSEN, R. A., (1993), *The environmental history and probable future of fluorocarbon AA*, Journal of Geophysical Research, 98, pp. 23091-23106.

MADRONICH, S. e DE GRUIJL, F.R., (1993), *Skin cancer and UV radiation*, Nature, 366, pp. 23.

2. LA CHIMICA DEL BUCO DELL'OZONO

Intervista con Susan Solomon

Susan Solomon ha ricevuto il Ph.D. in Chimica all'Università della California a Berkeley nel 1981. In quello stesso anno entrò a far parte come ricercatrice della National Geographic and Atmospheric Administration. Negli anni 1986-87 la Dottoressa Solomon ha fatto parte della spedizione alla Stazione McMurdo, in Antartide, per studiare le cause del buco dell'ozono. È membro della National Academy of Sciences e considerata tra i maggiori esperti al mondo delle cause della diminuzione dell'ozono.

Come è cambiato lo studio della chimica dell'ozono da quando è stato scoperto il «buco» sopra l'Antartide? A quali domande in proposito ritiene che gli scienziati potranno dare una risposta nel prossimo decennio?

La scoperta del buco dell'ozono ha prodotto una rivoluzione nel pensiero scientifico quale può verificarsi una volta ogni cento anni in una disciplina scientifica; in particolare, essa ha dimostrato che un cambiamento globale dell'ambiente non era più una possibilità da collocare in un lontano futuro, bensì una realtà del ventesimo secolo.

Ci aspettavamo un cambiamento dei livelli di ozono nella parte superiore dell'atmosfera pari a qualche punto percentuale intorno al 2050, mentre il British Antarctic Survey dimostrò che, almeno in una parte del mondo, i livelli di ozono erano già caduti di circa il 50%. Da un punto di vista più tecnico, fu dimostrato che il «pensiero della chimica in fase gassosa» che noi chimici della stratosfera avevamo usato per decenni doveva essere profondamente modificato in modo da includervi il ruolo chiave giocato dalle reazioni alla superficie delle particelle della stratosfera.

Nei prossimi dieci anni, gli scienziati che studiano l'ozono dovranno trovare una risposta a due importanti domande: quale è la causa delle perdite di ozono che sono state osservate al di fuori dell'Antartide (particolarmente alle medie latitudini), e quanto potrà aggravarsi la deplezione dell'ozono all'inizio del ventunesimo secolo,

quando i livelli di cloro nella stratosfera raggiungeranno i valori massimi mai osservati?

C'è una reale possibilità che nei prossimi anni si formi un buco dell'ozono anche al di sopra dell'Artide?

Molti ricercatori ritengono concreta la possibilità che nei prossimi decenni potrà formarsi un buco dell'ozono anche sull'Artide, sebbene ciò non sia ancora avvenuto. Nell'artico si è già verificata una significativa riduzione del livello di ozono, dell'ordine del 10-20%, un valore tuttavia assai inferiore al 40-60% che è stato osservato nell'Antartide. Le differenze tra i due emisferi fondamentalmente risiedono nel fatto che la stratosfera artica è generalmente meno fredda di quella antartica, specialmente durante la primavera. Ciò significa che le temperature sono un fattore critico dato che sia la luce solare che le nubi che si formano alle basse temperature giocano un ruolo della massima importanza nel causare la rapida diminuzione dell'ozono.

Tuttavia, come avviene a livello del suolo, le temperature nella stratosfera variano da un anno all'altro. Quindi è possibile supporre che una primavera stratosferica insolitamente fredda possa causare la comparsa di un buco dell'ozono sull'artico. Ci si aspetta anche che, nel futuro, gli effetti combinati di altri cambiamenti prodotti dalle attività umane potranno causare un generale abbassamento della temperatura della stratosfera che potrà favorire la comparsa di un buco dell'ozono sull'artico. Uno di questi cambiamenti è dato dall'aumento dei livelli di biossido di carbonio e di altri gas responsabili dell'effetto serra. Sebbene, a livello della superficie terrestre, producano un riscaldamento del clima, si prevede che queste sostanze nella stratosfera produrranno un raffreddamento.

Gli scienziati hanno qualche idea sulle cause della deplezione dell'ozono in aree terrestri lontane dai poli? Se sì, quali sono queste cause?

Probabilmente due diversi fattori influenzano la deplezione dell'ozono nelle zone non polari. Uno di questi è semplicemente la diluizione dell'aria impoverita di ozono che lascia i poli spostandosi verso le latitudini più basse; ciò, in qualche misura, deve verificarsi e l'importanza quantitativa di questo fattore dipende dall'entità dell'isolamento dell'aria nelle regioni polari. Ciò che non sappiamo ancora con certezza è se l'aria polare può mescolarsi con quella presente alle latitudini inferiori una, due o tre volte per inverno oppure no. Tuttavia sappiamo che ciò si verifica almeno una volta e che questo di per sé causa una diminuzione del contenuto di ozono nell'intero emisfero se si è verificata una perdita netta di ozono a livello polare. Inoltre, esistono prove convincenti che alcune delle reazioni che si verificano a livello delle superfici congelate presenti nella stratosfera polare possono avere luogo anche sulle superfici liquide che si trovano nella stratosfera alle latitudini intermedie. Si ritiene che queste stesse reazioni contribuiscano alla perdita di ozono che si verifica a queste latitudini. È necessario che conosciamo meglio in che modo le grandi masse di aria interagiscono per poter prevedere che cosa potrà accadere nel futuro.

Perché è così importante valutare e studiare oggi questo problema se al presente gli effetti sono relativamente modesti?

È importante che questo problema sia attentamente seguito poiché le emivite dei gas in questione sono molto lunghe; i CFC rimangono nell'atmosfera da 50 a 500 anni a seconda del particolare tipo di prodotto. Pertanto, se aspettiamo che la diminuzione dell'ozono raggiunga livelli tali da produrre guasti ambientali gravi dovremo imparare a convivere con i problemi conseguenti per decenni o addirittura secoli prima che la situazione cominci a migliorare.

Quale futuro possiamo attenderci per lo strato dell'ozono considerando gli at-

tuali accordi internazionali? Qual è il ruolo degli HCFC e del bromuro di metile?

Grazie agli accordi internazionali in vigore, nel prossimo decennio il tasso di cloro nella stratosfera aumenterà di circa il 10% rispetto agli attuali livelli per poi iniziare un lento declino. Occorreranno da 40 a 60 anni perché possiamo attenderci che il buco dell'ozono sull'antartico inizi a ridursi. Pressoché tutti i composti dannosi per l'ozono saranno banditi entro il 1996. Sebbene contengano ancora cloro, gli HCFC sono ritenuti molto meno dannosi per lo strato dell'ozono dei CFC che stanno sostituendo. Molti ritengono che questi composti saranno usati solo provvisoriamente, fino allo sviluppo di nuove tecnologie che potranno fare a meno dei CFC, oppure che a lungo termine il loro uso sarà limitato a particolari impieghi e quindi quantitativamente modesto. Il bromuro di metile è un prodotto utilizzato soprattutto in agricoltura ma proveniente anche da fonti naturali. Si ritiene che questo prodotto sia dannoso per lo strato dell'ozono quanto molti dei composti che sono stati banditi. Tuttavia il bromuro di metile ha una vita media nell'atmosfera di soli due anni o meno, talché qualsiasi effetto di questa sostanza sullo strato dell'ozono potrebbe essere annullato in breve tempo una volta che se ne decretasse il bando. La decisione se usare gli HCFC e il bromuro di metile, in che misura e per quanto tempo è un problema politico, non scientifico.

Gli aerei di linea che volano nella bassa stratosfera hanno effetti negativi sui livelli dell'ozono?

L'emissione di ossidi di azoto nella bassa stratosfera da parte degli aerei di linea può contribuire in qualche misura alla diminuzione dei livelli di ozono ma l'importanza di tali sostanze è di gran lunga inferiore a quella dei CFC.

La flotta di aerei che volano nella stratosfera attualmente è assai modesta ma è possibile che in futuro essa possa aumentare considerevolmente. Occorre che la ricerca prosegua perché possiamo comprendere appieno gli effetti non solo degli ossidi di azoto liberati da questi aerei ma anche quella degli idrocarburi incombusti, dei gas a base di zolfo, del vapore acqueo e così via.

È possibile combattere con successo la diminuzione dell'ozono inviando nella stratosfera razzi carichi di questo gas o di altre sostanze?

Occorre molta energia per spezzare la molecola dell'O₂ e sintetizzare quella dell'ozono.

Se anche decidessimo di investire del denaro per produrre ozono, occorre tenere presente che la più grande centrale nucleare degli Stati Uniti non produce in un anno tutta l'energia che sarebbe necessaria per sintetizzare una quantità di ozono sufficiente a riempire il buco. Inoltre l'ozono è un gas molto reattivo e tende a decomporre alle interfacce cosicché non può essere stipato in un contenitore per essere trasportato. Quindi sintetizzare ozono per riempire il buco di questo gas nella stratosfera non appare una soluzione conveniente. Altri tipi di intervento diretto sul buco dell'ozono devono fare i conti con un problema di volume.

Il buco dell'ozono è molto grande; esso ha una superficie che è quasi il doppio di quella degli Stati Uniti continentali e uno spessore pari a quello del Monte Everest. Si tratta di un volume enorme di gas da lavorare o da aggiungere. Nessuno ha ancora sviluppato alcuna concreta strategia per rimediare direttamente al problema della diminuzione dell'ozono.

Pensa che siano ormai note tutte le più importanti reazioni chimiche che possono essere causa della diminuzione dell'ozono nella stratosfera, oppure sono necessari altri studi?

Ci sono ancora molte cose che non conosciamo circa la deplezione dell'ozono.

Non comprendiamo ancora bene la dinamica della diminuzione dell'ozono alle medie latitudini né quali effetti la diminuzione dell'ozono potrà avere sul clima sia nella stratosfera che a livello del terreno.

Ancora, non sappiamo quale sarebbe l'abbassamento dei livelli dell'ozono se si verificasse una grave esplosione vulcanica di intensità dell'ordine di quella del vulcano Tambora che immettesse particelle nell'atmosfera di oggi, ricca di cloro. Non sappiamo se e quando lo strato dell'ozono comincerà a ricostituirsi; sebbene siano stati posti in essere dei sistemi di controllo, sembra prudente verificare se tali controlli sortiranno gli effetti per cui sono stati attivati.

Non sappiamo quali siano le molecole in sostituzione dei CFC che presentano le migliori proprietà. Infine, non sappiamo molto sugli effetti di un aumento delle radiazioni UV sugli ecosistemi.