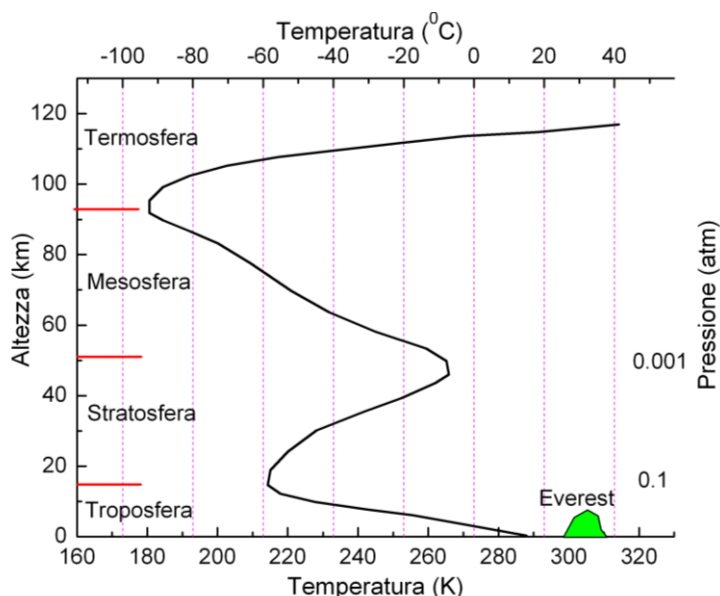
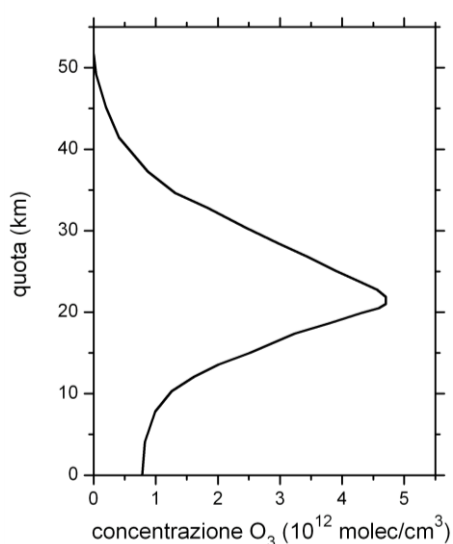


Chimica della stratosfera e ruolo dell'ozono

Il grafico sotto indica le regioni in cui è convenzionalmente suddivisa l'atmosfera a seconda dell'altezza dalla superficie terrestre. Come si vede la temperatura (mediata a tutte le latitudini) cambia drasticamente con la distanza dalla superficie. Alcuni valori indicativi della pressione, che diminuisce gradualmente con l'altezza, sono riportati sulla destra. La regione più bassa, a contatto con il suolo, dove la densità dell'aria è maggiore, viene detta troposfera e contiene circa l'85 % di



tutti i gas atmosferici. In questa regione la temperatura diminuisce fortemente fino a un minimo di circa -60 °C intorno ai 15 km. Questa linea immaginaria viene detta *tropopausa*. Ad altezze più elevate si osserva un aumento di temperatura fino a circa -10 °C a un'altezza di circa 50 km (*stratopausa*). La regione che va dal minimo al massimo locale di temperatura viene detta **stratosfera**. Ad altezze più elevate, nella mesosfera, si ha ancora una diminuzione di temperatura fino a un minimo intorno ai 90 km e successivamente la temperatura aumenta nella termosfera.



In questo capitolo ci occuperemo della chimica della stratosfera, in cui il ruolo principale viene giocato dal comportamento fotochimico della molecola di ozono O₃. Questa molecola non è uniformemente distribuita secondo l'altezza ma si trova fortemente concentrata nella stratosfera (tra 10 e 40 km) con un massimo attorno a 20 km, come mostrato nel grafico accanto. La ragione di questa singolare distribuzione di O₃ con l'altezza sta nel ruolo molto importante che questo gas svolge come filtro della radiazione solare ultra violetta (UV-B). Se questa radiazione arrivasse intatta alla superficie della Terra causerebbe severi danni agli organismi viventi in quanto le molecole di DNA assorbono questa radiazione e subiscono modificazioni chimiche che ne possono alterare la funzione biologica.

Nel 1980 fu scoperto che sull'Antartide c'era un buco di ozono, ovvero una circonferenza approssimativa entro cui

la concentrazione di ozono risultava minore rispetto al resto della Terra. Questo è stato ed è un problema ambientale molto serio che, diversamente da altri problemi ambientali, è stato preso molto sul serio dalla comunità scientifica e dai governi delle nazioni.

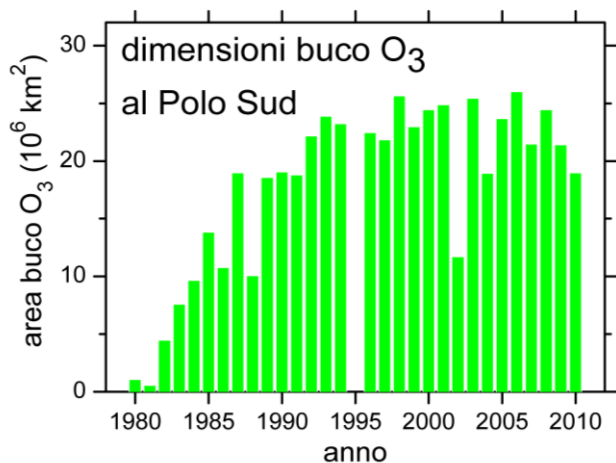
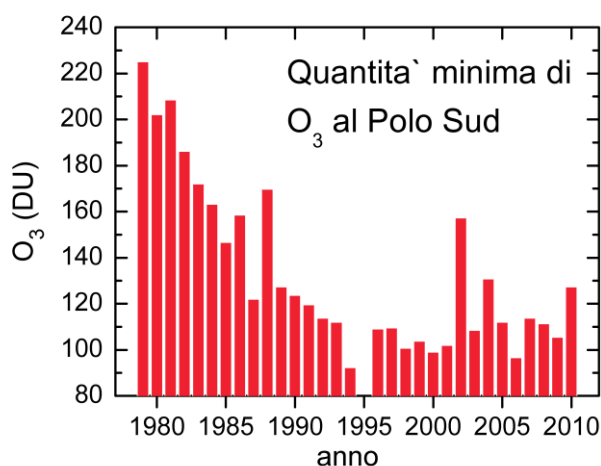
Il grafico sopra, che riporta la concentrazione di ozono con l'altezza, non deve trarre in inganno lasciando pensare che la concentrazione di ozono sia elevata rispetto alle altre molecole dell'aria. Infatti, a 20 km la concentrazione totale dei gas atmosferici è dell'ordine di 10¹⁷ molecole/cm³ per

cui la frazione molare di O_3 è ancora molto bassa, dell'ordine di 10^{-5} . La peculiarità di O_3 è che la sua concentrazione mostra un massimo a 20 km con una netta controtendenza rispetto per esempio a N_2 , la cui concentrazione decresce in modo monotono con l'altezza.

Lo strato di O_3 si misura in unità Dobson (DU). 1 DU equivale a uno strato alla superficie terrestre di 0.01 mm alla densità di 1 atm ed alla temperatura di 0 °C. La quantità media di ozono è intorno a 350 DU. Questo vuol dire che se tutta questa quantità di ozono fosse portata al livello del suolo, esso formerebbe uno strato di 3.5 mm. L'ozono si forma prevalentemente nella fascia tropicale ma le correnti stratosferiche lo portano verso i poli, dove la sua quantità è intorno a 450 DU, contro un valore di 250 DU ai tropici. Quando si formano buchi di ozono la concentrazione polare diminuisce sensibilmente.

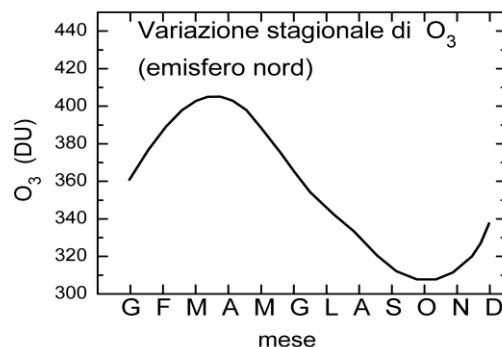
La figura accanto (in alto) riporta la concentrazione giornaliera minima osservata sull'Antartide a ogni primavera (mediata dal 15/9 al 15/10) degli ultimi 25 anni. Come si vede negli anni 1980 si è osservata una netta diminuzione, mentre negli ultimi anni questo valore minimo si è in parte stabilizzato su valori comunque assai più bassi di quelli degli anni precedenti il 1980.

Si definisce il buco dell'ozono come l'area compresa all'interno della linea (intorno al polo sud) corrispondente a 220 DU. Quindi il buco dell'ozono è la superficie sopra al polo



sud ove la concentrazione di ozono è inferiore a 220 DU. L'andamento negli anni (mediato dal 7/9 al 13/10) è riportato nella figura accanto in milioni di km^2 . L'aumento della superficie è evidente ed è anche evidente come vi sia una stretta correlazione tra i due grafici. Infatti, a una diminuzione della concentrazione minima di ozono, corrisponde un aumento del buco. Le dimensioni del buco si possono apprezzare meglio se si considera che la superficie dell'intera Antartide è circa 13 milioni di km^2 , per cui appare che il buco dell'ozono dal 1990 in poi risulta più grande dell'Antartide.

Il grafico accanto riporta le variazioni stagionali medie della concentrazione di ozono nell'emisfero nord. In primavera si ha la massima concentrazione mentre in autunno (primavera all'emisfero sud) si osserva un minimo. Come vedremo queste oscillazioni hanno una chiara spiegazione scientifica legata al ciclo delle sostanze che contribuiscono alla distruzione dell'ozono stratosferico.



La scoperta del buco dell'ozono negli anni 1980 ha dato luogo a una serie di studi approfonditi che hanno chiarito che **la ragione della diminuzione di O_3 al polo sud** durante la primavera (ottobre-novembre) **sta nella presenza di atomi di cloro**. Le previsioni indicano che il buco comparirà ancora almeno fino alla metà di questo secolo e ci sono timori che un fenomeno analogo possa accadere anche al polo nord (Artide).

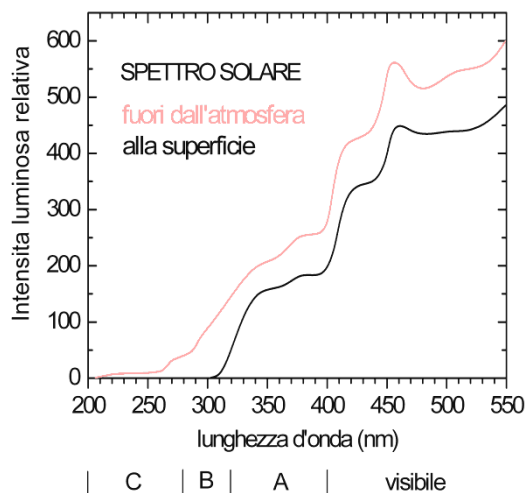
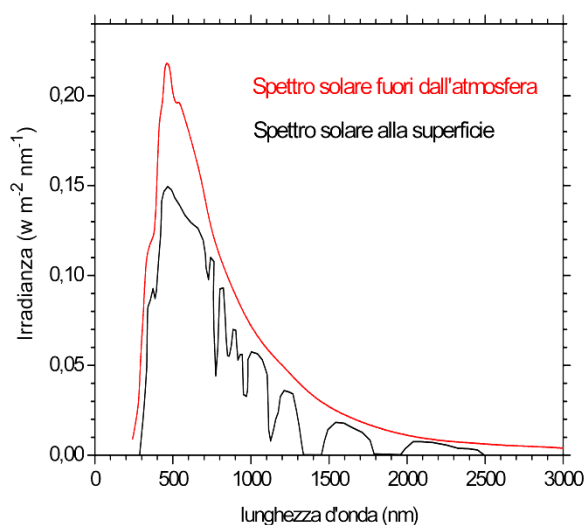
Filtro dell'Ossigeno e dell'ozono nella regione UV

Nella tabella sotto sono riportati gli intervalli di lunghezza d'onda che corrispondono alla classificazione delle radiazioni elettromagnetiche

		Lunghezza d'onda (nm)
raggi X		< 50
Ultra Violetto (UV)		50 - 200
	UV - C	200 - 280
	UV - B	280 - 320
	UV - A	320 - 400
Visibile		400 - 750
Infrarosso (IR)		750 - 4000
	termico	4000 - 100'000

Come già accennato le radiazioni pericolose per gli organismi viventi sono quelle di lunghezza d'onda inferiore a 400 nm, cioè le radiazioni UV ed i raggi X. Le radiazioni nel visibile invece sono di fondamentale importanza, non solo perché ci permettono di vedere, ma anche perché necessarie alla fotosintesi clorofilliana ed a molte funzioni biologiche degli animali.

Il grafico sotto a sinistra mostra lo spettro solare fuori dall'atmosfera (non filtrato) e come arriva alla superficie della Terra (filtrato dai gas e aerosol atmosferici). Il grafico sotto a destra mostra le stesse quantità con dati più dettagliati nella zona UV + visibile. Come si vede la radiazione con $\lambda < 300$ nm viene praticamente filtrata in modo completo dai gas atmosferici, ed in particolare dall'ossigeno molecolare, anche se per i raggi X c'è un contributo significativo dell'azoto molecolare.



Lo spettro di assorbimento dell'ossigeno molecolare (vedi figura successiva) mostra infatti un forte assorbimento fino a 180 nm, ma che continua fino a 250 nm (vedi inserto). Notare che il grafico

riporta la probabilità di assorbire un fotone per molecola, per cui la probabilità complessiva va moltiplicata per il numero di molecole, che è significativamente alto per O_2 .

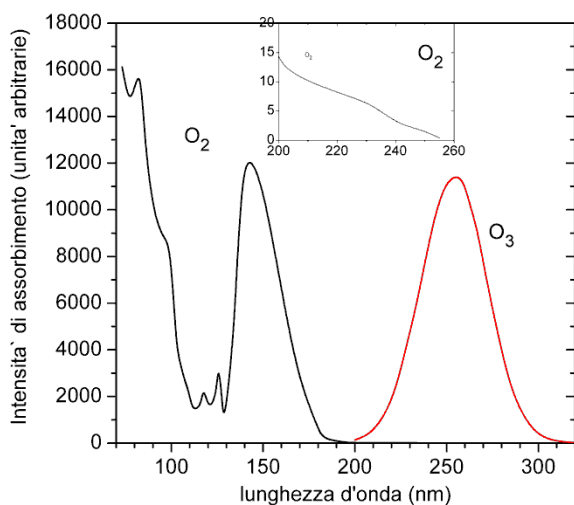
L'ozono ha il suo massimo di assorbimento verso 250 nm (vedi figura) per cui assorbe le radiazioni da 220 a 290 nm (UV-C e UV-B) ed insieme all'ossigeno O_2 fa sì che le radiazioni nocive non arrivino alla superficie terrestre. Sopra i 290 nm l'ozono non riesce più ad assorbire completamente la radiazione perché la sua intensità di assorbimento diventa via via più bassa. Una frazione radiativa dal 10% al 30 % a seconda della latitudine, raggiunge la superficie per cui **l'ozono non ci protegge completamente dalla radiazione UV-B**. Nella regione 320-400 nm l'ozono non assorbe radiazione per cui la componente UV-A arriva pressoché inalterata alla superficie. L'anidride carbonica, in effetti, sarebbe capace di assorbire gli UV-A, ma la sua modesta concentrazione rende assai inefficace il filtro di questa radiazione. I raggi UV-A sono però meno pericolosi dei raggi X, UV-C e UV-B perché hanno un'energia minore e provocano alterazioni più modeste alle molecole biologiche. Ricordiamo infatti che l'energia di un fotone è $E = h\nu$ dove h è la costante di Planck e ν è la frequenza temporale del campo elettrico associato alla radiazione. Poiché la frequenza è l'inverso del periodo T , ed essendo c la velocità di propagazione dell'onda, si ottiene

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{c}{\lambda}$$

Quindi, sostituendo si ottiene l'energia di un fotone vs. la lunghezza d'onda

$$E = hc/\lambda$$

La formula mostra come energie elevate dei fotoni siano associate a basse lunghezze d'onda.



Da questa analisi appare chiaro che l'ozono gioca un ruolo assai importante per la riduzione della radiazione UV-B dato che copre una regione spettrale non coperta né da O_2 né da N_2 . La riduzione della concentrazione di ozono stratosferico quindi provoca un innalzamento della quantità di raggi UV-B che giungono alla Terra. Si calcola che una riduzione dell'1% della quantità di ozono provoca un aumento della radiazione UV-B del 2%. Ciò costituisce un rischio ambientale importante, in quanto una limitata esposizione dell'uomo ai raggi UV-B provoca solo una scottatura, ma una prolungata esposizione aumenta l'incidenza di problemi alla pelle più importanti. Il più pericoloso (melanoma) è fortemente maligno,

con tasso di mortalità del 25%. Altri tumori con diffusione lenta sono invece curabili e sono direttamente correlati all'esposizione a raggi UV. L'esposizione a raggi UV-B causa anche problemi agli occhi (cataratta, maculopatia della retina) e, sembra, anche problemi al sistema immunitario. Tuttavia, l'esposizione alla luce solare ha anche effetti benefici, come la sintesi della vitamina D, necessaria per l'utilizzo del calcio per la solidità delle ossa. La più comune forma di protezione da queste radiazioni consiste in lozioni che si spalmano sulla pelle e che assorbono le radiazioni pericolose senza degradarsi, in modo da essere efficaci per parecchio tempo. Va ricordato che tali radiazioni hanno effetti negativi anche per le piante e per diverse specie anfibie.

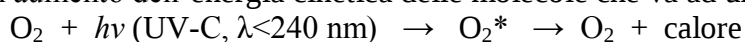
Reazioni dell'ozono nella stratosfera: meccanismo di Chapman

La sequenza delle reazioni chimiche che coinvolgono la formazione e distruzione dell'ozono nella stratosfera fu studiata per la prima volta da Dobson agli inizi del 1900 e da Chapman, che nel 1930 propose il seguente meccanismo, che è in grado di spiegare i fenomeni osservati: inversione termica, presenza dell'ozono nella stratosfera e filtro dei raggi UV-B.

La reazione d'inizio riguarda la fotolisi dell'ossigeno molecolare, che avviene nelle ore diurne negli strati alti della stratosfera dove la radiazione solare è poco filtrata

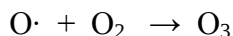
INIZIO	$\text{O}_2 + h\nu (\text{UV-C}, \lambda < 240 \text{ nm}) \rightarrow \text{O}_2^* \rightarrow 2\text{O}\cdot$
--------	---

L'ossigeno molecolare assorbe un fotone UV-C nella banda centrata a 150 nm che si estende fino a 250 nm (si veda lo spettro di assorbimento di O_2 nella figura sopra) e passa a uno stato elettronico eccitato O_2^* , cioè uno stato che ha un eccesso di energia e quindi risulta reattivo a tal punto da rompere la molecola per formare ossigeno atomico $\text{O}\cdot$ (il simbolo $\cdot$ indica che l'ossigeno atomico è un radicale e quindi esso stesso è molto reattivo). Può anche accadere che O_2^* disperda il suo eccesso di energia in un aumento dell'energia cinetica delle molecole che va ad urtare



In questo caso si ha una trasformazione netta da energia radiante in calore ceduto all'ambiente, che porta ad un aumento della temperatura.

Un'altra possibilità è che gli atomi di ossigeno reagiscano nella parte alta della stratosfera con le molecole di ossigeno a formare ozono



che viene trasportato nella parte più bassa della stratosfera. Questa reazione, che è esotermica, non procede però rapidamente perché l'ozono così formatosi ha un eccesso di energia e non è quindi stabile. La reazione sopra procede invece in modo efficace se vi partecipa anche una terza molecola, che ha il compito di dissipare l'eccesso di energia dovuto alla forte esotermicità. Quindi la reazione di formazione dell'ozono che effettivamente avviene è

PROPAGAZIONE-1	$\text{O}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}'$	$\Delta H = -107 \text{ kJ/mol}$
----------------	--	----------------------------------

dove $\text{M} = \text{N}_2, \text{O}_2$ e con M' che indica la stessa molecola con una quantità aumentata di energia cinetica (ovvero più calda). È chiaro che la molecola M' trasmette in seguito parte della sua energia cinetica alle altre molecole attraverso gli urti, per cui la temperatura tende a uniformarsi.

Questa reazione esotermica è responsabile **dell'inversione termica** della stratosfera (dalla tropopausa alla stratopausa) definita come la zona dove $(dT/dh) > 0$ (h = altezza dalla superficie terrestre). Questo fenomeno limita la circolazione verticale nella stratosfera. Infatti, l'aria calda tende a salire perché è meno densa (principio di Archimede) e nella troposfera, dove $(dT/dh) < 0$, vi sono efficienti correnti ascensionali. Nella stratosfera l'aria calda sta già nella parte superiore per cui le correnti verticali sono piuttosto deboli e il mescolamento verticale è piuttosto lento. L'aria è quindi stratificata; da qui il nome stratosfera.

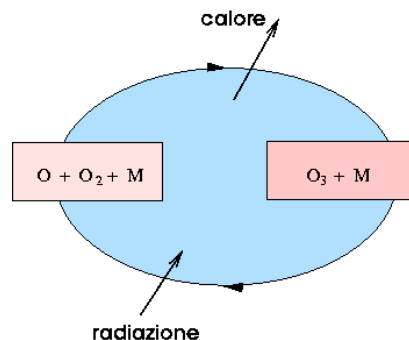
Torniamo alle reazioni che riguardano l'ozono. Come si è visto l'ozono è in grado di assorbire fotoni di lunghezza d'onda da 200 e 300 nm, per cui esso può subire una reazione fotochimica provocata soprattutto da radiazione UV-B

PROPAGAZIONE-2	$\text{O}_3 + h\nu (\text{UV-C, UV-B}, \lambda < 320 \text{ nm}) \rightarrow \text{O}_2^* + \text{O}\cdot$
----------------	--

che rigenera i reagenti della PROPAGAZIONE-1. Da notare che sia l'ossigeno molecolare che quello atomico vengono rigenerati in uno stato eccitato. L'ozono precedentemente formatosi subisce una reazione di foto-dissociazione provocata da raggi UV-B (o UV-C) che ha come conseguenza la sua distruzione. ***Questa è la reazione che fa sì che l'ozono sia così importante per lo schermo che realizza nei riguardi dei raggi UV-B.*** Viene anche rigenerato un atomo di ossigeno atomico che può dare luogo alla reazione di propagazione-1 e quindi riformare ozono.

Le due reazioni di propagazione formano quindi un ciclo chiuso, il cui bilancio energetico è riassunto nella figura a fianco. In pratica a ogni ciclo il sistema assorbe energia radiativa dai raggi solari e la trasforma in calore ceduto all'ambiente stratosferico. Il risultato è un **riscaldamento dei gas stratosferici e un filtro dei raggi UV-B**. Questo riscaldamento spiega il fenomeno dell'inversione termica osservata nella stratosfera.

Finché l'ozono continua a dissociarsi fotochimicamente, il ciclo continua e l'ozono si riforma dalla reazione di propagazione-1. Può anche accadere però che una molecola di ozono reagisca con un atomo di ossigeno, secondo la reazione di arresto

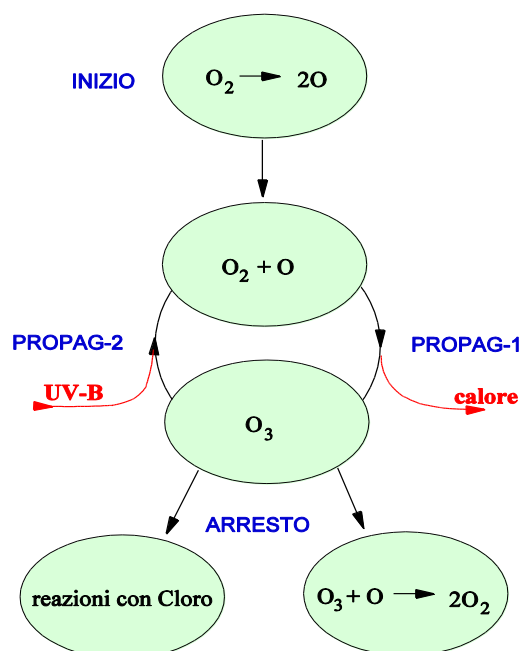


ARRESTO	$O_3 + O \cdot \rightarrow 2 O_2$	$E_a=17 \text{ kJ/mol}$
---------	-----------------------------------	-------------------------

Questa reazione distrugge l'ozono e porta alla fine del ciclo, che per continuare ad avvenire deve essere nuovamente innescato dalla reazione d'inizio. Come si vede l'energia di attivazione di 17 kJ/mol è abbastanza alta per cui gli urti tra $O \cdot$ e O_3 sono poco efficaci, nel senso che solo una piccola frazione di essi conduce ai prodotti. Considerando anche che le concentrazioni delle due specie chimiche sono abbastanza basse, **questa reazione è molto lenta**. L'altra possibile reazione di arresto



è ancora più lenta e può essere ignorata. Quindi, in assenza di altri meccanismi di arresto, il ciclo di Chapman può continuare (nelle ore diurne) con effetti benefici sulla vita degli esseri viventi.



Il ciclo di Chapman è schematicamente riassunto nella figura accanto. L'elemento rilevante è che l'ozono viene distrutto solo dall'assorbimento di un fotone UV-B, ma la produzione di atomi di ossigeno atomico nella stessa reazione (propagazione-2) fa sì che esso venga rigenerato ed il ciclo può continuare. Il bilancio energetico è già stato discusso ed è schematizzato dalle frecce in entrata ed in uscita dal ciclo: l'energia di raggi UV viene trasformata in calore e quindi in un innalzamento termico che rende conto dell'inversione termica della stratosfera. Le reazioni di arresto del ciclo sono abbastanza lente per cui il ciclo può continuare ad avvenire.

Come riportato nella figura però in presenza di atomi di cloro si innescano altre possibili reazioni di arresto e sono proprio queste che rendono conto della

diminuzione dell'ozono osservata all'inizio degli anni 1980.

Approssimazione dello stato stazionario nel ciclo di Chapman

Il meccanismo di Chapman è stato studiato approfonditamente e sono state misurate tutte le costanti cinetiche delle reazioni coinvolte. Possiamo osservare che nel ciclo entrano in gioco tre forme di ossigeno O_n ($n=1,2,3$) ed un terzo corpo M . L'ossigeno pari O_2 e M si trovano in largo eccesso rispetto alle forme di ossigeno dispari O, O_3 . La concentrazione di queste due ultime sostanze non cambia molto nel tempo, poiché nel ciclo non ci sono flussi netti che apportano o eliminano O e O_3 (ossigeno dispari). È quindi ragionevole supporre che, durante lo svolgimento del ciclo, le concentrazioni $[O]$ e $[O_3]$ siano circa costanti nel tempo. Questo corrisponde alla **approssimazione dello stato stazionario** che ci permetterà di ricavare delle utili relazioni tra le concentrazioni di tutte le specie coinvolte nel ciclo. Per fare ciò è necessario conoscere l'espressione cinetica delle quattro reazioni elementari del ciclo; in questo caso la situazione è assai favorevole perché l'ordine di reazione di ciascun componente è equivalente al suo coefficiente stechiometrico e quindi conosciamo l'equazione cinetica. Definendo la velocità rispetto alla concentrazione molare dell'ossigeno atomico $v = d[O]/dt$ scriviamo le quattro equazioni cinetiche

Inizio	$O_2 + h\nu(\text{UV-C}) \rightarrow 2O\cdot$	$v_1 = 2k_1[O_2]$
Propagaz. 1	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$v_2 = -k_2[O][O_2][M]$
Propagaz. 2	$O_3 + h\nu(\text{UV-B}) \rightarrow O_2 + O$	$v_3 = k_3[O_3]$
Arresto	$O_3 + O \rightarrow 2 O_2$	$v_4 = -k_4[O_3][O]$

Da notare che k_1 e k_4 sono proporzionali al valore dell'intensità della radiazione, alla lunghezza d'onda efficace per la rispettiva reazione. Applichiamo la condizione di stazionarietà alle concentrazioni dell'ossigeno dispari, ovvero eguagliamo a zero la variazione della concentrazione nel tempo, nell'ipotesi che tali concentrazioni siano piccole in ogni momento

$$\frac{d[O]}{dt} = 2k_1[O_2] - k_2[O][O_2][M] + k_3[O_3] - k_4[O_3][O] = 0$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_2][M] - k_3[O_3] - k_4[O_3][O] = 0$$

Se sommiamo le due equazioni otteniamo una relazione abbastanza semplice in cui il contributo delle reazioni propagazione 1 e 2 scompare

$$[O_3][O] = \frac{k_1}{k_4}[O_2] \quad (1)$$

Da questa relazione appare che il prodotto $[O_3][O]$, in modo del tutto ragionevole, è proporzionale alla costante cinetica della reazione di inizio ed inversamente proporzionale alla costante della reazione di arresto, che distrugge entrambe le specie di ossigeno dispari.

Se invece facciamo la differenza tra le due equazioni dello stato stazionario otteniamo

$$k_1[O_2] - k_2[O][O_2][M] + k_3[O_3] = 0$$

in cui possiamo trascurare il primo termine, che risulta essere assai più piccolo degli altri due. Otteniamo quindi

$$\frac{[O_3]}{[O]} = \frac{k_2}{k_3} [O_2][M] \quad (2)$$

Che mostra che questo rapporto dipende solo dalle costanti delle reazioni propagazione in modo del tutto consistente con la formazione/eliminazione delle due molecole di Ossigeno dispari. Moltiplicando adesso membro a membro le equazioni (1) e (2) si elimina la concentrazione dell'ossigeno molecolare e si ottiene un'espressione per la concentrazione dell'ozono

$$[O_3]^2 = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} [O_2]^2 [M] \quad (3)$$

in termini delle costanti cinetiche, della concentrazione dell'ossigeno pari e del terzo corpo. Questa equazione è la risultante della approssimazione dello stato stazionario applicata alle concentrazioni di Ossigeno dispari.

Risultati dell'approssimazione dello stato stazionario

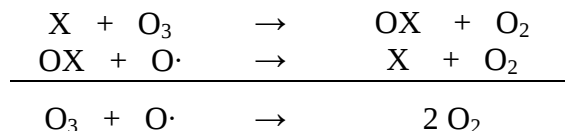
I principali commenti al risultato contenuto nella equazione (3) sono i seguenti.

- 1) Sostituendo nella (3) il valore misurato delle costanti cinetiche ed il valore di $[M] = [N_2] + [O_2]$, si ottiene $[O_3] \approx 10^{-4} [O_2]$ che mostra che l'ozono non è mai la specie dominante contenente atomi di ossigeno; nemmeno nella stratosfera.
- 2) La concentrazione alla seconda potenza dell'ozono risulta proporzionale alle costanti di velocità delle reazioni in cui appare come prodotto $k_1 k_2$ ed inversamente proporzionale quelle che portano alla sua distruzione $k_3 k_4$ in accordo con le reazioni del ciclo di Chapman.
- 3) La distribuzione in altezza di $[O_3]$ è determinata essenzialmente da due fattori. La concentrazione del terzo corpo **M diminuisce al crescere dell'altezza**, poiché l'aria diventa sempre più rarefatta. L'intensità della luce UV-C, che compare nella reazione di inizio ed è incorporata in k_1 , aumenta con l'altezza dato che la quantità di molecole sovrastanti, che schermano le radiazioni, diminuisce con l'altezza. Quindi k_1 **aumenta con l'altezza**. La concentrazione di ozono è perciò determinata da questi due fattori; a circa 25 km di altezza il prodotto $k_1 [M]$ è massimo e qui si dovrebbe trovare la massima concentrazione di ozono secondo le previsioni di Chapman.
- 4) C'è anche un effetto dovuto alla latitudine: la produzione di ozono sarà massima all'equatore, dove la radiazione è più intensa, e minima ai poli. Questo dipende ancora da k_1 che, a parità di quota, è minima ai poli e massima all'equatore. Questo spiega l'osservazione che l'ozono viene essenzialmente prodotto nella fascia tropicale e da qui successivamente distribuito su tutta la Terra, poli inclusi.

Se si confrontano i risultati teorici del modello di Chapman con i dati sperimentali si nota che l'andamento di $[O_3]$ con l'altezza coincide abbastanza bene, **tuttavia $[O_3]$ osservata risulta circa la metà di quella calcolata** all'incirca a tutte le altezze. La spiegazione di questa discrepanza è che la reazione di distruzione dell'ozono può essere accelerata da diversi catalizzatori, che non sono contemplati nel modello di Chapman. Va menzionato che ci sono altre problematiche legate al trasporto verticale ed orizzontale dell'ozono che rendono l'approssimazione dello stato stazionario non molto accurata. Tuttavia la ragione essenziale della discrepanza tra teoria e misure sta nella velocità di distruzione dell'ozono.

Distruzione catalitica dell'ozono (meccanismo I)

Oltre alla reazione di arresto $O_3 + O\cdot \rightarrow 2 O_2$ che abbiamo considerato sopra e che è l'unica reazione considerata nel meccanismo di Chapman che porta alla distruzione dell'ozono, ne esistono altre che coinvolgono altre molecole dell'atmosfera. Vi sono infatti alcune specie atomiche e molecolari che possono reagire con l'ozono secondo lo schema seguente



La terza riga riporta il bilancio complessivo della somma delle due prime reazioni. Nella prima reazione la molecola X riesce a strappare un atomo di ossigeno all'ozono, mentre nella seconda reazione c'è bisogno di un atomo di ossigeno per produrre ossigeno molecolare, con la liberazione della molecola X. Questa seconda reazione sarà perciò favorita nella parte superiore della stratosfera dove la concentrazione di ossigeno atomico è superiore per la forte irradiazione UV. Come si vede il risultato netto delle due reazioni è la distruzione di una molecola di ozono, del tutto equivalente alla reazione di arresto nel meccanismo di Chapman. **La molecola X agisce come catalizzatore**, in quanto partecipa alla reazione ma non compare come reagente né prodotto. La conseguenza è che la molecola X viene rigenerata e può partecipare a un'altra sequenza, determinando così la distruzione di altre molecole di ozono e ossigeno atomico. Questo meccanismo di distruzione dell'ozono e dell'ossigeno prende il nome di meccanismo I.

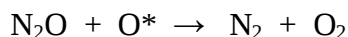
In pratica attraverso questo meccanismo catalitico l'energia di attivazione della reazione di arresto, che come visto sopra è 17 kJ/mol, viene fortemente abbassata e la reazione procede più velocemente. Perciò la reazione di arresto nel ciclo di Chapman è lenta, ma, la presenza di catalizzatori procede velocemente nella distruzione dell'ozono con la conseguente riduzione della sua azione di filtro per le radiazioni UV-B.

Si è scoperto che **le molecole X sono per la maggior parte radicali che l'uomo stesso ha inavvertitamente immesso nell'atmosfera** attraverso l'emissione di certi gas, in particolare composti contenenti cloro.

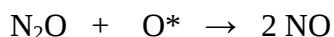
Distruzione catalitica di O_3 ad opera di NO (processo naturale)

La distruzione catalitica dell'ozono avviene anche in assenza di inquinamento poiché piccole quantità di molecole X sono sempre presenti nell'atmosfera. Una molecola X presente naturalmente nell'atmosfera è l'ossido di azoto NO, che è un radicale libero prodotto nella stratosfera dall'ossido nitroso N_2O (o protossido d'azoto).

N_2O viene prodotto nella troposfera da processi antropici e naturali legati al ciclo dell'azoto e poiché non esistono pozzi efficienti nella troposfera, viene portato ad alte quote dalle correnti ascensionali ed è presente anche nella stratosfera. La reazione più interessante di questo gas riguarda collisioni con ossigeno atomico in uno stato eccitato a formare molecole stabili



tuttavia anche la reazione che porta alla formazione di ossido di azoto



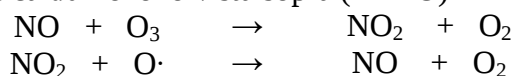
avviene, se pur in misura modesta. Nel caso in cui questa reazione avvenga nella troposfera l'ossido di azoto NO riesce difficilmente a raggiungere la stratosfera, perché si trova in equilibrio con NO_2 che subisce una reazione di ossidazione ad acido nitrico che coinvolge il radicale ossidrile OH



che è esotermica ed avviene molto efficacemente. L'acido nitrico è molto solubile in acqua, si scioglie nelle goccioline di acqua atmosferica ed è allontanato dall'aria attraverso le piogge acide. Quindi ai fini della distruzione dell'ozono conta solo la reazione di produzione di NO da N_2O che

avviene nella stratosfera, mentre le molecole NO che inquinano la troposfera non riescono a raggiungere la stratosfera.

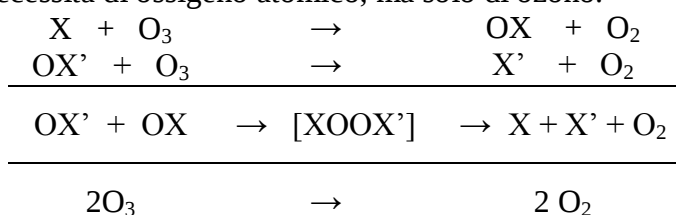
Le molecole di NO così formatesi nella stratosfera agiscono efficacemente come catalizzatore nella reazione di distruzione catalitica dell'ozono vista sopra (X=NO)



Questi processi sono naturali, nel senso che il protossido di azoto deriva da processi naturali, e non hanno prodotto nel passato consistenti diminuzioni di ozono, fenomeno che è invece imputabile essenzialmente a sostanze immesse nell'atmosfera dal lavoro umano come il cloro ed il bromo. Bisogna anche aggiungere che, come vedremo tra breve, NO₂ gioca un ruolo molto efficace nella disattivazione del cloro come catalizzatore X, per cui, nonostante NO₂ stesso sia un catalizzatore X, nel bilancio totale questa molecola risulta essere assai utile nella stratosfera per il mantenimento di alte concentrazioni di ozono.

Distruzione catalitica dell'ozono in assenza di ossigeno (meccanismo II)

Nel meccanismo della reazione di distruzione dell'ozono appena visto è necessaria una certa concentrazione di O₃. Poiché l'intensità della radiazione UV-C necessaria per la generazione di ossigeno atomico decresce rapidamente con l'altezza, la concentrazione di O₃ è apprezzabile nella parte alta della stratosfera, ma è molto piccola nella bassa stratosfera. Il meccanismo di distruzione perciò avviene solo nell'alta stratosfera. Nella bassa stratosfera (15 – 25 km) agisce un altro meccanismo che non necessita di ossigeno atomico, ma solo di ozono.

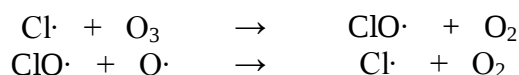


Come si vede dallo schema delle reazioni entrano in gioco due catalizzatori X e X', che possono essere due atomi o molecole uguali, oppure diversi. Affinché la reazione proceda, occorre però che almeno uno dei due sia un atomo di cloro. L'altro catalizzatore può essere un atomo di cloro o di bromo, ma non può essere una molecola di NO. Come si vede dalla somma delle tre reazioni, 2 molecole di ozono vengono trasformate in tre molecole di ossigeno. Questo meccanismo viene contrassegnato col nome di meccanismo II.

Nonostante la presenza di catalizzatori che ne accelerano la distruzione, l'ozono stratosferico non può mai essere totalmente distrutto a causa della sua continua formazione determinata dalla presenza di ossigeno molecolare e radiazione UV-C.

Distruzione catalitica di O₃ ad opera del cloro

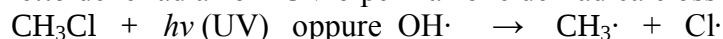
Anche il radicale cloro Cl₂ opera efficacemente come catalizzatore nella distruzione dell'ozono secondo il meccanismo I



od anche secondo il meccanismo II. Negli ultimi anni la decomposizione nella stratosfera di gas clorurati ha liberato una certa quantità di cloro atomico con conseguenze negative per la quantità di ozono stratosferico.

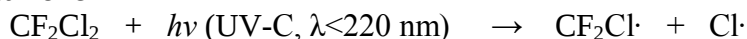
Sorgenti naturali di cloro nella troposfera. Una certa quantità di cloro proviene dalla superficie degli oceani, dalla vegetazione in decomposizione che reagisce con gli ioni cloruro presenti nel mare. Si forma clorometano (o metilcloruro) CH₃Cl che viene solo parzialmente distrutto nella

troposfera. Una certa frazione del metilcloruro sale verso le alte quote e può liberare radicali cloro nella stratosfera per effetto delle radiazioni UV o per l'azione del radicale ossidrilico.

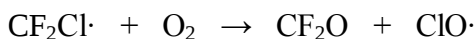


Vi sono altre fonti naturali rilevanti che immettono cloro nella troposfera, come i vulcani e i mari ricchissimi di cloruro di sodio. Tuttavia si tratta di emissioni HCl o di NaCl che sono entrambi solubili in acqua e pertanto si sciolgono nel vapore atmosferico, ricadono al suolo e non riescono a raggiungere la stratosfera in misura significativa.

Sorgenti antropiche di cloro nella troposfera. Negli ultimi anni le emissioni naturali sono state largamente superate dalla quantità di gas sintetici clorurati prodotti industrialmente, soprattutto per la refrigerazione, i CloroFluoroCarburi (CFC), e perduti nella stratosfera. Questi gas non bruciano e sono praticamente inerti nella troposfera, per cui possono diffondere lentamente nella stratosfera. Qui la radiazione UV-C con $\lambda < 220$ nm, che non è presente nella troposfera, riesce a spezzare un legame secondo la reazione

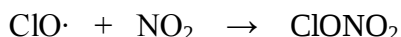


da cui si produce cloro atomico, attivo come catalizzatore X. A sua volta il radicale CFC può reagire con una molecola di O_2 a formare monossido di cloro $\text{ClO}\cdot$

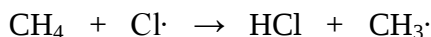


per cui entrambi gli atomi di cloro hanno una forma radicalica e partecipano alla reazione di arresto. *Quindi, gli effetti dell'aumento di distruzione dell'ozono sono imputabili essenzialmente alle attività antropiche.*

Ora accade che la maggior parte del cloro stratosferico non esiste nella forma di radicale libero $\text{Cl}\cdot$ e $\text{ClO}\cdot$ (ed anche Cl_2) ma in due specie che sono inattive come catalizzatore X. Queste forme di cloro disattivato sono l'acido cloridrico HCl ed il cloronitrato ClONO_2 , che non sono radicali e quindi non agiscono come catalizzatori X. La presenza di **ossido di azoto è molto importante per la disattivazione del cloro** in quanto il cloronitrato si forma attraverso la reazione



che porta alla distruzione di due radicali. Ricordiamo che $\text{ClO}\cdot$ è la specie chimica intermedia che si forma nella distruzione catalitica dell'ozono a opera del cloro. Tuttavia, in presenza di luce solare il cloronitrato viene parzialmente ritrasformato nei composti da cui si è formato per cui siamo in presenza di un equilibrio chimico, in cui comunque la quantità di cloronitrato è preponderante. Un altro meccanismo che distrugge cloro attivo concerne l'azione del metano

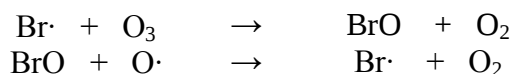


Si forma il radicale metile che non agisce come catalizzatore nella reazione di distruzione dell'ozono e che viene ossidato dall'ossigeno molecolare.

In definitiva **di tutto il cloro presente nella stratosfera solo l'1% è presente nella sua forma attiva** per la distruzione l'ozono.

Distruzione catalitica di O_3 ad opera del bromo

Anche il radicale bromo $\text{Br}\cdot$ funziona come catalizzatore nella distruzione dell'ozono secondo la stessa reazione



Anche CH_3Br viene prodotto dai processi naturali ed una parte di esso finisce col raggiungere la stratosfera dove per effetto delle radiazioni solari viene decomposto in radicale bromo atomico. Diversamente dal cloro, il bromo nella stratosfera si trova nelle forme attive radicaliche $\text{Br}\cdot$ e $\text{BrO}\cdot$ poiché le sue forme inattive acido bromidrico HBr e bromonitrato BrONO_2 risultano meno stabili dei corrispondenti composti del cloro ed inoltre queste molecole sono sottoposte a dissociazione

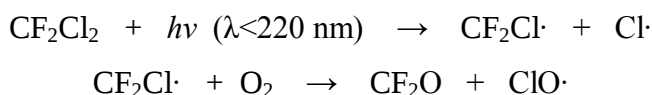
fotochimica. Quindi **a parità di concentrazione globale nella stratosfera, il bromo risulta 40-50 volte più efficace del cloro per la diminuzione dell'ozono**, semplicemente perché vi si trova in misura maggiore nelle forme di radicale che sono attive per la reazione di distruzione catalitica dell'ozono.

L'unico pozzo stratosferico del bromo (ed anche del cloro) è costituito dalle molecole di HBr e HCl che diffondono nella parte superiore della troposfera dove possono sciogliersi in goccioline d'acqua e trasportate a quote più basse per ricadere poi al suolo sotto forma di piogge acide. Questo meccanismo è assai lento per cui si stima che il tempo di emivita nella stratosfera di cloro e bromo sia molto lungo (centinaia di anni).

Va ancora menzionato che la presenza di azoto nella forma di ossidi NO e NO₂ risulta molto importante nel processo di disattivazione del cloro e bromo.

La perturbazione antropica

Fino al 1960 la concentrazione dei catalizzatori della reazione di distruzione di O₃ era totalmente determinata dalle sorgenti naturali, appena discusse. La concentrazione di ozono stratosferico misurata fino a tale data si può considerare come riferimento per le successive misure, che a partire dagli anni '80 ne hanno evidenziato una diminuzione. A partire dagli anni '50 ai flussi naturali di catalizzatori X si è sovrapposta una perturbazione antropica, consistente in un deciso aumento dei flussi di idrocarburi alogenati nell'atmosfera. Già prima della rilevazione del buco, alcuni scienziati avevano rilevato il pericolo ambientale di un continuo aumento nel rilascio dei CFC, che poteva aumentare la velocità della reazione di distruzione dell'ozono. **In troposfera la reattività dei CFC è molto bassa, per cui non esistono pozzi efficienti.** Ne consegue un accumulo nella troposfera e un progressivo innalzamento dei loro livelli nella stratosfera, dove questi composti subiscono reazioni fotochimiche che portano alla creazione di cloro attivo Cl· e ClO·.



L'accumulo in troposfera dei CFC ha dunque portato a creare negli anni una riserva di alogeni attivi, in continua crescita e che si prolungherà oltre l'arresto delle emissioni. Infatti, nonostante le reazioni di distruzione sopra riportate, **il tempo di vita dei CFC è molto lungo nella stratosfera : decine o centinaia di anni.** La perturbazione sul bilancio dell'ozono è forte per le grandi quantità di cloro immesse, ma lo è anche per il bromo, nonostante i flussi siano circa 100 volte inferiori. Come si è visto infatti il rapporto X(attivo)/X(totale) è molto superiore per Br rispetto a Cl.

La necessità di ridurre le emissioni di alogeni ha portato alla **progressiva sostituzione** degli idrocarburi totalmente idrogenati CFC con quelli solo fluorurati o contenenti atomi di idrogeno HCFC. Il vantaggio non sta nel loro comportamento nella stratosfera che è simile a quello dei CFC, ma nel fatto che gli HCFC reagiscono nella troposfera con il radicale OH·, diminuendo così la loro vita media e la frazione che passa nella stratosfera.

A questo punto sappiamo che la presenza di una quantità eccessiva di cloro e di bromo nella stratosfera può catalizzare la distruzione dell'ozono. Rimane però da spiegare perché il buco dell'ozono viene osservato all'inizio della primavera e perché proprio al polo sud. In particolare un problema interpretativo riguarda la quasi assenza di atomi O· al polo durante l'inverno e l'inizio primavera a causa della bassissima irradiazione di radiazione UV (gli atomi O· compaiono come reagenti nella seconda reazione del ciclo di distruzione). Un altro problema (che non affronteremo) ha riguardato la quota di distruzione: mentre i CFC sono fotolizzati (ovvero attivati) intorno ai 30 km di altezza, la massima distruzione dell'ozono fu osservata sotto i 20 km.

Il buco dell'ozono al polo Sud: attivazione del cloro inattivo, interazione tra chimica e meteorologia

Il processo di distruzione dell'ozono al polo sud avviene attraverso una serie di stadi successivi in cui le bassissime temperature che si osservano in inverno in tale regione giocano un ruolo assai importante.

1) La stratosfera polare è normalmente ricca di ozono che proviene dalle zone tropicali insieme ai composti che contengono cloro inattivo ClONO_2 e HCl .

2) In inverno (marzo-settembre) durante la notte polare, l'aria si raffredda a causa dell'assenza di luce solare e della conseguente assenza di reazioni esotermiche dell'ozono in stratosfera. L'abbassamento conseguente della pressione e la rotazione terrestre, generano un vortice polare (australe): una massa d'aria che ruota su se stessa a velocità fino a 300 km/h, che isola la stratosfera polare da scambi di materia con le latitudini più basse e che mantiene gli elevati valori iniziali di O_3 . Il vortice ha le dimensioni circa del continente antartico e si mantiene al polo sud fino a primavera (ottobre) quando la radiazione solare ritorna dopo l'inverno.

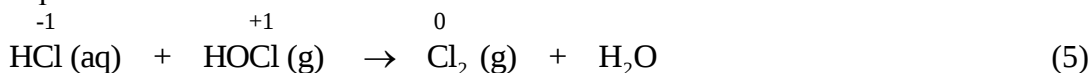
3) All'interno del vortice tra i 15 e 20 km di altezza, vengono raggiunte temperature fino a -80°C . Normalmente **la stratosfera contiene pochissima acqua** e la condensazione del vapore acqueo in goccioline di liquido o cristalli di ghiaccio per dare luogo a nuvole, non si verifica in questa regione (sopra i 15 km di altezza). In queste condizioni di temperatura invece, si osserva la formazione di nubi stratosferiche al polo sud; le cosiddette PSC (polar stratospheric clouds) costituite da cristalli o goccioline contenenti acqua con acido solforico H_2SO_4 e acido nitrico HNO_3 disciolti. Si suppone che alla superficie sia presente un sottile strato acquoso liquido.

4) Durante la notte polare la presenza di queste nubi catalizza una serie di reazioni eterogenee che si verificano alla superficie dei cristalli di ghiaccio e che coinvolgono le specie inattive del cloro. La catena di reazioni più importante riguarda la sottrazione di cloronitrato dalla fase vapore



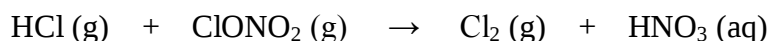
per formare acido Ipocloroso ed acido nitrico. Quest'ultimo, a causa della grande solubilità, rimane intrappolato nella fase condensata (PSC) e viene così sottratto alla fase gassosa della stratosfera durante l'inverno polare.

Anche l'acido cloridrico gassoso viene sciolto nella fase condensata e reagisce alla superficie delle PSC con l'acido ipocloroso



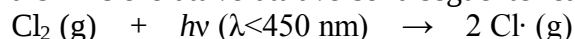
per formare cloro gassoso attraverso una reazione di ossido-riduzione (i numeri di ossidazione sono indicati in alto).

Se adesso eseguiamo la somma delle reazioni (4) e (5), il risultato netto è il seguente



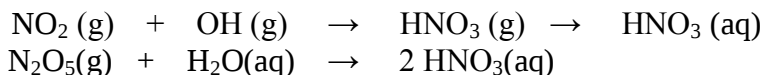
Si nota quindi che **due molecole contenenti cloro inattivo hanno dato luogo ad una molecola di cloro. L'acido nitrico rimane immerso nella fase condensata.** Queste reazioni potrebbero avvenire anche nella sola fase gassosa, ma la velocità sarebbe assai lenta e non si avrebbero effetti rilevanti per l'ozono. La presenza del vortice, delle basse temperature e delle PSC risulta quindi

determinante per la formazione di cloro nella forma Cl_2 . Questa forma di cloro è inattiva (Cl_2 non è un radicale) ma può trasformarsi in cloro attivo attraverso la seguente reazione fotochimica



in cui la radiazione può essere nel visibile o nell'UV.

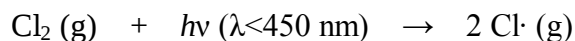
5) Un'altra reazione importante è la 'denitrificazione' della stratosfera attraverso le due reazioni che portano alla formazione di acido nitrico, che come sopra visto, rimane intrappolato nella fase condensata



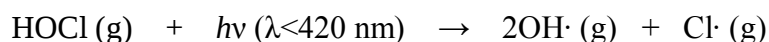
Queste reazioni sono molto dannose perché sottraggono azoto dalla fase gassosa e considerando il suo ruolo nella disattivazione del cloro (si forma cloronitrato), favoriscono la presenza di cloro attivo nella stratosfera antartica. Ancora, sono le PSC che sono decisive per questa denitrificazione.

6) Durante l'inverno antartico, a causa dell'assenza di radiazione solare e del mescolamento dei gas stratosferici con le zone temperate, avviene una certa distruzione dell'ozono. Infatti, le reazioni del ciclo di Chapman da cui si forma O_3 non possono avvenire in assenza di radiazione. In questo periodo la specie gassosa prevalente contenente cloro è Cl_2 che, come detto, non è attiva nel catalizzare la reazione di arresto del ciclo di Chapman (catalizzatore X).

7) L'elemento finale che porta al buco dell'ozono è il seguente. A settembre (fine inverno) cominciano ad arrivare raggi solari di alta lunghezza d'onda (IR e visibile) incapaci di innescare il ciclo di Chapman (per il quale occorrono fotoni UV-C con $\lambda < 240 \text{ nm}$) ma in grado di attivare il cloro dalla sua forma Cl_2 secondo la reazione già vista

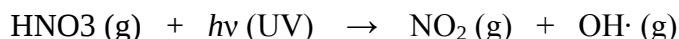


ed anche partendo da acido ipocloroso nella fase vapore



La presenza di tutto questo cloro attivato dalla radiazione visibile provoca una rapida distruzione dell'ozono che provoca il buco antartico nei mesi di settembre e ottobre.

8) A novembre (inizio della primavera) ritorna la radiazione solare completa, le PSC vengono vaporizzate per l'aumento di temperatura, il vortice cessa, riprende il mescolamento e il ciclo di Chapman può iniziare. L'acido nitrico presente nelle PSC, che aveva sottratto azoto alla fase gassosa (denitrificazione), vaporizza e subisce la reazione fotochimica



per cui NO_2 ritorna nella stratosfera e agisce nella disattivazione del cloro secondo la reazione (già vista) $\text{ClO} \cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{ClONO}_2$. Il sistema si normalizza e si osservano di nuovo i livelli usuali di cloro attivo (circa l'1%) con elevate concentrazioni di cloro inattivo HCl e ClONO_2 . Quindi poche settimane dopo la scomparsa delle PSC i cicli di distruzione catalitica di O_3 cessano e la concentrazione di ozono ritorna a livelli normali. A questo punto il buco dell'ozono si chiude per un altro anno, sebbene l'anno successivo non ritorna ai livelli precedenti, ma mostra una tendenza a diminuire anno dopo anno. Inoltre all'inizio del mescolamento una certa carenza di ozono viene trasmessa alle zone limitrofe quali l'Australia, Nuova Zelanda, Sud America.

Va menzionato che il meccanismo di distruzione dell'ozono da parte del cloro, oltre a quello già visto nelle sezioni precedenti, coinvolge una sequenza di reazioni un poco diversa in cui partecipano attivamente sia il radicale $\text{ClO}\cdot$ che la molecola ClOOCl . Non ci addentreremo qui in questo secondo meccanismo che in ogni caso funziona ancora per la presenza di cloro nelle stesse forme radicaliche in cui agisce come catalizzatore X.

Riassumendo possiamo elencare gli elementi che generano questo particolare fenomeno del buco dell'ozono antartico nella primavera.

Inverno: bassissime temperature	
(Vortice, assenza di mescolamento, bassissime temperature) → PSC assenza del ciclo di Chapman	Reazioni eterogenee che generano cloro molecolare, denitrificazione
Inizio primavera	
Assenza del ciclo di Chapman	Fotolisi del cloro molecolare, assenza di NO_2 distruzione dell'ozono
Primavera inoltrata	
Ripresa del ciclo di Chapman	Recupero azoto, Ripristino cloro inattivo, mescolamento.

Distruzione dell'ozono al polo nord

In analogia col buco dell'ozono antartico, un simile fenomeno potrebbe presentarsi anche nella stratosfera artica nel periodo febbraio-aprile. Le misure hanno evidenziato che il contenuto di cloro attivo è sufficiente a scatenare un processo di distruzione dell'ozono anche nella stratosfera artica. Le reazioni eterogenee sulle PSC avvengono anche al polo nord (più ricco di composti azotati) ma fino al 1990 non furono osservate distruzioni di ozono paragonabili con quelle antartiche. La prima ragione sta nel vortice polare artico che è molto più debole, si presenta per un lasso di tempo minore e non impedisce il mescolamento con l'aria circostante. La seconda ragione è che le temperature sono più alte rispetto a quelle antartiche, e limitano la formazione e sedimentazione delle PSC che si formano in quantità nettamente inferiore che al polo Sud. Questo implica che la denitrificazione, che è la causa principale della distruzione dell'ozono, risulta avvenire in misura assai ridotta.

Nonostante la situazione favorevole rispetto al polo Sud, a partire dal 1991 si è comunque osservata una diminuzione fino ad $1/3$ dell'ozono stratosferico artico in certi periodi dell'inverno. Tuttavia le masse d'aria che si muovono compensano gran parte della distruzione dell'ozono artico.