

l'aerosol atmosferico

Generalità · Caratteristiche chimiche · Caratteristiche fisiche e chimico-fisiche ·
Trasformazioni chimiche nell'atmosfera · Conclusioni

Bruno Mazza e Falco Siniscalco

1. GENERALITÀ

L'atmosfera terrestre, enorme involucro gassoso che si estende fino ad altezze imprecisabili, è costituita da aria, una miscela gassosa di azoto, ossigeno e piccole quantità di vapor d'acqua, di anidride carbonica, di vari altri gas e di particelle liquide e solide sospese. Essa è dunque un aerosol, la cui fase disperdente è composta dal miscuglio gassoso e la fase dispersa dalle particelle liquide e solide.

Con l'altezza si ha una rarefazione progressiva dell'aria e questo è il motivo per cui è impossibile stabilire un limite superiore all'atmosfera, cioè determinarne lo spessore.

Attualmente si è al più sicuri che la densità dell'aria è ancora apprezzabile fino a molte centinaia di chilometri.

La quasi totalità della massa che costituisce l'atmosfera è però situata negli strati più vicini alla terra: i primi 5 chilometri ne contengono la metà; i primi 30, che costituiscono la bassa atmosfera (*l'atmosfera meteorologica*), il 90%; al di sopra dei 60 chilometri non ne rimane che lo 0,1%.

È noto già dal XVII secolo che la pressione atmosferica varia con l'altezza: poiché l'aria è comprimibile, però, al crescere della quota la pressione non diminuisce linearmente, ma in misura sempre minore, essendo gli strati inferiori più pesanti di quelli più elevati. La legge di variazione della pressione con l'altezza è stata dedotta da Laplace, già nel 1821, sulla base di una complessa teoria matematica.

Le conoscenze sull'atmosfera si sono molto sviluppate in questi ultimi anni: l'insieme dei dati attualmente disponibili ha condotto a distinguere nell'atmosfera un certo numero di regioni stratiformi concentriche con la terra, caratterizzate da un diverso stato termico ed elettrico e da proprietà dinamiche caratteristiche; alcune di queste regioni hanno inoltre una diversa composizione chimica.

Il nome di tali regioni dipende dal parametro scelto per la classificazione.

Una di esse, largamente adottata nella pratica, è basata sull'andamento della temperatura dell'atmosfera in funzione dell'altezza (fig. 1).

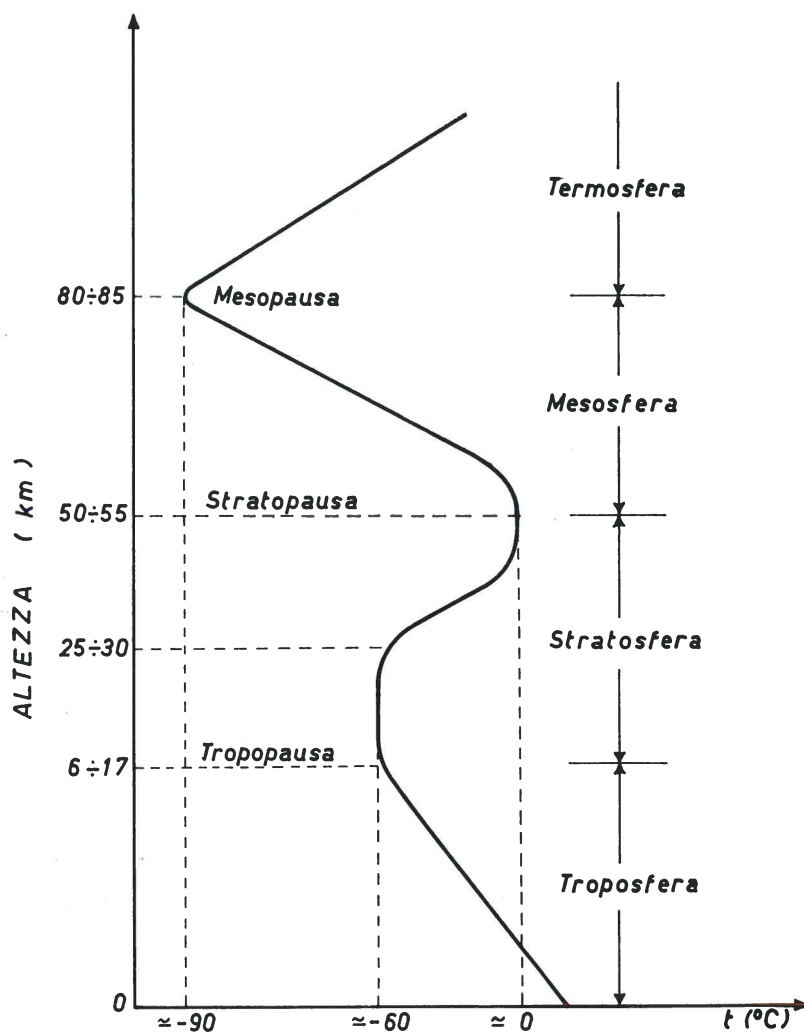


FIGURA 1

Andamento schematico della temperatura dell'aria
in funzione della quota.
In figura sono indicate anche le regioni atmosferiche

Partendo dal suolo, la temperatura media dell'atmosfera comincia a decrescere regolarmente ⁽¹⁾ di circa 6 °C per chilometro, fino a raggiungere un valore di $-55 \div -60$ °C ad un'altezza all'incirca di 12 km; tale altezza

⁽¹⁾ In effetti, per i primi 1.000 metri la variazione di temperatura con l'altezza (*gradiente verticale di temperatura*) è irregolare, essendo influenzata dalla orografia della zona. In condizioni particolari, tra l'altro (vedi capitolo 10), il gradiente può essere positivo: si dice allora che si verificano condizioni di inversione termica.

è variabile con la latitudine, le condizioni meteorologiche e la stagione. La temperatura cessa poi di diminuire e resta costante o cresce di nuovo.

La regione dell'atmosfera in cui si ha una diminuzione della temperatura con l'altezza è chiamata *troposfera*. Essa contiene i 3/4 dell'aria e quasi tutto il vapor d'acqua; risulta perciò sede principale delle idrometeore. È la zona più studiata dell'atmosfera, per l'importanza dei fenomeni che in essa avvengono e per gli intensi scambi di energia e di materia che ha con le altre geosfere. Poiché, inoltre, l'inquinamento atmosferico praticamente interessa solo questa regione, nel seguito torneremo sulle sue caratteristiche chimiche e fisiche.

La regione dell'atmosfera in cui la temperatura cessa di diminuire con l'altezza è chiamata *stratosfera*. L'aria che la costituisce ha una composizione percentuale identica a quella della troposfera e solo nelle zone più alte comincia a farsi sensibile il contenuto di ozono. Per la limitata presenza di umidità (umidità relativa inferiore al 25%), le nuvole, anche se esistenti, sono assai povere di acqua; si incontrano dei venti molto violenti (velocità superiori ai 250 km/h).

La superficie di separazione tra la troposfera e la stratosfera, chiamata *tropopausa*, non è situata ad un'identica altezza né ha la medesima temperatura in tutti i punti della terra. Per di più, come si è già fatto rilevare, l'altezza e la temperatura della tropopausa variano molto in una stessa zona al modificarsi delle condizioni meteorologiche e dei movimenti di masse d'aria.

Ancor oggi il limite superiore della stratosfera non è ben definito. Si sa, però, che a partire dai 25 ÷ 30 km la temperatura torna a salire, per raggiungere un massimo prossimo a 0 °C verso i 50 ÷ 55 km. In corrispondenza di questo massimo di temperatura, soggetto a variazioni diurne e stagionali, è collocata la *stratopausa*, zona di separazione tra la stratosfera e la *mesosfera*.

La temperatura ricomincia poi a decrescere fino a raggiungere circa -90 °C verso gli 80 km; si ha successivamente un nuovo rapido aumento che, calcolato in base all'energia cinetica delle singole molecole, raggiunge i 1.000 ÷ 2.000 °C nelle zone più alte dell'atmosfera (¹).

La zona ove ha inizio nuovamente il riscaldamento viene chiamata *mesopausa*; essa costituisce la separazione tra la mesosfera e la *termosfera*.

(¹) Queste temperature e quelle ancora più elevate che si raggiungono nelle frange atmosferiche rappresentano valori puramente convenzionali, ottenuti estrapolando le formule, ricavate dalla teoria cinetica dei gas, in base alle quali si assume la temperatura assoluta come proporzionale al quadrato della velocità media delle singole molecole. Data, però, la modesta densità molecolare (numero di molecole nell'unità di volume), un corpo materiale, un'astronave, per esempio, che si trovi nello spazio interplanetario, subisce un limitatissimo numero di collisioni con le particelle circostanti. Il trasferimento di energia è quindi trascurabile; considerando anche i fenomeni di irraggiamento, dal sole verso il corpo e dal corpo verso lo spazio circostante, si può calcolare la temperatura alla quale il corpo stesso si stabilizza e che risulta compresa entro limiti umanamente accettabili.

Quest'ultima, con le altre regioni dell'alta atmosfera, è la sede delle aurore boreali e delle meteore ⁽¹⁾ ed è caratterizzata da elevate concentrazioni di ioni, di elettroni, di molecole eccitate prodotte dall'azione delle radiazioni ultraviolette, di raggi X provenienti dal sole, di radiazioni cosmiche, ecc.

Per quanto riguarda la distribuzione della pressione con l'altezza, essa varia da circa 100 mb in corrispondenza della tropopausa a circa 1 mb in corrispondenza della stratopausa, fino a circa 10^{-3} mb in corrispondenza della mesopausa.

Scegliendo come parametro per la classificazione il cammino libero medio delle particelle del gas, che, man mano che ci si innalza nella termosfera, diviene sempre più grande, si può localizzare l'inizio di una regione nella quale gli atomi e le molecole costituenti l'aria hanno una sensibile probabilità di allontanarsi dall'atmosfera terrestre: tale regione prende il nome di *esosfera*.

Scegliendo poi come parametro per la classificazione la concentrazione di elettroni liberi, si possono definire, in relazione alla distribuzione con l'altezza di tale concentrazione, diversi strati della *ionosfera*, e precisamente:

- strato ionosferico D, tra 60 e 90 km, con massimo di concentrazione elettronica pari a $2 \cdot 10^5$ elettroni/cm³ a circa 75 km.
- strato ionosferico E, tra 90 e 160 km, con densità degli elettroni liberi funzione dell'altezza zenitale del sole: si ha un massimo di circa $3 \cdot 10^5$ elettroni/cm³ poco dopo il mezzogiorno locale, mentre dopo il tramonto la ionizzazione scompare;
- strato ionosferico F, al di sopra dei 160 km, con due massimi di concentrazione elettronica: uno (a circa 160 km) di valore pari a $4 \cdot 10^5$ elettroni/cm³ subito dopo il mezzogiorno locale (mentre di notte tale ionizzazione scompare) ed un secondo (posto intorno ai 300 km), di valore variabile tra circa $2 \cdot 10^4$ elettroni/cm³, durante le notti invernali, e circa $3 \cdot 10^6$ elettroni/cm³, durante il giorno nei periodi di massima attività solare.

Nella ionosfera la concentrazione di elettroni liberi è sufficiente ad influenzare la propagazione delle onde elettromagnetiche nel campo delle frequenze radio (in particolare la regione D è fortemente assorbente).

Ricordiamo ancora che l'atmosfera è sede di un campo elettrico, la cui componente verticale, in assenza di attività temporalesche, è praticamente costante nel tempo, con un valore, al suolo, di circa 130 V/m. Al crescere dell'altezza il campo elettrico diminuisce rapidamente, fino a raggiungere un valore molto prossimo allo zero intorno ai 12 km.

Il potenziale elettrico dell'atmosfera (assumendo nullo il potenziale alla

(1) Come è noto, l'atmosfera è attraversata da corpi provenienti dagli spazi interplanetari. Essi sono usualmente suddivisi in:

- a) meteoriti: corpi di considerevole massa, che raggiungono la superficie terrestre;
- b) micrometeoriti: particelle molto piccole di dimensioni dell'ordine del μ , che attraversano l'atmosfera senza interagire con essa;
- c) meteore: particelle che vengono distrutte durante il loro passaggio nell'atmosfera, dando luogo ad un canale ionizzato spesso luminoso.

superficie terrestre) cresce invece con l'altezza, fino a raggiungere il valore di circa $3,6 \cdot 10^5 \text{V}$ ad una altezza di circa 18 km, al di sopra della quale rimane praticamente costante.

L'atmosfera è carica positivamente rispetto alla terra.

Se come parametro per la classificazione delle regioni atmosferiche si sceglie infine il peso molecolare medio dell'aria, si distinguono una *ommosfera* ed una *eterosfera*.

L'ommosfera è la regione dove il peso molecolare medio, e quindi la composizione media dell'aria, risultano praticamente costanti con l'altezza. Tale caratteristica si estende all'incirca fino alla mesopausa, come in quest'ultimo ventennio è stato dimostrato sperimentalmente da numerosi ricercatori [1], [2], [3], [4], [5]. Si è trovato [6], però, che anche a 220 km dal suolo l'aria non è sensibilmente arricchita di gas leggeri; non si ha, cioè, la stratificazione in altezza secondo pesi molecolari decrescenti che prevederebbe la legge di Laplace (¹), senza dubbio per effetto dei venti estremamente violenti (fino a 4.000 km/h) che imperversano alle alte quote.

Sembra comunque che al di sopra dei 18 km la percentuale di elio già cominci ad aumentare lievemente e che al di sopra dei 60 km si abbia un analogo effetto per il neo.

Al di sopra della mesopausa (eterosfera), il peso molecolare medio dell'aria comincia a diminuire con l'altezza in seguito alla separazione delle molecole e degli atomi più leggeri da quelli più pesanti, causata dal campo gravitazionale terrestre.

Inoltre, come si è già detto parlando della termosfera (altra denominazione della eterosfera usata quando si effettua una classificazione in base al gradiente termico verticale), la variazione della composizione media dell'aria nella eterosfera è legata anche ai processi di interazione delle molecole con le radiazioni solari, con conseguente dissociazione delle molecole stesse.

Nella troposfera, la parte, cioè, dell'atmosfera che direttamente ci riguarda, essendo la sede dei fenomeni di inquinamento, se si prescinde dal contenuto di vapor d'acqua e se si è lontani da sorgenti di inquinamento atmosferico, la composizione dell'aria (tab. 1) è sensibilmente omogenea e costante: questa uniformità è dovuta alla presenza continua di moti dell'aria provocati dal vento.

Oltre a quelle indicate in tabella 1, vi sono poi altre sostanze naturali contenute nell'atmosfera secca in misura minore ed in concentrazioni variabili da posto a posto e col mutare delle condizioni meteorologiche.

Per esempio, l'ozono (O_3 , P.M. = 48,0) è presente in percentuali volumetriche che vanno da 10^{-8} a $3 \cdot 10^{-8}$ ed in percentuali ponderali che vanno

(¹) All'inizio del 1800 Laplace stabilì teoricamente una legge in base alla quale i componenti dell'aria, al di sopra di una certa altezza, si stratificherebbero secondo pesi molecolari decrescenti. Humphreys, applicando questa legge, calcolò la composizione percentuale dell'aria a varie altezze, trovando che al di là dei 100 km l'atmosfera avrebbe dovuto essere costituita da idrogeno, con piccole quantità di elio e di azoto; cosa, questa, non confermata, come si è detto, dall'esperienza.

TABELLA 1
Composizione media della bassa atmosfera (aria secca) [7]

Gas	Peso molecolare (P.M.) approssimato	Composizione in volume (*)		Composizione in peso		Massa totale g
		%	ppm	%	ppm	
Azoto (N ₂)	28,0	78,09	780.900	75,51	755.100	38,648 · 10 ²⁰
Ossigeno (O ₂)	32,0	20,95	209.500	23,15	231.500	11,841
Argo (A)	39,9	0,93	9.300	1,28	12.800	0,6555
Anidride carbonica (CO ₂)	44,0	0,03	300	0,04	460	0,0233
Neo (Ne)	20,2		18		12,5	0,000636
Elio (He)	4,0		5,2		0,72	0,000037
Metano (CH ₄)	16,0		2,2		1,2	0,000062
Cripto (Kr)	83,8		1		2,9	0,000146
Ossido nitroso (N ₂ O)	44,0		1		1,5	0,000077
Idrogeno (H ₂)	2,0		0,5		0,03	0,000002
Xeno (Xe)	131,3		0,08		0,36	0,000018

(*) In condizioni standard: $t = 0^{\circ}\text{C}$; $p = 760$ mm di Hg.

da $1,7 \cdot 10^{-8}$ a $5 \cdot 10^{-8}$ [8]; il rado (Rn, P.M. = 222,0) è presente in percentuali volumetriche che vanno da $0,2 \cdot 10^{-17}$ a $50 \cdot 10^{-17}$ ed in percentuali ponderali che vanno da $0,15 \cdot 10^{-16}$ a $40 \cdot 10^{-16}$ [8].

Inoltre sono presenti anche: polvere meteorica, cloruro di sodio (NaCl), polvere sollevata dal suolo, biossido d'azoto (NO₂, proveniente da scariche elettriche), sostanze acide di origine vulcanica quali anidride solforosa (SO₂), acido cloridrico (HCl), acido solfidrico (H₂S, anche di origine batterica), polline, batteri, spore, nuclei di condensazione di varia natura. Infine è presente sempre, in concentrazioni molto variabili, l'acqua nei suoi diversi stati di aggregazione.

Nelle passate ere geologiche la composizione dell'atmosfera era diversa dall'attuale, alla quale si è giunti attraverso i numerosissimi processi di trasformazione e di scambio chimici, fisici e biologici che avvengono tra l'atmosfera e le altre geosfere: idrosfera, litosfera e biosfera.

L'attuale composizione dell'atmosfera rappresenta in definitiva la condizione di equilibrio dinamico dei vari tipi di trasformazione (cicli) che coinvolgono le diverse sostanze naturali di cui sono costituite le geosfere. Queste condizioni sono state raggiunte dopo miliardi di anni e probabilmente sono stabili da alcuni milioni di anni. A causa loro, si sono venuti a creare quegli enormi serbatoi naturali che costituiscono l'atmosfera, il mare, il suolo, la biomassa, tutti complessivamente ormai a composizione costante.

Le interazioni tra i vari serbatoi, come vedremo in seguito, sono state nel passato e sono ancora nel presente molto intense; attualmente non sembra che esse portino più a variazioni di composizione, essendosi raggiunte delle complesse condizioni di equilibrio dinamico tra i vari cicli.

Da alcune decine di anni, con lo sviluppo della moderna civiltà industriale, l'uomo, nelle zone in cui vive ed in cui lavora, ha accelerato enormemente, rispetto ai tempi geologici, alcuni stadi di questi cicli e ne ha messo in atto di nuovi.

Se le quantità di materia trasferite o trasformate attraverso questi cicli accelerati o creati artificialmente dovessero risultare paragonabili a quelle che evolvono tramite i cicli naturali, sarebbe ovvio prevedere che alcuni di questi serbatoi varino di composizione e quindi di proprietà o, al limite, possano esaurirsi (¹).

In definitiva, l'inquinamento atmosferico, alla stregua di tutte le altre forme di inquinamento, deve essere considerato come il folle tentativo da parte dell'uomo di una complessa alterazione della composizione di una geosfera, con la conseguente possibilità di modificare quella delle altre attraverso le mutue interazioni esistenti.

Per rendere possibile una valutazione dell'entità dell'inquinamento atmosferico e per caratterizzarne la potenziale pericolosità, riteniamo utile riportare le caratteristiche chimiche e fisiche dell'aerosol naturale, illustrando, molto sinteticamente, come si sia giunti all'attuale composizione attraverso le ere geologiche.

2. CARATTERISTICHE CHIMICHE

L'atmosfera è stata già definita un aerosol: essa è infatti una dispersione di particelle solide o liquide sospese in un mezzo gassoso. Poiché un aerosol risulta essere un sistema materiale allo stato di estrema suddivisione, esso costituisce un *colloide*.

Nello stato colloidale, una o più sostanze del sistema, considerato nel suo insieme, devono avere almeno una dimensione compresa tra $10 \div 100 \text{ \AA}$ (una unità Ångstrom = 10^{-10} m) e circa 1μ ($1 \text{ micron} = 10^4 \text{ \AA} = 10^{-6} \text{ m}$); sono conosciuti sistemi colloidali in cui le particelle sospese hanno dimensioni superiori al micron. Nell'aerosol atmosferico le particelle sospese raggiungono i 50μ , tuttavia la maggior parte ha dimensioni comprese tra $0,01 \div 0,1 \mu$ e 10μ .

Trattandosi di particelle così piccole, una frazione notevole delle molecole di un colloide è situata nella regione di confine, o interfaccia, tra la

(¹) È il caso dei giacimenti di combustibili fossili che sono stati accumulati da processi naturali nel corso di milioni di anni e che attualmente l'uomo brucia e consuma ad un ritmo velocissimo. Preoccupazioni di un rapido esaurimento vi sono anche per diversi minerali dai quali attualmente si estraggono lo stagno, lo zinco, il mercurio, il tungsteno.

particella stessa ed il mezzo continuo che la circonda. La situazione è completamente diversa nel caso del normale stato di aggregazione solido in cui le particelle abbiano, per esempio, le dimensioni di 1 cm, perché allora la maggior parte delle molecole è circondata da altre molecole della particella, mentre soltanto poche sono in contatto con la materia che le avvolge.

Le forze di attrazione e di repulsione che si esercitano sulla superficie di contatto tra particelle ed ambiente circostante, e che ovviamente sono proporzionali all'area della superficie stessa, risultano essere di entità non trascurabile (rispetto alle altre forze che, agendo sul volume delle particelle, sono proporzionali a quest'ultimo) nel caso di un colloide, contrariamente a quanto avviene invece nel caso di sostanze non allo stato colloidale. Ne discende che i colloidi hanno delle caratteristiche chimiche e fisiche peculiari le quali, per gli aspetti che ci riguardano, sono succintamente illustrate nel successivo paragrafo 3.

In un sistema colloidale si è soliti distinguere una *fase disperdente* ed una *fase dispersa*.

La fase disperdente è costituita, nel caso dell'aerosol atmosferico, dal miscuglio gassoso di cui è composta l'aria, sia essa naturale o inquinata.

La fase dispersa, invece, è costituita dalle particelle solide e liquide sospese nell'atmosfera, che possono avere origine naturale o essere degli inquinanti.

A seconda dello stato fisico e delle dimensioni delle particelle, si è soliti definire [9]:

- 1) le *nebbie* o le *nubi*, in cui la fase dispersa è liquida e le particelle, di forma sferica, hanno un diametro variabile da pochi μ a circa 40 μ ;
- 2) le *polveri*, in cui la fase dispersa è solida e le particelle, di forma irregolare, hanno dimensioni lineari superiori ad 1 μ e sono prodotte da processi naturali o artificiali di disintegrazione e dispersione;
- 3) i *fumi*, in cui la fase dispersa è solida o liquida e le particelle, di forma tondeggiate, hanno dimensioni lineari inferiori ad 1 μ e provengono da processi di condensazione conseguenti ad una piroscissione provocata, generalmente, da combustioni;
- 4) le *caligini*, in cui la fase dispersa è solida o liquida e le particelle, di forma irregolare, hanno dimensioni lineari dell'ordine di 0,1 μ ;
- 5) i *nuclei di condensazione*, in cui la fase dispersa è solida o liquida e le particelle hanno dimensioni lineari che vanno da 10^{-3} a 10^{-1} μ ; provengono da cause naturali o da attività umane; il loro numero nell'atmosfera è superiore a quello delle altre particelle di un fattore pari a molte migliaia.

Sono state proposte molte altre classificazioni della fase dispersa, nessuna delle quali, tuttavia, si basa su criteri molto giustificabili.

Prima di passare ad un esame più approfondito dell'aerosol atmosferico, è necessario, innanzi tutto, ricordare come solitamente si misurano le concentrazioni.

Misura delle concentrazioni

Poiché non è agevole determinare il peso di miscele gassose e di loro costituenti, il metodo più usato per esprimere la composizione dell'atmosfera (¹) consiste nel fornire i rapporti tra i volumi dei singoli componenti e quello totale di aria.

Le concentrazioni dei componenti naturali dell'atmosfera sono espresse generalmente in percentuali volumetriche. Si ha, cioè, nel caso del generico componente A:

$$\text{volume } \% \text{ del gas A} = \frac{\text{volume del gas A}}{\text{volume dell'aria (componenti naturali + componenti inquinanti)}} \times 100$$

I volumi, qui come nel seguito, si intendono misurati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione.

Per motivi pratici, essendo la concentrazione degli inquinanti molto più piccola di quella dei principali costituenti naturali dell'aria, si è soliti, per essi (²), esprimerla in parti per milione (ppm).

Nel caso di un generico inquinante I, si ha quindi:

$$1 \text{ ppm di I} = \frac{1 \text{ volume del gas I}}{10^6 \text{ volumi di aria (componenti naturali + componenti inquinanti)}}$$

Per tenori estremamente ridotti di un determinato costituente, si usa rappresentare le concentrazioni in parti per 100 milioni (pphm) o in parti per miliardo (ppb).

I fattori di conversione tra questi diversi modi di esprimere le concentrazioni sono:

$$1\% = 10.000 \text{ ppm} = 1.000.000 \text{ pphm} = 10.000.000 \text{ ppb};$$

$$1.000 \text{ ppb} = 100 \text{ pphm} = 1 \text{ ppm} = 0,0001\%.$$

Poiché in letteratura i dati tossicologici sono reperibili generalmente espressi in termini ponderali, è frequente anche l'uso di riportare la concentrazione in base al rapporto tra il peso di inquinante ed il volume totale di aria. Nella misura dei volumi è necessario fissare delle condizioni standard che solitamente sono quelle ambientali ($t = 25^\circ\text{C}$; $p = 760 \text{ mm di Hg}$ o, il che è lo stesso, 1.013 millibar). In questo caso la concentrazione di un inquinante I è espressa da:

$$[I] = \frac{\text{peso dell'inquinante}}{\text{volume dell'aria (componenti naturali + componenti inquinanti)}}$$

(¹) Ci si riferisce per ora alla sola fase disperdente; in seguito si indicherà come misurare la concentrazione della fase dispersa rispetto alla fase disperdente.

(²) Ovviamente si può esprimere in parti per milioni anche la concentrazione di componenti secondari dell'aria naturale (gas rari, CO_2 , ecc.).

A seconda che il peso venga misurato in μg , mg , g ed il volume in cm^3 , l , m^3 , ne discendono le dimensioni in cui la concentrazione sarà espressa.

Nelle condizioni $t = 25^\circ\text{C}$, e $p = 760$ mm di Hg, una grammomolecola di un gas ⁽¹⁾ occupa 24,45 l, da cui discende che per un inquinante I il fattore di conversione è:

$$1 \mu\text{g}/\text{cm}^3 = 1 \text{mg}/\text{l} = 1 \text{g}/\text{m}^3 = \frac{24.450}{\text{peso molecolare di I}} \text{ ppm}$$

La concentrazione della fase dispersa rispetto alla fase disperdente può essere espressa in base al rapporto tra il peso di materiale particellare ed il volume totale d'aria o indicando il numero di particelle per unità di volume. In entrambi i casi, nella misura dei volumi è necessario fissare delle condizioni standard; le masse possono venire valutate in g, in milligrammi (mg) o in microgrammi (μg o $\gamma = 10^{-6}$ g), i volumi in cm^3 , l , m^3 .

COSTITUENTI NATURALI DELL'ATMOSFERA

Si è già ricordato che nelle ere geologiche passate la composizione dell'atmosfera era diversa da quella attuale, a cui si è giunti attraverso i numerosissimi e complessi processi di trasformazione e di scambio chimici, fisici e biologici che continuamente si hanno tra l'atmosfera e le altre geosfere.

L'attuale composizione dell'atmosfera rappresenta, quindi, in definitiva, la condizione di equilibrio dinamico dei vari tipi di trasformazione che coinvolgono le diverse sostanze naturali di cui sono costituite le geosfere.

Qui di seguito vengono riferite sommariamente alcune informazioni sui cicli nei quali sono coinvolte le principali sostanze naturali che costituiscono l'aria, la cui composizione nell'atmosfera è stata riportata in tabella 1.

Fase disperdente

La terra primordiale, probabilmente, era circondata da una miscela di vapor acqueo, metano, ossido di carbonio, anidride carbonica, ammoniaca ed azoto, che rappresentò l'inizio dell'atmosfera attuale.

È noto sperimentalmente che, in presenza di un'adeguata fonte di energia (per esempio radiazioni ultraviolette o scariche elettriche), in un'atmosfera di tal genere possono formarsi molti prodotti organici, compresi praticamente tutti i nuclei costitutivi delle macromolecole biologiche. La più logica fonte di energia, coinvolta ai primordi della terra in processi di sintesi di tal genere, dovette essere costituita dalle radiazioni ultraviolette del sole. Poiché, però, alcuni dei composti organici più importanti sono non soltanto prodotti, ma anche distrutti dalle lunghezze d'onda presenti nello spettro solare in assenza di uno schermo di ossigeno, è probabile che i pro-

(1) Ci si riferisce per ora alla sola fase disperdente; in seguito si indicherà come imperfetti occupa, a 25°C ed a 760 mm di Hg, 24,45 l; come è riportato d'altra parte nel seguito, nelle condizioni ambientali l'aria assume un comportamento ideale.

cessi che portarono alla produzione della prima sostanza vivente abbiano avuto luogo in condizioni strutturali specifiche ed in località particolari.

Una volta creatasi questa primitiva sostanza vivente, nacque la biosfera, la quale cominciò a svilupparsi attraverso trasformazioni che coinvolsero le altre geosfere già presenti. La composizione dell'atmosfera prese a modificarsi attraverso questi scambi mutui delle varie sostanze che la costituivano inizialmente. Si vennero a creare i vari cicli naturali i quali, nel corso di miliardi di anni, hanno portato la composizione di ogni geosfera a quella attuale, che ormai deve ritenersi in condizioni stazionarie almeno rispetto ai meccanismi naturali.

Ossigeno [10] - L'ossigeno che esiste attualmente sulla terra è, se non interamente, quasi tutto di origine biologica (¹). Parte di esso si è trasformato, e si trasforma, in ossigeno atomico ed in ozono; altro ossigeno si è combinato e si combina, sulla crosta terrestre, con una vasta gamma di altri elementi. Questi ed altri processi portano ad una stretta interazione di carattere evolutivo tra biosfera, atmosfera, idrosfera e litosfera. L'insieme di tali processi costituisce il ciclo dell'ossigeno, che è particolarmente complesso perché l'ossigeno fa parte di molti composti chimici, organici ed inorganici, è presente nell'atmosfera libero come ossigeno molecolare ed è un costituente dell'acqua.

È stato già ricordato che l'atmosfera sotto la quale iniziò la vita sulla terra era quasi certamente priva di ossigeno libero. Si è accertato infatti che l'atmosfera terrestre primordiale ha avuto un'origine secondaria dovuta al degassamento vulcanico proveniente dall'interno della terra e si deve ricordare che l'ossigeno non è noto come un gas in condizione di liberarsi dalle rocce, né è stato mai trovato racchiuso in esse.

Inoltre non sarebbe stato possibile che le sostanze chimiche le quali hanno percorso la materia vivente o questa stessa abbiano avuto origine o siano continuate ad esistere in presenza di ossigeno prima dell'evoluzione degli enzimi adatti agli scambi con questo gas.

Il primo organismo vivente dovette quindi essere non solo anaerobico, ma anche eterotrofo (²), essendosi dovuto alimentare con sostanze organiche che avevano avuto origine da meccanismi non vitali. Il sorgere di un organismo autotrofo costituì una tappa fondamentale nel cammino dell'evo-

(¹) Effettuando un bilancio carbonio-ossigeno, si osserva che questi due elementi sono presenti sulla terra nel rapporto ponderale 12/32 circa, il che dimostrerebbe che essi provengono dalla fotosintesi dell'anidride carbonica (un atomo di carbonio ha peso atomico 12 e due atomi di ossigeno hanno ciascuno peso atomico 16). Nel bilancio viene considerato non solo tutto l'ossigeno atmosferico, ma anche la quantità molto maggiore presente nei composti inorganici (carbonati, solfati, ecc.) e nei sedimenti.

(²) Un organismo si definisce anaerobico quando è in condizione di vivere in assenza di ossigeno libero. Si definisce eterotrofo se è incapace di elaborare il proprio nutrimento attraverso la fotosintesi o analoghi processi e deve quindi alimentarsi con sostanze organiche già esistenti. Attualmente sono eterotrofi tutti gli animali ed alcune piante totalmente prive di clorofilla; sono autotrofe tutte le altre piante in grado di nutrirsi costruendo le sostanze organiche del proprio corpo a partire da sostanze inorganiche.

luzione biologica: esso iniziò a produrre ossigeno molecolare libero, che, 1,8 miliardi di anni fa, cominciò ad essere presente nell'atmosfera. A quell'epoca la vita era possibile solo nei luoghi protetti dalle letali radiazioni ultraviolette per effetto di spessori sufficienti di acqua o di ammassi di sedimenti. Col passare del tempo, si formò nell'atmosfera ossigeno sufficiente per dar luogo ad ozono, che assorbe le radiazioni ultraviolette. Recentemente è stato calcolato [11] che basterebbe solo l'1% dell'attuale tenore in ossigeno dell'atmosfera per ottenere ozono sufficiente a realizzare uno schermo efficace per la maggior parte delle radiazioni ultraviolette che provengono dal sole. Una tale percentuale di ossigeno veniva raggiunta nell'atmosfera 640 milioni di anni fa: il fitoplancton ⁽¹⁾ poté allora svilupparsi sulla superficie del mare e sopravvivere; a quell'epoca risale anche la prima comparsa di una vita metazoica ⁽²⁾.

Da quell'era si verificò negli oceani un aumento esponenziale della fotosintesi, che potrebbe aver portato al rapido incremento dell'ossigeno atmosferico, il quale, col tempo, permise l'evoluzione dei vari organismi multicellulari differenziati, formati, cioè, da tessuti ed organi.

Da allora il contenuto di ossigeno nell'atmosfera è andato aumentando irregolarmente fino a raggiungere il valore attuale alcune decine di milioni di anni fa. Da quell'epoca la biosfera ha continuato a scambiare ossigeno, insieme a vapor d'acqua ed anidride carbonica, con l'atmosfera e l'idrosfera mediante la fotosintesi clorofilliana: si calcola che quest'ultima scinda complessivamente sulla terra 750 chilometri cubici di acqua all'anno, che vengono risintetizzati attraverso la respirazione, processo inverso della fotosintesi. L'ossigeno che si genera nella fotosintesi ⁽³⁾ entra nell'atmosfera, dove si ha un ricambio completo dell'O₂ per effetto di tale meccanismo in circa 2.000 anni. Tutta l'acqua della terra, invece, decomposta dalle piante e ricostituita dalle cellule animali e vegetali, compie l'intero ricambio ogni due milioni di anni. L'anidride carbonica, poi, prodotta durante il metabolismo delle cellule animali e vegetali, entra nell'atmosfera ed è fissata nuovamente dalle cellule delle piante dopo essere rimasta mediamente in essa 300 anni.

L'uomo da alcune decine d'anni sta condizionando il ciclo dell'ossigeno nella biosfera e lo stesso bilancio dell'ossigeno sulla terra. Egli, oltre a consumare ossigeno ed a produrre anidride carbonica, come ogni altro animale, ha preso a bruciare combustibili fossili ed a ridurre il manto vege-

(1) L'insieme degli organismi vegetali che vivono sospesi a galla o in seno alle acque, in balia delle onde e delle correnti, si chiama fitoplancton. Esso costituisce una frazione del plancton, che comprende anche gli organismi acquatici animali (zooplancton).

(2) I metazoi formano un sottoregno di animali, comprendente tutti gli individui sicuramente pluricellulari dotati di alcune caratteristiche fondamentali, quali la presenza della gastrula (piccola coppa, a parete bistratificata, delimitante una cavità che si apre all'esterno con la bocca primitiva), che costituisce uno stadio di sviluppo e di simmetria. Si contrappongono ad essi i protozoi (organismi unicellulari).

(3) Per l'intero processo di fotosintesi si veda in seguito il ciclo del carbonio.

tale, per soddisfare i suoi sempre più elevati fabbisogni energetici. Il tenore dell'ossigeno nell'atmosfera dovrebbe quindi tendere a diminuire, quello dell'anidride carbonica ad aumentare. Mentre quest'ultima eventualità è stata sperimentalmente accertata, come è riportato nel seguito, non si è potuto misurare invece nessuna variazione del contenuto di ossigeno⁽¹⁾. È probabile comunque che una leggera variazione del contenuto di ossigeno nell'atmosfera non debba essere preoccupante, a causa dei meccanismi naturali di compensazione che si verrebbero a generare per ostacolare un eccessivo allontanamento dalle condizioni di equilibrio. Questa supposizione, ovviamente, deve essere accettata con estrema cautela, perché allo stato attuale delle nostre conoscenze siamo ben lontani dal potere prevedere quali meccanismi si possano mettere in moto per effetto di una alterazione, anche di poco conto, da noi provocata sulle condizioni di equilibrio di una qualsiasi geosfera.

Anidride carbonica [12] - Si è visto che la biosfera non si è sviluppata in un ambiente statico; anzi, al primitivo globo terraqueo, privo di vita, furono apportate profonde alterazioni dal mondo vivente sotto forma di progressive variazioni nella composizione dell'atmosfera, del mare e della superficie affiorante della crosta terrestre.

L'elemento motore di tutti quei processi organici che modificarono profondamente la composizione delle varie geosfere fu senz'altro la fotosintesi. Indipendentemente dal fatto che si esplichino sulle zone emerse o in ambiente marino, tale processo può essere descritto complessivamente da una singola reazione⁽²⁾:

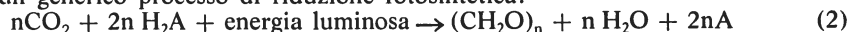


La formaldeide, CH_2O , è il più semplice dei composti organici; l'aggiunta del terzo termine nel primo membro dell'equazione indica che la reazione assorbe energia radiante del sole, la quale si accumulerà sotto forma di energia chimica.

Il ciclo del carbonio ha inizio dunque con la fissazione della CO_2 atmosferica attraverso il processo di fotosintesi, rappresentato dalla reazione (1) che ha luogo, per quanto riguarda la terraferma, nelle piante ed in alcune specie di batteri. Nel corso di questo processo, l'anidride carbonica e l'acqua reagiscono, producendo formaldeide e liberando ossigeno che

⁽¹⁾ Poiché il tenore di ossigeno nell'atmosfera è elevato, non si può escludere che eventuali sue variazioni siano comprese nell'ambito di un errore sperimentale.

⁽²⁾ La formula (1) in effetti è una semplificazione di quella più generale rappresentativa di un generico processo di riduzione fotosintetica:



(si tratta di un processo fotochimico: per informazioni su questo particolare tipo di trasformazioni si rimanda perciò al paragrafo 4).

Il termine H_2A designa di solito l'acqua, nel qual caso $2n\text{A}$ diviene $n\text{O}_2$; se inoltre $n = 1$, il generico composto organico $(\text{CH}_2\text{O})_n$ diventa CH_2O , formaldeide, e la (2) si specializza nella (1).

Esistono però anche batteri capaci di metabolizzare composti in cui A rappresenta o zolfo o un radicale organico.

entra nell'atmosfera. Una parte dei composti organici prodotti viene direttamente consumata attraverso la respirazione. Gli animali consumano sotto forma di cibo un'altra aliquota del carbonio fissato dalle piante, che viene anch'essa metabolizzata nel corso della respirazione.

Il processo di respirazione, inverso della fotosintesi, è il meccanismo per mezzo del quale gli organismi vegetali ed animali si procurano l'energia necessaria per lo svolgersi dei processi vitali e per la loro crescita, facendo combinare l'ossigeno, contenuto nell'aria circostante, con i composti organici. La respirazione, che può considerarsi una combustione a bassa temperatura, libera l'energia precedentemente accumulata fotosinteticamente, produce anidride carbonica ed acqua ed assorbe ossigeno.

Le piante e gli animali dopo la morte vengono decomposti dai microrganismi presenti nel terreno, il carbonio contenuto nei loro tessuti viene ossidato ad anidride carbonica e restituito all'atmosfera.

Nel mare ha luogo un analogo ciclo del carbonio, che è essenzialmente in grado di equilibrarsi da solo, in quanto il fitoplancton fissa l'anidride carbonica disciolta nell'acqua ed elimina ossigeno, che va in soluzione. Lo zooplancton ed i pesci consumano il carbonio assimilato dal fitoplancton, utilizzando l'ossigeno disciolto per la respirazione. In alcuni casi la decomposizione di detriti organici, accumulati nel fondo dei mari, reintegra l'anidride carbonica fissata dal fitoplancton.

La circolazione del carbonio nella biosfera avviene dunque attraverso due cicli, che risultano abbastanza distinti l'uno dall'altro, ma che si collegano dinamicamente lungo la superficie di separazione tra il mare e l'atmosfera.

Solo una piccola parte (dell'ordine delle $7 \div 8 \cdot 10^{10}$ tonnellate) dell'immensa massa di carbonio che si trova nello strato superficiale della terra è in rapida circolazione, con i cicli sommariamente descritti, nella biosfera. La quantità di gran lunga preponderante del carbonio che si trova nella litosfera, ammontante, come ordine di grandezza, a $20 \cdot 10^{15}$ tonnellate, è però costituita da depositi inorganici (prevalentemente carbonati) e depositi organici fossili (scisti bituminosi, carbone e petrolio), i quali hanno raggiunto in centinaia di milioni di anni l'attuale estensione.

Altro processo inverso alla fotosintesi è la combustione, nel corso della quale si ha produzione di anidride carbonica ed acqua, consumo di ossigeno e trasformazione dell'energia chimica, accumulata nei composti organici, in energia termica a temperatura più o meno elevata.

La decomposizione delle sostanze organiche, la respirazione degli animali e dei vegetali e la combustione fanno quindi aumentare la concentrazione di CO_2 nell'atmosfera, mentre la fotosintesi la fa diminuire; poiché quest'ultimo processo, per evolvere, deve assorbire energia radiante, il tenore di anidride carbonica in un'area alberata subirà delle notevoli variazioni giornaliere e, come è stato controllato per l'emisfero settentrionale, delle pronunciate variazioni annuali in funzione dell'intensità di insolazione.

Oltre a questi mutamenti ciclici, localizzati spesso in zone limitate, so-

no state misurate variazioni a lungo termine del contenuto atmosferico totale di anidride carbonica (fig. 2), ammontanti a 0,7 ppm per anno (1).

Si sono da più parti effettuate delle valutazioni semiquantitative del bilancio del carbonio sulla terra, a causa dell'enorme valore che riveste quest'elemento e perché si è accertato che le attività umane ne hanno

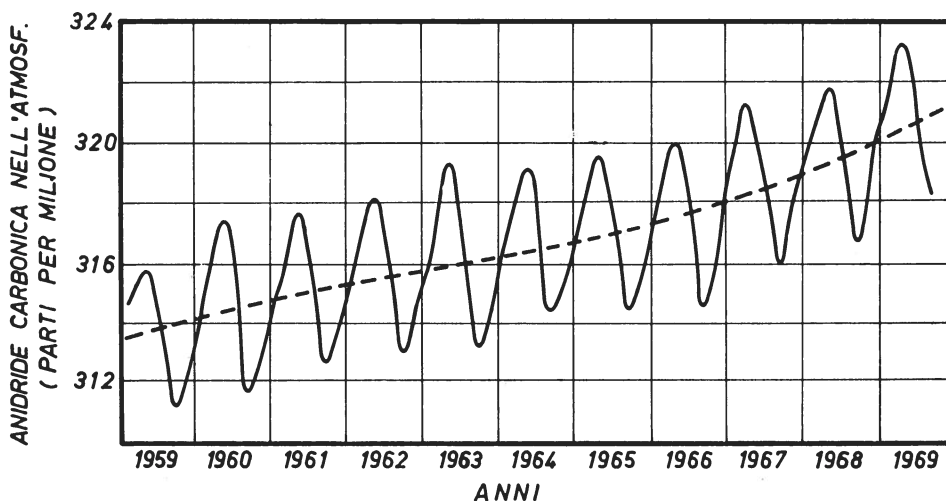


FIGURA 2

Variazioni a lungo termine del contenuto atmosferico di anidride carbonica (CO₂). La curva a tratto pieno riporta le variazioni mensili a partire dal gennaio del 1959; quella tratteggiata indica l'accrescimento medio complessivo.

I rilevamenti analitici su cui sono basate le curve (riprese dalla rivista « Le Scienze », n. 28, dicembre 1970) sono stati eseguiti dai ricercatori della Scripps Institution of Oceanography presso l'osservatorio di Mauna Loa, nelle Haway

alterato l'equilibrio naturale. In figura 3 è riportato uno fra i più semplici bilanci di questo tipo, espresso in forma grafica [13].

L'uomo, partendo dal 1850 circa, ha cominciato a condurre, senza av-

(1) Si valuta che attualmente in tutto il mondo vengano utilizzati circa 5 miliardi di tonnellate di combustibili fossili all'anno, che producono oltre 18 miliardi di tonnellate di CO₂. Il contenuto atmosferico di anidride carbonica dovrebbe aumentare di circa lo 0,7%, il che equivarrebbe ad un incremento di 2,3 ppm sulle 320 parti per milione esistenti. Poiché l'aumento misurato è di solo 0,7 ppm, si deve ritenere che i due terzi dell'anidride carbonica liberata nel corso della combustione dei combustibili fossili vengano rimossi dall'atmosfera, sia perché finiscono nel mare, sia perché vanno ad aumentare la massa complessiva della vegetazione terrestre.

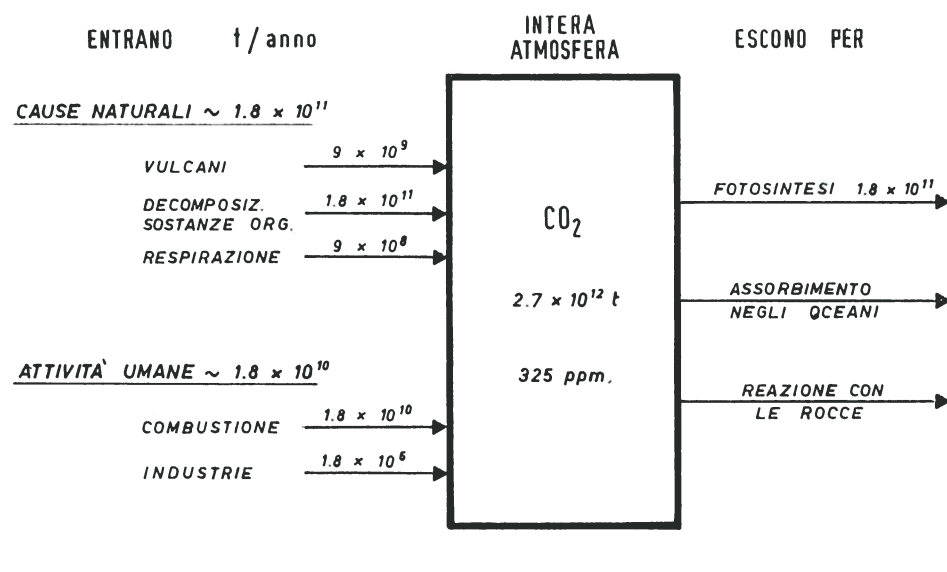


FIGURA 3

Bilancio approssimato dell'anidride carbonica (CO₂) nell'intera atmosfera

vedersene, una sorta di esperimento geochimico globale, restituendo all'atmosfera, attraverso la combustione, una parte del carbonio che con la fotosintesi era stato fissato nel corso di milioni di anni. In tale periodo il contenuto di CO₂ nell'atmosfera è passato da 290 ad oltre 320 parti per milione.

Questa alterazione di uno dei principali equilibri esistenti sulla terra preoccupa non poco gli ecologi per gli effetti che può avere sull'intero ambiente.

Conseguenza dell'incremento della CO₂ nell'atmosfera potrebbe essere, infatti, come è riportato nel seguito, un aumento della temperatura del nostro pianeta per quello che si usa chiamare l'*effetto serra*: ciò causerebbe un parziale scioglimento delle calotte polari, con variazioni climatiche sostanziali ed un aumento del livello del mare che provocherebbe conseguenze facilmente immaginabili. È vero, tuttavia, che un aumento del tenore di CO₂ nell'atmosfera ed il conseguente innalzamento di temperatura dovrebbero accrescere la produttività agricola, cioè la quantità di carbonio fissato annualmente dalla fotosintesi per metro quadrato di area ricoperta da piante, con un successivo contenimento dell'aumento di anidride carbonica libera.

Dal momento, però, che l'uomo conosce solo imperfettamente le leggi che regolano gli equilibri naturali e le diverse implicazioni che potreb-

bero aversi per l'alterazione di uno di essi, l'imperativo categorico dovrebbe essere il rispetto dell'armonia presente in natura.

Azoto [14] - L'azoto costituisce il 78% in volume dell'atmosfera, dove è contenuto in una quantità enorme, 3.860.000 miliardi di tonnellate.

Esso è anche un costituente delle proteine, sostanze essenziali nel metabolismo di tutta la materia vivente.

Per delle caratteristiche chimiche peculiari l'azoto risulta essere un elemento quasi inerte, partecipando assai raramente a qualsiasi reazione; solo pochi organismi sono in grado di fissare l'azoto atmosferico, cioè di legarlo in composti chimici che più facilmente siano capaci di trasformarsi in sostanze utilizzabili come nutrimento dalle piante e dagli animali.

Il ciclo dell'azoto, come i cicli dell'ossigeno e del carbonio, coinvolge tutte le geosfere. L'azoto atmosferico, virtualmente inesauribile, deve essere ossidato o ridotto prima di poter venire assimilato dalle piante superiori, che a loro volta vengono consumate dagli animali.

Fenomeni ionizzanti, quali le radiazioni cosmiche o il passaggio di meteore nell'alta atmosfera e le scariche di fulmini nella troposfera, sono in grado di fissare piccole, ma indispensabili quantità di azoto atmosferico; questo elemento può essere fissato anche da microrganismi, che vivono in simbiosi con le piante, e dalle leguminose.

Le quantità di azoto sottratte con questi meccanismi all'atmosfera vengono equilibrate da quelle che le vengono restituite dai batteri denitrificanti, i quali trasformano i nitrati organici in azoto gassoso.

Un ciclo simile si svolge negli oceani, ma se ne conoscono meno le caratteristiche e le quantità trasformate.

L'uomo è intervenuto nel ciclo naturale coltivando su larga scala leguminose e procedendo alla concimazione di vaste zone con fertilizzanti a base di azoto fissato industrialmente ⁽¹⁾. È questa la più importante interferenza umana nei cicli naturali: le quantità di azoto fissato con i due metodi sopra ricordati superano attualmente del 10% quelle fissate dagli ecosistemi terrestri prima dell'avvento dell'agricoltura moderna.

Il ciclo naturale risulta dunque squilibrato: prima conseguenza di ciò sono le sempre più frequenti eutrofizzazioni di laghi, cioè l'abnorme crescita della flora lacustre per effetto di un flusso eccessivo di composti azotati nei corsi d'acqua. L'intensificazione dell'attività biologica vegetale porta ad un eccessivo consumo di ossigeno, che provoca la morte dei pesci e degli organismi aerobi.

Nell'eventualità che questo squilibrio nell'azoto fissato dovesse esaltarsi o durare per periodi molto lunghi, l'apporto di nitrati all'oceano potrebbe rendere l'acqua di mare leggermente più acida, il che provocherebbe liberazione di anidride carbonica con turbamento del ciclo del carbonio.

È difficile prevedere le nuove condizioni di equilibrio che potrebbero

(1) Un'altra fonte di azoto fissato dall'uomo sono gli ossidi di azoto NO_x , che vengono immessi nell'atmosfera principalmente dagli scarichi degli autoveicoli.

raggiungersi se le quantità di azoto fissato dovessero aumentare in modo cospicuo: si deve pensare però che sarebbero di gran lunga diverse da quelle attuali.

Acqua [15] - L'acqua nell'atmosfera può trovarsi sotto forma di vapore, oppure allo stato liquido o solido come aerosol. La quantità di acqua contenuta nell'atmosfera è ben poca cosa (come ordine di grandezza 15.000 km^3) rispetto all'acqua presente sul nostro pianeta, che ammonta ad 1,5 miliardi di km^3 circa. Nonostante che sia di limitata entità, la sua presenza è tuttavia essenziale, perché rappresenta la principale fonte di energia dei sistemi atmosferici che condizionano il clima della terra.

La quantità di vapor d'acqua contenuto nell'atmosfera varia sia geograficamente che stagionalmente: è infatti massima all'equatore e va diminuendo verso i poli; diminuisce inoltre nelle stagioni fredde rispetto a quelle calde e dipende dalle condizioni meteorologiche medie locali.

Il vapor acqueo entra nell'atmosfera per effetto dell'evaporazione, di cui la maggior fonte è rappresentata dagli oceani, e della traspirazione della vegetazione. L'acqua abbandona l'atmosfera sotto forma di pioggia o di neve dopo esservi rimasta per un tempo che può variare da poche ore a qualche settimana ($9 \div 10$ giorni in media), dal momento che le precipitazioni possono avvenire o presso la zona dove si è avuta l'immissione nell'atmosfera o a migliaia di chilometri di distanza. Una volta nell'aria, il vapor acqueo può, infatti, essere coinvolto in una circolazione locale oppure può entrare a far parte della circolazione generale dell'atmosfera.

L'equilibrio generale di evaporazione e precipitazione deve essere affrontato con tre diverse valutazioni: una che interessa l'intera terra, una seconda che coinvolge solo gli oceani e l'ultima concernente soltanto le terre emerse. L'evaporazione media annua degli oceani supera le precipitazioni di un $8 \div 10\%$, mentre per ciò che riguarda la superficie delle terre emerse la precipitazione media annua supera di un $20 \div 25\%$ il complesso dell'evaporazione e della traspirazione. Ambedue questi bilanci vengono ricondotti all'equilibrio attraverso il flusso dei fiumi, che riporta il surplus di acqua precipitato sulle terre emerse verso il mare.

Attraverso la fotosintesi, il ciclo dell'acqua interferisce con quelli dell'ossigeno e del carbonio; anch'essa, dunque, coinvolge nelle sue trasformazioni e nei suoi trasferimenti l'atmosfera, l'idrosfera, la biosfera e la litosfera.

Ozono - L'ozono è un costituente naturale dell'atmosfera. La sua concentrazione è fortemente variabile con l'altezza e raggiunge un massimo tra i 25 ed i 30 chilometri di altitudine, dove questo gas viene formato fotochimicamente a partire dall'ossigeno per effetto delle radiazioni solari con lunghezze d'onda inferiori a 2.400 \AA .

L'ozono è un gas molto meno stabile dell'ossigeno molecolare e può essere dissociato in seguito all'assorbimento di radiazioni con lunghezze

d'onda inferiori agli 11.000 Å; il suo tempo di dimezzamento diminuisce al crescere dell'altitudine, mentre la velocità di produzione varia in senso inverso. L'esistenza di uno strato dell'atmosfera che presenta un massimo nella concentrazione dell'ozono dovrebbe spiegarsi con l'instaurarsi di un equilibrio tra la velocità di formazione e quella di decadimento nella fascia posizionata alla quota sopra citata; la regione situata sopra il massimo può essere cioè considerata una continua sorgente di ozono, mentre la regione più bassa una zona in cui questo gas può permanere per tempi assai elevati.

La presenza di tale strato nell'atmosfera è di fondamentale importanza, anche se il suo tenore in ozono è molto basso (600 ÷ 800 pphm), perché schermata praticamente in maniera completa le radiazioni solari con lunghezze d'onda inferiori a 2.900 Å ed impedisce che quelle ultraviolette raggiungano la superficie del nostro pianeta, rendendo così possibile la vita.

Le correnti verticali presenti nell'atmosfera trasportano probabilmente l'ozono nella bassa atmosfera: possono in tal modo essere giustificati i valori, rilevati analiticamente, che mostrano come questo gas sia presente al suolo in tenori variabili da 0 a 5 pphm.

A volte l'ozono è presente in quantità notevolmente superiori sia in zone urbane (Los Angeles 40 pphm), che poco abitate (Alaska 20 pphm). Non è ancora facilmente valutabile in generale l'aliquota dovuta a cause naturali e quella imputabile ad altri motivi, come la fotolisi dei componenti lo smog o trasformazioni di inquinanti primari.

Altri costituenti - Esistono nell'atmosfera altri composti chimici, organici ed inorganici, i quali compiono un ciclo che coinvolge tutte o alcune geosfere. I più importanti, ai nostri fini, sono i composti dello zolfo (elemento essenziale delle proteine), i quali possono essere metabolizzati dai solfobatteri in grado di trasformare i solfati presenti nell'acqua di mare in acido solfidrico gassoso. Tale gas è in condizione di liberarsi nell'atmosfera e di essere utilizzato da altre forme di vita. A questo ciclo naturale, dopo l'inizio del massiccio consumo di combustibili fossili, se ne è aggiunto uno creato dall'uomo, che con le sue combustioni immette nell'atmosfera notevolissime quantità di SO₂, le quali successivamente sono ossidate, idratate ed in parte salificate; quindi, dopo una certa permanenza nell'atmosfera come aerosol, tutti questi composti solforati vengono restituiti alla litosfera ed alla idrosfera dalle precipitazioni.

Fase dispersa

Le particelle sospese nell'atmosfera hanno varie dimensioni e morfologia e sono di natura chimica diversissima e di origine inorganica o biologica.

In seguito, quando si tratteranno le caratteristiche fisiche e chimico-fisiche dell'atmosfera, alcune proprietà della fase dispersa saranno riportate più diffusamente; qui facciamo cenno solo sommariamente alle particelle sospese sicuramente di origine naturale.

Polveri provenienti dallo spazio (polveri meteoriche), polveri di origine terrestre sollevate dal vento, polveri emesse da eruzioni vulcaniche sono senz'altro presenti nell'atmosfera in quantità, alcune volte, anche notevoli; la loro natura chimica è diversissima e dipende dalla fonte di provenienza.

Le frazioni intermedie hanno frequentemente la stessa natura e la stessa provenienza della polvere, da cui si distinguono per le dimensioni più piccole delle particelle. Possono essere liquide ed in tale caso hanno una forma sferica e sono generalmente costituite da acqua o da soluzioni acquose.

Le più importanti sorgenti di nuclei di condensazione sono i vulcani, che ne emettono numerosissimi nel corso delle eruzioni, gli oceani con gli spruzzi che le onde producono frangendosi, le combustioni naturali che avvengono nel mondo vegetale. Se si brucia un ettaro di prato, si producono circa $5 \cdot 10^{23}$ nuclei di condensazione, ognuno dei quali solitamente risulta essere un aggregato di circa 10^6 molecole.

Spore e batteri, sospesi nell'atmosfera per tempi alcune volte così lunghi da permettere di ritrovarli a $1.000 \div 2.000$ chilometri dai luoghi di provenienza, possono costituire l'esempio di particelle sospese di origine biologica.

COSTITUENTI INQUINANTI DELL'ATMOSFERA

Pur rimanendo nel campo tradizionale⁽¹⁾, il numero degli inquinanti primari immessi nell'atmosfera ammonta a qualche centinaio.

Gli inquinanti emessi dagli impianti di riscaldamento ed ancor più dagli autoveicoli non sono troppo numerosi e comunque si può ritenere che ormai il loro numero non sia soggetto ad un incremento, data la sostanziale costanza della qualità dei combustibili adoperati e quella delle tecnologie utilizzate.

Un discorso diverso deve invece farsi per gli inquinanti provenienti dalle industrie, di cui non è possibile definire il numero dal momento che i prodotti industriali richiesti dal mercato si rinnovano continuamente e le tecnologie utilizzate per produrli variano con la messa a punto di processi sempre più convenienti.

Per questo motivo e per il fatto che nell'atmosfera le sostanze inquinanti subiscono delle trasformazioni chimico-fisiche reagendo con i costituenti naturali dell'atmosfera e, in una certa misura, anche tra di loro, appare superfluo riportare un elenco dettagliato degli inquinanti atmosferici: saranno esaminati sommariamente invece solo i più diffusi e quelli che rivestono una maggiore importanza.

⁽¹⁾ Non sono considerati qui, come in ogni parte di questo volume, gli inquinanti emessi dall'industria e dalle apparecchiature nucleari.

Fase disperdente

Gli inquinanti gassosi emessi quotidianamente nell'atmosfera ammontano a delle quantità enormi. Basti pensare che una raffineria può scaricare da 10 a 500 tonnellate di SO₂ per giorno e che si è valutato che in Inghilterra la quantità totale di CO emessa in un anno raggiunge i 10 milioni di tonnellate e negli Stati Uniti i 70 milioni di tonnellate. Fortunatamente, data l'enorme estensione dell'atmosfera e la presenza in essa di moti che rimescolano l'aria, le concentrazioni sono piccole, pur avendo raggiunto in qualche caso, o complessivamente o localmente, dei valori veramente preoccupanti.

Composti dello zolfo - Tra i numerosi inquinanti che contengono zolfo è opportuno ricordare l'anidride solforosa (SO₂), l'anidride solforica (SO₃), l'idrogeno solforato (H₂S), i solfuri, i mercaptani.

Tutti i combustibili utilizzati attualmente dall'uomo per assicurarsi una cospicua aliquota del suo fabbisogno energetico globale contengono zolfo in proporzioni variabili, che possono raggiungere in alcuni casi anche il 6%. Dopo la combustione, la maggior parte di questo zolfo, comunque sia legato, si ritrova nell'atmosfera sotto forma di anidride solforosa⁽¹⁾.

La quantità di SO₂ immessa nell'atmosfera raggiunge dei valori considerevoli che possono ammontare a milioni di tonnellate annue. Esistono poi, oltre a queste immissioni che per la maggior parte provengono da sorgenti di piccola potenzialità, degli scarichi concentrati provenienti dalle industrie. È il caso, per esempio, delle fonderie, dove la SO₂ si forma durante l'arrostimento dei minerali contenenti solfuri, delle raffinerie, di svariate industrie chimiche. Altri impianti industriali che immettono nell'atmosfera notevolissime quantità di anidride solforosa sono le centrali termoelettriche.

Poiché le emissioni di SO₂ non sono costanti né uniformemente distribuite sulla terra, anche nell'atmosfera la sua distribuzione non è mai uniforme. Generalmente si considera che la porzione più inquinata da questo composto sia quella compresa tra 30° e 60° di latitudine nord fino alla quota di 10.000 metri⁽²⁾. Un sommario bilancio dell'anidride solforosa contenuta in questa zona è riportato graficamente nella figura 4 [13].

(1) Le principali caratteristiche chimico-fisiche dell'anidride solforosa, gas incolore di odore pungente e soffocante, sono riportate qui di seguito.

Peso molecolare: 64,062. Nelle condizioni normali (0 °C, 1 atm) la densità relativa all'aria ammonta a 2,2639 [16]; 1 litro pesa 2,926547 g [17]. A 13 °C, 1 atm: C_p = 9,47 cal/mole °C; C_v = 7,34 cal/mole °C; γ = C_p/C_v = 1,290 [18]. Conduttività termica (a 0 °C, 1 atm) = 195 · 10⁻⁷ cal/s cm °C [19].

Velocità del suono (a 0 °C, 1 atm) = 209 m/s [20]. L'anidride solforosa è diamagnetica; la costante dielettrica relativa al vuoto (a 22 °C, 1 atm) è ε_r = 1,008176 [21]. L'SO₂ è molto solubile in acqua ed in alcuni solventi organici.

(2) Questa parte dell'atmosfera, che rappresenta circa il 20% del totale, può essere considerata, anche per tempi notevolmente lunghi, un sistema isolato.

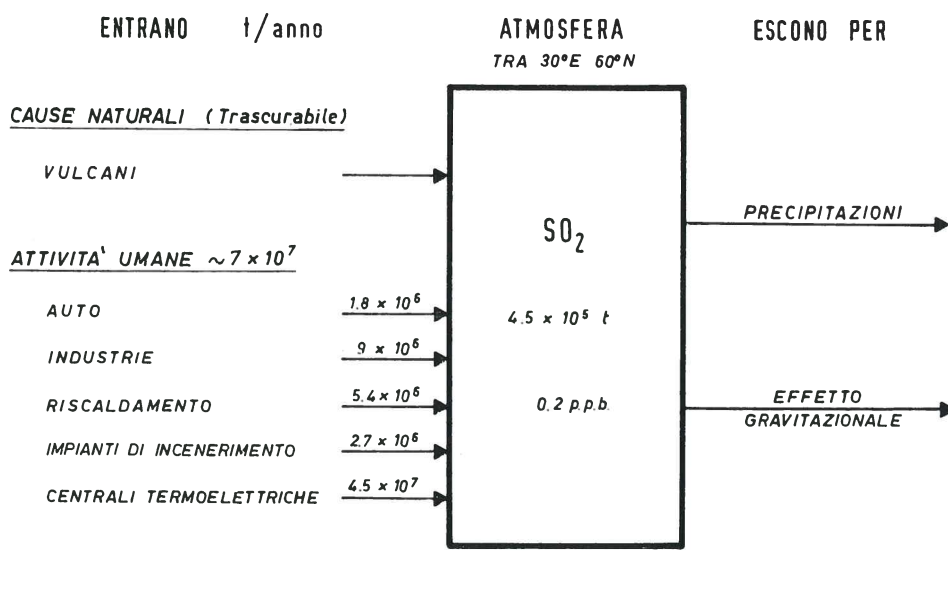


FIGURA 4

Bilancio approssimato dell'anidride solforosa (SO_2)
nella porzione di atmosfera compresa
tra 30° e 60° di latitudine nord fino alla quota di 10.000 metri

Altro composto dello zolfo presente nell'atmosfera è l'anidride solforica⁽¹⁾. Un processo di combustione non produce direttamente SO_3 ; prima che i prodotti della combustione vengano emessi, però, si realizza nell'interno dell'impianto un'ossidazione parziale dell'anidride solforosa che porta alla trasformazione di una certa aliquota (alcune unità per cento) in anidride solforica. Questo gas, oltre ad essere un inquinante primario, si forma nell'atmosfera a spese dell'anidride solforosa.

L' SO_3 facilmente si idrata, trasformandosi in acido solforico, che a sua volta reagisce con le sostanze alcaline con cui viene in contatto e forma dei solfati. Gli aerosol d'acido solforico e di solfati, prodotti ultimi delle trasformazioni che vedono coinvolte l' SO_2 e l' SO_3 , forniscono una reazione

(1) Le principali caratteristiche chimico-fisiche dell'anidride solforica, nelle condizioni atmosferiche liquido incolore fortemente associato, sono riportate qui di seguito. Peso molecolare: 80,06. La densità dell' SO_3 liquida ad 11 °C relativa a quella dell'acqua a 4 °C è uguale a 1,944 [22]; l'anidride solforica distilla senza dissociarsi, alla pressione normale, a 44,8 °C [23]. All'aria fuma fortemente perché esercita un'energica azione disidratante.

Per l'anidride solforica gassosa: $C_p = 12,10 \text{ cal/mole}^\circ\text{C}$ a 25 °C, 1 atm [24].

L' SO_3 liquida è isolante [25]. La costante dielettrica relativa dell' SO_3 gassosa a 80 °C, 1 atm è $\epsilon_r = 1,00127$ [26]; quella dell' SO_3 liquida a 18 °C è 3,105 [27].

ne nettamente acida ad un tipo di atmosfera inquinata (caratteristica, per esempio, di Londra) la quale risulta anche a carattere riducente.

Venendo poi all'idrogeno solforato⁽¹⁾ si può dire che questo gas produce inquinamenti rilevanti solo in aree ristrette nell'intorno delle industrie che lo immettono nell'atmosfera; ciò è dovuto probabilmente alla facilità con cui esso si ossida ad anidride solforosa. Poiché si produce in alcuni processi di putrefazione, l'idrogeno solforato viene emesso da alcune industrie che lavorano sostanze organiche, come le industrie conciarie. Anche alcune lavorazioni dell'industria chimica sono importanti sorgenti di idrogeno solforato: si tratta, per esempio, della raffinazione di oli minerali, della produzione di cellulosa, di carta, di rayon da viscosa, di gas di città.

Insieme all'idrogeno solforato, frequentemente si rileva nell'atmosfera inquinata la presenza di mercaptani e di solfuri organici. Queste sostanze manifestano un odore caratteristico e nauseabondo, ancora più marcato di quello dello stesso idrogeno solforato.

Composti dell'azoto - Gli ossidi di azoto presenti nell'atmosfera più frequentemente ed in maggiore quantità sono l'ossido d'azoto (NO), il biossido d'azoto (NO₂) in equilibrio con il dimero N₂O₄, l'anidride nitrica (N₂O₅). Essi si formano nella combustione di sostanze organiche ad elevate temperature; sono prodotti nei motori a scoppio, per cui risultano sempre presenti nei gas di scarico delle automobili; vengono anche emessi dagli impianti di incenerimento, dalle centrali termoelettriche ed in una certa misura anche dai generatori del riscaldamento domestico.

La concentrazione atmosferica dei vari ossidi d'azoto, che per la facilità con cui si trasformano l'uno nell'altro sono rilevati complessivamente nelle analisi e vengono indicati come ossidi d'azoto (NO_x), è molto variabile, ma in genere relativamente bassa. Essi acquistano una notevole importanza per il ruolo fondamentale che giocano in numerose reazioni chimiche le quali si svolgono nell'atmosfera.

In figura 5, analogamente a quanto già è stato fatto per l'anidride solforosa e con la stessa limitazione di considerare una porzione di atmosfera compresa tra i 30° ed i 60° di latitudine nord ed una quota di 10.000 metri, è riportato un approssimato bilancio degli ossidi d'azoto espresso in forma grafica [13].

Prodotto di idratazione dell'anidride nitrica è l'acido nitrico (HNO₃). Tale inquinante può essere anche immesso nell'atmosfera direttamente dalle industrie che lo producono o lo manipolano: in questi casi, però, l'inquinamento ha un carattere locale ben definito.

(1) Le principali caratteristiche chimico-fisiche dell'idrogeno solforato, gas dall'odore pungente caratteristico, sono riportate qui di seguito.

Peso molecolare: 34,08. Nelle condizioni normali (0 °C, 1 atm) la densità relativa all'aria ammonta a 1,190 [16]; per l'idrogeno solforato gassoso, nell'intervallo 300 ÷ 600 °K e ad 1 atm, si ha: $C_p = 7,20 + 3,6 \cdot 10^{-3} T$ cal/mole °K [28], [29]. L'H₂S è solubile in acqua, in alcool ed in alcune altre sostanze organiche.

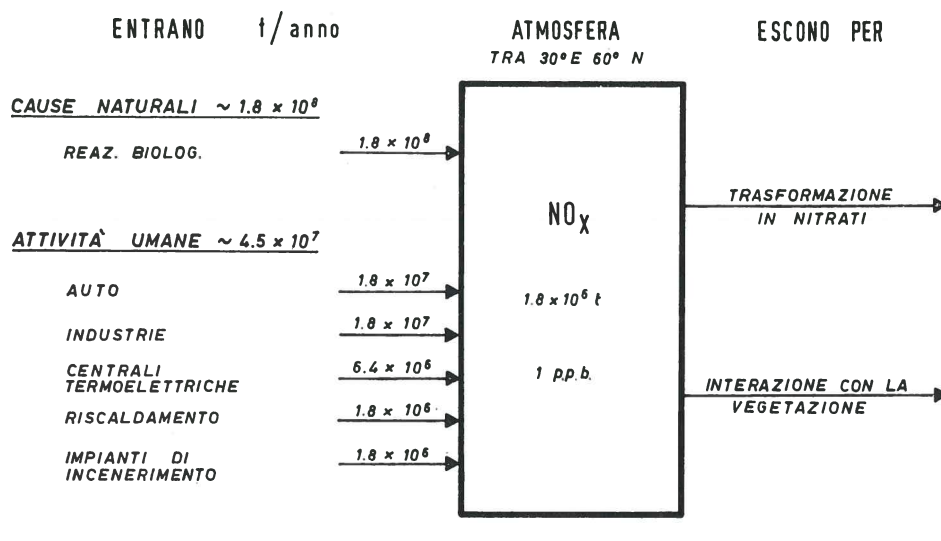


FIGURA 5

Bilancio approssimato degli ossidi di azoto (NO_x)
nella porzione di atmosfera compresa
tra 30° e 60° di latitudine nord fino alla quota di 10.000 metri.
Da tale bilancio è escluso l'ossido nitroso (N_2O)
costituente naturale dell'atmosfera

L'ammoniaca ⁽¹⁾ è un altro composto dell'azoto che frequentemente si trova presente nell'atmosfera. Essa viene prodotta, in quantità molto ridotte, da alcuni tipi di processi di putrefazione ed in questo caso non è attribuibile all'attività umana. Molte volte proviene invece dalla combustione o dalla decomposizione di sostanze organiche azotate; può anche essere originata da fughe accidentali o da perdite continue che possono verificarsi negli stabilimenti in cui viene prodotta o manipolata in grandi quantità.

Buona parte dell'importanza dell'ammoniaca come inquinante deriva dalla sua capacità di conferire carattere basico all'atmosfera che la contiene: si ha allora un'interazione con sostanze acide, come i composti solforati, e formazione di aerosol. Generalmente i tenori di ammoniaca presenti non sono sufficienti a neutralizzare l'acidità dello smog.

⁽¹⁾ Le principali caratteristiche chimico-fisiche dell'ammoniaca, gas incolore di odore intenso e penetrante che provoca lacrimazione, sono riportate qui di seguito. Peso molecolare: 17,03. Nelle condizioni normali (0°C , 1 atm) la densità relativa all'aria ammonta a 0,5963 [30]; 1 litro pesa 0,7712 g [31]. A 0°C , 1 atm il calore specifico è $c_p = 0,5009 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ [32]. Coefficiente di dilatazione termica volumetrico (tra 0 e 100°C , 1 atm) $= 0,003847 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [33].

La costante dielettrica relativa dell'ammoniaca gassosa a 19°C , 1 atm ammonta a 1,00704 [34]; quella dell' NH_3 liquida a -50°C , 1 atm è 22,7 [35].

L'ammoniaca è molto solubile in acqua ed in minor misura negli alcoli e nell'etere.

Altri composti dell'azoto rinvenuti in atmosfere inquinate sono i perossiacilnitrati. Queste sostanze, di formula $R-CO-OO-NO_2$ sono state per la prima volta rilevate analiticamente nella zona di Los Angeles. I nitrati di perossiacile⁽¹⁾, tipici inquinanti secondari prodotti da complessi ed ancora non ben noti processi di trasformazione chimica, sono i costituenti caratteristici dello smog fotochimico.

Composti del carbonio - Il più comune composto del carbonio presente nell'atmosfera è l'anidride carbonica⁽²⁾, di cui si è trattato già quando si sono descritti i cicli naturali dei principali elementi esistenti nell'atmosfera.

Altro composto del carbonio di notevole importanza è l'ossido di carbonio, prodotto della combustione incompleta di sostanze organiche in difetto di ossigeno. La sorgente principale di CO sono gli scappamenti degli autoveicoli, particolarmente quando bruciano miscele molto « ricche », cosa che avviene frequentemente nelle condizioni di marcia cittadina. Quantità nettamente inferiori ne emettono le centrali termoelettriche e gli impianti di riscaldamento domestico, dove la combustione procede in condizioni migliori. Ossido di carbonio viene scaricato nell'atmosfera anche da un certo numero di processi industriali.

Si conoscono diversi meccanismi di autodepurazione tramite i quali i 200 milioni di tonnellate annue di CO che vengono immessi nell'atmosfera possono essere eliminati, cosa che effettivamente deve verificarsi poiché si è accertato che, da almeno 10 anni, la concentrazione di questo gas nell'atmosfera non si è sensibilmente accresciuta. In figura 6 è riportato un sommario bilancio del contenuto di ossido di carbonio nell'atmosfera, espresso in forma grafica [13].

Eccettuato il metano, prodotto della decomposizione di alcune sostanze organiche, in un'atmosfera naturale non sono presenti idrocarburi. La presenza di idrocarburi alifatici saturi ed insaturi e di idrocarburi aromatici leggeri è stata accertata analiticamente in numerose atmosfere urbane.

Anche questi inquinanti sono originati specialmente dalla motorizzazione, sia per effetto di un'evaporazione dai serbatoi, sia per una combustione incompleta del combustibile.

Il numero di idrocarburi trovati nelle atmosfere inquinate è abbastanza

(¹) Sono conosciuti e recentemente sono stati sintetizzati in laboratorio i più semplici composti della serie: i nitrati di perossiacetile (PAN), di perossipropionile (PPN) e di perossibutirile (PBN). Il PAN è stato sintetizzato irradiando una miscela di 2-butene, biossido d'azoto ed ossigeno; è stato preparato anche senza irradiazione facendo agire una miscela di ozono e di biossido d'azoto su di un'aldeide. Il PAN è un composto instabile che esplosa facilmente ed irrita le mucose oculari già ad una concentrazione di 1 mg/m³.

(²) Le principali caratteristiche chimico-fisiche dell'anidride carbonica, gas incolore, inodoro, a reazione debolmente acida, sono le seguenti. Peso molecolare: 44,01. La densità relativa all'aria, misurata in condizioni normali (0 °C, 1 atm), ammonta a 1,529 [36]; 1 litro pesa 1,9768 g [37]; il calore molare a pressione costante (a 15 °C, 1 atm) è $C_p = 8,782$ cal/mole °C [38].

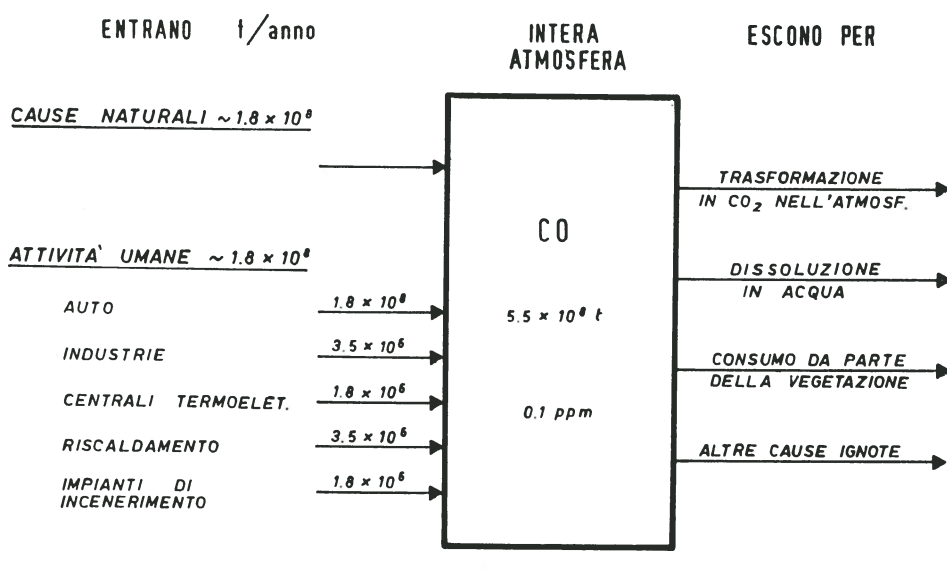


FIGURA 6
Bilancio approssimato dell'ossido di carbonio (CO)
nell'intera atmosfera

elevato. A causa del loro elevato potere cancerogeno ci sembra utile fare cenno agli idrocarburi aromatici policiclici (¹). Questi composti organici sono immessi nell'atmosfera insieme ai prodotti delle combustioni sia condotte a volume costante (motori a combustione interna), sia a pressione costante (centrali termiche ed impianti di incenerimento).

Altri composti organici inquinanti sono le aldeidi ed i chetoni, immessi nelle atmosfere urbane dagli scarichi degli autoveicoli e dai camini di impianti di incenerimento o di centrali termiche; una certa aliquota di essi deve considerarsi come inquinante secondario prodotto per ossidazione di idrocarburi. Il più abbondante tra questi composti è la formaldeide, CH_2O , che costituisce in alcune zone circa il 50% di tale categoria d'inquinanti.

Le stesse origini delle aldeidi e dei chetoni hanno alcuni acidi organici, tra i quali nelle atmosfere urbane sono principalmente presenti gli acidi monocarbossilici, dal formico al dodecanoico.

Vogliamo ricordare ancora come inquinanti atmosferici alcuni alogenuri organici ed in particolare il DDT, che è stato trovato in concentrazioni non del tutto trascurabili.

Fluoruri - Numerose sono le industrie che trattano i fluoruri, sostanze

(¹) I principali idrocarburi aromatici policiclici trovati analiticamente in atmosfere urbane inquinate sono: pirene, antracene, fluorantene; 1,2-benzantracene; 1,2-benzopirene; 3,4-benzopirene; 1,12-benzoperilene.

molto diffuse in natura, che quasi sempre sono contenuti nei minerali da cui si ricavano i composti del fosforo. Gli stabilimenti che producono e manipolano fosfati sono quindi fonte di inquinamenti da fluoruri.

Altra industria che elabora materie prime contenenti fluoro è quella dell'alluminio. Questo metallo si produce elettroliticamente da bagni fusi contenenti criolite, che è un fluoruro doppio di alluminio e di sodio. Anche le acciaierie possono essere delle fonti di fluoruri.

Gli inquinamenti da fluoruri sono localizzati nelle vicinanze di industrie che lavorano queste sostanze e non costituiscono, quindi, un problema di carattere generale. Data la tossicità dei fluoruri e dell'acido fluoridrico sia nei confronti degli uomini che degli animali e dei vegetali, questo tipo di inquinamento preoccupa non poco.

Odori - Non si può infine non ricordare le immissioni nell'atmosfera di prodotti maleodoranti, che in genere sono difficilmente identificabili, ma costituiscono un notevole fastidio per chi sia costretto in continuazione a dover sostare in una zona soggetta a questo tipo di inquinamento.

Oltre agli scarichi pubblici di rifiuti, sono ben note fonti di odori sgradevoli le industrie che trattano ossa e residui vari dei macelli, quelle della carta e le concerie.

Fase dispersa

La composizione chimica delle particelle costituenti la fase dispersa è molto variabile in relazione alla loro origine (ceneri delle combustioni, residui solidi e liquidi di lavorazioni varie, ecc.). Queste sostanze possono avere caratteristiche chimiche diversissime; essere acide, basiche o saline, possedere delle proprietà superficiali specifiche, risultare dotate di proprietà catalizzatrici per svariate reazioni, ecc.

La concentrazione della fase dispersa dipende dalla potenzialità delle fonti di emissione, dalle dimensioni e dalle caratteristiche chimico-fisiche delle particelle e dalle condizioni meteorologiche locali. Numerosissimi sono gli elementi che si è trovato costituiscono la fase dispersa sotto forma di svariati composti di origine inorganica ed organica. Frequentemente particelle di una determinata natura adsorbono altre sostanze presenti nell'atmosfera, favorendone, alcune volte, la condensazione: è il caso, per esempio, degli idrocarburi aromatici policiclici e di altri composti organici ad elevato peso molecolare che si ritrovano supportati da particelle carboniose sospese nell'aria.

Gli inquinanti solidi e liquidi presenti nell'atmosfera possono essere primari o secondari; in questo secondo caso sono generalmente formati dalle reazioni chimiche che avvengono nell'atmosfera: tipici esempi sono le goccioline di acido solforico, che si formano per idratazione dall' SO_3 , ed i cristallini di solfato di ammonio, che sono il risultato dell'azione dell'acido solforico sulla ammoniaca gassosa.

Le particelle sospese primarie possono essere emesse da sorgenti diffuse o da sorgenti concentrate. Nelle atmosfere urbane piombo metallico ed

ossidi di piombo vengono immessi dagli scarichi degli autoveicoli, che utilizzano benzina additivata con composti organici di questo metallo per elevarne il numero di ottani. Durante la rapida combustione, nel motore avviene una piroschissione di tali composti con la formazione di ossidi, piombo metallico, composti alogenati vari. Particelle carboniose vengono emesse dagli scarichi degli autoveicoli e dalle caldaie degli impianti di riscaldamento domestico; queste ultime emettono anche composti inorganici che costituiscono le ceneri volatili.

Alcune industrie, gli impianti di incenerimento, le centrali termoelettriche, gli impianti centralizzati di riscaldamento costituiscono le maggiori sorgenti concentrate di particelle sospese. Le industrie siderurgiche sono le principali fonti di ossidi di ferro presenti nell'atmosfera. Anche altre industrie metallurgiche sono importanti sorgenti di ossidi metallici di varia composizione. Le cementerie, invece, emettono in misura notevolissima particelle di natura diversa, che generalmente, però, contengono dei silicati.

Per quanto concerne le dimensioni degli inquinanti particellari, la gamma è vastissima e va da quelle submicroscopiche alle polveri che raggiungono centinaia di micron. Le più grandi, essendo sedimentabili, si allontanano abbastanza rapidamente dall'atmosfera; le altre, invece, possono restare anche indefinitamente sospese nell'aria: la pioggia o meccanismi di agglomerazione, tuttavia, ne fanno cadere al suolo una certa quantità. Le più piccole costituiscono nuclei di condensazione per l'umidità presente nell'atmosfera anche solo in condizioni di leggera sovrassaturazione.

Un sommario bilancio della fase dispersa (sia di origine naturale che causata dall'inquinamento) contenuta nella porzione dell'atmosfera compresa tra 30° e 60° di latitudine nord fino alla quota di 10.000 metri, è riportato graficamente nella figura 7 [13].

3. CARATTERISTICHE FISICHE E CHIMICO-FISICHE

La maggior parte delle caratteristiche fisiche e chimico-fisiche dell'aerosol atmosferico dipende nella pratica esclusivamente dalla fase disperdente, costituita dal miscuglio gassoso. Solo poche caratteristiche sono invece influenzate dalle particelle sospese.

Vi sono poi alcune peculiarità relative essenzialmente alla fase dispersa, la quale può subire delle complesse e non ancora ben conosciute trasformazioni fisico-chimiche che provocano profonde modificazioni delle caratteristiche del sistema colloidale e possono addirittura metterne in forse l'esistenza.

Praticamente nella generalità dei casi un inquinamento che interessi una significativa porzione di atmosfera libera è provocato dalla presenza di parti per milione o di frazioni di parti per milione di contaminanti gassosi. La presenza, in tali misure, di concentrazioni di sostanze estranee non altera sostanzialmente buona parte delle caratteristiche dell'aerosol atmosfere-

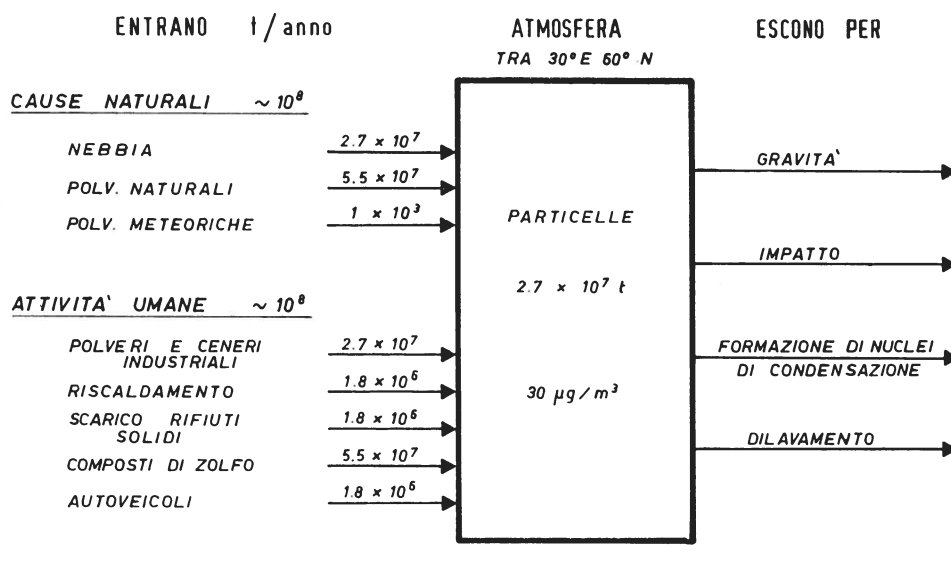


FIGURA 7

Bilancio approssimato delle particelle sospese nella porzione di atmosfera compresa tra 30° e 60° di latitudine nord fino alla quota di 10.000 metri.

rico, dal momento che esse risultano quasi tutte delle proprietà additive, derivanti, cioè, dalla somma dei contributi dei singoli costituenti, con ciascuno di tali contributi proporzionale alla concentrazione del relativo costituente.

L'influenza degli inquinanti particellari sulle caratteristiche fisiche e chimico-fisiche è legata alle dimensioni ed alla granulometria piuttosto che non alla natura ed alla forma delle particelle. Poiché, inoltre, concentrazioni molto elevate della fase dispersa rendono instabile l'aerosol atmosferico, generando fenomeni di aggregazione o di coalescenza delle particelle che ne determinano la sedimentazione, anche per gli inquinanti particellari non è opportuno fare una differenziazione tra aerosol atmosferico naturale ed aerosol inquinato. Quest'ultimo infatti, si comporterà, per quanto riguarda le caratteristiche fisiche e chimico-fisiche, come un aerosol naturale con una concentrazione di particelle sospese più elevata (tranne periodi transitori, generalmente brevi, tali incrementi sono contenuti in due ordini di grandezza).

Per i motivi sopra esposti il presente paragrafo comprende una prima parte in cui sono trattate le caratteristiche fisiche e chimico-fisiche dell'aerosol atmosferico, che non sono, o sono poco, influenzate dalla fase dispersa, ed una seconda in cui si illustrano le peculiarità relative essenzialmente alla fase dispersa.

AEROSOL ATMOSFERICO

Convenzionalmente, tranne esplicita indicazione, le proprietà fisiche e chimico-fisiche dell'aria sono riferite alla miscela gassosa che si ottiene disidratando e decarbonatando un campione di atmosfera, prelevato lontano da ogni sorgente di inquinamento.

L'aria, trattata con sostanze basiche (per privarla dell'anidride carbonica) e con prodotti disidratanti, non contiene che ossigeno, azoto e gas rari nelle seguenti percentuali volumetriche:

$$\begin{aligned} \text{N}_2 &= 78,09\% \\ \text{O}_2 &= 20,95\% \\ \text{Gas rari} &= 0,96\% \end{aligned}$$

Essa è un gas trasparente, incolore, inodore, insapore, del quale numerosi sperimentatori hanno determinato le principali proprietà che seguono (¹).

Peso di un litro d'aria

È noto che l'aria ha un suo peso; si è potuto acquisire con certezza questa conoscenza in seguito a delle celebri esperienze storiche che hanno messo in evidenza, tra l'altro, l'esistenza di una pressione atmosferica. Biot ed Arago [39], misurando in condizioni standard (0 °C e 760 mm di Hg), trovarono che il peso di un litro d'aria ammontava a 1,299541 g. Il valore che attualmente si ritiene più probabile è uguale a 1,29293 g, ed è stato ottenuto operando a 0 °C, alla pressione di 760 mm di Hg, al livello del mare ed a 45° di latitudine, utilizzando come valore dell'accelerazione di gravità $g = 980,665 \text{ cm/s}^2$. Il valore riportato tiene conto dei risultati ricavati da Leduc [40], lord Rayleigh [41], Guye [42], Germann [43], che variano tra 1,2928 g e 1,2930 g.

Leduc [44] ha fatto notare come sia inutile ricercare una precisione troppo spinta nel valore del peso di un litro d'aria, se non si determina contemporaneamente la composizione dell'aria e la densità degli altri gas in rapporto a quella dell'aria con una precisione adeguata.

La densità relativa dell'aria, in rapporto a quella dell'idrogeno, è 14,394 e, in rapporto a quella dell'acqua a 4 °C, 1/773. Il peso molecolare medio dell'aria è 28,96.

Per ricavare la variazione di densità dell'aria al variare della temperatura espressa in gradi centigradi, alla pressione atmosferica, si adopererà

(¹) È prassi abituale, quando si sperimenta su sostanze naturali non costituite da elementi puri, definire convenzionalmente una composizione tipo su cui operare: in questo modo si rendono paragonabili i risultati ottenuti dai vari sperimentatori. Ovviamente, i valori trovati si discosteranno da quelli relativi alla effettiva sostanza naturale nelle sue infinite sfumature di composizione; poiché, però, i massimi scostamenti possibili dalla composizione tipo sono piccoli, nella pratica i valori trovati potranno essere molto ben riferiti alla sostanza naturale. Ciò accade anche nel caso dell'aria atmosferica naturale; poiché inoltre le impurezze che la inquinano, salvo casi particolari, sono presenti in tenori molto limitati, le proprietà fisiche e chimico-fisiche che sono riportate nel seguito, tranne in quei casi segnalati volta per volta, possono essere riferite pure ad un'atmosfera inquinata.

la formula:

$$d = \frac{1,29293}{1 + \alpha t} \text{ (g/l)}$$

con $\alpha = 0,0036715$ per t compreso tra 0 e 100 °C,
 $\alpha = 0,0036704$ per t compreso tra 100 e 150 °C.

Compressibilità

A temperatura ambiente (10÷12 °C), l'aria segue perfettamente la legge di Boyle e Mariotte nell'intervallo tra 0,001 e 10,5 mm di Hg, come ha trovato Amagat [45]. Tra 100 e 300 °C ed anche per temperature superiori, l'accordo è molto buono fino a pressioni di 8 atm [46].

Al variare della pressione e della temperatura in un più ampio intervallo di valori, il prodotto pV varia, assumendo i valori della tabella 2.

TABELLA 2

Valori del prodotto pV al variare della pressione e della temperatura
 ($pV \equiv 1$ per $t = 0^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$) [47]

p (atm) \ t (°C)	1	10	20	30	40	50	60
100	1,367	1,3678	1,3691	1,3704	1,3725	1,3754	1,3784
16	1,0587	1,0550	1,0509	1,0468	1,0433	1,0408	1,0390
0	1,0000	0,9951	0,9897	0,9842	0,9793	0,9754	0,9723
— 35	0,8716	—	—	—	—	0,8288	0,8219
— 78,5	0,7119	—	0,6778	0,6599	0,6423	0,6252	0,6089
— 103,5	0,6202	—	0,5697	0,5417	0,5125	0,4839	0,4567
— 130	0,5229	—	0,4410	0,3936	0,3329	0,2544	0,2013
— 135	0,5046	—	—	0,3502	0,2598	0,1605	0,1556
— 140	0,4862	—	0,3808	0,3063	0,1128	—	—
— 145	0,4679	—	0,3447	0,2444 (*)	—	—	—

p (atm) \ t (°C)	70	80	90	100	110	120	130
100	1,3821	1,3866	1,3908	1,3951	1,4004	1,4065	—
16	1,0381	1,0379	1,0382	1,0390	1,0406	1,0432	1,0467
0	0,9701	0,9688	0,9681	0,9681	0,9690	0,9710	0,9738
— 35	0,8158	0,8105	0,8058	0,8023	0,8006	0,8006	—
— 78,5	0,5937	0,5796	0,5680	0,5600	0,5544	0,5520	0,5528
— 103,5	0,4318	0,4103	0,3948	0,3881	0,3877	0,3914	0,3981
— 130	0,1980	0,2043	—	—	—	—	—
— 135	—	—	—	—	—	—	—
— 140	—	—	—	—	—	—	—
— 145	—	—	—	—	—	—	—

(*) 29 atm

Il luogo dei minimi di pV in funzione della pressione alle diverse temperature presenta una forma parabolica per temperature al di sotto dei 77°C [48].

Effetto Joule-Thomson

Ricordiamo che facendo espandere un gas compresso attraverso un setto poroso, senza lasciare che esso acquisti una sensibile energia cinetica, se il gas fosse perfetto, non vi dovrebbe essere variazione di temperatura. Invece, in un tal tipo di espansione, per i gas reali si ha una variazione di temperatura in misura tanto maggiore quanto più essi si discostano dal comportamento ideale.

La costante μ dell'effetto Joule-Thomson, definita come:

$$\mu = \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_H \quad \text{con } H = U + pV$$

in cui: T rappresenta la temperatura assoluta,

p rappresenta la pressione,

V rappresenta il volume,

H rappresenta l'entalpia,

U rappresenta l'energia interna,

è stata determinata per l'aria a diverse temperature e pressioni da Roebuck [49], che ha trovato i valori riportati nella tabella 3.

TABELLA 3

Valori del coefficiente di Joule-Thomson μ ($^\circ\text{C}/\text{atm}$) al variare della pressione e della temperatura

p (atm) \ t ($^\circ\text{C}$)	1	20	60	100	140	180	220
— 150	—	—	0,044	0,019	— 0,003	— 0,022	— 0,039
— 100	0,575	0,554	0,470	0,284	0,142	0,075	0,031
— 50	0,376	0,357	0,308	0,247	0,182	0,130	0,094
0	0,266	0,249	0,214	0,178	0,145	0,113	0,081
50	0,189	0,178	0,153	0,128	0,105	0,083	0,063
100	0,133	0,124	0,106	0,089	0,072	0,058	0,045
150	0,093	0,086	0,071	0,059	0,047	0,037	0,029
200	0,0625	0,0564	0,0447	0,0347	0,0258	0,0185	0,0127
250	0,0402	0,0346	0,0251	0,0164	0,0093	0,0027	— 0,0020
280	0,0297	0,0246	0,0161	0,0078	0,0011	— 0,0054	— 0,0110

Le temperature d'inversione t_i ⁽¹⁾ per le diverse pressioni sono state de-

⁽¹⁾ È definita temperatura d'inversione quella alla quale si annulla il coefficiente di Joule-Thomson, passando da valori positivi a valori negativi.

terminate da Knoblauch [50] e da Hausen [51]:

p (atm)	90,1	137	176,7	199,1
t _i (°C)	300,4	283	252,8	240,1

Estrapolando ad 1 atm, t_i = 320 °C.

Coefficiente di dilatazione termica

È noto che i due coefficienti α (*coefficiente di dilatazione termica*) e β (*coefficiente di tensione*) contenuti nelle leggi di Charles e Gay-Lussac per un gas perfetto devono essere eguali tra di loro e prossimi a 1/273,1.

La maggior parte degli sperimentatori [52], [53], [54], [55] hanno ricavato per l'aria, in condizioni di pressione atmosferica tra 0 °C e 200 °C, un valore pari a 0,003670; nelle stesse condizioni il massimo scostamento da tale valore misurato per β è inferiore a 0,000002.

Costanti critiche

Per l'aria Kuenen e Clark [56] hanno trovato che le costanti critiche sono pari a:

$$t_c = -140,63 \text{ °C}; \quad p_c = 37,17 \text{ atm}; \quad d_c = 344 \text{ g/l}$$

Questi dati sono confermati da numerosi altri sperimentatori [57], [58], [59], [60], per i quali le costanti critiche sono comprese tra i seguenti valori:

$$t_c = -140 \div -141 \text{ °C}; \quad p_c = 35,9 \div 39,2 \text{ atm}; \quad d_c = 310 \div 350 \text{ g/l}$$

Calori specifici

a) Il *calore specifico a pressione costante* è stato, tra gli altri, misurato da Regnault [61]; esso (in piccole calorie) tra 0 e 1000 °C assume i valori:

t (°C)	0	100	200	400	600	800	1000
c _p (cal/g °C)	0,2405	0,2415	0,2424	0,2443	0,2453	0,2481	0,2500

Per i valori intermedi della temperatura si può utilizzare la formula:

$$c_p = 0,2405 + 9,5 \cdot 10^{-6} t \quad (c_p \text{ in cal/g °C})$$

Per le basse temperature [62] il c_p risulta uguale a:

t (°C)	-183	-78	0
c _p (cal/g °C)	0,2525	0,2432	0,2405

Moltiplicando i valori soprariportati per 28,96, peso molecolare medio dell'aria (vedi pag. 256), si ottiene il rispettivo *calore molare a pressione costante* (cal/mole °C).

Per i valori delle temperature compresi tra 273 e 1800 °K può utilizzarsi la formula:

$$C_p = 6,173 + 0,00047 T + 0,1147 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,4696 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (C_p \text{ in cal/mole °K})$$

in cui T rappresenta la temperatura assoluta (t+273,1).

b) Anche il *calore specifico a volume costante* è stato misurato da nume-

rosi sperimentatori [63], [64], [65]; espresso nelle stesse unità precedentemente utilizzate, esso risulta uguale a:

$c_v = 0,1690$ (in cal/g °C) per t compreso tra 0 e 100 °C (valor medio)

$c_v = 0,1815$ (in cal/g °C) per t compreso tra 0 e 500 °C (valor medio)

$c_v = 0,1930$ (in cal/g °C) per t compreso tra 0 e 1000 °C (valor medio)

$c_v = 0,2002$ (in cal/g °C) per t compreso tra 0 e 1500 °C (valor medio)

$c_v = 0,2056$ (in cal/g °C) per t compreso tra 0 e 2000 °C (valor medio)

Moltiplicando i valori sopra elencati per 28,96, peso molecolare medio dell'aria (vedi pag. 256), si ottiene il rispettivo *calore molare a volume costante* (cal/mole °C).

- c) Il rapporto tra i calori specifici $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ è stato trovato essere uguale a 1,404 a 20 °C e 1 atm [66]: ciò significa che l'aria deve essere considerata un gas biatomico; sono stati misurati anche valori di 1,402 a — 79 °C e di 1,448 a — 181 °C, sempre a 1 atm.

Conduttività termica

La conduttività termica dell'aria a 0 °C e 760 mm di Hg è stata misurata da diversi sperimentatori [67], [68], [69], [70]; la media dei valori trovati dà:

$$k = 58,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cal}}{\text{s cm } ^\circ\text{C}} \text{ a meno dell'1,3\%}$$

La variazione della conduttività termica con la temperatura è praticamente lineare e viene ben rappresentata dalla relazione:

$$k_t = k_0 (1 + \alpha t)$$

in cui: k_t = valore della conduttività a t °C
 k_0 = valore della conduttività a 0 °C
 $\alpha = 0,00365$ [71].

Si è sperimentato anche sull'influenza che la pressione ha sulla conduttività termica dell'aria, trovando che k resta costante da 760 a 360 mm di Hg, mentre diminuisce lentamente da 360 a 1 mm di Hg e, per pressioni più basse, abbastanza rapidamente [72].

Viscosità

La viscosità dell'aria in condizioni normali di pressione e di temperatura è stata oggetto di numerose misure sperimentali⁽¹⁾, le quali hanno dato risultati che concordano in maniera soddisfacente.

In condizioni di pressione atmosferica è stato trovato che:

a 0 °C, $\eta = 170,9 \cdot 10^{-6}$ poise [73] (1 poise = 1 dyn s/cm²)

a 23 °C, $\eta = 183,4 \cdot 10^{-6}$ poise [74].

(¹) Uno dei motivi delle numerose misure e dell'elevata precisione di esse deve ricercarsi nel fatto che la viscosità dell'aria interviene nella misura della carica e dell'elettrone eseguita con il metodo di Millikan.

Come per tutti gli altri gas, anche per l'aria la viscosità è una funzione crescente della temperatura e se ne conoscono le variazioni almeno fino a 1600 °C.

Applicando la relazione di Jeans [75], si può trovare il valore di η in poise, conoscendo quello di η_0 a 0 °C ($\eta_0 = 170,9 \cdot 10^{-6}$ poise) in funzione della temperatura T (°K) ($T = t + 273,1$):

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{273,1} \right)^{0,76} \text{ poise.}$$

In funzione della temperatura t (°C), si ha invece [76]:

$$\eta = \eta_0 (1 + 0,002751 t - 0,34 \cdot 10^{-7} t^2) \text{ poise.}$$

Sono anche conosciute le variazioni di η a 14 °C al variare della pressione fino a 200 atm [77]:

p (atm)	1	50	70	100	124	154	200
$\eta \cdot 10^6$ (poise)	177,1	182,0	185,6	194,7	200,6	211,0	224,7

È stato anche trovato che un campo elettrico non altera la viscosità dell'aria [78] e che l'influenza del vapor d'acqua a temperatura ambiente è trascurabile per pressioni superiori a 380 mm di Hg [79].

Diffusività

Il coefficiente di diffusione dell'aria, a 0 °C ed in condizioni di pressione normale, nei seguenti gas vale (in cm^2/s):

Gas	D	Gas	D
Idrogeno	0,679 [80]	Vapor d'acqua saturo	0,203 [82]
Ossigeno	0,178 [81]	Anidride carbonica	0,138 [83]

Nel vapor d'acqua saturo si sono trovati inoltre [84] i seguenti valori: ad 8 °C, $D = 0,239$ (cm^2/s); a 18 °C, $D = 0,248$ (cm^2/s).

Il coefficiente di diffusione è una funzione crescente della temperatura assoluta.

L'aria diffonde assai lentamente nell'acqua [85], attraverso una parete porosa [86] ed una parete di caucciù [87].

Sono conosciuti fenomeni di atmolisi [88], cioè di diffusione selettiva dei vari componenti gassosi che costituiscono l'aria, attraverso una parete porosa.

Velocità del suono

In condizioni standard (0 °C e 760 mm di Hg) le misure più recenti [89], [90], [91] della velocità del suono nell'aria danno un valore di 331,48 m/s.

La velocità del suono è più grande nell'aria umida che nell'aria secca [91].

Le variazioni di pressione hanno una modesta influenza sulla velocità del suono, come può osservarsi da questi dati ricavati a 27 °C [92]:

p (atm)	1	20	40	60	80	100
v (m/s)	347,9	350,5	354,2	358,8	364,4	370,3

La variazione della velocità del suono con la temperatura è invece più cospicua. La velocità v ad una certa temperatura t (°C) può ricavarsi dalla seguente relazione:

$$v = v_0 \cdot (1 + \alpha t)^{1/2} \text{ m/s}$$

in cui: v_0 = valore della velocità del suono a 0 °C

$$\alpha = \frac{1}{273,1}$$

Misure sperimentali effettuate a pressione atmosferica da Stevens (1902) e successivamente da altri ricercatori, hanno dato i seguenti valori:

t (°C)	— 184	— 150	— 106	— 78,5	— 20	— 10	0
v (m/s)	185	216,73	253,76	280	318,9	325,1	331,48
t (°C)	10	25	100	300	500	750	1000
v (m/s)	337,3	347	386,5	478,1	552,8	632	700

Dati cinetici

Ricerche eseguite da numerosi sperimentatori [93], [94], [95] hanno fornito i seguenti valori, misurati in condizioni standard (0 °C e 760 mm di Hg):

Velocità media delle molecole	44.690 cm/s
Cammino libero medio	$608 \cdot 10^{-8}$ cm
Dimensioni molecolari medie	$3,1 \cdot 10^{-8}$ cm

Solubilità

La solubilità dell'aria nell'acqua può essere dedotta da quella dell'azoto e dell'ossigeno con la regola delle miscele.

Dati sperimentali sono stati ottenuti da Winkler [96] in acqua naturale sotto la pressione di 1 atm ed a varie temperature:

t (°C)	0	10	20	30
S (cm ³ /1000 cm ³ di H ₂ O)	29,18	22,84	18,68	15,64

Spesso l'acqua contiene più aria di quanto corrisponderebbe alla sua solubilità: più che ad un fenomeno di sovrassaturazione, si pensa ad una sorta di adsorbimento d'aria da parte delle pareti in vetro del recipiente dove si effettua la misura [97].

È noto che le solubilità dell'ossigeno e dell'azoto sono diverse nell'acqua: per questo motivo si è addirittura pensato di sfruttare industrialmente tale differenza per effettuare una separazione dell'ossigeno dall'azoto.

La solubilità dell'aria nell'acqua decresce all'aumentare della temperatura e si annulla al punto di ebollizione.

Dittmar [98] ha studiato la solubilità dell'aria nell'acqua di mare; la letteratura è ricca di dati inerenti alla solubilità dell'aria in numerose sostanze organiche ed inorganiche.

Adsorbimento

Lo studio dell'adsorbimento dell'aria è stato eseguito prendendo in esame diverse sostanze solide porose, tra le quali si possono citare il carbone, il caucciù, le zeoliti, il terreno, alcuni sali minerali ed ossidi di rame, gli alogenuri, il fosfato ed il bromato d'argento, il vetro, la seta artificiale, la gelatina, alcuni combustibili solidi, ecc. [8].

Proprietà ottiche

L'indice di rifrazione dell'aria è conosciuto per diverse lunghezze d'onda e per varie pressioni. Per la riga D ⁽¹⁾ abitualmente [99], [100] si assume $n_D = 1,0002926$ a temperatura ambiente ($t = 15^\circ\text{C}$).

Pérard [101] ha ricavato una formula che fornisce l'indice di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda λ (nel campo del visibile), della temperatura (tra 0 e 100°C) e della pressione (nell'intorno della pressione atmosferica). Da tale formula, per $t = 15^\circ\text{C}$ sono ricavati i seguenti dati:

λ (Å)	5461	5780	5986	6438
n	1,00029334	1,00029273	1,00029241	1,00029177

L'indice di rifrazione è proporzionale alla pressione per valori compresi tra i 600 ed i 760 mm di Hg.

Per l'aria umida Lorentz [102] ha trovato che:

$$n = n_0 - \frac{0,055 f}{1 + \alpha t}, \quad \alpha = \frac{1}{273,1}$$

in cui: f è la pressione parziale del vapor d'acqua;

n è l'indice di rifrazione relativo all'aria umida;

n_0 è l'indice di rifrazione per una generica lunghezza d'onda relativo all'aria secca.

Fenomeni atmosferici dovuti alla rifrazione sono l'apparente diminuzione dell'angolo zenitale degli astri (rifrazione astronomica) [103], lo scintillamento delle stelle [104] ed i fenomeni di miraggio e di « fata Morgana ». Anche l'arcobaleno è dovuto a fenomeni di rifrazione: quelli provocati da goccioline d'acqua sospese nell'atmosfera sullo spettro solare [105].

La *diffusione* e la *polarizzazione* della luce provocate dall'atmosfera sono state studiate da Rayleigh [106], che attribuisce il colore blu assunto dal cielo in assenza di nubi alla diffusione della luce prodotta dalle mole-

(1) È consuetudine, da oltre un secolo, misurare particolarmente alcuni indici di rifrazione corrispondenti alle radiazioni di maggiore importanza, contrassegnandoli con le lettere con cui Fraunhofer aveva indicato le principali righe di assorbimento dello spettro solare: la D del sodio a 5890 Å; la C a 6560 Å e la F a 4860 Å dell'idrogeno (la prima cade nel giallo, la seconda nel rosso-arancio, la terza nell'azzurro). Gli indici relativi a queste λ si indicano con n_D , n_C , n_F .

cole che compongono l'aria, mentre il colore assunto del cielo al sorgere ed al tramontare del sole è dovuto alla presenza nell'atmosfera di vapor d'acqua e di polvere [107], cioè di particelle costituite da grossi agglomerati di molecole, comunque di dimensioni inferiori a $0,6 \mu$.

Si è trovato inoltre che la luce che attraversa l'aria atmosferica è polarizzata in un piano dalla sua interazione con le molecole e con il materiale particellare ⁽¹⁾.

Lo *spettro di emissione* dell'aria è formato dalla sovrapposizione degli spettri dei suoi componenti: sono stati studiati l'ultravioletto, il visibile e l'infrarosso.

Le linee più importanti nel visibile sono state individuate da Formanek [109] ed in unità Ångstrom sono:

Rosso	6536
Rosso-arancio	5943, 5933
Giallo	5711, 5679
Verde	5535, 5496, 5454, 5177, 5046, 5006, 5003, 4941
Blu	4804, 4789, 4707, 4648, 4642, 4633, 4606
Indaco	4447, 4432, 4416, 4414, 4348, 4319, 4241
Violetto	4237, 4200, 4137, 4093, 4069, 3995

Per quanto riguarda lo *spettro di assorbimento* dell'atmosfera si devono prendere in esame vari componenti dell'aria.

L'ossigeno, che possiede una banda nell'estremo ultravioletto, assorbe questa regione dello spettro solare ⁽²⁾; ancora di più opera in questo senso l'ozono, presente negli strati alti dell'atmosfera, realizzando complessivamente un efficace schermo per le radiazioni di piccola lunghezza d'onda ($\lambda < 3200 \text{ \AA}$), il che rende possibile la vita sulla terra ⁽³⁾.

Nella regione visibile l'assorbimento atmosferico è rilevato principalmente dalle righe di Fraunhofer.

L'aria secca o umida priva di polveri sospese assorbe molto poco nel visibile (fra 4000 e 8000 Å, campo di lunghezze d'onda in cui si ha il massimo di emissività da parte del sole); il coefficiente medio di trasparenza per queste lunghezze d'onda è uguale a 0,99718 per l'aria secca e 0,99328 per l'aria satura a 25 °C.

⁽¹⁾ Per una trattazione approfondita sui fenomeni ottici che si hanno nell'atmosfera si rimanda al recente volume del Tricker « Introduzione all'ottica meteorologica » pubblicato nel 1970 [108].

⁽²⁾ Questo assorbimento, sebbene modesto (si stima infatti che sia compreso tra l'1 ed il 3% della radiazione incidente), ha una importanza notevole anche perché rappresenta la fonte principale dell'energia che alimenta al di sopra dei 30 km la circolazione atmosferica.

⁽³⁾ Sono noti gli effetti negativi delle radiazioni ultraviolette su diversi aspetti della vita sulla terra. Tali effetti vanno dall'azione nefasta sulle parti del corpo degli animali superiori non protette dalla pelle, all'azione sterilizzante su alcuni vegetali inferiori, in genere unicellulari, i quali non possono quindi riprodursi; anche alcuni vegetali superiori sono uccisi dalle radiazioni ultraviolette.

Nell'infrarosso vi sono delle ampie bande di assorbimento che limitano in questa regione lo spettro solare. L'assorbimento dovuto, in questo campo, all'azoto, all'argon ed all'ossigeno è trascurabile rispetto a quello provocato dal vapor acqueo, dall'anidride carbonica e dall'ozono.

L'atmosfera è quasi opaca alle radiazioni terrestri infrarosse e ciò influenza in maniera determinante il clima terrestre e lo stesso equilibrio termico del sistema terra-atmosfera. È stato ormai accertato che, sostanzialmente, la terra conserva con il trascorrere degli anni una temperatura media costante: perché ciò abbia luogo, complessivamente, in tutta la sua superficie, il globo terracqueo deve emettere una energia radiante uguale a quella assorbita.

Date le diverse temperature di emissione⁽¹⁾ del sole e della terra, mentre le radiazioni che raggiungono la terra sono di piccole lunghezze d'onda, quelle irradiate sono di lunghezze d'onda sensibilmente maggiori, tali da essere in notevole quantità assorbite dal vapor acqueo, dall'anidride carbonica e dall'ozono presenti nei bassi strati dell'atmosfera, innalzandone la temperatura in misura variabile, tra l'altro, con la latitudine⁽²⁾ e provocando di conseguenza una circolazione a grande scala dell'atmosfera e degli oceani [110]. Si ha cioè, per effetto del notevole assorbimento esercitato dalla troposfera sulle radiazioni a più elevate lunghezze d'onda, una ridistribuzione dell'energia solare di notevole importanza nel determinare i caratteri del macroclima terrestre particolarmente nelle zone a maggiore latitudine.

Durante la notte, poi, localmente, l'atmosfera, assorbendo in parte le radiazioni emesse dalla terra nel campo dell'infrarosso, impedisce al suolo di subire un eccessivo raffreddamento.

L'assorbimento dell'energia radiante da parte dei costituenti l'atmosfera è di fondamentale importanza perché, determinando l'equilibrio termico del sistema terra-atmosfera, ne fissa la temperatura media. A questo proposito si valuta che circa il 30% dell'energia radiante penetrata nell'at-

(1) Bisogna tener presente, a questo proposito, che mentre il sole può essere assimilato approssimativamente ad un corpo nero che emette a circa 6000 °K, con uno spettro di emissione che vede più del 95% dell'energia concentrata in un intervallo di lunghezze d'onda relativamente stretto (2900 ÷ 25.000 Å); la terra invece si comporta come un corpo nero che irradia a circa 255 °K, con uno spettro di emissione molto ampio comprendente lunghezze d'onda che raggiungono i 120.000 Å.

(2) L'insolazione diurna e quindi l'energia radiante emessa dalla terra, variano ampiamente con la latitudine e con la stagione. In coincidenza degli equinozi, che si verificano all'incirca al 21 marzo ed al 23 settembre, la diminuzione di energia solare incidente lungo un meridiano è simmetrica andando dall'equatore verso i poli e, praticamente, né il polo Sud né il polo Nord, data la posizione dell'asse di rotazione terrestre rispetto alla direzione delle radiazioni solari, ricevono energia. Ai solstizi, invece, che si manifestano intorno al 21 giugno ed al 22 dicembre, le differenze rispetto alla latitudine nell'insolazione diurna tra i due emisferi sono massime: il polo che si trova in estate riceve radiazioni solari 24 ore al giorno, mentre quello in inverno non ne riceve affatto.

mosfera torni nello spazio extraterrestre per diffusione ad opera dei costituenti l'atmosfera stessa o per riflessione diretta da parte delle nubi o della superficie terrestre. Circa il 50% della radiazione incidente raggiunge il suolo e gli oceani e viene da essi assorbita con un conseguente aumento di temperatura. La restante parte della radiazione incidente totale, che ammonta a circa il 20% ed è costituita quasi per intero ⁽¹⁾ da radiazioni con lunghezze d'onda superiori a 10.000 Å, viene assorbita, nei bassi strati dell'atmosfera, da vapor d'acqua, anidride carbonica, goccioline d'acqua sospese nella troposfera ecc., che, come è stato già ricordato prima, sono degli efficaci schemi ⁽²⁾ per le radiazioni infrarosse.

Proprietà elettriche e magnetiche

La *costante dielettrica* dell'aria è una funzione della temperatura e della pressione, mentre dipende molto poco dalla frequenza [111], [112]. In condizioni standard (0 °C, 760 mm di Hg) $\epsilon_r = 1,0005893$ [113].

A 19 °C Tangl [114] ha misurato l'influenza della pressione sulla costante dielettrica dell'aria, ottenendo:

p (atm)	20	60	100
ϵ_r	1,01080	1,03281	1,05494

La *tensione di rottura* dell'aria passa per un minimo se si diminuisce gradualmente sia la pressione dell'aria che la distanza degli elettrodi; in queste condizioni essa dipende dalla natura degli elettrodi. A pressione atmosferica ed alla temperatura di 15 °C, Paschen ha determinato la tensione di rottura dell'aria, utilizzando elettrodi sferici di diametro d, posti alla distanza l, ottenendo i valori riportati nella tabella 4.

Abraham e Villard [115] hanno determinato con elettrodi piani e sferici (d = 30 cm) posti ad una distanza l la tensione di rottura dell'aria (valori in Volt):

l (mm)	10	30	60	100	120
elettrodi piani	31300	82700	160400	264000	315800
elettrodi sferici	31700	85100	162100	254400	291000

Si è sperimentata anche l'influenza della pressione (mm di Hg) con elet-

(1) L'1 ÷ 3% della radiazione incidente è costituito da radiazioni ultraviolette che, come si è visto, sono assorbite nell'alta atmosfera dall'ozono e dall'ossigeno.

(2) Un aumento del tenore in polvere dell'aria negli alti strati dell'atmosfera farebbe quindi accrescere la percentuale di radiazione riflessa e di conseguenza una quantità inferiore dell'energia irradiata dal sole rimarrebbe disponibile per fornire calore all'atmosfera ed alla superficie terrestre: il clima dell'intera terra risulterebbe pertanto alterato.

Un'altra possibilità di mutamento del clima terrestre si potrebbe avere se si modificassero le concentrazioni dei diversi gas costituenti l'aria. Per esempio, il lento aumento del tenore di anidride carbonica misurato nell'aria, provocato dal crescente consumo di combustibili fossili, dovrebbe presumibilmente condurre ad un più elevato assorbimento nell'atmosfera delle radiazioni terrestri ad onda lunga e quindi ad un suo maggiore riscaldamento (effetto serra).

TABELLA 4
Tensione di rottura (V) di elettrodi sferici di vari diametri in funzione della distanza

d (mm) \ l (mm)	20	10	5
0,1	1020	1030	1090
1	4780	4820	4900
2	8320	8400	8500
3	11630	11760	11660
4	14820	14860	14370
8	26450	25700	20000

trodi sferici posti ad una distanza l di 0,1 e 0,5 cm, ottenendo per la tensione di rottura i valori seguenti, espressi in Volt:

p (mm di Hg)	60	100	250	450	650	750
l (0,1 cm)	795	1092	2040	3120	4062	4566
l (0,5 cm)	2505	3579	7116	11420	15470	17450

La tensione di rottura è influenzata dalla presenza di vapor acqueo e di impurezze: Mayer [116] ha messo in evidenza l'influenza degli inquinanti e Stücklen [117] quella dell'umidità.

L'aria è *paramagnetica* e la *suscettività specifica* in condizione di pressione atmosferica è uguale a $+ 26,0 \cdot 10^{-6}$ a 0°C e $+ 24,9 \cdot 10^{-6}$ a 20°C , espressa in unità C.G.S.e.m. [118].

La suscettività specifica è funzione della temperatura assoluta secondo la relazione:

$$\chi_s = \frac{7,147 \cdot 10^{-3}}{T}$$

proposta da Curie [119].

FASE DISPERSA

La fase dispersa di un aerosol è caratterizzata essenzialmente dalle dimensioni e dal numero per unità di volume delle particelle sospese, sebbene possano essere importanti anche altri parametri, come la composizione chimica, la forma, la densità.

Generalmente nell'atmosfera ci si trova in presenza di particelle comprese in un intervallo di dimensioni per cui è necessario tener conto anche delle percentuali con cui le varie dimensioni si presentano. È necessario, cioè, conoscere la distribuzione delle dimensioni, cosa che si ottiene attraverso un'analisi granulometrica.

Se si esamina con l'ausilio di un microscopio il comportamento delle

particelle sottoposte all'azione del campo gravitazionale terrestre in un'atmosfera calma, si osserva che esse cadono con velocità diverse in dipendenza dalle loro dimensioni.

Le più grosse seguono una traiettoria verticale rettilinea, le più piccole invece cadono seguendo una linea a zig-zag con componenti orizzontali che aumentano al diminuire delle dimensioni delle particelle. Per queste ultime la traiettoria di caduta è alterata dai moti browniani⁽¹⁾. Ne discende ovviamente la notevole difficoltà di esprimere con una formula unica la legge di caduta nell'atmosfera dei costituenti la fase dispersa.

Una particella in moto in un fluido incontra una resistenza dovuta all'attrito:

$$F = C A_p \rho \frac{v_r^2}{2}$$

in cui: F rappresenta la forza d'attrito (in dyn);
 C rappresenta un coefficiente adimensionale d'attrito;
 A_p rappresenta la proiezione della superficie della particella (in cm^2) su di un piano perpendicolare alla direzione del moto;
 ρ rappresenta la densità del fluido (in g/cm^3);
 v_r rappresenta la velocità relativa della particella rispetto al fluido (in cm/s).

Il coefficiente di attrito C, nel caso di atmosfera libera, è una funzione della forma della particella e del numero di Reynolds definito come:

$$N_R = \frac{2 r v_r \rho}{\eta}$$

in cui: r rappresenta il raggio o un'altra dimensione caratteristica della particella (in cm);
 v_r, ρ hanno il significato e le dimensioni della relazione precedente;
 η rappresenta la viscosità del fluido (in poise).

Quando su di una particella sospesa nell'atmosfera agisce solo il campo di gravitazione terrestre, essa è soggetta ad una accelerazione finché raggiunge una velocità tale che la forza resistente dovuta all'attrito dell'aria (fase disperdente) fa equilibrio al peso: detta velocità viene chiamata *velocità limite* ed assume il valore:

$$v_L = \sqrt{\frac{2 g m}{A_p C} \cdot \frac{\rho_p - \rho}{\rho_p \rho}}$$

in cui: v_L rappresenta la velocità limite (in cm/s);
 g rappresenta l'accelerazione di gravità ($\approx 980 \text{ cm}/\text{s}^2$);
 m rappresenta la massa della particella (in g);
 A_p, C, ρ hanno il significato e le dimensioni delle relazioni precedenti;
 ρ_p rappresenta la densità della particella (in g/cm^3).

⁽¹⁾ Si rimanda alla pag. 269 per il significato fisico che hanno i moti browniani.

Per particelle sferiche presenti in bassa concentrazione e nel caso di numeri di Reynolds molto piccoli ($N_R < 1,5 \div 2$), il coefficiente adimensionale d'attrito C è uguale a $\frac{24}{N_R}$ e la forza di resistenza dovuta all'attrito viene fornita dalla:

$$F = 6 \pi r \eta v_r$$

in cui: F, r, η, v_r hanno il significato e le dimensioni delle relazioni precedenti.

Questa relazione è nota come *legge di Stokes*: di conseguenza la velocità limite di particelle sferiche, quando su di esse agisce il solo campo di gravitazione terrestre, è data dalla:

$$v_L = \frac{g d^2}{18 \eta} (\rho_p - \rho)$$

in cui: $d = 2 r$ rappresenta il diametro delle particelle;
 $v_L, g, \eta, \rho_p, \rho$ hanno il significato e le dimensioni delle relazioni precedenti.

Si è accertato sperimentalmente che la legge di Stokes, applicata all'aerosol atmosferico nelle condizioni normali di temperatura e pressione, fornisce dei risultati affetti da un errore inferiore al 5% per particelle con raggio compreso tra 1 e 50 μ .

Per dimensioni superiori la velocità di caduta può risultare tale che l'effetto dell'inerzia dello strato d'aria attraversato non può più essere trascurato: di conseguenza la legge di Stokes non è più valida.

Quando le dimensioni delle particelle sono comprese tra 1 e 0,1 μ , la resistenza dovuta all'attrito risulta inferiore a quella prevista dalla legge di Stokes e la velocità limite, di conseguenza, maggiore. Per estendere la relazione di Stokes alle particelle aventi un diametro non inferiore a 0,1 μ , è sufficiente dividerla per un fattore K (chiamato fattore di correzione di Cunningham) dato dalla:

$$K = 1 + 0,86 \frac{\lambda}{r}$$

in cui: λ rappresenta il cammino libero delle molecole della fase disperdente (in cm);

r ha il significato e le dimensioni delle relazioni precedenti.

Il fattore di Cunningham negli strati elevati dell'atmosfera (o, il che è lo stesso, a pressioni molto basse) può divenire assai grande.

Le particelle sospese, costituenti la fase discontinua dell'aerosol atmosferico, siano esse solide o liquide, sono sottoposte allo stesso tipo di moto termico casuale delle singole molecole della fase disperdente, con la ovvia differenza che lo spostamento medio nell'unità di tempo è inferiore per le particelle, date le loro maggiori dimensioni. Questo moto termico casuale, chiamato *moto browniano* dal nome del suo scopritore, può essere facilmente osservato, nel caso del pulviscolo atmosferico, anche per parti-

celle dotate di dimensioni relativamente elevate (inferiori a 1μ) ⁽¹⁾. Per particelle le cui dimensioni siano inferiori a $0,1 \mu$, la resistenza viscosa dell'aria non interviene più a regolare il moto di caduta, perché a questa scala anche la fase disperdente diviene un mezzo discontinuo costituito da molecole gassose dotate di un incessante movimento, il cui cammino libero medio è dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni di tali particelle ($\lambda = 0,0608 \mu$ a $T = 273,1^\circ\text{K}$ e $p = 760$ mm di Hg). Le particelle si muovono come nel vuoto facendosi strada tra le molecole gassose, da cui ricevono degli urti, con una velocità più elevata di quella prevista dalla legge di Stokes.

La media quadratica, durante un intervallo di tempo t , della componente di tale spostamento lungo una qualsiasi direzione, è data dalla legge di Einstein:

$$\bar{s}^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3 \pi r \eta} \left(1 + 0,86 \frac{\lambda}{r} \right) t$$

in cui: \bar{s}^2	rappresenta la media quadratica dello spostamento lungo una generica direzione (in cm^2);
R	rappresenta la costante universale dei gas (= $8,31 \cdot 10^7$ erg/mole $^\circ\text{K}$);
T	rappresenta la temperatura assoluta (in $^\circ\text{K}$);
N	rappresenta il numero di Avogadro (= $6,02 \cdot 10^{23}$ 1/mole);
r, η, λ	hanno il significato e le dimensioni delle relazioni precedenti;
$1 + 0,86 \frac{\lambda}{r}$	rappresenta il fattore adimensionale di Cunningham;
t	rappresenta l'intervallo di tempo (in s) rispetto al quale si valuta \bar{s}^2 .

È interessante notare che i moti browniani di una particella sono indipendenti dalla sua densità e dalla sua forma. Dalla legge di Einstein è possibile ricavare il coefficiente di diffusione nell'aerosol atmosferico delle particelle di dimensioni inferiori a $0,1 \mu$.

⁽¹⁾ I moti browniani, esistenti anche quando la fase disperdente è costituita da un liquido, diventano tanto più vistosi quanto più elevata è la temperatura del sistema e quanto minore è la massa delle particelle soggette al moto; si riducono, invece, con l'aumentare della viscosità della fase disperdente.

Tenendo presente che il miscuglio gassoso in cui sono sospese le particelle dotate di moto browniano è costituito da molecole soggette ad un moto caotico casuale (teoria cinetica molecolare), si arguisce facilmente che in un dato intervallo di tempo ciascuna particella verrà urtata da molecole provenienti da varie direzioni; il che, essendo la risultante delle quantità di moto impresse, in un periodo molto breve, non nulla, provocherà un moto lungo una traiettoria a forma di spezzata irregolare.

Riportiamo, in conclusione, da Avy [120], le velocità di caduta di particelle di densità uguale a 1 (goccioline d'acqua, di pioggia o di nebbia) in un'atmosfera calma:

per un diametro $d = 200 \mu$	si ha velocità di caduta $v \approx 120 \text{ cm/s}$;
$d = 10 \mu$	$v = 3 \text{ mm/s}$;
$d = 5 \mu$	$v = 0,7 \text{ mm/s}$;
$d = 1 \mu$	$v = 30 \mu/s$;
$d = 0,5 \mu$	$v = 6 \mu/s$.

Si può osservare che a partire da diametri uguali a $10 \div 5 \mu$, ogni minima corrente di convezione perturberà la velocità di caduta: nel linguaggio comune si dice allora che le particelle non cadono più.

Abbiamo già ricordato che le sostanze liquide o solide allo stato condensato presentano, in regioni sufficientemente lontane dalle superfici, proprietà dipendenti dalla natura degli atomi e delle molecole che le costituiscono e dalla loro struttura. In superficie, invece, le forze che agiscono sugli atomi e le molecole non sono più, come nell'interno, mediamente simmetriche: esse pertanto danno origine a strutture bidimensionali complesse, che risultano essere in uno stato tensionato. Si determina quindi una *tensione superficiale*, moltiplicando la quale per un'area, si ottiene il lavoro che occorre eseguire per portare delle molecole dall'interno in superficie, provocando un incremento di quest'ultima. Tale lavoro rappresenta una variazione della grandezza: *entalpia libera superficiale* che, come ogni altra forma di entalpia libera, tende, nei processi spontanei che avvengono a temperatura ed a pressione costanti, a diminuire⁽¹⁾. Perché ciò possa accadere, rimanendo costante ogni altro parametro, dovrà necessariamente ridursi la superficie: ciò significa, nel caso di un aerosol, che le particelle costituenti la fase dispersa tenderanno a riunirsi tra di loro non appena saranno in intimo contatto.

Per effetto dei moti browniani le particelle sospese si portano continuamente a contatto, o quasi; se ogni avvicinamento provocasse la loro adesione reciproca, si avrebbe un fenomeno di aggregazione che provocherebbe la sedimentazione della sospensione⁽²⁾ nel giro di qualche secondo o di pochi minuti a seconda della concentrazione della fase dispersa, della viscosità della fase disperdente e della temperatura.

Poiché, però, anche lontano da fonti di emissione di inquinamento particellare ed in assenza di moti d'aria che possano sollevare polvere e mantenerla sospesa nell'atmosfera, ci si trova sempre in presenza di una fase dispersa, costituita al più solo dalla frazione di dimensioni inferiori, si deve supporre che le particelle che vengono a contatto, prima di poter ade-

(1) A tale proposito si consulti il paragrafo 4 di questo capitolo.

(2) Il fenomeno di aggregazione (o di coalescenza, nel caso di particelle liquide) provocherebbe un continuo aumento delle dimensioni medie della fase dispersa, con un conseguente incremento della velocità di caduta delle particelle sospese.

rire reciprocamente, debbano superare un certo tipo di forze repulsive a corto raggio.

In effetti si è trovato che su di una coppia di particelle separate da una certa distanza si esercita una forza di interazione risultante di varie componenti, alcune positive, corrispondenti ad una repulsione, ed altre negative, corrispondenti ad un'attrazione. Tutte queste forze sono, tra l'altro, funzione di potenze diverse della distanza mutua tra le particelle.

Una prima forza di interazione tra le particelle è l'attrazione gravitazionale che, generalmente, è trascurabile negli aerosol.

Vi è poi una forza di attrazione di origine elettrica, chiamata interazione di van der Waals⁽¹⁾, che, essendo inversamente proporzionale alla settima potenza della distanza, è generalmente del tutto trascurabile, ad eccezione di quando le particelle si trovano molto vicine.

Vi sono poi altre interazioni di carattere elettrico, provocate dall'essere le particelle elettrizzate all'atto della loro formazione o, successivamente, nel periodo in cui sono sospese nell'atmosfera. La carica complessivamente posseduta dalle particelle può essere positiva o negativa. Le particelle caricate omonimamente danno origine ad una forza di repulsione, quelle caricate eteronimamente ad una forza di attrazione. Queste forze di carattere coulombiano, essendo inversamente proporzionali alla seconda potenza della distanza, determinano l'interazione complessiva delle particelle a distanza relativamente elevata.

In definitiva, quindi, le particelle elettrizzate con cariche dello stesso nome si respingono e costituiscono il principale fattore di stabilità dell'aerosol atmosferico; quelle eteronime, invece, si attraggono e favoriscono perciò i fenomeni di aggregazione mutua, nel corso dei quali, però, si ha una neutralizzazione delle cariche (o almeno una diminuzione del numero di quelle non equilibrate) con una conseguente minore tendenza all'aggregazione ed alla coalescenza. Si deve quindi supporre che le particelle cariche diversamente (fattore di instabilità dell'aerosol atmosferico) tendano a neutralizzarsi, sottraendosi al sistema (tra l'altro perché gli aggregati, accrescendo le loro dimensioni, aumentano la loro velocità di caduta); quelle cariche allo stesso modo invece permangono, non essendovi per esse cause di eliminazione, e favoriscono la stabilità dell'aerosol atmosferico.

Secondo un meccanismo di tale genere, vi sarebbe una tendenza locale alla separazione delle particelle cariche di nome diverso che creerebbe degli ammassi di dimensioni crescenti, dotati di una stabilità interna; questa

(¹) L'origine di una importante frazione della forza di van der Waals si può dedurre da un ragionamento qualitativo. Il continuo moto degli elettroni intorno al nucleo degli atomi che costituiscono una certa sostanza, genera un campo elettromagnetico all'esterno della sostanza stessa. Nonostante la continua fluttuazione di tale campo, esso influenza gli elettroni della materia vicina provocando una netta differenziazione dei centri delle cariche positive (nucleari) e di quelle negative, in maniera che ne risulta un'attrazione mutua di due particelle distinte sufficientemente prossime l'una all'altra.

potrebbe essere, tra l'altro, una delle cause della presenza nei sistemi nuvolosi di cariche elettriche di identico nome.

Come fattore di stabilità dell'aerosol atmosferico, oltre a questa repulsione elettrostatica, si può citare l'intensità dei moti termici casuali delle particelle presenti in una miscela gassosa, molto superiore di quella esistente nei sistemi colloidali liquidi (idrosol).

Nonostante la presenza di questi fattori di stabilità, l'aerosol atmosferico (e, più in generale, qualsiasi aerosol) è termodinamicamente instabile, anche se si può conservare inalterato per un tempo indefinito: esso viene definito un *sistema colloidale liofobo* ⁽¹⁾ e costituisce una sospensione colloidale e non una soluzione.

Dopo aver succintamente caratterizzato le forze in gioco in un sistema colloidale ed aver descritto il meccanismo di formazione e di pratica stabilità dell'aerosol atmosferico, descriviamo ora sommariamente le sue principali proprietà peculiari.

Densità

La densità delle particelle costituite da sostanze liquide praticamente coincide con la densità vera. Per le sostanze solide si ha invece uno scostamento notevole tra la densità vera e quella delle particelle che, se si vuole conoscere, bisogna determinare sperimentalmente caso per caso.

Proprietà elettriche

Nonostante che l'elettrizzazione delle particelle sospese nell'atmosfera sia fenomenologicamente ben conosciuta e che sia ormai accettata da tutti l'importanza che essa ha sulla stabilità e sull'esistenza stessa dell'aerosol atmosferico, non sono ancora ben chiare le cause che la provocano e le leggi quantitative che la legano a tutti i fattori a cui essa è correlabile.

Le cariche libere presenti sulla superficie delle particelle sono di origine elettrostatica o sono dovute alla captazione di ioni presenti nell'atmosfera. Generalmente si hanno particelle caricate con i due segni e particelle neutre. Si è osservato che i frammenti di una sostanza apparentemente omogenea si caricano diversamente all'atto della loro formazione. Anche lo strofinio dell'aria ha un'azione sull'elettrizzazione delle particelle sospese: in una nuvola di polvere, sollevata da un colpo di vento, le particelle di origine calcarea si caricano negativamente, mentre quelle di origine silicea

⁽¹⁾ Oltre ai colloidali liofobi, così chiamati perché esiste pochissima affinità tra fase disperdente e particelle, vi sono i *colloidali liofili* nei quali invece si presenta una tendenza delle sostanze disperse di mantenere fortemente aderenti molecole del solvente (*solvatazione*), formando intorno ad esse uno strato che impedisce alle particelle di venire in intimo contatto tra di loro. La solvatazione conferisce ai colloidali una stabilità molto più elevata che non la carica elettrica. I colloidali liofili sono stabili termodinamicamente e costituiscono delle soluzioni vere e proprie, nelle quali una o più specie molecolari presenti sono sufficientemente grandi da rientrare nell'intervallo di dimensioni colloidali.

positivamente. È stata anche proposta una relazione di carattere generale, secondo la quale le sostanze non metalliche sospese nell'aria assumono carica positiva, le sostanze metalliche negativa, gli ossidi acidi positiva, quelli basici negativa; nel caso dei sali, il segno della carica dipende dalla capacità relativa di adsorbimento di ioni positivi e negativi.

Nell'atmosfera, per diverse cause, quali la radioattività distribuita nel suolo e nell'aria e, in misura minore, le radiazioni ultraviolette e le radiazioni cosmiche, si formano delle particelle cariche, chiamate, a seconda delle loro dimensioni, *piccoli ioni* e *grossi ioni*, il cui numero per centimetro cubico è variabile in dipendenza, tra l'altro, dall'inquinamento (nelle atmosfere urbane la concentrazione dei grossi ioni è molto più elevata di quella dei piccoli; il contrario accade nelle atmosfere non inquinate).

A causa delle numerose incertezze che ancora si hanno sui dettagli del meccanismo di elettrizzazione delle particelle e sulle interazioni da esso provocate, molto spesso si sono supposte influenze elettrostatiche per spiegare deviazioni del comportamento di un aerosol atmosferico da quello previsto. Sebbene, senz'altro, i fattori elettrici abbiano un'importanza fondamentale, accurate ricerche devono ancora essere eseguite prima di poter considerare esaurito questo aspetto del problema.

Proprietà ottiche

Gli effetti che la fase dispersa di un aerosol atmosferico ha sull'assorbimento, la diffusione, la riflessione, la rifrazione della luce, sono numerosi e complessi. Essi risultano funzione principalmente delle dimensioni delle particelle, della loro natura, della lunghezza d'onda della luce, dell'indice di rifrazione della sostanza di cui sono costituite le particelle.

In altre parti di questo volume vengono trattate le proprietà ottiche di un'atmosfera e gli effetti che su queste hanno i fenomeni di inquinamento; rimandiamo perciò il lettore ad esse⁽¹⁾ per una conoscenza più approfondita dell'argomento.

Influenze sulla tensione di vapore

È noto che, contrariamente a quanto ci si aspetterebbe, la temperatura dell'atmosfera deve scendere di molto al di sotto del punto di rugiada perché si abbia la formazione di goccioline liquide. Ciò è dovuto al fatto che, prima che compaia la fase condensata separabile, si devono formare embrioni di dimensioni tali da permettere la formazione di *nuclei stabili*, capaci poi di crescere fino a formare particelle microscopiche, le quali vengono successivamente visibili ed infine, per coalescenza, riescono a precipitare.

Le goccioline più piccole hanno un'energia libera superiore a quelle più grandi, perché nel primo caso l'area superficiale è proporzionalmente

(1) Vedasi l'intero capitolo 7: in esso il termine anglosassone « scattering » è stato tradotto con l'italiano « dispersione » mentre nel presente capitolo si è usato il termine « diffusione ». Si confronti anche pag. 263.

molto maggiore, a parità di peso di sostanza, e perché vi è una notevole quantità di energia libera connessa alla presenza dell'interfaccia.

Uno studio quantitativo del problema ha permesso di stabilire una corrispondenza tra il grado di sovrassaturazione del vapore ed una dimensione critica delle goccioline di liquido, per la quale quelle di dimensioni più piccole evaporano e quelle più grandi si accrescono per effetto di condensazione. In altre parole, la tensione di vapore di un liquido dipende dalla curvatura della superficie del pelo libero; ad una data temperatura, la tensione di vapore di una superficie liquida convessa, con raggio di curvatura sufficientemente piccolo, è maggiore di quella di una superficie piana, mentre quella di una superficie concava è minore. Per l'acqua e per diversi altri liquidi l'effetto della curvatura è inapprezzabile per raggi superiori ai $0,01 \mu$. Goccioline di dimensioni minori evaporano rapidamente anche in un'atmosfera satura o leggermente soprassatura. Sono necessarie, quindi, forti soprassaturazioni (4,2 volte) per poter avere una rapida condensazione dalla fase vapore.

Tutto ciò presuppone che gli unici nuclei presenti siano quelli formati per l'aggregazione elementare del vapore che si condensa (*nucleazione omogenea*) e che la velocità di crescita sia determinata da quella con la quale le molecole di vapore raggiungono per diffusione tali aggregati. Nel caso che invece siano presenti, nell'atmosfera, dei *nuclei estranei* ⁽¹⁾, questa difficoltà iniziale viene superata ed il vapore può con poca difficoltà condensarsi su di essi perché il lavoro di formazione dei primi aggregati di liquido non subisce lo sfavorevole incremento descritto. Questi nuclei estranei hanno infatti già dimensioni superiori al raggio critico necessario per la crescita spontanea delle goccioline.

L'elettrizzazione di una particella liquida fa diminuire la tensione di vapore corrispondente ad un determinato diametro della stessa.

Dimensioni molto ridotte delle goccioline oltre a provocare un aumento della tensione di vapore fanno anche diminuire il punto di fusione e la tensione superficiale.

Altre proprietà

Le particelle liquide o solide disperse hanno molte altre proprietà tanto più alterate quanto maggiore è il loro grado di dispersione.

La superficie specifica (m^2/g) è molto elevata, e l'estensione della superficie può influenzare notevolmente il comportamento della sostanza: per esempio materiali difficilmente infiammabili in forma massiva diventano esplosivi in forma particellare (ferro, piombo, carbone, amido, zucchero,

⁽¹⁾ Questi nuclei estranei, normalmente chiamati nuclei di condensazione, sono presenti abitualmente in gran numero nell'atmosfera. Essi sono costituiti da particelle inerti con diametri compresi tra 10^{-1} e $10^{-3} \mu$, a superficie liscia oppure porosa e possono essere elettrizzati o neutri. Nel caso poi che siano costituiti da sostanze dotate di una grande affinità per il vapore d'acqua (per esempio particelle su cui sia adsorbita SO_3), la formazione di goccioline si ha anche nel caso di un'atmosfera non satura.

ecc.). Anche l'adsorbimento giuoca un ruolo importante: per esempio le particelle della fase dispersa possono adsorbire selettivamente costituenti della fase disperdente.

Abbiamo visto che le particelle sospese subiscono dei fenomeni di aggregazione mutua o di coalescenza. La velocità con cui si producono tali forme di coagulazione, praticamente indipendente dal raggio delle particelle, è sensibile solo se la fase dispersa è molto concentrata, dal momento che essa varia linearmente con il quadrato della concentrazione. Se la fase dispersa è sufficientemente diluita, non si osserva accrescimento apprezzabile delle dimensioni delle particelle se non in periodi molto lunghi.

4. TRASFORMAZIONI CHIMICHE NELL'ATMOSFERA

In un aerosol atmosferico inquinato sono presenti diverse sostanze capaci di reagire chimicamente tra di loro e con l'ossigeno. Le più comuni sono gli ossidi di zolfo, alcuni composti dell'azoto, l'ozono, vari idrocarburi saturi e non saturi, altre sostanze organiche, come delle aldeidi e dei chetoni, ecc.

Nella zona di Los Angeles [121], l'esistenza nell'atmosfera di reazioni chimiche che provocano la trasformazione degli inquinanti in altre sostanze (*inquinanti secondari*) è stata dimostrata da una serie di misure, le quali hanno altresì indicato che le concentrazioni degli ossidi di azoto, dell'anidride solforosa e di taluni idrocarburi erano inferiori a quanto si era calcolato in base alla potenzialità complessiva delle diverse sorgenti di emissione, mentre il contrario si riscontrava per delle aldeidi e per alcuni acidi organici, prodotti tutti di una graduale ossidazione degli idrocarburi.

Ogni sostanza chimica è costituita da molecole⁽¹⁾, ciascuna delle quali è composta da atomi di uno o più elementi; la natura ed il numero degli atomi, il tipo e la quantità dei legami che si creano tra di essi determinano la struttura e quindi, in definitiva, le caratteristiche delle varie sostanze.

Per comprendere, dal punto di vista energetico, come si giunga alla formazione di questi legami tra gli atomi di una molecola, bisogna tener presente la particolare natura dell'atomo, costituito da un nucleo centrale, in cui è praticamente concentrata la massa, carico positivamente, circondato da particelle negative, gli elettroni, in numero tale da neutralizzarne la carica.

Considerando una molecola biatomica AB, intuitivamente si arguisce la presenza di attrazioni tra le cariche eteronime e di repulsioni tra quelle

(1) Il definire la molecola come la più piccola particella di ogni composto o elemento chimico, capace di esistenza autonoma, in cui ancora si riscontrino la composizione e le proprietà chimiche caratteristiche, ha senso strettamente solo in casi particolari (specialmente per composti allo stato gassoso). Nella maggior parte dei casi non si può parlare di molecola, essendo le sostanze costituite da una struttura tridimensionale continua formata da un numero praticamente illimitato di particelle.

omonime, la cui intensità, in entrambi i casi, dipende, seppure con leggi diverse, dalla distanza mutua tra i loro baricentri. Nella fase di formazione di una tale molecola, quando i due atomi componenti si avvicinano, l'attrazione prevale sulla repulsione e ne deriva una attrazione « netta » tra gli atomi, che aumenta al diminuire della loro distanza. L'energia potenziale del sistema diminuisce a mano a mano che gli atomi si avvicinano. Quando, però, le distanze tra i nuclei diventano molto piccole, le forze di repulsione crescono più rapidamente di qualsiasi forza di attrazione, poiché le due nuvole elettroniche interne ed i due nuclei positivi si respingono fortemente, provocando un rapido aumento dell'energia potenziale.

Come risultato finale di questo gioco di repulsioni e di attrazioni, se si riporta in diagramma l'energia potenziale del sistema in funzione della distanza tra i centri dei nuclei, si osserva che la curva ⁽¹⁾ che si ottiene presenta un minimo ⁽²⁾ (fig. 8). La distanza alla quale si raggiunge tale minimo di energia viene chiamata distanza internucleare di equilibrio R_e . Una coppia di atomi che si combinano si avvicinerà fino al raggiungimento della distanza internucleare di equilibrio, a cui corrisponderà il minimo energetico, e poi vibrerà intorno a tale posizione.

Nasce, quindi, tra i due atomi, un legame la cui intensità è correlata alla diminuzione di energia potenziale che deriva dall'unione dei due atomi. Per demolire la molecola biatomica AB, che costituisce una configurazione stabile di energia minima, e separare gli atomi A e B, deve essere fornita al sistema l'energia di dissociazione (differenza tra l'energia potenziale degli atomi separati e quella degli atomi in combinazione), che si identifica ⁽³⁾ con l'energia di legame.

Gli atomi facenti parte di una o, più in generale, di diverse molecole, in determinate condizioni possono riassetarsi per dar luogo ad una nuova o a varie nuove configurazioni stabili, che costituiscono altre molecole.

⁽¹⁾ Per molecole poliatomiche l'energia potenziale del sistema non sarà rappresentabile da una curva, ma da una superficie, in uno spazio multidimensionale; in questo caso, infatti, essa dipende da parecchie variabili indipendenti, rappresentate per esempio dalle lunghezze dei vari legami e dagli angoli tra le direzioni secondo cui essi si esplicano.

⁽²⁾ La presenza di questo minimo dell'energia potenziale, la cui entità risulta inferiore alla somma dei valori delle energie relative agli atomi considerati singolarmente, non è generale: è anche possibile che tra le nuvole elettroniche nasca un'interazione che provochi una repulsione crescente al diminuire della distanza internucleare. Ciò comporta, all'avvicinarsi dei due atomi, un continuo aumento dell'energia potenziale del sistema e lo stabilirsi di una condizione di instabilità. In questo caso gli atomi tenderanno ad allontanarsi tra di loro per raggiungere condizioni di minima energia potenziale, e sarà impossibile che si combinino per formare molecole.

⁽³⁾ L'energia di legame è uguale all'energia di dissociazione solo nel caso delle molecole biatomiche. Nel caso di molecole poliatomiche, se si divide in due la molecola si ha l'assorbimento di un'energia di dissociazione pari all'energia del legame che si rompe; generalmente, però, dopo la rottura si ha un riassetamento degli elettroni nei due frammenti, con il recupero di notevoli quantità di energia, per cui l'energia totale di dissociazione non corrisponde alla somma delle energie di dissociazione dei singoli legami.

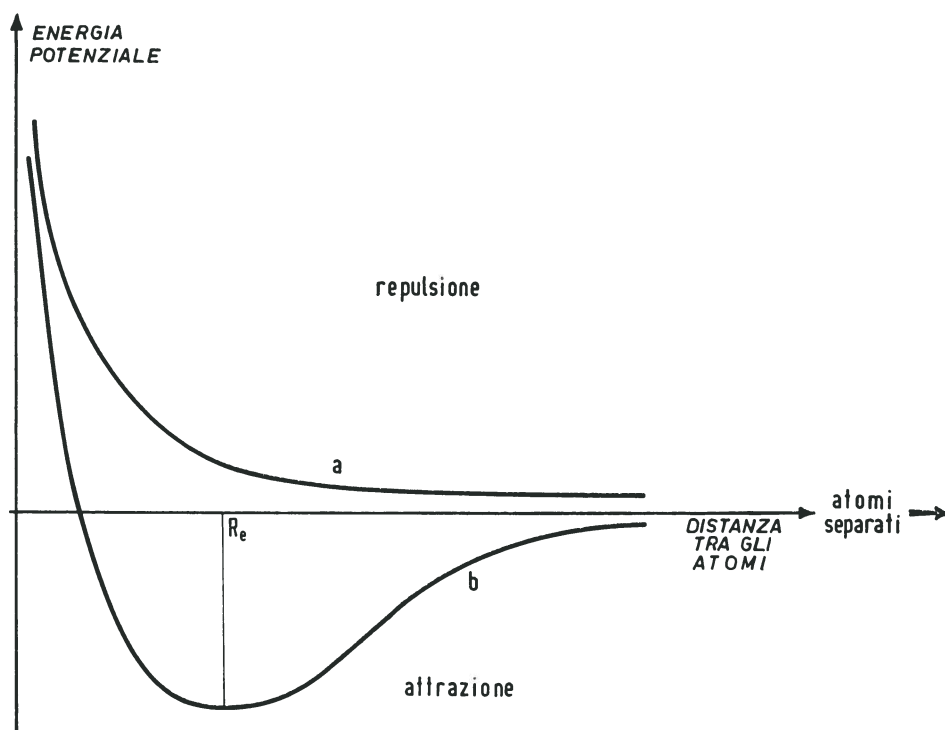


FIGURA 8

*Andamento qualitativo dell'energia potenziale
in funzione della distanza internucleare.*

*La curva a rappresenta il caso di due atomi che non forniscono composti stabili
e per i quali quindi è impossibile una combinazione;
la curva b è relativa invece a due atomi
che effettivamente sono in condizione di dare una molecola biatomica*

Nel corso di un riassetto di tal genere si avrà la modificazione di alcuni legami, la distruzione di altri e la formazione di nuovi; varieranno inoltre gli angoli tra i diversi legami: per effetto di questi cambiamenti strutturali delle molecole vi saranno, durante l'intero processo, continue variazioni energetiche.

Alle nuove configurazioni stabili finali competeranno ovviamente dei minimi di energia potenziale e, come è riportato più ampiamente in seguito, le energie, nel passare da un minimo ad un altro minimo, dovranno superare un massimo, per oltrepassare il quale, durante questo processo di riassetto, sarà necessario che il gruppo di molecole coinvolte venga ad avere, almeno temporaneamente, un surplus energetico che deve essergli fornito dall'esterno.

Tale processo di riassetto tra gli atomi viene chiamato *reazione chimica*:

la molecola o le molecole che subiscono il riassetto sono chiamate *reagenti*, quelle invece che ne costituiscono il risultato vengono dette *prodotti*.

Oltre alle modificazioni energetiche transitorie, si avrà una variazione netta tra la somma delle energie potenziali totali posseduta dai reagenti e quella posseduta dai prodotti che, fissati alcuni parametri chimico-fisici, è caratteristica della reazione chimica considerata, perché dipende esclusivamente dallo stato iniziale e da quello finale.

Poiché le energie legate alla struttura atomica ed a quella molecolare variano con la temperatura e dal momento che, durante la trasformazione chimica, se essa non avviene a volume costante, si compie un lavoro meccanico con il conseguente assorbimento di una aliquota della variazione dell'energia in gioco; se si vuole associare ad ogni reazione una certa energia prodotta o assorbita, si deve specificare la temperatura a cui essa avviene ed è necessario precisare se la trasformazione evolve a volume costante (*trasformazione isocora*) o a pressione costante (*trasformazione isobara*). Ad una certa temperatura, inoltre, le sostanze in gioco in una trasformazione possono trovarsi in vari stati fisici⁽¹⁾, ad ognuno dei quali è collegata, ovviamente, una certa energia, per cui sarà necessario specificare per ogni sostanza lo stato in cui si trova.

Quando si esaminano le variazioni energetiche collegate ad una trasformazione chimica, ci si riferisce solitamente sia per i reagenti che per i prodotti agli stati standard, cioè si fa conto che ogni sostanza coinvolta nella reazione si trovi nella sua forma fisica più stabile, alla pressione di una atmosfera e ad una certa temperatura, normalmente 25 °C (298 °K).

Dato che le masse dei singoli atomi e delle singole molecole sono estremamente piccole ed estremamente piccole sono anche le variazioni energetiche in gioco nei processi di reazione elementari (relativi, cioè, ai singoli atomi ed alle singole molecole), in chimica si è soliti riferirsi a *moli* e ad *energie molari*⁽²⁾.

Gli effetti energetici (calore o lavoro scambiato), connessi con le trasformazioni chimiche, quando siano riferiti a grammomolecole, corrispondono, in certe condizioni, alle variazioni di opportune funzioni termodinamiche di stato.

Le reazioni che avvengono nell'atmosfera hanno luogo a pressione costante; le funzioni termodinamiche più opportune per seguire questi processi sono allora l'*entalpia H* e l'*entalpia libera G*. Tra tali reazioni acquistano particolare importanza le trasformazioni chimiche spontanee, quelle, cioè, che sono in grado di avvenire senza nessun intervento esterno. Non

⁽¹⁾ Per esempio, le sostanze solide possono presentarsi sotto varie forme cristalline.

⁽²⁾ Si definisce *mole* o *grammomolecola* la quantità di sostanza che ha un peso in grammi pari al suo peso molecolare. Una mole di qualsivoglia sostanza contiene un egual numero di molecole (circa $6,02 \cdot 10^{23}$, valore chiamato numero di Avogadro ed indicato con N). *Energie molari* sono le energie relative ad una mole: tra di esse e le energie molecolari esiste ovviamente lo stesso rapporto che esiste tra una mole ed una molecola.

necessariamente, infatti, due o più sostanze, venendo in contatto tra di loro, effettivamente reagiscono.

È insito in tutti il concetto che una trasformazione che implichi una variazione di energia possa avvenire spontaneamente solo nel verso che corrisponde ad una diminuzione dell'energia stessa.

La variazione di entalpia ΔH che si ha in una reazione chimica rappresenta globalmente le modificazioni di energia potenziale legate al riordinamento degli atomi ed al conseguente riassetto dei legami chimici molecolari⁽¹⁾: il segno della variazione di questa funzione termodinamica, connessa con una data trasformazione, dovrebbe dunque dirci se quest'ultima può avvenire spontaneamente o no. Una reazione chimica esotermica, per la quale, cioè, ΔH sia negativo, dovrebbe avvenire spontaneamente, mentre una endotermica, necessitando della somministrazione di energia sotto forma di calore, non sarebbe in grado di avvenire spontaneamente.

L'esperienza mostra, però, che ciò non accade sempre nella pratica (cioè sono note reazioni endotermiche che avvengono spontaneamente), non perché in questo caso cada in difetto il principio generale secondo cui un sistema tende spontaneamente ad evolvere verso quegli assetti a cui corrisponde un minimo di energia, ma perché bisogna tener conto anche del grado di ordine connesso con ogni singolo assetto.

È intuitivo il concetto che durante una trasformazione spontanea sia favorito un aumento del grado di disordine del sistema⁽²⁾. I processi spontanei dunque indirizzano una trasformazione verso assetti cui corrisponde non solo una diminuzione dell'energia del sistema, ma anche un aumento del suo grado di disordine.

In termodinamica è stata definita una funzione, l'*entropia* (indicata con il simbolo S), che tra l'altro è appunto correlabile al grado di disordine del sistema. Una trasformazione spontanea, quindi, oltre ad essere favorita da una diminuzione di entalpia del sistema, lo è anche da un aumento della sua entropia. Per valutare la possibilità che un processo chimico evolva spontaneamente verso una determinata direzione, sarà necessario esaminare il segno della variazione di una funzione termodinamica, combinazione tale di ΔH e di ΔS da tener conto dell'influenza che entrambi questi fattori hanno appunto sulla spontaneità della reazione.

(1) In una trasformazione chimica che abbia luogo a T e p costanti ed in assenza di scambi di lavoro che non siano legati a cambiamenti di volume, la variazione di entalpia ΔH corrisponde al calore scambiato. Nel caso che durante la trasformazione chimica si verifichi uno sviluppo di calore, la reazione si dice *esotermica* ed il ΔH convenzionalmente ha segno negativo; se invece si ha assorbimento di calore, la reazione si dice *endotermica* ed il ΔH assume segno positivo.

(2) Per fare un esempio banale, è estremamente probabile, anzi addirittura sicuro, che un colpo di vento, investendo un pacco di fogli disposti secondo un certo ordine prefissato e facendolo volar via, provochi disordine. Successivi colpi di vento aumenteranno questo disordine; non possiamo assolutamente prevedere, anzi si potrà praticamente escludere con certezza, che sopravvenga in un certo istante un colpo di vento che ridisponga i fogli nella distribuzione ordinata di partenza.

Si dimostra che la funzione termodinamica, capace, con le sue variazioni, di indicarci se una determinata trasformazione possa avvenire spontaneamente, è l'*entalpia libera*, o *energia libera di Gibbs*, solitamente indicata con il simbolo G e definita:

$$G = H - TS$$

In conclusione, una reazione chimica a pressione e temperatura costante può avvenire spontaneamente ⁽¹⁾ se:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0;$$

non potrà avvenire in modo spontaneo se $\Delta G > 0$; se invece $\Delta G = 0$ il sistema è in equilibrio.

Alla grandezza ($-\Delta G$) si attribuisce spesso la espressiva denominazione di *affinità termodinamica di reazione* ⁽²⁾.

La conoscenza delle due grandezze ΔH e ΔG e della loro variabilità in funzione della temperatura è la base per un esame sufficientemente approfondito degli aspetti termodinamici di ogni processo chimico, vale a dire per l'accertamento della possibilità che, in qualsivoglia determinata condizione, una data reazione proceda in modo spontaneo, e nello stesso tempo per la determinazione delle concentrazioni di tutte le sostanze chimiche presenti all'equilibrio, una volta note le condizioni di partenza.

Dato l'interesse che rivestono le variazioni di ambedue queste grandezze termodinamiche, esse, relativamente a determinate trasformazioni fatte avvenire in condizioni standard, sono determinate sperimentalmente o calcolate teoricamente. Tali variazioni, riunite per tipo di processo ⁽³⁾, sono reperibili nelle opere specializzate [122], [123] sotto forma di tabelle.

Riportiamo (tab. 5) le entalpie e le entalpie libere di formazione a partire dagli elementi di alcune sostanze che possono essere presenti nelle atmosfere inquinate.

In tabella 6 vengono poi riportate le variazioni di entalpia per diverse reazioni che possono avvenire nell'atmosfera tra l'ossigeno ed alcuni inquinanti.

⁽¹⁾ È opportuno ancora ribadire il concetto che la termodinamica non ci indica altro che la possibilità che un processo evolva o meno in un determinato senso. Solo un esame dei fattori cinetici, che sono riportati più avanti, ci consente di assicurarci che esso effettivamente evolva e di precisare la legge temporale dell'evoluzione.

⁽²⁾ In condizioni isoterme, isobare e di reversibilità ($-\Delta G$) corrisponde al lavoro utile sviluppato dal sistema durante una trasformazione (ad esempio il lavoro elettrico nei sistemi elettrochimici).

⁽³⁾ Esistono, cioè, delle tabelle che riportano i ΔH ed i ΔG di formazione, di combustione, di ossidazione, ecc., vale a dire relativi rispettivamente a processi di formazione a partire dagli elementi, di combustione, di ossidazione di un certo numero di sostanze prese in esame. Da questi dati è possibile poi calcolare i ΔH ed i ΔG di qualunque altra reazione in cui intervengano le sostanze considerate.

TABELLA 5

*Entalpie e entalpie libere di formazione (a partire dagli elementi)
di sostanze diverse, allo stato gassoso, a 25 °C ed 1 atm [7]*

Sostanza	ΔH°_{298} cal/mole	ΔG°_{298} cal/mole	Sostanza	ΔH°_{298} cal/mole	ΔG°_{298} cal/mole
O' (3P_2)	59.100	55.020	N' ($^3S'_{1/2}$)	85.100	81.000
O' (D_2)	104.300	—	N ₂ O	19.650	24.930
O ₂ * ($\frac{1}{\Sigma} +$)	37.400	—	NO	21.600	20.660
O ₃	34.500	39.400	NO ₂	8.000	12.270
H' ($^2S_{1/2}$)	51.900	48.350	N ₂ O ₄	3.060	23.440
HO'	— 5.930	— 4.800	N ₂ O ₅	— 600	26.800
H ₂ O	— 57.800	— 54.640	CH ₄	— 18.240	— 12.200
H ₂ O ₂	— 33.600	— 24.730	C ₂ H ₄	11.000	12.300
S'	66.300	56.600	C ₂ H ₆	— 20.960	— 10.700
S ₈	— 5.300	— 7.870	HCHO	— 28.700	— 24.900
SO ₂	— 70.900	— 71.740	HCOOH	— 88.650	— 85.100
SO ₃	— 93.900	— 88.000	CO	— 26.840	— 33.010
			CO ₂	— 94.950	— 94.000

TABELLA 6

Entalpie di ossidazione relative a sostanze allo stato gassoso a 25 °C ed 1 atm [7]

Reazione	ΔH°_{298} cal
O' + O ₂ + M → O ₃ + M	— 24.600
SO ₂ + O ₂ → SO ₃ + O'	46.100
H ₂ S + O ₂ → H ₂ O + S' + O'	72.400
NO + O ₂ * → NO ₂ + O'	8.100
NO + O ₂ → NO ₂ + O'	45.500
NO ₂ + O ₂ → NO + O ₃	48.100
CH ₄ + O ₂ → CH ₃ OH + O'	28.900
C ₂ H ₆ + O ₂ → C ₂ H ₄ + H ₂ O + O'	33.300
HCHO + O ₂ → HCO ₂ H + O'	— 800
CO + O ₂ → CO ₂ + O'	— 8.500

(*) L'asterisco alcune volte presente sta ad indicare le molecole che sono state eccitate dall'assorbimento di radiazione.

L'esame di una trasformazione chimica, limitato esclusivamente all'aspetto termodinamico, non è tuttavia capace di fornirci alcuna informazione sul fattore tempo; per gli scopi pratici, d'altra parte, è invece di notevole in-

teresse la conoscenza non solo degli stati di equilibrio finale, ma anche del tempo necessario per il loro raggiungimento.

Il fattore tempo costituisce l'argomento principale della cinetica chimica, capitolo della chimica notevolmente complesso e non ancora sufficientemente conosciuto, di cui riporteremo di seguito alcuni concetti fondamentali.

Indipendentemente da considerazioni di carattere energetico, condizione necessaria perché due o più molecole possano interreagire è che entrino in contatto urtandosi. Non appena le molecole si saranno urtate, gli atomi che ne fanno parte potranno subire un riassetto e costituire nuovi aggregati stabili.

Poiché ad ogni molecola corrisponde un minimo dell'energia potenziale degli atomi che ne fanno parte, l'energia totale degli atomi interessati dalla trasformazione, nel passare dalle configurazioni di minima energia corrispondenti alle molecole reagenti a quelle relative alle molecole prodotte, dovrà superare un *valico* (o *barriera*) a cui corrisponderà un massimo di energia ed un assetto instabile degli atomi, che costituisce uno stato di transizione detto *complesso attivato* (fig. 9 a, c). Perché si abbia la formazione di questo complesso attivato è necessaria dunque l'acquisizione, da parte delle molecole che sono venute a contatto, della differenza tra l'energia corrispondente allo stato di transizione e l'energia potenziale inizialmente posseduta dalle molecole stesse. Tale incremento può essere acquisito dalle molecole durante l'urto (trasformazione dell'energia cinetica posseduta dalle molecole prima di entrare in contatto) o altrimenti, per esempio, in seguito all'assorbimento di energia radiante (radiazioni luminose).

Questo incremento di energia, necessario per la formazione del complesso attivato, viene chiamato *energia di attivazione*, ed è impegnato temporaneamente durante la trasformazione. Esso dipende dagli atti elementari che si susseguono durante la reazione chimica e ciò a differenza degli effetti termodinamici ΔH e ΔG che, essendo variazioni di funzioni di stato, a parità di altre condizioni, caratterizzano una determinata modificazione chimica.

L'energia di attivazione varia, quindi, al variare dell'iter percorso dalle sostanze durante la trasformazione chimica. La presenza di alcune sostanze, dette *catalizzatori*, riduce, alcune volte anche di moltissimo, il valore di questa energia, facendo procedere diversamente la reazione, oppure « rateandone » l'entità avendo reso possibile un nuovo cammino tra le configurazioni stabili che, al posto di un unico valico energetico, ne presenta diversi, di valori inferiori, l'uno di seguito all'altro (fig. 9 b). Data la transitorietà della loro utilizzazione, sia l'energia di attivazione che gli eventuali catalizzatori risultano impegnati solo per il brevissimo intervallo di tempo necessario per una trasformazione elementare, dopo di che si rendono nuovamente disponibili.

Il riassetto atomico che costituisce la trasformazione chimica può coinvolgere nella pratica una, due o tre molecole reagenti; nel primo caso si

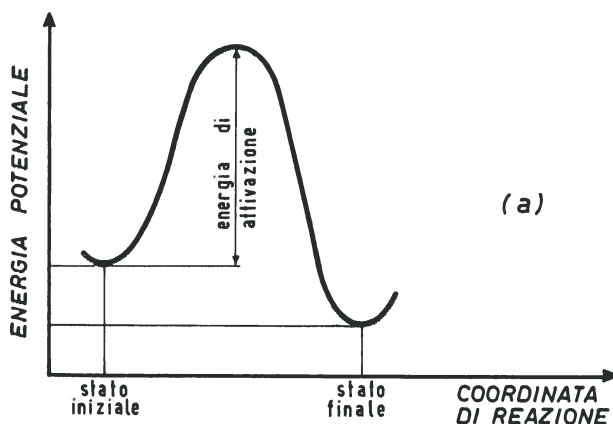
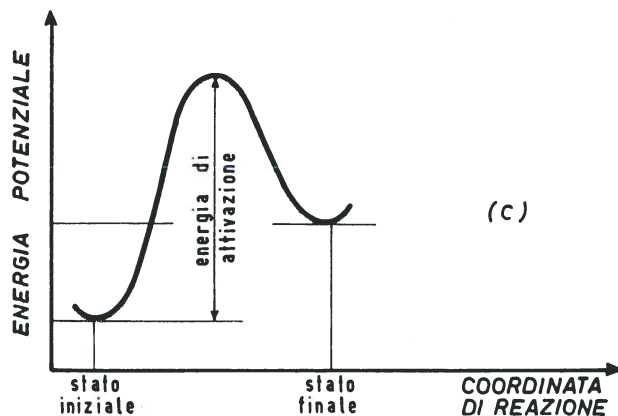
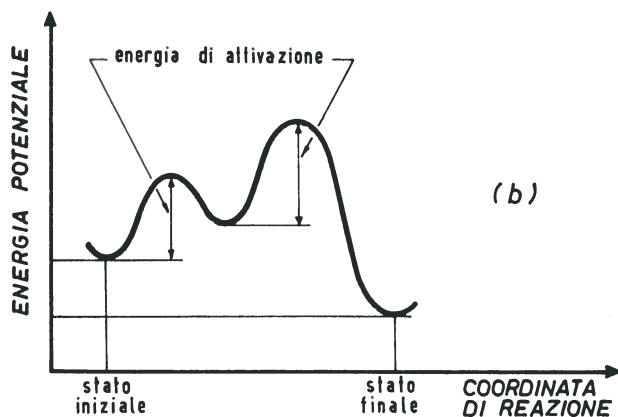


FIGURA 9

Andamento dell'energia potenziale di un gruppo di molecole, durante una trasformazione chimica, in funzione della coordinata di reazione.

Il diagramma a rappresenta qualitativamente la variazione dell'energia potenziale che si ha nel corso di una reazione esotermica. Il diagramma b rappresenta qualitativamente la variazione dell'energia potenziale che si può avere nel corso della reazione precedente quando venga catalizzata. Si noti che l'energia potenziale negli stati iniziale e finale è identica nei due casi (valori determinati dalla termodinamica); il cammino percorso è invece differente, come diversi sono i valori dell'energia potenziale nei vari stadi del processo fatto avvenire senza e con l'ausilio di un catalizzatore. In particolare, nel caso del diagramma b, i valori relativi ai complessi attivati sono inferiori a quello corrispondente al caso a (nel diagramma b si sono rappresentati due valichi: in effetti essi potrebbero essere uno, due, tre, quattro, ecc.).

Il diagramma c rappresenta invece qualitativamente la variazione dell'energia potenziale che si ha in una reazione endotermica.



parla di processi *monomolecolari*, nel secondo di processi *bimolecolari*, nel terzo di processi *trimolecolari*. I più comuni sono i processi bimolecolari, più rare sono le reazioni trimolecolari; esse possono essere conseguenti ad urti simultanei di tre molecole, avvenimenti molto più improbabili dell'urto di due molecole. La probabilità di un urto quadruplo è così esigua che le reazioni tetramolecolari si ritiene non possano praticamente avvenire.

I processi monomolecolari consistono nella decomposizione spontanea di una molecola; eccettuato il caso in cui l'assorbimento dell'energia di attivazione avvenga per irraggiamento (per esempio reazioni fotochimiche), è indispensabile che la molecola, prima di dissociarsi, urti con un'altra perché possa essere raggiunto lo stato attivato. La sola dissociazione delle molecole attive è quindi effettivamente monomolecolare, mentre la trasformazione chimica nel suo insieme è solo apparentemente monomolecolare (processo *pseudomonomolecolare*).

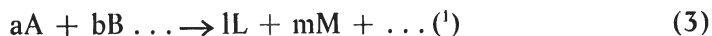
Le reazioni che vedono impegnate più di tre molecole non sono semplici, ma costituiscono il risultato di più atti elementari, di molecolarità uno, due o tre, che formano composti intermedi, i quali, essendo in genere instabili, non si ritrovano all'equilibrio. Queste reazioni vengono dette *complesse*.

L'intervallo di tempo necessario affinché, in un processo bimolecolare, gli atomi delle due molecole urtatesi possano subire un completo riassetto e dare i prodotti della reazione, è notevolmente ridotto.

Analogamente accade per i processi monomolecolari e trimolecolari: pertanto, in generale, il processo elementare di reazione è sempre veloce. Il numero degli *urti efficaci*, cioè di quelli effettivamente seguiti da una modificazione chimica, può essere invece molto piccolo nell'unità di tempo.

Nella pratica, ovviamente, non interessa però la velocità del processo elementare, ma piuttosto il tempo necessario perché, in determinate condizioni, una certa quantità di reagenti si trasformi in prodotti: il tempo necessario perché metà delle sostanze di partenza reagisca vien detto *periodo di dimezzamento* ed indicato con $t_{1/2}$.

Indicando con:



una generica reazione cinematicamente semplice, nella quale a molecole di A, b molecole di B, ecc... si combinano tra di loro per dare l molecole di L, m molecole di M, ecc.; in condizioni molto discoste dall'equilibrio, in modo da poter trascurare la reazione inversa, la sua velocità (numero di moli trasformate nell'unità di tempo per volume unitario) è data dall'espressione:

$$v = k c_A^a \cdot c_B^b \dots$$

(1) Dove i coefficienti stechiometrici a, b, ..., l, m, ... devono assumere i minimi valori che li rendono tutti interi.

dove k è una costante che prende il nome di velocità specifica e c_A, c_B, \dots sono le concentrazioni dei reagenti A, B ...⁽¹⁾.

La velocità di reazione è dunque una funzione della concentrazione dei reagenti: ciò caratterizza la chimica dell'atmosfera, dove vi è una grandissima disparità tra le concentrazioni delle sostanze che possono costituire ipotetici reagenti. Le sostanze suscettibili di reazioni chimiche nell'atmosfera si possono dividere in due gruppi, il primo, di cui fanno parte i principali costituenti naturali dell'aria, ed il secondo, a cui appartengono tutti gli inquinanti; il rapporto tra le concentrazioni delle sostanze appartenenti ai due gruppi è molto elevato ed è compreso tra 10^6 e 10^4 (la concentrazione dell'ossigeno, per esempio, è pari a 209.500 ppm in volume). Questo porta l'ossigeno a risultare uno dei principali componenti delle varie reazioni che hanno luogo nell'atmosfera ed a rendere poco probabili le reazioni tra sole sostanze inquinanti, la cui concentrazione a volte è di qualche frazione di ppm.

Ad esempio, in presenza di radiazioni nel campo del vicino ultravioletto sono possibili le seguenti reazioni:



In un'atmosfera inquinata, che contiene il 21% di ossigeno e dove la concentrazione dell' NO_2 non raggiunge 1 ppm, solo lo 0,3% dell'ossigeno atomico prodotto dalla (4) sarà utilizzato nella reazione (5), mentre il 99,7% reagirà secondo la reazione:



dove M è una molecola che non partecipa alla reazione, ma la cui presenza è necessaria perché essa avvenga.

Per reazioni cineticamente semplici del secondo ordine o di ordine superiore, ad una diminuzione, anche piccola, della concentrazione dei rea-

⁽¹⁾ Più in generale, ma sempre in condizioni molto discoste dall'equilibrio, l'esperienza mostra che la velocità di numerose reazioni, semplici o complesse, può essere espressa, riferendoci ancora alla reazione (3), dalla:

$$v = k c_A^{p_A} \cdot c_B^{p_B} \dots$$

dove gli esponenti $p_A, p_B \dots$ non sono necessariamente uguali ai coefficienti a, b, \dots della equazione di reazione. La somma $p_A + p_B + \dots$ è definita *ordine della reazione* ed è un dato che si ricava sperimentalmente, mentre il numero di moli a, b, \dots è fissato in base ad un'ipotesi sul meccanismo di reazione.

L'ordine di reazione non è necessariamente un numero intero; esso è un parametro di notevole interesse nella cinetica chimica: la sua conoscenza permette di calcolare in ogni istante la quantità di sostanza che non ha ancora reagito e quella che si è formata. Le dimensioni della velocità specifica dipendono dall'ordine di reazione, come ne dipende il valore del tempo di dimezzamento.

Esiste tuttavia una assai vasta classe di reazioni (ad esempio le reazioni a catena in generale, le reazioni fotochimiche, quelle esplosive) per le quali anche la legge di dipendenza:

$$v = k c_A^{p_A} \cdot c_B^{p_B} \dots$$

non è verificata (*reazioni anormali*).

genti corrisponde una notevole diminuzione della velocità di reazione. Tale velocità diventa trascurabile se la concentrazione dei reagenti discende a valori di frazioni di ppm. Ad esempio, per la reazione:



cineticamente semplice del secondo ordine (poiché la concentrazione dell'ossigeno, nell'atmosfera, dato il suo valore, rimane costante nel corso della reazione), il periodo di dimezzamento dell'ossido di azoto è:

36 s, se la concentrazione iniziale di NO ammonta all'1% (10.000 ppm);

100 h, se la concentrazione iniziale di NO ammonta a 1 ppm;

1.000 h, se la concentrazione iniziale di NO ammonta a 0,1 ppm.

Nel caso, invece, delle reazioni del primo ordine, il periodo di dimezzamento non dipende dalla concentrazione. In questo caso una reazione procede ad una velocità discreta se l'energia di attivazione E risulta inferiore alle 25.000 cal.

La velocità di reazione risulta essere una funzione, oltre che della concentrazione delle sostanze reagenti, anche della temperatura; infatti generalmente la velocità specifica k è data dalla:

$$k = A e^{-E/RT}$$

dove: A è una costante che ha le stesse dimensioni di k ;

E è l'energia di attivazione della reazione;

R è la costante universale dei gas;

T è la temperatura assoluta.

Nella tabella 7 sono riportati i valori di A e di E per alcune reazioni che possono aver luogo in un'atmosfera inquinata.

TABELLA 7

Valori delle costanti cinetiche per alcune reazioni atmosferiche [7]

Reazione	A (*)	E (cal)
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$8 \cdot 10^9$	0
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$8 \cdot 10^{11}$	2.500
$2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	$5,9 \cdot 10^{12}$	7.000
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{prodotti}$	$3,5 \cdot 10^5$	0
$\text{O}_3 + \text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{prodotti}$	$5,6 \cdot 10^6$	0
$\text{O}_3 + \text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{prodotti}$	$3 \cdot 10^7$	4.800
$\text{CH}_3 \cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO} \cdot$	$7,3 \cdot 10^{11}$	7.500
$\text{CH}_3 \cdot + \text{CH}_3 \cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$4,5 \cdot 10^{13}$	0
$\text{CH}_3 \cdot + \text{NO} \rightarrow \text{prodotti}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	0
$\text{CH}_3 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{prodotti}$	10^{10}	0
$\text{H} \cdot + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot$	$3,4 \cdot 10^{12}$	6.800

(*) Le dimensioni di A sono $\text{cm}^3/\text{mole} \cdot \text{s}$ per tutte le reazioni considerate che sono del secondo ordine, tranne che per la prima e la terza, per le quali, trattandosi di processi del terzo ordine, A ha dimensioni $\text{cm}^6/\text{mole}^2 \cdot \text{s}$.

Come si è già detto, l'energia di attivazione E costituisce l'energia necessaria perché un sistema chimico, rappresentabile da avvallamenti o depressioni giacenti su superfici potenziali multidimensionali, riesca a superare i valichi che separano tali avvallamenti o depressioni. Il transito è molto rapido, tuttavia non avviene contemporaneamente per tutti i gruppi minimi di molecole necessarie alla trasformazione, ma solo per quelli che possedevano prima dell'urto un minimo di energia (perché, per esempio, attivati precedentemente da radiazioni luminose) o che lo hanno acquisito durante la collisione⁽¹⁾ per trasformazione dell'energia cinetica in energia potenziale. Il numero di urti che effettivamente hanno provocato una trasformazione per volume unitario e nell'unità di tempo fornisce il valore della velocità di reazione.

Sperimentalmente si è notato, tuttavia, che non tutte le molecole in possesso del contenuto energetico richiesto sono in condizione di raggiungere lo stato attivo, perché è necessario, per esempio, che abbiano l'energia di attivazione dislocata nei legami interessati alla reazione e che non abbiano intorno al gruppo reattivo alcuni gruppi, inerti rispetto alla reazione, ma dotati di un ingombro spaziale tale da fungere da schermo nei riguardi della collisione. Per tener conto che il numero delle molecole attivate non è uguale al numero degli urti a cui corrisponde un'energia almeno pari a quella di attivazione, nella formula $k = A e^{-E/RT}$ si è introdotto il fattore A , che dipende dal tipo di reazione e dalle condizioni ambientali.

La cinetica chimica, insieme alla termodinamica, ci permette quindi di calcolare gli equilibri e le velocità di reazione a partire dalla conoscenza delle appropriate superfici di energia potenziale.

È utile far notare come la velocità e gli equilibri rispecchino le varie caratteristiche della superficie di energia potenziale. Dal livello e dalla

⁽¹⁾ È noto dalla teoria cinetica che le molecole di un gas sono in permanenza dotate di un moto caotico casuale, la cui velocità non è uguale per tutte le molecole, ma anzi compresa entro un ampio intervallo di valori; vi sono poche molecole con velocità molto basse e poche con velocità molto elevate; per ogni temperatura vi è un valore della velocità nell'intorno del quale vengono a cadere le velocità che competono ad un maggior numero di molecole (velocità più probabile). Per ogni temperatura vi è quindi un certo numero di molecole dotato di velocità tale da rendere una loro collisione efficace ai fini di una trasformazione chimica. Le variazioni di questa distribuzione con la temperatura sono tali che questa frazione di molecole cresce molto più rapidamente della temperatura assoluta. Almeno per quelle reazioni in cui l'attivazione delle molecole avviene per urto, può dirsi dunque che, a qualsiasi temperatura, si ha un certo numero di trasformazioni elementari (da un punto di vista macroscopico questo numero può risultare così piccolo, se paragonato al numero di Avogadro, da ritenere, in pratica, che la reazione non avvenga), e ancora che un aumento della temperatura incrementa di molto questo numero, cosicché può individuarsi una temperatura al di sotto della quale la reazione non è in condizione di avvenire.

Un aumento di temperatura fa crescere quindi sempre, e generalmente di molto, la velocità di reazione. Per quanto riguarda invece le condizioni di equilibrio termodinamico, un aumento di temperatura incrementa le quantità di prodotti ottenibili solo se si tratta di una reazione endotermica.

configurazione assoluta di un minimo di potenziale è possibile calcolare le caratteristiche termodinamiche della specie rappresentata dal minimo stesso e, quando siano note tali caratteristiche per due minimi, si può calcolare la corrispondente costante di equilibrio. Quando invece siano note tali caratteristiche per un punto di valico ed un minimo di potenziale, è possibile calcolare la corrispondente velocità di reazione.

Nel caso semplice in cui ci si trovi in presenza di un'unica reazione chimica che trasforma un certo numero di sostanze reagenti in alcuni prodotti, la cinetica chimica determina solo il tempo necessario per raggiungere le condizioni di equilibrio, senza però poterle influenzare.

Nei casi più complessi, che sono, poi, quelli che nella pratica si realizzano nell'atmosfera, i fattori cinetici possono indirettamente influenzare anche le condizioni di equilibrio termodinamico. Infatti, se le sostanze iniziali sono tali da poter partecipare a più reazioni (reazioni *simultanee*), formando diverse serie di prodotti, i processi più veloci, consumando rapidamente alcune sostanze reagenti, le sottraggono alle altre reazioni più lente o ne abbassano la concentrazione⁽¹⁾, riducendo ancora più la velocità dei processi meno rapidi. In definitiva, ne discenderà che le concentrazioni di equilibrio termodinamico risulteranno influenzate dalle velocità delle varie reazioni possibili in misura maggiore per quanto più tali velocità saranno diverse l'una dall'altra.

Questa influenza si accentua se ci si trova in presenza di reazioni *successive*⁽²⁾ o *a catena*⁽³⁾, cosa abituale nella chimica dell'atmosfera.

Poiché i fattori cinetici sono sostanzialmente determinabili sperimentalmente, ne deriva che anche per conoscere la composizione di equilibrio di una certa zona dell'atmosfera è necessario far ricorso all'esperienza.

Le cose sono poi notevolmente complicate dal fatto che una regione dell'atmosfera non può per nulla ritenersi confinata, ma è anzi sottoposta ad una continua introduzione, con flussi non costanti, di sostanze inquinanti e ad una fuoruscita di inquinanti primari o secondari sia per effetto della gravità, sia per azione di varie idrometeorie (pioggia, neve, ecc.), nonché ad un mescolamento provocato da correnti di aria a temperatura generalmente diversa.

Le condizioni ambientali (tipo, numero e localizzazione delle sorgenti di inquinamento e caratteristiche meteorologiche) sono quindi parametri

(1) Nel caso che uno dei reagenti sia presente in concentrazione di molti ordini di grandezza più elevato rispetto agli altri (caso dell'ossigeno in un'atmosfera inquinata), tale concentrazione rimarrà costante al procedere delle varie reazioni simultanee in cui esso è coinvolto ed ovviamente, almeno nei suoi riguardi, non si risconterà un'influenza dei fattori cinetici sulle concentrazioni di equilibrio.

(2) Si chiamano *successive* le reazioni in cui le sostanze prodotte da una prima reazione reagiscono ulteriormente tra di loro, dando luogo a nuovi prodotti. Ogni stadio di queste reazioni è caratterizzato da velocità frequentemente molto diverse l'una dall'altra.

(3) Una sequenza ripetuta di reazioni successive viene detta reazione *a catena* stechiometrica. È possibile che in certi stadi della catena si abbiano reazioni simultanee, per cui la catena può essere più o meno ramificata.

fondamentali nello stabilirsi delle concentrazioni di equilibrio⁽¹⁾ degli inquinanti presenti in una certa regione dell'atmosfera. Anche se le condizioni ambientali sono estremamente variabili, specialmente per quanto attiene a quelle meteorologiche, può individuarsi pur sempre una certa variazione ciclica intorno a condizioni caratteristiche della zona, per cui può dirsi grosso modo che il tipo e la concentrazione degli inquinanti sono caratteristici della zona anche se estremamente variabili nel corso della stagione, della giornata o al mutare delle condizioni meteorologiche.

Numerosissimi studi sperimentali sono stati eseguiti in due aree particolarmente inquinate, quella di Londra e quella di Los Angeles: sulla loro scorta si sono individuati due tipi di atmosfera inquinata, il tipo caratteristico di Londra, a natura riducente, ed il tipo caratteristico di Los Angeles, a natura ossidante. Diversa natura delle fonti principali di inquinamento (nel primo caso i numerosissimi camini del riscaldamento domestico, nel secondo gli oltre tre milioni di autoveicoli che consumano 25 milioni di litri di benzina al giorno) e differenti condizioni meteorologiche (nel primo caso frequenti inversioni termiche e condizioni di nebbia, nel secondo spiccate condizioni di insolazione), pilotando in modo diverso il complesso di reazioni che possono coinvolgere le sostanze presenti nell'atmosfera, rendono possibile il formarsi di questi due tipi di inquinamento.

Per tale motivo uno studio basato sui risultati sperimentali raccolti in una determinata regione ha valore semplicemente locale e può costituire solamente una guida per l'esame di altre zone.

Risulta quindi in genere più proficuo lo studio del singolo processo chimico in funzione di tutte le variabili da cui è influenzato, anche se è particolarmente difficile applicare i risultati ottenuti al caso pratico della reazione che si produce in un'atmosfera, dati i numerosi agenti chimici e fisici estranei al processo studiato separatamente, i quali però lo influenzano, lo modificano, lo determinano quando esso non è più isolato nell'evolversi.

Lo studio della chimica dell'atmosfera è dunque estremamente complesso e si può dire che è solo adesso iniziato, non essendo stati ancora completamente individuati i vari processi che vi intervengono.

Accenneremo qui di seguito ai due principali tipi di processi che si sviluppano nell'atmosfera, quelli catalitici e quelli fotochimici, ed a quelle reazioni che sono state più studiate e sul cui meccanismo maggiore accordo vi è tra gli studiosi.

REAZIONI CATALITICHE

Frequentemente ci si imbatte in sistemi chimici che uno studio termodinamico indicherebbe suscettibili di subire una trasformazione chimica, ma che invece reagiscono con velocità trascurabili o che addirittura si tro-

(¹) O meglio di stazionarietà, in quanto, come si è appena detto, l'invariabilità nel tempo delle proprietà di una certa regione di atmosfera è mantenuta anche con l'intervento di azioni esterne. Condizioni stazionarie sono ad esempio quelle di un serbatoio in cui dell'acqua venga introdotta tramite una condotta ed estratta in eguale quantità attraverso uno scarico, di modo che il suo livello non vari nel tempo.

vano in condizioni di equilibrio metastabile. Questo accade specialmente alle basse temperature, quando la distribuzione delle velocità molecolari è tale che solo poche molecole nelle collisioni raggiungono una energia d'urto sufficientemente elevata per la formazione del complesso attivato.

Esistono però numerose sostanze (inorganiche ed organiche) in grado di accelerare la velocità delle reazioni chimiche, senza alterare la condizione di equilibrio a cui tende il sistema e senza rimanere permanentemente impegnate nella reazione, dal momento che si ritrovano immutate al termine di essa. A tali sostanze si dà il nome di *catalizzatori* ed il fenomeno di accelerazione da essi provocato si dice *catalisi*.

Quando la reazione che si considera avviene in un'unica fase che comprende anche il catalizzatore, si parla di *catalisi omogenea*; quando, invece, il catalizzatore è allo stato solido o anche solo quando non è allo stato di miscuglio omogeneo con i reagenti, si parla di *catalisi eterogenea*.

Affinché nell'atmosfera si abbiano fenomeni di catalisi omogenea, tutti i componenti del sistema devono essere dei gas. Molte reazioni che si svolgono in fase gassosa seguono un meccanismo complesso, che implica la formazione intermedia di *radicali liberi* ⁽¹⁾: in questi casi le sostanze che agiscono da catalizzatori spesso si limitano ad assorbire il surplus energetico che si libera nel corso di una reazione tra un radicale ed una molecola. Si tratta quindi di un'azione essenzialmente fisica, come quella che si verifica in altri casi, quando i catalizzatori favoriscono l'attivazione o aumentano la reattività delle molecole attive; un'azione sostanzialmente chimica si ha invece quando i catalizzatori reagiscono con le sostanze di partenza, formando dei composti intermedi reattivi.

I casi di catalisi omogenea in fase gassosa sono relativamente rari: un esempio di notevolissima importanza è rappresentato dall'ossidazione dell'anidride solforosa ad anidride solforica, catalizzata da ammoniaca o da composti alcalini, con un meccanismo non ancora del tutto chiarito. Data la notevole quantità di ammoniaca immessa continuamente nell'atmosfera sia da sorgenti tecnologiche sia, soprattutto, dalla decomposizione delle sostanze organiche azotate di rifiuto, questo sembrerebbe essere il principale meccanismo di eliminazione dell'anidride solforosa dall'atmosfera ⁽²⁾.

Nel caso della catalisi eterogenea, le reazioni avvengono sulla superficie delle masse catalitiche, dove si hanno dei fenomeni di adsorbimento fisico o chimico di uno o più reagenti; si creano allora composti superficiali intermedi poco stabili tra adsorbente ed adsorbito.

⁽¹⁾ Sono detti *radicali liberi* atomi o gruppi atomici con elettroni spaiati, dotati, quindi di una elevatissima reattività, il che implica una loro vita molto breve. Sui radicali liberi si tornerà nuovamente e con maggiore ampiezza in seguito.

⁽²⁾ I principali altri meccanismi, su cui si tornerà ancora più avanti, sono: ossidazione dell' SO_2 catalizzata da composti metallici ed ossidazione fotochimica. L'anidride solforosa viene anche allontanata dall'atmosfera attraverso meccanismi biochimici, principalmente ad opera della flora che assorbe l'anidride solforosa e la fissa come solfato.

L'azione del catalizzatore risulta pertanto specifica, influenzando esso diversamente sulle varie reazioni, e selettiva, poiché, tra le diverse trasformazioni chimiche termodinamicamente possibili, ne favorisce una in particolare. La capacità di un catalizzatore di accelerare una reazione e la sua azione specifica e selettiva sono correlabili ad un fattore elettronico e ad un fattore geometrico.

Il primo, notevolmente più importante del secondo, si riferisce alla possibilità che ha un catalizzatore di partecipare ad un trasferimento di elettroni: perciò le sostanze che si sono mostrate maggiormente attive nella catalisi sono per lo più i metalli di transizione (i più comuni tra i quali sono il ferro, il platino, il palladio, il nichel, il cobalto, il rame, lo zinco, l'argento), i quali, sotto questo aspetto, hanno delle caratteristiche peculiari.

L'influenza di un fattore geometrico sull'azione di un catalizzatore è dovuta invece all'esistenza di una correlazione tra alcune sue proprietà (area superficiale, porosità, struttura) e qualche caratteristica delle molecole su di esso adsorbite.

Fondamentale è l'entità della superficie specifica (generalmente espressa in m^2/g) di un catalizzatore, che deve essere molto elevata per avere alte velocità di reazione. Poiché si è osservato che l'intera superficie non si comporta uniformemente, ma che esistono dei punti preferenziali, chiamati centri attivi, e che una molecola, per trasformarsi in composto attivato, deve essere adsorbita su almeno un centro attivo, ne discende l'importanza di un particolare tipo di struttura superficiale del catalizzatore, corrispondente alla presenza di difetti reticolari e di singolarità geometriche (spigoli e vertici del reticolo cristallino, per esempio).

Una sostanza solida, per poter fungere da catalizzatore in reazioni che avvengono in fase gassosa, deve possedere una notevole porosità, a cui corrisponde una elevata superficie specifica; non deve essere molto pura, perché sostanze estranee inducono una distorsione permanente del reticolo cristallino, e generalmente deve essere a contatto con una certa quantità di materiale inerte che funge da supporto al catalizzatore vero e proprio.

Le singole particelle della fase dispersa nell'atmosfera posseggono in misura più o meno elevata le proprietà che caratterizzano un catalizzatore, per cui il pulviscolo atmosferico può esser dotato di una certa attività catalitica per numerose classi di reazioni.

Tipica è l'azione catalitica degli ossidi metallici sospesi sui processi di ossidazione di vari inquinanti primari: l'anidride solforosa, per esempio, viene ossidata cataliticamente ad anidride solforica [124] sulle particelle di incombusti che contengono ossidi di ferro e di vanadio in uno stato di estrema suddivisione. L'ossidazione dell' SO_2 ad SO_3 può essere anche catalizzata da materiale particellare di altra provenienza, contenente composti di manganese, rame e ferro. Un altro esempio di reazione catalizzata dal pulviscolo atmosferico è la decomposizione dell'ozono.

REAZIONI FOTOCHIMICHE

Mentre le reazioni esoenergetiche possono avvenire spontaneamente e solo fenomeni cinetici sono in grado di impedirne o rallentarne l'effettivo svolgimento, le reazioni endoenergetiche, per potersi verificare hanno bisogno di procurarsi dall'ambiente una certa energia.

Quest'energia, acquisita permanentemente in una trasformazione endoenergetica per modificare le condizioni termodinamiche delle specie partecipanti alla reazione, e quella che invece viene impegnata temporaneamente da tutte le trasformazioni chimiche allo scopo di far raggiungere ai reagenti il livello di attivazione, possono essere assunte dalle molecole, oltre che sotto forma di energia termica, anche sotto forma di energia radiante (1).

Date le temperature in gioco, una gran parte delle reazioni che avvengono nell'atmosfera acquisisce l'energia necessaria alla trasformazione chimica sotto forma di energia radiante.

Nei bassi strati dell'atmosfera, dove sono presenti gli inquinanti che possono essere interessati dai processi di trasformazione, le radiazioni esistenti hanno una lunghezza d'onda superiore ai 2.900 Å, poiché quelle di lunghezza d'onda inferiore (ultravioletto, raggi X, ecc.) vengono assorbite, praticamente in maniera completa, dagli strati superiori.

È noto che l'energia radiante viene trasferita alla materia in quantità indivisibili e distinte chiamate fotoni, la cui energia è proporzionale alla frequenza (2) della radiazione secondo la relazione:

$$E = h \nu;$$

in cui: E è l'energia che compete ad ogni quanto in cal;
 h è la costante di Planck = $1,58 \cdot 10^{-34}$ cal · s ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J · s);
 ν è la frequenza in s^{-1} .

(1) L'energia radiante è quella trasportata dalle onde elettromagnetiche, che vanno da quelle più lunghe, con lunghezze d'onda di chilometri (radiotelegrafiche), a quelle più corte dell'ultravioletto, a cui debbono aggiungersi i raggi X, i raggi γ e le radiazioni cosmiche con lunghezze d'onda che si riducono fino ai centomillesimesimi di millimetro. Le onde elettromagnetiche capaci di stimolare l'occhio umano, che cioè costituiscono le radiazioni ottiche (più comunemente chiamate luce), occupano una zona ridottissima di questo enorme campo, essendo comprese tra 3.800 Å (violetto) e 7.800 Å (rosso).

(2) La frequenza di un moto ondulatorio, cioè il numero di vibrazioni per secondo, è legata alla lunghezza d'onda dalla relazione:

$$\lambda \nu = v$$

in cui: λ è la lunghezza d'onda in cm;
 ν è la frequenza in s^{-1} ;
 v è la velocità di propagazione dell'onda in cm/s.

Nel caso delle radiazioni elettromagnetiche, dove la velocità di propagazione è pari alla velocità della luce nel vuoto ($c = 2,998 \cdot 10^{10}$ cm/s), la relazione precedente si specializza nella:

$$\lambda \nu = c$$

in cui i simboli hanno le dimensioni ed il significato testè definito.

L'energia trasmissibile è quindi un multiplo di questa quantità: in particolare, se si considera l'energia di N (numero di Avogadro) fotoni, si ha una grandezza, chiamata Einstein, data da:

$$E = N h \nu$$

in cui: E è l'energia di N fotoni in $\text{cal} \cdot \text{mole}^{-1}$;
 N è il numero di Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$;
 h e ν hanno le dimensioni ed i simboli testé definiti.

Sostituendo nella precedente i valori numerici e tenendo presente che $\nu = c/\lambda$, si ha:

$$E = \frac{2,842}{\lambda} \cdot 10^8$$

in cui: E è l'energia trasmessa da N fotoni in $\text{cal} \cdot \text{mole}^{-1}$;
 $2,842$ è una costante in $\text{cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{\AA}$;
 λ è la lunghezza d'onda in \AA .

Le radiazioni più lunghe (radiotelegrafiche, infrarossi, ecc.) sono costituite da fotoni a più bassa energia: per esempio all'infrarosso ($\lambda > 8.000 \text{\AA}$) corrispondono energie inferiori a $35.000 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$; invece per l'ultravioletto ($\lambda < 4.000 \text{\AA}$) si hanno energie superiori a $71.000 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$.

L'esperienza mostra che una molecola che assorba un quanto di radiazione elettromagnetica diventa capace di subire reazioni chimiche solo se l'energia del fotone supera un certo livello peculiare della molecola stessa; energie inferiori a $35.000 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$ sono insufficienti, per la maggior parte delle sostanze presenti nell'atmosfera (¹), a spezzare i legami chimici che tengono uniti gli atomi nella molecola e non riescono che ad eccitare stati vibrazionali o rotazionali. Le radiazioni cui competono lunghezze d'onda superiori ai 7.800\AA , quindi anche i raggi infrarossi, non riescono dunque a produrre effetti chimici.

Le radiazioni visibili ed ancor più quelle ultraviolette sono in grado, invece, di provocare transizioni elettroniche a cui sono associate energie capaci di rompere i legami molecolari di numerose sostanze.

Il solo limite superiore all'energia che può essere posseduta da un fotone, presente nei bassi strati dell'atmosfera, è rappresentato dall'azione filtrante degli strati più elevati che, come abbiamo già detto, non permette alle radiazioni con $\lambda < 2.900 \text{\AA}$ di raggiungere la superficie terrestre.

In pratica, quindi, le onde elettromagnetiche più lunghe di quelle che costituiscono il campo visibile non hanno effetti chimici sui componenti dell'atmosfera; quelle più corte del vicino ultravioletto vengono invece filtrate e non influenzano gli strati bassi dell'atmosfera, che sono gli unici ad essere interessati dai fenomeni di inquinamento.

La branca della chimica-fisica che studia gli effetti chimici delle radiazioni luminose si chiama *fotochimica* e, poiché le reazioni in cui la luce

(¹) Si deve tener presente che per rompere i legami tra carbonio e carbonio e tra carbonio ed idrogeno (che sono i più comuni legami presenti in una molecola organica) sono necessari rispettivamente 84.000 e 100.000 cal/mole [125].

ha conseguenze determinanti sono numerose nell'atmosfera e giocano un ruolo molto importante nell'inquinamento, riporteremo qui di seguito le leggi principali che la regolano e le più importanti e più conosciute trasformazioni chimiche da essa governate.

Ogni reazione fotochimica inizia con un assorbimento di radiazioni. Secondo la legge di Stark-Einstein sull'equivalenza fotochimica, l'assorbimento è un processo quantizzato, nel senso che ogni molecola coinvolta assorbe un fotone. Si ha, quindi, che il numero delle molecole assorbenti è uguale al numero dei fotoni assorbiti.

L'azione della luce sulle particelle che l'hanno assorbita può schematizzarsi nel modo seguente. Prima che la radiazione apporti la sua energia, le molecole hanno una propria energia potenziale: gli elettroni si trovano su di un definito livello energetico, taluni gruppi atomici ruotano, coppie di atomi e raggruppamenti atomici oscillano.

L'assorbimento di energia conseguente all'acquisizione del fotone porterà gli elettroni su di un livello energetico superiore, pertanto la molecola sarà elettronicamente eccitata⁽¹⁾. L'energia in eccesso rispetto al livello di minima energia (stato fondamentale) è pari all'energia posseduta dal fotone che è stato assorbito:



Il tempo necessario perché la molecola raggiunga questo stato eccitato è molto breve: le posizioni dei nuclei degli atomi rimangono quindi invariate in tale processo (principio di Franck-Condon).

Una molecola eccitata nel corso del processo precedente è instabile: il surplus di energia incrementa i moti vibrazionali dei nuclei fino a renderli non compatibili con le energie di legame, il che porta a delle modificazioni profonde, che possono giungere sino alla stessa dissociazione della molecola.

Le molecole eccitate possono subire diverse trasformazioni:



Esse sono in grado anche di modificare la propria configurazione interna, polimerizzarsi, ecc. Ciascuna di queste possibilità, eccetto la fluorescenza e la disattivazione per urto, costituisce lo stadio primario di un processo fotochimico.

(¹) Come già detto, questa transizione elettronica che eccita la molecola e la rende attiva avviene solo se il fotone supera un certo livello di energia, caratteristico del tipo di molecola assorbente; in caso contrario, se il fotone, cioè, è di lunghezza d'onda più elevata, l'energia ad esso connessa non è sufficiente per far avvenire una transizione elettronica, ma semplicemente per indurre nella molecola stati vibrazionali o rotazionali.

Un certo tipo di molecole in seguito all'eccitazione può dar luogo ad un unico processo primario o a più processi concorrenti (tra i quali può aversi fluorescenza e disattivazione): in questa seconda alternativa la velocità di assorbimento delle radiazioni risulterà somma delle velocità dei vari processi simultanei possibili⁽¹⁾.

Un processo fotochimico primario può portare direttamente alla formazione di molecole stabili oppure a quella di prodotti instabili che, a loro volta, sono soggetti a reazioni secondarie.

Nella maggior parte delle reazioni fotochimiche studiate in dettaglio, si è trovato che i processi primari consistono nella dissociazione della molecola assorbente in radicali liberi che, data la loro instabilità, rapidamente prendono parte ad ulteriori reazioni.

Generalmente gli effetti dell'assorbimento di luce si esauriscono nei processi fotochimici primari. Le successive reazioni, dette *reazioni secondarie*, sono ad attivazione termica; nessuna influenza sul loro procedere ha lo stadio fotochimico iniziale. Fa eccezione il caso in cui i prodotti primari conservino una configurazione eccitata con un'energia di valore tale da non poter essere assunta per urto alla temperatura a cui si trova il sistema: ovviamente questa energia, inacquisibile per altra via, influenzerà la successiva trasformazione.

Fondamentale in un processo fotochimico è lo stadio iniziale in cui si ha l'assorbimento di radiazioni da parte delle sostanze chimiche⁽²⁾. Solo alcuni, tra i composti presenti in un'atmosfera inquinata, sono in grado di assorbire fotoni.

Per ciascuna sostanza assorbente è necessario conoscere la concentrazione in funzione del tempo ed i coefficienti di assorbimento nell'intervallo di lunghezza d'onda in cui può prodursi una determinata reazione fotochimica: questo perché solo una frazione della radiazione incidente può risultare effettivamente assorbita.

Una volta in possesso di questi dati e della distribuzione spettrale delle radiazioni solari esistenti nella zona dell'atmosfera presa in esame, è possibile determinare la velocità di assorbimento. Dato il carattere di questo volume, tale aspetto non viene trattato da un punto di vista quantitativo;

(1) Si definisce rendimento quantico della reazione fotochimica di una sostanza il numero di moli di questa che si decompongono in seguito all'assorbimento di 1 Einstein di radiazione. Tale rendimento è spesso compreso tra 0 ed 1, ma può anche essere molto maggiore di 1 quando intervengano reazioni a catena.

(2) Nello studio di un processo fotochimico che avviene nell'atmosfera è necessario un esame preliminare dell'intensità e della distribuzione spettrale delle radiazioni solari che raggiungono gli strati più bassi dell'atmosfera, con particolare riguardo alle regioni del visibile e del vicino ultravioletto che, come abbiamo già detto, sono, tra quelle presenti, le uniche attive da un punto di vista chimico. Si è accertato, infatti, che tale distribuzione spettrale viene influenzata qualitativamente e quantitativamente dalle variazioni dei parametri meteorologici e da altri fattori, tra i quali particolare importanza hanno le proprietà ottiche dell'atmosfera inquinata.

TABELLA 8

Sostanze presenti in un'atmosfera inquinata in grado o non in grado di assorbire radiazioni nel campo di lunghezze d'onda: 3.000 ÷ 7.000 Å [126]

Sostanze assorbenti	Sostanze non assorbenti
Ossigeno (O ₂)	Azoto (N ₂)
Ozono (O ₃)	Acqua (H ₂ O)
Biossido d'azoto (NO ₂)	Ossido di carbonio (CO)
Anidride solforosa (SO ₂)	Anidride carbonica (CO ₂)
Acido nitrico (HNO ₃) e nitrati alchilici	Ossido di azoto (NO)
Acido nitroso (HNO ₂), nitriti alchilici e nitro-composti	Anidride solforica (SO ₃) ed acido solforico (H ₂ SO ₄)
Aldeidi	Idrocarburi (HC)
Chetoni	Alcooli
Perossidi	Acidi organici
Nitrati e nitriti acilici	
Materiale particellare	

nella tabella 8 vengono riportate delle informazioni solo qualitative sull'argomento.

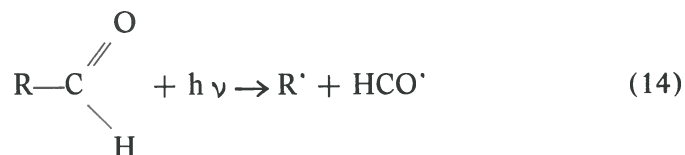
Le molecole, dopo aver assorbito energia radiante, non necessariamente devono prender parte ai successivi stadi di un processo fotochimico, ma possono anche trasferire l'energia acquisita a molecole di altre sostanze suscettibili di reazioni. Queste sostanze, dette *fotosensibilizzanti*, partecipano quindi solo indirettamente ai processi fotochimici. Ad esempio l'ossigeno assorbe energia radiante nella regione del rosso nella misura di 40.000 cal/mole; tale valore non è sufficiente a provocare la dissociazione della molecola di O₂, per cui sarebbero necessarie 118.000 cal/mole. Ciò nonostante, però, questo assorbimento riveste una notevole importanza nella chimica dell'atmosfera: infatti, data l'elevata concentrazione di ossigeno presente, è anche alto il numero delle molecole eccitate ed in definitiva anche la quantità di energia captata dall'atmosfera. Le molecole di ossigeno eccitate possono trasferire il surplus di energia all'ozono e ad alcuni idrocarburi, reagendo con essi per formare radicali alchilici.

Dopo l'assorbimento, le molecole eccitate, se subiscono, in un intervallo di tempo dell'ordine di decimilionesimi, o centomilionesimi di secondo in alcuni casi, una trasformazione chimica, danno luogo ad un effettivo processo fotochimico; altrimenti si disattiveranno, per esempio, attraverso fenomeni di chemiluminescenza.

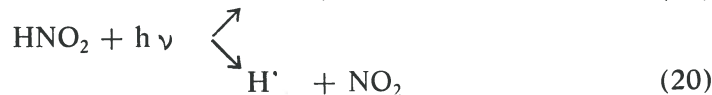
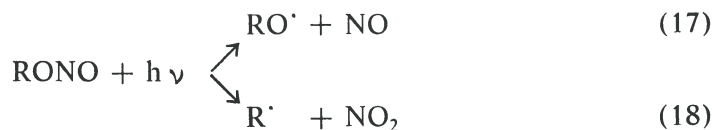
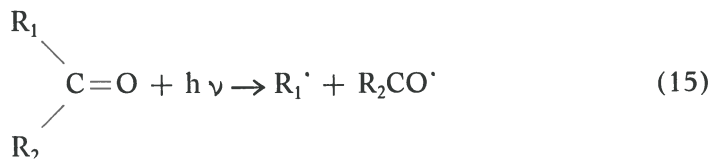
Tra i numerosi processi primari una particolare importanza, specialmente nelle atmosfere ossidanti, riveste quello di dissociazione del biossido di azoto:



Di importanza quasi analoga è la dissociazione delle aldeidi in radicali liberi:



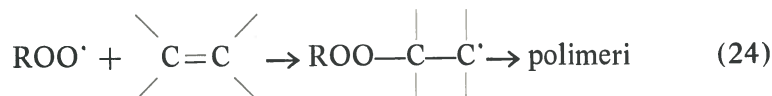
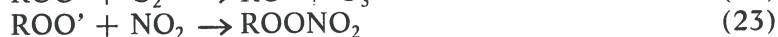
Radicali liberi possono essere prodotti a partire da numerosi altri composti che assorbono le radiazioni solari: chetoni, nitrati alchilici, acilici o perossiacilici, perossidi organici, acqua ossigenata, acidi nitroso e nitrico. È possibile avere, per esempio, le seguenti reazioni:



Anche reazioni non fotochimiche, ad esempio reazioni tra l'ozono e le olefine, sono in condizione di formare radicali liberi.

Oltre che di reazioni primarie, i radicali liberi possono altresì essere il risultato di reazioni secondarie tra radicali liberi di formazione primaria ed altre sostanze presenti nell'atmosfera, come ossigeno, ossidi di azoto, olefine ed altri radicali liberi. Altre volte le reazioni secondarie possono condurre alla formazione di sostanze diverse (anche polimeriche).

Ad esempio:



I radicali liberi prodotti da queste reazioni secondarie possono a loro volta ulteriormente trasformarsi con meccanismi fotochimici o chimici.

Alcune di tali reazioni sono in grado di condurre alla riossidazione di NO ad NO₂, che risulterebbe così uno stadio fondamentale nel processo di formazione dell'ozono in concentrazioni che, nelle atmosfere urbane ossidanti, sono superiori a quelle dei reagenti che possono produrlo. È stato rilevato infatti talvolta che la quantità di ozono prodotta supera la quantità di biossido di azoto immesso originariamente nell'atmosfera dalle varie sorgenti inquinanti.

Le concentrazioni dei radicali liberi formati secondo i meccanismi sopra riportati variano tra 0,1 ed 1 ppm, il che indica semiperiodi di trasformazione piuttosto lunghi che raggiungono i minuti e, in alcuni casi, anche le ore.

La tabella 9 riassume i principali processi fotochimici primari che possono instaurarsi in un'atmosfera urbana inquinata.

Da un esame della tabella 9 risulta che diverse sostanze sono prodotte da più di una reazione: la tabella 10 riporta perciò i principali processi

TABELLA 9

Prodotti dei più comuni processi fotochimici primari riscontrati in aree urbane [126]

Sostanza assorbente	Processo fotochimico primario (*)
Biossido d'azoto (NO ₂)	NO ₂ * → NO + O' (³ P)
Ozono (O ₃) (4.500 ÷ 7.500 Å)	O ₃ * → O ₂ + O' (³ P)
Ozono (O ₃) (2.900 ÷ 3.500 Å)	O ₃ * → O ₂ + O' (¹ D)
Anidride solforosa (SO ₂)	SO ₂ * + O ₂ → SO ₄ * (probabile)
Nitriti alchilici	RCH ₂ ONO* $\begin{cases} \nearrow \text{RCH}_2\text{O}' + \text{NO} \\ \searrow \text{RCHO} + \text{HNO}' \end{cases}$
Nitrati alchilici	RONO ₂ * → RO' + NO ₂
Dichetoni	(RCO) ₂ * $\begin{cases} \nearrow 2\text{RCO}' \\ \searrow \text{R}_2\text{CO} + \text{CO} \end{cases}$
Aldeidi olefiniche	RCH = CHCHO* + O ₂ → prodotti sconosciuti
Formaldeide	HCHO* → H' + HCO'
Aldeidi alifatiche	RCHO* → R' + HCO'
Chetoni alifatici	RRCO* → R' + RCO'
Acido nitrico	HONO ₂ * → OH' + NO ₂
Acqua ossigenata	H ₂ O ₂ * → 2OH'
Perossidi ed idroperossidi organici	ROOR* → RO' + OR'

(*) L'asterisco alcune volte presente sta ad indicare le molecole che sono state eccitate dall'assorbimento di radiazione.

TABELLA 10

Prodotti dei più comuni processi fotochimici primari riscontrati in aree urbane [126]

Sostanza prodotta	Sostanza assorbente dalla quale può formarsi il composto prodotto
Ossigeno atomico (O [·])	Biossido d'azoto (NO ₂), ozono (O ₃)
Ossido d'azoto (NO)	Biossido d'azoto (NO ₂), nitriti alchilici, nitroalcani
Biossido di azoto (NO ₂)	Acido nitrico (HNO ₃), nitrati alchilici
Radicali alchilici (R [·])	Aldeidi, chetoni
Radicali alcossilici (RO [·])	Nitriti alchilici, nitrati alchilici, nitroalcani, perossidi organici
Radicali formilici (HCO [·])	Formaldeide, aldeidi alifatiche
Radicali acilici (RCO [·])	Dichetoni, chetoni
Radicali idrossilici (OH [·])	Acqua ossigenata (H ₂ O ₂), idroperossidi, acido nitrico (HNO ₃)
Idrogeno atomico (H [·])	Formaldeide
Aldeidi (RCHO)	Nitriti alchilici, nitroalcani
Nitrossile (HNO [·])	Nitriti alchilici, nitroalcani
Solfati	Anidride solforosa (SO ₂)

fotochimici primari che possono instaurarsi in un'atmosfera urbana inquinata, non più elencati per sostanza assorbente, ma per composto prodotto.

Le sostanze prodotte dal processo fotochimico primario possono a loro volta reagire tra di loro, con gli inquinanti primari e con i costituenti naturali dell'aria; come già detto, la gran parte di questi processi secondari è ad attivazione termica.

La conoscenza delle reazioni secondarie che possono aver luogo partendo da sostanze prodotte dai processi primari, la stima della loro entità relativa, in relazione alle velocità specifiche delle singole trasformazioni ed alle concentrazioni delle specie in gioco, sarebbe di capitale importanza per riuscire a determinare la composizione di equilibrio di una data atmosfera inquinata. La conoscenza completa delle svariate reazioni possibili è però estremamente difficile e molto ardua è la determinazione della velocità di ogni singolo processo; i radicali liberi, organici ed inorganici, formati in seguito al processo primario, sono, infatti, a loro volta suscettibili di reazione pressoché con tutte le molecole organiche sature, insature, aromatiche, con formazione di perossidi, aldeidi, chetoni, acidi che possono essere a loro volta fotosensibili e reagire ulteriormente. A rendere le cose ancor più difficili, notevole importanza, per la determinazione dell'equilibrio e degli effetti che una particolare atmosfera può provocare, hanno i prodotti intermedi instabili piuttosto che quelli finali.

Passiamo ora in rassegna le più importanti e più conosciute reazioni chimiche e fotochimiche in cui sono coinvolti i principali costituenti di un'atmosfera inquinata.

Costituenti inorganici

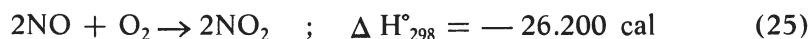
Ossidi di azoto – Gli ossidi di azoto presenti in maggior quantità e più frequentemente nell'atmosfera sono: l'ossido nitroso (N_2O), l'ossido di azoto (NO) ed il biossido di azoto (NO_2). Possono essere inoltre presenti gli acidi nitrico (HNO_3) e nitroso (HNO_2), sia liberi che combinati.

Gli ossidi di azoto sono in grado di partecipare a numerose reazioni nell'atmosfera sia in assenza che in presenza di insolazione ed anche di agire da fotosensibilizzanti. Molto probabilmente essi giocano un ruolo importante nella chimica di un'atmosfera inquinata.

L'ossido nitroso, come componente naturale dell'atmosfera, ha una concentrazione che si aggira su $0,5 \div 1$ ppm. Per la sua elevata stabilità è improbabile che abbia una importanza rilevante nelle reazioni chimiche che si svolgono nella parte più bassa dell'atmosfera.

Gli altri ossidi di azoto con un più alto contenuto di ossigeno sono degli inquinanti e provengono principalmente dalle combustioni ad elevate temperature.

L'ossido di azoto a temperatura ambiente si combina con l'ossigeno atmosferico per dare biossido d'azoto, secondo la reazione:



La trasformazione è molto lenta per il basso tenore dell'ossido di azoto nell'atmosfera (il tempo di dimezzamento è di 100 ore per una concentrazione iniziale di 1 ppm in NO e di 1.000 ore per una di 0,1 ppm) e si può ritenere che non avvenga con una velocità significativa in un'atmosfera urbana.

In presenza di ozono, l' NO viene ossidato:



la reazione è molto veloce: in condizioni normali ($t = 25^\circ C$, $p = 1 \text{ atm}$), se entrambi i reagenti sono presenti in concentrazioni di 0,1 ppm, l'ossidazione è praticamente completa in 18 s.

Se la concentrazione iniziale dell'ossido di azoto è in eccesso rispetto all'ozono, l' O_3 reagirà completamente ed in breve tempo si raggiungerà l'equilibrio in cui saranno presenti ossido d'azoto, biossido di azoto e vapori di acido nitroso che si formano secondo la reazione:



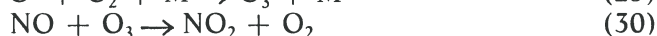
In tal maniera, con un eccesso di ossido d'azoto si spiega la pratica assenza di ozono rilevata sperimentalmente nell'atmosfera di numerose città.

Il biossido d'azoto è fotochimicamente molto attivo. Le radiazioni assorbite (con λ compreso tra 6.000 e 3.800 Å) danno luogo a molecole ecci-

tate; per lunghezze d'onda inferiori a 3.800 Å si ha la dissociazione della molecola di NO₂ secondo la:



seguita dalle:



In condizioni di insolazione, la (28) e la (30) sono le più veloci reazioni possibili in un'atmosfera inquinata, per cui la concentrazione di equilibrio dell'ozono risulta molto bassa: per concentrazioni di NO₂ pari ad 1 ppm, la concentrazione di O₃ è 0,1 ppm; se la concentrazione del biossido d'azoto scende a 0,1 ppm, quella dell'ozono diviene uguale a 0,03 ppm. Ne discende che gli elevati tenori di ozono rilevati nelle atmosfere urbane (per esempio a Los Angeles) non possono essere giustificati in base alle sole reazioni precedenti.

In presenza di alte concentrazioni di ozono, il biossido d'azoto è ossidato ad N₂O₅, con la successiva formazione di acido nitrico secondo le reazioni seguenti:



La reazione (31) è sufficientemente veloce: se la concentrazione di biossido d'azoto è 1 ppm, si valuta che il tempo di dimezzamento dell'ozono è di soli 8 minuti. La velocità della reazione (32) non è stata calcolata, ma si sa che è estremamente elevata. L'equilibrio di entrambe le reazioni precedenti è spostato notevolmente verso destra: in eccesso di ozono, ciò porta a prevedere che gran parte degli ossidi di azoto debba essere presente in un'atmosfera inquinata sotto forma di vapori di acido nitrico. Questa considerazione è stata confermata dall'esperienza nel caso di Los Angeles, dove si è trovato che i 2/3 degli ossidi di azoto sono costituiti da acido nitrico o nitrati sotto forma di aerosol.

In presenza di ozono, a temperatura ambiente, il biossido di azoto può essere ossidato secondo la:

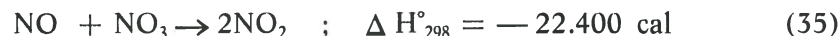


seguita dalla:

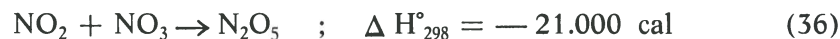


reazione molto veloce che, insieme alla precedente, la quale determina la velocità del processo, dà la (31).

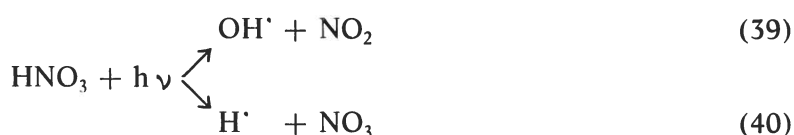
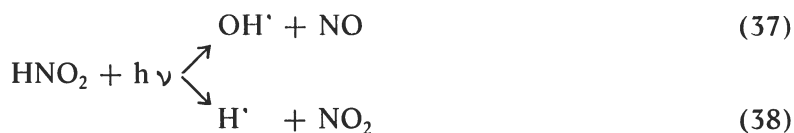
Altre importanti reazioni che avvengono nell'atmosfera tra gli ossidi di azoto sono:



e



Gli acidi nitroso e nitrico sono entrambi suscettibili di essere dissociati con un meccanismo fotochimico secondo le reazioni:



La elevata reattività dei composti dell'azoto rende possibili numerose reazioni con altri costituenti organici ed inorganici di un'atmosfera inquinata. Per esempio l'acido nitrico reagisce con l'ammoniaca e le ammine, dando i rispettivi nitrati. L'ossido di azoto reagisce con radicali organici liberi, interrompendo le reazioni a catena in cui essi sono coinvolti. Il biossido d'azoto reagisce con il cloruro di sodio, presente nell'atmosfera sotto forma di aerosol, secondo la reazione:



La trasformazione è molto veloce; il cloruro di nitrosile prodotto presenta un forte assorbimento nel vicino ultravioletto e si scinde in ossido di azoto e cloro.

Concludendo, si può dire che gli ossidi di azoto tendono a trasformarsi in acido nitrico ed in nitrati: nel corso di tali processi di ossidazione, che possono durare parecchie ore o anche giorni, gli ossidi di azoto partecipano ad un grande numero di reazioni, per effetto delle quali passano attraverso i vari gradi di ossidazione possibili per l'azoto.

Ossigeno atomico ed ozono – In un'atmosfera inquinata, nella quale esistono condizioni favorevoli per la formazione di smog fotochimico, si è riscontrata la presenza di ossigeno atomico sia allo stato elettronico fondamentale ^3P che allo stato eccitato ^1D [126].

L'ossigeno atomico ^3P è formato dalla fotolisi del biossido di azoto e dell'ozono, mentre invece quello allo stato ^1D è prodotto dalla dissociazione dell'ozono per effetto di radiazioni ultraviolette.

La quasi totalità (99,7%) dell'ossigeno atomico ^3P reagisce con l'ossigeno molecolare secondo la:



La restante parte dell'ossigeno ^3P reagisce con le olefine, con il biossido d'azoto e con l'anidride solforosa; non è invece ben conosciuto ancora cosa avvenga dell'ossigeno allo stato ^1D .

Negli strati più alti dell'atmosfera, al di sopra degli 80 chilometri, per l'azione di fotoni ad elevata energia, l'ossigeno molecolare è praticamente tutto dissociato in forma atomica; ad altezze inferiori (tra i 15 ed i 30 chi-

lometri), l'ossigeno monoatomico, estremamente reattivo, si ricombina per formare molecole bi- o tri-atomiche.

Le reazioni secondo cui avvengono tali trasformazioni possono essere schematizzate come segue:



dove M è una specie molecolare capace di assorbire energia.

A causa dei moti di rimescolamento che si producono nell'atmosfera, l'ozono si trova anche negli strati più bassi di essa, come suo costituente normale, nella concentrazione di 0,03 pphm.

In un'atmosfera inquinata l'ozono può essere anche prodotto attraverso altri processi, fra i quali importante è la reazione fotochimica del biossido d'azoto con l'ossigeno atmosferico, secondo l'equazione inversa della (26).

Le principali reazioni dell'ozono in un'atmosfera inquinata sono quelle con l'ossido d'azoto, con il biossido di azoto e con le olefine. Con l'NO reagisce velocemente secondo l'equazione (26), con l'NO₂ ad una velocità inferiore, secondo la (31) e la (33). L'ozono può reagire anche ad una notevole velocità con diverse olefine⁽¹⁾, probabilmente secondo il meccanismo seguente:



Tra i frammenti si hanno radicali liberi, che a loro volta reagiscono con le olefine dando come prodotti finali formaldeide, aldeidi superiori, polimeri diversi.

Ossidi dello zolfo – Fra i più comuni inquinanti, senz'altro si può annoverare l'anidride solforosa, che viene immessa nell'atmosfera durante l'arrostimento dei solfuri metallici e, più frequentemente ed in maggiore quantità, nei processi di combustione del carbone o dei vari combustibili liquidi in cui lo zolfo si trova sotto forma di molecole organiche complesse.

I processi di arrostitimento e di combustione di materiali contenenti zolfo sotto qualsiasi forma danno luogo alla formazione di SO₂. In corrispondenza delle sorgenti, a causa delle elevate temperature che ne accelerano la cinetica e per la presenza di catalizzatori nelle ceneri volatili, si ha un'ossidazione dell'anidride solforosa ad SO₃ e, in presenza di H₂O, formazione di acido solforico sotto forma di goccioline sospese. Lontano dal luogo di emissione, l'ossidazione dell'anidride solforosa ad anidride solforica, nonostante sia un processo esoenergetico, procede con una velocità estremamente bassa.

L'anidride solforosa assorbe le radiazioni solari nell'intervallo di lun-

⁽¹⁾ Fra esse ricordiamo: etilene, propilene, 1-butene, isobutene, butadiene, pentene, metil-butene, esene, cicloesene, eptene, ottene, decene, ecc.

ghezza d'onda compreso fra 2.900 e 4.000 Å probabilmente con un massimo tra 2.900 e 3.000 Å. L'SO₂, in presenza di O₂, è soggetta a lenta reazione fotochimica con formazione di SO₃ secondo la reazione:



Se vi è anche dell'acqua, l'anidride solforica dà, a sua volta, acido solforico.

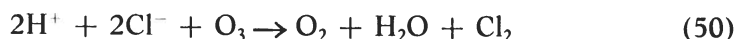
In assenza di O₂ la fotolisi dell'SO₂ porta invece a formazione di zolfo elementare e di SO₃.

L'anidride solforosa partecipa anche a reazioni fotochimiche con idrocarburi paraffinici od olefinici, oppure anche con miscele di NO, NO₂ ed idrocarburi.

In tutti i casi le reazioni fotochimiche dell'anidride solforosa portano alla formazione di materiale particellare costituito da goccioline sospese di acido solforico più o meno diluito, che possono convertirsi successivamente in goccioline di solfato d'ammonio o di calcio.

Altri costituenti inorganici – L'acido fluoridrico ed i fluosilicati idrolizzati reagiscono facilmente con carbonati, silicati e diversi composti organici.

Il cloruro di sodio, sospeso nell'atmosfera sotto forma di piccolissime particelle, può dare, reagendo secondo la (41), cloruro di nitrosile che assorbe fortemente il vicino ultravioletto e si trasforma con un meccanismo fotochimico in cloro gassoso. Il Cl₂ può essere prodotto, d'altra parte, anche secondo la reazione:



Il cloro gassoso assorbe le radiazioni solari in notevole misura, con un massimo a circa 3.400 Å, e si trasforma in cloro atomico:



Il Cl[·] in presenza di ossigeno e di radiazioni è dotato di un forte potere ossidante su numerose sostanze.

L'ammoniaca e le ammine, che ne rappresentano i derivati organici, non assorbono radiazioni luminose nel campo 2.900 ÷ 8.000 Å; tuttavia reagiscono con numerosi acidi dando i rispettivi sali.

L'acido solfidrico (o idrogeno solforato, H₂S), nonostante che sia immesso continuamente nell'atmosfera, non mostra di concentrarsi, benché, non assorbendo radiazioni nel campo delle lunghezze d'onda presenti nei bassi strati dell'atmosfera, non sia soggetto a reazioni fotochimiche. L'H₂S reagisce però con diversi composti metallici per dare solfuri che, insieme ai derivati organici (mercaptani) ed alle ammine, sono soggetti ad ossidazione nell'atmosfera, specialmente nelle ore diurne, per effetto di composti attivi fotochimicamente.

L'ossido di carbonio non assorbe le radiazioni solari ed è relativamente inerte da un punto di vista chimico; probabilmente è lentamente ossidato ad anidride carbonica, in particolare negli strati più alti dell'atmosfera, dove il CO può assorbire radiazioni di elevata frequenza e dove inoltre sono presenti in alti tenori ossigeno atomico ed ozono.

Costituenti organici

La maggior parte delle sostanze organiche si ossida lentamente quando è a contatto con l'atmosfera.

Il meccanismo comune di ossidazione coinvolge reazioni a catena: inizialmente avviene la rimozione di un atomo di idrogeno dalla molecola di un idrocarburo, con formazione di un radicale; successivamente si ha l'addizione di ossigeno al radicale, con formazione di un radicale perossidico, che a sua volta può rimuovere un atomo di idrogeno da un'altra molecola di idrocarburo e far procedere la catena.

Questa è la schematizzazione di un processo generale di reazione che possono subire le sostanze organiche presenti nell'atmosfera; per ogni famiglia di composti, poi, il processo si particolarizzerà.

Riportiamo di seguito le principali reazioni in cui sono coinvolti i più comuni tipi di composti organici presenti in un'atmosfera inquinata.

Aldeidi, chetoni, olefine – Le aldeidi ed i chetoni sono immessi nelle atmosfere urbane dagli scarichi degli autoveicoli e dai camini di impianti di incenerimento o di centrali termiche. Possono anche essere degli inquinanti secondari prodotti per ossidazione di idrocarburi.

Le olefine provengono soprattutto dalla piroschissione degli idrocarburi saturi che avviene nei motori a combustione interna per la non completa demolizione ed ossidazione dei combustibili. Sono anche originate dai fenomeni di evaporazione che si verificano nelle raffinerie e nelle stazioni di servizio.

Le aldeidi ed i chetoni più semplici assorbono radiazioni nel campo di lunghezze d'onda comprese tra 3.000 e 4.000 Å; arrivano ad assorbire, però, anche radiazioni con lunghezze d'onda che si riducono fino a 2.300 ÷ 2.500 Å. Le reazioni fotochimiche primarie più importanti consistono nella rottura della molecola in due radicali liberi; ad esempio l'aldeide acetica si decompone nei radicali metile e formile:



L'acetone invece si decompone nei radicali metile ed acetile:



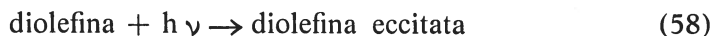
I radicali così formati possono a loro volta trasformarsi secondo le reazioni seguenti:



Le mono-olefine non assorbono radiazioni nella parte più bassa dell'atmosfera.

Le diolefine presentano invece un forte assorbimento nel vicino ultra-

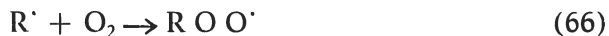
violetto, con formazione di molecole eccitate che poi reagiscono con l'ossigeno secondo il meccanismo che segue:



Radicali liberi organici – Abbiamo già mostrato come la maggior parte delle reazioni fotochimiche, che possono aver luogo in un'atmosfera urbana inquinata, portino alla formazione di radicali organici liberi (¹). Alcuni di questi radicali sono prodotti dalla fotolisi di inquinanti primari, altri invece da reazioni secondarie o da processi fotochimici coinvolgenti prodotti di reazioni secondarie. Almeno undici sono i tipi di radicali liberi che possono formarsi in un'atmosfera inquinata urbana per effetto dell'inquinazione. Questi radicali, non tutti di eguale importanza, sono:

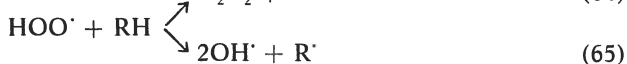
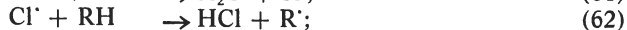
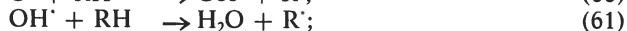
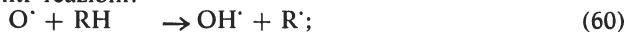
alchilici	R [·]		
alcossilici	RO [·]	perossiformilici	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H C O O}^\cdot \end{array}$
perossilalchilici	ROO [·]		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R C O O}^\cdot \end{array}$
idrossilici	OH [·]	perossiacilici	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H C O}^\cdot \end{array}$
idroperossidici	HOO [·]		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R C O}^\cdot \end{array}$
formilici	HCO [·]	formilossilici	
acilici	RCO [·]		
		acilossilici	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R C O}^\cdot \end{array}$

I radicali alchilici, formilici ed acilici, nonché gli atomi di idrogeno formati nell'atmosfera reagiscono rapidamente con l'ossigeno, per dare i corrispondenti radicali perossilalchilici, perossiformilici, perossiacilici ed idroperossidici. Nel caso, per esempio, di un radicale alchilico, si ha una rapida reazione con l'O₂ dell'atmosfera secondo la:



Come conseguenza di queste elevate velocità di reazione si ha che, mentre le concentrazioni dei radicali alchilici, formilici ed acilici sono molto

(¹) Numerose sono anche le reazioni che avvengono nell'atmosfera e portano alla formazione di atomi o radicali inorganici liberi i quali possono, a loro volta, reagire con composti organici saturi, insaturi ed aromatici, formando radicali organici liberi, per esempio secondo le seguenti reazioni:



basse nelle atmosfere urbane inquinate, quelle dei radicali perossidici⁽¹⁾ possono essere sorprendentemente elevate.

Per quanto concerne i radicali perossidici, sono conosciute diverse possibili reazioni con l'ossigeno o con altri inquinanti primari e secondari (ossido di azoto, biossido d'azoto, olefine, altri radicali ecc.) o anche delle decomposizioni. Nel caso dei radicali perossialchilici, per esempio, si possono avere le reazioni seguenti:



I radicali perossiacilici e, ancor più, perossiformilici possono inoltre decomporre rapidamente per dare CO₂ e radicali alcossilici ed idrossilici.

Anche per i radicali alcossilici, idrossilici, formilossilici ed acilossilici sono possibili diverse reazioni: in particolare ricordiamo quelle di decomposizione, quelle di addizione (per esempio con olefine), oppure di conversione (per esempio con O₂ e con altri radicali).

I radicali idrossilici sono in grado di rimuovere facilmente atomi di idrogeno dalle molecole di idrogeno, di idrocarburi e di aldeidi.

Molte delle reazioni ricordate possono procedere con un meccanismo a catena il quale si interrompe quando i radicali che consentono la propagazione della catena reagiscono senza formare nuovi radicali liberi. Esempi di queste reazioni di interruzione della catena in atmosfere inquinate possono essere:



La distruzione di radicali liberi avviene anche in seguito al loro adsorbimento su superfici solide, comprese quelle delle particelle di varia natura sospese nell'atmosfera.

La maggior parte dei radicali liberi, tra cui ricordiamo HO', HOO', HCO', R', ROO', sono relativamente stabili in una atmosfera inquinata. Tuttavia essi possono rimuovere un atomo di idrogeno pressoché da qualsivoglia sostanza organica che venga in loro contatto: v'è quindi da aspettarsi una loro azione irritante e comunque dannosa sui tessuti viventi.

Smog fotochimico – Lo smog fotochimico (o smog ossidante) è stato messo in evidenza per la prima volta nella zona di Los Angeles; suoi componenti essenziali sono i nitrati di perossiacile di formula R—CO—OO—NO₂. Sembra che sia stato riscontrato smog fotochimico anche nei Paesi Bassi, nei golfi di Genova e di Napoli ed a Roma.

I tipici episodi di smog sono provocati da processi fotochimici i quali coinvolgono olefine ed ossidi d'azoto, che devono esser presenti nell'atmosfera in concentrazioni abbastanza elevate quali possono essere raggiunte durante i periodi di inversione termica; è indispensabile altresì una forte

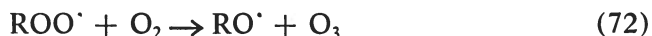
(1) Si chiamano complessivamente perossidici i radicali perossialchilici, perossiformilici, perossiacilici ed idroperossidici.

insolazione. In queste condizioni l'atmosfera diviene un ambiente fortemente ossidante: si ha formazione di ozono, soprattutto, di perossidi organici e di ossidi di azoto. La concentrazione di tutti questi ossidanti segue un andamento ciclico nel corso della giornata, con un massimo nelle ore diurne ed un valore trascurabile di notte. La formazione di sostanze irritanti, ed anche di ozono, è limitata a ben definiti intervalli di concentrazione degli ossidi di azoto ed è legata al rapporto: tenore di olefine-tenore di ossidi di azoto.

È utile far notare come le reazioni fotochimiche che si hanno nel processo di formazione dei composti irritanti, tipo i nitrati di perossiacile, siano estremamente complesse non solo per la varietà delle sostanze prodotte, ma anche per la natura propria del meccanismo. Sarà soltanto possibile, quindi, in questa sede, riportare sommariamente quello che sembra essere il meccanismo più probabile.

È stato notato sperimentalmente che la velocità di ossidazione spontanea dell'ossido di azoto in biossido d'azoto, secondo la reazione (25), viene considerevolmente accresciuta per irradiazione in presenza di idrocarburi. Contemporaneamente si è trovato che la concentrazione degli idrocarburi diminuisce, la qual cosa fa arguire che questi ultimi prendono parte all'ossidazione. Abbiamo anche riportato che il biossido d'azoto, sotto l'azione di radiazioni ultraviolette, dà ossido di azoto ed ossigeno atomico secondo la (28). Quest'ultimo, in presenza di una sostanza estranea, porta l'ossigeno dell'atmosfera ad ozono secondo la reazione (29).

L'ossigeno atomico può anche reagire con vari idrocarburi per dare radicali liberi organici i quali, a loro volta, si ossidano formando radicali perossialchilici ROO' o perossiacilici RCOOO'. I primi possono reagire con l'ossigeno producendo ozono ed il radicale alcossilico RO' secondo la:



Successivamente NO₂ può reagire con i radicali alcossilici e perossidici sopra menzionati, producendo, secondo i meccanismi seguenti, rispettivamente nitrati alcossilici e nitrati perossiacilici:



Sembra infine che sia il radicale ROO' ad ossidare rapidamente l'ossido di azoto a biossido d'azoto:



Da questo insieme di reazioni a catena si può ricavare che:

- 1) l'accelerazione dell'ossidazione dell'ossido nitrico è legata alla presenza di idrocarburi ed alla loro partecipazione al processo;
- 2) tale ossidazione si accompagna alla formazione di ossigeno atomico e di ozono;
- 3) nuovi composti, come i nitrati alcossilici e, soprattutto, i nitrati perossiacilici, possono formarsi nel corso del processo.

Logicamente gli idrocarburi non posseggono tutti nella stessa misura la

capacità di accelerare l'ossidazione dell'ossido di azoto a biossido d'azoto e di subire l'attacco dell'ossigeno atomico. I più attivi, sotto quest'aspetto, sono le olefine, fatta eccezione per il primo composto della serie, l'etilene. Vengono poi gli idrocarburi aromatici, tranne il benzene ed il toluene; gli idrocarburi alifatici saturi, meno il metano, l'etano, il propano ed il butano. L'acetilene, da questo punto di vista, è praticamente inattiva.

Altri composti organici – Dato il loro elevato potere cancerogeno, ci sembra utile fare cenno alle trasformazioni che possono subire gli idrocarburi aromatici policiclici, i quali sono presenti nelle atmosfere urbane generalmente supportati da particelle di incombusti sospesi.

Sembra sia stato dimostrato da vari sperimentatori che, per effetto di radiazione nel campo dell'ultravioletto, si ha una demolizione della molecola policiclica, con formazione di molecole più leggere, non cancerogene. È probabile che il materiale corpuscolato sospeso nell'atmosfera, su cui sono supportati questi idrocarburi, giochi un ruolo catalitico su tali reazioni di demolizione.

Materiale particellare

La presenza di particelle liquide o solide sospese in un'atmosfera naturale o inquinata determina la possibilità di reazioni eterogenee. Sono state riscontrate infatti nell'atmosfera reazioni che si svolgono in soluzione acquosa, nonché fenomeni di adsorbimento, di catalisi, di modificazione dello spettro di assorbimento di gas adsorbiti.

Come esempio di reazioni che procedono in soluzione acquosa si possono citare l'idrolisi degli ossidi d'azoto ad acido nitrico e la decomposizione di prodotti intermedi dell'ossidazione di composti organici in prodotti più stabili o in polimeri.

Le particelle solide sospese adsorbono e distruggono i radicali organici liberi rallentando, come già ricordato, la velocità delle reazioni a catena che coinvolgono radicali liberi.

Abbiamo già descritto, nel paragrafo ad essi dedicati, i possibili fenomeni di catalisi determinati dal materiale particellare.

Si possono avere anche reazioni fotochimiche eterogenee; tipico esempio è l'ossido di zinco sospeso allo stato solido che, in presenza di umidità e di radiazioni luminose, determina la formazione di acqua ossigenata.

A conclusione di quanto riportato in merito alle trasformazioni chimiche che si svolgono nell'atmosfera, si può dire che tutti i composti finora identificati prodotti da reazioni fotochimiche e, probabilmente, la maggior parte delle sostanze organiche particellari, originate nel corso della formazione dello smog fotochimico, sono dovute ai meccanismi fotochimici che coinvolgono il biossido di azoto e le olefine ed alle reazioni che ne derivano.

Quantunque molto cammino resti da percorrere per giungere alla comprensione dei processi che si hanno nell'atmosfera, i quali si sono mostrati enormemente complessi; si può tuttavia sin d'ora pronosticare che l'eliminazione da un'atmosfera inquinata degli ossidi di azoto e delle olefine, eli-

minazione ottenibile mediante un appropriato controllo delle loro maggiori fonti di emissione, possa dar luogo a risultati altamente positivi.

5. CONCLUSIONI

Nella sua presente composizione, l'atmosfera consente e condiziona il nostro tipo di vita e la stessa esistenza nostra e degli altri organismi viventi sulla terra, poiché rappresenta uno dei fattori principali dell'equilibrio ecologico attualmente raggiunto dal nostro pianeta.

La composizione dell'atmosfera si è profondamente modificata nelle passate ere geologiche ed ancora ora non siamo matematicamente sicuri che in tempi molto lunghi non continui a variare, anche per il solo effetto di cause naturali. Le variazioni estremamente lente che potrebbero aversi per motivi di tal genere non costituiscono alcun motivo di preoccupazione, perché deve presumersi che gli altri fattori dell'equilibrio ecologico si modificerebbero di conseguenza ed in particolare l'uomo e gli altri esseri viventi si adeguerebbero ad una composizione via via variabile, senza subire alcun danno.

Il sistema di vita che si è venuto creando e che sta sempre più esasperandosi in regioni man mano più vaste della terra, provoca il consumo di ingenti quantità di qualche costituente naturale dell'aria e l'immissione nell'atmosfera di volumi molto grandi di numerose sostanze, buona parte delle quali di natura estranea. Ciò, insieme alle altre massicce alterazioni di alcuni fattori essenziali dell'equilibrio ecologico, rende legittimo il sospetto che la composizione dell'atmosfera possa modificarsi a scadenze più o meno brevi o che si stia addirittura già alterando (caso, per esempio, della concentrazione dell'anidride carbonica attualmente in aumento). Tali variazioni possono procedere con velocità che non è escluso siano estremamente elevate rispetto ai tempi geologici. Brusche modificazioni delle qualità dell'aria potrebbero alterare le condizioni di stabilità dell'equilibrio ecologico presente sulla terra, dati gli intensi scambi di materia che le geosfere hanno tra di loro, portandolo verso stati molto diversi da quello attuale, che ovviamente non permetterebbero il presente sistema di vita o addirittura impedirebbero l'esistenza degli esseri viventi.

Da qualche decennio l'uomo ha inconsciamente iniziato, cioè, per così dire, una sorta di esperimento di portata geologica senza conoscere a fondo tutti i vari meccanismi cui è legato l'equilibrio ecologico e senza quindi poterne prevedere le conseguenze né essere in grado di esercitare una qualche forma di controllo.

Conseguenze di tale genere discendono dalla peculiarità che ha l'inquinamento dell'aria di interessare alla lunga l'intera atmosfera, data la notevole diffusività delle sostanze gassose e la presenza di movimenti più o meno vivaci delle masse d'aria che vengono coinvolte in circolazioni locali ed in circolazioni molto più vaste, le quali provocano un continuo generale rimescolamento dell'intera atmosfera con la conseguente tendenza all'uniformazione delle qualità dell'aria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] PANETH, CHACKETT, REASBECK, WIBERG - *Nature* 168, 358, 1951.
- [2] VAN ALLEN, HOPFIELD - *Mém. Soc. Roy. Liège* [4], 12, 179, 1951.
- [3] JONSON, PURCELL, TONSEY - *J. Geophys. Research* 56, 586, 1951 e 57, 157, 1952.
- [4] PANETH, CHACKETT, WILSON - *Nature* 164, 128, 1949.
- [5] ROBERTS - *Aeron. Eng. Rev.* 8, 18, 1949.
- [6] PANETH, GLUCKAUF - *Proc. Roy. Soc. A*, 185, 98, 1945.
- [7] MAGILL, HOLDEN, ACKLEY - *Air Pollution Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1956.
- [8] PASCAL - *Nouveau traité de chimie minérale*, Masson, Paris, 1956.
- [9] GIUA - *Trattato di chimica industriale. L'aria atmosferica*, Vol. II, UTET, Torino, 1961.
- [10] CLOUD, PRESTON - *Science* 160, n. 3829, 1968.
- [11] BERKNER, MARSHALL - *Proc. Nat. Acad. Sc.* 53, n. 6, 1965.
- [12] ODISHAW - *Research in geophysics*, Vol. II, MIT Press, Cambridge, U.S.A. 1964.
- [13] MYERS - *SAE Journal* 78 n. 3, 20, 1970.
- [14] STEWART - *Nitrogen fixation in plants*, Athlone Press, 1966.
- [15] DAVIS, DAY - *L'acqua*, Einaudi, Torino, 1962.
- [16] LEDUC - *Ann. Chim. Phys.* [7], 15, 5, 1898.
- [17] MOLES, TORAL, ESCRIBANO - *Trans. Faraday Soc.* 35, 1439, 1939.
- [18] PARTINGTON, CANT - *Phil. Mag.* [6], 43, 369, 1922.
- [19] EUCKEN - *Phys. Z.* 14, 324, 1913.
- [20] MASSON - *Ann. Chim. Phys.* [3], 53, 257, 1858.
- [21] ZAHN - *Phys. Rev.* [2], 27, 455, 1926.
- [22] SCHENCK - *Lieb. Ann.* 316, 1, 1901.
- [23] SMITS, SCHOENMAKER - *J. Chem. Soc.* 1108, 1926.
- [24] STOCKMAYER, KAVANAGH, MICKLEY - *J. Chem. Phys.* 12, 408, 1944.
- [25] WALDEN - *Z. Anorg. Ch.* 25, 209, 1900.
- [26] SMITS, MOERMAN, PATHUIS - *Z. Phys. Ch. B*, 35, 60, 1937.
- [27] SMITS, MOERMAN - *Rec. Trav. Chim.* 56, 169, 1937.
- [28] EASTMAN - *Techn. Pap. Bur. Mines* n. 445, 1, 1929.
- [29] HALFERDAHL - *Chem. Met. Engg.* 37, 686, 1930.
- [30] BLANCHARD, PICKERING - *Sci. Pap. Bur. Stand.* 21, 175, 1926/1927.
- [31] MOLES, SANCHO - *An. Españ.* 32, 948, 1934.
- [32] WIEDEMANN - *Pogg. Ann.* 157, 39, 1876.
- [33] PERMAN, DAVIES - *Proc. Roy. Soc. A*, 78, 36, 1907.
- [34] BÄDEKER - *Z. Phys. Ch.* 36, 322, 1901.
- [35] PALMER, SCHLUNDT - *J. Phys. Chem.* 15, 384, 1911.
- [36] LORD RAYLEIGH - *Proc. Roy. Soc. (London)* 62, 204, 1897/1898.
- [37] NEUSSER - *Physik. Z.* 31, 1041, 1930.
- [38] SHILLING - *Phil. Mag.* [7], 3, 273, 1927.
- [39] BIOT, ARAGO - *Mem. Inst.* 71, 7, 1781.
- [40] LEDUC - *Compt. Rend.* 113, 186, 1891.
- [41] RAYLEIGH - *Proc. Roy. Soc.* 53, 134, 1893.
- [42] GUYE, KOVACS, WOURTZEL - *Compt. Rend.* 154, 1584, 1912.
- [43] GERMANN - *Compt. Rend.* 157, 926, 1913.
- [44] LEDUC - *Compt. Rend.* 117, 1072, 1893.

- [45] AMAGAT - Compt. Rend. 95, 281, 1882 e 82, 914, 1876.
[46] AMAGAT - Compt. Rend. 93, 306, 1881.
[47] WITKOWSKI - Phil. Mag. [5], 41, 288, 1896.
[48] HAUSEN - Forschungsarb. Gebiete Ingenieurwesens n. 274, 1, 1926.
[49] ROEBUCK - Proc. Amer. Acad. 60, 537, 1924/1925 e 64, 287, 1928/1930.
[50] KNOBLAUCH - Z. Tech. Physik. 5, 21, 1924.
[51] HAUSEN - Z. Tech. Physik. 7, 371, 444, 1926.
[52] CAZIN - Ann. Chim. Phys. [4], 20, 251, 1870.
[53] MENDELEEF, KAJANDER - Compt. Rend. 82, 450, 1876.
[54] TENDT - Z. Physik. Chem. 26, 113, 1898.
[55] JAQUEROD, PERROT - Arch. Sci. Genève [4], 20, 506, 1905.
[56] KUENEN, CLARK - Versl. Amsterdam Akad. 25, 1807, 1916/1917; Proc. Amst. Acad. 19, 1088, 1917; Comm. Leiden. Phys. Lab. n. 150, b, 1917.
[57] OLSCHESKY - Compt. Rend. 99, 184, 1884 e 101, 238, 1885.
[58] WITKOWSKY - Phil. Mag. [5], 41, 288, 1896.
[59] AMAGAT - Compt. Rend. 123, 83, 1896.
[60] PICKERING - J. Phys. Chem. 28, 97, 1924.
[61] REGNAULT - Ann. Chim. Phys. [4], 24, 242, 1871.
[62] SCHEEL, HEUSE - Ann. Physik. [4], 40, 473, 1913.
[63] WOMERSLEY - Proc. Roy. Soc. A, 100, 483, 1922; A, 103, 183, 1923.
[64] GLAZEBROOK - Proc. Roy. Soc. A, 101, 112, 1922.
[65] JOLLY - Proc. Roy. Soc. 45, 33, 1889; 48, 440, 1890; 55, 390, 1894.
[66] STEVENS - Ann. Physik. [4], 7, 285, 1902.
[67] MILVERTON - Phil. Mag. [7], 17, 397, 1934.
[68] KANNULUIK, MARTIN - Proc. Roy. Soc. A, 144, 496, 1934.
[69] NORTHDURFT - Ann. Phys. [5], 28, 137, 1937.
[70] STOPS - Nature 164, 966, 1949.
[71] WEBER - Ann. Physik. [4], 54, 325, 437, 481, 1917.
[72] HERCUS, LABY - Phil. Mag. [7], 3, 1061, 1927.
[73] SUTHERLAND - Phil. Mag. [5], 36, 507, 1893; [6], 14, 1, 1907.
[74] BOND - Nature 137, 1031, 1936.
[75] JEANS - The dynamical theory of gases, Cambridge, 257, 1904.
[76] HOLMAN - Proc. Amer. Acad. 12, 41, 1876; 21, 1, 1885; Phil. Mag. [5], 3, 81, 1877; [5], 21, 199, 1886.
[77] NASINI, PASTONESI - Gazz. Chim. It. 63, 821, 1933.
[78] RAY - Phil. Mag. [6], 43, 1129, 1922.
[79] CHAPMAN, MILNE - Journ. Roy. Meteor. Soc. 46, 357, 1920.
[80] ARNOLD - Ind. Engg. Chem. 22, 1091, 1930.
[81] VON OBERMAYER - Sitzber. Akad. Wien. 81, 1102, 1880; 85, 147, 748, 1882; 87, 188, 1883; 96, 546, 1887.
[82] HOUDAILLE - Tesi, Parigi, 1896.
[83] LOSCHMIDT - Sitzber. Akad. Wien 61, 367, 1870.
[84] GUGLIELMO - Atti Accad. Torino 17, 54, 1881.
[85] BARUS - Proc. Nat. Acad. 7, 133, 1921.
[86] GRAHAM - Phyl. Trans. 153, 385, 1863.
[87] DEWAR - Proc. Roy. Inst. 21, 813, 1914/1916
[88] SAMESHIMA, FUKAYA - J. Chem. Soc. Japan. 44, 690, 1923.
[89] ROWLAND - Physical Papers 411, 1902.
[90] FOLEY - Proc. Indiana Acad. Sci. 37, 205, 1927.

- [91] FOLEY - International Critical Tables 6, 462, 1929.
- [92] HODGE - J. Chem. Phys. 5, 974, 1937.
- [93] SUTHERLAND - Phil. Mag. [6], 17, 320, 1909; 19, 25, 1910.
- [94] BLANKENSTEIN - Phys. Rev. 21, 703, 1922; 22, 382, 1922.
- [95] BRUNT - Phil. Mag. [7], 1, 523, 1926.
- [96] WINKLER - Ber. 21, 2483, 1888; 22, 1773, 1889; 34, 1408, 1901; Z. Anal. Chem. 40, 523, 1901; Z. Physik. Chem. 55, 344, 1906.
- [97] PORTER - Proc. Tech. Coll. Glasgow 19, 1925.
- [98] DITTMAR - Rec. Challenger Expedition Chem. 1, 172, 1884.
- [99] LORENTZ - Skr. Vid. Selsk. [5], 8, 205, 1869; [5], 10, 485, 1875.
- [100] KETTELER - Pogg. Ann. 124, 390, 1865.
- [101] PÉRARD - J. Phys. Radium [6], 6, 217, 1925; Compt. Rend. 180, 49, 1925.
- [102] LORENTZ - Wied. Ann. 11, 70, 1880.
- [103] RAYLEIGH - Phil. Mag. [4], 41, 107, 1871.
- [104] RESPIGHI - Assoc. Franç. Avancement Sciences 1, 148, 1872.
- [105] RONCHI - Atti Fond. G. Ronchi Firenze 15, 1, 1960.
- [106] RAYLEIGH - Phil. Mag. [4], 41, 107, 274, 447, 1871; [5], 12, 81, 1881; [5], 47, 375, 1899; Proc. Roy. Inst. 23, 152, 1920; Nature 106, 8, 1920.
- [107] DORSEY - Montly Weather Rev. 28, 382, 1900.
- [108] TRICKER - Introduction to meteorological optics, Mills & Boon, London, 1970.
- [109] FORMANEK - Die qualitative Spektralanalyse inorganischer und organischer Körper, Berlin, 1907, pag. 187.
- [110] LORENZ - The nature and theory of the general circulation of the atmosphere, World Meteorological Organization, Genève, 1968.
- [111] ZIEMAN - J. Applied. Phys. 23, 154, 1952.
- [112] HUGHES, ARMSTRONG - J. Applied Phys. 23, 501, 1952.
- [113] BRYAN, SANDERS - Phys. Rev. [2], 32, 302, 1928.
- [114] TANGL - Ann. Physik. [4], 26, 59, 1908.
- [115] ABRAHAM, VILLARD - Recueil de constantes physiques, Gauthier-Villars, Paris, 1913.
- [116] MAYER - Ann. Physik [4], 58, 297, 1919; [4], 65, 335, 1921.
- [117] STÜCKLEN - Ann. Physik. [4], 65, 369, 1921.
- [118] ROOP - Physik. Z. 12, 48, 1911.
- [119] CURIE - Compt. Rend. 115, 1234, 1912.
- [120] AVY - Les aerosol, Dunod, Paris, 1956.
- [121] STERN - Air pollution, Academic Press, New York, 1968.
- [122] ROSSINI, WAGMON, EVANS, LEVINE, JAFFE - Selected values of chemical thermodynamic properties. National Bureau of Standards. U.S. Government Printing Office, Washington, 1952.
- [123] LANDOLT, BÖRNSTEIN - Zahlenwerte und funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. II. Band, 4. Teil, Kalorische Zustandsgrößen, Springer Verlag, Berlin, 1961.
- [124] JUNGE - Air chemistry and radiochemistry, Academic Press, New York, 1963.
- [125] DANIELS - Outlines of physical chemistry, Wiley & Sons, New York, 1951.
- [126] LEIGHTON - Photochemistry of air pollution, Academic Press, New York, 1961.