Chimica Ambientale

Nell'analisi di un sistema ambientale è importante oltre che avere grandezze e fenomeni, si prenda ad esempio un impianto di Stadepurazione che rimuova del Pb da acque reflue.
L'acqua inquinata è riversata in una vasca dove le piante assumono l'inquinante ed è poi incanalata nuovamente.
Per verificare l'efficacia del sistema sarà necessario valutare i volumi in entrata e uscita per unità di tempo ovvero la portata (P_σ) [V/t]

$$P_{\sigma in} = 10^5\ L \cdot mese^{-1}$$
$$P_{\sigma out} = 10^5\ L \cdot mese^{-1}$$

È evidente che la portata non rimane costante, questa indica la presenza di un fenomeno in grado di ridurre la portata, come potrebbe ad esempio essere l'evaporazione dell'acqua operata dalle piante.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Una scenario analogo si presenta esaminando le concentrazioni di piombo

$$[Pb]_{in} = 1\ \mu g\ L^{-1}$$
$$[Pb]_{out} = 1,2\ \mu g\ L^{-1}$$

La conc. di Pb in uscita è maggiore, ma bisogna ricordare che la è anche la portata, un dato che consente di valutare le due grandezze è il flusso di massa [m/t]

$$\Phi_{Pb\,in} = P_{\sigma in}[Pb]_{in} = 0,1\ \mu g/mese \qquad \Delta\Phi_{Pb} = \sim 0,09\ \mu g/mese$$
$$\Phi_{Pb\,out} = P_{\sigma out}[Pb]_{out} = 0,012\ \mu g/mese$$

Quantità di Pb sottratta per mese dal sistema

L'analisi dimensionale suggerisce che esaminando le piante al loro interno il piombo sarà proporzionale al tempo che queste hanno vissuto nel sistema.
Se misurando questa quantità si individuassero quantità minori di Pb sarebbe necessario ammettere l'esistenza di una terza modalità con la quale il Pb possa lasciare l'impianto come ad esempio la evaporazione.

L'esempio sottolinea l'importanza della definizione di un Volume di controllo ovvero dei limiti spaziali e fenomenici entro i quali analizzare il problema.
Una volta stabilito il volume di controllo è necessario considerare tutte le sorgenti di entrata e i pozzi di uscita ovvero valutare ogni volta Φ_{in} e Φ_{out} è misurando se necessario anche per differenza.

Se il sistema è gassoso evidentemente $\rho = \dfrac{m^* P_{M^*}}{V} = \dfrac{P_{i^*} P_{M^*}}{R T}$ nell'approssimazione gas ideale

Inoltre per miscele gassose evidentemente ogni gas avrà $P_i = \chi_i P_{TOT}$

Oltre alla frazione molare è comune in chimica ambientale la quantità PPm e PPb utilizzate solitamente in massa per i solidi e in volume per i gas.

Ovviamente se i sistemi non hanno flussi geometricamente ben definiti sarà utile la densità di flusso di massa o energia definita come

$$J = \frac{\Phi}{\Delta S}$$

Complessivamente ogni processo che aggiunga nel sistema la grandezza in esame è detta Sorgente S_i e ognuna che la riduca è detta Pozzo P_σ.
Le grandezze S_i e P_σ sono le velocità con le quali per le sorgenti assolute e aggiungono l'esaminato per cui è evidente che la velocità di variazione di questa sarà

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_i S_i - \sum_\sigma P_\sigma$$

Equilibrio e stato stazionario

È comune che lo stato di un sistema ambientale non cambi nel tempo nonostante non sia assolutamente in equilibrio termodinamico, uno stato siffatto si dice stazionario.

L'esempio classico è quello di un secchio con un buco sul fondo riempito continuamente, la velocità di fuoriuscita (del pozzo) è direttamente proporzionale alla pressione e dunque dalla quota.
È evidente che esistessero secchi costruiti in condizioni tali che possa raggiungersi una quota tale che le velocità in ingresso e in uscita siano identiche e che dunque tale quota si mantenga costante potremmo dire che

$$\frac{dh}{dt} = \sum_i S_i - \sum_\sigma P_\sigma = 0 \quad \text{ovvero che} \quad \boxed{\sum_i S_i = \sum_\sigma P_\sigma} \text{ condizione di stazionarietà}$$

In un sistema all'equilibrio termodinamico ogni parametro rimane costante nel tempo come nel caso stazionario ma deve verificarsi una condizione ulteriore, ovvero ogni fenomeno deve avere un suo opposto esattamente identico ovvero OGNI Sorgente deve avere un pozzo uguale e opposto

$$S_i - P_\sigma = 0 \quad \forall\, i, \sigma$$

Affinché i flussi di massa e energia siano equilibrati sarà necessario che tutti i parametri (P, T, composizione) siano uniformi nello spazio

Poiché ogni flusso di materia o energia è nullo perché equilibrato internamente al sistema gli scambi con l'ambiente sono nulli anche localmente, ovvero non ci sono flussi netti attraverso anche porzioni del volume di controllo.

Alla stato stazionario P, T, composizione possono essere mantenuti costanti dalla presenza di flussi netti non nulli che si compensano, questi flussi possono originarsi sia dal sistema stesso (es reazioni chimiche) sia provenire dall'ambiente

L'esistenza di flussi interni implica la determinazione di gradienti di P, T, composizione nel sistema

	Equilibrio	Stazionario
T, P, C costanti nel tempo	SI	SI
T, P, C isotrope	SI	NO
Flussi netti globalmente nulli	SI	SI
Flussi netti singolarmente e globalmente nulli	SI	NO
Per ogni componente $\sum S_i$ e $\sum P_i$ si equivalgono	SI	SI
Ad ogni S_i corrisponde il reattivo e opposto P_i	SI	NO

Un esempio di stato stazionario a livello planetario è quello della salinità degli oceani che mantiene un valore fisso determinato dall'equilibrio tra l'evaporazione che tende a concentrare i sali e altri fenomeni non legati che li rimuovono (ione Na^+) dalla soluzione. (AEROSOL MARINO?)
Nel caso dello ione Ca^{2+} questo processo sono coralli e molluschi che utilizzano carbonato di Calcio
Ogni diverso ione nell'oceano ha il proprio equilibrio, completamente diverso dalle concentrazioni di ioni dei fiumi che li formano in cui Ca^{2+} è maggioritario.

Un secondo esempio è quello dell'aumento della temperatura con la profondità sulla terra, nonostante il pianeta si raffreddi per irraggiamento il calore prodotto dal decadimento di nuclei instabili nel sottosuolo fornisce di energia il sistema mantenendo costante (non isotropa) la temperatura del pianeta.

Tempo di residenza
Un concetto molto importante che caratterizza i comp. stazionari è quello di tempo di residenza ovvero quell'intervallo di tempo in cui una particolare porzione della quantità in esame permane nel sistema.
Supponiamo che in un sistema allo stato stazionario sia costante la grandezza Q.
Si segna la porzione di Q che si ha interesse ad analizzare come Q^*
A questa quota parte della quantità Q^* scomponiamo per via dei pesi, si assume che questi eliminino in modo statisticamente identico unità di Q e Q^* è evidente che la rapidità di variazione di Q^* (velocità di eliminazione) vorrà

$$\frac{dQ^*(t)}{dt} = -\frac{Q^*(t)}{Q}\sum_\alpha' P_\alpha$$

La quantità $Q^*(t)/Q$ è la quantità di Q^* in rapporto al totale e tenderà evidentemente a diminuire,
il segno - tiene conto che la materia sia in uscita, in altri termini si potrebbe considerare negativa la velocità di rimozione dei pesi

L'equazione è integrabile con $(Q^*)' = -kQ^*$ ovvero una differenziale con ~~equazione~~ soluzione

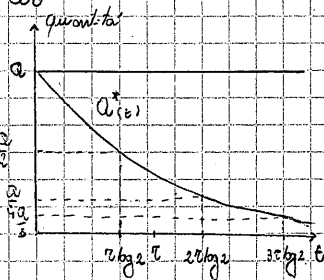
$$Q^*(t) = C_0 e^{-kt} \quad \text{a } t=0 \; C_0 = Q^*(t=0)$$ ovvero la quantità inizialmente segnata, però

$$Q^*(t) = Q_0^* e^{-kt}$$ la grandezza $\frac{1}{k} = \frac{Q}{\sum P_\alpha}$ è detta tempo di residenza τ della data quantità Q_0^* nel sistema

$$\boxed{Q^*(t) = Q_0^* e^{-t/\tau}}$$ quando $t=\tau$ la quantità $Q^*(\tau)$ sarà $\frac{1}{e}$ di quella iniziale

Con la stessa metodo è facile calcolare $t_{1/2}$ il tempo di dimezzamento di una certa quantità

$$\frac{Q^*(t_{1/2})}{Q_0^*} = \frac{1}{2} \Rightarrow e^{-t_{1/2}/\tau} = \frac{1}{2} \rightarrow -t_{1/2} = \tau \log\frac{1}{2} \rightarrow \underline{t_{1/2} = \tau \log 2}$$



Per semplicità in questa grafica si è ipotizzato che $Q^*(t=0) = Q$ ovvero tutto il composto Q al momento scelto

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

La relazione $\tau = \frac{Q}{\sum P_\alpha}$ consente, in funzione di due note, di ottenere una delle grandezze, in particolare spesso è difficile calcolare $\sum_\alpha P_\alpha$

Inoltre avere noto il tempo di residenza τ consente di calcolare dopo quanto tempo la quantità iniziale, ad esempio di un farmaco si sia ridotta di una quantità scelta (es dimezzata, o ridotta a 1/100)

Stabilità e meccanismi di feedback

È possibile caratterizzare i sistemi in stato stazionario a seconda della loro risposta a perturbazioni esterne ovvero la stabilità o al contrario sensibilità del sistema.

Perché si instauri e sia mantenuta una stato stazionario è necessario che una variazione della quantità Q provochi una variazione nelle portate P0 o/e nelle sorgenti Si tale da limitare, e non accentuare la variazione.
Se ad esempio un flusso di massa in ingresso aumenta dovranno diminuire le portate delle altre sorgenti o aumentare l'efficienza dei pozzi.

In generale la velocità di ogni pozzo o sorgente può dipendere dalla Q e dalle Qj che caratterizzano il sistema; processi di questo tipo sono detti di feedback o di retroazione, in particolare, variazioni opposte alla variazione innata nel sistema costituiscono un processo di feedback negativo e questa una condizione necessaria all'instaurarsi della stazionarietà.

Oltre al già citato esempio del secchio bucato un tipico meccanismo di feedback negativo avviene nelle vasche di depurazione a fanghi attivi.
Se l'elemento in entrata riguarda un nutriente non necessario al proliferare di batteri è lecito aspettarsi che la rapidità con la quale questa è consumata dipenda linearmente dalla concentrazione (unico pozzo)

$$P_c = k[c]$$

In presenza di un flusso unico in entrata S_i e in condizione di stabilità la concentrazione si stabilirà su valore

$$[c] = \frac{S_i}{k}$$

Per cui un raddoppiamento del flusso in entrata comporta il raddoppiamento della concentrazione in vasca e il rimando del flusso in uscita, il meccanismo di feedback è negativo e la stato stazionario con una sensibilità lineare rispetto al flusso in entrata.
Se invece nella vasca si scaricasse un nutriente è molto importante per i microorganismi un suo aumento comporterà una crescita della biomassa, P_0 non aumenterà solo per l'aumentata concentrazione ma anche per l'aumentato numero di batteri, la crescita di P_0 sarà più che lineare, in questa caso la retroazione è più forte e il sistema meno sensibile al cambiamento del flusso.
È evidente come il meccanismo appena descritto favorisca un aumento della biomassa (meno spazio) e di una diminuzione in soluzione dell'O_2 usata dai batteri per ossidare i composti.

In natura sono numerosi anche i casi di meccanismi di feedback positivo ovvero dove una variazione nella quantità Q_j stimola poteri e sorgenti in modo da accentuare tale variazione, è il classico esempio di reazioni esotermiche che una volta in atto si automantengono e incrementano di velocità o di reazioni di fissione nucleare a catena, evidentemente il prevalere di retroazioni positive rende un sistema instabile.

Generalmente i sistemi naturali presentano una pluralità di stati di stabilità e sono dunque detti multistabili, in particolare possono essere assimilati ad una massa in una buca di potenziale, in cui ogni ampiezza di oscillazione rappresenta uno stato stazionario.



Continuando a incrementare l'ampiezza delle oscillazioni (ad es continuando a fornire Q) si raggiunge uno stato di feedback positivo che stravolge il sistema e lo porta ad un nuovo stato stazionario completamente diverso.
Un altro malcapitato l'elefante è un esempio di multistabilità.
Molti sistemi ambientali sono multistabili, ad esempio il taglio disboscamento di una foresta espone il suolo a erosione e desertificazione impedendo il ritorno degli alberi.

Popolazioni e crescita esponenziale

Un meccanismo di retroazione positiva determina molte crescite in demografia ed in economia, si avrà ad esempio una variazione della popolazione

$$\frac{dN}{dt} = \alpha N - \beta N = kN \qquad \begin{matrix} \text{Nat. mort.} \\ f(>0 \text{ se la popolazione cresce} \end{matrix}$$

In una cosa reale k è legata anche fattori ambientali come risorse, competizione, affollamento ecc., nei limiti in cui si possa considerare costante si avrà

$$N(t) = N_0 e^{kt}$$

Ovvero una crescita esponenziale che può essere anche molto lenta in partenza ma procede sempre più speditamente è evidente che raddoppierà in un tempo

$$t_2 = \frac{\log 2}{k}$$ tempo di raddoppiamento

È evidente come nella pratica una crescita esponenziale non possa protrarsi indefinitamente, i fattori limitanti come spazio, risorse, nel tempo andranno a frenare la crescita fino a far stabilizzare il numero su una costante, una curva siffatta è della funzione logistica ed è ad esempio tipica delle colonie di batteri.

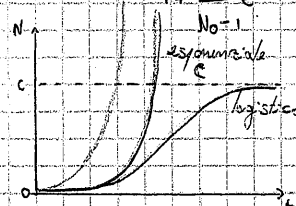
$$\frac{dN}{dt} = k\left(1 - \frac{N}{C}\right)N$$

Inizialmente $N \ll C$
Quando $N = C \rightarrow \frac{dN}{dt} = 0$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

La costante C è il numero massimo oltre il quale la popolazione non può crescere è detta Capacità di carico del sistema, una soluzione all'eq differenziale è

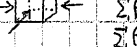
$$N(t) = \frac{C}{1 + \frac{C}{N_0} e^{-kt}}$$ funzione logistica



È comune che i sistemi reali non seguano una dinamica tanto semplificata ma ad esempio presentino inizialmente di "tempi di incubazione" in cui la specie che popolerà deve prendere su altre eventualmente presenti oppure sviluppare per mutazione dei tratti favorevoli in seguito a cui si svilupperà secondo una curva logistica

È importante ricordare che anche la stazionarità della capacità di carico è destinata a declinare a causa di scarti e accumuli di inquinanti tossici a meno che non si fornisca continuamente la colonia.

Atmosfera
La pressione in atmosfera varia considerevolmente in relazione alla altitudine, si consideri un volumetto di aria all'equilibrio meccanico



$$\sum F_x = 0$$
$$\sum F_y = 0$$
$$\sum F_z = P(z)\,dx\,dy - P(z+dz)\,dx\,dy - dx\,dy\,dz\,\rho(z)\,g = 0$$

Effettivamente $g(z)$ ma le variazioni sono minime (z è piccola rispetto al raggio della terra), si considera inoltre l'aria come un gas perfetto e il suo P_M^* la media pesata dei vari elementi $\approx 29\ g/mol$

$$P(z)\,dx\,dy - P(z+dz)\,dx\,dy - dx\,dy\,dz\,\rho g = 0 \qquad \frac{P(z+dz)-P(z)}{dz} = -\rho g \qquad \frac{dP(z)}{dz} = -\frac{P(z)\,P_M^*\,g}{RT(z)}$$

Assumere anche T come costante è ragionevole (varia di circa 170 K) ma si vedrà in seguito che P diminuisce molto più velocemente, rendendo vecchia l'assunzione, dunque per $g = cost$ $T = cost = 260\ K$ l'equazione è risolubile e ha forma

$$P(z) = P(0)\,e^{-\frac{P_M^* g}{RT} z} = P_0\,e^{-\eta z} \qquad \eta = \frac{P_M^* g}{RT} \simeq 0{,}14\ Km^{-1} \qquad \left[\frac{kg}{mol}\cdot\frac{m}{s^2}\cdot\left(\frac{kg\,m^2}{s^2\,mol\,K}\right)^{-1}\cdot(K)^{-1}\right] = [m^{-1}]$$

La pressione $P(0)$ a livello del mare dipende dalla massa totale dell'atmosfera

$$M_{tot} = 4\pi\int_0^\infty \rho(z)\,(R_T+z)^2\,dz \overset{z \ll R_T}{\simeq} 4\pi R_T^2 \int_0^\infty \rho(z)\,dz$$

$$M_{tot} = \frac{4\pi R_T^2 P_M^*}{RT} P(0) \int_0^\infty e^{-\eta z}\,dz = \frac{4\pi R_T^2}{g} P(0) \qquad \text{da cui } P(0) = \frac{M_{tot}\,g}{4\pi R_T^2}$$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Con questa sostituzione la funzione approssima bene i dati sperimentali
L'approssimazione $g = cost$ non può valere però per $z \to +\infty$, questa infatti decresce come $(R_T+z)^{-2}$ dunque se per z giovid. $g=0$ la atmosfera dovrebbe avere massa infinita.
In effetti il comportamento dovrebbe somigliare a quello di una esponenziale libera e si è messa in evidenza che l'attrazione gravitazionale non sia in grado di impedirlo.

Il motivo per cui una fuga di questo tipo non avviene è giustificato dal fatto che in alta atmosfera i gas siano molto rarefatti e gli urti necessari a una molecola che abbia velocità per avere quella di fuga diretta verso l'alto potrebbe effettivamente sfuggire l'attrazione.
La distribuzione gaussiana delle velocità delle molecole è ~~molto~~ decrescente all'aumentare della massa molecolare dunque le uniche molecole la cui fuga è statisticamente rilevante sono i leggerissimi H_2 ed He per le altre il processo di equilibrazione è tanto lento da essere costante

A riconferma di ciò è nota la reazione che sulla terra produce Argon e quelle che producono He, le due quantità in atmosfera dovrebbero essere comparabili mentre si osserva un netto eccesso di Ar
Decadimento radioattivo
Alcuni isotopi (generalmente quelli pesanti) presentano una tendenza a scindere il proprio nucleo in parzioni con massa minore, poiché l'avvenimento di un fenomeno di questo tipo richiede energie molto alte e non è influenzata dallo stato di eccitazione del singolo atomo è assai poco comune che fattori esterni intervengano e il decadimento degli atomi segue molto fedelmente la già nota espressione

$\frac{dQ}{dt} = -kQ$ avviene un decadimento esponenziale $Q(t) = Q_0 e^{-t/\tau}$ dove τ è il tempo caratteristico e

$\tau_{1/2} = \tau \log 2$ è il cosiddetto tempo di dimezzamento

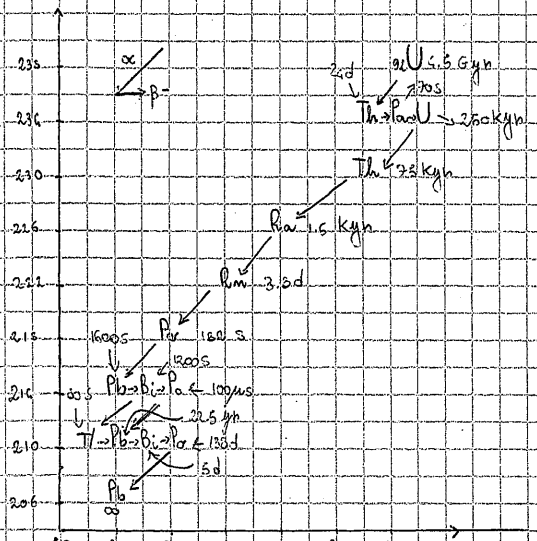
Esistono tre principali tipi di decadimento radioattivo i quali comportano l'emissione di raggi α (^4_2He), $\beta^\pm$ (e^+, e^-) e γ Solitamente ad alta energia

Decadimento α $^{m}_{n}E \rightarrow ^{m-4}_{n-2}E' + ^{4}_{2}He$ $(^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn + \alpha)$

Decadimento β^+ $^{m}_{n}E \rightarrow ^{m}_{n-1}E' + e^+ + \nu$ $(^{40}_{19}K \rightarrow ^{40}_{18}Ar + \beta^+)$

Decadimento β^- $^{m}_{n}E \rightarrow ^{m}_{n+1}E' + e^- + \bar{\nu}$ $(^{14}_{6}C \rightarrow ^{14}_{7}N + \beta^-)$

Decadimento γ $^{m}_{n}E \rightarrow ^{m}_{n}E + \gamma$



Il tempo di dimezzamento di $^{238}_{92}U$ è estremamente lento in questa condizione forma uno stato stazionario di nuclidi successivi. Infatti il numero di nucl. di $^{238}_{92}U$ alla data alla legge

$$\frac{dN(^{238}_{92}U)}{dt} = \frac{1}{\tau_U} N(^{238}_{92}U)$$

Data la grandezza di τ_{238U} questa attività è praticamente costante di conseguenza ^{234}Th è prodotta alla stessa ritmo e poiché il suo tempo di decadimento è lento si avrà che i due saranno in stato stazionario e legati dalla equazione

$$\frac{dN(^{238}_{92}U)}{dt} = \frac{dN(^{234}_{90}Th)}{dt} \Rightarrow \frac{1}{\tau_{238U}} N(^{238}U) = \frac{1}{\tau_{234Th}} N(^{234}Th) \quad \text{avremo}$$

$$N(^{234}Th) = \frac{\tau_{Th}}{\tau_U} N(^{238}U)$$

Questo stato si ripercuote per tutti gli elementi successivi e dunque lungo la catena.

Gli unici elementi che non seguono questo principio sono il capostipite e Pb questa implica che sia possibile datare alcune rocce valutandone il rapporto $N(U)/N(Pb)$ e considerando tra questi i prodotti intermedi, ovviamente è necessario conoscere la quantità di piombo inizialmente presente e quella di uranio oppure assumere che al momento della cristallizzazione degli eventi geochimici abbia allontanato il Pb dei decadimenti analoghi si applicano alle altre due famiglie di decadimento ad oggi (2017) note ovvero

$^{235}U \dashrightarrow ^{207}Pb$

$^{232}Th \dashrightarrow ^{208}Pb$

$^{14}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}C + ^{1}H$

i neutroni provengono da scambi di decadimento dei raggi cosmici

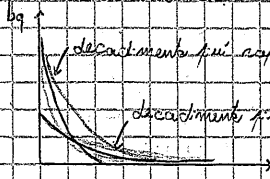
Un caso di datazione diversa sfrutta le proprietà del ^{14}C, questo decade per metà in ^{14}N in 5300 anni circa ma esiste un processo che tramite i raggi cosmici (cattura k^2) ricrea ^{14}N in ^{14}C i due processi avvengono da miliardi di anni e si ha ragione di ritenere che l'intensità dei raggi cosmici non sia mutata di molto in definitiva la quantità di ^{14}C in ambiente è stazionaria.
Nel corso della loro vita molti organismi e soprattutto i vegetali scambiano il carbonio e lo fissano nella propria struttura in questo modo anche questi possiedono la stessa quantità dell'ambiente
Se al momento della morte questi organismi non sono esposti a scambi di carbonio ulteriore ad opera di micro organismi la quantità di ^{14}C decadrà secondo la legge prevista e sarà possibile fornire una datazione

Il flusso di radiazioni emesse da processi di decadimento è detta attività, e equivalente alla frequenza di emissione una la sua unità di misura è il Degree/ (bq) $[s^{-1}]$ ogni disintegrazione equivale all'emissione di una particella ed eventualmente di fotoni, ogni mole di materiale ha una attività

$A(t) = N_0/\tau_\alpha$ ovvero

L'attività decade dunque esponenzialmente secondo la legge

$$A(t) = A(0)\, e^{-t/\tau}$$



MASTER COPY
Tel. 050 831 2126
Cell 328 9837745