

Sostanze termodinamicamente instabili

Premessa

Si definiscono termodinamicamente instabili, con riferimento ad una data trasformazione (decomposizione, isomerizzazione, polimerizzazione) quelle sostanze per le quali l'energia libera ($\Delta G_t^0 = \Delta H^0 - T\Delta S_t^0$) della trasformazione considerata è inferiore a zero.

In termini più semplici, si tratta di sostanze che energeticamente tenderebbero a trasformarsi in altre, talora dando luogo a fenomeni esplosivi.

È opportuno ricordare che il fatto che una sostanza sia termodinamicamente instabile non significa che la sua trasformazione debba necessariamente verificarsi in modo spontaneo, per qualsivoglia valore della temperatura per la quale è energeticamente favorita. Perché ciò avvenga, è necessario un innesco (a seconda dei casi: urto, scintilla, presenza di un iniziatore chimico, ecc.).

Per diversi composti (esplosivi, varie sostanze organiche) si ha la formazione di sostanze semplici, anche diverse dagli elementi (C, CO, CO₂, N₂, H₂O, CH₄, ecc.), o di sostanze polimeriche, come nel caso di taluni composti (detti monomeri) che tendono ad unirsi tra loro con una reazione esotermica.

Inoltre, la facilità o meno con la quale la trasformazione si può manifestare dipende strettamente dalla natura della sostanza. Ad esempio, alcuni idrocarburi come le olefine (etilene, propilene, butene, ...), che sono termodinamicamente instabili rispetto agli elementi, non si decompongono anche se si provocano in esse scariche elettriche, mentre altri, come l'acetilene, possono decomporsi in maniera esplosiva anche a temperatura ambiente, per effetto di urti.

Si possono avere situazioni di rischio anche per trasformazioni esotermiche il cui calore svolto è relativamente basso, ma il recipiente non sia in grado di smaltirlo. In tali condizioni, la temperatura tende a crescere nel tempo, accelerando la velocità delle reazioni, fino a provocare lo scoppio del recipiente e il rilascio dei prodotti di reazione nell'ambiente, come ad esempio accaduto all'ICMESA di Seveso nel 1976.

La stabilità termodinamica delle sostanze dipende dalla loro composizione e, più precisamente, dalla presenza nella loro molecola di taluni "gruppi funzionali"; i più comuni e significativi sono:

- derivati dell'acetilene
- azo-composti
- perossidi
- ozonuri
- triazeni
- epossidi
- nitroalcani
- nitroso composti
- nitrati di composti ossidrilici (per esempio TNT)
- fulminati
- nitriti organici
- sali di idrossilammonio
- perclorati organici
- cloriti, clorati

1. Criteri di previsione del livello di rischio delle sostanze

Indicazioni di prima approssimazione sul rischio potenziale di sostanze chimiche pure sono ottenibili con l'ausilio di taluni metodi di calcolo. Tra questi può essere ricordato il programma CHETAH dell'ASTM [1,2], che definisce quattro "criteri" (da C1 a C4: v. tabella 1).

Il **criterio C1** necessita della sola conoscenza del calore di decomposizione ($-\Delta H^0_d$), ottenibile dalla letteratura (con l'avvertenza che a un calore più grande di decomposizione corrispondono maggiore energia liberata e più gravi conseguenze).

Il **criterio C2** considera il calore di combustione ($-\Delta H^0_c$) e la differenza

$$C2 = \Delta H^0_c - \Delta H^0_d.$$

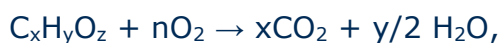
Per due valori identici di $\Delta H^0_c - \Delta H^0_d$ il rischio è tanto più alto quanto più piccolo è il ΔH^0_d .

Inoltre, il rischio potenziale risulta tanto maggiore quanto più ΔH^0_d è prossimo a ΔH^0_c .

Questo criterio tiene conto dell'eventuale presenza di ossigeno nella molecola, il che facilita la formazione di CO_2 e di H_2O nella reazione di decomposizione, con conseguente maggior sviluppo di calore, dati gli elevati valori dei ΔH^0 di formazione di questi ultimi due composti.

Se $\Delta H^0_c = \Delta H^0_d$, tutto l'ossigeno necessario per ossidare il carbonio e l'idrogeno contenuti nella molecola rispettivamente a CO_2 e H_2O è presente nella molecola. Questo è ad esempio il caso della nitroglicerina, un esplosivo molto instabile e sensibile agli urti e non del trinitrotoluolo, meno sensibile della nitroglicerina.

Il **criterio C3** tiene conto del solo "bilancio di ossigeno" del composto, implicitamente considerato nel criterio precedente. Il bilancio di ossigeno è ottenibile dalla reazione di combustione (in caso di presenza di azoto e di alogeni -X- nella molecola questi si ritrovano rispettivamente sotto forma di N₂ e di HX):



dalla quale risulta che se $z - 2x - y/2 \geq 0$, la sostanza considerata contiene ossigeno in quantità sufficiente da far sì che tutto il carbonio e l'idrogeno in essa presenti si ritrovino rispettivamente sotto forma di CO₂ e di H₂O, senza apporto di O₂ dall'atmosfera.

Il **criterio C4** considera la relazione empirica: $C4 = 10 (\Delta H^0_d)^2 M/n$, (ove M = peso molecolare della sostanza considerata e n = numero di atomi della molecola) e definisce a sua volta tre aree di rischio.

Oltre a quelli sopra riportati vengono utilizzati altri criteri, che tuttavia non presentano sensibili vantaggi rispetto al programma CHETAH.

È da ricordare che questi criteri forniscono solo indicazioni di carattere generale e di prima approssimazione: in particolare, se il rischio risulta medio o alto è necessario procedere ad ulteriori valutazioni, di tipo sperimentale (vedi paragrafo successivo). Se invece il rischio risulta basso non sono necessarie altre indagini, data l'impostazione conservativa del programma CHETAH.

Tabella 1	Programma CHETAH per la valutazione del rischio potenziale delle sostanze chimiche [2]. (a)	
CRITERIO C1 = ΔH^0_d kcal/g		
C1 < -0,7	alto rischio	
-0,7 < C1 < -0,3	medio rischio	
C1 > -0,3	basso rischio	
CRITERIO C2 = $\Delta H^0_c - \Delta H^0_d$ kcal/g (a)		
C2 > 3	alto rischio	
C1 < - 0.7 e - 5 < C2 < 3	medio rischio	
C2 < -5	basso rischio	
-0,7 < C1 < -0,3 e C2 > -5	medio rischio	
0,7 < C1 < -0,3 e C2 < -5	basso rischio	
C1 > -0,3 e C2 < 0	basso rischio	
CRITERIO C3 = $(z-2x-y/2)16/Mx100$ (dove M = peso molecolare della molecola C _x H _y O _z)		
120 < C3 < +80	- alto rischio	
+80 < C3 < +100	medio rischio	
-240 < C3 < -120	"....."	
C3 < -240	basso rischio	
CRITERIO C4 = $10(\Delta H^0_d)^2 M/n$ (ove n = numero di atomi della molecola di peso molecolare M)		
C4 > 110	alto rischio	
30 < C4 < 110	medio rischio	
C4 < 30	basso rischio	

(a) I ΔH_0 sono riferiti al grammo anziché alla mole per confrontare meglio i diversi composti.

Bibliografia

- [1] BREThERICK L., Handbook of Reactive Chemical Hazards, 4a ediz., Butterworths, London 1990.
- [2] SEATON W.H., FREEDMAN E., TREWEEK D.N., CHETAH, The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Programm, ASTM Data Series Publication DS 51, Philadelphia, 1974.

Data di chiusura del documento: 16 aprile 2019

Conoscere il rischio

Nella sezione Conoscere il rischio del portale Inail, la Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione (Contarp) mette a disposizione prodotti e approfondimenti normativi e tecnici sul rischio professionale, come primo passo per la prevenzione di infortuni e malattie professionali e la protezione dei lavoratori. La Contarp è la struttura tecnica dell'Inail dedicata alla valutazione del rischio professionale e alla promozione di interventi di sostegno ad aziende e lavoratori in materia di prevenzione.

Per informazioni

contarp@inail.it