

# PROPRIETA' DEI COMPOSTI CHIMICI

## Scheda di sicurezza di composti chimici

La **scheda di sicurezza (SDS)** è un documento legale in cui sono elencati tutti i pericoli per la salute dell'uomo e dell'ambiente di un prodotto chimico. Vi sono elencati i rischi per il trasporto, per l'uomo e per l'ambiente, le indicazioni per lo smaltimento, le frasi H e i consigli P, i limiti di esposizione TLV/TWA e le protezioni da indossare per il lavoratore (Dispositivi di Protezione Individuale, DPI quali maschere, occhiali, guanti, ecc...) che ne viene in contatto.

Per leggere una scheda di sicurezza occorre conoscere:

- *proprietà dei composti chimici*
- *stabilità e reattività*

## Numero CAS

Il numero CAS (Chemical Abstract Service) è una sequenza di numeri che individua in maniera univoca una sostanza chimica.

H<sub>2</sub>O CAS: 7732-18-5

## Proprietà dei composti chimici

### Misura della quantità di sostanza (mole)

Per convenzione si è definita unità di massa atomica (u.m.a.) la dodicesima parte della massa dell'atomo di carbonio 12.

Quindi:  $1 \text{ u.m.a.} = m(^{12}\text{C})/12 = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$

La relazione esistente tra grammi di una sostanza e u.m.a. è:

$1 \text{ g} = 1 / (1.66 \times 10^{-24}) \text{ u.m.a.} = 6.023 \times 10^{23} \text{ u.m.a.}$

Se si considera  $6.023 \times 10^{23}$  volte il peso di un atomo di  $^{12}\text{C}$  si ottiene:

$6.023 \times 10^{23} \times 1.994 \times 10^{-23} = 12.01 \text{ g}$ , che rappresenta il peso atomico espresso in grammi.

Quindi  $6.023 \times 10^{23}$  atomi di C pesano 12.01 g. Il numero  $6.023 \times 10^{23}$  si chiama Numero di Avogadro.

1 mole di una sostanza è pari al suo peso relativo espresso in grammi. Così una mole di ossigeno gassoso  $\text{O}_2$  è pari a 32 g di ossigeno (il peso relativo è  $16 + 16 = 32 \text{ u.m.a.}$ ). 1 mole di acqua è pari a 18 g di acqua, 1 mole di anidride carbonica è pari a 44 g di anidride carbonica.

Una mole di una qualsiasi sostanza contiene sempre lo stesso numero di particelle (numero di Avogadro) pari a  $6.023 \times 10^{23}$ . Così 32 g di ossigeno e 44 g di anidride carbonica contengono sempre un numero di Avogadro di molecole.

**Una mole di una specie chimica contiene  $6.023 \times 10^{23}$  atomi o molecole di tali specie.**

Una mole di atomi sono  $6.023 \times 10^{23}$  di atomi

Una mole di ioni sono  $6.023 \times 10^{23}$  di ioni

La massa di una mole di atomi è uguale al peso atomico in grammi: ossia il peso di una mole di atomi di O (16.0 u.m.a.) è 16 g.

La stessa cosa è valida per le molecole e gli ioni.

Il peso molecolare di  $\text{H}_2\text{O}$  è 18.016 u.m.a. Il peso di una mole di  $\text{H}_2\text{O}$  è 18.016 g/mol.

## Calcolo delle moli di una sostanza

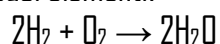
Calcolare quante moli equivalgono a 35 g di acqua.

Indicando con  $n$  = moli e con  $m$  = grammi di sostanza si ha:

$$n = \frac{m}{PM}$$

$$n = 35 \text{ g} / (18.016 \text{ g/mol}) = 1.94 \text{ mol}$$

Una mole di una qualsiasi sostanza ha la proprietà notevole di contenere sempre lo stesso numero di particelle, numero di Avogadro, pari a  $6.023 \times 10^{23}$ . Così 32 g di ossigeno e 44 g di anidride carbonica contengono sempre un numero di Avogadro di molecole. Tale proprietà è fondamentale nelle reazioni chimiche. Prendiamo ad esempio la reazione di sintesi dell'acqua dai suoi elementi:



I coefficienti stechiometrici ci informano che l'idrogeno e l'ossigeno reagiscono nel rapporto numerico (molecolare) di 2:1. In altre parole, per ogni due molecole di idrogeno che reagiscono con una molecola di ossigeno si ottengono due molecole di acqua. Ma potremo anche affermare che due moli di idrogeno (4 g) reagiscono con una mole di ossigeno (32 g) per dare 2 moli di acqua (36.032 g).

Ciò è possibile perché 2 moli di idrogeno contengono esattamente il doppio di molecole di 1 mole di ossigeno e quindi utilizzando le moli, il rapporto molecolare di 2:1 è comunque rispettato.

Il vantaggio è nel fatto che ora possiamo misurare e far reagire quantità macroscopiche e facilmente misurabili di materia (4 g di idrogeno e 32 g di ossigeno).

## Le soluzioni

Una soluzione è una miscela omogenea dove una o più sostanze sono dissolte in una sostanza che risulta in eccesso. Le soluzioni possono essere gassose, liquide o solide.

Soluzioni gassose: aria ( $O_2$  (20%) e  $N_2$  (80%))

Soluzioni liquide: acqua potabile, mare

Soluzione solida: minerali che presentano nella loro struttura più di un catione e uno stesso anione: NaCl con K al posto di Na.

Soluto = componenti in difetto

Solvente = componente in eccesso

In una soluzione ci possono essere più di un soluto

## Esempio

In  $0.5 \text{ dm}^3$  di acqua si sciolgono 2 g di NaCl e 0.5 g di KBr.

Soluto = NaCl e KBr

Solvente = acqua

Notazioni:

Unità di misura

1L =  $1 \text{ dm}^3$

1 L = 1000 mL =  $1000 \text{ cm}^3$

1 mL =  $1 \text{ cm}^3$

Densità:  $d = \text{massa soluzione} / \text{volume soluzione}$

$$d = \frac{m}{V}$$

La concentrazione di una soluzione rappresenta la quantità di soluto per unità di massa o volume di solvente o soluzione. Si può esprimere in diverse unità di misura. La normativa che stabilisce i limiti di concentrazione degli inquinanti nei vari ambienti utilizza:

– **soluzioni liquide:**  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (parti per milione, ppm),  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  ( $1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$ ) (parti per bilione, ppb) oppure  $\text{ng}/\text{dm}^3$  ( $1 \text{ ng} = 10^{-9} \text{ g}$ ) (parti per trilione, ppt)

– **miscele gassose:**  $\text{mg}/\text{m}^3$ , oppure  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , oppure ppm ( $1 \text{ ppm} = 1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ )

– **soluzioni solide** (suoli, sedimenti, particolato):  $\text{mg}/\text{kg}$ ,  $\mu\text{g}/\text{kg}$

### Percentuale peso/peso (% p/p)

Esprime i grammi di soluto in 100 g di soluzione:

$$C_p \% = \frac{\text{massa soluto (g)}}{\text{massa soluzione (g)}} \times 100$$

Indicando con  $m_2$  = massa soluto (g) e con  $m_1$  = massa solvente (g), la massa totale della soluzione ( $m_T$ ) è:

$$m_T = m_1 + m_2$$

$$C_p \% = \frac{m_2}{m_T} \times 100$$

Dividendo per 100 si ha:

$$C_p = \frac{m_2}{m_T}$$

### **Esempio**

Una soluzione è preparata sciogliendo 33.0 g di NaCl in 85.0 g di acqua. Calcolare la % p/p.

$$C_p \% = \frac{33.0}{85.0} \times 100 = 39\%$$

$$C_p = 0.39$$

### **Esempio**

Per preparare 120 g di una soluzione al 18% di NaOH, quanti g di soluto occorre pesare?

$$C_p = \frac{m_2}{m_T} = 18/100 = 0.18$$

$$m_2 = C_p \times m_T = 0.18 \times 120 \text{ g} = 21.6 \text{ g}$$

### Percentuale volume/volume (% v/v)

Esprime i  $\text{cm}^3$  di soluto in  $100 \text{ cm}^3$  di soluzione.  
Si utilizza soprattutto per i soluti liquidi e gassosi.

$$C_V \% = \frac{\text{Volume soluto (cm}^3\text{)}}{\text{Volume soluzione (cm}^3\text{)}} \times 100$$

Indicando con  $v_2 =$  volume soluto ( $\text{cm}^3$ ) e con  $v_T =$  volume soluzione ( $\text{cm}^3$ ) si ha:

$$C_V \% = \frac{v_2}{v_T} \times 100$$

Dividendo per 100 si ha:

$$C_V = \frac{v_2}{v_T}$$

In base al principio di Avogadro (volumi uguali di gas differenti contengono lo stesso numero di molecole, a parità di temperatura e di pressione), la composizione percentuale in volume di un gas coincide con la composizione percentuale in moli ( $\% \text{ v/v} = \% \text{ mol/mol}$ ).

### Frazione molare

Si definiscono frazione molare del soluto ( $x_2$ ) e del solvente ( $x_1$ ), come:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

( $n_2 =$  moli soluto;  $n_1 =$  moli solvente)

$$x_1 + x_2 = 1$$

La % in moli (% moli/moli) si ottiene moltiplicando  $x_2$  per 100:

$$x_2 \% = x_2 \times 100$$

## Miscela di gas

Equazione di stato dei gas:

$$PV = nRT$$

P: pressione (atm); V: volume ( $\text{dm}^3$ ); n: numero di moli; R: costante universale dei gas ( $0.082 \text{ (atm} \times \text{dm}^3)/(\text{K} \times \text{mol})$ ); T: temperatura in gradi Kelvin (K) ( $T = 273.15 + t$ ) (t è la temperatura in gradi centigradi o Celsius, °C).

In base al principio di Avogadro (volumi uguali di gas differenti contengono lo stesso numero di molecole, a parità di temperatura e di pressione), la composizione percentuale in volume di un gas coincide con la sua composizione percentuale in moli (frazione molare per 100):

$$\% v/v = \% \text{ mol/mol}$$

### Esempio

A 29 °C e 780 mmHg un miscuglio di gas ha la seguente composizione in volume:  $\text{N}_2$  78%,  $\text{O}_2$  21%,  $\text{H}_2\text{O}$  1%.

Calcolare la composizione percentuale in peso.

$$\text{P.M.}(\text{N}_2) = 28.0 \text{ g/mol}, \text{P.M.}(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g/mol}, \text{P.M.}(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g/mol}$$

Si considerino  $100 \text{ dm}^3$  di miscela gassosa e poiché  $\% v/v = \% \text{ mol/mol}$ , si ha:

100 moli di gas contengono 78 moli di  $\text{N}_2$ , 21 moli di  $\text{O}_2$  e 1 mole di  $\text{H}_2\text{O}$ .

In alternativa si ha anche:

1 mole di gas contiene 0.78 moli di  $\text{N}_2$ , 0.21 moli di  $\text{O}_2$  e 0.01 moli di  $\text{H}_2\text{O}$ .

1 mole contiene le seguenti quantità (g) dei componenti:

$$0.78 \text{ mol} \times \text{P.M.}(\text{N}_2) = 21.8 \text{ g } \text{N}_2$$

$$0.21 \text{ mol} \times \text{P.M.}(\text{O}_2) = 6.7 \text{ g } \text{O}_2$$

$$0.10 \text{ mol} \times \text{P.M.}(\text{H}_2\text{O}) = 1.8 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Massa di 1 mole di miscela} = (21.8 + 6.7 + 1.8) = 30.3 \text{ g}$$

La composizione in peso è (% p/p):

$$\% \text{N}_2 = \frac{21.8}{30.3} \times 100 = 71.9\%$$

$$\% \text{O}_2 = \frac{6.7}{30.3} \times 100 = 22.1\%$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{1.8}{30.3} \times 100 = 5.9\%$$

## Esempio

Calcolare la concentrazione di una soluzione ottenuta mescolando 12 g di acetone (liquido) con acqua fino a raggiungere un volume totale di 50 cm<sup>3</sup> (v<sub>T</sub>).

$$C_V = \frac{v_2}{v_T} = \frac{12}{50} \times 100 = 24\%$$

### Conversione da ppm in mg/m<sup>3</sup> per una sostanza gassosa

1 ppm = 1 cm<sup>3</sup> / [m<sup>3</sup> (aria)]

Per eseguire tale conversione occorre stabilire la temperatura.

Considerando la temperatura di 25 °C (T = 298.15 K), P = 1 atm e che il gas abbia comportamento ideale si ha:

$$n/V = P/(R \times T) = 1/(0.082 \times 298.15) = 1/24.45 \text{ dm}^3$$

Quindi si ha:

$$\text{mol/dm}^3 = 1/24.45 = 10^3 \text{ mg} / (\text{P.M.} \times 10^3 \text{ cm}^3) = 1/24.45 \times (\text{m}^3/\text{m}^3)$$

Separando mg/m<sup>3</sup> e sapendo che cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> equivale a ppm si ottiene:

$$\text{mg/m}^3 = (\text{ppm}) \times \text{P.M.} / 24.45$$

dove P.M. = peso molecolare della sostanza gassosa

### Conversione da mg/m<sup>3</sup> in ppm per una sostanza gassosa

Dalla formula ottenuta in precedenza si ottiene:

$$\text{ppm} = (\text{mg/m}^3) \times 24.45 / \text{P.M.}$$

## Esempio

In un campione di aria la concentrazione di CO è 15 mg/m<sup>3</sup> (a 298.15 K e 1 atm). Calcolare la concentrazione di CO in ppm (P.M. = 28.0 u.m.a.).

Dalla relazione:

ppm = (mg/m<sup>3</sup>) × 24.45 / P.M. andando a sostituire si ha:

$$\text{ppm} = (15 \text{ mg/m}^3) \times (24.45 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol}) / (28 \times 10^3 \text{ mg/mol}) = 13 \text{ ppm}$$

### **Molarità (M)**

Esprime le moli (n) di soluto in 1 dm<sup>3</sup> di soluzione

$$M = \frac{n \text{ soluto (mol)}}{V \text{ volume soluzione (dm}^3\text{)}}$$

### **Esempio**

Calcolare la concentrazione molare di una soluzione che contiene 0.35 moli di KCl in 250 cm<sup>3</sup>.

$$M = \frac{0.35 \text{ mol}}{0.25 \text{ dm}^3} = 1.4 \text{ M}$$

### **Esempio**

Calcolare la molarità di una soluzione preparata sciogliendo 0.45 g di KNO<sub>3</sub> in 500 cm<sup>3</sup> di acqua.  
(P.M. (KNO<sub>3</sub>) = 101.11 u.m.a.)

$$n = \text{moli KNO}_3 = 0.45 \text{ g} / (101.11 \text{ g/mol}) = 0.00445 \text{ moli}$$

$$M = \frac{0.00445 \text{ mol}}{0.500 \text{ dm}^3} = 0.0089 \text{ M}$$

## Solubilità dei gas: Legge di Henry

Per una data specie gassosa S, si definisce costante di Henry ( $K_H$ ) il rapporto:

$$K_H = [S]/P_S$$

dove  $P_S$  è la pressione parziale del gas in equilibrio con una soluzione in cui il gas possiede una concentrazione molare [S].

	Costante di Henry ( $K_H$ , M/atm)
CO <sub>2</sub>	$34.0 \times 10^{-3}$
Benzene	0.18
Radon	$9.3 \times 10^{-3}$
Toluene	0.15
O <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-3}$
Naftalene	2.32
N <sub>2</sub>	$6.5 \times 10^{-4}$
Argon	$1.4 \times 10^{-3}$
SO <sub>2</sub>	1.2
NH <sub>3</sub>	59

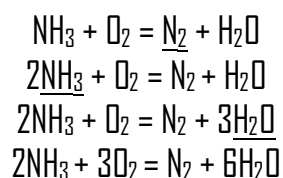
## Reazioni chimiche e costante di equilibrio

I composti descritti nel capitolo precedente (acidi, basi, composti organici) si formano mediante reazioni chimiche. Le reazioni chimiche avvengono tra le molecole delle varie specie presenti in una certa massa di materia. Occorre, quindi, convertire la massa (in grammi) in moli, collegati al numero di molecole (numero di Avogadro).

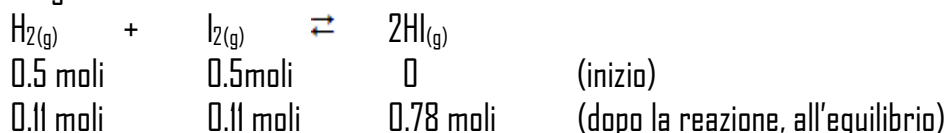
In ogni reazione il numero di atomi di un elemento a sinistra deve essere uguale al numero di atomi a destra dello stesso elemento. Ciò deve essere verificato per tutti gli elementi che partecipano alla reazione. Tale operazione si chiama **bilanciamento della reazione**.

Il bilanciamento si ottiene scrivendo opportunamente dei numeri a sinistra delle formule, denominati coefficienti stechiometrici. Se il coefficiente è pari ad 1 si omette.

### Esempio



In generale non tutta la quantità dei reagenti è trasformata nei prodotti, ne resta, infatti, una quantità non reagita. Nel caso della reazione:



Tutte le reazioni avvengono fino ad avere concentrazioni costanti di tutti i componenti. Per indicare ciò si utilizza il simbolo delle doppie frecce:  $\rightleftharpoons$

Quando si raggiunge questa condizione, si dice che **la reazione è all'equilibrio** e si può definire una **costante di equilibrio** ( $K_C$ ), dove il rapporto tra le concentrazioni molari dei prodotti (elevati ai coefficienti stechiometrici) e le concentrazioni dei reagenti (elevati ai coefficienti stechiometrici) è costante:

$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]}$$

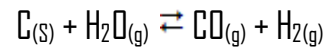
Le concentrazioni si esprimono in molarità. In un contenitore di volume  $V = 5.0 \text{ dm}^3$

$$[\text{H}_{2(g)}] = \frac{0.11 \text{ moli}}{5 \text{ dm}^3} = 0.022 \text{ M} \quad [\text{I}_{2(g)}] = \frac{0.11 \text{ moli}}{5 \text{ dm}^3} = 0.022 \text{ M} \quad [\text{HI}_{(g)}] = \frac{0.78 \text{ moli}}{5 \text{ dm}^3} = 0.16 \text{ M}$$

$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(0.16)^2}{0.022 \times 0.022} = 52$$

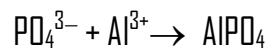
Se la costante di equilibrio è molto alta ( $K_C \gg 1$ ) in pratica tutti i reagenti si trasformano nei prodotti (reazione spostata a destra); se invece la costante è piccola ( $K_C \ll 1$ ), la quantità dei prodotti formatasi è trascurabile (reazione spostata a sinistra).

I reagenti solidi si omettono nella costante.

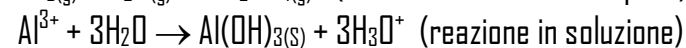
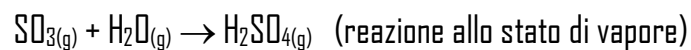


$$K_C = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]}$$

Le reazioni possono scriversi anche tra ioni:



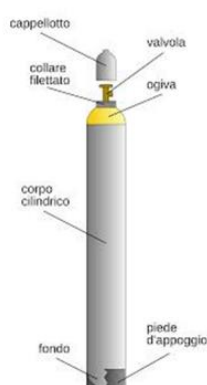
Lo **stato fisico dei reagenti** può essere gassoso (g), liquido (l, aq) o solido (s):



## Proprietà dei composti chimici

### Gas o vapori, liquidi e solidi

Si intende per sostanza gassosa (gas) una specie che nelle condizioni di riferimento (25 °C e 1 atm) si trova allo stato gassoso. Per vapore si indica la fase gassosa di una sostanza che, nelle condizioni di riferimento, è liquida (o solida). I fumi (particolato) e le nebbie sono costituite, rispettivamente, da particelle solide o liquide disperse nell'aria. Si possono formare per condensazione di sostanze precedentemente presenti nell'aria in forma di gas. I gas che si utilizzano in laboratorio sono contenuti in recipienti del volume di 40 dm<sup>3</sup>, contenente 8 m<sup>3</sup> oppure 10 m<sup>3</sup>, con pressioni interne di circa 200–250 atm.



TIPO DI GAS	VECCHIA COLORAZIONE	NUOVA COLORAZIONE
acetilene C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	arancione	<b>N</b> marrone rossiccio
ammoniaca NH <sub>3</sub>	verde	<b>N</b> giallo
argon Ar	amaranto	<b>N</b> verde scuro
azoto N <sub>2</sub>	nero	nero
biossido di carbonio CO <sub>2</sub>	grigio chiaro	<b>N</b> grigio
cloro Cl <sub>2</sub>	giallo	giallo
elio He	marrone	marrone
idrogeno H <sub>2</sub>	rosso	rosso
ossigeno O <sub>2</sub>	bianco	bianco
protossido d'azoto N <sub>2</sub> O	blu	blu

La nuova colorazione dell'ogiva non identifica il gas, ma solo il rischio principale associato a esso:

- 1) tossico e/o corrosivo → giallo
- 2) infiammabile → rosso;
- 3) ossidante → blu chiaro;
- 4) asfissiante (inerte) → verde brillante.

**Le bombole rappresentano un potenziale pericolo**, per cui le norme che ne regolano l'utilizzo, la conservazione e il trasporto sono piuttosto severe. E' buona norma fissare le bombole con una catena al muro per impedire la loro accidentale caduta. Usare sempre un riduttore di pressione.

## Pressione parziale in miscele di gas: Legge di Dalton

La legge di Dalton relaziona la pressione parziale di un componente S in una miscela di gas in equilibrio con una soluzione.

$$P_S = x_S \times P_T$$

dove  $P_T$  indica la pressione totale della miscela gassosa mentre  $x_S$  rappresenta la frazione molare di S nella soluzione. La frazione molare è uguale al rapporto: (moli S)/(moli totali).

## Solubilità

La solubilità è la concentrazione della sostanza (gassosa, liquida o solida) in una fase acquosa in equilibrio con la fase pura (liquido o solido). La solubilità è influenzata dal contenuto salino della soluzione acquosa.

I composti insolubili presentano una solubilità  $< 1.0 \text{ mg/dm}^3$ .

	Solubilità (Molarità)
Benzene	0,0228
Toluene	0.00576
Naftalene	0.000242

## Tensione di vapore di un liquido o solido

La volatilità di una sostanza si misura dalla sua tensione (pressione) di vapore. Essa rappresenta la pressione del vapore saturo della sostanza in equilibrio con la fase liquida (a T e P costanti). Esprime la capacità di una sostanza di passare allo stato di vapore.

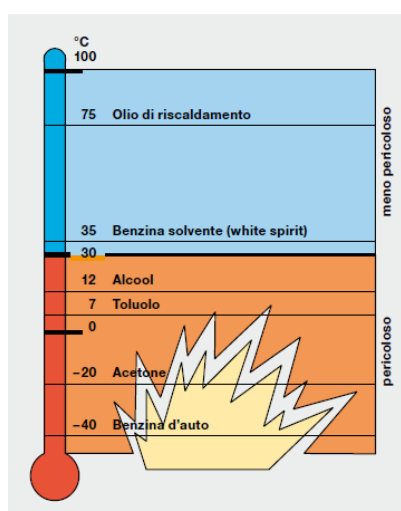
	$T_b$ (°C)	$\log p_a^*/\text{Pa}$ at 25 °C
Benzene	80.1	4.10
Methylbenzene (Toluene)	110.6	3.57
Ethylbenzene	136.2	3.09
n-Hexane	68.7	4.30
n-Decane	174.1	2.24
n-Hexadecane	287.0	-0.73
Naphthalene	218.0	1.75
Anthracene	341.0	-1.15
Phenanthrene	339.0	-1.14

I composti organici volatili (COV) sono caratterizzati da un'alta tensione di vapore (maggiore di 100 Pa che equivale a circa  $10^{-3}$  Atm) che li rende volatili a temperatura ambiente.

## Punto di infiammabilità (Flash Point, FB)

Molti idrocarburi sono utilizzati come solventi in numerosi processi (insieme ad alcoli ed alcuni composti carbonilici). Si definisce **punto di infiammabilità o flash point** la temperatura minima alla quale un liquido forma vapori che possono con l'aria dare origine ad una miscela esplosiva. Nella tabella sono riportate le temperatura di infiammabilità di alcune sostanze. **Sono i vapori che si incendiano, non il liquido.**

Solvente	°C	Solvente	°C
Benzene	-11.0	Eptano	-4.0
Benzina	-45.0	Esano	-22.0
Cherosene	38-66	Etere etilico	-45.0
Cicloesano	-20.0	Etilbenzene	15.0
Cicloesene	-6.0	GPL	-108.0
Ciclopentano	-7.0		



8 Punto di infiammabilità di alcuni solventi

In genere solventi con bassa tensione di vapore, alto peso molecolare e temperatura di ebollizione elevata presentano un flash point elevato, a cui corrisponde un minor rischio di infiammabilità.

Il calore di combustione degli alcoli e degli esteri è molto minore rispetto agli idrocarburi. I solventi clorurati sono non-**infiammabili** (anche se molto tossici). I materiali infiammabili non sono solo solventi, ma anche resine plastiche (poliammidiche, epossidiche, viniliche, ciano-acriliche, cellulosa ed esteri della cellulosa).

## Limiti di infiammabilità di miscele solvente/aria (% vol)



Le miscele solvente/aria sono infiammabili in un determinato intervallo di concentrazione definito dal limite inferiore (Li) e da quello superiore (Ls). Se la concentrazione combustibile/aria si trova sotto il limite inferiore, anche in caso di innesco non si avrà propagazione della fiamma; se invece la concentrazione combustibile/aria si trova sopra il limite superiore di infiammabilità non si verificherà l'esplosione in quanto l'ossigeno non è sufficiente a sostenere la combustione della miscela intera. Nella tabella sono riportati i limiti di infiammabilità di alcuni solventi, in % (vol/vol).

Solvente	Li	Ls	Solvente	Li	Ls
Acetone	2.6	12.8	Dimetilacetamide	1.8	13.8
Acetonitrile	4.0	16.0	Dimetilformamide	2.2	15.2
Acreolina	3.0	31.0	Dimetilsolfossido	2.6	28.5
Acido formico	18.0	57.0	1,4-diossano	2.0	22.2
Alcol etilico	3.3	19.0	Etilbenzene	1.0	6.7
Acido cianidrico	6.0	41.0	Eptano	1.2	6.7
Alcol metilico	6.0	36.5	Esano	1.1	7.5
Benzene	1.4	8.0	Etere etilico	1.8	46.0

### Esercizio

Quanti grammi di acetone devono essere vaporizzati in una stanza  $5\text{m} \times 4\text{m} \times 3\text{m}$  per avere una situazione di pericolo di esplosione (a  $25^\circ\text{C}$ )?

Per l'acetone (P.M. 58.08 u.m.a.),  $Li = 2.6\%$  (v/v), pari a 26000 ppm) si ha:

$$\text{mg/m}^3 = 26000 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \times 58.08 \times 10^3 \text{ mg/mol} / (24.45 \text{ cm}^3/\text{mol}) = 61762 \text{ mg/m}^3 = 61.762 \text{ g/m}^3$$

Il volume della stanza è  $5\text{m} \times 4\text{m} \times 3\text{m} = 60 \text{ m}^3$ , quindi la massa di acetone sarà:

$$m = 61.762 \text{ g/m}^3 \times 60 \text{ m}^3 = 3.7 \text{ Kg}$$

## **Infiammabilità di miscele solvente/acqua**

Le miscele che superano un dato valore di percentuale di acqua sono non—infiammabili.

Esempio:

Alcol isopropilico/acqua: (40/60) = infiammabile; (30/70) = non infiammabile

Alcol propilico/acqua: (70/30) = infiammabile; (60/40) = non infiammabile

In generale, nella miscelazione di due liquidi, di cui uno non infiammabile, si ha una riduzione dell'intervallo di infiammabilità, se non addirittura l'annullamento.

## **Autoaccensione**

La "temperatura di autoaccensione" è la temperatura più bassa alla quale una miscela combustibile/comburente prende fuoco senza innesco.

I dati sperimentali delle temperature di autoaccensione dipendono notevolmente dai fattori chimico—fisici in cui si trova il solvente. Nella tabella sono riportati degli esempi che evidenziano tale aspetto.

Solvente	Temperature ottenute con dispositivi sperimentali diversi	
	°C	
Acetone	140	185
Acetato di butile	370	425
Alcol etilico	365	425
Alcos isopropilico	399	410
Alcol metilico	385	455

Per avere la combustione di un solvente la cui concentrazione è all'interno della zona di infiammabilità è necessario riscaldare un certo volume della miscela combustibile/aria ad una temperatura tale che si inneschi la reazione a catena della combustione stessa.

Questa temperatura deve essere fornita da una sorgente d'innesco, che può essere fiamma, materiali incandescenti, scintille elettriche, ecc....

## Valori limite di soglia negli ambienti di lavoro (TLV = Threshold Limit Value)

### Esposizioni prolungate

TLV–TWA (Media Ponderata nel Tempo)

Concentrazione media ponderata nel tempo relativa ad una esposizione per 8 ore/giorno su 40 ore/settimana alla quale quasi tutti i lavoratori possono essere ripetutamente esposti, giorno dopo giorno, senza effetti negativi sulla salute.

TLV–C (ceiling = tetto)

Concentrazione massima che non deve mai essere superata, valore limite alternativo al TWA per sostanze con effetto immediato.

### Esposizioni brevi

TLV–STEL (Limite per Breve Tempo di Esposizione)

Concentrazione alla quale i lavoratori possono essere esposti su un periodo di 15 minuti (non più di 4 volte al giorno, con intervallo di almeno 60 minuti), che non deve mai essere superata nella giornata lavorativa (anche se la media ponderata su 8 ore è inferiore ai TLV), purché il TLV–TWA giornaliero non sia superato, senza che insorgano effetti sulla salute (irritazione, danno cronico o irreversibile del tessuto, ecc....). Il TLV–STEL integra il TLV–TWA di una sostanza la cui azione tossica sia principalmente di natura cronica. Gli STEL sono raccomandati quando l'esposizione umana o animale ad alta concentrazione per breve durata ha messo in evidenza effetti tossici.

### **Esempio**

Quanti grammi di butilamina (TLV–TWA = 15 mg/m<sup>3</sup>) devono evaporare in un ambiente di 5 m×4 m×3 m per raggiungere il TLV–TWA?

Volume ambiente = 5 m×4 m×3 m = 60 m<sup>3</sup>

m = TLV×60 m<sup>3</sup> = 900 mg = 0,9 g

### **Esempio**

Una cisterna della capacità di 1000 dm<sup>3</sup> di acqua è stata inquinata con benzene. Sapendo che la solubilità del benzene è 0.0228 M, calcolare la massima quantità (in g) di benzene disciolta nella cisterna.

(P.M. Benzene = 78.1 u.m.a.)

moli di benzene = 0.0228 mol/dm<sup>3</sup>×1000 dm<sup>3</sup> = 22.8 mol

massa = 22.8 mol×78.1 g/mol = 1.78 kg

## Esempi di valori

### Ambienti industriali:

Esano: TLV–TWA: 50 ppm; 176 mg/m<sup>3</sup> (cute)

Tetracloruro di carbonio: A2: TLV–TWA: 5 ppm; TLV–STEL: 10 ppm; 63 mg/m<sup>3</sup> (cute)

Cicloesano: TLV–TWA: 100 ppm; 344 mg/m<sup>3</sup>

Toluene: A4, TLV–TWA: 50 ppm; 188 mg/m<sup>3</sup> (cute)

Stirene: A4, TLV–STEL: 40 ppm; 170 mg/m<sup>3</sup>

Trimetilbenzene: TLV–TWA: 25 ppm; 123 mg/m<sup>3</sup> (pelle)

Diottilftalato: A3, TLV–TWA: 5 mg/m<sup>3</sup>

### Ambienti indoor:

Formaldeide: A2, TLV–STEL: 0,3 ppm

Acetone: A4, TLV–STEL: 750 ppm; 1782 mg/m<sup>3</sup>

Acetaldeide: A3, TLV–C: 25 ppm; 45 mg/m<sup>3</sup>

Isobutanolo: TLV–TWA: 50 ppm; 152 mg/m<sup>3</sup>

Butadiene: A2, TLV–TWA: 2 ppm; 4,4 mg/m<sup>3</sup>

Isobutanolo: TLV–TWA: 50 ppm; 152 mg/m<sup>3</sup>

Benzene: A1, TLV–TWA: 0,5 ppm; 1,6 mg/m<sup>3</sup>

TLV–STEL: 2,5 ppm; 8 mg/m<sup>3</sup> (cute)

## Coefficiente di Ripartizione

Considerando la distribuzione di una sostanza X tra due liquidi immiscibili (1 ed 2) (ripartizione), si definisce il coefficiente di ripartizione di X:

$$K_R = [X_1]/[X_2]$$

Nel caso che i due liquidi immiscibili siano l'ottanolo (O) e l'acqua (W), il coefficiente di ripartizione si definisce ottanolo/acqua ( $K_{OW}$ ):

$$K_{OW} = [X_O]/[X_W]$$

Tale grandezza misura la **polarità degli inquinanti**. Considerando il logaritmo si ha:

$\log K_{OW} > 4-5$ : non polare

$\log K_{OW} > 1.5-4$ : poco polare

$\log K_{OW} < 1-1.5$ : polare

Composto	log K <sub>ow</sub>	Composto	log K <sub>ow</sub>
n-butanolo	0.88	fenantrene	4.57
fenolo	1.49	1,1,1 tricloroetano	2.49
n-dodecanolo	5.13	antracene	4.54
p-clorofenolo	1.70	o-diclorobenzene	3.38
benzene	2.01	DDT	4.98

## ***Miscibilità di sostanze organiche in acqua***

Dipende dalla polarità della sostanza: momento di dipolo ( $\mu$ )

<u>Solvent</u>	<u>Dipole Moment</u>	<u>Boiling Point</u>
acetone	2.88 Debyes	56 C
acetonitrile	3.92	82
nitromethane	3.46	101
formamide	3.7	220
N-methylformamide	3.83	200
N,N-dimethylformamide	3.86	153
N-methylacetamide	3.73	206
N,N-dimethylacetamide	3.81	165
2-pyrrolidone		251
N-methyl-2-pyrrolidone		202
dimethyl sulfoxide	3.96	189
propylene carbonate	4.98	242
water	1.84	100

<u>n-esano</u>	Immiscibile
<u>Cloro benzene</u>	Immiscibile
<u>Tetraidrofurano</u>	Poco miscibile
<u>Etere etilico</u>	Immiscibile
<u>Metil-etil-etere</u>	Immiscibile
<u>Acetone</u>	Miscibile
<u>Metil-etil-chetone</u>	Miscibile
<u>Metanolo</u>	Miscibile
<u>Etanolo</u>	Miscibile

<u>Terz-butanolo</u>	Miscibile
<u>Alcool isopropilico</u>	Miscibile
<u>Propanolo</u>	Miscibile
<u>Butanolo</u>	7,9g/100g acqua
<u>Pentanolo</u>	2,3g/100g acqua
<u>Esanolo</u>	0,6g/100g acqua
<u>Xilene</u>	Immiscibile
<u>Etilbenzene</u>	Immiscibile
<u>Dietilamina</u>	Miscibile

## **Tossicità delle sostanze a breve termine**

### **Dose letale (DL)**

DL<sub>50</sub>: dose minima che provoca il decesso del 50% delle cavie che hanno assunto la sostanza per via orale o cutanea.

### **Concentrazione letale (CL)**

CL<sub>50</sub>: concentrazione nell'aria che provoca il decesso del 50% delle cavie che hanno assunto la sostanza per inalazione.

<u>Tipo sostanza</u>	<u>Modalità di assunzione</u>		
	<i>Orale (ratto)</i> DL <sub>50</sub> (mg/Kg)	<i>Cutanea (ratto o coniglio)</i> DL <sub>50</sub> (mg/Kg)	<i>Inalatoria (ratto)</i> CL <sub>50</sub> (mg/Kg/4 ore)
Nociva	200–2000	400–2000	2–20
Tossica	25–200	50–400	0,5–2
Molto Tossica	≤ 25	≤ 50	≤ 0,5

## **Classificazione delle sostanze cancerogene**

Proposte di linee guida e standard di riferimento:

*Classificazione ACGIH* (American Conference of Governmental Industrial Hygienist);

A1—Cancerogeno riconosciuto per l'essere umano

A2—Cancerogeno sospetto per l'essere umano

A3—Cancerogeno per animali

A4—Non classificabile come cancerogeno per l'essere umano

A5—Non sospetto cancerogeno per l'essere umano

*Classificazione IARC* (International Agency for Research on Cancer)

Gruppo 1: Sostanza cancerogena per l'essere umano

Gruppo 2a: Sostanza probabilmente cancerogena per l'essere umano

Gruppo 2b: Sostanza possibilmente cancerogena

Gruppo 3: Sostanza non classificabile come cancerogena per l'essere umano

## **Manipolazione e Stoccaggio delle sostanze chimiche**

La pericolosità di una sostanza è la sua capacità di causare danni agli esseri umani e sull'ambiente. Il rischio è la probabilità del verificarsi degli effetti nocivi di un evento pericoloso.

$$R = P \times E$$

R = rischio, P = indice di pericolo, E = esposizione

L'indice di pericolo è un numero assegnato ad ogni sostanza che aumenta con il grado di pericolosità.

Nel 1992 la Conferenza delle Nazioni Unite ha introdotto un sistema di classificazione delle sostanze chimiche e di norme per la sicurezza (GHS, Globally Harmonized System).

L'Unione europea ha istituito nel 2006 il REACH (Registration, Evaluation, Authorization, Restriction of Chemicals) un sistema di catalogazione delle sostanze chimiche e della loro pericolosità.





L'Unione Europea ha adottato nel 2008 un regolamento riguardante la classificazione, l'etichettatura e l'imballaggio delle sostanze e delle miscele che considera le indicazioni del GHS e sostituisce il REACH. Tale regolamento è usualmente indicato con la sigla **CLP (Classification, Labeling, Packaging)**.

Il CLP si occupa dalla classificazione all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele.

Le norme devono riportare:

- Simbolo del pericolo (tossico, nocivo, esplosivo ecc.....) (pittogramma);
- Indicazione del pericolo (una o due lettere);
- Frasi di rischio: tipo di pericolo associato all'impiego del prodotto;
- Consigli di prudenza: norme di sicurezza per la manipolazione delle sostanze

## **Sistema REACH (vecchio sistema)**

Simbolo di Pericolo	Indicazione di Pericolo	Sostanze
	E	Esplosivi
	O	Comburenti
	F+	Estremamente infiammabili
	F	Facilmente infiammabili

## **Frase di rischio (R)**

Le frasi di rischio illustrano in forma sintetica i rischi associati all'impiego della sostanza. Sono riportate sull'etichetta e sulle schede di sicurezza dei prodotti.

### **Esempio**

R1: Esplosivo allo stato secco

R10: Infiammabile.

R19: Può formare perossidi esplosivi

Combinazione di frasi di rischio R

R14/15: Reagisce violentemente con l'acqua liberando gas estremamente infiammabili

## **Consigli di prudenza (S)**

I consigli di prudenza indicano le misure che devono essere adottate per gestire il pericolo in relazione agli impieghi previsti per la sostanza.

### **Esempio**

S3: Conservare in un luogo fresco

S8 Conservare al riparo dall'umidità

## Sistema CLP (nuovo sistema)

Le indicazioni di pericolo (frasi H) sostituiscono le frasi di rischio (frasi R). Le indicazioni di prudenza (frasi P) sostituiscono i consigli di prudenza (frasi S).



## Indicazioni di pericolo (H)

H200: Esplosivo instabile

H220: Gas altamente infiammabile

H250: Spontaneamente infiammabile all'aria

H261: A contatto con l'acqua libera gas infiammabili

## Indicazioni di prudenza (P)

P235: Conservare in luogo fresco

P261: Evitare di respirare la polvere/i fumi/i gas/la nebbia/i vapori/gli aerosol

(Etichettatura DSP, CLP, Segnaletica D.Lgs. 81/08)

Esempi	Etichettatura DSP	Etichettatura CLP	Segnaletica D.Lgs. n. 81/2008
Alcool etilico			
Acqua ossigenata (>50%)	 	  	  

## DPI (Dispositivi di Protezione Individuale)

