

Volume 62
Fascicolo 2
Anno 2008

La Rivista dei Combustibili

e dell'Industria Chimica



Pubblicazione a cura
della Stazione sperimentale per i Combustibili

SOMMARIO

ATTIVITÀ DELL'ISTITUTO RICERCA

Fonti fossili: iniziative e opportunità legate a Kyoto. Parte I <i>di G. Pinelli e T. Zerlia</i>	63
Analisi delle cause di un incidente avvenuto durante l'essiccamento di un intermedio organico <i>di L. Gigante, A. Lunghi, C. Pasturenzi, M. Dellavedova, I. Mormino, P. Cardillo</i>	81
L'insospettata complessità dell'idrogeno <i>di S. Marengo</i>	93

RESOCONTI

Seminario TEVA "Integrated approach for runaway reactions evaluation: from chemistry to safety"	95
III Workshop "Il dimensionamento dei dispositivi di sfogo delle sovrappressioni per sistemi reagenti secondo la metodologia DIERS"	98

AGGIORNAMENTI

Aggiornamento normativo (Marzo-Aprile 2008) <i>a cura di P. Lopinto</i>	100
--	-----

NOTIZIE

Anche il ghiaccio può provocare un incendio: un pericolo sottovalutato	106
Convegno Nazionale – Lo sviluppo italiano nel contesto delle politiche energetiche ed ambientali dell'Europa	108

UN PO' DI STORIA

Rudolf Diesel: un motore come ossessione <i>di P. Cardillo</i>	110
---	-----

CONTRIBUTI ESTERNI

REACH - Gli adempimenti per le aziende petrolifere in attuazione della nuova politica comunitaria sulle sostanze chimiche <i>di F. Del Manso</i>	116
Applicazioni della spettrometria UV-VIS nel ciclo integrato delle acque <i>di R. Vesprini</i>	118

DALLA LETTERATURA

Libri segnalati	124
-----------------------	-----

L'insospettata complessità dell'idrogeno

The unexpected complexity of hydrogen

S. Marengo

Stazione sperimentale per i Combustibili, V.le A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese; tel. 02 516041; fax 02 514286; e-mail marengo@ssc.it

La Stazione sperimentale per i Combustibili sta conducendo una ricerca sulla sicurezza nell'impiego dell'idrogeno, finanziata dal Ministero del Lavoro e delle Politiche Sociali (Progetto N. 1296), che si pone come obiettivo primario l'aggiornamento delle informazioni sull'inflammabilità dell'idrogeno nelle condizioni tipiche dei futuri impieghi di questo combustibile alternativo: autotrazione, produzione di energia con generatori stazionari.

Questa nota è la prima di una serie di schede informative su aspetti importanti delle proprietà dell'idrogeno che possono essere di largo interesse generale.

L'utilizzo su vasta scala dell'idrogeno come vettore energetico costituisce uno scenario sempre più vicino per motivi legati ad inderogabili esigenze di diversificazione delle forme di energia e di protezione ambientale. I problemi tecnico-scientifici che rimangono da risolvere per rendere praticabile questa alternativa energetica sono ingenti. Tuttavia una certezza sostiene molti operatori del settore: la padronanza delle conoscenze sulla sostanza chimica in gioco, l'idrogeno.

In effetti si tratta probabilmente della sostanza meglio conosciuta da tutti coloro che hanno una minima preparazione scolastica in campo chimico. Cosa c'è di più semplice di questo elemento che compare all'inizio della tavola periodica, con numero atomico e peso atomico uguali ad uno? La molecola biatomica viene descritta dalla quantomeccanica con una forma relativamente semplice, facile da memorizzare anche nella sua rappresentazione tridimensionale.

Nel curriculum degli studi dei chimici dei diversi indirizzi, questa specie non ha mai presentato problemi di comprensione. Basti pensare alla chimica delle soluzioni acquose, dove il pH è così intuitivo e facile da convertire in concentrazione senza usare il computer (o il regolo per molti di noi).

È poi ben nota la versatilità dell'idrogeno come reagente in numerosissime reazioni organiche, dalla rimozione di contaminanti (zolfo, azoto) nella petrolchimica alle sintesi della chimica fine e farmaceutica.

L'idrogeno ha anche costituito una pietra miliare

per la caratterizzazione e la formulazione dei catalizzatori che hanno consentito lo sviluppo dei processi chimici sopra menzionati, grazie alla sua capacità di "contare" gli atomi superficiali attivi mediante adsorbimento dissociativo.

Tutto questo ha rafforzato nei chimici delle varie discipline un senso di particolare "familiarità" con questa molecola così semplice e versatile, nonostante la sua elevata inflammabilità.

Eppure l'idrogeno presenta notevoli complessità in alcune sue proprietà chimico-fisiche e nella sua stessa struttura atomica e molecolare.

A cominciare dagli isotopi. L'esistenza di forme dell'idrogeno con peso atomico maggiore di uno è nota probabilmente a qualsiasi studente di scuola media superiore. Ma quanti tecnici e ricercatori saprebbero indicare senza esitazione l'esatto numero di isomeri? Si tratta di quattro specie, non di tre come i più risponderebbero. Infatti oltre all'idrogeno, al deuterio (D_2 , peso molecolare 4.03) e al trizio (T_2 , peso molecolare 6.03) esiste anche l'idruro di deuterio (HD, peso molecolare 3.02).

L'importanza non solo teorica di queste diverse forme è facilmente intuibile se si considera che gli isotopi dell'idrogeno, insieme all'elio, sono i reagenti principali delle complesse reazioni di fusione nucleare che producono l'energia solare e (forse) in futuro produrranno l'energia "pulita" sul nostro Pianeta.

Un'altra peculiare proprietà dell'idrogeno è il suo comportamento all'espansione adiabatica.

Mentre in genere i gas reali compressi si raffreddano

dano in seguito all'espansione, l'idrogeno (insieme all'elio ed al neon) ha un coefficiente di Joule-Thomson negativo in un ampio intervallo di temperatura; ciò significa che si riscalda quando ad esempio fuoriesce rapidamente da un recipiente in pressione. Questo comportamento non è di poco conto anche dal punto di vista pratico, considerando che molte applicazioni prevedono l'immagazzinamento del gas a pressioni di 300 e anche 700 bar. È stato calcolato che in caso di fuoriuscita rapida da una valvola di sfogo che si apre perché surriscaldata a 170 °C, la temperatura del gas può raggiungere spontaneamente i 280 °C, un valore preoccupante dal punto di vista della sicurezza.

Ma si possono citare altre proprietà importanti dell'idrogeno talvolta poco note anche agli utilizzatori professionali.

Accade infatti che anche il campione di idrogeno gassoso più puro e più seriamente certificato, sia in realtà una miscela (circa 75/25 a temperatura ambiente). Ma di che cosa?

Sta di fatto che nella semplice molecola di idrogeno, i nuclei dei due atomi possono ruotare intorno all'asse della molecola nella stessa direzione oppure in direzioni opposte. Questo moto, definito spin nucleare, può quindi essere parallelo o antiparallelo rispettivamente. Le molecole con spin antiparallelo sono denominate paraidrogeno, quelle con spin parallelo ortoidrogeno. Sarebbe un argomento riservato ai teorici e modellisti molecolari, se non fosse che gli stati energetici delle due forme sono differenti: il paraidrogeno, che ha numeri quantici pari, si trova in stati energetici inferiori rispetto all'orto idrogeno, che ha numeri quantici dispari. Una delle conseguenze è che la miscela delle due forme varia di composizione in funzione della temperatura. A 80 K l'equilibrio è 50/50, mentre a temperatura ambiente abbiamo circa 75% di ortoidrogeno e 25% di paraidrogeno.

Risulta quindi che il concetto di "idrogeno puro" è ormai obsoleto, al punto che nelle trattazioni specialistiche si usa il termine più corretto di "*idrogeno normale*" per indicare la miscela che usualmente si maneggia a temperatura ambiente.

A temperature superiori all'ambiente, il rapporto all'equilibrio non cambia molto, mentre allo zero assoluto si ha, in teoria, 100 % di paraidrogeno.

Le due forme dell'idrogeno presentano anche significative differenze in alcune proprietà fisiche, quali entalpia, entropia, capacità termica e conduci-

bilità termica. Di conseguenza le proprietà termodinamiche dell'idrogeno a temperature inferiori a 240 K sono note con accuratezza soltanto se si specifica la concentrazione di orto e para idrogeno. In barba alla semplicità!

Si possono comprendere le implicazioni pratiche di questa caratteristica quando si consideri che molte applicazioni dell'idrogeno come vettore di energia prevedono il suo utilizzo nel campo di temperatura tra 20 K e 298 K. Pertanto la liquefazione dell'idrogeno, operazione necessaria per garantire la trasportabilità della sostanza senza ricorrere ad elevate pressioni, comporta anche la conversione dell'ortoidrogeno in paraidrogeno; per lo sviluppo di una tecnologia basata su solidi dati termodinamici, occorrerà formulare un'apposita equazione di stato per miscele orto-para idrogeno.

Un esempio pratico serve a chiarire questo aspetto. Una delle tecniche per immagazzinare grandi quantità di idrogeno consiste nel riempire (fino all'84%) un serbatoio mantenuto a bassa temperatura (20 K) mediante opportuna coibentazione. Nello sviluppo di questa tecnologia, occorre poter prevedere dopo quanto tempo, per l'inevitabile assorbimento di calore esterno, l'idrogeno inizierà a sfogare all'esterno per mantenere la pressione entro limiti di sicurezza. La previsione di questo comportamento si effettua utilizzando le leggi della termodinamica, che però devono tenere in conto l'interconversione tra le due forme dell'idrogeno, che sono a differenti livelli energetici.

Come se i problemi posti dalle caratteristiche termodinamiche sopra accennate non bastassero, alcuni studiosi hanno proposto l'esistenza di stati eccitati dell'idrogeno, in cui l'equazione di Rydberg contiene numeri frazionari anziché interi. Il risultato è che questi stati, ottenibili attraverso un processo non radiativo di trasferimento di energia ad una opportuna specie chimica (ad es. il potassio), hanno livelli energetici molto più bassi di quelli finora ritenuti possibili. In pratica si potrebbe ottenere una notevole quantità di energia mediante la transizione, in opportune condizioni, di idrogeno atomico a queste forme a bassa energia.

Questa è una teoria che va presa con molta cautela, anche in considerazione del limitato numero di studi noti sull'argomento; tuttavia dimostra quanto siano stimolanti per la ricerca e lo sviluppo scientifico le sorprendenti proprietà di questa semplice molecola.