



# Isotopi dell'idrogeno

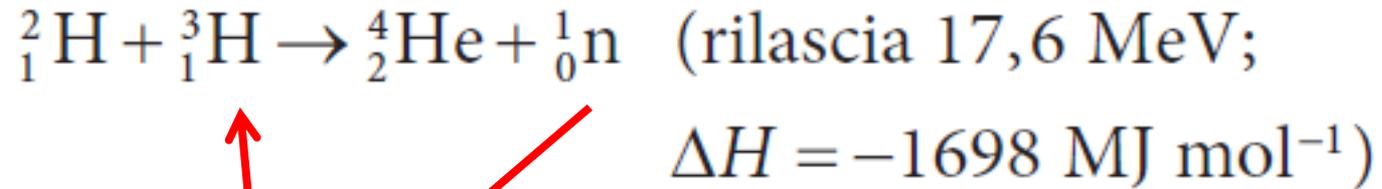
	Protium	Deuterium	Tritium
Symbols <sup>†</sup>	${}^1\text{H}$ or H	${}^2\text{H}$ or D	${}^3\text{H}$ or T
Natural abundance	99.985%	0.0156%	<1 in $10^{17}$ atoms
Isotopic mass / u	1.0078	2.0141	3.0160
Nuclear spin	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

<sup>†</sup> Strictly,  ${}^1\text{H}$  should be written as  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^2\text{H}$  as  ${}^2_1\text{H}$  and  ${}^3\text{H}$  as  ${}^3_1\text{H}$ , but the less rigorous symbols are generally used.

Il trizio (T) decade emettendo una particella  $\beta$  ( $t_{1/2} = 12,4$  anni)

La percentuale di trizio è mantenuta costante da uno stato stazionario tra la sua produzione attraverso il bombardamento dei raggi cosmici nelle zone più alte dell'atmosfera e il suo decadimento radioattivo

# Fusione nucleare



In un plasma a ca. 100 MK

Produzione del trizio



# Isotopologhi dell'acqua

Property	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
Melting point / K	273.00	276.83
Boiling point / K	373.00	374.42
Temperature of maximum density / K <sup>†</sup>	277.0	284.2
Maximum density / g cm <sup>-3</sup>	0.999 95	1.105 3
Relative permittivity (at 298 K)	78.39	78.06
$K_w$ (at 298 K)	$1 \times 10^{-14}$	$2 \times 10^{-15}$
Symmetric stretch, <sup>‡</sup> $\bar{\nu}_1$ (gaseous molecule) / cm <sup>-1</sup>	3657	2671

I legami a idrogeno intermolecolari sono più forti in D<sub>2</sub>O che in H<sub>2</sub>O

Acqua e  
ghiaccio



Acqua e ghiaccio  
pesante

# Effetto cinetico isotopico

I legami E–D, dove E è un altro elemento, sono un po' più forti dei legami E–H. I processi di rottura, formazione, o riarrangiamento di legami E–H ed E–D hanno spesso velocità apprezzabilmente diverse (effetto cinetico isotopico).

In generale, le reazioni che coinvolgono  $D_2O$  avvengono più lentamente di quelle che coinvolgono  $H_2O$

TABELLA 10.2 L'effetto della deuterazione sulle proprietà fisiche.

	$H_2$	$D_2$	$H_2O$	$D_2O$
Punto di ebollizione normale/ $^{\circ}C$	-252,8	-249,7	100,0	101,4
Entalpia media di legame/ $kJ\ mol^{-1}$	436,0	443,3	463,5	470,9

Si osserva un significativo effetto isotopico nella riduzione elettrochimica di  $H^+(aq)$  e  $D^+(aq)$ :  $H_2$  viene sviluppato molto più velocemente rispetto a  $D_2$ . Di conseguenza  $D_2O$  può essere concentrata per elettrolisi.

# SPECIFIC GRAVITY



*...features a victim who is slowly poisoned by deuterium oxide placed in his drinking water.*

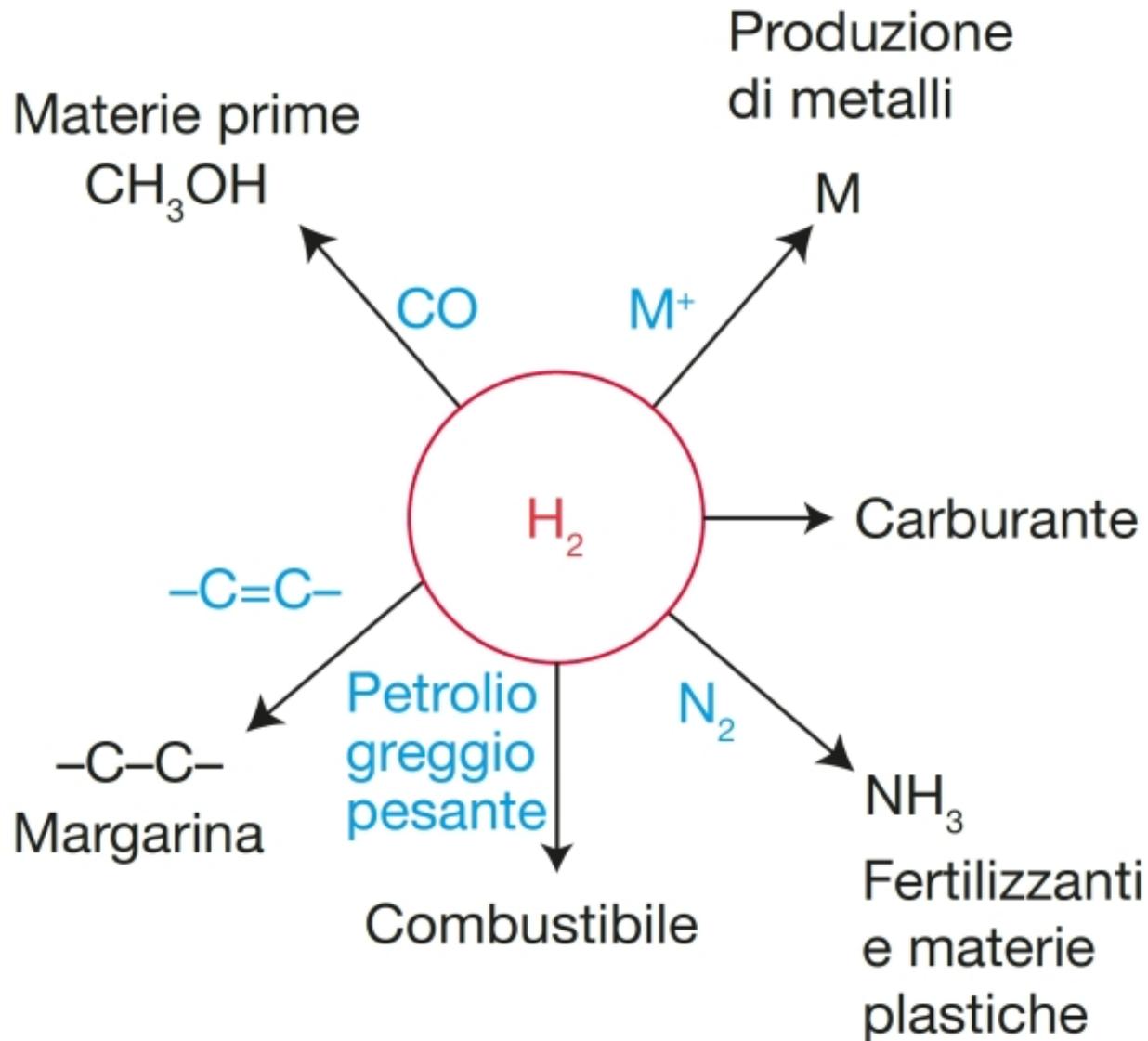
# Protone e idruro

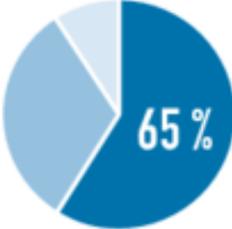
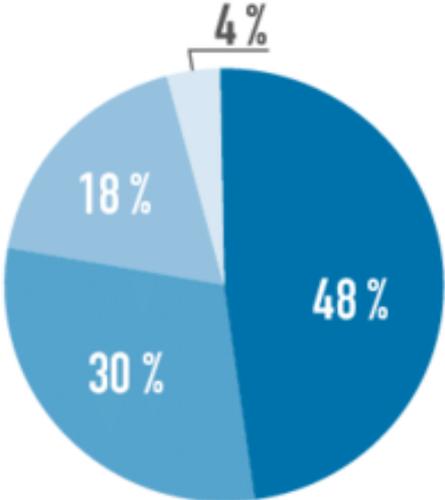
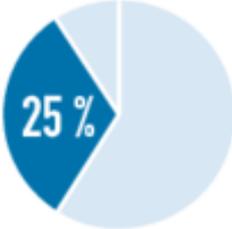
H ha un'elevata energia di ionizzazione ( $1312 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), molto più alta degli elementi del Gruppo 1, e un'affinità elettronica bassa, ma positiva ( $73 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), comunque di gran lunga più bassa di quella degli alogeni.

Il catione idrogeno libero ( $\text{H}^+$ , il **protone**) ha un elevatissimo rapporto carica/raggio, quindi è altamente **polarizzante** e un acido di Lewis *hard* e molto forte.

Viceversa lo ione **idruro**,  $\text{H}^-$ , è altamente **polarizzabile** e una base forte a carattere *soft*. Il raggio di  $\text{H}^-$  varia notevolmente a seconda dell'atomo a cui è legato (e.g. da 126 pm in LiH a 154 pm in CsH; cfr  $r_{\text{H}} = 37 \text{ pm}$ ).

# Principali usi di H<sub>2</sub>

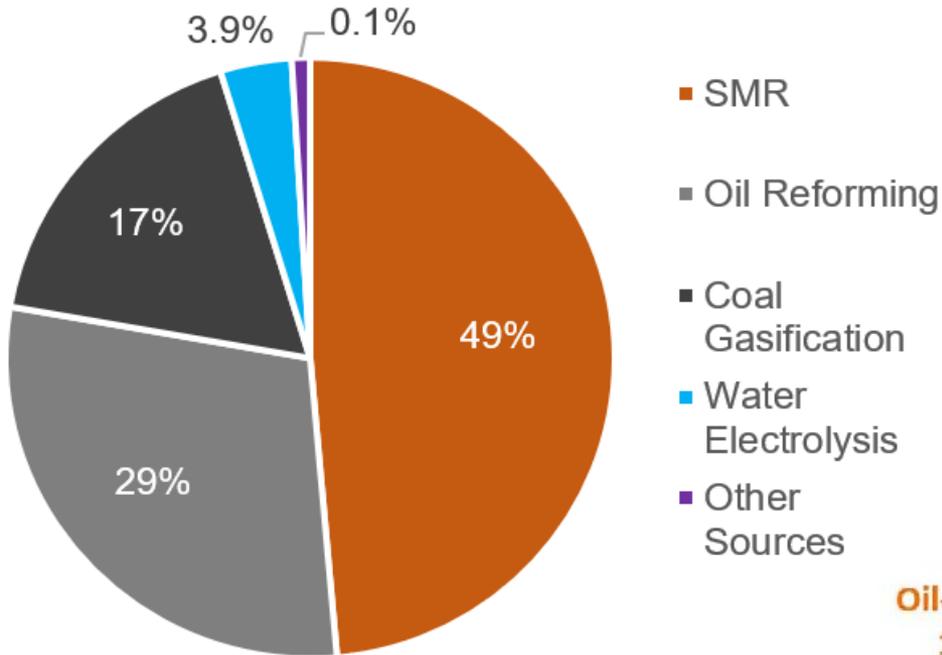


INDUSTRY SECTOR	KEY APPLICATIONS	PERCENTAGE OF GLOBAL H <sub>2</sub> DEMAND	HYDROGEN SOURCES
CHEMICAL	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ammonia</li> <li>• Polymers</li> <li>• Resins</li> </ul>		 <ul style="list-style-type: none"> <li><span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: #0056b3; margin-right: 5px;"></span> Natural Gas</li> <li><span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: #4682b4; margin-right: 5px;"></span> Oil</li> <li><span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: #add8e6; margin-right: 5px;"></span> Coal</li> <li><span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: #b0c4de; margin-right: 5px;"></span> Electrolysis</li> </ul>
REFINING	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydrocracking</li> <li>• Hydrotreating</li> </ul>		
IRON & STEEL	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Annealing</li> <li>• Blanketing gas</li> <li>• Forming gas</li> </ul>		
GENERAL INDUSTRY	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Semiconductor</li> <li>• Propellant fuel</li> <li>• Glass production</li> <li>• Hydrogenation of fats</li> <li>• Cooling of generators</li> </ul>		

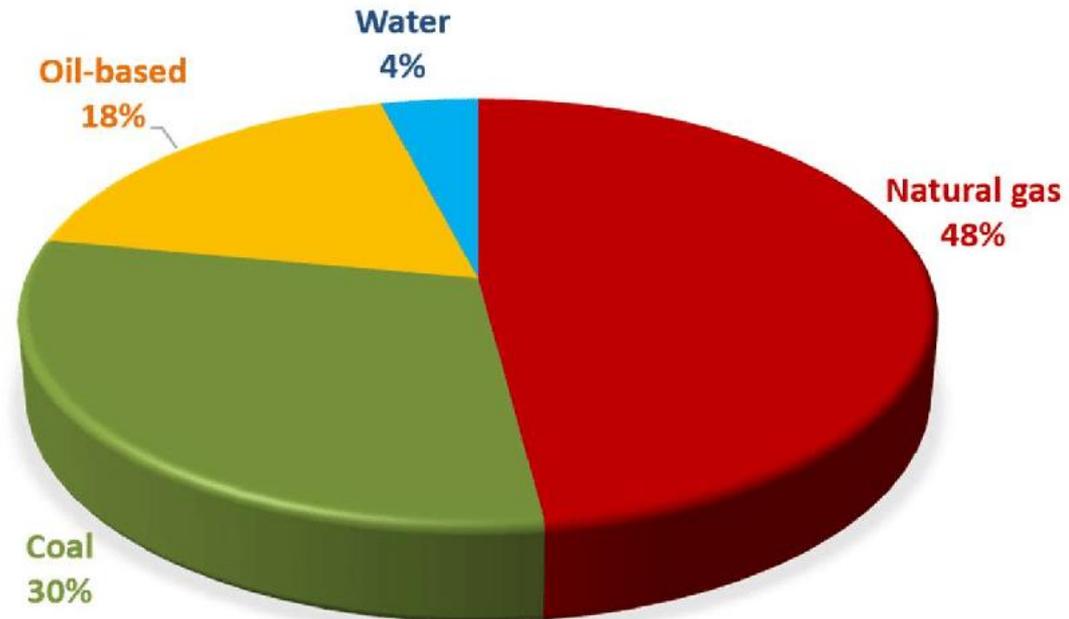
Copyright: Hincio 2016

# Produzione di H<sub>2</sub>

Global Hydrogen Production by Method



>65 Mt nel 2012

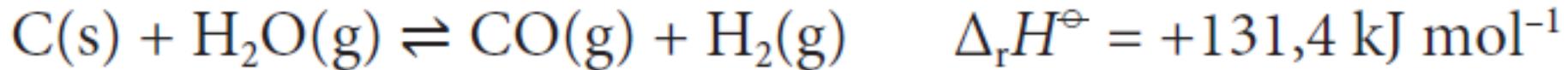


# Produzione di H<sub>2</sub> da combustibili fossili

## *Steam reforming* di idrocarburi



## Gasificazione del carbone



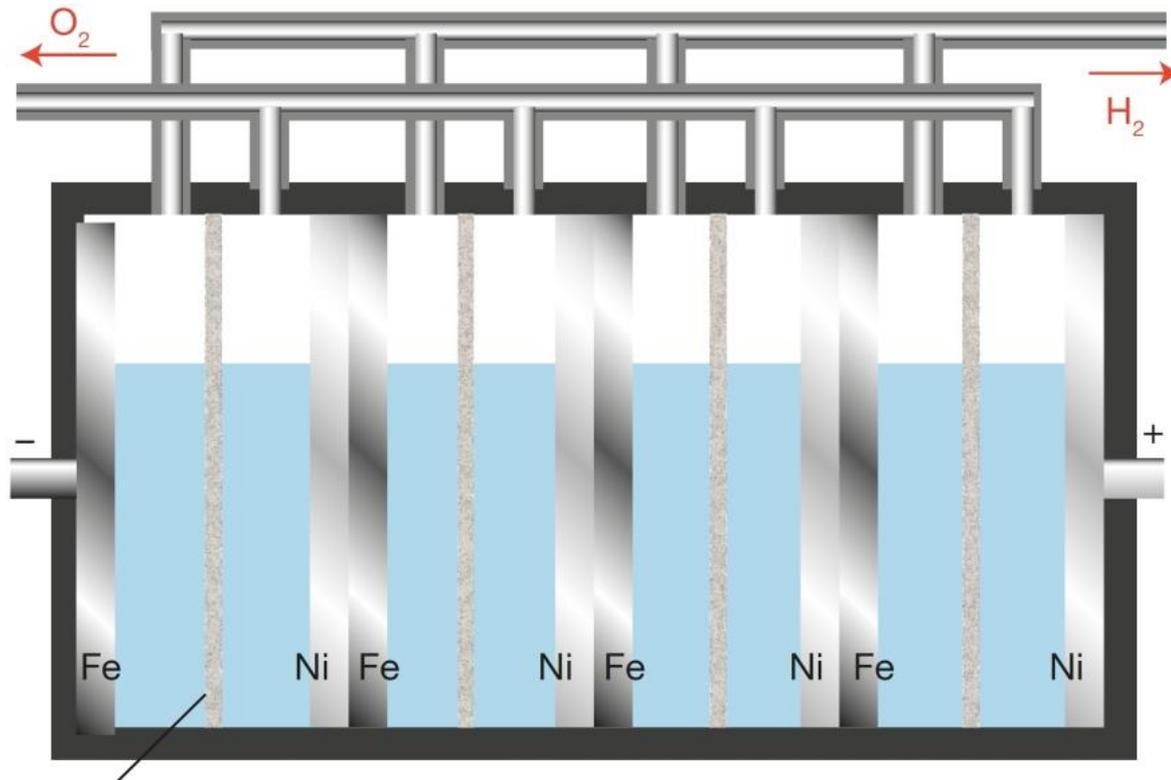
## Reazione di spostamento del gas d'acqua



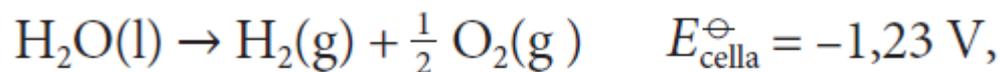
## Cattura di CO<sub>2</sub>

# Produzione di H<sub>2</sub> da fonti rinnovabili

## Elettrolisi di H<sub>2</sub>O (processo soda-cloro)

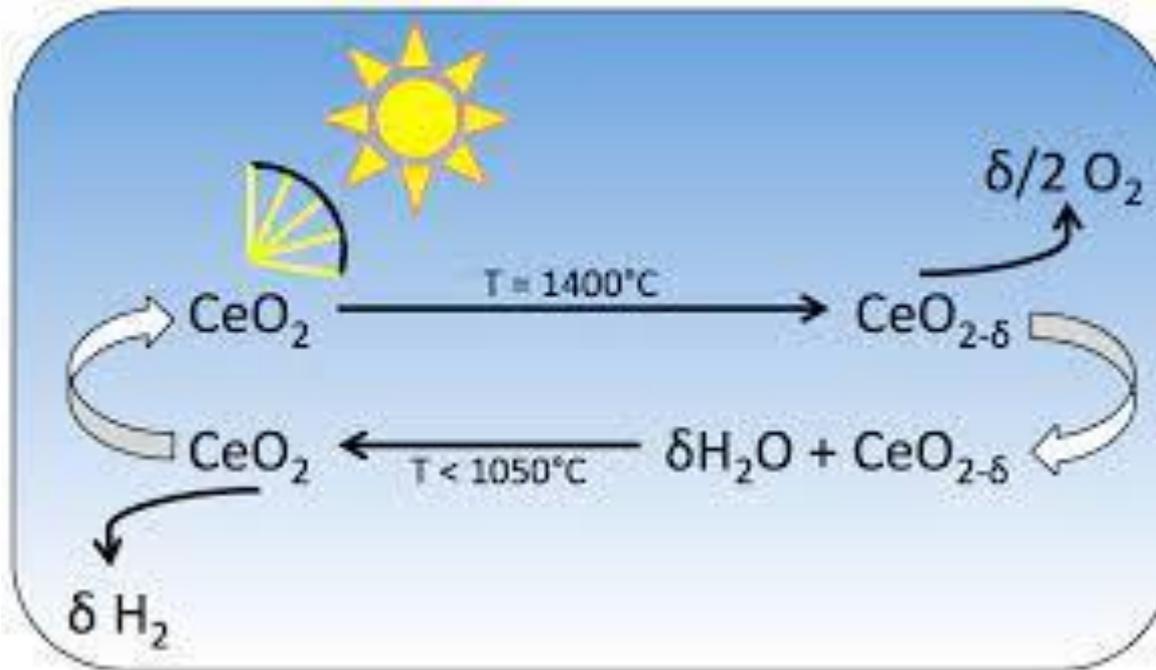


Membrana

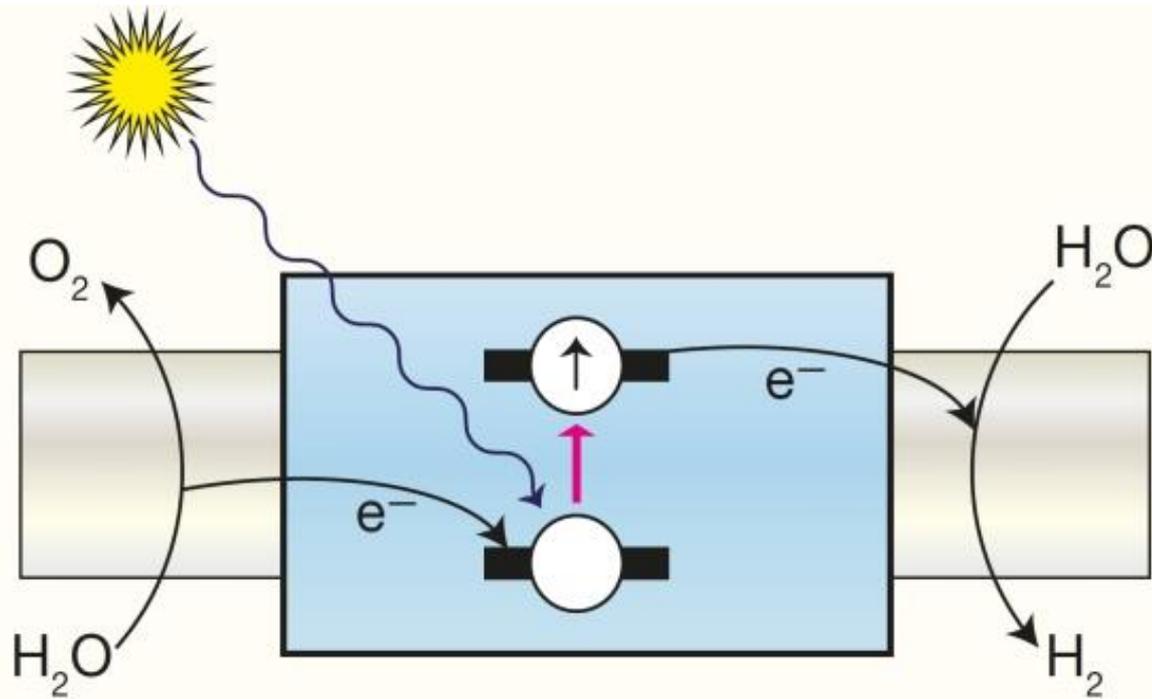


$$\Delta_r G^{\ominus} = +237 \text{ kJ mol}^{-1}$$

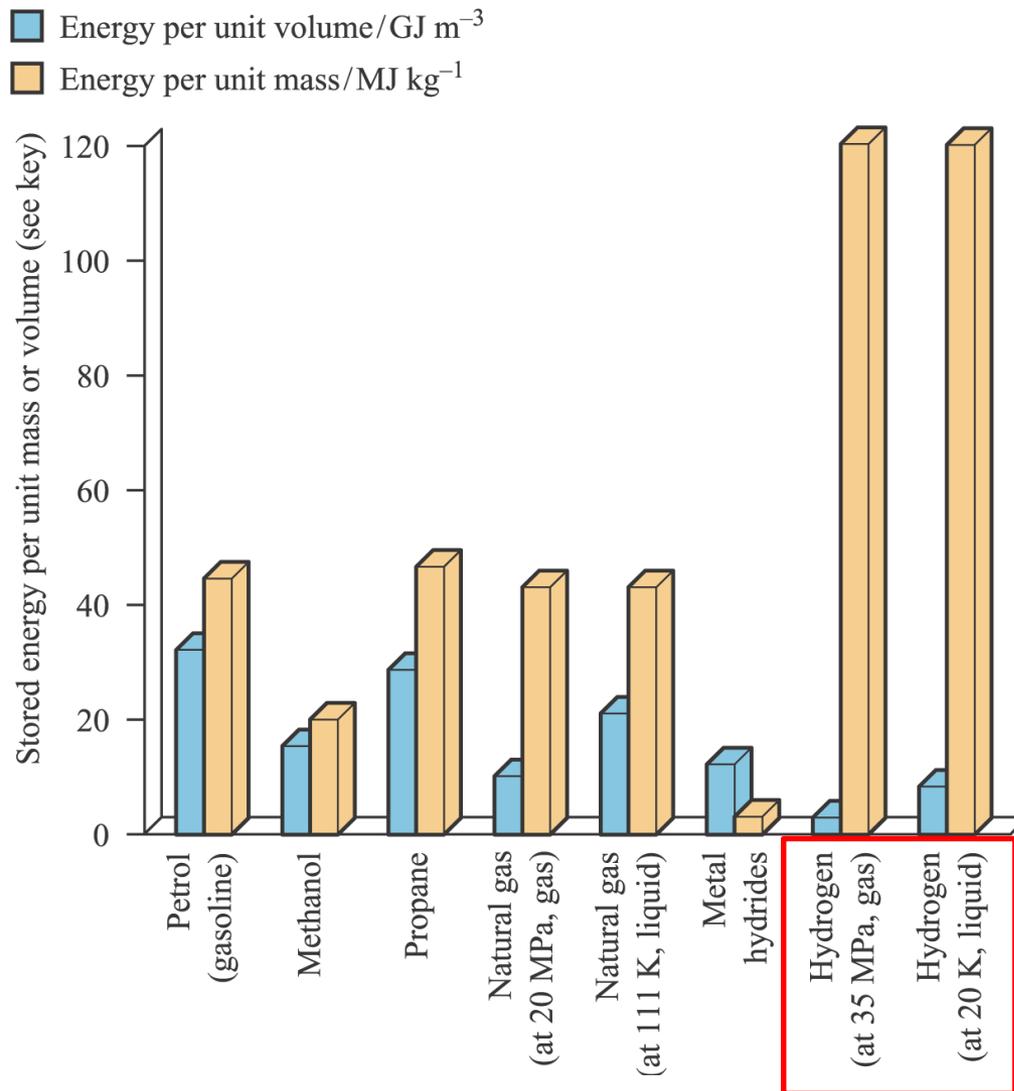
# Termolisi dell'acqua



# Produzione di $H_2$ per via foto-elettrochimica (*fotosintesi artificiale*)



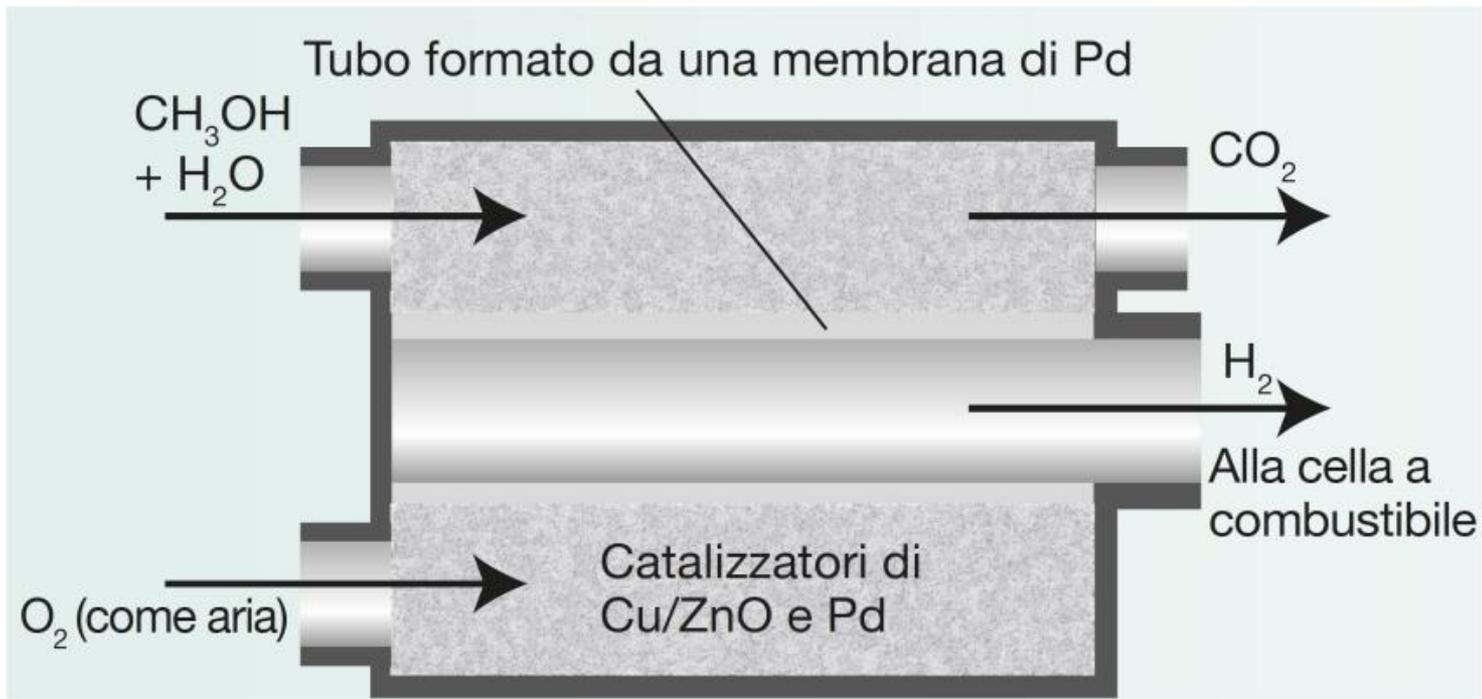
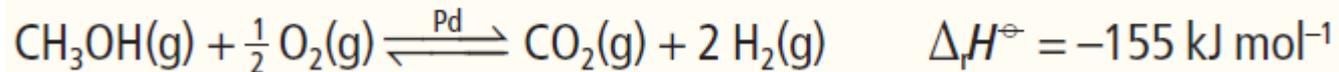
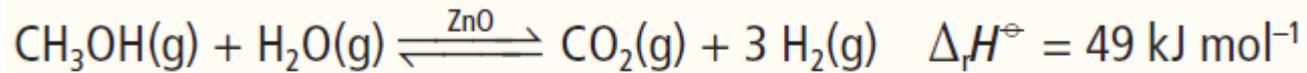
# L'idrogeno come carburante



Tra i combustibili, H<sub>2</sub> ha l'**entalpia specifica** più alta (entalpia standard di combustione divisa per la massa, circa 3 volte quella degli idrocarburi) ma ha una **densità energetica molto bassa** (entalpia standard di combustione divisa per il suo volume) e perciò è molto inferiore ai carburanti a base di idrocarburi.

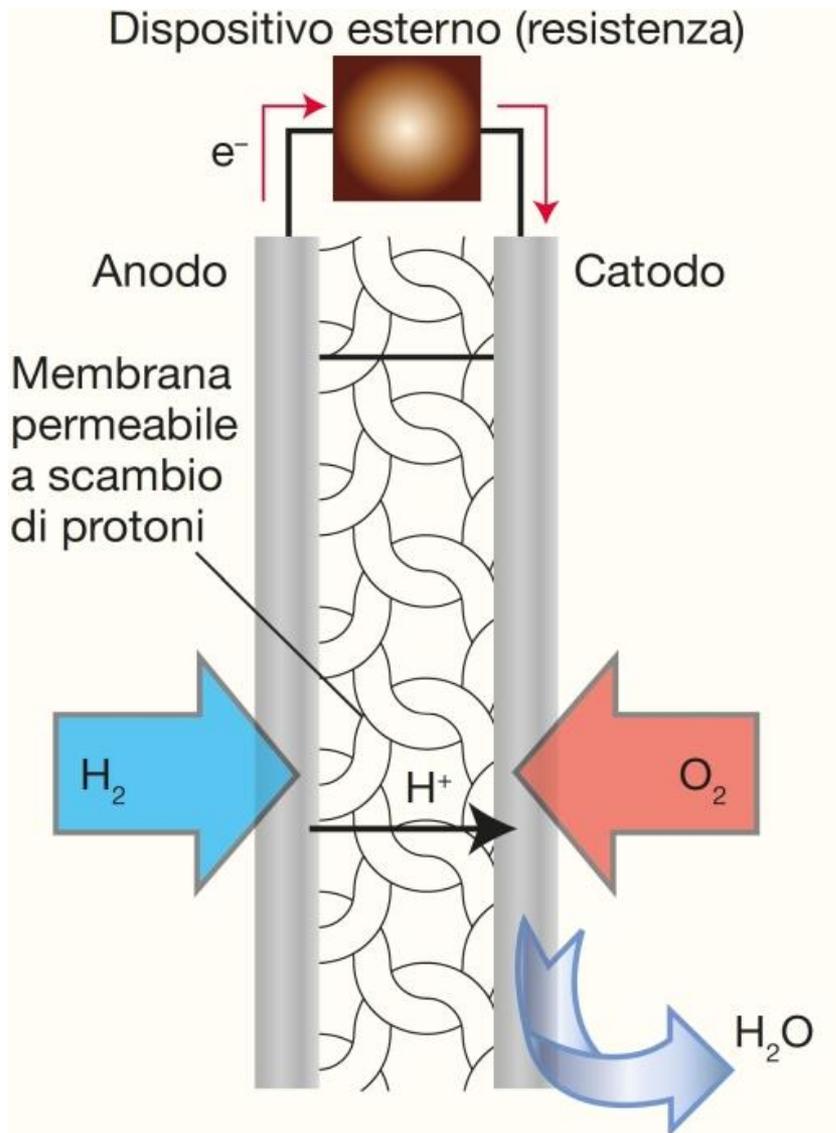
# Produzione di H<sub>2</sub> da *steam reforming* di CH<sub>3</sub>OH

Il modo principale di utilizzare H<sub>2</sub> nei veicoli consiste nel produrlo direttamente a bordo e farlo reagire in una **cella a combustibile** per produrre elettricità.



*Reformer per metanolo*

# Cella a combustibile con membrana a scambio protonico (*proton exchange membrane*, PEM)



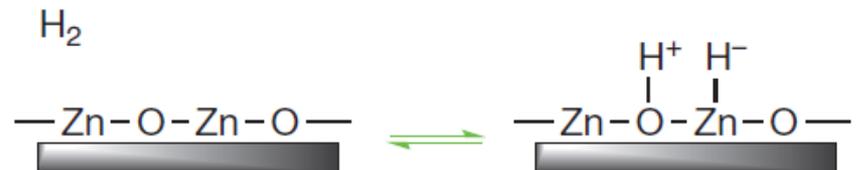
Anodo e catodo contengono un catalizzatore (Pt) per convertire il combustibile ( $H_2$ ) e l'ossidante ( $O_2$ ), rispettivamente, in  $H^+$  e  $H_2O$ . La membrana, di solito fatta di Nafion®, consente di trasferire al catodo gli ioni  $H^+$  prodotti all'anodo. Opera a 80 – 100 °C, generando un voltaggio di ca. 0.7 V.

Le **celle dirette a metanolo** (*direct methanol fuel cell*, DMFC, con ossidazione all'anodo di  $CH_3OH$  a  $CO_2$  e  $H_2O$ ) non richiedono il *reformer*, ma sono meno efficienti.

# Reazioni di H<sub>2</sub>

La molecola H<sub>2</sub> possiede un'entalpia di legame elevata (436 kJ mol<sup>-1</sup>) e una distanza di legame corta (74 pm), ed è quindi una molecola piuttosto inerte. Il legame H–H è il più forte legame singolo omonucleare noto

La dissociazione eterolitica di H<sub>2</sub> richiede più energia di quella omolitica. Avviene se assistita da reagenti o superfici che formano legami forti con H<sup>+</sup> e H<sup>-</sup>.



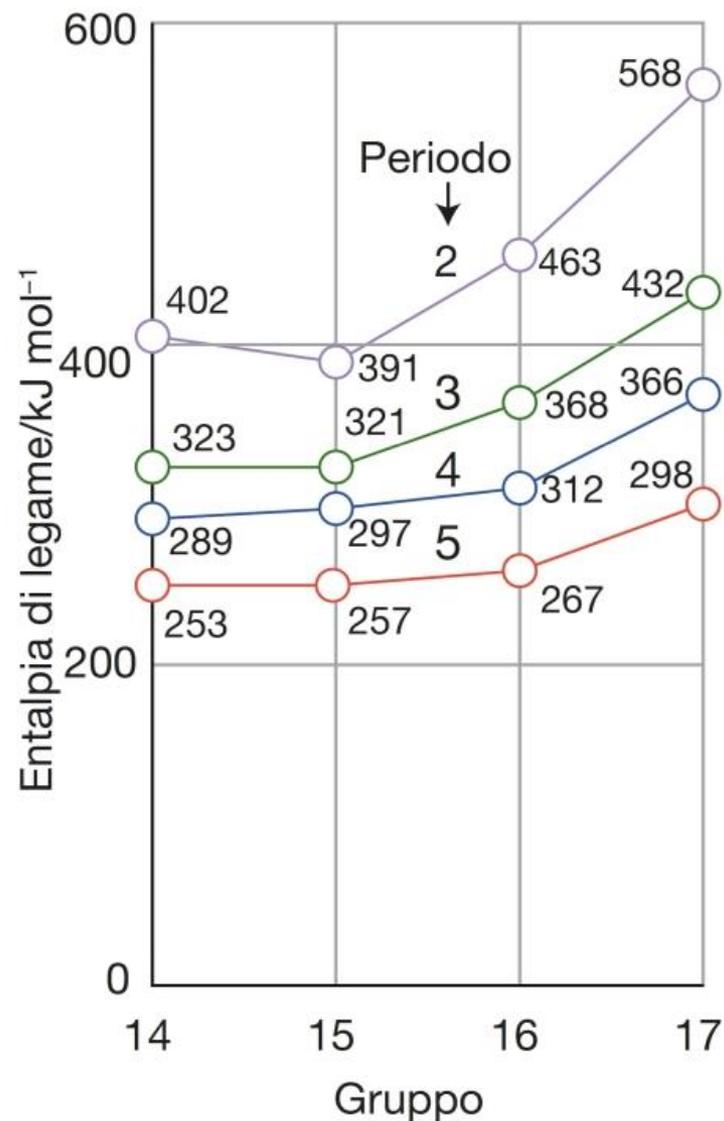
# Idruri binari

	1	2											13	14	15	16	17	18
1																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Affinchè un idruro binario possa essere esoergonico e stabile rispetto ai suoi elementi, i legami E–H devono essere più forti del legame H–H.

Nel blocco p la forza dei legami E–H diminuisce spostandosi dall'alto verso il basso in ciascun gruppo, a causa della limitata sovrapposizione dell'orbitale H1s, relativamente compatto, con gli orbitali s e p più diffusi degli altri atomi.

Di conseguenza, mentre gli idruri binari dei primi membri di ogni gruppo ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HF}$ ) sono esoergonici, gli analoghi composti dei loro congeneri diventano via via meno stabili scendendo lungo il gruppo.



# Entalpie di formazione degli idruri

TABELLA 10.1 Energia libera di Gibbs standard,  $\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$ , per la formazione di composti binari dell'idrogeno con elementi dei blocchi s e p a 25 °C.\*

Periodo	Gruppo						
	1	2	3	14	15	16	17
2	LiH(s) -68,4	BeH <sub>2</sub> (s) (+20)	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) +37,2	CH <sub>4</sub> (g) -50,7	NH <sub>3</sub> (g) -16,5	H <sub>2</sub> O(l) -237,1	HF(g) -273,2
3	NaH(s) -33,5	MgH <sub>2</sub> (s) -35,9	AlH <sub>3</sub> (s) +46,4	SiH <sub>4</sub> +56,9	PH <sub>3</sub> (g) +13,4	H <sub>2</sub> S(g) -33,6	HCl(g) -95,3
4	KH(s) (-36)	CaH <sub>2</sub> (s) -147,2	Ga <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (s) > 0	GeH <sub>4</sub> (g) +113,4	AsH <sub>3</sub> (g) +68,9	H <sub>2</sub> Se(g) +15,9	HBr(g) -53,5
5	RbH(s) (-30)	SrH <sub>2</sub> (s) (-141)		SnH <sub>4</sub> (g) +188,3	SbH <sub>3</sub> (g) +147,8	H <sub>2</sub> Te(g) > 0	HI(g) +1,7
6	CsH(s) (-32)	BaH <sub>2</sub> (s) (-140)					

\* I valori in parentesi sono delle stime.

# Reattività degli idruri molecolari

Rottura omolitica

(e.g. decomposizione termica degli idruri molecolari)



Rottura eterolitica con generazione di  $\text{H}^+$   
(acido di Brønsted, H protonico)



Rottura eterolitica con generazione della base di Lewis  $\text{H}^-$   
(H idrurico, e.g.  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{LiAlH}_4$ )



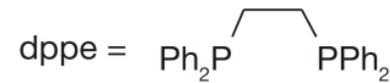
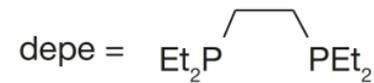
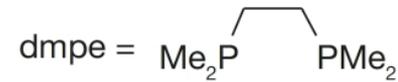
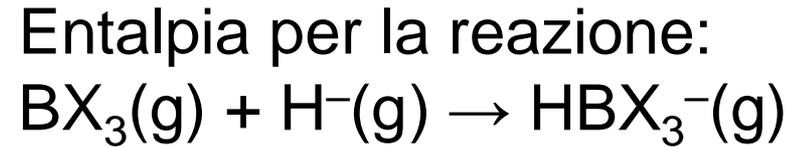
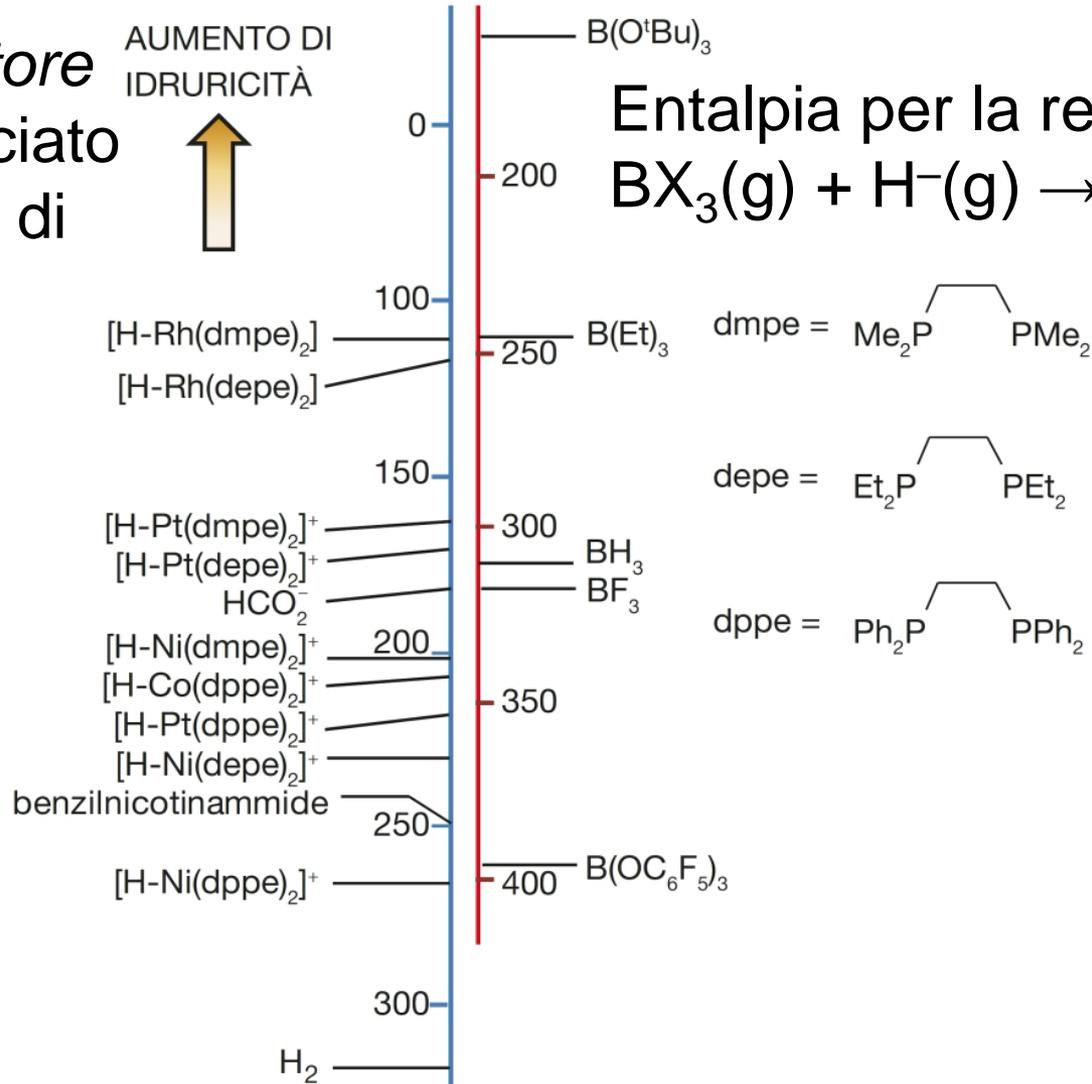
# Affinità idrurica e capacità idruro-donatrice

Capacità idruro-donatrici  
di specie misurate in  
acetonitrile ( $\Delta_{\text{H}}G^{\ominus} / \text{kJ mol}^{-1}$ )

Affinità idrurica di  
specie calcolate in fase  
gassosa ( $-\Delta_{\text{H}}H^{\ominus} / \text{kJ mol}^{-1}$ )

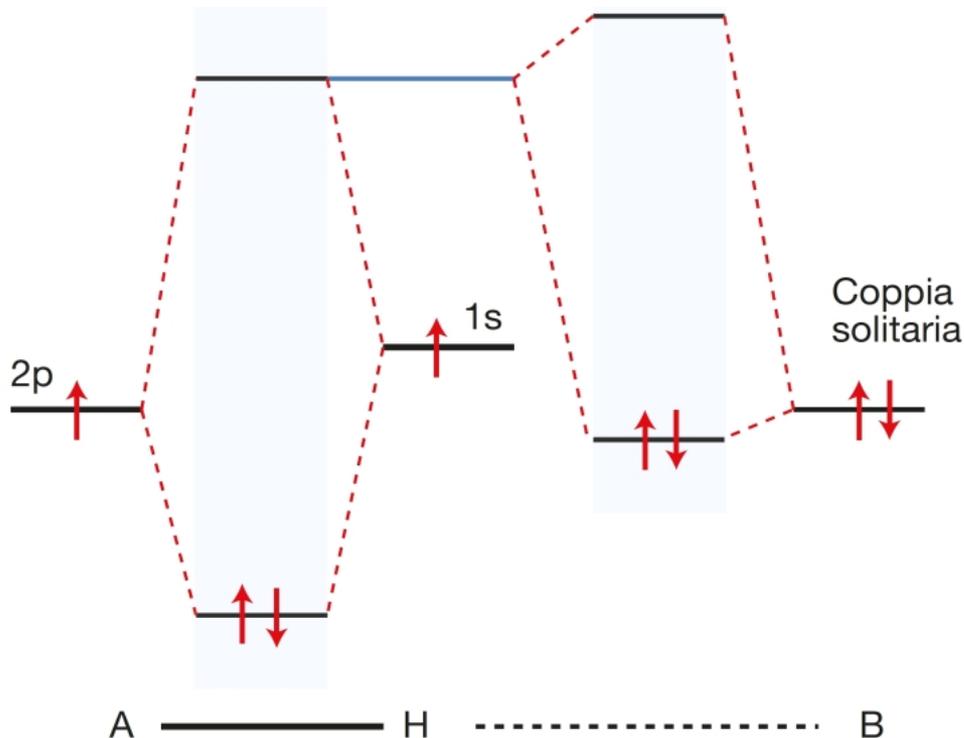
A un forte *donatore*  
di idruro è associato  
un basso valore di  
 $\Delta_{\text{H}}G^{\ominus}$ .

AUMENTO DI  
IDRURICITÀ



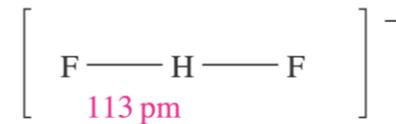
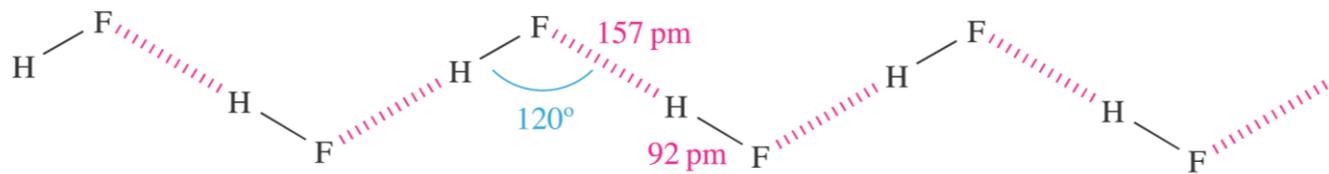
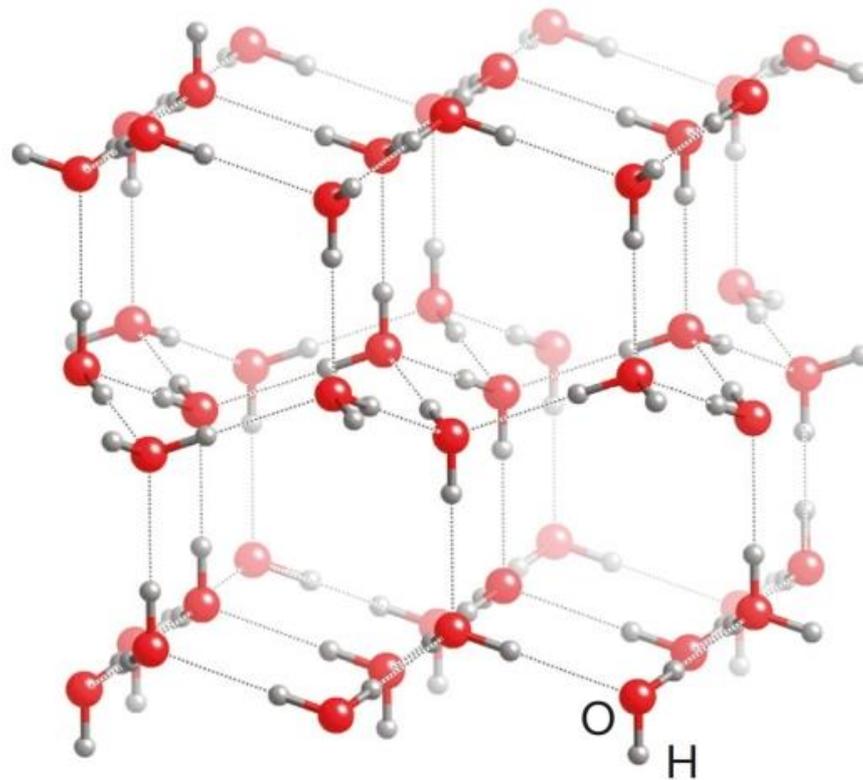
# Legame a idrogeno

Il legame a idrogeno, indicato come  $A-H\dots B$ , è il risultato di un'interazione debole tra un atomo di idrogeno che è legato covalentemente ad un atomo elettronegativo A e una coppia solitaria su un atomo elettronegativo B situato nelle vicinanze. Come lunghezza del legame si considera la distanza fra A e B.

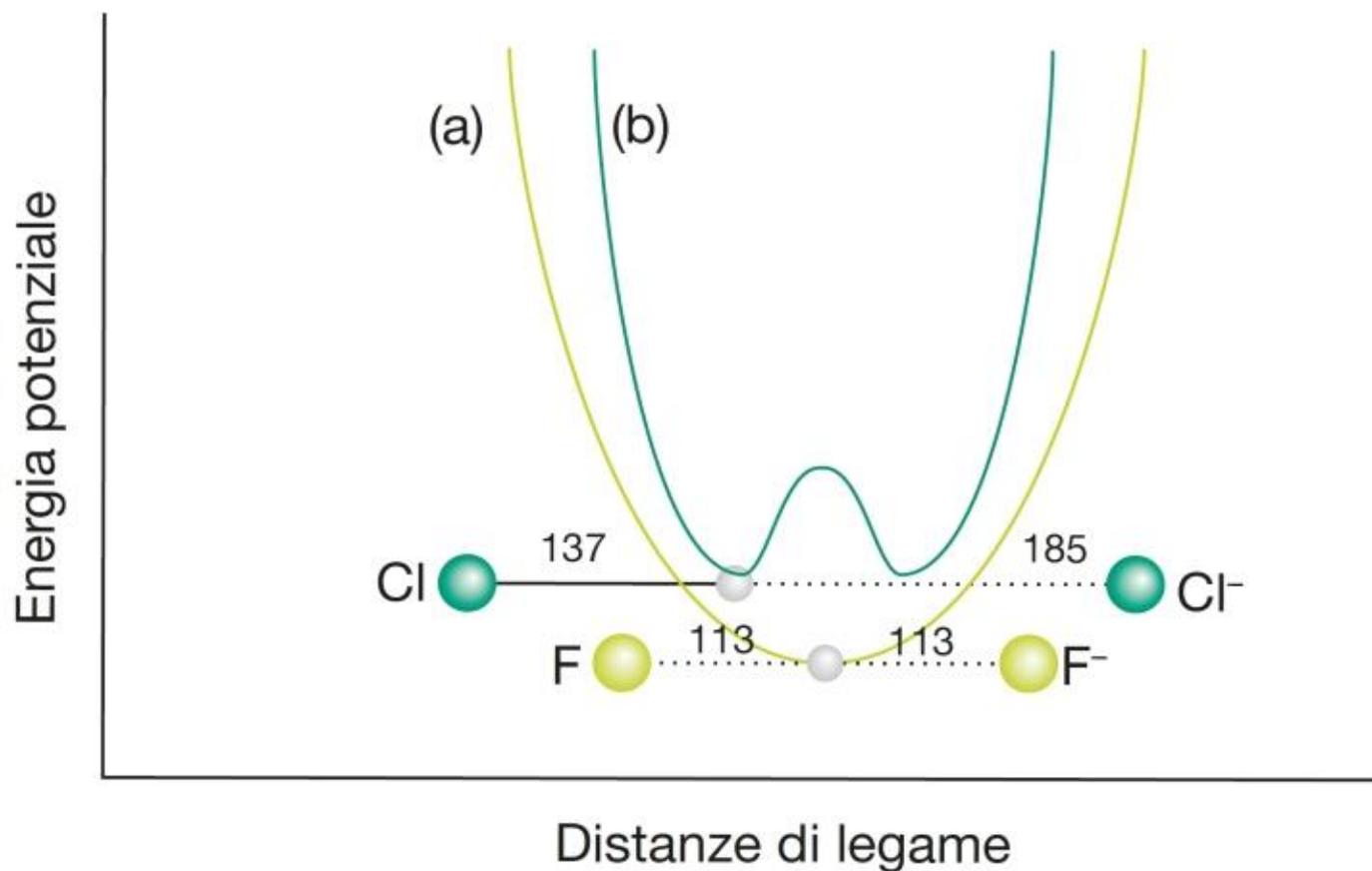


I legami a idrogeno sono molto più deboli dei tipici legami covalenti, con energie di dissociazione che spaziano in un intervallo piuttosto ampio, tipicamente  $10-60 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ciò nonostante, la loro influenza collettiva può essere enorme.

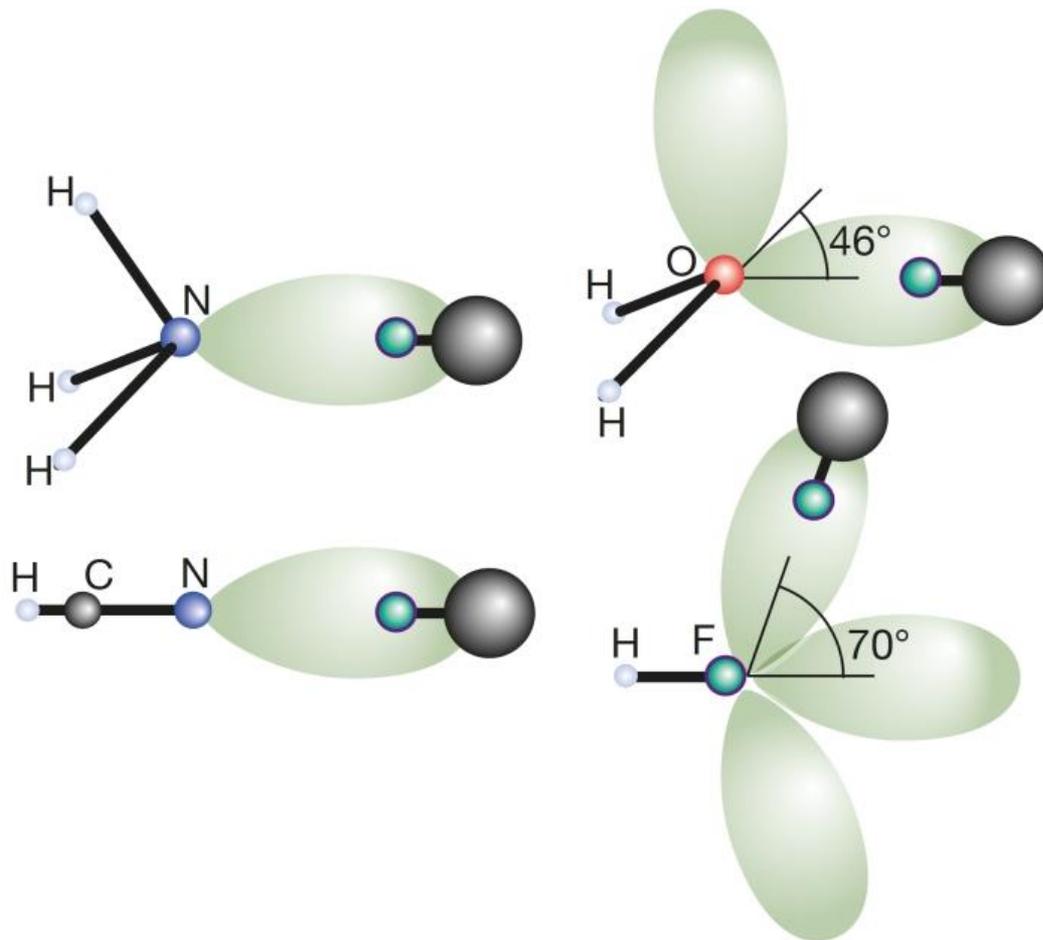




Il legame a idrogeno è di solito asimmetrico, anche quando i due atomi connessi dal legame sono uguali. Fa eccezione lo ione bifluoruro,  $[\text{FHF}]^-$ , che presenta un legame a idrogeno simmetrico (e molto forte,  $465 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).



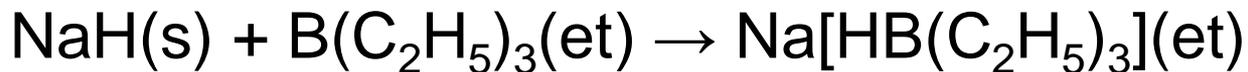
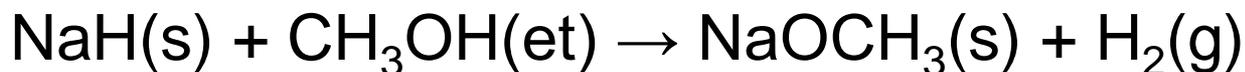
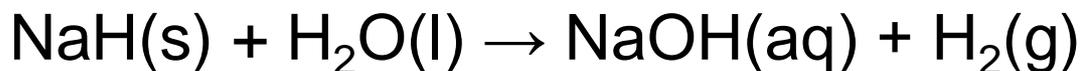
Le strutture in fase gassosa di addotti tenuti assieme da legami a idrogeno sottolineano l'importanza dell'orientazione delle coppie solitarie prevista dalla teoria VSEPR



# Idruri salini

L'elettrolisi di idruri salini fusi produce idrogeno gassoso all'anodo (il sito dell'ossidazione). Questa reazione rappresenta un'evidenza chimica dell'esistenza degli ioni discreti  $\text{H}^-$ .

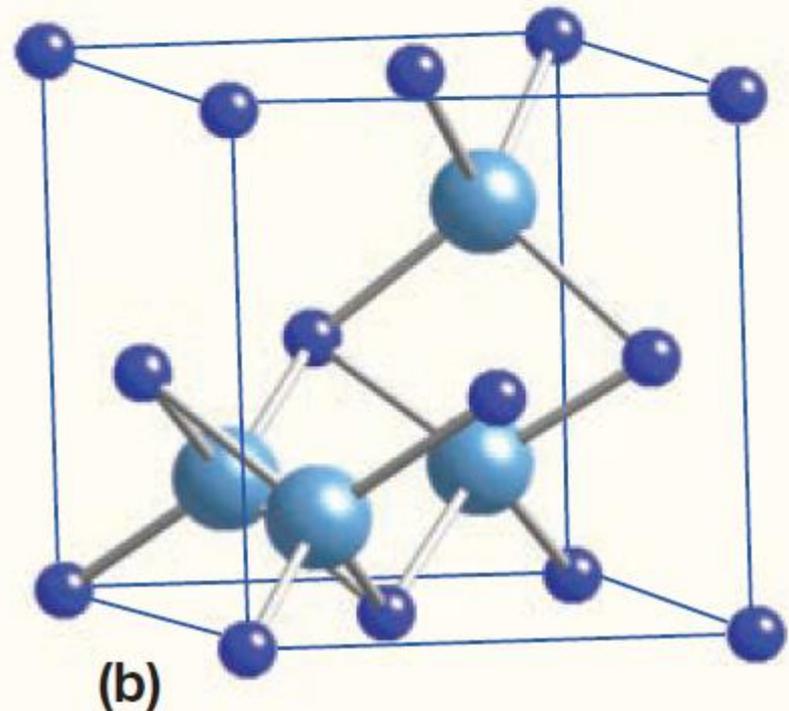
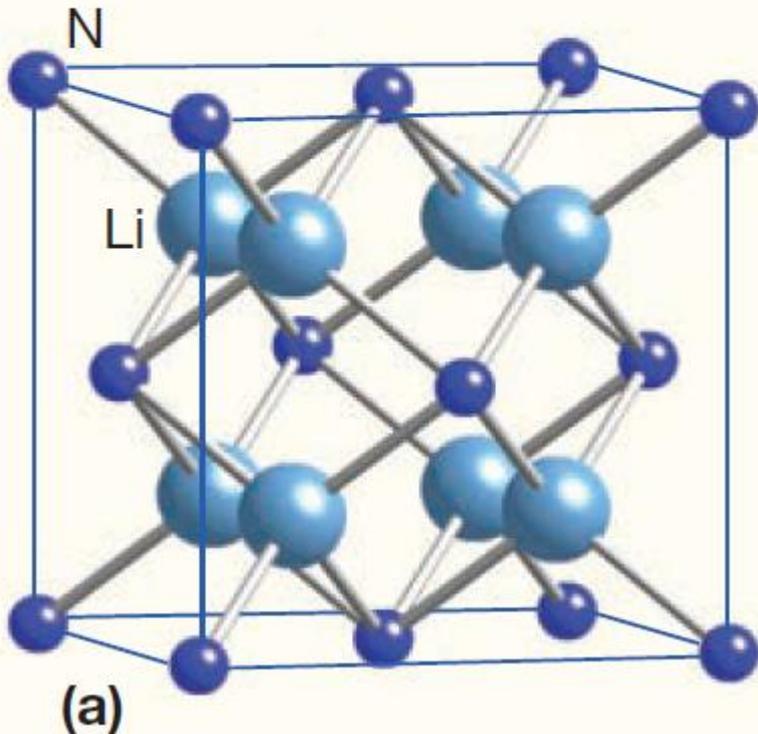
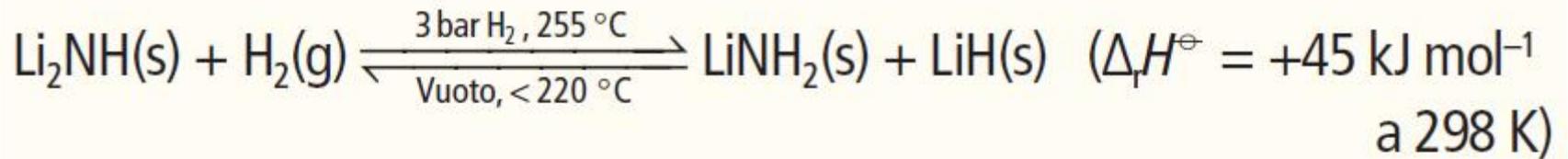
A contatto con acidi di Brønsted gli idruri salini liberano  $\text{H}_2$  (spesso in modo violento), mentre agli elettrofili trasferiscono ioni  $\text{H}^-$ .



Gli idruri salini sono piroforici; ad esempio, l'idruro di sodio finemente suddiviso può incendiarsi se lasciato a contatto con l'umidità dell'aria.

# Immagazzinamento reversibile di H<sub>2</sub>

## Ammidi e immidi di litio



# Idruri metallici

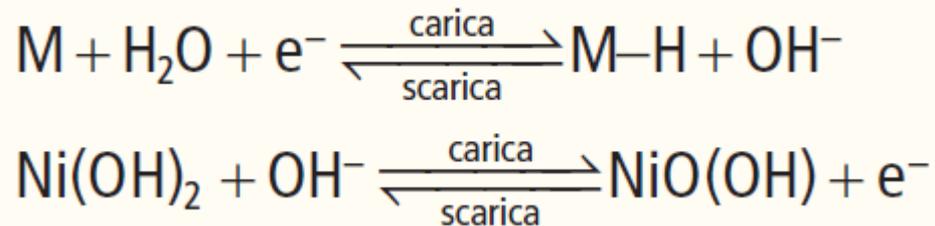
Molti idruri metallici hanno una composizione variabile (non-stechiometrici) e l'idrogeno ha una elevata mobilità. Perciò sono dei materiali potenzialmente adatti per l'immagazzinamento dell'idrogeno.

Sono meno densi del metallo di partenza e sono fragili (*brittle*), una proprietà che genera dei grossi problemi nella costruzione di condutture per il trasporto di H<sub>2</sub>.

# Batterie nichel – metalloidruro (NiMH)

Batterie ricaricabili simili a quelle Ni/Cd, di possibile uso nei veicoli elettrici.

Il catodo è fatto da una lega di metalli misti su cui si formano reversibilmente i metallo-idruri (e.g.  $\text{LaNi}_5 \rightarrow \text{LaNi}_5\text{H}_6$ ). L'anodo è fatto da  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Le reazioni agli elettrodi sono:



La forza del legame M–H nel metallo idruro è cruciale per il funzionamento della batteria. L'entalpia di legame ideale cade nell'intervallo 25-50  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Se l'entalpia di legame è troppo bassa si ha, anziché formazione dell'idruro, sviluppo di  $\text{H}_2$ . Se l'entalpia di legame è troppo alta, la reazione non è reversibile. La lega non deve inoltre reagire con l'elettrolita, una soluzione concentrata di KOH.