

L'idrogeno è l'elemento più abbondante nell'universo ed è il decimo per abbondanza in termini di massa sulla Terra (il terzo, dopo O e Si, in termini di atomi).

H₂ viene generato in processi naturali: come prodotto nella fermentazione (batteri che usano H⁺ come ossidante o H₂ come fonte energetica, enzima *idrogenasi*) e come sottoprodotto nella biosintesi dell'ammoniaca.

Isotopi dell'idrogeno

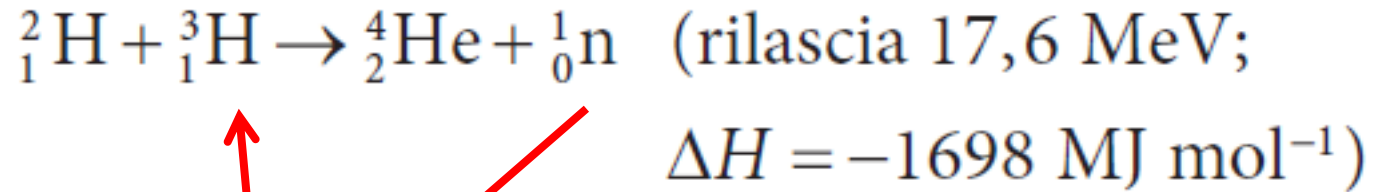
	Protium	Deuterium	Tritium
Symbols [†]	${}^1\text{H}$ or H	${}^2\text{H}$ or D	${}^3\text{H}$ or T
Natural abundance	99.985%	0.0156%	<1 in 10^{17} atoms
Isotopic mass / u	1.0078	2.0141	3.0160
Nuclear spin	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

[†] 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 β ($t_{1/2} = 12,4$ anni)

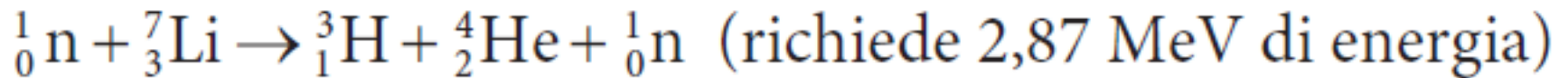
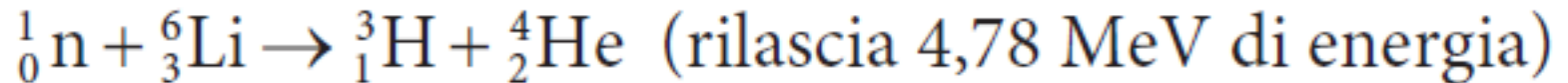
La percentuale di trizio è mantenuta costante da uno stato stazionario tra la sua produzione attraverso il bombardamento dei raggi cosmici nelle zone più alte dell'atmosfera e il suo decadimento radioattivo

Fusione nucleare



In un plasma a ca. 100 MK

Produzione del trizio



Isotopologhi dell'acqua

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

I legami a idrogeno intermolecolari sono più forti in D₂O che in H₂O

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



J. Matthew Neal

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

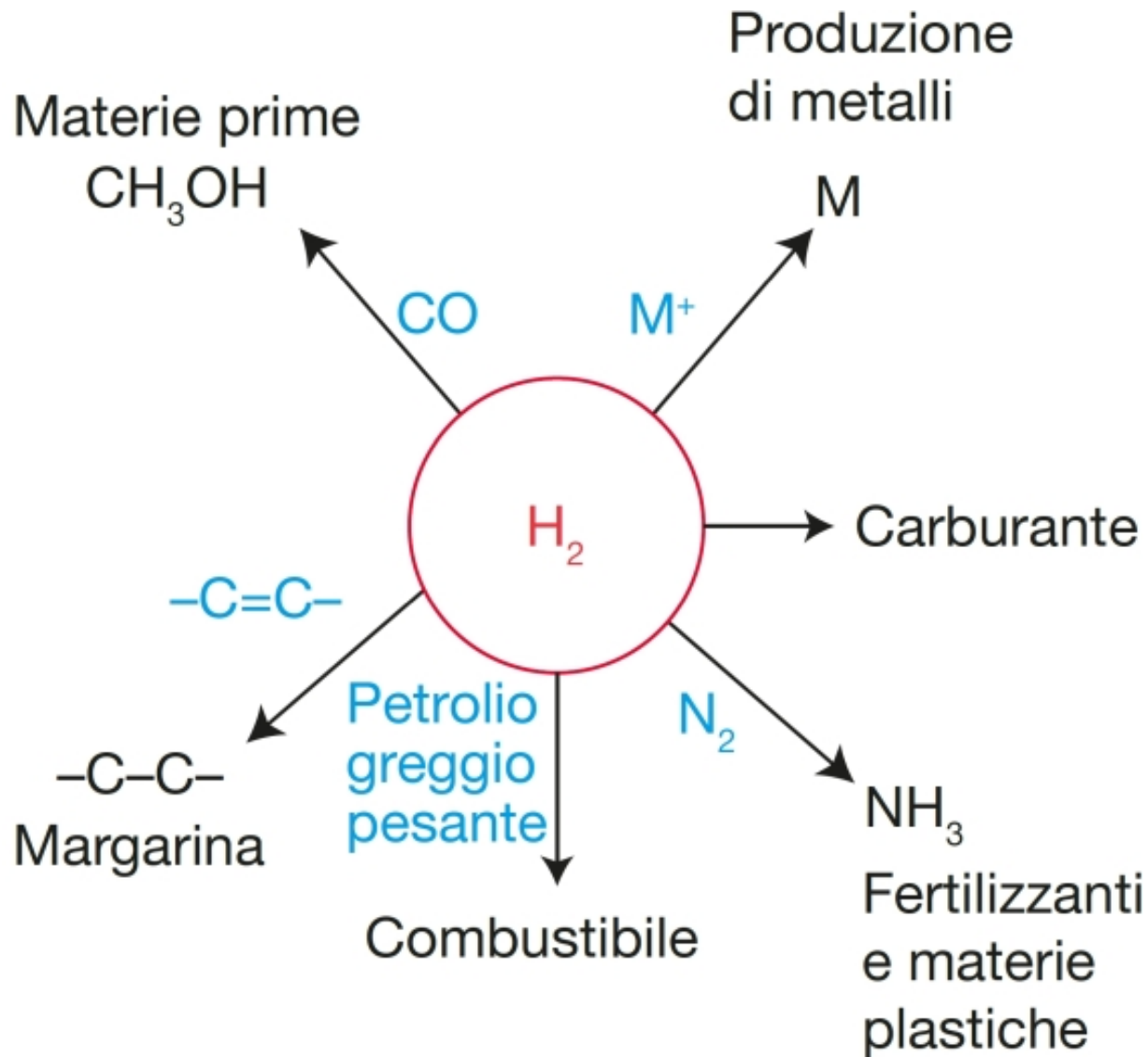
Protone e idruro

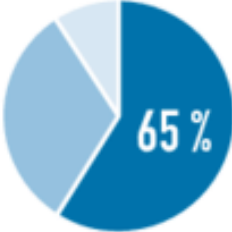
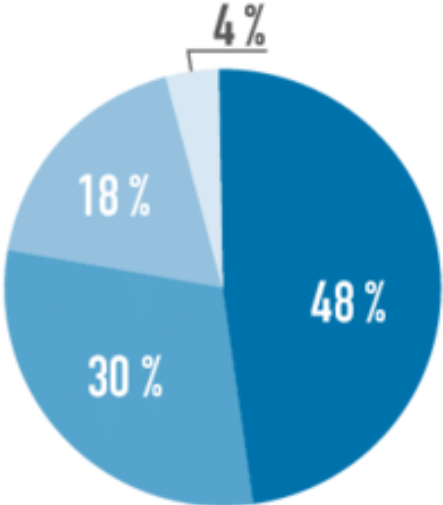
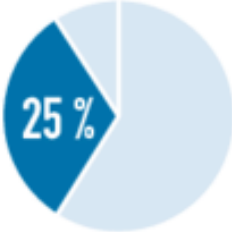

H ha un'elevata energia di ionizzazione (1312 kJ mol^{-1}), molto più alta degli elementi del Gruppo 1, e un'affinità elettronica bassa, ma positiva (73 kJ mol^{-1}), comunque di gran lunga più bassa di quella degli alogeni.

Il catione idrogeno libero (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**, H^- , è altamente **polarizzabile** e una base forte a carattere *soft*. Il raggio di 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 H₂

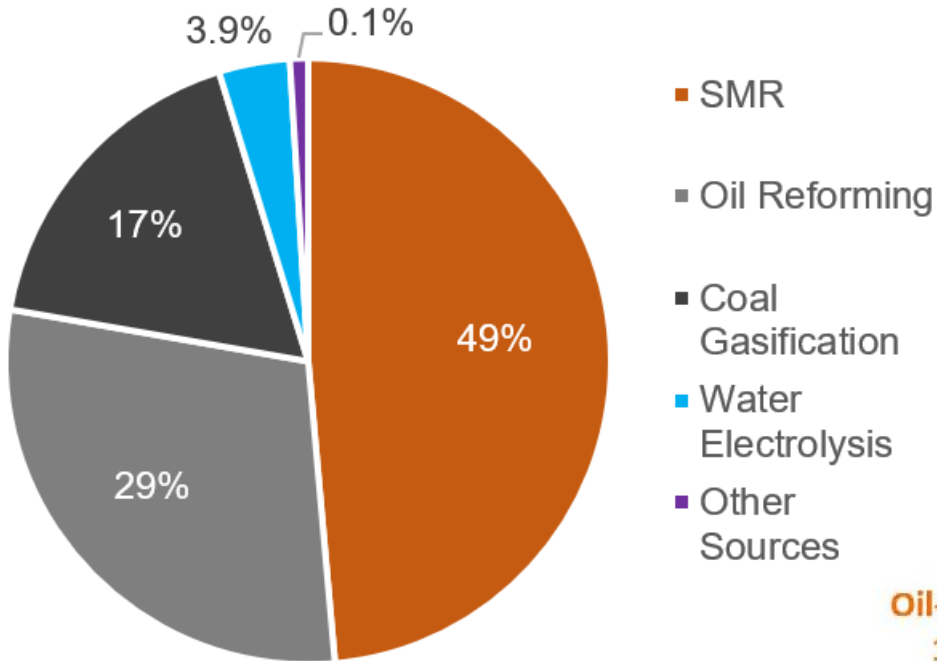


INDUSTRY SECTOR	KEY APPLICATIONS	PERCENTAGE OF GLOBAL H ₂ DEMAND	HYDROGEN SOURCES
CHEMICAL	<ul style="list-style-type: none"> • Ammonia • Polymers • Resins 		 <ul style="list-style-type: none"> ■ Natural Gas ■ Oil ■ Coal ■ Electrolysis
REFINING	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrocracking • Hydrotreating 		
IRON & STEEL	<ul style="list-style-type: none"> • Annealing • Blanketing gas • Forming gas 		
GENERAL INDUSTRY	<ul style="list-style-type: none"> • Semiconductor • Propellant fuel • Glass production • Hydrogenation of fats • Cooling of generators 		

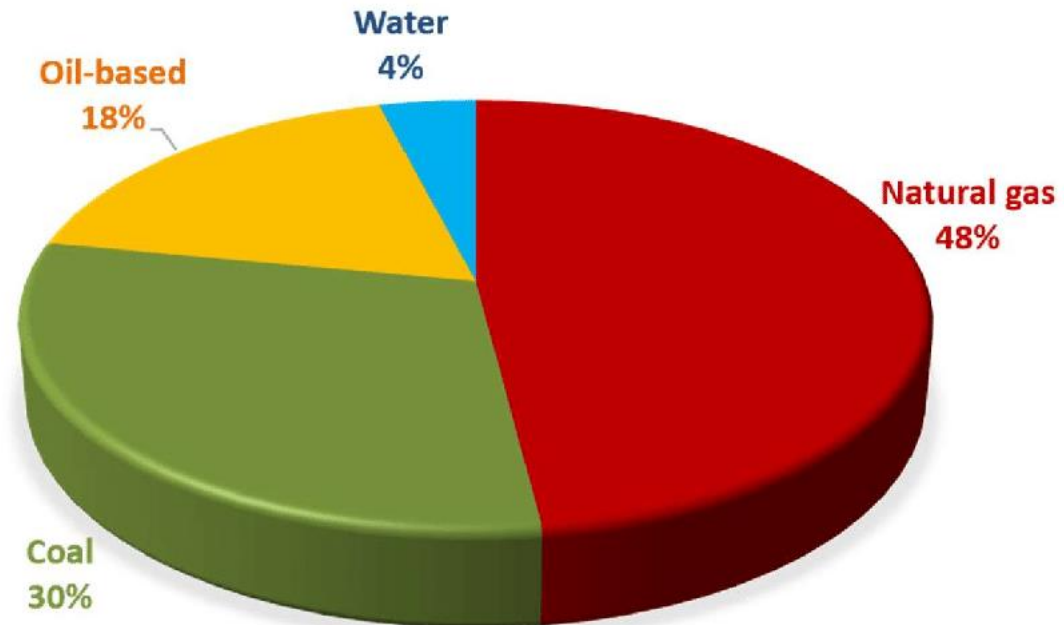
Copyright: Hincio 2016

Produzione di H₂

Global Hydrogen Production by Method



>65 Mt nel 2012

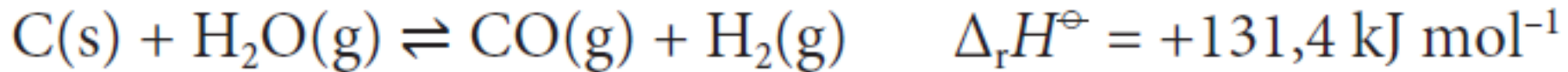


Produzione di H₂ da combustibili fossili

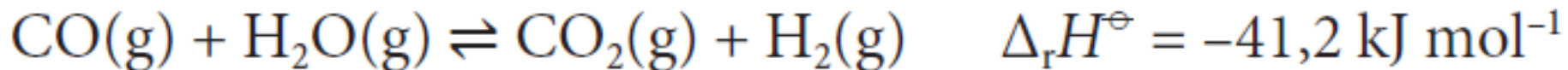
Steam reforming di idrocarburi



Gasificazione del carbone



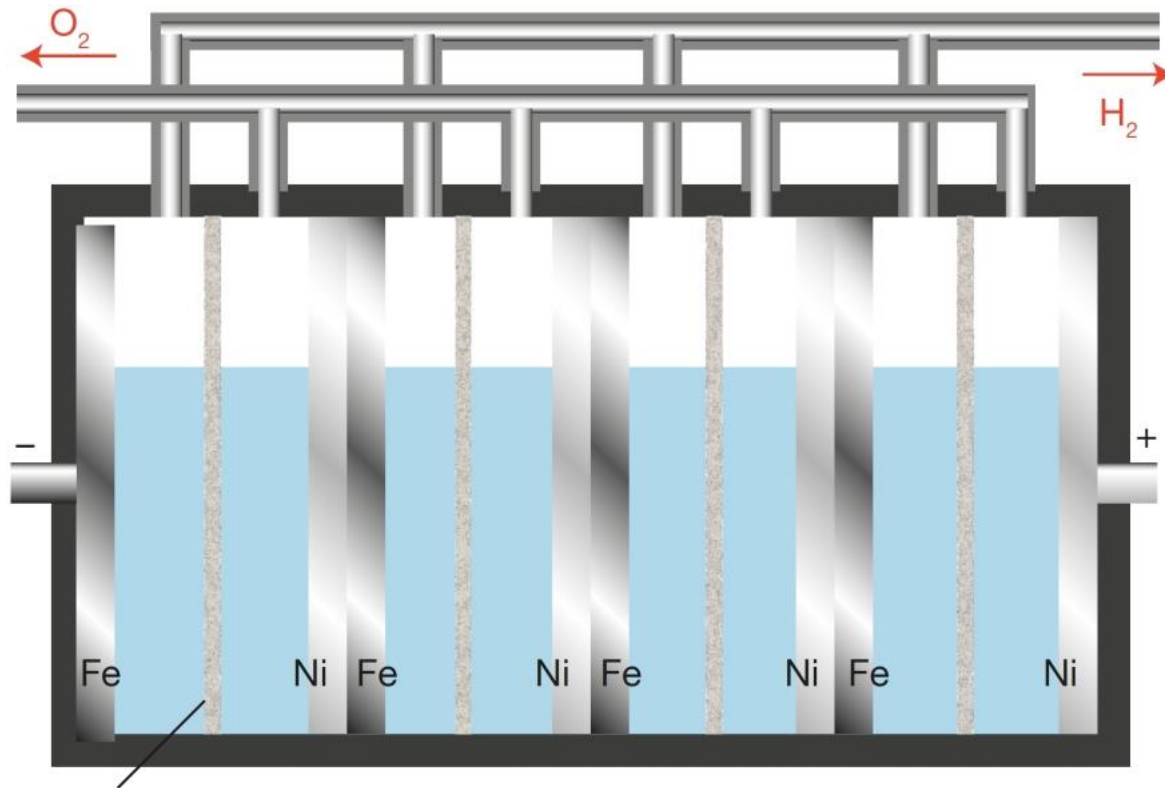
Reazione di spostamento del gas d'acqua



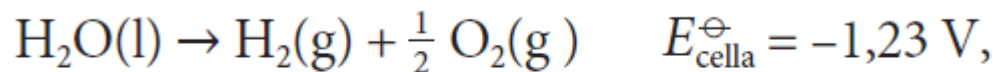
Cattura di CO₂

Produzione di H₂ da fonti rinnovabili

Elettrolisi di H₂O (processo soda-cloro)

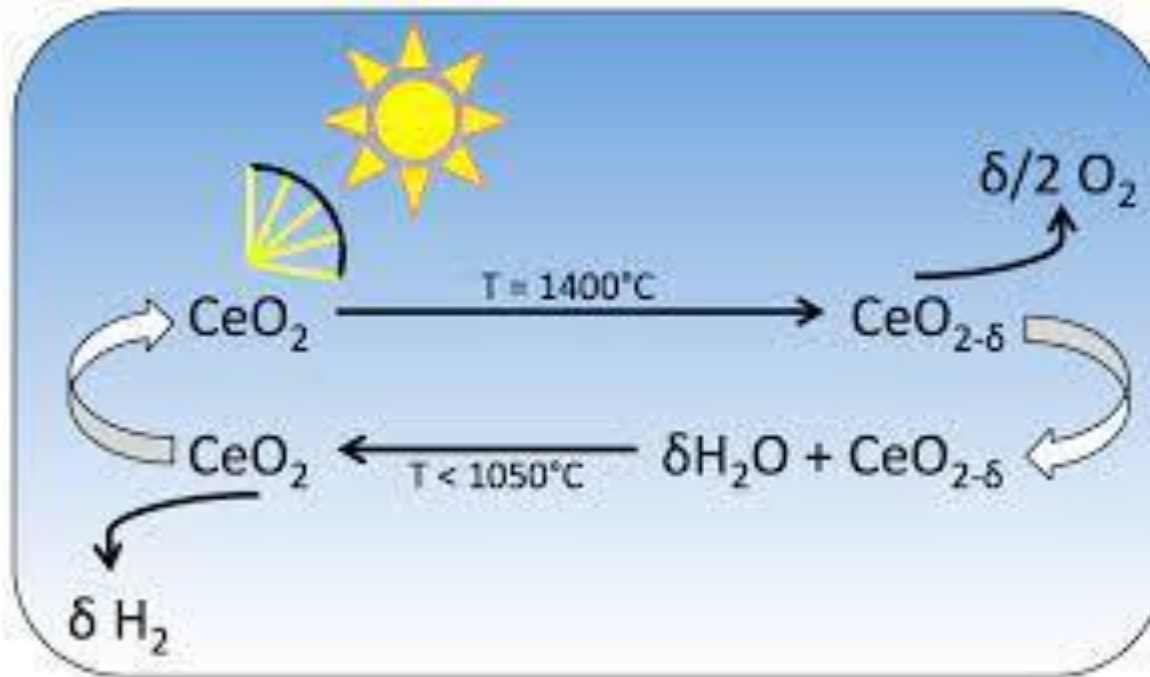


Membrana

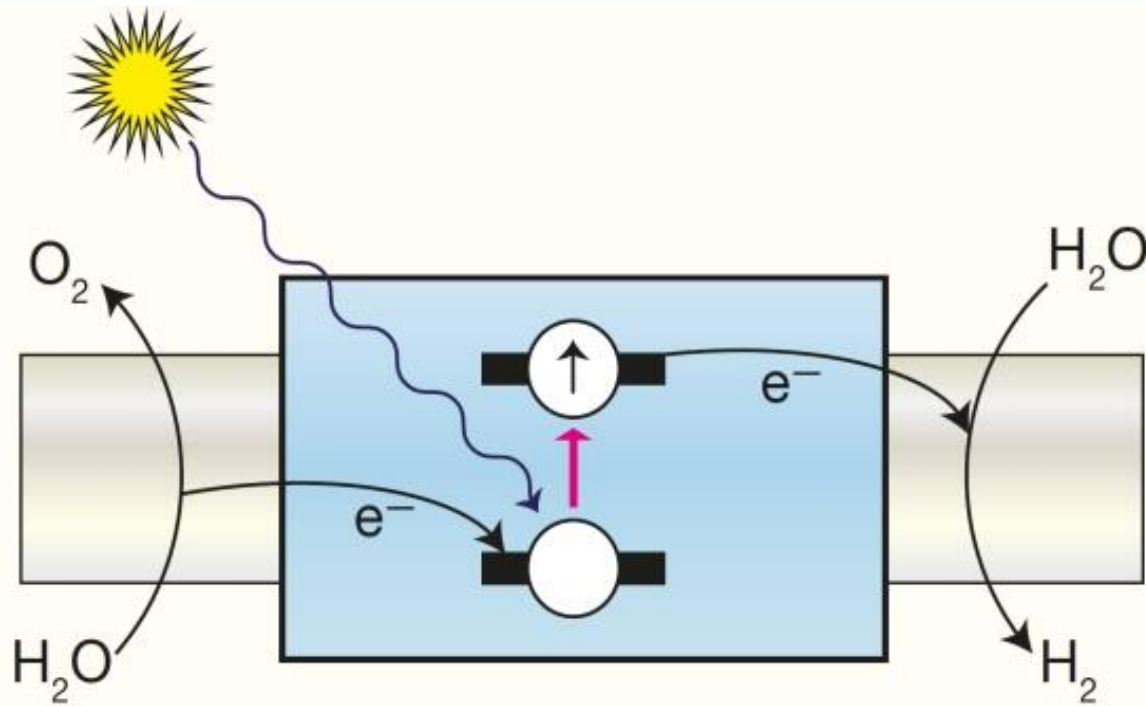


$$\Delta_r G^{\ominus} = +237 \text{ kJ mol}^{-1}$$

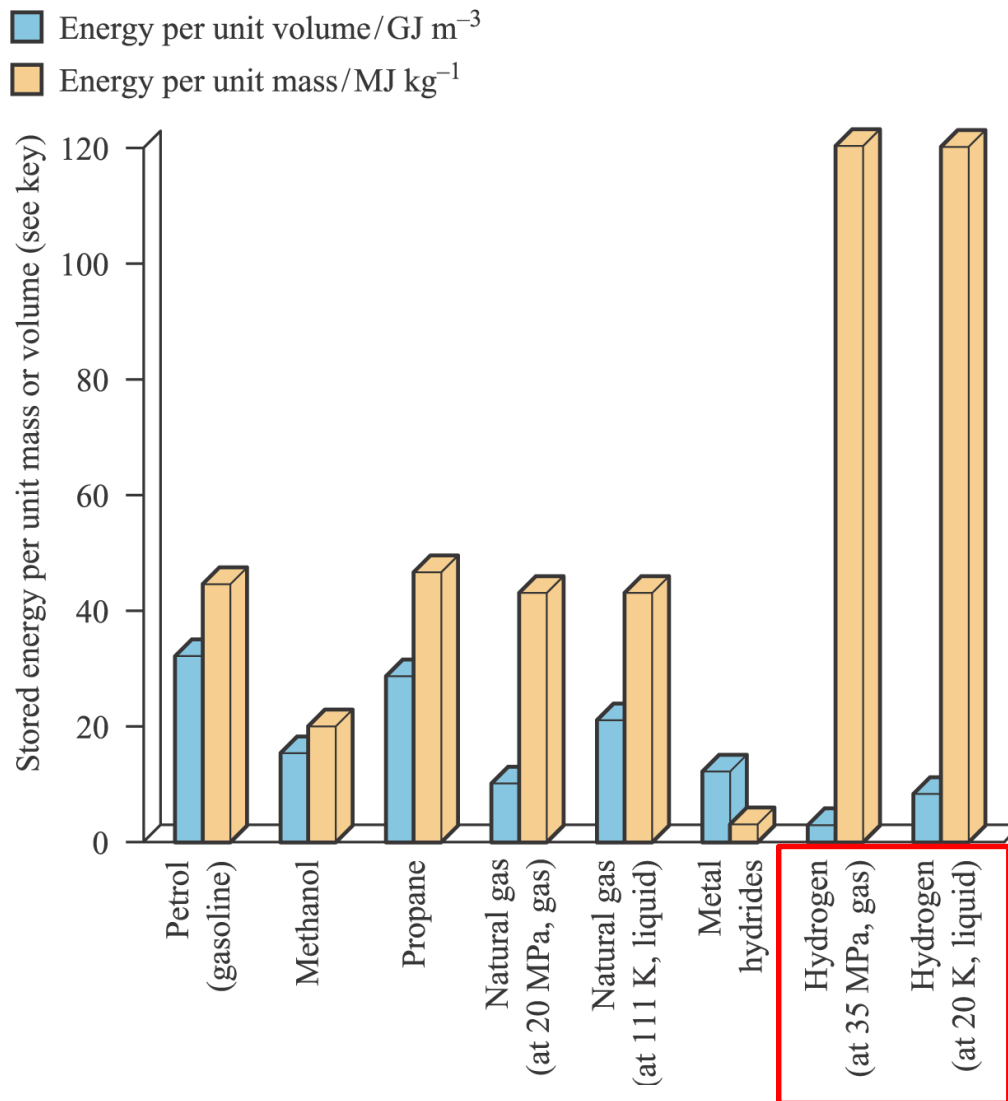
Termolisi dell'acqua



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



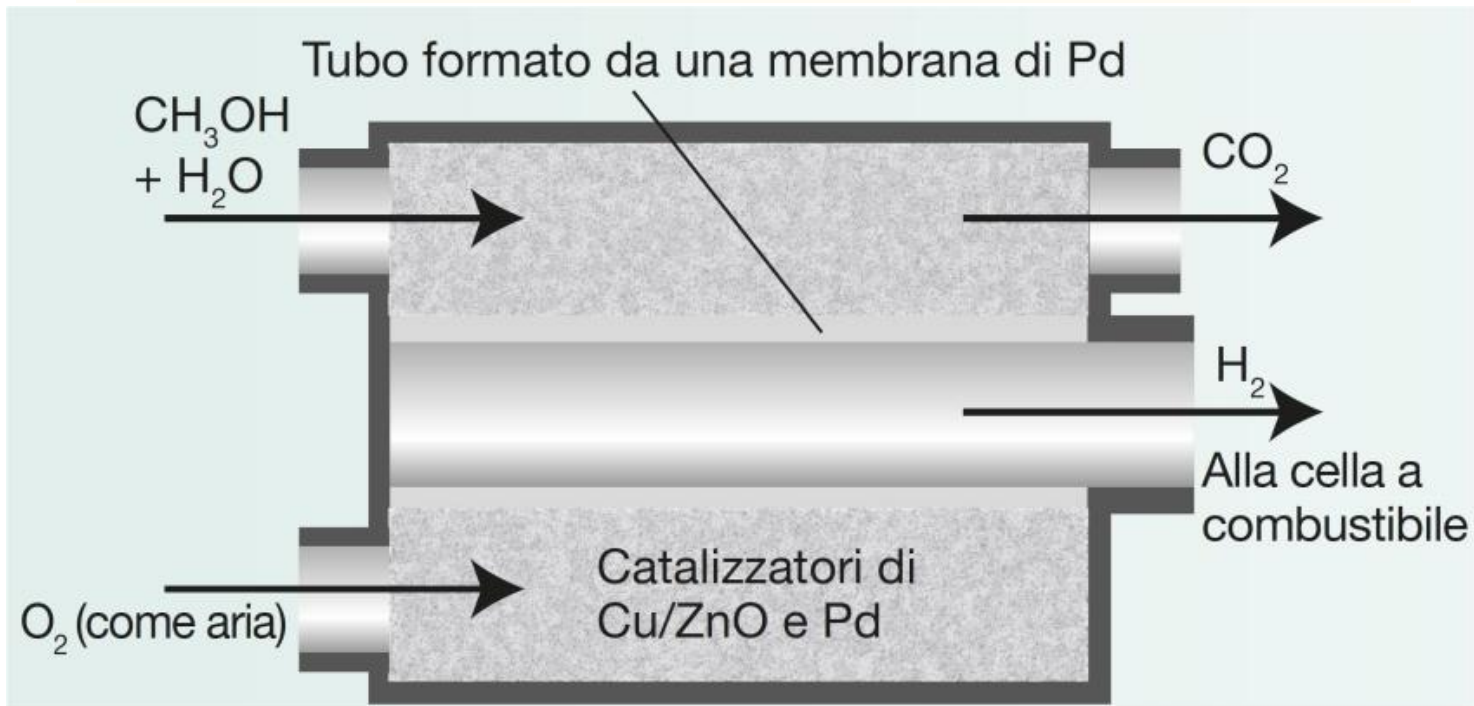
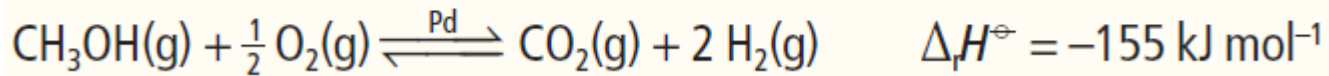
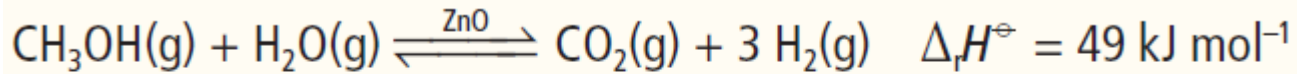
L'idrogeno come carburante



Tra i combustibili, H₂ 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.

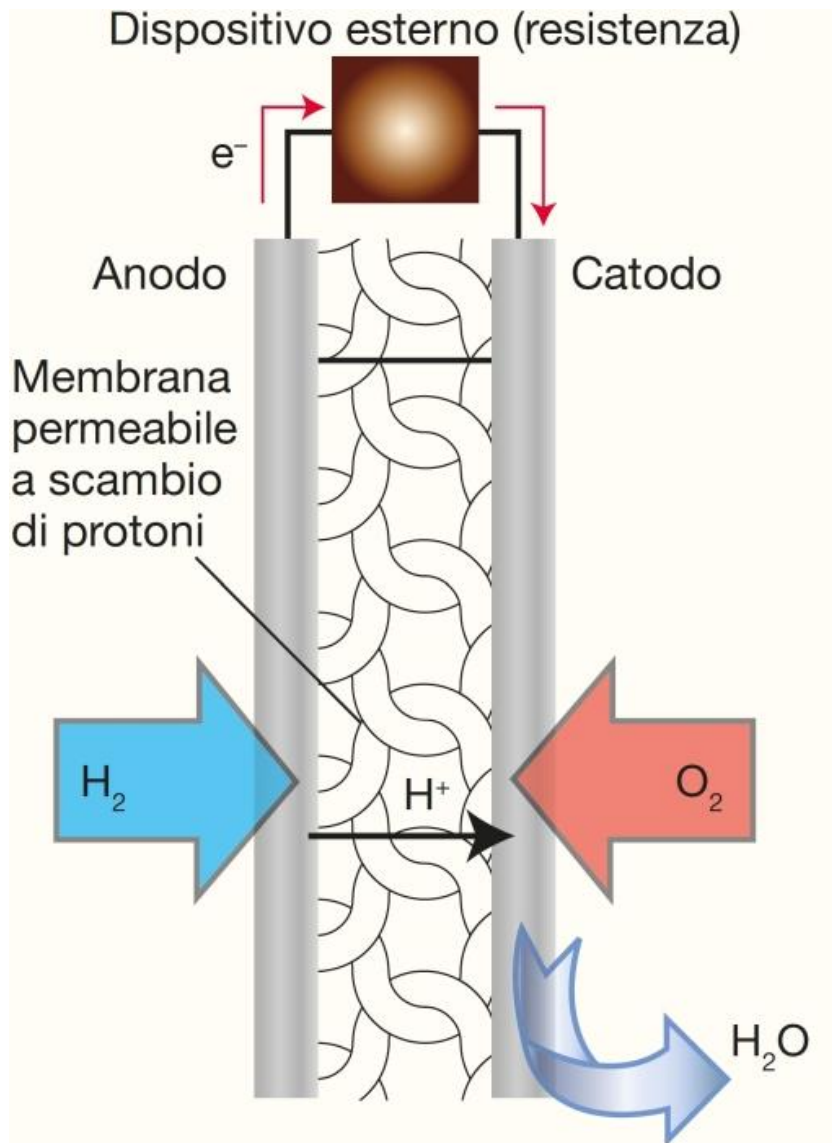
Produzione di H₂ da *steam reforming* di CH₃OH

Il modo principale di utilizzare H₂ 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)



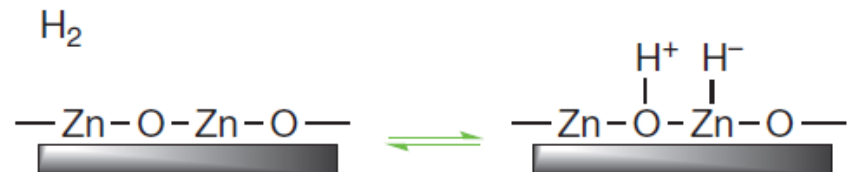
Anodo e catodo contengono un catalizzatore (Pt) per convertire il combustibile (H_2) e l'ossidante (O_2), rispettivamente, in H^+ e H_2O . La membrana, di solito fatta di Nafion®, consente di trasferire al catodo gli ioni H^+ prodotti all'anodo. Opera a 80 – 100 °C, generando un voltaggio di ca. 0.7 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 H₂

La molecola H₂ possiede un'entalpia di legame elevata (436 kJ mol⁻¹) 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 H₂ richiede più energia di quella omolitica. Avviene se assistita da reagenti o superfici che formano legami forti con H⁺ e H⁻.



Idruri binari

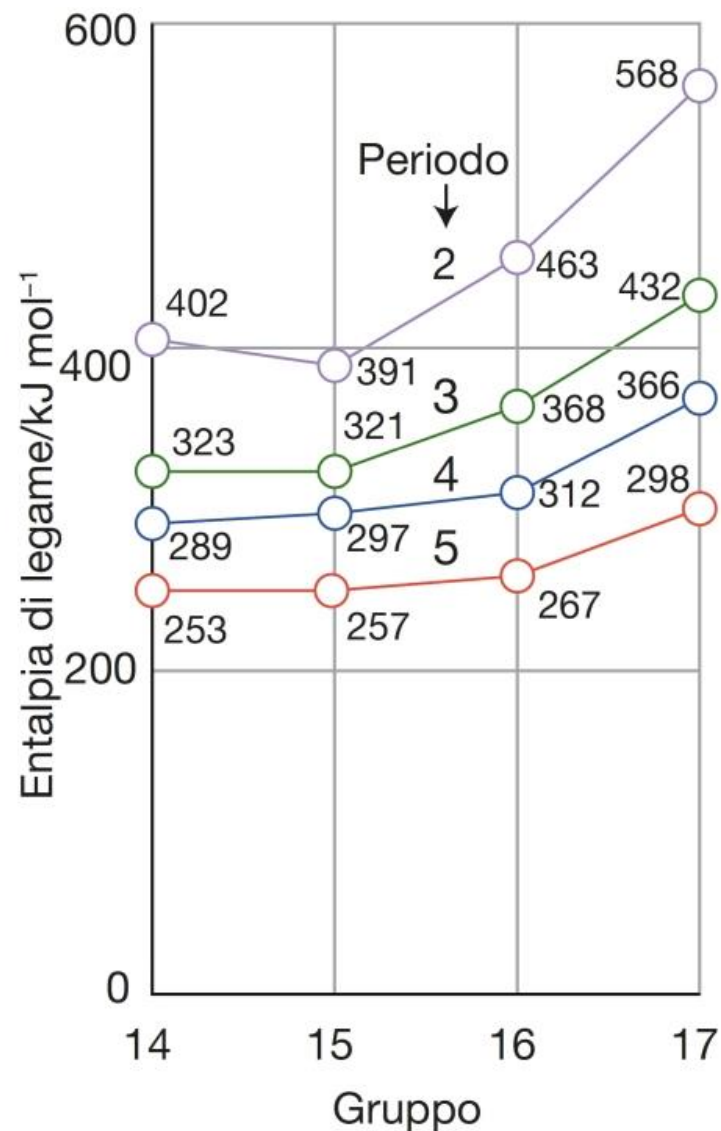
	1	2											13	14	15	16	17	18
1																	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

- Salini
- Intermedi
- Metallici
- Molecolari
- Sconosciuti

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 (CH_4 , NH_3 , H_2O e 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.*

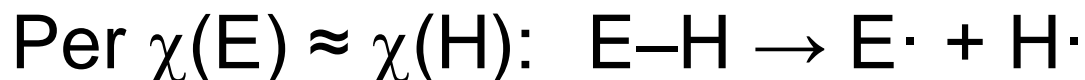
Periodo	Gruppo						
	1	2	3	14	15	16	17
2	LiH(s) -68,4	BeH ₂ (s) (+20)	B ₂ H ₆ (g) +37,2	CH ₄ (g) -50,7	NH ₃ (g) -16,5	H ₂ O(l) -237,1	HF(g) -273,2
3	NaH(s) -33,5	MgH ₂ (s) -35,9	AlH ₃ (s) +46,4	SiH ₄ +56,9	PH ₃ (g) +13,4	H ₂ S(g) -33,6	HCl(g) -95,3
4	KH(s) (-36)	CaH ₂ (s) -147,2	Ga ₂ H ₆ (s) > 0	GeH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



Rottura eterolitica con generazione della base di Lewis H^-
(H idrurico, e.g. NaBH_4 e LiAlH_4)



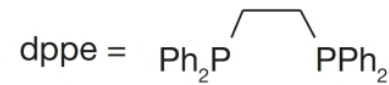
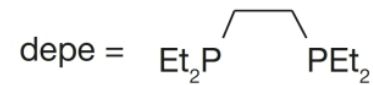
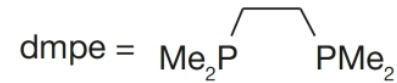
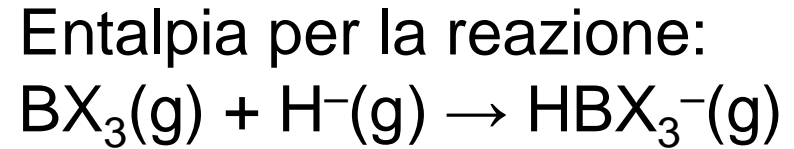
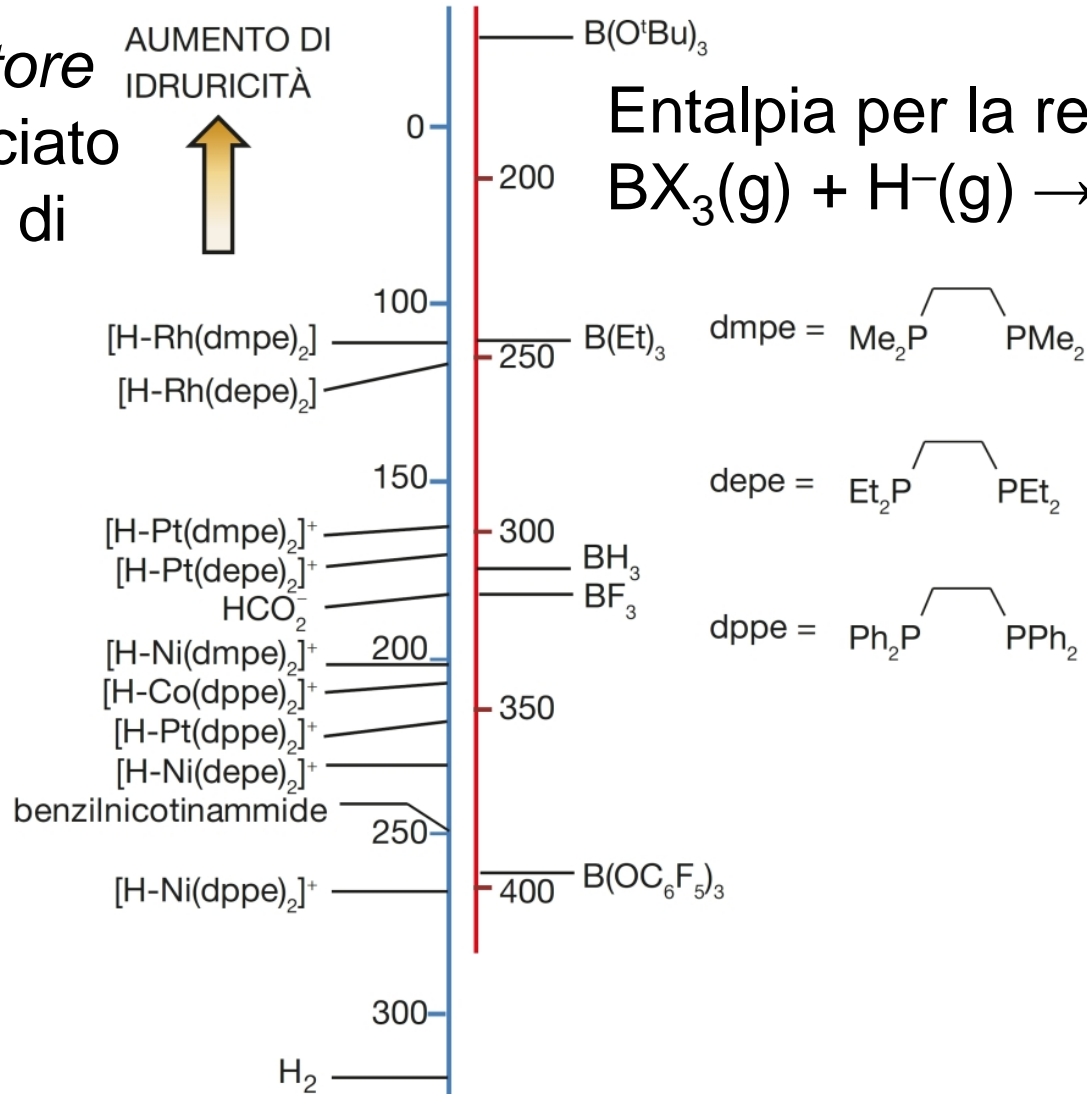
Affinità idrurica e capacità idruro-donatrice

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 ($-\Delta_{\text{H}}H^{\ominus} / \text{kJ mol}^{-1}$)

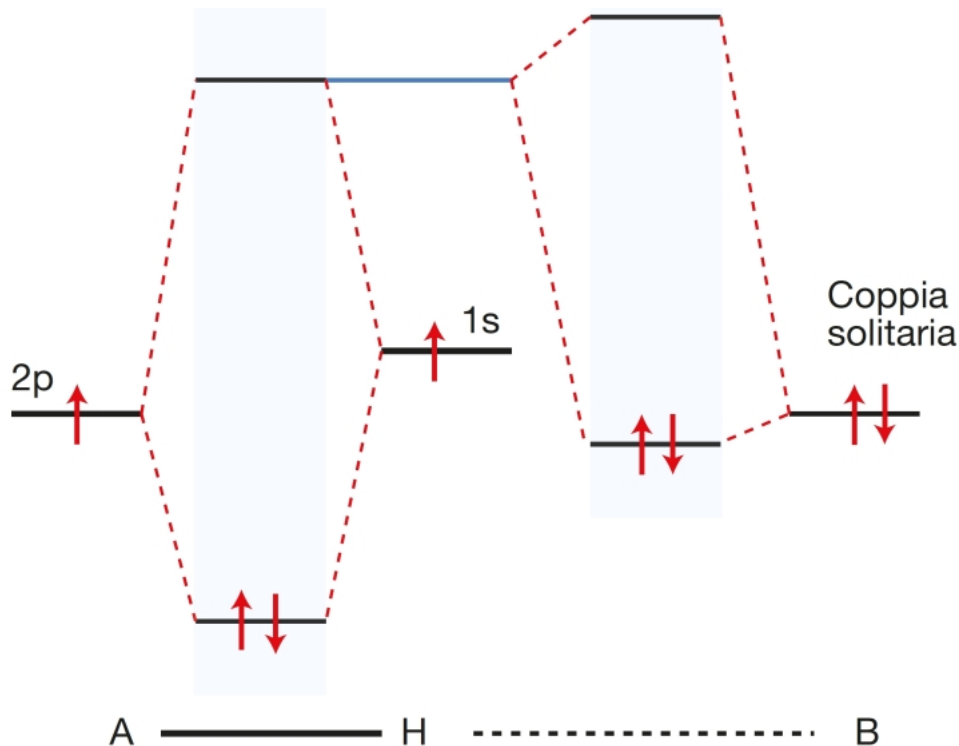
A un forte *donatore*
di idruro è associato
un basso valore di
 $\Delta_{\text{H}}G^{\ominus}$.

AUMENTO DI
IDRURICITÀ



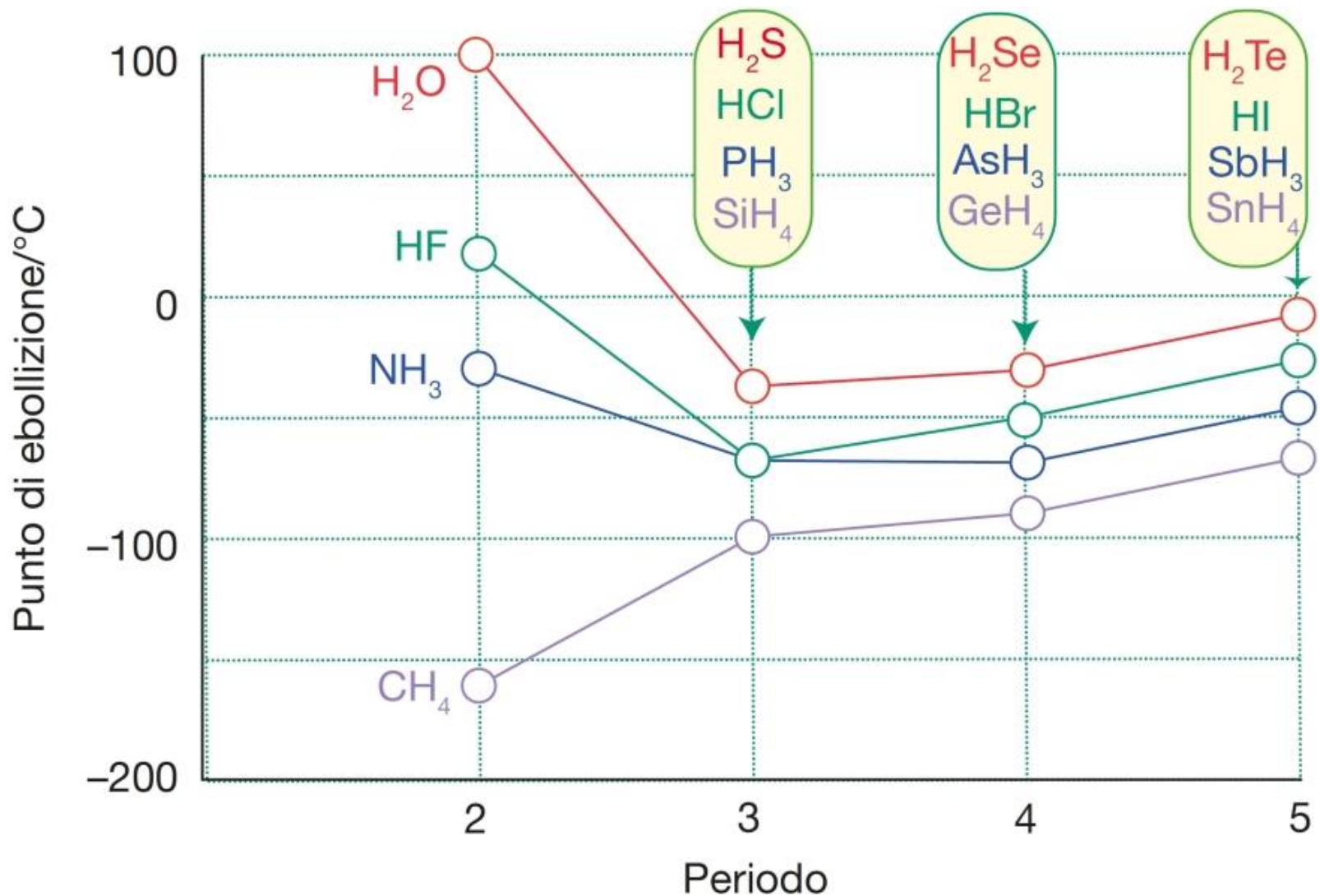
Legame a idrogeno

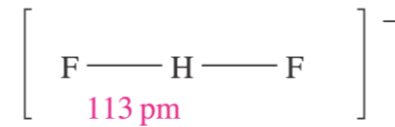
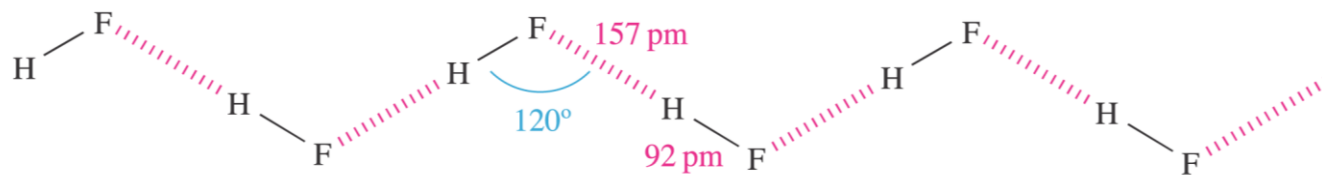
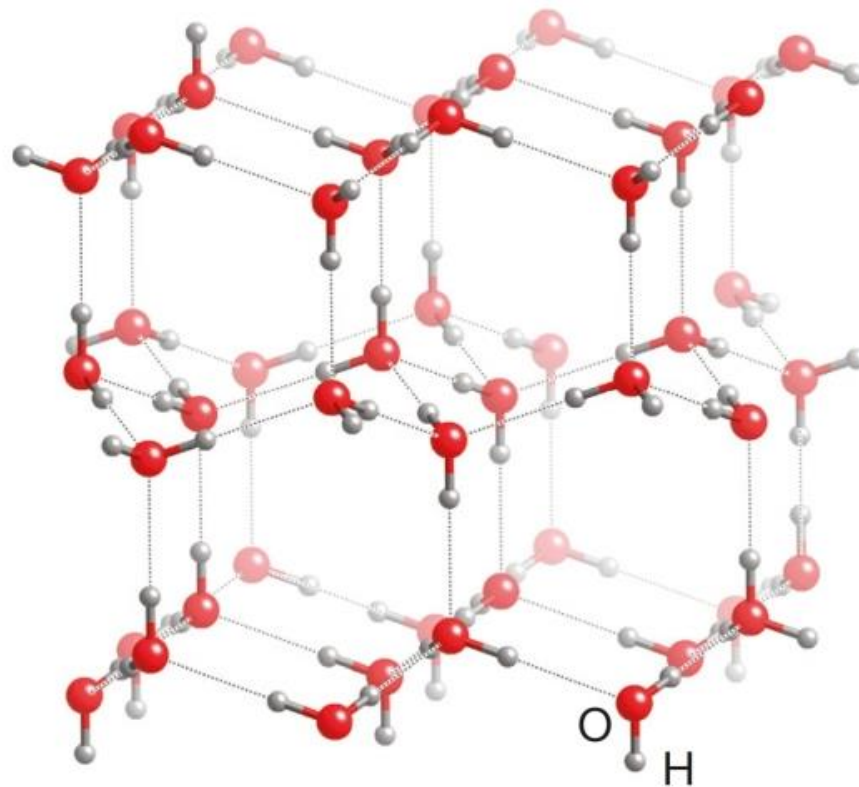
Il legame a idrogeno, indicato come A–H...B, è il risultato di un'interazione debole tra un atomo di idrogeno che è legato covalentemente ad un atomo elettronegativo A e una coppia solitaria su un atomo elettronegativo B situato nelle vicinanze. Come lunghezza del legame si considera la distanza fra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



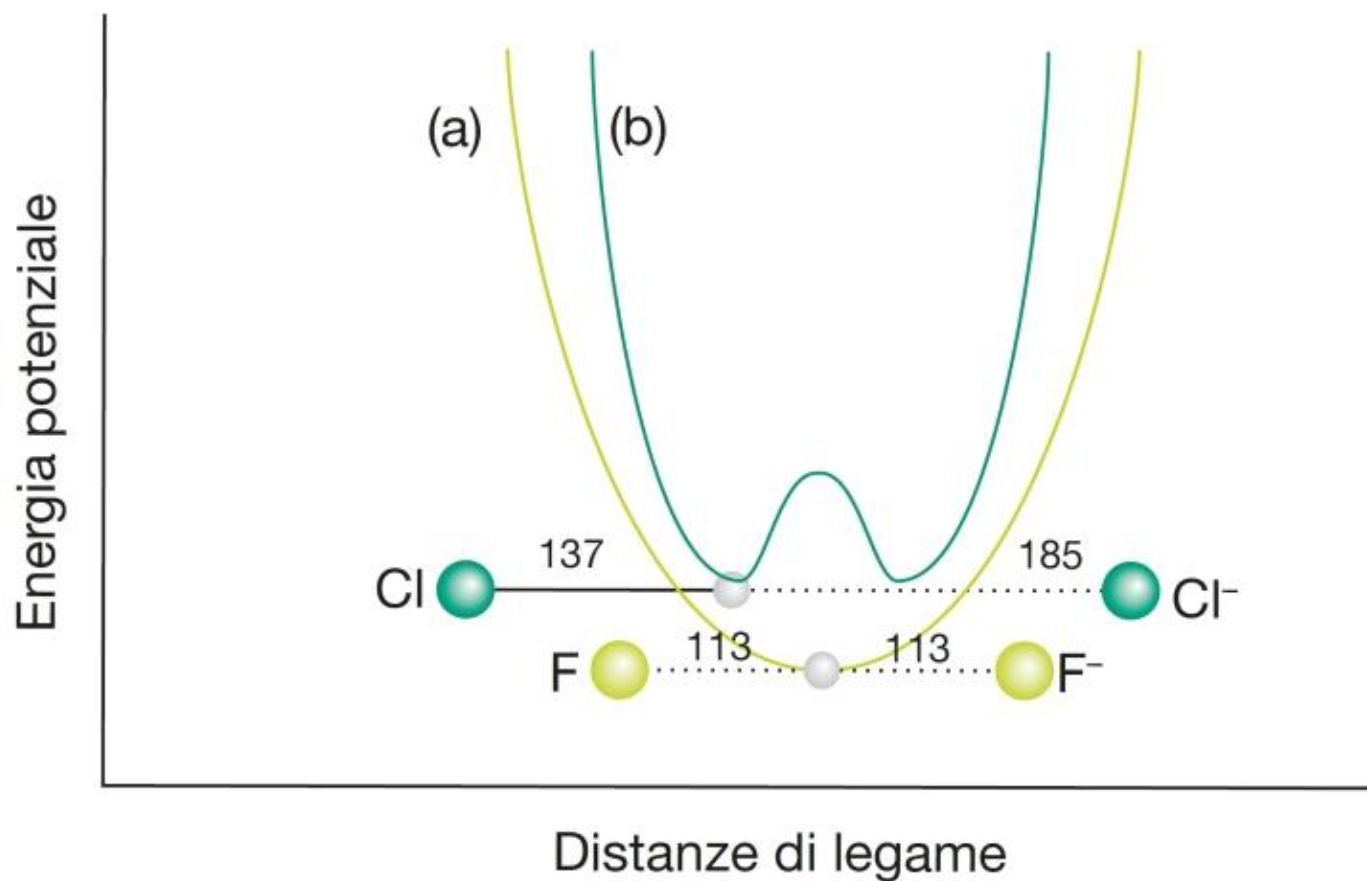
I legami a idrogeno sono molto più deboli dei tipici legami covalenti, con energie di dissociazione che spaziano in un intervallo piuttosto ampio, tipicamente 10–60 kJ mol⁻¹. Ciò nonostante, la loro influenza collettiva può essere enorme.

Punti di ebollizione degli idruri del blocco p

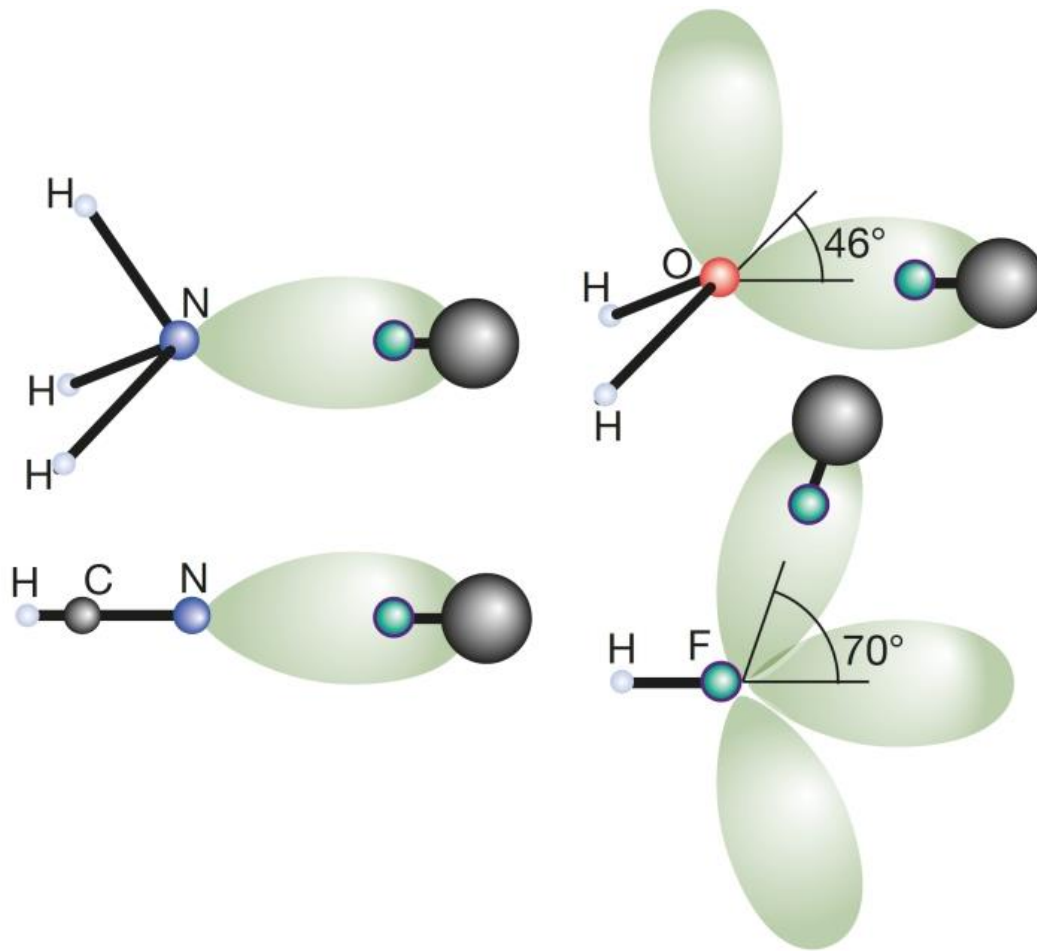




Il legame a idrogeno è di solito asimmetrico, anche quando i due atomi connessi dal legame sono uguali. Fa eccezione lo ione bifluoruro, $[\text{FHF}]^-$, che presenta un legame a idrogeno simmetrico (e molto forte, 465 kJ mol^{-1}).



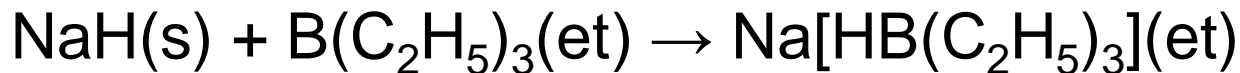
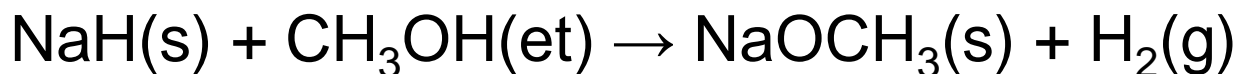
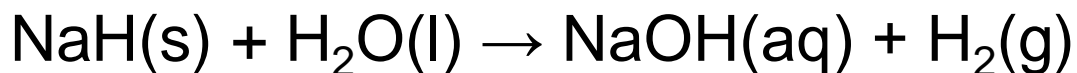
Le strutture in fase gassosa di addotti tenuti assieme da legami a idrogeno sottolineano l'importanza dell'orientazione delle coppie solitarie prevista dalla teoria VSEPR



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 H^- .

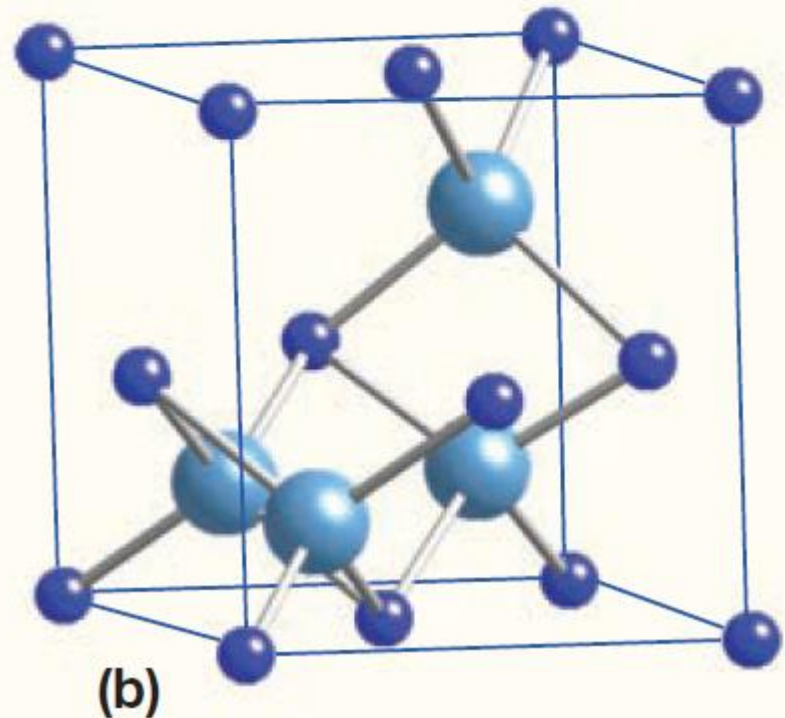
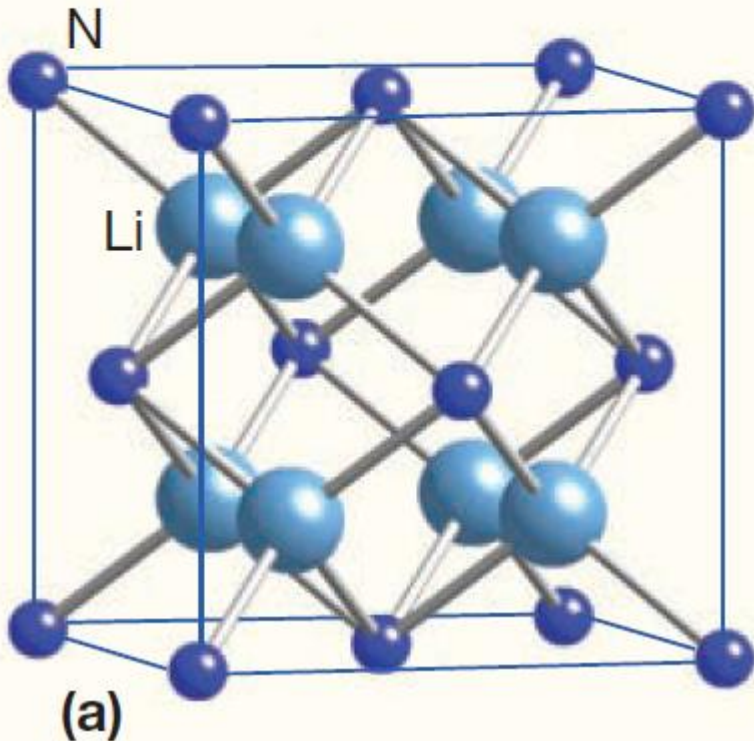
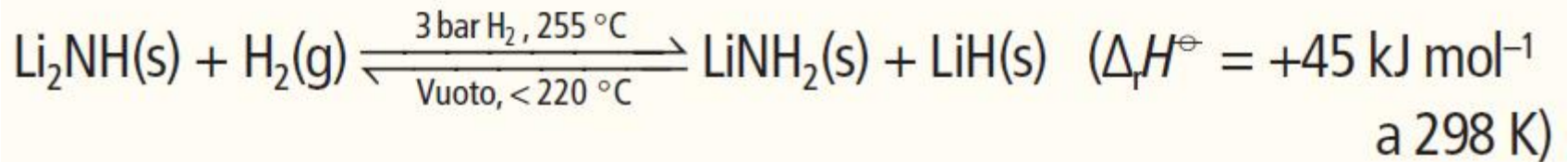
A contatto con acidi di Brønsted gli idruri salini liberano H_2 (spesso in modo violento), mentre agli elettrofili trasferiscono ioni H^- .



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 H₂

Ammidi e immidi di litio



Idruri metallici

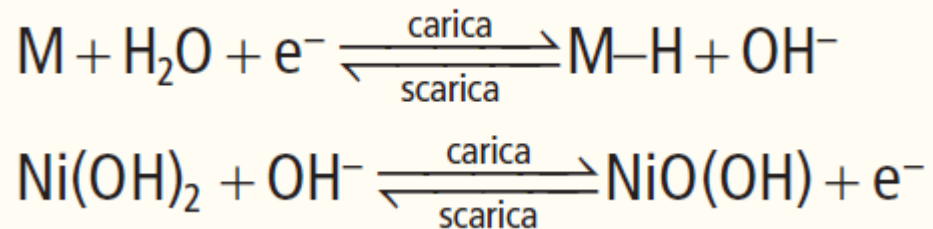
Molti idruri metallici hanno una composizione variabile (non-stechiometrici) e l'idrogeno ha una elevata mobilità. Perciò sono dei materiali potenzialmente adatti per l'immagazzinamento dell'idrogeno.

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 H₂.

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 kJ mol⁻¹. Se l'entalpia di legame è troppo bassa si ha, anziché formazione dell'idruro, sviluppo di H₂. 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.