

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.

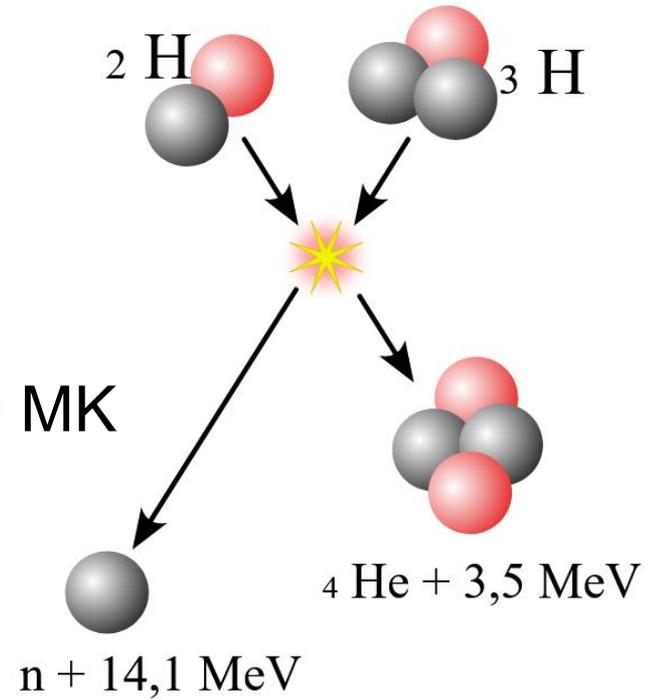
Il trizio (T) decade emettendo una particella β ($t_{1/2} = 12,4$ anni)

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

Fusione nucleare



In un plasma a ca. 100 MK



Produzione del trizio



Isotopologi 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, $\ddagger \bar{\nu}_1$ (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).

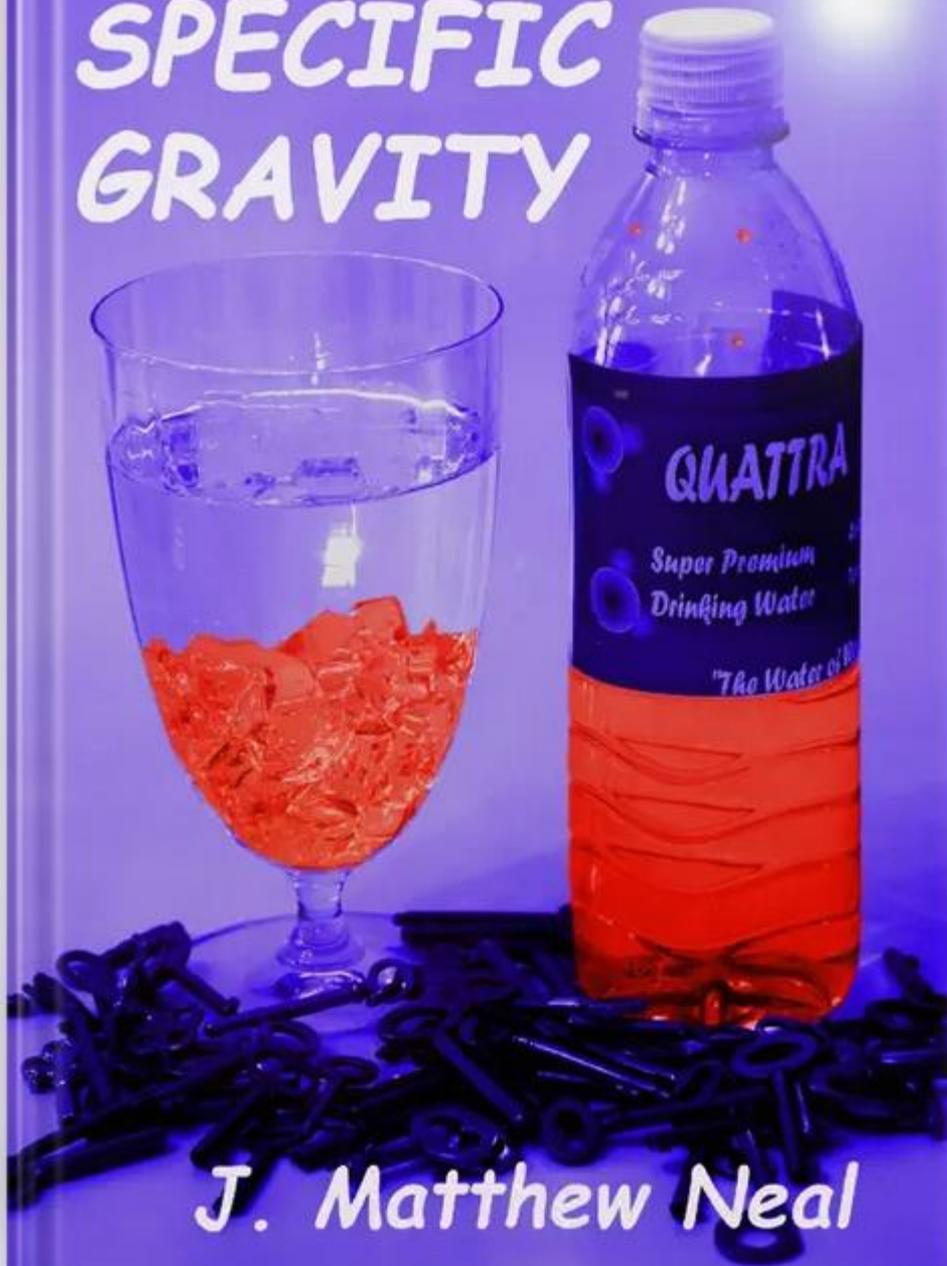
In generale, le reazioni che coinvolgono D_2O avvengono più lentamente di quelle che coinvolgono H_2O

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.

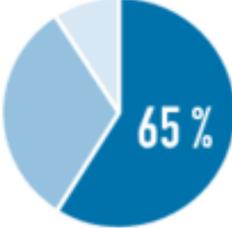
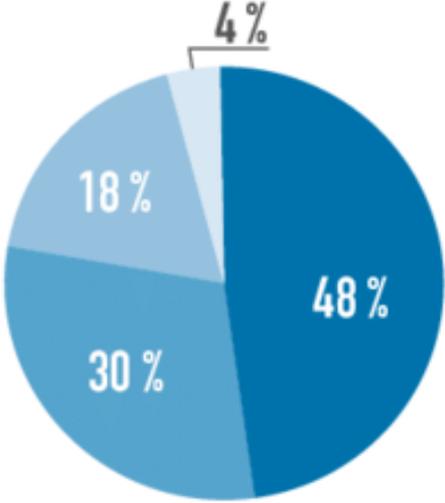
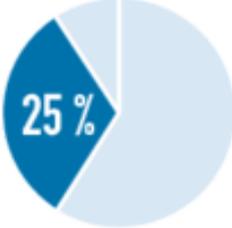
Protone e idruro

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 (quindi non «appartiene» né al Gruppo 1 né al 7).

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 $r_{\text{H}} = 37 \text{ pm}$).

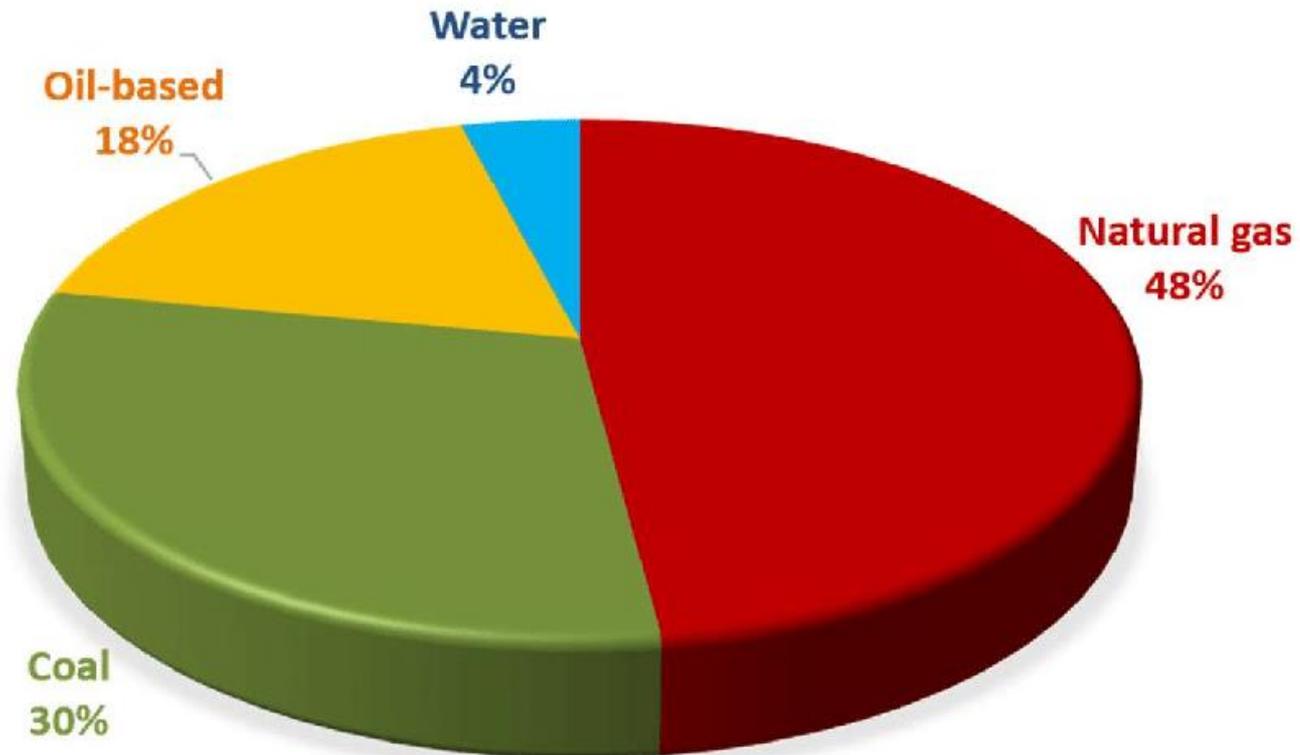
Principali usi di H₂

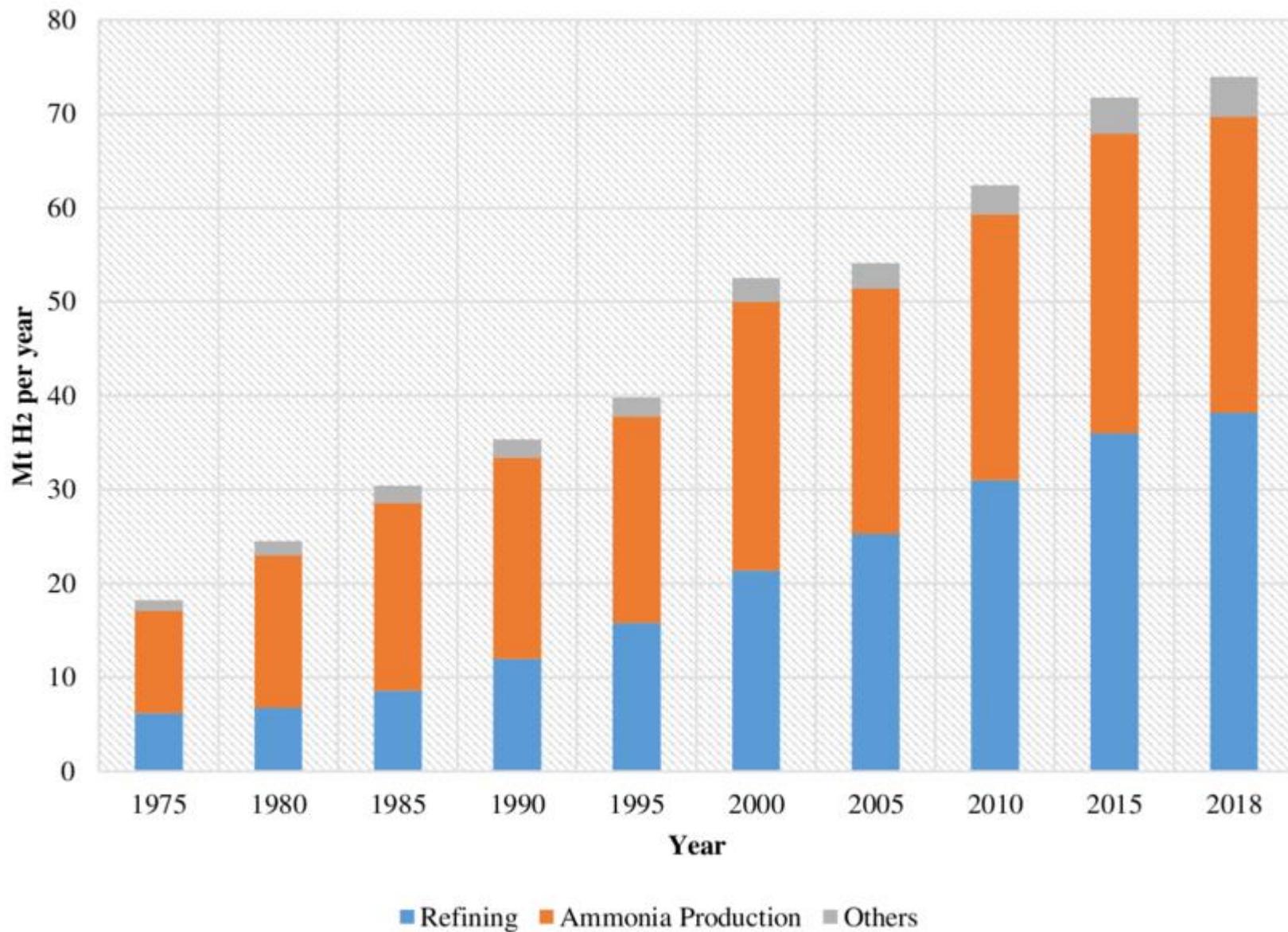
INDUSTRY SECTOR	KEY APPLICATIONS	PERCENTAGE OF GLOBAL H ₂ DEMAND	HYDROGEN SOURCES
CHEMICAL	<ul style="list-style-type: none"> • Ammonia • Polymers • Resins 	 <p>65%</p>	 <ul style="list-style-type: none"> ■ Natural Gas ■ Oil ■ Coal ■ Electrolysis
REFINING	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrocracking • Hydrotreating 	 <p>25%</p>	
IRON & STEEL	<ul style="list-style-type: none"> • Annealing • Blanketing gas • Forming gas 	 <p>10%</p>	
GENERAL INDUSTRY	<ul style="list-style-type: none"> • Semiconductor • Propellant fuel • Glass production • Hydrogenation of fats • Cooling of generators 		

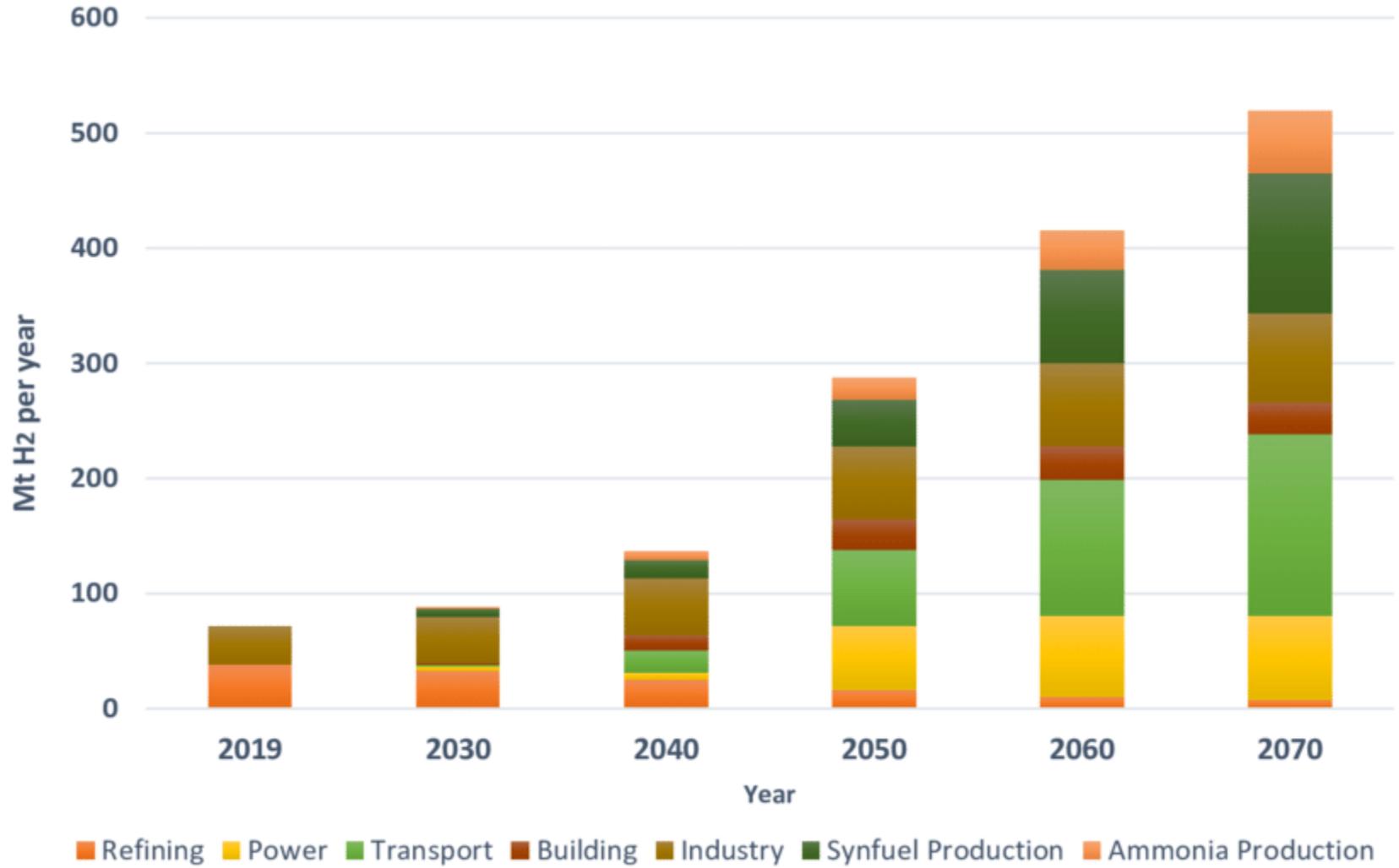
Copyright: Hiniocio 2016

Produzione di H₂

>65 Mt nel 2012





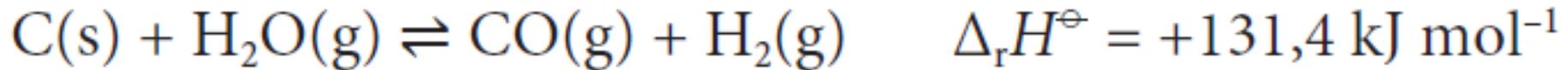


Produzione di H₂ da combustibili fossili

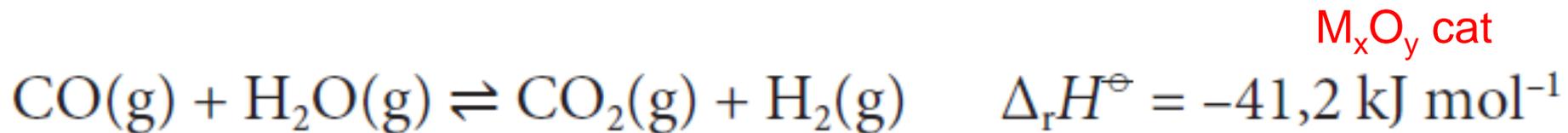
Steam reforming di idrocarburi



Gasificazione del carbone 750 – 850 °C Ni cat

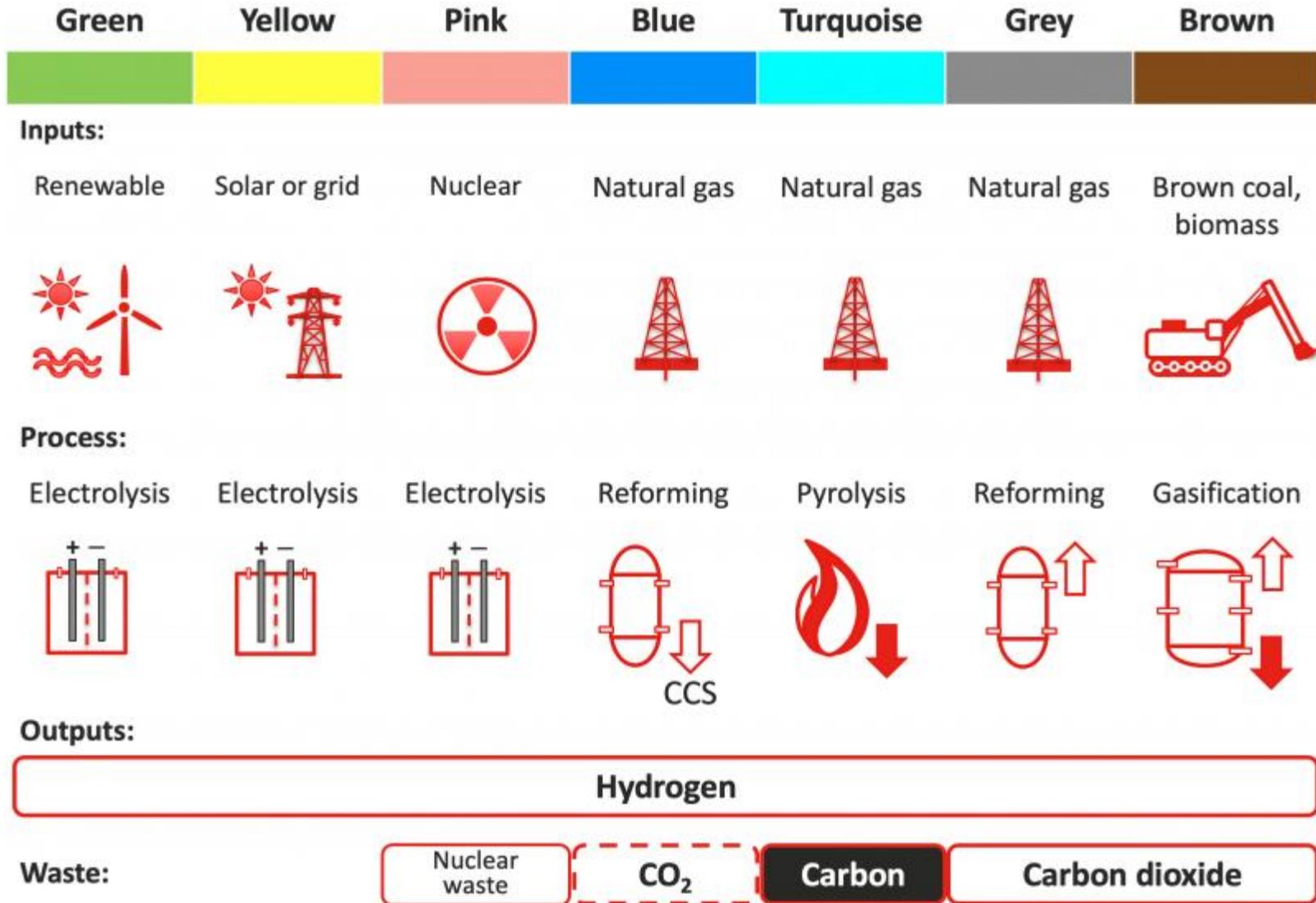


Reazione di spostamento del gas d'acqua



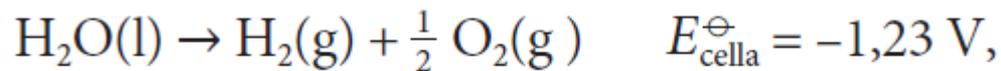
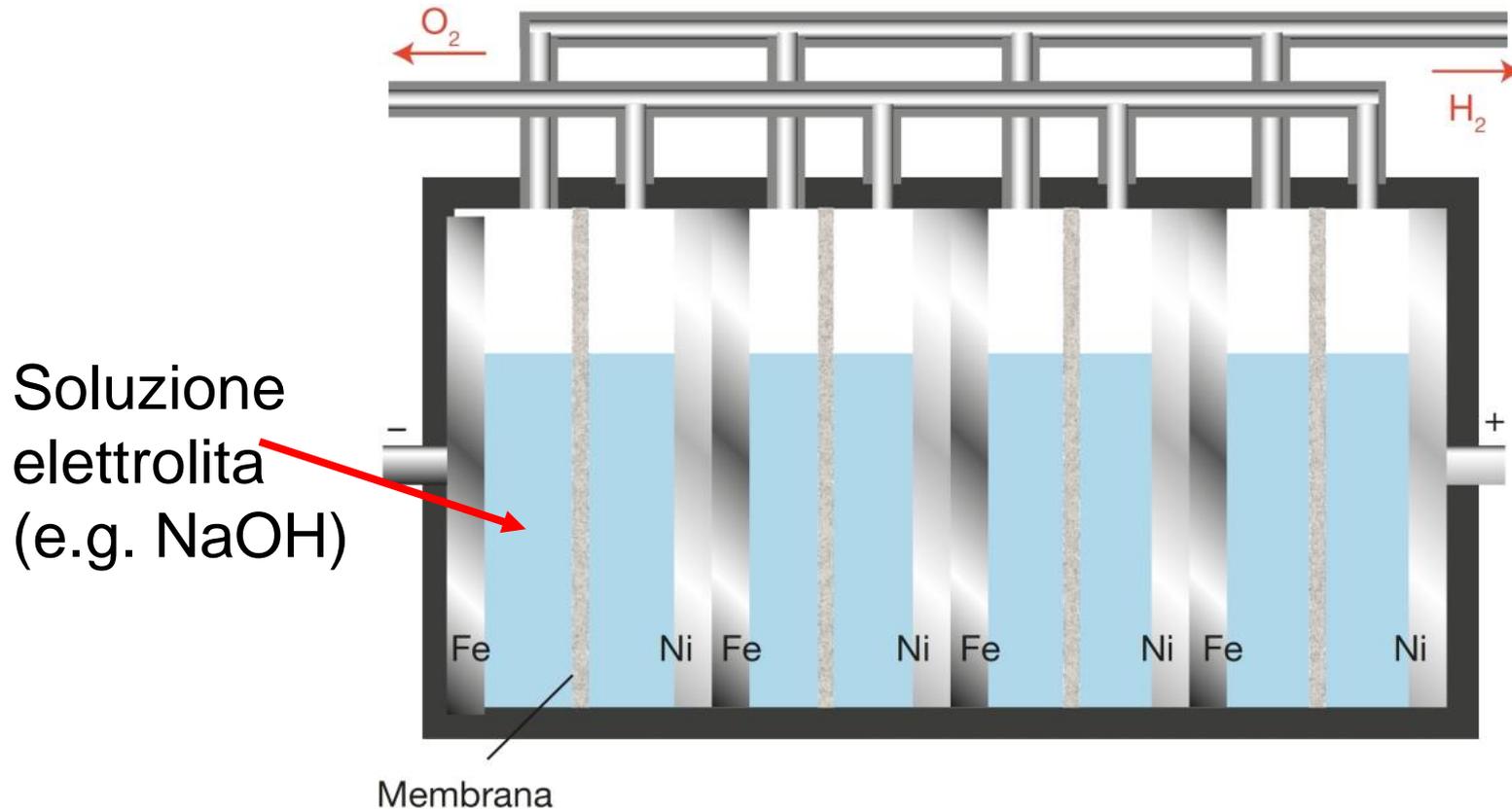
Cattura di CO₂ (CCS)

I colori dell'idrogeno



Produzione di H₂ da fonti rinnovabili

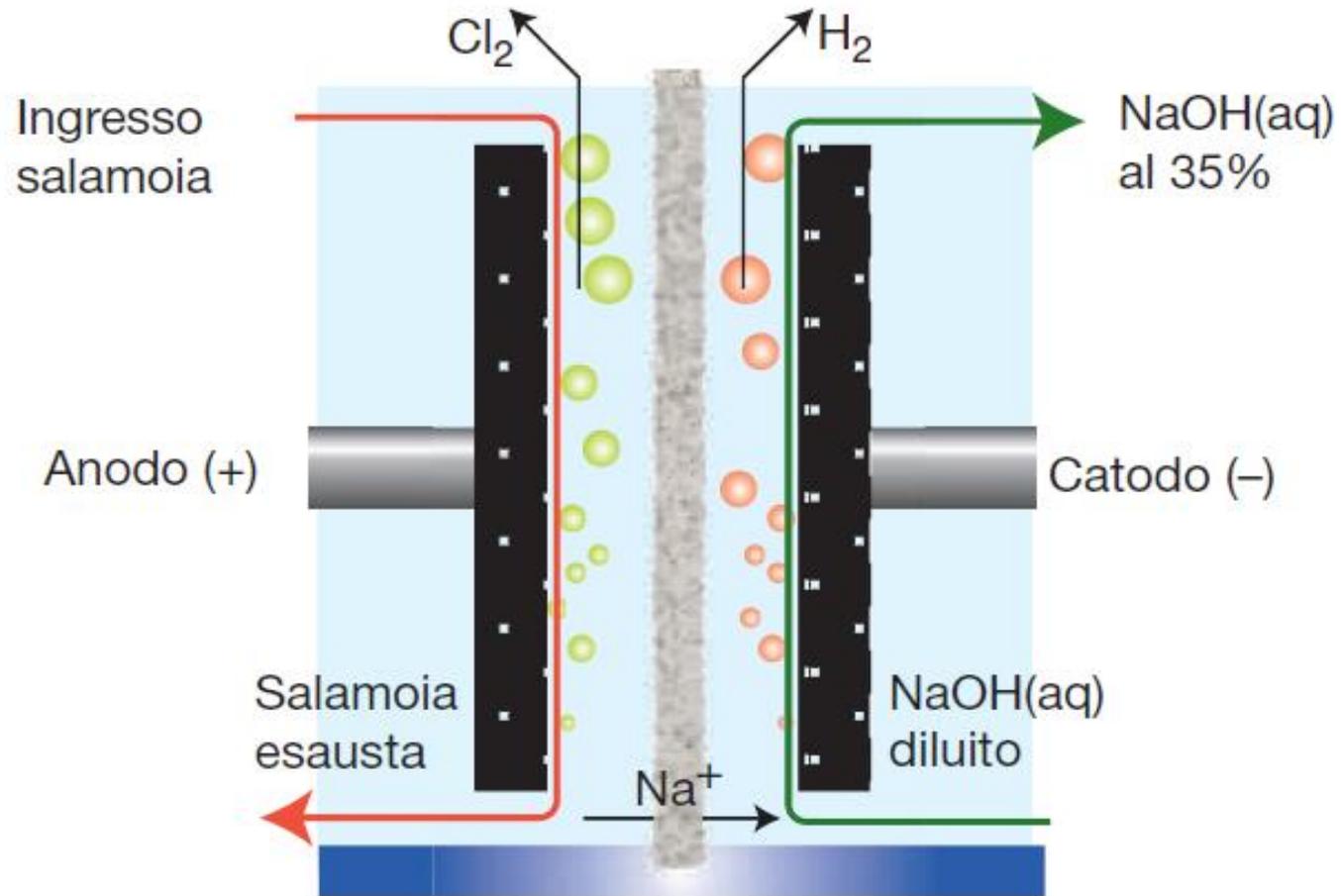
Elettrolisi di H₂O



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

Processo soda-cloro

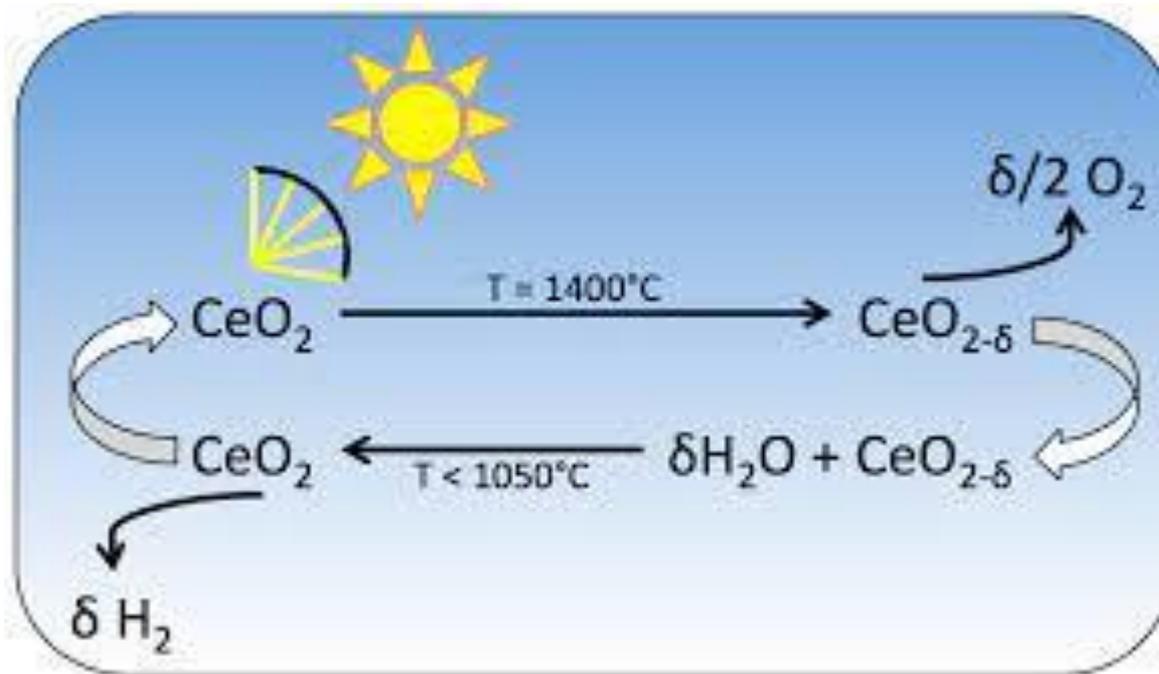
Celle a membrana



Termolisi dell'acqua

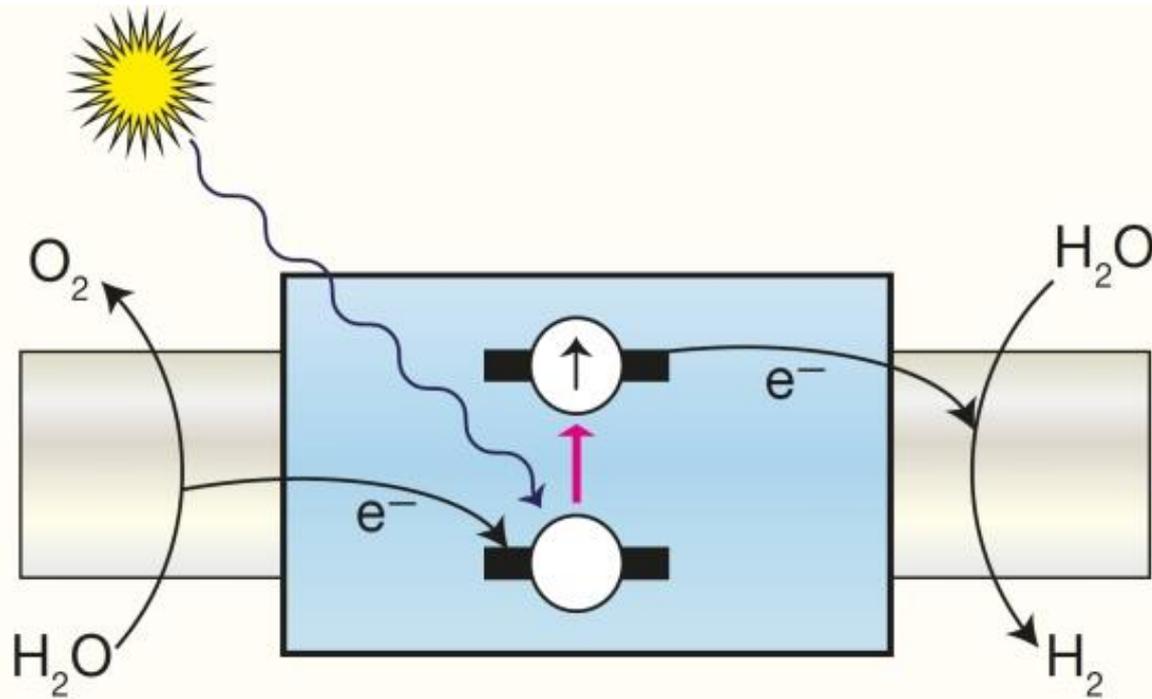
(produzione di H_2 ad alta temperatura)

Esempio di processo multi-stadio

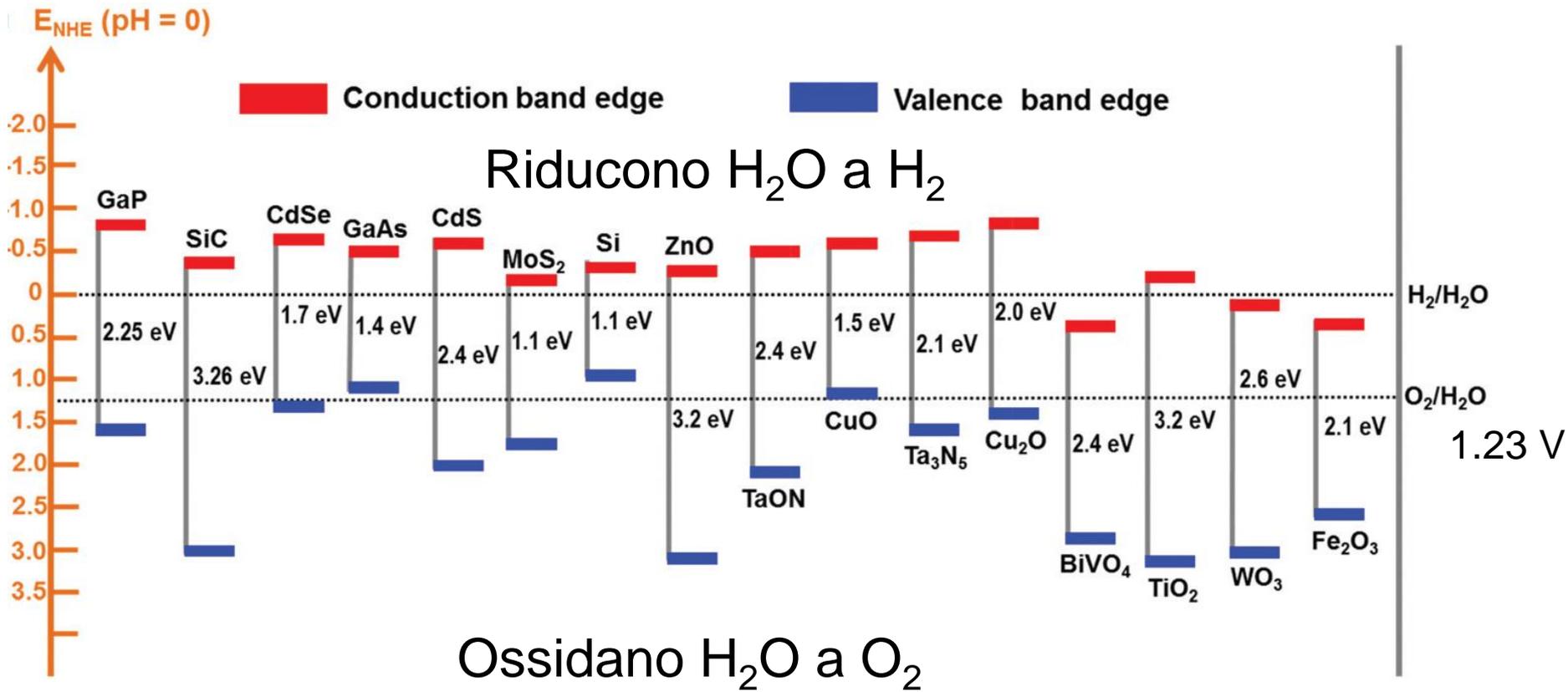


La termolisi diretta dell'acqua in un singolo stadio richiede temperature al di sopra di $4000^\circ C$

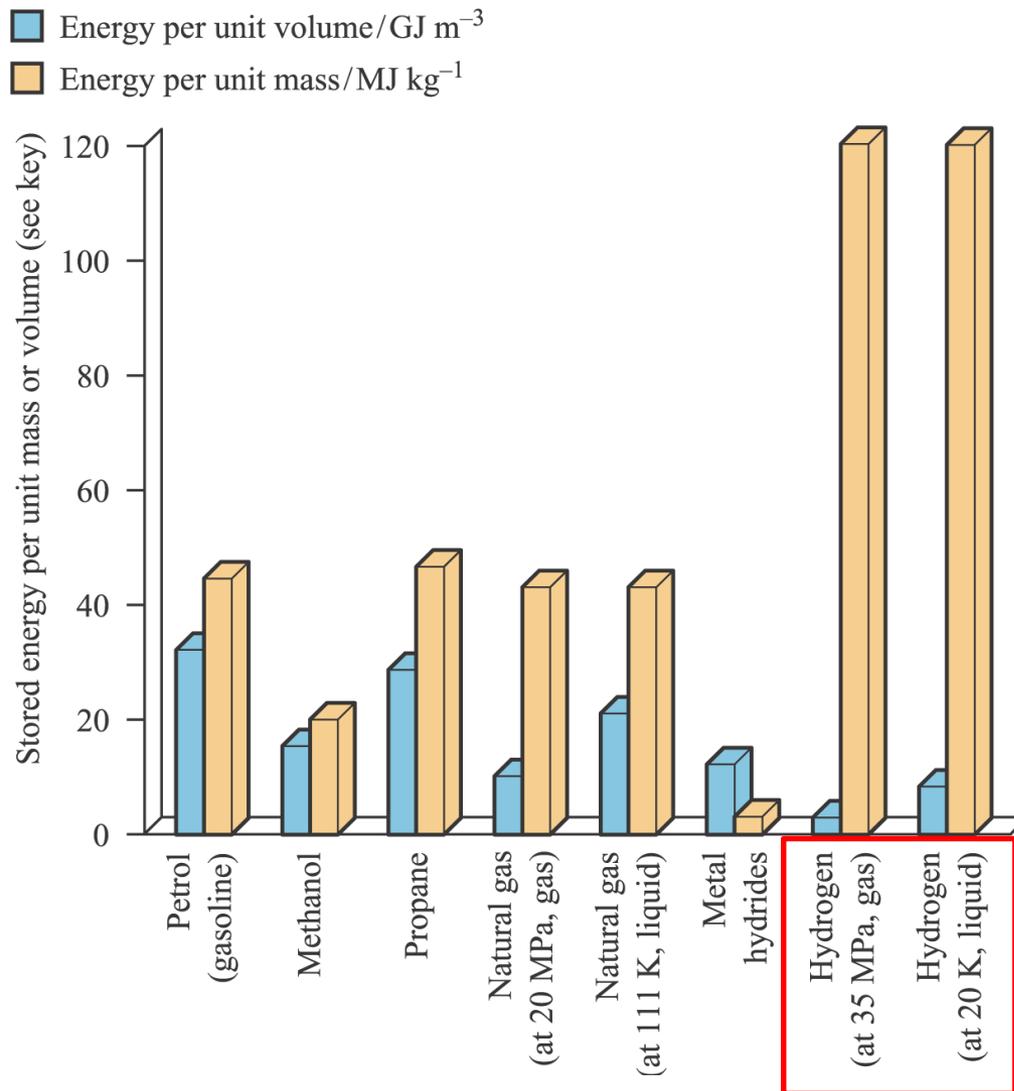
Produzione di H₂ per via foto-elettrochimica (*fotosintesi artificiale*)



$$E^{\circ}_{\text{cella}} > 1.23 \text{ V}$$



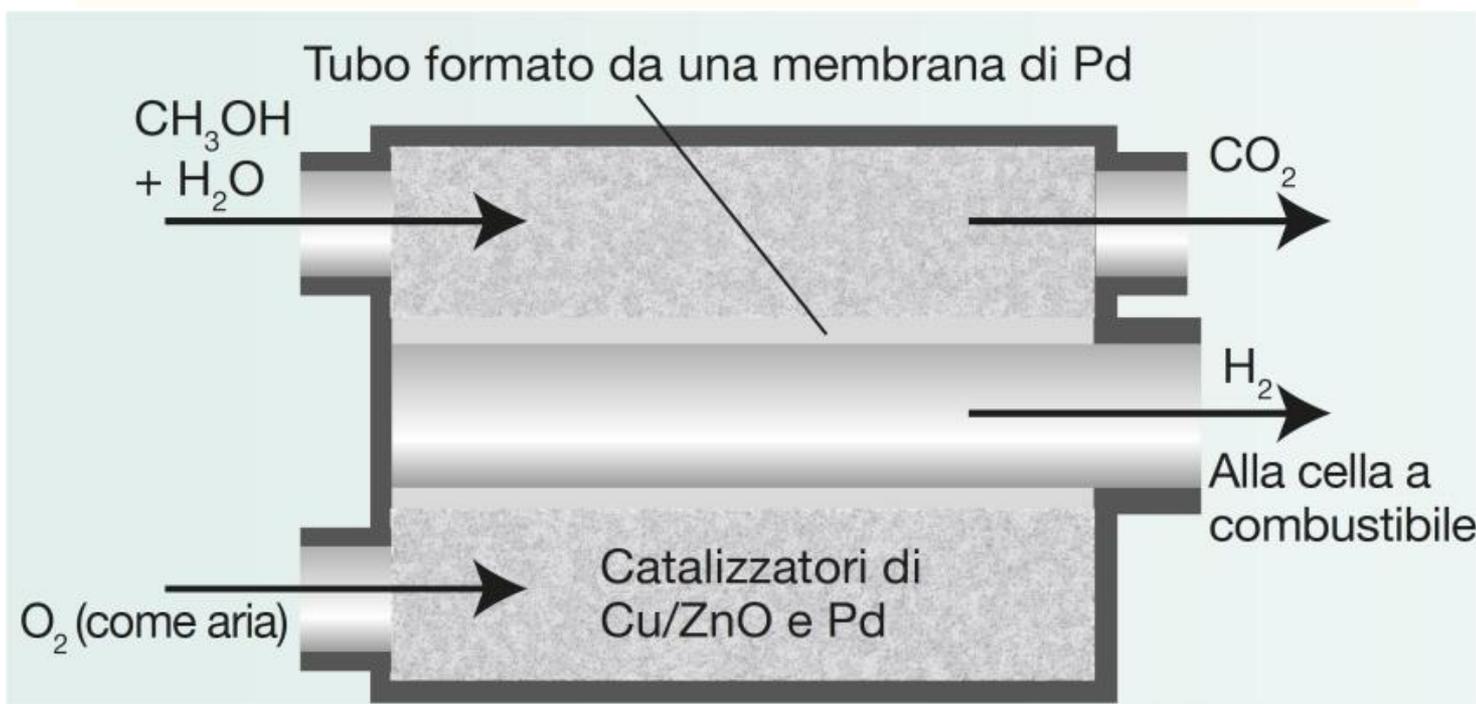
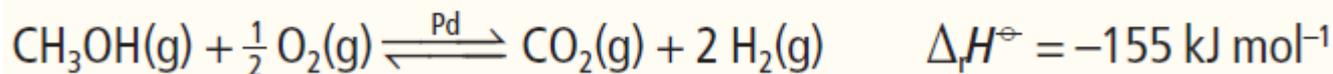
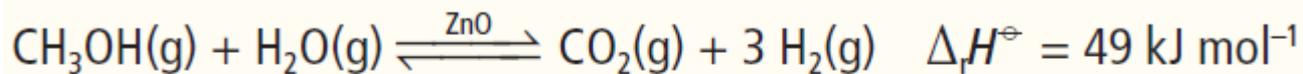
L'idrogeno come carburante (verde)



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.

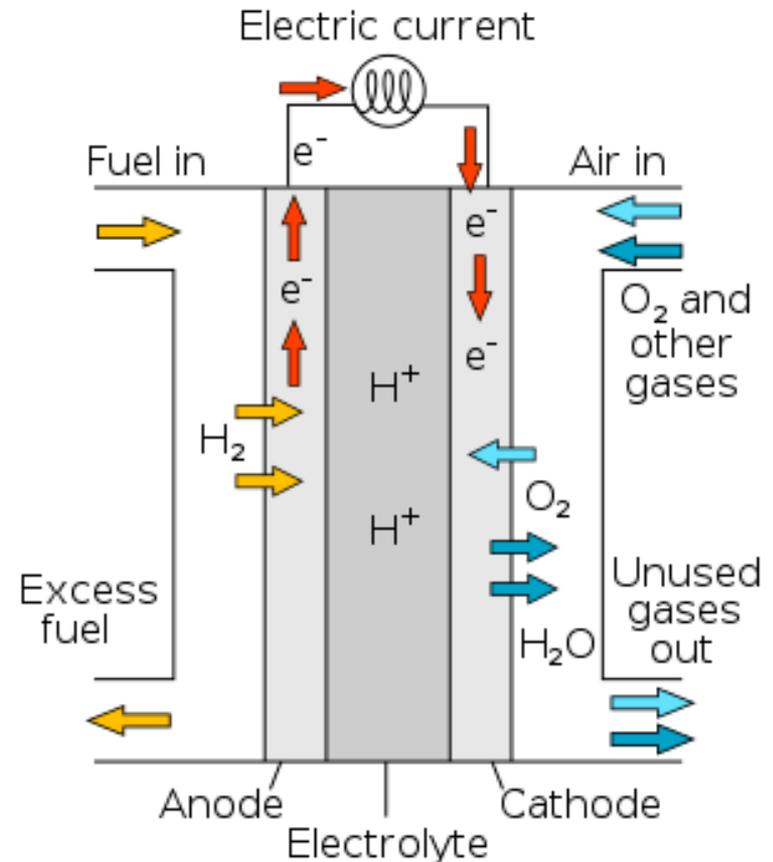


Reformer per metanolo

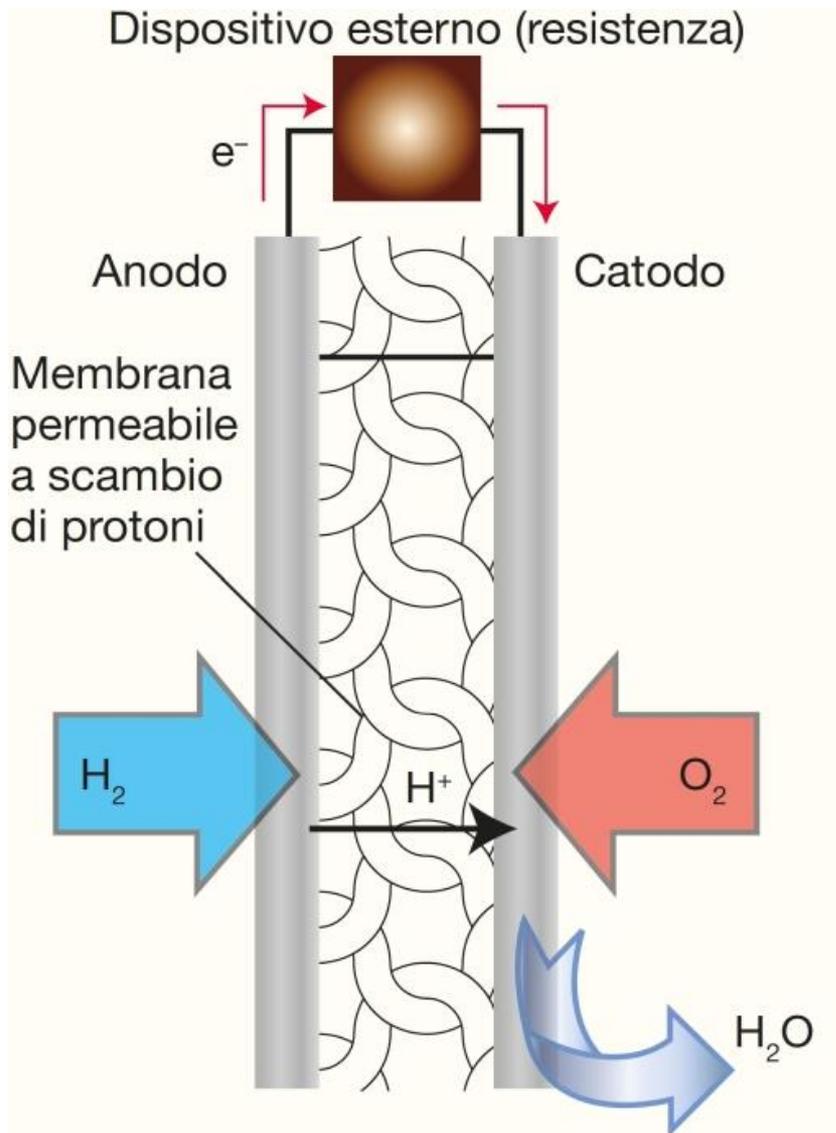
Celle a combustibile

Una cella a combustibile converte un combustibile chimico, come H_2 o il metanolo, direttamente in energia elettrica utilizzando O_2 (o aria) come ossidante.

Una cella a combustibile è più efficiente rispetto a un dispositivo a combustione, con una conversione quasi-quantitativa del combustibile a H_2O e (per il metanolo) CO_2 .



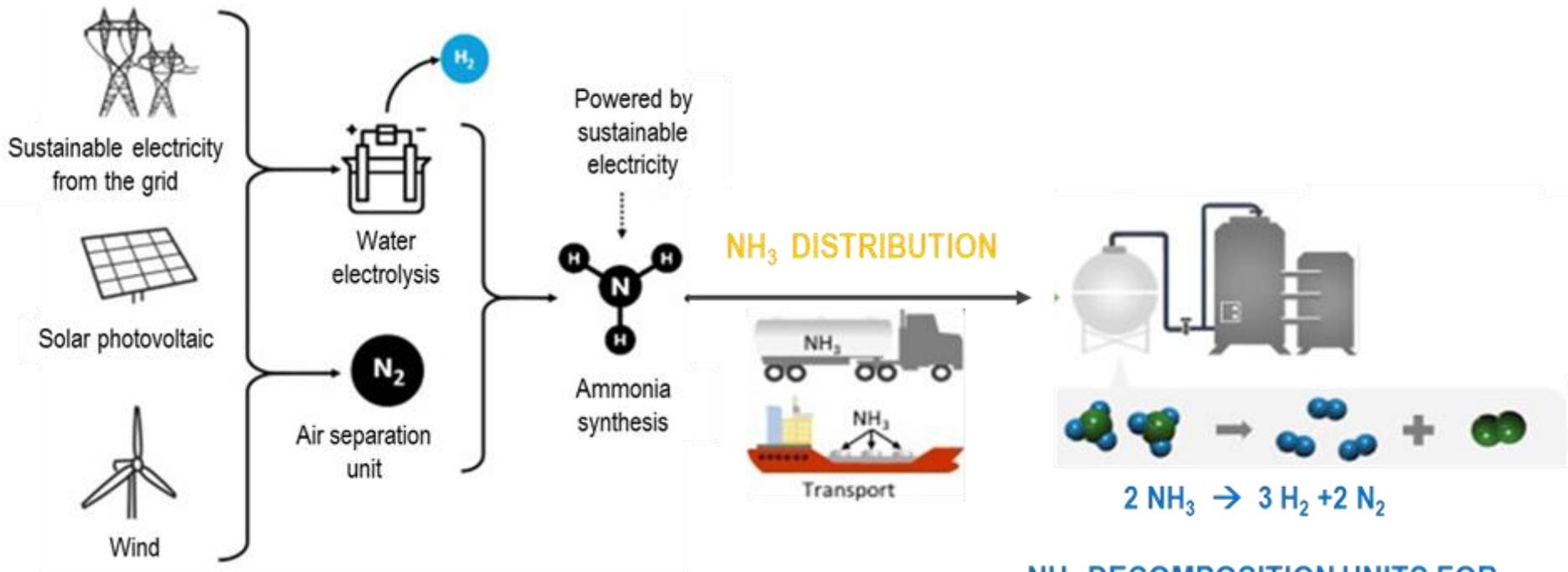
Cella a combustibile con membrana a scambio protonico (*proton exchange membrane*, PEM)



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.

L'ammoniaca come vettore di idrogeno



GREEN H_2 PRODUCTION AND STORAGE BY NH_3 SYNTHESIS

NH_3 DECOMPOSITION UNITS FOR DISTRIBUTED H_2 -APPLICATIONS

- stationary units for H_2 -refuelling
- on-board units for ships and trains

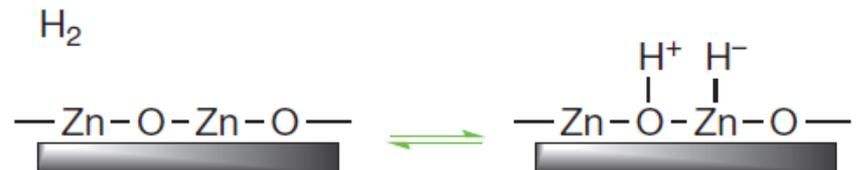
Reazioni di H₂

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. A 1 atm, H₂ liquefa a 20 K.

La dissociazione eterolitica di H₂ richiede più energia di quella omolitica. Avviene se assistita da reagenti o superfici attive che formano legami forti con H⁺ e H⁻.



Dissociazione omolitica



Dissociazione eterolitica

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
 Sconosciuti

Intermedi

Metallici

Molecolari

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)					

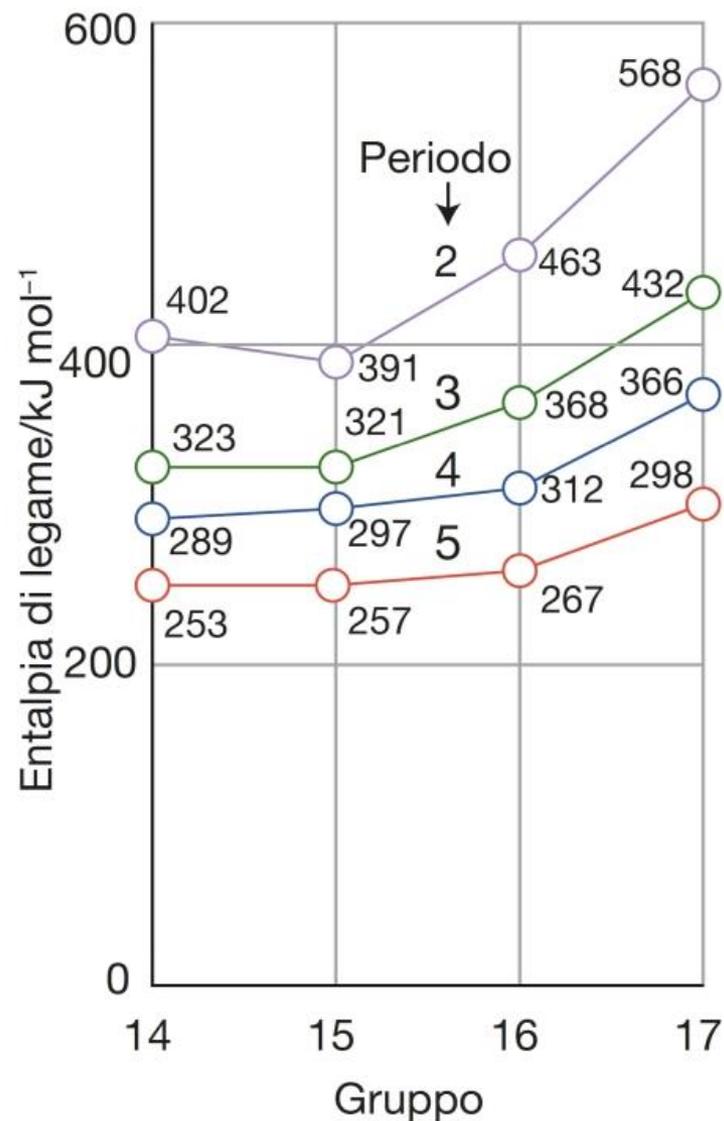
* I valori in parentesi sono delle stime.

Tutti gli idruri del blocco s sono esoergonici

Affinché 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.



Reattività degli idruri molecolari

Rottura omolitica

(e.g. combustione degli idrocarburi, decomposizione termica degli idruri molecolari)



Rottura eterolitica con generazione di H^+

(acido di Brønsted, H protonico)



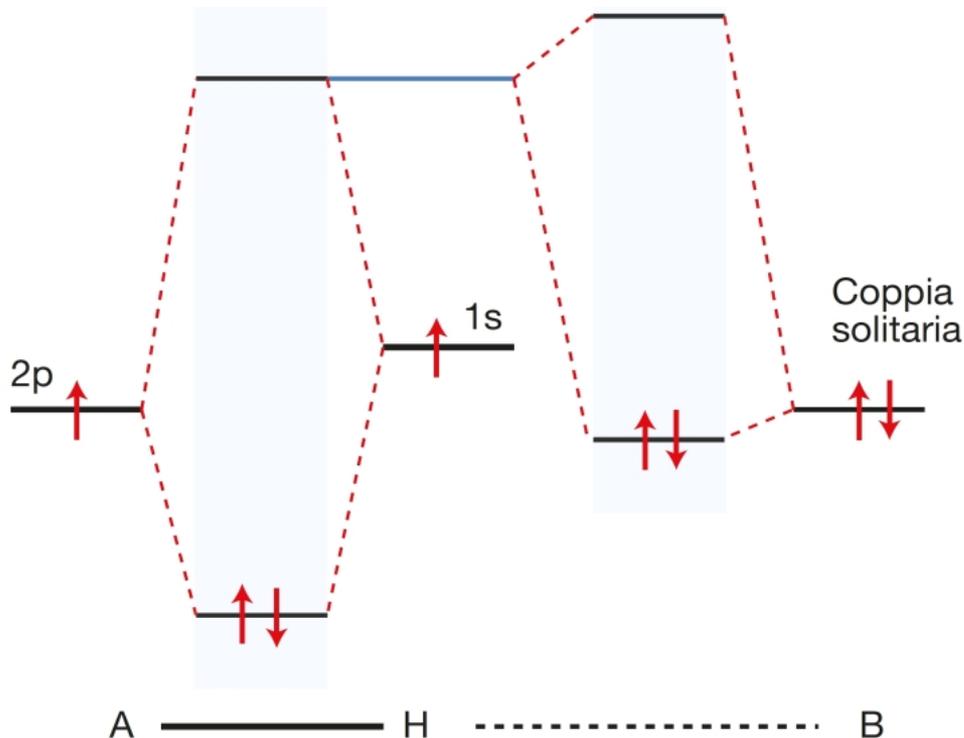
Rottura eterolitica con generazione della base di Lewis H^-

(H idrurico, e.g. NaBH_4 e LiAlH_4)



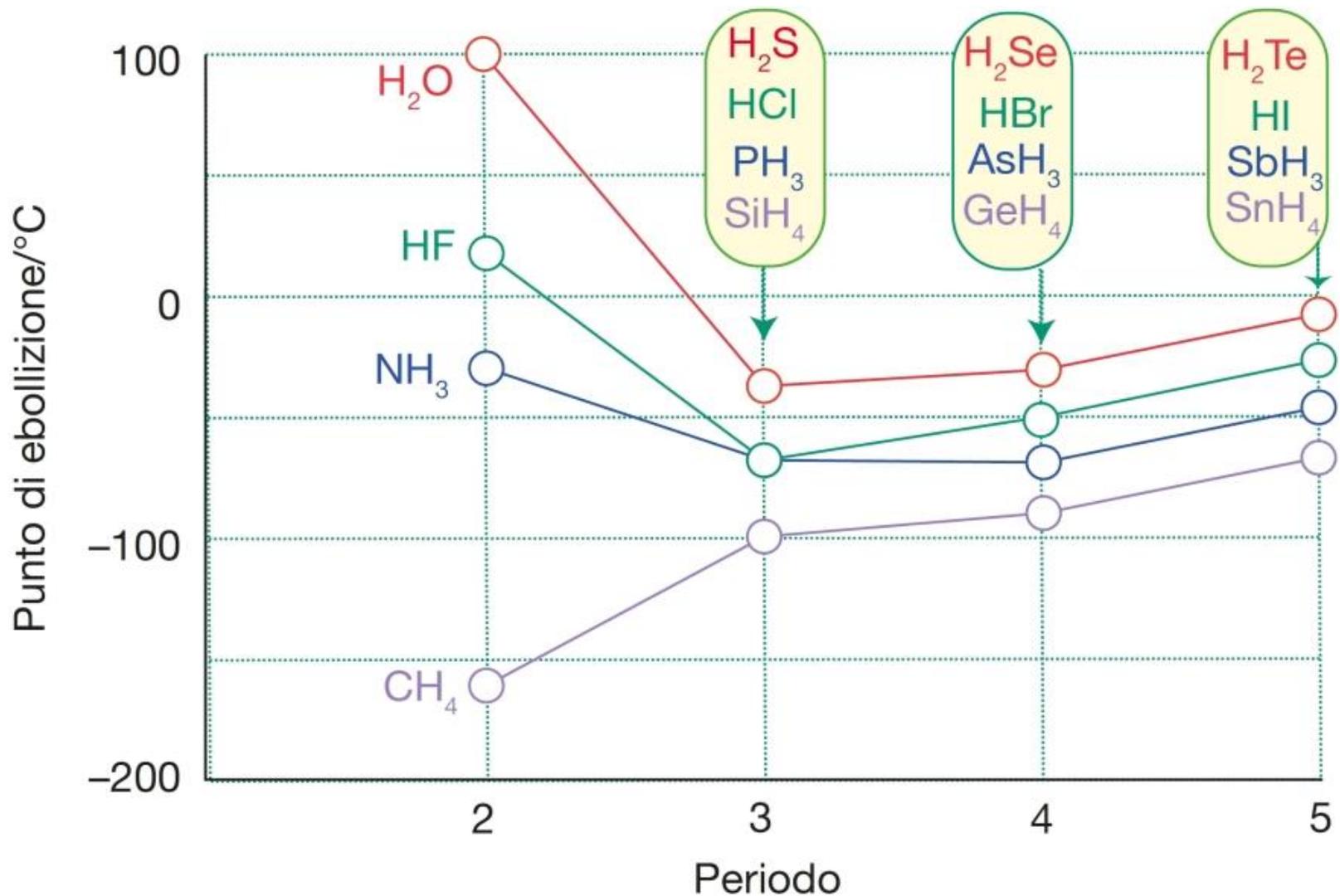
Legame a idrogeno

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.

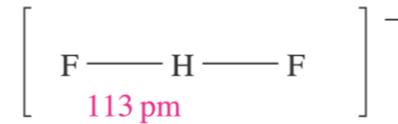
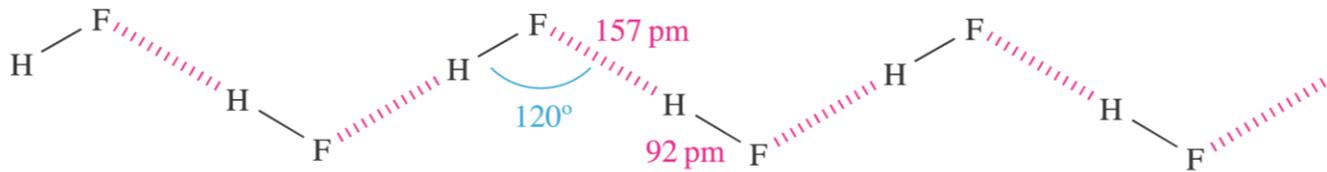
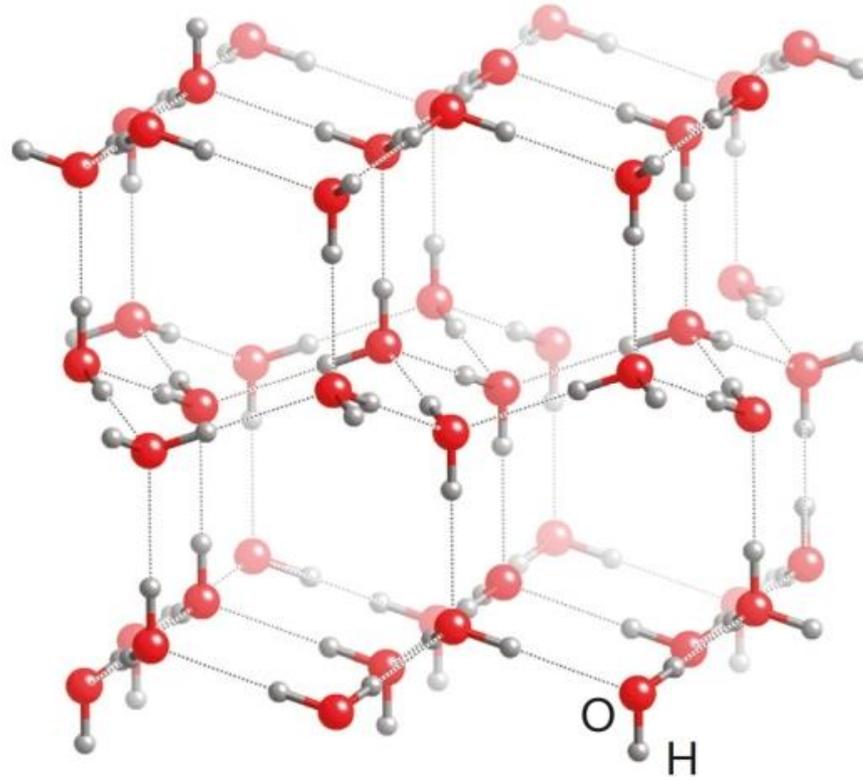


I legami a idrogeno sono molto più deboli dei tipici legami covalenti, con energie di dissociazione che spaziano in un intervallo piuttosto ampio, tipicamente $10 - 60 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ciò nonostante, la loro **influenza collettiva** può essere enorme.

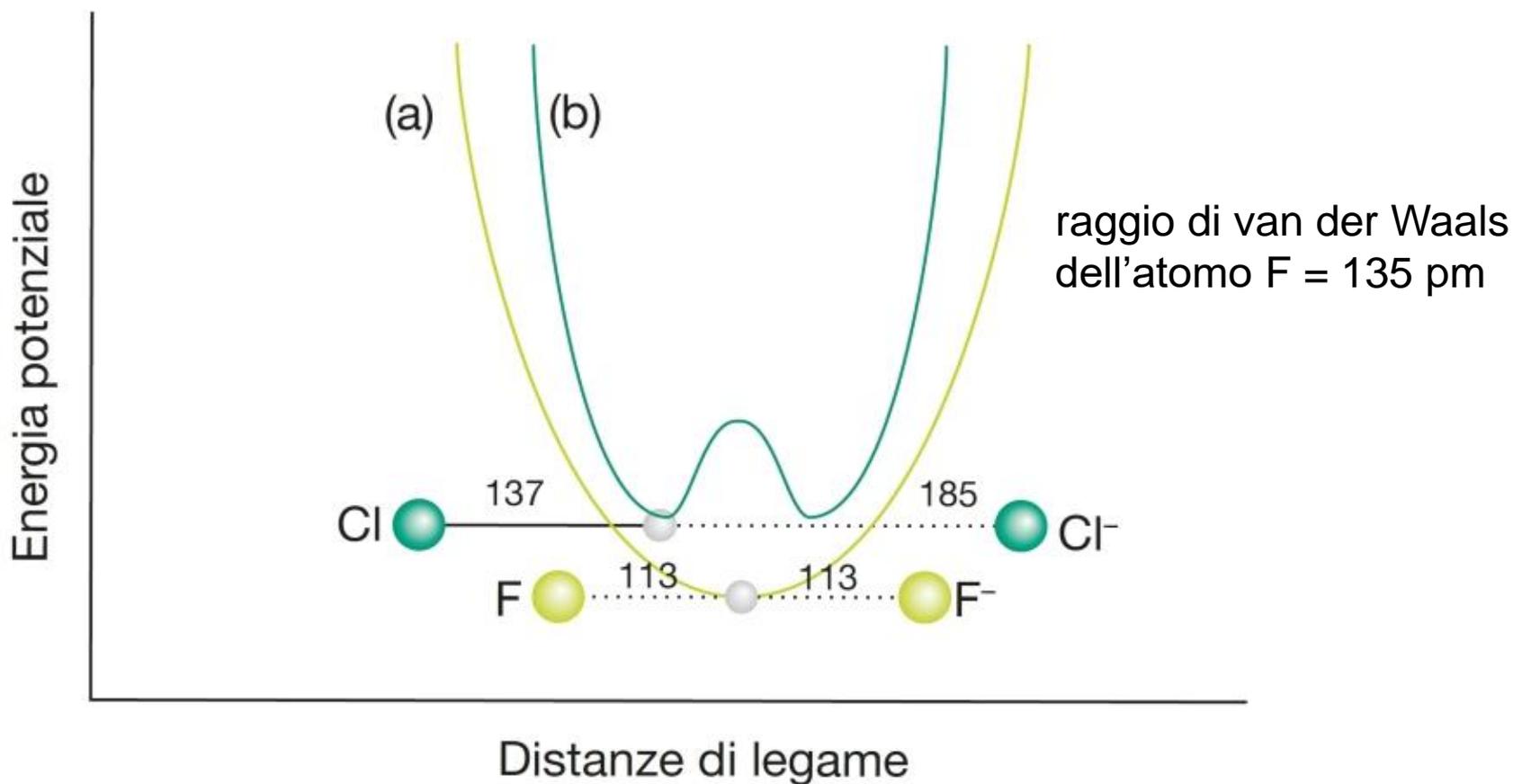
Punti di ebollizione degli idruri del blocco p



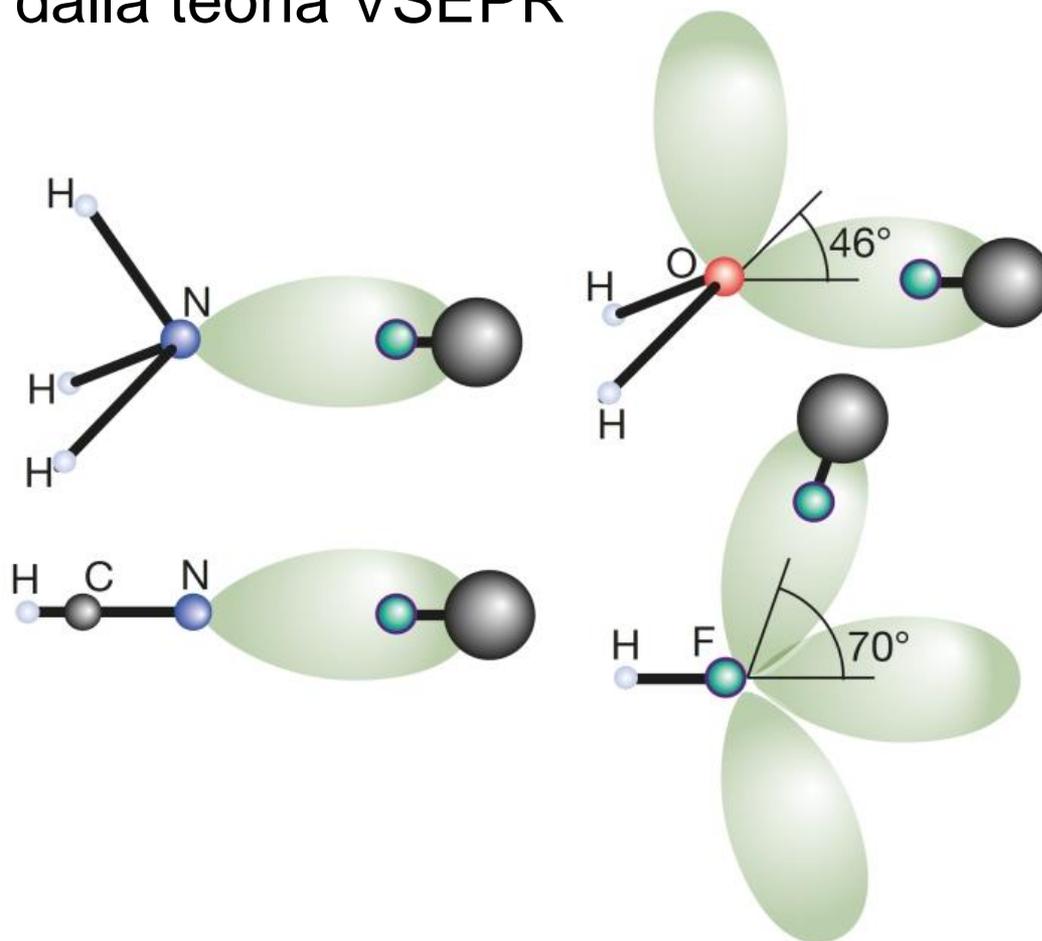
Strutture tridimensionali di solidi



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

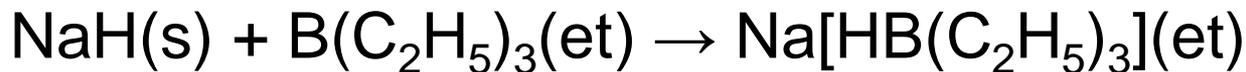
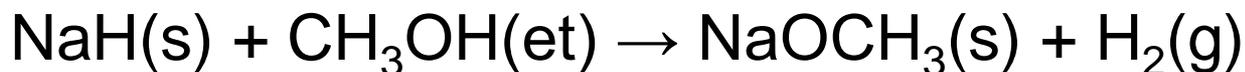
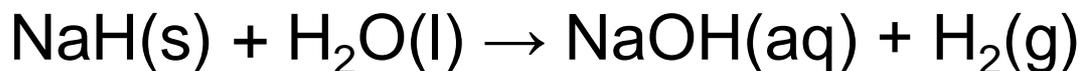


nei solidi le forze di impaccamento possono avere una forte influenza sull'orientazione dei legami a idrogeno, relativamente deboli

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^- .

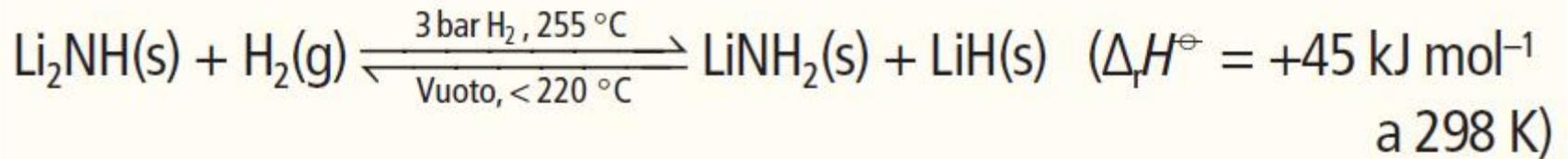
A contatto con acidi di Brønsted gli idruri salini liberano H_2 (spesso in modo violento), mentre agli elettrofili trasferiscono ioni H^- .



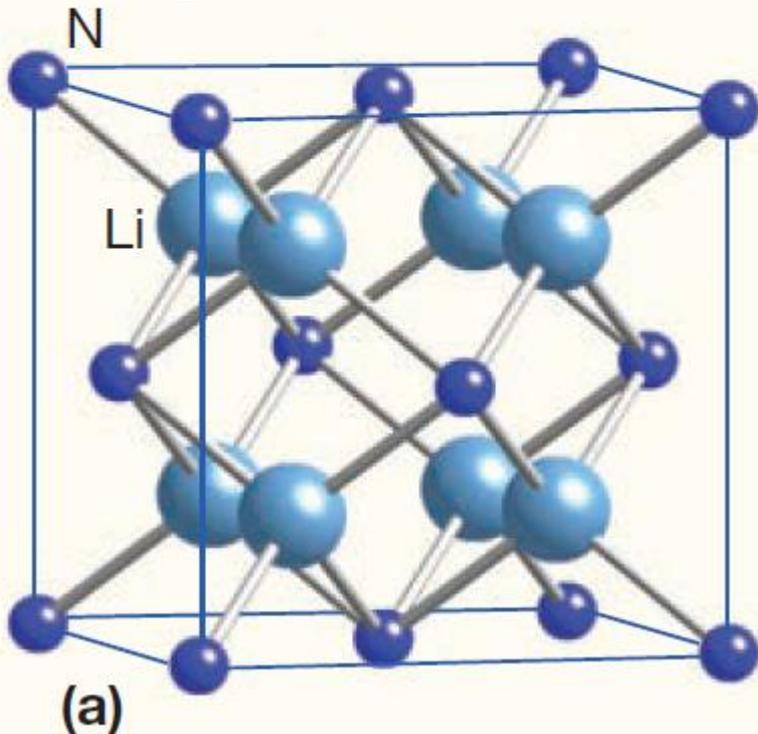
Gli idruri salini sono piroforici; ad esempio, l'idruro di sodio finemente suddiviso può incendiarsi se lasciato a contatto con l'umidità dell'aria.

Immagazzinamento reversibile di H₂

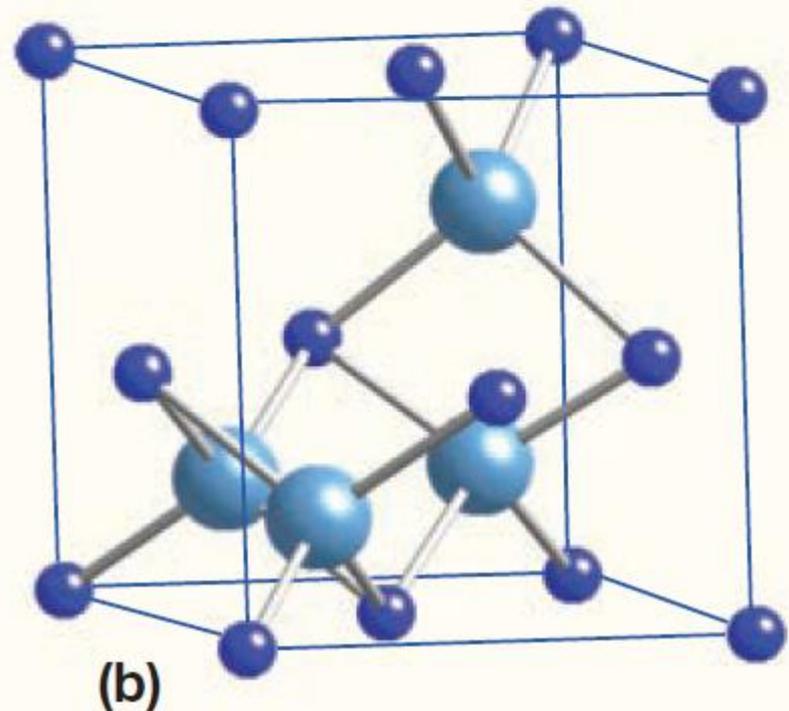
Ammidi e immidi di litio



Li₂NH, antifluorite



LiNH₂, antifluorite deficiente



Idruri metallici

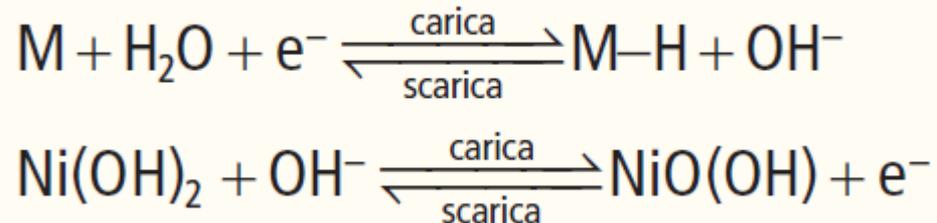
Molti idruri metallici sono dei buoni conduttori elettrici, hanno una composizione variabile (non-stechiometrici) e l'idrogeno ha una elevata mobilità. Perciò sono dei materiali potenzialmente adatti per l'immagazzinamento dell'idrogeno.

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 (elevata potenza, lunghi tempi di vita, brevi tempi di ricarica).

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 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.