

The diagram shows a simplified periodic table with columns numbered 1 through 18. The elements are placed as follows:

- Column 1: Li (blue box)
- Column 2: Be (blue box)
- Column 13: B (yellow box)
- Column 14: C (yellow box)
- Column 15: N (yellow box)
- Column 16: O (yellow box)
- Column 17: F (yellow box)
- Column 18: He (yellow box)

Hydrogen (H) is placed in the first row, between columns 2 and 18. It is highlighted with a red box, and a blue line connects it to Helium (He). The remaining positions in the table are empty boxes of the same color as the element above them.

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 come *electron sink* – o H₂ come fonte energetica, enzima *idrogenasi*) e come sottoprodotto nella biosintesi dell'ammoniaca.

Isotopi dell'idrogeno

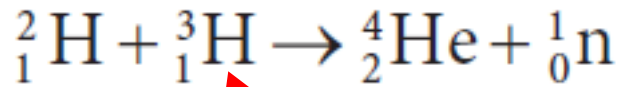
	Protium	Deuterium	Tritium
Symbols [†]	^1H or H	^2H or D	^3H or T
Natural abundance	99.985%	0.0156%	<1 in 10^{17} atoms
Isotopic mass / u	1.0078	2.0141	3.0160
Nuclear spin	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

[†] Strictly, ^1H should be written as ^1_1H , ^2H as ^2_1H and ^3H as ^3_1H , 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

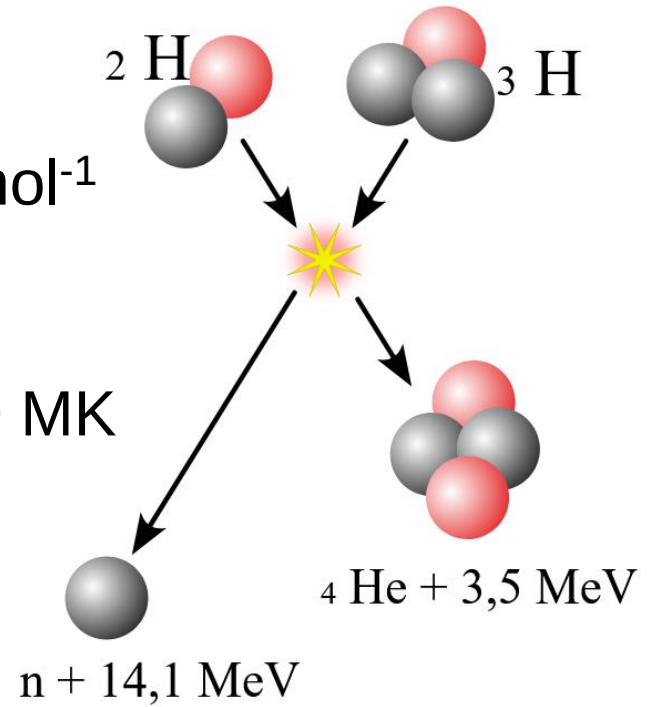
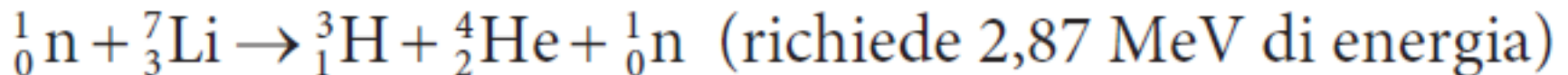
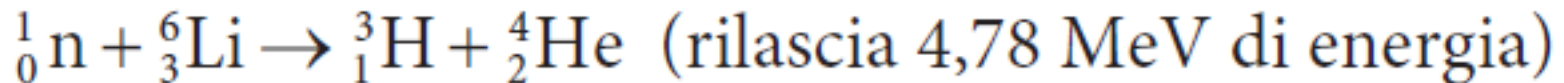
Fusione nucleare



$$\Delta H = -1698 \text{ MJ mol}^{-1}$$

In un plasma a ca. 100 MK

Produzione del trizio



Corriere della Sera 7 marzo 2025

ENERGIA

Nucleare, Eni avvia un maxi-impianto in Regno Unito per la gestione del trizio (fondamentale per la fusione)

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



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

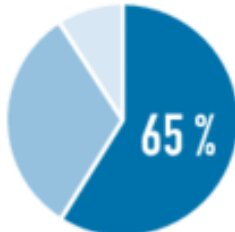
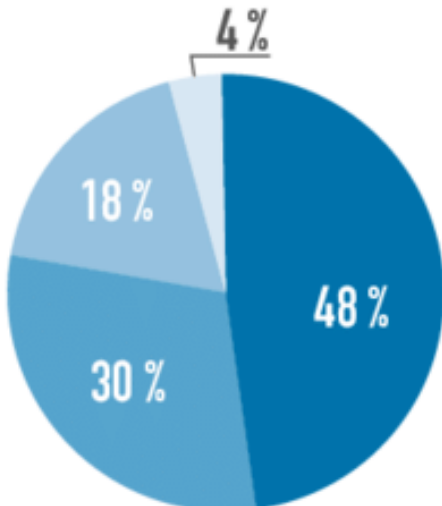
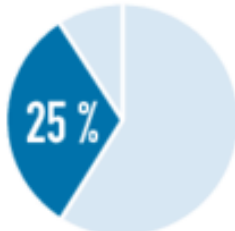
Protone e idruro

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

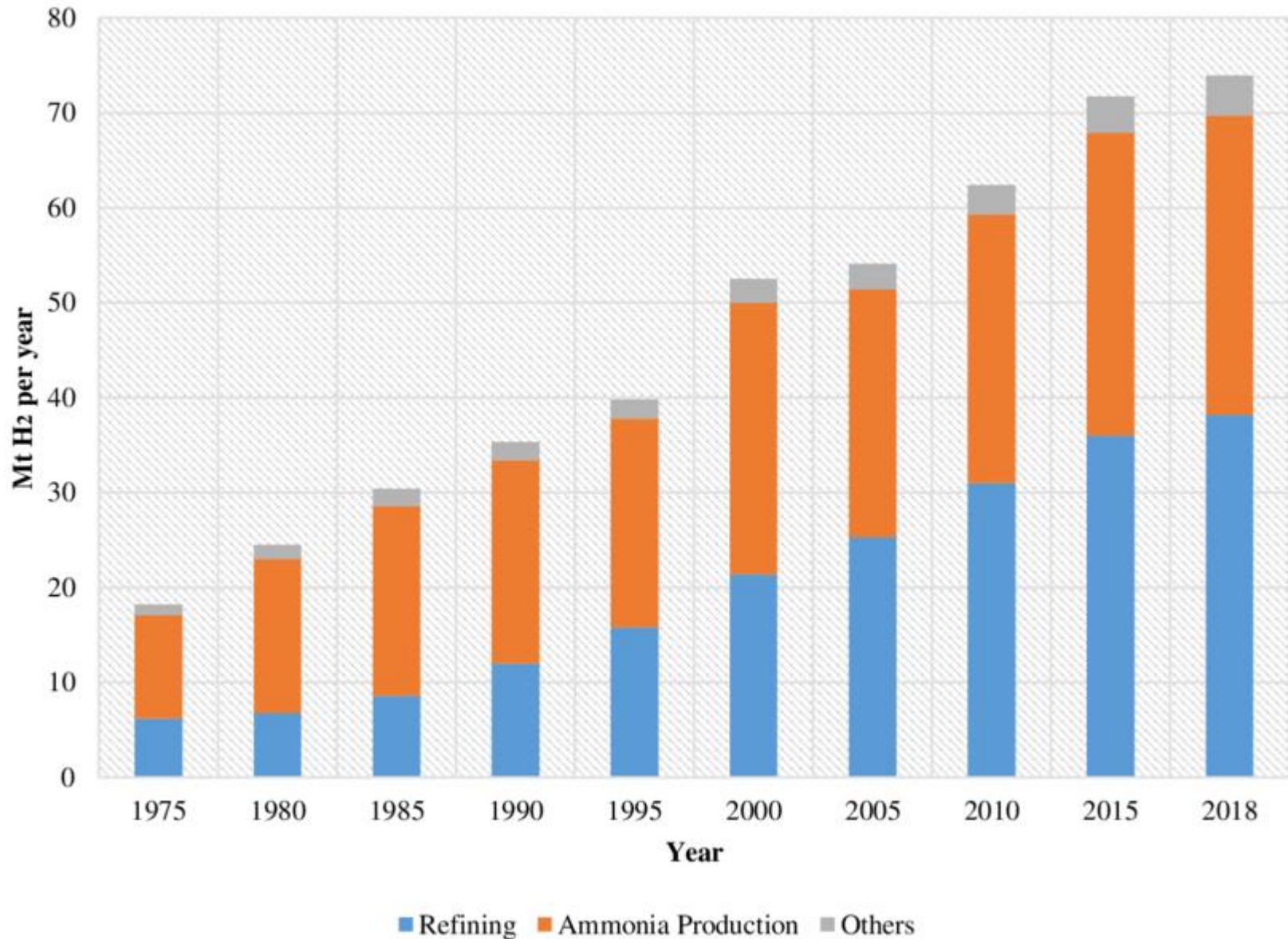
Principali usi di H₂

INDUSTRY SECTOR	KEY APPLICATIONS	PERCENTAGE OF GLOBAL H ₂ DEMAND	HYDROGEN SOURCES
CHEMICAL	• Ammonia • Polymers • Resins		 ■ Natural Gas ■ Oil ■ Coal ■ Electrolysis
REFINING	• Hydrocracking • Hydrotreating		
IRON & STEEL	• Annealing • Blanketing gas • Forming gas		
GENERAL INDUSTRY	• Semiconductor • Propellant fuel • Glass production • Hydrogenation of fats • Cooling of generators		

Copyright: Hinić 2016

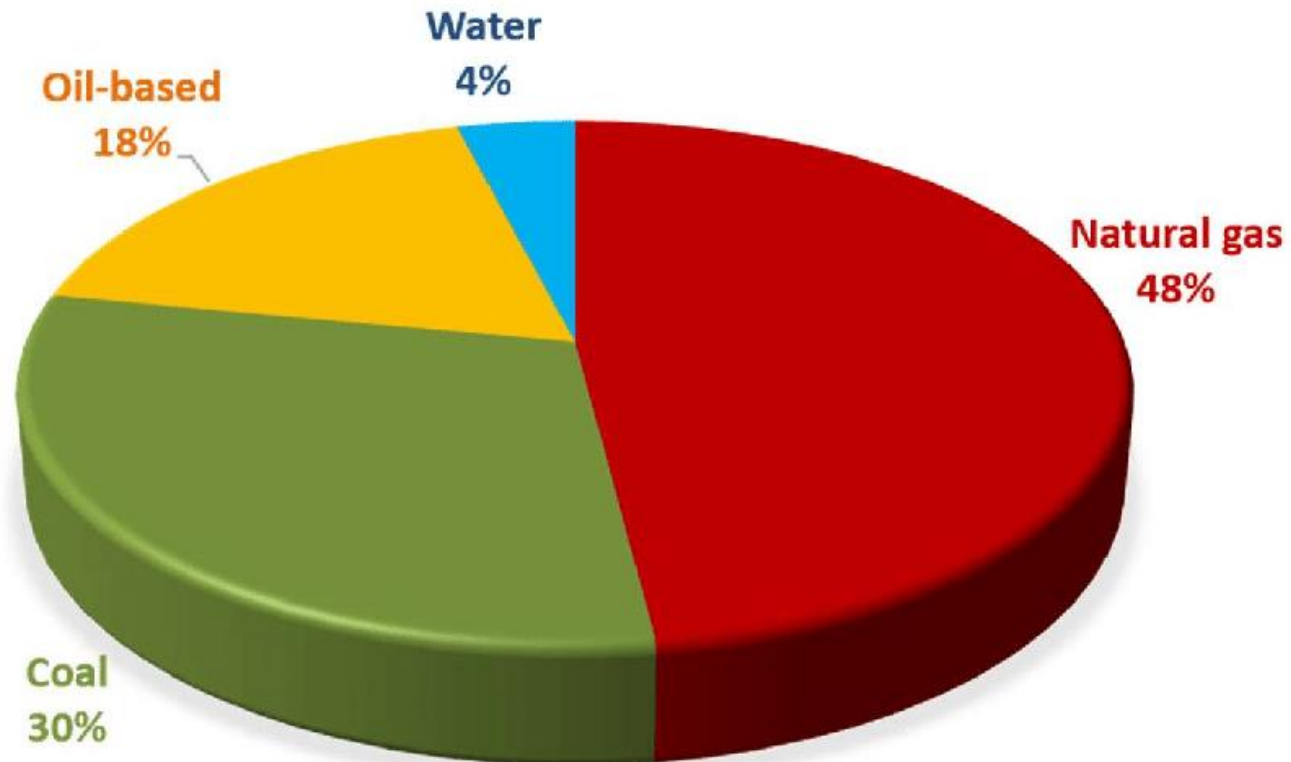
Copyright: Hiniio 2016

Andamento nel tempo dei principali usi di H₂



Produzione di H₂

>65 Mt nel 2012

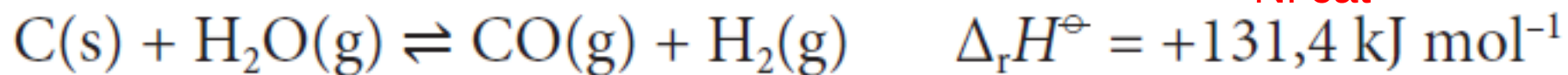


Produzione di H₂ da combustibili fossili

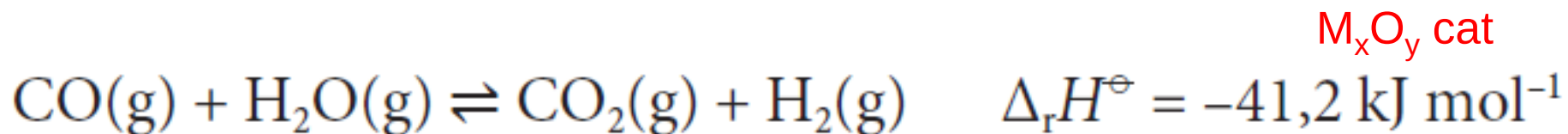
Steam reforming di idrocarburi



Gasificazione del carbone 750 – 850 °C Ni cat

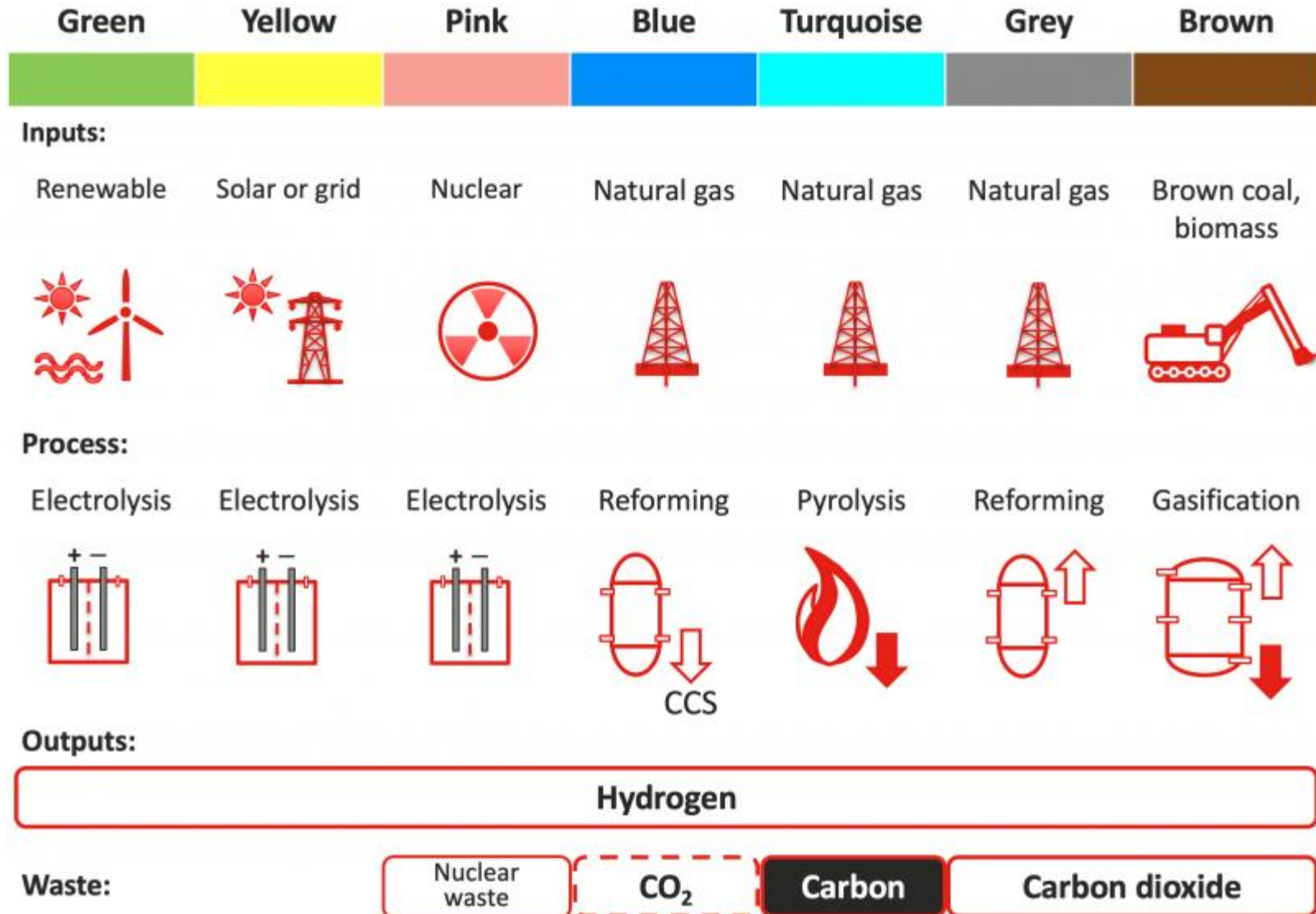


Reazione di spostamento del gas d'acqua



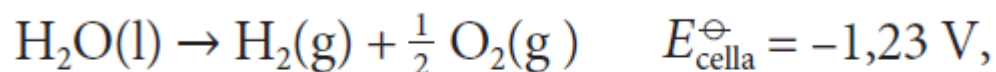
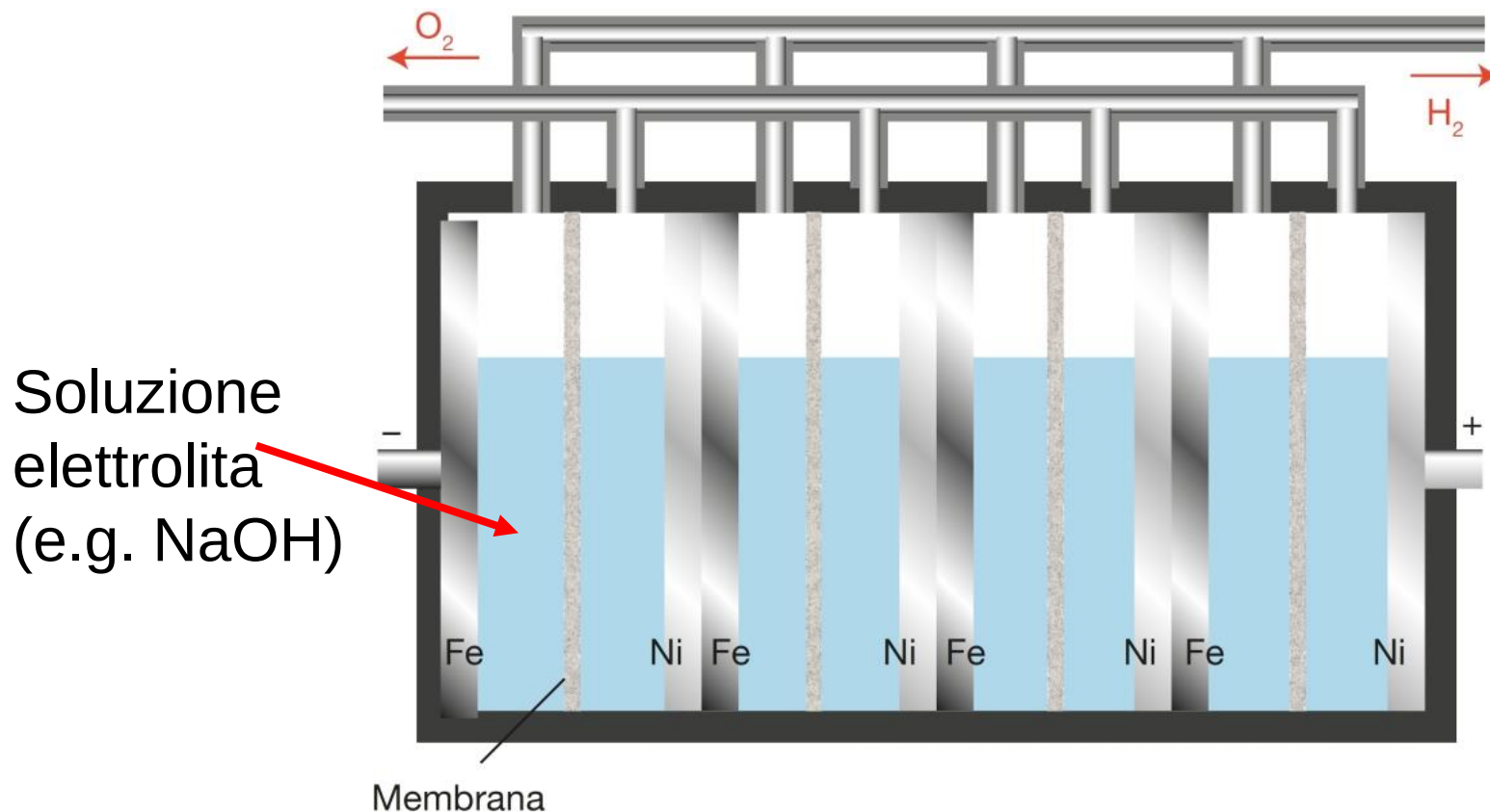
Cattura di CO₂ (CCS)

I colori dell'idrogeno



Produzione di H₂ da fonti rinnovabili

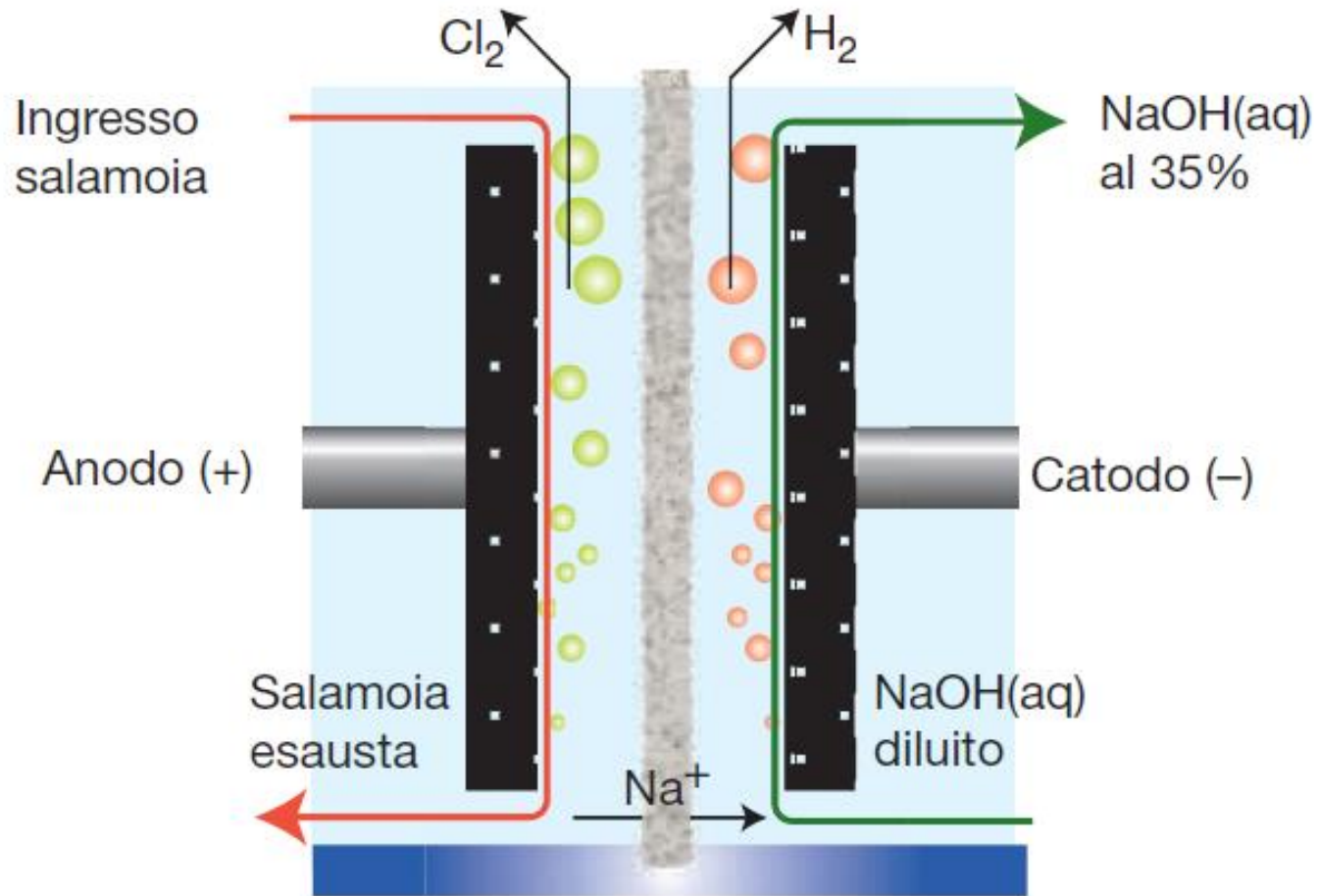
Elettrolisi di H₂O (ca. 2V, sovratensione)



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

Processo soda-cloro

Celle a membrana

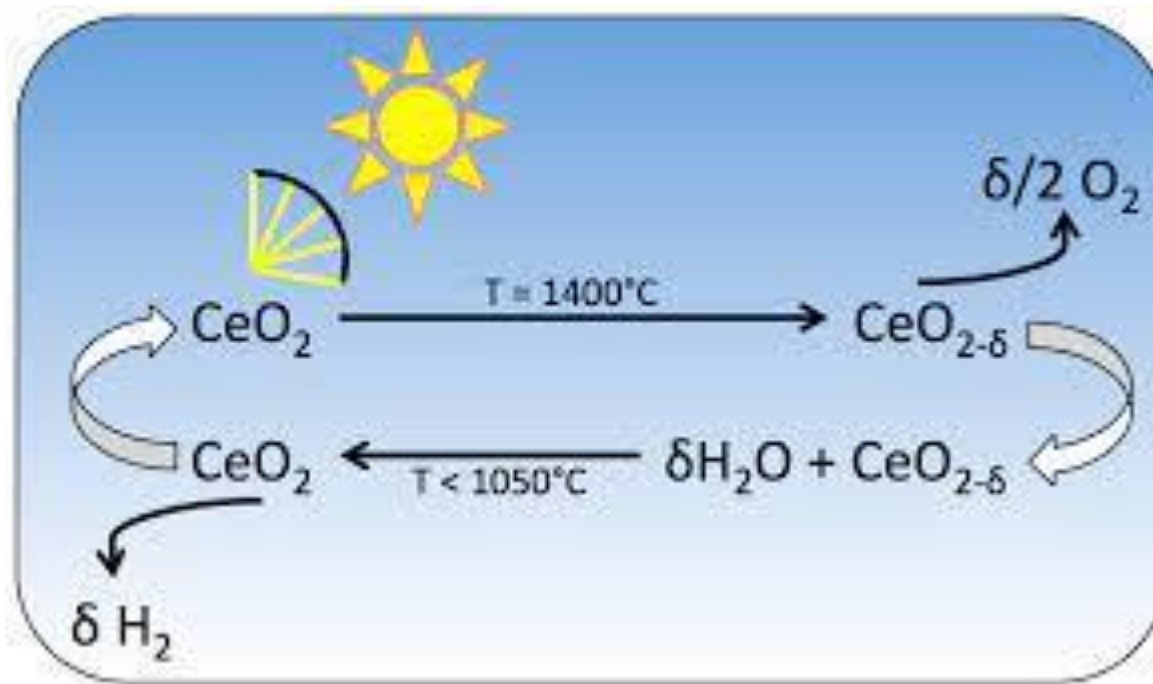


All'anodo si forma Cl_2 poiché richiede una sovratensione minore di O_2

Termolisi dell'acqua

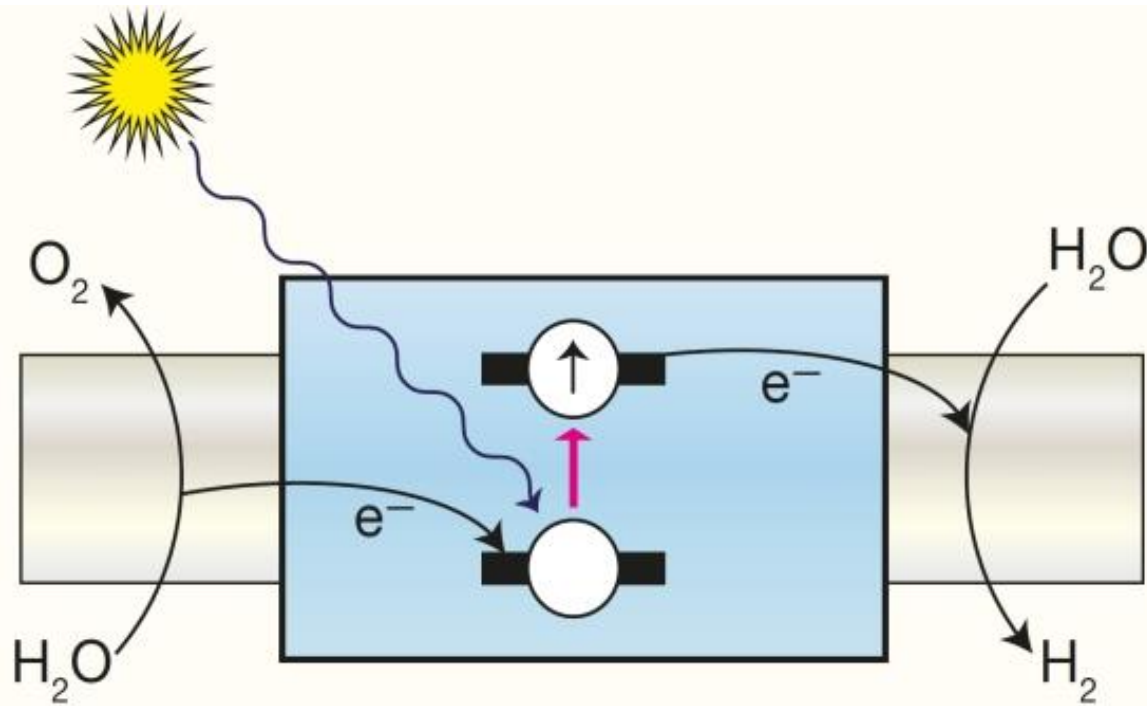
(produzione di H_2 ad alta temperatura)

Esempio di processo multi-stadio

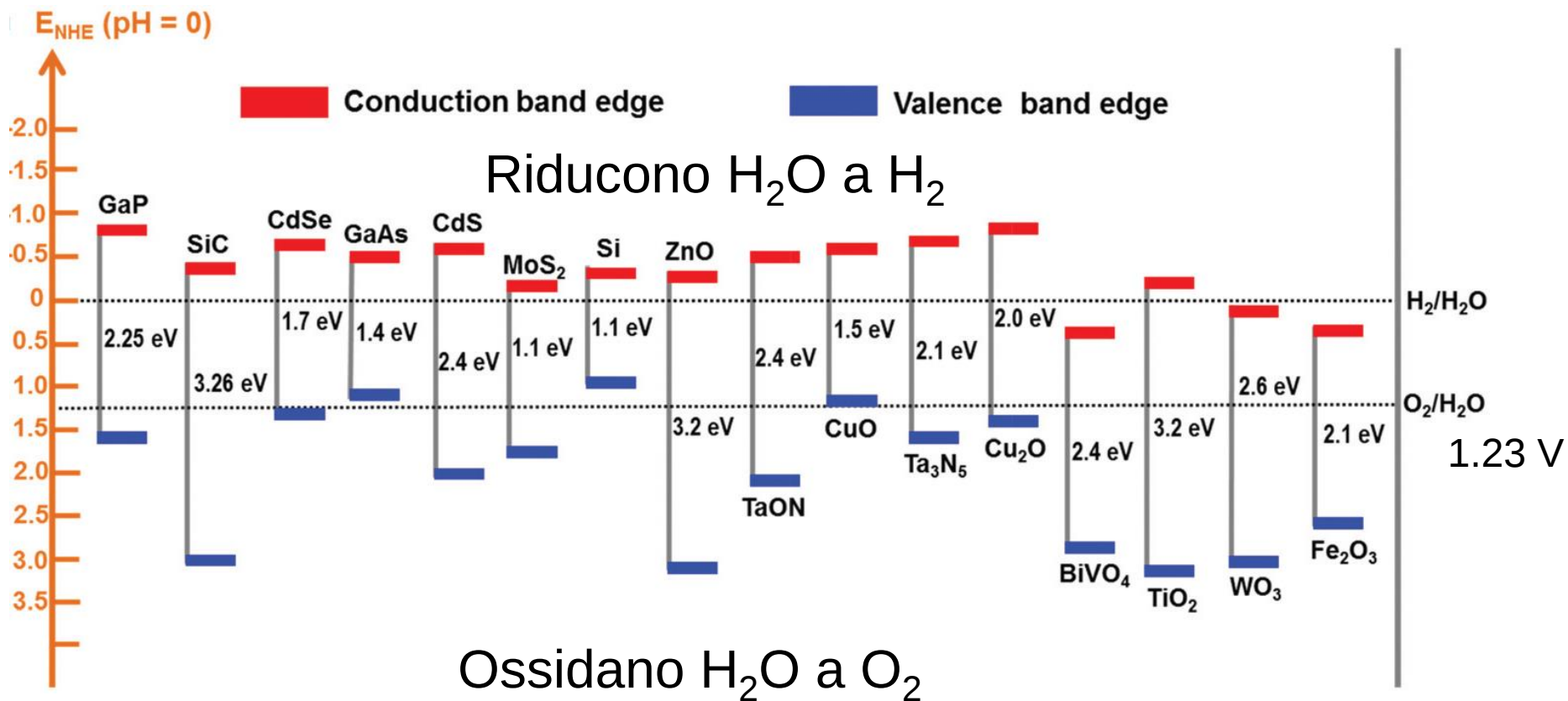


La termolisi diretta dell'acqua in un singolo stadio richiede temperature al di sopra di $4000^\circ C$

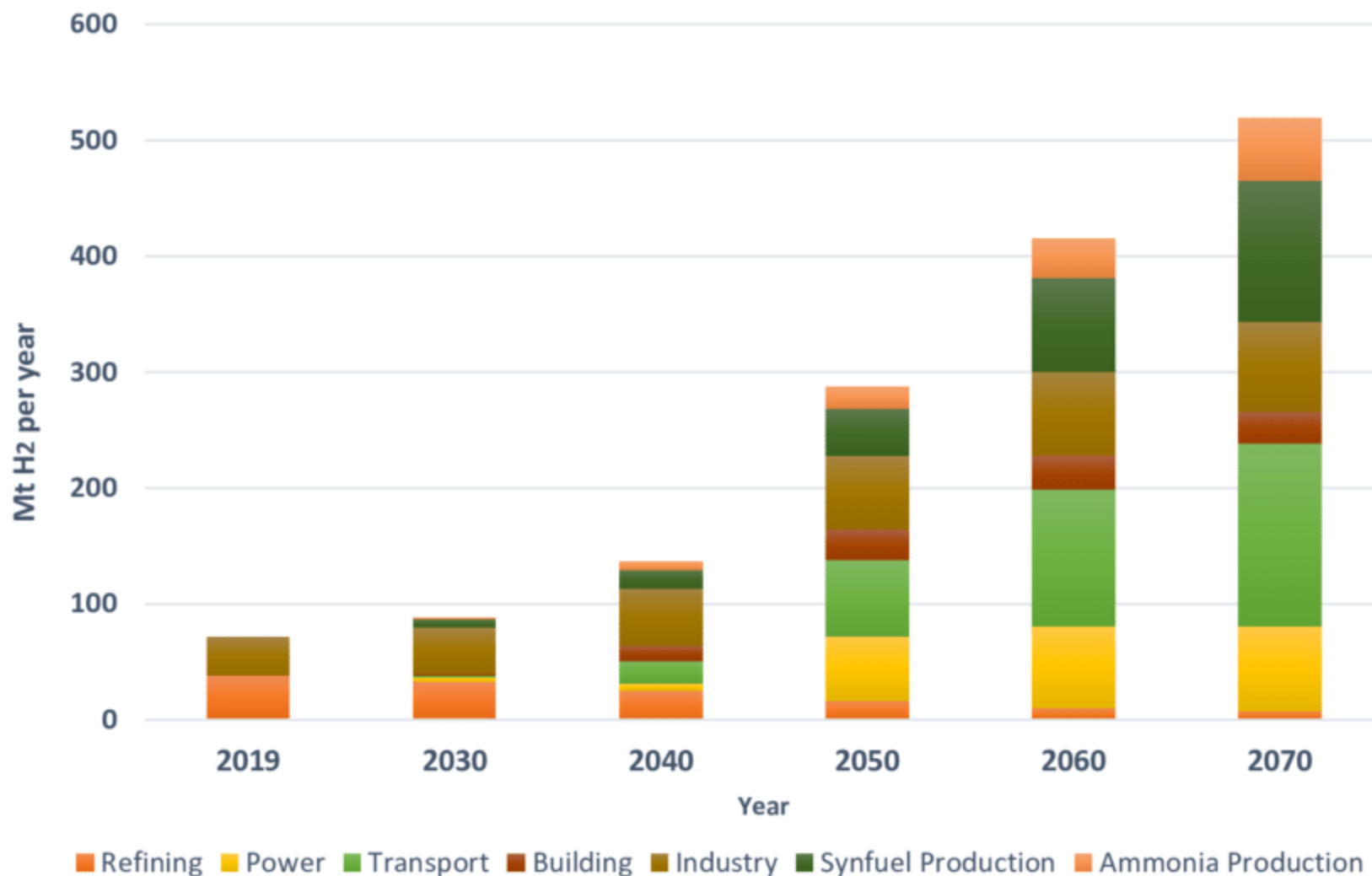
Produzione di H_2 per via foto-elettrochimica (*fotosintesi artificiale*)



$$E^\circ_{\text{cella}} > 1.23 \text{ V}$$

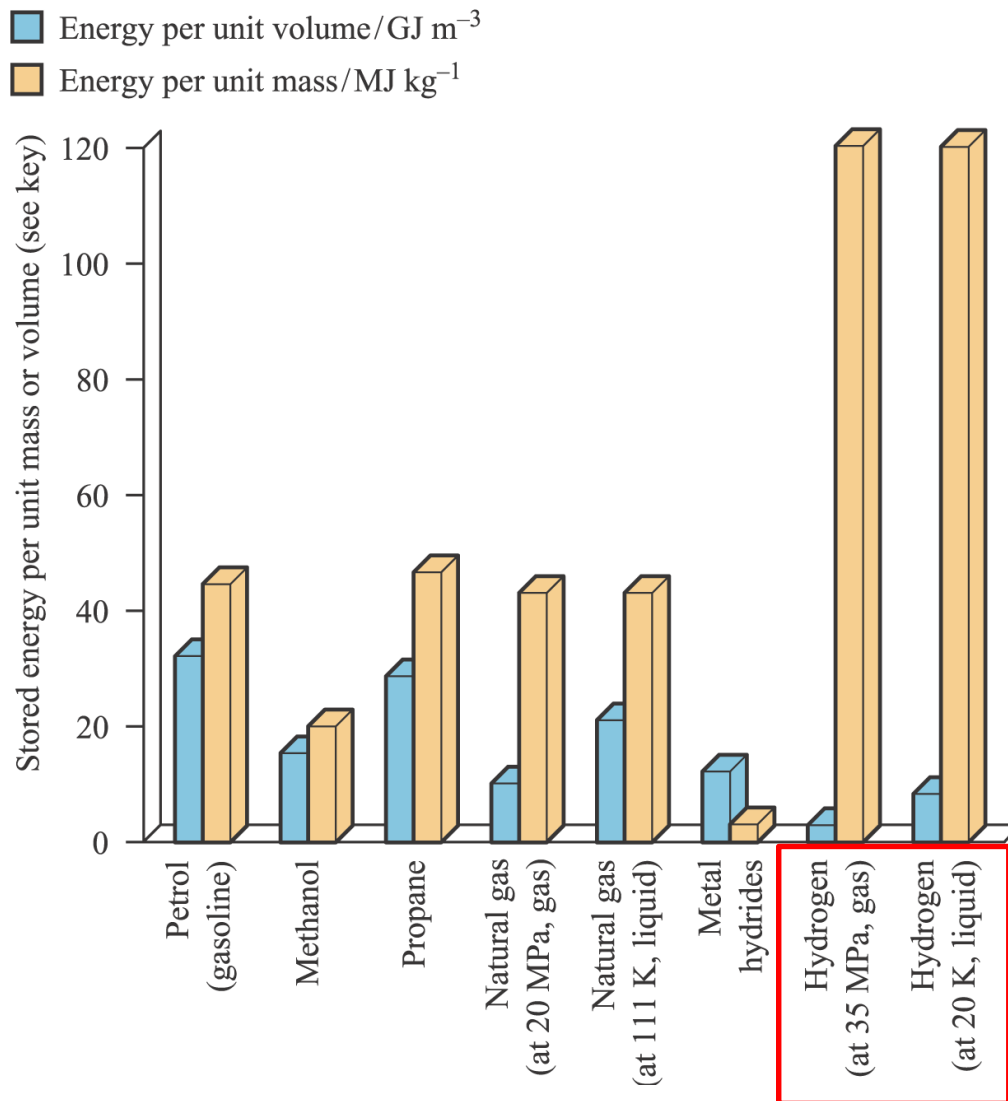


Previsioni per i principali usi di H₂



Synfuel: idrocarburi liquidi ottenuti per riduzione di CO o CO₂ con H₂

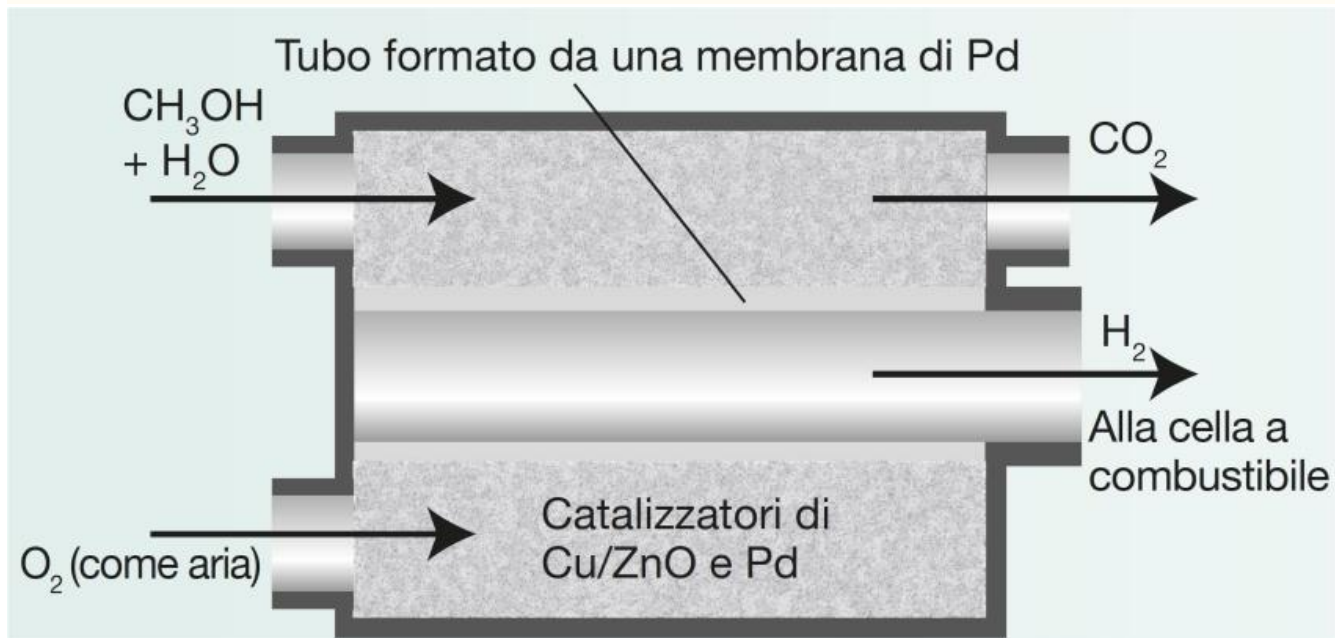
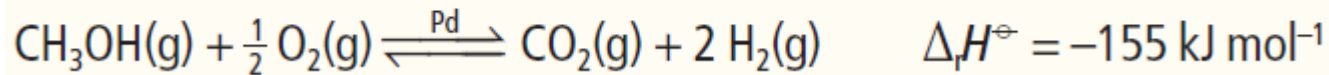
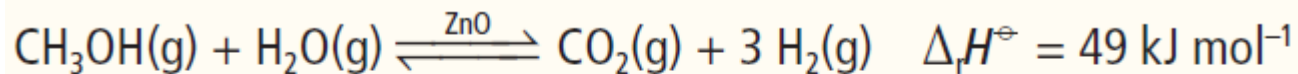
L'idrogeno come carburante (verde)



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 H_2 da *steam reforming* di CH_3OH

Il modo principale di utilizzare H_2 nei veicoli consiste nel produrlo direttamente a bordo e farlo reagire in una **cella a combustibile** per produrre elettricità. Questo metodo indiretto consente di evitare la necessita di immagazzinare H_2 sotto pressione.

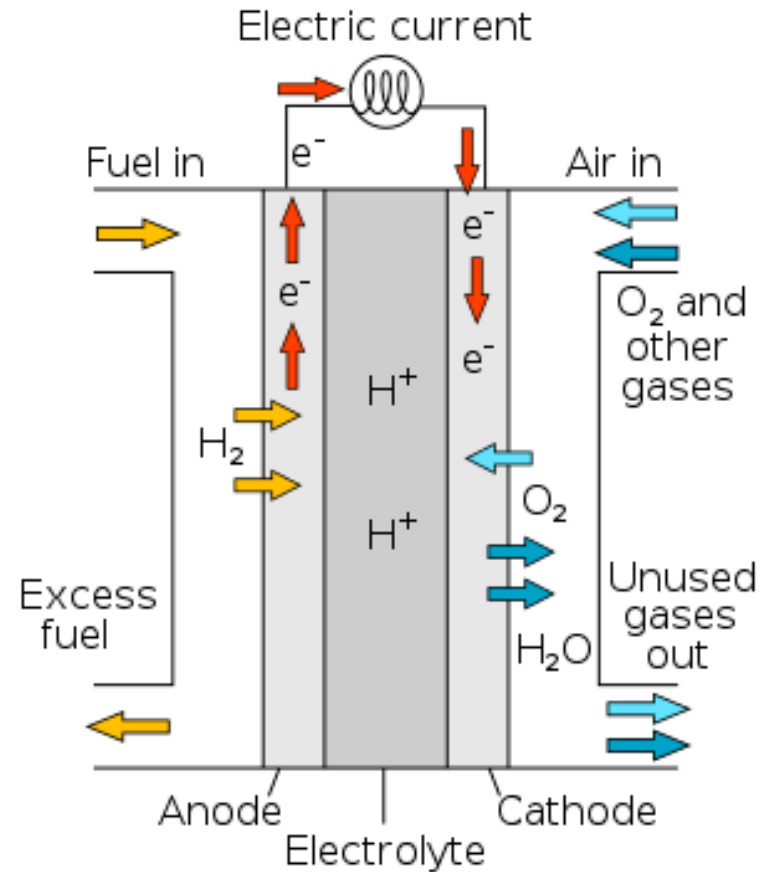


Reformer per metanolo (200 – 350°C)

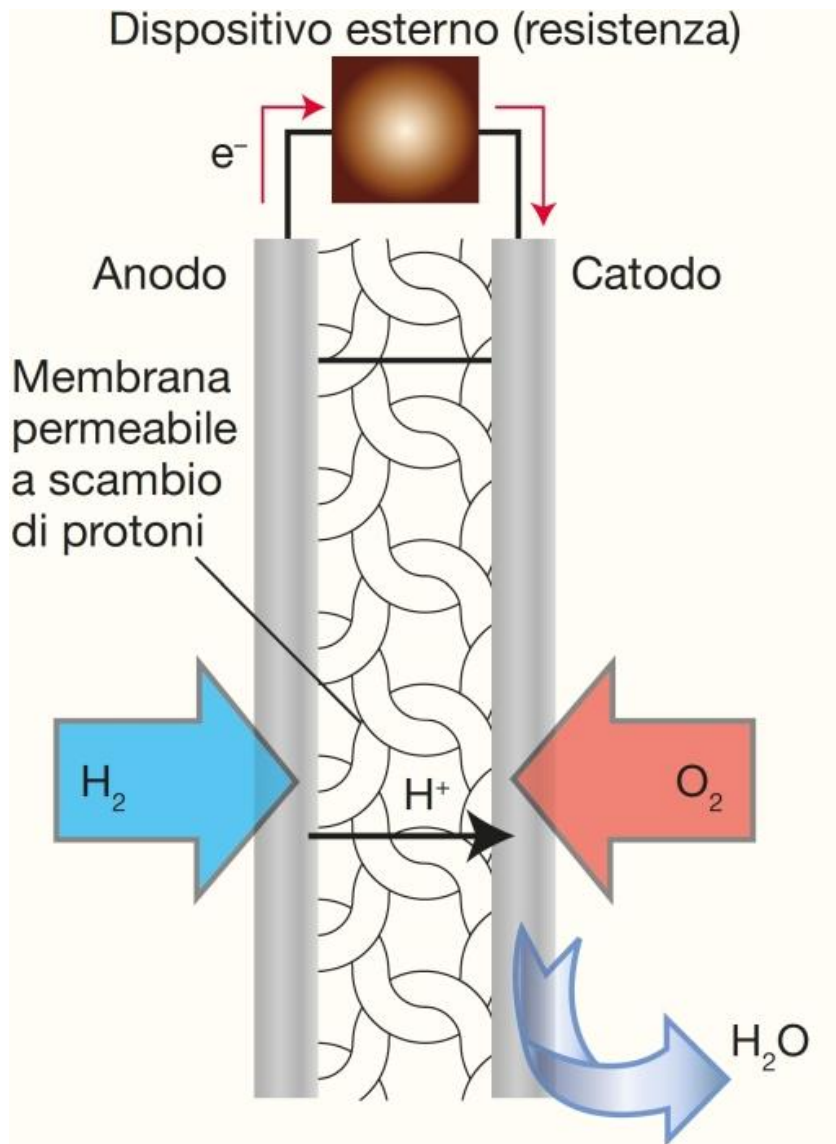
Celle a combustibile

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 .



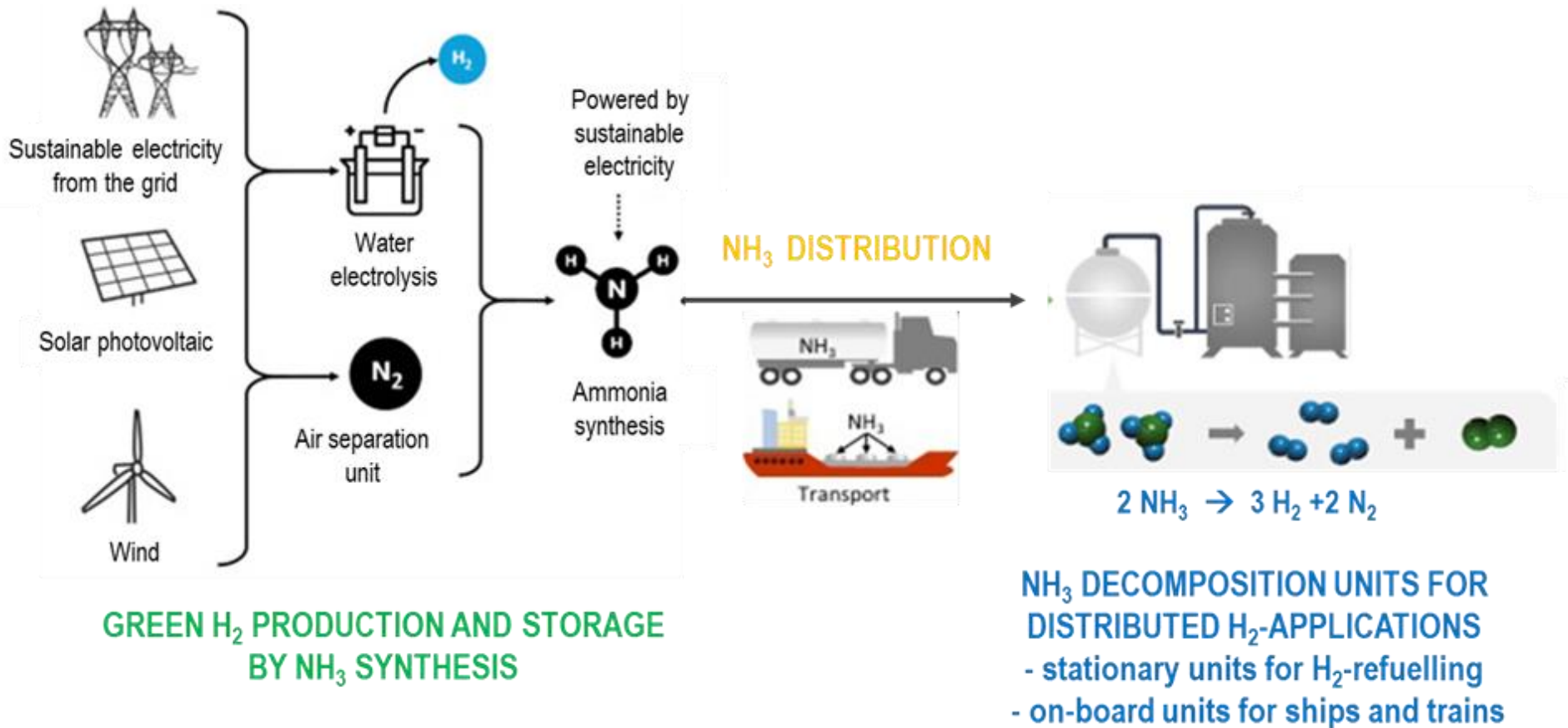
Cella a combustibile con membrana a scambio protonico (*proton exchange membrane*, PEM)



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 $80 - 100^\circ C$, 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.

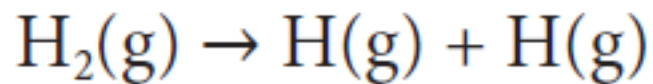
L'ammoniaca come vettore di idrogeno



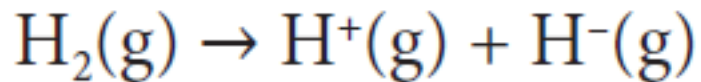
Reazioni di H₂

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⁻.



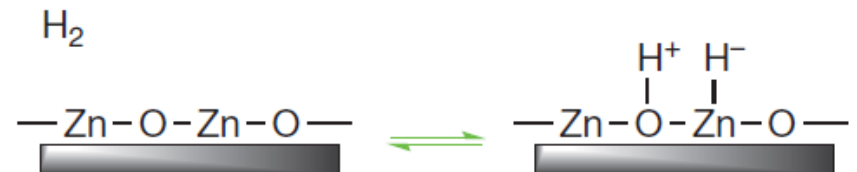
$$\Delta_r H^\ominus = +436 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\ominus = +1675 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Dissociazione omolitica



Dissociazione eterolitica

Idruri binari

																		18
1																		He
2	1	2											13	14	15	16	17	
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
			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	

L'elettronegatività di Pauling di H è **intermedia**, pertanto ad H viene di solito assegnato numero di ossidazione -1 quando si trova in combinazione con metalli (come in NaH e AlH_3) e $+1$ quando si trova in combinazione con nonmetalli (come in H_2O e HCl).

Entalpie di formazione degli idruri

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

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

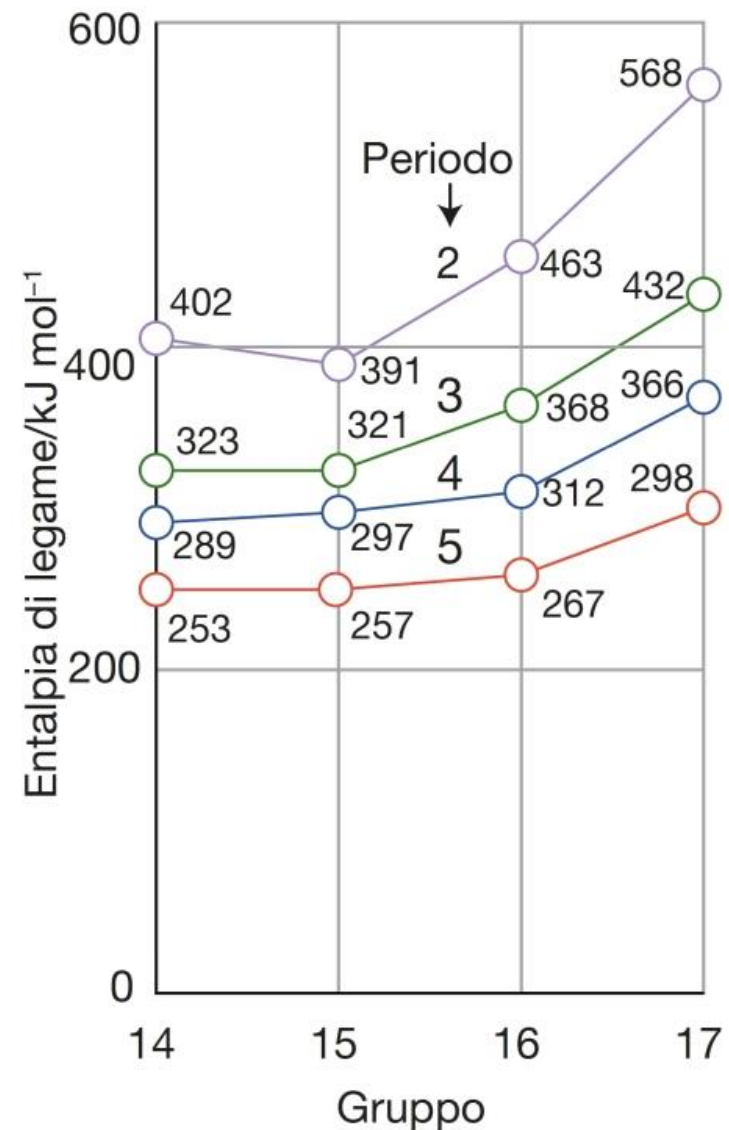
* I valori in parentesi sono delle stime.

Tutti gli idruri del **blocco s** sono esoergonici ($\Delta_f G^\circ < 0$). Nel **blocco p** solo gli idruri semplici dei primi membri di ogni gruppo (CH₄, NH₃, H₂O e HF) 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.

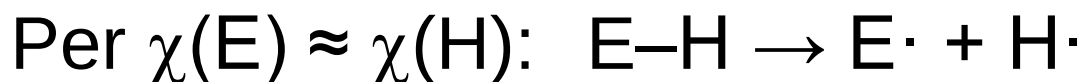
Di conseguenza, mentre gli idruri binari dei primi membri di ogni gruppo (CH_4 , NH_3 *azáno*, H_2O *ossidáno*, e HF) sono esoergonici, gli analoghi composti dei loro congeneri diventano via via meno stabili scendendo lungo il gruppo.



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)



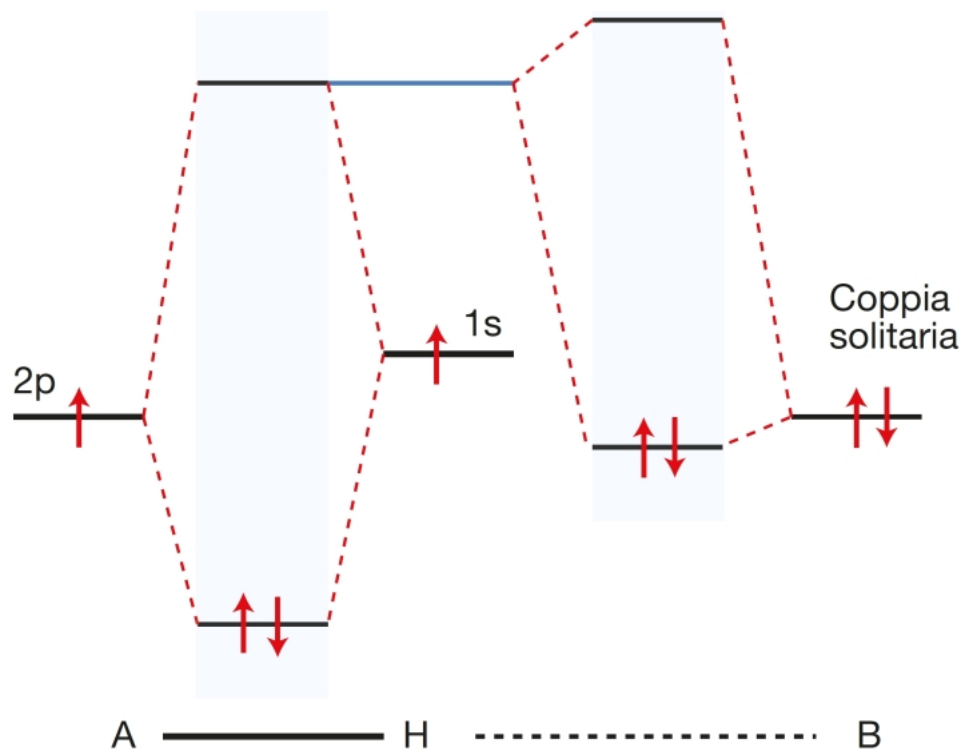
Rottura eterolitica con generazione della base di Lewis H^-

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



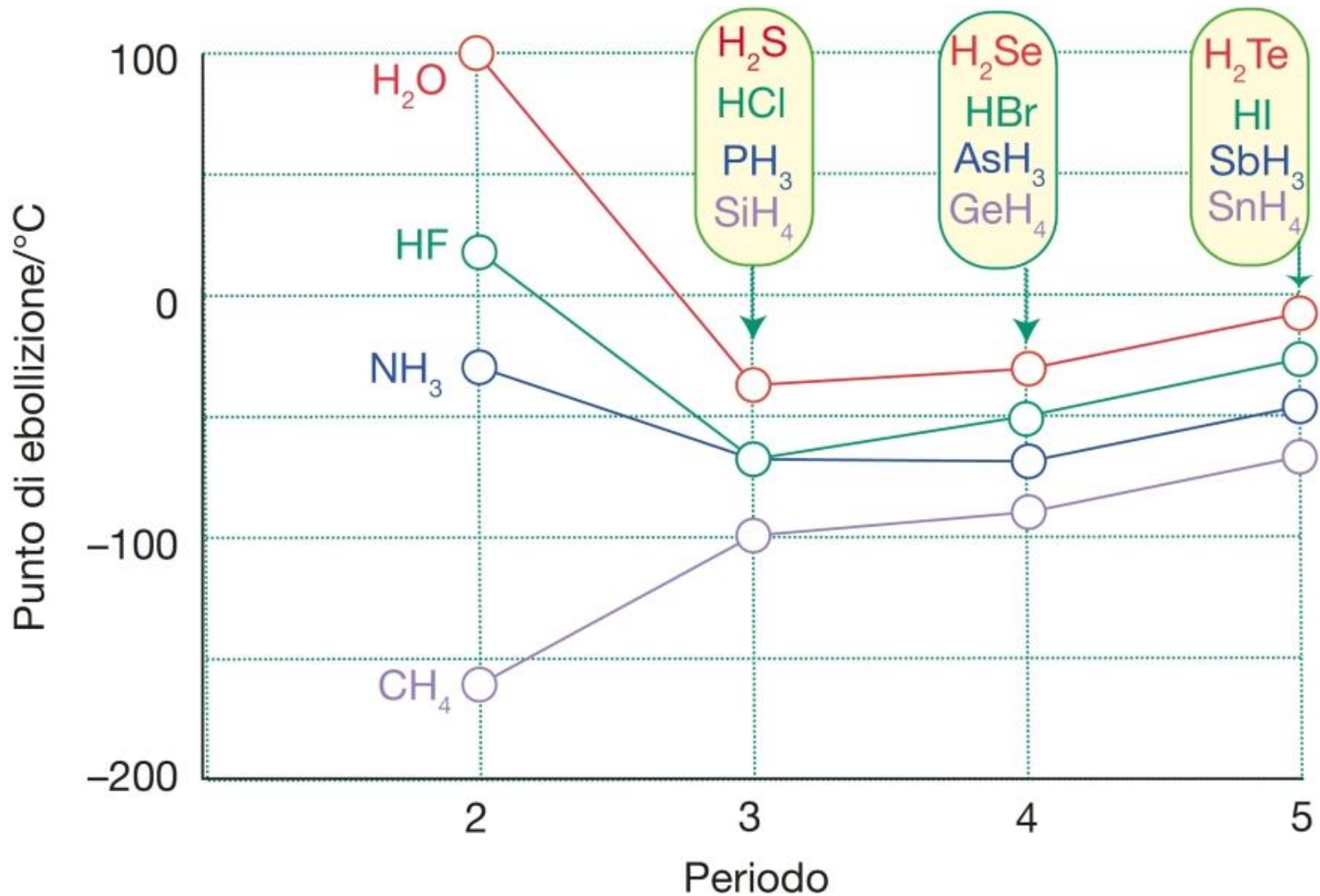
Legame a idrogeno

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.

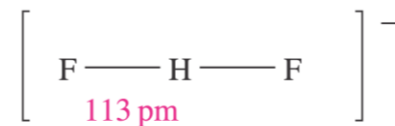
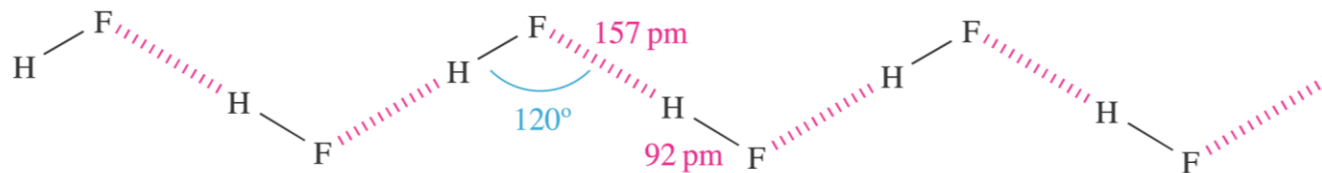
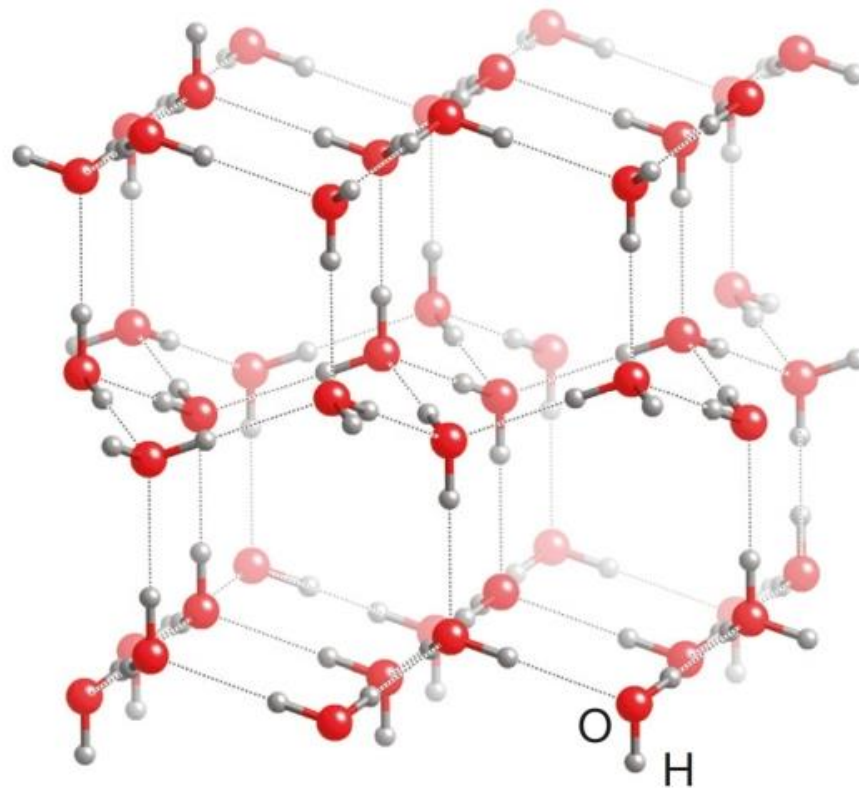


I legami a idrogeno sono molto più deboli dei tipici legami covalenti, con energie di dissociazione che spaziano in un intervallo piuttosto ampio, tipicamente $10 - 60 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ciò nonostante, la loro **influenza collettiva** può essere enorme.

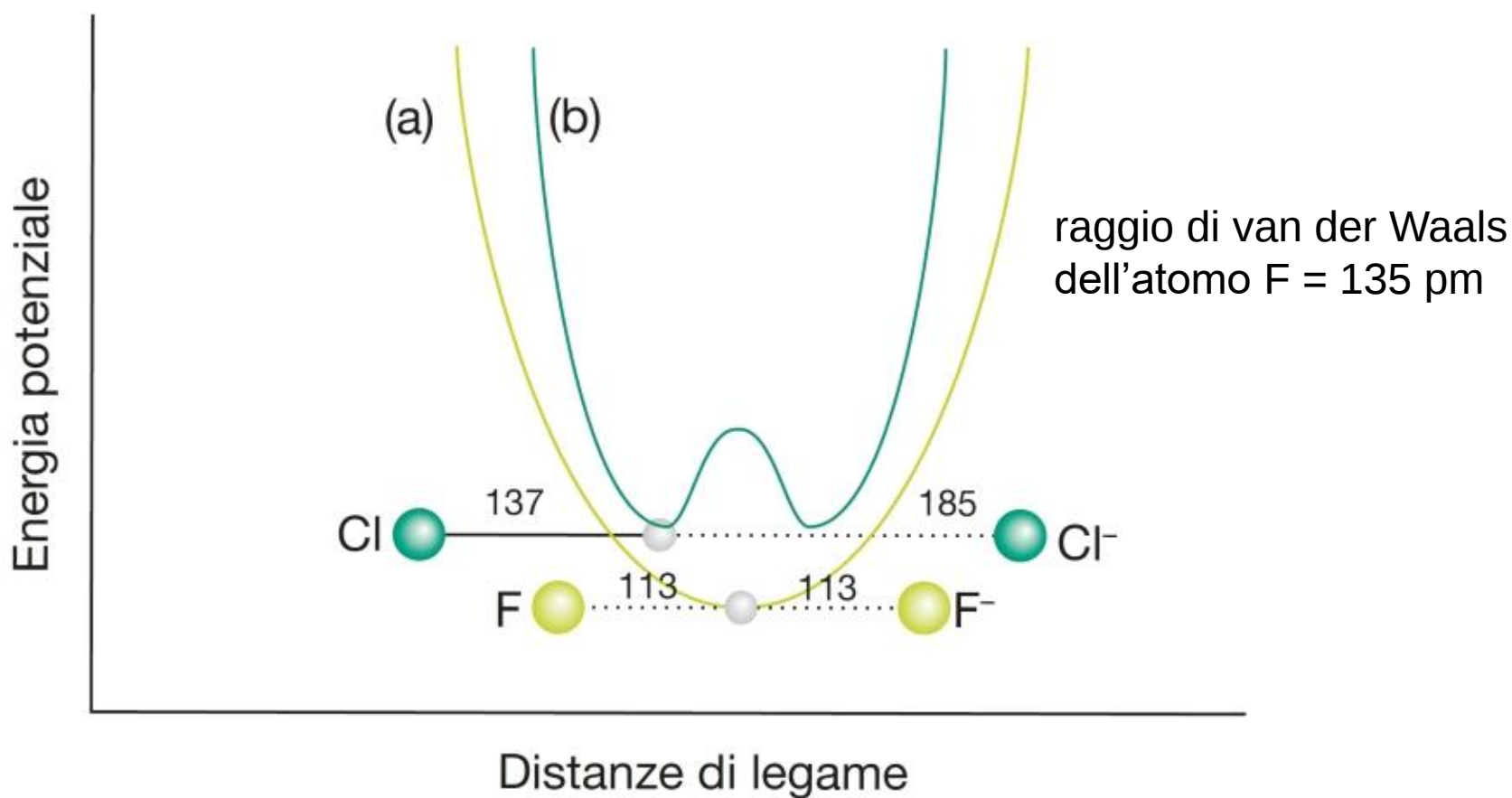
Punti di ebollizione degli idruri del blocco p



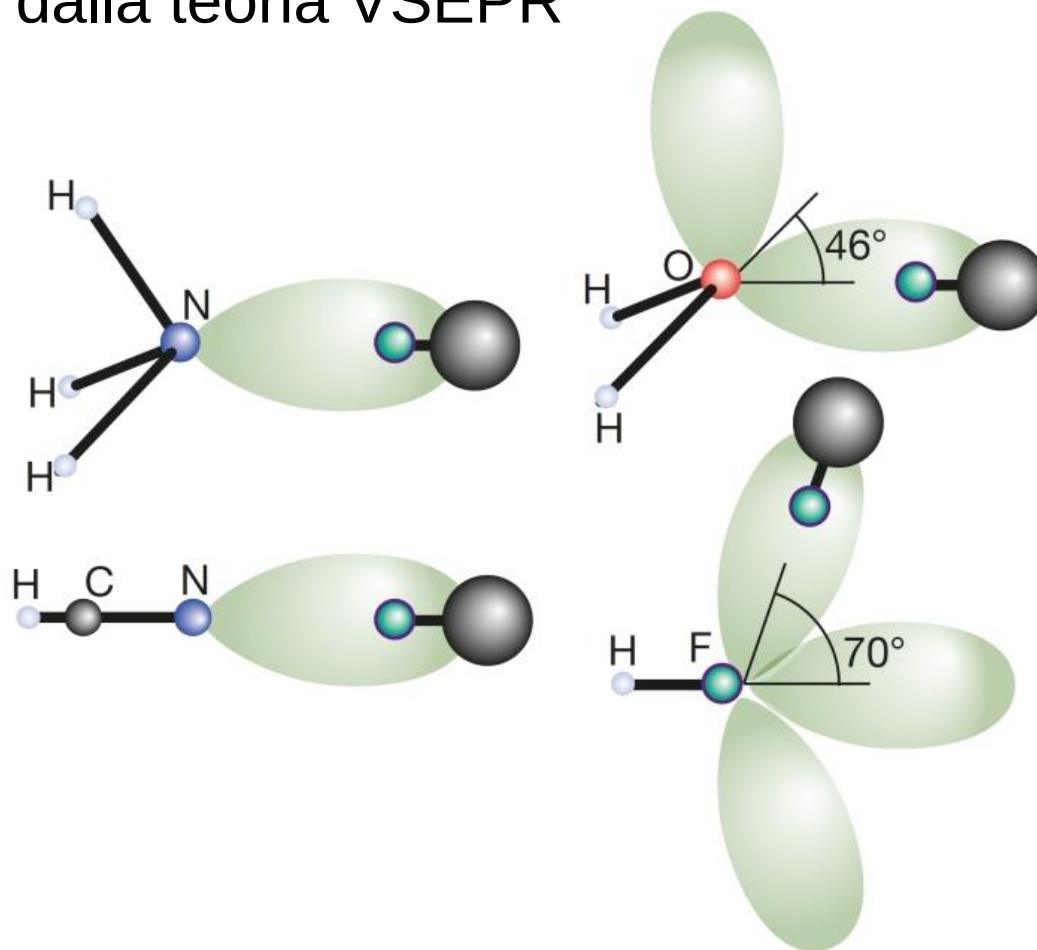
Strutture tridimensionali di solidi



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

Clatrati idrati

Gabbie di molecole d'acqua, tenute insieme da legami a idrogeno, che circondano molecole o ioni

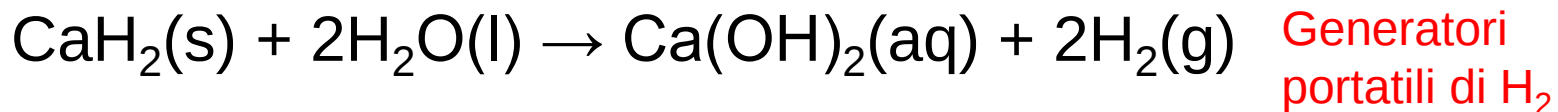
Sul fondo degli oceani, in condizioni di alte pressioni e bassa temperatura, si trovano i **clatrati idrati del metano** e si stima che enormi quantità di CH_4 siano intrappolate in queste formazioni

https://www.youtube.com/watch?v=_rQkTBC0Rzo

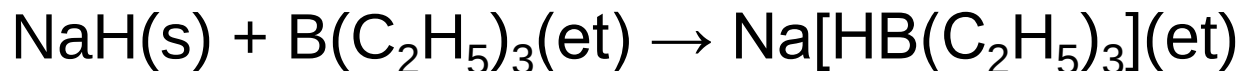
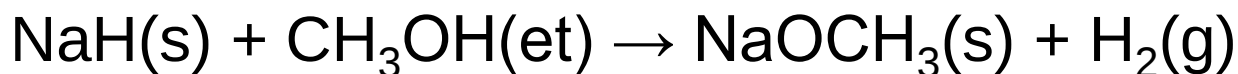
Idruri salini

L'elettrolisi di idruri salini fusi produce idrogeno gassoso all'anodo (il sito dell'ossidazione). Questa reazione rappresenta una 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 trasferiscono ioni H^- agli elettrofili (acidi di Lewis).



Generatori
portatili di H_2



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

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.

Il palladio è in grado di assorbire una quantità di H_2 fino a 900 volte il suo volume, che viene poi nuovamente rilasciato per riscaldamento. Di conseguenza, il palladio viene a volte chiamato **“spugna di idrogeno”**.

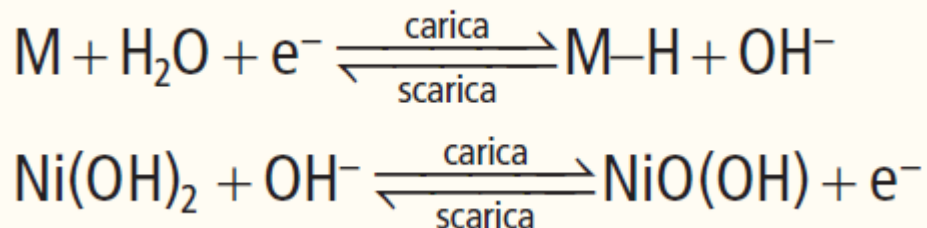
Anche la lega intermetallica $LaNi_5$, che con H_2 forma l'idruro $LaNi_5H_6$, viene studiata per l'immagazzinamento di idrogeno.

Gli idruri metallici sono meno densi del metallo di partenza e sono spesso fragili (*brittle*), una proprietà che genera dei grossi problemi nella costruzione di condutture per il trasporto di H_2 .

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 Ni(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 sviluppo di H_2 , anziché formazione dell'idruro. 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.