

1	2	13	14	15	16	17	18
Li	Be	B	C	N	O	F	He

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

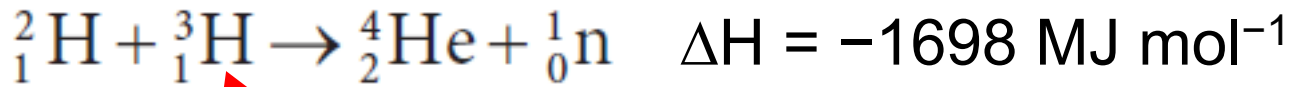
	Protium	Deuterium	Tritium
Symbols [†]	${}^1\text{H}$ or H	${}^2\text{H}$ or D	${}^3\text{H}$ or T
Natural abundance	99.985%	0.0156%	<1 in 10^{17} atoms
Isotopic mass / u	1.0078	2.0141	3.0160
Nuclear spin	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

[†] 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.

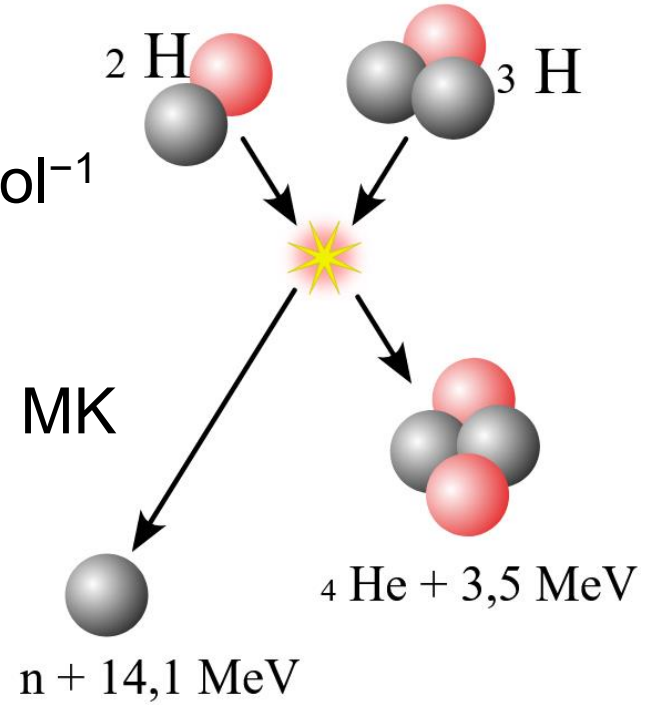
Il trizio (T) decade emettendo una particella β ($t_{1/2} = 12,4$ anni)

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

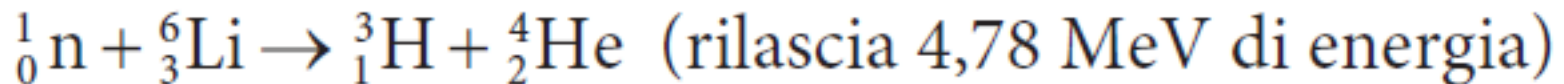
Trizio e fusione nucleare



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



J. Matthew Neal

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

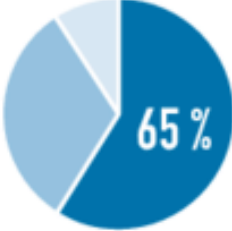
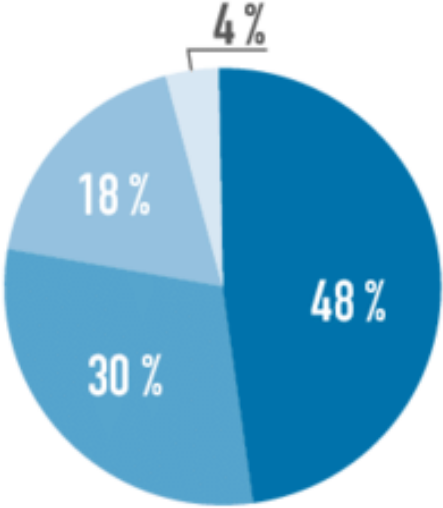
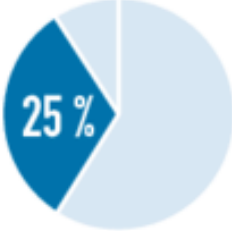

Protone e idruro

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.

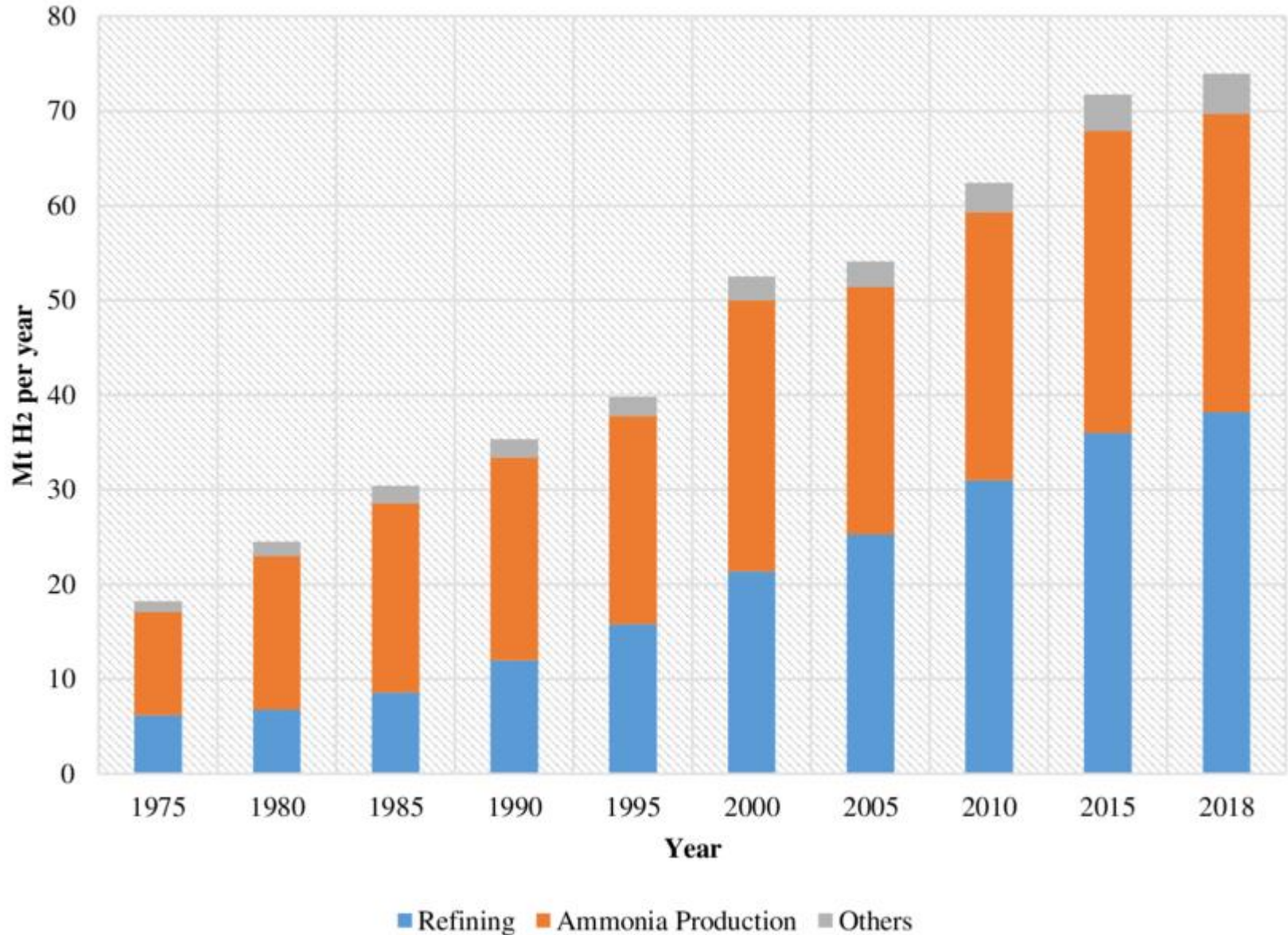
Viceversa lo ione **idruro**, H^- , è altamente **polarizzabile** e una base forte a carattere *soft*. Il raggio di H^- varia notevolmente a seconda dell'atomo a cui è legato (e.g. da 126 pm in LiH a 154 pm in CsH; cfr $r_{\text{H}} = 37 \text{ pm}$).

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 		

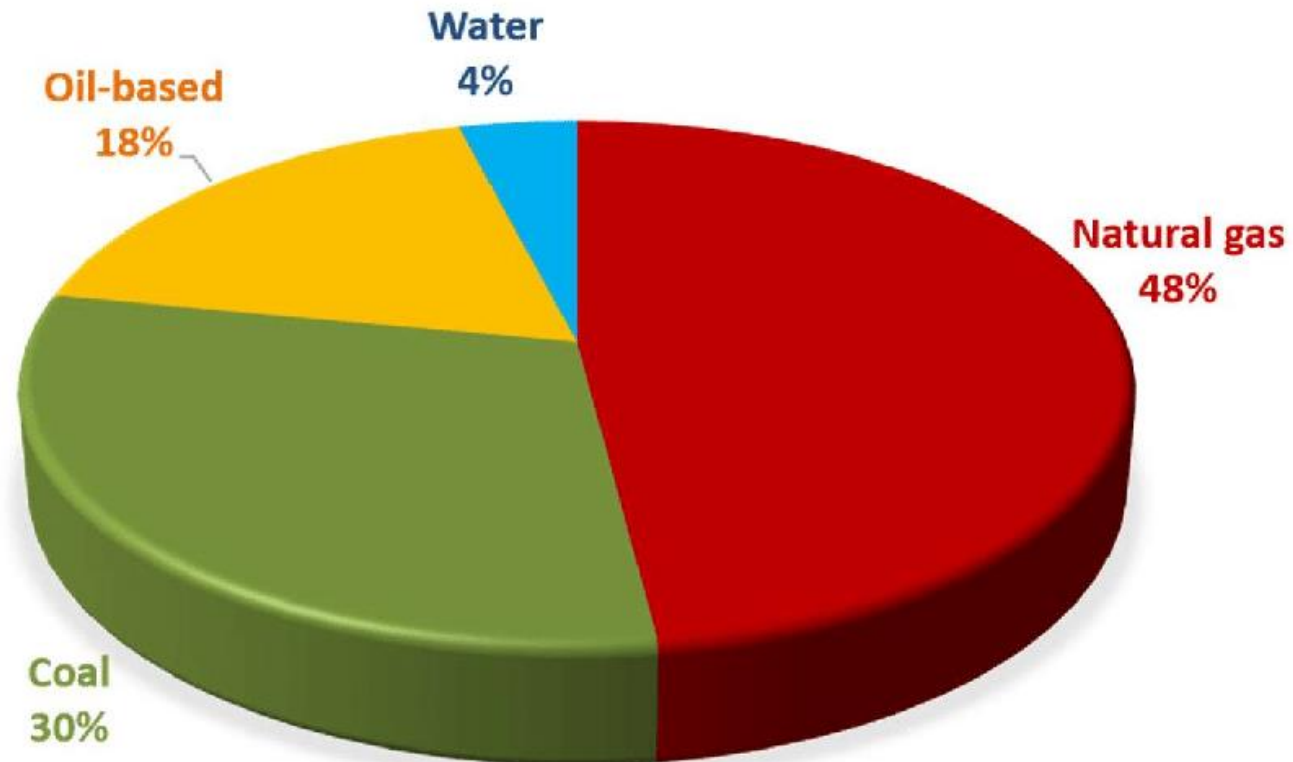
Copyright: Hiniocio 2016

Andamento nel tempo dei principali usi di H₂



Produzione di H₂

>65 Mt nel 2012

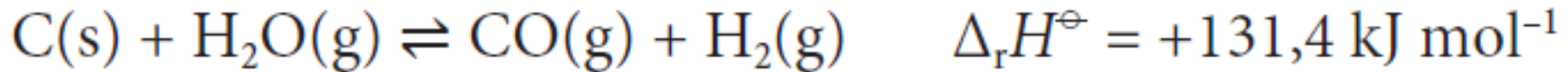


Produzione di H₂ da combustibili fossili

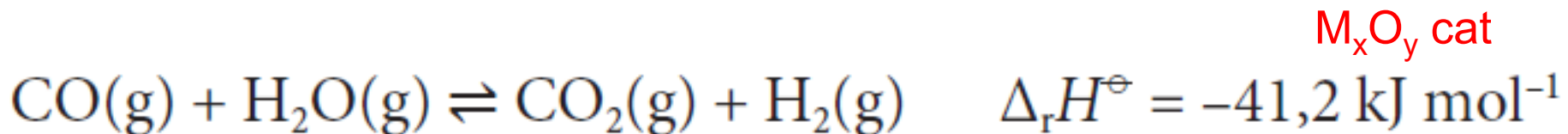
Steam reforming di idrocarburi



Gasificazione del carbone 750 – 850 °C Ni cat

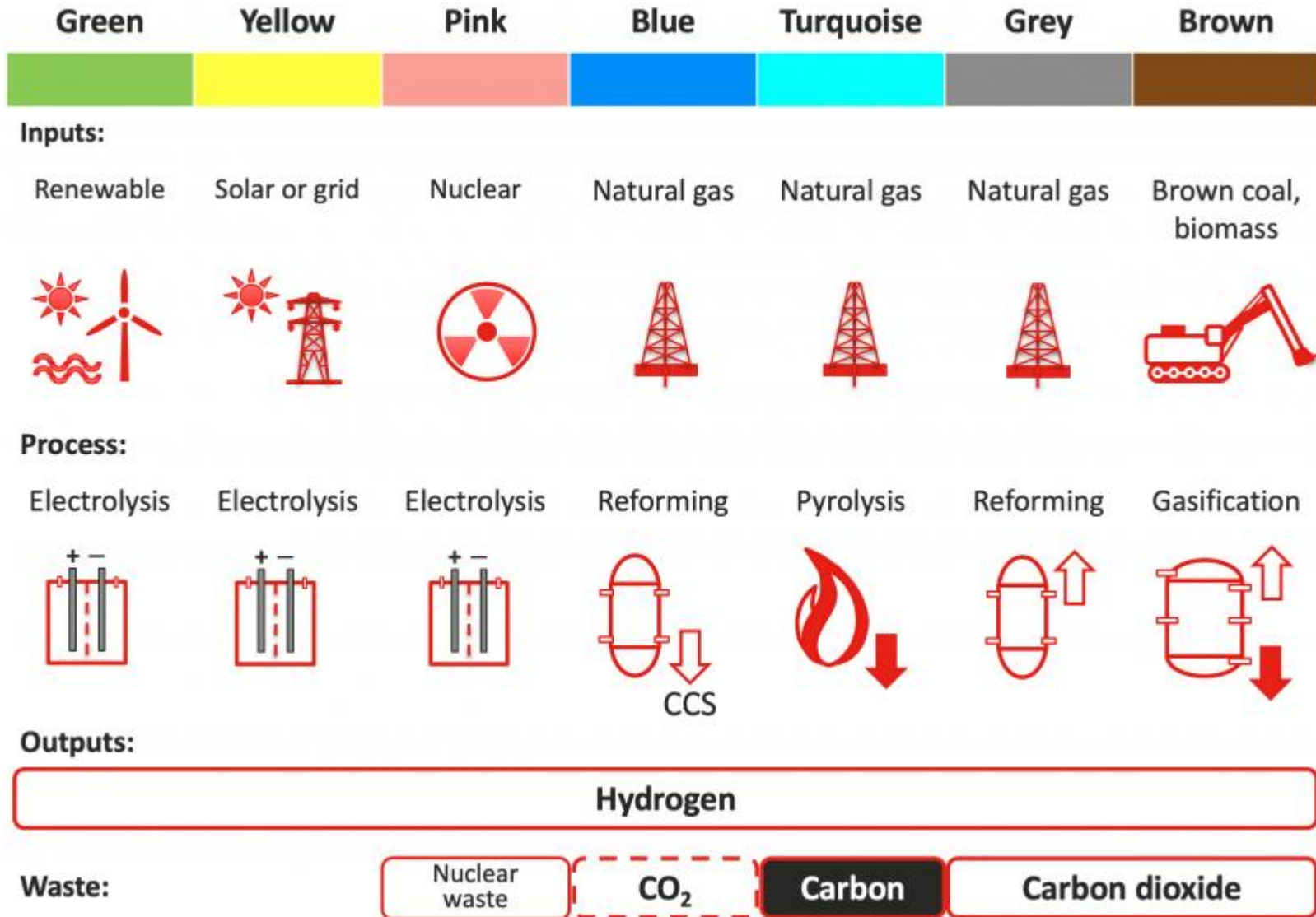


Reazione di spostamento del gas d'acqua



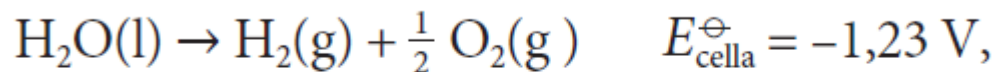
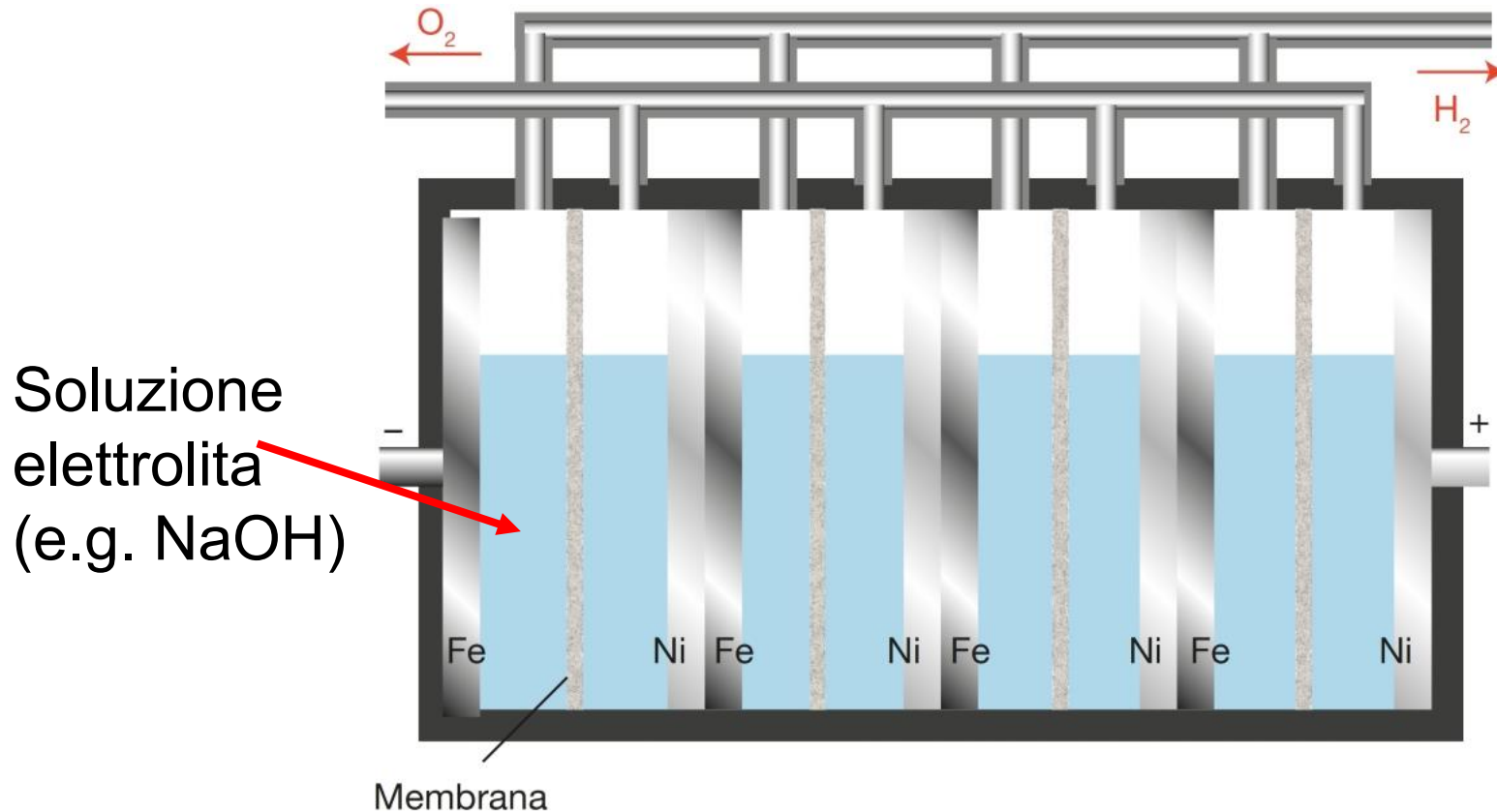
Cattura di CO₂ (CCS)

I colori dell'idrogeno



Produzione di H₂ da fonti rinnovabili

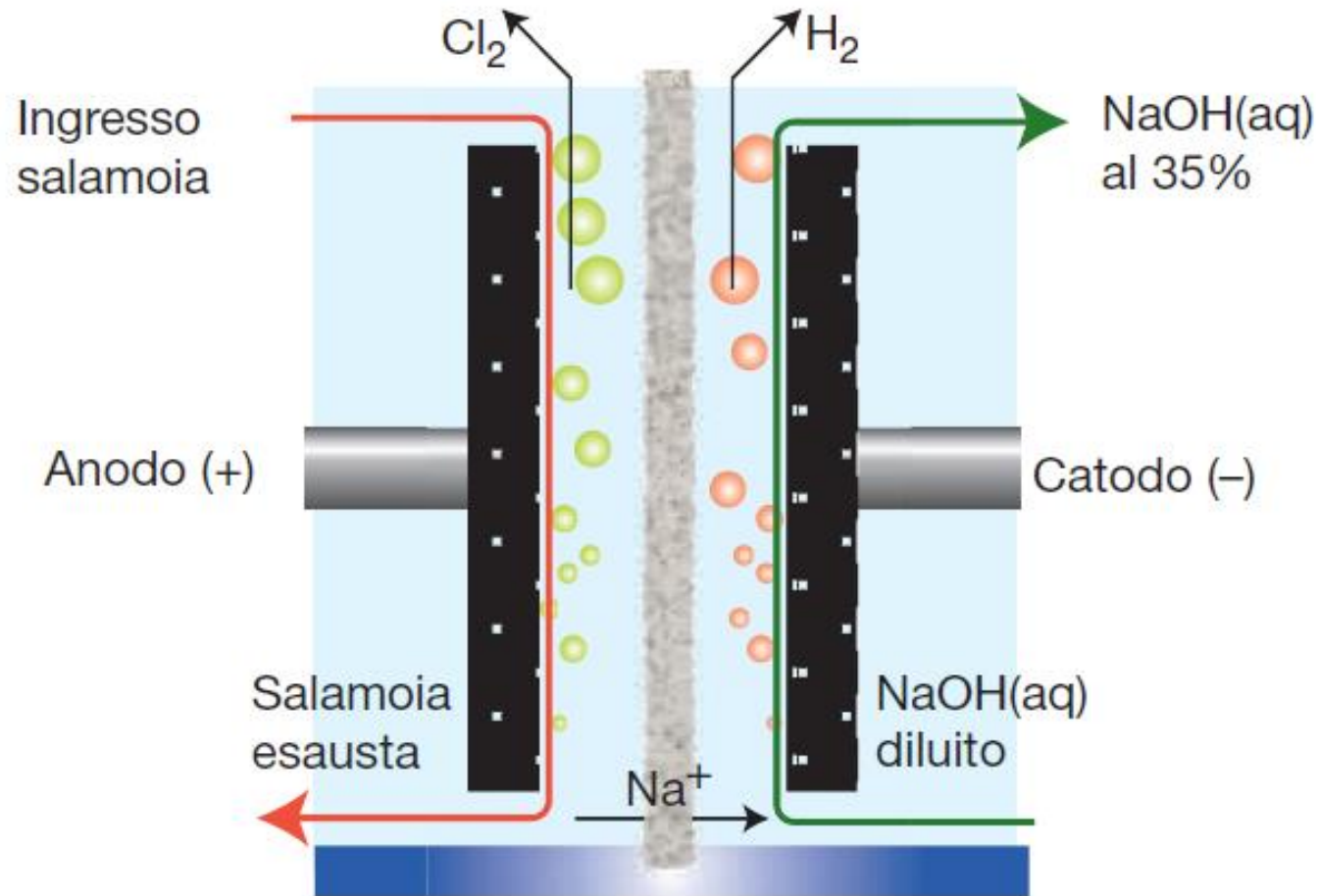
Elettrolisi di H₂O (ca. 2V, sovratensione)



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

Processo soda-cloro

Celle a membrana

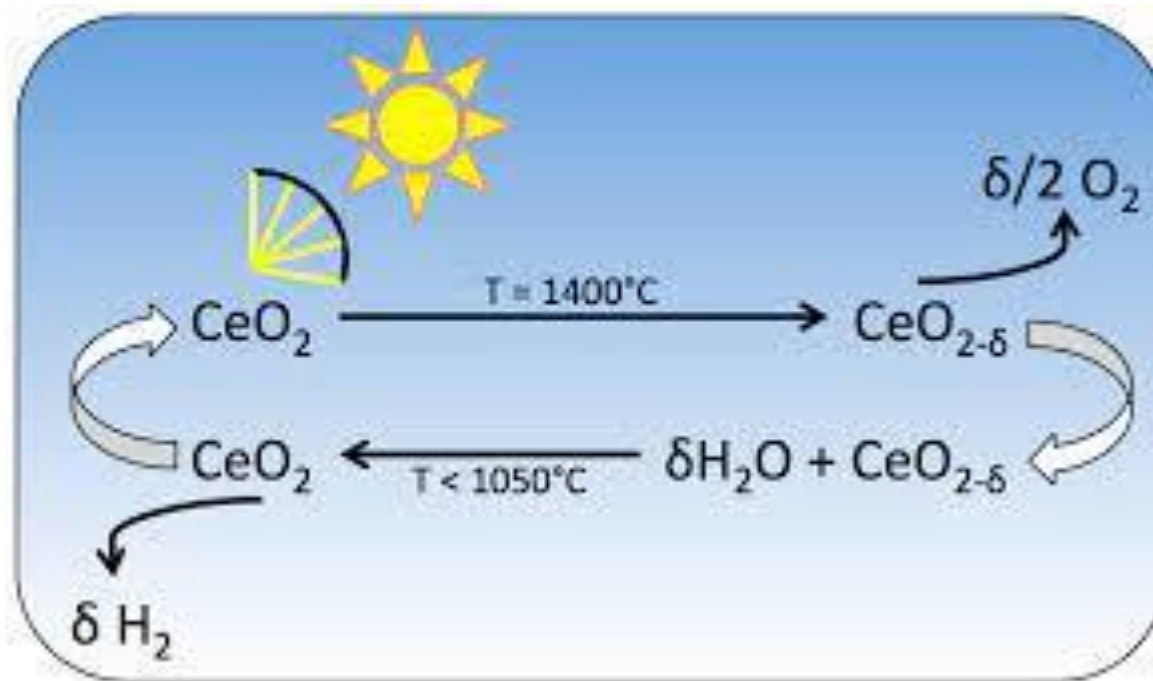


All'anodo si forma Cl_2 poiché richiede una sovratensione minore di O_2

Termolisi dell'acqua

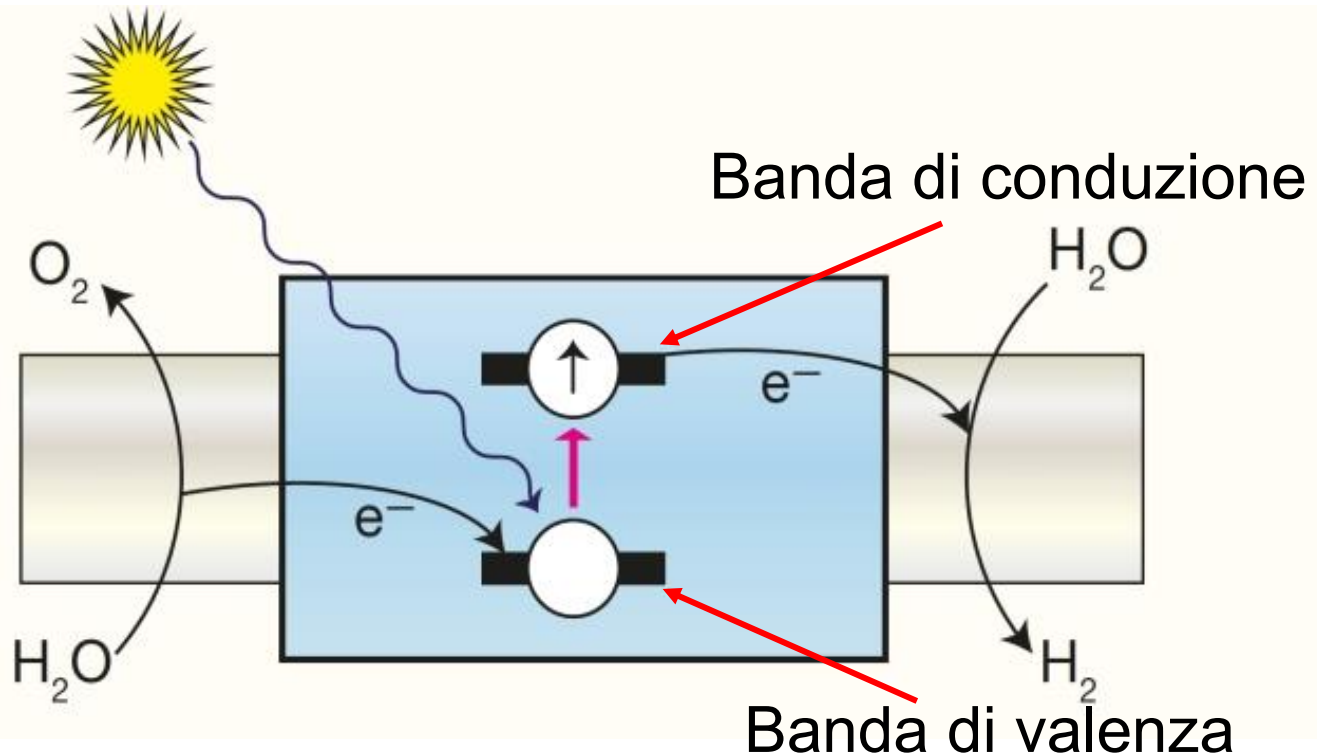
(produzione di H_2 ad alta temperatura)

Esempio di processo multi-stadio



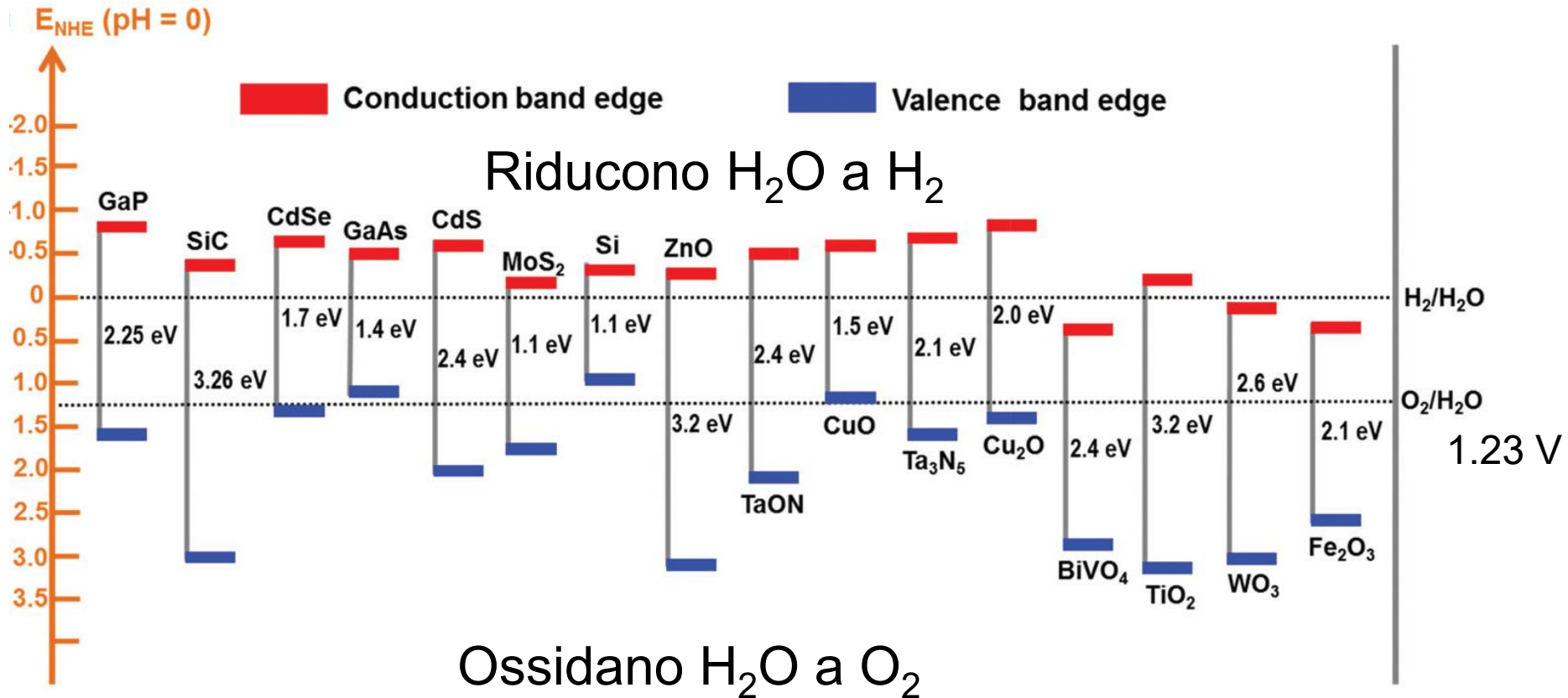
La termolisi diretta dell'acqua in un singolo stadio richiede temperature al di sopra di $4000^\circ C$

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

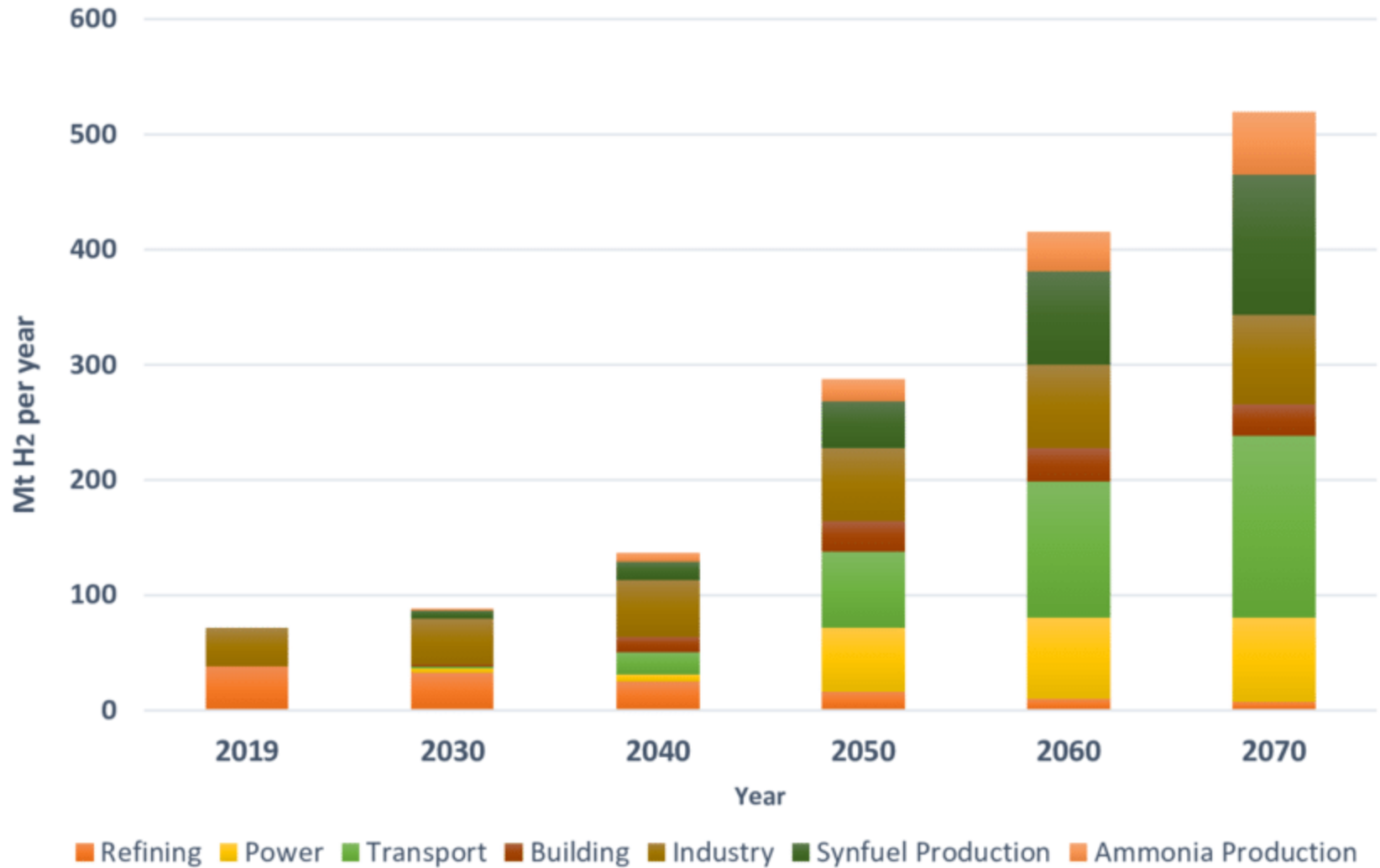


$$E^{\circ}_{\text{cella}} > 1.23 \text{ V}$$

Semiconduttori per fotosintesi artificiale

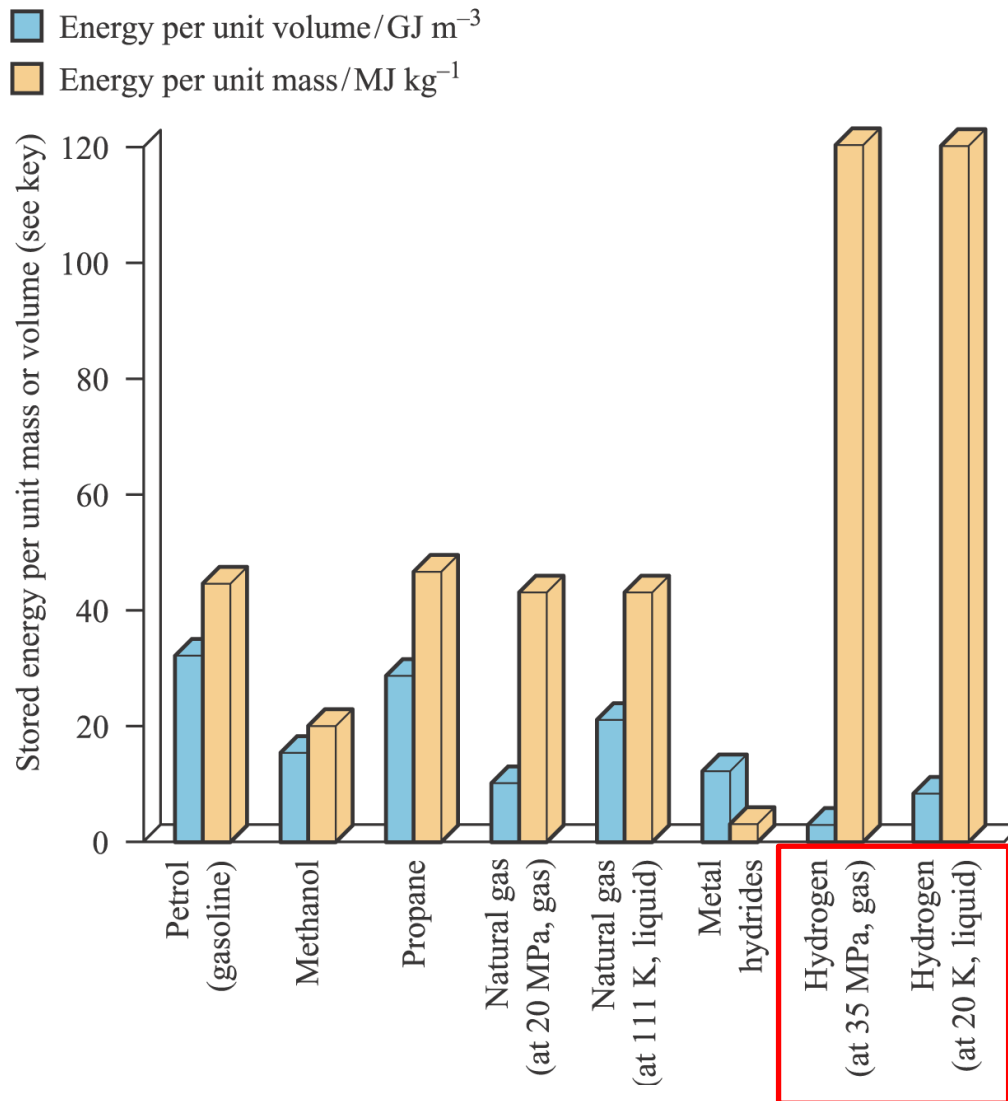


Previsioni per i principali usi di H₂



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

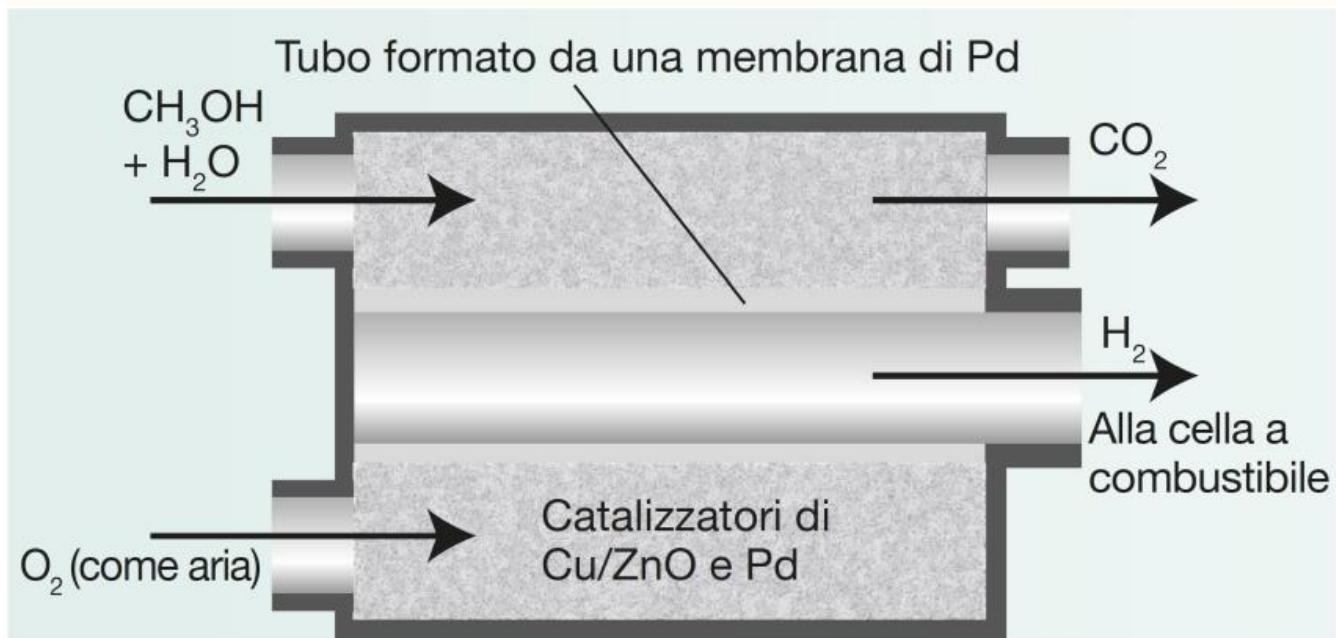
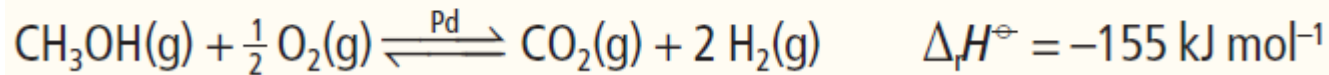
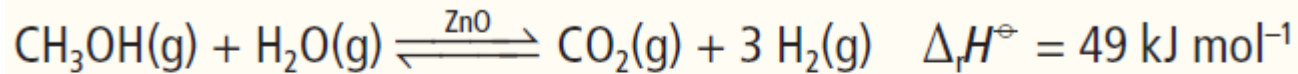
L'idrogeno come carburante (verde)



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 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. Questo metodo indiretto consente di evitare la necessita di immagazzinare H₂ sotto pressione.

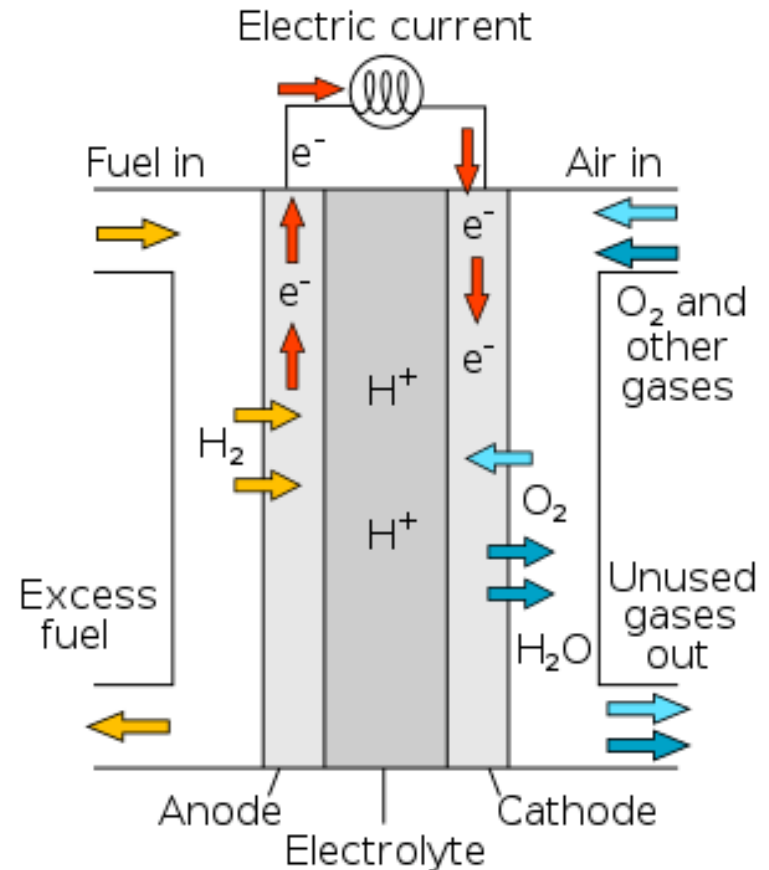


Reformer per metanolo (200 – 350°C)

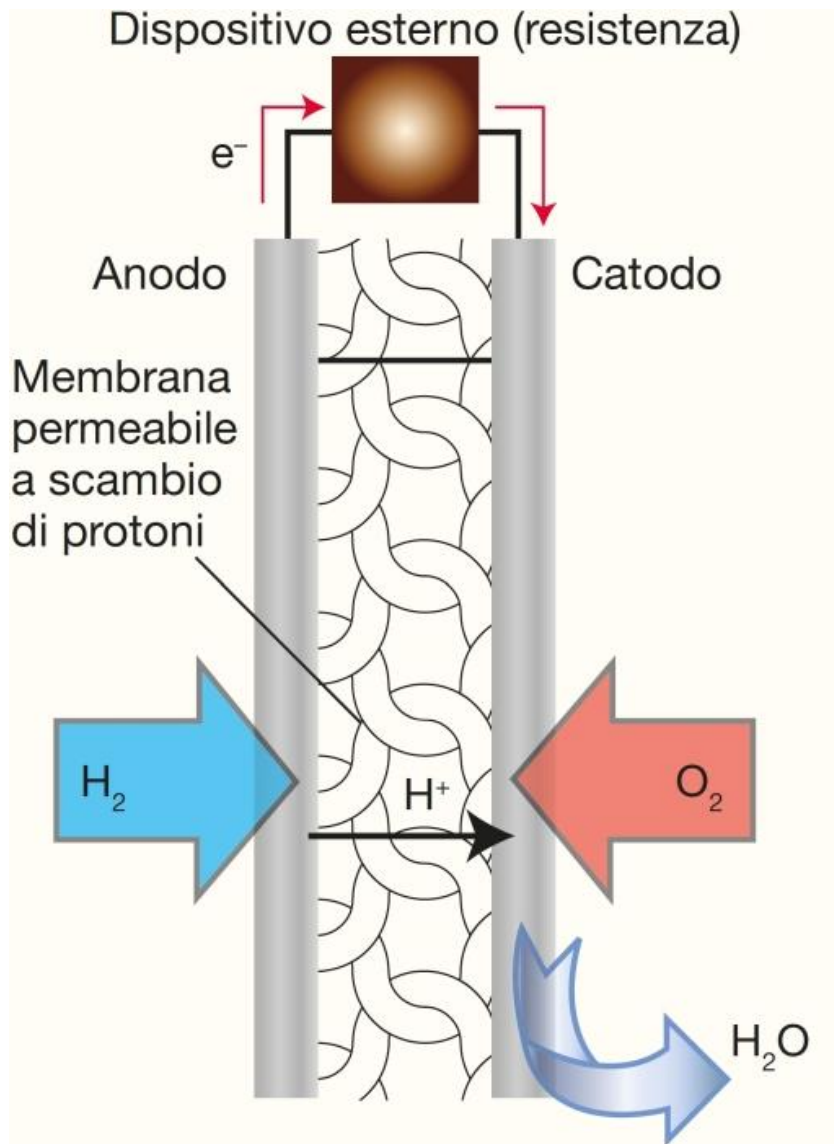
Celle a combustibile

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 .



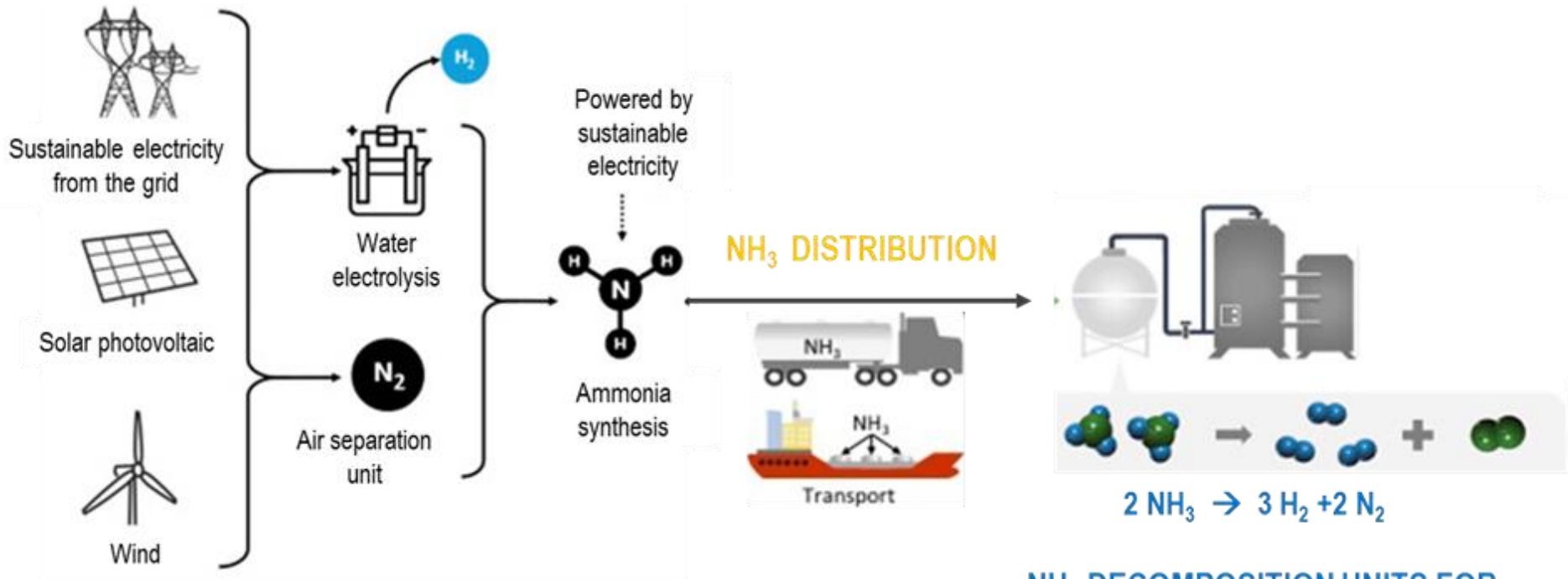
Cella a combustibile con membrana a scambio protonico (*proton exchange membrane*, PEM)



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



GREEN H_2 PRODUCTION AND STORAGE BY NH_3 SYNTHESIS

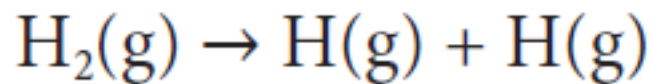
NH_3 DECOMPOSITION UNITS FOR DISTRIBUTED H_2 -APPLICATIONS

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

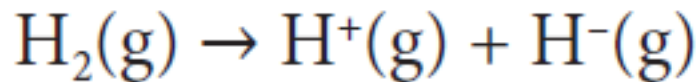
Reazioni di H₂

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⁻.



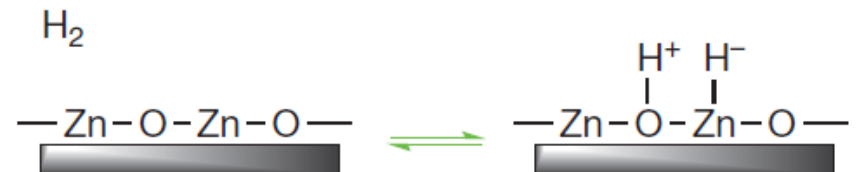
$$\Delta_r H^\ominus = +436 \text{ kJ mol}^{-1}$$



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



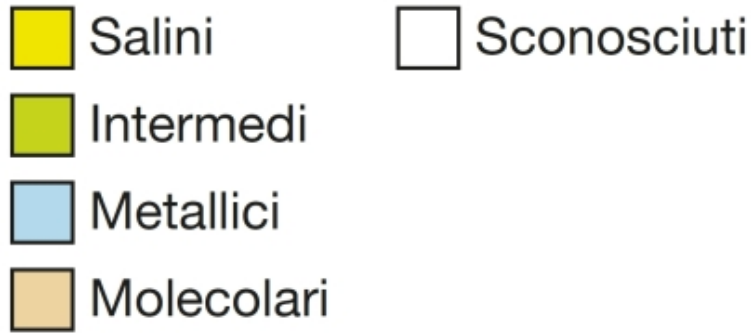
Dissociazione omolitica



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



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, $\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$, 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)					

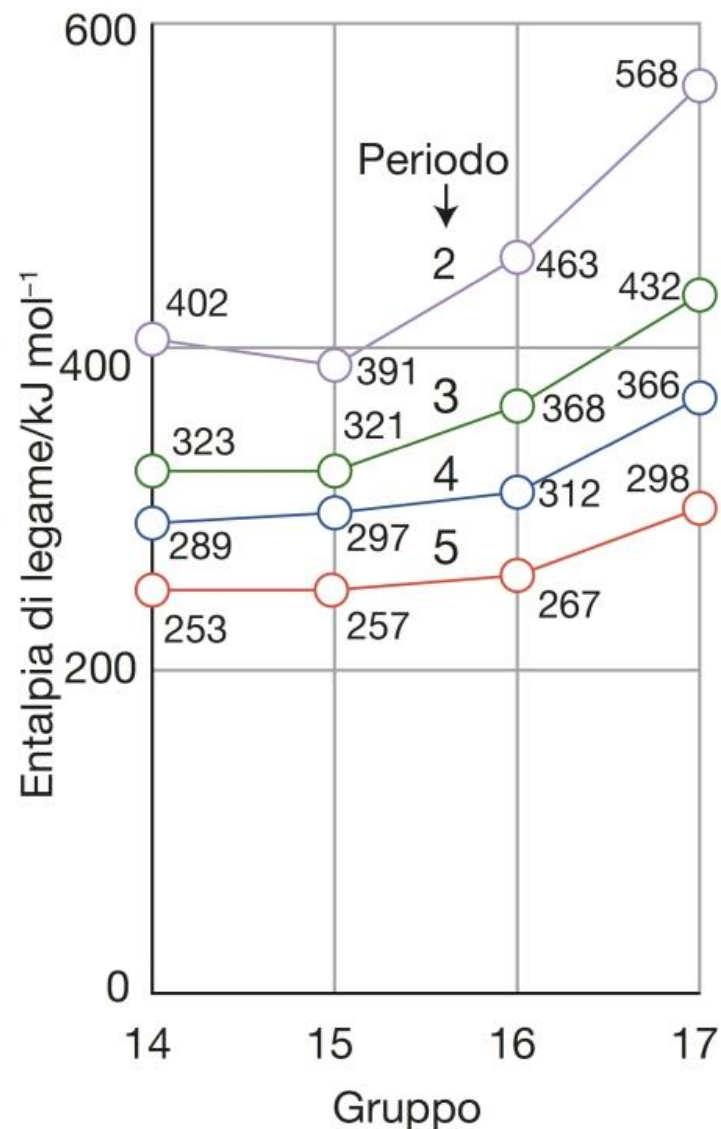
* I valori in parentesi sono delle stime.

Tutti gli idruri del **blocco s** sono esoergonici ($\Delta_f G^\ominus < 0$). 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

dipende dalla polarità del legame E-H

Rottura omolitica

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



Rottura eterolitica con generazione di H⁺

(acido di Brønsted, H protonico)



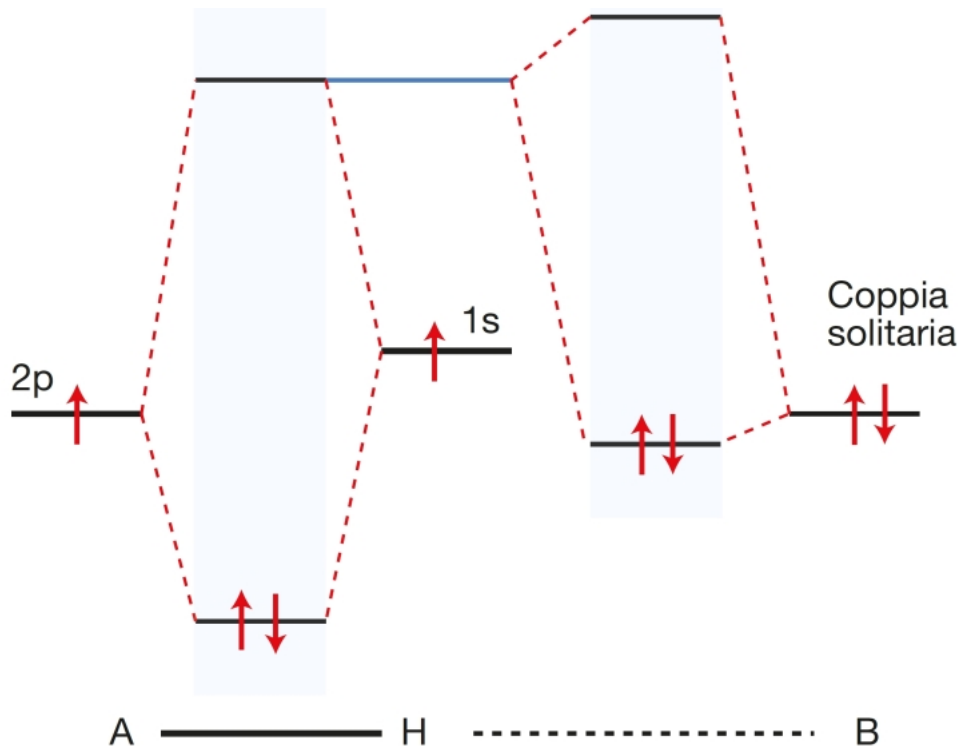
Rottura eterolitica con generazione della base di Lewis H⁻

(H idrurico, e.g. NaBH₄ e LiAlH₄)



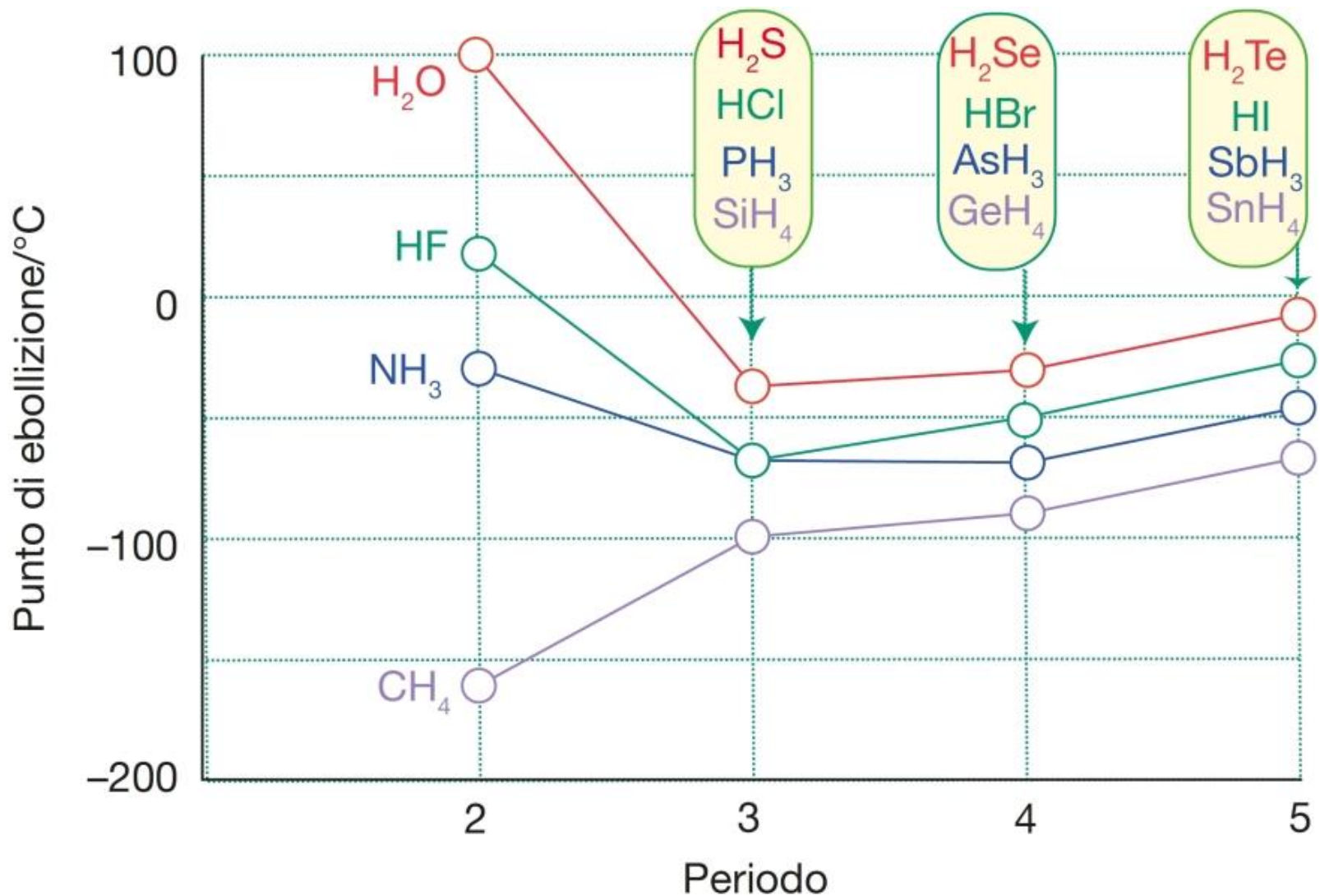
Legame a idrogeno

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.

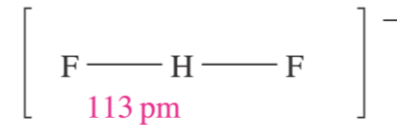
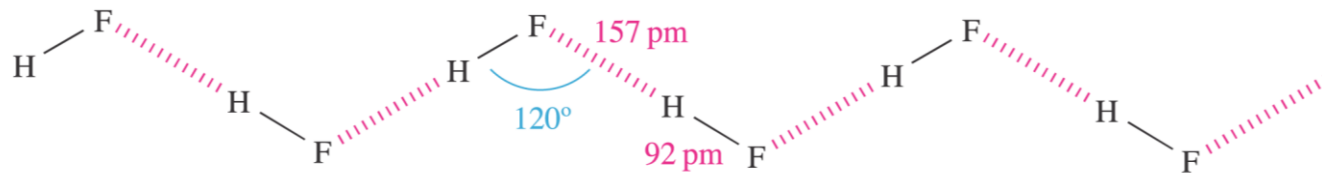
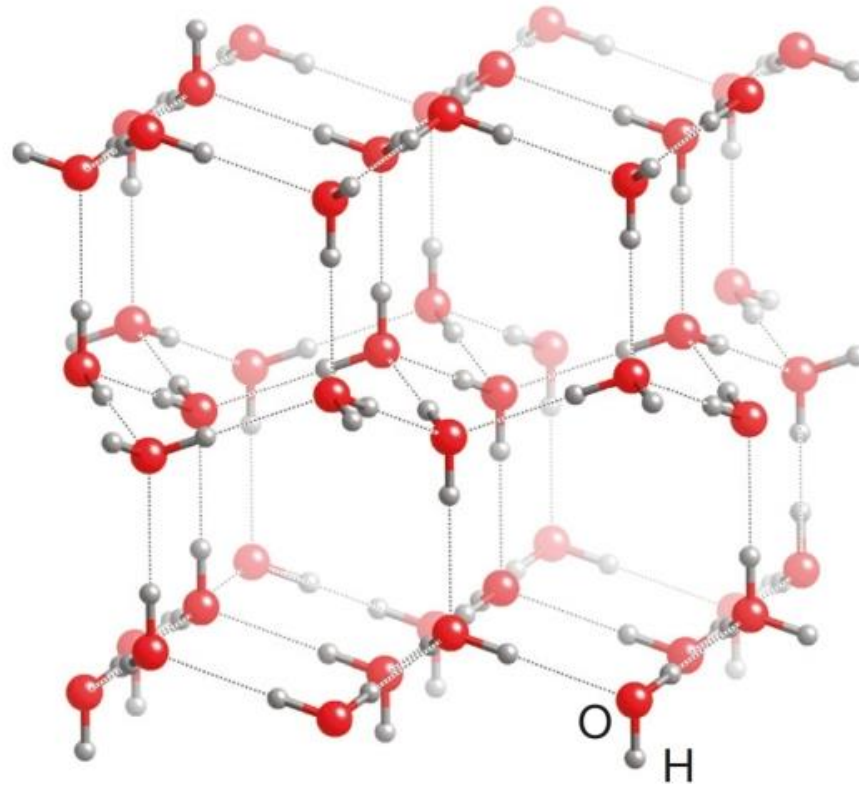


I legami a idrogeno sono molto più deboli dei tipici legami covalenti, con energie di dissociazione che spaziano in un intervallo piuttosto ampio, tipicamente $10 - 60 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ciò nonostante, la loro **influenza collettiva** può essere enorme.

Punti di ebollizione degli idruri del blocco p



Strutture tridimensionali di solidi



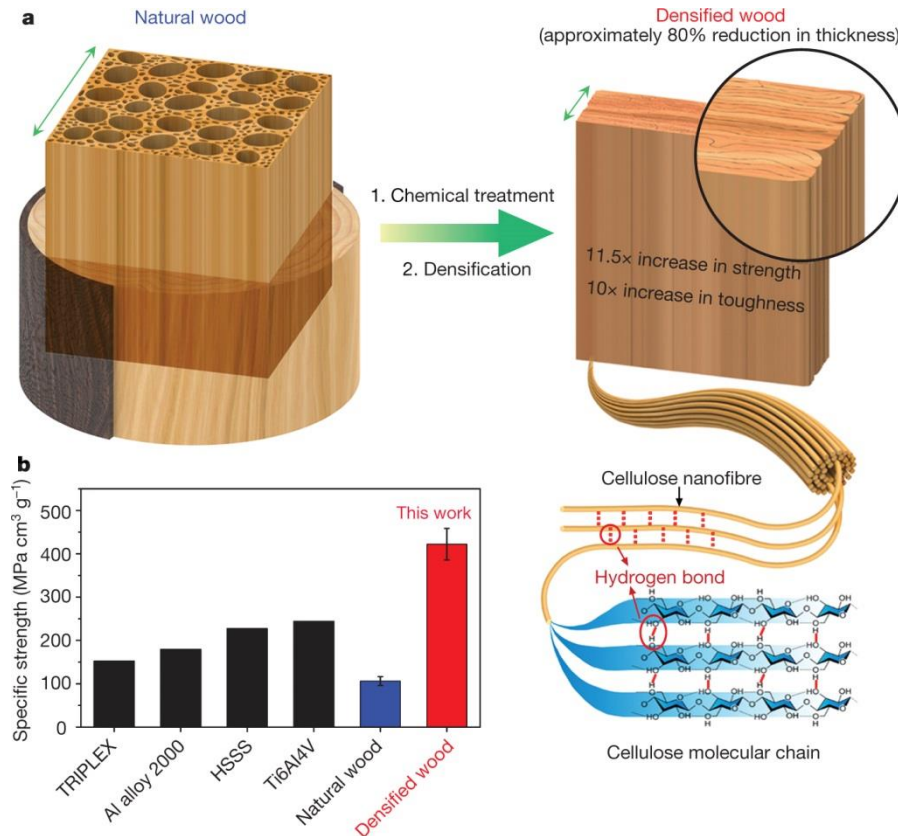
Corriere della Sera 21 maggio 2025

Il «superlegno» più resistente dell'acciaio: inizia la produzione industriale, rivoluzionerà l'edilizia?

di Enrico Maria Corno

Più duro e più leggero del metallo, tutto naturale e anche ignifugo. Potrebbe sostituire l'80% dell'acciaio mondiale

CORRIERE TV

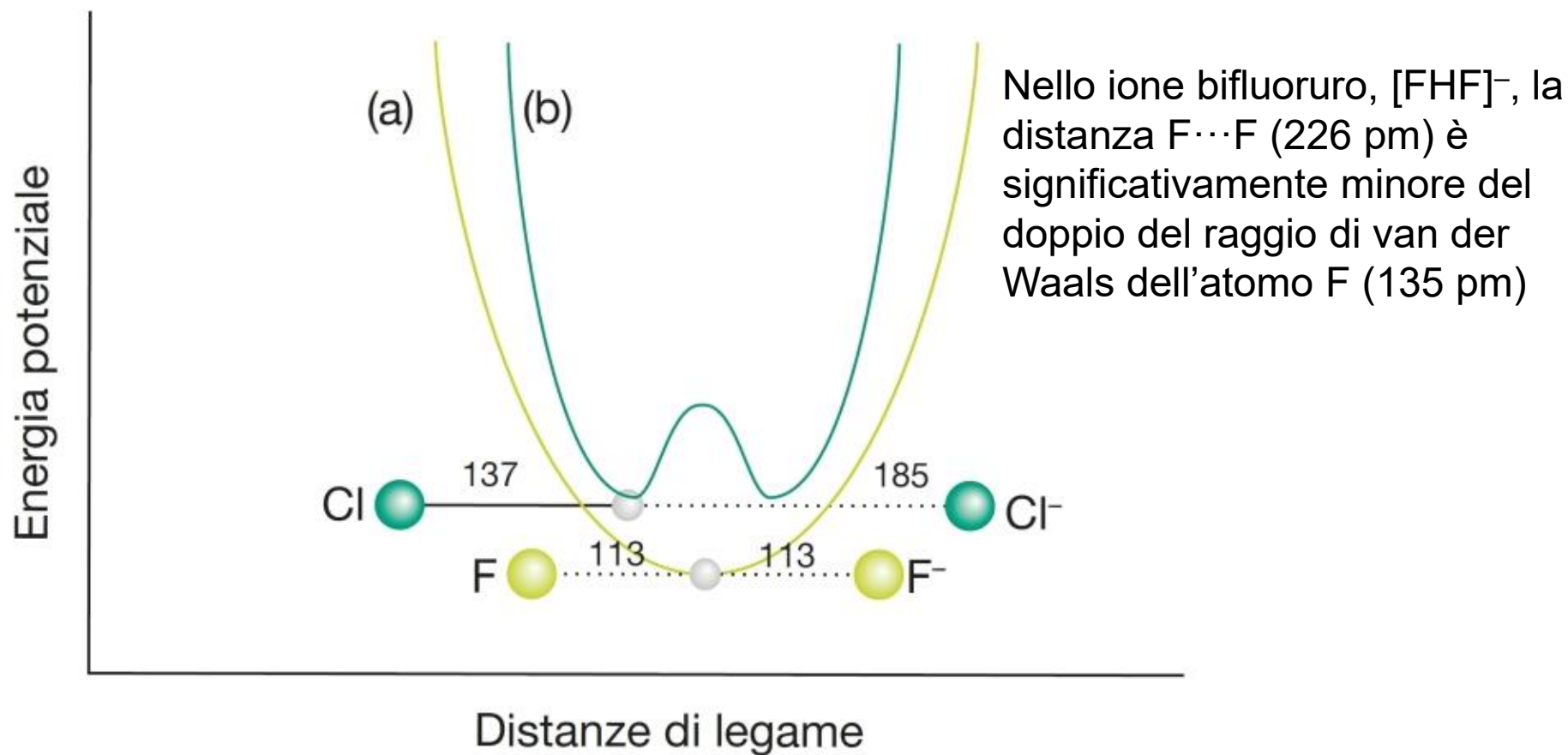


Step 1, chemical treatment to partially remove lignin/hemicellulose;
Step 2, mechanical hot-pressing at 100 °C, which leads to a reduction in thickness of about 80%.

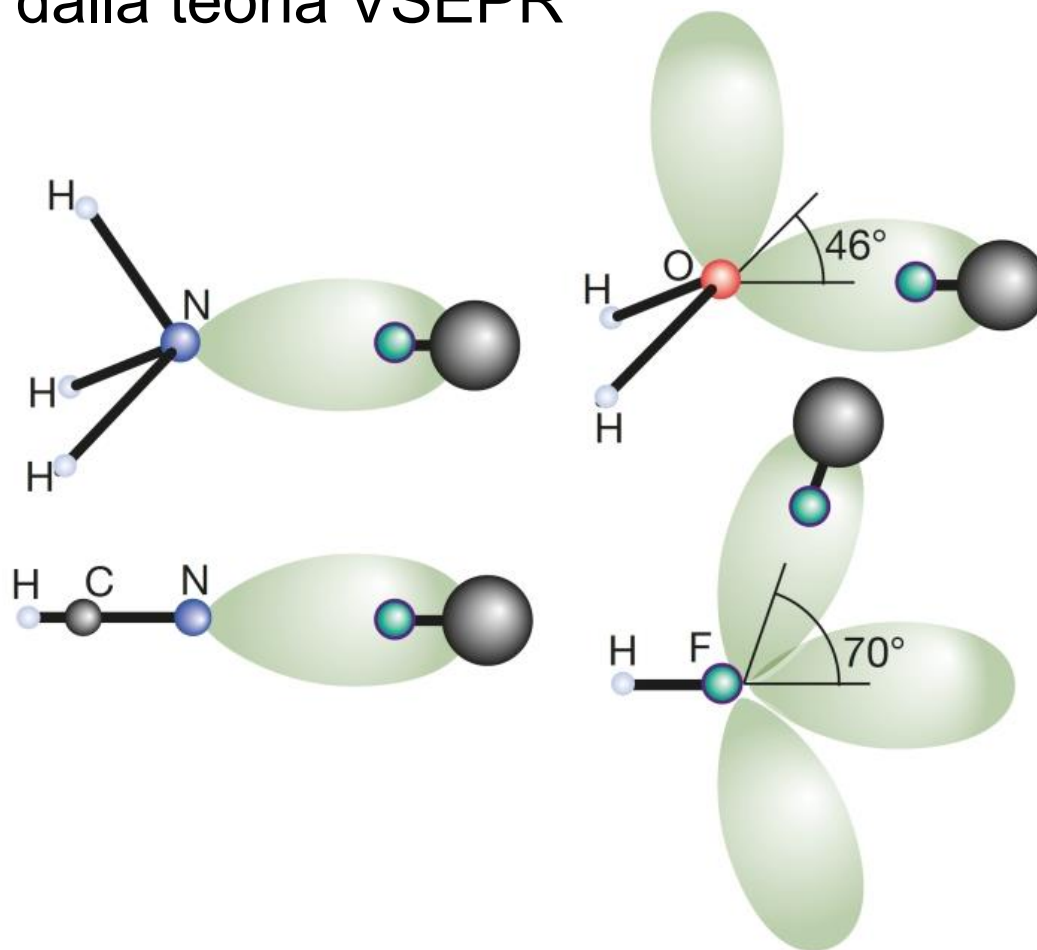
Most of the densified wood consists of well aligned cellulose nanofibres, which **greatly enhance hydrogen bond formation among neighbouring nanofibres.**

Song, J., Chen, C., Zhu, S. *et al. Nature* **554**, 224–228 (2018).

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

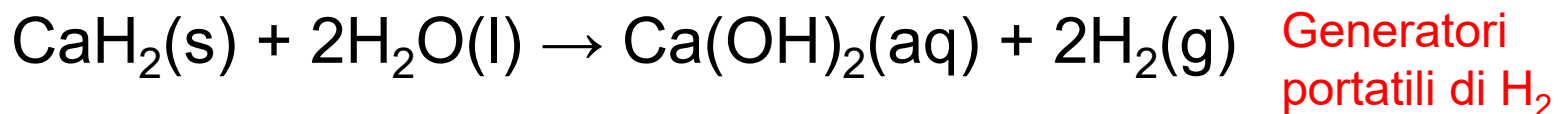
Sul fondo degli oceani, in condizioni di alte pressioni e bassa temperatura, si trovano i **clatrati idrati del metano** e si stima che enormi quantità di CH₄ siano intrappolate in queste formazioni

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

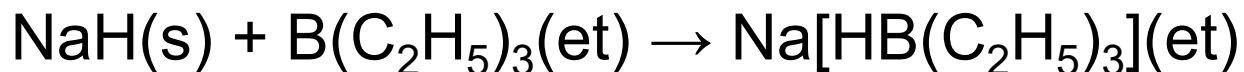
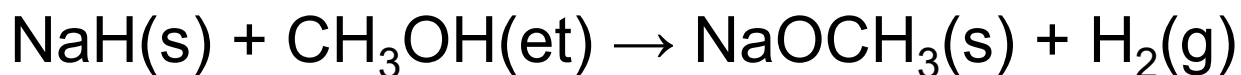
Idruri salini

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”**.

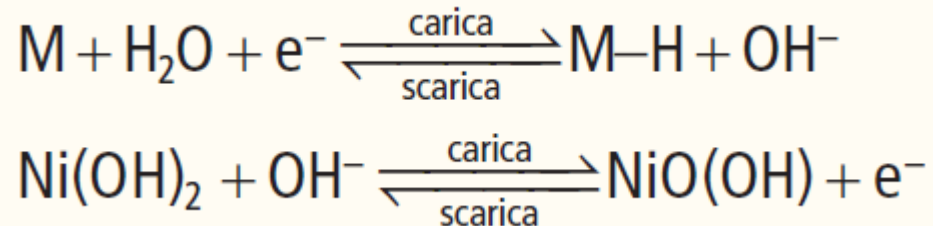
Anche la lega intermetallica $LaNi_5$, che con H_2 forma l'idruro $LaNi_5H_6$, viene studiata per l'immagazzinamento di idrogeno.

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 $\text{Ni}(\text{OH})_2$. 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 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.