

L'IDROGENO

Periodic Table of the Elements

1 IA 11A H Hydrogen 1.008	2 IIA 2A											13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A
Li Lithium 6.941	Be Beryllium 9.012											B Boron 10.811	C Carbon 12.011	N Nitrogen 14.007	O Oxygen 15.999	F Fluorine 18.998	Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 9	10 VIII 10	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.933	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.732	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.09	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.80
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 F1 Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [293]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown

57 La Lanthanum 138.906	58 Ce Cerium 140.115	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.966	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]

- Alkali Metal
- Alkaline Earth
- Transition Metal
- Semimetal
- Nonmetal
- Basic Metal
- Halogen
- Noble Gas
- Lanthanide
- Actinide

L'IDROGENO: ABBONDANZA E CENNI STORICI

- ❑ Elemento più abbondante nell'universo.
- ❑ Terzo elemento (dopo ossigeno e silicio) sulla superficie terrestre.
- ❑ Forma più composti di qualsiasi altro elemento.

1671	Boyle mostra che, agendo sul ferro, l'acido solforico diluito genera un gas infiammabile
1766	Cavendish isola e identifica l'elemento idrogeno
1783	Lavoisier propone il nome idrogeno, dal greco "generatore di acqua"
1810-15	Davy riconosce l'idrogeno come elemento essenziale negli acidi
1909	Sørensen introduce la scala di pH basata sulla concentrazione degli ioni H^+
1920-21	Latimer, Rodenbush e Huggins introducono il concetto di legame a idrogeno
1923	Brønsted definisce acido una specie in grado di cedere ioni H^+ a una specie che li accetti
1924	Mecke scopre l' <i>orto</i> - e il <i>para</i> -idrogeno per via spettroscopica
1932	Viene scoperto il deuterio
1934	Viene sintetizzato per la prima volta il trizio
1946	Viene acquisito il primo spettro NMR del protone

L'IDROGENO: GLI ISOTOPI E LE LORO PROPRIETÀ

Isotopo	Simbolo	Abbondanza Isotopica Naturale, %	Massa Atomica, u.m.a.
Idrogeno	H (^1H)	99,9844	1,0078
Deuterio	D (^2H)	0,0156	2,0141
Trizio	T (^3H)	10^{-17}	3,0160

- Forma elementare a T e P ambiente: molecola biatomica (H_2 , D_2 , T_2 , HD, HT, DT) in fase gas.
- A T e P ambiente H_2 è un gas incolore, inodore, insolubile in acqua.

H_2	
Punto normale di fusione, K	13,96
Punto normale di ebollizione, K	20,39
Calore di dissociazione a 298 K, kJ/mol	435,9

Elevato calore di dissociazione:
bassa reattività di H_2 a T ambiente.

Brucia all'aria e reagisce con ossigeno e alogeni ad alte T o in presenza di catalizzatori.

- T è radioattivo, genera particelle β^- (e^-) con $t_{1/2}$ 12,35 anni secondo il decadimento $^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \beta^-$
Si forma nell'atmosfera mediante reazioni nucleari indotte dai raggi cosmici
Può essere prodotto artificialmente mediante la reazione nucleare: $^6\text{Li} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^3_1\text{H}$

L'IDROGENO: ORTO- E PARA-IDROGENO

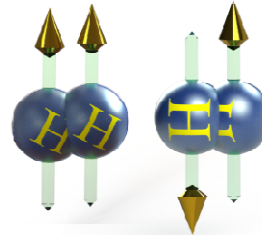
Tutte le molecole omonucleari aventi nuclidi con spin diverso da zero (H_2 , D_2 , T_2 , N_2 , $^{17}O_2$...) presentano *isomeri di spin nucleare*. La relazione reciproca tra gli spin dei due nuclei determina la specie presente:

spin paralleli

orto-idrogeno ($o-H_2$)

spin antiparalleli

para-idrogeno ($p-H_2$)



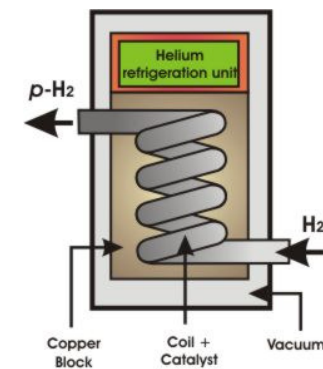
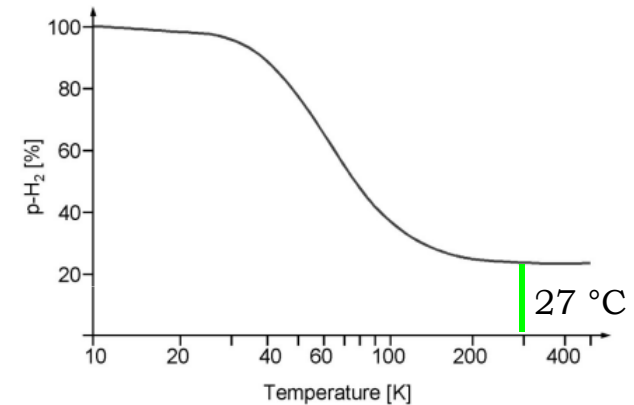
$p-H_2$ è più abbondante a basse temperature (H_2 liquido).

$o-H_2$ è più abbondante ad alte temperature.

La composizione tipica a T ambiente è 75% $o-H_2$, 25% $p-H_2$.

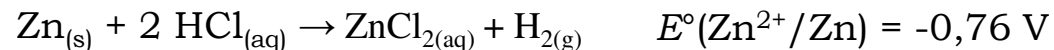
L'interconversione tra i due stati è solitamente lenta e necessita di catalizzatori (Pd, Pt, Fe_2O_3 ...) perché è richiesta la rottura del legame H-H.

La produzione industriale dell'idrogeno in forma *para*, per diversi impieghi, prevede la liquefazione a $T < 20$ K in presenza di un catalizzatore (e.g. Fe_2O_3) per ottenere $p-H_2$ al 99,7%.

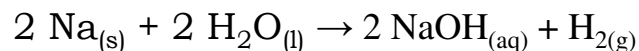


L'IDROGENO: PREPARAZIONE SU PICCOLA SCALA

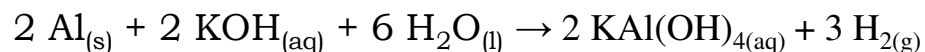
- Per azione di acidi diluiti su metalli elettropositivi (Fe, Zn):



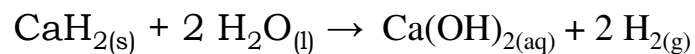
- Per reazione tra acqua e metalli alcalini o alcalino-terrosi:



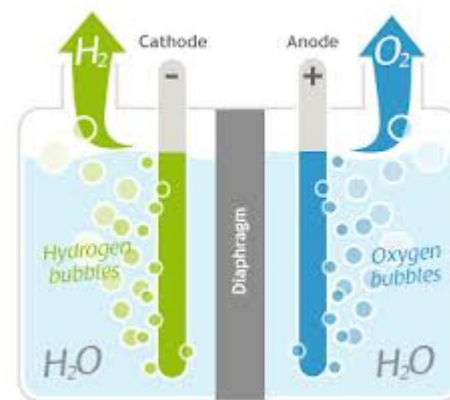
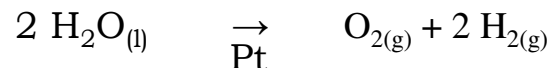
- Per reazione tra metalli e basi forti (NaOH, KOH):



- Per reazione di idruri alcalini con acqua:

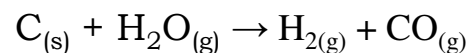


- Per elettrolisi dell'acqua:

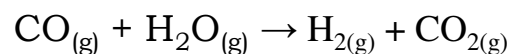


L'IDROGENO: PREPARAZIONE SU LARGA SCALA

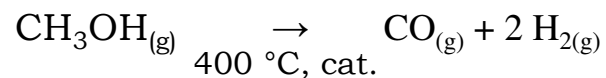
- Tramite la reazione del gas d'acqua (*water gas shift*) per reazione iniziale di *coke* e acqua:



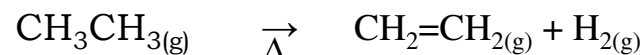
La miscela H_2/CO è detta *gas di sintesi*. Le proporzioni tra i due gas possono essere variate per ulteriore reazione di CO con acqua:



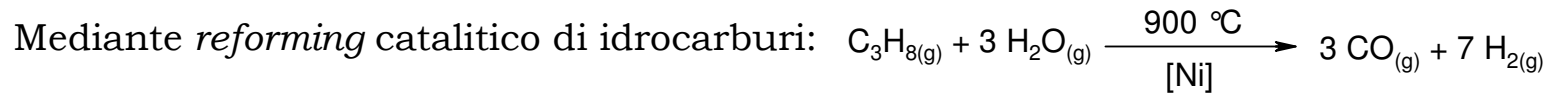
- Per trattamento termico (*cracking*) del metanolo in presenza di catalizzatori a base di cromo:



- Come sottoprodotto della deidrogenazione degli alcani a dare alcheni per l'industria petrolchimica:



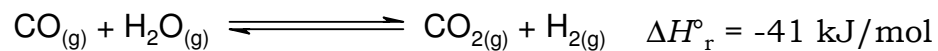
L'IDROGENO: PREPARAZIONE INDUSTRIALE



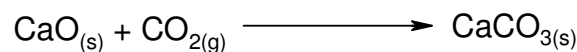
$$\Delta H_r^\circ = +206 \text{ kJ/mol}$$

1. Desolforazione, seguita da passaggio su letto catalitico a base di Ni ad alte T (700-1000 °C).

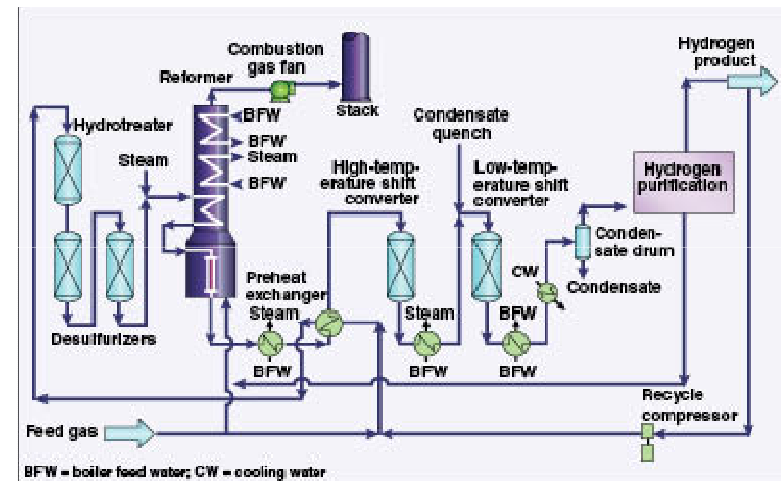
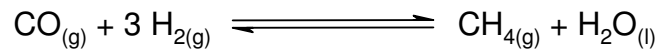
2. Diminuzione progressiva della percentuale di CO per reazione catalitica con vapore acqueo a T inferiori (200-350 °C):



3. Raffreddamento ulteriore del prodotto e rimozione della CO₂ attraverso passaggio in una soluzione satura di carbonati o per reazione con CaO:



4. Processo di metanazione per rimuovere le tracce di CO e CO₂, fino a valori di *ca.* 10 ppm:

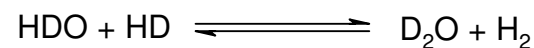
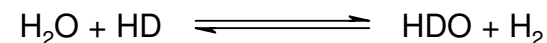


L'IDROGENO: PREPARAZIONE DEL DEUTERIO

L'acqua è la principale fonte di deuterio, ottenuto principalmente dall'acqua deuterata (o acqua pesante, D₂O), mediante distillazione frazionata dell'acqua.

Un altro metodo di produzione del deuterio è il passaggio della miscela gassosa H₂/D₂ su Pd metallico.

A sua volta, l'acqua deuterata viene ottenuta per arricchimento elettrolitico dell'acqua normale, mediante l'instaurarsi delle seguenti reazioni all'equilibrio:



Tali reazioni hanno K_{eq} piuttosto basse.

Un'opportuna scelta dei metalli usati come elettrodi permette un adeguato arricchimento in deuterio. Usando elettrodi al Pt, è possibile ottenere deuterio al 99%.

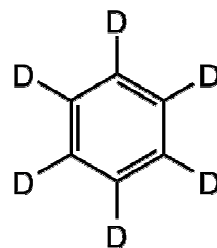
IMPIEGHI PRINCIPALI DI DEUTERIO E TRIZIO

Il deuterio trova applicazione nella chimica sperimentale, sfruttando il cosiddetto effetto isotopico.

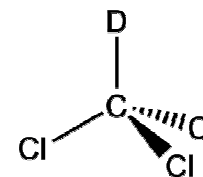
	H₂	D₂	H₂O	D₂O
T_{eb}, °C	-253	-250	100	101,4
E_{legame}, kJ/mol	435,9	443,3	463,5	470,9

Altra importante applicazione del deuterio è quella dell'uso di solventi deuterati nelle misure di risonanza magnetica nucleare (NMR).

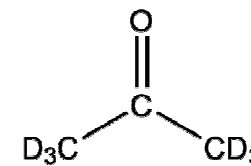
Tecniche spettroscopiche (IR, NMR) permettono di seguire il cammino di una reazione in cui un atomo di idrogeno sia stato sostituito da un atomo di deuterio, che funge da tracciante.



C₆D₆
benzene-*d*₆



CDCl₃
cloroformio-*d*



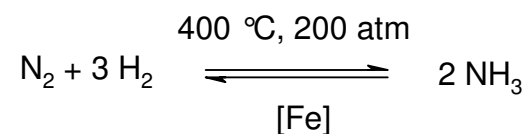
CD₃COCD₃
acetone-*d*₆

Per le sue proprietà radioattive, il trizio trova largo impiego come marcatore.

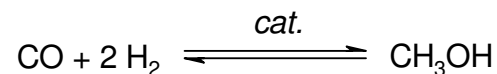
IMPIEGHI PRINCIPALI DELL'IDROGENO

L'idrogeno vanta numerose applicazioni: nelle sintesi di composti inorganici e organici; nelle idrogenazioni catalitiche; come agente riducente in metallurgia; come combustibile...

1. È uno dei reagenti della sintesi industriale dell'ammoniaca (processo Haber-Bosch):



2. È uno dei reagenti nella sintesi industriale del metanolo:



Il metanolo è stato ottenuto per secoli, in grandi quantità, attraverso la distillazione del legno. Negli anni '20 del XX secolo la BASF brevettò la sintesi industriale utilizzando ossidi di cromo e zinco come catalizzatori. Negli anni '30 Giulio Natta utilizzò ossidi misti ($\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$) per la sintesi industriale.

3. È impiegato per la preparazione di HCl molto puro:



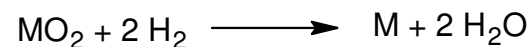
IMPIEGHI PRINCIPALI DELL'IDROGENO

Ad alte T la molecola di idrogeno reagisce con quasi tutti gli elementi. Questa reattività trova applicazione, *e.g.*:

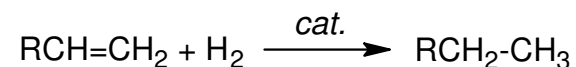
1. Nella sintesi degli idruri:



2. In metallurgia, nella riduzione degli ossidi dei metalli a dare metalli puri:



3. Nella reazione di idrogenazione catalitica, utile per preparare composti organici, in cui la rottura del legame H-H avviene ad opera di un catalizzatore (Ni Raney*, Pd, Pt):

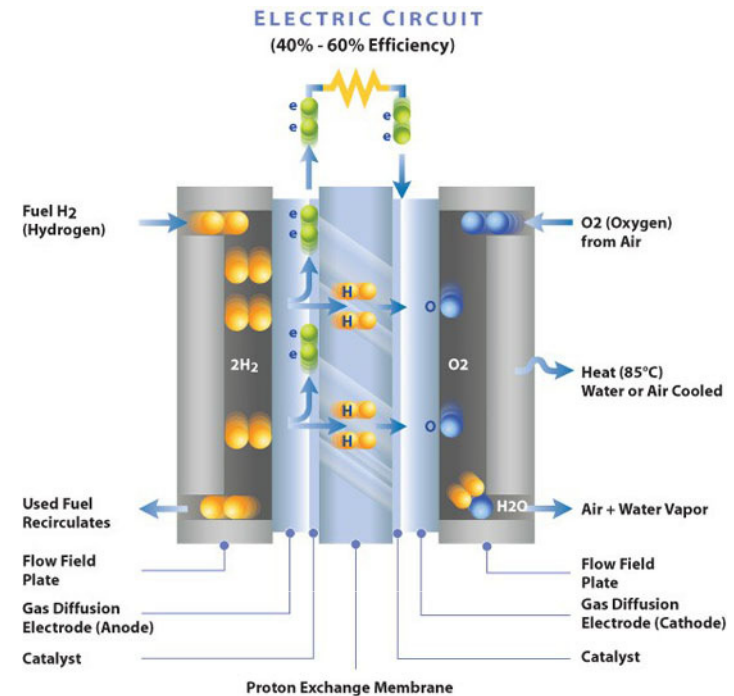


*catalizzatore solido costituito da una lega di nichel e alluminio in grani finissimi

IMPIEGHI DELL'IDROGENO COME COMBUSTIBILE

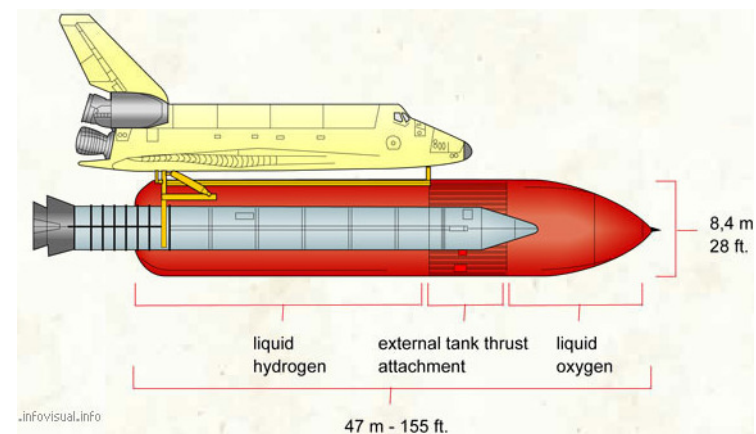
Celle a combustibile

Idrogeno e ossigeno gassosi si combinano producendo energia elettrica.



Programmi spaziali

Il serbatoio esterno degli Space Shuttle è riempito da idrogeno e ossigeno liquidi, impiegati per fornire l'energia richiesta durante la fase di lancio.



L'IDROGENO: REATTIVITÀ

Tre sono i principali processi che coinvolgono la nube elettronica dell'atomo di idrogeno:

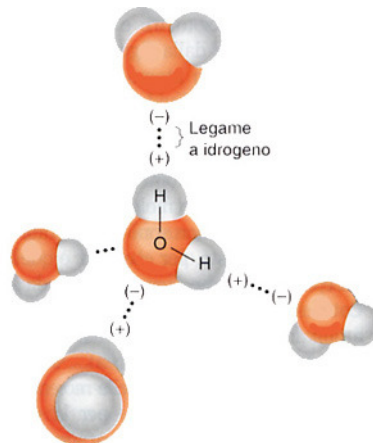
1. Perdita dell'elettrone 1s a dare H^+ (che non esiste come tale, ma sempre e solo solvatato)
2. Acquisto di un elettrone, a dare H^-
3. Formazione di un legame covalente H-X

L'idrogeno ha

- ❑ elevata energia di ionizzazione (1310 kJ/mol),
- ❑ modesta affinità elettronica (77 kJ/mol).

Esiste inoltre un particolare tipo di interazione elettrostatica che coinvolge l'atomo di idrogeno,

il cosiddetto legame a idrogeno:



L'IDROGENO: REATTIVITÀ

La molecola H_2 ha un'elevata entalpia di legame (435,9 kJ/mol) e un legame H-H corto (74 pm). Occorre dunque attivare il legame H-H per aumentarne la reattività. Come?



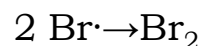
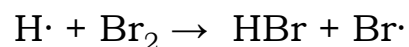
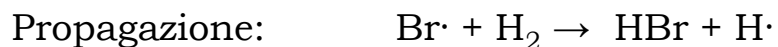
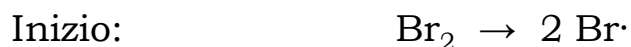
avviene ad opera di una superficie metallica (e.g. Pt) o di un complesso
applicazione: idrogenazione catalitica



avviene ad opera di una superficie metallica o di uno ione

3. Reazioni radicaliche a catena

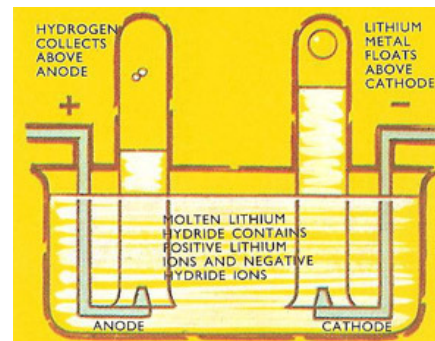
si verificano nelle reazioni tra H_2 e alogeni, iniziate per via termica o fotochimica



COMPOSTI DELL'IDROGENO: GLI IDRURI BINARI

Il carattere ionico degli idruri salini è confermato dalla loro elevata conducibilità elettrica allo stato fuso.

La presenza dello ione idruro è confermata dall'elettrolisi di LiH fuso (T_{fus} 692 °C), che genera idrogeno all'anodo.



Il carattere ionico degli idruri salini aumenta scendendo in un gruppo. *E.g.*:

BeH₂, covalente

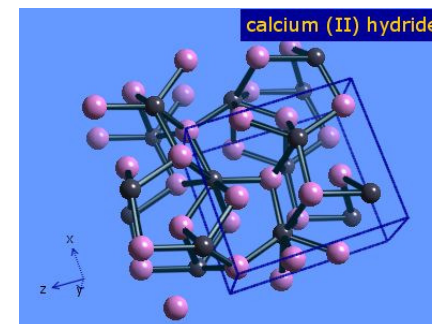
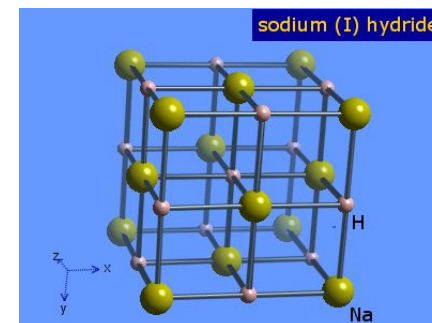
MgH₂, a parziale carattere covalente

CaH₂, ionico

MH: struttura cristallina cubica, come NaCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs)

MH₂: struttura cristallina ortorombica, come PbCl₂ (M = Ca, Sr, Ba)

MgH₂: struttura cristallina tetragonale, come TiO₂ (polimorfo rutilo)



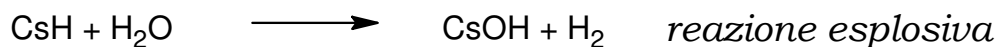
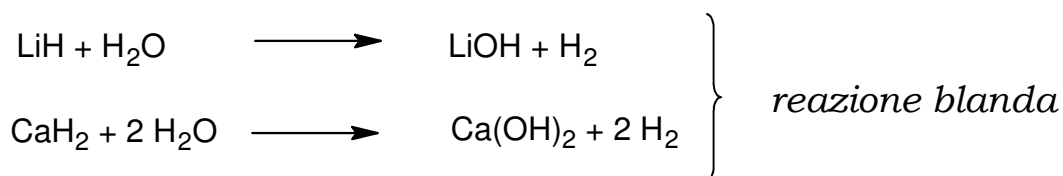
Il raggio dello ione idruro in questi composti è solitamente compreso tra 130 e 150 pm.

COMPOSTI DELL'IDROGENO: GLI IDRURI BINARI

La stabilità termica degli idruri salini (che si misura in funzione della temperatura alla quale la pressione parziale dovuta alla dissociazione reversibile dell'idrogeno raggiunge il valore di 10 mmHg) diminuisce scendendo in un gruppo, da Li a Cs e da Ca a Ba:

LiH	NaH	RbH	CsH	CaH₂	SrH₂	BaH₂	MgH₂
550 °C	210 °C	170 °C	170 °C	885 °C	585 °C	230 °C	85 °C

Di conseguenza, la reattività chimica aumenta scendendo lungo un gruppo:



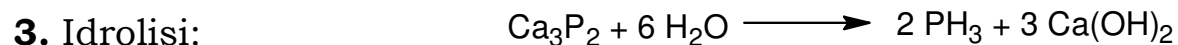
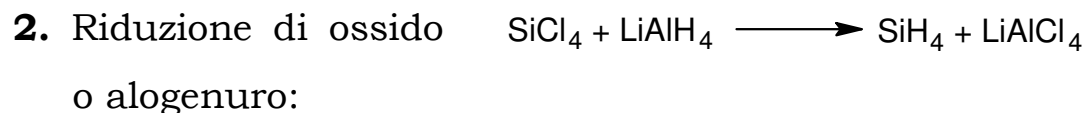
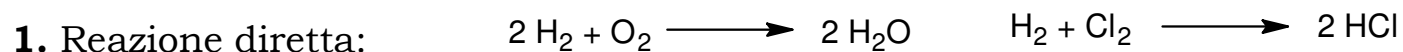
COMPOSTI DELL'IDROGENO: GLI IDRURI BINARI COVALENTI

Sono gli idruri formati dagli elementi dei Gruppi IIIA-VIIA (B, C, N, O, alogeno).

In essi è presente un legame covalente polare: $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\text{X}}$

e si forma una molecola (CH₄, NH₃, H₂O, HF...).

Tre sono i metodi di sintesi più comuni:



COMPOSTI DELL'IDROGENO: GLI IDRURI BINARI INTERSTIZIALI

Sono gli idruri formati dalla maggior parte dei metalli di transizione *d* (Y, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), dai lantanidi e dagli attinidi. Solitamente non hanno una stechiometria definita:



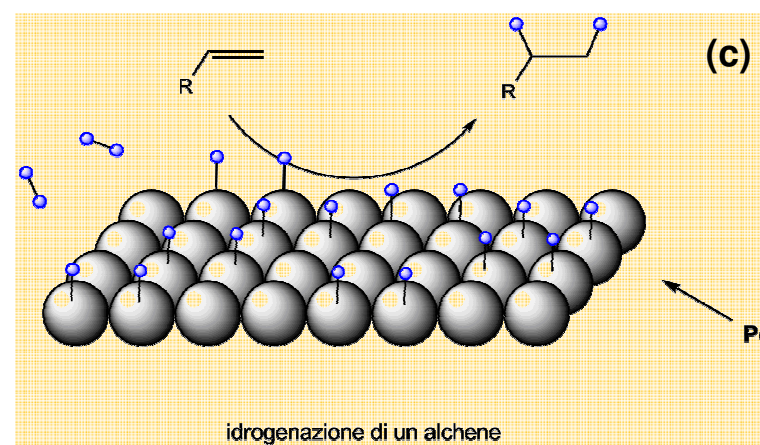
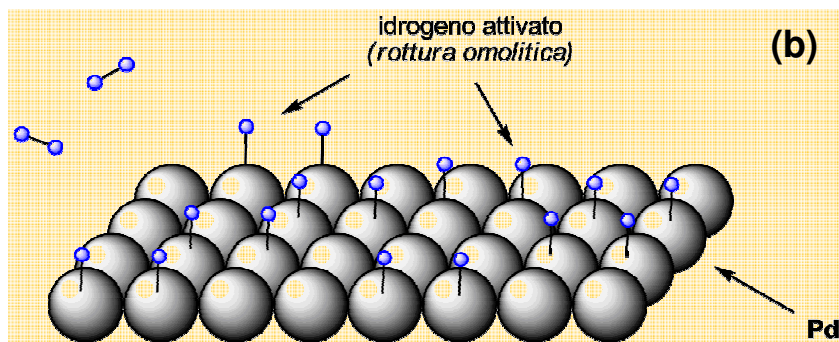
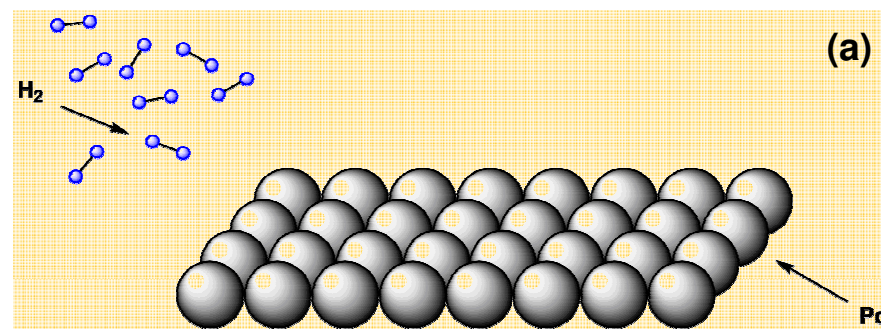
Uno dei pochi idruri interstiziali con stechiometria ben definita è quello di uranio, UH₃, molto reattivo, buona fonte di uranio per preparare altri composti.

COMPOSTI DELL'IDROGENO: IL SISTEMA Pd/H₂

Il palladio è in grado di adsorbire una notevole quantità di idrogeno molecolare, fino a 935 volte il suo volume. Si ottiene una stechiometria del tipo Pd₄H₃.

Questo comportamento trova larga applicazione nelle idrogenazioni catalitiche di substrati organici.

Una volta adsorbito, l'idrogeno viene attivato dalla superficie metallica **(b)** e può essere trasferito a un substrato opportuno **(c)**.



COMPOSTI DELL'IDROGENO: I SUPERACIDI

Esistono liquidi (densi, viscosi, corrosivi) che mostrano una acidità 10^6 - 10^{10} volte superiore a quella dei più forti acidi inorganici concentrati (HNO_3 , H_2SO_4). Tali specie sono dette superacidi e sono in grado di protonare persino gli idrocarburi.



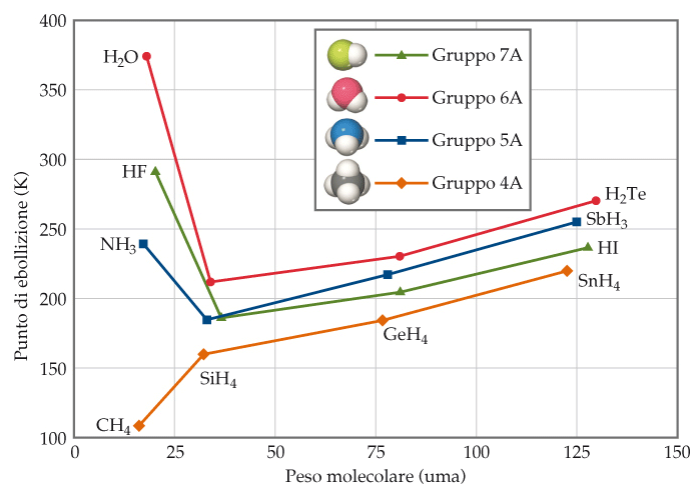
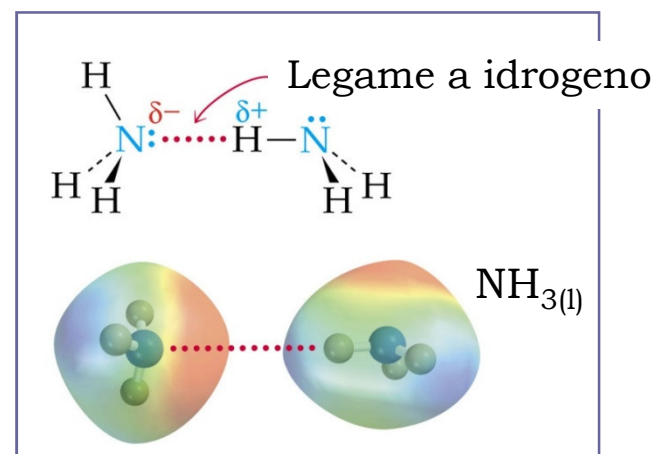
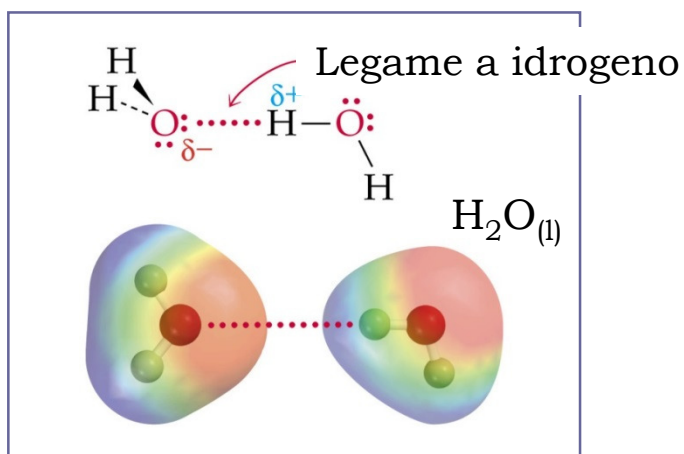
B solvente non acquoso in grado di agire da base debole (Hammett utilizzò aniline); se fosse acqua, H_0 sarebbe equivalente a pH.

- H_2SO_4 18,4 M: $H_0 = -12$ (K_a 10^3 M)
- HSO_3F : $H_0 = -15$ (K_a 10^{10} M) (acido fluorosolfonico)
- HSbF_6 : $H_0 = -31,3$ (acido fluoroantimonico)

I superacidi trovano applicazione quali agenti per protonare idrocarburi o per stabilizzare specie che altrimenti sarebbero attaccate anche dalla più debole delle basi (es. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, I_2^+ , S_4^{2+} ...).

IL LEGAME A IDROGENO

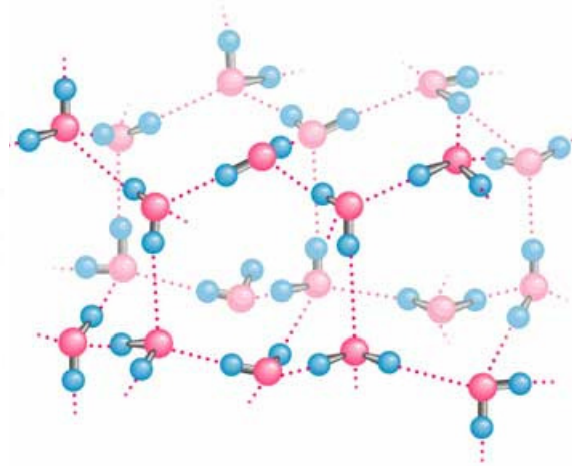
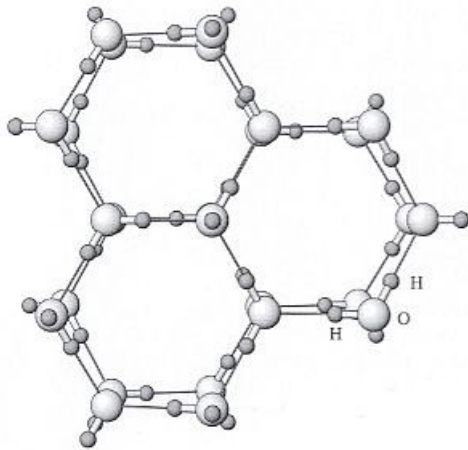
Quando l'idrogeno è legato a un elemento altamente elettronegativo (N, O, F) si forma un legame covalente polare. L'idrogeno è sufficientemente impoverito di densità elettronica da poter interagire con un altro atomo che possa fornirgli densità elettronica:



Le molecole AH_4 , con A elemento del gruppo 4A, hanno geometria tetraedrica regolare e sono apolari: le loro T_{eb} aumentano in modo regolare all'aumentare della massa molare. Se fosse così anche nel caso dell'acqua, questa dovrebbe avere una T_{eb} di circa -90°C . Le T_{eb} di ammoniaca, acqua e fluoruro di idrogeno sono influenzate dalla presenza di interazioni a idrogeno.

COMPOSTI DELL'IDROGENO: L'ACQUA

Esistono 9 modificazioni (polimorfi) del ghiaccio, le cui stabilità dipendono da T e P. La struttura in equilibrio con l'acqua a 0 °C e 1 atm è nota come ghiaccio I.



Struttura cristallina del ghiaccio I: reticolo infinito di atomi di ossigeno tetraedrici, ognuno circondato da altri quattro.

Ogni coppia di ossigeni interagisce mediante legami a idrogeno.

L'acqua liquida ha una struttura simile, altamente ordinata: i legami a idrogeno sono così forti da essere presenti in elevata percentuale anche a 90 °C.

Il reticolo è però imperfetto: alcuni interstizi contengono molecole d'acqua, che rendono il reticolo stesso meno omogeneo.

Si pensa che le interazioni tra diverse molecole d'acqua si rompano e si riformino continuamente.

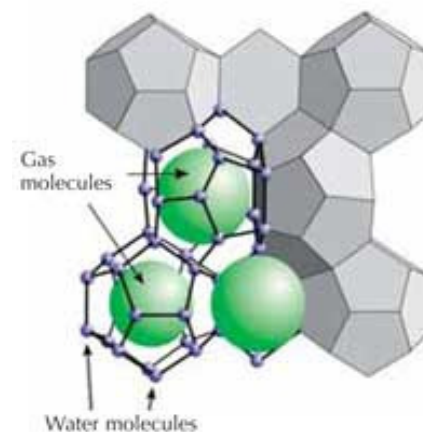
COMPOSTI DELL'IDROGENO: IDRATI E CLATRATI

Soprattutto con i metalli di transizione, l'acqua forma numerosi composti idrati, in cui si lega attraverso l'ossigeno ai cationi o attraverso l'idrogeno agli anioni (*e.g.* $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Una classe particolare di composti formati dall'acqua sono i clatrati (dal latino *chlatratus*, "racchiuso"), in cui l'acqua cristallizza in una struttura aperta che contiene cavità o canali in cui possono essere racchiuse molecole di un'altra specie.

Esistono due tipologie di strutture clatrate dell'acqua:

1. una si forma quando vengono inglobate molecole gassose (*e.g.* Cl_2 , Ar, N_2 , CO_2);
2. l'altra si forma quando vengono inglobate molecole liquide, solitamente più grandi dell'acqua (*e.g.* CHCl_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, Et_2O).



Il primo clatrato noto fu quello che si forma quando una soluzione acquosa di cloro viene raffreddata, a dare un solido di formula $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*cloro solido*, Davy, 1810).

In tutti questi composti la molecola ospite è «imprigionata» in uno spazio vuoto nel cristallo di ghiaccio e non è coinvolta in interazioni forti (legami d'idrogeno, interazioni dipolo-dipolo *etc.*) con le molecole d'acqua. Essendo le molecole ospiti «intrappolate» nelle cavità, la loro stechiometria non è sempre ben definita e di facile determinazione.