

L'idrogeno e i suoi composti

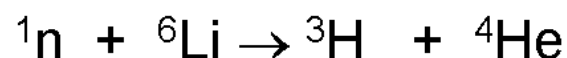
L'idrogeno è l'elemento **più abbondante** dell'universo.

E' 3° per **abbondanza in moli** dopo ossigeno e silicio, 9° per abbondanza in peso, 0.9%, della crosta terrestre.

Tre isotopi dell'idrogeno: grande differenza di masse relative (1, 2 e 3) → nette diversità fisiche e chimiche.

Abbondanza naturale (%)		
^1H (prozio)	H	99.9846
^2H (deuterio)	D	0.0156
^3H (trizio)	T	10^{-21} (radioattivo)
$^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \beta^-$ $t_{0.5} = 12.35$ anni		

T sintetizzato bombardando con neutroni un bersaglio di Li:



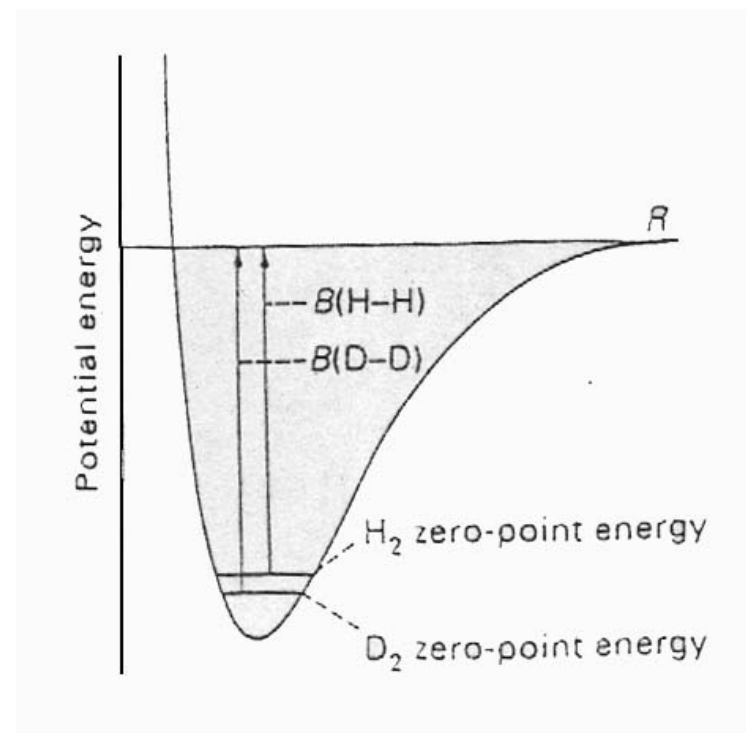
D e T utilizzati come **traccianti** per studiare meccanismi di reazione (con l'NMR, l'IR o la spettroscopia di massa). T è rivelabile dalla sua radioattività.

Table 8.1 The effect of deuteration on physical properties

	H ₂	D ₂	H ₂ O	D ₂ O
Normal boiling point/°C	-252.8	-249.7	100.00	101.42
Mean bond enthalpy/(kJ mol ⁻¹)	436.0	443.3	463.5	470.9

La differenza energia dei legami E-D ed E-H dipende dalla differenza fra le energie vibrazionali di “punto zero”:

$E_0 = \frac{1}{2}(k/\mu)^{1/2} (h/2\pi)$, con $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$
 Per molecola biatomica con due atomi uguali di massa m risulta $\mu = \frac{1}{2}m$



Sostituzione isotopica e spettri vibrazionali IR

La frequenza di uno *stretching* E-H è data ~ dall'equazione relativa ad un singolo legame assimilato ad un oscillatore armonico. $\nu = \frac{1}{2\pi} (k/\mu)^{1/2}$
 k per lo stiramento di E-D e di E-H è circa la stessa e quindi:

$$\nu_D/\nu_H = (\mu_H/\mu_D)^{1/2}$$

$$\nu_D/\nu_H \approx (m_H/m_D)^{1/2} \approx (1/2)^{1/2}$$

Effetto isotopico: differenti velocità di reazione dovuti a differente forza dei legami.

Primario: viene rotto un legame che coinvolge isotopi diversi e il trasferimento di un D è anche 10 volte più lento di un H. Esempio: riduzione elettrolitica di $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ a dare $\text{H}_{2(\text{g})}$

Secondario: non si ha trasferimento di un isotopo. Esempio: velocità d'idrolisi di Cr-NCS in *trans* $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ può essere di un fattore 2 più grande se si ha ND_3 al posto di NH_3 . La ragione è che i legami a idrogeno di ND_3 del complesso con l'ossigeno del solvente sono più forti che per NH_3 . Questo facilita il distacco di NCS^- .

H ha elevata entalpia di ionizzazione (+ 1310 kJ mol⁻¹) e bassa affinità elettronica ($A = 77 \text{ kJ mol}^{-1}$) $\Rightarrow \chi$ è 2.2-2.3, simile a χ di B, C e Si, per cui i relativi legami E-H sono poco polari.

Numero di ossidazione:	+1	-1	+3	-1	-3	+1	+1	-1
Composto:	NaH		AlH_3		NH_3		HCl	

H₂ (diidrogeno)

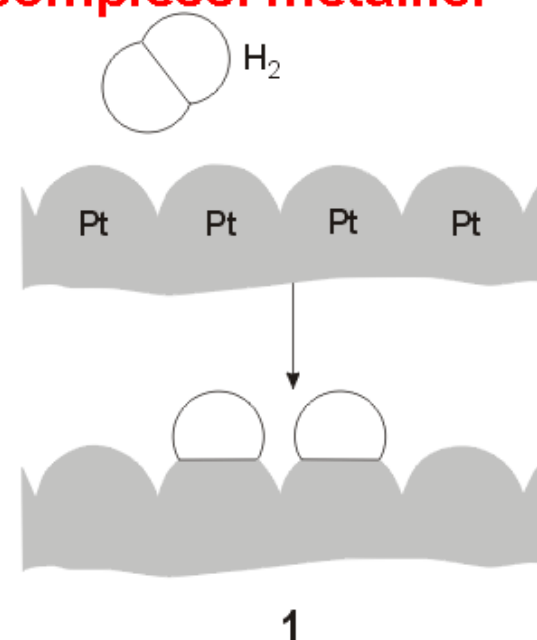
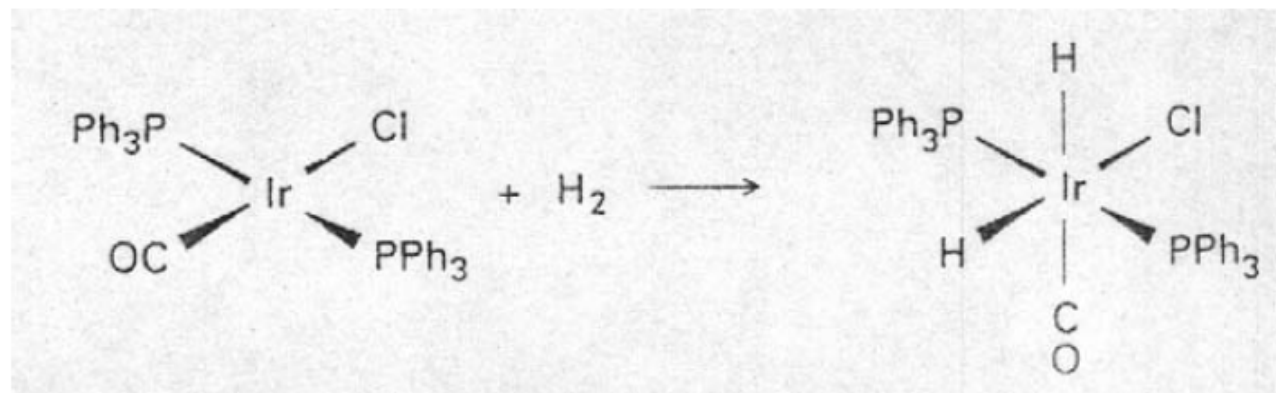
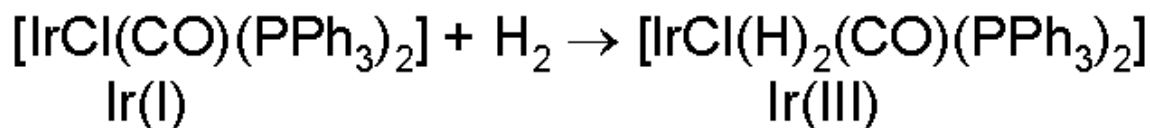
Elevata entalpia di legame (436 kJ mol⁻¹) e un legame corto (0.74 Å).

Forze intermolecolari **deboli** - condensa solo se raffreddato a 20 K.

⇒ Con la maggior parte degli altri elementi H₂ reagisce lentamente, per l'alta entalpia di legame → elevata energia di attivazione

a) Dissociazione omolitica su superficie o in complessi metallici

Chemiadsorbimento su Pt (0) finemente suddiviso per catalizzare idrogenazione alcheni e sviluppo H₂ in celle elettrochimiche. Sovratensione su elettrodo di Pt (formazione idruro superficiale) più bassa che non su un elettrodo di Hg



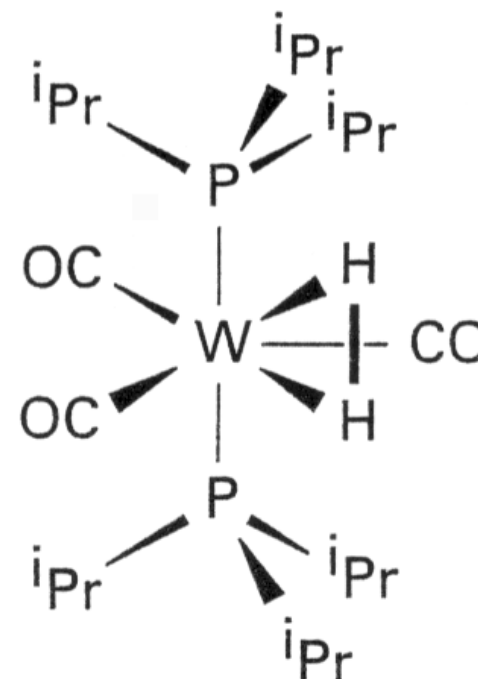
Addizione ossidativa comune per complessi di Rh(I), Ir(I) e Pt(0).

H_2 può **coordinarsi** con un metallo senza scissione del legame H-H.

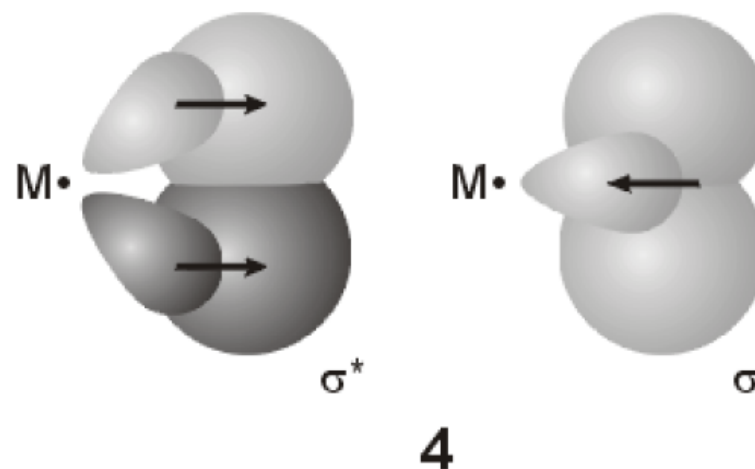
Il primo di tali composti è stato

$[\text{W}(\text{CO})_3\text{H}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$.

Esempio di specie **intermedia** fra H_2 molecolare e un diidruro-complesso.

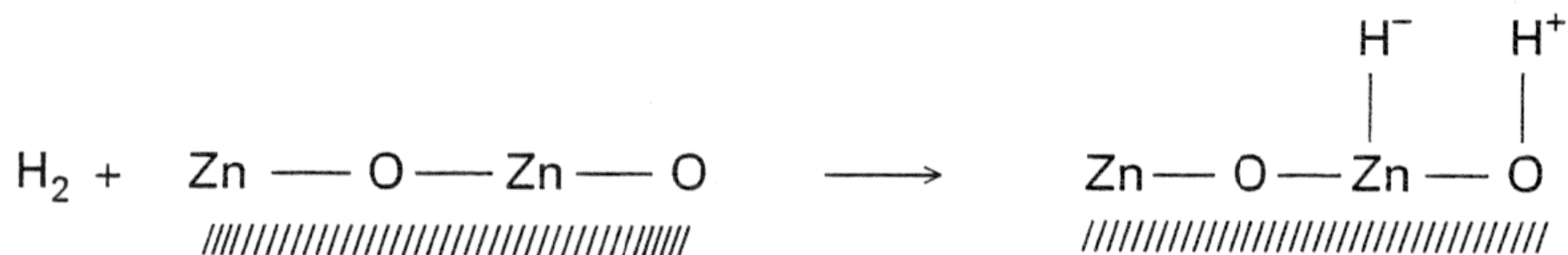


Nel legame si ha cessione di densità elettronica dal σ H-H a un orbitale d vuoto di M, e **retrodonazione π** da un altro orbitale d all'orbitale σ^* di H_2 .

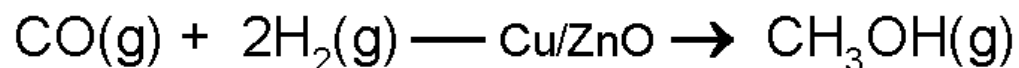


b) Dissociazione eterolitica su superfici o con ioni metallici

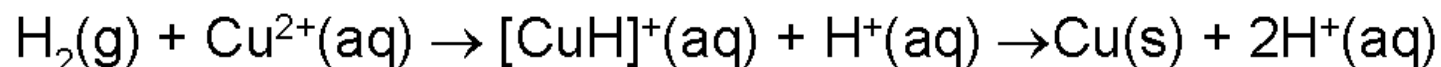
→ La reazione di H_2 su superficie di ZnO si ritiene avvenga con un idruro legato a $Zn(II)$ e un protone legato ad O :



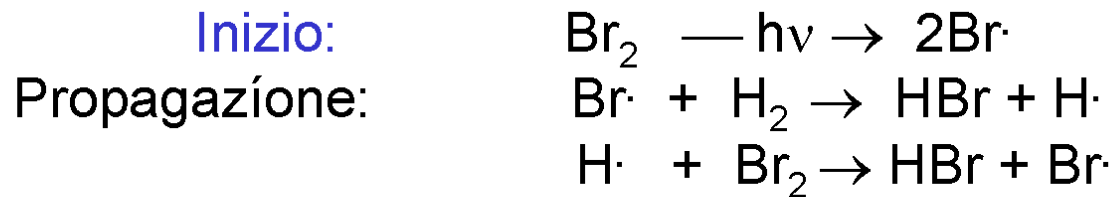
passaggio essenziale in idrogenazione catalitica di CO a metanolo
effettuata su larghissima scala in tutto il mondo:



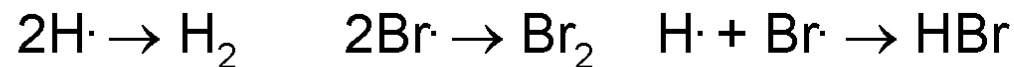
Anche:



c) Meccanismi radicalici a catena in reazioni fra H_2 e gli alogeni, iniziate per via termica o fotochimica:

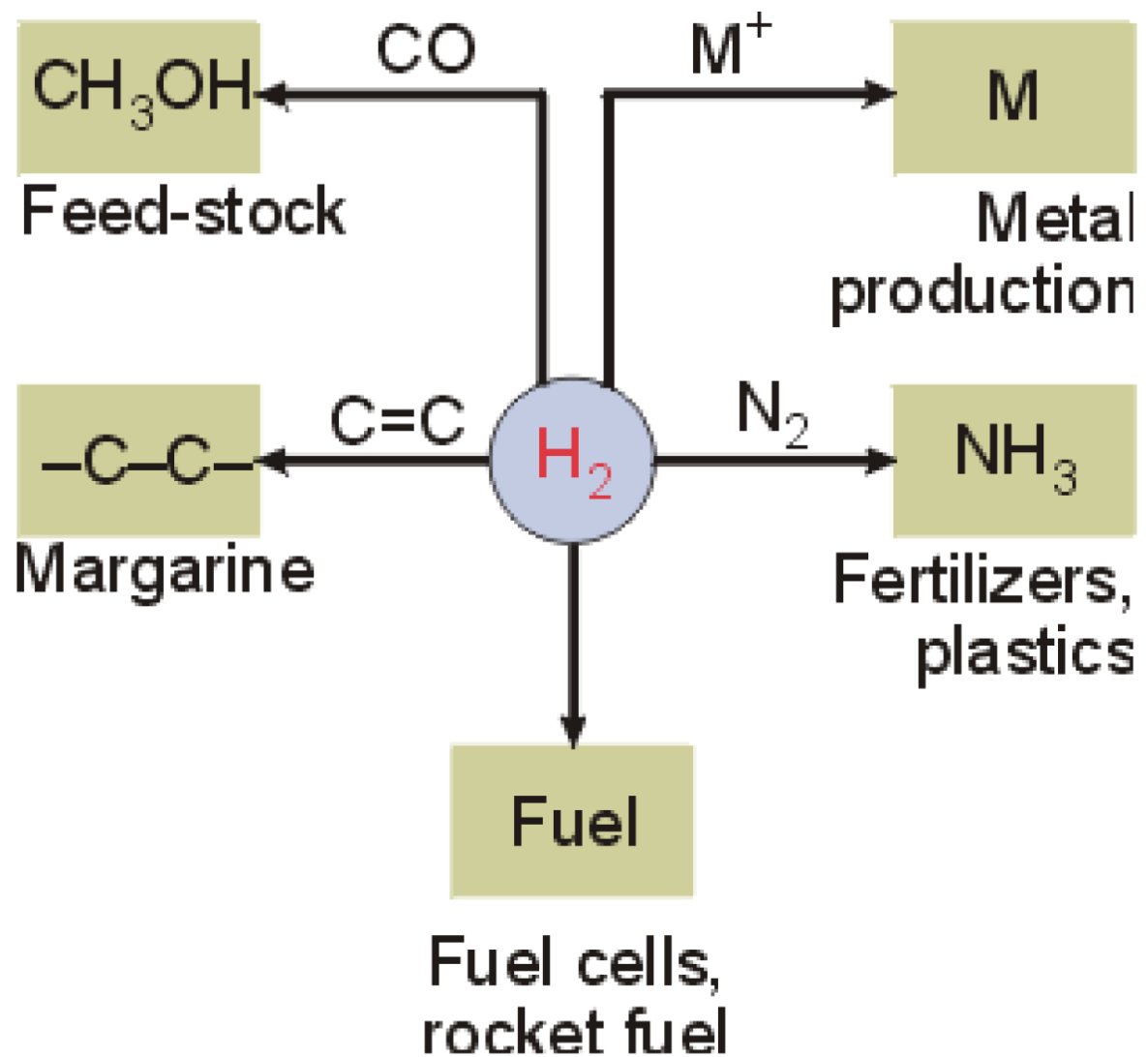


La catena si interrompe quando si ricombinano i radicali:



L'interruzione acquista importanza verso la fine della reazione, quando le concentrazioni di H_2 e di Br_2 sono basse.

Principali utilizzi
industriali di H_2



Produzione H₂ (diidrogeno)

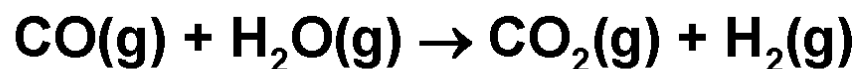
⇒ principale **processo industriale**: reazione (endotermica) fra acqua e gli idrocarburi (tipicamente metano) a T elevate (**steam reforming**):



⇒ analoga (ma il coke è il riducente) la “**reazione del gas d'acqua**”:



a cui segue normalmente, per aumentare resa H₂ la **reazione di spostamento (shift reaction)**:



(a 400 °C con catalizzatori, ossidi di Fe o Co).

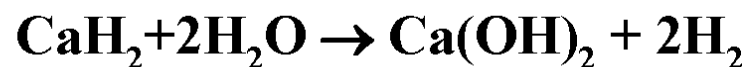
⇒ per **elettrolisi** a condizione che l'**elettricità costi poco** :

- da soluzioni acquose acide con elettrodi di Pt (si ottiene anche O₂)
- in scala grande, H₂ purissimo, da elettrolisi di Ba(OH)₂ aq con elettrodi di Ni.
- sottoprodotto dell'elettrolisi NaCl (aq) nella produzione di Cl₂ e di NaOH,

⇒ in laboratorio:

- con acqua o acidi diluiti su metalli elettropositivi (alcalini e alcalino-terrosi, etc. - reazione può essere esplosiva). Esempi: **amalgama di sodio** o **Ca** con acqua, $\text{Zn} + \text{HCl}$.

- idrolisi degli **idruri metallici**:



Orto- e para-idrogeno

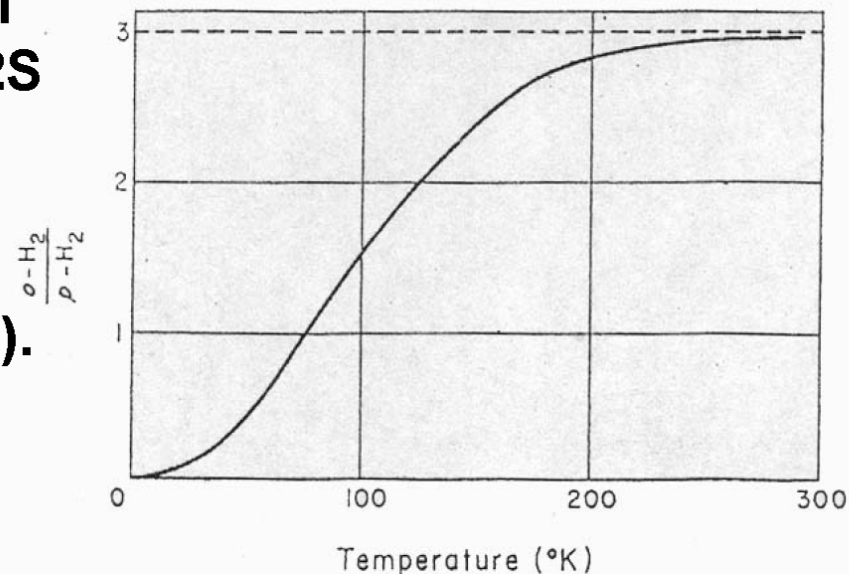
Molecole diatomiche omonucleari con nuclidi a spin $\neq 0$ presentano **isomeri di spin nucleare**. Effetto è particolarmente evidente per H_2 , ma è stato anche stabilito per D_2 , T_2 , $^{14}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}_2$, $^{17}\text{O}_2$, ecc.

Spin nucleari paralleli (**orto-idrogeno**)
il nr. di spin nucleare $S = (1/2 + 1/2)$, 1
= e lo stato è tridegenere = tripletto ($2S + 1$).

spin opposti $\rightarrow S = 0$ nucleare
risultante è 0 e lo stato è non-
degenere = singoletto (**para-idrogeno**).

Conversione tra i due stati implica
transizione tripletto-singoletto
proibita: è lenta in assenza di
catalizzatori (che indeboliscono il
legame H-H o danno perturbazioni
magnetiche e.g. Pd, Pt, Fe_2O_3 NO).

para-idrogeno (spin antiparalleli) ha energia minore favorito a basse T
(a 0 K 100% *para*). A T superiori la concentrazione d'equilibrio di *orto* e
a T amb si ha 75% *orto* e 25% *para*.



Equilibrium ratio $\text{o-H}_2/\text{p-H}_2$ as a function of temperature

Composti binari (idruri): proprietà e struttura

Salini: con **metalli** fortemente **elettropositivi** del **blocco s**. Solidi cristallini, non volatili, non conduttori.

Metallici: con i **metalli** dei **blocchi d** ed **f**. Spesso solidi non stechiometrici, conduttori.

Molecolari: con la maggior parte degli elementi del **blocco p**. Volatili, molecole discrete.

	1	2											13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sr	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	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Saline

Metallic

Intermediate

Molecular

Unknown

Nella **Tavola Periodica** si ha un andamento **continuo** di proprietà e struttura. Elementi come Be ed Al danno idruri intermedi tra salini e molecolari.

Idruri saliní

I metalli dei Gruppi 1 e 2 **reagiscono direttamente** con H_2 a dare idruri cristallini stechiometrici incolori di formula **MH** e **MH₂**, rispettivamente. La natura “**salina**” di questi composti fu compresa già da G. N. Lewis nel 1916.

⇒ Gli idruri del Gruppo 1, MH, **possiedono una struttura del tipo salgemma**, e quelli del Gruppo 2, MH₂, **strutture cristalline simili a quelli di certi alogenuri dei metalli pesanti**.

Struttura degli idruri del blocco s

LiH, NaH, KH, RbH, CsH

Salgemma (NaCl)

MgH₂

Rutilo

CaH₂, SrH₂, BaH₂

PbCl₂ distorta (9:4/5)

Fonte: A.F. Wells, Structural inorganic chemistry. (1984).

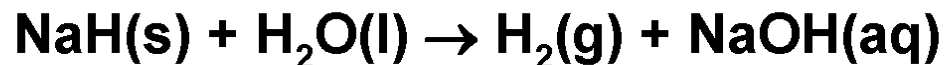
Il **raggio ionico** di H^- determinato dalle dimensioni di queste strutture varia molto: da 1.26 Å in LiH a 1.54 Å in CsH (valore calcolato per H^- libero: **2.08 Å**). Variabilità rispecchia la difficoltà che la carica del protone ha nel controllare i due elettroni che lo attorniano, $\Rightarrow$ elevata comprimibilità di H^- .

$\Rightarrow$ **La più corta distanza M-M** in questi composti è spesso **minore** che nel metallo stesso. Comportamento comune passando a composti ionici (es. la distanza Ca-Ca più corta nel metallo è 3.93 Å, e solo 3.60 Å in CaH_2 e 3.80 Å in CaF_2).

$\Rightarrow$ **stabilità termica** degli idruri alcalini diminuisce da Li a Cs; Idem per Gruppo 2, più stabili di quelli del Gruppo 1, con l'eccezione di MgH_2 (**poco stabile**).

$\Rightarrow$ idruri salini **insolubili** in **comuni solventi non acquosi**; si sciolgono negli alogenuri alcalini fusi. L'elettrolisi di queste soluzioni di fusi produce all'anodo idrogeno gassoso: $2\text{H}^- (\text{fuso}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$

La reazione degli idruri salini con l'acqua è vigorosa:



NaH finemente suddiviso può **incendiarsi** se esposto all'aria umida (RbH e CsH si incendiano anche in aria secca). Incendi del genere sono **difficili da estinguere**, perché anche la CO_2 si riduce con gli idruri metallici caldi. Si spengono **con un solido inerte**, quale la sabbia. Per l'impiego degli idruri salini come reagenti si ricorre a **dispersioni di NaH in petrolio**. NaH è usato per preparare altri idruri:



Idruri metallici : si conoscono idruri metallici di tutti i metalli del blocco d dal Gruppo 3 al 5, e quelli dei metalli del blocco f.

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
MH											
MH ₂											

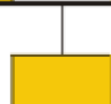
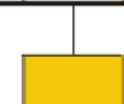
 Known
 Unknown

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
MH										
MH ₂										
MH ₃										

	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
MH										
MH ₂										
MH ₃										

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
MH ₂														
MH ₃														

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
MH ₂														
MH ₃														



⇒ nel Gruppo 6 solo gli idruri di Cr, e non si conoscono idruri dei metalli (**non** in lega) dei Gruppi da 7 a 9.

Questa regione è detta **lacuna degli idruri** (hydride gap).

⇒ metalli del **Gruppo 10**, Ni, Pd e Pt, sono **catalizzatori di idrogenazione**: formano idruri superficiali per **adsorbimento chimico** dell'idrogeno (**Pt è il catalizzatore più versatile per l'idrogenazione**).

A pressione moderata, solo Pd forma una fase stabile: PdH_x , con $x < 1$. **Ni** forma idruri solo a **P altissima**, mentre **Pt** non ne forma affatto.

Pur essendo favorita la scissione H-H sulle superfici di Pt la rottura dei legami Pt-Pt a dare il solido richiede troppa energia, come si ricava dalle entalpie di sublimazione:

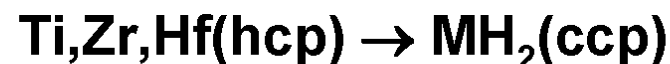
Pd 378 < Ni 430 < Pt 565 kJ mol⁻¹

⇒ Proprietà caratteristica degli idruri metallici è l'**aspetto metallico**. La maggior parte di essi ha proprietà di **conduttori metallici** o **semiconduttori**, con **composizione variabile** (composti non-stechiometrici).

Es. a 550 °C esiste un composto ZrH_x di composizione fra $\text{ZrH}_{1.30}$ e $\text{ZrH}_{1.75}$; la struttura è tipo fluorite, con numero variabile di siti anionici

⇒ La formazione degli idruri metallici determina un **cambiamento strutturale** rispetto al metallo di partenza. Le distanze interatomiche **aumentano** e l'**espansione** che si determina è in **netto contrasto** con la **contrazione** degli idruri salini.

La definizione originale di “**idruri interstiziali**”, cioè con atomi H inseriti nelle cavità (tetraedriche) del reticolo metallico, **va modificata** tenendo conto che l'ingresso dell'idrogeno in genere modifica il reticolo stesso, es.:



⇒ Per **alcuni idruri**, come quello di **Pd**, la teoria interpreta la stechiometria variabile e la conduttività metallica con un modello nel quale la **banda d** di MO delocalizzati, responsabile della conduttività, ospita **elettroni forniti** dagli atomi H entranti.

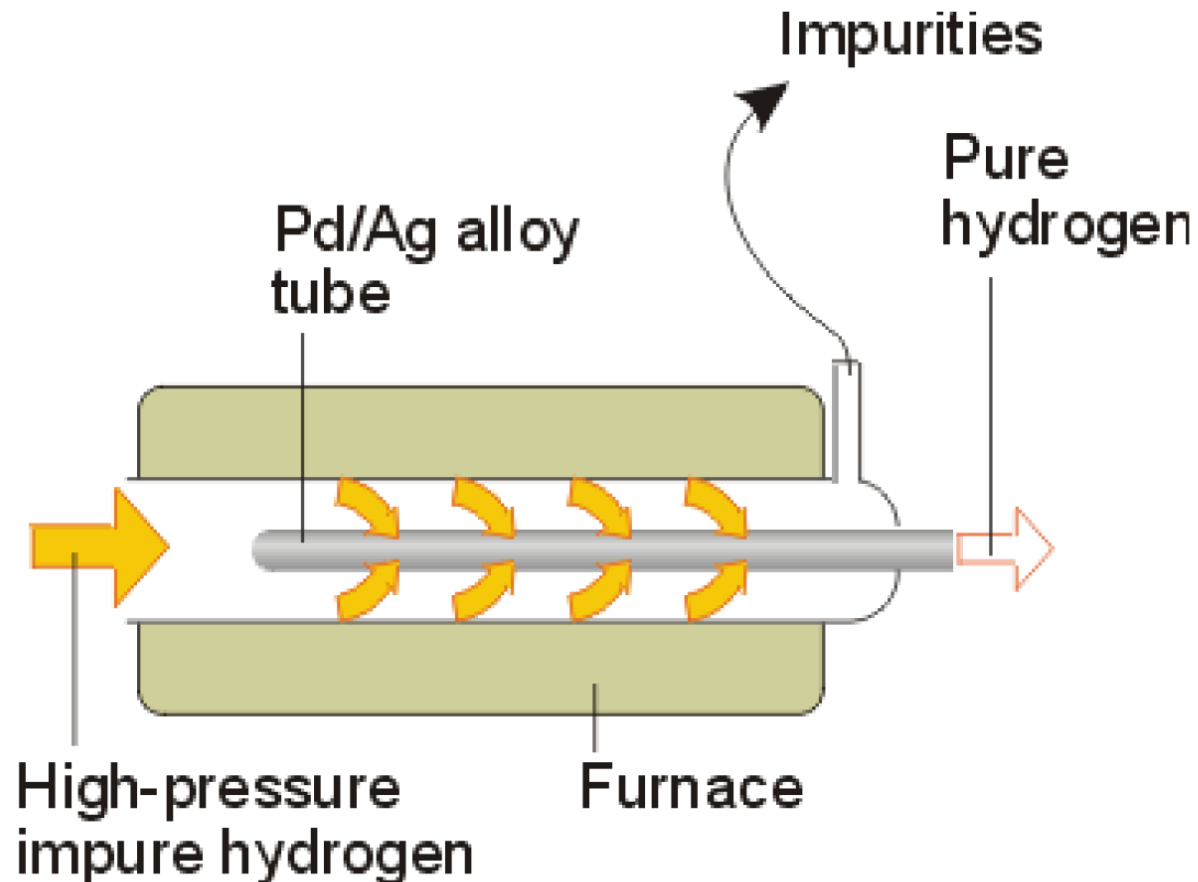
Nel “**mare di elettroni**” assumono posizioni di equilibrio sia i cationi metallici che gli **ioni H⁺**, che hanno però una certa **mobilità** nel reticolo. Questo spiega sia la **diminuzione di suscettività magnetica** del Pd al crescere della quantità di H, sia il fatto che applicando un campo elettrico l'**idrogeno migri al polo negativo**.

⇒ Per **altri idruri**, come **YH₂** e **UH₃**, sono gli H ad **acquistare elettroni** dalla banda di conduzione del metallo, dando **H⁻**. La banda di conduzione depauperata presenta una **residua minore conduttività** metallica.

LaH₂ ha una conduttività di ca. **1% quella del La metallico**, e **diminuisce ancora di 100 volte** con l'aumento di H fino alla fase cubica **LaH₃**.

Il solido risulta così un idruro salino con proprietà metalliche.

⇒ **mobilità** (a temperature moderatamente elevate) degli atomi di H negli idruri metallici utilizzata nell'**ultrapurificazione** di H_2 , per diffusione attraverso un tubo costituito da una **lega di Pd-Ag**.



⇒ elevata mobilità e composizione variabile fanno degli idruri metallici un **potenziale mezzo di immagazzinamento dell'idrogeno.**

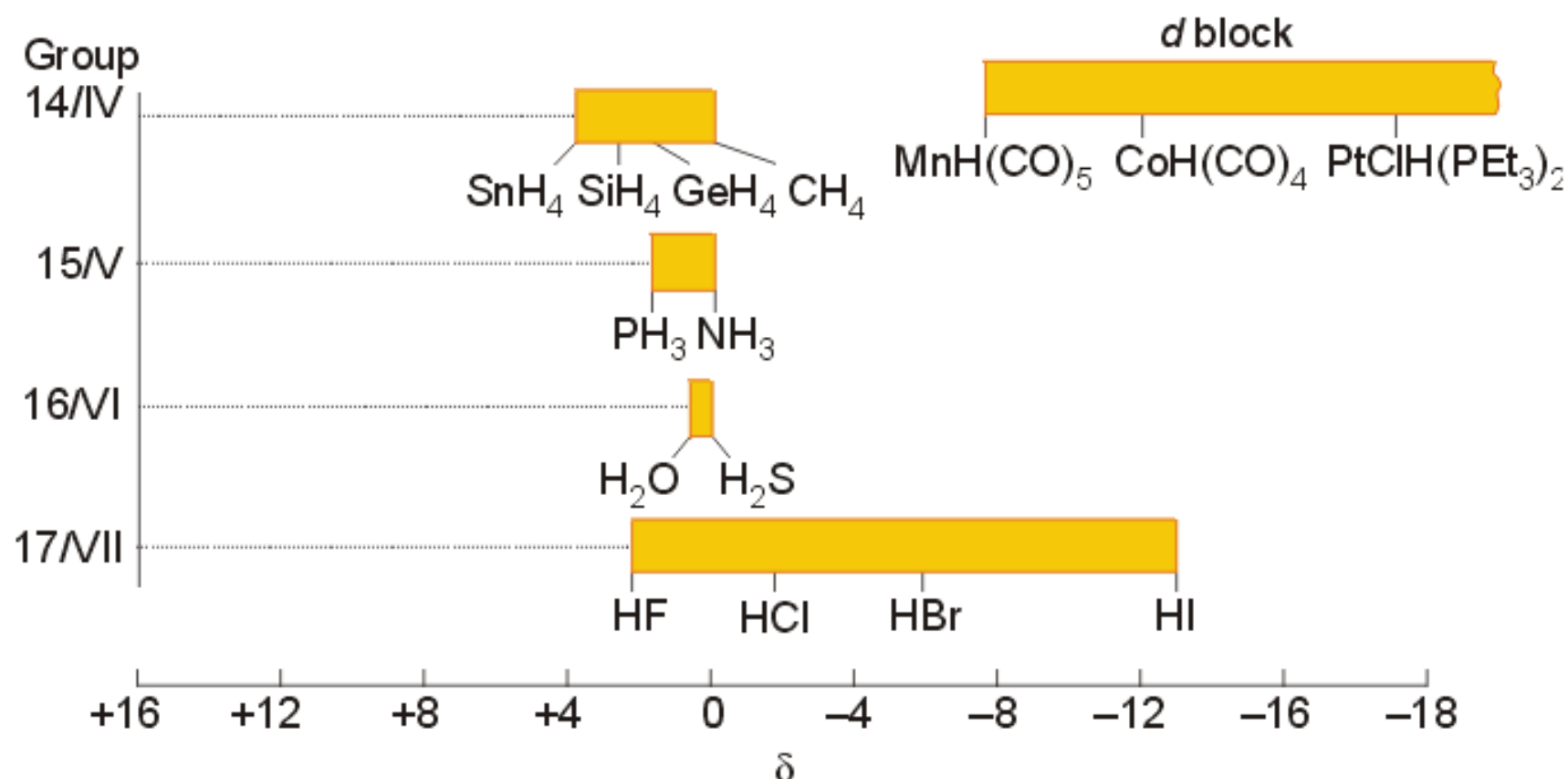
Es. la lega LaNi_5 da fase idrurica dalla composizione limite LaNi_5H_6 , che contiene più idrogeno (per unità di volume) dell'idrogeno liquido.

Un sistema meno costoso di composizione è FeTiH_x ($x < 1.95$), applicato nel campo della propulsione dei veicoli. Molta ricerca in questo campo

Hydrogen storage capacities of some hydrogen storage systems

Storage medium	Weight percent hydrogen	Hydrogen density, g ml^{-1}
MgH_2	7	0.101
Mg_2NiH_4	3.16	0.081
VH_2	2.07	0.095
$\text{FeTiH}_{1.95}$	1.75	0.096
LaNi_5H_7	1.37	0.089
Liquid H_2	100	0.07
Gaseous H_2 (100 atm)	100	0.008

Nello studio degli idruri l'**NMR** del protone è particolarmente utile. I valori dei **chemical shift protonici** variano con il tipo di atomo legato. Soltanto negli idruri del blocco s la densità elettronica è sufficientemente grande da poterli considerare «**H⁻**». Invece gli acidi forti mostrano segnali NMR fortemente deschermati.



Idrogeni legati a metalli, (e.g. metallocarbonilidruri)

Nel ^1H NMR sono riconoscibili per valori di chemical shift (δ) eccezionalmente bassi dovuto a schermo anisotropico paramagnetico (interazione con il metallo).

$\text{MnH}(\text{CO})_5$ ($\text{p}K_a = 15.1$), $\text{CoH}(\text{CO})_4$ ($\text{p}K_a = 8.3$) e in genere idruri di metallocarbonili sono acidi.

Invece $\text{CoH}(\text{PMe}_3)_4$ è idrurico.

Questo è dovuto alla stabilità degli ioni $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ e $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (entrambi a 18e e con nr di ox formale -1 su M stabilizzato dai CO π -accettori)

In generale questi composti sono da trattare in assenza di aria (ossidazione di M!)

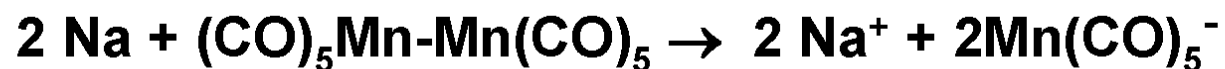
Table 16.7 Acidity constant of *d*-metal hydrides in acetonitrile at 25 °C

Hydride	$\text{p}K_a(\text{MH})$
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	8.3
$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OPh})_3$	11.3
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	11.4
$\text{HCpCr}(\text{CO})_3$	13.3
$\text{HCpMo}(\text{CO})_3$	13.9
$\text{HMo}(\text{CO})_5$	15.1
$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$	15.4
$\text{HCpW}(\text{CO})_3$	16.1
$\text{HCp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3$	17.1
$\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$	18.7
$\text{HCpFe}(\text{CO})_2$	19.4
$\text{HCpRu}(\text{CO})_2$	20.2
$\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4$	20.8
$\text{HRe}(\text{CO})_5$	21.1
$\text{HCp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2$	26.3
$\text{HCpW}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$	26.6

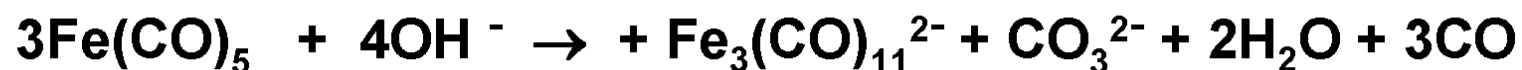
Source: E.J. Moore, J.M. Sullivan, and J.R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2257 (1986). Cp* is the pentamethylcyclopentadienyl ligand, C_5Me_5 .

Sintesi $\text{Me}(\text{CO})_m^{n-}$

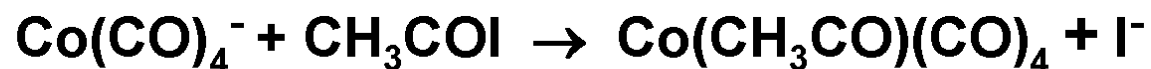
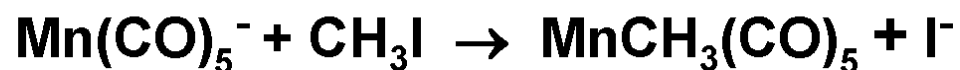
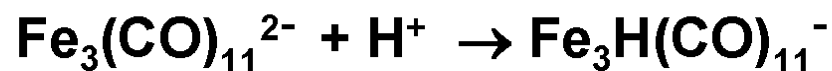
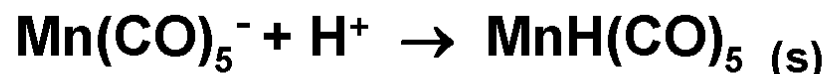
Riduzione con metalli del 1° gruppo:



Riduzione in basi forti:



Reazioni $\text{Me}(\text{CO})_m^{n-}$ e $\text{Me}(\text{CO})_m$

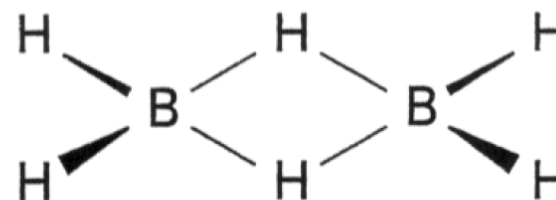


Composti binari molecolari dell'idrogeno

L'idrogeno forma composti binari molecolari con gli elementi del **blocco p** (come CH_4 , NH_3 , H_2O , HF e analoghi composti con gli elementi più pesanti).

⇒ I composti idrogenati molecolari si classificano in base al **numero di elettroni** dell'atomo centrale necessari per formare legami quanti ne richiede la struttura di Lewis (un ottetto) in **elettron-carenti**, **elettron-precisi** o **elettron-ricchi**. Esempi:

→ il **diborano** (B_2H_6),



→ il **metano**

→ l'**ammoniaca**,

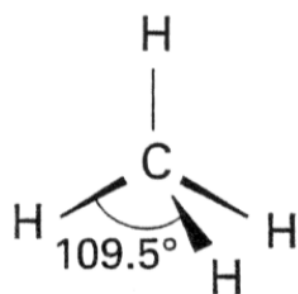
P forma la fosfina (PH_3), **elettron-ricca**, e non il composto **elettron-preciso** PH_5 (ma forma sia PCl_3 che PCl_5).

Table 8.2 Some molecular hydrogen compounds

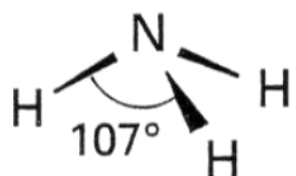
Group	Formula	Traditional name	IUPAC name
13/III	B_2H_6	Diborane	Diborane(6)
14/IV	CH_4	Methane	Methane
	SiH_4	Silane	Silane
	GeH_4	Germane	Germane
	SnH_4	Stannane	Stannane
15/V	NH_3	Ammonia	Azane
	PH_3	Phosphine	Phosphane
	AsH_3	Arsine	Arsane
	SbH_3	Stibine	Stibane
16/VI	H_2O	Water	Oxidane
	H_2S	Hydrogen sulfide	Sulfane
	H_2Se	Hydrogen selenide	Sellane
	H_2Te	Hydrogen telluride	Tellane
17/VII	HF	Hydrogen fluoride	Hydrogen fluoride
	HCl	Hydrogen chloride	Hydrogen chloride
	HBr	Hydrogen bromide	Hydrogen bromide
	HI	Hydrogen iodide	Hydrogen iodide

Table 8.3 Bond angles (in degrees) for Group 15/V and 16/VI hydrogen compounds

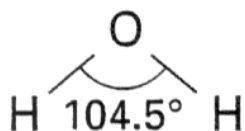
NH ₃	106.6	H ₂ O	104.5
PH ₃	93.8	H ₂ S	92.1
AsH ₃	91.8	H ₂ Se	91
SbH ₃	91.3	H ₂ Te	89



6 CH₄, T_d



7 NH₃, C_{3v}



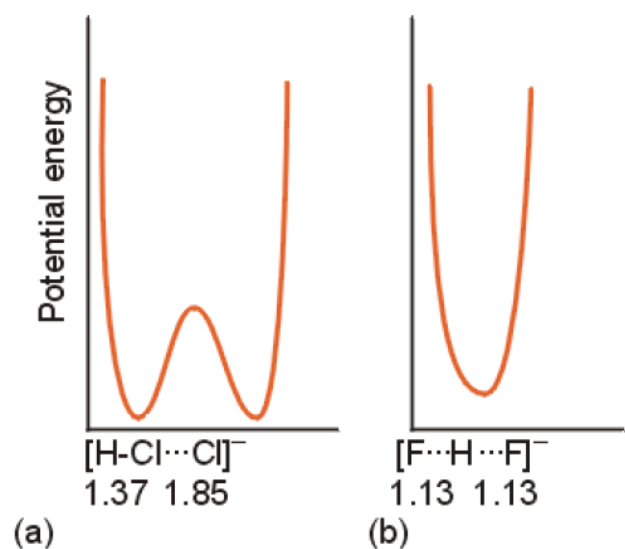
8 H₂O, C_{2v}

La forma dei composti molecolari dell'idrogeno può essere prevista approssimativamente con la VSEPR per elementi del 2° periodo.

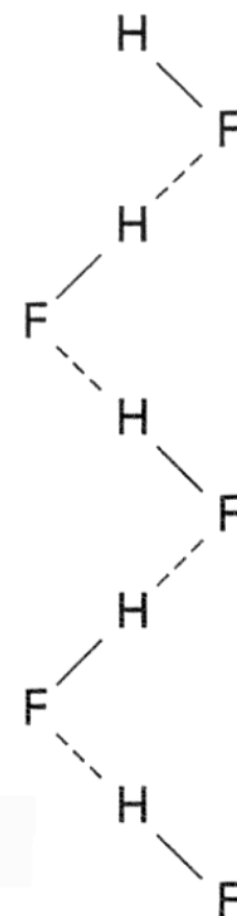
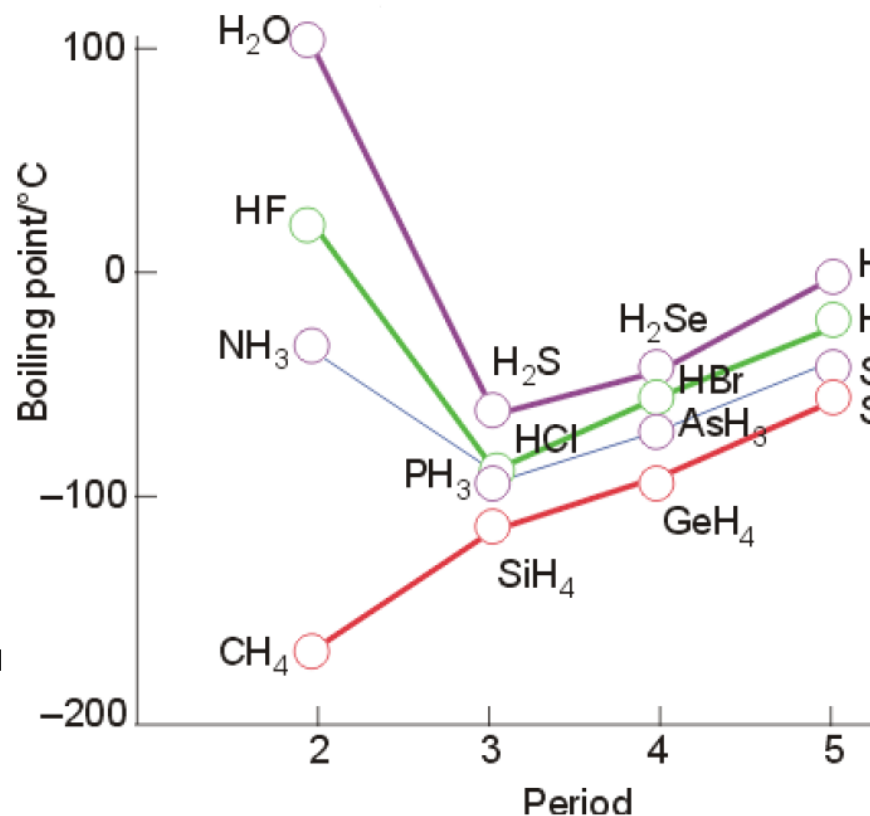
Dal 3° periodo in poi ci sono differenze grosse: angoli di legame $\sim 90^\circ$. Lone pairs tendono ad aver più carattere s mentre gli elettroni nelle coppie di legame sono più p.

Table 8.4 Comparison of hydrogen bond enthalpies with the corresponding E—H covalent bond enthalpies (kJ mol⁻¹)

Hydrogen bond (· · ·)		Covalent bond (—)	
HS—H · · · SH ₂	7	S—H	363
H ₂ N—H · · · NH ₃	17	N—H	386
HO—H · · · OH ₂	22	O—H	464
F—H · · · F—H	29	F—H	565
HO—H · · · Cl ⁻	55	Cl—H	428
F · · · H · · · F ⁻	165	F—H	565

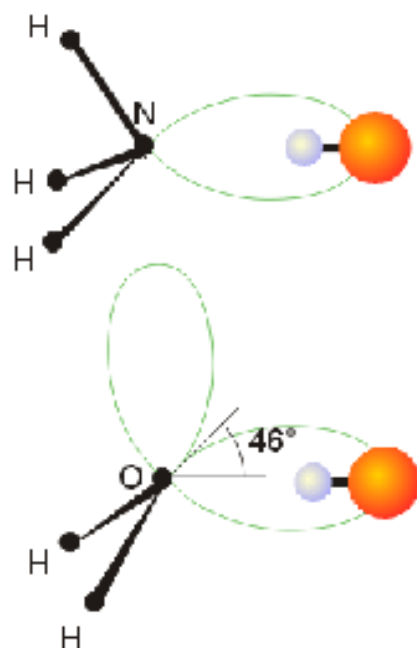
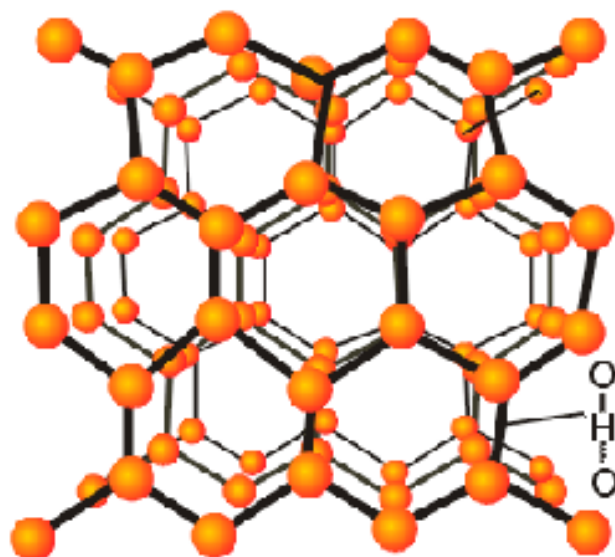


Per composti molecolari con elementi elettronegativi si formano legami a idrogeno

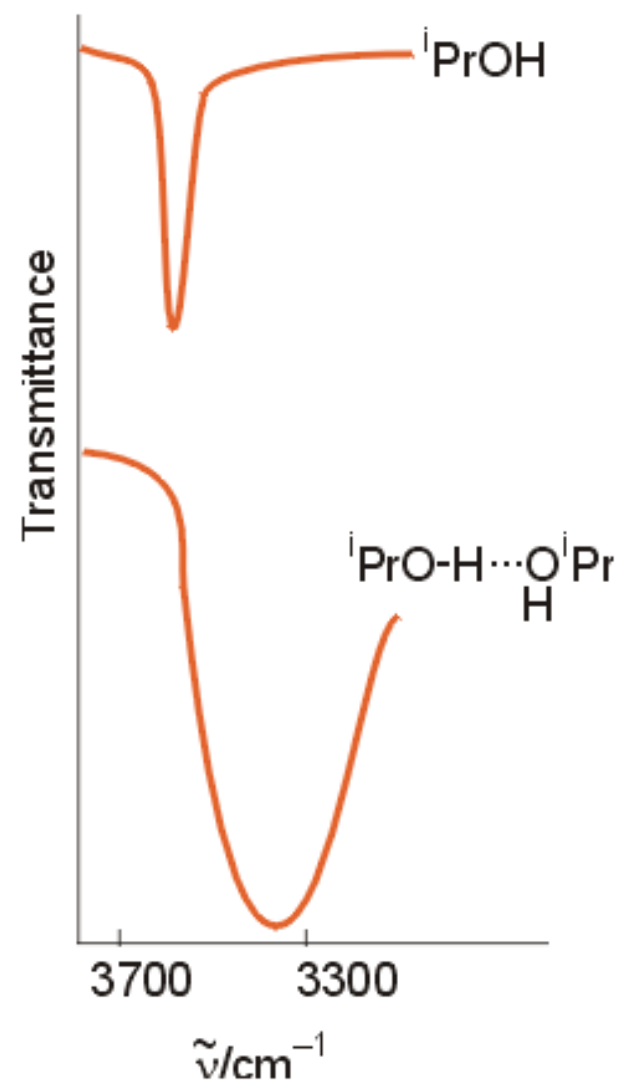
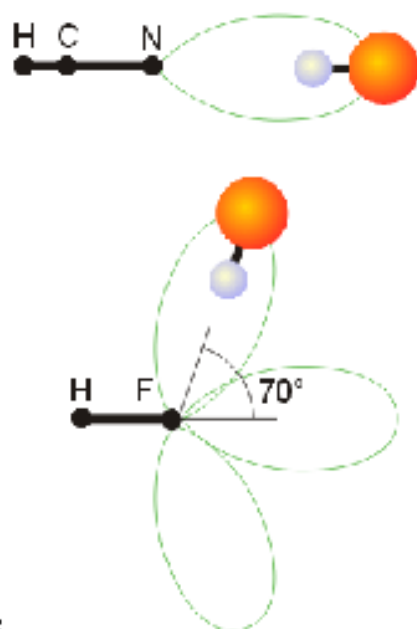


9 (HF)_n

Struttura di H₂O



Geometria sperimentale di legami a idrogeno in fase gas

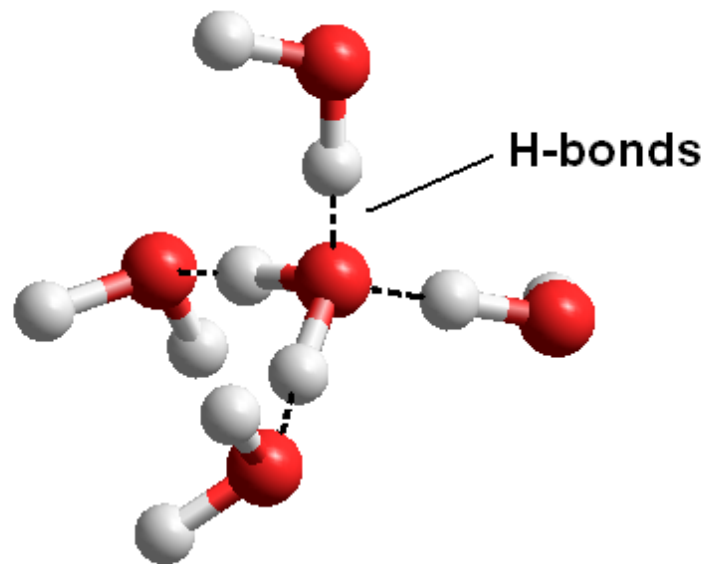


Spettri IR di soluzioni diluite e concentrate di alcol isopropilico

Hydrogen bonding:

One of the most important properties of the proton is its ability to form H-bonds when attached to more electronegative donor atoms such as F, O, or N. An H-bond is judged to be present when the separation between the two atoms forming the H-bond is less than the sum of the van der Waal's radii. For H-bonds typical X-H-X

distances between
X atoms are:



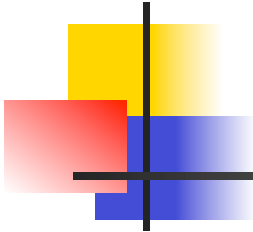
O- -H- -O 2.76 Å

F- - H- -F 2.55 Å

N- -H- -N 3.00 Å

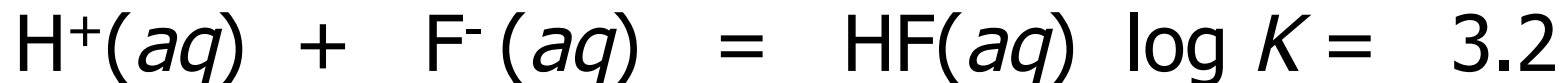
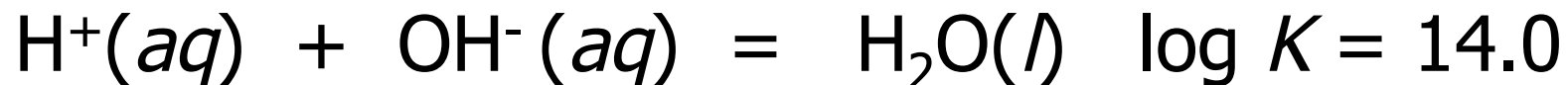
H-bonding in water - five water molecules
showing H-bonding to the central water molecule

Figure 2. Hydrogen bonding of four water molecules around a central water molecule.



The proton as a Lewis acid:

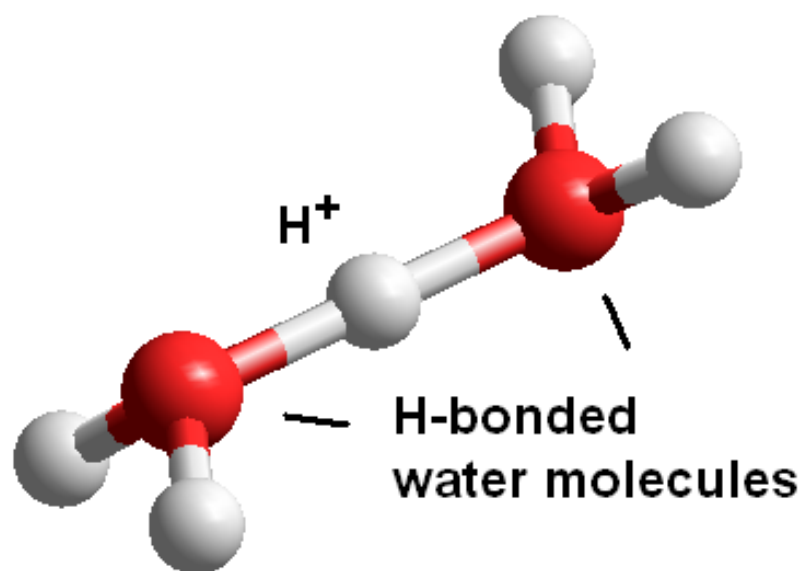
The strength of the proton as a Lewis acid can be seen in its affinity for some Lewis bases:



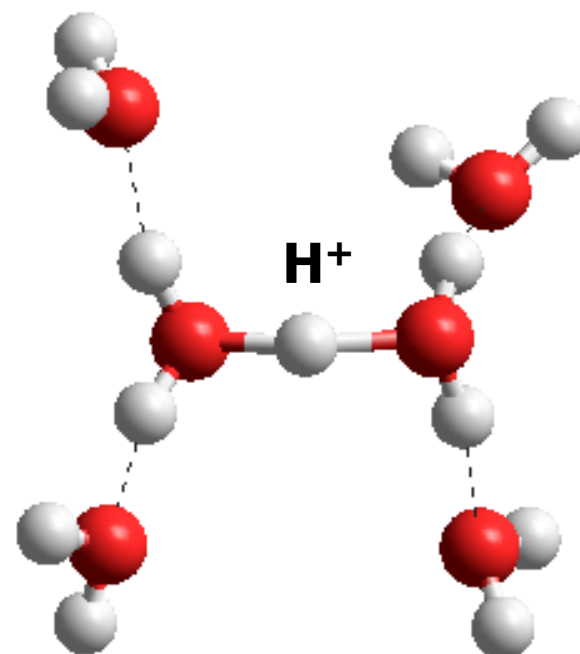
It is, however, fairly hard in the HSAB sense, so that we find that it has high affinity for hard ligands such as F^- , OH^- , and NH_3 , but virtually no affinity for soft halide ions such as Cl^- , Br^- , or I^- .

The hydronium ion:

The small proton in aqueous solution forms the linear two-coordinate $[\text{H}_2\text{O}-\text{H}-\text{OH}_2]^+$ ion, shown below (left). This low coordination number is expected from the small size of the proton.



The hydronium ion $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$



$[\text{H}(\text{OH}_2)_2]^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Stabilità termodinamica idruri

→ I ΔG_f° dei composti idrogenati mostrano una variazione regolare della stabilità. Con l'eccezione di BeH_2 , tutti gli idruri del blocco s sono esoergonici ($\Delta G_f^\circ < 0$) e quindi termodinamicamente stabili rispetto agli elementi.

Nei gruppi del blocco p (eccetto quello del B) i composti idrogenati del **primo termine** di ogni gruppo (CH_4 , NH_3 , H_2O , HF) sono stabili, mentre quelli che seguono, discendendo il gruppo, divengono progressivamente meno stabili.

⇒ L'andamento generale della stabilità è connesso alla diminuzione della forza del **legame E-H**, discendendo un gruppo del blocco p.

Ciò si spiega con la scarsa sovrapposizione con gli orbitali diffusi, s e p, degli elementi più pesanti. I termini più pesanti divengono più stabili passando dal **gruppo 14/IV** agli **alogeni**.

Es. SnH_4 , è fortemente endoergonico mentre HI lo è di poco.

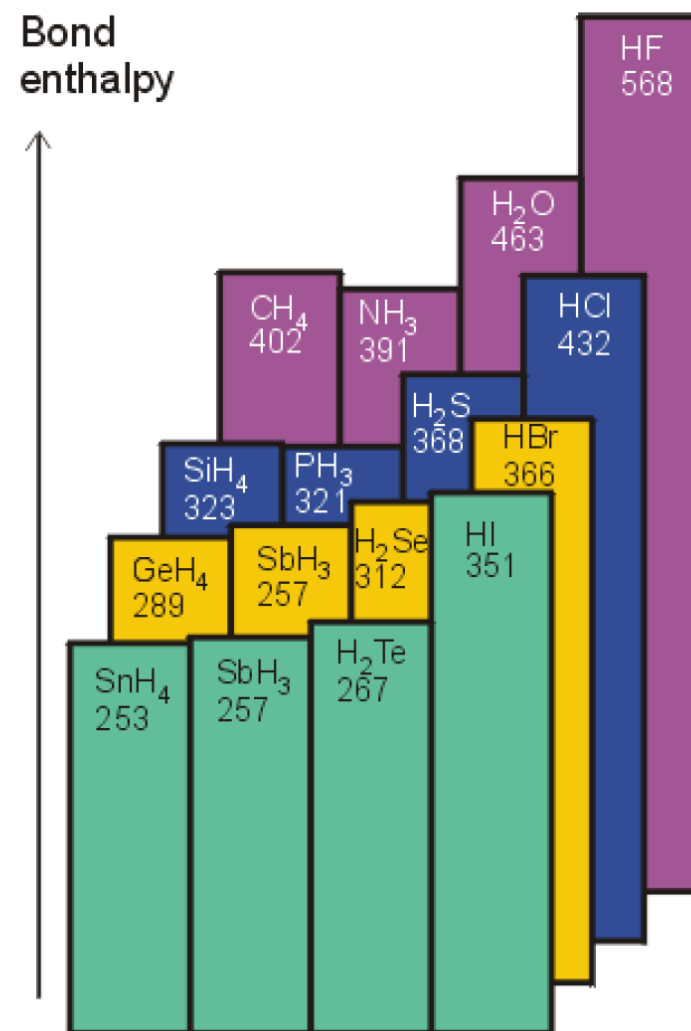


Table 8.6 Standard Gibbs energy of formation, $\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$, of binary *s*- and *p*-block hydrogen compounds at 25°C

Period	Group						
	1 I	2 II	13 III	14 IV	15 V	16 VI	17 VII
2	LiH(s) −68.4	BeH ₂ (s) (+20)	B ₂ H ₆ (g) +86.7	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) (−1)	SiH ₄ (g) +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)					

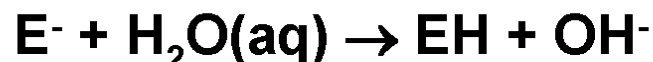
Sintesi di composti binari dell'idrogeno

(1) Combinazione diretta degli elementi:

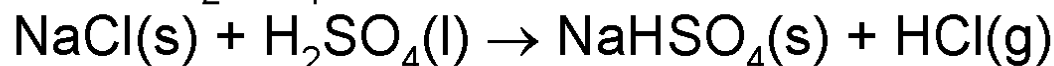


→ nell'**industria** per composti **esoergonici**, come NH_3 e gli idruri di Li, Na e Ca. Per LiH si porta il metallo alla fusione per distruggere lo strato superficiale di idruro che altrimenti lo passiverebbe.

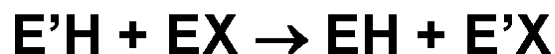
2) Protonazione di basi di Brönsted :



→ La base di Brönsted è lo ione **nitruro** N^{3-} . **Troppo costoso** per processo industriale, utile in laboratorio per preparare ND_3 . Occorre un acido forte, come H_2SO_4 per protonare la base debole Cl^- :



(3) Metatesi (doppio scambio) ad es. tra alogenuri ed idruri:



→ Formalmente la reazione comporta scambio di ioni Cl^- con H^- . Gli idruri LiH , NaH , $[AlH_4]^-$ e $[BH_4]^-$ sono le fonti principali di ioni H^- (eteri solventi). Di questi $[AlH_4]^-$ è il più forte donatore di idruro.

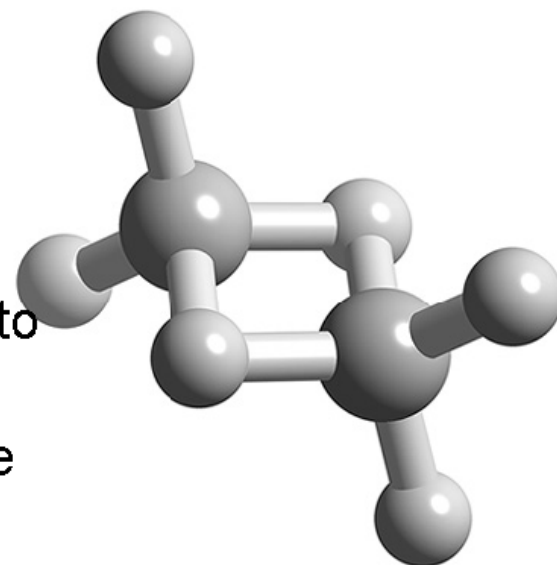
Idruri carenti di elettroni (gruppo del boro)

Idruri di boro (Alfred Stock) a partire dal 1912.

Vicinanza a C suggeriva che il B desse una analoga serie di composti.

Molti idruri di boro preparati con nuove tecniche (**sotto vuoto**) per manipolare questi composti molto reattivi.

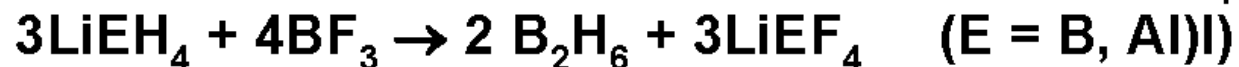
$\chi_P(\text{B}) = 2.04$, $\chi_P(\text{H}) = 2.20$ di H: legame covalente



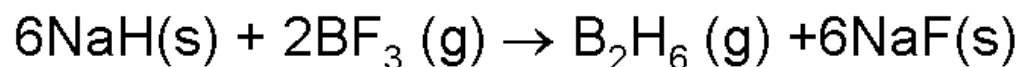
Diborano B_2H_6

Diborano endoergonico ($\Delta G_f^\circ > 0$): non si può ottenere direttamente dagli elementi. Stock preparò gli idruri di boro da boruro di magnesio, MgB_2 e acidi.

⇒ Ora per metatesi fra un alogenuro di boro e LiAlH_4 , in etere:



Industrialmente BF_3 gassoso ridotto direttamente con NaH a 180°C e intrappolato appena formato per evitare la sua seguente pirolisi:

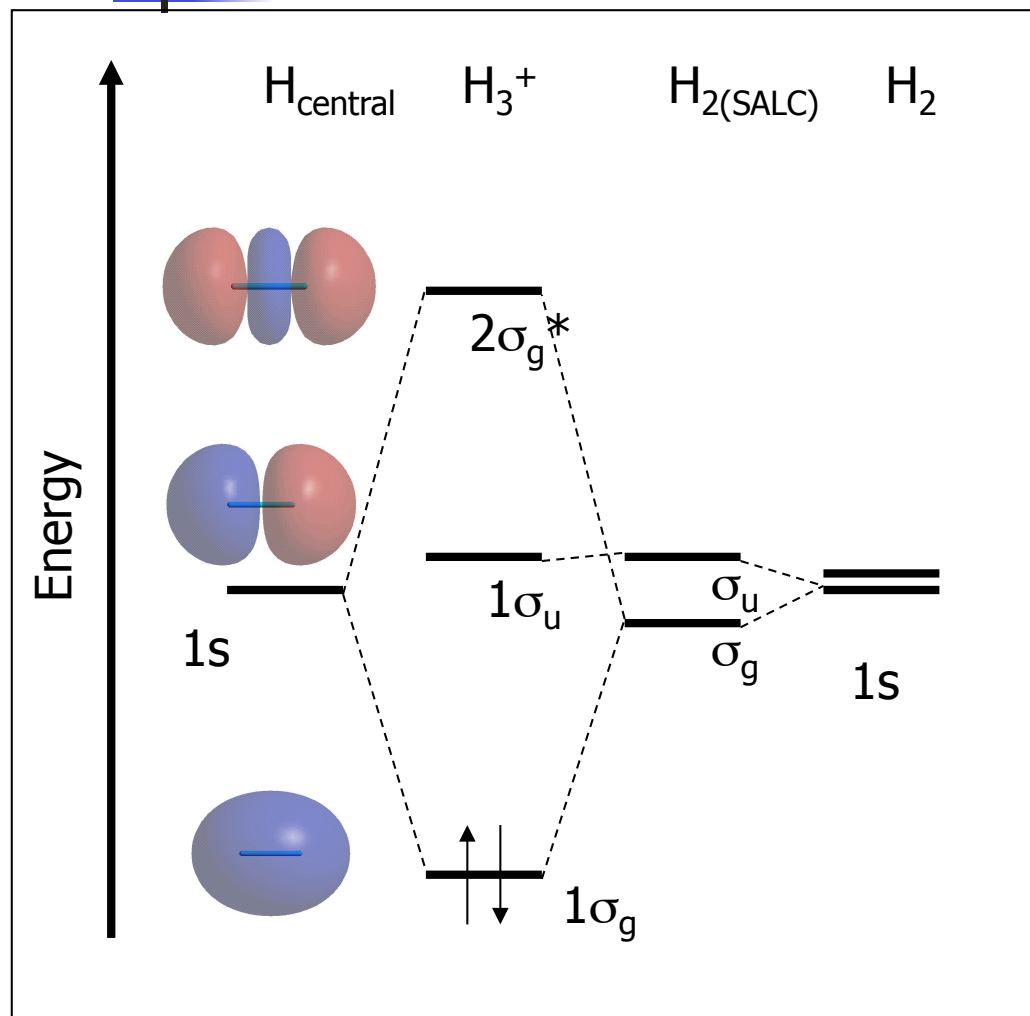


Gas che si **infiama** al contatto con l'aria. A T_{amb} si decompone lentamente, formando idruri superiori.

Molecular Orbital Theory

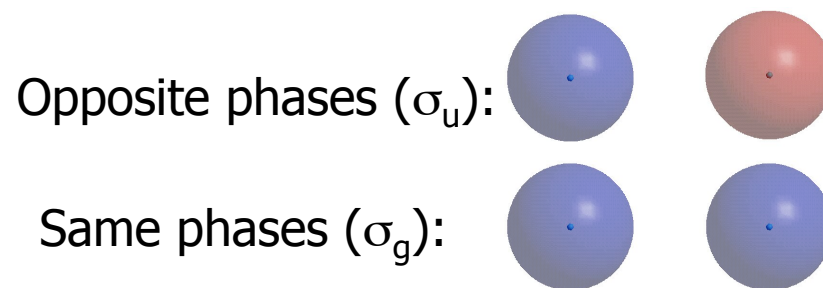
Polyatomic molecules: The bonding in H_3^+

For the linear cation, the MO diagram would then be:



Note that the three H atoms are held together by a total of only two electrons.

Since the terminal H atoms are symmetry related and must be considered as a pair, we must make symmetry adapted linear combinations (SALC's) of their orbitals to interact with the central atom:



This is the approach that we must use for all polyatomic molecules.

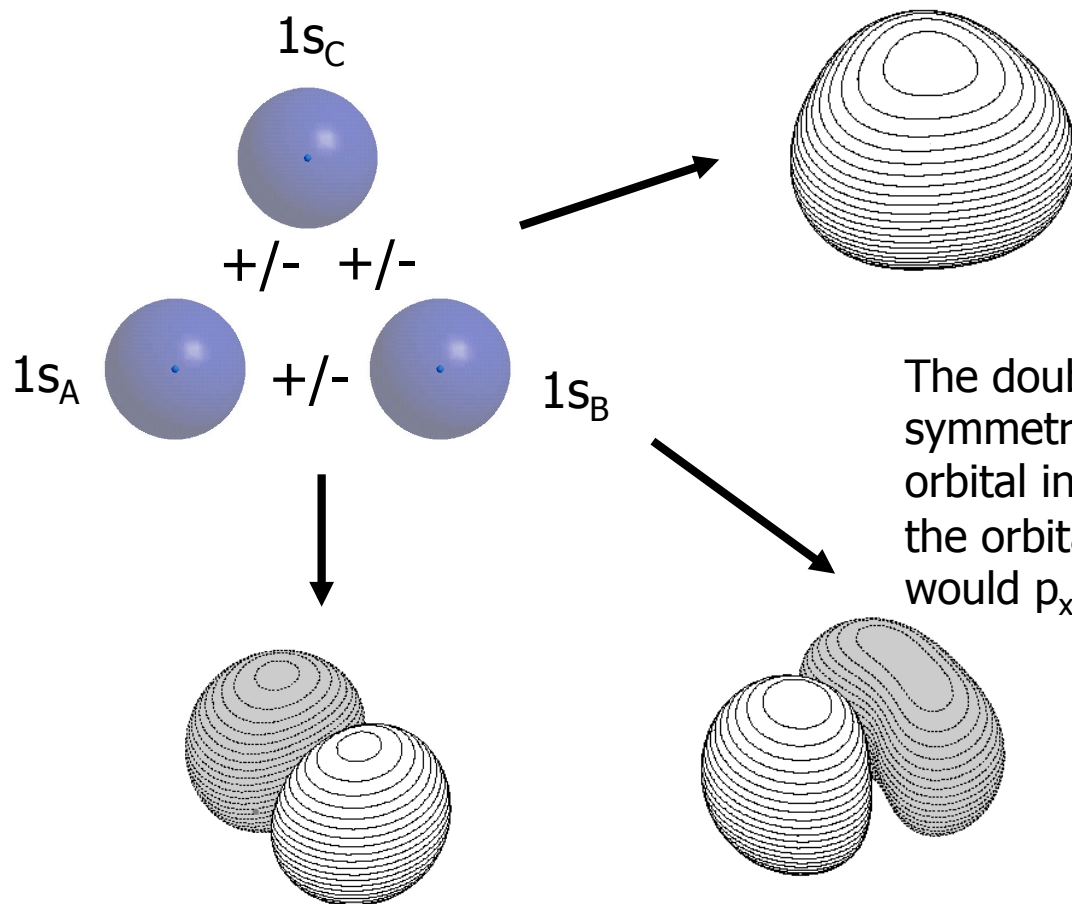
Note that the σ_u combination will be a little bit higher in energy than the σ_g so the non-bonding LUMO is a bit higher in energy than the AO in a free H atom.

BUT...since there are three atoms, a linear arrangement is not the only possibility!

Molecular Orbital Theory

Polyatomic molecules: The bonding in H_3^+

Consider the situation where the H atoms arranged in an equilateral triangular geometry. Note that now all the atoms are related by symmetry must be treated together as a set. The symmetry of this arrangement is D_{3h} , which tells us the symmetry of each of the orbitals and also that there must a pair of degenerate MO's.



0 nodes so this is the most stable MO.

$$a_1' = (1/\sqrt{3} 1s_A + 1/\sqrt{3} 1s_B + 1/\sqrt{3} 1s_C)$$

The doubly-degenerate pair of MO's have e' symmetry. Although they do not look alike, each orbital in the pair has the same energy. Notice that the orbitals have roughly the same symmetry as would p_x and p_y orbitals in the middle of the H_3 ring.

Each of these MO's has one node so the e' orbital pair will be higher in energy than the a' orbital.

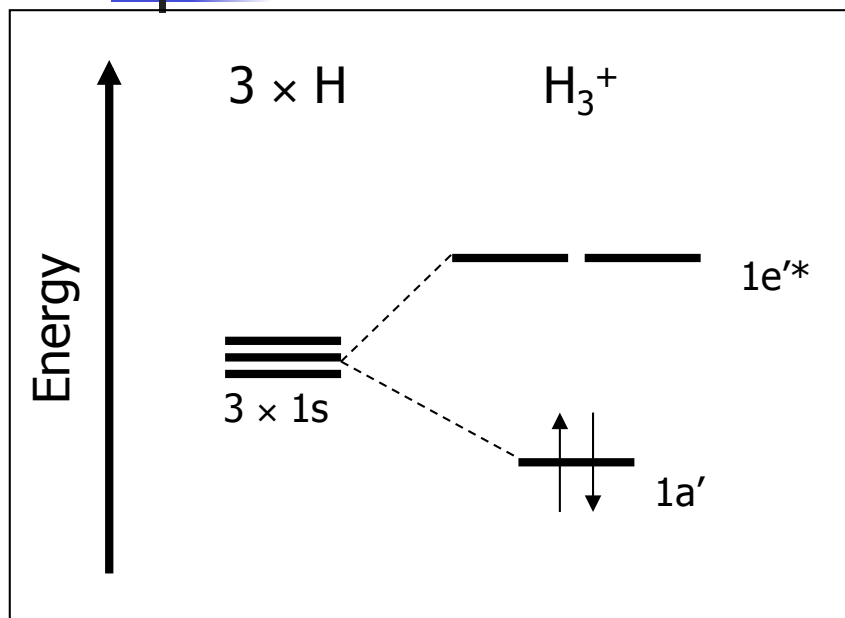
$$e' = (1/\sqrt{2} 1s_B - 1/\sqrt{2} 1s_C)$$

$$e' = (2/\sqrt{6} 1s_A - 1/\sqrt{6} 1s_B - 1/\sqrt{6} 1s_C)$$

Molecular Orbital Theory

Polyatomic molecules: The bonding in H_3^+

For the triangular cation, the MO diagram would then be:

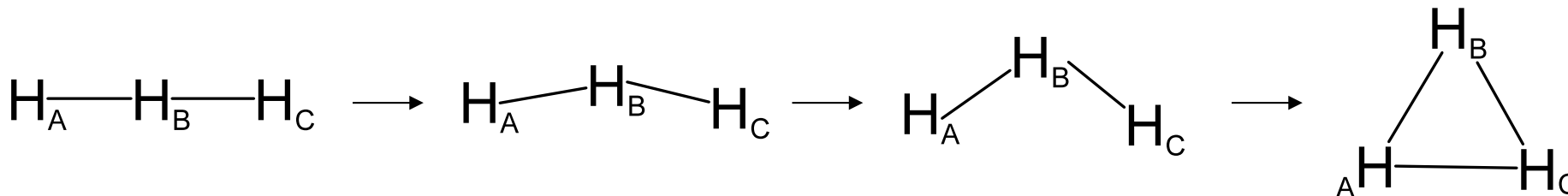


Notice that the e' pair must have identical energies and that the pair is less stable than either the free atoms or the a' MO so it can be called anti-bonding.

Again, the three H atoms are held together by a total of only two electrons.

Furthermore, there is no central atom and each H is related by symmetry. Because of this, the use of SALC's and MO theory can provide us with a much better model of the bonding than we could get from VBT and the localized model of bonding.

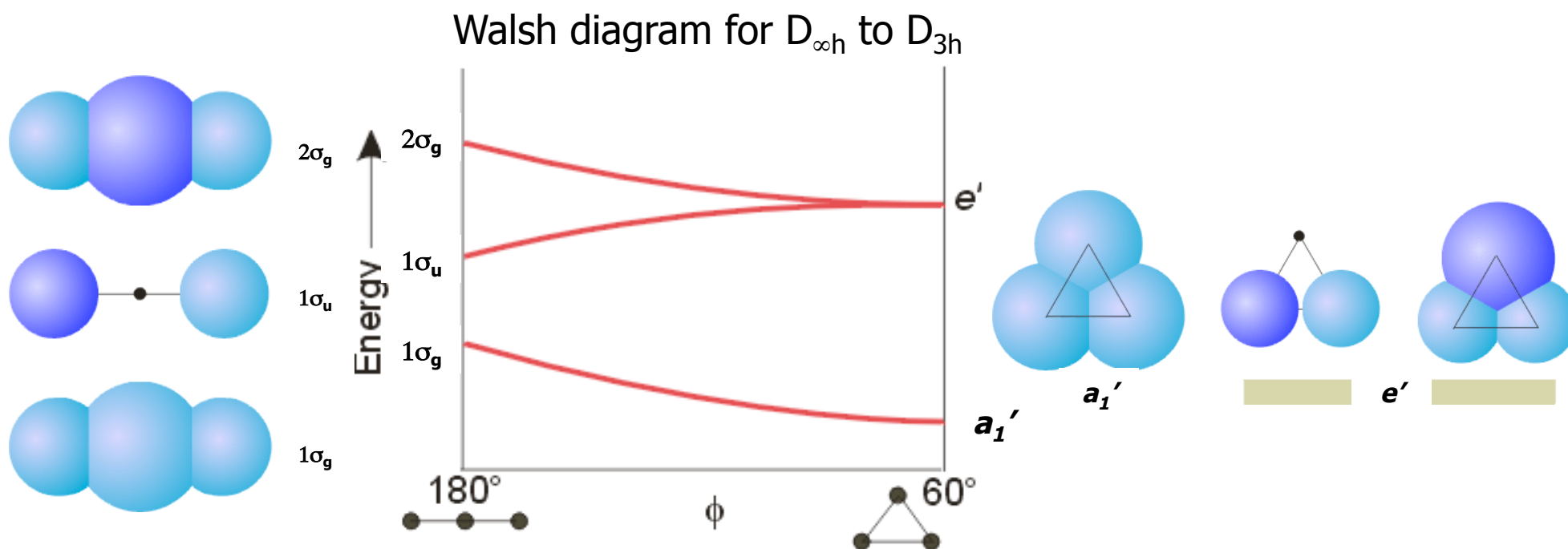
BUT...in theory, we could have any arrangement in between the linear and the triangular, so how do we find out which geometry is the most stable?



Molecular Orbital Theory

Polyatomic molecules: The bonding in H_3^+

We can use a **Walsh diagram** to compare and assess the relative energies of different possible structures. In a Walsh diagram, the relative energies of important MO's are plotted as the value of a metrical parameter (e.g. bond lengths or angles) is changed. *The amount of stabilization or destabilization of the MO's is based on the amount of increase or decrease in the in-phase overlap of the AO's used to make each molecular orbital.*



In the example of H_3^+ there are only two electrons, thus we only have to examine how the energy of the lowest orbital (1σ to a_1') varies with the change in angle. From the diagram we can see that the energy decreases from $D_{\infty h}$ to D_{3h} so the electronic energy of the triangular arrangement will be lower than that of the linear arrangement. This means that the triangular form will be the most stable arrangement. If there were more electrons, we would have to consider how the energies change for any orbital that might be populated with electrons.