

Bloque II

Tema 8: Hidrógeno y compuestos de hidrógeno

Contenido del tema

- Introducción
 - Descubrimiento
 - Posición del hidrógeno en la TP
 - Presencia en la naturaleza
 - el hidrógeno en las estrellas
 - reactores de fusión: Proyecto ITER
- Propiedades del elemento hidrógeno
 - Isótopos de Hidrógeno: H, D y T
 - Propiedades físicas
 - Agua pesada
 - Propiedades del D₂O
 - Obtención y usos comerciales
 - Comportamiento químico del hidrógeno
- La molécula de dihidrógeno
 - Propiedades físicas
 - Métodos de obtención: laboratorio e industrial
 - Reactividad del dihidrógeno
 - Activación de la molécula: homolítica y heterolítica
 - Usos comerciales
- La economía del hidrógeno
 - Pilas de combustible: tipos y funcionamiento
- El enlace de hidrógeno:
 - Magnitud y manifestaciones
 - Importancia biológica



Introducción

Descubrimiento
 Posición del hidrógeno en la TP
 Presencia en la naturaleza
 el hidrógeno en las estrellas
 reactores de fusión: Proyecto ITER

Descubrimiento

- Paracelso (alquimista s. XVI)
 - observó «un aire que se desprendía al hacer reaccionar un ácido sobre hierro y que era inflamable»
- Identificado como elemento por Cavendish (1776)
- Bautizado por Lavoisier: *Gr. hidro-gen* (generador de agua)
 - arde en presencia de oxígeno formando agua



Paracelso



H. Cavendish (1731-1810)

Símbolo utilizado por John Dalton para el representar al hidrógeno en su libro titulado *New System of Chemical Philosophy* (1808)



Posición del H en la TP

- Por su configuración electrónica ($1s^1$) sería posible ubicarlo en:
 - El grupo de los **alcalinos** (Grupo 1) por tener un sólo electrón s;
 - En el grupo de los **halógenos**, (Grupo 17) puesto que le falta sólo un electrón para completar su última capa
 - En el **grupo del carbono** (Grupo 14) por tener su última capa está semillena.



	Argumentos a favor	Argumentos en contra
• grupo de alcalinos	- tiene un único electrón s - puede perderlo con facilidad para formar el catión hidronio H^+	- es un no metal - no reacciona con el agua
• grupo de halógenos	- es un no metal - se presenta como una molécula diatómica	- raramente forma el ión H^- - es relativamente poco reactivo

Como consecuencia de todos estos argumentos no es infrecuente encontrar tablas periódicas en las que se ubica a este elemento en el centro, sin adscripción a ningún grupo de elementos.

Presencia en la naturaleza

- Elemento más abundante en el Universo:
 - 92% de la materia conocida
 - 7% de He y el 1% restante los demás elementos
- En la Tierra es el 10º elemento más abundante (0,81%)
 - Normalmente se encuentra combinado:
 - H_2O : 80% del planeta está cubierto de agua
 - compuestos orgánicos**:
 - materia viva: carbohidratos y proteínas. Elemento indispensable para los seres vivos.
 - combustibles fósiles: hidrocarburos y gas natural
 - Poco abundante en la atmósfera. Escapa de la fuerza gravitatoria terrestre, debido a:
 - su ligereza
 - elevada difusibilidad

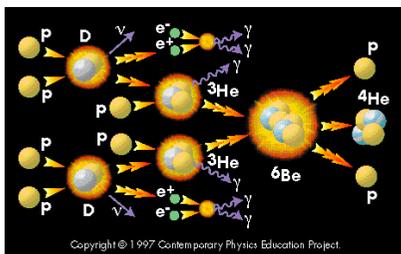
El hidrógeno en las estrellas

- Las estrellas están constituidas fundamentalmente de hidrógeno. **Constituye la fuente principal de energía en el Universo**
 - El hidrógeno es el combustible de las estrellas.
 - Cada segundo el Sol consume $600 \cdot 10^6$ tn de H_2
- Fusión de hidrógeno:



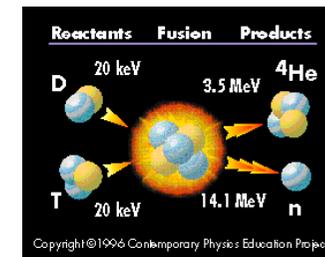
Reacción neta: $4 ^1H \rightarrow ^4He + \text{ENERGIA}$
($2.5 \cdot 10^{12}$ J/mol de He producido)

<http://fusedweb.pppl.gov/>



Reactores de fusión

- Es una de las **opciones energéticas** del futuro
 - Son necesarias temperaturas de varios millones de grados
 - La reacción entre dos átomos de hidrógeno es lenta
 - La reacción más favorable es la reacción denominada se da entre el deuterio (2H) y el tritio (3H): DT
 - Usos militares: Reacción de las bombas termonucleares ☠
 - Usos civiles: Proyecto ITER 📖

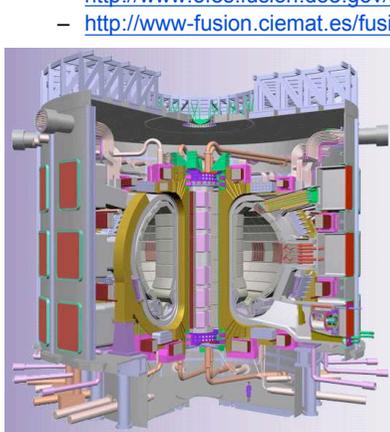


<http://wwwofe.er.doe.gov/>

<http://www-fusion.ciemat.es/fusion/iter/ITER-eng.html>

Proyecto ITER

- Proyecto para el desarrollo de un reactor de fusión nuclear
 - coste presupuestado: 2750 millones de \$
 - <http://www.ofes.fusion.doe.gov/iter3.html>
 - <http://www-fusion.ciemat.es/fusion/ITER-eng.html>



ITER

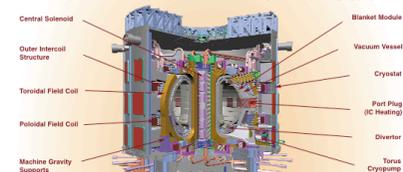
18th World Energy Congress

Buenos Aires, 21-25 October 2001

Web site: <http://www.iter.org>

Successful development of fusion energy requires the demonstration of scientific and technological feasibility. ITER will provide the conditions required to integrate high energy plasma physics with advanced fusion energy technologies, and demonstrate safe operation of a fusion power system. Its design has focused the attention of the world fusion community on key scientific and technical issues. Through this collaboration, the cost and benefits of this enterprise may be shared. The world programme is scientifically and technically ready to take this enterprise step.

The ITER collaboration began in the late 1980's. The then Soviet Union, the United States, Japan, and Europe established a collaboration under the auspices of the International Atomic Energy Agency. Under a Memorandum of Understanding (MOU) between the ITER Participants (France, India, Japan, the Republic of Korea, the Russian Federation, the United Kingdom, the United States, and the European Union), the ITER Participants agreed to conduct a series of studies to demonstrate the scientific and technological feasibility of a fusion power system. In 1992, the ITER Participants signed the ITER Agreement, which provides for the construction, operation and decommissioning of ITER, preparation for licensing, and closure in a safe manner. Following the site choice and the commitment by the ITER Participants of scientific results, expected in 2001, the construction of ITER will start. This will be followed by an operation phase lasting roughly 20 years.



Main Plasma Parameters and Dimensions	
Rated fusion power	500 MW
Q (fusion power/neutron heating power)	10
Average (10 MA) neutron wall loading	0.77 MW/m ²
Plasma major radius	6.2 m
Plasma minor radius	1.7 m
Plasma current	23 MA
Toroidal field (10 MA)	11.5 T
Plasma volume	837 m ³
Blanket module heating/cooling drive power	17.6 MW

ITER has an elongated plasma and a high-field poloidal divertor, which is the main point of contact of the plasma with the central limiter. The plasma is heated and heated to reach a high energy multiplication (Q) from deuterium-tritium (DT). The heating can be further used to drive the plasma current, sustaining the central solenoid from 1000 to 1500 kV, or longer. Plasma control is provided by the poloidal field system, and the pumping, fueling and heating systems, based on feedback from diagnostic sensors.

The major components of the tokamak are the superconducting toroidal and poloidal field coils which respectively confine, shape and control the plasma inside the vacuum vessel. The central solenoid, including blanket modules, diagnostic systems, and port plugs for the plasma heating systems, are located inside the vacuum vessel. The divertor extracts the heat from the plasma and protects the vessel and support coils from excessive neutron radiation. The divertor extracts the heat from the plasma and protects the vessel and support coils from excessive neutron radiation.

The heat deposited in the components is rejected to the environment via the cooling water system. The tokamak is housed in a cryostat, with thermal shields between the hot parts and the support and support structures which are at cryogenic temperature. Successive barriers are provided for neutron and neutron dose. These include the vacuum vessel, the cryostat, and active air conditioning systems, with decontamination and filtering capability in the building.

Under normal operation of ITER, the additional radiations due to any member of the public will be below 1% of natural background. Under the worst imaginable exposure of events, the additional radiations due to any member of the public will be below natural background. From an operational standpoint, no member of the public will need to be evacuated for technical reasons. The fullest possible safety assessment of the design was produced in mid-2001. This forms the basis for submission to obtain regulatory approval for construction for a specific site. National control has already been made with regulatory authorities in potential host countries.

Since the start of the ITER project in 1988, more than 1000 scientists have been active on technology R&D, mainly on active large R&D projects (toroidal field and central solenoid coils, vessel, blanket and divertor modules, blanket and divertor remote handling), to give confidence in the manufacturing capabilities to build ITER, and the safe and reliable operation of components. These capital cost for ITER have been calculated at 4000M\$. Staff and R&D costs during construction add a further 3700M\$. Operation costs will be 4200M\$/annum, and decommissioning will cost 5470M\$.

El elemento H

Isótopos
Agua deuterada

Isótopos de hidrógeno

- El H tiene dos isótopos estables y un tercero radioactivo:

- Protio** (hidrógeno-1), o simplemente hidrógeno, abundancia natural: 99.04%. Spin nuclear: 1/2



- La presencia de un spin nuclear 1/2 en el hidrógeno, junto con su abundancia son la base de la Resonancia Magnética Nuclear de protón.

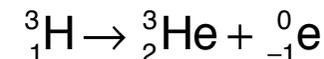
- Deuterio** (hidrógeno-2), o D; abundancia: 0.0115 %. Spin nuclear: 1



- Tritio** (hidrógeno-3). Isótopo radioactivo (vida media 12.26 años). Abundancia: 7 10⁻¹⁶ %. Decae a helio-3 emitiendo una partícula β. Hay una significativa demanda de Tritio para:

- usos médicos:** en su desintegración el T emite electrones de baja energía pero no rayos X (mucho más peligrosos)

- usos militares:** para la fabricación de las bombas de hidrógeno (que en realidad son bombas de tritio)



Isótopos

- **Isótopos:** se denomina de este modo a los átomos que teniendo el mismo número atómico (siendo por tanto el mismo elemento) tienen diferente masa atómica
 - La diferencia de masa es consecuencia del diferente número de neutrones en el núcleo atómico

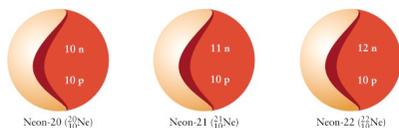


Table 1.2 Selected isotopes of some common elements

Element	Symbol	Atomic number Z	Mass number A	Abundance, %
hydrogen	^1H	1	1	99.985
deuterium	^2H or D	1	2	0.015
tritium	^3H or T	1	3	—*
carbon-12	^{12}C	6	12	98.90
carbon-13	^{13}C	6	13	1.10
oxygen-16	^{16}O	8	16	99.76

*Radioactive, short-lived.

Isótopos de hidrógeno. Propiedades físicas

- Al tener la misma CE, los 3 isótopos tienen esencialmente las mismas propiedades químicas.
- La diferencia en cuanto a masas isotópicas son **más significativas** que en cualquier otro elemento. Propiedades físicas diferentes:

Magnitudes físicas	H ₂	D ₂	T ₂
Masa atómica (uma)	1,0078 (H)	2,0141 (D)	3,0160 (T)
Punto de ebullición (K)	20,6	23,9	25,2
Longitud de enlace (Å)	0,7414	0,7414	0,7414
Energía de enlace (kJ·mol ⁻¹)	435,5	443,4	446,9
Calor latente de fusión (kJ·mol ⁻¹)	0,117	0,197	0,250
Presión de vapor (mm Hg)	54	5,8	

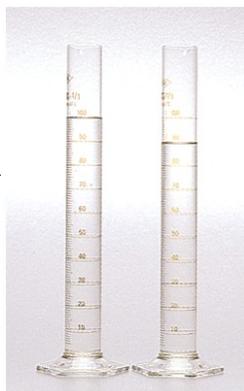
La deuteración (sustitución de H por D) es un método muy útil para dilucidar el mecanismo a través del cual ocurren determinadas reacciones químicas (marcador químico).

D₂O vs H₂O

Propiedades físicas del agua normal y pesada

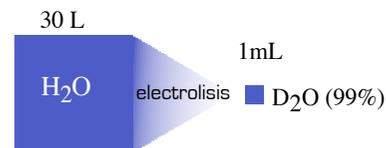
	H ₂ O	D ₂ O
Punto de fusión (°C)	0	3.8
Punto de ebullición (°C)	100	101.4
Densidad a 20°C (g·cm ⁻³)	0.997 g/mL	1.104 g/mL
Temp. de máxima densidad	4°C	11.6°C
K _w	10 ⁻¹⁴	3 · 10 ⁻¹⁵
Movilidades iónicas a 18°C		
K ⁺	64.2	54.5
Cl ⁻	65.2	55.3
H ⁺ (o D ⁺)	315.2	213.7
Constante dieléctrica a 20°C	82	30.5
Solubilidad (g/100mL) a 25°C		
NaCl	35.9	30.5
BaCl ₂	35.7	28.9
Presión de vapor	H ₂ O > D ₂ O	

El volumen ocupado por 100 g de agua pesada es un 11% menor que el ocupado por la misma masa de agua ordinaria



Obtención del D₂O

- **OBTENCIÓN:** por electrolisis del agua.
 - Cuando se electroliza una gran cantidad de agua, el H₂ se libera más rápidamente que el D₂ lo que produce un enriquecimiento progresivo en D₂O en el líquido remanente
 - Es un proceso que necesita de cantidades ingentes de electricidad



Si se electrolizan 30L de agua normal, hasta un volumen final de 1 mL, este tiene una riqueza aproximada del 99% en D₂O

Usos comerciales del D₂O

- Su uso principal es el **moderador en reactores nucleares** de agua pesada (reduce la velocidad de los neutrones producidos en la fisión, permitiendo el sostenimiento de la reacción en cadena; el agua ordinaria es un buen moderador pero absorbe neutrones lo que fuerza a utilizar uranio enriquecido. Si se utiliza D₂O se puede utilizar uranio natural (0,7% U-235))
- En las **reacciones de deuteración** se prefiere utilizar D₂O en vez de D₂. Se pueden preparar compuestos con deuterio por reacciones de intercambio para lo cual normalmente se utiliza D₂O.
- El agua pesada se puede utilizar como **disolvente** de modo análogo al H₂O puesto que permite estudiar qué pasa con los átomos de hidrógeno en las reacciones químicas.

Comportamiento químico del hidrógeno

- La capacidad de combinación del hidrógeno con otros elementos está marcada por la disponibilidad de **un electrón en su única capa** lo que permite:
 1. La **pérdida** de su único electrón (originando la especie H₃O⁺, H⁺)
 2. La **ganancia** de otro electrón, completando así su única capa (originando el anión hidruro, H⁻), o
 3. La **compartición** de dicho electrón con otro átomo al que se unirá mediante un enlace covalente más o menos polar.
- Pero la versatilidad del hidrógeno es mucho mayor puesto que además puede:
 1. Participar en enlaces formados por dos electrones y que implica a tres centros (**2e-3c**). Es la situación típica de los hidruros de B, Al y Be, y normalmente se asocia a compuestos denominados genéricamente **deficientes en electrones**.
 2. Formar **hidruros intersticiales** con metales de transición en los que el enlace con los átomos metálicos no está en modo alguno claro.
 3. Cuando se enlaza con los átomos más electronegativos (F, O y N), exhibe una inusual fuerza atractiva intermolecular: **el enlace por puente de H**.
- **Todos estos aspectos enriquecen enormemente la química de un elemento tan sencillo como el Hidrógeno**

La molécula de H₂

Propiedades físicas del H₂

- El H₂ es la forma estable de hidrógeno en condiciones normales
 - denominación: hidrógeno molecular o dihidrógeno
- La molécula de H₂:
 - Energía de enlace elevada para un enlace sencillo (H–H: 436 kJ·mol⁻¹ vs Cl–Cl: 242 kJ·mol⁻¹). **Reacciones lentas a temperatura ambiente. Necesidad de catalizadores**
 - Distancia de enlace corta: 0.7 Å
 - Pº ebullición muy bajo 20K (las fuerzas intermoleculares son muy débiles, es una molécula apolar)
 - Gas incoloro e inodoro
 - Prácticamente insoluble en agua
 - El H₂ tiene la densidad más baja de todas las sustancias conocidas (0,09 g/cm³)

Síntesis de H₂

Fuentes posibles de hidrógeno

Síntesis en el laboratorio

Síntesis industrial

Fuentes posibles de hidrógeno

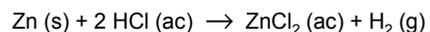
- El hidrógeno **no se encuentra libre** en nuestro planeta, pero es muy abundante formando parte de compuestos químicos.
- Los métodos de preparación de hidrógeno implican procesos químicos, cuya naturaleza depende de que en el compuesto de partida el hidrógeno se encuentre como:
 - **catión** (H⁺, H₃O⁺) (en los ácidos y en el agua). **Es necesario reducir la especie H₃O⁺.**
 - **anión** H⁻ (en los hidruros iónicos). **Es necesario oxidar la especie H⁻.**
 - **unido covalentemente a otro átomo** formando parte de una molécula. **Se requiere la ruptura del enlace E–H**

Síntesis en el laboratorio

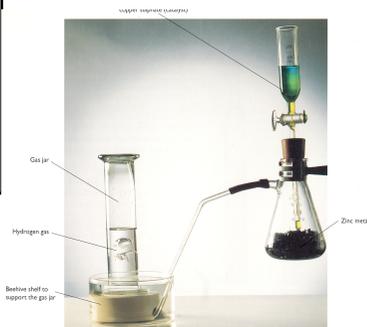
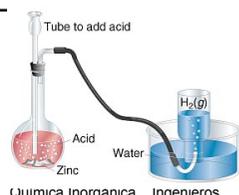
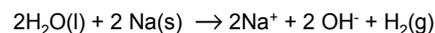
1. Reducción del ión H⁺(ac)

1. Mediante la reacción de ácidos no oxidantes diluidos, HCl o H₂SO₄ diluido con metales *electropositivos* como Zn, Al, Fe. Debido a la escasa solubilidad en H₂O podemos recoger el H₂ por desplazamiento del agua.
2. Reacción del H₂O con un metal muy reductor (alcalino o alcalino-térreo)

Ácido + metal → Sal + H₂(g)



Agua + Metal → hidróxido/óxido + H₂(g)

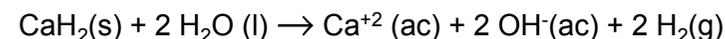


Síntesis en el laboratorio

2. Oxidación del ión H⁻

Por ejemplo por la reacción del hidruro de calcio con agua:

Hidruro salino + agua → hidróxido + H₂(g)



Obtención industrial

- El **principal método**: A partir de hidrocarburos de bajo peso molecular (por ejemplo: metano, CH₄)
- Otros métodos:
 - electrolisis del agua
 - oxidación parcial de carbón
 - recuperación del dihidrógeno generado en el proceso de refinado de hidrocarburos
 - recuperación del dihidrógeno generado en las celdas electrolíticas.
 - Electrolisis de salmuera



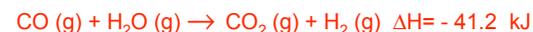
Método de obtención industrial

El syngas es el punto de partida para la fabricación de muchos compuestos: EtOH

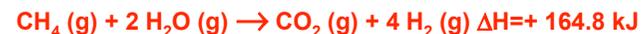
- El proceso consta de dos **reacciones catalizadas** sucesivas
 - (1) **Reacción de reformado entre el hidrocarburo y el vapor de agua**. Se utiliza un **catalizador de Ni** (T=750-800°C). Se obtiene una mezcla de CO e H₂ llamada **syngas** (gas de síntesis). La mezcla gaseosa así obtenida es **difícil de separar** ya sea física o químicamente.



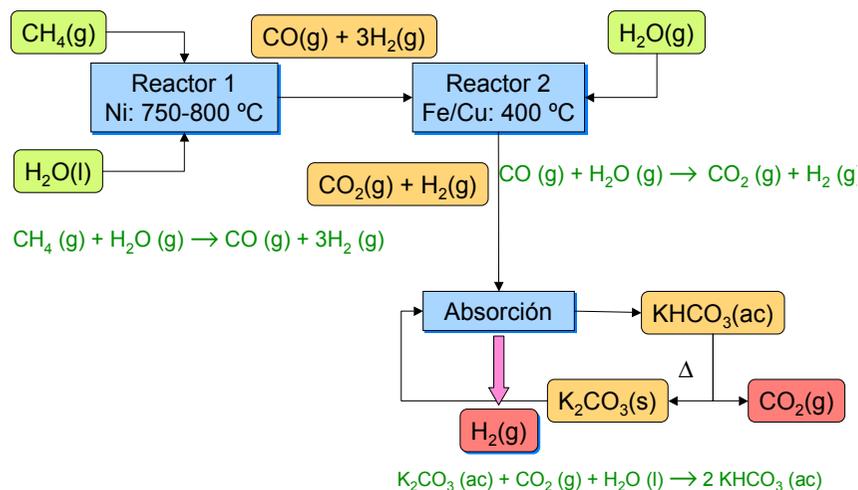
- (2) **Reacción de desplazamiento**. Para aumentar el rendimiento y facilitar también la **separación** posterior, el CO se oxida a CO₂. Para ello, la mezcla es enfriada y se le inyecta vapor de agua de nuevo, esta vez sobre un **catalizador de Fe/Cu** (T=400°C):



- La reacción global es por tanto:



Reformado del vapor de hidrocarburos

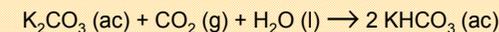


Absorción del CO₂

La separación de la mezcla de CO₂/H₂ se puede hacer de dos maneras

Medios físicos. Enfriar la mezcla por debajo de la temperatura de condensación del CO₂ (-78°C) muy diferente a la del H₂ (-253°C) (¡y mucho más fácilmente accesible!)

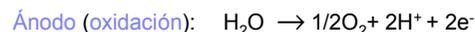
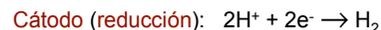
Medios químicos. El CO₂ es un **óxido ácido** que reacciona con una disolución de carbonato potásico para dar el carbonato ácido de potasio. Calentando éste se puede regenerar el carbonato:



Una alternativa al metano es la utilización de cualquier otro hidrocarburo o incluso carbón (más abundante)

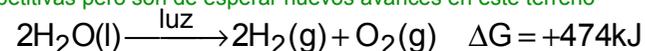
Obtención mediante electrolisis del agua

- El agua es una excelente materia prima:
 - alto contenido en hidrógeno
 - su abundancia en la corteza terrestre
- Puede hacerse en medio ácido o básico:
 - Si se realiza en medio ácido, se obtiene hidrógeno en el cátodo de la celda y oxígeno en el ánodo:

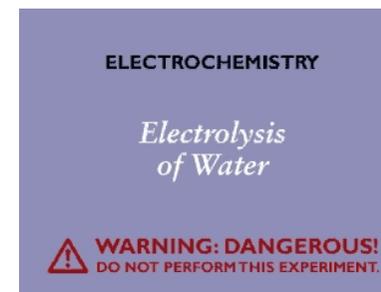


☹ El coste de la energía eléctrica es elevado, por tanto este método es **poco interesante económicamente**

😊 La importancia del hidrógeno como fuente de energía limpia hace que adquiera especial relevancia el diseño de **métodos económicos de síntesis de hidrógeno** basados en la utilización por ejemplo de la energía solar para la electrolisis del agua. De momento estas tecnologías son aún caras y no son competitivas pero son de esperar nuevos avances en este terreno



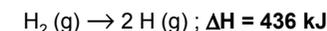
Electrolisis del agua



Reactividad del H₂

Reactividad del dihidrógeno

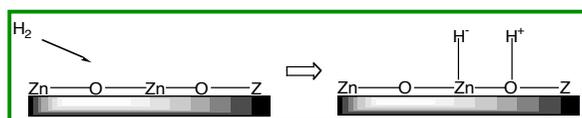
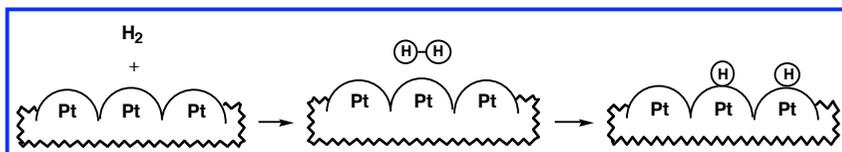
- El dihidrógeno no es especialmente reactivo
 - La **elevada energía del enlace** H–H, 436 kJ·mol⁻¹ implica que la reacción de disociación tenga una elevada energía de activación
 - La ausencia de orbitales moleculares vacíos o pares de electrones no compartidos, **imposibilita mecanismos de reacción asociativos**
 - El paso clave en su reactividad es, pues, **la ruptura del enlace H–H para producir H atómico altamente reactivo**:



- Formas de superar la inicial inercia del hidrógeno
 - La activación de la molécula por **disociación** bien sea **homolítica** o **heterolítica** en la superficie de un metal (Pt, Pd o Ni finamente dividido) o un compuesto que actuaría como **catalizador** de la reacción global.
 - Participación en una **reacción radicalaria** en cadena.
 - Disociación a altas temperaturas, en un **arco eléctrico** o bajo la **luz ultravioleta**.
 - El H atómico generado tiene una vida media de menos de 0.5 s tras el cual se recombina dando dihidrógeno y desprendiendo una importante cantidad de energía. Esta reacción está en la base del proceso de soldadura de muchos metales.

Activación por disociación

- **Homolítica:** disociación en dos átomos de H. La quimisorción sobre platino de H₂. Se utiliza este metal para catalizar la hidrogenación de alquenos.
- **Heterolítica:** disociación en dos especies iónicas. La reacción del H₂ en la superficie del ZnO₂.



Reacciones del H₂

- El H₂ reacciona vigorosamente con muchos elementos.
 - Destacan las reacciones con los halógenos, dióxígeno y dinitrógeno
 - Reacciona con muchos óxidos metálicos reduciendo el metal
 $\text{CuO(ac)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$
 - Reacciona con metales activos como alcalinos y alcalino-térreos formando hidruros
 - con metales de transición: hidruros no estequiométricos

Table 19.2 Chemical properties of hydrogen

Reactant	Reaction with hydrogen
Group 1 metals (M)	$2 \text{M(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{MH(s)}$
Group 2 metals (M, not Be or Mg)	$\text{M(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MH}_2(\text{s)}$
some d-block metals (M)	$2 \text{M(s)} + x \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{MH}_x(\text{s)}$
oxygen	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O(l)}$
nitrogen	$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$
halogen (X ₂)	$\text{X}_2(\text{g, l, s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HX(g)}$

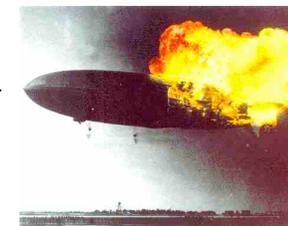
Reacción con los halógenos

- Reacciona con los halógenos dando haluros de hidrógeno
- Cambia drásticamente la velocidad del proceso, **disminuyendo la reactividad conforme se desciende en el grupo.**

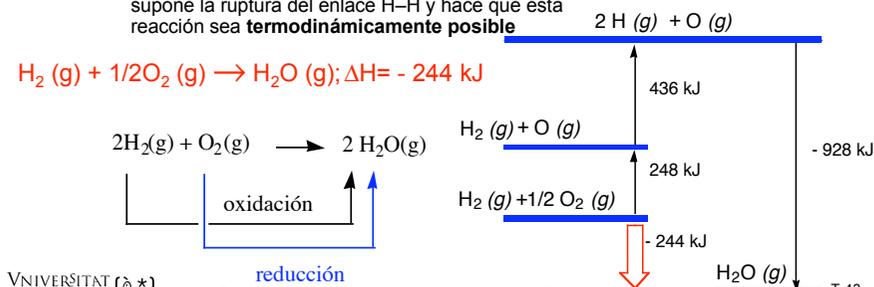
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HF}(\text{g})$	El dihidrógeno reacciona violentemente , incluso a bajas temperaturas, con el flúor
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$ $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$	Las reacciones con el cloro y con el bromo son lentas en la oscuridad pero son catalizadas por la luz
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$	La reacción con el yodo está termodinámicamente poco favorecida

Reacción con el O₂

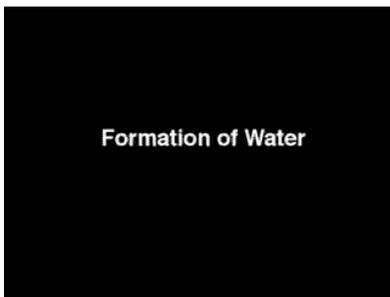
- El dihidrógeno reacciona con el oxígeno molecular en un proceso **exotérmico** en el que el H₂ se oxida a agua:
 - Necesita de la activación mediante una **chispa**
 - Si en la reacción interviene una gran cantidad de hidrógeno, la reacción es **explosiva**. (*mecanismo radicalario*)
 - Los sopletes de O₂/H₂ consiguen, gracias a esta reacción, temperaturas del orden de 3000°C.
 - La gran energía del enlace O-H (464 kJ·mol⁻¹) formado compensa sobradamente el alto coste que supone la ruptura del enlace H-H y hace que esta reacción sea **termodinámicamente posible**



explosión del Hindenburg (1937)



Reacción con el O₂



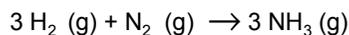
Usos del H₂

Usos como reactivo químico
Uso como fuente energética: la economía del hidrógeno:

Pilas de combustible

Usos industriales del H₂

- **Obtención del NH₃. Fijación industrial del nitrógeno** (50% del H₂ utilizado en la industria, síntesis de Haber)

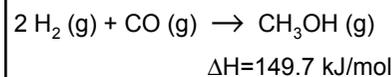
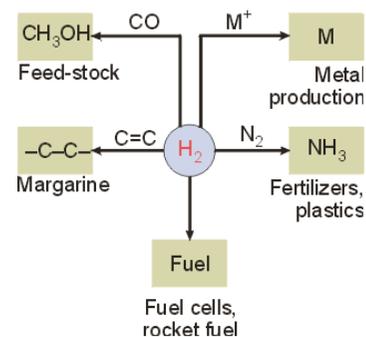


- **Producción de productos orgánicos como el metanol**

El metanol es uno de los compuestos que se obtienen en mayor cantidad a escala planetaria.

Es importante en diversos usos:

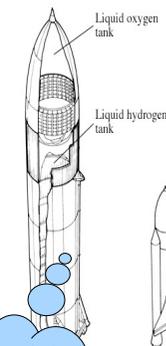
- aditivo en gasolinas sin plomo
- como precursor de otros compuestos orgánicos como el metanol o el ácido acético
- la síntesis de plásticos y fibras
- el metanol se utiliza como combustible



Cu catalizador; T=250°C y 30 atm.

Usos industriales del H₂

- **Utilización como combustible**
 - Cohetes espaciales
 - Pilas de combustible: ¿alternativa a los derivados del petróleo?
- **Producción de HCl**
- **Como gas licuado**
 - importante en criogenia y el estudio de la superconductividad

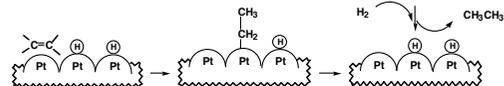
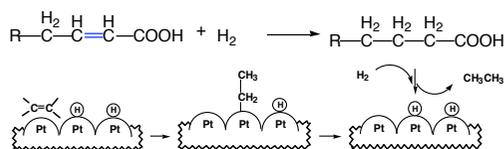
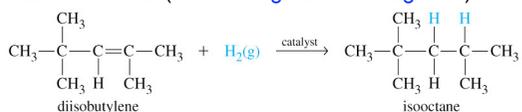


¿Por qué el volumen de los depósitos en el cohete es tan diferente

Usos industriales del H₂

- **Industria alimentaria. Hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados:**

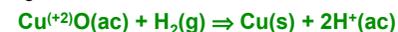
- El H₂ se utiliza como un agente reductor de los enlaces C=C formando aceites y grasas saturados.
- Los ácidos grasos insaturados son hidrogenados con H₂ utilizando metales finamente divididos como Ni, Pd o Pt como catalizadores.
- La adición de H₂ a los dobles enlaces posibilita que aceites, que son líquidos a temperatura ambiente, se conviertan en grasas sólidas lo que aumenta su valor comercial (**aceites vegetales a margarina**).



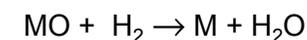
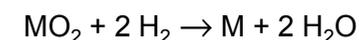
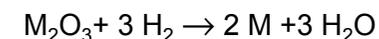
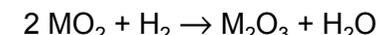
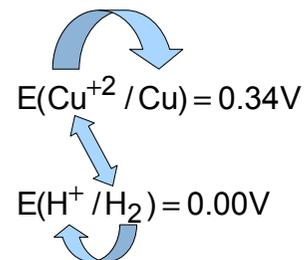
Usos industriales del H₂

- **Reducción de menas metálicas (33% del H₂ producido)**

- El H₂ sólo es competitivo como reductor en factorías donde la generación de H₂ se realiza a muy bajo coste.
 - Por llevarse a cabo en medios acuosos se denominan genéricamente Hidrometalurgia



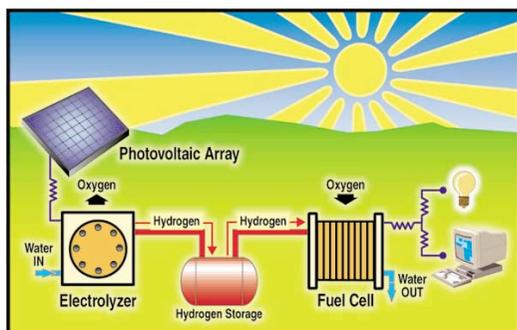
- En general para la reducción de menas metálicas se siguen utilizando métodos pirometalúrgicos con el C (o CO) como principal reductor.



La economía del Hidrógeno

- El hidrógeno puede ser utilizado como fuente de energía (**combustible**) en el futuro debido a:

- su alto contenido de energía por unidad de masa
- buenas propiedades como depósito de energía: en el enlace químico
- en su combustión produce únicamente H₂O, un compuesto inocuo
- su almacenamiento y manejo es razonablemente seguro



Obstáculos para la utilización como combustible

- **Obtención cara:**

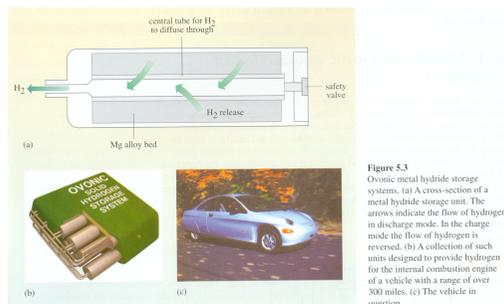
- Es necesario obtener un procedimiento económicamente rentable de obtención de H₂ (utilizando energía solar o nuclear)
- La electrolisis es el mejor procedimiento hasta ahora.

- **Almacenamiento:**

- El H₂ es un gas incluso a temperaturas muy bajas
- Un depósito de H₂(g) es demasiado grande para ser ubicado en un automóvil

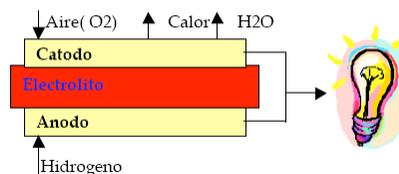
Almacenamiento de H₂

- Almacenamiento en un compuesto sólido y liberación cuando sea necesario.
- Hidruros metálicos como el que forma con el LaNi₅
 - absorben H₂ a 2.5 atm y lo liberan a 1 atm.
- Aleaciones de Mg



Pilas de combustible

- El uso del H₂ como combustible alternativo a los combustibles fósiles seguramente pasa por la optimización de las **pilas de combustible**
- Son dispositivos electroquímicos que convierten directamente energía química en eléctrica, con una alta eficiencia.
 - Generan electricidad de modos semejante a las pilas secas tradicionales pero requieren un suministro continuo de combustible
 - El combustible suele ser el H₂, el oxidante es el O₂ y el residuo es H₂O
- webs:
 - [pilas de combustible](#)
 - [vehículos de celda de combustible](#)



Tipos de pilas de combustible

- Según el tipo de electrolito hay diversos tipos de pilas de combustible
- Ver el documento: [cel_comustible.pdf](#)

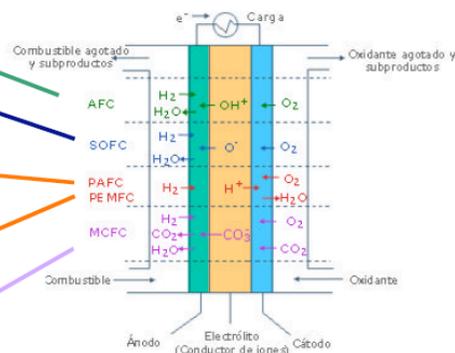
células de combustible Alcalinas: Contienen electrolito líquido alcalino con aplicación en la industria espacial preferentemente y equipos móviles.

células de combustible de óxidos sólidos: utilizan cerámica como electrolito para poder operar a altas temperaturas (1000°). Aplicaciones en vehículos pesados y generación de energía.

células de combustible de ácido fosfórico: utilizan ácido fosfórico como electrolito. Aplicaciones para la generación de energía y vehículos pesados.

células de combustible con membrana de intercambio de protones: contiene polímero sólido como electrolito. Aplicaciones en generación energía, automoción, etc.

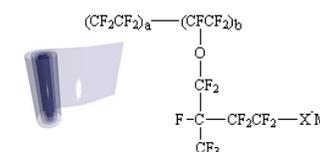
células de combustible con carbonato fundido: contienen como electrolito una sal carbonatada. Aplicación preferentemente en la generación de energía.



Tipos de pilas de combustible

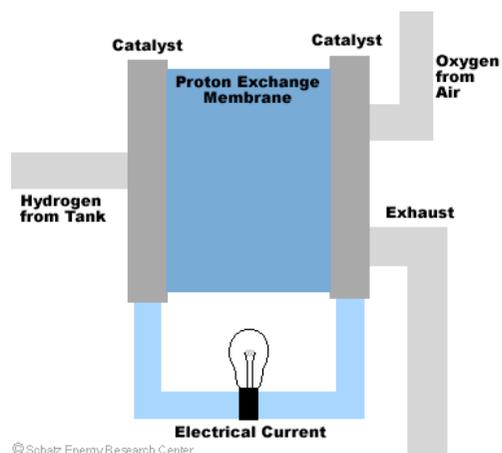
Denominación	Electrolito	Gas anódico	Gas catódico	Temperatura trabajo	Estado
alcalinas, AFC	KOH	H ₂	O ₂	< 80°C	comercial
de intercambio protónico, PEMFC	membrana polimérica, Nafion®	H ₂	O ₂	< 120°C	comercial
directa de metanol, DMFC	membrana polimérica	metanol	O ₂	90 - 120 °C	en desarrollo
fosfórico, PAFC	ácido fosfórico	H ₂	O ₂	200 °C	comercial
carbonato fundido, MCFC	carbonatos alcalinos	H ₂ o metano	O ₂	650 °C	en desarrollo
óxido sólido, SOFC	óxido cerámico	H ₂ o metano	O ₂	900-1000°C	en desarrollo

Nafion® (Dupont): polímero perfluorado que contiene pequeñas porciones de grupos funcionales tipo sulfónico o carboxílico que sirve tanto de separador como de electrolito sólido



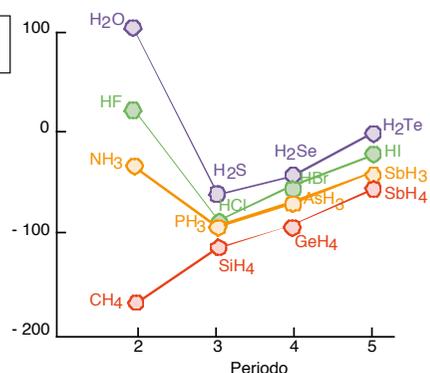
Pilas de combustible membrana de intercambio protónico

- Podemos ver la animación del proceso



Enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno



- Evolución de los P.E. de hidruros covalentes:
 - Tendencia creciente conforme aumenta su PM. Coherente con la existencia de fuerzas de van der Waals que mantienen cohesionadas las moléculas
 - Los hidruros formados por los elementos cabeza de los grupos 15, 16 y 17 presentan unos puntos de ebullición anómalos, muy por encima de lo esperable
 - Tiene que haber unas fuerzas intermoleculares de mayor intensidad que las de van der Waals

El enlace de hidrógeno

- Cuando el pequeño hidrógeno se enfrenta a átomos de N, O o F se forma un enlace un tanto especial: enlace de hidrógeno.
- Es un **enlace intermolecular fuertemente direccional**
- Se puede considerar como una interacción electrostática entre cargas parciales positivas y negativas entre el H y el átomo más electronegativo

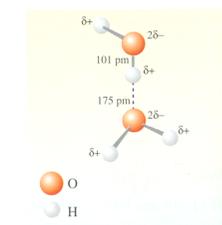
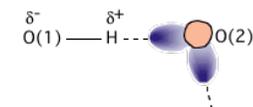


Figure 5.13
An electrostatic interpretation of the hydrogen bond between water molecules. Electronegative oxygen carries a fractional negative charge, hydrogen a fractional positive charge.

Magnitud del enlace de hidrógeno

- El **orden de magnitud** medio de esta interacción se estima en torno a $10\text{-}30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mucho menor que un enlace covalente, pero en modo alguno despreciable. Son mucho mayores que las fuerzas de van der Waals

Enlace de hidrógeno (···)	Energía de enlace de Hidrógeno (···) kJ/mol	E. Covalente	Energía del enlace Covalente (—)
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

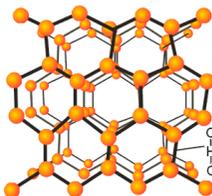
Manifestaciones del enlace de H

- Enlaces por puentes de hidrógeno son, normalmente, responsables de:
 - *Anomalías* en las propiedades macroscópicas como densidad, viscosidad, presión de vapor y carácter ácido-base.
 - Anormalmente altos puntos de fusión y ebullición (hidruros covalentes)
 - Pesos moleculares inesperadamente elevados para especies que contienen hidrógeno se deben en ocasiones a fuertes dimerizaciones como le ocurre a muchos ácidos carboxílicos disueltos en disolventes apolares o en fase vapor.
 - Las frecuencias IR de enlaces O—H y N—H bajan. Por ejemplo la frecuencia de vibración O-H del H₂O en estado vapor es 3756 cm^{-1} mientras que se reduce a 3453 cm^{-1} en hielo. Las bandas de absorción se ensanchan.

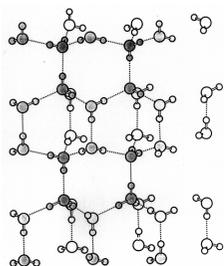
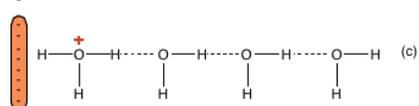
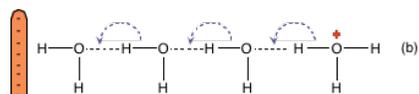
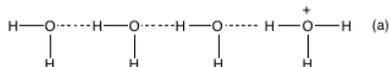


Enlace de hidrógeno en el H₂O

- La presencia de enlace de H explica que los puntos de fusión y ebullición del agua sean anormalmente elevados.
- La acusada direccionalidad del enlace favorece una estructura abierta, menos densa en estado sólido que en líquido, lo que permite que el hielo flote sobre el agua (posibilita que los hielos del planeta se fundan cíclicamente).
- Favorecen la elevada conductividad eléctrica del agua



$d(\text{O-H})=1\text{Å}$
 $d(\text{O}\cdots\text{H})=1,76\text{Å}$



Importancia biológica del enlace de H

La vida tal y como la conocemos no existiría sin la presencia de este tipo de enlace

- Como consecuencia de la muy semejante electronegatividad, el enlace C-H es muy poco polar lo que contribuye a la estabilidad de los compuestos orgánicos.
- El enlace de H tiene un papel estructural muy relevante. El material genético, DNA y RNA, como el resto de las proteínas, mantienen sus estructuras secundarias y terciarias gracias a él.

