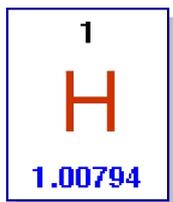


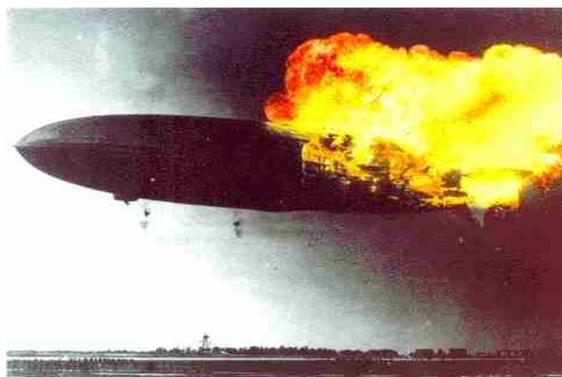
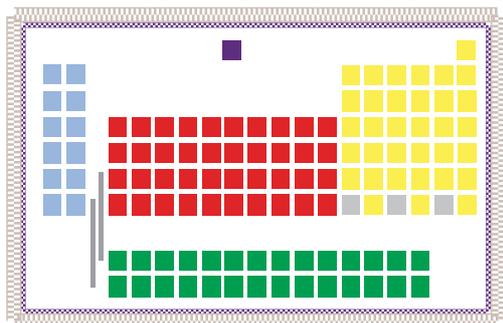


Facultat
de Química



VNIVERSITAT VALÈNCIA

Tema 4A: El Hidrógeno y sus Compuestos



explosión del *Hindenburg* (1937)

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell, Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 4. Hidrógeno e Hidruros

Índice

- **1. Generalidades**
 - descubrimiento, posición en el Tabla Periódica, estado natural
- **2. El elemento**
 - Isótopos. Oxido de deuterio
- **3. Propiedades del hidrógeno molecular**
 - 1. Propiedades físicas
 - 2/3. Reactividad del H_2 y reacciones del H_2
- **4. Síntesis industrial del dihidrógeno**
- **5. Aplicaciones industriales del dihidrógeno**
 - 1. Reactivo químico
 - 2. Fuente de energía
- **6. El enlace de hidrógeno**
- **7. HIDRUROS**



Facultat
de Química

1. Generalidades

*“el objeto de la alquimia no es transformar metales
innobles en plata u oro, sino crear un remedio contra
todas las enfermedades”*

Paracelso, *Fragmenta Medica*



Philippus Aureolus
Theophrastus
Paracelsus Bombastus
von Hohenheim
17/Dic/1493-24/Sep-1541

1. Descubrimiento

- Paracelso (alquimista s. XVI) :
 - al hacer reaccionar un ácido sobre hierro, observó:
«un aire que se desprendía, y que era inflamable».

3

1. Generalidades

1. Descubrimiento

- Paracelso (alquimista s. XVI)
- identificado como elemento por Cavendish (1776)
- *Bautizado* por Lavoisier
 - *hidro-gen* (generador de agua)
 - arde en presencia de oxígeno formando agua



Paracelso



H. Cavendish
(1731-1810)



Antoine Lavoisier (1743-1794)

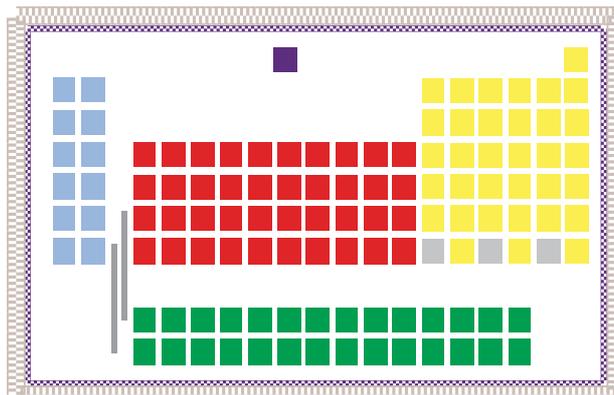
Símbolo del hidrógeno utilizado
por John Dalton en *New System
of Chemical Philosophy* (1808)



4

2. El hidrógeno ¿donde se sitúa en la Tabla Periódica?

- por su configuración electrónica ($1s^1$) se podría ubicar en
 - el grupo de los alcalinos (Grupo 1)
 - por tener un único electrón s
 - el grupo de los halógenos, (Grupo 17)
 - por faltarle sólo un electrón para completar su última capa (configuración de gas noble)
- *hidrógeno* → singular en la Tabla Periódica
 - no pertenece a un grupo específico
 - el *hidrógeno* tiene una química única.



5

2. Posición del Hidrógeno en la Tabla Periódica

	Argumentos a favor	Argumentos en contra
• grupo 1: metales alcalinos	<ul style="list-style-type: none"> - tiene un único electrón s - puede perderlo con facilidad y formar el catión H^+ (H_3O^+) 	<ul style="list-style-type: none"> - es un gas - es un no metal - no reacciona con el agua
• grupo 17: halógenos	<ul style="list-style-type: none"> - es no metal y un gas - se presenta como una molécula diatómica 	<ul style="list-style-type: none"> - difícilmente forma ión H^- (*) - relativamente poco reactivo - no es oxidante

Conclusión:

- frecuente ubicar al hidrógeno en el centro de la Tabla, sin adscripción a ningún grupo de elementos:
 - electronegatividad, $\chi = 2,2$
 - mayor que los metales alcalinos ($\chi = 0,8 - 1$), pero menor que los halógenos ($2,5 - 4$)
 - colocar a mitad camino entre grupo 1 y 17



(*) H^- no es estable en medio acuoso: $\{E^\circ[H_2(g)/H^-(ac)] = -2,25 V\}$
 $H^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$

6

- elemento más abundante en el *Universo*
 - 92 % de la materia conocida
 - 7% corresponde a Helio y 1% restante a los demás elementos
- en la *Tierra*
 - abundancia: 0,81% en peso → ocupa la posición 10
 - ¿por qué es poco abundante en la atmósfera terrestre?
 - escapa de la fuerza gravitatoria terrestre → ~14 veces más ligero que el aire
 - ¿cómo se presenta?
 - casi exclusivamente formando compuestos
 - más abundantes → agua e hidrocarburos
 - » 80% del planeta está cubierto de agua
 - » combustibles fósiles: hidrocarburos y gas natural
 - constituyente esencial de los seres vivos → carbohidratos, lípidos y proteínas

- 3 isótopos *naturales* → 2 estables y uno radioactivo
- únicos isótopos con símbolo propio

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.

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

1. Isótopos del hidrógeno

- 3 isótopos *naturales* → 2 estables y uno radioactivo.



- *Protio* (1p) ^1H o simplemente hidrógeno,

– abundancia natural: 99,985 %

– spin nuclear: 1/2

» spin nuclear 1/2 junto con su abundancia → fundamento de la Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H RMN)



- *Deuterio* (1p, 1n) ^2H o D

– abundancia: 0,015 %

– spin nuclear: 1

- *Tritio* (1p, 2n) ^3H o T

– isótopo radioactivo natural (vida media 12,26 años)

– abundancia: 10^{-15} %

– rico en neutrones: $n/p = 2$

» ¿predicción del tipo de emisión?



Descubrimiento del Deuterio

- una premisa *falsa* determinó el descubrimiento del Deuterio

- 1931 → *medidas precisas* de masa atómica sugerían posible existencia de isótopos del hidrógeno

- experimento de Harold C. Urey (Nobel 1934)

– ¿concepto en el que se basó para diseñar su experimento?

» *punto de ebullición de una sustancia molecular depende de su masa molar*

– evaporó 5L de H_2 líquido (p. e. = 20,6 K)

– en los 2 mL finales esperaba mayor proporción de isótopo de mayor masa molar y ...

» ¡ acertó !

» el residuo tenía una masa molar doble que la del ^1H

- *posteriormente se demostró que las medidas de masa atómica de 1931 habían sido erróneas*

– no proporcionaban indicios de la existencia de isótopos del hidrógeno

• Tritio (T)

▪ isótopo radioactivo → vida media 12,26 años

▪ rico en neutrones (n/p = 2) → ¿tipo de emisión?



▪ ¿por qué no se agota el Tritio natural?

– formación continua por impacto de los rayos cósmicos contra átomos de la atmósfera superior

▪ demanda significativa de Tritio ¿para qué?

– *usos médicos como rastreador:*

» en su desintegración emite electrones de baja energía (rayos β) pero no rayos γ (más peligrosos)

» los electrones pueden ser rastreados con un contador y sólo causan daños mínimos en los tejidos

– *usos militares:*

» fabricación de bombas de hidrógeno (son bombas de tritio)

(*) ${}^3_1\text{H}$ rico en neutrones n/p = 2/1 (emisión β transforma neutrón en protón)

${}^3_2\text{He}$ núclido estable pero muy escaso

• gran diferencia en cuanto a masas atómicas

▪ diferencias mucho más grandes que para cualquier otro elemento

– propiedades diferentes (*)

• propiedades químicas del hidrógeno natural

▪ esencialmente las del isótopo ${}^1\text{H}$

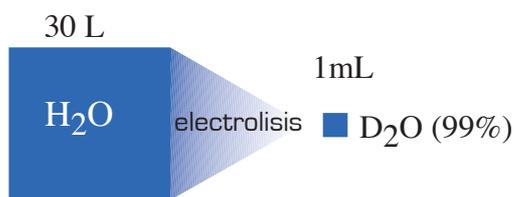
▪ debido a la baja proporción de los otros isótopos

Propiedades físicas			
Propiedad	H ₂	D ₂	T ₂
punto de ebullición (K)	20,6	23,9	25,2
energía de enlace (kJ/mol)	436	443	447
longitud de enlace (Å)	0,7414	0,7414	0,7414
calor latente de fusión (kJ/mol)	0,117	0,197	0,250
presión de vapor (mm Hg)	54	5,8	---

(*) diferente p. e. → descubrimiento Deuterio

2. Obtención de D₂O (agua pesada)

- enlaces de D o T con otros elementos,
 - más fuertes → que los del ¹H // E_D (D–O) > E_D (H–O)
- cuando se electroliza agua para dar H₂(g) y O₂(g) se rompen más fácilmente los enlaces O–H que O–D
 - el H₂ se libera más fácilmente que el D₂
 - líquido remanente se enriquece en agua pesada (óxido de deuterio)
 - se necesita gran cantidad de electricidad

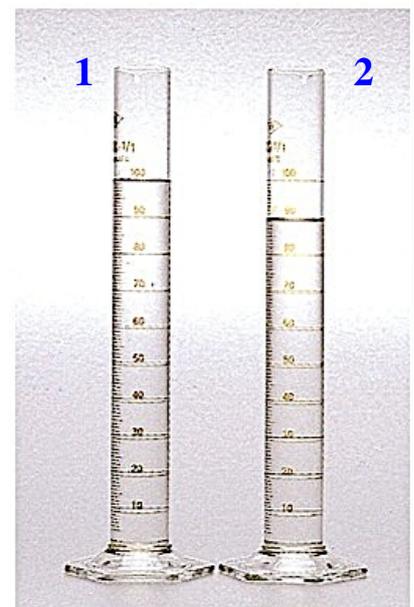


Si se electrolizan 30.000 mL de agua *natural*, hasta un volumen final de 1 mL, éste tiene una riqueza del 99% en D₂O

13

2. Propiedades del D₂O (agua pesada)

Propiedades físicas del agua normal y pesada		
	H ₂ O	D ₂ O
Punto de fusión (°C)	0	3,8
Punto ebullición (°C)	100	101,4
Densidad a 20°C (g·cm ⁻³)	0,997	1,104
Temp. de máxima densidad (°C)	4°	11,6°
K _w	10 ⁻¹⁴	3x10 ⁻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	8,2	30,5
Solubilidad (g/100mL) a 25°C		
NaCl	35,9	30,5
BaCl ₂	35,7	28,9



Las probetas 1 y 2 contienen la misma masa (100 g), pero una contiene H₂O y la otra D₂O
¿cuál contiene D₂O?

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

14

2. Utilización del D₂O

- uso principal → *moderador en reactores nucleares de agua pesada*
 - reduce la velocidad de los neutrones producidos en la fisión
 - control de la reacción en cadena
 - *agua ordinaria* → buen moderador pero *absorbe neutrones*
 - obliga a utilizar uranio enriquecido
 - si se usa D₂O se puede utilizar uranio natural (0,7% U-235)
- *reacciones de deuteración*
 - se pueden preparar compuestos deuterados por reacciones de intercambio
 - normalmente se utiliza D₂O (en vez de D₂)
- D₂O se puede utilizar como *disolvente de modo análogo al H₂O*
 - permite estudiar qué ocurre con los átomos de H en las reacciones químicas
 - se evitan posibles interferencias de los átomos de hidrógeno del disolvente
 - p. ej. : estudios ¹H RMN en D₂O (o disolventes deuterados)

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

15

1. Propiedades del Hidrógeno molecular

3. El dihidrógeno

- H₂(g) → forma estable de hidrógeno en condiciones normales
 - denominación → hidrógeno molecular o *dihidrógeno*
 - gas incoloro e inodoro,
 - menos denso que cualquier otro gas, ¿d en c. n. ?(*)
 - densidad más baja de todas las sustancias conocidas [d(0°C) = 0,0893 kg/m³]
- p. f. y p. e. muy bajos y casi insoluble en agua ¿por qué?
 - p. f. = – 259°C (14 K) , p. e. = – 253°C (20 K)
 - molécula apolar y de baja M_r → fuerzas intermoleculares *muy débiles*
- *baja reactividad* → relacionada con elevada energía de enlace H–H
 - reacciones lentas a temperatura ambiente → necesidad de activación
 - H–H: 436 kJ·mol⁻¹ vs. Cl–Cl: 242 kJ·mol⁻¹
 - H–H: *solapamiento 1s-1s muy efectivo*
 - distancia de enlace corta: 0,74 Å

(*) d(H₂, 0°C) = 2g/22,4 L = 0,0893 g/L; d(aire) = 1,28 g/L

16

- $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow$ debería reaccionar con muchos elementos y compuestos pero ...
 - mayoría de las reacciones \rightarrow muy lentas
 - $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow$ *poco reactivo a TPEA*
- ¿por qué las reacciones del $\text{H}_2(\text{g})$ son lentas?
 - a) paso clave en su reactividad \rightarrow *ruptura del enlace H-H*
 - para producir H atómico altamente reactivo
 - » pero la *disociación* tiene *elevada energía de activación*
 - » *elevada energía del enlace H-H*, $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (*el enlace simple X-X más fuerte*)
$$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}(\text{g}) ; \quad \Delta\text{H} = 436 \text{ kJ}$$
 - b) ¿es viable debilitar enlace H-H mediante mecanismo de reacción asociativo?
 - *no es viable ¿por qué?*
 - » no es dador/aceptor de electrones ¿por qué?
 - » no tiene pares de electrones solitarios ni OM's vacíos de baja energía
- ¿cómo se puede superar la *inercia* del dihidrógeno?

- ¿cómo se puede superar la *inercia* del dihidrógeno?
 - 1) *activar catalíticamente* la disociación de la molécula
 - en la superficie de un metal (Pt, Pd o Ni finamente dividido)
 - 2) *disociación a altas temperaturas*, en *arco eléctrico* o con *luz UV*
 - H atómico generado tiene vida media corta (menos de 0,5 s)
 - » se recombina dando H_2 con gran desprendimiento de energía
 - *disociación con arco eléctrico*
 - » fundamento del *soplete de hidrógeno*
 - » utilizado en soldadura de muchos metales, particularmente oxidables como Al (que no absorban H_2)
 - » zona de soldadura rodeada por $\text{H}_2(\text{g})$ que evita oxidación superficie
 - » se alcanzan hasta 3500°C
 - 3) participación en una reacción radicalaria en cadena
 - una vez iniciada, es rápida

Table 19.2 Chemical properties of hydrogen

Reactant	Reaction with hydrogen
Group 1 metals (M)	$2 M(s) + H_2(g) \longrightarrow 2 MH(s)$
Group 2 metals (M, not Be or Mg)	$M(s) + H_2(g) \longrightarrow MH_2(s)$
some d-block metals (M)	$2 M(s) + x H_2(g) \longrightarrow 2 MH_x(s)$
oxygen	$O_2(g) + 2 H_2(g) \longrightarrow 2 H_2O(l)$
nitrogen	$N_2(g) + 3 H_2(g) \longrightarrow 2 NH_3(g)$
halogen (X ₂)	$X_2(g, l, s) + H_2(g) \longrightarrow 2 HX(g)$

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

- H₂ debería reaccionar vigorosamente con muchos elementos/compuestos
 - pero suele ser necesario iniciar la reacción
- elementos muy electronegativos
 - sólo reaccionan si se calientan o por irradiación
 - excepción: F₂ reacciona violentamente incluso a baja t^a

19

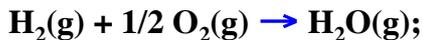
- mayoría de los metales de los grupos 1, 2 y muchos metales de los bloques d y f se combinan con H₂ exotérmicamente, en condiciones adecuadas
 - los metales de los grupos 1 y 2 → forman hidruros esencialmente iónicos
 - los metales de transición → hidruros no estequiométricos
- reduce muchos óxidos metálicos, a t^as moderadas → obteniéndose el metal
 - i) $CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(g)$
 - ii) $Fe_3O_4(s) + 4 H_2(g) \rightarrow 3 Fe(s) + 4H_2O(g)$
- 1.- Reacción del H₂ con los halógenos
 - reacciona con los halógenos dando haluros de hidrógeno H-X
 - disminuye la reactividad al descender en el grupo
 - determinante la energía de enlace H-X

$H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2 HF(g)$	reacción violenta en la oscuridad, incluso a baja t ^a
$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2 HCl(g)$ $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2 HBr(g)$	lentas en la oscuridad pero catalizadas por la luz
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$	reacción termoquímicamente poco favorecida

20

• 2.- Reacción del H₂ con el O₂

- reacción del hidrógeno con el oxígeno molecular es espontánea, pero...



$$\Delta G^\circ = - 229 \text{ kJ}$$

- pero requiere activación

– si se produce una *chispa* la reacción es explosiva

» *mecanismo radicalario*

- ¿determinante de la espontaneidad de la reacción?

– ¿ ΔS° ? ¿ ΔH° ?

– elevada energía de enlace O–H (464 kJ·mol⁻¹) compensa sobradamente la ruptura de los enlaces H–H y O=O

– reacción *termoquímicamente viable*

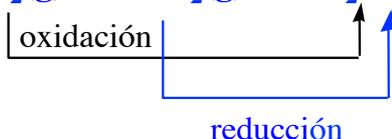


explosión del dirigible *Hindenburg*, en su viaje inaugural a USA (New-Jersey, 6 Mayo, 1937).

Energía de enlace (kJ·mol ⁻¹)	
H–H	436
O=O	496
O–H	464

$$\Delta H_r^\circ = 436 + 1/2 \cdot 496 - 2 \cdot 464 = 684 - 928 = - 244 \text{ kJ}$$

21

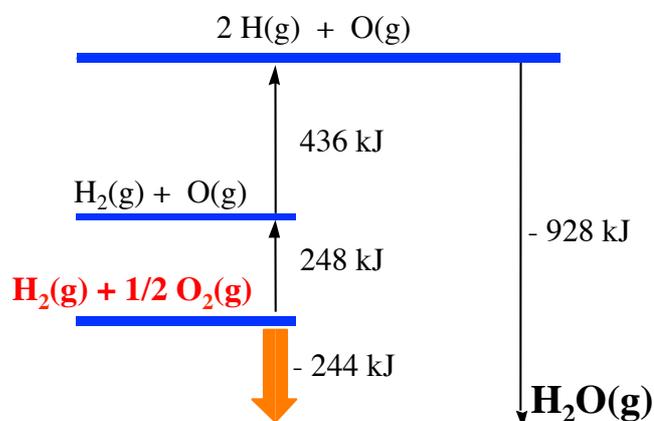
3. Reacciones del H₂2.- Reacción del H₂ con el O₂

$$\Delta H = - 244 \text{ kJ}$$

Energías de enlace (kJ/mol):

(H-H) 436; O=O 496 ; O-H 464;

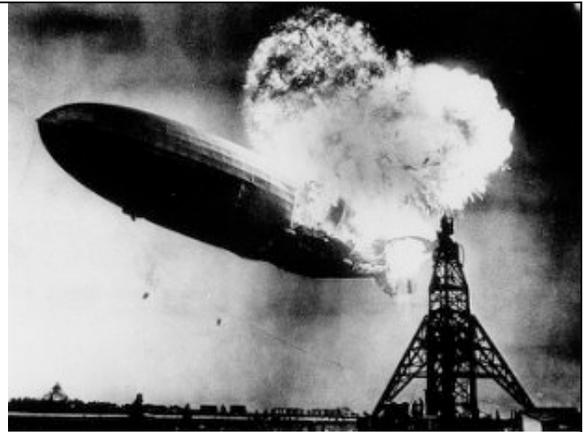
$$\Delta H = 684 - 928 = - 244 \text{ kJ}$$



- los sopletes de O₂/H₂ consiguen, gracias a esta reacción, temperaturas ~ 3000°C

22

- El 6 de mayo de 1937 es una fecha que quedó grabada en la memoria de miles de personas. Era el día previsto para que el dirigible *Hindenburg* llegase a los Estados Unidos y tomase tierra en la Estación Aeronaval de Lakehurst en Nueva Jersey.
- El que debía convertirse en el medio de transporte perfecto y que estaba avalado por el gobierno de Adolf Hitler terminó ahí su singladura, poniendo el gobierno alemán fin a este tipo de transporte aeronáutico por el que habían realizado una importante apuesta de futuro.



- Mucho se criticó en su día (por su peligrosidad) el uso de hidrógeno en el dirigible, cuando todos los expertos aconsejaban que se utilizase helio, pero debido a unas disputas con el gobierno estadounidense, que era el que controlaba las reservas de éste gas, los alemanes tuvieron que arriesgarse para poner en funcionamiento su gran proyecto aeronáutico para transportar pasajeros de un lado al otro del Océano Atlántico.
- De hecho, ese era el noveno viaje que realizaba el *Hindenburg* hacia el continente americano, aunque en los otros el punto de destino fue Brasil. Ese fatídico 6 de mayo estaba todo preparado para la llegada del dirigible, el cual transportaba a 97 personas (36 pasajeros y 61 miembros de la tripulación).

- Un viaje entre Alemania y Estados Unidos que debía ser recordado por haber sido uno de los más rápidos en cruzar el Atlántico, haberse servido el primer catering aéreo de la historia o convertirse en el modo de transporte perfecto. Pero la llegada a su destino no fue tan perfecta como se pensaba. Una tormenta dificultaba que pudiese descender en condiciones y tras un largo tiempo de espera se decidió realizar la maniobra de amarre a la estructura de la torre. Instantes después, a las 19:25h, el *Hindenburg* comenzaba a arder, falleciendo 35 de las personas que se encontraban a bordo.
- Durante los tres cuartos de siglo que han transcurrido desde entonces, múltiples han sido las teorías que han ido apareciendo de cuál podría haber sido el motivo principal y real de este trágico acontecimiento, no llegando los expertos a ninguna conclusión definitiva. La mayoría de los mismos lo achacaban a las inclemencias meteorológicas y al hecho de haberse amarrado a la estructura, la cual hizo de toma de tierra ¿un escape fortuito de hidrógeno? ¿un sabotaje? (la teoría más apoyada por el gobierno alemán y los amantes de las teorías conspiratorias) ¿o quizás fue a causa del Fuego de San Telmo?
- Recientemente Jem Stansfield, un ingeniero británico de 37 años, ha realizado varias pruebas con una serie de dirigibles que ha construido a escala del original (hay que tener en cuenta que el LZ 129 *Hindenburg* medía 245 metros de largo).
- Tras numerosas pruebas y horas de investigación ha llegado a la conclusión de que el sabotaje quedaba descartado como motivo del accidente, apuntando a una fuga de hidrógeno a causa de una válvula defectuosa (o quizás un cable que se soltó) haciendo llegar gas hasta el conducto de ventilación. La electricidad estática del exterior hizo el resto, provocando el chispazo que hizo explotar al dirigible, ardiendo por completo en unos escasos cuarenta segundos.
- Una de las incógnitas también resueltas es el porqué no murieron todos los que iban a bordo y es porque, tras la explosión, se produjo la rotura de los depósitos de agua que llevaba el *Hindenburg*, cayendo el líquido sobre las personas que allí se encontraban.

3. Reacciones del H₂

3. El dihidrógeno

• 3.- Reacción con dinitrógeno

- muy lenta en ausencia de catalizador
 - proceso Bosch-Haber → gran importancia industrial

catal.



¿En qué condiciones trabaja la industria química?

T ≈ 700 K (K_p < 1), catalizador platino

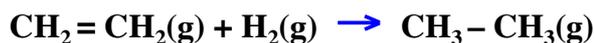
P = 300 – 500 atm

• 4.- Reacción con hidrocarburos insaturados

- adición de H₂ a dobles y triples enlaces carbono-carbono
- se realiza sobre superficies catalíticas

– habitualmente Pd o Pt en polvo

catal.



25

1. Fuentes de H₂

4. Obtención del dihidrógeno

- el hidrógeno no se encuentra en estado libre en la corteza terrestre
 - muy escaso en la atmósfera, pero ...
 - muy abundante en compuestos químicos

2. Síntesis industrial del H₂

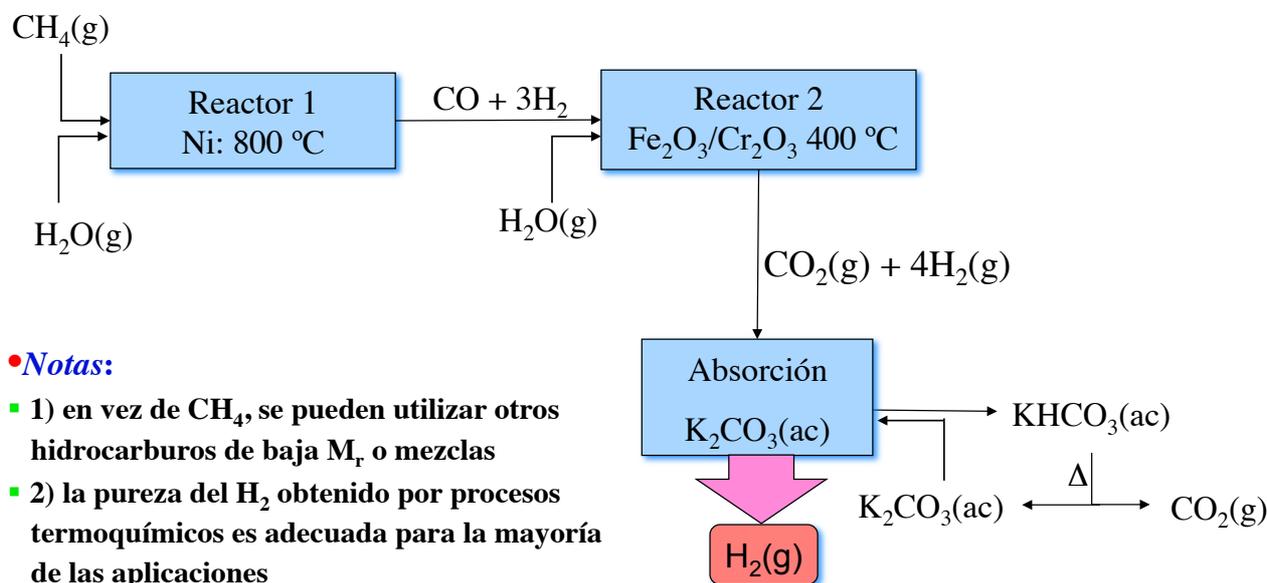
- hay diversos procesos de síntesis industrial
 - principal método:
 - a partir de hidrocarburos de baja masa molecular
 - » p. ej. CH₄
 - Otros métodos:
 - electrolisis del agua (pureza H₂ > 99,9%)
 - H₂ generado en el proceso de refinado de hidrocarburos,
 - H₂ generado en las celdas electrolíticas,
 - » electrolisis de salmuera



26

• 1.- Proceso gas de agua

- el proceso implica una secuencia de 2 reacciones catalizadas y una separación

ESQUEMA: Síntesis industrial de H₂• **Notas:**

- 1) en vez de CH₄, se pueden utilizar otros hidrocarburos de baja M_r o mezclas
- 2) la pureza del H₂ obtenido por procesos termoquímicos es adecuada para la mayoría de las aplicaciones
- 3) se puede generar H₂ muy puro (> 99,9%) electroquímicamente

27

• 1.- Proceso gas de agua

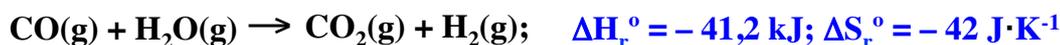
- el proceso implica una secuencia de 2 reacciones catalizadas
- i) reacción entre el hidrocarburo y vapor de agua
 - catalizador de Ni (t^a = 800°C)
 - se obtiene una mezcla de CO e H₂ llamada *syngas* (gas de síntesis)



- reacción espontánea a t^a > 680°C
- mezcla gaseosa obtenida → difícil de separar
 - » habría que enfriar a -205 °C para condensar el CO(g)

▪ ii) oxidación del CO a CO₂

- para aumentar rendimiento y facilitar posterior separación
- a la mezcla se le inyecta más vapor de agua y se pasa por catalizador Fe₂O₃/Cr₂O₃ (t^a = 400°C).



syngas “materia prima” en la obtención de muchos compuestos: p. ej. CH₃OH

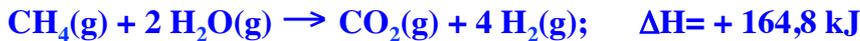
28

2. Síntesis industrial del H₂

4. Obtención del dihidrógeno

• 1.- Proceso gas de agua

▪ Reacción global:



▪ iii) ¿cómo separamos los componentes de la mezcla CO₂/H₂?

– a) condensando el CO₂ → [CO₂(s)]

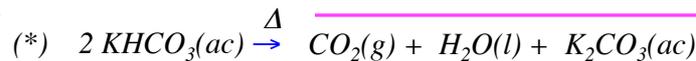
- » enfriar la mezcla a temperatura < t^a condensación CO₂ (– 78°C)
- » más elevada que la del H₂ (– 253 °C)
- » requiere refrigeración a gran escala

– b) absorción del CO₂ por una disolución básica

- » pasar la mezcla de gases por una disolución de K₂CO₃(ac)
- » CO₂ → óxido ácido (CO es neutro)



- » regenerar K₂CO₃ → calentando la disolución acuosa de KHCO₃(ac) (*)



29

2. Síntesis industrial del H₂

4. Obtención del dihidrógeno

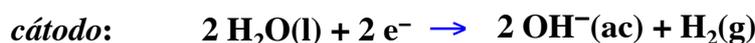
• 2.- Electrolisis del AGUA

▪ H₂O(l) excelente materia prima

- alto contenido en hidrógeno, abundante en la corteza terrestre
- pero *baja conductividad* (*)

▪ se electroliza una disolución acuosa de NaOH (25%) o de KOH (34%)

- electrodos de níquel
- se desprende H₂ en el cátodo y O₂ en el ánodo



- ambos compartimentos se separan para evitar posible recombinación (explosiva)
- electroquímicamente se genera H₂ muy puro (≥ 99,9%)

▪ energía eléctrica es cara

- método atractivo en países con excedentes de electricidad

(*) hay que añadir un compuesto cuyo catión sea difícil de reducir y el anión común al disolvente, y que no sea caro → NaOH

30

5. Aplicaciones industriales del dihidrógeno

1.- Obtención del NH₃(g)

■ Fijación del nitrógeno

- 50% del H₂ utilizado industrialmente se dedica a la síntesis catalítica de NH₃

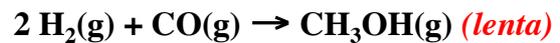
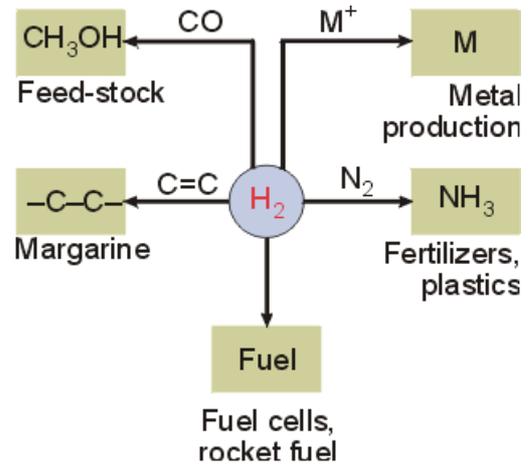


2.- Síntesis de compuestos orgánicos: metanol

- metanol → uno de los compuestos que se obtiene en mayor cantidad

■ importante en diversos usos

- como combustible; aditivo en gasolinas
- precursor de otros compuestos como metanal o ácido acético
- síntesis de plásticos y fibras



$$\Delta H^\circ = -90,5 \text{ kJ/mol}; \Delta S^\circ?, \Delta G^\circ?$$

$$\Delta S_r^\circ = -219,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}; \Delta G_r^\circ(298\text{K}) = -25,18 \text{ kJ}$$

predecir T, P adecuada: ¿alta/baja?

Industria → catalizador, $t^a = 250^\circ\text{C}$, $P = 300 \text{ atm}$

(*) Síntesis CH₃OH → (Le Chatelier) altas presiones favorecen producto ya que $\Delta n < 0$; temperatura alta no favorece por ser exotérmica. $t^a > 140^\circ\text{C}$ → no espontánea.

31

3.- Utilización como combustible

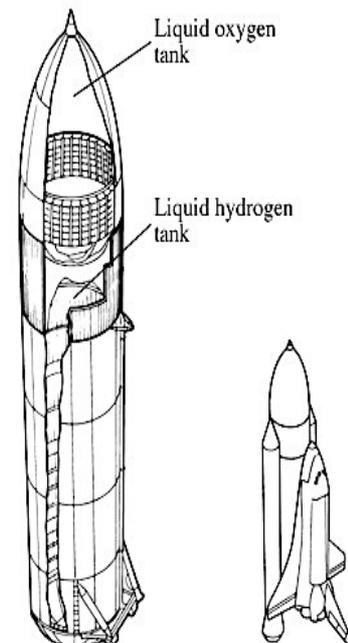
5. Aplicaciones industriales del dihidrógeno

■ cohetes espaciales [H₂(l) y O₂(l)]

- los 3 motores principales del transbordador espacial utilizan la formación de H₂O(l)

■ pilas de combustible

- dispositivos electroquímicos que convierten energía química en eléctrica
- de modo semejante a las pilas secas tradicionales, pero requieren suministro continuo de combustible
- » combustible suele ser H₂, oxidante O₂ y el residuo H₂O



4.- Producción de HCl

5.- Gas licuado

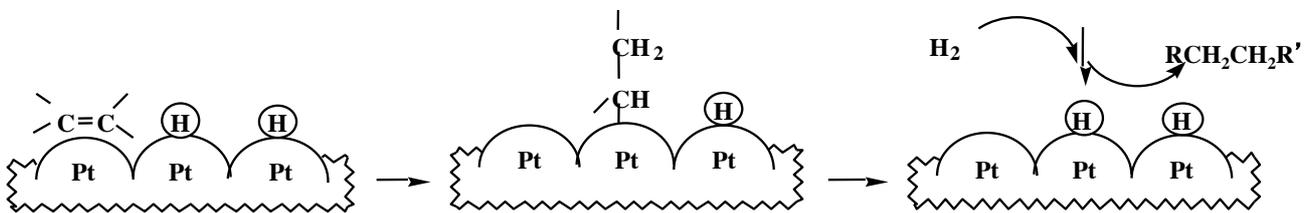
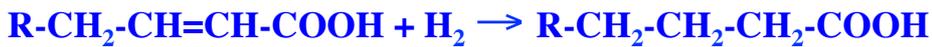
- importante en criogenia y estudios de superconductividad

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

32

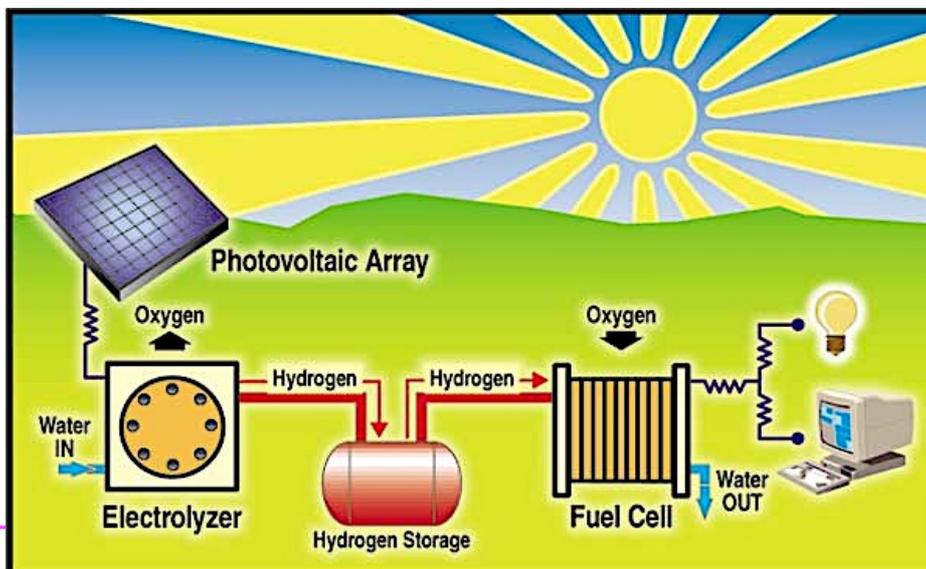
• 6.- Industria alimentaria: **hidrogenación** de compuestos orgánicos insaturados

- reducción con H₂ de los enlaces C=C
 - para convertir grasas líquidas insaturadas (aceites comestibles) en grasas sólidas saturadas y parcialmente saturadas (*margarinas*)
- la hidrogenación de los ácidos grasos insaturados se realiza *catalíticamente* con metales finamente divididos como Ni, Pd o Pt



La economía del Hidrógeno

- ¿qué pds del hidrógeno lo hacen atractivo como fuente de energía (**combustible**)?
 - alto contenido energético por unidad de masa
 - su combustión produce únicamente H₂O (compuesto inocuo)
 - almacenamiento y manejo razonablemente seguro



La economía del Hidrógeno

- Coste obtención H_2 → aún elevado
 - la electrolisis es el mejor procedimiento actualmente
- Almacenamiento: dificultades
 - H_2 → gas incluso a temperatura muy baja
 - depósito de $H_2(g)$ → demasiado grande para un automóvil
 - como gas comprimido requiere un recipiente de pared gruesa
 - incrementa masa del vehículo → mayor consumo de combustible
- Almacenamiento alternativo
 - almacenar en un compuesto sólido y liberarlo cuando sea necesario
 - hidruros metálicos como el que forma con la aleación $LaNi_5$
 - se absorbe H_2 a 2,5 atm y lo libera a 1 atm
 - Aleaciones de Mg

35

5. Aplicaciones industriales del dihidrógeno

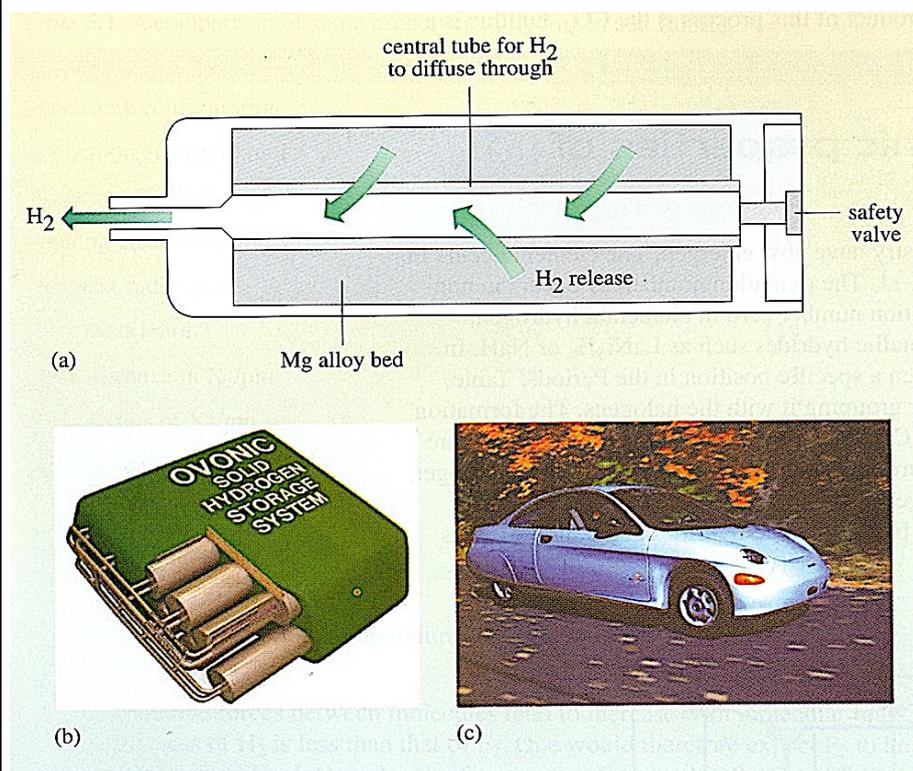


Figure 5.3

Ovonic metal hydride storage systems. (a) A cross-section of a metal hydride storage unit. The arrows indicate the flow of hydrogen in discharge mode. In the charge mode the flow of hydrogen is reversed. (b) A collection of such units designed to provide hydrogen for the internal combustion engine of a vehicle with a range of over 300 miles. (c) The vehicle in question.

(*) En 2007 había en USA (particularmente en California) 200 vehículos públicos que funcionaban con hidrógeno.

36



Facultat
de Química

Complementos

José María Moratal (jose.m.moratal@uv.es)
Catedrático de Química Inorgánica. Universitat de València

Química Inorgánica-I 2019

37

El hidrógeno en las estrellas

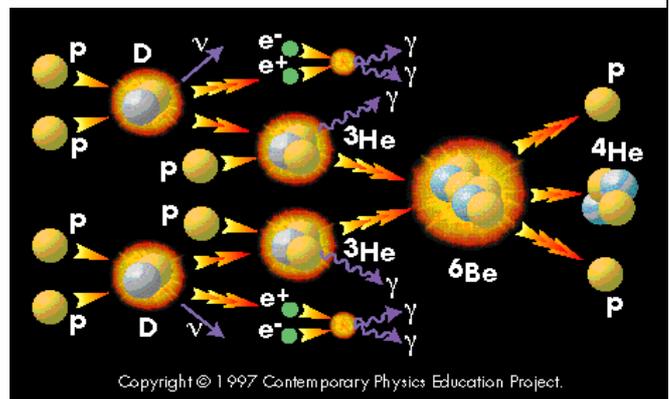
- Constituye la principal *fente de energía* en el Universo
 - Las estrellas están constituidas fundamentalmente de hidrógeno.
 - El hidrógeno es el combustible de las estrellas.
 - Cada segundo el Sol consume $600 \cdot 10^9$ kg de H_2 .
- **Fusión de hidrógeno:**



Reacción neta:



($2,5 \cdot 10^9$ kJ/mol de He producido)



Copyright © 1997 Contemporary Physics Education Project.

• 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, llamada DT, entre el deuterio (^2H) y el tritio (^3H).

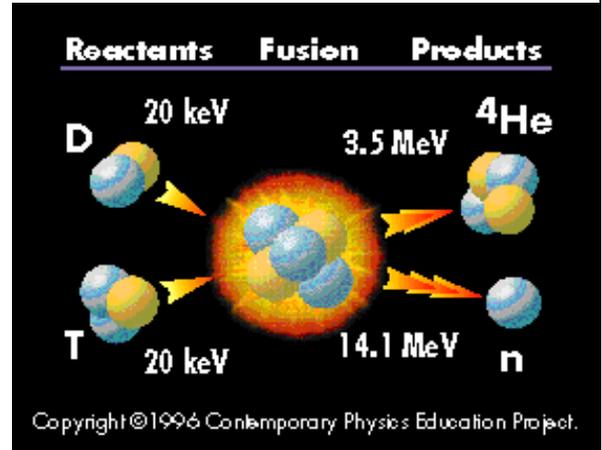


▪ Usos militares

- bombas termonucleares ☠

▪ Uso civil

- para el desarrollo de un reactor de fusión nuclear: Proyecto ITER 📖.

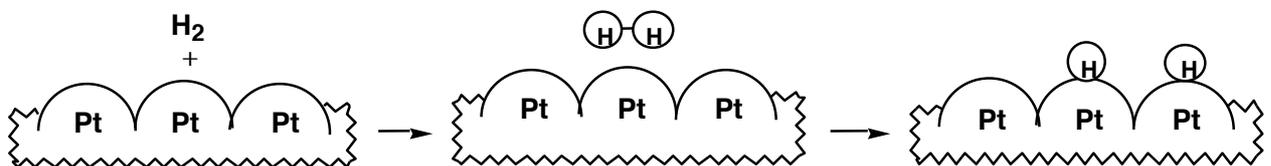


Activación catalítica

• **Homolítica:** $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}\cdot(\text{g})$; ruptura simétrica del enlace

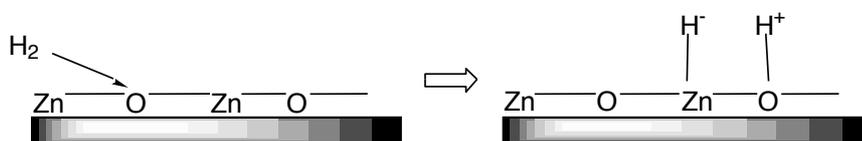
▪ quimisorción del H_2 sobre platino

- este metal cataliza la hidrogenación de alquenos



• **Heterolítica:** disociación en dos especies iónicas

▪ La reacción del H_2 en la superficie del ZnO



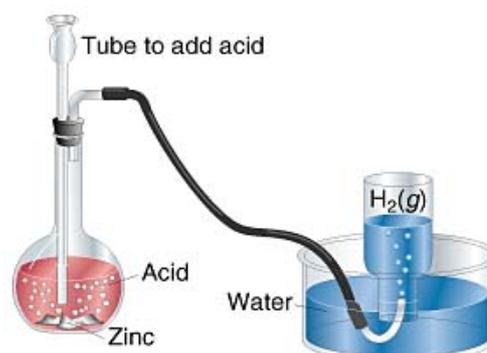
1. Obtención de H₂ en el lab

4. Obtención del dihidrógeno

- **Métodos:** dependen de como se encuentra el hidrógeno en el compuesto de partida
 - **catión** (H⁺, H₃O⁺, en los ácidos y en el agua)
 - 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

2. Síntesis de H₂ en el laboratorio

- **1.-Reducción del ión H⁺(ac)**
 - a) reacción de ácidos no oxidantes diluidos, HCl o H₂SO₄, con metales *reductores* como Zn, Al, Fe
$$\text{Zn(s)} + 2 \text{HCl(ac)} \rightarrow \text{ZnCl}_2\text{(ac)} + \text{H}_2\text{(g)}$$
 - se puede recoger H₂ por desplazamiento de agua
 - » debido a su escasa solubilidad en H₂O



(adaptada de: T.L. Brown, H.E. LeMay, B.E. Bursten, J.R. Burdge, *Chemistry: The Central Science*, 9th ed, Pearson Education Inc, 2003)

41

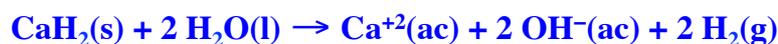
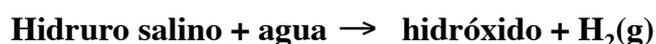
2. Síntesis de H₂ en el laboratorio

4. Obtención del dihidrógeno

- **1.-Reducción del ión H⁺(ac)**
 - b) Reacción del H₂O con un metal muy reductor (alcalino o alcalinotérreo)
$$\text{Agua} + \text{Metal} \rightarrow \text{hidróxido} + \text{H}_2\text{(g)}$$
$$2 \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{Na(s)} \rightarrow 2 \text{Na}^+\text{(ac)} + 2 \text{OH}^-\text{(ac)} + \text{H}_2\text{(g)}$$

- **2.- Oxidación del ión H⁻**

- reacción de un hidruro salino con agua



42