



Tema 8-2: Compuestos de hidrógeno

Contenido del tema

1.- Hidruros. Clasificación e ideas generales en cuanto a su estabilidad

Clasificación

Estabilidad

Métodos de obtención generales

2.- Hidruros iónicos o salinos

3.- Hidruros covalentes

4.- Hidruros metálicos

Combinaciones binarias: hidruros

- La molécula de hidrógeno **no es particularmente reactiva**
 - Elevada energía del enlace H–H
- El hidrógeno puede combinarse con la mayor parte de los elementos de la Tabla Periódica
 - Excepciones: gases nobles, In y Tl
- A los compuestos binarios se les denomina genéricamente: **HIDRUROS**
 - Según la IUPAC sólo deberíamos asignar este nombre a los compuestos donde el heteroátomo fuera más electronegativo que el H. Sin embargo la denominación hidruro se utiliza para designar genéricamente a los compuestos binarios de hidrógeno.

Clasificación

- **Hidruros Salinos o Iónicos**
 - Elementos metálicos del bloque s (con excepción del Be) y algunos de los bloques d y f
 - No hay evidencias de direccionalidad en el enlace
 - Todos ellos son sustancias sólidas (no volátiles), eléctricamente aislantes y cristalinas
- **Hidruros Covalentes**
 - **Hidruros Moleculares (o covalentes)**
 - Elemento no metálico e hidrógeno: AH_n
 - Generalmente son moléculas discretas y de pequeño tamaño
 - Fuerzas de van de Waals (o eventualmente enlace de H)
 - Suelen ser gases a temperatura ambiente
 - **Hidruros moleculares catenados: boranos, hidrocarburos y silanos**
 - **Hidruros Poliméricos (macromoleculares)**
 - BeH₂ y algunos hidruros formados por elementos del bloque p
 - El H: átomo puente posibilitando un sistema polimérico
 - Suelen ser sustancias no volátiles, eléctricamente aislantes y cristalinos

Clasificación de los hidruros

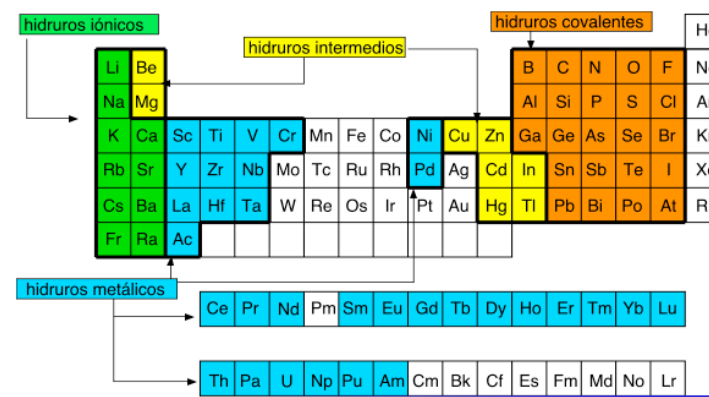
– **Complejos:** Grupo muy heterogéneo

- Hidruros derivados de los moleculares
- Compuestos con elementos de transición donde el H actúa como un ligando más

• Hidruros Metálicos

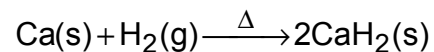
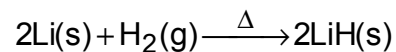
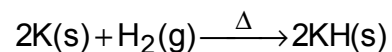
- Metales pertenecientes a los bloques *d* y *f*
- Son sólidos
- Mantienen las propiedades de conductividad eléctrica de los metales de los que proceden
- Muchos son *compuestos no estequiométricos*

Clasificación de los hidruros



Hidruros iónicos o salinos

- Los hidruros iónicos sólo se forman con los metales más electropositivos: elementos del **bloque s** a **excepción** del **Be** y **Mg**
- Sus estructuras, típicamente iónicas, contienen el catión metálico M^+ y el anión H^-
- Suelen ser sólidos cristalinos de color blanco
- Se obtienen calentando el metal en presencia de H_2 en un rango de temperaturas que oscila entre 300 y 700 °C



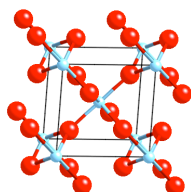
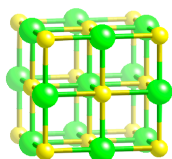
Naturaleza iónica del enlace

- Todos los hidruros del bloque s se pueden considerar sustancias iónicas (a excepción del BeH_2 y MgH_2).
 - Sus puntos de fusión son altos (típicos de sustancias iónicas; LiH 680°C), aunque la mayor parte de ellos se disocian antes de fundir
 - Son más densos que los metales correspondientes
- La *naturaleza iónica* de estos hidruros se pone de manifiesto por los siguientes hechos:
 - La **estructura cristalina** no muestra evidencias de direccionalidad en el enlace
 - En **estado fundido conducen la electricidad**. Por ejemplo el LiH fundido conduce la electricidad
 - **La electrolisis del fundido genera H_2 (g)** en el ánodo (electrodo positivo) lo que es coherente con la presencia de H^- (aq)
 - Los datos de difracción de Rayos X apoyan la **existencia de iones M^+ y H^- en la red** cristalina
 - Buena concordancia entre los valores de la energía reticular calculada y la experimental obtenida mediante un ciclo termodinámico

Estructuras de los hidruros iónicos

- Los **hidruros de los alcalinos** presentan redes tridimensionales **típicamente iónicas**: NaCl, (Cl⁻ se sustituye por H⁻)
- Los **alcalino-térreos**, con excepción del BeH₂ y MgH₂, adoptan la estructura tipo PbCl₂
 - El BeH₂ es un compuesto polimérico con estructura en cadenas
 - El MgH₂ tiene la estructura del rutilo

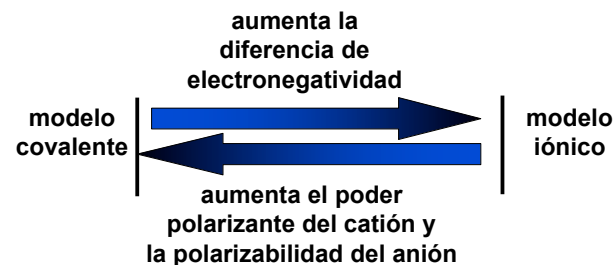
NaCl



Rutilo

Ionicidad vs covalencia

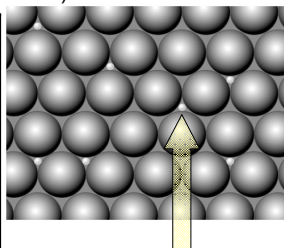
- El LiH se comporta como un compuesto claramente iónico; los demás hidruros del grupo 1, con heteroátomos de menor poder polarizante, es de esperar que también lo sean
- Los compuestos BeH₂ y MgH₂ presentan, debido al gran poder polarizante de los cationes metálicos Be⁺² y Mg⁺², una marcada tendencia a la covalencia que se pone de manifiesto en sus estructuras poliméricas.



Propiedades físicas

- Suelen ser de color blanco
- La **densidad** es mayor que la de los metales de partida
 - Debido a que los aniones H⁻ ocupan los huecos de la red metálica sin distorsionarla
 - Las excepciones son el BeH₂ y el MgH₂ (que no son hidruros iónicos)
- Temperatura de fusión:**
 - Con la excepción del LiH, todos se descomponen antes de fundir
- Conductividad:**
 - En estado sólido no conducen la electricidad. Deberían hacerlo en estado fundido (pero se descomponen antes de fundir)

Densidades de los metales del grupo s y de los hidruros (kg/m ³)			
Metal	Hidruro	Metal	Hidruro
Li: 534	LiH: 780	Be: 1850	BeH ₂ : 650
Na: 699	NaH: 1396	Mg: 1740	MgH ₂ : 1450
K: 862	KH: 1470	Ca: 1540	CaH ₂ : 1700
Rb: 1532	RbH: -	Sr: 2620	SrH ₂ : 3720
Cs: 1873	CsH: -	Ba: 3510	BaH ₂ : 4160



Comportamiento químico

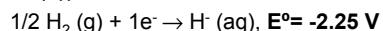
- Inestables termodinámicamente**
 - Se descomponen en sus elementos constituyentes (400–500°C)
 - NaH (s) → Na (s) + 1/2 H₂ (g)
 - Arden cuando se calientan en presencia de oxígeno:
 - 2 MH (s) + 1/2 O₂ → M₂O (s) + H₂O (g)
- Todos ellos son **muy reactivos**
- No son estables en disolventes próticos.** El hidruro es muy básico y reacciona con los compuestos con protones ligeramente ácidos
 - NaH (s) + CH₃OH (l) → NaOCH₃ (s) + H₂ (g)
- La **reacción con el agua** es muy vigorosa (incluso explosiva para NaH, RbH y CsH).



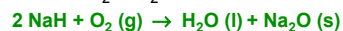
- El NaH finamente dividido puede arder si se le deja al aire húmedo. Las llamas son difíciles de extinguir ya que son capaces incluso de reducir al CO₂. El H₂O produce más H₂ (inflamable)
- El CaH₂ es útil como agente desecante de disolventes orgánicos y gases inertes (N₂ o argón):
 - CaH₂ + 2 H₂O → Ca(OH)₂ + 2 H₂(g) ΔH < 0
 - no se deben eliminar grandes cantidades de agua porque la alta exotermicidad puede llegar a inflamar el dihidrógeno generado
- Por todo ello, deben guardarse en ambientes exentos de humedad y de oxígeno.**

Comportamiento químico

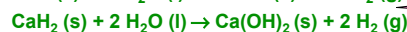
- Los hidruros salinos son **especies reductoras muy enérgicas** (comparables al Na(s)):



- Son capaces de reducir el O_2 a H_2O :

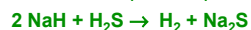


- Reducen al agua tan pronto como entran en contacto con ella:



El CaH_2 se utiliza como fuente de dihidrógeno en las reacciones para obtener B, Ti y V a escala industrial

- Otras reacciones que muestran ese poder reductor son las siguientes:



- El H(ac) no puede existir en disolución acuosa

- reduce inmediatamente al agua

El CaH_2 se utiliza para inflar balsas salvavidas

Hidruros covalentes

- El hidrógeno forma compuestos con enlaces covalentes con:
 - Todos** los elementos no metálicos, a excepción de los gases nobles. Estos hidruros covalentes están formados por moléculas discretas
 - A menudo forman gases como $\text{NH}_3(\text{g})$ o $\text{CH}_4(\text{g})$
 - Pero también forman líquidos: $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$
 - Con metales débilmente electropositivos (como el Ga o el Sn)
 - La combinación con cationes de metales altamente polarizantes como el Be^{+2} , Mg^{+2} o Al^{+3} da lugar a hidruros **covalentes poliméricos**
- La naturaleza del enlace: covalente mas o menos polar
- Se pueden obtener por reacción directa de sus elementos pero activando de algún modo el proceso:

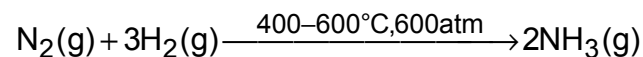
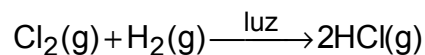


FIGURA 18.2 Cuando se añade agua al hidruro de calcio, se oxida el ion hidruro a hidrógeno molecular, que forma las burbujas que vemos en la fotografía.

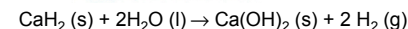
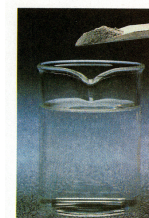


FIGURA 22.6 La reacción del CaH_2 con agua es vigorosa y exotérmica. El color púrpura rojizo se debe a la fenolftaleína adicionada al agua, la cual indica la formación de iones OH^- . El burbujeo es causado por la formación de H_2 gaseoso.

Clasificación de los hidruros covalentes

- moleculares**: aquellos que forman moléculas discretas
 - Grupos 14, 15, 16 y 17
 - Son generalmente gases a temperatura ambiente
- poliméricos**
 - boranos, silanos o hidrocarburos
 - polímeros como el $(\text{BeH}_2)_n$

1	2	13	14	15	16	17
LiH	$(\text{BeH}_2)_n$	$(\text{BH}_3)_n$	CH_4	NH_3	H_2O	HF
NaH	MgH_2	$(\text{AlH}_3)_n$	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
KH	CaH_2	" GaH_3 "	GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr
RbH	SrH_2		SnH_4	SbH_3	H_2Te	HI
CsH	BaH_2		PbH_4	BiH_3		
Iónicos		Poliméricos	Covalentes moleculares			

Estructura y Reactividad de hidruros covalentes poliméricos

- **Estructura:**
 - Los hidruros macromoleculares tienen estructuras extendidas
 - BeH_2 tiene una estructura en cadenas
- **Reactividad:**
 - BeH_2 y AlH_3 reaccionan con el agua como lo hacen los hidruros iónicos
 - Debido a la insolubilidad del hidróxido, no se producen disoluciones alcalinas

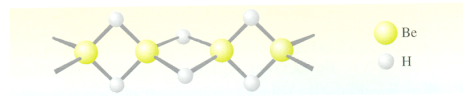
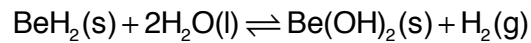
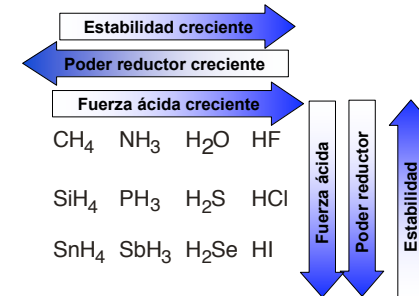


Figure 5.10
The structure of beryllium dihydride, BeH_2 .

Hidruros covalentes moleculares. Comportamiento químico



- Comportamiento frente al agua muy variable:
 - Unos como el CH_4 son muy estables incluso frente a disoluciones ácidas o básicas concentradas
 - Otros como el SiH_4 se hidrolizan muy rápidamente en presencia de agua

Hidruros metálicos

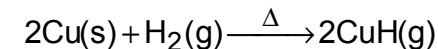
- Muchos de los elementos de los bloques *d* y *f* reaccionan con el H_2 para formar hidruros metálicos
- **Zona de inexistencia de hidruros:** grupos 7 a 9 no forman hidruros
- **Hidruros no estequiométricos:** Los elementos del bloque *f* forman hidruros de estequiometrías límite MH_2 y MH_3 aunque suelen encontrarse grandes desviaciones respecto de estas estequiometrías ideales

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
MH	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Conocido			
MH ₂											Desconocido			
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	hidrogen gap			
MH														
MH ₂														
MH ₃														
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg				
MH														
MH ₂														
MH ₃														
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
MH ₂														
MH ₃														
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
MH ₂														
MH ₃														

- EuH_2 y YbH_2 son hidruros **estequiométricos** y tienen la misma estructura que el CaH_2

Síntesis de hidruros metálicos

- Los hidruros metálicos se preparan, generalmente, calentando el metal con altas presiones de hidrógeno.



- La formación de estos hidruros es exotérmica a pesar de la elevada energía de activación requerida para disociar la molécula H_2

$$\Delta H_f(\text{ZrH}_2): -170 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f(\text{UH}_2): -129 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El proceso es fácilmente reversible.

	Hidruros metálicos		Hidruros iónicos
absorción de hidrógeno	poco a poco y con frecuencia sin alcanzarse una estequiometría definida	↔	reacción abrupta. estequiometría definida
temp. descomposición	gradual	↔	claramente definida

Hidruros metálicos del grupo 10

- Los metales del grupo 10, especialmente Ni y Pt, se utilizan como **catalizadores de hidrogenación** lo que parece que parece ligado a la **formación de hidruros en la superficie**
- Sin embargo sólo el Pd forma una fase estable PdH_x (x<1) a presiones moderadas
 - El Ni forma fases hidruro a presiones muy elevadas
 - El Pt no forma hidruros en absoluto
 - La entalpía del enlace Pt-H es suficientemente grande para romper el enlace H-H pero no para compensar la pérdida del enlace Pt-Pt
 - Entalpías de enlace M-H kJ·mol⁻¹ (Ni: 430; Pd: 378; Pt: 565)



Propiedades de los hidruros metálicos

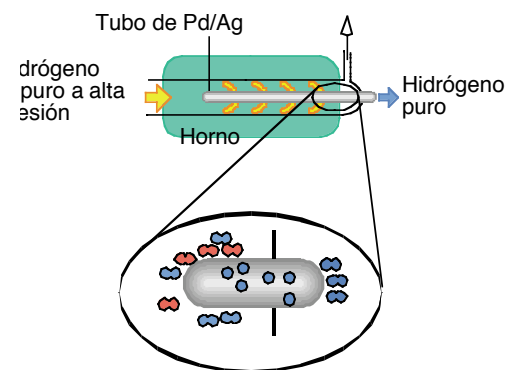
- En general, son similares a aquellas de los metales de los que provienen: son **duros**, tienen un **brillo metálico**, **conducen la electricidad** y tienen **propiedades magnéticas**
- Suelen ser **sólidos negros y pulverulentos**
- A menudo son **pirofóricos** (arden espontáneamente al aire) y con una **densidad menor** a la de los metales que los originan
- Suelen presentar una estequiometría poco definida y variable entre un cierto rango: **Compuestos no estequiométricos**
 - La razón de esta inusual estequiometría radica en el pequeño tamaño del H que posibilita que entre en la red metálica ocupando los huecos tetraédricos y octaédricos pero también puede llegar a distorsionar la misma red metálica.

Propiedades de los hidruros metálicos

- Las propiedades de cada hidruro se modulan conforme varía la relación M/H
- **Propiedades específicas:**
 - Pueden llegar a absorber un gran volumen de H₂(g), por ejemplo el Pd absorbe 380 veces su volumen:
 - El compuesto intermetálico LaNi₅ forma una fase hidruro de composición límite LaNi₅H₆, que tiene una **densidad de hidrógeno mayor que el H₂ líquido**
 - Si se les calienta a temperaturas suficientemente elevadas liberan H₂(g)
 - Buena alternativa para almacenar H₂(g) listo para ser utilizado cuando convenga
 - La distorsión de la red cristalina tiene como consecuencia: los hace **quebradizos**. Esta característica es útil para obtener metales catalizadores con un tamaño de partícula muy pequeño
 - La velocidad de difusión del hidrógeno a través del sólido es muy alta incluso a temperaturas moderadas

Propiedades de los hidruros metálicos

- La elevada movilidad del hidrógeno en su seno permite diseñar dispositivos para separar H₂ de otros gases y para purificar H₂ a escala industrial



Hidruros como forma de almacenamiento de H₂

- Los posibles usos como combustible del H₂ pasan por un adecuado almacenamiento:
 - 1 g de H₂(g) ocupa en c.n.: 11 litros
 - para minimizar el volumen debe ser presurizado a cientos de atmósferas y mantenido en recipientes de alta presión.
Peligroso
 - en forma líquida sólo puede ser mantenido en condiciones criogénicas. **Economicamente costoso**
- Ni en estado gaseoso ni líquido es conveniente para un uso práctico
- **Solución:** almacenarlo en forma de hidruros metálicos. Ciertas aleaciones son capaces de absorber y liberar dihidrógeno en condiciones suaves y sin alterar sus estructuras cristalinas: LaNi₅H₆

Almacenamiento de hidrógeno

Algunas aleaciones permiten almacenar hidrógeno en densidades superiores a las del hidrógeno puro

<http://www.csa.com/hottopics/hydrogen/overview.html>

<http://www.ch2bc.org/index1a.htm>

Material	átomos de hidrógeno por cm ³
H ₂ gas, 200 bar	0,99
H ₂ líquido, 20 K	4,2
H ₂ sólido, 4,2 K	5,3
MgH ₂	6,5
Mg ₂ NiH ₄	5,9
FeTiH ₂	6,0
LaNi ₅ H ₆	5,5

Fin del tema