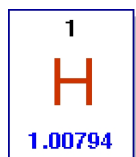
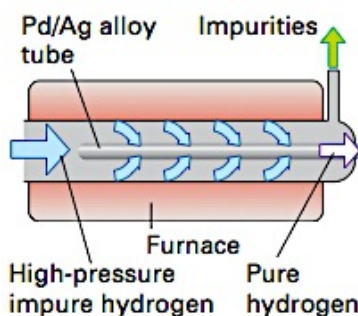




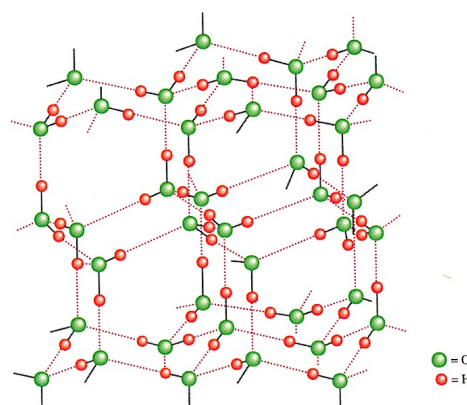
Facultat
de Química



Tema 4B: El Hidrógeno y sus Compuestos



(adaptada de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)



(adaptada de: R. Chang, *Chemistry*, 5th ed, McGraw-Hill Inc., 1994)

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



Facultat
de Química

Tema 4B. Hidrógeno e Hidruros

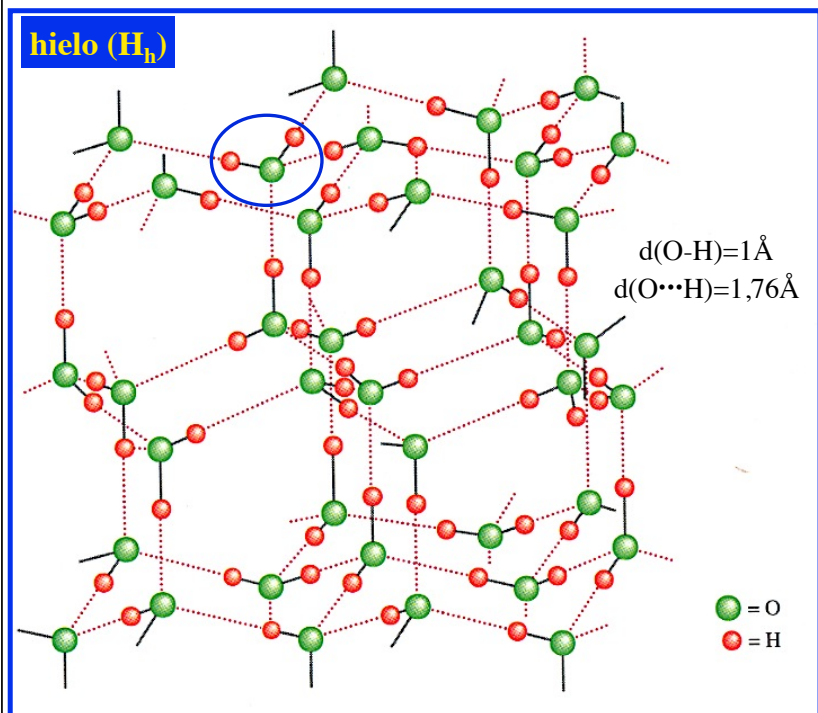
Indice

- 1. Generalidades
- 2. El elemento
- 3. Propiedades del hidrógeno molecular
- 4. Obtención del dihidrógeno
- 5. Aplicaciones industriales del dihidrógeno
- 6. El enlace de hidrógeno en el agua (s, l)
- 7. HIDRUROS
 - 1. Generalidades
 - 2. Clasificación
 - 3. Hidruros salinos o iónicos
 - 4. Hidruros metálicos
 - 5. Hidruros con enlace covalente
- 8. Revisión enlace-H

6. El enlace de hidrógeno en el H_2O

- enlace-H en $H_2O \rightarrow$ p. f./p. e. anormalmente elevados.

Estructura del hielo (a $0^\circ C$ y 1 atm) variedad H_h



(adaptada de: R. Chang, *Chemistry*, 5th ed, McGraw-Hill Inc., 1994)

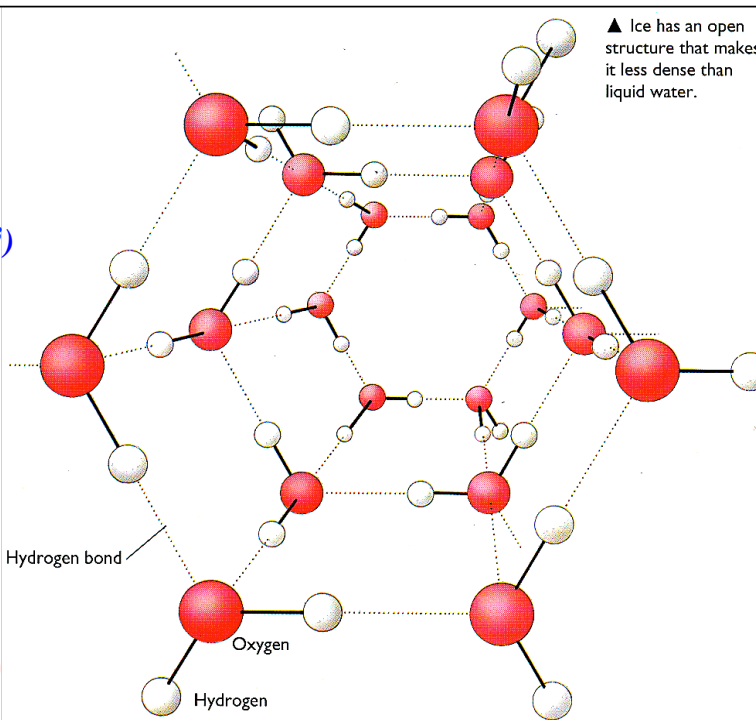
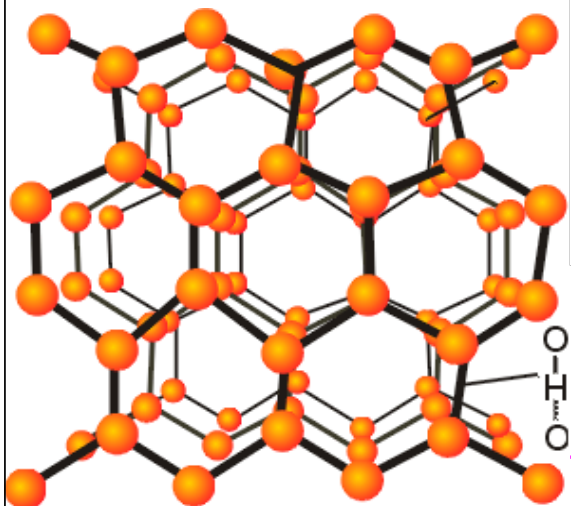
3

• Estructura del hielo

- acusada direccionalidad del enlace $\rightarrow$ favorece estructura abierta
- estructura
 - condicionada por la geometría de coordinación del O
- ¿cuántos enlaces-H puede formar una molécula de agua?
 - 4 enlaces-H por cada átomo de O
- ¿cuántas moléculas de H_2O rodean a una dada?
 - cada O se rodea de 4 O

6. Enlace-H en el $H_2O(s)$

- acusada direccionalidad del enlace
 - ¿por qué $d(\text{hielo}) < d[H_2O(l)]$?
 - densidad del hielo ($0.917 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 - estructura muy abierta con grandes canales

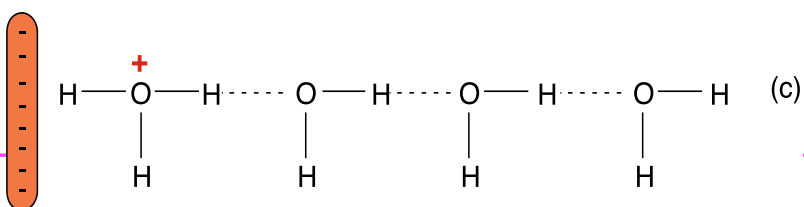
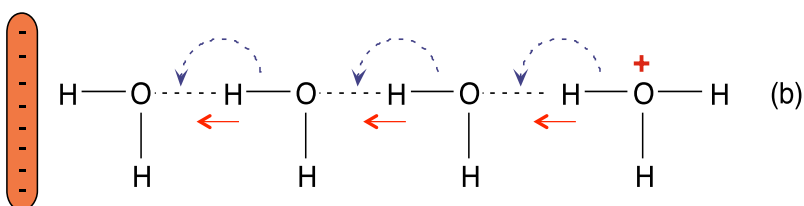
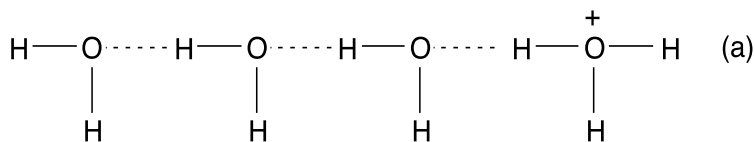


- **hielo flota (afortunadamente para la vida acuática)**

4

6. Enlace de hidrógeno en el $H_2O(l)$: Conductividad eléctrica

- **conductividad eléctrica** → medida de la rapidez a la que se desplazan los iones en la disolución (*movilidad iónica*)
- **disoluciones acuosas de H_3O^+ u OH^-** → conductividad eléctrica mucho más elevada que la de cualquier otro ión (a igual concentración y carga)
- **¿cómo se explica esta mayor conductividad?**



(adaptada de: G. Rayner-Canham,
Química Inorgánica Descriptiva, 2ª ed,
Pearson Educación, 2000)

5

6. Enlace de hidrógeno en el $H_2O(l)$: Conductividad eléctrica

- **¿cómo se explica esta mayor conductividad?**
 - red de enlace-H
 - ión H_3O^+ forma enlace-H con moléculas de H_2O vecinas,
 - si se coloca un electrodo cargado negativamente en la disolución
 - **carga del ión se traslada hasta el electrodo mediante pequeños desplazamientos de átomos**
 - » enlaces covalentes (O-H) y enlaces-H (O $\cdots$ H) intercambian sus posiciones
 - » se origina un ión H_3O^+ en la proximidad del electrodo por estos pequeños movimientos
 - ión H_3O^+ *original* prácticamente no se desplaza

elevada conductividad eléctrica del ión hidronio se explica por el intercambio de posición de enlaces covalentes y enlaces-H, cuando la carga positiva es atraída por el electrodo negativo

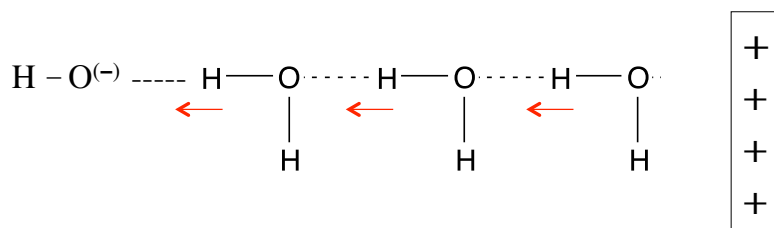
- **Conclusión:**

- *gracias a la red de enlaces-H, pequeños desplazamientos de átomos de H conducen al transporte de la carga + (o -) hasta el electrodo -, (o +), sin casi desplazamiento del átomo portador inicial*

6

Enlace de hidrógeno en el $\text{H}_2\text{O(l)}$: Conductividad eléctrica

- ¿cómo se explica esta mayor conductividad en el caso del OH^- ?
 - red de enlace-H: anión OH^- forma enlace-H con moléculas de H_2O vecinas,
 - si se coloca un electrodo cargado positivamente en la disolución
 - carga del anión se traslada hasta el electrodo mediante pequeños desplazamientos de átomos
 - » enlaces covalentes (O-H) y enlaces-H ($\text{O} \cdots \text{H}$) intercambian sus posiciones
 - » se origina un anión OH^- en la proximidad del electrodo por estos pequeños movimientos
 - anión OH^- *original* prácticamente no se desplaza



- **Conclusión:** gran movilidad de la carga + (o -) sin casi desplazamiento del átomo portador inicial, gracias a la red de enlaces-H

7

7. Compuestos binarios del Hidrógeno: HIDRUROS

1. Generalidades

- electronegatividad del hidrógeno ($\chi = 2,2$)
 - algo mayor que el valor medio de los elementos del S.P.
 - se comporta como *no metal* débilmente electronegativo
- hidrógeno → puede combinarse con la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica,
 - excepción → gases nobles y algunos metales (p.ej. Mn, Fe, Co)
- compuestos binarios de hidrógeno, denominación genérica → **Hidruros**
 - IUPAC → sólo deberíamos denominar hidruros a los compuestos donde el heteroátomo fuera menos electronegativo que H
 - es costumbre denominar *hidruro* a los compuestos binarios de hidrógeno
 - no implica que el átomo de hidrógeno esté cargado negativamente

8

2. Clasificación de los hidruros

7. Hidruros

• 1.- Hidruros iónicos o salinos

- sólidos cristalinos → no conductores de la electricidad
- los forma con los metales más “electropositivos”
 - alcalinos y alcalinotérreos (bloque s)
 - excepción → Be y Mg ¿por qué?
 - » poder polarizante del catión
 - » tamaño del anión [$r(\text{H}^-) \sim 150 \text{ pm} \sim 4 \cdot r_{\text{covH}}$]
 - » BeH_2 → polímero
 - » MgH_2 → intermedio iónico/covalente
- hidruros alcalinos MH → estructura “tipo” NaCl

Ión	densidad de carga ($\text{C} \cdot \text{mm}^{-3}$)
Li^+	52
Be^{2+}	1100
Mg^{2+}	120

• 2.- Hidruros metálicos

- los forma con muchos metales de los bloques d y f
- muchos son *compuestos no estequiométricos*
- son sólidos y presentan conductividad metálica

(*) radio covalente átomo H = 37 pm

9

2. Clasificación

7. Hidruros

• 3.- Hidruros con enlace covalente

- los forma con metales poco “electropositivos” (como Sn y Pb) y con metales cuyos cationes son polarizantes (Be, Al, ...)
- y con todos los no metales → excepto gases nobles
- Subclasificación:
 - a) hidruros moleculares
 - con los elementos de los grupos 14-17: AH_n
 - suelen ser gases o líquidos a temperatura ambiente, ¿por qué?
 - » fuerzas de van der Waals (eventualmente enlace-H)
 - *hidruros moleculares catenados*: hidrocarburos, silanos
 - b) hidruros covalentes polímeros
 - grupo peor definido
 - los forman los metales cuyos cationes son muy polarizantes (elementos próximos al boro) → Be, Al, Ga, ...
 - suelen ser sustancias no volátiles, cristalinas y no conductoras

10

Clasificación de los hidruros según el enlace E-H

hidruros iónicos		hidruros intermedios										hidruros con enlace covalente					He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
hidruros metálicos																	
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

11

Hidruros iónicos o salinos

7. Hidruros

• 1.- ¿Qué elementos los forman?

- los metales del bloque s

– excepción: Be y Mg

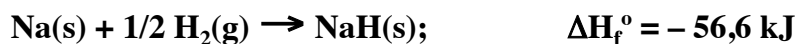
- elementos con bajas EI y ΔH_s ¿por qué?

– comparación con los haluros

» ΔS° similares para formación MH y MX

» ΔG_f° determinada por ΔH_f°

– entalpía de formación menos favorable

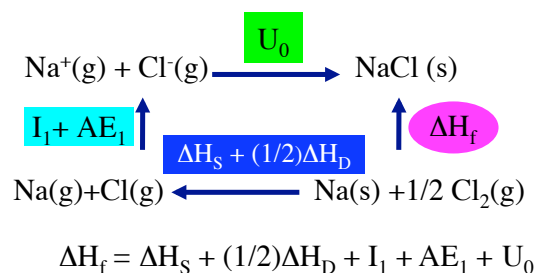


– hidruros menos estables que cloruros

» formación endotérmica del anión H^-



MH y MX $\rightarrow U_0$ similares



12

Hidruro	U_0 (exp) (kJ·mol ⁻¹)	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	Cloruro	U_0 (exp) (kJ·mol ⁻¹)
LiH	-911	-91	LiCl	-862
NaH	-807	-56,6	NaCl	-788
KH	-711	-57,9	KCl	-718
RbH	-644	-47,4	RbCl	-693
CsH	-694	-49,9	CsCl	-668
CaH ₂	-2424	-174,5	CaCl ₂	-2255
SrH ₂	-2257	-177,5	SrCl ₂	-2153
BaH ₂	-2165	-171,5	BaCl ₂	-2053

CONCLUSION: Sólo los metales con bajas ΔH_s y ΔH_1 , formarán hidruros iónicos

13

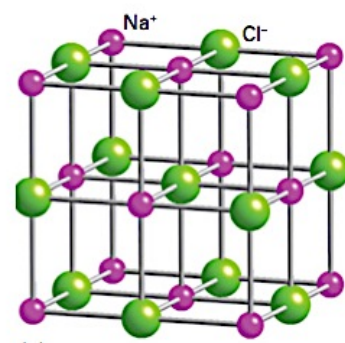
3. Hidruros iónicos o salinos

• 2.- Estructuras de los hidruros iónicos

- a) todos los hidruros alcalinos presentan estructura tipo NaCl
 - H⁻ ocupa las posiciones de Cl⁻
- b) los alcalinotérreos adoptan estructura hexagonal empaquetamiento compacto distorsionada
 - excepciones:
 - » (BeH₂)_n, compuesto polímero → estructura en cadena
 - » MgH₂, naturaleza intermedia (cierto carácter covalente) → estructura tipo rutilo

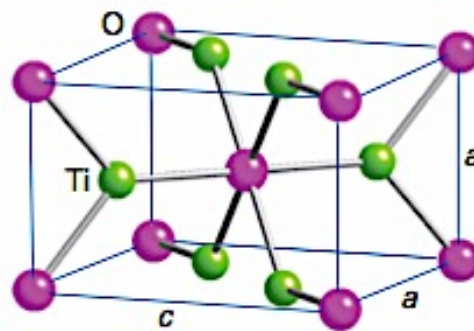
Estructura del Rutilo (TiO₂)

(adaptada de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)



red NaCl

(adaptada de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)



14

• 3.- Propiedades de los hidruros iónicos

- a) sólidos cristalinos blancos
- b) con estructuras típicamente iónicas
 - datos R.X. apoyan existencia de iones M^+ y H^- en la red cristalina
 - U_0 calc. (ecuación de Born-Landé) concuerda con U_0 experimental
- c) puntos de fusión altos
 - LiH, p.f. = 680°C
 - se descomponen antes de fundir, *excepto* LiH
- d) conductividad eléctrica
 - ¿en estado sólido? → no conduce la electricidad
 - ¿el fundido LiH(l)? → conduce la electricidad
- e) electrolisis de LiH(l) coherente con la presencia de H^-
 - ¿qué ocurre en el ánodo? ¿y en el cátodo?

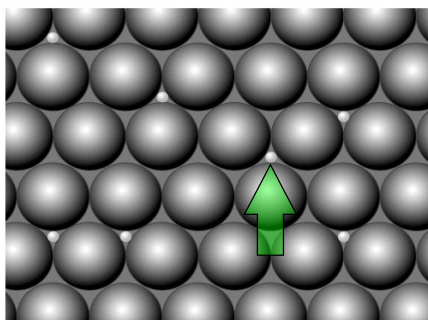


	U_0 (exp) (kJ·mol ⁻¹)	U_0 (teo) (kJ·mol ⁻¹)
LiH	-911	-928
NaH	-807	-798
KH	-711	-706
RbH	-694	-673
CsH	-644	-648
CaH ₂	-2424	-2508
SrH ₂	-2257	-2266
BaH ₂	-2165	-2182

15

• 3.- Propiedades de los hidruros iónicos

- f) densidad mayor que el metal correspondiente
 - los aniones H^- ocupan los huecos de la red metálica
 - fuerte atracción catión-anión → distancia “metal-metal” se contrae al formarse el hidruro



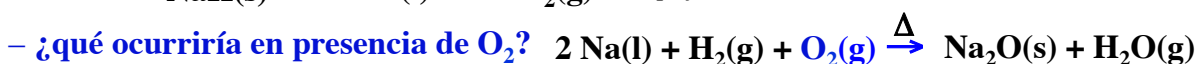
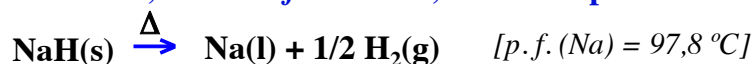
(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

Densidades de los metales del bloque s y sus hidruros (kg/m³)

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

▪ g) estabilidad térmica

- a 400-500°C, en atmósfera inerte, se descomponen en los elementos constituyentes



16

3.- Propiedades de los hidruros iónicos

7. Hidruros

g) estabilidad térmica

– disminuye al aumentar el tamaño del catión



– determinante $U_0 \rightarrow$ disminuye más rápidamente que ΔH_f , ΔH_i

Hidruro	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	T °C inicio descomp	U_0 (exp) (kJ·mol ⁻¹)
LiH	-91	550	-911
NaH	-56,6	210	-807
KH	-57,9	210	-711
RbH	-47,4	170	-694
CsH	-49,9	170	-644
CaH ₂	-181,5	885	-2424
SrH ₂	-180,3	585	-2257
BaH ₂	-177,0	230	-2165

– temperaturas de *disociación* de LiH y MH₂ más elevadas

17

4.- Reactividad de los hidruros iónicos

7. Hidruros

a) hidruros salinos $\rightarrow$ muy reactivos

– baja estabilidad térmica

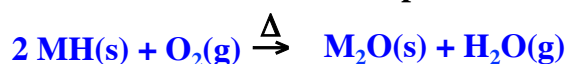
» menor que cloruros correspondientes

» formación endotérmica del anión H⁻



	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	U_0 (exp) kJ·mol ⁻¹
NaH	- 56,6	- 807
NaCl	- 411	- 788

b) arden cuando se calientan en presencia de O₂(g)



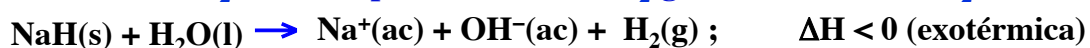
– reactividad aumenta de Li $\rightarrow$ Cs y de Ca $\rightarrow$ Ba

c) hidruros salinos $\rightarrow$ especies reductoras muy enérgicas

– comparables a metales del *bloque s*

– H⁻ potente agente reductor $\rightarrow E^\circ[\text{H}_2(\text{g}) / \text{H}^-(\text{ac})] = - 2,25 \text{ V}$

– reaccionan con H₂O con desprendimiento de H₂(g) $\rightarrow$ inestables en H₂O(l)

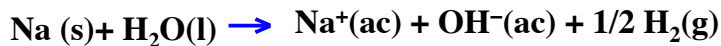
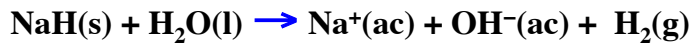


18

- 4.- Reactividad de los hidruros iónicos

- c) H^- potente agente reductor

- reacción con H_2O



- volumen de H_2 desprendido $\rightarrow$ doble que daría el metal progenitor

- reacción con H_2O es,

- » suave para CaH_2

- » vigorosa: LiH , SrH_2 y BaH_2

- » muy violenta: $\text{NaH} \rightarrow \text{CsH}$

- ¿almacenamiento hidruros salinos? $\rightarrow$ ambiente *sin humedad* ni O_2

- » en lugares húmedos se desprende $\text{H}_2(\text{g})$ y gran cantidad de calor

- » sólidos malos conductores del calor

- » temperatura local elevada $\rightarrow$ arderá el H_2

- 4.- Reactividad de los hidruros iónicos

- c) H^- potente agente reductor

- almacenamiento hidruros salinos $\rightarrow$ ambiente *sin humedad* ni O_2

- » RbH , CsH y BaH_2 arden espontáneamente en aire húmedo

- » NaH finamente dividido puede arder en aire húmedo

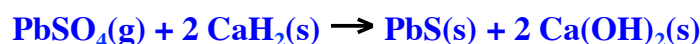
- » llamas difíciles de extinguir $\rightarrow$ capaces de reducir al CO_2

- » ¡¡prohibido!! usar H_2O como extintor en incendios de hidruros salinos

- » (utilizar extintores clase D: NaCl o grafito)

- excelentes pds reductoras enmascaradas por la reducción del H_2O

- » pueden utilizarse como agentes reductores en *ausencia de agua*



- » ¿electrones transferidos?

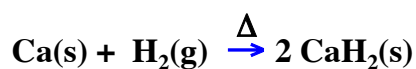
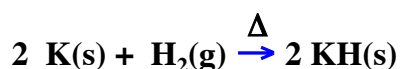
• 5.- Síntesis de hidruros iónicos

- combinación directa del metal con $\text{H}_2(\text{g})$ ($t^\circ = 200^\circ - 700^\circ\text{C}$)

- LiH fácil de preparar en estado fundido

- » reacción rápida

- los restantes hidruros de obtienen en estado sólido



- reacción sólido/gas $\rightarrow$ cinética lenta

- » dispersar el metal en disolvente adecuado ¿para qué?

- » aumentar superficie de contacto

• 6.- Aplicaciones de los hidruros salinos

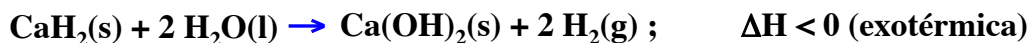
- los de mayor utilidad $\rightarrow$ CaH_2 , NaH y LiH

- a) CaH_2 el de menor reactividad

- se usa como fuente de $\text{H}_2(\text{g})$ en reducciones a escala industrial

- » obtención de B, Ti, V, ...

- y agente desecante de gases inertes (N_2 o Ar) y disolventes orgánicos



- ¿por qué no se deben eliminar grandes cantidades de H_2O ?

- » calor desprendido $\rightarrow$ puede inflamar H_2 generado

- b) LiH ligeramente soluble en éteres y disolventes análogos

- uso en reducciones orgánicas e inorgánicas

- c) NaH

- síntesis de NaBH_4

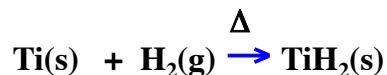
- 1.- ¿Qué elementos forman hidruros metálicos?
 - muchos metales de los bloques d y f pueden *fixar* grandes volúmenes de $H_2(g)$
 - formación del hidruro $\rightarrow$ exotérmica
 - $-\Delta H_f^\circ (ZrH_2) = -170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - ¿simple absorción de H_2 ?
 - $NO \rightarrow$ proceso exotérmico indica que existe interacción
 - suelen presentar *no estequiometría y composición variable*
 - $TiH_{1,5-1,9}$; $MH_{1,5-1,75} \rightarrow M = Zr, Hf$
 - hidruros del bloque f presentan estequiometrías límite MH_2 y MH_3
 - suelen presentar grandes desviaciones de la estequiometría ideal
 - ejemplos de estequiométricos: EuH_2 e YbH_2
 - elementos de los grupos 7 (Mn), 8 (Fe) y 9 (Co)
 - no forman hidruros metálicos

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

• 2.- Síntesis de hidruros metálicos

■ Procedimiento general → por reacción directa

- casi todos los hidruros metálicos se pueden preparar calentando el metal y con altas presiones de $H_2(g)$



- proceso → exotérmico,
 - » a pesar de la elevada energía de disociación del enlace H-H ($436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 - » $\Delta H_f^\circ(ZrH_2) = -170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(UH_2) = -129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- a una presión dada, generalmente, la relación de hidrógeno absorbido, ($x = H/M$), aumenta al disminuir T
 - » la relación x es aún mayor si el metal está finamente dividido
- proceso → fácilmente reversible
 - » a alta T se libera de nuevo H_2 gas

• 3.- Propiedades de los hidruros metálicos

■ a) Propiedades generales:

- su formación acompañada por disminución de densidad
 - » pequeño tamaño átomo de hidrógeno permite su acceso a la red metálica → ocupando huecos tetraédricos y octaédricos
 - » con cierta distorsión de red → ligero aumento volumen del metal
- suelen ser sólidos negros y pulverulentos
- propiedades similares a las de los metales progenitores
 - » duros y quebradizos
 - » brillo metálico
 - » conductividad eléctrica → menor que la del metal progenitor
- las propiedades se modulan conforme varía la relación H/M
- pueden ser pirofóricos
 - » arder espontáneamente en contacto con el aire

4. Hidruros metálicos

• 3.- Propiedades de los hidruros metálicos

■ b) *Propiedades específicas:*

- Pd puede absorber $\text{H}_2(\text{g})$ hasta 1000 veces su propio volumen
- compuesto intermetálico Ni_5La ,
 - » forma una fase de composición límite LaNi_5H_6
 - » tiene una densidad de átomos de hidrógeno (por unidad de volumen) mayor que el $\text{H}_2(\text{l})$
- si se calientan a T elevada liberan $\text{H}_2(\text{g})$
 - » alternativa como almacén de $\text{H}_2(\text{g})$
 - » $\text{H}_2(\text{g})$ disponible para usarse cuando convenga
- distorsión de la red metálica → quebradizos
 - » útil para obtener catalizadores metálicos con pequeño tamaño de partícula

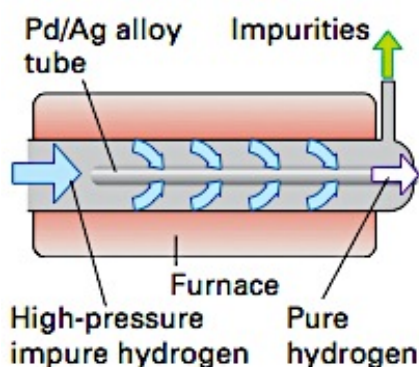
27

4. Hidruros metálicos

• 3.- Propiedades de los hidruros metálicos

■ b) *Propiedades específicas:*

- velocidad de difusión del H_2 a través del metal
 - » muy alta incluso a temp. moderada



(adaptada de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

- la elevada movilidad del H_2 en su seno, permite diseñar dispositivos para
 - » separar H_2 de otros gases,
 - » purificar H_2 a escala industrial

28

- 4.- Aplicaciones de los hidruros metálicos
 - a) como *moderadores de neutrones* en reactores nucleares
 - se emplean los más estables, ScH_2 y ZrH_2
 - b) obtención de una *corriente de $\text{H}_2(\text{g})$ puro*
 - al hidrogenarse el metal se eliminan posibles contaminantes volátiles del propio H_2
 - » no reaccionan con el metal
 - al calentar el hidruro el $\text{H}_2(\text{g})$ generado será puro
 - c) obtención de un *metal finamente dividido y reactivo*
 - formación de algunos hidruros produce gran deformación de la red metálica
 - » se obtiene un hidruro en forma de polvo fino
 - » por calefacción se recupera un metal finamente dividido
 - en otros hidruros la expansión de la red los hace quebradizos
 - » más fáciles de pulverizar

- 4.- Aplicaciones de los hidruros metálicos
 - d) como sistemas de almacenamiento de $\text{H}_2(\text{g})$
 - muchas aleaciones como Ni_5La , pueden absorber y liberar grandes cantidades de $\text{H}_2(\text{g})$,
 - » composición límite LaNi_5H_6
 - » sus densidades de átomos de hidrógeno por unidad de volumen exceden incluso la del $\text{H}_2(\text{l})$
 - » posible uso como almacén de $\text{H}_2(\text{g})$
 - absorción reversible del dihidrógeno por aleaciones
 - » utilizada a escala experimental en autobuses en Europa y USA
 - » H_2 se introduce por bombeo en un depósito lleno de una aleación que absorbe $\text{H}_2(\text{g})$
 - » el paso de una corriente eléctrica por la aleación libera el $\text{H}_2(\text{g})$ que se pasa al motor convencional de combustión interna

5. Hidruros con enlace covalente

7. Hidruros

- 1.- ¿qué elementos los forman?
 - a) los no metales (excepto los gases nobles)
 - b) metales débilmente “electropositivos” como Sn, Pb
 - c) metales con cationes muy polarizantes como Be^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+}
- 2.- subclasificación
 - hidruros *moleculares* formados por
 - los elementos de los grupos 14, 15, 16 y 17
 - hidruros *covalentes polímeros* formados por Be, Al, Ga

1	2	13	14	15	16	17
LiH	$(\text{BeH}_2)_n$	B_2H_6	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	moleculares			

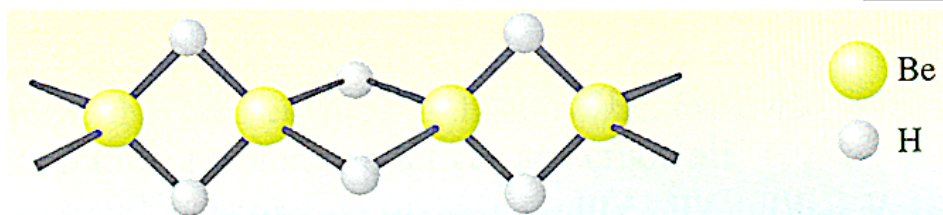
31

5. Hidruros con enlace covalente

7. Hidruros

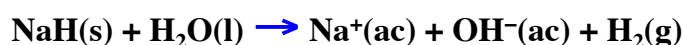
- 3.- Hidruros “covalentes” polímeros
 - formados por Be, Al, Ga
 - estructura → cadenas

Compuesto	T descomp (°C)
BeH_2	~ 250°
AlH_3	> 150°



Estructura del hidruro de berilio $(\text{BeH}_2)_n$ (enlaces tricéntricos: $3c-2e$)

- Reactividad
 - “ BeH_2 ” y “ AlH_3 ” reaccionan con el H_2O como los iónicos
 - » pero la disolución no es alcalina ¿por qué?



32

• 4.- Hidruros moleculares

■ 1) características generales

- compuestos más numerosos del hidrógeno
- todos los enlaces X–H poseen cierto carácter polar
- son volátiles (gases o líquidos) ¿por qué?
 - » $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - » PH_3 (p. e. = -90°C); SnH_4 (p. e. = -52°C)
 - » fuerzas de van der Waals (si X = F, O, N → enlace de hidrógeno)
- formación de cadenas:
 - » carbono → hidrocarburos (Q.O.)
 - » silicio → silanos: $\text{SiH}_4(\text{g})$, $\text{Si}_2\text{H}_6(\text{g})$ [*inflamables*]

■ 2) comportamiento químico

- muchos de estos hidruros son agentes reductores y reaccionan vigorosamente con el O_2 (*)

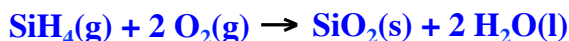
(*) [p. ej. en el $\text{SiH}_4(\text{g})$, el H tiene carácter hidrúrico $\text{H}^{\delta-}$]; electronegatividades (χ): H = 2,2; Si = 1,8 33

• 4.- Hidruros moleculares

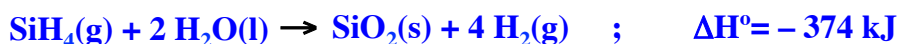
■ 2) comportamiento químico

– i) reactividad frente al O_2

- » CH_4 → estable cinéticamente
- » SiH_4 , PH_3 → *explotan o se inflaman* en contacto con el aire

– ii) reactividad frente al $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- » algunos muy estables frente a disoluciones ácidas o básicas: p. ej. CH_4
- » otros se hidrolizan rápidamente: p. ej. SiH_4 (*)



– iii) estabilidad térmica

- » disminuye al descender en cualquier grupo del SP
- » se debilita enlace X–H

(*) electronegatividades (χ): H = 2,2; Si = 1,8

Estabilidad térmica de Hidruros moleculares (ΔH_f° , kJ/mol).

Gr 14	ΔH_f°	Gr 15	ΔH_f°	Gr 16	ΔH_f°	Gr 17	ΔH_f°
CH ₄	-75	NH ₃	- 46	OH ₂	- 286	HF	- 273
SiH ₄	+34	PH ₃	+ 5	SH ₂	- 21	HCl	- 92
GeH ₄	---	AsH ₃	+ 66	SeH ₂	+ 30	HBr	- 36
SnH ₄	+163	SbH ₃	+145	TeH ₂	+100	HI	+ 26

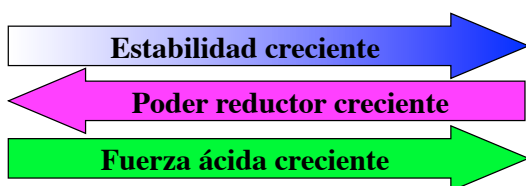
energías de enlace (kJ/mol) en un período: C-H = 411, N-H = 386 O-H = 459 F-H = 565

(*) estabilidad térmica: el enlace X-H se debilita al descender en un grupo

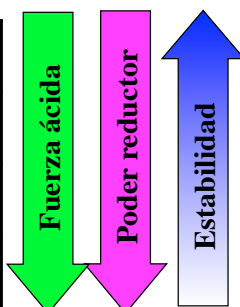
5. Hidruros con enlace covalente

• 4.- Hidruros moleculares

■ 2) comportamiento químico



CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI



	χ_X
$E^\circ(\text{P/PH}_3) = -0,06 \text{ V}$	2,06
$E^\circ(\text{As/AsH}_3) = -0,61 \text{ V}$	2,20
$E^\circ(\text{Sb/SbH}_3) = -0,51 \text{ V}$	1,82
$E^\circ(\text{Bi/BiH}_3) = -0,8 \text{ V}$	1,67

- ¿cómo varía el poder reductor del hidruro en un grupo?
- aumenta con el carácter metálico del elemento X

• 4.- Hidruros moleculares

■ 3) síntesis: métodos generales

– a) los más estables → combinación directa del elemento con H_2

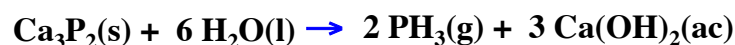
» con halógenos, nitrógeno y oxígeno

» con los halógenos la reacción puede ser violenta

» en algunos casos se requiere activar el proceso (catalizador)



– b) sales binarias de X con metal electropositivo → con agua o ácidos



37

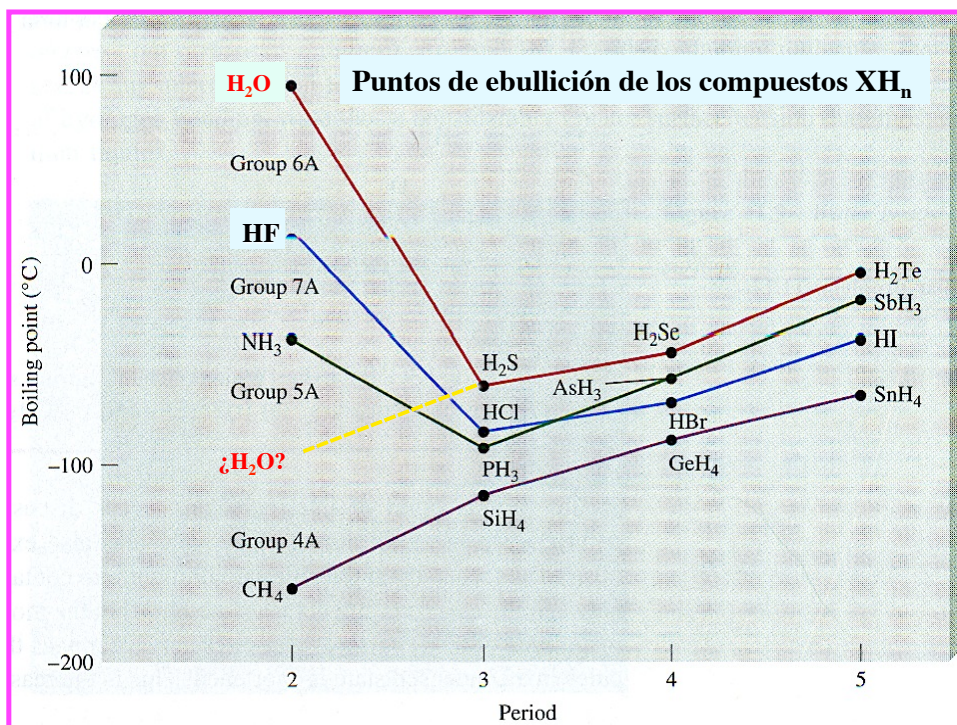
*Facultat
de Química*

Revisión del enlace-H

6. El enlace de hidrógeno

• Grupo 14: CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄

- moléculas tetraédricas, $\mu = 0 \rightarrow$ no polares
- fuerzas dispersión London $\rightarrow$ p. e. aumenta con M_r



(adaptada de: R. Chang, *Chemistry*, 5th ed, McGraw-Hill Inc., 1994)

39

6. El enlace de hidrógeno

- En los grupos 15-17, se observa la misma tendencia que en el Gr.14,
 - **excepción:** hidruro más ligero (NH₃, H₂O, HF) donde p. e. mayor de lo esperado
- p. e. extrapolado para el H₂O -90°C
 - tienen que existir unas fuerzas intermoleculares de mayor intensidad que las de van der Waals

Enlace de hidrógeno

Puntos de ebullición (°C) de XH_n, grupos 15, 16 y 17

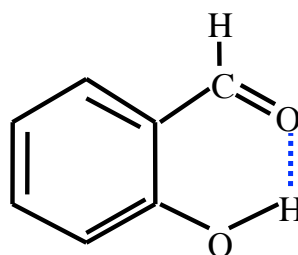
Gr 15	p.e.	Gr 16	p.e.	Gr 17	p.e.
NH ₃	- 33	OH ₂	+ 100	HF	+ 19,5
PH ₃	- 88	SH ₂	- 61	HCl	- 85
AsH ₃	- 62	SeH ₂	- 41	HBr	- 67
SbH ₃	- 17	TeH ₂	- 2	HI	- 35

enlace-H fuerte en NH₃, H₂O y HF

- p. ebullición extrapolado para el H₂O -90°C (si no hubiera enlace-H)
 - el enlace-H aumenta el punto de ebullición del H₂O(l) en casi 200°C

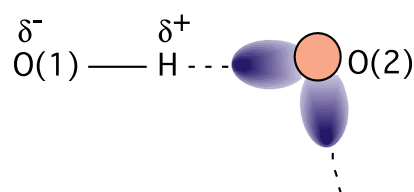
40

- **caso especial de interacción dipolo-dipolo (Keesom)**
 - moléculas polares ($\mu > 0$) del tipo XH_n (X alta electronegatividad)
 - interacción más fuerte de lo esperado en base al valor de μ
- **requisitos para que se forme enlace-H entre una molécula X-H y otra molécula Y**
 - $\text{X-H}\cdots\text{Y}$
 - átomo X tiene que ser un átomo muy electronegativo
 - Y tiene que ser un aceptor protónico (base de Brönsted: *poseer pares solitarios*)
- **tipos de enlace-H**
 - *intermoleculares*
 - asimétrico: $\text{HO-H}\cdots\text{OH}_2$
 - simétrico: $[\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{F}]^-$
 - *intramoleculares*



41

- **energía de la interacción**
 - 10-60 kJ/mol
 - cuanto más electronegativos son X e Y más fuerte es el enlace-H
 - X, Y = F, O, N, ("Cl")



- **enlace intermolecular fuertemente direccional**
- **¿por qué la interacción enlace-H es mayor de lo esperado en base al valor de μ ?**
 - $\text{H-X}\cdots\text{H-X}$ (X = F, O, N): interacción mayor de la esperada para dipolo-dipolo
 - valores de χ : F = 4 ; O = 3,5 ; N = 3 ; H = 2,1
 - elevadas electronegatividades de F, O, N y baja del H
 - enlaces X-H extremadamente polares



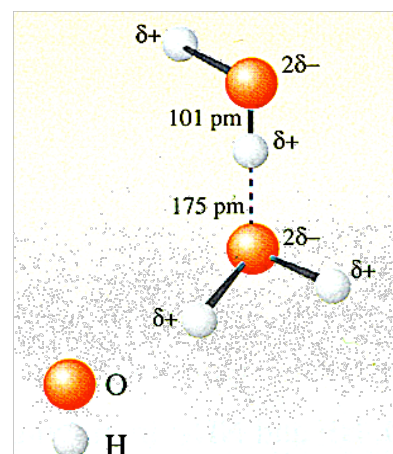
- núcleo positivo (H^+) muy poco apantallado
- atracción muy intensa parte negativa dipolo vecinal

42

6. El enlace de hidrógeno

- se puede considerar como una interacción electrostática entre la carga parcial positiva del H y negativa del átomo electronegativo Y
- orden de magnitud *promedio* de la interacción
 - se estima en $10\text{-}60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - mucho menor que un enlace covalente, pero mayor que las fuerzas de van der Waals

Enlace de hidrógeno (···)	Energía del enlace-H (···) kJ/mol	Enlace covalente	enlace covalente (kJ/mol)
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



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

43

Efecto del Enlace de hidrógeno: Patinaje sobre hielo

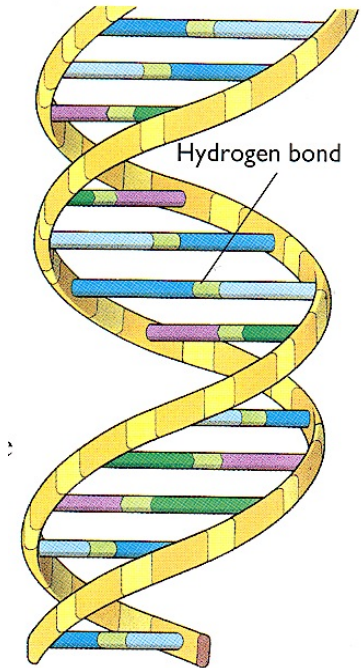
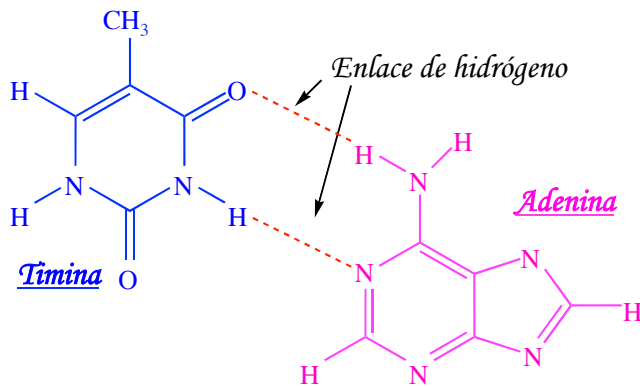
- Densidad del hielo menor que la del agua
 - $\text{H}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)}$
 - principio de Le Chatelier predice
 - la fase más densa se favorece al aumentar la presión
 - la aplicación de presión al hielo hace que se funda → fase líquida más densa
 - la presión de la hoja basta para fundir la superficie del hielo
 - » formando una *capa líquida que reduce la fricción*
 - » incluso a temperaturas de -30°C

Otros efectos de los enlaces de hidrógeno

- anomalías en propiedades macroscópicas como densidad, viscosidad, presión de vapor y carácter ácido-base
- p. f. y p. e. anormalmente alto (hidruros HF, NH₃, H₂O)
- masa molecular inesperadamente elevada → probable dimerización
 - ocurre en muchos ácidos carboxílicos en disolventes apolares o fase vapor

44

- El enlace-H tiene un papel estructural muy relevante
 - El material genético, DNA y RNA, y las proteínas, mantienen sus estructuras secundarias y terciarias gracias al enlace-H



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