



Ejercicios Tema 4 : Hidrógeno e Hidruros

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

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

1.- Escribe las siguientes reacciones químicas ajustadas:

- se calienta óxido de wolframio(VI) e H_2
- H_2 y Cl_2
- aluminio metálico y ácido clorhídrico diluido
- hidruro de aluminio y agua
- $SrH_2(s) + H_2O(l)$
- $Ca_3P_2(s)$ y $H_2O(l)$

• **Solución:**

- a) $WO_3(s) + 3 H_2(g) \rightarrow W(s) + 3 H_2O(g)$
- b) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2 HCl(g)$
- c) $2 Al(s) + 6 HCl(ac) + 12 H_2O(l) \rightarrow 2 [Al(H_2O)_6]^{3+}(ac) + 6 Cl^-(ac) + 3 H_2(g)$
- d) $“AlH_3”(s) + 3 H_2O(l) \rightarrow Al(OH)_3(s) + 3 H_2(g)$
- e) $SrH_2(s) + 2 H_2O(l) \rightarrow Sr(OH)_2(ac) + 2 H_2(g)$
- f) $Ca_3P_2(s) + 6 H_2O(l) \rightarrow 2 PH_3(g) + 3 Ca(OH)_2(ac)$

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

2.- En la primera etapa de la síntesis industrial del H_2 , a partir de metano, se obtiene el llamado syngas (gas de síntesis). a) Escribe la correspondiente reacción ajustada. b) Calcula ΔH° , ΔS° y ΔG° para dicha reacción. c) En el caso de que la reacción no sea espontánea en condiciones TPAE, calcula a qué temperatura será espontánea.

Datos.- $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $H_2O(l) = -286$, $H_2O(g) = -242$, $CH_4(g) = -75$, $CO(g) = -111$;
 $S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: $H_2O(l) = 70$, $H_2O(g) = 189$, $CH_4(g) = 186$, $CO(g) = 198$, $H_2(g) = 131$.

• **Solución:**

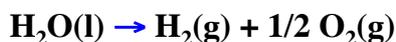
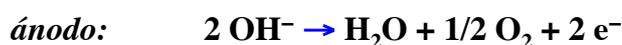
- a) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3 H_2(g)$
- b)
 - $\Delta H_r^\circ = -111 - [-75 - 242] = +206 \text{ kJ}$
 - $\Delta S_r^\circ = 198 + 3 \cdot 131 - 186 - 189 = +216 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
 - $\Delta G_r^\circ = 206 - 298 \cdot (216 \cdot 10^{-3}) = 206 - 64,368 = +141,632 \text{ kJ}$; no espontánea
- c) para $\Delta G_r^\circ = 0 \rightarrow T = \Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ = 206 / 0,216 = 953,7 \text{ K} \cong 680,7 \text{ }^\circ\text{C}$
 - reacción espontánea \rightarrow para $T > 681^\circ\text{C}$
 - proceso industrial trabaja a $\sim 800^\circ\text{C}$ y catalizador de níquel:
 - $\approx \Delta G_r^\circ(800 \text{ }^\circ\text{C}) = 206 - 1073 \cdot (216 \cdot 10^{-3}) = 206 - 231,77 = -25,77 \text{ kJ}$; espontánea

3

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

3.- Escribe las 2 semirreacciones y la reacción global ajustada correspondientes a la síntesis electroquímica de H_2 . a) ¿Qué ventajas e inconvenientes presenta esta síntesis? b) ¿qué precauciones se deben tomar? c) ¿por qué el electrolito es una disolución acuosa de NaOH o KOH en vez de agua?

• **Solución:**



- a) ventajas $\rightarrow H_2(g)$ de elevada pureza
 - *inconveniente* \rightarrow coste elevado de la energía eléctrica
- b) precauciones \rightarrow separar ambos compartimento para que $H_2(g)$ y $O_2(g)$ no entren en contacto
- c) como el agua no es conductora \rightarrow se añade KOH o NaOH
 - añadir una sustancia que aporte iones y que no interfiera en el proceso redox
 - » catión difícil de reducir y anión no oxidable (un Cl^- no sería adecuado)
 - el mejor anión \rightarrow anión común con el disolvente

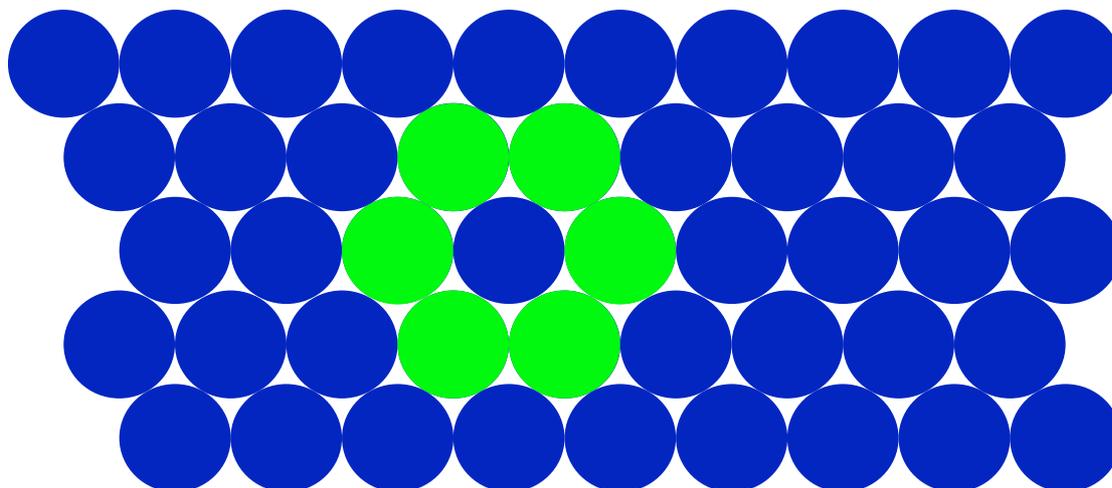
4

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

4.- Los átomos de titanio en el compuesto "TiH₂" definen una red con empaquetamiento cúbico compacto donde los átomos de hidrógeno ocupan los huecos tetraédricos. a) Discutir la posibilidad de que el hidrógeno pueda ocupar los mencionados huecos. b) Justifica el hecho de que la composición límite del hidruro de titanio sea TiH₂.

Datos: radio metálico del Ti = 1,44 Å ; radio atómico del H = 0,37 Å

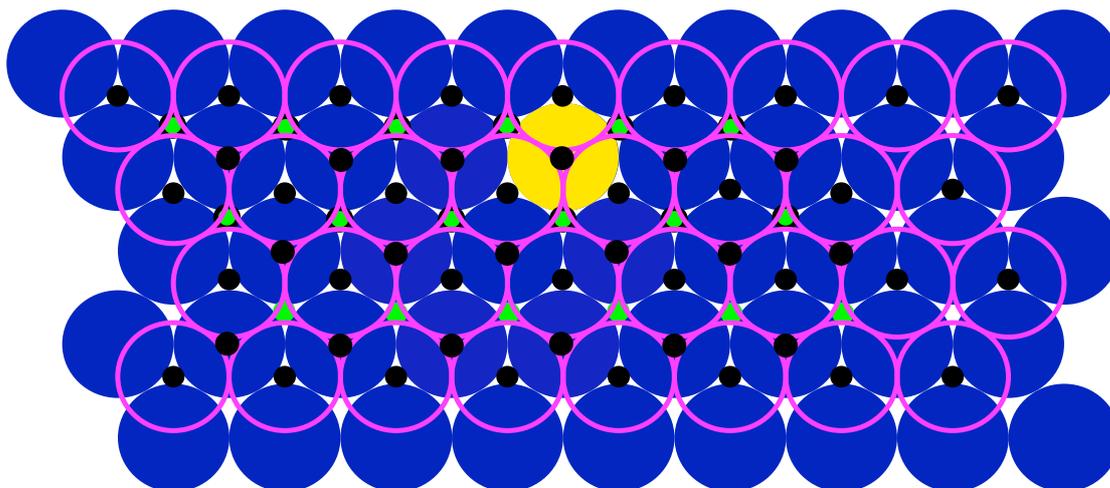
empaquetamiento compacto (1^a capa de esferas: cada esfera se rodea de otras 6)



5

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

• empaquetamiento compacto



• tipos de huecos que se generan:

- octaédricos: hay 1 por cada esfera
- tetraédricos: hay 2 por cada esfera

6

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

4.- Los átomos de titanio en el compuesto "TiH₂" definen una red con empaquetamiento cúbico compacto donde los átomos de hidrógeno ocupan los huecos tetraédricos. a) Discutir la posibilidad de que el hidrógeno pueda ocupar los mencionados huecos. b) Justifica el hecho de que la composición límite del hidruro de titanio sea TiH₂.

Datos: radio metálico del Ti = 1,44 Å ; radio atómico del H = 0,37 Å

• **Solución:**

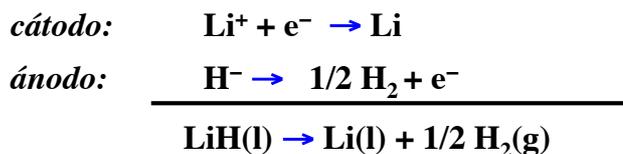
- a) para coordinación 4 tetraédrica
 - $0,225 < \rho < 0,414$
 - $\rho = (r_H/r_{Ti}) = 0,37 / 1,44 = 0,257$
 - el átomo de hidrógeno ocupará hueco tetraédrico
 - como la relación de radios es mayor que 0,225 significa que provocará una pequeña expansión de la red metálica
- b) como hay 2 huecos tetraédricos por cada átomo de titanio
 - composición límite TiH_x → TiH₂

7

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

5.- Escribe las semirreacciones y la reacción global ajustada correspondientes a la electrolisis del hidruro de litio fundido, indicando qué semirreacción corresponde al ánodo y cuál al cátodo.

• **Solución:**



6.- Clasifica, justificando la respuesta, los siguientes hidruros en iónicos, metálicos, moleculares o covalentes polímeros: AlH₃, YbH₂, SnH₄, KH, AsH₃, BeH₂, SrH₂, UH₂, B₂H₆.

• **Solución:**

Elemento unido a H	tipo de hidruro	compuestos
metal muy electropositivo	iónico	KH, SrH ₂
metal electropositivo (cuyo cation es polarizante)	covalente polímero	AlH ₃ , BeH ₂
metales d o f	metálico	YbH ₂ , UH ₂
metales de los grupos 14 y 15 y no metales	moleculares	SnH ₄ , AsH ₃ , B ₂ H ₆

8

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

7.- En la industria química el metanol, CH_3OH , se obtiene por reacción del $\text{H}_2(\text{g})$ con $\text{CO}(\text{g})$, utilizando un catalizador, temperatura de $\sim 250^\circ\text{C}$ y presión de 300 atmósferas.

a) Escribe la correspondiente reacción ajustada y calcula ΔH_r° , ΔS_r° y ΔG_r° para dicha reacción. ¿La reacción será espontánea a TPEA (298 K, 100 kPa)?

b) Realiza un análisis termoquímico de cuáles son las condiciones de P y T más adecuadas para la síntesis del metanol y después compara tus predicciones con las condiciones usadas en la industria química justificando las diferencias.

Datos	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	- 201	239,9
$\text{CO}(\text{g})$	- 110,5	197,7
$\text{H}_2(\text{g})$	---	130,7

• Solución:



– $\Delta H_r^\circ = -201 - (-110,5) = -90,5 \text{ kJ}$;

– $\Delta S_r^\circ = 239,9 - (197,7 + 2 \cdot 130,7) = -219,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

– $\Delta G_r^\circ = -90,5 - 298 \cdot (-0,2192) = -25,18 \text{ kJ}$

– reacción espontánea a TPEA

9

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

7.- En la industria química el metanol, CH_3OH , se obtiene por reacción del $\text{H}_2(\text{g})$ con $\text{CO}(\text{g})$, utilizando un catalizador, temperatura de $\sim 250^\circ\text{C}$ y presión de 300 atmósferas.

b) Realiza un análisis termoquímico de cuáles son las condiciones de P y T más adecuadas para la síntesis del metanol y después compara tus predicciones con las condiciones usadas en la industria química justificando las diferencias.

• Solución:



– proceso exotérmico y con disminución del n° de moles gaseosos

» se favorecerá a baja T y alta P

– predicción termoquímica \rightarrow T baja y P alta

– de hecho la industria trabaja a alta presión, pero utiliza temperatura moderadamente alta ¿por qué?

» el proceso presenta restricciones cinéticas y se requiere el uso de catalizador que es quien impone la temperatura de trabajo (para que sea eficiente)

10



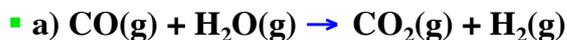
Ejercicios adicionales

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

8.- Escribe la reacción ajustada correspondiente a la 2ª etapa de la síntesis industrial del H₂ (a partir de metano) y determina la energía libre de Gibbs en condiciones estándar, para esta 2ª etapa. a) ¿La reacción será espontánea a TPEA (298 K, 100 kPa)? b) ¿A partir de qué temperatura no será espontánea? c) Escribe la reacción global de la síntesis industrial del H₂ a partir de metano y explica como separarías los gases obtenidos.

Datos	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
CO ₂ (g)	- 394	214
CO(g)	- 111	198
H ₂ O(g)	- 242	189
H ₂ (g)	---	131

• Solución:



- $\Delta H_r^\circ = - 394 - (- 111 - 242) = - 41 \text{ kJ}$

- $\Delta S_r^\circ = 214 + 131 - (198 + 189) = - 42 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

- $\Delta G_r^\circ = - 41 - 298 \cdot (- 0,042) = - 28,484 \text{ kJ}$

- reacción espontánea a TPEA

▪ b) ¿a partir de que T no será espontánea?

- $\Delta G_r^\circ = 0 \rightarrow T = 41/0,042 = 976,19 \text{ K} \cong 703 \text{ }^\circ\text{C}$

- $T > 703 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow$ no espontánea

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

8.- Escribe la reacción ajustada correspondiente a la 2ª etapa de la síntesis industrial del H₂ (a partir de metano) y determina la energía libre de Gibbs en condiciones estándar, para esta 2ª etapa...

c) Escribe la reacción global de la síntesis industrial del H₂ a partir de metano y explica como separarías los gases obtenidos.

• **Solución:**



– absorber el CO₂ (óxido ácido) en una disolución básica de K₂CO₃(ac)

» el H₂ no se absorbe



– calentar la disolución resultante,



– se recupera el CO₂ y se recicla la disolución básica de K₂CO₃(ac)

13

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

9.- Escribe la reacción ajustada del H₂ con O₂ y calcula ΔH°, ΔS° y ΔG° por mol de producto formado.

Datos.- ΔH_f°[H₂O(g)] = -242 kJ·mol⁻¹; S°(J·mol⁻¹·K⁻¹): O₂(g) = 205, H₂(g) = 131, H₂O(g) = 189.

• **Solución:**



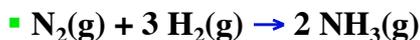
– ΔH_r° = ΔH_f°[H₂O(g)] = - 242 kJ

– ΔS_r° = 189 - 131 - (½) · 205 = - 44,5 J·K⁻¹

– ΔG_r° = - 242 - 298 · (- 0,0445) = - 228,74 kJ **reacción espontánea**

10.- Explica, sin consultar datos termodinámicos, si la síntesis del amoníaco, a partir de H₂ y N₂ es un proceso cuya espontaneidad viene determinada por la entalpía o por la entropía.

• **Solución:**



– ya que ΔS_r° < 0, la espontaneidad se deberá a que la reacción es exotérmica (ΔH_r° < 0)

14

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

11.- Explica por qué, a igualdad de concentraciones, la conductividad del anión OH^- en medio acuoso es más elevada que la de otros aniones.

• **Solución:**

• ¿cómo se explica esta mayor conductividad 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 (O \cdots 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



15

Ejercicios T-4: Hidrógeno e Hidruros

12.- De las siguientes afirmaciones referidas a los hidruros iónicos, explica cuáles son verdaderas y cuáles falsas: a) todos los hidruros iónicos funden a temperatura relativamente elevada y el fundido es conductor de la electricidad; b) tienen menor densidad que los metales progenitores; c) cuando se calientan al aire se descomponen en los elementos constituyentes; d) cuando reaccionan con el agua, el volumen de H_2 desprendido es el mismo que daría el metal progenitor; e) en caso de incendio en un almacenamiento de hidruros iónicos se debe utilizar agua en la extinción del incendio.

• **Solución:**

- a) FALSA → sólo el LiH funde sin descomposición (y el fundido es conductor); todos los demás se descomponen antes de fundir
- b) FALSA → tienen mayor densidad que el metal progenitor
 - H^- ocupa los huecos de la red y debido a las fuertes atracciones electrostáticas $\text{M}^+ \text{H}^-$ se contrae la distancia $\text{M} \cdots \text{M}$
- c) FALSA: $2 \text{MH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{M}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
 - sólo en atmósfera inerte se descomponen en los elementos
- d) FALSA → se desprende el doble de H_2
 - $\text{MH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOH} + \text{H}_2$; $\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOH} + 1/2 \text{H}_2$
- e) FALSA → el incendio se propagaría al formarse H_2 que es inflamable.

16