

TEMA 7

El hidrógeno



Descubrimiento

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



Paracelso



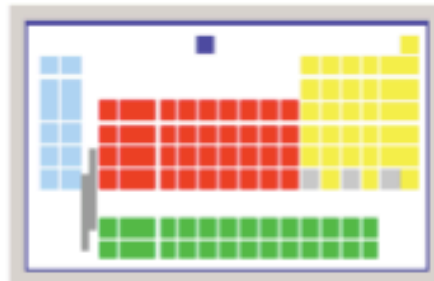
H. Cavendish
(1731-1810)

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



Posición en la Tabla Periódica

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



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

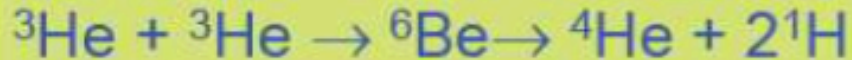
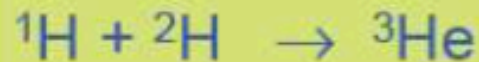
Como consecuencia de todos estos argumentos no es infrecuente encontrar tablas periódicas en las que se ubica a este elemento en el centro, sin adscripción a ningún grupo de elementos.

Presencia en la naturaleza

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

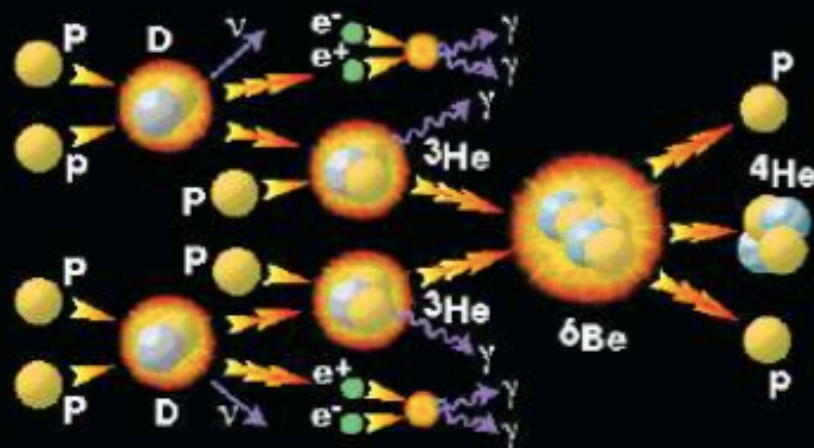
Hidrógeno en las estrellas

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



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

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

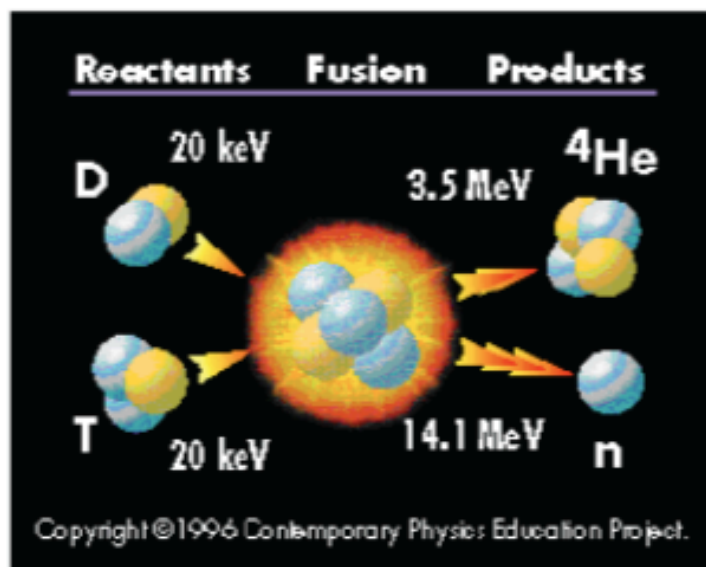


Copyright © 1997 Contemporary Physics Education Project.



Reactores de fusión

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



<http://www.foe.er.doe.gov/>

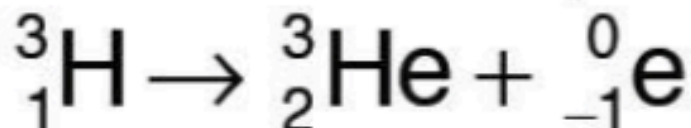
<http://www-fusion.ciemat.es/fusion/iter/ITER-eng.html>

El elemento H

- Isótopos
- Agua deuterada

Isótopos de hidrógeno

- El H tiene dos isótopos estables y un tercero radioactivo:
 - **Protio** (hidrógeno-1), o simplemente hidrógeno, abundancia natural: 99.04%. Spin nuclear: 1/2
 - La presencia de un spin nuclear 1/2 en el hidrógeno, junto con su abundancia son la base de la Resonancia Magnética Nuclear de protón.
 - **Deuterio** (hidrógeno-2), o D; abundancia: 0.0115 %. Spin nuclear: 1
 - **Tritio** (hidrógeno-3). Isótopo radioactivo (vida media 12.26 años). Abundancia: $7 \cdot 10^{-16}$ %. Decae a helio-3 emitiendo una partícula β . Hay una significativa demanda de Tritio para:
 - **usos médicos**: en su desintegración el T emite electrones de baja energía pero no rayos X (mucho más peligrosos)
 - **usos militares**: para la fabricación de las bombas de hidrógeno (que en realidad son bombas de tritio)



Isótopos de hidrógeno

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

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

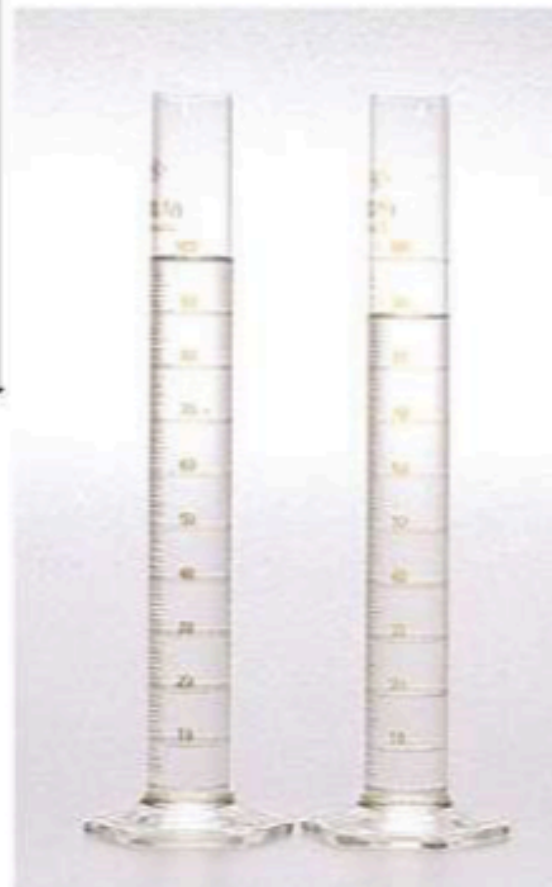
La deuteración (sustitución de H por D) es un método muy útil para dilucidar el mecanismo a través del cual ocurren determinadas reacciones químicas (marcador químico).

H₂O vs. D₂O

Propiedades físicas del agua normal y pesada

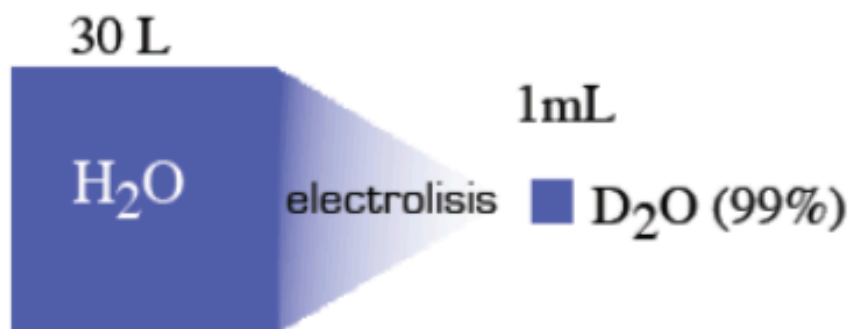
	H ₂ O	D ₂ O
Punto de fusión (°C)	0	3.8
Punto ebullición (°C)	100	101.4
Densidad a 20°C (g·cm ⁻³)	0.997 g/mL	1.104 g/mL
Temp. de máxima densidad	4°C	11.6 °C
K _w	10 ⁻¹⁴	3 10 ⁻¹⁵
Movilidades iónicas a 18°C		
K ⁺	64.2	54.5
Cl ⁻	65.2	55.3
H ⁺ (o D ⁺)	315.2	213.7
Constante dieléctrica a 20°C	82	30.5
Solubilidad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

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



Obtención del D₂O

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



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

Usos comerciales del D_2O

- Su uso principal es el **moderador en reactores nucleares** de agua pesada (reduce la velocidad de los neutrones producidos en la fisión, permitiendo el sostenimiento de la reacción en cadena; el agua ordinaria es un buen moderador pero absorbe neutrones lo que fuerza a utilizar uranio enriquecido. Si se utiliza D_2O se puede utilizar uranio natural (0,7% U-235))
- En las **reacciones de deuteración** se prefiere utilizar D_2O en vez de D_2 . Se pueden preparar compuestos con deuterio por reacciones de intercambio para lo cual normalmente se utiliza D_2O .
- El agua pesada se puede utilizar como **disolvente** de modo análogo al H_2O puesto que permite estudiar qué pasa con los átomos de hidrógeno en las reacciones químicas.

Comportamiento químico del hidrógeno

- La capacidad de combinación del hidrógeno con otros elementos está marcada por la disponibilidad de **un electrón en su única capa** lo que permite:
 1. La **pérdida** de su único electrón (originando la especie H_3O^+ , H^+)
 2. La **ganancia** de otro electrón, completando así su única capa (originando el anión hidruro, H^-), o
 3. La **compartición** de dicho electrón con otro átomo al que se uniría mediante un enlace covalente más o menos polar.
- Pero la versatilidad del hidrógeno es mucho mayor puesto que además puede:
 1. Participar en enlaces formados por dos electrones y que implica a tres centros (**2e-3c**). Es la situación típica de los hidruros de B, Al y Be, y normalmente se asocia a compuestos denominados genéricamente **deficientes en electrones**.
 2. Formar **hidruros intersticiales** con metales de transición en los que el enlace con los átomos metálicos no está en modo alguno claro.
 3. Cuando se enlaza con los átomos más electronegativos (F, O y N), exhibe una inusual fuerza atractiva intermolecular: **el enlace por puente de H**.
- **Todos estos aspectos enriquecen enormemente la química de un elemento tan sencillo como el Hidrógeno**

La molécula de hidrógeno

- El H_2 es la forma estable de hidrógeno en condiciones normales
 - denominación: hidrógeno molecular o dihidrógeno
- La molécula de H_2 :
 - Energía de enlace elevada para un enlace sencillo (H–H: $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vs Cl–Cl: $242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). **Reacciones lentas a temperatura ambiente. Necesidad de catalizadores**
 - Distancia de enlace corta: $0.7 \text{ \AA}$
 - P^0 ebullición muy bajo 20K (las fuerzas intermoleculares son muy débiles, es una molécula apolar)
 - Gas incoloro e inodoro
 - Prácticamente insoluble en agua
 - El H_2 tiene la densidad más baja de todas las sustancias conocidas ($0,09 \text{ g/cm}^3$)

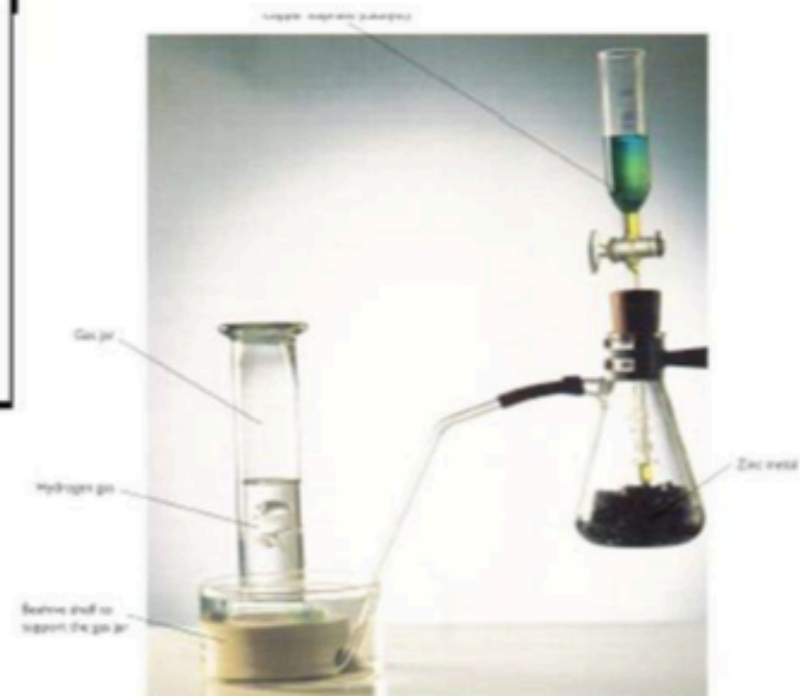
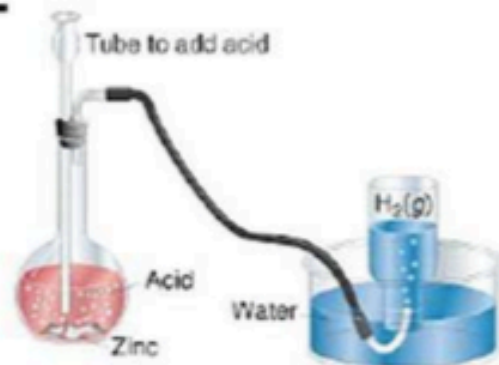
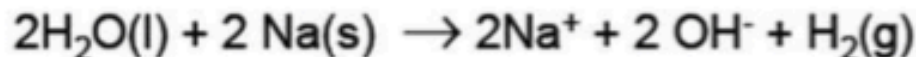
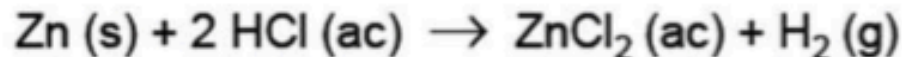
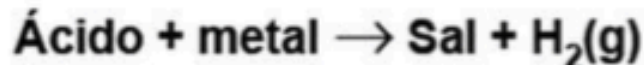
Síntesis del hidrógeno

- El hidrógeno **no se encuentra libre** en nuestro planeta, pero es muy abundante formando parte de compuestos químicos.
- Los métodos de preparación de hidrógeno implican procesos químicos, cuya naturaleza depende de que en el compuesto de partida el hidrógeno se encuentre como:
 - **cación** (H^+ , H_3O^+) (en los ácidos y en el agua). **Es necesario reducir la especie H_3O^+ .**
 - **anión** H^- (en los hidruros iónicos). **Es necesario oxidar la especie H^- .**
 - **unido covalentemente a otro átomo** formando parte de una molécula. **Se requiere la ruptura del enlace E–H**

Síntesis del hidrógeno

1. Reducción del ión $H^+(ac)$

1. Mediante la reacción de ácidos no oxidantes diluidos, HCl o H_2SO_4 diluido con metales *electropositivos* como Zn , Al , Fe . Debido a la escasa solubilidad en H_2O podemos recoger el H_2 por desplazamiento del agua.
2. Reacción del H_2O con un metal muy reductor (alcalino o alcalino-térreo)

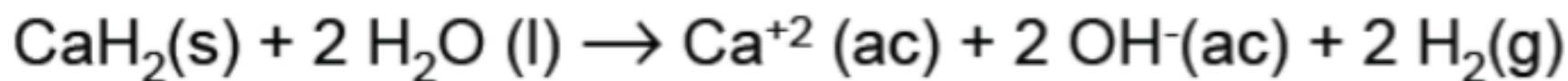


Síntesis del hidrógeno

2. Oxidación del ión H^-

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

Hidruro salino + agua $\rightarrow$ hidróxido + $H_2(g)$



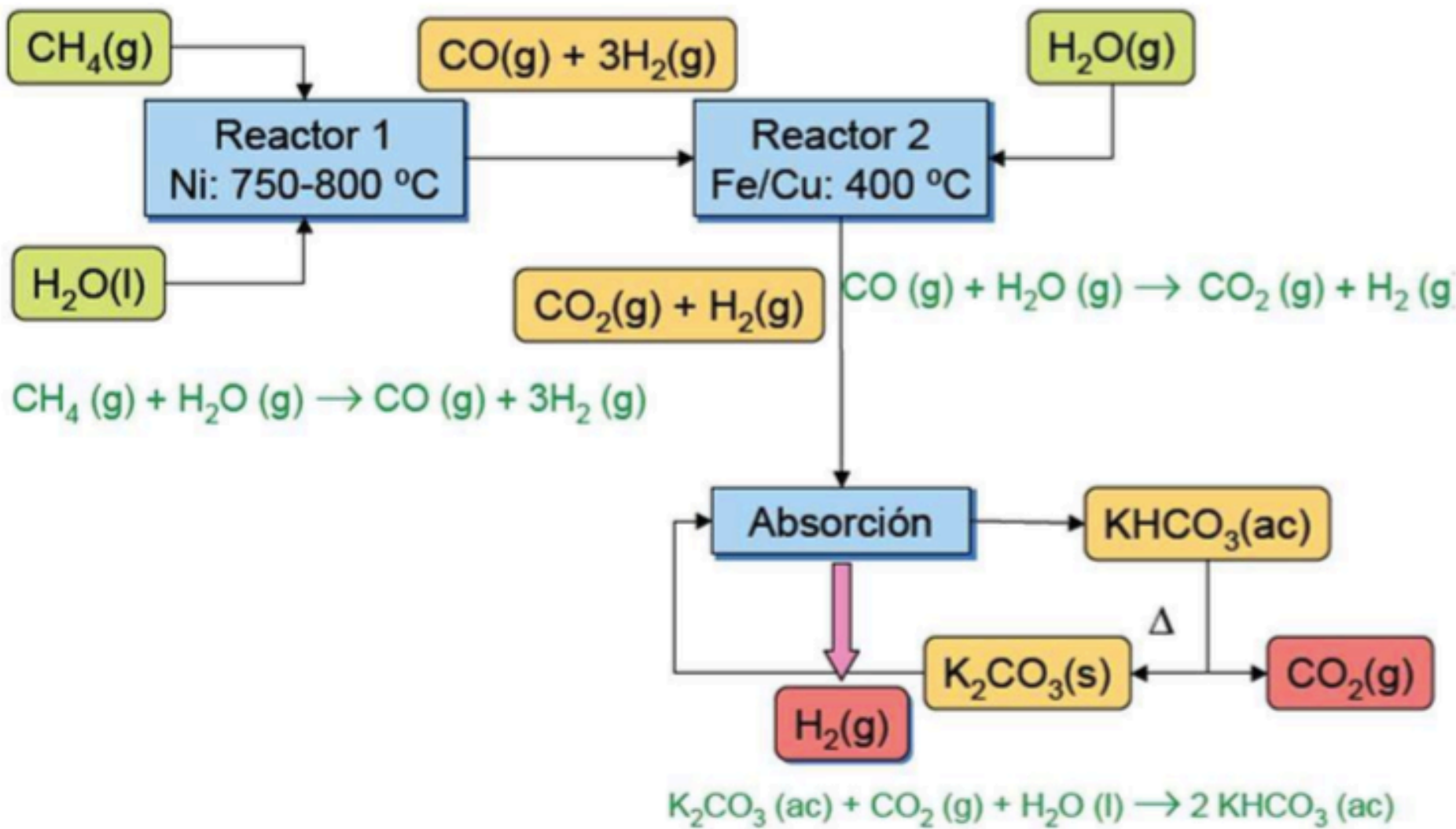
Obtención industrial

- El **principal método**: A partir de hidrocarburos de bajo peso molecular (por ejemplo: metano, CH_4)
- Otros métodos:
 - electrolisis del agua
 - oxidación parcial de carbón
 - recuperación del dihidrógeno generado en el proceso de refino de hidrocarburos
 - recuperación del dihidrógeno generado en las celdas electrolíticas.

- Electrolisis de salmuera

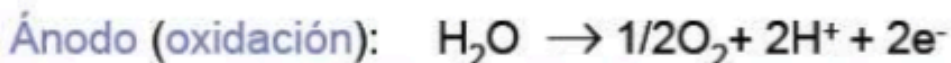
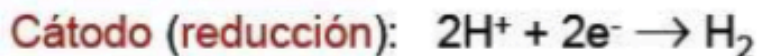


Reformado del vapor de hidrocarburos



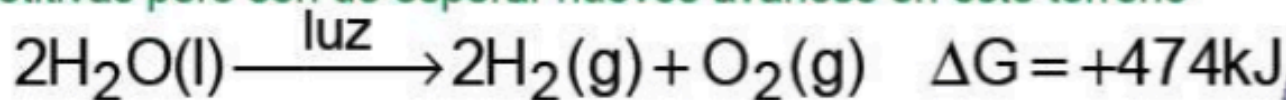
Obtención mediante electrolisis del agua

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



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

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

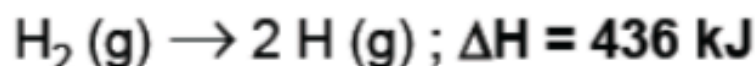


ELECTROCHEMISTRY

Electrolysis
of Water

Reactividad del H₂

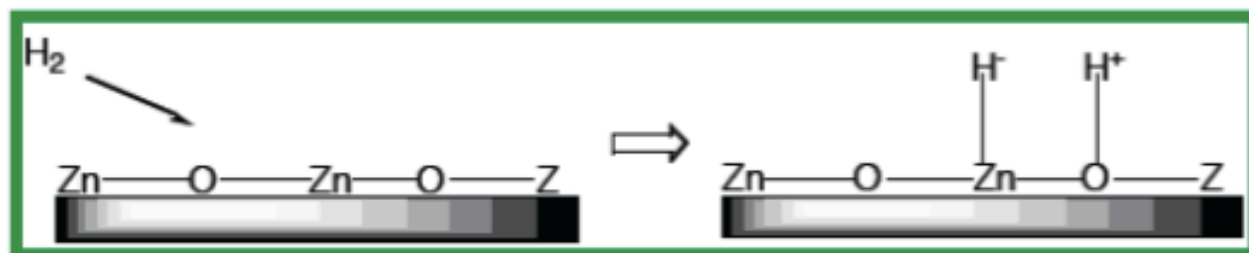
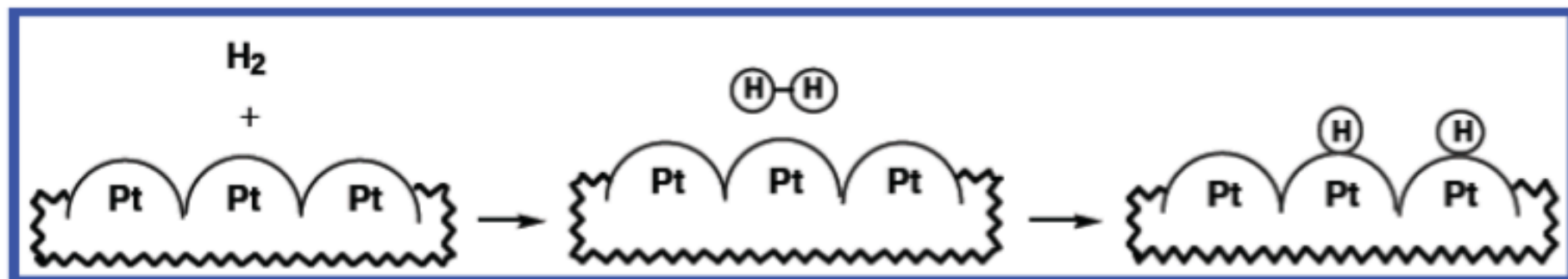
- El dihidrógeno no es especialmente reactivo
 - La **elevada energía del enlace** H–H, 436 kJ·mol⁻¹ implica que la reacción de disociación tenga una elevada energía de activación
 - La ausencia de orbitales moleculares vacíos o pares de electrones no compartidos, **imposibilita mecanismos de reacción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



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

Activación por disociación

- **Homolítica**: disociación en dos átomos de H. La quimisorción sobre platino de H_2 . Se utiliza este metal para catalizar la hidrogenación de alquenos.
- **Heterolítica**: disociación en dos especies iónicas. La reacción del H_2 en la superficie del ZnO_2 .



Reacciones del hidrógeno

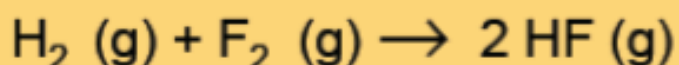
- El H_2 reacciona vigorosamente con muchos elementos.
 - Destacan las reacciones con los halógenos, dioxígeno y dinitrógeno
 - Reacciona con muchos óxidos metálicos reduciendo el metal
$$\text{CuO(ac)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$
 - Reacciona con metales activos como alcalinos y alcalino-térreos formando hidruros
 - con metales de transición: hidruros no estequiométricos

Table 19.2 *Chemical properties of hydrogen*

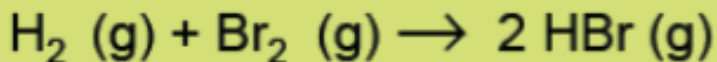
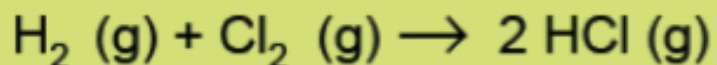
Reactant	Reaction with hydrogen
Group 1 metals (M)	$2 \text{M(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{MH(s)}$
Group 2 metals (M, not Be or Mg)	$\text{M(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MH}_2(\text{s})$
some <i>d</i> -block metals (M)	$2 \text{M(s)} + x \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{MH}_x(\text{s})$
oxygen	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O(l)}$
nitrogen	$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$
halogen (X_2)	$\text{X}_2(\text{g, l, s}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HX(g)}$

Reacción con los halógenos

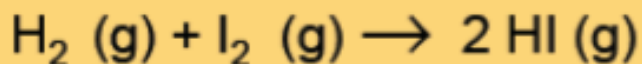
- Reacciona con los halógenos dando haluros de hidrógeno
- Cambia drásticamente la velocidad del proceso, **disminuyendo la reactividad conforme se desciende en el grupo.**



El dihidrógeno reacciona **violentamente**, incluso a bajas temperaturas, con el flúor



Las reacciones con el cloro y con el bromo son lentas en la oscuridad pero son **catalizadas por la luz**



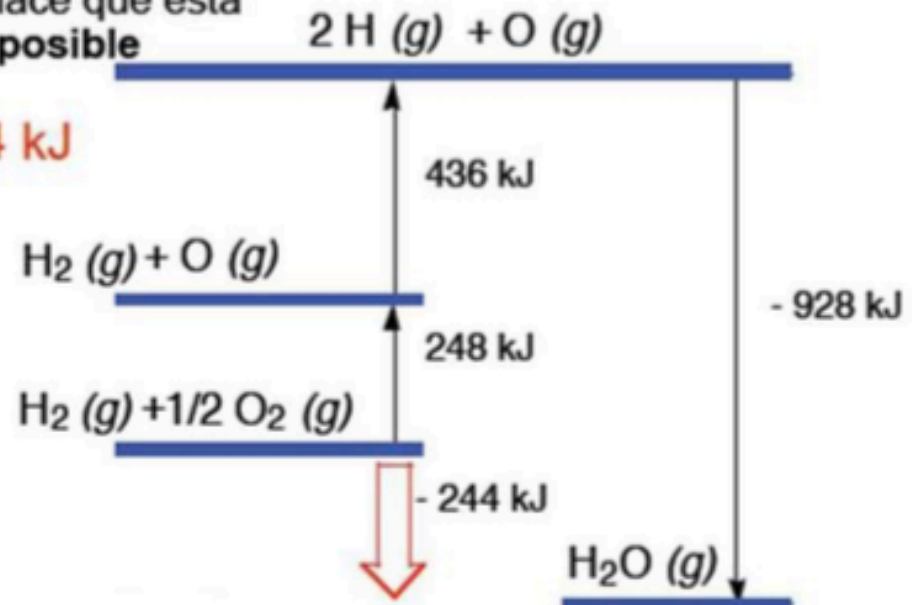
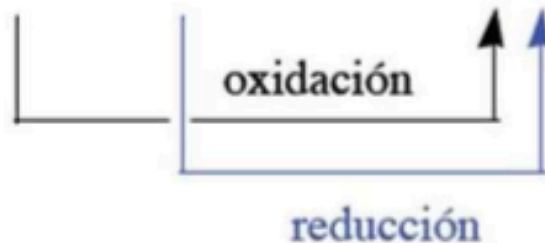
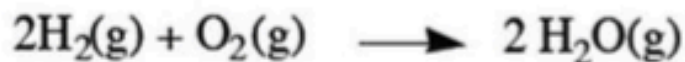
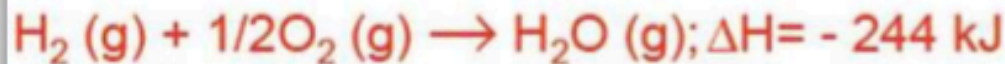
La reacción con el iodo está termodinámicamente poco favorecida

Reacción con el oxígeno

- El dihidrógeno reacciona con el oxígeno molecular en un proceso **exotérmico** en el que el H_2 se oxida a agua:
 - Necesita de la activación mediante una **chispa**
 - Si en la reacción interviene una gran cantidad de hidrógeno, la reacción es **explosiva**. (*mecanismo radicalario*)
 - Los sopletes de O_2/H_2 consiguen, gracias a esta reacción, temperaturas del orden de $3000^\circ C$.
 - La gran energía del enlace O-H ($464 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) formado compensa sobradamente el alto coste que supone la ruptura del enlace H-H y hace que esta reacción sea **termodinámicamente posible**

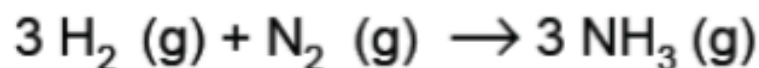


explosión del Hindenburg (1937)



Uso industrial del hidrógeno

- **Obtención del NH_3 . Fijación industrial del nitrógeno** (50% del H_2 utilizado en la industria, síntesis de Haber)

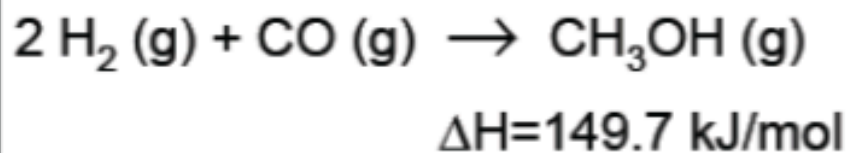
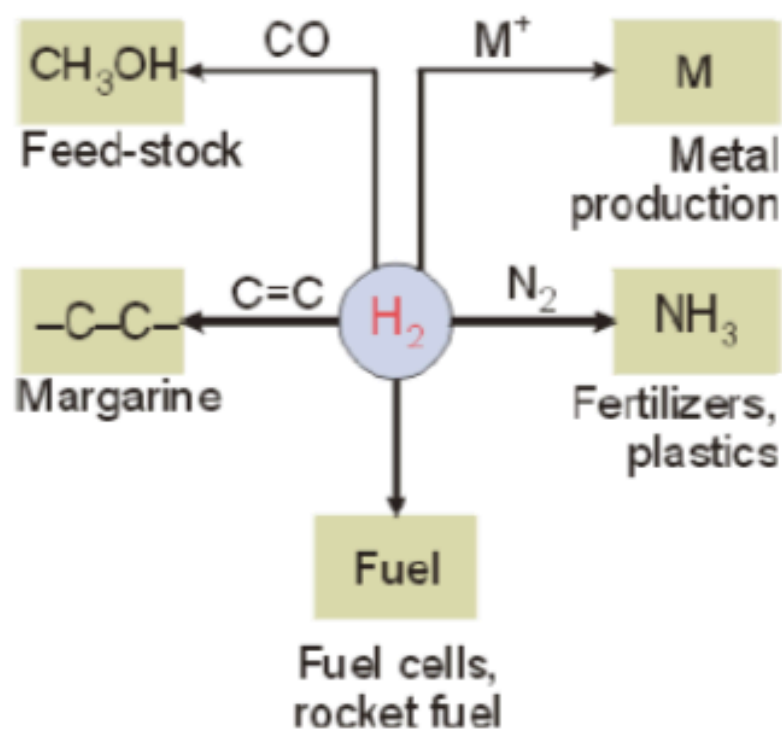


- **Producción de productos orgánicos como el metanol**

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

Es importante en diversos usos:

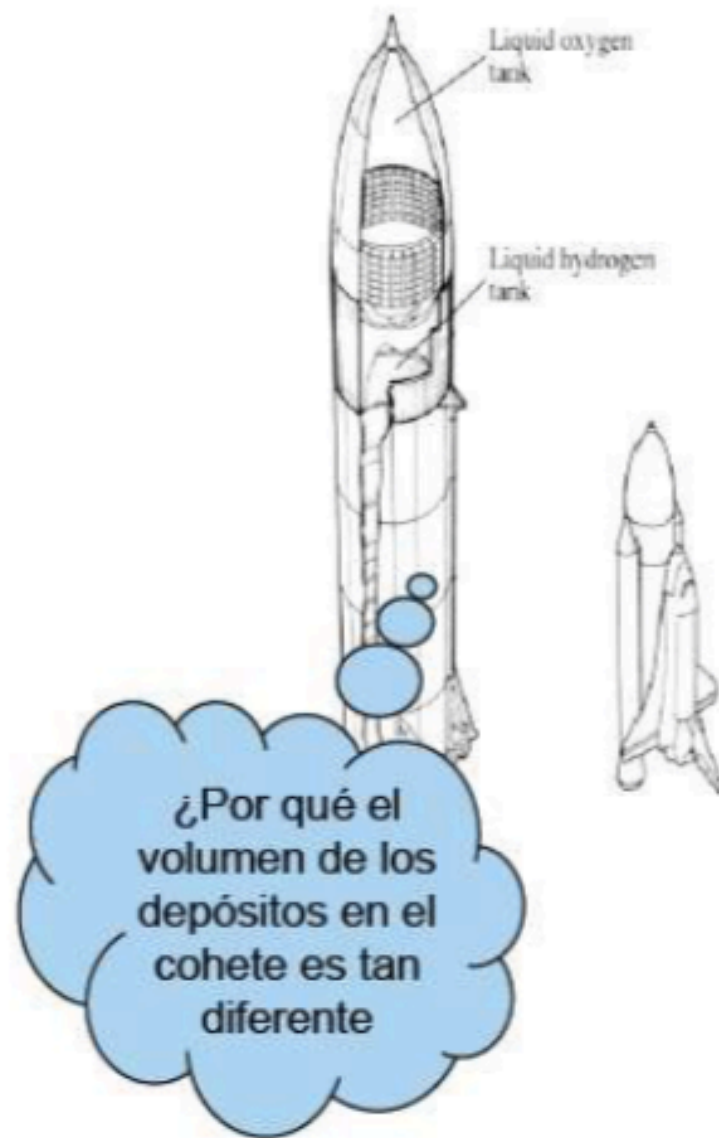
- aditivo en gasolinas sin plomo
- como precursor de otros compuestos orgánicos como el metanal o el ácido acético
- la síntesis de plásticos y fibras
- el metanol se utiliza como combustible



Cu catalizador; $T=250^\circ\text{C}$ y 30 atm.

Uso industrial del hidrógeno

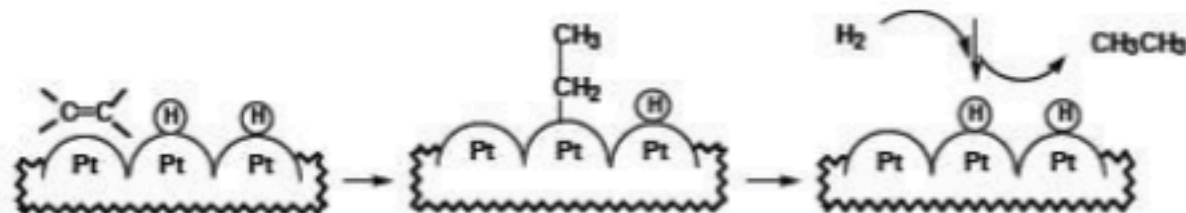
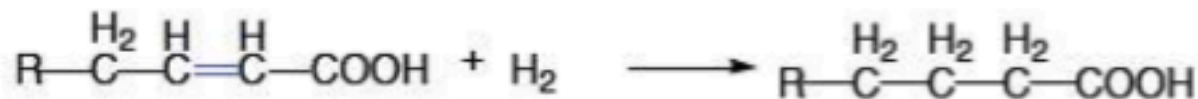
- **Utilización como combustible**
 - Cohetes espaciales
 - Pilas de combustible:
¿alternativa a los derivados del petróleo?
- **Producción de HCl**
- **Como gas licuado**
 - importante en criogénia y el estudio de la superconductividad



Uso industrial del hidrógeno

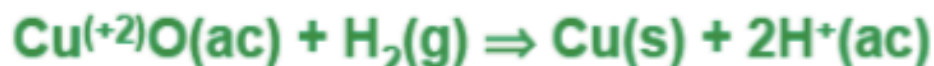
- Industria alimentaria. **Hidrogenación** de compuestos orgánicos insaturados:

- El H_2 se utiliza como un agente reductor de los enlaces $C=C$ formando aceites y grasas saturados.
- Los ácidos grasos insaturados son hidrogenados con H_2 utilizando metales finamente divididos como Ni, Pd o Pt como catalizadores.
- La adición de H_2 a los dobles enlaces posibilita que aceites, que son líquidos a temperatura ambiente, se conviertan en grasas sólidas lo que aumenta su valor comercial (**aceites vegetales a margarina**).

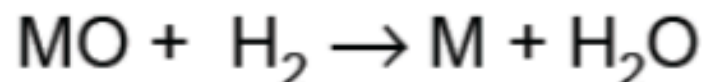
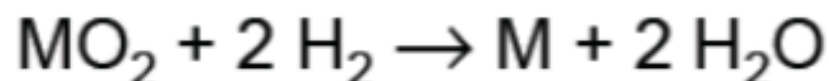
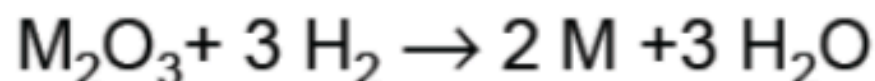
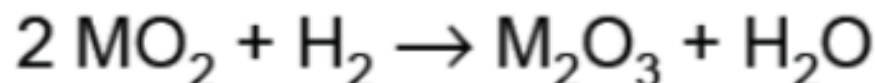
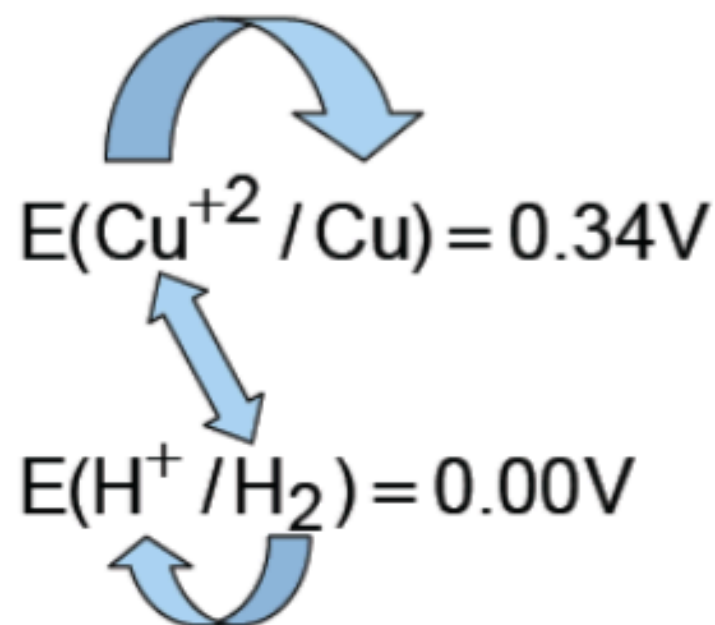


Uso industrial del hidrógeno

- **Reducción de menas metálicas (33% del H₂ producido)**
 - El H₂ sólo es competitivo como reductor en factorías donde la generación de H₂ se realiza a muy bajo coste.
 - Por llevarse a cabo en medios acuosos se denominan genéricamente Hidrometalurgia

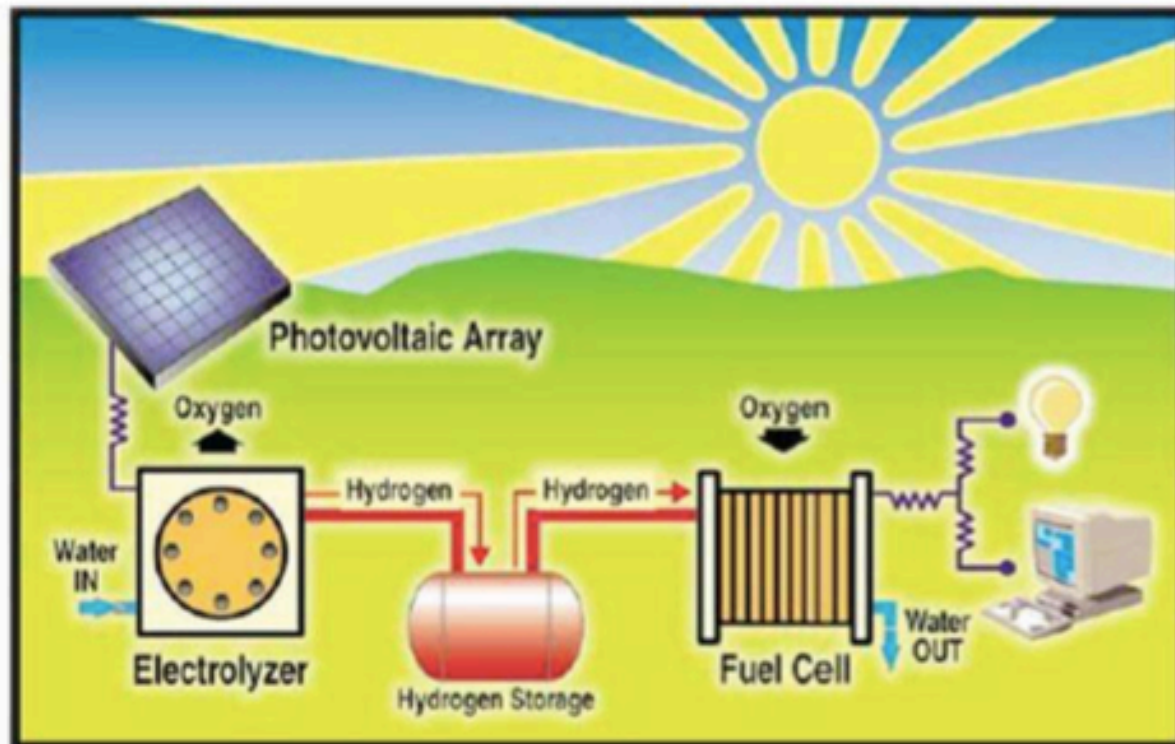


- En general para la reducción de menas metálicas se siguen utilizando métodos pirometalúrgicos con el C (o CO) como principal reductor.



Economía del hidrógeno

- El hidrógeno puede ser utilizado como fuente de energía (**combustible**) en el futuro debido a:
 - su alto contenido de energía por unidad de masa
 - buenas propiedades como depósito de energía: en el enlace químico
 - en su combustión produce únicamente H_2O , un compuesto inocuo
 - su almacenamiento y manejo es razonablemente seguro



Economía del hidrógeno

- Obtención cara:
 - Es necesario obtener un procedimiento económicamente rentable de obtención de H_2 (utilizando energía solar o nuclear)
 - La electrolisis es el mejor procedimiento hasta ahora.
- Almacenamiento:
 - El H_2 es un gas incluso a temperaturas muy bajas
 - Un depósito de $H_2(g)$ es demasiado grande para ser ubicado en un automóvil

Almacenamiento del hidrógeno

- Almacenamiento en un compuesto sólido y liberación cuando sea necesario.
- Hidruros metálicos como el que forma con el LaNi_5
 - absorben H_2 a 2.5 atm y lo liberan a 1 atm.
- Aleaciones de Mg

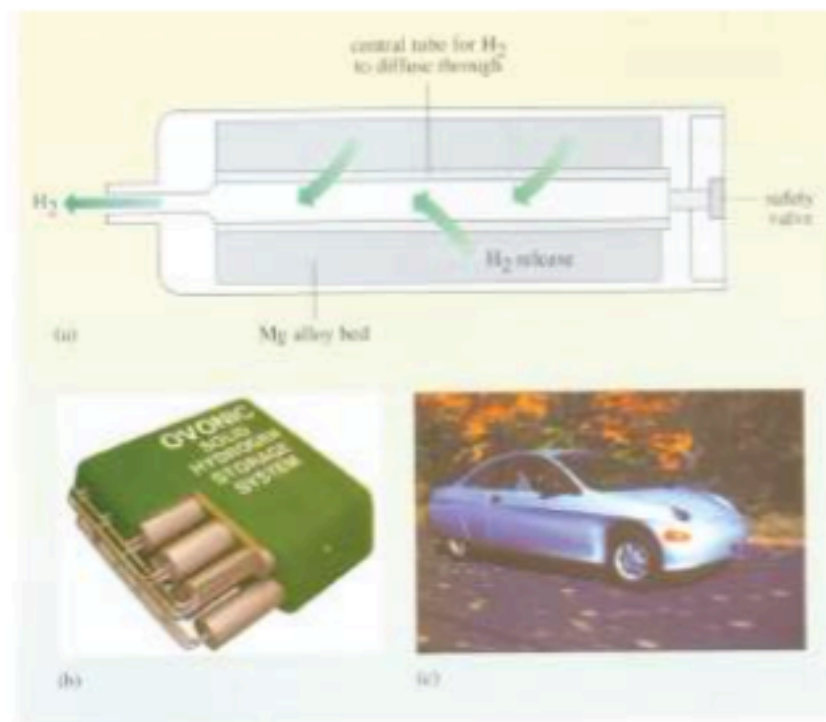


Figure 5.3
Ovonic metal hydride storage systems. (a) A cross-section of a metal hydride storage unit. The arrows indicate the flow of hydrogen in discharge mode. In the charge mode the flow of hydrogen is reversed. (b) A collection of such units designed to provide hydrogen for the internal combustion engine of a vehicle with a range of over 300 miles. (c) The vehicle in question.

