El desarrollo de contenidos de cada unidad tiene como principal objetivo brindarle al alumno de Química General e Inorgánica una guía para el estudio de cada unidad, recordar QUE LOS LIBROS ESTÁN SIEMPRE PARA AMPLIAR LOS CONTENIDOS AQUÍ PRESENTADOS

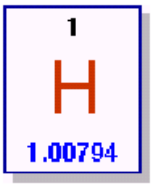
BIBLIOGRAFIA GENERAL

- Atkins, P. ; Jones, L. (1998)."*Química. Moléculas. Materia. Cambio*". Omega S.A. Barcelona. España.
- Botani, E. J. ; Odetti, H.S. *Introducción a la Química Inorgánica*. Universidad Nacional del Litoral. Colección Cátedra.
- Cotton,A., Wilkinson, G. *Química Inorgánica Básica*. Limusa, Noriega Editores.
- Geoff Rayner-Canham.(2000) *Química Inorgánica Descriptiva*. Prentice-Hall.
- Masterton, William L.; Slowinski, Emil J. ; Stanitski.(1989) *Química General Superior*. Editorial Mc Graw Hill /Interamericana de México, S.A. de C. V.
- Shriver, D.F.; Atkins P.W.; Langford C.H. (1998) "*Química Inorgánica"* .Volumen I. Editorial Reverté S.A.

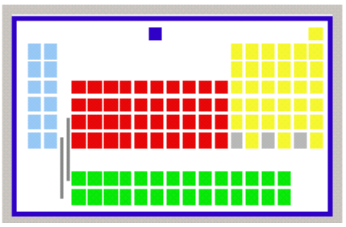
UNIDAD III HIDRÓGENO. Generalidades. Estado natural. Isótopos Propiedades físicas y químicas. Métodos de obtención: industriales y de laboratorio. Estructura. Propiedades físicas y químicas. Hidruros. Clasificación. Usos del hidrógeno.

HIDRÓGENO

http://www.webelements.com/webelements/elements/text/key/H.html



Número atómico: 1
Peso atómico: 1.00794



Sólo hay un elemento en la tabla periódica que no pertenezca a ningún grupo en particular: el hidrógeno. Este elemento tiene una química singular. Además sus tres isótopos difieren tanto en sus masas moleculares que las propiedades físicas y químicas son sensiblemente diferentes.

CONSIDERACIONES GENERALES

Presencia en la naturaleza

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo. Representa, en peso, el 92% de la materia conocida; del resto, un 7% es de He y solamente queda un 1% para los demás elementos.

En nuestro planeta es el décimo elemento más abundante en la corteza terrestre. Lo encontramos combinado en forma de agua (su compuesto mas abundante; cubre el 80% de la superficie del planeta), materia viva (hidratos de carbono y proteínas; constituye el 70% del cuerpo humano), compuestos orgánicos, combustibles fósiles (petróleo y gas natural), etc.

Curiosamente, es poco abundante en la atmósfera terrestre debido a que su reducida masa molecular hace difícil su retención gravitatoria.

Excepto en la estratosfera, donde se puede detectar en forma atómica, el hidrógeno elemental se presenta siempre en forma molecular H_2 molécula a la que denominaremos ***dihidrógeno***, hidrógeno molecular o simplemente hidrógeno.

El dihidrógeno (H_2) es un gas incoloro e inodoro, menos denso que cualquier otro gas (δ=8.99·10^{-5} g·cm^{-3}) y muy poco soluble en agua.

Cuestiones:

- El hidrógeno que se obtendrá en el laboratorio es por desplazamiento de agua, y los tubos en los que se almacenan se conservan boca abajo. ¿Por qué?

El hidrógeno es el sistema de almacenamiento de energía por excelencia en el universo. Las estrellas relativamente jóvenes como nuestro Sol, están compuestas mayoritariamente por hidrógeno y se sustentan a sí mismas mediante reacciones como:

$$^{1}H + {}^{1}H \rightarrow {}^{2}H + \beta^{+}$$

$$^{1}H + {}^{2}H \rightarrow {}^{3}He$$

$$^{3}He + {}^{3}He \rightarrow {}^{4}He + 2\,{}^{1}H$$

Isótopos del hidrógeno

El hidrógeno tiene dos isótopos estables y un tercero radioactivo:

- **Protio** (hidrógeno-1), $^{1}_{1}H$, abundancia natural: 99.04%.
- **Deuterio** (hidrógeno-2), $^{2}_{1}H$ o **D**; abundancia: 0.0115 %.
- **Tritio** (hidrógeno-3), $^{3}_{1}H$ .Isótopo radioactivo (vida media 12.26 años).Abundancia: 7 10^{-16} %. Decae a helio-3 emitiendo una partícula β

La notable diferencia en cuanto a la abundancia relativa de los tres isótopos hace que las propiedades del hidrógeno sean básicamente las del isótopo hidrógeno-1.

Debido a que el hidrógeno es tan ligero, las diferencias relativas en cuanto a masa atómica entre sus isótopos es la mayor que podemos encontrar en toda la Tabla Periódica. Como consecuencia de ello es el hidrogeno el que presenta isótopos *con una mayor diferencia en cuanto a propiedades físicas*.
Por tener la misma configuración electrónica, los tres isótopos tienen esencialmente las mismas propiedades químicas. Sin embargo la diferencia de masa atómica, que se manifiesta por ejemplo en una energía de disociación importante, influye en aspectos como son: las **energías de enlace,** las **velocidades de reacción** y las **constantes de equilibrio**. En la tabla que continúa se puede comparar lo dicho anteriormente.

Constantes características de los isótopos del hidrógeno

Constantes físicas	Hidrógeno	Deuterio	Tritio
Masa atómica (uma)	1,0078	2,0141	3,0160
Punto de ebullición (K)	20,6	23,9	
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	

*medida a -259°C

Agua pesada
El óxido de deuterio, D_2O, se obtiene, principalmente, por electrólisis de agua. Cuando se electroliza una gran cantidad de agua, el H_2 se libera más rápidamente que el D_2 lo que produce un enriquecimiento progresivo en D_2O en el líquido remanente.
La desigual generación de H_2 frente a D_2 puede explicarse en base a un triple argumento:
1.- Las constantes de disociación avalan una mayor presencia de *especies disociadas* en el caso del H_2O; este es un argumento termodinámico:

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \qquad K=1\cdot10^{-14}$$
$$D_2O \leftrightarrows D^+ + OD^- \qquad K=3\cdot10^{-15}$$

2.- Por una parte el enlace O–H, más débil, se rompe más fácilmente que el O–D (hasta unas 18 veces mas rápidamente). Como consecuencia, el H_2O se disocia unas 3 veces más rápidamente que el D_2O. Este es un argumento de tipo cinético.
3.- Por otra, como consecuencia de sus diferentes masas y en base a la ley de Graham que establece que la difusión molecular μ es una función inversamente proporcional a la masa molecular, la difusión del D_2O se lleva a cabo a una velocidad menor que la del H_2O.
Utilidades del D_2O
- Su uso principal es el moderador en reactores nucleares (reduce la velocidad de los neutrones producidos en la fisión)
- 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.

La posición del hidrógeno en la tabla periódica
La configuración electrónica del H es $\boldsymbol{1s^1}$. Esta configuración genera una cierta ambigüedad a la hora de *encasillarlo* en un grupo bien definido de entre los que configuran la Tabla Periódica. Así, formalmente sería posible ubicarlo en el grupo de los alcalinos (Grupo 1) por tener un sólo electron *s;* en de los halógenos, (Grupo 17) puesto que le falta sólo uno para completar su última capa pero incluso se le puede situarlo en el del carbono (Grupo 14) por tener su última capa está semillena.
La cuestión es objeto de una cierta controversia puesto que existen argumentos químicos a favor y en contra de sus diferentes ubicaciones:

	Argumentos a favor	Argumentos en contra
Grupo IA (alcalinos)	• Tiene un único electrón s • Puede perderlo con facilidad para formar el ion hidrógeno (más correctamente H_3O^+)	• Es un no metal • No reacciona con el agua
Grupo VIIA (halógenos)	• Es un no metal	• Raramente forma el ion hidruro

- Se presenta como una molécula diatómica
- Es relativamente poco reactivo

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^+)

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.

4.- participar en enlaces formados por dos electrones, es la situación típica de los hidruros de B, Al y Be, y normalmente se asocia a compuestos denominados genéricamente *deficientes en electrones*.

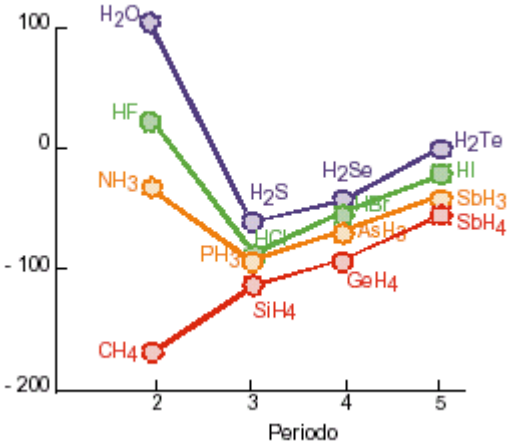
5.- formar hidruros intersticiales con metales de transición en los que el enlace con los átomos metálicos no está en modo alguno claro.

6.- cuando se enlaza con los átomos más electronegativos (F, O y N), exhibe una inusual fuerza atractiva: *el enlace por puente de H*.

Todos estos aspectos enriquecen enormemente la química de un elemento tan sencillo como el Hidrógeno tal como se va a poner de manifiesto a lo largo de este tema.

EL ENLACE DE HIDRÓGENO

Cuando se representan los puntos de ebullición (o fusión) de los hidruros del bloque p, se observa una llamativa irregularidad. Los hidruros formados por los elementos cabeza de los grupos 15, 16 y 17 presentan unos puntos de ebullición muy por encima de lo esperable.

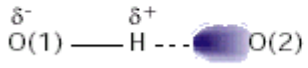


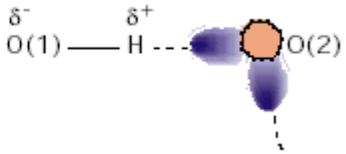
Este comportamiento indica que las fuerzas de interacción entre las moléculas de estos compuestos son mayores que las atracciones de van de Waals y dipolo-dipolo esperables en moléculas apolares. Esta fuerza adicional se atribuye a la existencia del denominado ***enlace de hidrógeno***. Tal enlace sólo se pone de manifiesto cuando el H se enlaza con los elementos más electronegativos como el N, O o F.

> ***El enlace de hidrógeno es una interacción entre el hidrógeno unido a un átomo electronegativo que posea al menos un par de electrones solitarios. Dicha interacción es máxima cuando son los átomos de F, O o N los implicados en el mismo.***

El **orden de magnitud** de esta interacción se estima en torno a 25 kJ mol^{-1}, mucho menor que un enlace covalente, pero en modo alguno despreciable.

El hidrógeno que forma este puente se encuentra casi siempre en la línea recta que une los otros dos átomos implicados en el enlace. Esta línea imaginaria apuntaría hacia la región donde se sitúan los pares solitarios del átomo no enlazado solapamiento entre los orbitales implicados:





EL DIHIDRÓGENO. SÍNTESIS, REACTIVIDAD Y USOS COMERCIALES

La forma estable de hidrógeno elemental en condiciones normales es el dihidrógeno, H_2.

Tiene una elevada entalpía de enlace (436 kJ·mol^{-1}) y una longitud de enlace corta (0.7Å).

Debido al escaso número de electrones que contiene la molécula, las fuerzas intermoleculares que las mantienen cohesionadas son mucho más débiles que en otros gases diatómicos (N_2, O_2, F_2) y por eso, a 1 atm. el gas condensa a una temperatura tan baja como 20 K.

Propiedades físicas

Es un gas incoloro, inodoro, insípido, poco soluble en agua, catorce veces más liviano que el aire.

Propiedades químicas:

En condiciones normales de presión y temperatura es muy estable, a temperaturas superiores a 300°C se combina con la mayoría de los metales y no metales.

Métodos de preparación

El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, pero es muy abundante formando parte de compuestos químicos. En consecuencia, todos los métodos de preparación de hidrógeno implican procesos químicos, cuya naturaleza depende de que en el reactivo de partida el hidrógeno se encuentre como:

- catión (H_3O^+) (en los ácidos y en el agua). ***Es necesario reducir la especie H_3O^+***.
- anión H^- (en los hidruros salinos). ***Es necesario oxidar la especie H^-.***
- unido covalentemente a otro átomo formando parte de una molécula. Se requiere la ruptura del enlace H–H.

En el **laboratorio,** el dihidrógeno puede ser generado en pequeñas cantidades de diversos modos:

1.- **Reducción del ión H^+(ac) mediante la reacción de ácidos oxidantes diluidos**, HCl o H_2SO_4 diluido con metales *electropositivos* como Zn, Al, Fe.

$$\text{ácido} + \text{metal} \rightarrow \text{sal} + H_2\,(g)$$

Ejemplo: $$Zn\,(s) + 2\,HCl(ac) \rightarrow ZnCl_2\,(ac) + H_2\,(g)$$

Si el hidrógeno producido queda adsorbido en la superficie del metal, por una parte éste queda aislado de la acción de los H^+(ac). Como consecuencia de ello, se interrumpe la reacción. Es lo que se conoce con el nombre de *pasivado del metal*.

Cuestiones:

Que masa de Zn metálico y de HCl serán necesarios para preparar 5 L de hidrogeno en CNTP?

$$Zn + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

2.- **R**educción del ión H^+(ac) mediante la reacción reducción con metales

$$\text{agua} + \text{metal} \rightarrow \text{hidróxido/óxido} + H_2\,(g)$$

$$2\,H_2O\,(\ell) + 2\,Na\,(s) \rightarrow 2Na^+\,(ac) + 2\,OH^-\,(ac) + H_2\,(g)$$

3.- **Oxidación del ión H^- de hidruros salinos**

$$\text{Hidruro salino} + \text{agua} \rightarrow \text{hidróxido} + H_2\,(g)$$

$$CaH_2\,(s) + 2\,H_2O\,(\ell) \rightarrow Ca^{2+}\,(ac) + 2\,OH^-\,(ac) + H_2\,(g)$$

Reactividad del dihidrógeno

El dihidrógeno no es especialmente reactivo en condiciones normales lo que está relacionado con cuestiones cinéticas más que termodinámicas (la gran energía del enlace H—H, 436 $kJ\cdot mol^{-1}$ implica que la reacción de disociación tenga una elevada energía de activación

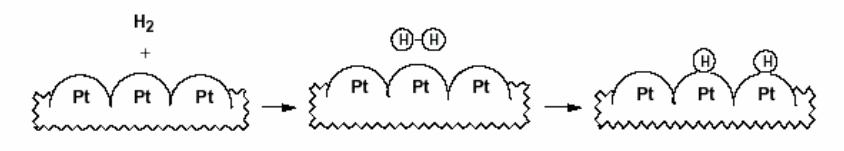
El paso clave en su reactividad es, pues, la ruptura del enlace H–H para producir H atómico.

$$H_2\,(g) \rightarrow 2\,H\,(g) \qquad \Delta H = 436\,kJ$$

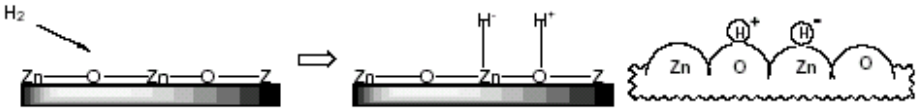
Sin embargo, bajo condiciones especiales, se puede superar la inicial inercia del hidrógeno. Estas condiciones pueden ser las siguientes:

1.- La activación de la molécula por **disociación** bien sea **homolítica** o **heterolítica** en la superficie de un metal o complejo metálico que actuaría como catalizador de la reacción global.

Ejemplo de **ruptura homolítica** es la quimisorción sobre platino de H_2. Se utiliza este metal para catalizar la hidrogenación de alquenos.



Un ejemplo de **ruptura heterolítica** es reacción del H_2 en la superficie del ZnO.



2.- Participación en una **reacción en cadena**.
Finalmente, un ejemplo de **mecanismo de radicales libres** en cadena explica las reacciones entre el H_2 y los halógenos iniciadas ya sea térmica o fotoquímicamente.

iniciación	$Br–Br \xrightarrow{\Delta \text{ o } h\upsilon} Br\bullet + \bullet Br$	disociación activada por luz o calor de las moléculas del dihalógeno para originar radicales que son los que propagan la reacción
propagación	$Br\bullet + H_2 \rightarrow HBr + H\bullet$ $H\bullet + Br_2 \rightarrow HBr + Br\bullet$	una vez iniciada, la formación y destrucción de los radicales se estabiliza y la producción de HBr es muy rápida
terminación	$H\bullet + \bullet H \rightarrow H_2$ $Br\bullet + \bullet Br \rightarrow Br_2$	las reacciones de terminación se hacen más importantes cuanto menores son las concentraciones de H_2 y Br_2.
Reacción Global:	$H_2 (g) + Br_2 (g) \rightarrow 2HBr$	

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 esa importante cantidad de energía. Esta reacción está en la base del proceso de soldadura de muchos metales.

Reactividad con otros halógenos
El dihidrógeno reacciona violentamente, incluso a bajas temperaturas, con el flúor disminuyendo la reactividad conforme se desciende en el grupo.

$$H_2 (g) + F_2(g) \rightarrow 2 HF (g)$$

La reacción con el cloro es lenta en la oscuridad pero es catalizada por la luz (reacción en cadena):

$$H_2 (g) + Cl_2(g) \rightarrow 2 HCl (g)$$

La reacción con el iodo está termodinámicamente poco favorecida:

$$H_2 (g) + I_2(g) \rightarrow 2 HI (g)$$

Reactividad con el dioxígeno
El dihidrógeno reacciona con el oxígeno molecular en un proceso muy exotérmico en el que el H_2 se oxida a agua:

$$2 H_2 (g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O (g) \; ; \; \Delta H= -928 \text{ kJ}$$

Esta reacción está entrópicamente desfavorecida, pero entálpicamente favorecida. La gran energía de enlace O —H (464 $kJ.mol^{-1}$) compensa la ruptura del enlace H—H, haciendo que esta reacción sea termodinámicamente posible.
Si en la reacción interviene una gran cantidad de hidrógeno, la reacción es **explosiva**.
Los sopletes de O_2/H_2 consiguen, gracias a esta reacción, temperaturas del orden de 3000ºC.

USOS COMERCIALES MÁS RELEVANTES DEL HIDRÓGENO

- El uso más importante del hidrógeno está vinculado con la denominada **fijación industrial del nitrógeno**, un conjunto de procesos por el cual, el N_2 se capta de la atmósfera y se transforma en amoníaco, que a su vez es el reactivo de partida para la síntesis de otros compuestos de interés comercial.

$$3 H_2 (g) + N_2(g) \rightarrow 3 NH_3 (g)$$

- producción de metanol. El metanol es uno de los compuestos que se obtienen en mayor cantidad a escala planetaria. Es importante en diversos usos: como aditivo en gasolinas sin plomo, como precursor de otros

compuestos orgánicos como el metanal o el ácido acético y la síntesis de plásticos y fibras. La reacción entre el H_2 y el CO tiene lugar a altas presiones (~25300 kPa) y temperaturas (~600 K) con la presencia de catalizadores como el Al_2O_3. Modificando el catalizador se pueden conseguir condiciones de reacción más suaves (300 ºC, con un catalizador de Cu/Zn).

$$2H_2(g) + CO(g) \xrightarrow{650^\circ C,\ catalizador} CH_3OH(g) \qquad \Delta H = 149{,}7\,kJ.mol^{-1}$$

- **hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados**. El H_2 se utiliza como un *agente reductor* de los enlaces C=C formando aceites saturados y grasas. 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.
- **reducción de menas metálicas.** La aplicación del hidrógeno como reductor de óxidos metálicos con el objetivo de obtener metales es, en principio, limitada ya que muchos metales económicamente importantes tienen unos potenciales estándard de reducción negativos lo cual hace termodinámicamente desfavorable su reducción por este método. A pesar de ello, la reducción puede llevarse a cabo si las condiciones son ajustadas adecuadamente (elevadas presiones de H_2, pH elevados o, si la reacción es endotérmica, temperaturas más altas.
- **producción de ácido clorhídrico** (se verá en el tema de halógenos)
- **como gas licuado** es importante en criogenia y en el estudio de la superconductividad dado que su punto de fusión está muy poco por encima del cero absoluto.

HIDRUROS. CLASIFICACIÓN E IDEAS GENERALES EN CUANTO A SU ESTABILIDAD

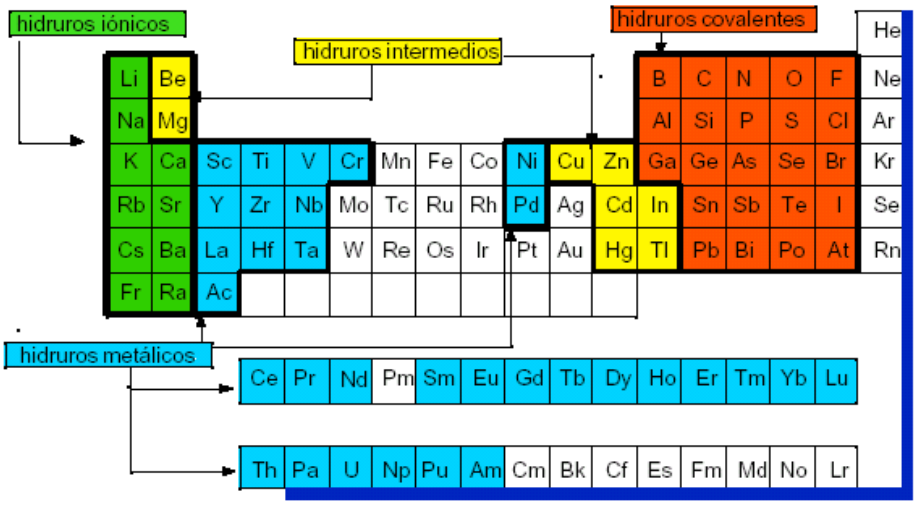
La molécula de dihidrógeno no es particularmente reactiva debido a un argumento reiterado: *la gran energía del enlace H-H* (436.4 kJ/mol) hace que el proceso de ruptura del enlace H-H exija una elevada energía de activación.
A pesar de ello, el hidrógeno puede combinarse con la mayor parte de los elementos de la Tabla Periódica. Los *compuestos binarios* formados se denominan de forma genérica **hidruros.**
Los hidruros binarios forman una extensa familia cuyas propiedades ponen de manifiesto la periodicidad intrínseca de la Tabla Periódica: así por ejemplo pasamos de los hidruros salinos a los moleculares, pasando por los metálicos cuando nos movemos a lo largo de la Tabla Periódica.

Clasificación

Criterio de clasificación:
Debido a la electronegatividad intermedia del H en cualquiera de las escalas que la cuantifican (Pauling), encontramos hidruros en los que, dependiendo de la electronegatividad relativa de A y H, el H puede soportar una carga formal bien positiva $A^{\delta-}$ — $H^{\delta+}$ o bien negativa $A^{\delta+}$ — $H^{\delta-}$, hasta compuestos claramente iónicos A^+H^-, en los que se reconoce la presencia del anión hidruro.
Los hidruros constituyen una rica familia de compuestos que vamos a clasificar atendiendo fundamentalmente a sus propiedades físicas (que obviamente están vinculadas con el tipo de enlace que presentan):

1. **Hidruros Iónicos o Salinos**: Son los hidruros que se forman con los elementos metálicos del bloque *s* (con excepción del Be) y algunos de los bloques *d* y *f*. En ellos no hay ninguna evidencia de direccionalidad de enlace. Todos ellos son sustancias no volátiles, eléctricamente aislantes y cristalinas.
2. **Hidruros Covalentes:**
   - **Moleculares**: compuestos binarios formados por un elemento no metálico e hidrógeno, de fórmula general AHn. Generalmente son moléculas discretas y de pequeño tamaño. Dichas moléculas se mantienen cohesionadas mediante débiles fuerzas de van de Waals (o eventualmente puentes de H); por eso la mayor parte de ellos son gases a temperatura ambiente. Dentro de esta categoría podemos establecer un subgrupo que denominamos **hidruros moleculares catenados** entre los que encontramos los boranos, hidrocarburos y silanos, etc. que, con excepción de los más ligeros, suelen ser líquidos a temperatura ambiente.
   - **Hidruros Poliméricos**: pertenecen a esta familia el hidruro de Be y algunos hidruros formados por elementos del bloque *p*. En ellos, el H puede funcionar como átomo puente posibilitando un sistema polimérico. Al igual que en el caso anterior suelen ser sustancias no volátiles, eléctricamente aislantes y cristalinos.

3. **Complejos o Intermedios:** este es un grupo de hidruros bastante heterogéneo donde incluimos tanto los hidruros derivados de los moleculares formados por los elementos del grupo 13 como otros formados por algunos elementos de transición donde el H actúa como un ligando más.
4. **Metálicos**: Son los hidruros que se forman con un buen número de metales pertenecientes a los bloques *d* y *f*. Son sólidos y en general mantienen las propiedades de conductividad eléctrica de los metales de los que proceden. Muchos de ellos son *compuestos no estequiométricos*.



Tipos de hidruros