

HIDRÓGENO

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo. Si bien en la Tierra su abundancia es menor, se encuentra combinado en los océanos, minerales y en los organismos vivos. Su símbolo es **H** y su configuración electrónica **1s¹**. A pesar de tener un solo electrón las propiedades químicas del hidrógeno son muy variadas, formando más compuestos que cualquier otro elemento.

Ubicación en la tabla periódica

No se puede ubicar de manera clara en la tabla periódica. Se lo suele colocar:

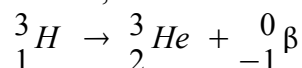
- ✓ sobre el grupo 1, en base a su configuración electrónica, sin embargo esta ubicación no condice con las propiedades del hidrógeno, que es un no metal en CNPT y posee una energía de ionización alta (1310 kJ mol⁻¹).
- ✓ sobre los halógenos por necesitar un electrón para completar su capa de valencia, pero las tendencias en las propiedades periódicas del hidrógeno no justifican esta ubicación, por ejemplo la afinidad electrónica (77 kJ mol⁻¹) y electronegatividad ($\chi_p = 2,2$).

Para destacar su naturaleza única del hidrógeno, lo conveniente es situarlo en **solitario** en la parte superior de la tabla periódica.

Propiedades nucleares

Posee tres isótopos de diferentes propiedades que los hace útiles como **marcadores**, es decir que pueden seguirse a lo largo de reacciones, por ejemplo mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). Los isótopos son:

- ✓ ^1_1H **protio**: es el más liviano y abundante (99,985 %).
- ✓ ^2_1H **deuterio** (D): abundancia variable (0,015 %).
- ✓ ^3_1H **tritio** (T): es poco abundante (1 en 10²¹ átomos de hidrógeno) y radiactivo, decaimiento β^- con un tiempo de vida media 12,32 años:



Propiedades del dihidrógeno

La forma estable del hidrógeno en CNPT es un gas diatómico H₂, que posee las siguientes propiedades:

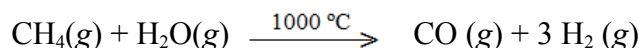
- ✓ punto de fusión normal: 14,1 K
- ✓ punto de ebullición normal: 20,4 K
- ✓ densidad (CNPT): 0,08986 g dm⁻³
- ✓ densidad relativa al aire: 0,06952
- ✓ solubilidad en agua a 298 K: 1,8 mg/100 g
- ✓ energía de disociación de enlace: 436 kJ/mol
- ✓ longitud de enlace: 0,74 Å

Es **inflamable**, reacciona en presencia de aire en forma **explosiva**.

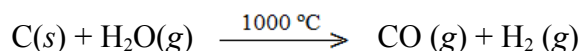
Por todo lo anterior, el H_2 es un gas en condiciones normales incoloro, inodoro, prácticamente insoluble en agua y muy liviano.

Obtención

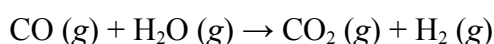
El hidrógeno industrial se obtiene principalmente por la reacción a alta temperatura del agua con hidrocarburos (en general metano del gas natural, proceso llamado *reformación de vapor*):



También se puede utilizar *coque* como agente reductor, proceso llamado *reacción de gas de agua*:



Ambas reacciones son seguidas de una *reacción de desplazamiento*:



El hidrógeno se utiliza principalmente en el procesamiento de hidrocarburos y en la síntesis de amoníaco. Sus principales usos se representan en la figura 1.

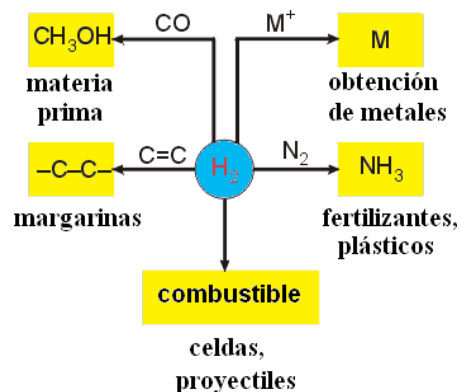


Figura 1. Principales procesos químicos que requieren hidrógeno.

En el laboratorio se puede obtener por acción de ácidos diluidos sobre metales y por electrólisis del agua:

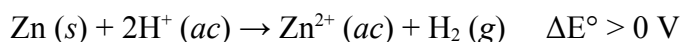
✓ por *reducción del H^+* (ac) a H_2 :



Si la presión parcial de hidrógeno es de alrededor de 1 bar y la temperatura es de 25 °C, entonces:

$$E = -0,059 \text{ V} \times \text{pH}$$

Cualquier especie con un potencial de reducción menor que este valor puede reducir el H^+ (ac) a H_2 . Por ejemplo:



Cuando se realiza una reacción electrolítica con desprendimiento de gas, tiene que aplicarse a los electrodos una diferencia de potencial que exceda a la calculada para la

correspondiente celda galvánica reversible. Este exceso de potencial se llama **sobretensión** y aumenta a medida que lo hace la densidad de corriente en los electrodos. Depende del gas desprendido y del material utilizado en el electrodo, por ejemplo una densidad de corriente de $0,01 \text{ A cm}^{-2}$ en el platino tiene una sobretensión de hidrógeno de $0,07 \text{ V}$, mientras que la sobretensión del oxígeno es $0,4 \text{ V}$. La existencia de un sobrepotencial explica el hecho de que algunos metales pueden reducir los ácidos pero no el agua, por ejemplo el Fe y el Zn poseen potenciales de reducción negativos, pero lo suficientemente bajos como para alcanzar el sobrepotencial necesario para desprender H_2 en medio neutro, si se disminuye el pH del medio es posible reducir el H^+ a una velocidad apreciable.

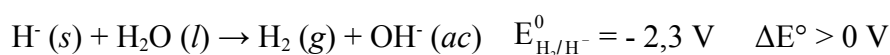
- ✓ a **partir del agua** por reacción con un **metal electropositivo**, por ejemplo:



- ✓ por **electrólisis del agua**:



- ✓ por **oxidación de hidruros**:



Reactividad

El hidrógeno molecular reacciona lentamente con la mayoría de los demás elementos, debido en parte a su elevada entalpía de enlace.

Los **compuestos binarios de hidrógeno** se denominan **hidruros** (figura 2).

																		18
	1	2											13	14	15	16	17	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

salinos metálicos intermedios moleculares desconocidos

Figura 2. Clasificación de hidruros.

La mayoría de los compuestos que forma el hidrógeno son:

- ✓ **hidruros moleculares**: forman moléculas discretas e individuales, con enlaces covalentes, debido principalmente a su alta energía de ionización y a su pequeño tamaño (el H^+ tiene gran poder polarizante). El número de oxidación del H_2 es +1 y se forman con elementos del bloque *p*.
- ✓ **hidruros salinos**: son sólidos cristalinos, no conductores de la electricidad ni volátiles. Formados con los metales más electropositivos formados del bloque *s*, contienen al anión H^- (número de oxidación -1).

- ✓ **hidruros metálicos**: son sólidos no estequiométricos, conductores de la electricidad, formados con elementos del bloque *d* y *f*.
- ✓ **hidruros intermedios**: por sus propiedades no pueden ubicarse estrictamente en ninguna categoría anterior.

PROPIEDADES DE LOS HIDRUROS

Hidruros moleculares

Son comunes para elementos electronegativos de los grupos 13 al 17. Por ejemplo, para el segundo período: B_2H_6 , CH_4 , NH_3 , H_2O y HF . Las formas de los hidruros se pueden predecir empleando las reglas del modelo de RPECV.

Estos compuestos pueden ser:

- ✓ **precisos en electrones**: como el metano (CH_4) y silano (SiH_4), todos los electrones del átomo central forman parte de un enlace.
- ✓ **deficientes en electrones**: como el diborano (B_2H_6), no existen electrones suficientes como para que todos los elementos cumplan la regla del octeto. Son ácidos de Lewis.
- ✓ **ricos en electrones**: del grupo 15 al 17. El átomo central posee electrones sin compartir. A medida que aumenta el número atómico aumenta la acidez en el período y en el grupo. Al descender en el bloque *p*, las energías de los enlaces X-H disminuyen y los hidruros de los elementos más pesados se vuelven más inestables termodinámicamente (figura 3).

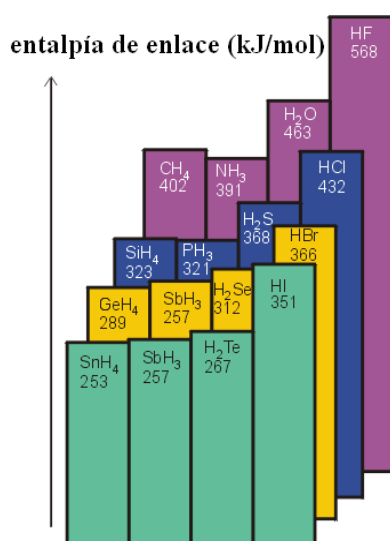


Figura 3. Entalpías medias de enlace en kJ/mol.

Los compuestos de hidrógeno con los elementos **más electronegativos** que posean al menos un par de electrones sin compartir se suelen asociar por medio de **enlaces de hidrógeno**.

Un enlace de hidrógeno consiste en un átomo de H ubicado entre átomos de elementos no metálicos que son más electronegativos que el hidrógeno. Una evidencia notable para el enlace de hidrógeno son las tendencias en los puntos de ebullición, los cuales son inusualmente altos para las moléculas de agua, amoníaco y fluoruro de hidrógeno (figura 4), que exhiben fuertes enlaces de hidrógeno. Otras evidencias de la presencia de enlaces de hidrógeno son la estructura de red abierta del **hielo** (figura 5 a), de **clatratos**, que son jaulas de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno que contienen en su interior moléculas o iones (figura 5 b) y de proteínas y ácidos nucleicos (figura 5 c).

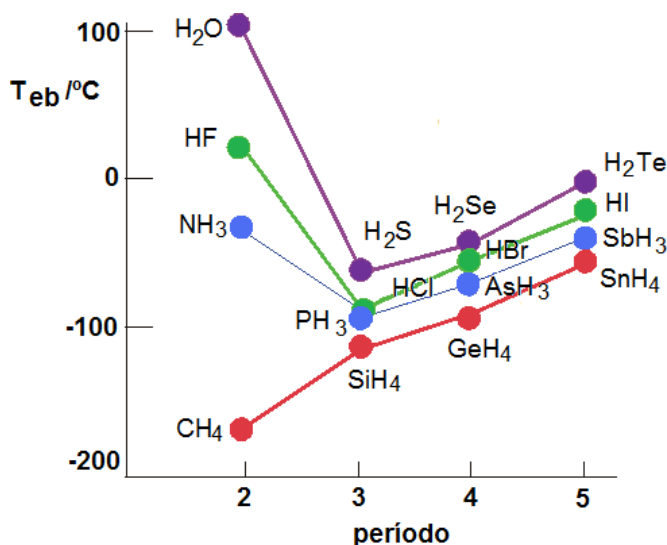


Figura 4. Puntos normales de ebullición de hidruros del bloque *p*.

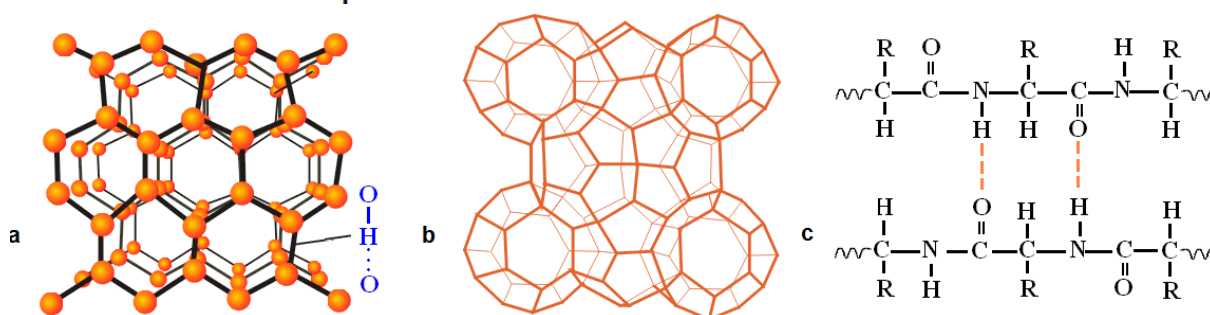
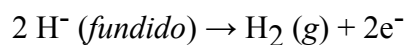


Figura 5. Enlaces de hidrógeno en el hielo (a), un clatrato (b) y una proteína (c).

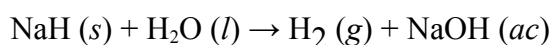
Hidruros salinos

Son comunes para elementos más electropositivos de los grupos 1 y 2. Se pueden considerar **compuestos iónicos** M^+H^- : LiH, NaH, RbH y CsH, que tienen estructura del tipo sal gema y MgH_2 (estructura tipo rutilo), CaH_2 , SrH_2 y BaH_2 (estructura tipo $PbCl_2$ distorsionada).

Son insolubles en disolventes no acuosos, se disuelven en los halogenuros alcalinos fundidos. La electrólisis de estas soluciones salinas fundidas produce **hidrógeno gaseoso en el ánodo**:



Esta reacción es una evidencia química de la existencia del anión hidruro. Son agentes reductores. La reacción de los hidruros salinos con el agua es peligrosamente vigorosa, incluso por exposición al aire húmedo:



Esta reacción se puede utilizar en el laboratorio para eliminar **restos** de agua en disolventes y gases inertes. El hidruro de calcio es el más usado para estos fines por ser el más económico y más fácil de manejar. El hidruro de magnesio se emplea como medio de almacenaje de hidrógeno para celdas de combustible.

Hidruros metálicos

Se forman a partir de los metales del **bloque d** (pertenecientes a los grupos 3, 4, 5) y **f**. El único hidruro del grupo 6 es de Cr. No se conocen hidruros metálicos binarios estables para los elementos de los grupos 7 al 9. Son no estequiométricos y de composición variable, por ejemplo

para PdH_x ($x < 1$). Los hidruros metálicos poseen brillo metálico y conductividad metálica, son menos densos que el metal de origen y el hidrógeno es apreciablemente móvil en muchos de ellos a temperaturas ligeramente altas. Esta movilidad se usa para la ultrapurificación de hidrógeno por difusión a través de un tubo de aleación de paladio-plata (figura 6).

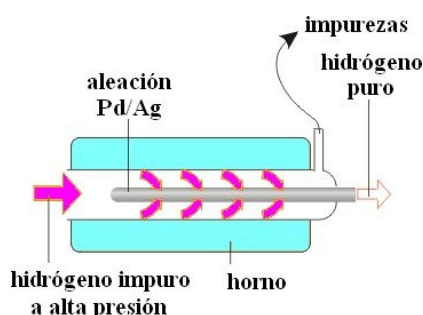


Figura 6. Diagrama de un purificador de hidrógeno.

La alta movilidad del hidrógeno y su composición variable hace que estos hidruros sean medios potenciales para el almacenamiento de hidrógeno. El Pd puede absorber hasta 900 veces su propio volumen de hidrógeno, por eso es llamado *esponja de hidrógeno*. Actualmente se encuentra comercialmente disponible un sistema menos caro de composición FeTiH_x ($x < 1,95$) para almacenamiento de hidrógeno a baja presión, habiéndose utilizado como fuente de energía en pruebas de vehículos.

Se pueden entender estas propiedades en términos de un modelo en que la banda de orbitales deslocalizados del metal alojan átomos de H.