hidrogen

capítol 1

- Element més abundant a l'univers, 10è element més abundant a la Terra on es troba sempre combinat amb altres elements
- De gran importància per la vida: ponts d'H → cadenes de DNA unides gràcies a ells

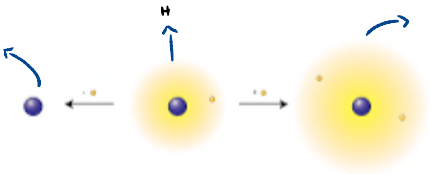
Propietats

1. Punts de fusió i ebullició molt baixos (H_2)
2. Electronegativitat relativament alta
3. Forma un únic enllaç H–H
4. H_2 és un cristall molecular poc soluble en aigua
5. L'enllaç simple H–H és molt fort i fa que la molècula sigui inert

H^+ = protó

(q/v) ↑↑

Àcid de Lewis



H^- → molt polarizable

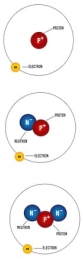
Base de Lewis

$r_{H^-} > r_{Cl^-}$

Molt reductor

Isòtops

que reben noms concrets perquè tenen propietats molt diferents.



Hidrogen o protium

Deuteri

Triti

→ efecte isotòpic cinètic

enllaços més forts que H, reaccions més lentes, punts de fusió més alts

Reacció homolítica (= productes iguals) $H_2(g) \rightarrow 2\,H(g)$ $\Delta_r H^\circ = +436\ kJ/mol$

Reacció heterolítica (= productes ≠) $H_2(g) \rightarrow H^+(g) + H^-(g)$ $\Delta_r H^\circ = +1675\ kJ/mol$

→ Requereix + energia perquè s'han de separar càrregues.

Obtenció de H_2

A petita escala (laboratori): $Zn(s) + 2\,HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$.

* La mescla $Zn(s) + HCl(aq)$ és molt més reductora del que hauria de ser. Hi ha dues hipòtesis que n'expliquen el per què: 1.) Hi ha una reacció intermèdia en què es forma H atòmic, molt reductor. 2.) Es formen hidruris a la superfície del Zn(s), que són molt reductors.

A gran escala (processos industrials a partir de diferents reactius)

1. A partir de combustibles fòssils: $CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{Ni,\ 800^\circ C} 3\,H_2(g) + CO(g)$

   $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

   $C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{1000^\circ C} CO(g) + H_2(g)$

2. A partir d'energies renovables: Electròlisi de l'aigua: $2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$ $E^\circ_p = -1.23\ V$

   Necessita sobrepotencial perquè tingui lloc ja que no és una reacció espontània i l'aigua és poc conductora. És molt car.

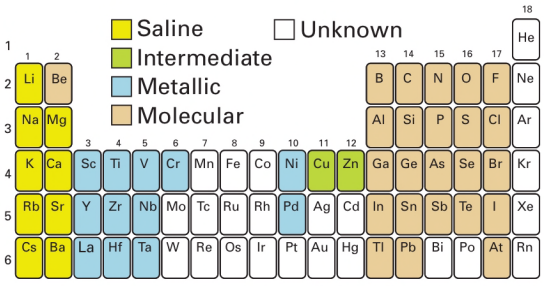
   ↳ Ruptura de l'aigua per calor → $T^\circ \approx 4.000^\circ C$ sense catalitzador, 800°C amb catalitzador

   processos molt costosos energètic i econòmicament cara perquè, de moment, surtin a compte.

$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3-CH_3(g)$

Aplicacions industrials

1. com a reductor: $CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(g)$ (metal·lúrgia)
2. com a combustible: $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g) + \Delta$
3. Procés Haber per la síntesi d'amoníac: $3\,H_2(g) + N_2(g) \xrightarrow{cat} 2\,NH_3(g)$
4. Reacció de Fischer-Tropsch per la síntesi de diesel o gasolina: $CO + H_2 \xrightarrow{cat}$ "$(CH_2)_n$"



Compostos amb hidrogen

Hidruris iònics són sòlids iònics d'ions H^- amb cations dels grups 1 i 2 (elements molt electropositius). La unió d'H^- varia molt en funció del catió amb qui s'uneix ⇒ H^- molt polarizable

↳ Propietats: sòlids a T ambient, solubles en solvents polars i insolubles en apolars, reductors ($2H^- \rightarrow H_2 + 2e^-$)

↳ Reaccions: 1. electròlisi en estat fos: $MH(l) \rightarrow H_2(g)$ 2. Amb solvents pròtics: $MH + H_2O \rightarrow H_2 + M(OH)$ ← coproporció!

3. de transferència de l'ió H^-: $4\,LiH(s) + SiCl_4(et) \rightarrow 4\,LiCl(s) + SiH_4(g)$ (et) = dissolvent èter.

Compound	Crystal structure
LiH, NaH, RbH, CsH	Rock salt
MgH_2	Rutile
CaH_2, SrH_2, BaH_2	Distorted $PbCl_2$

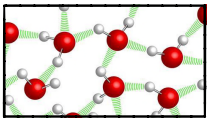
BeH_2 no és un hidrur iònic perquè Be^{2+} és un ió molt polarizant i H^- un anió molt polarizable. L'enllaç té un alt caràcter covalent.

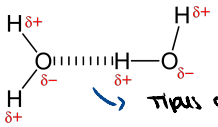
→ MgH_2 menor caràcter iònic → estructura tipus rutil (TiO_2)

Hidruris moleculars: H + elements del bloc p i Be.

↳ Propietats: enllaç covalent entre àtoms (la polaritat depèn de l'element), punts de fusió i ebullició baixos, molècules unides per forces de van der Waals, geometria segons Gillespie.

↳ **Ponts d'hidrogen:** es donen en compostos amb àtoms d'H enllaçats amb elements molt electronegatius (F, O, N) amb com a mínim un parell d'e⁻ desaparellats. L'enllaç H — X és molt polar el que vol dir que una càrrega parcial positiva sobre





l'H i una de negativa sobre X. Com que les càrregues de signe contrari s'atraguen, quan dues molècules s'ajunten, aquestes s'enllaçen per mitjà de ponts d'hidrogen.

↳ Tipus de forces de Van der Waals, les més intenses.

↳ **Classificació:** en funció del seu contingut d'electrons serien:

① **Deficients d'electrons:** l'àtom central no completa l'octet → "BH_3". (↗ B_2H_6) → Àcids de Lewis

② **Precisos en electrons:** tots els electrons de valència de l'àtom central estan enllaçats → CH_4.

③ **Rics en electrons:** l'àtom central té parells d'electrons no enllaçats. → Bases de Lewis

↳ **Caràcter àcid-base:** augment de l'acidesa a la dreta d'un mateix període i a baix d'un mateix grup.

augment de l'electronegativitat, enllaç més polar, més acidesa — petit solapament dels orbitals perquè son més difusos.

La reacció $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_2^- + H_3O^+$ no té lloc en aigua perquè l'enllaç N-H és molt fort i no es pot trencar. El P-H té.

↳ **Obtenció:** 1. per combinació directe quan l'element és molt electronegatiu: $3\ H_2(g) + 2\ N_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$

2. protonació de sals: $NaCl(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow HCl(aq) + NaHSO_4(aq)$ 3. per desplaçament d'un halur per hidrur.

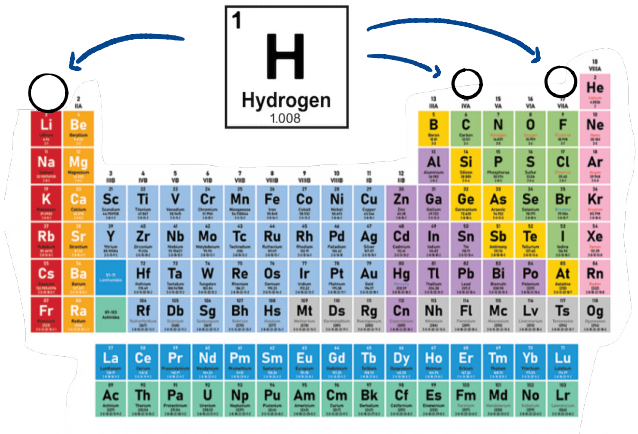
Hidrurs metàl·lics: H + elements del bloc d i bloc f. Ocupen espais intersticials dins la xarxa cristal·lina dels metalls. L'enllaç H-M augmenta en baixar dins un grup perquè els orbitals 3d es connoten massa com per solapar-se correctament amb els 1s de l'hidrogen. El solapament amb els orbitals 4d i 5d és més eficaç.

↳ **Propietats:** conducció elèctrica, aparença metàl·lica, reactivitat metàl·lica, duris, sòlids no estequiomètrics. S'utilitzen per emmagatzemar hidrogen.

Reactivitat de l'hidrogen

- $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\ HF(g)$ $\Delta_r H^o < 0$, reacció explosiva
- $2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)$ reacció lenta, necessita iniciador
- amb N_2, Sx, Br_2 i I_2 = reaccions lentes que necessiten iniciador, donen: NH_3, SH_2, HBr i HI
- amb metalls electropositius: $2\ Na(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\ NaH(s)$

Posició a la taula periòdica

1r període, grup 1: similituds ✓: 1e⁻ a la capa de valència, formen espècies positives H^+ diferències ✗: H no és un metall (hi ha techos que indiquen que podria fer-ho a p molt altes) i té una energia d'ionització molt més alta.

1r període, grup 17: similituds ✓: només necessiten 1e⁻ per completar la capa de valència, tenen electronegativitat no gaire diferent (EN (C) ≈ EN (H)), formen espècies diatòmiques X_2 i anions X^-. diferències ✗: té una afinitat electrònica molt inferior a la dels halògens.