

# 5 El hidrógeno y sus compuestos

- 5.1 Isótopos del hidrógeno
- 5.2 Síntesis y principales usos industriales del dihidrógeno
- 5.3 Hidruros binarios

## 5.1 Isótopos del hidrógeno

El hidrógeno natural es una mezcla de hidrógeno-1 e hidrógeno-2 (Tabla 5.1).

**Tabla 5.1. Isótopos del hidrógeno**

Nombre sistemático	Nombre alternativo	Símbolo	Masa isotópica	Abundancia natural	Energía de enlace en H <sub>2</sub>	Temp. fusión/ebullic. H <sub>2</sub> O	pH H <sub>2</sub> O
Hidrógeno-1	Protio	<sup>1</sup> H	1,0078 u	99,985%	436 kJ/mol	0,0 / 100,0 °C	7
Hidrógeno-2	Deuterio	<sup>2</sup> H o D	2,0141 u	0,015%	443 kJ/mol	3,8 / 101,4 °C	7,41
Hidrógeno-3	Tritio	<sup>3</sup> H o T	3.0160 u	Trazas (radiactivo, t <sub>1/2</sub> = 12,3 años)	447 kJ/mol		

Las propiedades físicas relacionadas con la masa molecular, como son la densidad o la velocidad de difusión, son distintas para sustancias que difieren en su composición isotópica, como <sup>235</sup>UF<sub>6</sub> y <sup>238</sup>UF<sub>6</sub>. De hecho, uno de los métodos utilizados por la industria nuclear para separar uranio-235 de uranio-238 se basa en la peor difusión del gas más pesado (<sup>238</sup>UF<sub>6</sub>). Por otra parte, los isótopos de un elemento constan del mismo número de electrones atraídos por idéntico número de protones, lo que podría inducir a creer que las propiedades químicas de sus compuestos son idénticas. Sin embargo, las energías de los enlaces formados por distintos isótopos de un mismo elemento difieren debido a un efecto de origen cuántico: las llamadas *energías vibracionales del punto cero* que dependen de la masa.

**Efectos termodinámicos.** Los efectos isotópicos son especialmente relevantes para el hidrógeno, ya que éste es el elemento que presenta proporcionalmente una mayor diferencia de masa entre sus isótopos (el deuterio duplica la masa del protio). Por ejemplo, las energías de enlace H–H difieren muy significativamente para los tres isótopos de este elemento (tabla 5.1). De la misma forma, tanto los enlaces O–H intramoleculares como los enlaces de hidrógeno O···H intermoleculares son más fuertes en el agua deuterada que en el agua no deuterada, lo que afecta a la termodinámica de procesos en los que se formen o rompan estos enlaces. Así, el agua deuterada es menos volátil y tiene un mayor pH (dos últimas columna de la tabla 5.1).

**Efectos cinéticos.** Por otra parte, se observan notables efectos isotópicos en la velocidad de reacciones en cuya etapa determinante de la velocidad se rompe o se forma un enlace con hidrógeno. Así, la velocidad de una reacción en la que esté implicada la ruptura de un enlace C-H en su etapa lenta es de 6 a 10 veces mayor que la correspondiente a C-D. De igual forma, el agua deuterada se electroliza más lentamente que el agua no deuterada. La electrolisis o la destilación son técnicas tradicionales de enriquecimiento del agua en deuterio ya que durante las mismas el residuo se enriquece en agua deuterada.

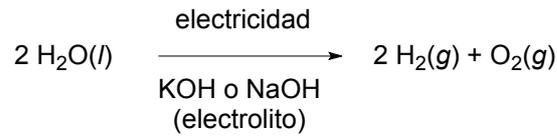
## 5.2 Síntesis, principales usos industriales y reactividad del dihidrógeno

**Síntesis.** El hidrógeno se puede obtener a pequeña escala en el laboratorio por oxidación de un metal en medio ácido diluido:

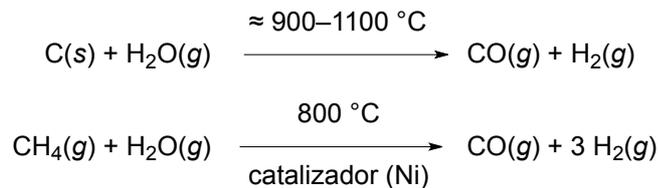


Este método es conveniente para la producción de pequeñas cantidades de hidrógeno en el laboratorio, ya que es sencillo de implementar, pero no resulta viable para una producción industrial. El coste es fundamental para la producción masiva de hidrógeno, para lo que es necesario el uso de materias primas ampliamente disponibles a bajo precio. El mismo requerimiento se aplica también a las fuentes

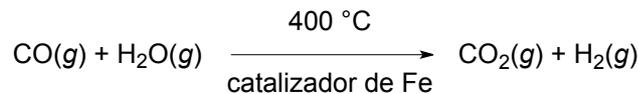
energéticas, lo que explica que el método principal de síntesis de hidrógeno no sea la reducción electroquímica del agua



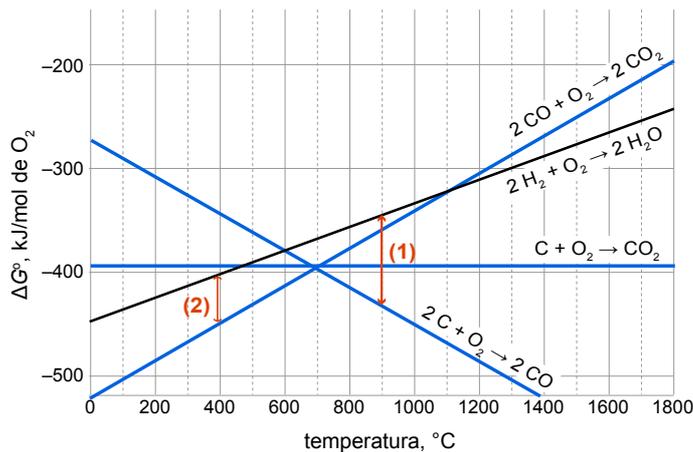
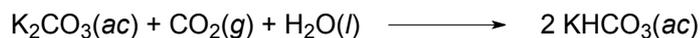
sino su reducción química con carbono (en forma de *coque*) o con un hidrocarburo como el gas natural (reacción de reformado de vapor):



La termodinámica del proceso de reformado puede entenderse a partir del diagrama de Ellingham de la Figura 5.1. A la temperatura de la reacción (entre unos 900 y 1100 °C, punto 1 del diagrama), el carbono (o metano) se oxida a monóxido de carbono que es difícil de separar del hidrógeno. La mezcla de CO e hidrógeno se utiliza directamente en algunas aplicaciones importantes (ver debajo) y recibe el nombre de *gas de síntesis* o *syngas*. Si se precisa separarlos, la mezcla debe de ser enfriada a -205 °C para que condense el monóxido de carbono. El proceso puede simplificarse si el CO se oxida a CO<sub>2</sub> mediante un segundo tratamiento con vapor a una temperatura más baja (punto 2 del diagrama), en un proceso que se conoce como reacción de desplazamiento de agua (*gas-shift reaction*):



El CO<sub>2</sub> puede ser separado por enfriamiento a una temperatura más moderada (-78 °C) o, de forma más simple, por reacción ácido-base con carbonato de potasio:



**Figura 5.1.** Diagrama de Ellingham con los procesos implicados en la obtención de hidrógeno a partir de carbono de coque.

La producción de hidrógeno por electrolisis es menos eficiente en la actualidad que el método de reformado de vapor ya que gran parte de la energía eléctrica se obtiene quemando combustibles fósiles. Sin embargo, las aplicaciones que precisan hidrógeno muy puro (>99,9%) aprovechan el hidrógeno obtenido vía electroquímica, bien como producto de la electrolisis del agua o como subproducto de otros procesos como el de la industria del cloro-alcali para la producción de cloro (ver tema 4).

**Principales usos industriales.** El mayor uso industrial del hidrógeno es para la síntesis del amoníaco mediante el proceso de Haber-Bosch.

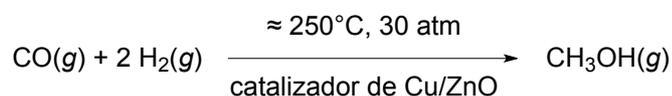


Este proceso se realiza a alta temperatura y en presencia de un catalizador para compensar la inercia cinética del  $\text{N}_2$ . El proceso es exotérmico y la alta temperatura desplaza el equilibrio de forma significativa hacia la izquierda. La desfavorable termodinámica del equilibrio a alta temperatura es compensada mediante el empleo de altas presiones que lo desplazan hacia la derecha.

También se utilizan grandes cantidades de hidrógeno para la hidrogenación de enlaces carbono-carbono insaturados en algunos compuestos orgánicos. Un proceso de este tipo se utiliza en la producción de margarina a partir de grasas vegetales:



El gas de síntesis puede emplearse para la producción de metanol que, a su vez, es materia prima para la síntesis de otros muchos compuestos importantes (formaldehído, ácido acético, éter dimetílico, etc.):

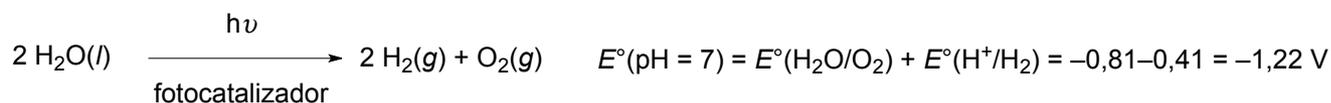


**El hidrógeno como combustible.** El progresivo agotamiento de los combustibles fósiles, así como el efecto invernadero producido por su combustión masiva, ha llevado a plantearse la utilización de fuentes de energía alternativas en campos como la automoción. Una de las alternativas más atractivas es la utilización de hidrógeno cuya combustión genera agua:

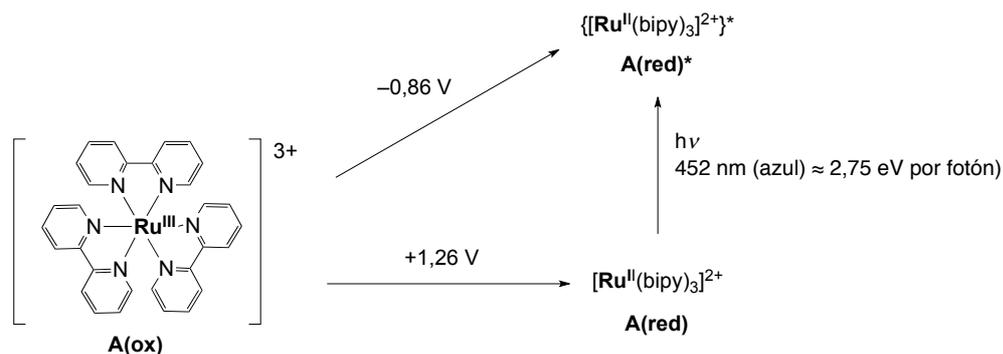


Es importante notar que el hidrógeno no es una fuente primaria de energía, sino un *vector de transporte de energía* que sería mucho más eficiente que las baterías actualmente usadas en los vehículos eléctricos: posibilita una mayor autonomía al suministrar más energía por unidad de masa, además de permitir la recarga rápida de combustible igual que sucede actualmente en las gasolineras. Sin embargo, la puesta en marcha de la llamada *economía del hidrógeno* tiene que superar varios obstáculos importantes, entre los que destacaremos:

a) La inexistencia de un método económico de obtener hidrógeno a partir del agua usando fuentes de energía limpias (recuérdese que el hidrógeno se obtiene actualmente a partir de combustibles fósiles). Una posibilidad interesante es la *fotólisis* del agua, un proceso en el que se utiliza directamente energía solar para la partición del agua en hidrógeno y oxígeno:

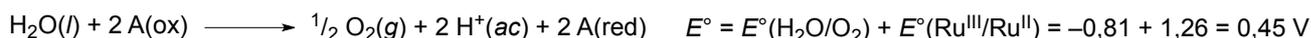


Este proceso necesita de un fotocatalizador, es decir, una sustancia que tiene que ser capaz de absorber la luz solar (que sea fuertemente coloreada), que sea activa en procesos redox (que tenga formas oxidada y reducida) y que, tras excitación lumínica, sea capaz de generar un potencial que supere ampliamente los 1,22 V (hay que sumar el sobrepotencial a este potencial termodinámico). Un ejemplo típico de fotocatalizadores lo constituyen los complejos de rutenio(III) con bipyridina (figura 5.2). El ciclo fotocatalítico consta de los dos siguientes pasos, termodinámicamente favorables:

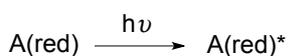


**Figura 5.2.** Fotocatalizador de rutenio(II)/rutenio(III).

Oxidación del agua:



Absorción de luz:



Reducción del agua:



b) La necesidad de almacenar de forma compacta y segura el hidrógeno en los vehículos (el hidrógeno es un gas inflamable con un punto de ebullición de 20.4 K). En este sentido, se están desarrollando modos de almacenarlo en forma de un compuesto líquido o sólido que permita liberarlo cuando sea necesario. Estos compuestos pueden almacenar el hidrógeno reversiblemente como, por ejemplo, hidruros metálicos obtenidos por reacción reversible de metales o aleaciones metálicas con hidrógeno (ver apartado siguiente), u otros compuestos hidrogenados como tolueno o el complejo de borano con amoníaco. Alternativamente, es posible utilizar compuestos ricos en hidrógeno y fácilmente asequibles, como el  $\text{CH}_3\text{OH}$ , aunque en este caso se continuaría liberando dióxido de carbono.

c) El desarrollo de pilas de combustible eficientes para la producción de electricidad por reacción del hidrógeno y el oxígeno, especies que se recordará presentan un sobrepotencial elevado. Este es un problema que comparten las pilas de combustible, en las que se genera agua a partir de hidrógeno y oxígeno, y las células electrolíticas en las que se genera hidrógeno y oxígeno a partir de agua. Para facilitar la transferencia electrónica entre el sustrato y la superficie de electrodo, y rebajar con ello el sobrepotencial, es necesaria la utilización de metales caros y escasos como el platino.

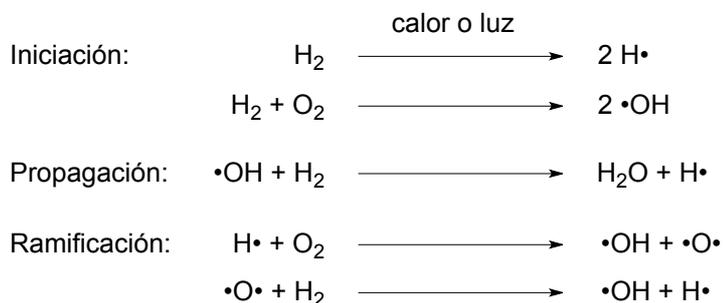
**Aspectos mecanísticos de las reacciones del hidrógeno.** Las reacciones del hidrógeno son generalmente lentas debido a la fortaleza y naturaleza apolar del enlace H–H, aunque se pueden acelerar en ciertas condiciones.

a) *Reacciones por ruptura homolítica del enlace H–H (radicalarias).* Un ejemplo lo constituyen las reacciones de hidrógeno con cloro, bromo o yodo, que son iniciadas por vía térmica o fotolítica:

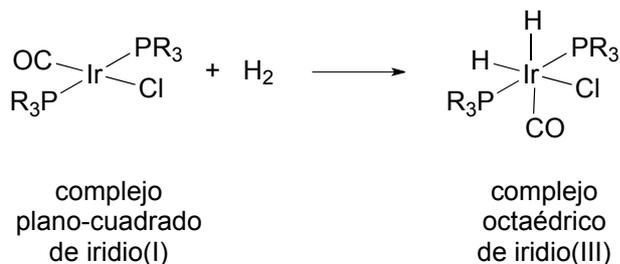


Una vez iniciadas, estas reacciones son rápidas ya que son autocatalíticas: las etapas de propagación se automantienen porque en ellas se forman y se consumen el mismo número de radicales. Solamente

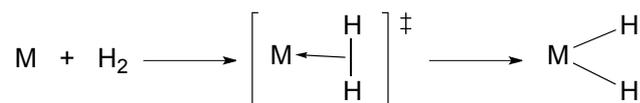
cuando las concentraciones de  $H_2$  y  $Br_2$  son ya bajas al final de la reacción, las reacciones de terminación cobran importancia. Las reacciones en cadena pueden autoacelerarse si existen etapas de ramificación. Este es el caso de la reacción de  $H_2$  con el  $O_2$ , una reacción explosiva de la que se muestran algunas etapas a continuación:



b) *Activación del dihidrógeno por disociación (homolítica o heterolítica) concertada en una superficie o complejo metálico.* Muchas reacciones del hidrógeno, como las de hidrogenación u otras que hemos visto anteriormente, son catalizadas por metales o compuestos metálicos, generalmente de los metales de transición, tanto sólidos como en disolución. Uno de los pasos claves de dichos procesos es la ruptura del enlace H–H que se produce de forma concertada con la formación de enlaces metal-hidrógeno:



La ruptura homolítica del enlace H–H se realiza a través de un mecanismo en el que, primero, el metal actúa de ácido de Lewis aceptando el par electrónico del enlace H–H del dihidrógeno, que actúa como base de Lewis. La interacción ácido-base debilita el enlace H–H de manera que el resultado final es generalmente su ruptura y la formación de dos enlaces metal–hidrógeno:



Procesos semejantes al que acabamos de describir para un complejo metálico en disolución, se producen también en la superficie de sólidos de metales como el platino:



Esto explica que se utilice platino metálico finamente dividido para catalizar la hidrogenación de alquenos o como constituyente en los electrodos para la reducción electrolítica de  $H^+$  a  $H_2$  o en su inversa, la oxidación de  $H_2$  a  $H^+$  en las pilas de combustible. El sobrepotencial para la formación o consumo de  $H_2$  es muy inferior sobre el platino que sobre otros electrodos ya que se adsorbe químicamente sobre su superficie.

### 5.3 Hidruros binarios

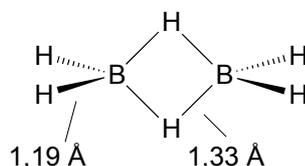
**Clasificación.** Los *hidruros* son compuestos binarios del hidrógeno con cualquier otro elemento. La siguiente tabla recoge una división tradicional de los hidruros.

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

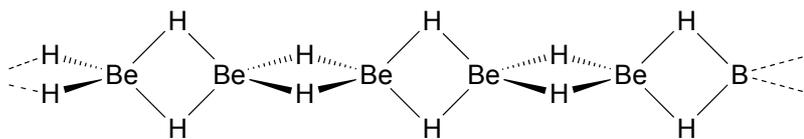
**Figura 5.3.** Los tipos de hidruros en la tabla periódica (se excluyen lantánidos y actínidos).

a) Los *hidruros salinos* son compuestos binarios del hidrógeno con los elementos más electropositivos. Son básicamente iónicos y la carga negativa está sobre el hidrógeno ( $M^+H^-$ ). Por ello, forman sólidos no volátiles, cristalinos y no conductores de la electricidad.

b) Los *hidruros moleculares* son compuestos binarios del hidrógeno en los que el enlace es fundamentalmente covalente. Los forman elementos del bloque *p* en los que la diferencia de electronegatividad con el hidrógeno es menor que en el caso de los elementos del bloque *s* (el hidrógeno tiene una electronegatividad sólo un poco inferior a la del carbono; como recordatorio, en la figura 5.3 el hidrógeno se ha colocado por encima del carbono). Están formados por moléculas discretas y en la mayoría de casos son gases ( $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $HCl$ , etc) o líquidos ( $H_2O$ ) a temperatura ambiente. Las estructuras de estas moléculas contienen átomos de hidrógeno terminales pero el boro forma numerosos hidruros, como el diborano, en los que el hidrógeno forma puentes a través de enlaces de  $3c, 2e$ :

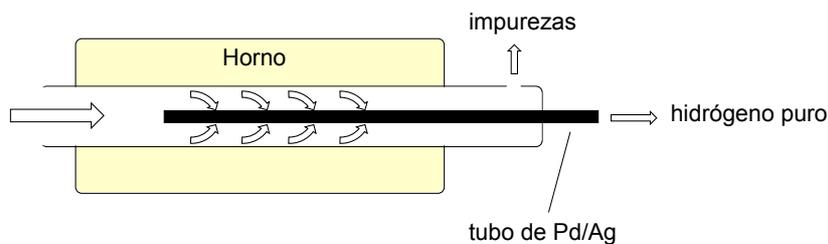


El dihidruro de berilio forma moléculas discretas en fase gas, pero condensa formando cadenas en las que las unidades monómeras se enlazan mediante puentes de hidrógeno:



c) Los *hidruros metálicos* reciben este nombre porque tienen lustre metálico y, en muchos casos, son conductores eléctricos. A menudo tienen composición variable, con un número variable de hidrógenos ocupando los intersticios de la red formada por los átomos metálicos del sólido. Podrían describirse como disoluciones sólidas intersticiales de átomos de hidrógeno en el metal, aunque parece que la red metálica se ve alterada por la entrada de hidrógeno, lo que hace pensar en una interacción química entre ambos.

Una importante característica de muchos de ellos es que el hidrógeno tiene una elevada movilidad en el sólido a temperaturas ligeramente elevadas. Este hecho se aprovecha para la ultrapurificación del hidrógeno a través de un tubo formado por una aleación de paladio y plata (figura 5.4). Además, la movilidad de los hidrógenos unida a su composición variable, hace que los hidruros metálicos puedan ser potenciales medios de almacenamiento de hidrógeno.



**Figura 5.4.** Esquema del funcionamiento de un ultrapurificador de hidrógeno. Debido a la alta movilidad de sus átomos en la aleación metálica, el hidrógeno puede atravesar en forma de átomos el tubo de la aleación pero las impurezas no.

**Estabilidad.** Los hidruros salinos son todos ellos termodinámicamente estables frente a la descomposición en sus elementos, ya que sus energías libres de formación son negativas (tabla 5.2).

**Tabla 5.2. Energías libres de formación en condiciones normales para compuestos binarios del hidrógeno (kJ/mol)**

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 13	Grupo 14	Grupo 17	Grupo 16	Grupo 17
LiH(s) -68,4	BeH <sub>2</sub> (s) (+20)	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) +86,7	CH <sub>4</sub> (g) -50,7	NH <sub>3</sub> (g) -16,5	H <sub>2</sub> O(l) -237,1	HF(g) -237,2
NaH(s) -33,5	MgH <sub>2</sub> (s) -35,9	AlH <sub>3</sub> (s) (-1)	SiH <sub>4</sub> (g) +56,9	PH <sub>3</sub> (g) +13,4	H <sub>2</sub> S(g) -33,6	HCl(g) -95,3
KH(s) (-36)	CaH <sub>2</sub> (s) -147,2	Ga <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) >0	GeH <sub>4</sub> (g) +113,4	AsH <sub>3</sub> (g) +68,9	H <sub>2</sub> Se(g) +15,8	HBr(g) -53,5
RbH(s) (-30)	SrH <sub>2</sub> (s) (-141)		SnH <sub>4</sub> (g) +188,3	SbH <sub>3</sub> (g) +147,8	H <sub>2</sub> Te(g) >0	HI(g) +11,7
CsH(s) (-32)	BaH <sub>2</sub> (s) (-140)					

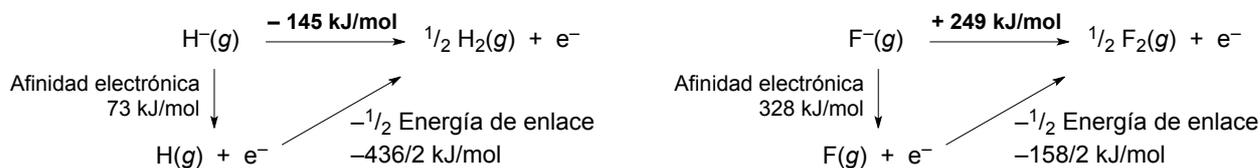
Por contra, la mayoría de los hidruros moleculares mostrados en la tabla 5.2 son inestables frente a la descomposición en sus elementos. En general, puede observarse que los elementos más pesados dan lugar a hidruros menos estables. Esta tendencia general de la estabilidad es un reflejo principalmente de la disminución de la fortaleza de los enlaces E-H al bajar en un grupo, tal como se discute en el próximo tema.

Los valores de energías libres de formación son importantes porque, en primer lugar, nos indican si es posible la síntesis directa del hidruro correspondiente a partir de sus elementos. En segundo lugar, nos hablan de la termodinámica de la reactividad de las especies correspondientes. Así, por ejemplo, el hidruro de litio es el más estable de los hidruros del grupo 1 y ello explica que sea el menos reactivo.

**Reactividad de los hidruros.** La reactividad de los *hidruros salinos* viene marcada por la presencia del anión hidruro, H<sup>-</sup>. Aunque existen ciertas analogías entre hidruros y halogenuros (por ejemplo, los hidruros del grupo 1 como el NaH cristalizan en la estructura de tipo NaCl), existen notables diferencias de reactividad ya que el anión hidruro es muy reductor, mientras que los halógenos son fuertemente oxidantes, especialmente en el caso del flúor.

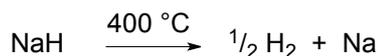


La comparación entre hidruro y fluoruro es especialmente relevante ya que ambos tienen radios atómicos similares (1,26 Å el hidruro y 1,19 Å el fluoruro). La diferencia de reactividad entre ambos se debe a la menor afinidad electrónica del átomo y mayor energía del enlace X-X en el hidrógeno:

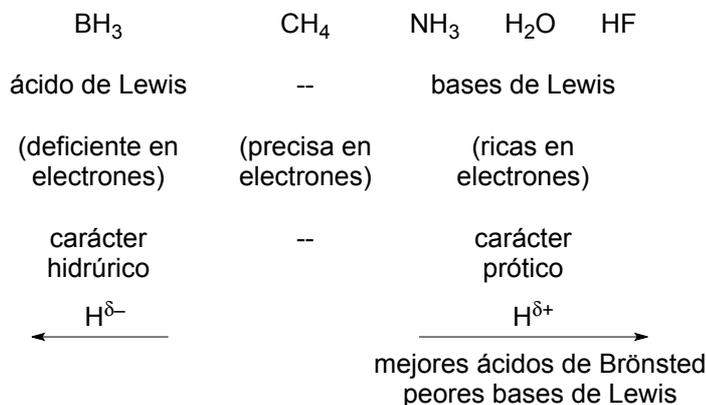


Las energías se dan como entalpías

Una de las consecuencias de esta diferencia es que el NaH descompone en sus elementos a sólo 400 °C mientras que el NaF hierve a 1700 °C sin descomposición:



La reactividad de los *hidruros moleculares* viene marcada por la naturaleza de ácido o base de Lewis de la molécula (tal como ya se ha estudiado en el tema 3) y por la carga parcial (positiva o negativa) soportada por el hidrógeno:



De izquierda hacia la derecha en un periodo, los hidruros se transforman progresivamente de polares con hidrógeno cargado negativamente a polares con hidrógeno cargado positivamente, pasando por compuestos de baja polaridad. Estos cambios de polaridad marcan de forma fundamental la reactividad de los enlaces E–H, que puede ser de tipo hidrúrico (H<sup>-</sup>), de tipo prótico (H<sup>+</sup>), o radicalaria (H<sup>•</sup>).

a) *Reacciones de ruptura heterolítica del enlace E–H con transferencia de H<sup>-</sup>*. Es la reactividad asociada a los compuestos de carácter hidrúrico, es decir, compuestos con carga negativa sobre el hidrógeno (hidruros salinos e hidruros moleculares con elementos electropositivos). En la reactividad de estos compuestos puede manifestarse el carácter de H<sup>-</sup> como base de Lewis o como reductor.



El H<sup>-</sup> es una base de Lewis que puede ser transferida a un ácido de Lewis como, por ejemplo, un hidruro del grupo 13. El ejemplo siguiente puede ser interpretado como una transferencia de H<sup>-</sup> desde el ácido de Lewis más débil Li<sup>+</sup> al ácido más fuerte BH<sub>3</sub>:

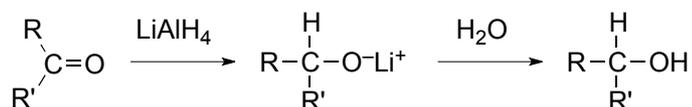


El anión tetrahidruroborato (BH<sub>4</sub><sup>-</sup>) o su análogo de aluminio (AlH<sub>4</sub><sup>-</sup>) presentan mayor carácter hidrúrico que los hidruros neutros respectivos (borano o alano). Sales como Na[BH<sub>4</sub>] o Li[AlH<sub>4</sub>] se utilizan comúnmente como reactivos por su carácter hidrúrico junto a hidruros salinos como LiH, NaH o CaH<sub>2</sub>. El orden de reactividad es LiH > Li[AlH<sub>4</sub>] > Li[BH<sub>4</sub>], de acuerdo con su orden de carácter hidrúrico.

El H<sup>-</sup> puede también desplazar a un halogenuro u otras bases de Lewis de un complejo. La transferencia de hidruro es favorable desde un elemento más electropositivo a otro más electronegativo, es decir, desde el compuesto más hidrúrico al menos hidrúrico:



La transferencia de H<sup>-</sup> resulta en la reducción formal del sustrato al que se transfiere si en éste la carga parcial del hidrógeno pasa de negativa a positiva:



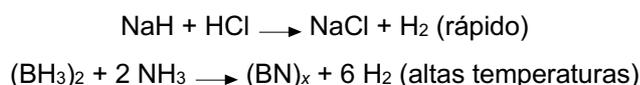
b) *Reacciones de ruptura heterolítica del enlace E–H con transferencia de H<sup>+</sup>*. Es la reactividad asociada a los compuestos de carácter prótico, es decir, compuestos en los que el hidrógeno está cargado positivamente (hidruros moleculares de elementos electronegativos). En la reactividad de estos compuestos puede manifestarse el carácter de H<sup>+</sup> como ácido de Lewis o como oxidante.



El H<sup>+</sup> es un ácido de Lewis que puede ser transferido a una base de Lewis como, por ejemplo, un hidruro del grupo 15 o siguientes. El ejemplo siguiente puede ser interpretado como una transferencia de H<sup>+</sup> desde la base de Lewis más débil Cl<sup>-</sup> a la base más fuerte NH<sub>3</sub>:



Los hidruros de la izquierda reaccionan con los de la derecha, produciendo H<sub>2</sub>. El proceso es tanto más favorable cuanto más separados estén ambos hidruros en la tabla periódica.



Las dos reacciones anteriores en las que un hidruro actúa formalmente como dador de H<sup>-</sup> y el otro como dador de H<sup>+</sup> para generar dihidrógeno, pueden interpretarse en términos de reacción ácido-base de Lewis entre un H<sup>-</sup> (base) y un H<sup>+</sup> (ácido), pero formalmente constituyen ejemplos de reacción redox entre un hidruro reductor y uno oxidante:



En temas anteriores, se han dado algunos ejemplos de reactividad de los hidruros de tipo prótico como oxidantes, por ejemplo, en procesos de oxidación de metales:



c) *Reacciones de ruptura homolítica del enlace E–H (reacciones radicalarias)*. Las reacciones radicalarias están favorecidas especialmente en los elementos del bloque *p* más pesados en los que el enlace E–H sea poco polar además de débil:



Ejemplo:

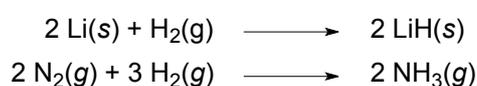


(orden de reactividad RF < RCl < RBr < RI)

**Métodos de síntesis.** a) *Combinación directa de los elementos*. Es el método industrial preferido aunque sólo es posible para hidruros con energía libre de formación negativa, por lo que no puede ser usado para la síntesis de los hidruros de muchos de los elementos del bloque *p*. En muchos casos, como en la producción de amoníaco, es preciso combinar la utilización de altas temperaturas y presiones con el uso de catalizadores. La preparación directa de HF es explosiva.



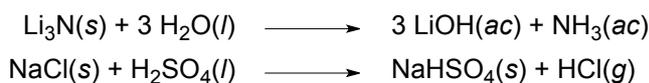
Ejemplos:



b) *Protonación de una base de Brønsted*. Otro método alternativo para la preparación de hidruros con hidrógeno ácido (hidruros de los elementos de la derecha de la tabla periódica) es mediante una reacción de desplazamiento en la que un ion hidrógeno(1+) se transfiere de una base a otra:



Ejemplos:



Para que el equilibrio esté desplazado hacia el hidruro deseado, la transferencia de protones debe de producirse desde el ácido más fuerte hacia el más débil. Alternativamente, el equilibrio se puede desplazar hacia el hidruro deseado por evaporación si éste es el más volátil.

c) *Desplazamiento doble (metátesis) de un haluro con un hidruro*. Los hidruros con hidrógeno menos positivo (hidruros del centro de la tabla periódica) se pueden preparar por desplazamiento de halogenuros por hidruros, usando  $LiBH_4$  o reactivos similares.



Ejemplos:



## Bibliografía

Shriver (2ª y 4ª edición), capítulo 9; Housecroft (2ª edición), capítulo 9.

## Seminarios

- 5.1 Asigne estados de oxidación a los elementos de  
a)  $H_2S$ , b)  $KH$ , c)  $[ReH_9]^{2-}$ , d)  $[PH_2O(OH)]$ .
- 5.2 Justifique las reacciones que tendrán lugar en los electrodos de una celda electrolítica cuyo electrolito es  $LiH$  fundido.
- 5.3 Justifique el tipo de experiencias que serían apropiadas para (a) determinar si un hidruro contiene  $H^-$  o  $H^+$ , y (b) si es un hidruro salino o covalente.
- 5.4 La autoionización de algunos disolventes de estequiometría  $ROH$  se produce por alguna de las reacciones siguientes. Razone la respuesta: (a)  $2 ROH \rightarrow ROH_2^+ + RO^-$ ; (b)  $ROH \rightarrow RO^- + H^+$
- 5.5 Nombre y clasifique como salinos (iónicos), metálicos o moleculares a los siguientes compuestos de hidrógeno:  
a)  $BaH_2$ ; b)  $SiH_4$ , c)  $NH_3$ , d)  $AsH_3$ , e)  $PdH_{0,9}$ , f)  $HI$ .
- 5.6 Identifique los compuestos del ejercicio anterior que representen los ejemplos más claros de las características químicas siguientes: a) carácter hidrúrico, b) acidez de Brønsted, c) composición variable, d) basicidad de Lewis.
- 5.7 Clasifique los compuestos anteriores en sólidos, líquidos o gaseosos a temperatura y presión ordinarias. ¿Qué sólidos serán, probablemente, buenos conductores eléctricos?
- 5.8 De la siguiente lista, identifique el compuesto que con mayor probabilidad puede sufrir reacciones de radicales con haluros de alquilo, y explique la contestación elegida:  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $SiMe_3H$ ,  $SnMe_3H$  ( $Me = CH_3$ ).
- 5.9 ¿Cómo varía el carácter hidrúrico de  $[BH_4]^-$ ,  $[AlH_4]^-$  y  $[GaH_4]^-$ ? ¿Cuál de ellos es el reductor más energético?
- 5.10 Escriba una ecuación para la reacción que ocurre cuando el hidruro de sodio se agrega sobre:

- a) agua, b) amoníaco líquido.
- 5.11 Escriba y establezca el fundamento de las reacciones que pueden tener lugar entre:  
a) LiH y H<sub>2</sub>O, b) NH<sub>3</sub> y HF, c) LiH y B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, d) KH y etanol.
- 5.12 Sugiera los productos para las reacciones siguientes:  
a) SiCl<sub>4</sub> + LiAlH<sub>4</sub>, b) Ph<sub>2</sub>PH + KH (Ph = fenilo, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), c) AlCl<sub>3</sub> + 4LiH (en Et<sub>2</sub>O).
- 5.13 Sugiere una forma de síntesis de LiAlH<sub>4</sub> usando sólo elementos y Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.
- 5.14 Escriba ecuaciones para los procesos siguientes, señalando las condiciones adecuadas: a) electrolisis del agua; b) electrolisis del LiH fundido; c) reacción de CaH<sub>2</sub> con agua; d) Mg tratado con ácido nítrico diluido; e) combustión de H<sub>2</sub>; f) reacción de H<sub>2</sub> con CuO.
- 5.15 La primera lista contiene la fórmula de un hidruro. Cada uno tiene una “pareja” en la segunda lista de frases. Haga corresponder las parejas teniendo en cuenta que solo hay una combinación para cada par. Las descripciones estructurales se refieren al estado sólido.

Lista 1	Lista 2
BeH <sub>2</sub>	Red 3D con centros metálicos octaédricos
[PtH <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Hidruro no estequiométrico
NaH	Complejo M(0)
[NiH <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	Cadena polimérica
[PtH <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	Complejo M(IV)
[TcH <sub>9</sub> ] <sup>2-</sup>	Complejo hidruro de prisma trigonal tricornado
HfH <sub>2,1</sub>	Complejo plano-cuadrado
AlH <sub>3</sub>	Hidruro salino

- 5.16 Corrija las afirmaciones incorrectas en la siguiente descripción de los compuestos de hidrógeno: “El hidrógeno, el elemento más ligero, forma compuestos termodinámicamente estables con todos los no metales y la mayoría de los metales. Los isótopos del hidrógeno tienen números másicos 1, 2, y 3, y el isótopo de número másico 2 es radiactivo. Las estructuras de los elementos de los grupos 1 y 2 son típicas de compuestos iónicos, porque el ion H<sup>-</sup> es compacto y tiene un radio bien definido. Las estructuras de los compuestos del hidrógeno con los no metales se pueden describir adecuadamente mediante la teoría VSEPR. El compuesto NaBH<sub>4</sub> es un reactivo versátil, porque su carácter hidrúrico es mayor que el de los hidruros simples del grupo 1 tales como NaH. Los hidruros de los elementos pesados tales como los hidruros de estaño sufren frecuentemente reacciones de radicales, lo que en parte se debe a la pequeña energía del enlace E–H. Los hidruros de boro se denominan compuestos con deficiencia electrónica porque son reducidos fácilmente con hidrógeno”.

### Soluciones a los seminarios

- 5.1 a) H(I), S(-II), b) K(I), H(-I), c) Re(VII), H(-I), d) H(I), P(I), O(-II).
- 5.2  $\text{Li}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Li}$ ;  $\text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + 1\text{e}^-$ .
- 5.3 a) H<sup>-</sup>: reacciones con ácidos u oxidantes. H<sup>+</sup>: reacciones con bases o reductores. b) Por ejemplo, un hidruro salino sería conductor fundido o en disolución. La medida de los punto de fusión o de ebullición también permitiría diferenciarlos.
- 5.4 La a).
- 5.5 a) Hidruro de bario, salino; b) silano, molecular; c) amoníaco, molecular; d) arsano, molecular; e) hidruro de paladio, metálico; f) yoduro de hidrógeno, molecular.
- 5.6 a) hidruro de bario; b) yoduro de hidrógeno; c) hidruro de paladio; d) amoníaco.
- 5.7 a) Hidruro de paladio e hidruro de bario son sólidos, el resto son gases en condiciones normales; b) el hidruro de paladio.
- 5.8 SnMe<sub>3</sub>H.

- 5.9 La electronegatividad de boro, aluminio y galio es 2,04, 1,61 y **1,81**, respectivamente. Por ello, el mayor carácter hidrúrico y reductor corresponde al anión tetrahidruroaluminato.
- 5.10 Productos de las reacciones: a)  $\text{NaOH} + \text{H}_2$ ; b)  $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$ .
- 5.11 Productos de las reacciones: a)  $\text{LiOH} + \text{H}_2$ ; b)  $\text{NH}_4\text{F}$ ; c)  $\text{Li}[\text{BH}_4]$ ; d)  $\text{KOEt} + \text{H}_2$ .
- 5.12 Productos de las reacciones: a)  $\text{SiH}_4 + \text{LiAlCl}_4$ ; b)  $\text{KPPH}_2 + \text{H}_2$ ; c)  $\text{LiAlH}_4$ .
- 5.13  $\text{Li} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH}$ ;  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 8 \text{HLi} \rightarrow 2\text{LiAlH}_4 + 6 \text{LiCl}$
- 5.14 (a)  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$  (en el cátodo) +  $\text{O}_2$  (en el ánodo). Se necesita la adición de un electrolito como  $\text{NaOH}$ . (b)  $2 \text{LiH} \rightarrow 2 \text{Li}$  (en el cátodo) +  $\text{H}_2$  (en el ánodo). (c)  $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ . Ocurre a temperatura ambiente. (d)  $\text{Mg} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2$ . Ocurre a temperatura ambiente. (e)  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ . Se necesita un iniciador para que arranque la reacción radicalaria. (b)  $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ . Se necesita calentar para que la reacción tenga lugar.
- 5.15  $\text{BeH}_2$ , Cadena polimérica;  $[\text{PtH}_4]^{2-}$ , Complejo plano-cuadrado;  $\text{NaH}$ , Hidruro salino;  $[\text{NiH}_4]^{4-}$ , Complejo  $\text{M}(0)$ ;  $[\text{PtH}_6]^{2-}$ , Complejo  $\text{M}(\text{IV})$ ;  $[\text{TcH}_9]^{2-}$ , Complejo hidruro de prisma trigonal tricornonado;  $\text{HfH}_{2,1}$ , Hidruro no estequiométrico;  $\text{AlH}_3$ , Red 3D con centros metálicos octaédricos.
- 5.16 “El hidrógeno, el elemento más ligero, forma compuestos termodinámicamente estables **con (casi) todos los metales del grupo 1 y 2 y con algunos de los no metales más ligeros**. Los isótopos del hidrógeno tienen números másicos 1, 2, y 3, y el isótopo de número másico **3** es radiactivo. Las estructuras de los elementos de los grupos 1 y 2 son típicas de compuestos iónicos, **salvo berilio [sin embargo, el ion  $\text{H}^-$  no es compacto]**. Las estructuras de los compuestos del hidrógeno con los no metales se pueden describir adecuadamente mediante la teoría VSEPR. El compuesto  $\text{NaBH}_4$  es un reactivo versátil, porque su carácter hidrúrico es **menor** que el de los hidruros simples del grupo 1 tales como  $\text{NaH}$ . Los hidruros de los elementos pesados tales como los hidruros de estaño sufren frecuentemente reacciones de radicales, lo que en parte se debe a la pequeña energía del enlace E–H. Los hidruros de boro se denominan compuestos con deficiencia electrónica porque **no tienen el suficiente número de electrones para formar enlaces de  $2c, 2e$** ”