

2 Hidrógeno e Hidruros

Aunque el hidrógeno fue preparado por primera vez por Robert Boyle en 1671 disolviendo hierro en ácido clorhídrico o sulfúrico, su descubrimiento generalmente se le atribuye a Henry Cavendish quien, en 1766, presentó un informe a la Chemical Society de Londres describiendo sus propiedades.

No existe una posición adecuada para el hidrógeno en la tabla periódica. Como se puede observar en la Tabla 2.1, el hidrógeno, al igual que los metales alcalinos, tiene un solo electrón de valencia y forma el ion H^+ pero, por otro lado, también se asemeja a los

Tabla 2.1 Comparación de algunas propiedades del hidrógeno, litio y flúor.

	Li	H	F
Electrones de valencia	$2s^1$	$1s^1$	$2s^2 2p^5$
Radio atómico, pm	134	37	71
Radio iónico, pm	90	153 (H^-) $1,5 \times 10^{-3}$ (H^+)	119
Electronegatividad	0,98	2,20	3,98
Potencial iónico $\times 10^2$, ϕ (definido como $\phi = \text{carga/radio} $)	1,11	0,65 (H^-) $6,67 \times 10^4$ (H^+)	0,84
Estados de oxidación	+1	+1 (covalente) -1 (iónico)	-1
Energía de ionización, kJ mol^{-1}	520,3	1312	1681
Afinidad electrónica, kJ mol^{-1}	-60	-73	-328
Energía de enlace X-X, kJ mol^{-1}	105	432	154,8

halógenos en que le falta un electrón para alcanzar la configuración de gas noble y en que forma el ion hidruro, H^- . Por otra parte, la electronegatividad del hidrógeno es intermedia entre la de los metales alcalinos y la de los halógenos, y sus propiedades químicas también difieren bastante de las de los elementos de ambas familias. La razón principal para este carácter único del hidrógeno es el hecho de ser el único átomo con un solo electrón.

2.1 Distribución y propiedades

Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo (aproximadamente 93% en número de átomos y 75% en masa), sólo constituye un 15% (menos de un 1% en masa) de todos los átomos presentes en la corteza terrestre porque, a diferencia de, por ejemplo, Júpiter o Saturno, la Tierra no tiene una fuerza gravitacional lo suficientemente grande como para retener las ligeras moléculas de hidrógeno. En consecuencia, el hidrógeno sólo se encuentra en la naturaleza en forma combinada; su presencia en la atmósfera en forma elemental es ínfima.

El hidrógeno forma más compuestos que cualquier otro elemento. El compuesto de hidrógeno más importante en la naturaleza es el agua. También se le encuentra presente en los hidrocarburos (compuestos de carbono e hidrógeno que se hallan en el carbón mineral, gas natural y petróleo), en algunos minerales tales como las arcillas y ciertos hidratos, y en los compuestos orgánicos que constituyen los seres vivos.

Existen tres isótopos conocidos del hidrógeno. El isótopo más abundante es el *hidrógeno* normal, ${}^1_1\text{H}$, el cual constituye el 99,985% del hidrógeno natural, seguido por el *deuterio*, ${}^2_1\text{H}$ o D, con 0,015% de abundancia y, por último el *tritio*, ${}^3_1\text{H}$ o T, el cual se forma continuamente en la atmósfera superior por reacciones nucleares inducidas por los rayos cósmicos y sólo se encuentra en trazas (del orden de $10^{-17}\%$). Este último isótopo es radiactivo descomponiéndose por emisión de partículas β^- con una vida media de 12,4 años.

La forma del elemento es la molécula diatómica, siendo las diferentes posibilidades H_2 , D_2 , T_2 , HD, HT, y DT. Los dos átomos de la molécula de hidrógeno normal están unidos por un enlace covalente muy fuerte

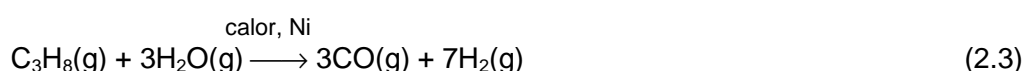
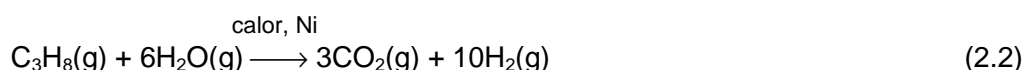


De hecho, el enlace de la molécula de hidrógeno es el enlace covalente sencillo más fuerte de todas las moléculas diatómicas homonucleares. Como la molécula no es polar, las únicas fuerzas intermoleculares de atracción son las débiles fuerzas de London. Como lo indican sus bajos puntos de fusión (-259,1 °C) y de ebullición (-252,8 °C) y su pequeño intervalo líquido, estas fuerzas son tan débiles que sólo a temperaturas muy bajas pueden superar a la energía térmica que tiende a separar a las moléculas. Como resultado, el hidrógeno es un gas a temperatura ambiente. Es, además, un gas inodoro e incoloro, con la densidad más baja de cualquier sustancia (0,0899 g dm⁻³) y virtualmente insoluble en agua (7,8 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ a 25 °C).

2.2 Obtención del hidrógeno

2.2.1 Proceso reformador del vapor

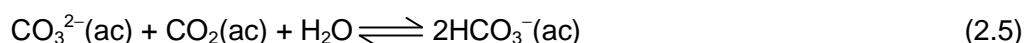
Este es uno de los procesos más ampliamente utilizados para producir hidrógeno en grandes cantidades. En él se hace reaccionar el gas natural, o una mezcla de hidrocarburos livianos provenientes del petróleo, (como ejemplo representativo, usaremos el propano, C₃H₈) con vapor de agua sobre un catalizador de níquel a 750-900 °C. El proceso es complejo, pero las principales reacciones son

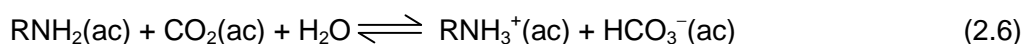


El gas que sale del horno reformador es una mezcla de H₂, CO, CO₂ y exceso de vapor de agua. Esta mezcla se pasa por un *convertidor de desplazamiento* a 450 °C sobre catalizadores de hierro y cobre convirtiéndose el CO a CO₂:



El CO₂ se extrae de la mezcla resultante pasándola por agua fría bajo presión o a través de una solución de un compuesto básico como K₂CO₃ o una amina:





En cada caso, el CO_2 queda atrapado en el agua mientras que el H_2 no debido a su baja solubilidad.

Una pregunta que nos podemos hacer es: si, de acuerdo a la reacción 2.4, el CO reacciona con el agua a altas temperaturas, ¿por qué hacer las reacciones 2.2 y 2.3 a una temperatura y, aparte, la reacción 2.4 a una temperatura menor? La respuesta a esta pregunta la podemos encontrar en la termodinámica. Como toda reacción química, las reacciones 2.2 a 2.4 son en realidad equilibrios, por lo que nos interesa que se desplacen lo más posible hacia los productos sin elevar mucho el costo. Después de todo, éste es un proceso industrial donde nos interesa mantener los costos al mínimo.

Recordemos que si para una reacción $\Delta G < 0$, el proceso se desplazará espontáneamente hacia los productos dando un mayor rendimiento; si $\Delta G > 0$, se desplazará espontáneamente hacia los reaccionantes disminuyendo el rendimiento; y si $\Delta G = 0$, el proceso estará en equilibrio. Por lo tanto, nos interesan aquellas condiciones de temperatura para las cuales $\Delta G < 0$. Pero

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.7)$$

luego la temperatura a la cual el proceso estará en equilibrio viene dada por

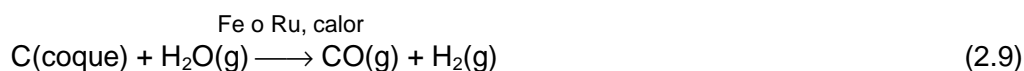
$$T(\Delta G = 0) = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (2.8)$$

Aunque ΔH y ΔS dependen de la temperatura, las variaciones no son muy grandes, por lo que podemos hacer un cálculo aproximado usando los valores a 25 °C. Para la reacción 2.2 los parámetros termodinámicos pertinentes son $\Delta H^\circ = 165 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = 172 \text{ JK}^{-1}$, de donde obtenemos que $T = 958 \text{ K}$ (685 °C). Esta es la temperatura a la cual el proceso estará en equilibrio. Como tanto ΔH como ΔS son positivos, de acuerdo a 2.7 T tiene que ser mayor de 958 K para que ΔG sea negativo. Evidentemente a medida que aumenta T aumentan el rendimiento y la velocidad de la reacción. Pero aumentar la temperatura tiene un costo energético (y, por lo tanto, monetario). La temperatura utilizada es entonces una temperatura de compromiso entre obtener mayor rendimiento más rápidamente y a mayor costo y menor rendimiento más lentamente pero a menor costo. El uso del catalizador de níquel, por su parte, aumenta la velocidad de la reacción sin tener que aumentar demasiado la temperatura.

Para la reacción 2.3 los parámetros termodinámicos son $\Delta H^\circ = 206 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = 214 \text{ JK}^{-1}$, por lo que la temperatura de equilibrio es 963 K y la situación es la misma que para la reacción 2.2; es decir, estos procesos se pueden efectuar juntos. Para la reacción 2.4, en cambio, los parámetros son $\Delta H^\circ = -41,2 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = -42,0 \text{ JK}^{-1}$, por lo que la situación cambia. Ahora la temperatura de equilibrio resulta ser 981 K (708 °C) pero, como ΔH y ΔS son ambas cantidades negativas, para que la reacción sea espontánea es necesario que T sea menor que la temperatura de equilibrio. Obviamente, bajar la temperatura en este caso conduce a una mayor producción de hidrógeno a menor costo pero en mayor tiempo. Por lo tanto, la temperatura del proceso es, de nuevo, una temperatura de compromiso entre obtener mayor rendimiento a menor costo pero más lentamente o menor rendimiento a mayor costo pero más rápidamente. El catalizador, de nuevo, ayuda a bajar aún más la temperatura sin disminuir mucho la velocidad de la reacción.

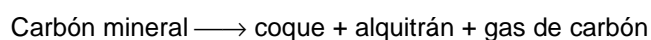
2.2.2 El gas de agua

El coque¹ y el vapor de agua reaccionan a alrededor de 1200 °C para producir una mezcla gaseosa conocida como *gas de agua* o *syngas* (gas de síntesis):



Puesto que tanto el CO como el H₂ son combustibles, la mezcla se puede usar como combustible o como fuente de hidrógeno. En este último caso, el hidrógeno se recupera licuando el CO a altas presiones y bajas temperaturas y separando el H₂ gaseoso del CO líquido. Alternativamente, se puede pasar el gas de agua por un convertidor de desplazamiento como en el proceso reformador del vapor (reacción 2.4).

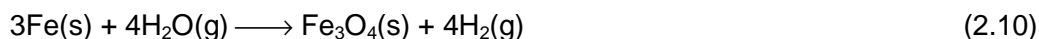
¹ Cuando el carbón mineral se calienta a temperaturas entre 600 y 1000 °C en ausencia de aire, se descompone para dar un gran número de productos sólidos, líquidos y gaseosos. Este proceso se llama *destilación destructiva del carbón mineral*:



El producto sólido, coque, contiene muchas de las sustancias no volátiles presentes en el carbón mineral.

2.2.3 Hierro y vapor de agua

El hierro y el vapor de agua reaccionan a 600 °C produciendo hidrógeno y óxido ferroso-férrico:



2.2.4 Craqueo

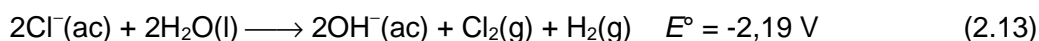
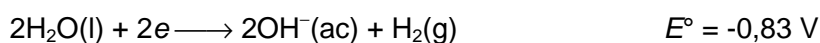
Durante la refinación del petróleo se puede obtener hidrógeno mediante la descomposición (craqueo) catalítica de los hidrocarburos. En este proceso, los hidrocarburos de alto peso molecular se rompen al calentarlos a elevadas temperaturas y en presencia de catalizadores (~ 500 °C, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) produciendo alcanos y alquenos de menor peso molecular, compuestos que son más valiosos:



En este caso, el hidrógeno es un producto secundario.

2.2.5 Electrólisis de la salmuera

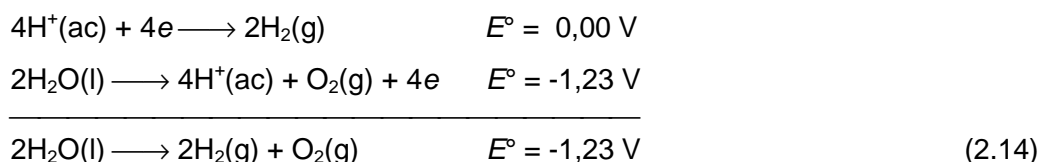
En la preparación industrial del hidróxido de sodio por electrólisis de soluciones concentradas de cloruro de sodio el hidrógeno y el cloro son productos secundarios:



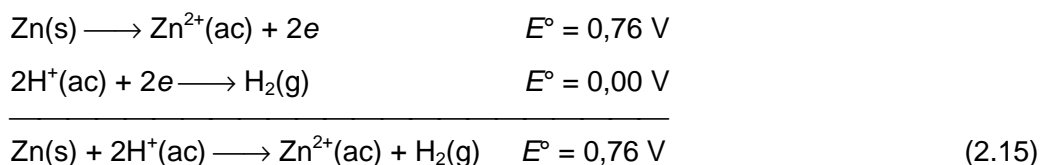
Obsérvese que como E° para la reacción es menor que cero, la reacción no es espontánea, por lo que es necesario forzarla hacia los productos mediante la electrólisis.

2.2.6 Electrólisis del agua

Se puede obtener hidrógeno y oxígeno muy puros, pero relativamente costosos, mediante la electrólisis del agua con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio. En medio ácido la reacción es:



En el laboratorio, la forma más fácil y usual de obtener hidrógeno es por la acción de los ácidos diluidos sobre los metales activos tales como el cinc o el hierro. En el caso del cinc las reacciones son:



2.3 Química del hidrógeno

La química del hidrógeno depende principalmente de tres procesos electrónicos:

1 Pérdida del electrón de valencia. Este proceso simplemente conduce a la formación del protón H^+ . Su pequeño tamaño relativo a los tamaños atómicos ($r \sim 100 \text{ pm}$) y su consiguiente elevado potencial iónico (Tabla 2.1) le confieren al protón una capacidad única para distorsionar las nubes electrónicas de los átomos que lo rodean. Como consecuencia, el protón nunca existe como tal excepto en haces de iones gaseosos. Invariablemente se encuentra asociado a otros átomos o moléculas mediante enlaces covalentes. ¿A qué se debe esto? Consideremos el efecto que puede tener un catión pequeño y altamente cargado sobre un anión. Si el anión es lo suficientemente grande y “blando”,² el catión debería ser capaz de distorsionar o *polarizar* la nube electrónica del anión, y el extremo de esta situación sería aquella en la cual el catión llega a penetrar a la

² Por anión “blando” entendemos un anión cuya nube electrónica no está fuertemente atraída por el núcleo y es, por consiguiente, fácilmente deformable.

nube electrónica del anión dando un enlace covalente (Figura 2.1). K. Fajans ha considerado este efecto y ha propuesto una serie de reglas para estimar cualitativamente el grado en que un catión puede polarizar a un anión, induciendo así un cierto grado de covalencia en el enlace. De acuerdo a Fajans, la polarización de un anión aumentará por:

1. *Elevada carga y/o el pequeño tamaño del catión.* Los cationes pequeños y/o de elevada carga tendrán un mayor poder polarizante sobre el anión que los cationes grandes y/o con carga +1. Esta propiedad a menudo se expresa por medio del *potencial iónico*, ϕ , del catión. Este potencial iónico se define como $\phi = q_+/r$, en donde q_+ es la carga del catión y r su radio iónico.

Obviamente, no hay razón para escoger a q_+/r en lugar de, por ejemplo, q_+/r^2 o cualquier otra función que se pudiera sugerir, y los valores obtenidos usando el potencial iónico ϕ son sólo indicativos. Sin embargo, la polarización, de hecho, sigue algún tipo de relación carga a radio, y aquellos cationes con elevados potenciales iónicos son los que dan compuestos parcialmente covalentes al combinarse con aniones polarizables.

En este punto debemos hacer un comentario sobre las elevadas cargas iónicas que a menudo aparecen en las tablas de radios iónicos. A menudo aparecen radios iónicos para especies tales como Si^{4+} , P^{5+} y, aún, Cl^{7+} . Quizás el único significado que tienen tales radios iónicos es el de indicarnos que si pudiera existir un ion tal como P^{5+} o Cl^{7+} , su elevada carga combinada con su pequeño tamaño polarizaría inmediatamente a cualquier anión vecino formando un enlace covalente.

2. *Elevada carga y/o gran tamaño del anión.* La *polarizabilidad* de un anión está relacionada con su blandura, es decir, con la facilidad con que se deforma su nube electrónica. Tanto el aumento del tamaño del anión como el aumento de su carga

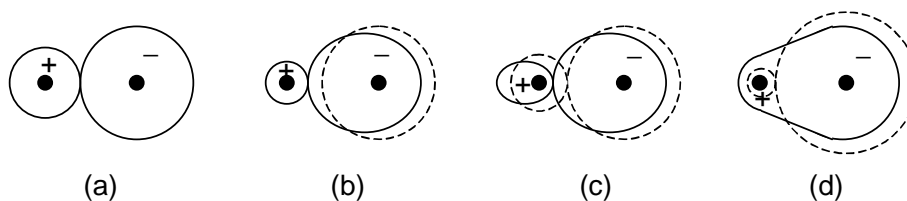


Figura 2.1 Efectos de la polarización. (a) Catione y anión idealizados sin polarización. (b) Anión polarizado por el catión. (c) Anión y catión mutuamente polarizados. (d)

Polarización lo suficientemente grande como para formar un enlace covalente. Las líneas punteadas representan a los iones hipotéticos no polarizados.

tendrá como resultado que su nube electrónica esté bajo una influencia menor de su carga nuclear y bajo una influencia mayor de la carga del catión. En consecuencia, los iones grandes, tales como Γ^- , Se^{2-} y Te^{2-} , y los de elevada carga, tales como As^{3-} y P^{3-} , son fácilmente polarizables y tienden a formar enlaces con un elevado carácter covalente. La *polarizabilidad* de un anión se representa por α y se expresa en $\text{cm}^3 \text{ átomo}^{-1}$.

3. *Configuración electrónica del catión.* La forma simple del potencial iónico sólo considera la carga iónica neta del catión con respecto a su tamaño. En realidad, un anión o una molécula polarizable sentirá un potencial resultante de la carga nuclear positiva total de un catión menos cualquier apantallamiento que puedan suministrar los electrones de éste. El uso de la carga iónica supone implícitamente que el apantallamiento de los electrones restantes es perfecto, es decir, 100% efectivo. Los problemas más serios con esta suposición se presentan con los iones de los metales de transición o con los de los metales que siguen a éstos en la tabla periódica, ya que ellos tienen uno o más electrones *d* los cuales apantallan poco al núcleo. Por lo tanto, entre dos iones del mismo tamaño y carga, un catión con la configuración electrónica $(n - 1)d^x ns^0$ (típica de los cationes de los elementos de transición) será más polarizante que un catión con una configuración de gas noble $(n - 1)s^2(n - 1)p^6 ns^0$ (por ejemplo, los iones de los metales alcalinos y alcalinotérreos). Así, el Hg^{2+} con un radio iónico de 116 pm (para n. c. 6) es considerablemente más polarizante que el Ca^{2+} con casi el mismo radio (114 pm) y la misma carga iónica.

Obviamente, nos podríamos preguntar ¿qué podemos decir acerca de la polarización de un catión grande por un anión pequeño? Aunque esto ocurre, los resultados no son tan espectaculares como en el caso contrario. Aún cuando sea grande, un catión no es particularmente blando porque la carga catiónica tiende a mantener a los electrones fuertemente unidos al núcleo. Además, aunque un anión pequeño pueda polarizar a un catión, esto no conduce a la formación de un enlace covalente. Al discutir los elementos individuales detallaremos aquellos casos importantes en que se manifiesten las consecuencias de estos efectos de polarización.

Es evidente ahora por qué aunque a menudo se representa al protón en solución acuosa como $H^+(ac)$, en realidad existe como $H_3O^+(ac)$ o $H(H_2O)_n^+$.

2 Ganancia de un electrón con formación del ion hidruro. El átomo de hidrógeno puede adquirir un electrón formando el ion *hidruro*, H^- , con la configuración electrónica $1s^2$ del helio. Este ion sólo existe en los hidruros salinos de los metales más electropositivos, como en el NaH o el CaH_2 (Sección 2.5.1).

3 Ganancia de un electrón con formación de un enlace covalente. Los no metales, y aún muchos metales, pueden formar enlaces covalentes con el hidrógeno, como en el CH_4 y el $LiAlH_4$ (Sección 2.5.2).

Además de los procesos anteriores, el hidrógeno tiene formas únicas adicionales de enlazarse. La naturaleza del protón y la ausencia total de apantallamiento de su carga nuclear le permiten otras formas de actividad química que son o bien únicas o bien particularmente características de él. Estas son las siguientes:

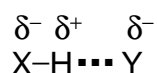
1 Formación de compuestos no estequiométricos. El hidrógeno forma numerosos compuestos no estequiométricos con muchos elementos metálicos. Estos generalmente se llaman hidruros, pero no pueden considerarse como hidruros salinos simples (Sección 2.5.3).

2 Formación de compuestos con hidrógenos en puente. En compuestos de elementos deficientes en electrones, el hidrógeno puede enlazar a dos átomos tal como ocurre en los boranos (Sección ??).

3 El enlace de hidrógeno. Este enlace es muy importante, no sólo porque es esencial para comprender mucha de la química del hidrógeno, sino porque es un ejemplo de atracción intermolecular diferente a un enlace químico normal. Los enlaces de hidrógeno dominan la química del agua, de las soluciones acuosas, de los solventes hidroxílicos y, en general, de las especies que contienen grupos $-OH$, y son de vital importancia en los sistemas biológicos.

2.4 El enlace de hidrógeno

Cuando el hidrógeno está unido a otro átomo X, principalmente átomos muy electronegativos como F, O, N o Cl, tal que el enlace X–H es bastante polar, puede interactuar con otro elemento Y negativo o rico en electrones para formar lo que se conoce como *enlace de hidrógeno* o *punte de hidrógeno*, el cual se representa como



Aunque los detalles están sujetos a variación y controversia, generalmente se acepta que los enlaces de hidrógeno típicos se deben principalmente a interacción electrostática entre H y Y. La distancia de enlace X–H aumenta un poco, pero este enlace sigue siendo esencialmente un enlace covalente normal. La distancia H \cdots Y, en cambio, es generalmente mucho mayor que la de un enlace H–Y normal. En el caso de los enlaces de hidrógeno más fuertes, las distancias X–H y H–Y se hacen muy semejantes. En esos casos hay, presumiblemente, contribuciones covalentes y electrostáticas en ambos enlaces.

La evidencia experimental para el enlace de hidrógeno provino originalmente de la comparación de las propiedades físicas de los compuestos de hidrógeno. El ejemplo clásico es el de los puntos de ebullición anormalmente altos del NH₃, H₂O y HF (Figura 2.2). Los hidruros del grupo IVA no son polares, y sus puntos de ebullición aumentan del CH₄ al SnH₄ con el aumento de las fuerzas intermoleculares de London en la forma esperada. Para los otros hidruros, los puntos de ebullición también varían en la forma esperada excepto para NH₃, H₂O y HF, indicando una fuerte asociación de estas últimas moléculas en la fase líquida.

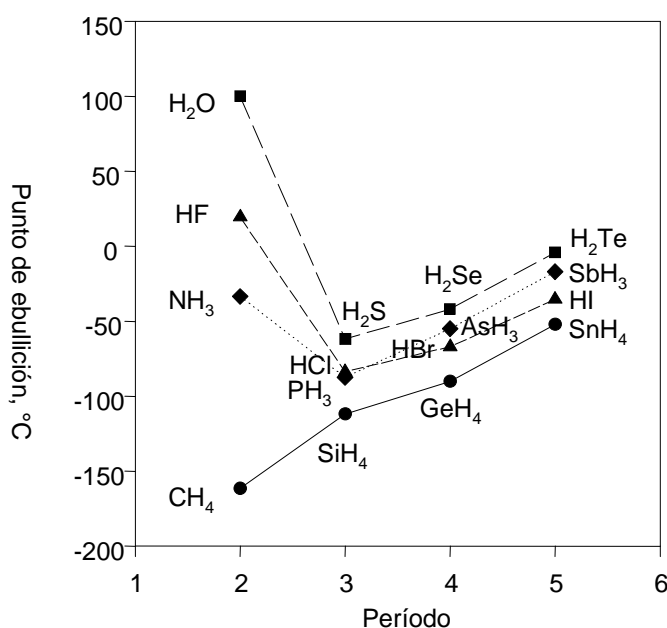


Figura 2.2 Puntos de ebullición de los hidruros de los elementos de los grupos IVA a VIIA.

La evidencia estructural de los enlaces de hidrógeno proviene de las distancias de X a Y, las cuales son más cortas que la suma de los radios de van der Waals cuando existe enlace de hidrógeno. Por ejemplo, en el NaHCO_3 cristalino hay cuatro tipos de distancias oxígeno-oxígeno entre diferentes iones HCO_3^- con valores de 312, 315, 319 y 255 pm. Las tres primeras son bastante próximas al doble del radio de van der Waals del oxígeno (150 pm), pero la última indica un acercamiento entre los oxígenos debido a un enlace de hidrógeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$.

Los espectros infrarrojos (IR) también proporcionan información acerca de la existencia de enlaces de hidrógeno. Así, cuando un grupo X-H forma un enlace de hidrógeno, la banda de estiramiento X-H en el espectro IR aparece a menor frecuencia y se ensancha.

En la mayoría de los casos, las energías de los enlaces de hidrógeno son relativamente pequeñas, alrededor de $20\text{-}30\text{ kJ mol}^{-1}$, comparadas con las energías de los enlaces covalentes las cuales son generalmente mayores de 200 kJ mol^{-1} . Sin embargo, estos enlaces pueden tener un profundo efecto sobre las propiedades de los compuestos y sus reactividades químicas. Esto es obvio de la Figura 2.2 en donde el agua, por ejemplo, tendría un punto de ebullición de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ en vez de $100\text{ }^\circ\text{C}$ si no existiera el enlace de hidrógeno. Obviamente, la vida, tal como la conocemos, depende de la existencia de enlaces de hidrógeno.

Una consecuencia importante del enlace de hidrógeno es la estructura del hielo. Hay nueve modificaciones cristalinas conocidas del hielo, cuya estabilidad depende de la temperatura y la presión. La más conocida es la llamada *hielo I*, que es la estructura del hielo en equilibrio con agua líquida a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm (Figura 2.3). En esta estructura cada átomo de oxígeno está enlazado directamente a dos átomos de hidrógeno a una distancia de 101 pm y, por medio de enlaces de hidrógeno, a otros dos átomos de hidrógeno a una distancia de 175 pm. Este arreglo conduce a una estructura tetraédrica en la cual cada átomo de oxígeno está enlazado a otros cuatro átomos de oxígeno mediante enlaces de hidrógeno formando anillos de seis miembros interconectados. Los anillos de seis

miembros con ángulos de enlace tetraédricos, como los del hielo I, no pueden ser planos. Las dos conformaciones más estables son las llamadas *silla* y *bote*. Los anillos verticales de la Figura 2.3 tienen la conformación de bote, mientras que los anillos horizontales la conformación de silla.

Una de las características notables del agua es que su densidad alcanza un máximo a 4 °C ($1,0000 \text{ g cm}^{-3}$), y que a 0 °C su densidad ($0,9999 \text{ g cm}^{-3}$) es mayor que la del hielo ($0,9168 \text{ g cm}^{-3}$). Esta es la razón por la cual el hielo flota en el agua. Este compor-

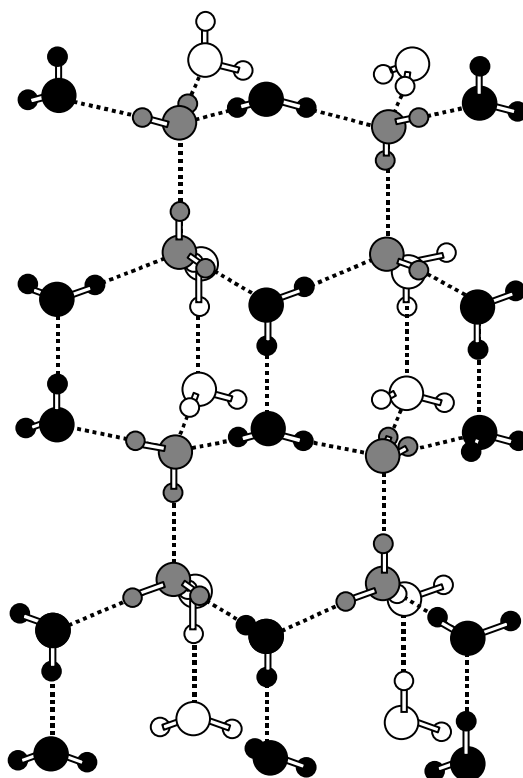


Figura 2.3 Estructura cristalina del hielo I. Las esferas grandes representan átomos de oxígeno y las pequeñas átomos de hidrógeno. Las esferas negras están en primer plano, las esferas grises en segundo plano y las esferas blancas en tercer plano. Las líneas punteadas representan los enlaces de hidrógeno.

tamiento del agua se puede entender si se tiene en cuenta que la estructura del hielo de la Figura 2.3 es una estructura bastante abierta. Consideremos entonces lo que sucede cuando el hielo se calienta y se funde. En el punto de fusión un cierto número de moléculas tiene energía suficiente como para romper sus enlaces de hidrógeno. Estas moléculas quedan atrapadas en las cavidades de la estructura tridimensional restante.

Como resultado, hay más moléculas por unidad de volumen en el agua líquida que en el hielo, y su densidad es mayor. Al calentar más el agua más moléculas rompen sus enlaces de hidrógeno con lo que la densidad tiende a aumentar. Pero a la vez, debido a la agitación térmica, el agua se expande al ser calentada, lo que tiende a disminuir su densidad. El balance entre estos dos procesos opuestos determina la densidad del agua. De 0 a 4 °C predomina la captura de moléculas libres de agua en las cavidades de la estructura restante y la densidad del agua aumenta progresivamente. Más allá de los 4 °C predomina la expansión térmica y la densidad del agua disminuye con la temperatura.

2.5 Hidruros

Como mencionamos anteriormente, la energía de disociación del enlace H–H es bastante elevada. En la mayoría de las reacciones en las cuales interviene el hidrógeno es necesario romper este enlace para que los átomos de hidrógeno puedan formar nuevos enlaces con otros átomos. Por ello, aunque el proceso esté favorecido termodinámicamente, la mayoría de las reacciones del hidrógeno ocurren a temperaturas elevadas. Por ejemplo, aunque la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno para producir agua



tiene una constante de equilibrio $K = 10^{42}$, a temperatura ambiente la reacción es tan lenta que podemos tener indefinidamente una mezcla de hidrógeno y oxígeno sin observar la formación de agua.

En la Tabla 2.2 aparecen las entalpías de formación estándar de algunos de los hidruros de los elementos de los grupos principales. Los compuestos sombreados son los hidruros termodinámicamente inestables. Consultando la tabla de electronegatividades de Pauling (Tabla 1.8), se observa que los hidruros inestables son los formados por elementos cuyas electronegatividades son próximas a la del hidrógeno. Esto, obviamente no quiere decir que el enlace formado entre el elemento y el hidrógeno sea débil. El boro y el hidrógeno, por ejemplo, tienen electronegatividades similares y, sin embargo, el enlace B–H tiene una energía razonablemente alta de 330,5 kJ mol⁻¹. Recordemos que las diferencias de electronegatividades se refieren únicamente a la fuerza del enlace X–H relativa a la de los enlaces X–X y H–H (ecuación 1.7). Por consiguiente, todo lo que indica

el hecho de que algunos hidruros tengan entalpías de formación positivas es que sus elementos en sus estados estándar son bastante estables.

Los valores de las electronegatividades de Pauling también presuponen que tanto en los elementos como en los compuestos sólo existen enlaces sencillos. En el caso del nitrógeno, por ejemplo, la molécula N_2 posee un enlace triple mucho más estable que un enlace sencillo. Por ello, a pesar de que la diferencia en electronegatividades entre el hidrógeno y el nitrógeno es apreciable, la entalpía de formación del NH_3 es mucho menos

Tabla 2.2 Entalpías de formación (en kJ mol^{-1}) de algunos hidruros a 25°C .^a

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
LiH(s) -90,5	BeH ₂ (s) -19,3	B ₂ H ₆ (s) 35,6	CH ₄ (g) -74,8	NH ₃ (g) -46,1	H ₂ O(l) -285,3	HF(g) -271,1
NaH(s) -56,3	MgH ₂ (s) -75,3	AlH ₃ (s) -46	SiH ₄ (g) 34,3	PH ₃ (g) 5,4	H ₂ S(g) -20,6	HCl(g) -92,3
KH(s) -57,7	CaH ₂ (s) -186,2	(GaH) 220,5	GeH ₄ (g) 90,8	AsH ₃ (g) 66,4	H ₂ Se(g) 29,7	HBr(g) -36,4
RbH(s) -52,3	SrH ₂ (s) -180,3	(InH) 215,5	SnH ₄ (g) 162,8	SbH ₃ (g) 145,1	H ₂ Te(g) 99,6	HI(g) 26,5
CsH(s) -54,2	BaH ₂ (s) -178,7					

^aLos hidruros entre paréntesis son especies inestables sólo observadas espectroscópicamente.

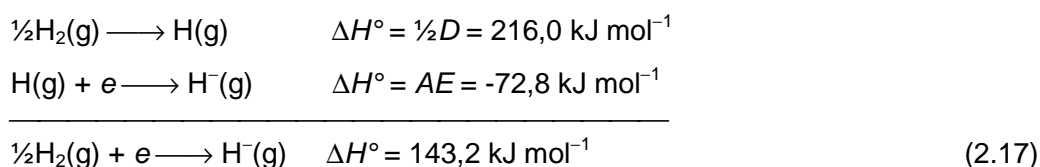
favorable que la del H_2O o el HF. En este caso, los tres enlaces N–H son lo suficientemente fuertes como para compensar la estabilidad extra del enlace triple, aunque no por mucho. En cambio, la formación de tres enlaces X–H en los hidruros PH_3 , AsH_3 y SbH_3 no es suficiente para superar la estabilidad del P, As y Sb en sus estados estándar.

2.5.1 Hidruros iónicos

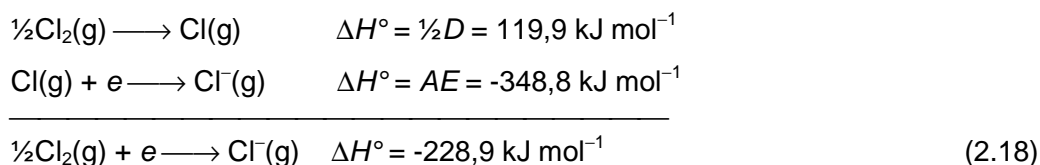
En base a sus propiedades físicas y químicas, incluida la estructura, los hidruros se pueden clasificar en *iónicos* o *salinos*, *covalentes* y *de metales de transición o intersticiales*. Los hidruros iónicos se forman solamente con los metales menos electronegativos, los de los grupos IA y IIA (excepto Be y Mg). Se puede preparar los compuestos de hidrógeno con estos metales por la reacción directa de los elementos a

elevadas temperaturas, obteniéndose sólidos cristalinos blancos. Existe evidencia de que estos compuestos son hidruros iónicos en los cuales el hidrógeno se encuentra bajo la forma del ion hidruro H^- . Esta evidencia es de varios tipos: (1) Al igual que las sales, estos hidruros fundidos son buenos conductores de la electricidad, lo cual indica su naturaleza iónica; (2) durante la electrólisis de estos hidruros se libera hidrógeno en el ánodo, hecho que está de acuerdo con la presencia de iones H^- ; (3) existe evidencia espectroscópica de que la molécula LiH gaseosa es muy polar, portando el átomo de hidrógeno la carga negativa del dipolo; y (4) los mapas de densidad electrónica muestran que en el LiH el 80% de la densidad electrónica de la capa de valencia del litio se ha transferido al hidrógeno.

Teniendo en cuenta entonces la naturaleza iónica de estos hidruros, es interesante comparar la energética de la formación del ion hidruro con la del ion cloruro, el anión del halógeno con el enlace más fuerte:



y



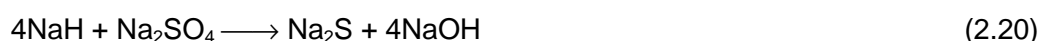
Como se puede observar, mientras que la formación del ion cloruro, o de cualquier otro ion haluro, es un proceso exotérmico, debido a la elevada energía del enlace $\text{H}-\text{H}$ y a la baja afinidad electrónica del hidrógeno, la formación del ion hidruro es endotérmica. La baja afinidad electrónica del hidrógeno se puede atribuir a que, debido a su pequeño tamaño, cuando se adiciona un segundo electrón al orbital $1s$ se produce una fuerte repulsión con el ya existente. Como consecuencia, el tamaño aumenta de 37 pm para el átomo H a aproximadamente 150 pm para el ion H^- .

Por el carácter endotérmico de la formación del ion hidruro, no es extraño que los hidruros iónicos se formen sólo con los elementos más electropositivos³ de los grupos IA y

³ El carácter electropositivo de un elemento es una medida de su tendencia a oxidarse.

IIA. Las energías de ionización del resto de los elementos son lo suficientemente altas como para impedir que el gasto energético involucrado en el proceso de formación del correspondiente hidruro iónico pueda ser compensado por la energía de red (ciclo de Born-Haber).

La inestabilidad relativa del ion hidruro sugiere que los hidruros salinos pueden ser buenos agentes reductores. De hecho, se producen reacciones como



las cuales muestran el poder reductor del ion hidruro. Además, el ion hidruro reacciona rápida y completamente para reducir al agua o a cualquier otro donador de protones, como en



Podemos entonces considerar al ion hidruro como un poderoso agente reductor y como una base muy fuerte.

2.5.2 Hidruros covalentes

La elevada energía de ionización del hidrógeno dificulta la formación del ion H^+ . Además, si el hidrógeno perdiera un electrón y formara el catión H^+ , debido al pequeño tamaño de éste, su potencial iónico sería muy elevado (Tabla 2.1), mayor que el de cualquier otro ion. En consecuencia, el poder polarizante del protón es tan elevado que el hidrógeno en el estado de oxidación +1 nunca se encuentra como protón libre sino enlazado covalentemente a otros átomos. Por lo tanto, los elementos de los grupos IVA a VIIA y el boro del grupo IIIA forman hidruros moleculares volátiles en los cuales el enlace con el hidrógeno es esencialmente covalente.

Con excepción del caso especial del boro, el cual se tratará en detalle en la Sección ??, el hidrógeno sólo es capaz de compartir electrones con un átomo a la vez, ya que no necesita más que un electrón adicional para completar su capa de valencia. Como resultado, la química estructural de los hidruros covalentes sencillos es muy simple. Con los halógenos forma compuestos HX , con los elementos del grupo VIA compuestos H_2X , con los elementos del grupo VA compuestos XH_3 , y con los elementos del grupo IVA compuestos XH_4 . Igualmente, se puede predecir fácilmente las geometrías de estas

moléculas a partir de la teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia.

Entre los hidruros covalentes sencillos hay varias tendencias claras en sus propiedades. En la Figura 2.4 se observa que las energías de los enlaces X–H de los hidruros binarios aumentan a lo largo de cualquier período y disminuyen al bajar en cualquier grupo de la tabla periódica. Este comportamiento es el esperado en base al tamaño de los orbitales. A lo largo de un período el tamaño de los átomos y, por consiguiente, de los orbitales disminuye, por lo que la superposición de dichos orbitales con el orbital 1s muy compacto del átomo de hidrógeno es cada vez más efectiva y el enlace más fuerte. En cam-

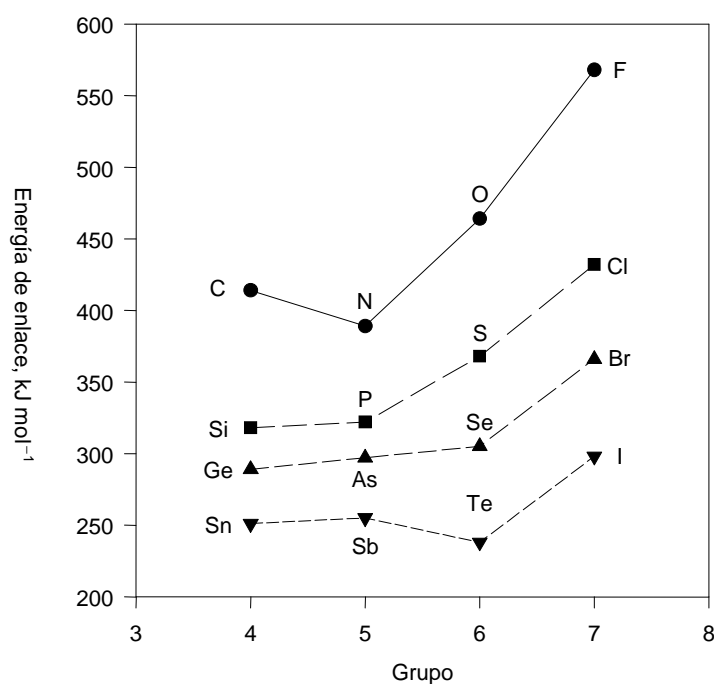


Figura 2.4 Energías de enlace promedio entre el hidrógeno y los elementos de los grupos IVA a VIIA.

bio, al bajar en un grupo, los orbitales de valencia son cada vez más grandes y difusos, su superposición con el orbital 1s del hidrógeno más pobre y el enlace más débil. Estas tendencias de las energías de enlace explican la inestabilidad de los hidruros de los elementos más pesados de los grupos IVA y VA. De hecho, los compuestos PbH_4 y BiH_3 son tan inestables que sólo se tiene indicios de su existencia.

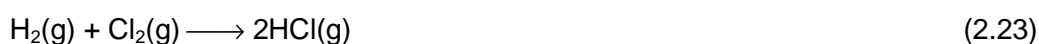
Como se mencionó en la sección anterior, los hidruros iónicos son bases fuertes. A lo largo de cualquier período de la tabla periódica los hidruros covalentes se hacen cada vez

más ácidos a medida que aumenta el número atómico. Así, el CH_4 tiene propiedades ácidas o básicas totalmente despreciables y, mientras que el NH_3 puede ceder un protón a las bases muy fuertes formando el ion *amida*, NH_2^- , el H_2O cede un protón más fácilmente, incluso a bases débiles como el NH_3 , y el HF es un ácido débil típico. Esta tendencia hacia la acidez se presenta de nuevo en los períodos siguientes de la tabla periódica. Además, la acidez de los hidruros de los grupos VA a VIIA aumenta a medida que se desciende en ellos. Para entender este comportamiento, consideremos el proceso



Hay dos factores opuestos que determinan el comportamiento observado. A medida que la afinidad electrónica de X se hace más negativa debe aumentar la acidez, y a medida que aumenta la fuerza del enlace $\text{H}_{n-1}\text{X}-\text{H}$ debe disminuir la acidez. Examinando los datos pertinentes se observa que a lo largo de un período de la tabla periódica predomina el aumento de la afinidad electrónica sobre el aumento de la fuerza del enlace. Por lo tanto aumenta la acidez de los hidruros. Por el contrario, al bajar en un grupo predomina la disminución de la energía de enlace sobre la disminución de la afinidad electrónica y, de nuevo, aumenta la acidez de los hidruros.

Los hidruros covalentes termodinámicamente estables (Tabla 2.2) pueden prepararse mediante diferentes reacciones químicas. Hay, sin embargo, dos métodos generales los cuales describimos a continuación. Uno de ellos es la combinación directa de los elementos como, por ejemplo, en la reacción 2.16 o en la reacción



Sin embargo, las velocidades de reacción de los no metales con el hidrógeno varían considerablemente. Por ejemplo, en el segundo período el flúor reacciona instantáneamente con el hidrógeno cuando ambos se ponen en contacto. En cambio, como ya se mencionó, las mezclas de hidrógeno y oxígeno son estables (cinéticamente) por tiempo indefinido a no ser que se inicie la reacción de alguna forma, por ejemplo, calentando o mediante un catalizador. El nitrógeno es aún menos reactivo que el oxígeno, no sólo con el hidrógeno sino también con casi todos los elementos. Presumiblemente esto es consecuencia de la elevada estabilidad de la molécula N_2 debida a su fuerte enlace triple (la energía de disociación de enlace del N_2 es de 942 kJ mol^{-1} comparada con 494 kJ mol^{-1} para el O_2 y 155 kJ mol^{-1} para el F_2).

Desde el punto de vista industrial, la reacción entre el hidrógeno y el nitrógeno para formar amoníaco es una de las más importantes ya que esencialmente todos los compuestos útiles de nitrógeno, como abonos químicos, explosivos, etc., se preparan en una forma u otra partiendo de amoníaco. El proceso industrial, conocido como *proceso Haber*, se desarrolló en Alemania durante la primera guerra mundial y se basa en la reacción



Los parámetros termodinámicos para esta reacción ($\Delta H^\circ = -92,2 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = -199 \text{ JK}^{-1}$) indican que el rendimiento de la reacción debe aumentar a medida que la temperatura disminuye por debajo de la temperatura de equilibrio de 464 K. Además, el principio de Le Chatelier nos indica que el aumento de la presión también favorece al rendimiento. Sin embargo, como la reacción es muy lenta a temperaturas ordinarias, aún en presencia de catalizadores, el proceso se realiza a una presión de 1000 atm, a temperaturas entre 673 y 773 K y en presencia de un catalizador de hierro.

La reacción directa entre los elementos no es un método práctico para aquellos hidruros termodinámicamente inestables (Tabla 2.2), por lo que es necesario emplear métodos indirectos. El segundo método general de preparación de hidruros no metálicos implica la adición de protones, provenientes de un ácido Brønsted, a la base conjugada del hidruro deseado. Esta reacción la podemos representar como



donde X^{n-} es la base conjugada del hidruro XH_n y HA es el ácido Brønsted. Obviamente, este método también es aplicable a los hidruros termodinámicamente estables. Veamos algunos ejemplos.

Los haluros de hidrógeno se preparan comunmente en el laboratorio tratando una sal halogenada con un ácido no volátil como el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico:



En este ejemplo, el HCl se desprende como un gas impulsando a la reacción hacia su conclusión.

Como se mencionó anteriormente, a medida que se avanza a lo largo de un período aumenta la fuerza ácida de los hidruros XH_n . Así, el HF es un ácido más fuerte que el H_2O

quien, a su vez, es un ácido más fuerte que el NH_3 , etc. Esto significa que la fuerza de las correspondientes bases conjugadas disminuye en el mismo sentido: $\text{C}^{4-} > \text{N}^{3-} > \text{O}^{2-} > \text{F}^-$. Como resultado, la fuerza del ácido Brønsted que se requiere para reaccionar con la base conjugada del no metal y producir el hidruro también aumenta en ese sentido. Por ejemplo, la producción de HF, cuya base conjugada es débil, requiere un ácido fuerte como el ácido sulfúrico (reacción 2.26). En cambio, el ion óxido, una base mucho más fuerte que el ion fluoruro, produce el ion hidróxido al tratarlo con una fuente de protones aún relativamente débil como el agua:



Como el ion nitruro es una base más fuerte que el ion óxido, no es sorprendente encontrar que el nitruro de magnesio también reacciona con un ácido tan débil como el agua produciendo amoníaco, una reacción que generalmente se interpreta como la hidrólisis del ion nitruro:



Los carburos metálicos también reaccionan con el agua de la misma forma. Por ejemplo, el carburo de aluminio, el cual contiene el ion C^{4-} , se hidroliza de acuerdo a la reacción



Este método general de preparación de hidruros también es válido para el tercer, cuarto y quinto períodos, con las mismas tendencias en la fuerza ácida del ácido que se necesita para liberar el hidruro.

Existe un tipo de hidruro covalente que a menudo recibe el nombre de *hidruro complejo*. Ejemplos importantes son el borohidruro de sodio, $\text{Na}^+[\text{BH}_4^-]$, y el hidruro de aluminio y litio, $\text{Li}^+[\text{AlH}_4^-]$. Puesto que en estos hidruros, al igual que en los hidruros salinos, el hidrógeno está en el estado de oxidación formal -1, reducen al agua (reacción 2.21), por lo que normalmente se les prepara en solventes anhidros como el éter:



2.5.3 Hidruros de los metales de transición

Mientras que los hidruros de los no metales son compuestos covalentes bien caracterizados, el hidrógeno reacciona en forma reversible con los metales de transición, incluyendo a los lantánidos y actínidos, produciendo unos hidruros acerca de los cuales se sabe mucho menos. Estos compuestos son sólidos quebradizos con una apariencia metálica y con conductividad metálica y propiedades magnéticas. Sus fórmulas, tales como $\text{TiH}_{1,7}$, TiH_2 , $\text{NbH}_{0,7}$, $\text{PdH}_{0,65}$ y $\text{LaH}_{1,86}$, nos indican que tienen una composición no estequiométrica. La composición puede variar dentro de ciertos límites, de acuerdo con las condiciones de la síntesis. Originalmente, recibieron el nombre de hidruros *intersticiales* porque se pensó que los átomos de hidrógeno ocupaban los intersticios del retículo metálico. El problema se complica más aún porque la mayoría de los metales de transición absorben físicamente grandes cantidades de hidrógeno, razón por la cual se reportó la existencia de muchos compuestos que en realidad sólo eran soluciones del gas en el metal.

Hoy día se sabe que todos los elementos lantánidos y actínidos, los elementos de los grupos del titanio y del vanadio, el cromo y el paladio se combinan exotérmica y reversiblemente con el hidrógeno para formar hidruros metálicos en los cuales los átomos metálicos están en una estructura diferente a la del elemento.

Ha habido mucha discusión acerca de la naturaleza del enlace en estos hidruros metálicos pero todavía no hay una teoría universalmente aceptada. Evidentemente, el desprendimiento de calor durante la formación de estos compuestos indica la existencia de algún tipo de interacción enlazante metal-hidrógeno. Por su parte, los estudios magnéticos indican que en la formación de estos hidruros de alguna forma está involucrado el apareamiento de electrones. Muchos de los metales tienen electrones no apareados y por esto son paramagnéticos. Se observa una pérdida gradual del paramagnetismo a medida que se forman los hidruros del metal. Debido a que los electrones del hidrógeno molecular están apareados, estos estudios indican que el hidrógeno está incorporado al cristal en forma atómica.

Una teoría, la cual explicaría muchas de las propiedades de estos compuestos, considera a los hidruros metálicos como metales modificados. Así, en la teoría del enlace metálico (ver la teoría de bandas, Sección ??) se considera que un metal que contiene n electrones de valencia está formado por cationes M^{n+} y n electrones por ion metálico en orbitales moleculares totalmente deslocalizados. Entonces, a medida que los átomos de hidrógeno entran al retículo cristalino cada uno adquiere uno de esos electrones deslocalizados formando un ion hidruro. En consecuencia, un hidruro metálico MH_x

contiene cationes M^{n+} , xH^- aniones y $(n - x)$ electrones deslocalizados. Los números y tamaños relativos de los cationes metálicos y de los aniones hidruros determinan (como de costumbre) la estructura cristalina del hidruro, mientras que los $(n - x)$ electrones metálicos restantes dan al hidruro sus propiedades metálicas. Por ejemplo, al TiH_2 se le consideraría como formado por un Ti^{4+} , dos H^- y dos electrones conductores por fórmula unidad.

A pesar de la falta de conocimiento acerca de la naturaleza de estos sistemas, algunos de ellos son de gran importancia. El níquel, el paladio y el platino, por ejemplo, absorben cantidades variables de hidrógeno (el Pd puede absorber hasta 900 veces su propio volumen de hidrógeno) y sirven de catalizadores en reacciones de hidrogenación tales como



Evidentemente, la incorporación del hidrógeno en forma atómica al cristal del hidruro justifica la actividad catalítica del Pt, Pd, Ni y otros metales ante muchas reacciones con hidrógeno. Si el enlace H-H se rompe o, incluso, sólo se debilita, el hidrógeno absorbido será mucho más reactivo que el gas H_2 ordinario.

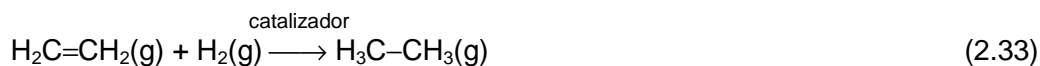
Por último, los hidruros de berilio, magnesio y aluminio y de los miembros más pesados del grupo IIIA también son sólidos no volátiles que no están bien caracterizados, pero que parecen tener propiedades intermedias entre los hidruros iónicos y los hidruros moleculares covalentes.

2.6 Usos del hidrógeno

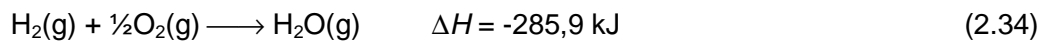
El hidrógeno es una sustancia importante desde el punto de vista comercial. Más de dos tercios del hidrógeno producido anualmente se emplea para sintetizar amoníaco por el proceso Haber (Sección 2.5.2). El hidrógeno también se usa para fabricar metanol, CH_3OH , por reducción catalítica de CO y H_2 a elevadas presiones y temperaturas:



Otro uso importante es en la hidrogenación de aceites vegetales insaturados para la fabricación de margarina y manteca vegetal y de hidrocarburos insaturados de elevado peso molecular para obtener aceites lubricantes:



También se usa al hidrógeno para corte y soldadura autógena en el soplete oxhídrico:



La reacción es tan exotérmica que se alcanzan temperaturas del orden de los 2000 °C.

Por último, se le puede usar como combustible. En la combustión del hidrógeno, reacción 2.34, se libera una gran cantidad de energía, el proceso no es contaminante (sólo produce agua) y se dispone de cantidades casi ilimitadas de hidrógeno en el agua de mar.

La utilización del hidrógeno como combustible plantea, en principio, dos problemas. El primero y principal es no disponer de métodos económicos de preparación de hidrógeno a partir de agua. El segundo es el problema de almacenar a este elemento (el cual es altamente inflamable). No obstante, en la actualidad esto último puede hacerse en forma relativamente fácil y segura absorbiéndolo en metales formando hidruros intersticiales (recuérdese que la formación de estos hidruros es reversible).