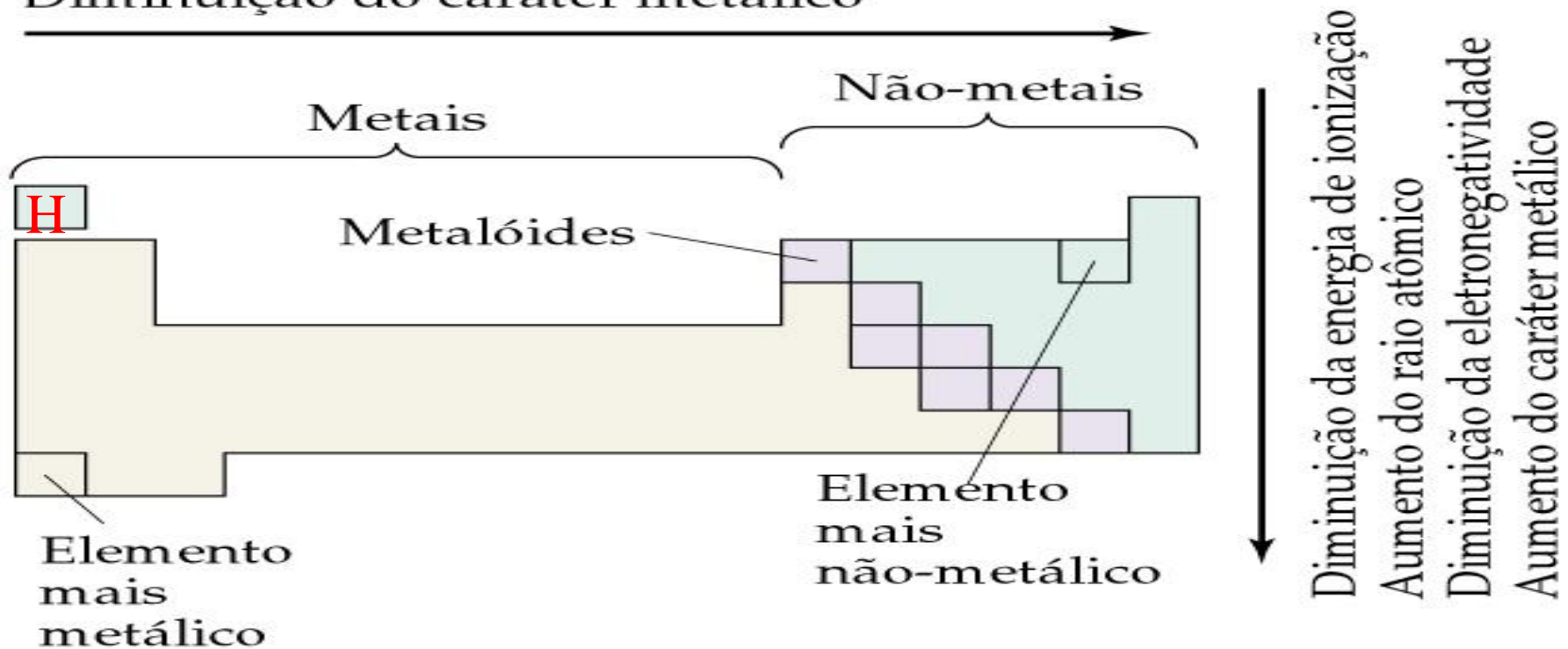


Conceitos Gerais: Variação das Propriedades Periódicas

Aumento da energia de ionização
Diminuição do raio atômico
Aumento do caráter não-metálico e eletronegatividade
Diminuição do caráter metálico



Tendências nas propriedades-chave dos elementos em função da posição na tabela periódica.

Hidrogênio

INTRODUÇÃO

Possui uma química muito rica e variada.

O nome hidrogênio significa gerador de água.

Henry Cavendish foi o primeiro a isolar o hidrogênio puro.

O caráter ácido-básico é variável

$\text{H}^- \rightarrow$ base forte de Lewis.

$\text{H}^+ \rightarrow$ ácido forte de Lewis

Hidrogênio

- O sol funciona pela transformação de hidrogênio em hélio.
- O sol consome seiscentos milhões de toneladas de hidrogênio por segundo, convertendo-os em quinhentos e noventa e seis milhões de toneladas de hélio.

Hidrogênio

Ocorrência

- O H_2 é o elemento mais abundante do universo.
 - aproximadamente 70% do universo
 - O H_2 é o 15 elemento mais abundante da terra.
 - 0,87 % da massa da terra
- É encontrado nos minerais nos oceanos e em todas coisas vivas.

Hidrogênio

Posição do Hidrogênio na Tabela Periódica

- O hidrogênio não se ajusta com clareza na tabela periódica.
- Usualmente é colocado no início do grupo 1 da Tabela Periódica.
- Menos frequentemente é colocado acima dos halogênios.

Hidrogênio

Isótopos do Hidrogênio

- Existem três isótopos para o hidrogênio: Prótio ${}^1_1\text{H}$, (abundância = 99,985%) deutério ${}^2_1\text{H}$, e trítio ${}^3_1\text{H}$.
- O deutério (D) é cerca de 0,0156 % da abundância natural do H.
- O trítio (T) é radioativo com uma meia-vida de 12,3 anos e abundância $\sim 10^{-16}$ %
- O H pode ser substituído pelo deutério ou trítio em compostos para fornecer um marcador molecular. Esses compostos são marcados, por exemplo D₂O.

Hidrogênio

Isótopos do Hidrogênio

Deuteração (substituição de Hidrogênio por Deutério) resulta em variações cinéticas nas reações, é o chamado efeito isótopo cinético.

As propriedades químicas e físicas de moléculas substituídas isotopicamente são em geral muito similares.

O mesmo não é verdadeiro quando o H^1 é substituído por deutério.

Isótopos do Hidrogênio

| CONSTANTE FÍSICA | H ₂ O | D ₂ O |
|--------------------------------------|------------------|------------------|
| PONTO DE FUSÃO (°C) | 0 | 3,82 |
| PONTO DE EBULIÇÃO (°C) | 100,00 | 101,42 |
| TEMPERATURA DE DENSIDADE MÁXIMA (°C) | 4,0 | 11,6 |
| DENSIDADE A 20°C (g/mL) | 0,917 | 1,017 |

Compostos Deuterados

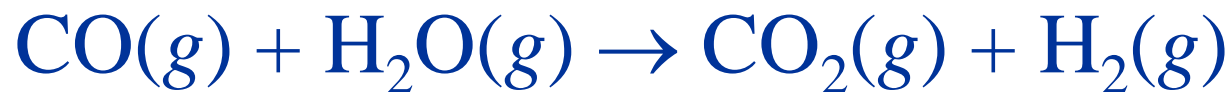
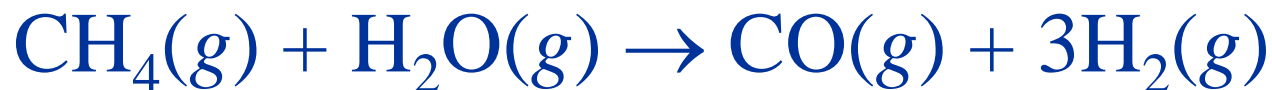
Em compostos deuterados a troca de hidrogênio por deutério pode produzir efeitos importantes nas propriedades dos compostos, conforme mostrado na tabela anterior.

A guisa de exemplo podemos ressaltar que o ponto de ebulição da água deuterada é mais alto indicando que a ligação de hidrogênio é mais forte na D_2O do que na H_2O .

Preparação do Hidrogênio

a) Reforma a Vapor

- Em grandes quantidades, o hidrogênio pode ser preparado pela redução do metano na presença de vapor à 1100°C:

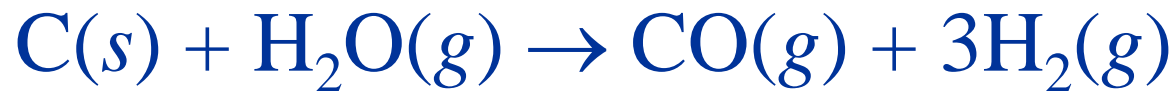


Hidrogênio

Preparação do Hidrogênio

b) Reação de Gás D'água

- Passa-se vapor d'água sobre o coque aquecido ao rubro. Nessa reação o coque é o agente redutor.



O produto obtido é o gás d'água uma mistura de CO e H₂

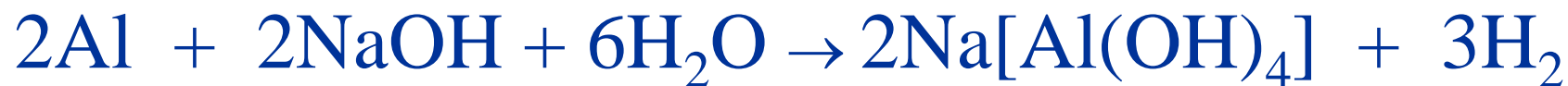
Hidrogênio

Preparação do Hidrogênio

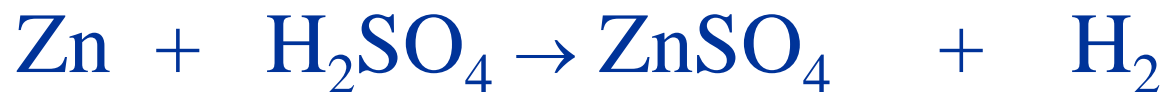
c) Reação de Hidretos Salinos com água



d) Reação de uma base com alumínio



e) Reação de Ácidos Diluídos com Metais

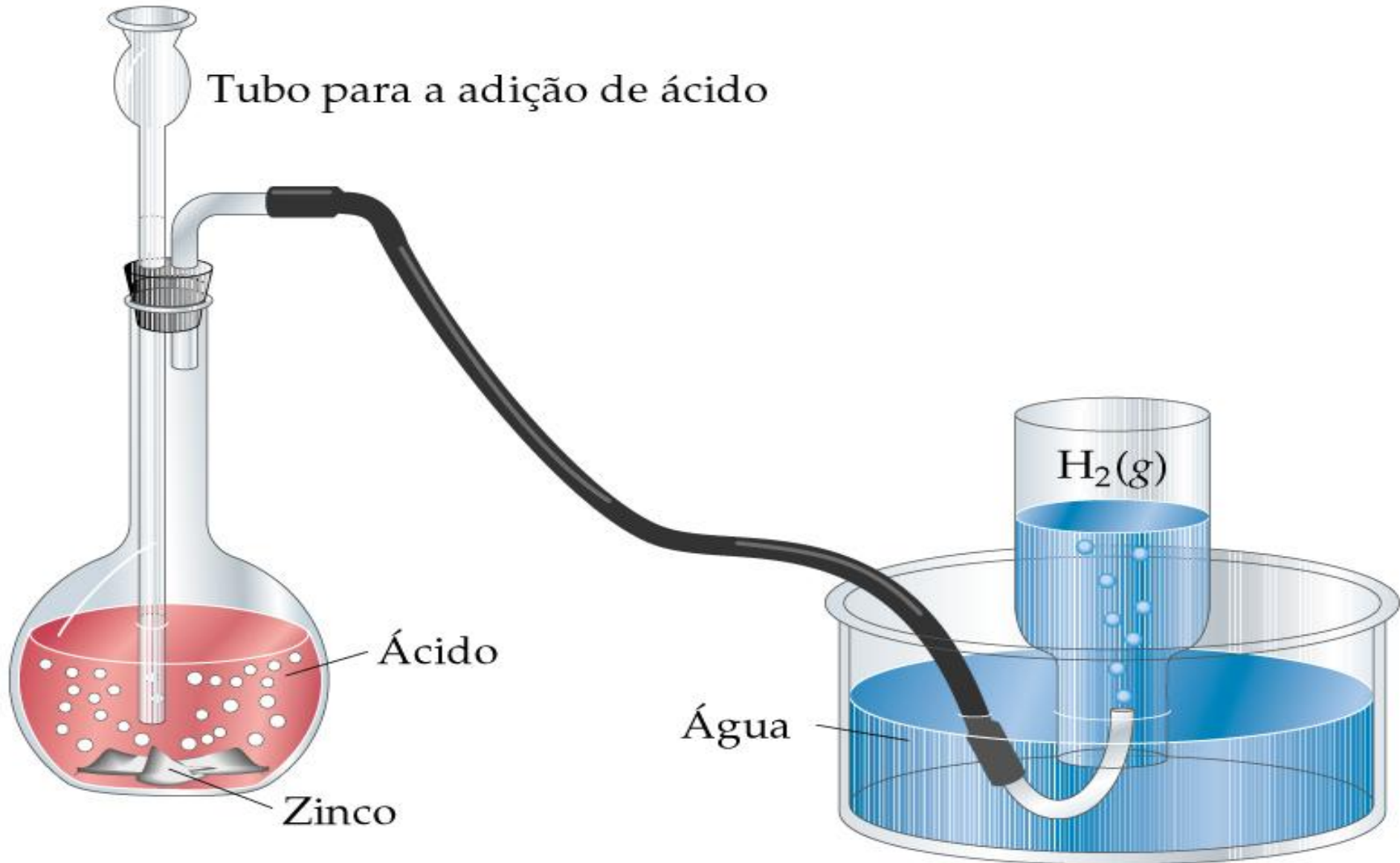


Hidrogênio

Reação de Ácidos Diluídos com Metais

- No laboratório, o hidrogênio geralmente é preparado pela redução de um ácido.
- O Zn é adicionado à uma solução ácida e forma-se hidrogênio gasoso
- O hidrogênio borbulhado é coletado em um frasco.
- O frasco de coleta geralmente é preenchido com água, então o volume de hidrogênio coletado é o volume de água deslocado.

Hidrogênio



Hidrogênio

Propriedades do Hidrogênio

- O hidrogênio é único.
- O hidrogênio tem uma configuração eletrônica $1s^1$, logo, ele é colocado acima do Li na tabela periódica.
- Entretanto, o H é significativamente menos reativo do que os metais alcalinos.

HIDROGÊNIO

Propriedades do Hidrogênio

- O hidrogênio pode ganhar um elétron para formar H^- o qual tem a configuração eletrônica do He. Conseqüentemente, o H poderia ser colocado acima dos halogênios.
- Entretanto, a afinidade eletrônica do H é mais baixa do que qualquer halogênio.
- O hidrogênio elementar é um gás incolor e inodoro na temperatura ambiente, moderadamente solúvel em todos os solventes.

Propriedades do Hidrogênio

| PROPRIEDADE FÍSICA | VALOR |
|---|--------|
| PONTO DE FUSÃO / K | 13,66 |
| PONTO DE EBULIÇÃO/ K | 20,13 |
| MASSA ESPECÍFICA / g.dm ⁻³ | 0,090 |
| ENTALPIA DE DISSOCIAÇÃO DA LIGAÇÃO / kJ. mol ⁻¹ | 435,99 |
| DISTÂNCIA INTERATÔMICA / pm | 74,14 |
| ENTROPIA PADRÃO (298K) / J. K ⁻¹ . mol ⁻¹ | 130,7 |

Hidrogênio

Propriedades do Hidrogênio

Os valores do ponto de fusão e do ponto de ebulição são baixos e coerentes com o fato da existência apenas forças de dispersão de London entre as moléculas de di-hidrogênio.

Hidrogênio

Propriedades do Hidrogênio

O MOMENTO MAGNÉTICO PROTÔNICO

O próton, além da massa e da unidade de carga elétrica, possui também um momento angular proveniente do seu spin.

Hidrogênio

Propriedades do Hidrogênio

O MOMENTO MAGNÉTICO PROTÔNICO

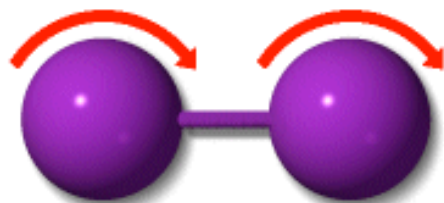
São possíveis dois tipos de hidrogênios moleculares os chamados **orto-di-hidrogênio** e **para-di-hidrogênio**.

Hidrogênio

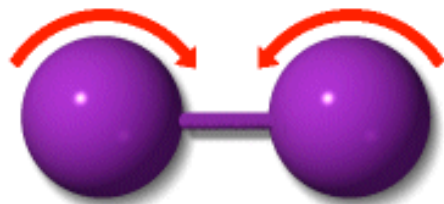
Propriedades do Hidrogênio

O MOMENTO MAGNÉTICO PROTÔNICO

No **orto-di-hidrogênio** os spins são paralelos e no **para-di-hidrogênio** os spins são antiparalelos.



Orthohydrogen



Parahydrogen

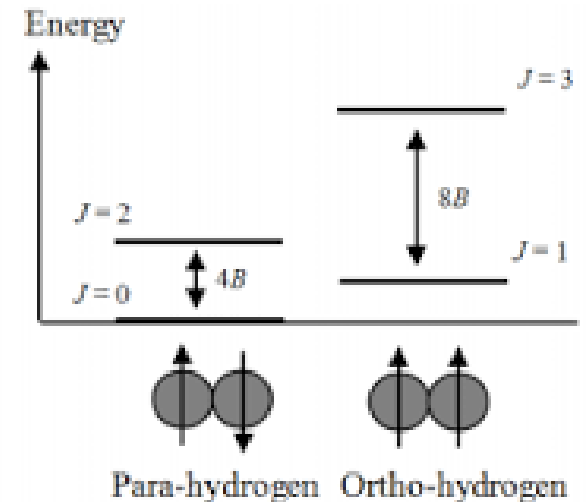
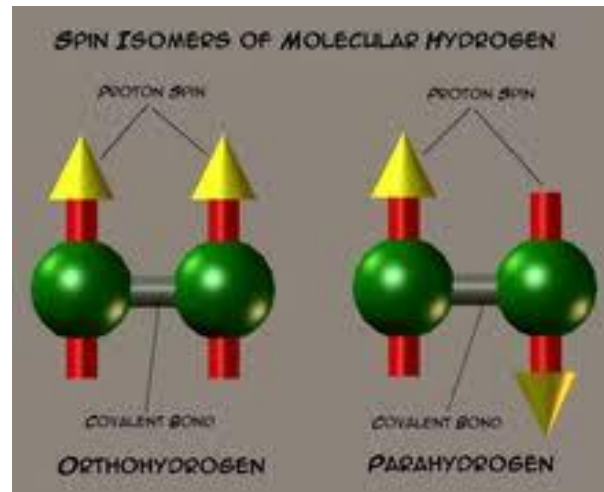


Figure 3. Energy level of ortho-para hydrogen

Hidrogênio

Propriedades do Hidrogênio

O MOMENTO MAGNÉTICO PROTÔNICO

A zero graus Kelvin , o H_2 consiste inteiramente na forma **para** de energia inferior. A temperatura ambiente ou acima desta tem-se um equilíbrio com 75% da forma **orto** e 25% da forma **para**.

Hidrogênio

Propriedades do Hidrogênio

O MOMENTO MAGNÉTICO PROTÔNICO

As propriedades físicas do orto e do para H_2 são essencialmente as mesmas, embora uma diferença significativa seja que a condutividade térmica do **para** H_2 é 50% maior do que a do **orto** H_2

Hidrogênio

Propriedades do Hidrogênio

O H_2 é apolar e tem apenas dois elétrons, as forças intermoleculares são fracas (ponto de ebulição $-253^\circ C$, ponto de fusão $-259^\circ C$).

- A entalpia de ligação H-H é alta (436 kJ/mol). Logo, as reações com hidrogênio são lentas e é necessário um catalisador.

Hidrogênio

- **Propriedades do Hidrogênio**

- Caráter ácido-base
- $\text{H}^- \rightarrow$ Base forte de Lewis
- $\text{H}^+ \rightarrow$ Ácido forte de Lewis
- Quando o hidrogênio reage com o ar, ocorre uma explosão (*Hindenburg* explodiu em 1937):
- $$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -571,7 \text{ kJ}$$

Hidrogênio

Compostos Binários de Hidrogênio

- Quatro tipos de compostos binários de hidrogênio são formados:
 - **Hidretos Iônicos** : São compostos de hidrogênio com metais fortemente eletropositivos.
 - Ex. Metais do Grupo 1 e Metais mais pesados do grupo 2 (Ca, Sr e Ba).
 - Os hidretos salinos são sólidos, não condutores de corrente elétrica, cristalinos, altos P.F., contém o ânion hidreto que é um poderoso redutor.

HIDROGÊNIO

– Os hidretos iônicos reagem com a água formando hidrogênio



– Os hidretos salinos são agentes redutores fortes



HIDROGÊNIO

- **Hidretos Covalentes ou Moleculares**
- Ocorrem com os elementos do bloco “p”.
- São comuns com os elementos dos grupos 13 ao 17.
- Ex: B_2H_6 , CH_4 , NH_3 , H_2O e HF
- Os hidretos covalentes formam moléculas discretas, normalmente são voláteis e apresentam baixo PF e baixo PE.
- Não conduzem a corrente elétrica.

HIDROGÊNIO

– Hidretos Metálicos ou Intersticiais

- São formados por todos os metais do bloco “d” dos grupos 3, 4 e 5 além do Cr e o Pd bem como com os elementos do bloco “f”.
- Em muitos casos os compostos não são estequiométricos.
- Composições típicas destes compostos são:
- $\text{LaH}_{2,87}$, $\text{YbH}_{2,55}$, $\text{TiH}_{1,8}$, $\text{VH}_{1,6}$

HIDROGÊNIO

– Hidretos Metálicos ou Intersticiais

- Os compostos não estequiométricos podem ser considerados como soluções sólidas.
- Os metais podem “dissolver” quantidades variáveis de hidrogênio.
- Os hidretos metálicos geralmente apresentam propriedades semelhantes àquelas dos metais correspondentes.
- Eles são duros, apresentam brilho metálico e conduzem a corrente elétrica e apresentam propriedades magnéticas.

Hidrogênio

Hidretos Intermediários

Alguns poucos hidretos não se enquadram na classificação proposta e são designados como hidretos intermediários.

Ex: BeH_2 , CuH , MgH_2 e ZnH_2 .

Estes hidretos têm propriedades intermediárias entre os hidretos iônicos, metálicos e covalentes.

Hidrogênio

Hidretos Intermediários

Ex: Analisando MgH_2 e ZnH_2 podemos afirmar que:

MgH_2 – Propriedades intermediárias entre aquelas dos hidretos iônicos e covalentes.

CuH – Propriedades intermediárias entre aquelas dos hidretos metálicos e covalentes.

Tipos de Hidretos

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

 Saline

 Metallic

 Intermediate

 Molecular

 Unknown

Hidrogênio

Hidretos Covalentes com Estruturas Estendidas

Alguns autores preferem classificar os hidretos formados pelo Be e pelo Al como hidretos covalentes com estruturas estendidas.

Tal classificação deve-se ao fato dos hidretos em tela serem poliméricos.

HIDROGÊNIO

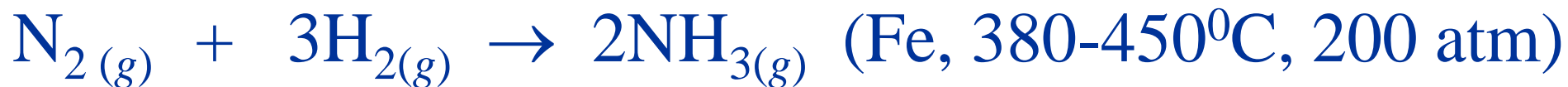
Usos do Hidrogênio

- Enchimento de balões meteorológicos

- Fabricação de metanol:



- Produção industrial de amônia.



HIDROGÊNIO

Usos do Hidrogênio

- Hidrogenação de óleos vegetais para a fabricação gorduras sólidas, como por exemplo a margarina



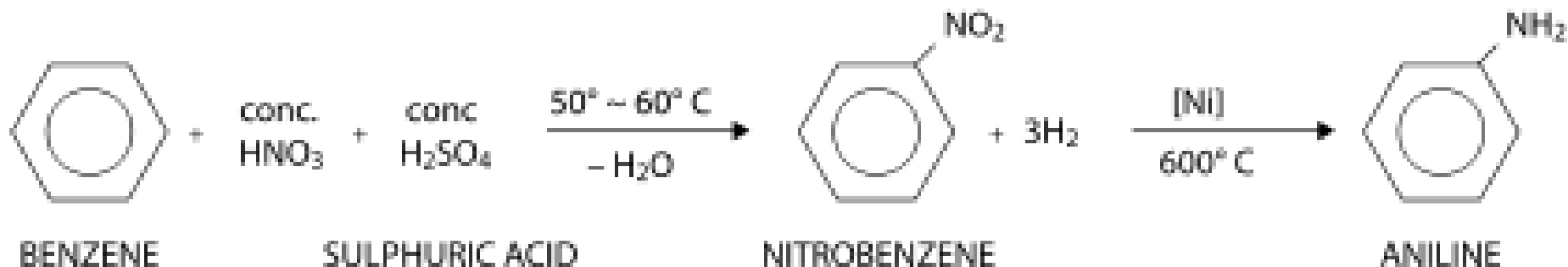
- Redução do nitrobenzeno a anilina na indústria de corantes



HIDROGÊNIO

Usos do Hidrogênio

- Redução do nitrobenzeno a anilina na indústria de corantes



Hidrogênio

- **Usos do Hidrogênio**

- **Solda de metais** (maçarico oxigênio-hidrogênio)



- **Combustível para foguetes** → A baixa densidade do Hidrogênio líquido e alta entalpia específica possibilita que o hidrogênio líquido seja usado como um valioso combustível para missões espaciais.

HIDROGÊNIO

Usos do Hidrogênio

- **Combustível automotivo** → o di-hidrogênio é um combustível limpo.
- **Redução catalítica do benzeno.**



- **Extração hidrometalúrgica de cobre e outros metais.**

