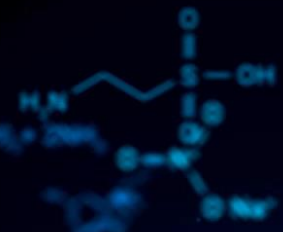
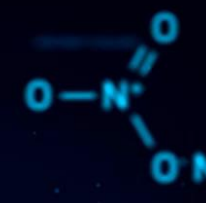
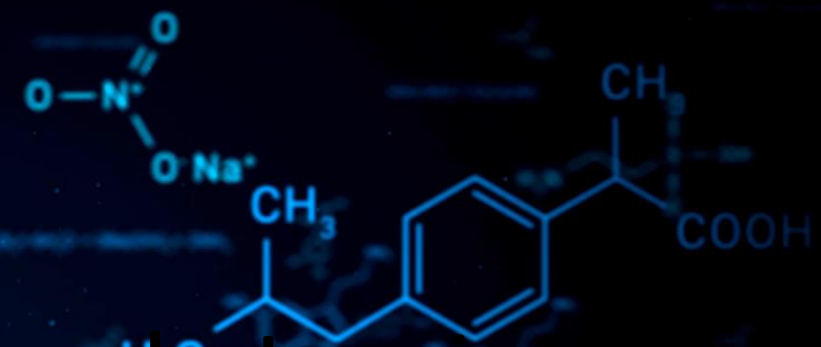
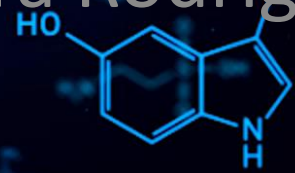


Química
Inorgânica
Licenciatura
Ciências
Exatas

Ácidos e Bases de Lewis

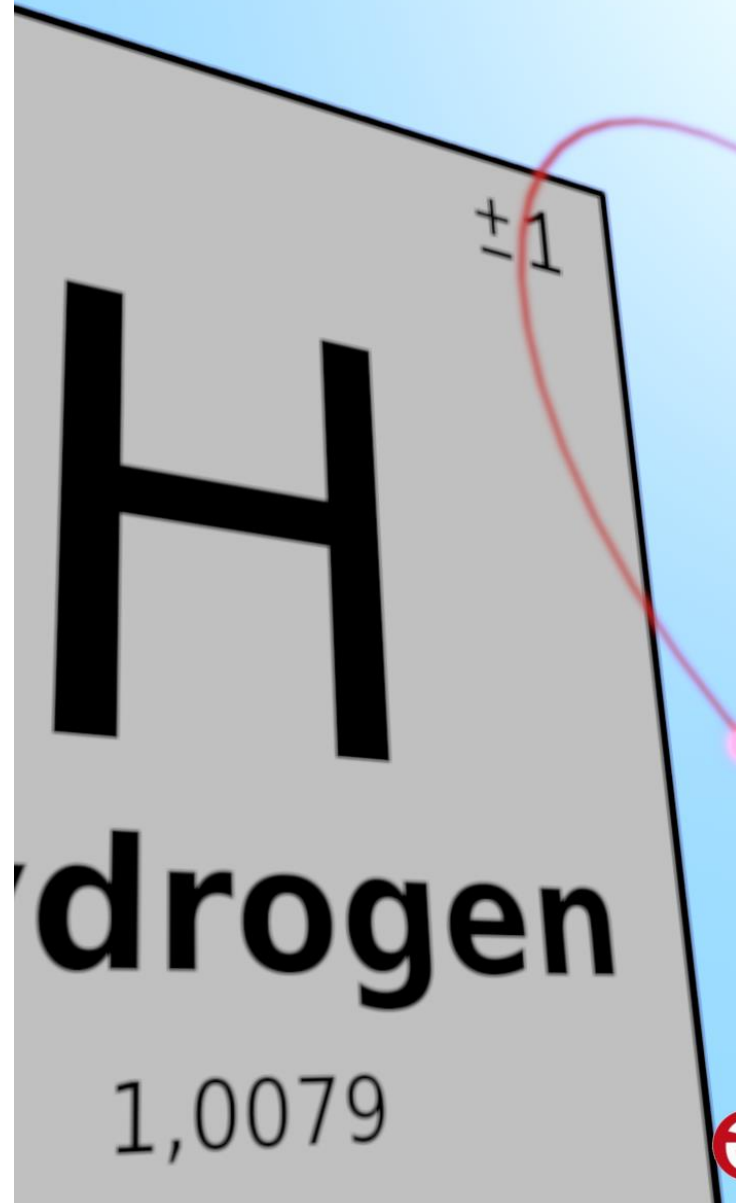
Hidrogênio

Prof Ubirajara Pereira Rodrigues Filho



Hidrogênio

Professor Ubirajara Pereira Rodrigues Filho



O Gás Hidrogênio

- 1520- Descrição da produção pela reação dos ácidos por metais por Parecelsus na Alemanha, porém não isola, nem identifica o gás
- 1671- Descrito por Robert Boyle em Manchester na Inglaterra, ar inflamável
- 1764- Joseph Black na Universidade de Edinburgo na Escócia demonstra que o ar inflamável é mais leve que o ar
- 1776- Isolado, Caracterizado: Henry Cavendish, *ar inflamável*
- 1779- Felice Fontana em viagem em Londres prova que o ar inflamável é tóxico
- 1782- Produção via Reação de Deslocamento de Gás D'Água por Felice Fontana em Florença
- 1784- Lavoisier e Charles Meusnier em Paris produzem o **hidrogênio** passando por um corpo de canhão aquecido ao rubro. Produção em escala.

Tom Smolinka, Henry Bergmann, Juergen Garche, Mihails Kusnezoff, Chapter 4 - The history of water electrolysis from its beginnings to the present, Editor(s): Tom Smolinka, Jurgen Garche, Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications, Elsevier, 2022, Pages 83-164, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819424-9.00010-0>.

Hidrogênio

- Propriedades Periódicas
- Átomo
- Massa = 1.007947(1) u.a.
- Eletronegatividade (Pauling) = 2,20
- Energia de Ionização (E.I. ou I ou P.I.) = 1.312 kJ.mol⁻¹ (13,60 eV) (endotérmico)
- Afinidade Eletrônica (A.E.) = 0,754 eV (exotérmica) = $-\Delta H_{eg}$

Dois estados de oxidação : H⁺ e H⁻

Isótopos

- Leitura Recomendada: BS King, Inorganic Chemistry of Main Group Elements.
 - Prótio = ^1H ; 1 próton e 1 elétron, 99,985 % de abundância natural
 - Deutério = ^2H ou D; 1 próton, 1 nêutron e 1 elétron
 - Trítio = ^3H ou T; 1 próton, 2 nêutrons e 1 elétron (radioativo, $t_{1/2}=12,4$ anos)
-
- Produção de Trítio
-
- $^1_0n + ^6_3\text{Li} \rightarrow ^3_1\text{H} + ^4_2\text{He}$



- Ligação Covalente
- Massa específica (0 °C, 101,325 kPa) = 0,08988 g/dm³
- Ponto de Fusão = 14,01 K
- Ponto de Ebulição = 20,28 K
- Ponto Crítico = 32, 97 K
- Entalpia de Fusão = 0,117 kJ.mol⁻¹
- Entalpia de vaporização = 0,904 kJ.mol⁻¹
- Capacidade Calorífica = 28,836 J.mol⁻¹.K⁻¹
- Pressão de Vapor : $P(Pa) = 10^{\left[-\frac{44,9569+6,79177+0,0205377.T(k)}{T(K)} \right]}$

Solubilidade do Hidrogênio Molecular

- Água (298K)= 0,018 mL/mL
- Etanol (298K)= 0,078 mL/mL

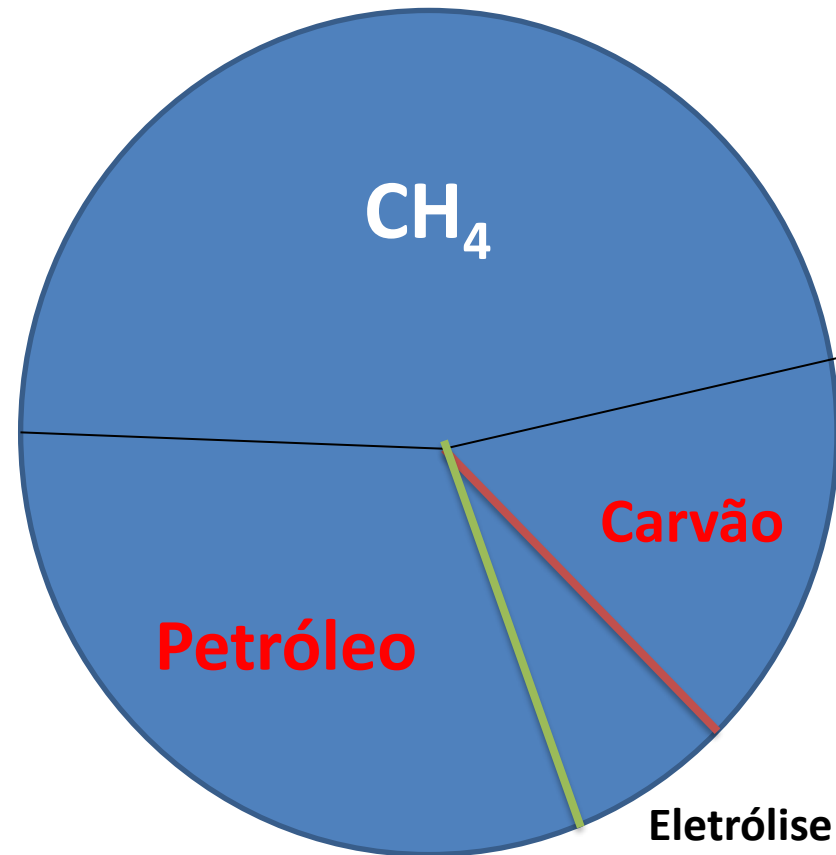
A solubilidade em líquidos é fortemente dependente da permissividade elétrica e polarizabilidade do líquido, para o H₂ quanto menor a permissividade elétrica e maior a polarizabilidade maior a solubilidade.

Solubilidade em Metais

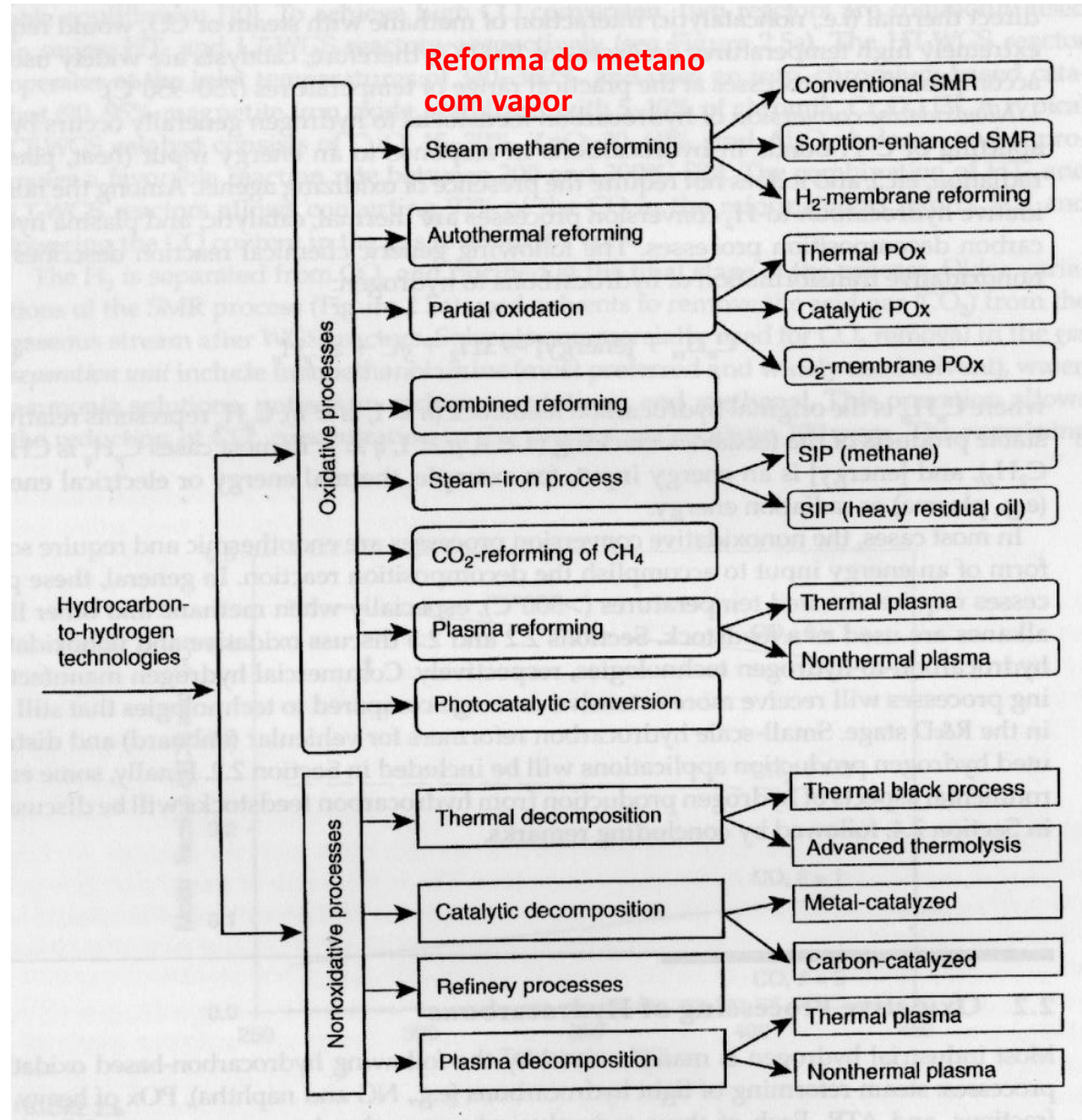
O hidrogênio molecular é sorvido (adsorvido e absorvido) em metais formando ligações M-H e eventualmente formando hidretos metálicos. A solubilidade ou capacidade de adsorção varia de com o metal ou liga metálica.

Matérias-Primas Para Produção Industrial de H₂

A maior parte do hidrogênio produzido vem de fontes não-renováveis!!!



Processos Para Produção Industrial de H₂



**Produção de H₂
via
Conversão Oxidativa**



- **Oxidantes:**

- O₂ (exotérmico);
- H₂O ou CO₂ (endotérmico)

Felice Fontana

(1730, Pomarolo, Ducado da Toscana, Sacro Império Romano- 1805, Firenze, Reino da Etrúria)

Iniciou seus estudos em *Rovereto*, a *Atenas do Trentino* e famosa pelas indústrias de seda e tingimento, depois foi para Verona.

Estudou anatomia e fisiologia na **Università degli Studi di Padova**. (Universidade onde **Galileo Galilei** lecionou por 18 anos e onde a veneziana **Elena Lucrezia Cornaro Piscopia** se formou em filosofia em **1678**, a primeira mulher no Mundo a ter um diploma de nível superior)

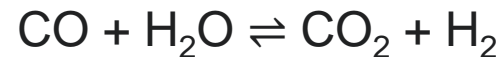
1765- Professor de Lógica na **Università di Pisa**

1766- Professor de Física na **Università di Pisa** e Físico da Corte do Grão Duque Pietro Leopoldo di Lorena em Firenze (Florença).

Fontana e a Reação de Deslocamento de Gás D'Água

1777-1780 (Divulgado em 1782 sob forma de carta a Adolph Murray)- Fontana descobriu que ao deixar arrefecer carvão ao rubro em água dentro de um recipiente fechado de vidro se formava um tipo de “**ar inflamável**” que ele chamou de “blue water gas” (hoje, o gás d'água).

Lavoisier vai determinar que o gás d'água era uma mistura e sua composição.



A reação de deslocamento d'água aperfeiçoada vai ser utilizada por Ludwig Mond e Car Langer em 1888 para alimentar uma célula à combustível à hidrogênio e posteriormente por Car Bosch para produção de hidrogênio para o Processo Haber-Bosch de produção de amônia.

Burns, D., Piccardi, G. & Sabbatini, L. Some people and places important in the history of analytical chemistry in Italy. *Microchim Acta* 160, 57–87 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0769-0>

Felice Fontana. Wikipedia. https://it.wikipedia.org/wiki/Felice_Fontana

J.M. Andújar, F. Segura, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,

13 (9), 2009, 2309-2322, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.03.015>

Erlisa Baraj, Karel Ciahotný, Tomáš Hlinčík, The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism, *Fuel*, 288, 2021, 119817,, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119817>

Renato G. Mazzolini. Fontana, Felice. Il Contributo italiano alla storia del Pensiero: Scienze (2013). https://www.treccani.it/enciclopedia/felice-fontana_%28Il-Contributo-italiano-alla-storia-del-Pensiero:-Scienze%29/

Processo Oxidativo

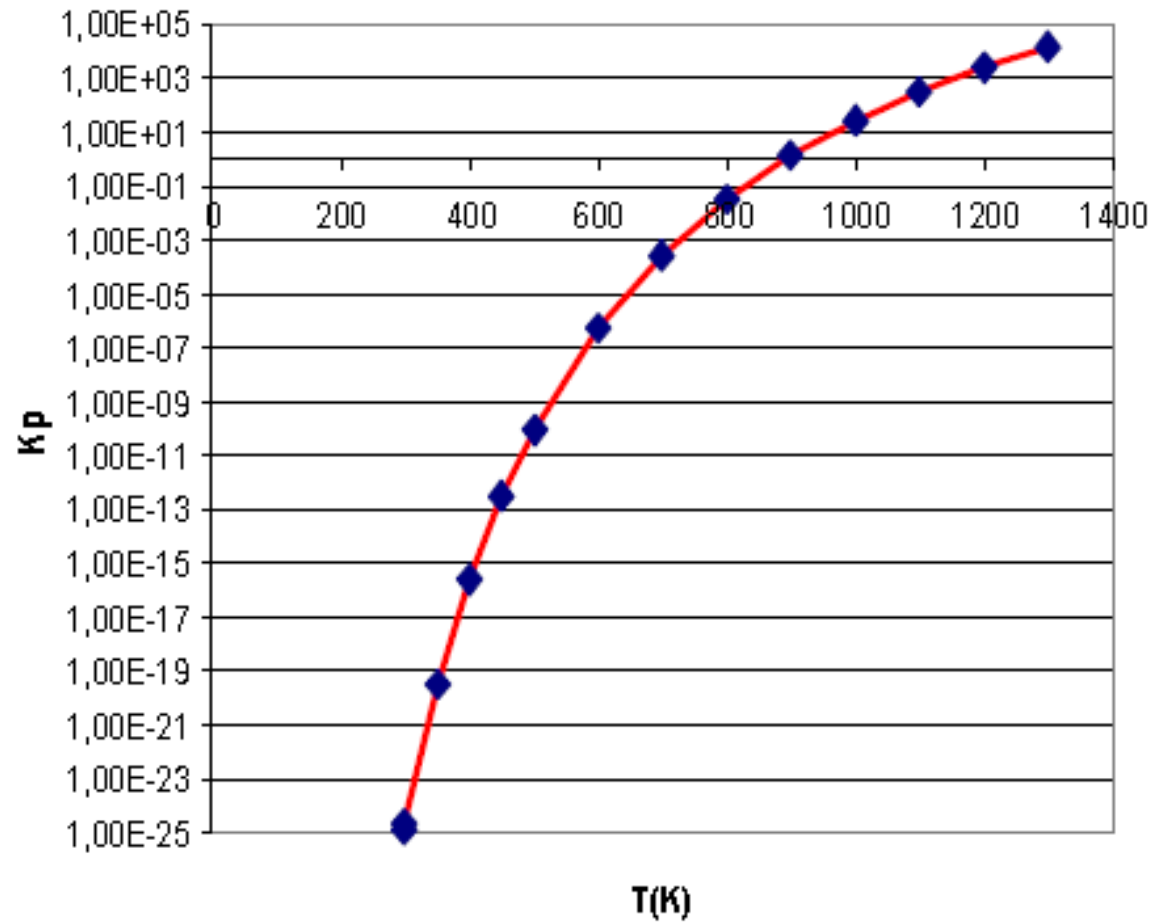
Reforma do Metano com Vapor (SMR)

- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO} \quad \Delta H^0 = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$

Reforma do Metano

Efeito da Temperatura

Kp reformage CH4



Conversão do CO à H₂

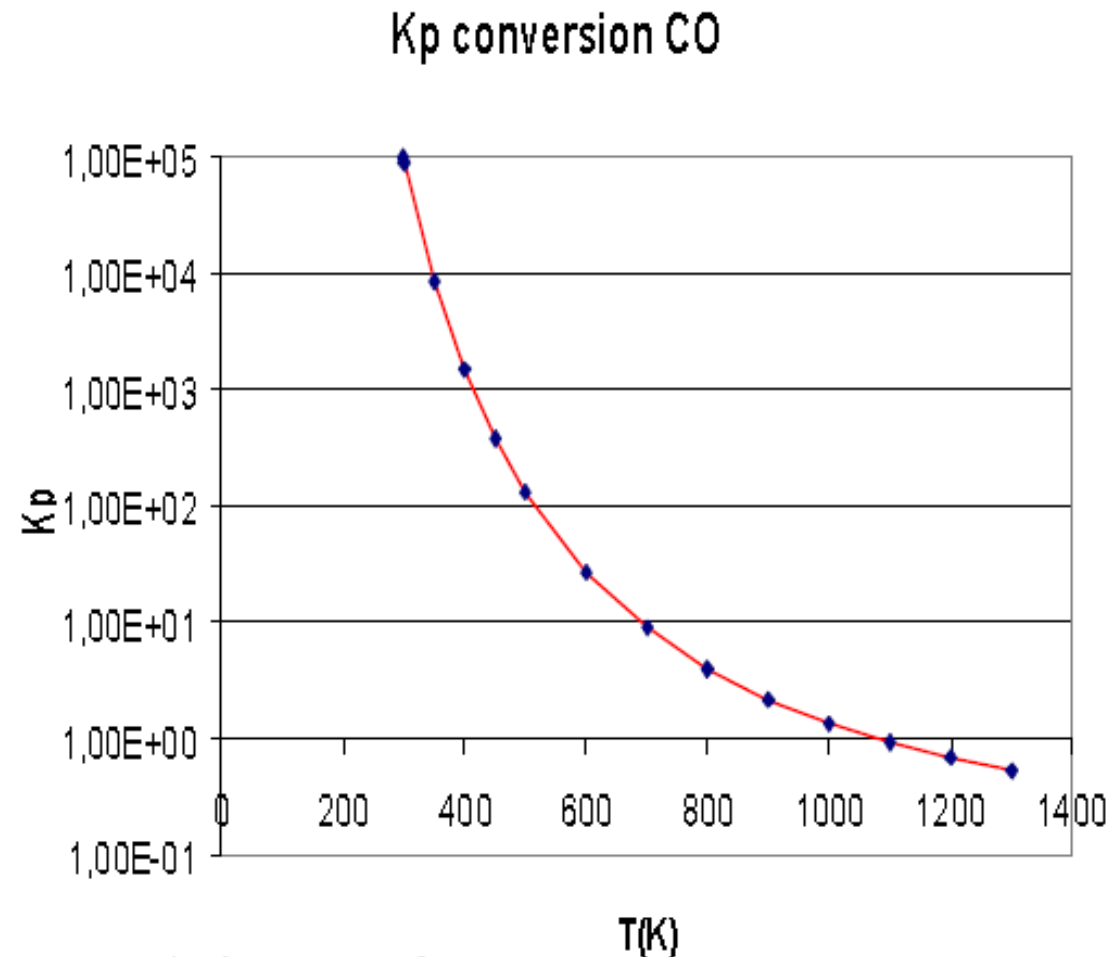
Reação de Deslocamento do Gás D'Água



$$\Delta H = -41.1 \text{ kJ/mol}$$

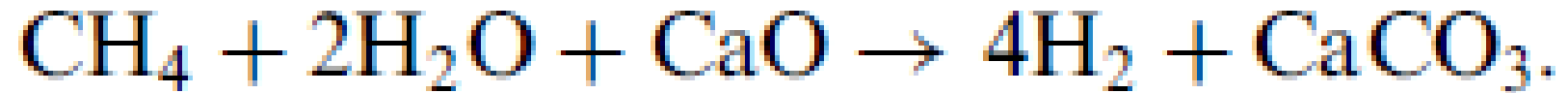
Deslocamento de Gás D'Água

Efeito da Temperatura

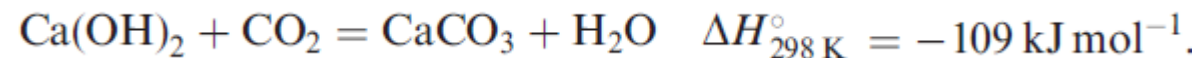


$$K_p = \exp\left[\left(\frac{4577.8}{T}\right) - 4.33\right]$$

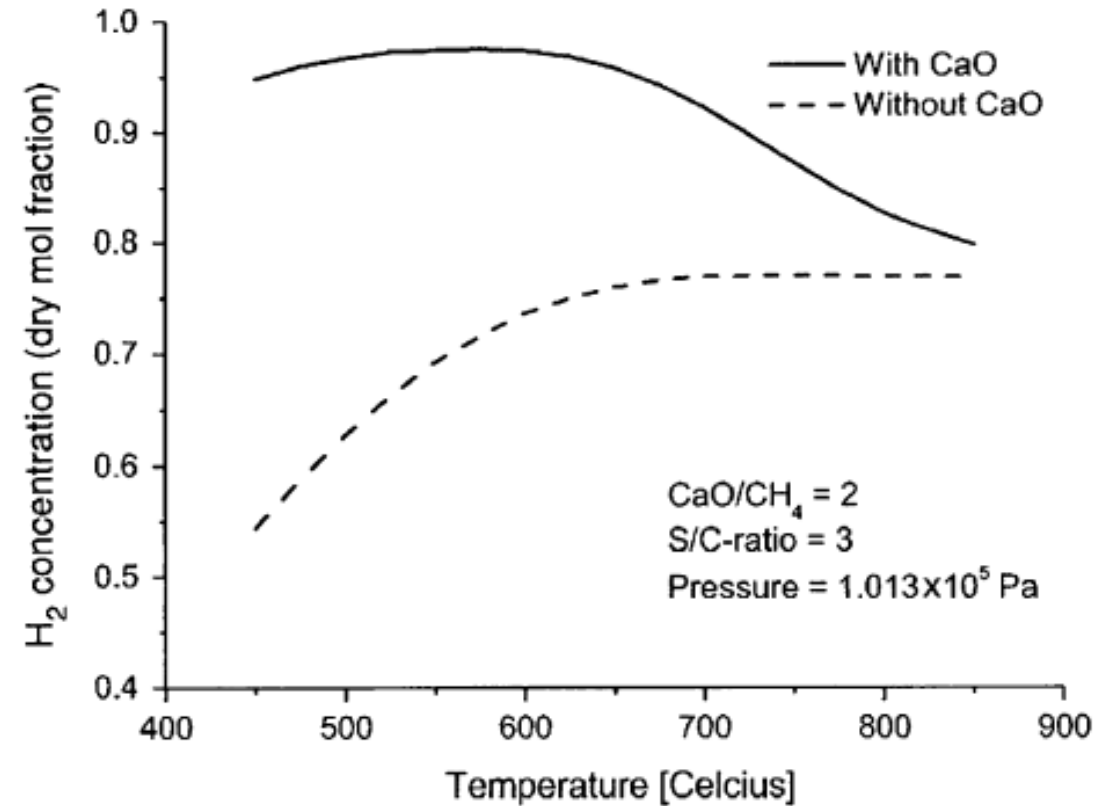
Reforma de Metano com Vapor d'Água e Sorção de CO₂



O CaO funciona como absorvente de dióxido de carbono, não como catalisador.

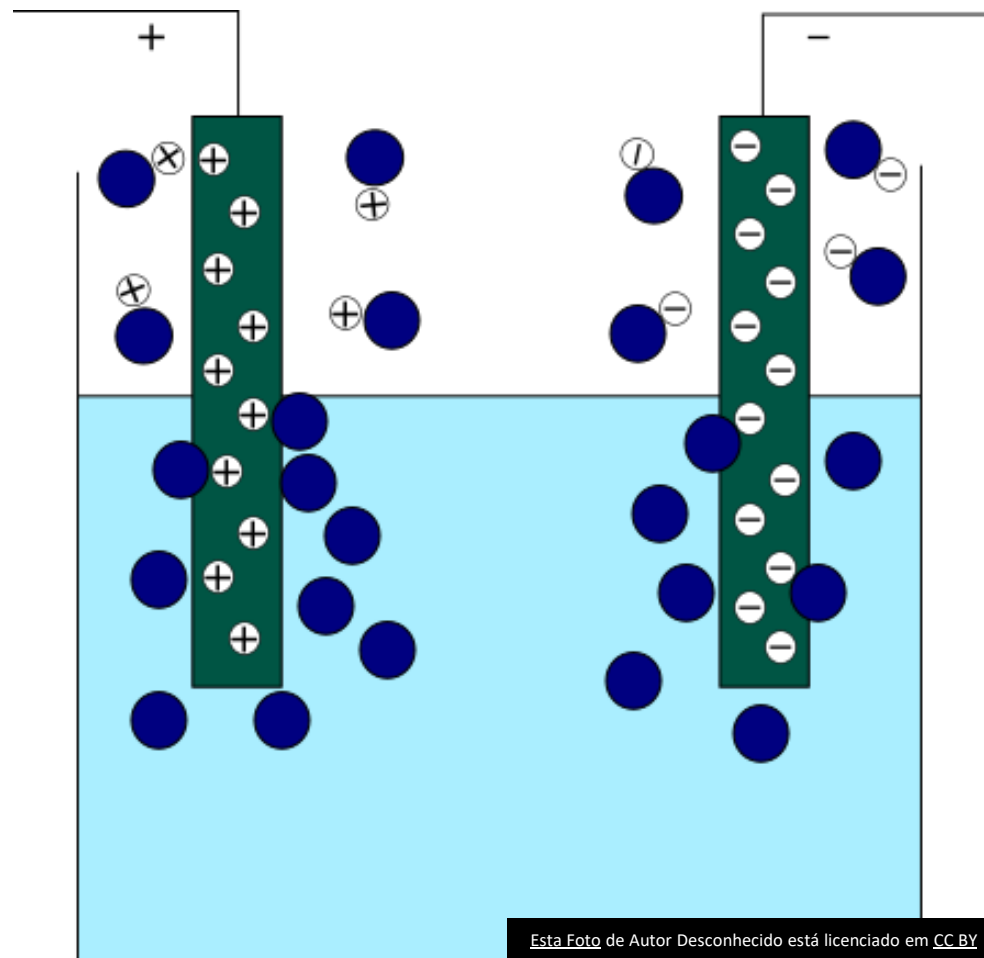


Vantagens do SE-SMR



A produção de hidrogênio molecular é aumentada pelo deslocamento da reação quando se sorve o produto (CO₂) junto com catalisador de reforma, aplicação do Princípio de Le Chatelier.

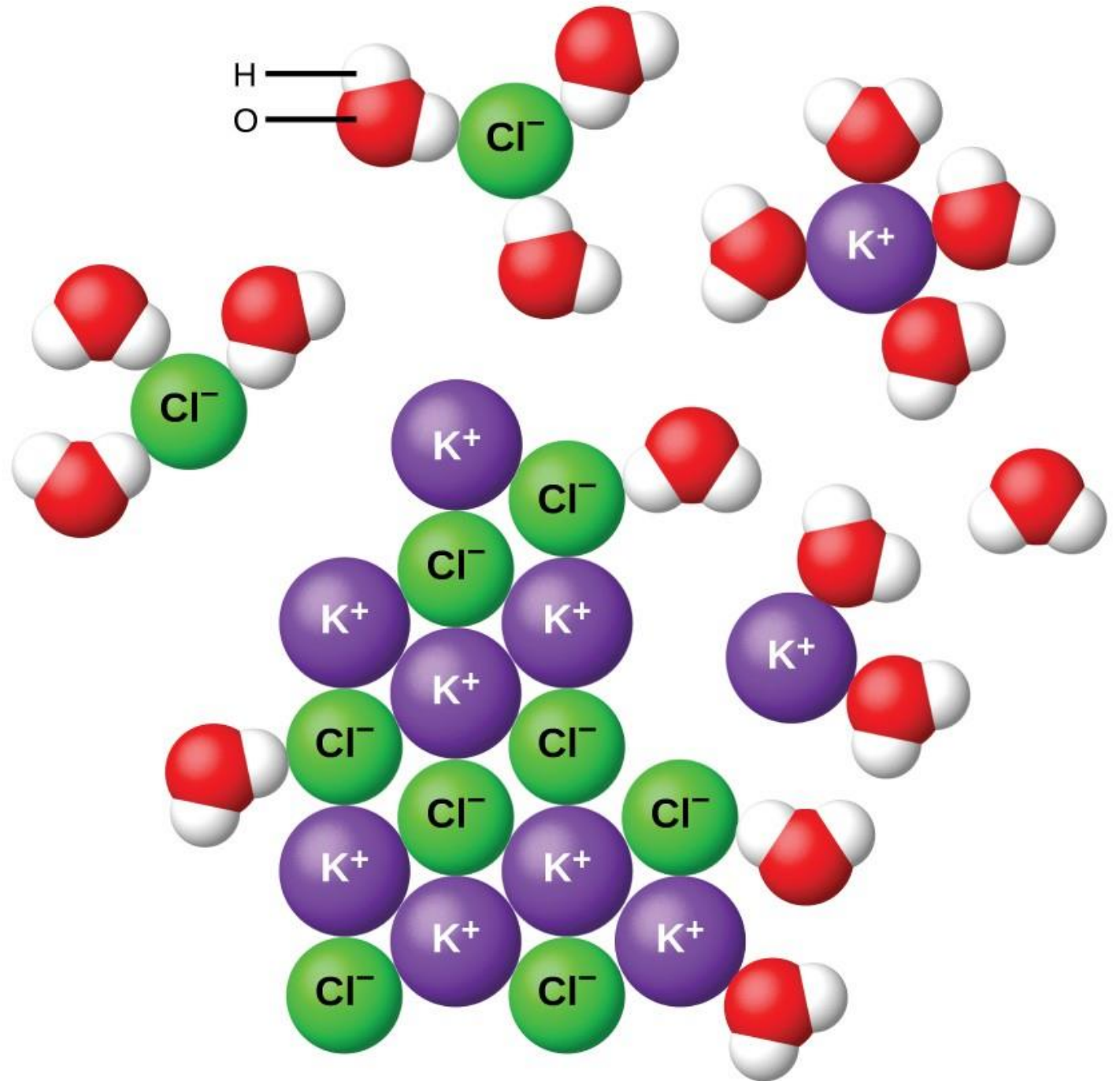
Eletrólise da Água



Condutividade Elétrica de Soluções (Eletrolíticas)

As soluções de sais, ácidos e bases de Arrhenius são boas condutoras de eletricidade. Esta foi a conclusão da Tese de Doutorado de Arrhenius em Estocolmo, Suécia. Este trabalho o levou a ganhar o Prêmio Nobel.

Os sais, bases e ácidos de Arrhenius ao serem dissolvidos geram íons na solução. O termo íons foi dado por Michael Faraday por sugestão de um amigo médico e etimologista.



Os íons formados na dissolução de ácidos de Arrhenius, Bases ou sais em água funcionam como portadores de carga, portanto, são responsáveis pela condutividade elétrica (do tipo iônica) da solução.

Lei de Diluição de W. Ostwald

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{\Lambda_m c}{K_a (\Lambda_m^0)^2}$$

Ostwald entra em contato com as medidas de condutividade foi Svant Arrhenius lendo a Tese de Arrhenius.

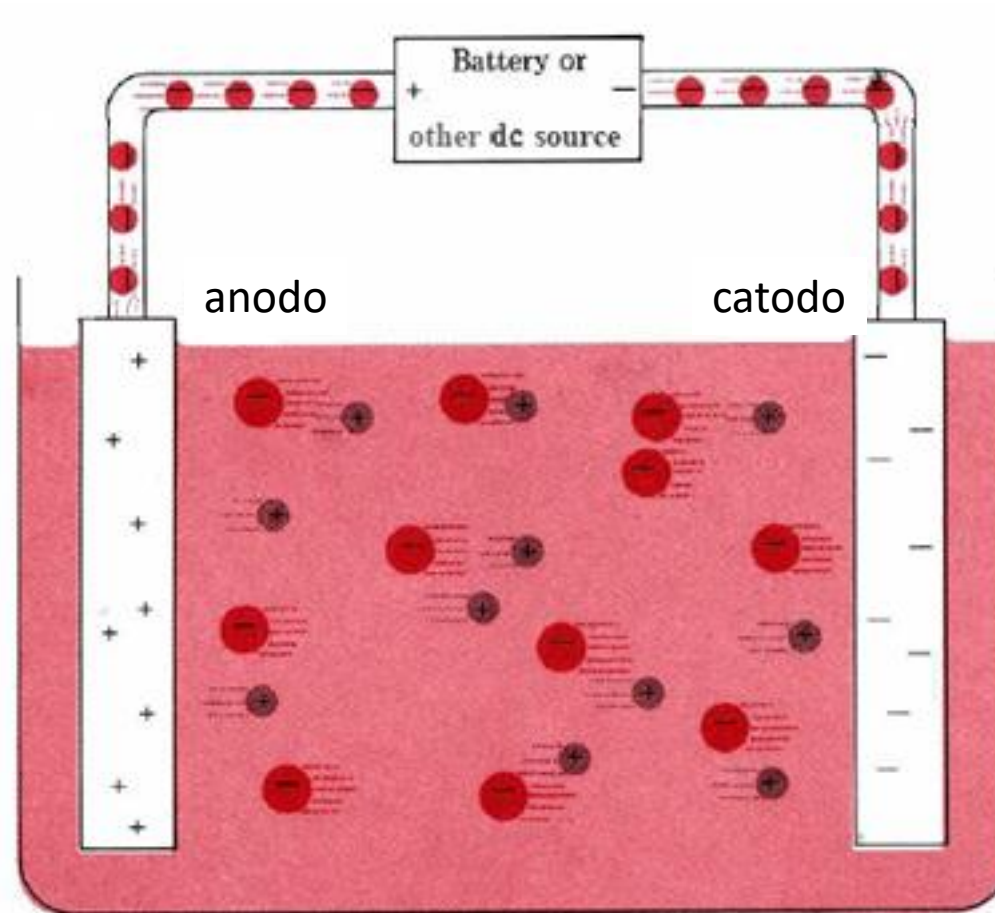
Λ_m = condutividade molar

c = concentração do eletrólito

K_a = constante de equilíbrio de acidez

Λ_m^0 = condutividade molar limite, ou seja, a condutividade molar limite quando não existe interação entre os íons. Esta nova definição de condutividade molar limite leva em conta a carga do íon.

Eletrólise da Água



Esta Foto de Autor Desconhecido está licenciado em [CC BY-SA-NC](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

Jan Rudolph
Deiman e
Adriaan Paets
van Troostwijk
em Halem
nos Países
Baixos

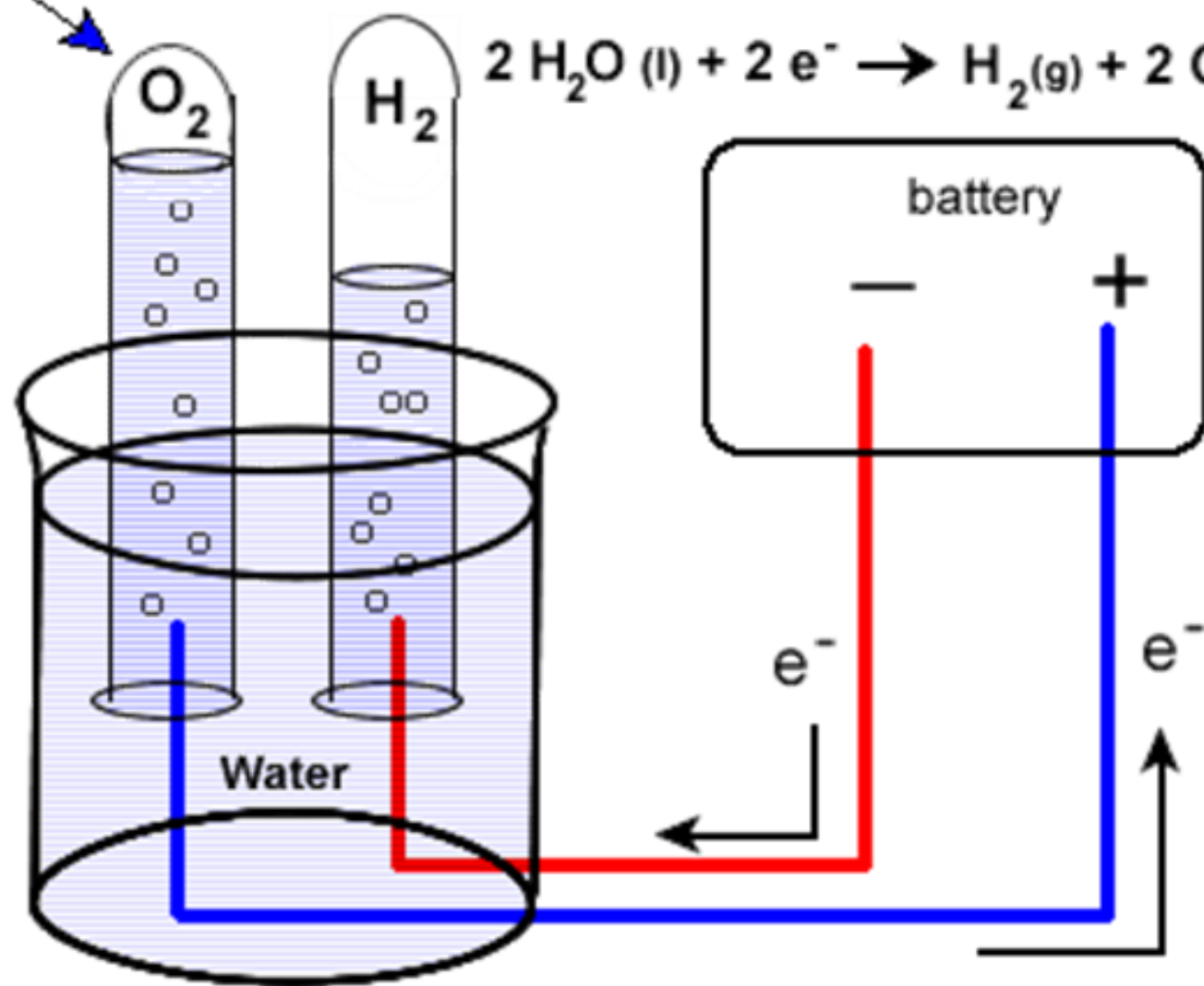
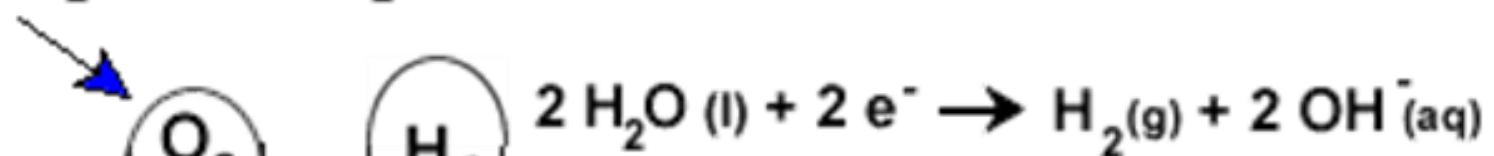
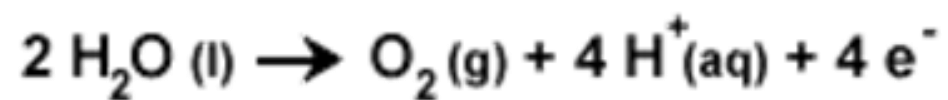
A Eletrólise

- 1789- Descrevem a eletrólise da água



O gerador eletrostático de *van Marum* usado nos experimentos de eletrólise

A. Paets van Troostwijk and J. R. Deiman , Sur une manière de décomposer l'Eau en Air inflammable et en Air vital, *Obs. Phys.*, 1789, **35** , 369



H2ermes Amsterdam

- H2ermes Project
- <https://www.youtube.com/watch?v=gAXINZhZpn8>



Aplicações do H₂

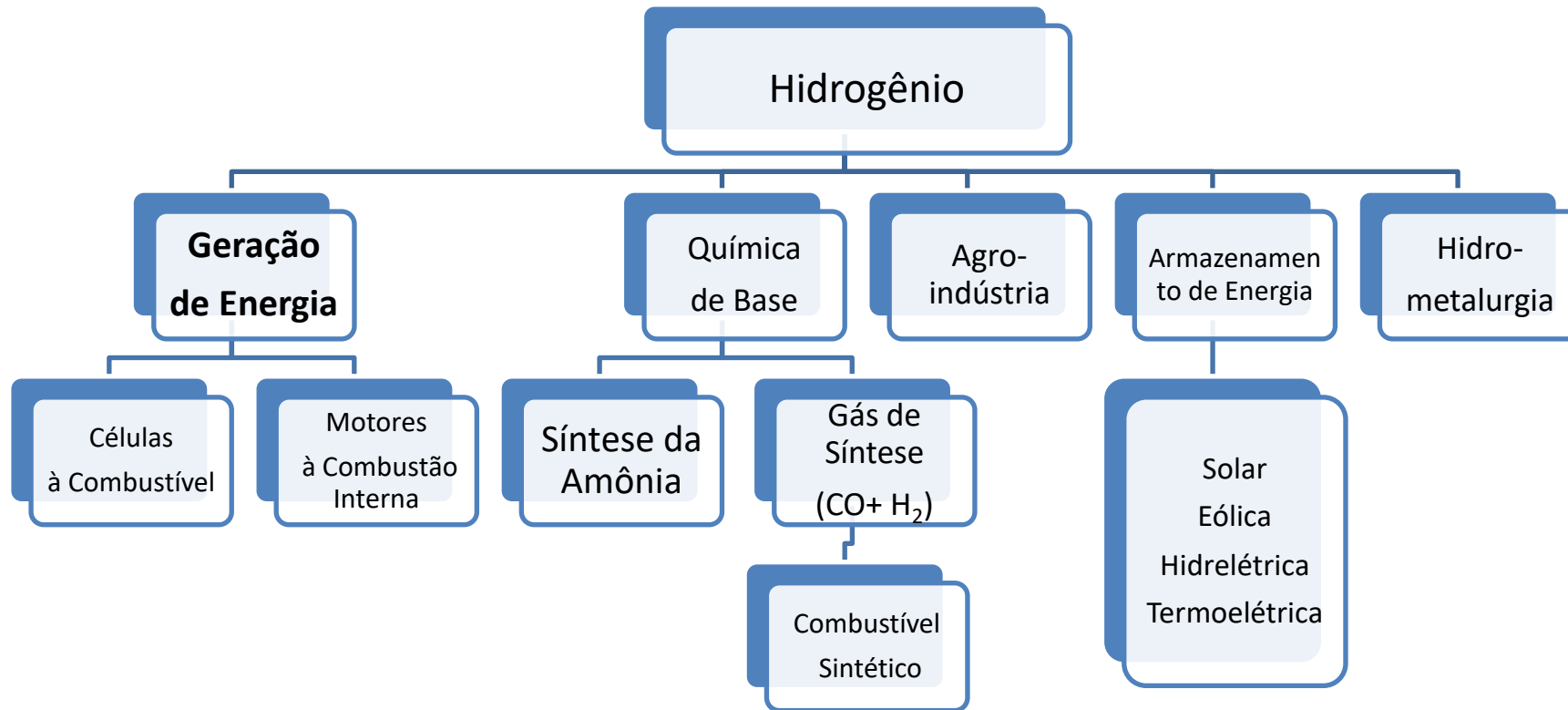
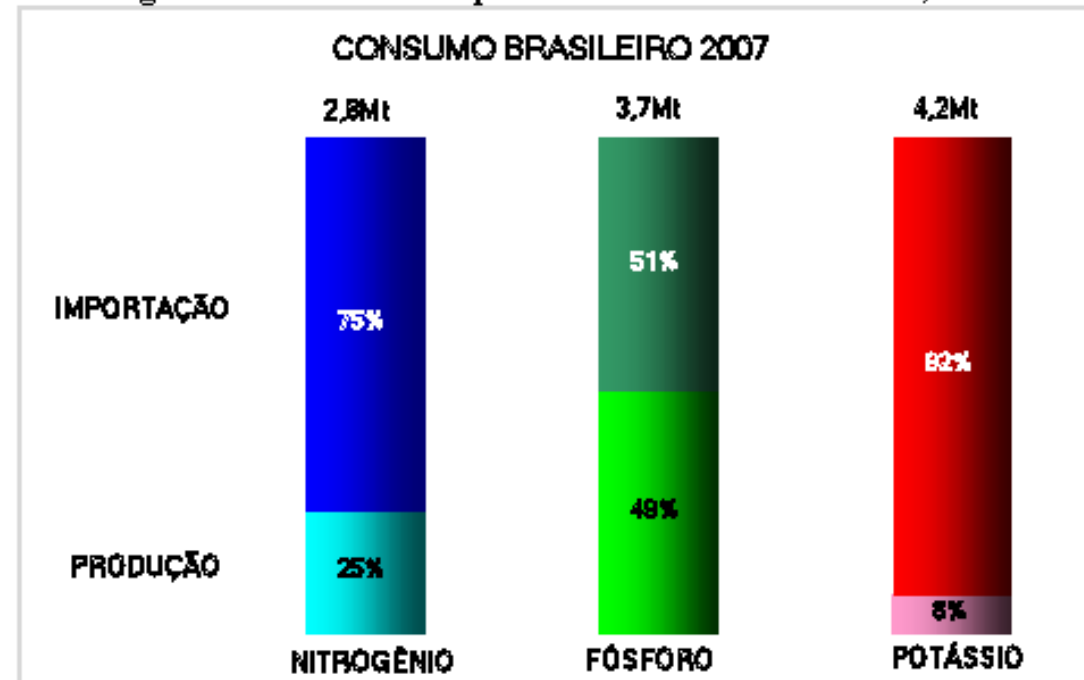


Figura 02 — Consumo e dependência de nutrientes no Brasil, 2007.



Fonte: "Oficina sobre Fertilizantes no Brasil"

Hidrogênio e Geração de Energia

Combustível	Poder Calorífico Inferior (PCI ou LHV) MJ/kg	Poder Calorífico Superior (PCS ou HHV) MJ/kg	Razão entre Ar e Combustível	Temperatura de Autoignição (° C)
Metano	50	55,5	17,2	540-630
Propano	45,6	50,3	15,6	450
Octano	47,9	15,1	0,31	415
Gasolina	44,5	47,3	14,6	260-460
Diesel	42,5	44,8	14,5	180-320
Metanol	18	22,7	6,5	460
Hidrogênio	119,9	141,6	34,3	585

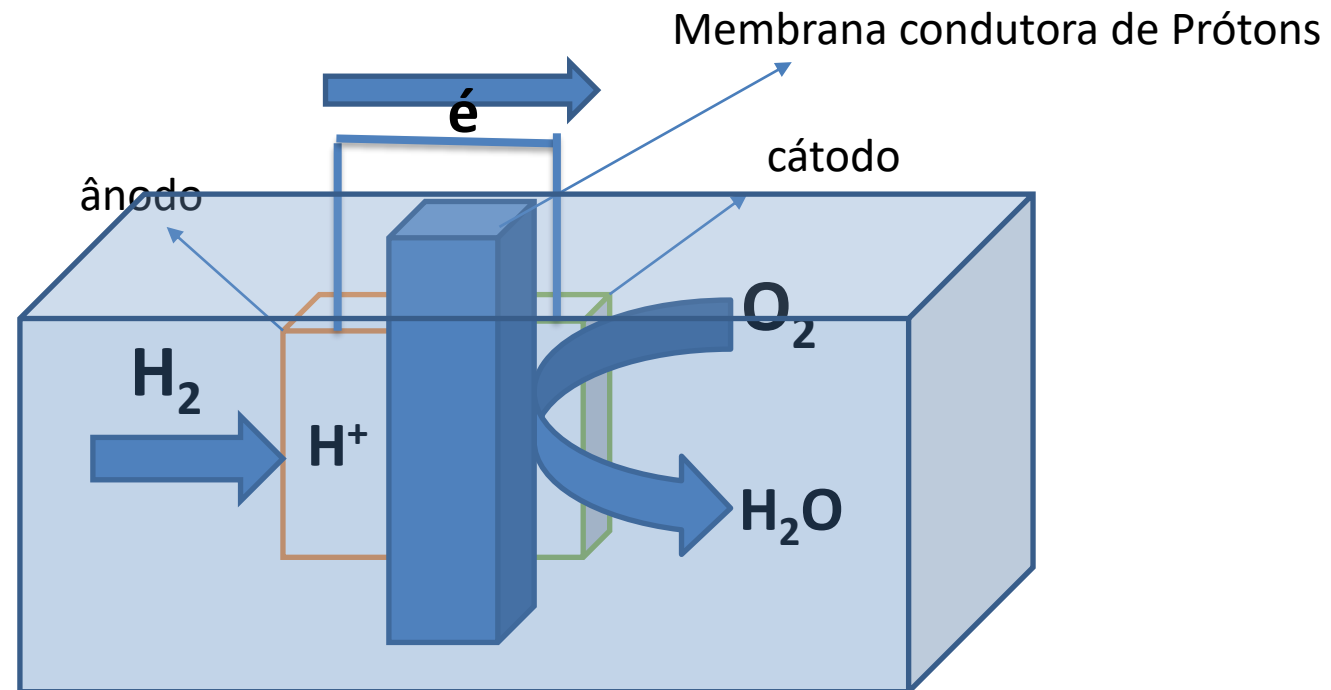
Células à Combustível

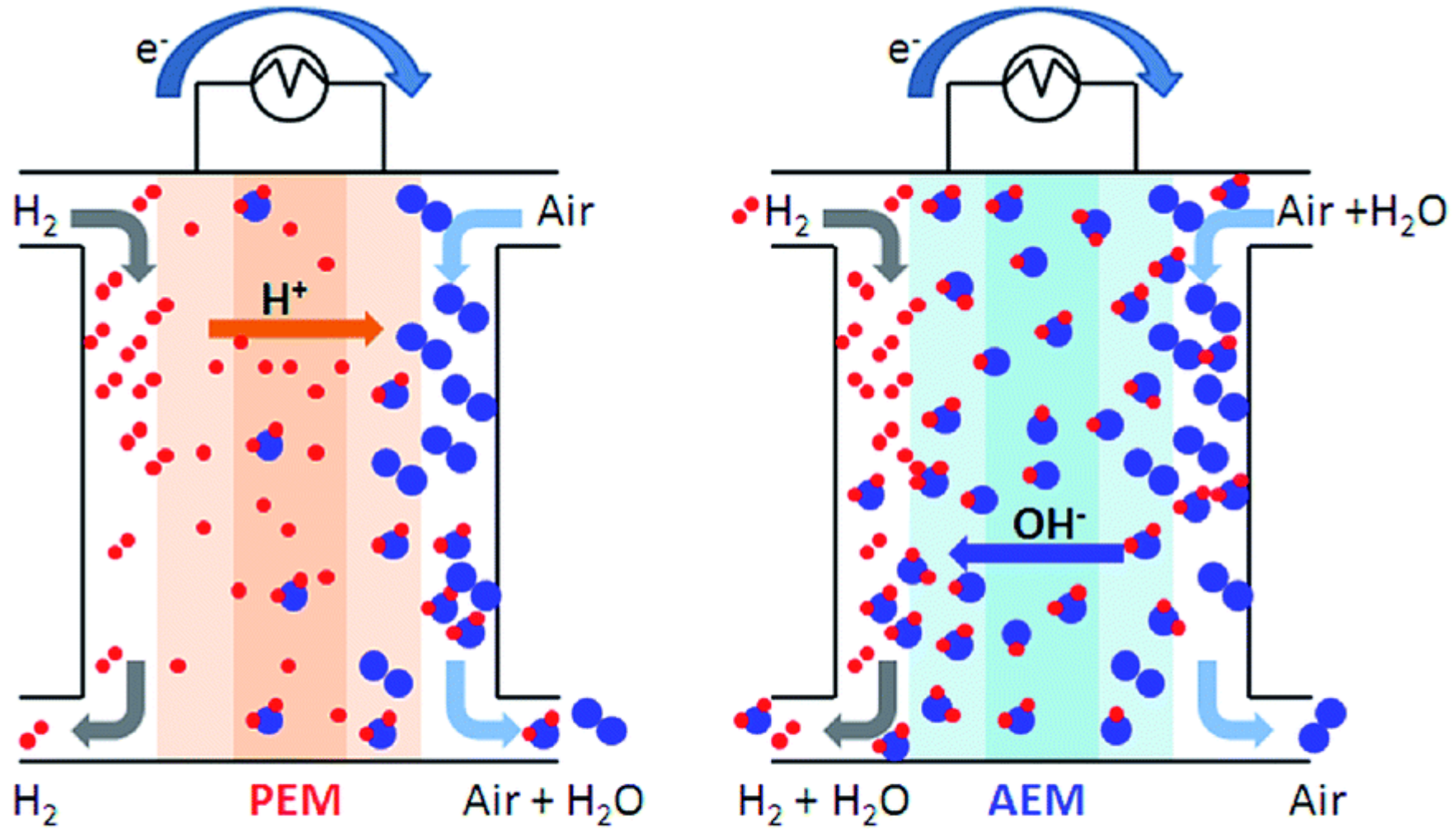
Dispositivo para gerar energia “limpa” a partir de reações químicas catalisadas envolvendo a combustão de um combustível (por exemplo H_2) e um comburente (por exemplo O_2).

1838-Christian Friedrich Schönbein na Universidade da Basileia (Suíça) descreve o funcionamento da primeira célula à combustível a hidrogênio

1888- A reação de deslocamento d'água aperfeiçoada vai ser utilizada por Ludwig Mond e Carl Langer para alimentar uma célula à combustível à hidrogênio e posteriormente por Carl Bosch para produção de hidrogênio para o Processo Haber-Bosch de produção de amônia.

Célula à Hidrogênio Compreendendo





PEM= Membrana de Troca Iônica de Prótons

AEM = Membrana de Troca Iônica de Hidróxidos

