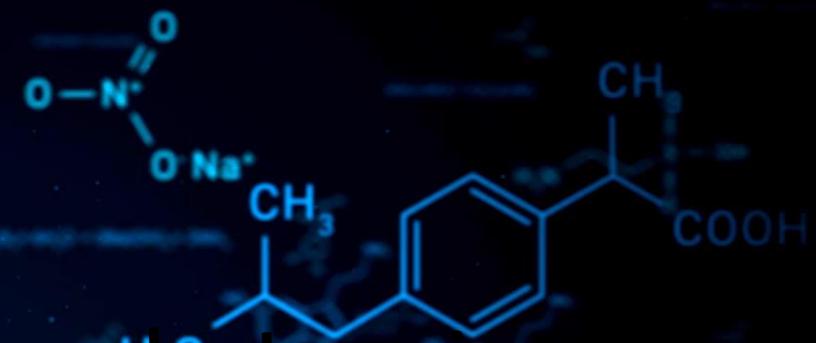
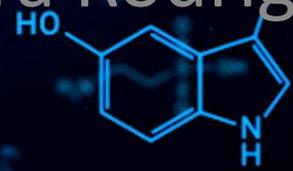


Química  
Inorgânica  
Licenciatura  
Ciências  
Exatas

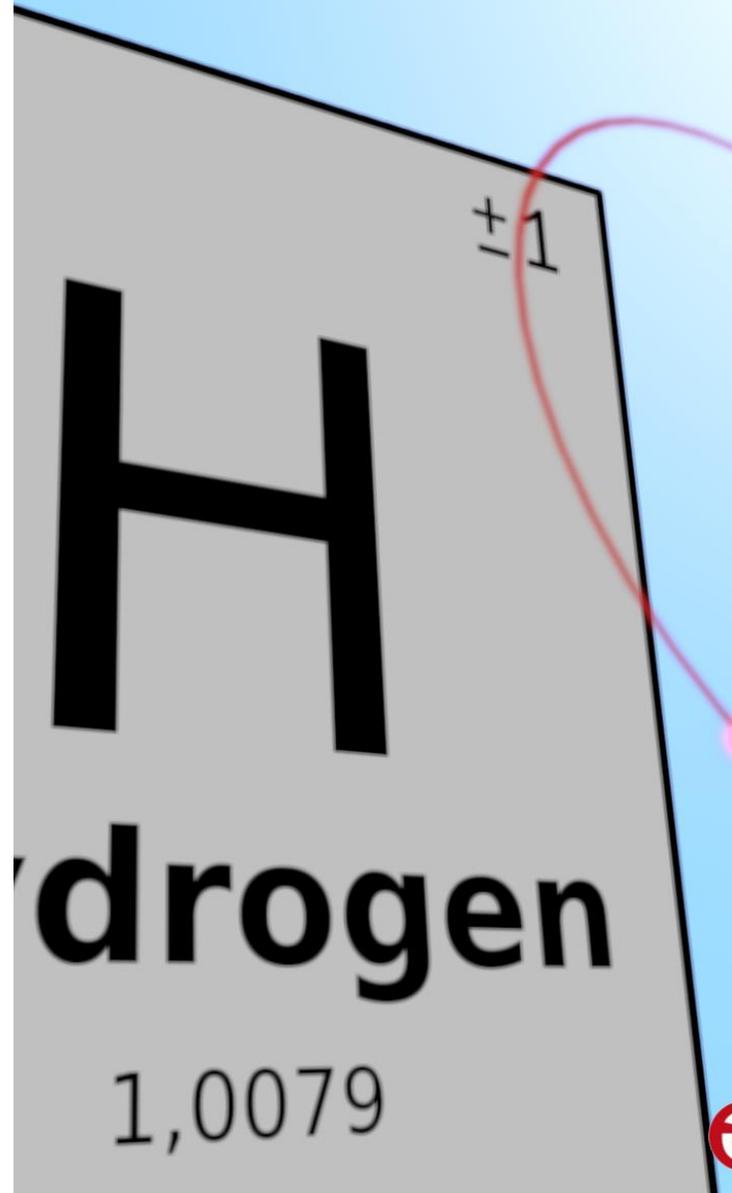
# A Hidrogênio e Bases de Lewis

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<sup>-1</sup> (13,60 eV) (endotérmico)
- Afinidade Eletrônica (A.E.) = 0,754 eV (exotérmica) =  $-\Delta H_{eg}$

Dois estados de oxidação : H<sup>+</sup> e H<sup>-</sup>

# Isótopos

- Leitura Recomendada: BS King, Inorganic Chemistry of Main Group Elements.
- Prótio =  $^1\text{H}$ ; 1 próton e 1 elétron, 99,985 % de abundância natural
- Deutério =  $^2\text{H}$  ou D; 1 próton, 1 nêutron e 1 elétron
- Trítio =  $^3\text{H}$  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/dm<sup>3</sup>
- Ponto de Fusão = 14,01 K
- Ponto de Ebulição = 20,28 K
- Ponto Crítico = 32, 97 K
- Entalpia de Fusão = 0,117 kJ.mol<sup>-1</sup>
- Entalpia de vaporização = 0,904 kJ.mol<sup>-1</sup>
- Capacidade Calorífica = 28,836 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>
- 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

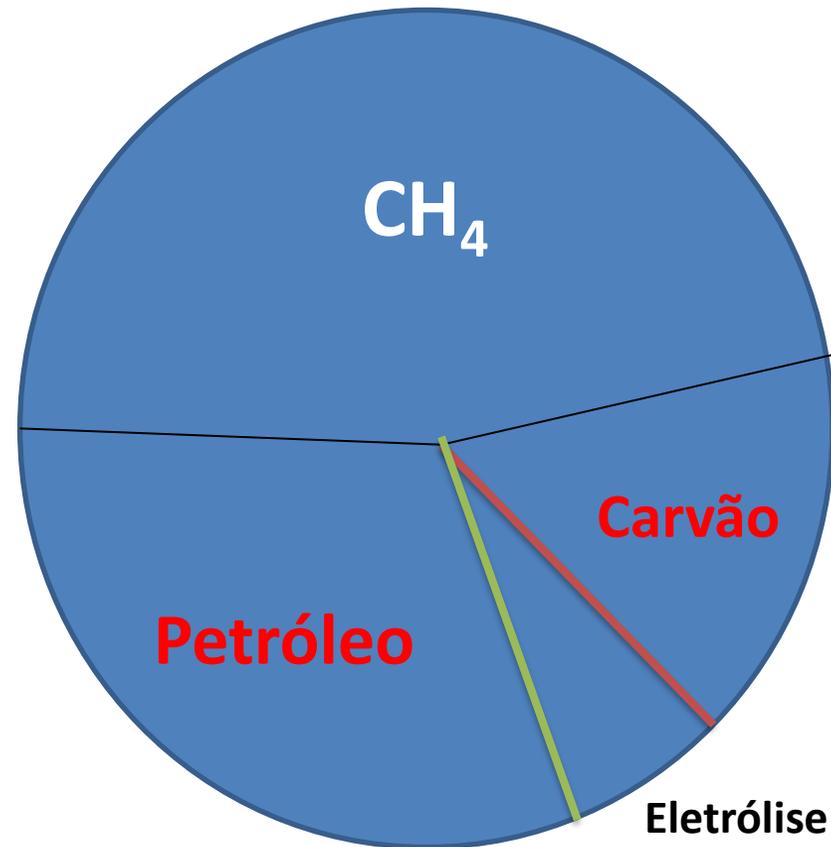
A solubilidade em líquidos é fortemente dependente da permissividade elétrica e polarizabilidade do líquido, para o H<sub>2</sub> quanto menor a permissividade elétrica e maior a polarizabilidade maior a solubilidade.

## Solubilidade em Metais

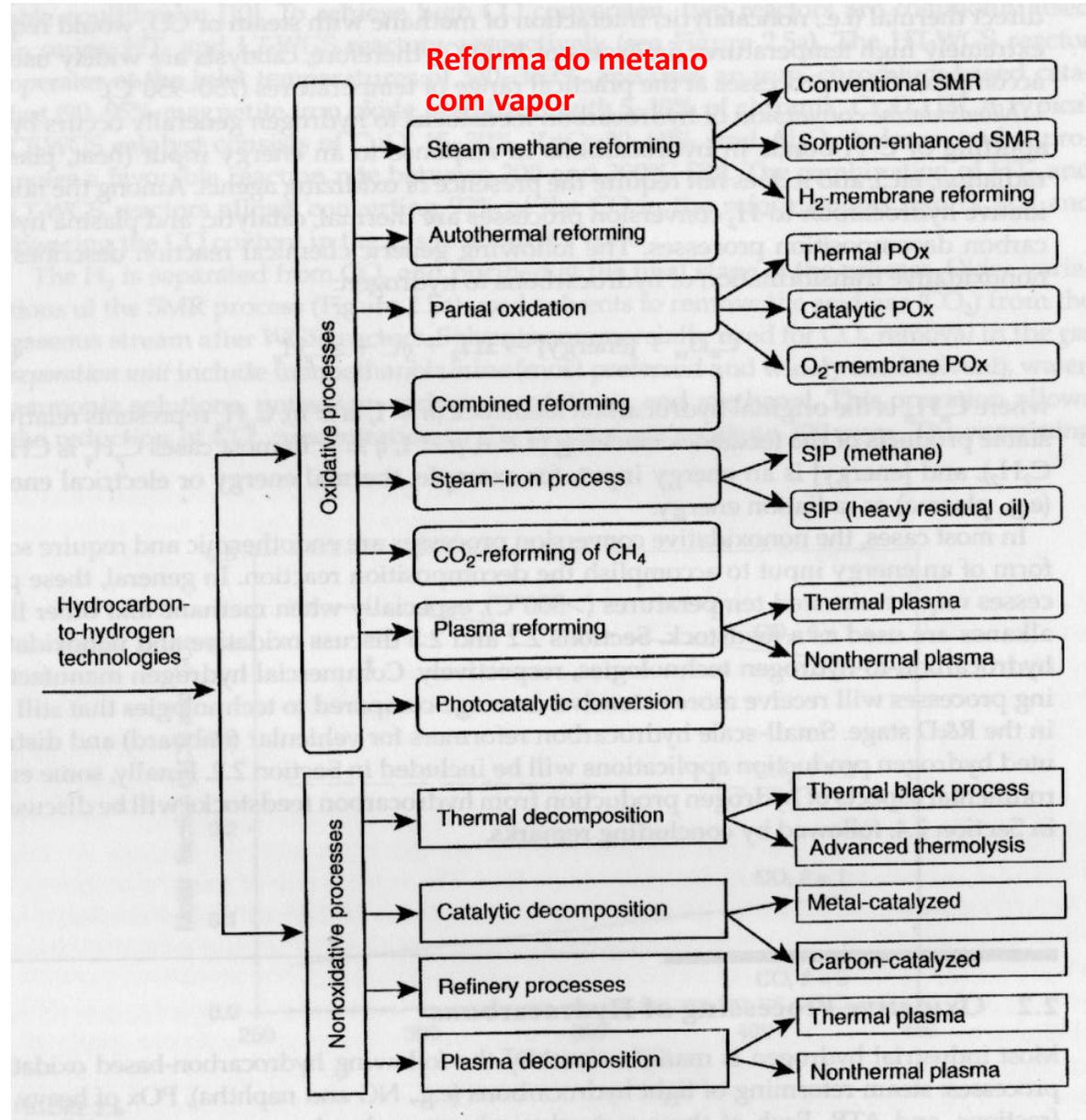
O hidrogênio molecular é sorvido (adsorvido e absorvido) em metais formando ligações M-H e eventualmente formando hidretos metálicos. A solubilidade ou capacidade de adsorção varia de com o metal ou liga metálica.

# Matérias-Primas Para Produção Industrial de H<sub>2</sub>

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



# Processos Para Produção Industrial de H<sub>2</sub>



**Produção de H<sub>2</sub>  
via  
Conversão Oxidativa**



- **Oxidantes:**

- O<sub>2</sub> (exotérmico);
- H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> (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)

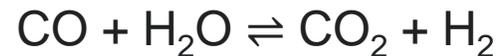
1765- Professor de Lógica na **Università di Pisa**

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](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/](https://www.treccani.it/enciclopedia/felice-fontana_%28Il-Contributo-italiano-alla-storia-del-Pensiero:-Scienze%29/)

# Processo Oxidativo

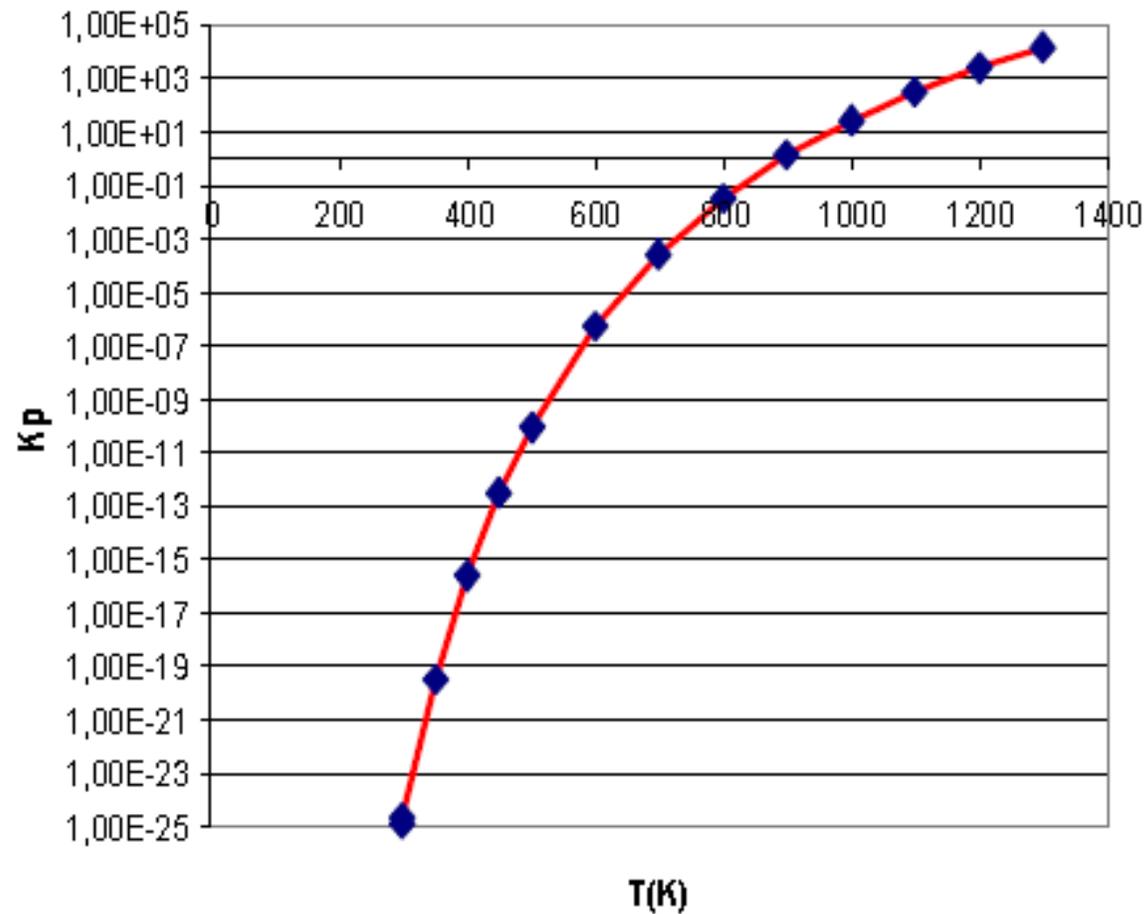
## Reforma do Metano com Vapor (SMR)

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

# Reforma do Metano

## Efeito da Temperatura

Kp reformage CH4



# Conversão do CO à H<sub>2</sub>

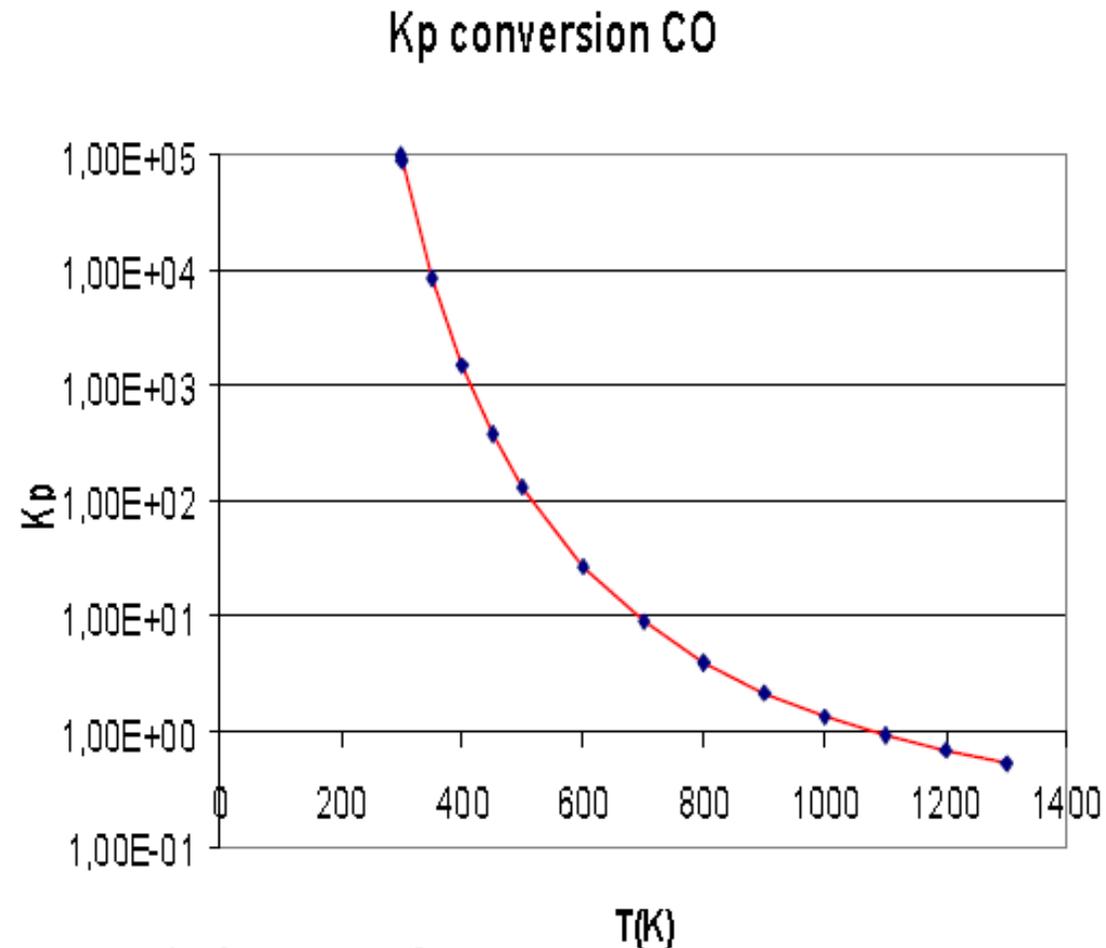
Reação de Deslocamento do Gás D'Água



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

# Deslocamento de Gás D'Água

## Efeito da Temperatura

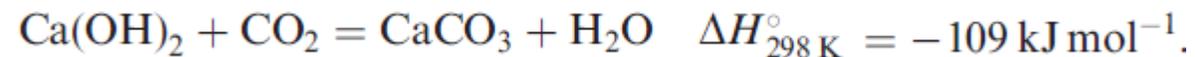


$$K_p = \exp\left[\left(\frac{4577.8}{T}\right) - 4.33\right]$$

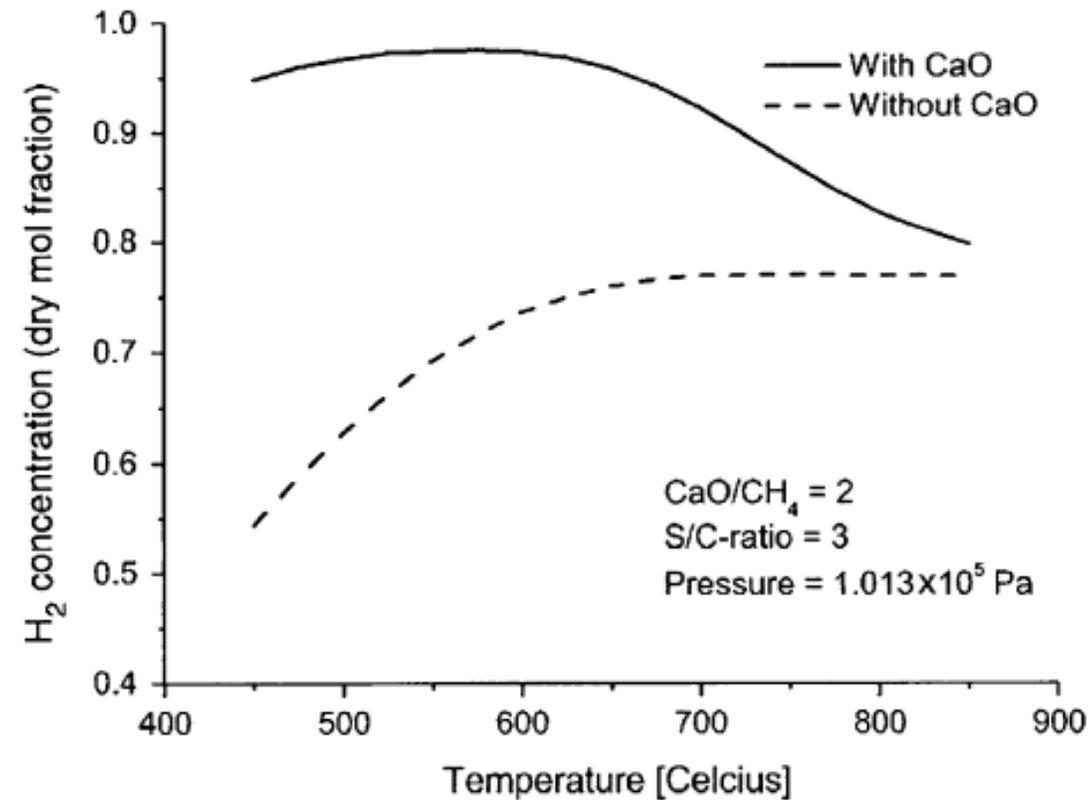
# Reforma de Metano com Vapor d'Água e Sorção de CO<sub>2</sub>



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

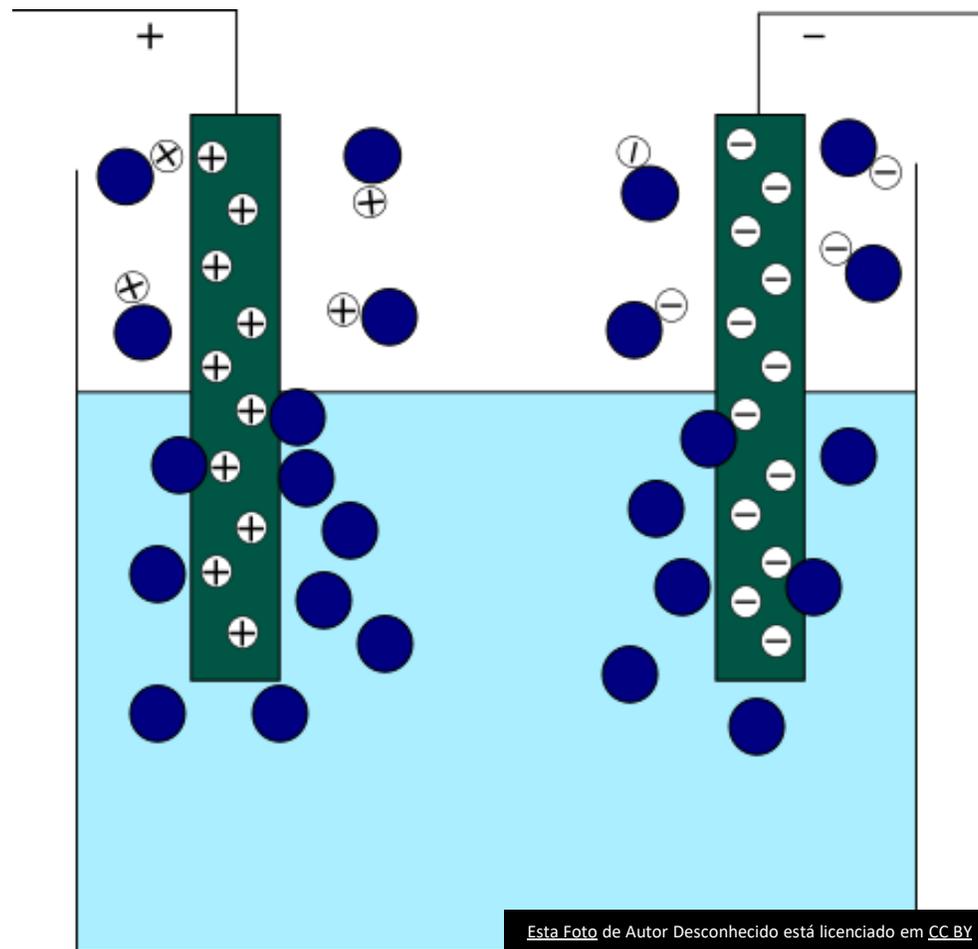


# Vantagens do SE-SMR



A produção de hidrogênio molecular é aumentada pelo deslocamento da reação quando se sorve o produto (CO<sub>2</sub>) junto com catalisador de reforma, aplicação do Princípio de Le Chatelier.

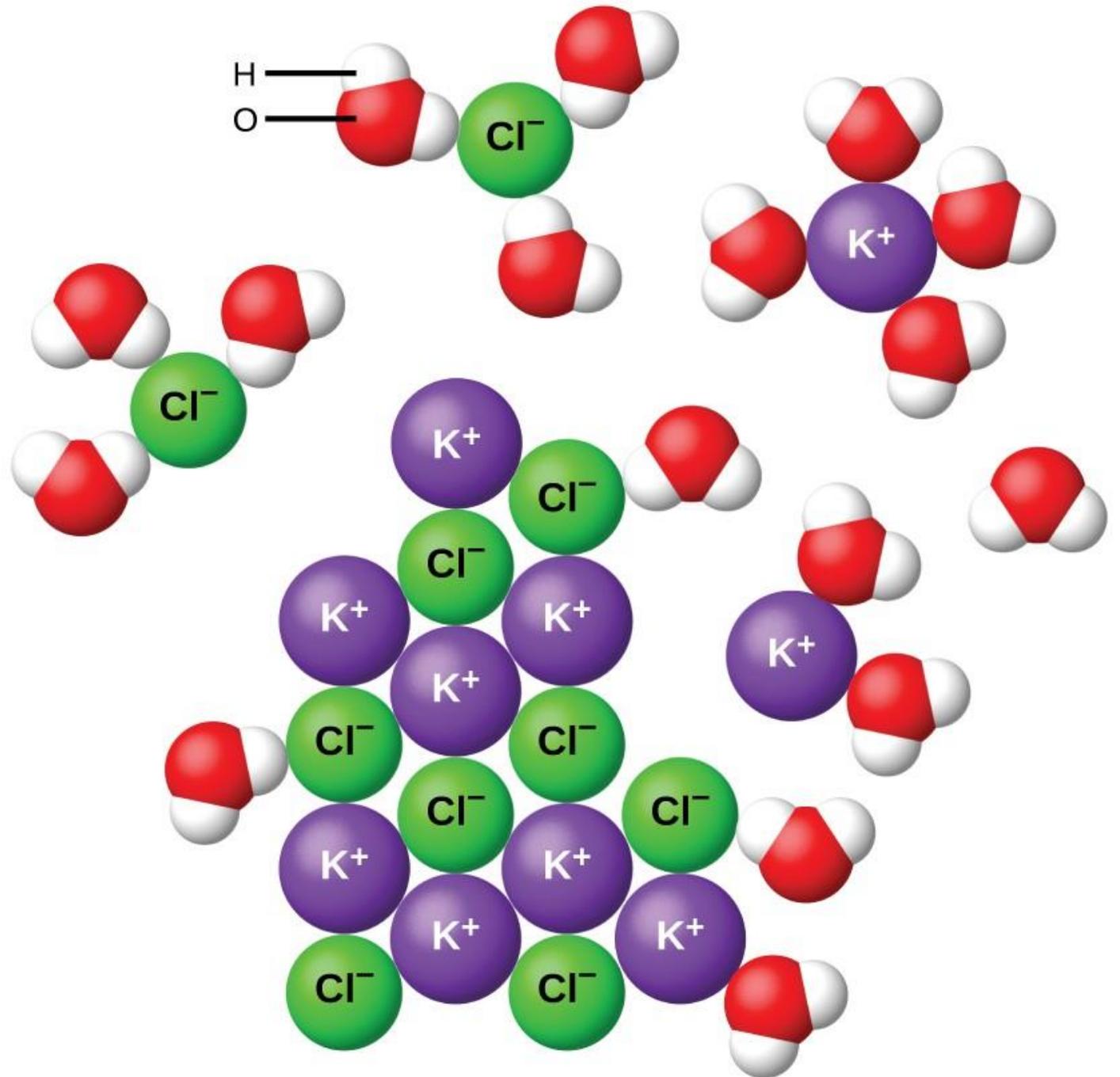
# Eletrólise da Água



# 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.

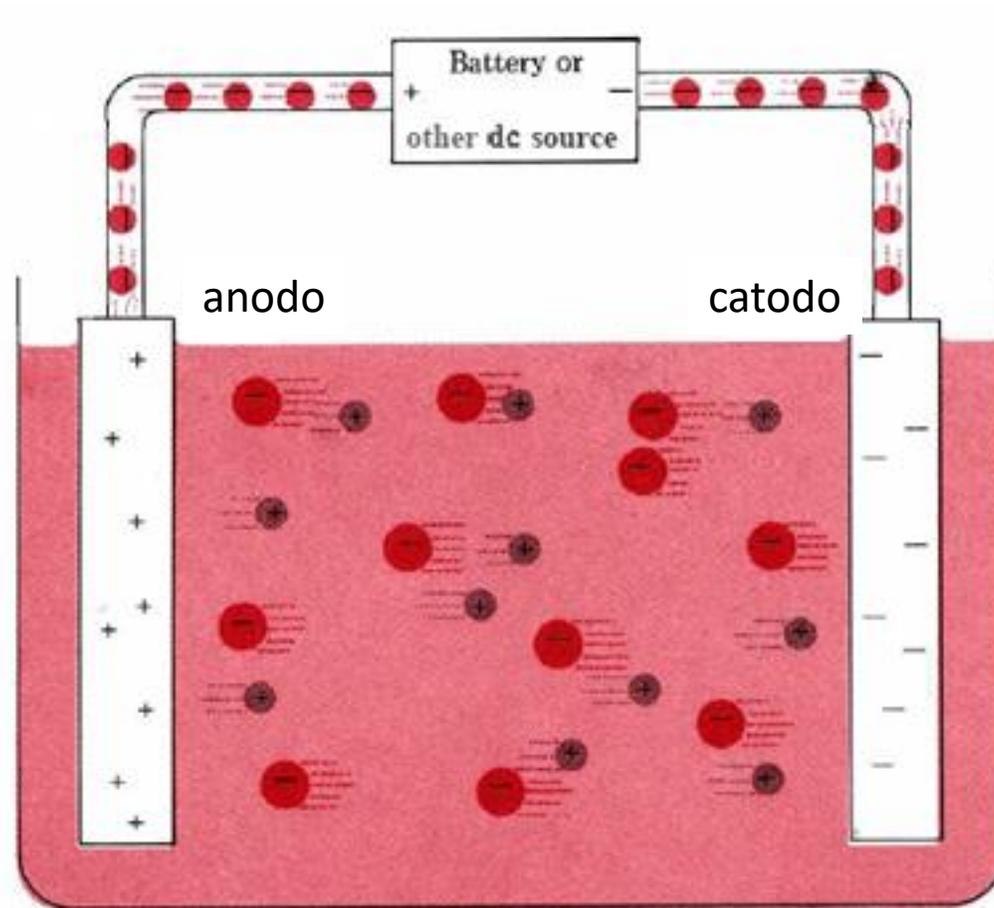
$\Lambda_m$  = condutividade molar

$c$  = concentração do eletrólito

$K_a$  = constante de equilíbrio de acidez

$\Lambda_m^0$  = 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

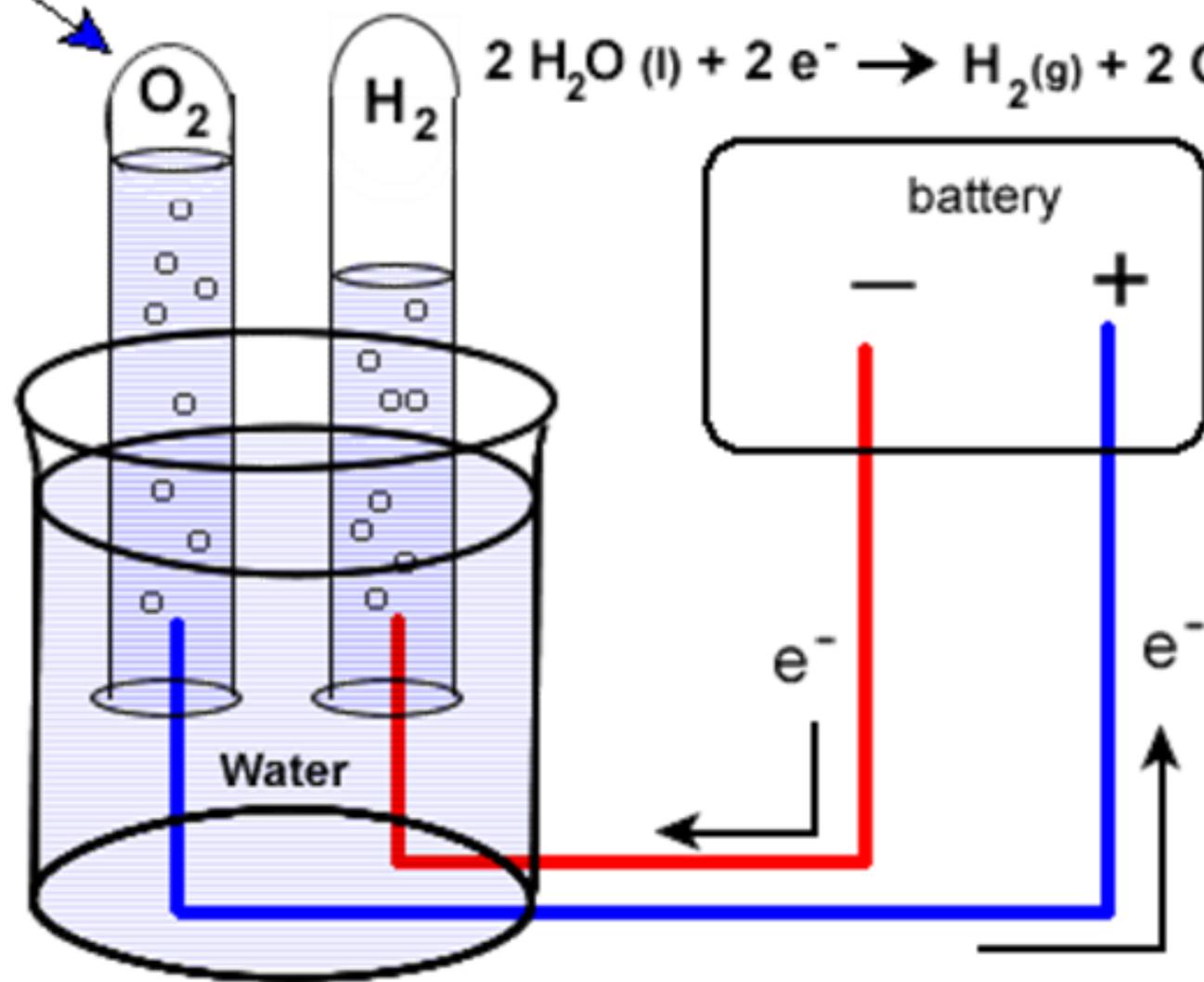
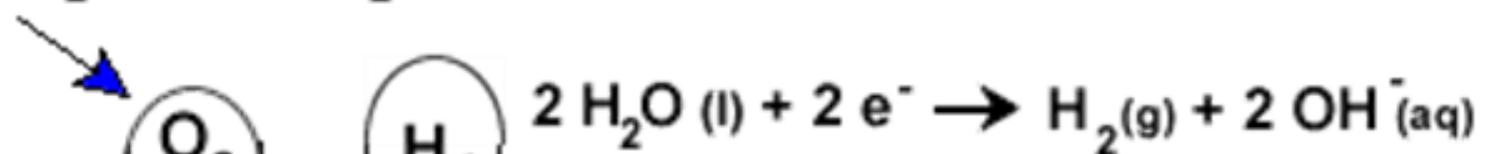
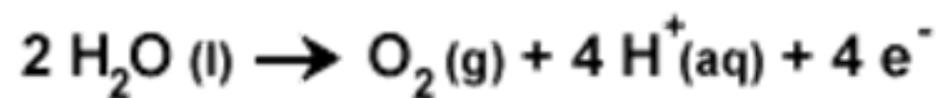
# A Eletrólise

- 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 H<sub>2</sub>

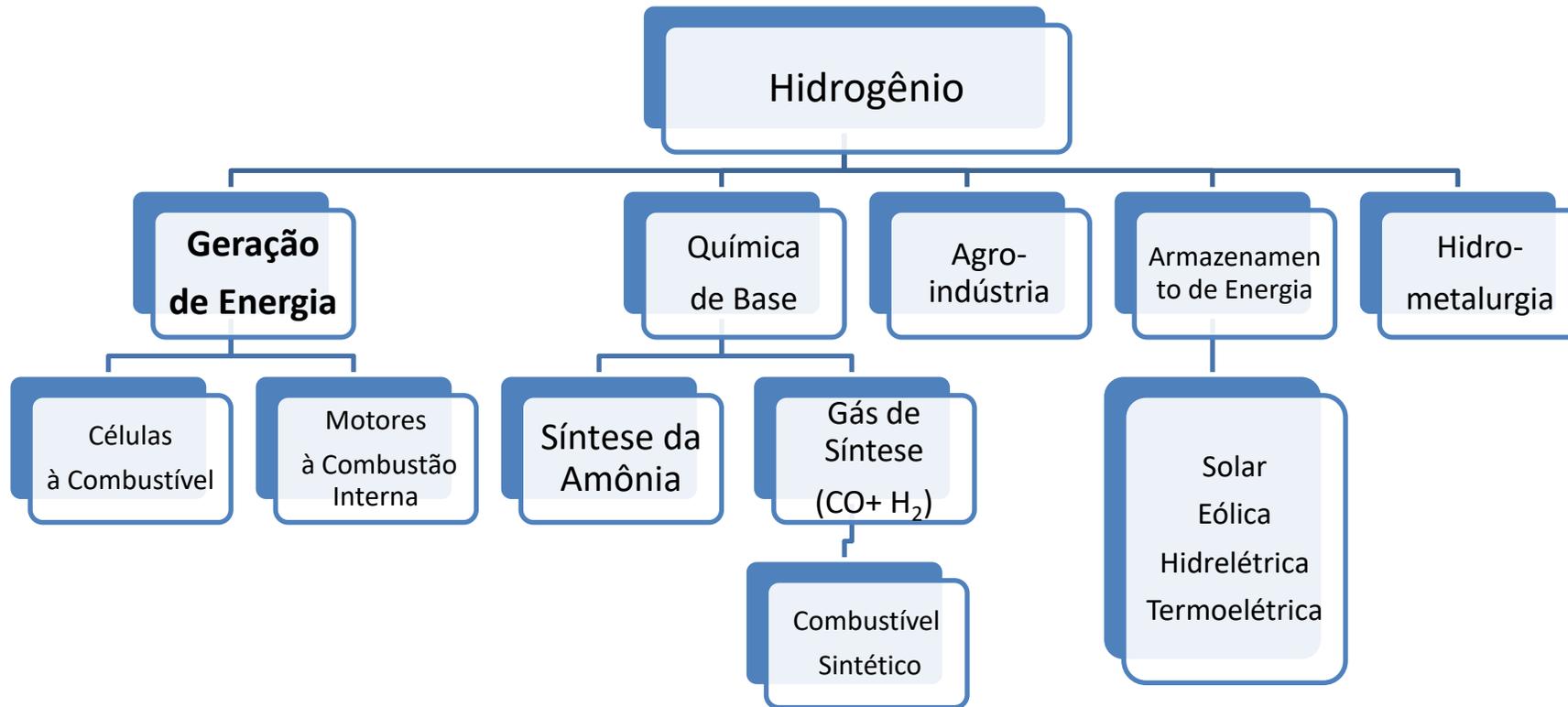
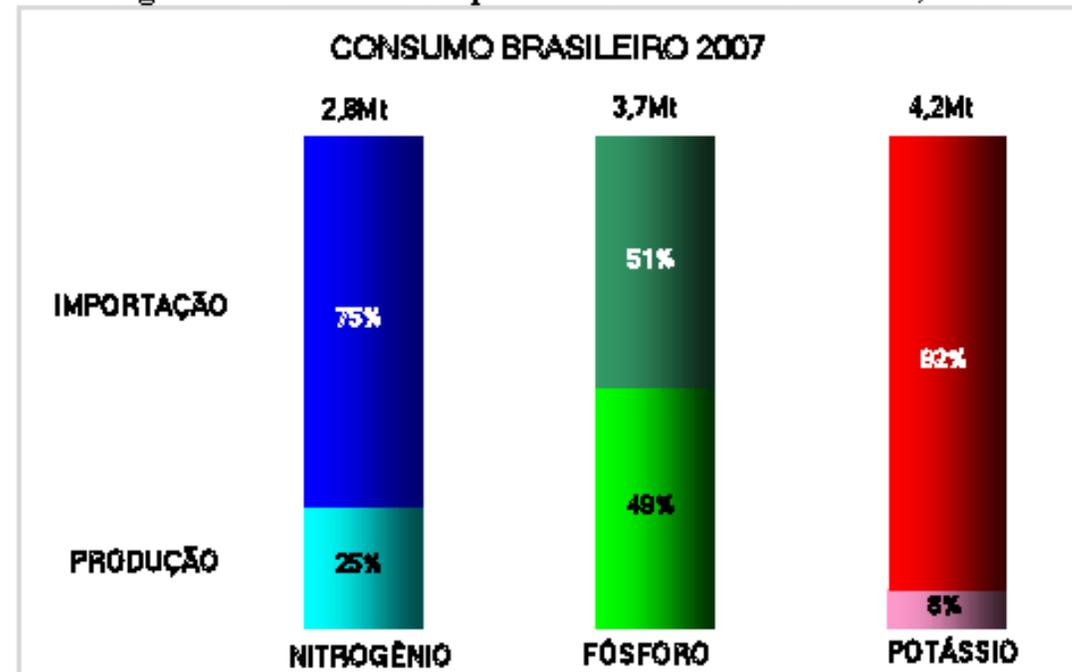


Figura 02 — Consumo e dependência de nutrientes no Brasil, 2007.



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

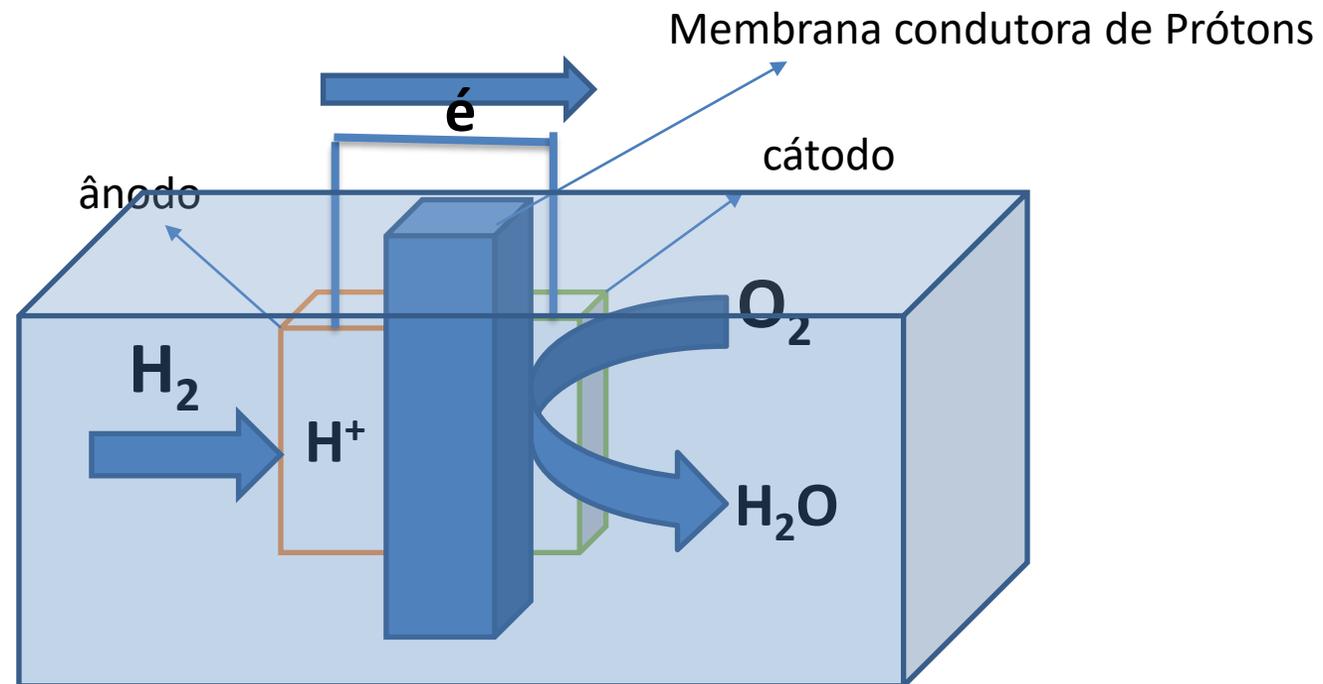
# Células à Combustível

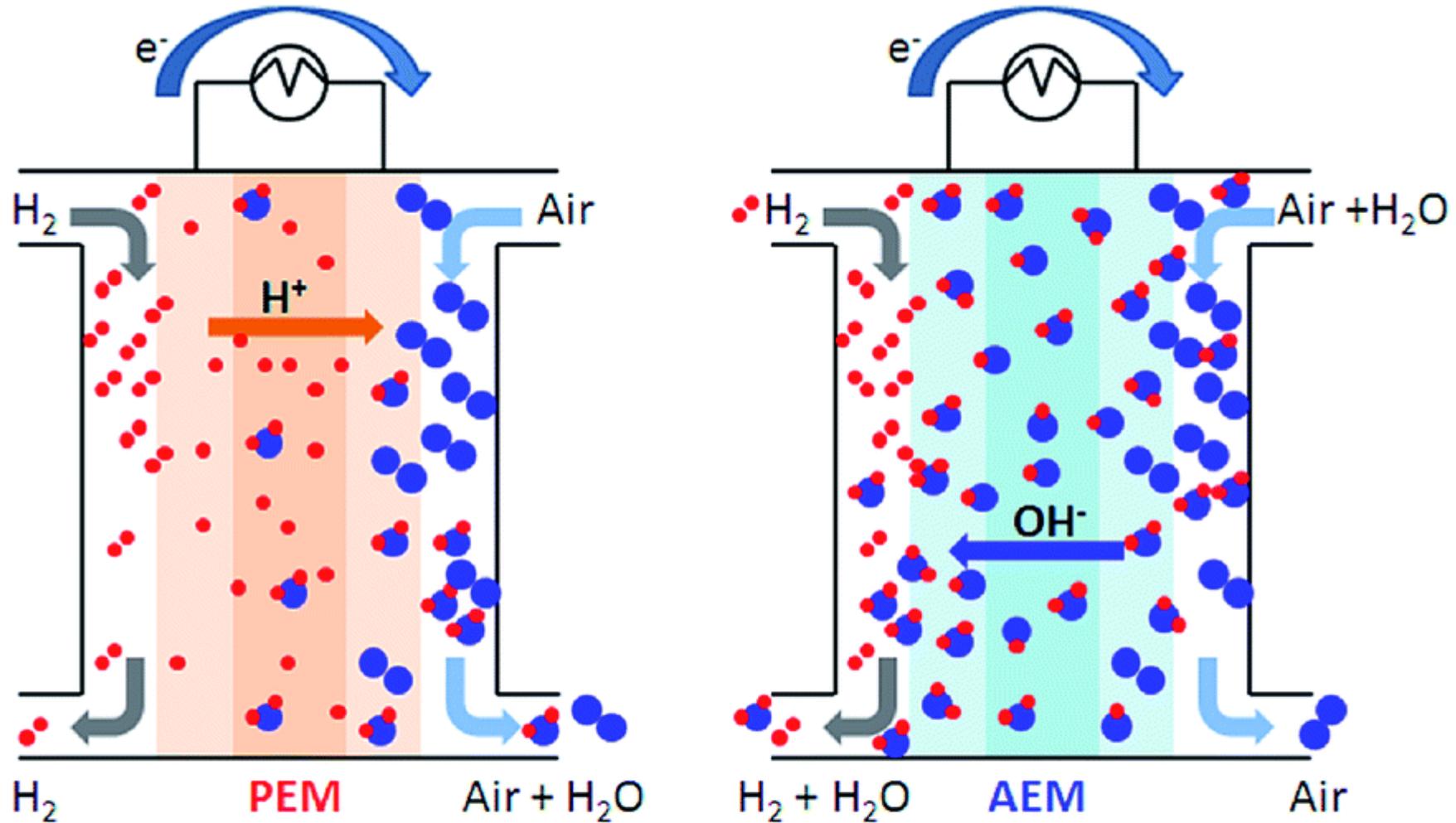
Dispositivo para gerar energia “limpa” a partir de reações químicas catalisadas envolvendo a combustão de um combustível (por exemplo  $H_2$ ) e um comburente (por exemplo  $O_2$ ).

**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

