

EFEMÉRIDES

250 AÑOS DEL DESCUBRIMIENTO DEL HIDRÓGENO POR HENRY CAVENDISH: EXPERIMENTS ON FACTITIOUS AIR

En el siglo XVI el célebre alquimista Paracelso hace ya la primera referencia histórica acerca del hidrógeno; observó que, al mezclar un ácido con hierro, se desprendía un aire que era inflamable. Más tarde, en 1671, Robert Boyle, químico y físico inglés, describía la reacción entre ácidos diluidos y hierro dando lugar a lo que definió como “*inflammable solution of Mars*”. Sin embargo, hubo que esperar hasta 1766 para que el físico y químico inglés Henry Cavendish aislara el hidrógeno sobre mercurio y determinara su peso específico, por lo que se le atribuye al él el descubrimiento del hidrógeno (Figura 1) [1]. Fue Lavoisier quien, finalmente, bautizó a este elemento con el nombre actual de hidrógeno, gracias a una reacción muy característica de este elemento: la formación de agua [2].

En un artículo publicado como recopilación de experimentos investigando sobre el hidrógeno, “*Experiments on Factitious Air*”, H. Cavendish define el hidrógeno como un tipo de aire que contienen algunos cuerpos y que se produce en ellos por arte [3]. Introduce el concep-

to de aire fijo, definiéndolo como el aire que se desprende de sustancias alcalinas por reacción con ácidos o incluso por calcinación.

A continuación se describen algunos de los experimentos realizados por Cavendish. Por entonces, para el aislamiento del hidrógeno, a partir de metales o sustancias alcalinas, o incluso a partir de materia orgánica animal o vegetal por fermentación, Cavendish utilizó un sistema de recipientes conectados entre sí, de manera que uno de ellos contenía el material precursor del gas y el otro estaba relleno con agua e invertido; de esta forma el gas pasaría a través del agua y se localizaría en la parte superior del recipiente (Figura 2-1). En la Figura 2 se representan los diferentes montajes instrumentales que permitirían la recolección del gas y su cuantificación (Figura 2-2, Figura 2-3).

Los metales que utilizó en sus investigaciones fueron el zinc (Zn), hierro (Fe) y estaño (Sn), que generaban el aire inflamable al disolverse en ácido sulfúrico o nitroso. Experimentando comprobó que el aire inflamable obtenido no dependía del ácido usado. En un *experimento tipo*, hizo reaccionar el metal con ácido sulfúrico (aceite de vitriolo) para obtener el aire inflamable, que era mezclado con aire atmosférico en diferentes proporciones; de esta forma pudo determinar cómo afectan las diferentes proporciones de metal y ácido a la inflamabilidad y

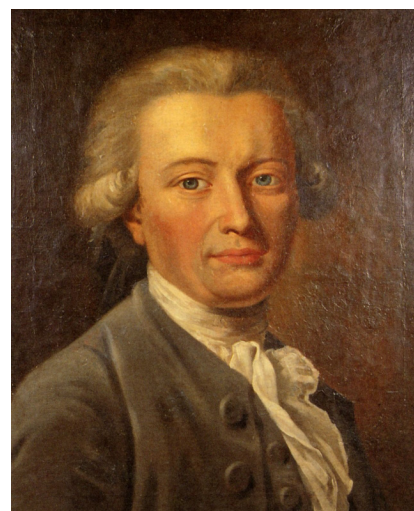


Figura 1. Científicos relevantes en el descubrimiento del hidrógeno. De izquierda a derecha: Paracelso, Boyle y Cavendish. Fuente: <http://grabado-menos-toxico.blogspot.com.br/2015/03/paracelso.html>, <http://papofisico.tumblr.com/post/29898625398/robert-boyle>, <http://alef.mx/henry-cavendish-fue-quien-determino-la-composicion-del-agua-por-hidrogeno-y-oxigeno>.

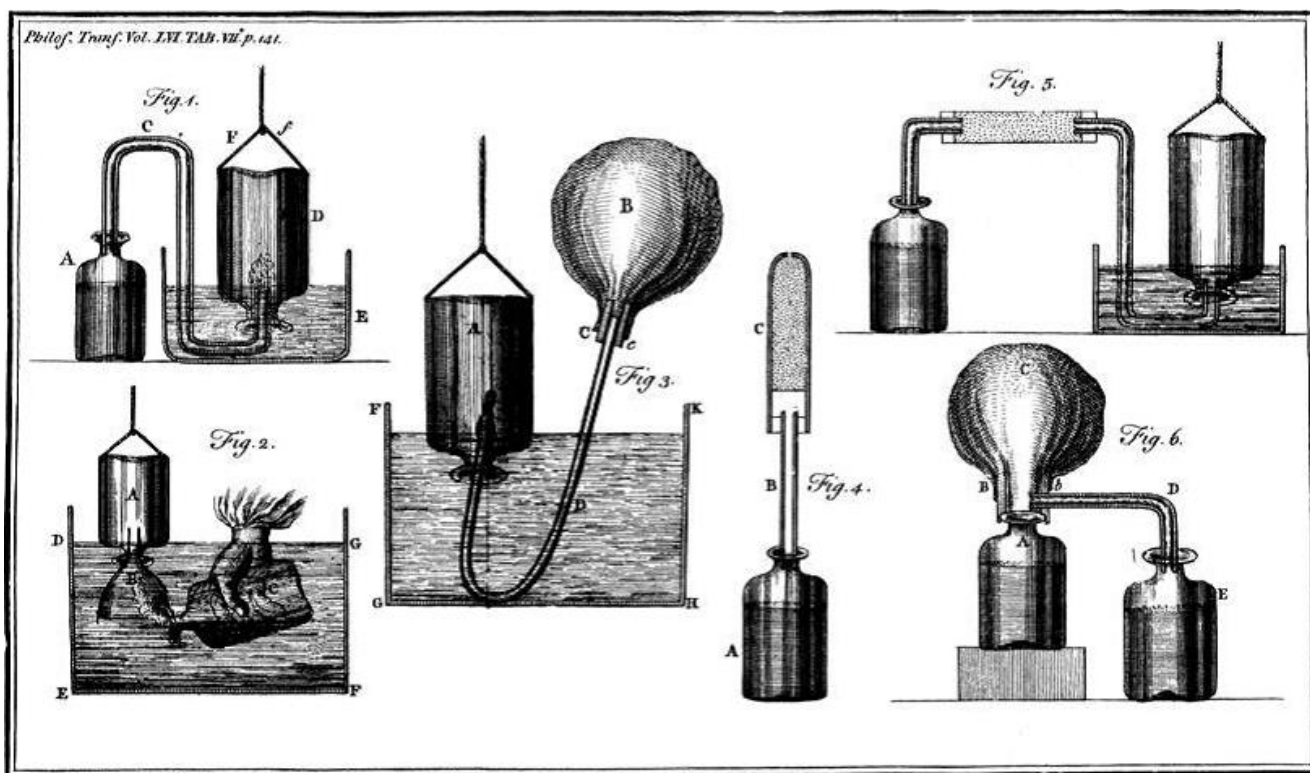


Figura 2. Diferentes montajes experimentales usados por Cavendish publicados en el artículo Three Papers, Containing Experiments on Factitious Air [3].

explosividad del gas, siendo el factor más importante la mayor cantidad de aire común en la mezcla. Determinó también la relación de peso entre el aire inflamable y el atmosférico, llegando a la conclusión de que, teniendo el aire atmosférico una densidad 800 veces menor que el agua en el momento del experimento, el aire inflamable era 5490 veces más ligero que el agua y 7 veces más ligero que el aire atmosférico. Mediante el montaje representado en la Figura 2-4 estudió el peso del aire expulsado de la reacción producida por la mezcla de zinc y ácido sulfúrico. Para ello, introdujo ácido sulfúrico diluido con agua, en una proporción 6:1, en el recipiente A, conectado a C mediante el tubo de vidrio B, relleno con perlas secas y un orificio en la parte superior que permitía el escape del aire inflamable. Todo el montaje fue pesado antes de la introducción del metal. El gas inflamable producido era capaz de fluir, a través de las perlas secas, asegurando así su recolección libre de ácido y vapor de agua. Finalmente, la cantidad de gas inflamable liberada fue determinada por pesada una vez desaparecido el metal. Después de realizar este experimento para los tres metales, Zn, Fe y Sn, pudo concluir que el gas inflamable producido por cada uno de ellos, era 8760 veces más ligero que el agua, y 11 veces más ligero que el aire atmosférico.

Mediante el experimento que se muestra en la Figura 1-3, Cavendish determinó si el aire inflamable obtenido contenía o no mezcla de la disolución. En primer lugar, forzó la entrada de aire inflamable, obtenido y pesado previamente, a través del cilindro que contenía perlas secas. Pesando el conjunto antes y después del paso del aire inflamable observó que se producía un aumento de peso, pudiendo determinar que el aire inflamable contenía 1/9 de su peso de la mezcla de la disolución.

Paralelamente, para tratar de determinar las propiedades de lo que él llamó "aire fijo", Cavendish llevó a cabo una serie de catorce experimentos diferentes. En los primeros centra sus esfuerzos en el estudio de la capacidad de absorción de agua en las sustancias que contenían el "aire fijo", tratando de cuantificar la cantidad de gas absorbido y la dependencia de ciertos parámetros, tales como la temperatura e incluso sustituyendo el agua por otros líquidos, tales como vino o aceite. Para ello investigó sobre la disolución de mármol en ácido clorhídrico, empleando montajes de botella invertida como los mostrados en la Figura 2. Siguiendo en esta misma línea, Cavendish trató de determinar la influencia de la temperatura en la ligereza del "aire fijo", generado a partir de la disolución del mármol, en comparación con el agua,

observándose que al aumentar la temperatura este aire se volvía incluso más ligero.

Estudió también la capacidad de este aire inflamable para mantener un fuego vivo comparándolo con el aire común; para ello, realizó mezclas de ambos aires estableciendo las diferencias en función de la proporción de cada uno de ellos. Observó que, a medida que aumentaba la proporción de aire fijo la llama perdía durabilidad.

En posteriores experimentos Cavendish se centró en la determinación de la cantidad de “aire fijo” generado según los materiales de partida empleados, realizando también un estudio exhaustivo de las características de las distintas reacciones y el comportamiento de los materiales al ser expuestos a distintos disolventes, ácidos o básicos.

El número de diferentes tipos de aires se vio considerablemente ampliado con las investigaciones de Cavendish. Basándose en estudios previos de otros científicos sobre la fermentación de sustancias vegetales [4], Cavendish investigó la obtención de “aire fijo” mediante la fermentación del azúcar moreno con agua, y del zumo de manzana. Con el fin de estudiar con mayor exactitud la naturaleza del aire producido a partir de la fermentación del azúcar, realizó una comparativa con el obtenido a partir de mármol por disolución con ácidos. Para ello, llevó a cabo una serie de experimentos de los que extrajo la conclusión de que ambos tenían un elevado grado de similitud en su composición. En este mismo sentido, Cavendish investigó la putrefacción de sustancias de origen animal utilizando caldo de salsa alimenticia, detectando así que el aire obtenido era inflamable. A grandes rasgos, observó que este tipo de aire inflamable era similar al producido a partir de metales, aunque mostrando diferencias reseñables en su composición másica.

No obstante, después de su descubrimiento, el hidrógeno no tuvo muchas aplicaciones industriales. Sin embargo, a principios de los años 80, con la aparición de la electricidad y el gas en los hogares, adquirió cierta importancia; formaba parte de la mezcla que se usaba para el suministro. La mezcla se componía de 50% de hidrógeno, metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono y se la denominaba como “gas del pueblo”. Posteriormente este gas fue sustituido por el que se usa actualmente, el gas natural, más seguro y fácil de utilizar.

En 1911, los ingenieros y químicos Carl Bosch y Fritz Haber, dieron una nueva y brillante aplicación al hidrógeno, desarrollando el método Haber-Bosch (Figura 3), para la síntesis de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno a altas presiones [5]. Mediante este método se logró emplear gas amoníaco en la industria de los abonos artificiales, teniendo gran repercusión en la agricultura a nivel mundial lo que provocó una gran expansión demográfica. Gracias a este descubrimiento C. Bosch y F. Haber fueron galardonados con el Premio Nobel en Química en 1918.

Cuando comenzó el uso del transporte aéreo de forma pública se descubrió que el gas hidrógeno podría utilizarse como propulsor de los dirigibles y globos aerostáticos. En 1937, el dirigible Hindenburg se quemaba en el cielo mientras realizaba su atraque en Nueva Jersey. El accidente se llevó la vida de 35 personas, acabando con la perspectiva de usar estos aparatos en la aviación comercial y sentenciando al hidrógeno como combustible para dirigibles, ya que fue declarado el culpable del accidente. Sin embargo, posteriormente se descubrió que el fuego se debió a causas eléctricas y acentuado por el uso de materiales como la celulosa [6].

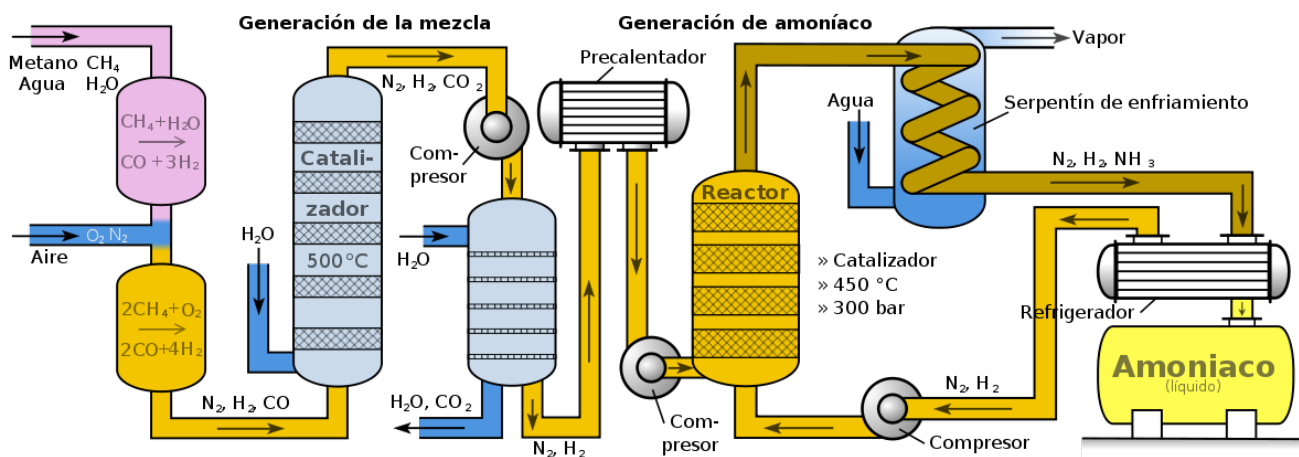


Figura 3. Método Haber-Bosch para obtención de amoníaco. Fuente: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Haber-Bosch-es.svg>.



Figura 4. El dirigible LZ 129 Hindenburg durante su vuelo y una vez sucedido el accidente. Fuente: <https://albherto.wordpress.com/2012/05/08/zeppelin-hindenburg>.

Pasaron 22 años hasta que se encontró una nueva aplicación para el hidrógeno. En 1959, Francis Bacon diseñó una célula de combustible de hidrógeno, de potencia 5 kW, usada como propulsor de un tractor.

NUEVAS TENDENCIAS EN MATERIA ENERGÉTICA. ¿POR QUÉ EL HIDRÓGENO?

Hoy en día se sabe que el hidrógeno es la sustancia conocida más abundante del universo. También es el elemento más abundante en la Tierra, ya que forma parte de la molécula de agua y, por tanto, de todos los seres vivos; su gran reactividad hace que forme parte de muchos otros compuestos. Es un gas incoloro, inodoro, insípido y extremadamente inflamable a temperatura ambiente y presión atmosférica. En la tabla periódica ocupa el primer lugar (Figura 5), teniendo un número atómico de 1 y una masa atómica muy próxima al 1, ya que su isótopo más abundante tiene un núcleo únicamente constituido por un protón. La molécula de hidrógeno está constituida por dos átomos de hidrógeno que comparten entre sí sus dos únicos electrones.

Número atómico	1	1.00797	Peso atómico
Punto de ebullición °C	-252.7	1	Valencia
Punto de fusión °C	-259.7	H	Símbolo
Densidad	0.017	1s ¹	Estructura atómica
		Hidrógeno	Nombre

Figura 5. Tabla periódica de los elementos, donde en primera posición se encuentra el hidrógeno. Fuente: <http://titotriana.blogspot.com.br/2015/04/edicion-de-todas-las-clases-de-quimica.html>.

El hidrógeno permite el “almacenamiento” de energía y es el protagonista en algunas de las reacciones químicas más energéticas que existen. Además, es relativamente fácil y seguro de manipular. En definitiva, se trata de un combustible que apunta a ser casi perfecto [7]. En este sentido, el hidrógeno se ha propuesto como un sustituto de los combustibles fósiles, generándose un nuevo modelo económico energético que ya forma parte de nuestro presente un sistema energético novedoso, limpio y virtualmente inagotable [8].

SITUACIÓN ACTUAL Y NUEVAS TENDENCIAS DE LAS APLICACIONES DEL HIDRÓGENO

Una de las preocupaciones más acuciantes del ser humano es la búsqueda de nuevas fuentes de energía que puedan sustituir a las no renovables empleadas actualmente. Aunque se han realizado avances cuantiosos de gran relevancia en materia de energías renovables, a día de hoy, las tecnologías disponibles no parecen ser suficientes como para llevar a cabo el relevo (Figura 6). En este sentido, la solución podría estar en manos del hidrógeno. Sin embargo, aun sabiendo sus beneficios, no hace falta más que mirar a nuestro alrededor para comprobar que los combustibles fósiles continúan acaparando la producción de energía, tanto en nuestro país como globalmente.

La introducción de la economía del hidrógeno se lleva estudiando durante décadas. Las principales barreras con las que se encuentra son de carácter técnico; se trata de un combustible secundario, es decir, se debe consumir energía, a partir de las distintas materias primas (agua, biomasa, combustibles fósiles) para conseguirlo.

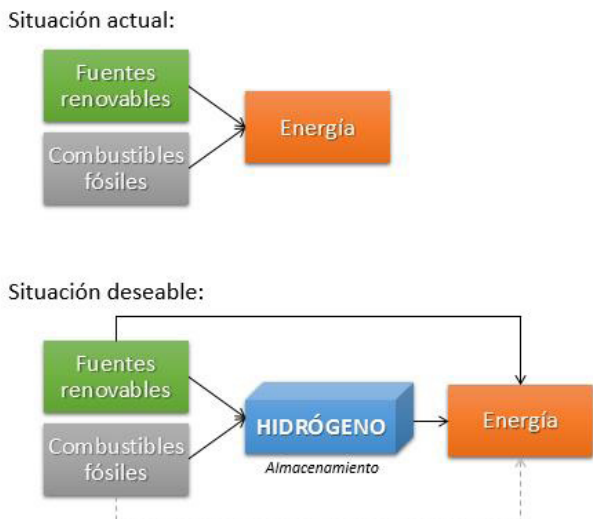


Figura 6. Comparativa de la utilización de la energía actualmente frente a la misma con la inserción de la tecnología de hidrógeno.

El 96% de la producción del hidrógeno proviene, contradictoriamente, de la quema de combustibles fósiles. Concretamente, según el Departamento Estadounidense de Eficiencia Energética y Energía Renovable, a nivel mundial, el 48% se consigue a partir de la obtención de gas natural, el 30% del petróleo y el 18% del carbón [9]. El 4% restante procede de la electrolisis del agua; no obstante, se prevé un aumento de este porcentaje, en detrimento de los otros.

A diferencia de combustibles fósiles como el petróleo o el gas natural, las energías renovables son, habitualmente, efímeras en su producción y utilización. Si bien existen avances en placas solares que las dotan de cierta capacidad de almacenamiento, la duración de la misma se aleja bastante de la durabilidad de un barril de petróleo, por ejemplo. Sin embargo, la utilización de pilas de



Figura 7. Distintos posibles tipos de pilas de hidrógeno. Fuente: <http://www.cnh2.es>.

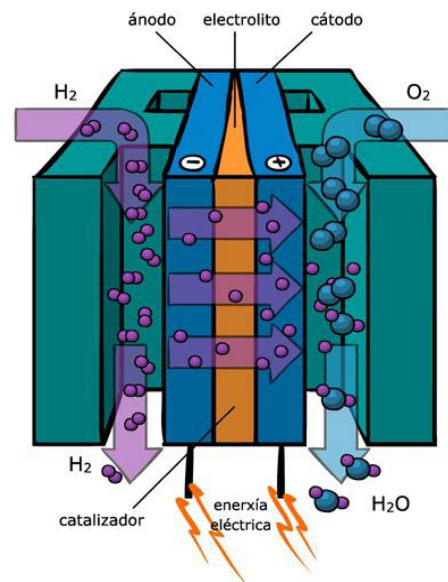


Figura 8. Esquema de una pila de hidrógeno. Fuente: <http://unidades.climantica.org/es/unidades/02/uso-actual-da-enerxia/alternativa-do-hidro-xeno/3>.

hidrógeno permitiría almacenar energía para utilizarse cuando sea necesario [10]. Este almacenamiento de energía no estaría restringido exclusivamente a energías renovables, si no que sería posible almacenar energía proveniente de cualquier recurso, lo que permitiría una transición mucho más dulce en la sustitución de fuentes energéticas. La idea es muy simple: la utilización de las diversas fuentes para la producción de hidrógeno, pudiendo éste almacenarse como combustible.

Las pilas de hidrógeno presentan, además, una serie de ventajas que las convierte en elementos especialmente atractivos a nivel industrial (Figura 7 y Figura 8). En primer lugar, su eficacia supera con creces a las baterías convencionales, además de que la degradación sufrida por sus electrodos es inexistente. Simplemente necesitan rellenarse de hidrógeno para continuar con su funcionamiento. Además, desde el punto de vista ambiental, el hidrógeno puede considerarse el combustible idóneo, ya que en el proceso de generación de energía tan solo consume aire y emite agua como residuo.

Sin embargo, no todo son ventajas [11]. Actualmente, los métodos clásicos de obtención de hidrógeno (Figura 9) se basan en su generación en complejos procesos industriales que requieren un enorme aporte energético y emiten CO_2 . En dichos procesos se obtiene gas de síntesis, consistente en mezclas de hidrógeno, CO , CO_2 , vapor de agua añadido en exceso y otros productos secundarios, que necesitan de purificación posterior, ya sea por reformado con vapor de gas natural o naftas ligeras, o

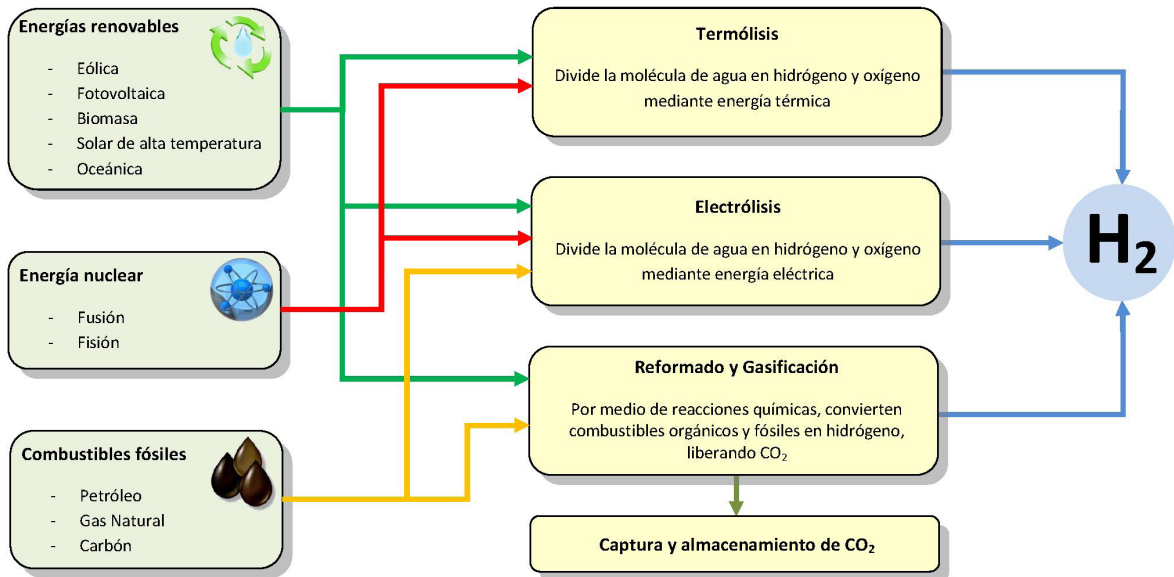


Figura 9. Esquema de las distintas fuentes de obtención del hidrógeno. Fuente: <http://docplayer.es/718490-Ciclo-del-hidrogeno-produccion-almacenamiento-y-uso.html>.

por oxidación de fracciones petrolíferas pesadas y carbón. El método de uso extendido para la generación de hidrógeno es a partir de gas natural y alternativo a la utilización de sistemas menos contaminantes como la biomasa que produce CO₂ [12].

En este contexto, el desarrollo de nuevas tecnologías energéticas limpias y renovables alternativas adquiere especial relevancia. Los métodos actuales, como la electrólisis del agua, proponen innovaciones técnicas que permitirían la producción de hidrógeno de forma limpia (Figura 10).

El proceso de electrólisis del agua puede darse tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas. En

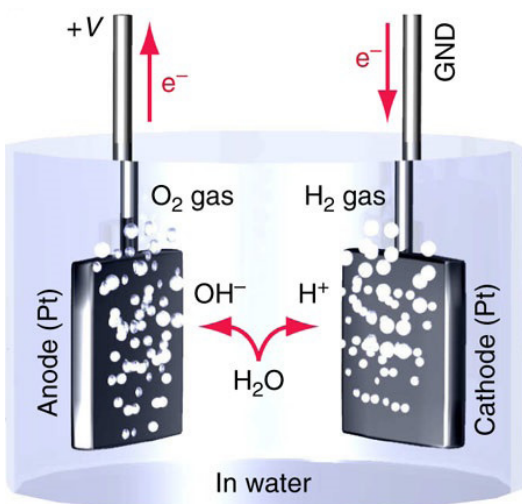


Figura 10. Esquema del proceso de electrólisis del agua. Fuente: <https://lidiacnlaquimica.wordpress.com/tag/electrolisis>.

este último caso se consigue un mayor rendimiento en la obtención de hidrógeno, ya que, como se observa en la Figura 11, al sobrepasar la temperatura de ebullición del agua, la energía demandada para la electrólisis del agua es mucho menor. Queda patente, por tanto, la importante influencia de la temperatura en el proceso.

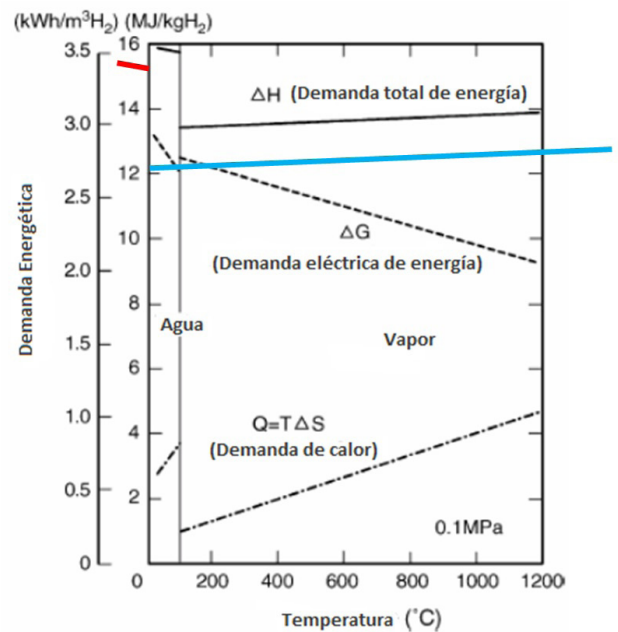


Figura 11. Demanda de energía para la electrólisis del agua y del vapor. La electrólisis de vapor de agua puede generar hidrógeno con una potencia eléctrica menor (línea azul) que la que se requiere para el agua (línea roja). Fuente: Hino, R; Haga, K; Aita, H; Sekita, K. (2004). R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam. Nuclear Engineering and Design. Recuperado de http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/29/006/29006447.pdf.

La energía total requerida (ΔH) para la disociación está relacionada con la demanda de energía eléctrica (energía libre de Gibbs, ΔG) y la demanda de calor (Q). Así, la cantidad de energía eléctrica necesaria para que se produzca la electrolisis del agua disminuye, como se ha visto, al aumentar la temperatura, contrarrestando la demanda de energía calorífica [13].

Dados los beneficios que supone el trabajo a altas temperaturas para la obtención de H_2 , se plantea la producción termoquímica de hidrógeno a partir de energía solar (Figura 12), esto es, el desarrollo y el empleo de métodos que permiten el aprovechamiento de la radiación solar concentrada que entra en un receptor por una pequeña apertura y que sufre múltiples reflexiones antes de ser absorbida [14]. Los cinco procesos termoquímicos conocidos para obtener hidrógeno a partir de energía solar son i) la termólisis directa, ii) los ciclos termoquímicos, iii) el *cracking*, iv) el reformado y v) la gasificación. El análisis de la temperatura de trabajo y del rendimiento del proceso, así como del coste del mismo, permitirá la selección del proceso óptimo en cada caso.

En la misma línea de independizar la producción de hidrógeno del consumo de combustibles fósiles, la gasificación de biomasa se plantea como una alternativa

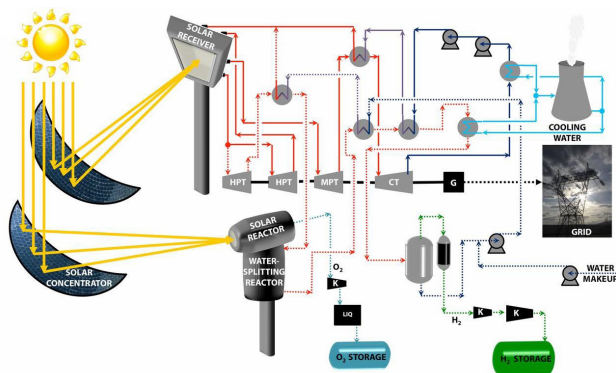


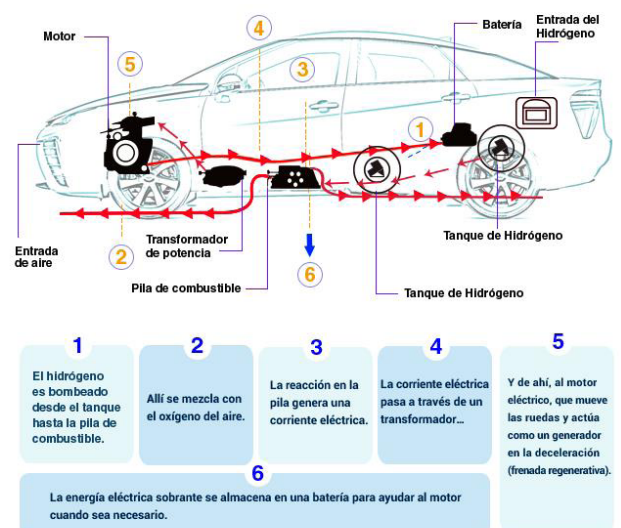
Figura 12. Ejemplo de producción termoquímica de hidrógeno a partir la energía solar. Las líneas continuas representan las corrientes que participan únicamente en la producción de electricidad. Las líneas de puntos están relacionadas con la producción de hidrógeno y con la producción de electricidad [15].

muy interesante a desarrollar, ya que la biomasa es renovable; se basa en la reacción de desplazamiento de monóxido de carbono ($CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$) [12].

Otros métodos en desarrollo, incluidos en los procesos fotobiológicos del esquema inicial, emplean determinadas algas y bacterias fotosintéticas para producir

hidrógeno bajo ciertas condiciones. Los pigmentos de las algas absorben energía solar y las enzimas presentes en las células actúan como catalizadores disociando el agua en hidrógeno y oxígeno [16].

Las metodologías de almacenamiento, compresión, licuación o almacenamiento del hidrógeno en forma de hidruros metálicos, no están hasta el momento libres de inconvenientes [17]. En este sentido, la tecnología de células de hidrógeno plantea una posible solución a la lenta evolución de las energías renovables a la hora de plantear el reemplazo de los combustibles fósiles. Es por ello que su evolución y la generalización de su utilización deben convertirse en uno de los más urgentes retos que la comunidad científica debe asumir. Aunque cada



TOYOTA MIRAI

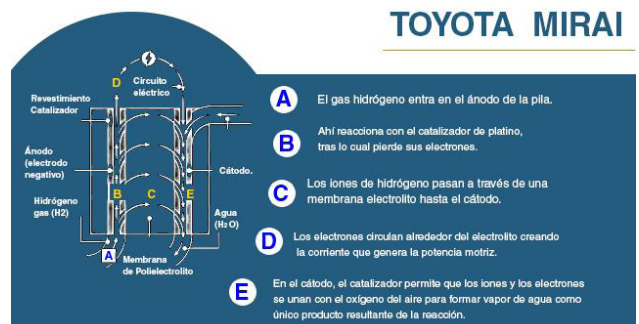


Figura 13. Infografía del funcionamiento del Toyota Mirai [19].

vez se presentan mayor número de dispositivos energéticos alimentados por hidrógeno, su aparición sigue siendo esporádica, por lo que expertos investigadores en la materia dudan de la implantación de este tipo de tecnologías hasta mediados de siglo. Tal y como señalaba en 2006 Miguel Antonio Peña Jiménez, investigador del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, “habrá que esperar al menos hasta 2050”, aunque “en unos cinco años podremos comprar los primeros coches que funcionen con pila de hidrógeno” [18]. Un ejemplo reciente es el Toyota Mirai (Figura 13), que ha visto lastrada su llegada a España por la falta de infraestructuras, lo que refleja la necesidad de inversión en tecnología de hidrógeno para equipararse a otros países europeos, como pueden ser Reino Unido, Alemania, Dinamarca, Bélgica, Suecia o Noruega.

AGRADECIMIENTOS

MICINN (proyecto CTM 2014-56668-R) y Grupo de Innovación Docente ES-COMSOS, UNED.

REFERENCIAS

- [1] Farndon J. The elements. Hydrogen, Benchmark Books, Marshall Cavendish, New York, 2000.
- [2] Aguer Hortal M, Miranda Barreras AL. El hidrógeno. Fundamento de un futuro equilibrado, Diaz Santos S. A., 2007.
- [3] Cavendish H (1766). Three Papers, Containing Experiments on Factitious Air, by the Hon. Henry Cavendish, F. R.S, *Phil Trans* 56, 141-184.
- [4] MacWilliams CS, Peterson MS. Yeast its Characteristics, Growth and Function in Baked Products. National Academy of Sciences National Research Council, Washington, D.C. 1957.
- [5] Stolzenberg D. Fritz Haber, Chemist, Nobel Laureate, German, Jew, Heritage Press, Philadelphia, 2004.
- [6] Graham T. Hindenburg: Fórmula para el Desastre, *Chem-Matters*, December 2007.
- [7] Gutiérrez JL (2005). El Hidrógeno, Combustible del Futuro. *Rev R Acad Cienc Exact Fis Nat* 99, 49-67.
- [8] a) An International Nuclear Societies Council (insec). Nuclear Production of Hydrogen: Technologies and Perspectives for Global Deployment. Current Issues in Nuclear Energy Series. American Nuclear Society (ans). La Grange Park. Illinois, USA: 2004. b) Brey J. La economía del hidrógeno ya es presente. *Diario de Sevilla* 2016, agosto 24.
- c) Sgobbi A, Nijs W, De Miglio R, Chiodi A, Gargiulo M, Thiel C (2016). How far away is hydrogen? Its role in the médium and long-term decarbonisation of the European energy system. *Int J Hydrogen Energy* 41, 19-35.
- [9] <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production>.
- [10] Stolten D. hydrogen and Fuel cells. Fundamentals, technologies and applications, WILEY-VCH, Weinheim, 2010.
- [11] Zahumenszky C. La Verdad Digital S.L.U. <http://servicios.laverdad.es/guiaocio/pg070406/suscr/nec36.htm>.
- [12] Botas JA, Calles JA, Dufour J, San Miguel G. La economía del hidrógeno – Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. Producción y almacenamiento de hidrógeno. <http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/LAECONOMIADELHIDROGENO.pdf>.
- [13] Hino R, Aita H, Sekita K, Haga K, Iwata T. R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam. JAERI-Research 97-064.
- [14] Montes MJ, Abánades A, Martínez-Val JM. Producción de hidrógeno a partir de energía solar. <http://www.energiasostenible.net/DVD/H2solar.pdf>.
- [15] Gençer E, Mallapragada DS, Maréchal F, Tawarmalani M, Agrawal R (2015). Round-the-clock power supply and a sustainable economy via synergistic integration of solar thermal power and hydrogen processes. *PNAS* 112, 15821-15826.
- [16] Melis A, Zhang L, Forestier M, Ghirardi ML, Seibert M (2000). Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Plant Physiol* 122, 127-136.
- [17] E. Amores Vera, Ciclo del Hidrógeno: Producción, Almacenamiento y Uso. <http://docplayer.es/718490-Ciclo-del-hidrogeno-produccion-almacenamiento-y-uso.html>.
- [18] <http://www.europapress.es/nacional/noticia-hidrogeno-sustituira-combustibles-fosiles-mitad-siglo-experto-csic-20060319163200.html>] hoy en día una realidad.
- [19] <http://www.eleconomista.es/ecomotor/motor/noticias/7119263/11/15/Es-el-hidrogeno-el-futuro-Asi-funcionan-los-coches-de-pila-de-combustible.html>.

Marina Godino Ojer
Daniel González Rodal
Leticia Milla Díez
Elena Pérez Mayoral

Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica