

L'hydrogène



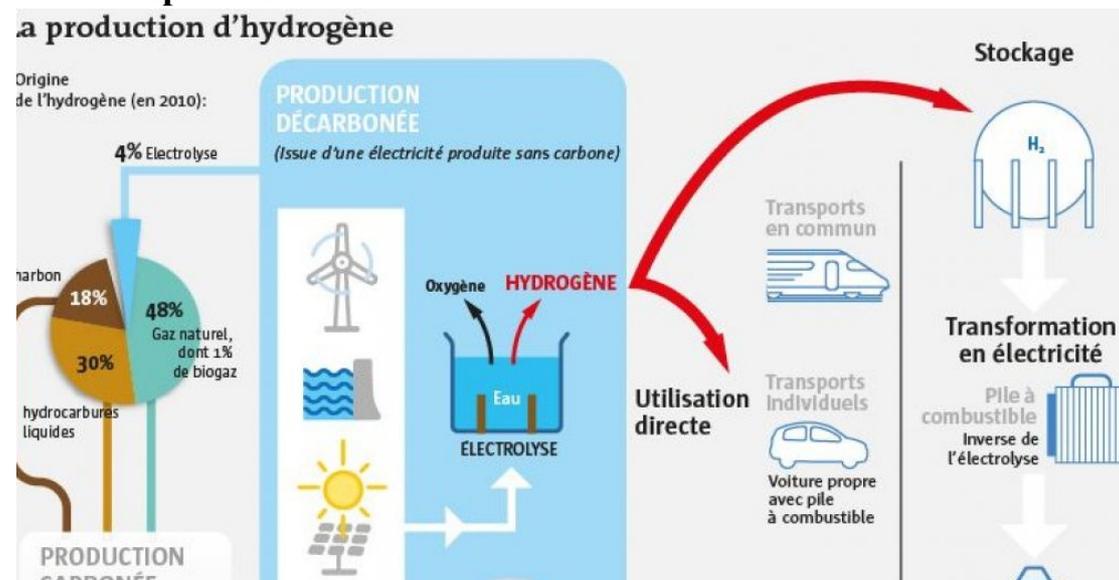
I- Introduction

L'hydrogène est l'élément chimique le plus **abondant dans l'univers**. On le trouve dans la composition du **Soleil, des étoiles, des planètes gazeuses**. Moins abondant sur terre (**0,22%**) à cause de sa **volatilité** ($T_{eb} = -253^{\circ}C$, $T_f = -262^{\circ}C$ et une masse volumique de $0,07kg/L$)

Sur Terre, l'hydrogène est associé dans la nature à beaucoup d'autres éléments : surtout à du carbone pour former le méthane (CH_4) et à de l'oxygène pour constituer l'eau (H_2O). Pour obtenir de l'hydrogène pur, pour les besoins industriels, il convient donc de le séparer des éléments chimiques auxquels il est lié.

L'hydrogène a été découvert par Henry **Cavendish** en **1765** et nommé par **Lavoisier** : découvre que l'« air inflammable » de Cavendish réagit avec l'oxygène pour former de l'eau. Nom grec hydrogène (hydro : eau ; gène : générateur, producteur, formeur)

II- Préparation



95 % de l'hydrogène sont fabriqués à partir de sources d'énergie fossiles.

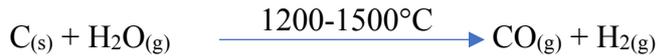
On appelle « énergie fossile » l'énergie produite par la combustion du charbon, du pétrole ou du gaz naturel. Ces combustibles, riches en carbone et hydrogène, sont issus de la transformation de matières organiques enfouies dans le sol pendant des millions d'années (d'où le terme "fossiles").

Il existe actuellement trois types de procédés de production :

- Le procédé le plus courant de fabrication de l'hydrogène est le **reformage du gaz naturel par de la vapeur d'eau surchauffée**. On parle alors de vaporeformage.
(le **reformage** : conversion de molécules à l'aide de réactions chimiques)

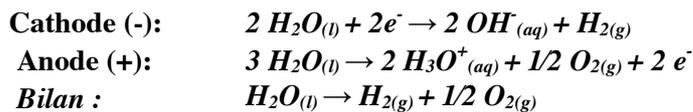


- Un autre procédé est la **gazéification du charbon de bois**, composé principalement de carbone et d'eau. Brûlé dans un réacteur à très haute température (entre 1 200 et 1 500 °C),



- L'hydrogène peut aussi être fabriqué à partir de l'électricité, par **l'électrolyse de l'eau**. Elle consiste, à l'aide d'un courant électrique, à décomposer l'eau (H₂O), en dioxygène (O₂), d'un côté, et en dihydrogène (H₂) de l'autre. On obtient au final de l'hydrogène "propre". L'hydrogène contenu dans un litre d'eau permet ainsi de produire 2 kWh d'électricité.

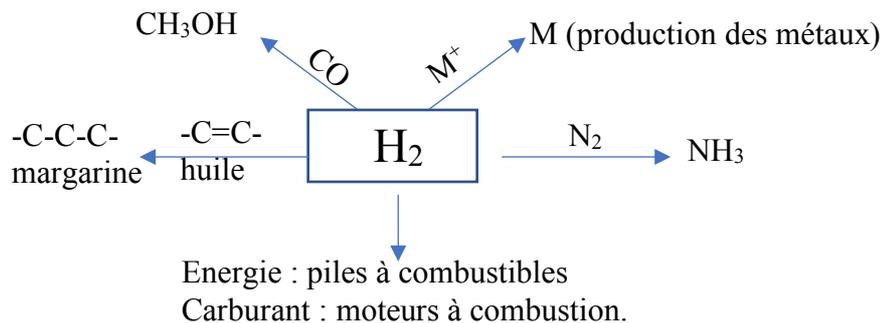
L'électrolyse se produit selon les réactions :



L'hydrogène issue de l'électrolyse revient aujourd'hui à un coût environ 4 fois supérieur, au prix de l'hydrogène produit aujourd'hui par vaporeformage du méthane.

Applications

Une fois l'hydrogène produit, il convient de l'utiliser comme matière première pour la préparation de plusieurs produits ou de le transformer en énergie utilisable. C'est le rôle des applications suivantes :



- a) **Réaction catalytique avec le monoxyde de carbone :**



- b) **Réaction hydrométallurgique :** $\text{H}_{2(g)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \longrightarrow \text{Cu}_{(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)}$

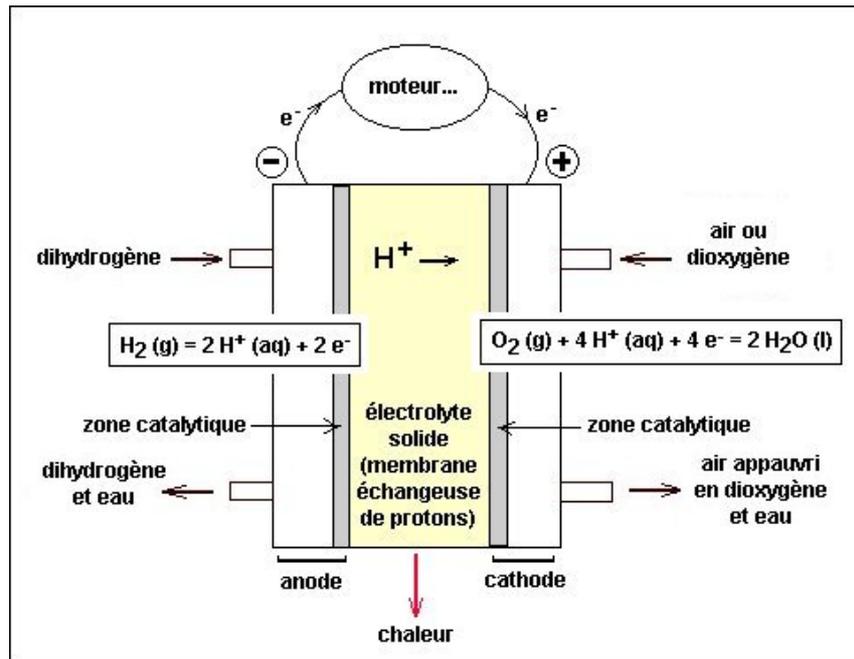
- c) **Procédé de Haber :** $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \xrightarrow[100\text{atm/cat}]{450^\circ\text{C}} 2\text{NH}_3$

L'utilisation de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie est susceptible d'ouvrir de larges perspectives dans le monde de l'énergie. La pile à combustible, qui produit de l'électricité en étant alimentée par un combustible comme l'hydrogène, est à la base de ces techniques d'avenir.

(Combustible : Matière dont la combustion produit de l'énergie)

d) La pile à combustible

Il s'agit d'un générateur qui convertit l'énergie du combustible (l'hydrogène) en électricité par réaction électrochimique.



Cette pile contient deux électrodes :

- l'une est le siège de l'anode et contient de l'hydrogène ;
- l'autre est le siège de la cathode et contient de l'oxygène;
- entre les deux, se trouve un électrolyte, un corps solide ou liquide capable de contrôler le passage des ions. Dans le cas de la pile à combustible, il s'agit le plus souvent d'un polymère contenant du platine (pour accélérer la réaction).

Dans l'anode, les molécules d'hydrogène se dissocient (en $H^+ + e^-$): les ions diffusent dans l'électrolyte, alors que les électrons sont contraints de circuler dans un circuit externe, ce qui crée un courant électrique continu.

Dans la cathode : les électrons provenant du circuit électrique, les ions et l'oxygène se combinent pour former de l'eau ($O_2 + e^- + H^+ = H_2O$) et de la chaleur (réaction exothermique) qui peut être récupérée.

Au final, avec de l'hydrogène d'un côté, de l'oxygène de l'autre, la pile à combustible produit de l'électricité et de la chaleur. Le seul produit de sa combustion est la vapeur d'eau.

e) **Dans le domaine spatial** : l'hydrogène est un carburant léger et efficace, 1kg d'H₂ contient trois fois plus d'énergie qu'un kg de carburant utilisé à bord des fusées.

Un moteur-fusée fonctionne en transformant en énergie cinétique l'énergie dégagée lors de la réaction chimique entre deux composés : un oxydant et un réducteur, appelés respectivement comburant et combustible comme O₂ /H₂. Ces substances, dont la réaction assure la propulsion, sont appelées propergols.

L'hydrogène est stocké à -253°C, ce qui pose de sérieux problèmes techniques. De plus, sa faible densité rend les réservoirs encombrants

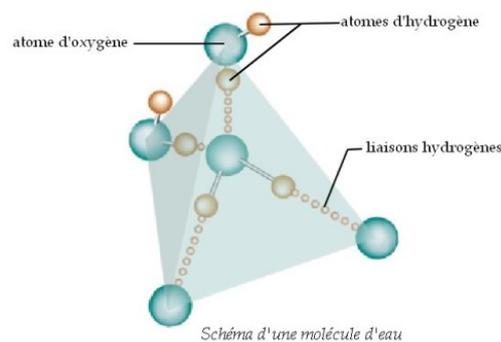
III- Les composés de l'hydrogène :

Selon le type de l'élément auquel est lié l'hydrogène, les composés obtenus sont classés selon leurs propriétés physiques et chimiques :

a Les composés moléculaires :

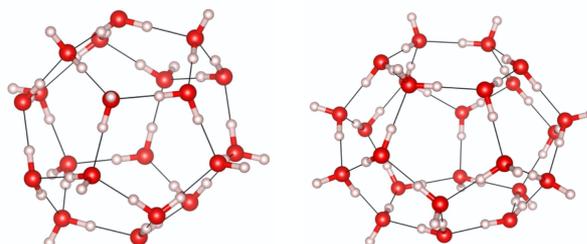
Les éléments électronégatifs des groupes (IIIA) à (VII A) donnent des molécules discrètes avec l'hydrogène exp : le diborane B₂H₆, le méthane CH₄, l'eau H₂O, le fluorure d'hydrogène HF.

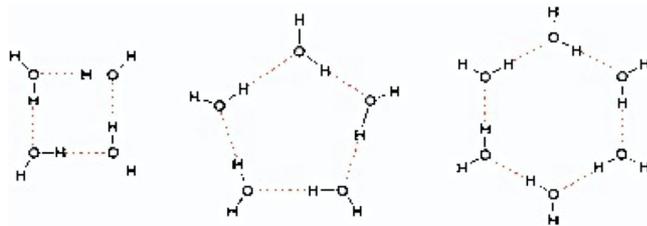
Ces composés riches en atomes électronégatifs favorisent la formation de liaisons hydrogène exp : la structure de la glace.



L'eau peut former aussi des « **Clathrates** » (nom grec klathron : fermeture) constitués de cages de molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène, où peut s'insérer des ions ou des petites molécules : les plus connues c'est les **clathrates de méthane** : aux pressions élevées sous terre d'énormes quantités de gaz sont piégées dans ces formations.

La structure cristalline des clathrates hydrates peut être décrite sur la base de polygones plans, formés par des molécules d'eau en liaisons hydrogène. L'angle H–O–H étant de 109°, l'arrangement le plus stable est de type pentagonal. En utilisant ce motif élémentaire, il est possible de former des cages dodécaédriques ayant un diamètre de 7.8 Å (dénotées 5¹² en référence aux 12 pentagones nécessaires pour la former). Bien qu'énergétiquement défavorables, des hexagones ou des carrés peuvent conduire à la formation de cages pouvant accommoder des molécules piégées « volumineuses ».



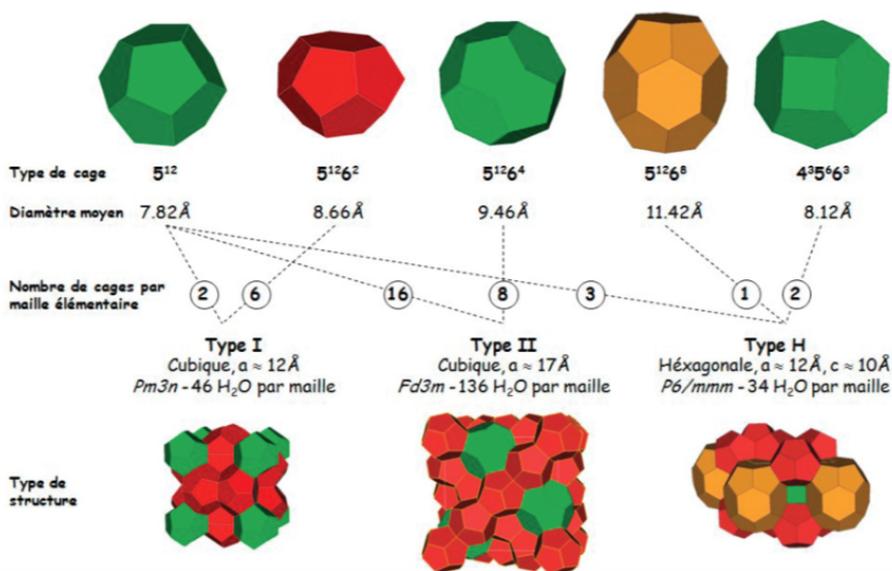


Arrangement carré

pentagonal

hexagonal

Par exemple, l'association de 12 pentagones et de 2 ou 4 hexagones donne naissance à des cages de types $5^{12}6^2$ (diamètre de 8.7Å) ou $5^{12}6^4$ (diamètre de 9.5Å), respectivement. La combinaison de ces différents types de cage conduit alors à plusieurs structures cristallines, dont les plus communément rencontrées sont les types I, II et H, représentés sur la Figure ci-dessous.

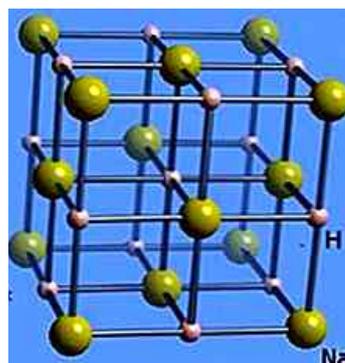
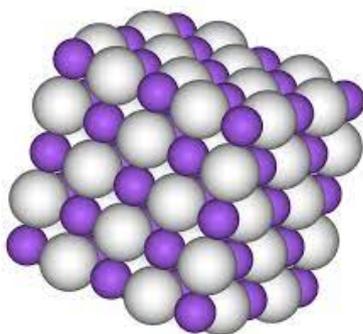


Différentes structures cristallines des clathrates.

b Les hydrures salins :

Les hydrures salins sont obtenus par combinaisons de l'atome d'hydrogène avec les métaux alcalins et les alcalino-terreux.

Dans cette classe l'hydrogène est sous forme d'un anion hydruure (H^-).



Les hydrures salins sont :

- **Des bases fortes:** $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$

(réaction violente : exothermique avec dégagement de H_2 très inflammable).

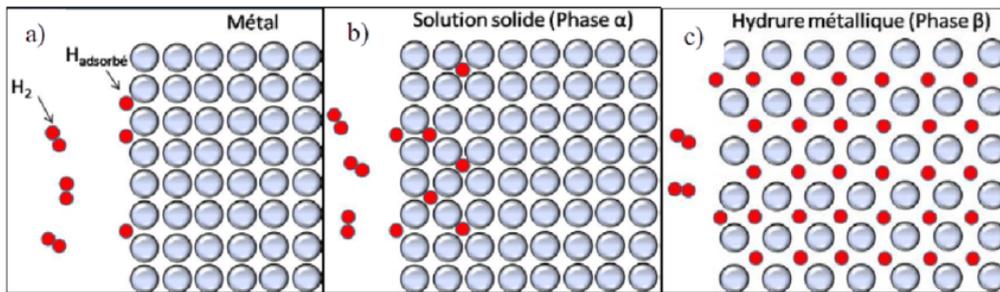
Ces réactions sont utilisées pour l'élimination des traces d'eau dans les solvants ou les gaz inertes tels que l'azote ou l'argon.

- **De puissants réducteurs :** $2\text{LiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$

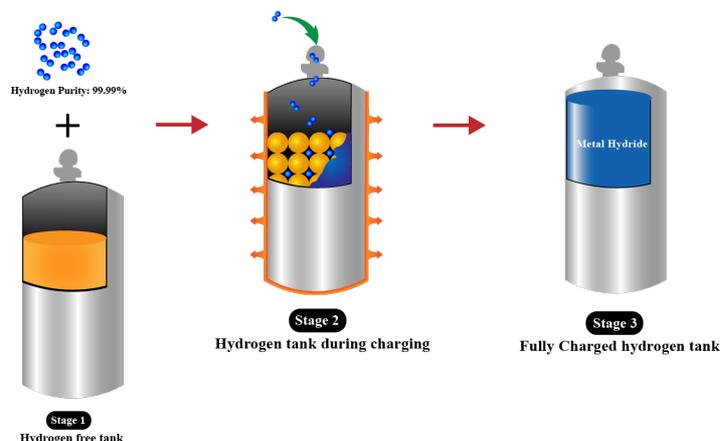
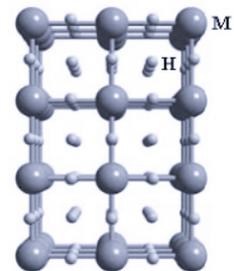
c Les hydrures métalliques :

Quelques métaux du bloc d des groupes (IIIb-Vb , Cr, Pd et le bloc f) forment en général des hydrures métalliques non stœchiométriques (PdH_x , $x < 1$).

Les atomes d'hydrogène diffusent dans le métal (M) et occupent les cavités situées entre les atomes métalliques



La plupart de ces composés sont des conducteurs électriques. Une mobilité de l'hydrogène à hautes températures, fait d'eux des moyens de stockage de l'hydrogène ; leur capacité de stockage peut être très importante, comme le Mg_2FeH_6 « stocke » 150kg de H_2/m^3 . Un véhicule nécessite 4 kg de H_2 pour une autonomie de 400 km (45 m^3 d'hydrogene), donc un reservoir de 26 L est suffisant.



Le stockage d'hydrogène sous forme solide, s'appuie sur l'utilisation d'hydrures, une poudre métallique qui absorbe et stocke des quantités significatives d'hydrogène à basse pression et température ambiante.