L'Hydrogène – Généralités



- Gaz diatomique, sans couleur ni odeur, non toxique et hautement inflammable.
- Élément le plus abondant dans l'univers.
- · Carburant du soleil.
- Jupiter : 99.8 % d'hydrogène et d'hélium.



Jupiter

Malgré sa position au sommet du Groupe I, il n'en fait pas vraiment partie :

- C'est un gaz et non un métal.
- Il ne réagit pas avec l'eau.
- Il est beaucoup plus électronégatif que les métaux alcalins.



Électronégativité des Groupes I et II

L'Hydrogène – Histoire

- 1766: Henry Cavendish découvre et isole l'hydrogène.
- 1781 : Cavendish démontre qu'en brûlant l'hydrogène forme de l'eau, infirmant ainsi la théorie des quatre éléments (dont l'eau faisait partie) d'Aristote.
- 1898 : James Dewar produit pour la première fois de l'hydrogène liquide.
- 1900 : le premier 'Zeppelin' effectue son vol inaugural, rempli d'hydrogène.
- 1931 : Harold Urey découvre le deutérium.



Henry Cavendish (1731-1810)



L'incendie de l'Hindenburg en 1937

Synthèse de l'Hydrogène

Les métaux électropositifs réagissent avec l'eau pour donner de l'hydrogène :

$$2 \text{ Na} + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{ Na}^+ + 2 \text{ OH}^-$$

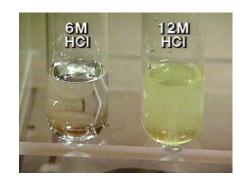
$$Ca + 2 H_2O \longrightarrow H_2 + Ca^{2+} + 2 OH^{-1}$$

Morceau de Na

dans H₂O

En laboratoire : réaction de Fe ou Zn avec des acides :

$$Zn + 2 H_3O^+ \longrightarrow H_2 + Zn^{2+} + 2 H_2O$$

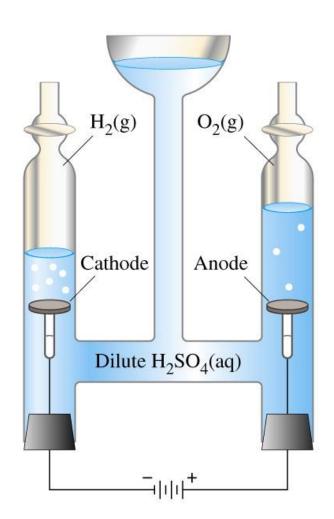


Morceaux de Fe dans HCI/H₂O

Synthèse de l'Hydrogène

Électrolyse de l'eau :

- Par électrolyse de H₂SO₄ ou KOH.
- Produit de l'hydrogène très propre.



Production Technique d'Hydrogène

- La plus grande partie de l'hydrogène est produite à partir de gaz naturel (principalement du méthane).
- La moitié de la production d'hydrogène est utilisée pour la synthèse de NH₃.

Vaporeformage

[Cat.]

$$800 \, ^{\circ}\text{C}$$

 $CH_4 + H_2\text{O} \longrightarrow 3 \, H_2 + \text{CO}$
Gaz synthétique
'Syngas'



Usine à vaporeformage chez BASF

Utilisations du syngas:

$$m \text{ CO(g)} + n \text{ H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{[Cat.]}} \text{produits 'CH' ou 'CHO'}$$

'CH' = gasoline, cires; 'CHO' = méthanol, glycols

Production Technique d'Hydrogène

Gazéification du charbon

$$C + H_2O \xrightarrow{\sim 1000 \, ^{\circ}C} H_2 + CO$$

La gazéification du charbon étant un processus endothermique, de l'énergie est requise. On l'obtient en brûlant du charbon. Le CO généré par vaporeformage ou par gazéification du charbon peut être converti par la réaction du gaz à l'eau:



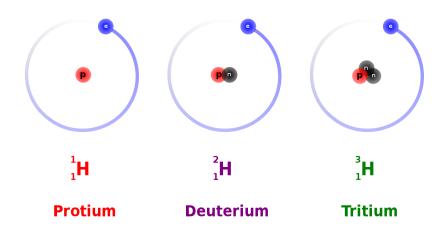


Usine pilote de démonstration pour la gazéification du charbon.

Production: 2544 tonnes par jour

L'Hydrogène – Isotopes

	<u>nucleus</u>	<u>abundance</u>	
¹ H	1 proton	99.985 %	
² H (D)	1 proton, 1 neutron	0.015 %	
³ H (T)	1 proton, 2 neutrons	10 ⁻¹⁵ %	(radioactif)



Le Deutérium

- Pour aucun autre élément la différence de masse relative entre deux isotopes n'est aussi importante. Il en résulte des différences prononcées de réactivité chimique.
- H₂ est plus réactif que D₂. L'électrolyse de H₂O conduit à un enrichissement en D₂O.
- Les effets isotopiques peuvent être utiles pour sonder le mécanisme d'une réaction.
- Des composés deutérés peuvent être obtenus par réaction d'échange:

$$SiCl_4 + 2 D_2O \longrightarrow SiO_2 + 4 DCI$$

- D₂O est utilisé comme modérateur dans les réacteurs nucléaires car il peut ralentir les neutrons.
- Des composés deutérés sont massivement utilisés pour les expériences de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).





Glaçons d'Eau Lourde





Un glaçon fait d'eau normale flotte dans un récipient rempli d'eau liquide

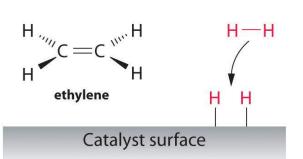


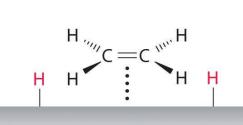


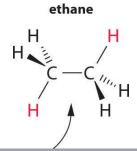
Un glaçon d'oxyde de deutérium coule dans l'eau.

Réactivité de l'Hydrogène

- A température ambiante, H₂ n'est pas très réactif en raison de son haute énergie de dissociation.
- H₂ peut être activé à la surface de catalyseurs.



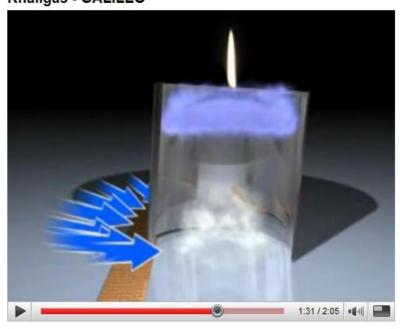


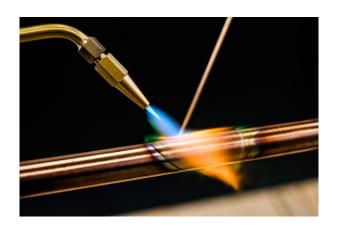


L'Hydrogène – Réaction avec O₂

$$H_2 + 1/2 O_2 \longrightarrow H_2O(g)$$
 $\Delta H^\circ = -242 \text{ kJ/mol}$

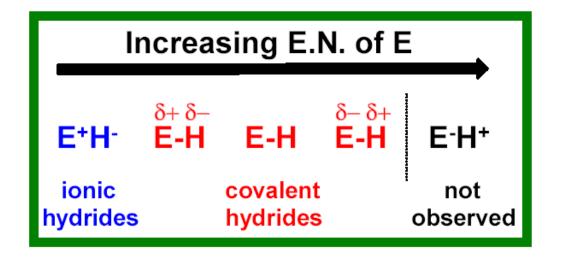
Knallgas - GALILEO





http://www.youtube.com/watch?v=vRx34APjmQU

Les Composés de l'Hydrogène



H possède une électronégativité intermédiaire (2.1)

Les Hydrures Ioniques

• H⁻ se forme avec les éléments extrêmement électropositifs (Groupe I, éléments plus lourds du Groupe II) et a un comportement essentiellement semblable à celui de Cl⁻, comme l'on peut s'y attendre en considérant sa charge et sa taille :

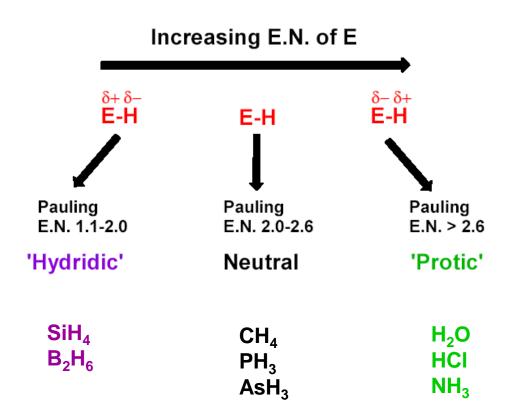
	<u>radius (r)</u>	<u>Q/r ratio</u>
H	0.32 Å	
\mathbf{H}^{-}	1.53	0.65
$\mathbf{F}^{\text{-}}$	1.19	0.84
Cl	1.67	0.60

- Preuves de l'existence de H-:
 - a) les composés en fusion conduisent l'électricité, comme NaCl
 - b) l'électrolyse donne H₂(g) à l'anode (+).

• Les hydrures ioniques réagissent avec l'eau :

$$\begin{array}{c} \frac{drying \ agent}{CaH_2(s) \ + \ H_2O(l) \ \longrightarrow \ Ca(OH)_2 \ + \ H_2(g)} \\ \\ H^- \ + \ H^+ \ \longrightarrow \ H_2(g) \end{array}$$

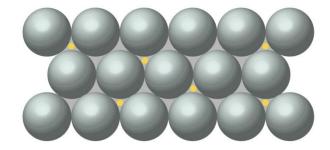
Les Hydrures Covalents



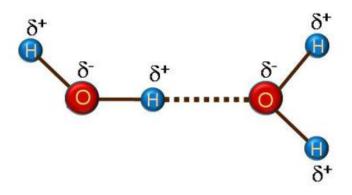
Les Hydrures Métalliques

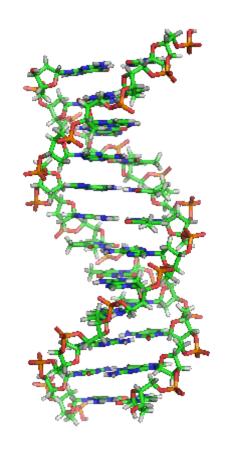
Certains métaux de transition et alliages forment des hydrures non stoechiométriques dans lesquels les atomes d'hydrogène se trouvent dans les espaces tétraédraux et octaédraux du réseau métallique ('hydrures intersticiels'). Ce sont des solides conducteurs ou semiconducteurs à l'aspect métallique.

p.ex. TiH_{1.9} HfH_{2.1}



Liaison hydrogène





L'Hydrogène comme Carburant



Hyundai avec pile à combustible



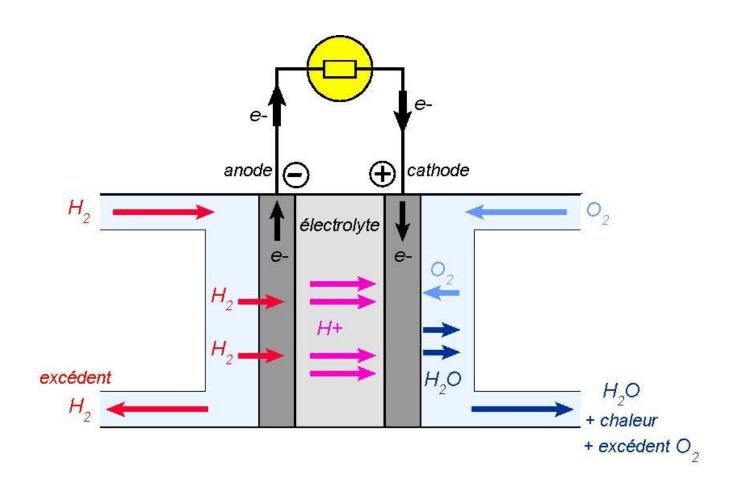
Navette spatiale: 500 000 l d'O₂ liquide et 1,5 million de litres de H₂ liquide

L'hydrogène est soit brûlé soit converti en électricité dans une pile à combustible.

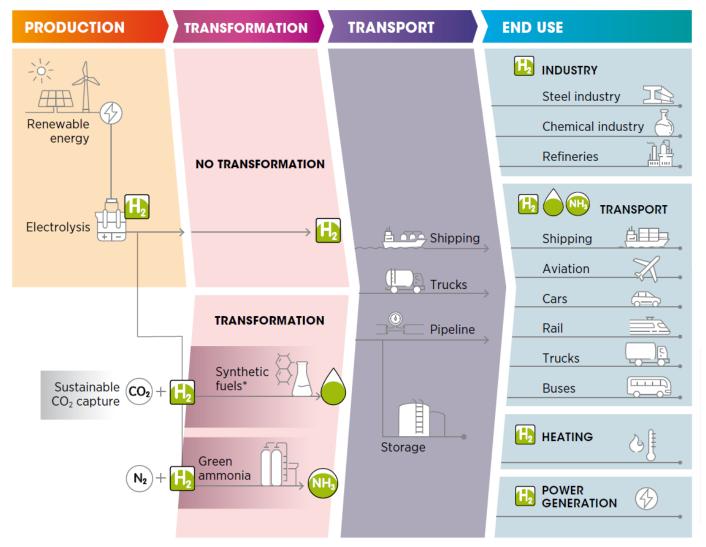
L'Hydrogène comme Carburant



La Technologie de la Pile à Combustible

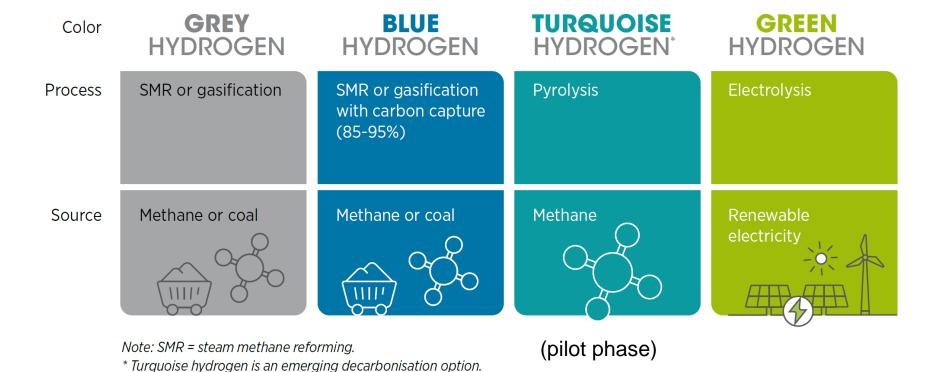


Économie Hydrogène



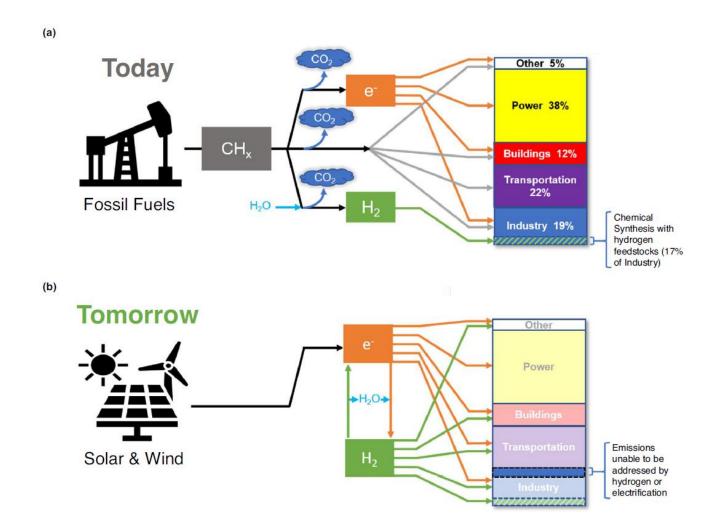


Les Couleurs de l'Hydrogène





Économie Hydrogène



Curr. Opin. Chem. Engin. 2021, 33, 100701.

Stockage de l'Hydrogène

