UNIVERSITE BADJI MOKHTAR –ANNABA

FACULTE DE MEDECINE

DEPARTEMENT DE PHARMACIE

Intitulé du cours

Hydrogène

Destiné aux étudiants de 2ème année pharmacie

Polycopié élaboré par : Dr MEKAHLIA LEILA

Année universitaire : 2019/2020

Introduction :

L'hydrogène, premier élément du tableau périodique, est placé un peu arbitrairement dans le groupe I.

Par certaines de ses propriétés, il se rapproche des métaux. Comme les métaux, l'hydrogène donne un ion positif H^+, il est électropositif. D'autre part il possède également quelques caractères des halogènes. Il donne comme eux des molécules diatomiques. Il peut donner un ion négatif H^- comme les halogènes, il est électronégatif.

L'hydrogène a été décelé par Paracelse au XVIème siècle. Il fut isolé par Cavendish en 1766. En 1781, ce savant montra que sa combustion produisait de l'eau.

1. **Etat naturel :**

A l'état libre, l'hydrogène existe à l'état de traces dans l'air. Il provient de gaz naturels, tel que ceux des volcans et des gisements pétrolifères. On le trouve également en très petites quantité sous forme d'inclusions gazeuses dans certains minerais et certaines roches.

Sous forme de combinaisons, l'hydrogène est très abondant telles que : l'eau, hydrocarbures (pétrole et gaz naturels).

2. **Préparation :**

2.1.Préparations industrielles :

a. A partir de l'eau :

Il est possible de décomposer l'eau pour en extraire l'hydrogène. Pour cela il faut faire appel à des réducteurs.

Procédés chimiques :

a) Le fer réduit la vapeur d'eau au rouge $4H_2O + 3Fe \rightleftharpoons 4H_2\uparrow + Fe_3O_4$

L'oxyde est ensuite réduit à chaud par le monoxyde de carbone.

$$Fe_3O_4 + 4CO \rightleftharpoons 3Fe + 4CO_2$$

Le fer régénéré rentre dans le cycle.

b) La réduction de la vapeur d'eau par le carbone au rouge selon la réaction :

$$H_2O + C \overset{1000°C}{\rightleftharpoons} CO + H_2\uparrow$$

L'oxyde de carbone est oxydé vers 450°C par la vapeur d'eau en excès en présence de catalyseur : $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2\uparrow$

c) Réduction par le phosphore : sous forme de vapeur il réduit, il réduit la vapeur d'eau à 500°C environ en présence de catalyseur, avec formation d'hydrogène.

$\uparrow$

$$P + 4H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + 5/2H_2$$

Procédés électrolytiques :

L'eau pure conduit à peine le courant électrique, mais l'addition d'acides ou de bases permet l'électrolyse.

L'oxygène se dégage à l'anode et l'hydrogène à la cathode.

b. A partir des hydrocarbures :

Le méthane CH_4, peut être décomposé par la vapeur d'eau vers 1100°C en présence de catalyseurs.

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \nearrow \quad \Delta H>0$$

La réaction est endothermique, il faut donc chauffer.

2.2.Préparations aux laboratoires :

Une des préparations courantes de l'hydrogène est l'action des acides sur les métaux. Parmi les acides seuls l'acide sulfurique dilué est recommandable. En effet, l'acide chlorhydrique trop volatil serait entrainé en petite quantité dans l'hydrogène. L'acide nitrique, doué de propriétés oxydantes, serait réduit par l'hydrogène naissant avec production de vapeurs nitreuses.

La réaction utilisée est la suivante :

$$Zn + H_2SO_4 \rightleftharpoons ZnSO_4 + H_2$$

D'autres préparations en milieu alcalin fournissent de l'hydrogène naissant doué de très fort pouvoir réducteur selon les réactions suivantes :

$$Al + NaOH + H_2O \rightleftharpoons NaAlO_2 + 3/2H_2$$

$$Si + 2NaOH + H_2O \rightleftharpoons Na_2SiO_3 + 2H_2$$

L'hydrogène naissant c'est l'hydrogène atomique, il a un pouvoir réducteur plus élevé que celui des molécules. Il est aussi plus réactif que ce dernier

3. Proprieties physiques:

L'hydrogène est un gaz constitué de molécules diatomique. Il est incolore, inodore, sans saveur.

C'est le gaz le plus léger, il a une densité faible.

L'hydrogène existe sous deux variétés moléculaires de mêmes propriétés chimiques mais de propriétés physiques différentes. Ce sont l'ortho et le parahydrogène. La présence de ces deux formes est expliqué en admettant que les noyaux des deux atomes de la molécule tournent sur eux-mêmes et que leurs spins sont soit parallèles dans l'ortho, soit antiparallèles dans le para.

L'hydrogène naturel ordinaire renferme environ trois parties d'orthohydrogène et une partie de parahydrogène à température ordinaire.

Il existe 3 isotopes naturels, notés ^{1}H, ^{2}H et ^{3}H. L'isotope ^{2}H (ou H-2) est ainsi appelé « deutérium » (symbole D), et l'isotope ^{3}H (ou H-3) « tritium » (symbole T). Ces trois isotopes possèdent les mêmes propriétés chimiques mais des propriétés physiques différentes.

4. Propriétés chimiques :

L'hydrogène est pratiquement inerte à froid sauf avec le fluor avec lequel il réagit violemment. En présence de catalyseurs, ou de radiations lumineuses son action est accrue.

4.1.Action de l'oxygène :

Il n'y a pas de réaction à froid. Une élévation de la température, une étincelle, un catalyseur (platine) provoquent l'explosion du mélange. Il se produit un grand dégagement de chaleur.

$$1/2O_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O \quad \Delta H<0$$

4.2.Action des halogènes :

L'affinité des halogènes pour l'hydrogène diminue lorsqu'on passe du fluor à l'iode. Le fluor se combine énergiquement à l'hydrogène $F_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HF$

Avec le chlore la combinaison se fait au-delà de 400°C. La lumière provoque l'explosion du mélange $Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HCl$

Avec le brome et surtout l'iode la combinaison directe est plus difficile. Il faut chauffer

$$I_2 + H2 \rightleftharpoons 2HI$$

4.3.Action sur les composés métalliques ; propriétés réductrices :

L'hydrogène est très couramment utilisé pour effectuer une très grande variété des réactions d'hydrogénation qui sont des applications des propriétés réductrices de l'hydrogène.

- Réduction de certains oxydes métalliques :

Un grand nombre d'oxydes sont facilement réduits à chaud, tels ceux de cuivre, de plomb, de fer, de nickel, de cobalt, on obtient le métal :

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Fe + 3H_2O$$

- Réduction des sels :

Les chlorures et les sulfures sont réduits à l'état métallique avec formation d'acide chlorhydrique ou d'hydrogène sulfuré.

$$CuCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Cu + 2HCl$$

$$Sb_2S_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2S$$

4.4.Hydrogénation catalytique:

En présence de catalyseurs, on peut effectuer des fixations d'hydrogène impossible à réaliser directement. On peut citer la synthèse de l'ammoniac par combinaison de l'azote et de l'hydrogène.

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH3$$

Craquage des hydrocarbures :

C'est une opération effectuée à haute température au cours de laquelle les molécules d'hydrocarbures à longue chaîne sont brisées au niveau d'une ou plusieurs liaisons C− C pour produire des molécules plus courtes.

Exp : hydrocraquage du mazoute donne l'essence.

Hydrogénation des huiles végétales :

C'est la transformation des corps gras liquides en graisses semi solide (margarine) à l'aide de catalyseurs généralement les métaux comme le cuivre.

Les huiles contiennent relativement beaucoup d´acides gras insaturés et polyinsaturés, alors que les graisses se caractérisent par une haute teneur en acides gras saturés. Pour transformer une huile en graisse, on lie de l´hydrogène aux acides gras insaturés de l´huile. Les liaisons doubles insaturées se transforment ainsi en liaisons simples saturées. On appelle ce processus hydrogénation ou durcissement.

5. Composés de l'hydrogène :

L'hydrogène forme des composés énergétiquement stables avec les éléments très électropositifs des groupes IA et IIA, ainsi qu'avec les éléments très électronégatifs des groupes VIA et VIIA. Les hydrures des éléments lourds des groupes IIIA, IVA et V sont plutôt instables.

En se basant sur leurs propriétés physiques et chimiques, il est possible de classer les hydrures en composés ioniques (basique), covalents (acide) ou de type interstitiels (amphotères).

5.1.Les hydrures ioniques :

Il s'agit des hydrures alcalins et alcalino-terreux. Fondus, ces hydrures conduisent le courant électrique. Ils sont donc ionisés. L'hydrogène joue donc le rôle d'un anion H^-. En présence d'eau, ils sont fortement réducteurs, ils libèrent de l'hydrogène.

$$NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2\uparrow.$$

$$CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow.$$

5.2.Hydrures covalents :

Dans les hydrures covalents, l'hydrogène est lié par une liaison covalente à des éléments situés à droite du tableau périodique. Les hydrures covalents sont volatils à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Ils ont de bas points de fusion et d'ébullition et ils ne conduisent pas le courant électrique.

5.3.Hydrures interstiels :

Ils sont formés par réaction avec les métaux de transition du bloc d. L'hydrogène est interstitiel. La molécule d'hydrogène se dissocie et les atomes d'hydrogène s'installent dans les trous du réseau cristallin. Très souvent, il n'y a pas de stœchiométrie ; il s'agit plutôt d'une solution.

6. Usage :

Il intervient dans le procédé de synthèse de l'ammoniac.

Il intervient dans la synthèse du méthanol et de l'acide chlorhydrique.

Il est utilisé dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique.