

Chapitre I. Introduction à l'hydrogène

I.L'hydrogène

L'atome est la plus petite particule qui compose un élément chimique et qui en conserve toutes les propriétés. Par exemple : son état physique, sa façon de réagir et de créer des liaisons chimiques. Les atomes ont une structure interne et sont constitués de particules subatomiques. Le préfixe "sub" signifiant "inférieur", les particules subatomiques sont donc des particules plus petites qu'un atome.

I.1.Structure atomique

Les parties d'un atome sont appelées particules subatomiques et constituent l'atome. Il existe trois particules subatomiques principales :

- ✓ **Protons ;**
- ✓ **Neutrons ;**
- ✓ **Électrons**

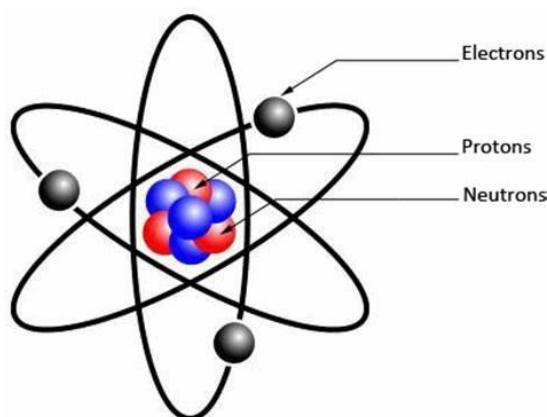


Figure I.1 : Structure atomique

I.1.1.Proton

Le proton est une particule chargée positivement qui se trouve dans le noyau d'un atome. La masse d'un proton est de $1.67262 \times 10^{-27} \text{ kg}$. Le nombre de protons dans un atome est appelé numéro atomique. Le numéro atomique reste généralement le même pour un atome donné, car les protons n'interviennent pas dans les réactions chimiques normales. Les réactions nucléaires peuvent modifier le nombre de protons d'un élément. Dans ce processus, si le nombre de protons change, l'atome change également l'élément auquel il appartient.

I.1.2.Neutrons

Les neutrons se trouvent dans le noyau de l'atome. Ils ne sont pas chargés et ont une masse relative de 1. Les neutrons sont neutres. Ils n'ont pas de charge électrique. La masse du neutron est de $1.674 \times 10^{-27} \text{ kg}$, légèrement supérieure à celle du proton. Les protons et les neutrons contribuent ensemble à la masse maximale de l'atome. Les protons et les neutrons sont appelés "nucléons" car ils résident dans le noyau.

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

I.1.3.Électron

Un électron est une particule subatomique qui porte une charge négative. Les électrons se trouvent dans les couches électroniques, en orbite autour du noyau. Leur masse relative est négligeable. La charge d'un électron est de -1.602×10^{-19} coulombs et sa masse est de 9.109×10^{-31} kg. Comme tu peux l'observer, la masse d'un électron est négligeable, elle ne contribue pas à la masse de l'atome. Les électrons sont très importants parce qu'ils participent aux réactions chimiques qui produisent des molécules. Les atomes peuvent gagner ou perdre des électrons, ou partager des électrons avec d'autres atomes afin de former des liaisons chimiques. Lorsque deux atomes échangent des électrons, la liaison est appelée liaison ionique. Lorsque deux atomes partagent des électrons, la liaison est appelée liaison covalente.

I.2.Historique sur atome d'hydrogène

L'hydrogène, l'élément le plus abondant et le plus ancien de l'Univers, est apparu il y a 13 milliards d'années. Peu présent sur terre à l'état naturel, il y est en revanche très répandu à l'état combiné dans de nombreuses substances, en particulier avec l'oxygène avec lequel il constitue l'eau et le carbone avec lequel il constitue l'ensemble des hydrocarbures. Le savon Henry Cavendish (1731 – 1810), physicien et chimiste britannique, reprend les travaux de Paracelse avec différents métaux. En 1766, il recueille d'importantes quantités de gaz dans des vessies de porc et montre que ce gaz, « l'air inflammable », brûle dans l'atmosphère en produisant de l'eau.

I.3.Qu'est-ce qu'un atome d'hydrogène ?

L'hydrogène est un élément chimique très léger, non toxique. Son atome est extrêmement simple, avec un seul électron et un seul proton. L'hydrogène est un gaz incolore et inodore qui est l'élément le plus simple qui existe. C'est l'élément le plus abondant dans tout l'univers, puisqu'il constitue plus de 90% de tous les atomes. L'atome d'hydrogène se trouve dans les étoiles et constitue l'un des types de carburant qu'elles brûlent. L'état habituel de l'hydrogène est un gaz en raison de ses points de fusion et d'ébullition extrêmement bas.

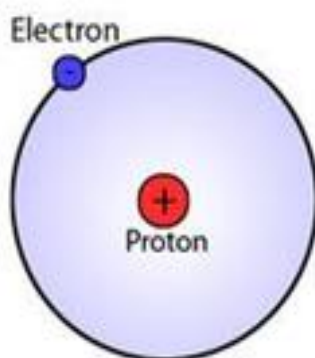


Figure I.2 : Atome d'hydrogène

I.3.1. Propriétés physique et chimique de l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène possède plusieurs propriétés physiques et chimiques. La liste suivante détaille certaines de ces propriétés.

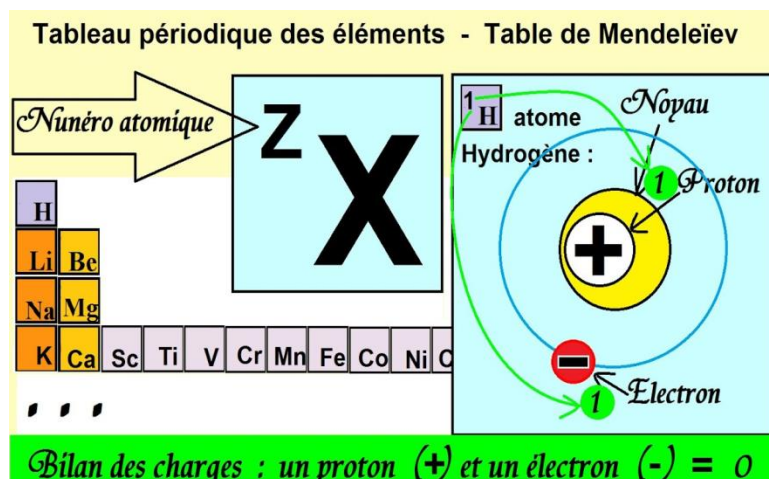


Figure I.3 : L'atome d'hydrogène est le premier élément du tableau périodique

- ✓ L'atome d'hydrogène est le premier élément du tableau périodique, son numéro atomique est donc 1 ;
- ✓ La masse atomique de l'atome d'hydrogène est de 1,008 amu (unité de masse atomique) ;
- ✓ Un atome d'hydrogène est constitué d'un électron et d'un noyau composé d'un proton;
- ✓ Le point d'ébullition de l'hydrogène est de $-252,77\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- ✓ Le point de fusion est de $-259,20\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- ✓ La densité est de $0,0899\text{ g/cm}^3$;
- ✓ Rayon ionique 137h (H^+) ;
- ✓ L'hydrogène a la densité la plus faible de tous les éléments ;
- ✓ L'hydrogène est extrêmement inflammable en présence d'oxygène. Lorsqu'il brûle;
- ✓ l'hydrogène émet de grandes quantités de chaleur et de lumière;
- ✓ L'eau est le produit résiduel de la combustion de l'hydrogène et de l'oxygène;
- ✓ L'atome d'hydrogène peut avoir une charge positive, comme les métaux alcalins ou négative, comme les halogènes ;
- ✓ Configuration électronique : $1s^1$;
- ✓ Énergie d'ionisation : 1312 kJ/mol

I.3.2. Propriétés électroniques de l'atome d'hydrogène

I.3.2.1. Définition isotopique

Selon la définition d'isotope, chacun d'un même élément a le même numéro atomique (Z) mais chacun a un nombre de masse différent (A). Le numéro atomique correspond au nombre de protons dans le noyau atomique de l'atome. Le nombre de masse correspond à la somme des neutrons et des protons dans le noyau.

I.3.2.2.Types d'isotopes

Isotopes de l'hydrogène : Les atomes d'hydrogène sont les plus simples de tous les atomes : ils sont constitués d'un seul proton et d'un seul électron. Outre la forme la plus courante de l'atome d'hydrogène, appelée protium, il existe deux autres isotopes de l'hydrogène : le deutérium et le tritium. Les trois isotopes de l'hydrogène ont la même configuration électronique. C'est pourquoi ils présentent pratiquement les mêmes propriétés chimiques, mais leurs propriétés physiques diffèrent largement en raison de leurs différences de masse. Parmi les trois isotopes, le protium est l'isotope de l'hydrogène le plus courant, que l'on trouve en abondance dans la nature: protium, deutérium et tritium.

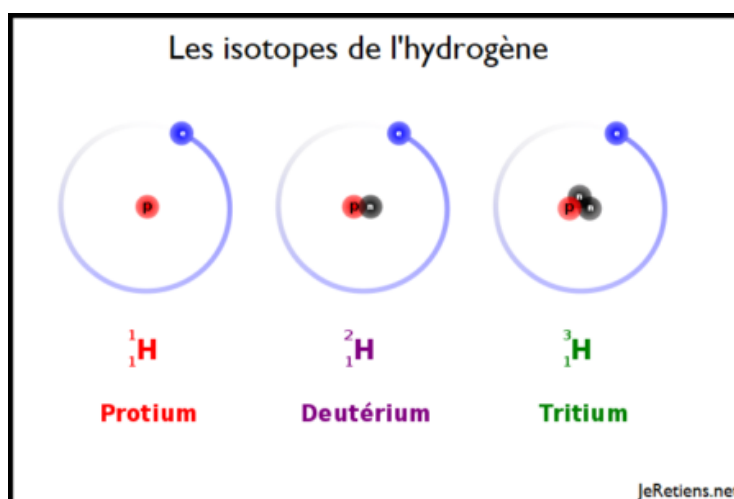


Figure I .4 : Isotopes de l'hydrogène

Tableau I.1 : Isotopes d'hydrogène

Isotopes	Numéro atomique	Masse atomique	Nombre de neutrons	Nombre de protons	Abondance %	Symbole
Protium	1	1	0	1	99.98	H ₂
Deutérium	1	2	1	1	0.015	D ₂
Tritium	1	3	1	1	10 ⁻¹⁵	T ₃

I.3.2.3.1.Atome hydrogénoïde

Un hydrogénoïde ou atome hydrogénoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un, c'est un ion monoatomique, un cation ne possédant qu'un seul électron. Il a alors une structure semblable. Les orbitales atomiques estimées pour les systèmes comportant un seul électron, comme l'atome d'hydrogène, sont les plus simples. Un atome de n'importe quel autre élément ionisé jusqu'à un seul électron possède des orbitales assez semblables à celles de l'hydrogène.

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

I.3.3. Liaison ionique

Une liaison covalente est l'un des deux principaux types de liaisons chimiques qui se produisent entre les atomes d'un élément. La liaison implique les minuscules particules subatomiques d'un atome, appelées électrons. Une liaison covalente est une liaison dans laquelle deux ou plusieurs atomes partagent des électrons. Une liaison chimique crée un nouveau composé ou une nouvelle molécule. L'hydrogène ne possédant qu'un seul électron au total, il s'agit également de son seul électron de valence. Le méthane, ou CH_4 est un exemple de composé comportant des liaisons covalentes impliquant de l'atome d'hydrogène. Un atome de carbone possède quatre électrons de valence et a besoin de quatre électrons supplémentaires pour atteindre huit électrons et devenir stable. Quatre atomes d'hydrogène partagent donc leur électron de valence avec chacun des quatre électrons de valence du carbone. Cela donne huit électrons de valence pour le carbone et deux pour l'atome d'hydrogène, créant ainsi une couche externe complète pour les deux et un composé stable.

I.3.4. Absorption et émission de l'atome d'hydrogène

Emission et absorption de lumière lors d'un saut électronique: Le gain d'énergie peut se faire si l'atome absorbe une radiation lumineuse. Énergie de l'électron dans l'atome H (pas le dihydrogène H_2): elle est donnée par l'expression:

$$E_n = - \frac{13,6 \text{ eV}}{n^2} \quad \text{où } n \in \mathbb{N}^* \quad \text{et } 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

n est le nombre quantique principal, il désigne le numéro de la couche électronique dans laquelle se situe l'électron. L'énergie ne peut prendre que certaines valeurs (à la différence des planètes et satellites): on dit qu'elle est quantifiée.

I.3.5. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

L'atome le plus simple est celui de l'hydrogène, et c'est également celui qui possède le spectre le plus simple. On va décrire le spectre de cet élément, qui est par ailleurs l'élément le plus répandu dans l'univers

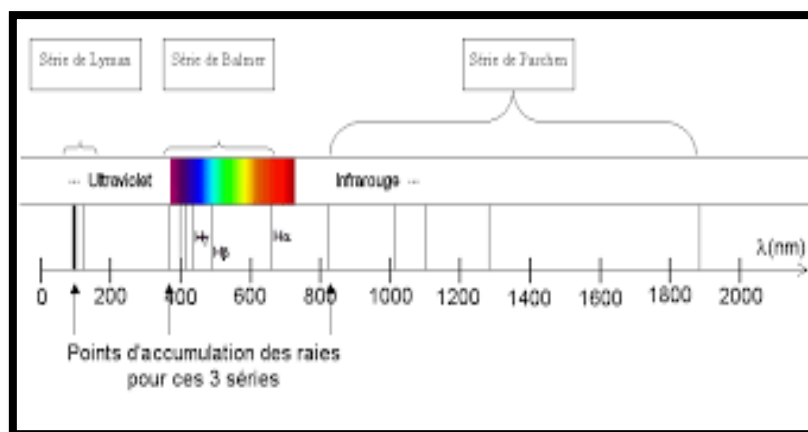


Figure I.5 : Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

I.3.6. Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène

Le diagramme énergétique d'une transformation est un graphique qui présente les différents niveaux d'énergie des substances présentes en fonction de la progression de la transformation.

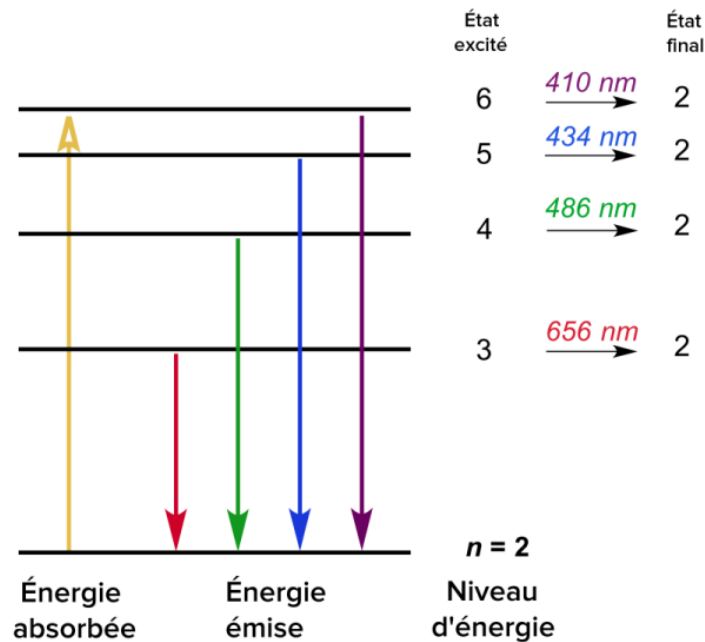


Figure I.6 : Modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

Application

Calcul du nombre d'onde : $\bar{\nu} = 1/\lambda = \text{cm}^{-1}$

Calcul de la fréquence de l'onde : $\nu = c/\lambda = \text{Hz}$

Calcul de la période de l'onde : $T = 1/\nu = \text{s}$

Calcul de l'énergie des photons émis : $\Delta E = h\nu = \text{J}$

La relation entre la longueur d'onde du spectre d'un hydrogénoïde et les niveaux d'énergies n et m $\bar{\nu} = 1/\lambda = Z^2 \cdot R_H [1/n^2 - 1/m^2]$ avec $n < m$

La conservation de l'énergie s'écrit : $E = E_0 + E_C$ ou $E = W + E_C$ Où W est l'énergie d'extraction de l'électron et E_C l'énergie cinétique de l'électron.

$W = E - E_C = E - (1/2 m v^2)$

I.3.7.L'atome d'hydrogène en radioactivité

Le tritium T_3 est un atome d'hydrogène radioactif qui se trouve souvent sous forme d'eau. Une dissémination peut créer une contamination de l'environnement dite surfacique (surfaces) et/ou atmosphérique (air ambiant) selon la nature et la forme physico-chimique de la substance radioactive. Les atomes d'hydrogène radioactifs sont très rares, car tous les 123 ans la moitié de ces atomes se transforment spontanément en hélium $3(2^3\text{He})$

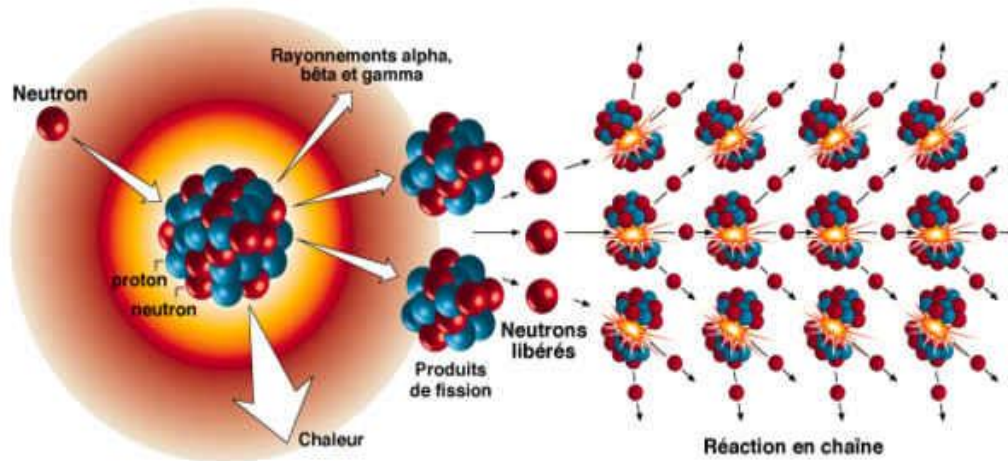


Figure I.7 : Une dissémination d'un atome

I.4.La production de l'hydrogène

I.4.1.Introduction

La production de l'hydrogène, dans ses aspects techniques, technologiques et économiques, est brièvement abordée parmi un très grand nombre de sociétés. L'hydrogène est produit à partir de ressources fossiles (charbon et pétrole), gaz naturel (composé essentiellement de méthane), biomasse (résidus de matières végétales et cultures spécifiquement consacrées à l'énergie) ou eau. Les procédés de production de l'hydrogène à partir de ces sources peuvent être différenciés selon que la méthode soit thermique, électrochimique ou autre. On peut distinguer dix procédés principaux : vapore-formage, oxydation partielle, thermolyse/ gazéification, dissociation de l'eau par cycle thermochimique, électrolyse, électrolyse à haute température, photolyse, phytobiologique, digestion anaérobie et micro-organismes photosynthétiques. Chacun de ces procédés est caractérisé par une source spécifique d'hydrogène, un besoin énergétique et une émission de sous-produits.

Hydrogène et Systèmes Electrochimiques Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)

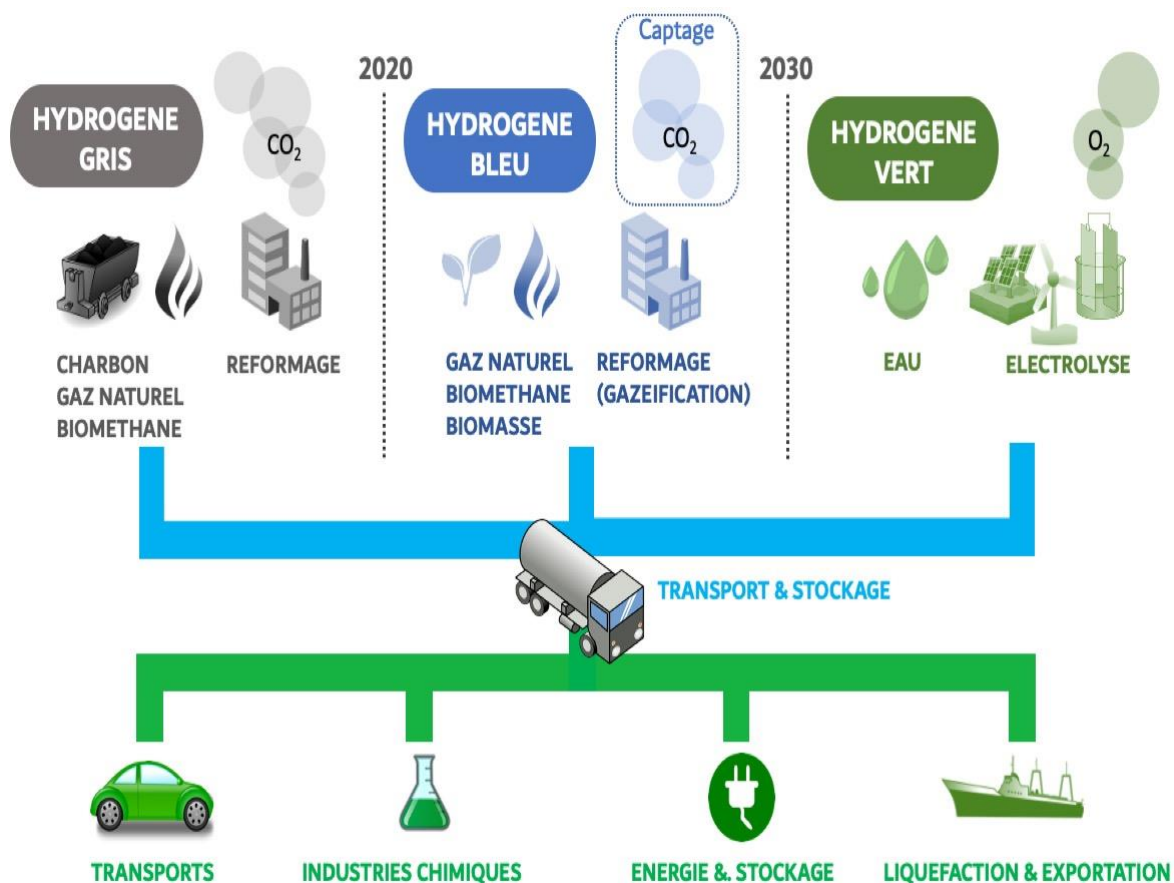


Figure I.8 : Sources primaires d'hydrogène et méthodes de production

I.4.2. Les procédés de production de l'hydrogène par électrolyse

L'électrolyse est très importante de nos jours, surtout pour les ressources concernant l'énergie et la fabrication de matériaux. Depuis les bases de l'électrolyse, comme l'hydrolyse de l'eau pour produire des gaz, jusqu'à l'électrolyse de divers sels fondus pour produire des métaux et la récupération de métaux précieux. Mais sais-tu comment nous utilisons l'électrolyse pour différentes applications. Dans ce résumé de cours, tu apprendras ce qu'est l'électrolyse et quelles sont ses utilisations. Plus important encore, tu vas acquérir une compréhension globale de la façon dont l'électrolyse est capable de nous aider dans des réactions qui ne sont pas thermodynamiquement possibles dans des conditions standards. Tu comprendras également comment l'électrolyse peut être appliquée pour de nombreuses utilisations industrielles.

L'électrolyse est une réaction électrochimique qui permet de réaliser des réactions non spontanées grâce à l'apport d'énergie sous forme d'électricité. L'électrolyse est l'un des deux environnements de cellule électrochimique qui peuvent être produits. Les cellules électrochimiques peuvent être divisées en cellules voltaïques (galvaniques) et en cellules électrochimiques. Consulte notre résumé sur l'électrochimie. L'électrolyse, dans sa forme la plus simple, est une réaction redox qui est contrôlée. Les réactions redox sont des réactions chimiques qui impliquent une réduction et une oxydation. Dans le contexte des électrons, la réduction est le gain d'électrons, tandis que l'oxydation est la perte d'électrons. La réduction et l'oxydation se produisent toujours simultanément dans un système et la séparation des deux

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

deux demi-réactions nous aidera à créer une réaction d'oxydoréduction contrôlée pour les réactions électrochimiques, telles que l'électrolyse.

L'électrolyse exploite une réaction d'oxydoréduction non spontanée. Cela signifie qu'en général, il s'agit d'une réaction qui ne se produit pas ou ne fabrique pas de produits à partir des réactifs, dans des conditions standards. Dans l'électrolyse, cette énergie se présente sous la forme d'un courant (électricité). Si tu divises une certaine réaction d'oxydoréduction en ses deux demi-réactions, comme les réactions d'oxydation et de réduction qui composent la réaction complète.

On va faire passer un courant électrique entre deux électrodes: une anode et une cathode. Au niveau de la première, l'électricité dégage de l'oxygène ($4 \text{ OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^-$) et, au niveau de la seconde, se dégage l'hydrogène ($2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{ OH}^-$).

I.4.2.1. Cellule d'électrolyse

Les cellules électrolytiques ou d'électrolyse sont des cellules électrochimiques qui peuvent être utilisées pour l'électrolyse de certains composés. Par exemple, l'eau peut être soumise à une électrolyse à l'aide d'une cellule électrolytique pour former de l'oxygène gazeux et de l'hydrogène gazeux. Cela se fait en utilisant le flux d'électrons dans l'environnement de réaction pour surmonter la barrière d'énergie d'activation de la réaction redox non spontanée.

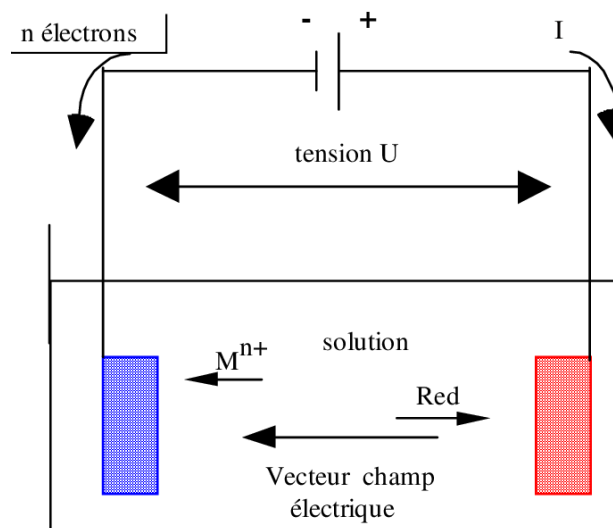


Figure I.9 : Cellule d'électrolyse

I.4.2.2. Types d'électrodes

Conducteur électrique ou ionique libérant ou captant un courant électrique, un flux électronique passant dans un fluide ou dans le vide. On distingue les électrodes positives (anodes) des négatives (cathodes)

4^e type : les électrodes spécifiques, qui mesurent l'activité d'un ion.

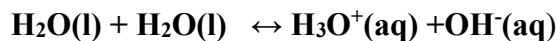
- Électrodes pour l'électrolyse.
- Électrodes pour les piles.
- Électrodes en chimie analytique.
- Électrodes en biologie.
- Électrodes transparentes.

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

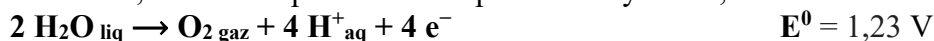
I.4.2.3. Qu'est-ce que l'électrolyse de l'eau ?

Que se passe-t-il si tu effectues une électrolyse de l'eau. L'électrolyse de l'eau produit de l'oxygène et de l'hydrogène à partir des molécules d'eau. Il est essentiel de mentionner que l'eau subit une auto-ionisation. L'auto-ionisation signifie qu'un composé réagit avec lui-même (dans une réaction d'équilibre) pour former des ions. Tu trouveras ci-dessous l'équation de l'auto-ionisation de l'eau :



Cette réaction est importante car l'eau la subit spontanément, et la production d'ions, notamment d'ions hydroxyde, est très importante pour les réactions d'oxydoréduction en électrochimie. En particulier, la décharge d'oxygène qui se produit à l'anode. Nous allons examiner ici les deux réactions qui se produisent à chaque électrode pendant l'électrolyse de l'eau pour découvrir comment la division d'une molécule d'eau par un courant peut aboutir à la production d'oxygène et d'hydrogène.

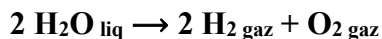
À l'anode, l'électrode positive où se produit l'oxydation, la réaction suivante a lieu :



Pendant ce temps, à la cathode, l'électrode négative où se produit la réduction, la réaction suivante a lieu :



En mettant les deux réactions ensemble, la réaction globale de l'électrolyse de l'eau est la suivante :



Dans cette réaction, l'eau sous forme liquide est divisée pour produire des gaz d'oxygène et d'hydrogène. Cette réaction permet de dégager ces gaz à partir de l'eau simple, qui peut ensuite être utilisée à d'autres fins industrielles. Tu peux voir ci-dessous un schéma du montage expérimental utilisé pour l'électrolyse de l'eau. Remarque les demi-réactions qui se produisent à chaque électrode, ainsi que les gaz qui sont dégagés.

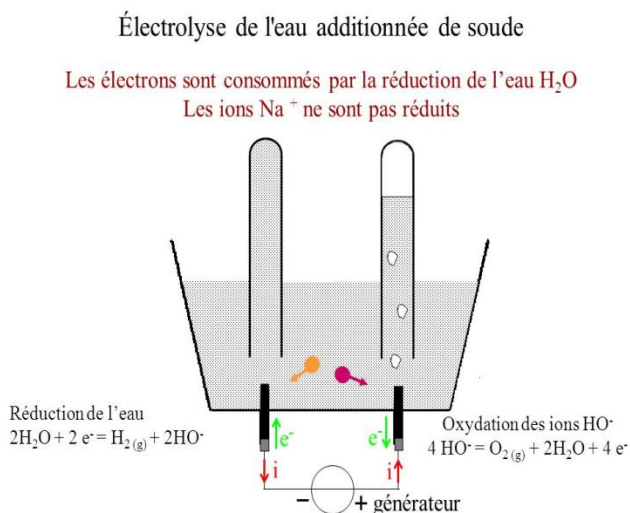


Figure I.10: schéma du montage expérimental utilisé pour l'électrolyse de l'eau

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

Electrolyse de l'eau : procédé qui nécessite de l'électricité (rentable si la production d'électricité présente elle-même un coût peu élevé). Le courant électrique décompose la molécule d'eau en hydrogène et en dioxygène (O_2)



Ce procédé correspond à la réaction inverse de celle se produisant dans une pile à combustible. Il permet de produire un hydrogène très « propre » (si l'électricité est produite en utilisant des sources renouvelables) mais n'est pas encore viable économiquement (2 à 3 fois plus coûteux que le procédé de vaporeformage). Le rendement de cette technique est de 40% sur toute la chaîne mais peut atteindre 80% en récupérant la chaleur.

Cette électrolyse possède différentes variantes, à différentes températures :

- **Electrolyse basse température (< 200°C) alcaline** utilisant une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) ;
- **Electrolyse basse température (< 200°C) utilisant un électrolyte solide** : membrane polymère PEMFC conductrice de protons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) ;
- **Electrolyse à haute température (> 400°C)** utilisant une membrane céramique conductrice d'ions oxygène *SOFC* (*Solid Oxide Fuel Cell*) *SOFC*, qui doit être couplée à un système solaire à concentration à un réacteur nucléaire à haute température pour profiter d'une source de vapeur bas coût ;
- **Gazéification et pyrolyse de biomasse (en particulier de charbon de bois)** : procédé en cours de recherche et développement qui permet par exemple d'obtenir de l'hydrogène par transformation chimique du bois à très haute température (entre 1 200°C et 1 500°C). On obtient un mélange de gaz contenant de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO). Après purification de ce mélange, on obtient de l'hydrogène.
- **Autres procédés à l'état de recherche** : d'autres techniques de production d'hydrogène sont actuellement à l'étude comme la photoélectrolyse (cellule photoélectrochimique décomposant l'eau sous l'effet de la lumière), la décomposition thermochimique de l'eau (l'eau est chauffé à 800/1 000°C grâce à l'énergie nucléaire) ou encore des microorganismes (production d'hydrogène par des bactéries modifiées sous l'effet de la lumière du soleil).

I.5. Les procédés de production de l'hydrogène par vaporeformage

I.5.1. Le vaporeformage d'hydrocarbures (méthane en principe)

Le vaporeformage permet de produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures. On utilise surtout du méthane. On parle alors de SMR (Steam Methan Reforming). Il y a deux réactions, d'abord celle de vaporéformage proprement dite ($H_2O + CH_4 \rightarrow CO + 3H_2$), qui produit un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène, aussi appelé gaz de synthèse ou « Syngas », puis ce qu'on appelle la « Conversion catalytique » ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$). Ces procédés supposent de chauffer le gaz à une température extrêmement élevée (700-1100°C) et libèrent 10 fois plus de CO_2 que cela ne produit d'hydrogène (en poids).

I.5.1. La production d'hydrogène par gazéification

La gazéification de charbon est le deuxième principal procédé de production d'hydrogène actuellement. C'est une combinaison de plusieurs réactions se déroulant à des températures et des pressions élevées (500-1400°C >33 bars).

Il existe deux procédés de gazéification d'hydrogène

- Le procédé de fabrication de l'hydrogène brun ou noir consiste à transformer du charbon ou de la matière fossile ou organique en gaz par traitement thermique. La molécule d'hydrogène est ensuite isolée par vaporeformage.
- Le procédé de gazéification du bois consiste à brûler le bois dans un réacteur à très haute température (entre 1200 et 1500°C). Le bois libère des gaz qui vont alors se séparer et se reformer pour obtenir, d'un côté du dihydrogène (H₂) et, de l'autre, du (CO).

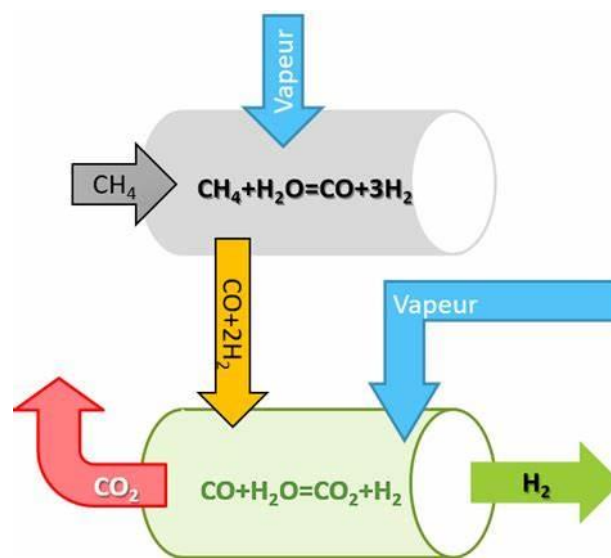
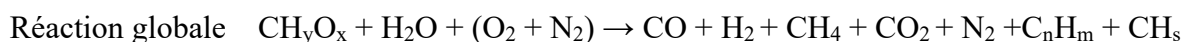


Figure I.11: Vaporeformage de l'hydrogène

I.5.2. Les procédés de production de l'hydrogène par pyrolyse

La pyrolyse permet de produire de l'hydrogène sans émission de CO₂, y compris si le gaz intrant est d'origine fossile, car le carbone est rejeté sous la forme solide. Cet hydrogène est qualifié de « gris » car sa production émet des quantités importantes de CO₂. Cette phase est encore appelée carbonisation ou dévolatilisation. Sous l'effet du chauffage entre 300 et 700°C, les matières volatiles se forment à l'intérieur de la particule à partir de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone présents, puis sont évacuées. On aboutit ainsi à une matrice fortement carbonée et très poreuse.



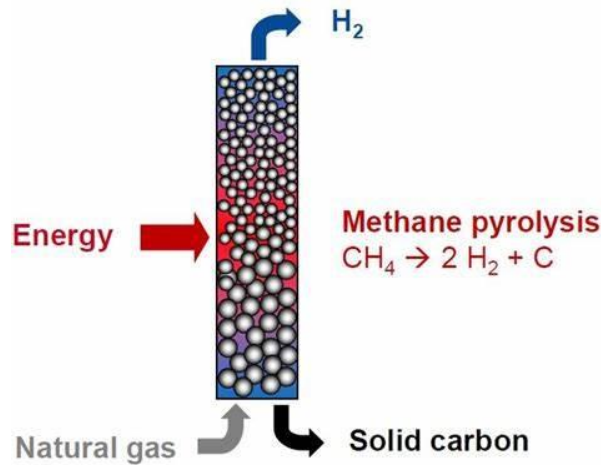


Figure I.12 : Procédés de production de l'hydrogène par pyrolyse

II.5.3. Les procédés de production de l'hydrogène par biomasse

Le monde de la biomasse est extrêmement vaste et il est difficile d'en faire une présentation à la fois rapide et complète. Le terme de biomasse désigne la masse de matière vivante végétale, présente à la surface du globe. Une partie de ce gisement, constituée principalement des plantes et des arbres, peut être exploitée à des fins énergétiques. La biomasse est produite par les organismes vivants principalement par l'activité photosynthétique des plantes, mais aussi des animaux, des insectes, des micro-organismes...

I.5.3.1. Types de la biomasse

La biomasse est donc partout et disponible en grande quantité. Plus précisément, la biomasse exploitable par l'homme peut être classée suivant cinq origines différentes :

- **La biomasse d'origine agricole** qui regroupe les cultures alimentaires et énergétiques mais également les résidus, par exemple les tiges non consommables, et les déchets de l'agriculture tels que les surplus et produits non-calibrés pour la consommation et, finalement, les effluents d'élevage comme les déjections et litières animales qui forment les fumiers et les lisiers.
- **La biomasse d'origine forestière** qui englobe les forêts soit le bois comme matière première de même que les résidus et déchets issus de l'activité forestière lors de la première transformation du bois.
- **La biomasse d'origine aquatique**, soit les résidus des activités de pêche et d'aquaculture ainsi que les cultures d'algues et de micro-algues.
- **La biomasse d'origine industrielle** regroupe principalement tous les produits connexes de l'industrie agroalimentaire et de l'industrie du bois de deuxième transformation.
- **La biomasse d'origine collective** qui comprend l'ensemble des déchets produit par l'homme et notre société, soit les déchets.

II.5.3.2. Les avantages de l'utilisation de biomasse : On peut utiliser la biomasse comme source d'énergie, Tout simplement pour les raisons suivantes :

- ✓ Elle est neutre en CO₂;

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

- ✓ Elle est disponible partout et souvent en grande quantité;
- ✓ Elle aide à la gestion des déchets solides ;
- ✓ Elle est inoffensive et sûre;
- ✓ Elle est écologique ;
- ✓ Elle est renouvelable;
- ✓ Elle peut être transformée en différentes sources d'énergie.

I.5.4. Production d'hydrogène par voie nucléaire

Les deux procédés de production massive d'hydrogène « vert », l'électrolyse (HT) et la thermochimie, nécessitent de disposer de chaleur décarbonnée à haute température congénère avec de l'électricité elle-aussi décarbonnée. Les réacteurs nucléaires électrogènes refroidis à eau fonctionnent à des températures insuffisantes (300°C) pour obtenir (sauf électrolyse à moyenne température) des rendements compétitifs. Les réacteurs à très haute température ont été d'emblée destinés à la cogénération d'électricité et d'hydrogène.

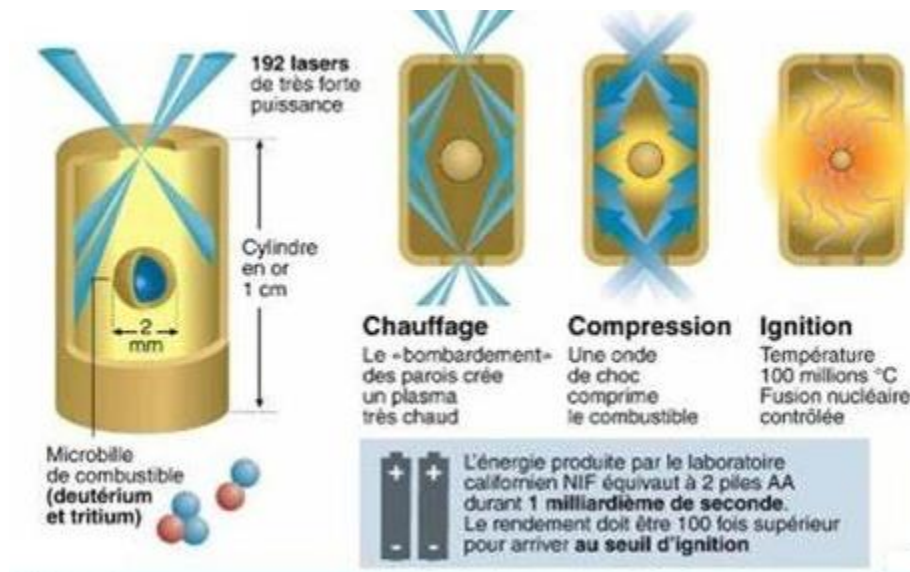


Figure I.13 : Production d'hydrogène refroidis à eau

I.5.5. Les procédés de production de l'hydrogène par voie biologique

Les méthodes biologiques de production d'hydrogène se révèlent être des procédés idéaux car respectueux de l'environnement avec des rendements limités certes mais intéressants. Pour améliorer ces rendements, il est possible d'envisager l'association des procédés biologiques comme le couplage de la fermentation sombre, de la photo-fermentation et de la bio photolyse

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

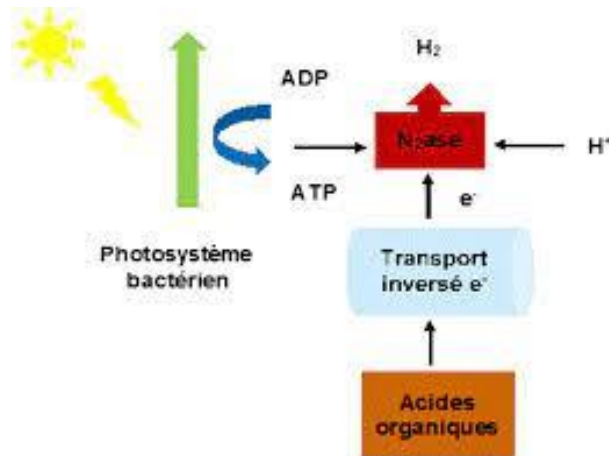


Figure I.14: Production d'hydrogène par procédés biologiques

II.5.5.1. Méthodes biologiques de production d'hydrogène

La production d'hydrogène biologique implique l'utilisation de microbes spécialisés (Clostridium et Rhodobacter) dans un bioréacteur. Les méthodes courantes pour la production de bio-hydrogène comprennent la fermentation sombre, la photo-fermentation, la photolyse directe, la photolyse indirecte et la fermentation séquentielle (Fig I.15).

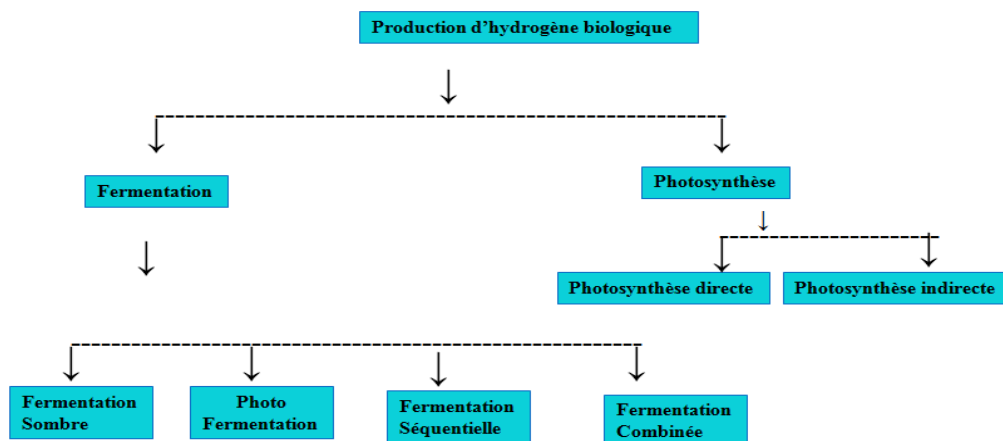
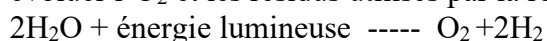


Figure I.15: Méthodes biologiques de production d'hydrogène

Certaines enzymes de ces micro-organismes sont très importantes pour leur permettre de produire du bio hydrogène. Des études récentes du potentiel enzymatique de la production d'hydrogène montrent qu'elles possèdent des groupes de métaux complexes tant que sites actifs. L'inhibition incomplète de PSII peut générer des conditions anaérobies pour les cellules dans le photo-bioréacteur, car il y a moins d'activités d'oxydation de l'eau pour faire évoluer l' O_2 et les résidus utilisés par la respiration.



Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

Tableau I.2 : Comparaison des méthodes biologiques de production de l'hydrogène

Avantages	Inconvénients
1. Photo synthèse de l'hydrogène (photolyse directe et indirecte) • Substrat bon marché • Processus simple • Réduction des émissions de gaz à effet de serre	Faible taux de conversion à bioréacteurs coûteux sont dans photosynthèse de l'hydrogène
2. Photo-fermentation • Taux de conversion élevés de s acides organiques • Peut être appliquée après une fermentation sombre	Lumière exigée à concurrence des méthanogènes sont dans photo-fermentation
3. Fermentation sombre • Substrats bon marché • Technologie de réacteur simple • Large gamme de spécialistes microbiens • Grande productivité	Rendements faibles et faible élimination de la DCO sont dans fermentation sombre
4. Fermentation séquentielle • Taux de production d'hydrogène élevé • Rendement supérieur au processus en une seule Etape • Élimination élevée de la DCO des eaux usées • Moins d'acides organiques dans les effluents que dans une seule étape de fermentation	Coûts d'investissement élevés à des coûts de production plus élevés dans fermentation séquentielle

I.6. Le stockage de l'énergie

Consiste à placer une quantité d'énergie en un lieu donné pour une utilisation c'est-à-dire stocker des calories ou de l'électricité permet de stabiliser les réseaux énergétiques. Ce stockage peut se décliner sous diverses formes. L'énergie peut être stockée sous forme mécanique (dans le cas d'une retenue d'eau d'un barrage), électrochimique (piles et accumulateurs) par exemple. La gestion de l'énergie est donc un art subtil qui associe production, transformation, transport et stockage.

I.6.1. Les différentes formes de stockages d'énergies

Il existe plusieurs formes de stockage à savoir

- ✓ Stockage de combustible ;
- ✓ Stockage électrochimique;
- ✓ Stockage de calories;
- ✓ Stockage mécanique;
- ✓ Stockage sous forme d'énergie potentielle de pesanteur;
- ✓ Stockage sous forme d'énergie chimique;
- ✓ Stockage sous forme d'énergie mécanique;
- ✓ Stockage de l'énergie thermique.

Hydrogène et Systèmes Electrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Energie (HVE)

Tableau. I.3 : Stockage de l'énergie, aspect fondamentaux

Type de technologie	Pompage d'eau	Compression d'air	Volants inertiels	Procédés électrochimiques	Production d'hydrogène
Mode de stockage	Élévation d'eau	Compression d'air	Entraînement d'un disque par un moteur	Réaction électrochimique	Électrolyse de l'eau
Nature du stockage	Énergie potentielle de pesanteur	Air comprimé	Énergie cinétique de rotation	Énergie chimique	Hydrogène
Mode de restitution électrique	Turbinage d'eau	Turbinage d'air	Entraînement d'un alternateur	Réaction électrochimique	Combustion d'hydrogène dans une pile à combustible

I.6.2. Le stockage et la distribution d'hydrogène

Le concept de « **stockage de l'hydrogène** » désigne toutes les formes de mise en réserve de l'hydrogène en vue de sa mise à disposition ultérieure comme produit chimique ou vecteur énergétique. Cette étape est nécessaire car sous forme de gaz, l'hydrogène est peu dense et donc peu pratique à transporter. À titre illustratif, il faut un volume d'environ 11 m³, c'est-à-dire le volume du coffre d'un grand utilitaire, pour seulement stocker 1 kg d'hydrogène, soit la quantité nécessaire pour parcourir 100 km. Il est donc indispensable d'augmenter sa densité et plusieurs techniques existent pour cela :

- Le stockage sous forme de gaz pressurisé ;
- Le stockage sous forme cryogénique ou liquéfiée ;
- Le stockage dans des solides.

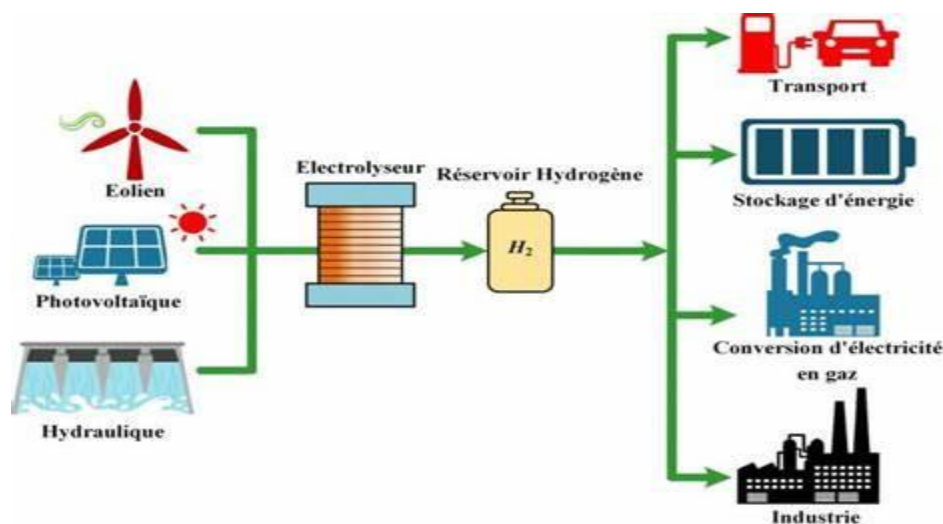


Figure I.16 : Le stockage et la distribution d'hydrogène

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

Le stockage sous pression est une technologie relativement simple à mettre en œuvre mais s'avère assez coûteux en énergie de compression. C'est une pratique standard depuis de très nombreuses années. En pratique, l'hydrogène est stocké dans des bouteilles ou assemblages de bouteilles cylindriques, en acier à basse ou moyenne pression (20 ou 25 MPa). L'inconvénient de ce mode de stockage reste l'encombrement, puisque la densité de l'hydrogène est de 14 kg/m^3 à 20 MPa et à température ordinaire (21°C) contre 100 kg/m^3 pour le méthane.

1.7. Exercices d'applications

A. Exercices de chimie

- Identification du dihydrogène (H_2) :
 - Décrivez la procédure du test de la flamme pour identifier le dihydrogène. Vous aurez besoin d'une éprouvette contenant le gaz, d'une allumette et d'une baguette de bois enflammée.
 - Décrivez le test qui permet de confirmer la présence de dihydrogène en observant le son produit.
- Réaction de combustion :
 - Écrivez l'équation équilibrée de la réaction de combustion du dihydrogène avec le dioxygène pour former de l'eau.
 - À partir de cette équation, déterminez la proportion de réactifs nécessaires pour une combustion complète.
- Électrolyse de l'eau :
 - Quelle est la réaction chimique de l'électrolyse de l'eau ?
 - Donnez la demi-équation électronique correspondant à la formation du dihydrogène.
- Calculs stœchiométriques :
 - Calculez le nombre de moles de dihydrogène produit à partir de 10 litres d'eau dans des conditions standard..

B. Exercices de physique

- Gaz parfaits et thermodynamique :
 - Calculez la concentration en molécules par centimètre cube d'un gaz parfait à une température de 30°C sous une pression de 10^{-6} atmosphère.
 - Calculez le volume molaire d'un gaz parfait à 0°C sous pression atmosphérique normale.

C. Exercices de sécurité

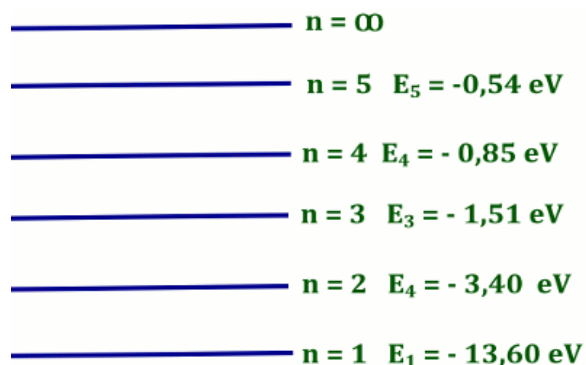
- Décrivez les risques liés à la manipulation de l'hydrogène en mentionnant son inflammabilité et sa réactivité avec l'air.
- Expliquez l'importance des mesures de sécurité lors de l'utilisation de l'hydrogène et de la manipulation de ses réactions (par exemple, le test de la flamme)

D. Exercices sur les propriétés électroniques de l'atome d'hydrogène

Exercice : 1

Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène obtenu à partir de la formule : $E_n = -13,6/n^2$

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)



- 1) Comment appelle-t-on n qui apparaît dans le diagramme?
- 2) Quand dit-on qu'un atome est dans son état fondamental? Quel est l'état fondamental de l'atome d'hydrogène?
- 3) Que représente le niveau noté : $n=\infty$?
- 4) Quelle énergie minimale, en eV, faut-il fournir à un atome d'hydrogène pour l'ioniser lorsqu'il est dans son état fondamental ?
- 4) Un atome d'hydrogène a la configuration électronique telle que : $n=3$
Est-il dans son état fondamental ? Comment s'appelle un tel état?
- 6) L'atome d'hydrogène peut-il se trouver dans un état situé entre les niveaux $n=1$ et $n=2$?
- 7) L'atome d'hydrogène est excité sur le niveau : $n=3$
Montrer qu'en se désexcitant vers le niveau 2, il émet un photon de longueur d'onde : $\lambda=656,1\text{nm}$. Cette radiation est-elle située dans les X, les UV, le visible ou l'IR?

Exercice : 2

- 1) Calculer, en joules puis en électronvolts, l'énergie contenue dans un quantum d'énergie lumineuse associé à une radiation monochromatique de longueur d'onde $\lambda=0,55\mu\text{m}$.
- 2.a) Calculer la longueur d'onde λ de la radiation lumineuse associée à la transition d'un électron dans un atome de mercure du niveau d'énergie : $E_1=-4,99\text{eV}$ au niveau fondamental d'énergie : $E_0=-10,45\text{eV}$
- 2.b) S'agit-il d'une émission ou d'une absorption?
- 2.c) Cette radiation appartient-elle au domaine visible?
- 3) Le spectre de la couronne solaire contient une raie intense de longueur d'onde $\lambda = 587,6 \text{ nm}$ due à la présence de l'hélium. Le spectre d'absorption de la lumière solaire présente aussi une raie sombre pour la même longueur d'onde.
Expliquer pourquoi la même raie est présente dans le spectre d'émission et le spectre d'absorption.

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

Données

Calcul du nombre d'onde : $\bar{\nu} = 1/\lambda = \text{cm}^{-1}$

Calcul de la fréquence de l'onde : $\nu = c/\lambda = \text{Hz}$

Calcul de la période de l'onde : $T = 1/\nu = \text{s}$

Calcul de l'énergie des photons émis : $\Delta E = h\nu = \text{J}$

La relation entre la longueur d'onde du spectre d'un hydrogénoïde et les niveaux d'énergies n et m $\bar{\nu} = 1/\lambda = Z^2 \cdot R_H [1/n^2 - 1/m^2]$ avec $n < m$

La conservation de l'énergie s'écrit : $E = E_0 + E_C$ ou $E = W + E_C$ Où W est l'énergie d'extraction de l'électron et E_C l'énergie cinétique de l'électron.

$W = E - E_C = E - (1/2 m v^2)$

Particules	Neutron	Proton	Électron
Symbole	${}_0^1\text{n}$	${}_1^1\text{p}$ ou ${}_1^1\text{H}$	${}_{-1}^0\text{e}$
Masse en kg	$1,674\,929 \times 10^{-27}$	$1,672\,623 \times 10^{-27}$	$9,109\,390 \times 10^{-31}$
Masse en u	1,008 66	1,007 28	0,000 55

Noyaux	Hydrogène 1	Deutérium	Tritium	Hélium 3	Hélium 4
Symbole	${}_1^1\text{H}$	${}_1^2\text{H}$ ou ${}_1^2\text{D}$	${}_1^3\text{H}$	${}_2^3\text{He}$	${}_2^4\text{He}$
Masse en u	1,007 28	2,013 55	3,015 50	3,014 93	4,001 50

Unité de masse atomique	$u = 1,660\,54 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Énergie de masse de l'unité de masse atomique	$E = 931,5 \text{ MeV}$
Électronvolt	$1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$
Mégaélectronvolt	$1 \text{ MeV} = 1 \times 10^6 \text{ eV}$
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

E. Exercices sur la production d'hydrogène

Exercice N°1

Complète le texte avec les mots ou expressions qui conviennent

Reformage, hydrogène vert, électrolyse de l'eau, d'hydrogène

La productionpeut se faire principalement pardu méthane à la vapeur et par.....deux méthodes qui présentent des impacts environnementaux et coûts variés. Le développement de technologies durables et l'optimisation de procédés sont essentiels pour réduire l'empreinte carbone de l'hydrogène, souvent considéré comme un vecteur d'énergie propre. L'orientation vers..... prend de l'ampleur pour atteindre les objectifs de transition énergétique.

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

Exercice N°2

Dans l'industrie on utilise de l'eau pure afin d'éviter que des impuretés perturbent le fonctionnement de l'électrolyse. La cellule d'électrolyse (ou électrolyseur) est constituée de deux électrodes (cathode et anode) et d'un électrolyte ; un générateur de tension continue maintient une tension de l'ordre de 2 V permettant d'avoir une intensité du courant électrique de plusieurs kiloampères.

L'équation de la réaction qui a lieu est : $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

1. Étude de l'électrolyse :

1.1. La réaction qui a lieu dans l'électrolyseur est-elle une réaction spontanée ? Justifier votre réponse.

1.2. Les couples d'oxydoréduction qui participent à l'électrolyse sont $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $2\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$. Écrire la demi-équation électronique correspondant à la formation du dihydrogène.

1.3. À quelle électrode se dégage le dihydrogène : cathode ou anode ? Justifier votre réponse.

1.4. À quel pôle du générateur cette électrode est-elle branchée ?

Exercice N°3

Le vaporeformage du méthane (*Steam Methane Reforming* en anglais), après désulfurisation du gaz naturel, se fait en deux étapes à haute température (entre 700°C et 1 000°C) où sont rompues les liaisons de l'hydrogène (dans l'eau avec l'oxygène, dans le méthane avec le carbone) :

Réaction 1 : $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ($\Delta G = + 190 \text{ kJ/mole}$)

Réaction 2 : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ($\Delta G = - 40 \text{ kJ/mole}$)

À la sortie du vaporéacteur, l'hydrogène pur est séparé du CO_2 qui peut être capturé, et d'un mélange en excès de CO, de méthane et de vapeur d'eau (syngas) qui est utilisé pour fournir la chaleur nécessaire au vaporeformage.

1. Equilibrer les deux réactions
2. Le vaporeformage est-il un procédé le plus économique pour produire l'hydrogène industriel ?
3. Le vaporeformage est-il un procédé le plus écologique pour produire l'hydrogène industriel ?
4. Afficher les types des chaleurs des deux réactions par « endothermique », ou par « exothermique », justifier

Solution d'exercices

Solution de l'exercice n°1

Réponse

1. n est appelée le nombre quantique principal

2) On dit qu'un atome est dans son état fondamental lorsqu'il se trouve dans son état le plus stable

L'état fondamental de l'atome d'hydrogène correspond à $n=1$

3) Le niveau noté : $n=\infty$ représente l'atome à l'état ionisé

4) Énergie minimale nécessaire pour ioniser un atome d'hydrogène à partir de son état fondamental

$$\Delta E = E_{\infty} - E_1 = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV}$$

5) Un atome d'hydrogène qui a la configuration électronique $n=3$ n'est pas dans son état

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

fondamental, mais dans un état appelé état excité

6) L'atome d'hydrogène ne peut pas se trouver dans un état situé entre les niveaux $n=1$ et $n=2$, puisque le premier état excité correspond à $n=2$

7) En effet, $E_2 - E_3 = -h/c\lambda \Rightarrow \lambda = hc/E_3 - E_2 \Rightarrow \lambda = 6,567 \times 10^{-7} \text{ m}$

Cette radiation est visible, car sa longueur d'onde dans le vide est comprise entre 400 nm et 800 nm

Solution de l'exercice n°2

Réponse

1) Calculons, en joules puis en électronvolts, l'énergie contenue dans un quantum d'énergie lumineuse associé à une radiation monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$.

$$E = h/c\lambda = 3,6 \times 10^{-19} \text{ J} = 2,3 \text{ eV}$$

1) a) Calculons la longueur d'onde λ .

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \Delta = -4,99 - (-10,45) = -4,99 - (-10,45) = 5,46 \text{ eV} = 8,75 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\lambda = hc/E = 0,227 \mu\text{m}$$

b. L'atome passe d'un niveau d'énergie élevé (état excité) à un niveau d'énergie inférieur, plus stable ; cette transition s'accompagne d'une émission.

c. Cette radiation n'appartient pas au domaine visible, mais au proche UV.

Spectres d'émission et d'absorption sont complémentaires. Les raies émises dans le premier cas correspondent à de la lumière absorbée dans le second cas, car elles invoquent des transitions entre les mêmes niveaux.

2) Spectres d'émission et d'absorption sont complémentaires. Les raies émises dans le premier cas correspondent à de la lumière absorbée dans le second cas, car elles invoquent des transitions entre les mêmes niveaux.

E. Exercices sur la production d'hydrogène

Solution de l'exercice n°1

Réponse

La production d'hydrogène peut se faire principalement par reformage du méthane à la vapeur et par électrolyse de l'eau, deux méthodes qui présentent des impacts environnementaux et coûts variés. Le développement de technologies durables et l'optimisation de procédés sont essentiels pour réduire l'empreinte carbone de l'hydrogène, souvent considéré comme un vecteur d'énergie propre. En France, l'orientation vers l'hydrogène vert prend de l'ampleur pour atteindre les objectifs de transition énergétique.

Hydrogène et Systèmes Électrochimiques

Master I Hydrogène Vert vecteur d'Énergie (HVE)

Solution de l'exercice n°2

Réponse

1.1. La réaction n'est pas spontanée parce que il faut un générateur de tension continue maintient de l'ordre de 2 V.

1.2. Les couples d'oxydoréduction qui participent à l'électrolyse sont ° $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $2\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$. Écrire la demi-équation électronique correspondant à la formation du dihydrogène.

À l'anode, : $2 \text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} \rightarrow \text{O}_{2\text{gaz}} + 4 \text{H}^+_{\text{aq}} + 4 \text{e}^-$

A la cathode, : $4 \text{H}^+_{\text{aq}} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_{2\text{gaz}}$

La réaction globale de l'électrolyse de l'eau est la suivante : $2 \text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} \rightarrow 2 \text{H}_{2\text{gaz}} + \text{O}_{2\text{gaz}}$

1.3. À quelle électrode se dégage le dihydrogène : cathode ou anode ? Justifier votre réponse.

- ✓ Au niveau d'anode, l'électricité dégage de l'oxygène ;
- ✓ Au niveau de la cathode, l'électricité dégage de l'Hydrogène.

Justifier votre réponse.

- 1 Dioxygène : rallume une bûchette incandescente

Incandescente

- 2 Dihydrogène : petite explosion lors de la présentation d'une flamme

1.4. À quel pôle du générateur cette électrode est-elle branchée?

Un générateur de tension continue maintient une tension de l'ordre de 2 V.

Solution de l'exercice n°3

Réponse

1. Equilibrer les deux réactions

Réaction 1: $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$

Réaction 2 : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

2. Le vaporeformage est –il un procédé le plus économique pour produire l'hydrogène industriel ?

Oui le procédé le plus économique

3. Le vaporeformage est l-il un procédé le plus écologique pour produire l'hydrogène industriel. ?

Non le procédé n'est pas écologique

4. Afficher les types des chaleurs des deux réactions par « endothermique », ou par « exothermique », justifier

Réaction 1: $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ Endothermique

Réaction 2: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ Exothermique

Justifier

ΔG positive: $\Delta G = + 190 \text{ kJ/mole}$ “Endothermique”

ΔG négative: $\Delta G = - 190 \text{ kJ/mole}$ “Exothermique”