EXERCICE A (5 points)
L'ACIDE FORMIQUE POUR STOCKER LE DIHYDROGÈNE ?

Le dihydrogène $H_{2(g)}$ est envisagé pour remplacer l'essence dans les moteurs à explosion, ou pour alimenter les piles à combustible, car son oxydation ne produit que de l'eau. Cependant, le dihydrogène pose certaines difficultés techniques : il est gazeux à température ambiante et hautement inflammable.

Une alternative consiste à « stocker » le dihydrogène en le faisant réagir avec du dioxyde de carbone pour former de l'acide formique, lequel est liquide et peu inflammable aux températures et pressions ambiantes. Pour récupérer le dihydrogène en vue de son utilisation, la transformation inverse est réalisée.

Dans cette perspective, des chercheurs de l'université de Rice (Etats-Unis) ont récemment trouvé un procédé catalytique permettant de produire de l'acide formique à bas coût.

Voici deux extraits parus dans des articles de vulgarisation scientifique :

Document 1. De l'acide formique dans le moteur.
« (…) Un litre d'acide formique contient plus de 53 grammes d'hydrogène, contre à peine 28 grammes pour un même volume d'hydrogène pur, pressurisé à 350 bar. »
D'après : www.enerzine.com

Document 2. Production de l'acide formique.
« (…) Avec leur réacteur actuel, les ingénieurs de l'université de Rice ont généré de l'acide formique, (…), en solution aqueuse contenant à peu près 30 % en masse d'acide formique, soit environ 7,0 $mol \cdot L^{-1}$ ».
D'après : www.futura-science.fr

Données :

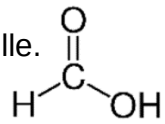
- Loi des gaz parfaits : $P\,V = n\,R\,T$, où P est la pression du gaz en Pa, V son volume en m^3, n sa quantité de matière en mol, T sa température en K et R la constante des gaz parfaits, R = 8,314 $J.K^{-1} \cdot mol^{-1}$.
- 1 bar = 10^5 Pa
- 1 m^3 = 10^3 L
- Conversion de température : $T(K) = \theta(°C) + 273{,}15$
- Masse molaire moléculaire de l'acide formique : M_1 = 46,0 $g \cdot mol^{-1}$
- Masse molaire moléculaire du dihydrogène : M_2 = 2,0 $g \cdot mol^{-1}$
- Masse volumique de l'acide formique pur à 25 °C : ρ = 1,22 $g \cdot mL^{-1}$
- Préfixes utilisés pour la nomenclature :

Nombre d'atomes de carbone	1	2	3	4	5
Préfixe	méth-	éth-	prop-	but-	pent-

Partie A - Intérêt de l'acide formique pour le stockage du dihydrogène

L'objectif de cette partie A est d'étudier l'intérêt de l'acide formique pour le stockage du dihydrogène par rapport au stockage du gaz sous pression.

1. La formule semi-développée de l'acide formique est donnée ci-contre.
Justifier que cet acide se nomme acide méthanoïque dans la nomenclature officielle.



2. Vérifier qu'un litre de dihydrogène à la pression P = 350 bar et à la température θ = 25 °C contient une masse m = 28 g de dihydrogène. On supposera que ce gaz obéit à l'équation des gaz parfaits dans ces conditions de température et de pression.

Pour récupérer le dihydrogène à partir de l'acide formique, on réalise une transformation dont l'équation de réaction est :

$$HCOOH\ (\ell) \rightarrow H_2(g) + CO_2(g)$$

Cette transformation est considérée comme totale.

3. Vérifier qu'un litre d'acide formique permet de produire 53 g de dihydrogène, comme indiqué dans le **document 1**.

4. Citer deux avantages de l'acide formique pour le stockage du dihydrogène par rapport au stockage du gaz sous pression.

Partie B – Contrôle de la teneur en acide formique d'une solution aqueuse d'acide formique

On met en œuvre une méthode conductimétrique pour contrôler rapidement la teneur en acide formique d'une solution aqueuse d'acide formique préparée par les chercheurs de l'université de Rice.

À cet effet :

- On dilue 100 fois la solution aqueuse S_0 d'acide formique préparée par les chercheurs. On obtient une solution fille S_1 de concentration C_1.
- prélève un volume V_1 = 1,00 L de cette solution S_1.
- On réalise une mesure de la conductivité de la solution S_1.

L'équation de la réaction acido-basique de l'acide formique avec l'eau est :

$$HCOOH(aq) + H_2O \leftrightarrows HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq) \quad \text{(réaction 1)}$$

En vue de relier la conductivité à la concentration, on fait les hypothèses suivantes :

- On néglige l'effet de l'autoprotolyse de l'eau.
- On suppose que les seules espèces contribuant significativement à la conductivité de la solution sont les ions oxonium, H_3O^+, et les ions formiate, $HCOO^-$.

Données :

- L'acide formique est un acide faible, il appartient au couple acide-base, acide formique / ion formiate : $HCOOH$ / $HCOO^-$
- Constante d'acidité du couple acide-base de l'acide formique $K_A = 1{,}77 \times 10^{-4}$
- Conductivités molaires ioniques à 25 °C :

$$\lambda(H_3O^+) = 35{,}0\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}\ ; \quad \lambda(HCOO^-) = 5{,}46\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

- Concentration standard : $c^0 = 1{,}00\ mol \cdot L^{-1}$

5. Exprimer la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations et des conductivités molaires ioniques des ions oxonium et des ions formiate.

6. En déduire une relation entre σ, $\lambda(H_3O^+)$, $\lambda(HCOO^-)$, V_1 et l'avancement x_f en fin de réaction pour la réaction 1 (x_f en mol).

La mesure de la conductivité de la solution S_1 donne : $\sigma = 144$ mS · m^{-1}.

7. Montrer que l'avancement en fin de réaction a pour valeur :

$$x_f = 3{,}56 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On admet que la constante d'équilibre K_A peut s'écrire en fonction de l'avancement en fin de réaction x_f (x_f en mol) sous la forme approchée :

$$K_A = \left(\frac{x_f}{V_1}\right)^2 \times \frac{1}{C^0 \times C_1}$$

8. Déterminer la valeur de la concentration molaire C_1 de la solution S_1.

9. En déduire la concentration molaire C_0 de la solution S_0. Comparer qualitativement la concentration obtenue à la teneur en acide formique annoncée dans l'article du document 2.