L'acide formique pour stocker le dihydrogène ?

Bac 2022 Asie Jour 2 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

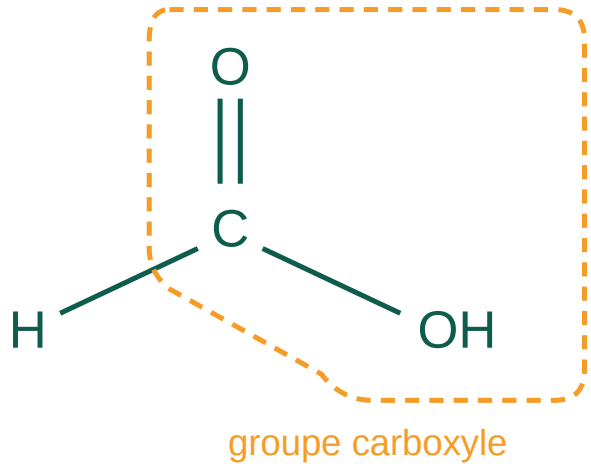
1 Justifier que l'acide formique, dont la formule semi-développée est donnée, se nomme acide méthanoïque dans la nomenclature officielle.

La molécule porte le groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$: c'est un acide carboxylique, dont le nom s'écrit « acide …oïque ».

Sa chaîne carbonée ne comporte qu'un seul atome de carbone : le préfixe est « méth- », et la terminaison « -an- » indique l'absence de liaison double entre atomes de carbone.

Un atome de carbone et un groupe carboxyle : acide méthanoïque.

MÉTHODE
Pour nommer une molécule : 1) repérer le groupe caractéristique, qui donne la famille et la terminaison ; 2) compter les atomes de carbone de la chaîne, qui donnent le préfixe.



1 · Formule semi-développée de l'acide formique : groupe carboxyle entouré

2 Vérifier qu'un litre de dihydrogène à la pression $P = 350$ bar et à la température $\theta = 25$ °C contient une masse $m = 28$ g de dihydrogène, le gaz étant supposé parfait.

Données utiles $R = 8{,}314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$; $1\ \mathrm{bar} = 10^5\ \mathrm{Pa}$; $1\ \mathrm{m^3} = 10^3\ \mathrm{L}$; $T(\mathrm{K}) = \theta(^\circ\mathrm{C}) + 273{,}15$; $M_2 = 2{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

Conversions : $P = 350 \times 10^5$ Pa ; $V = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}$; $T = 25 + 273{,}15 = 298{,}15$ K.

Loi des gaz parfaits : $n = \dfrac{PV}{RT}$, et $m = n\,M_2$, donc $m = \dfrac{PV}{RT}\,M_2$.

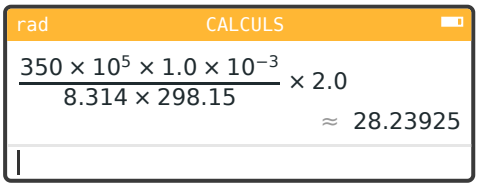
$$m = \frac{350 \times 10^5 \times 1{,}0 \times 10^{-3}}{8{,}314 \times 298{,}15} \times 2{,}0 = 28\ \mathrm{g}$$

$m = 28$ g (soit $n = 14$ mol de $\mathrm{H_2}$) : la valeur du document 1 est retrouvée.

PIÈGE
Laisser la pression en bar, le volume en litre ou la température en degrés Celsius. La loi des gaz parfaits exige des pascals, des mètres cubes et des kelvins.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $M_2 = 2{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, la donnée la moins précise du calcul.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $\rho = 1{,}22\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M_1 = 46{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_2 = 2{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{HCOOH (l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{ (g)} + \text{CO}_2\text{ (g)}$

L'acide est noté (ℓ) dans l'équation : il s'agit d'acide formique pur, de volume $V = 1{,}00\ \text{L} = 1{,}00 \times 10^3$ mL.

Quantité d'acide : $n_1 = \dfrac{\rho\, V}{M_1} = \dfrac{1{,}22 \times 1{,}00 \times 10^3}{46{,}0} = 26{,}5$ mol.

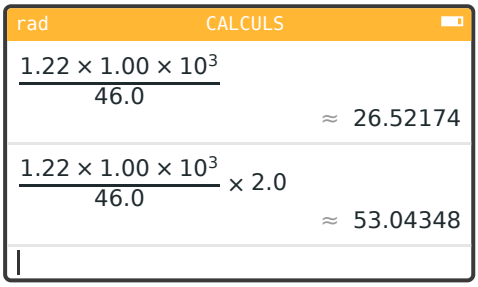
La transformation est totale et une mole d'acide libère une mole de dihydrogène : $n(\text{H}_2) = n_1$.

$$m(\text{H}_2) = n_1\, M_2 = \frac{1{,}22 \times 1{,}00 \times 10^3}{46{,}0} \times 2{,}0 = 53\ \text{g}$$

$m(\text{H}_2) = 53$ g : la valeur du document 1 est retrouvée.

PIÈGE
Utiliser les $7{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ du document 2 : cette valeur concerne la solution aqueuse des chercheurs et ne donnerait que 14 g. Le document 1 parle d'acide pur.

À LA CALCULATRICE



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

- L'acide formique est liquide à température et pression ambiantes : il se stocke sans réservoir à 350 bar.
- Il est peu inflammable, alors que le dihydrogène l'est fortement : le stockage est plus sûr.

Liquide dans les conditions ambiantes, et peu inflammable.

COMPRENDRE
Autre avantage recevable : à volume égal, l'acide fournit davantage de dihydrogène, 53 g par litre contre 28 g à 350 bar (Q2 et Q3).

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

Loi de Kohlrausch, avec les deux seuls ions pris en compte :

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)\,[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{HCOO}^-)\,[\text{HCOO}^-]$$

COMPRENDRE
Seuls les ions conduisent le courant : la molécule HCOOH, non chargée, n'apparaît pas dans la somme.

6 En déduire une relation entre σ, $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$, $\lambda(\text{HCOO}^-)$, V_1 et l'avancement x_f en fin de réaction pour la réaction 1.

D'après l'équation de la réaction 1, il se forme autant d'ions oxonium que d'ions formiate : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HCOO}^-) = x_f$.

Dans le volume V_1 : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = \dfrac{x_f}{V_1}$.

En remplaçant dans l'expression de la question 5 :

$$\sigma = \frac{x_f}{V_1}\left(\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{HCOO}^-)\right)$$

COMPRENDRE
L'égalité des deux concentrations suppose que les ions oxonium ne viennent que de la réaction 1 : c'est l'hypothèse « autoprotolyse de l'eau négligée ».

7 Montrer que l'avancement en fin de réaction a pour valeur $x_f = 3{,}56 \times 10^{-3}$ mol.

Données utiles $\sigma = 144\ \text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$; $\lambda(H_3O^+) = 35{,}0\ \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda(HCOO^-) = 5{,}46\ \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_1 = 1{,}00$ L

D'après la question 6 : $x_f = \dfrac{\sigma\, V_1}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(HCOO^-)}$, avec $V_1 = 1{,}00 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$.

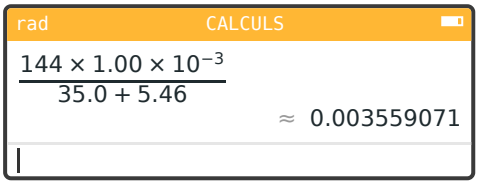
$$x_f = \frac{144 \times 1{,}00 \times 10^{-3}}{35{,}0 + 5{,}46} = 3{,}56 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$x_f = 3{,}56 \times 10^{-3}$ mol : c'est la valeur attendue.

PIÈGE
Laisser V_1 en litre : le résultat serait mille fois trop grand. Avec σ en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ et λ en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, le rapport est en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

MÉTHODE
Les millisiemens figurent au numérateur et au dénominateur : ils se simplifient, inutile de les convertir en siemens.

À LA CALCULATRICE



8 Déterminer la valeur de la concentration molaire C_1 de la solution S_1, à partir de l'expression approchée de K_A admise par le sujet.

Données utiles $K_A = \left(\dfrac{x_f}{V_1}\right)^2 \times \dfrac{1}{c^0 \times C_1}$; $K_A = 1{,}77 \times 10^{-4}$; $c^0 = 1{,}00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 1{,}00$ L ; $x_f = 3{,}56 \times 10^{-3}$ mol (Q7)

On isole C_1 dans la relation admise : $C_1 = \left(\dfrac{x_f}{V_1}\right)^2 \times \dfrac{1}{c^0\, K_A}$, avec ici V_1 en litre.

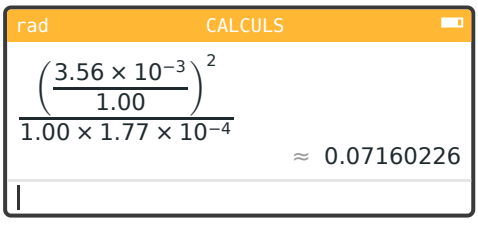
$$C_1 = \left(\frac{3{,}56 \times 10^{-3}}{1{,}00}\right)^2 \times \frac{1}{1{,}00 \times 1{,}77 \times 10^{-4}} = 7{,}16 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_1 = 7{,}16 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Reprendre $V_1 = 1{,}00 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$ comme à la question 7. Ici c^0 est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: le volume doit être en litre.

COMPRENDRE
La forme est « approchée » car elle confond la concentration d'acide restant, $C_1 - \dfrac{x_f}{V_1}$, avec C_1 : l'acide est faible, peu de molécules ont réagi.

À LA CALCULATRICE



9 En déduire la concentration molaire C_0 de la solution S_0, puis la comparer qualitativement à la teneur annoncée dans le document 2.

Données utiles S_0 diluée 100 fois ; $C_1 = 7{,}16 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q8) ; document 2 : environ $7{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La solution S_1 est obtenue en diluant 100 fois S_0 : $C_0 = 100\,C_1$.

$C_0 = 100 \times 7{,}16 \times 10^{-2} = 7{,}16\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le document 2 annonce « environ $7{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ » : la valeur mesurée est très légèrement supérieure, l'écart n'étant que d'environ 2 %.

$C_0 = 7{,}16\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en accord avec la teneur annoncée d'environ $7{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

PIÈGE

Diviser par 100 au lieu de multiplier : la solution mère S_0 est la plus concentrée.

À LA CALCULATRICE

