

NOUVELLE-CALÉDONIE (R) 2013 - EX1

Les fourmis détiennent-elles la clé du carburant du futur ? (5 pts)

L'hydrogène est souvent désigné comme le futur remplaçant des carburants fossiles. Il est facilement produit à partir d'énergie électrique. Écologique et performant, il n'en présente pas moins de nombreux inconvénients. Extrêmement inflammable, il doit être stocké dans d'encombrantes bouteilles pressurisées. Autant d'obstacles à son utilisation, que les scientifiques de l'EPFL et leurs confrères du Leibniz-Institut für Katalyse ont levés, en stockant l'hydrogène sous la forme d'acide formique. Grâce à un catalyseur et au CO_2 présent dans l'atmosphère, les scientifiques ont transformé l'hydrogène en acide formique.

Plutôt qu'une lourde bouteille de fonte remplie d'hydrogène sous pression, ils obtiennent ainsi une substance très peu inflammable et liquide à température ambiante. Une solution pour accumuler l'énergie des sources renouvelables comme le solaire ou l'éolien, ou alimenter la voiture de demain.

En novembre 2010, seconde étape. Les laboratoires sont parvenus à provoquer le phénomène inverse : par le biais d'une catalyse, l'acide formique retourne de manière totale à l'état de CO_2 et d'hydrogène, lequel peut ensuite être transformé en énergie électrique. Un prototype fonctionnel, peu encombrant et d'une puissance de deux kilowatts est d'ores et déjà au point.

Stocker les énergies renouvelables

« Imaginez par exemple que vous ayez des cellules solaires sur votre toit, explique Gabor Laurenczy, professeur au Laboratoire de chimie organométallique et médicinale et chef de Groupe de catalyse pour l'énergie et l'environnement. Par mauvais temps ou durant la nuit, votre pile à combustible (H_2 , O_2) vous restitue le trop-plein d'énergie accumulé quand le soleil brillait. » Dans une telle configuration, le procédé permet de restituer plus de 60% de l'énergie électrique de départ.

Cette solution est extrêmement sûre. L'acide formique libère de manière continue de très petites quantités d'hydrogène, « juste ce dont vous avez besoin sur le moment pour votre consommation électrique », relève le chercheur.

Autre avantage par rapport au stockage conventionnel, le procédé permet de stocker presque le double d'énergie à volume égal. En effet, un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 grammes d'hydrogène, contre à peine 28 grammes pour un même volume d'hydrogène pur pressurisé à 350 bars.

Enfin, les chercheurs ont travaillé sur un procédé de catalyse basé sur le fer, métal facilement disponible et peu coûteux en comparaison des métaux « nobles » comme le platine ou le ruthénium.

De l'acide formique à la pompe

C'est sans doute dans le domaine automobile que l'invention présente les potentiels les plus intéressants. Actuellement, les prototypes produits par certaines grandes marques stockent l'hydrogène sous forme classique, avec les problèmes que l'on sait : danger d'explosion, volume important occupé par le réservoir pressurisé, difficultés pour faire le plein rapidement...

Les véhicules du XXI^{ème} siècle pourraient rouler à l'acide formique. Cette solution permet un stockage de l'hydrogène non seulement plus sûr, mais également plus compact et plus simple à remplir à la pompe - l'acide formique est liquide à température ambiante. « Techniquement, c'est tout à fait faisable. D'ailleurs, de grands constructeurs nous ont contactés en 2008, quand le baril du pétrole a atteint des sommets, confie Gabor Laurenczy. À mon sens, le seul obstacle est économique. » Il s'écoulera encore quelques années avant de peut-être pouvoir faire le plein à la première fourmilière croisée sur le chemin.

Toutes les questions sont indépendantes.

1. L'acide formique dans de nouvelles chaînes énergétiques

Données

• Formule développée de l'acide formique :



• Densité de l'acide formique par rapport à l'eau : $d_{\text{AH}} = 1,22$

• Masse volumique de l'eau $\rho = 1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$

• Masse molaire atomique de l'hydrogène : $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

• Masse molaire atomique de l'oxygène : $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

• Masse molaire atomique du carbone : $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.1. Donner trois arguments qui indiquent que l'acide formique serait plus avantageux que l'hydrogène dans les véhicules du futur.

1.2. Démontrer que l'affirmation du texte « un litre d'acide formique peut libérer par une transformation chimique plus de 53 grammes d'hydrogène » est vraie.

1.3. Compléter la chaîne des conversions d'énergie et des transformations chimiques en annexe avec les termes suivant : CO_2 , énergie électrique, O_2 , HCO_2H (1^{ère} S).

2. L'acide formique en milieu biologique

Dans la dernière phrase de l'article, le journaliste évoque la possibilité de faire le plein de carburant à la première fourmilière croisée sur le chemin. Depuis très longtemps les scientifiques s'intéressent à l'acide formique. En 1671, le naturaliste anglais John Ray a isolé, par distillation d'un grand nombre de fourmis mortes, un liquide incolore à forte odeur âcre et au caractère acide nommé acide formique.

2.1. Piqûre de fourmi

Les fourmis se défendent en mordant avec leurs mandibules et, pour certaines espèces, en projetant de l'acide formique dans la morsure. La réaction avec l'eau des tissus occasionne des brûlures.



Mandibules de fourmi et fourmi en position de morsure

2.1.1. Pourquoi l'acide formique est-il un acide selon la théorie de Bronsted ?

2.1.2. Écrire l'équation de la réaction chimique à l'origine des brûlures.

2.2. L'estomac du tamanoir

La digestion des aliments dans l'estomac nécessite un milieu acide de pH environ égal à 2. Chez la plupart des mammifères, ce pH est atteint grâce à la production d'acide chlorhydrique dans l'organisme.

En revanche, l'appareil digestif du tamanoir est différent en raison de son régime alimentaire : il mange jusqu'à 30 000 fourmis par jour !



Tamanoir géant (*myrmecophaga tridactyla*)

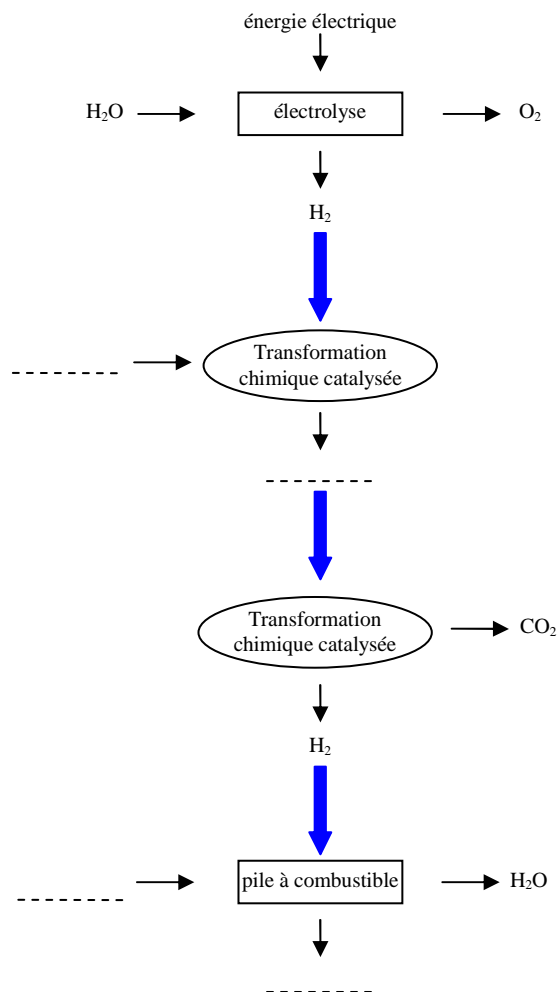
Données

- L'acide formique est un acide faible dans l'eau
- pK_A du couple acide formique / ion formiate ($\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$) : 3,8
- pK_A du couple eau / ion hydroxyde ($\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$) : 14,0
- pK_A du couple ion oxonium / eau ($\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$) : 0
- $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- $\text{pH} > -\log c$ pour une solution aqueuse d'acide faible de concentration c (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en soluté apporté.

2.2.1. Quelle est l'espèce prédominante du couple acide formique / ion formiate dans l'estomac des tamanoirs ? Justifier.

2.2.2. La concentration en acide formique apporté dans l'estomac du tamanoir est-elle égale, inférieure ou supérieure à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$? Justifier.

2.2.3. Proposer une hypothèse justifiant le fait que les tamanoirs n'ont pas besoin de produire d'acide chlorhydrique pour leur digestion.

Annexe**Chaîne des conversions d'énergie et des transformations chimiques****Correction**

1.1. Facilité de stockage ; non inflammable ; plus grande quantité de H_2 stockée par litre. [1 pt]

1.2. Réaction : $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$

1 L d'acide formique pèse 1,22 kg, soit une quantité de matière d'acide formique de $n = 1220 / (2+12+32) = 26,5 \text{ mol}$.

Chaque mole d'acide formique libère une mole de H_2 , donc un litre d'acide formique peut libérer 26,5 mol de H_2 , soit une masse $m_{\text{H}_2} = 26,5 \times 2,0 = 53 \text{ g}$. [3 pts]

D si masse d'un litre d'acide formique

1.3. De haut en bas : CO_2 ; HCO_2H ; O_2 ; énergie électrique [2 pts]

2.1.1. Capable de céder un H^+ [0,5 pt]

2.1.2. $\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ [1 pt]

-1 si simple flèche

2.2.1. À $\text{pH} = 2$, la forme prédominante est la forme acide car $\text{pH} < pK_A$ [0,5 pt]

2.2.2. Supérieure à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, car cette concentration correspond à celle d'une solution d'acide fort pour un pH de 2. Or, l'acide formique est un acide faible. Sa concentration doit donc être supérieure à celle d'un acide fort pour obtenir le même pH . [1 pt]

2.2.3. L'acidité due à l'acide formique est suffisante. [0,5 pt]