

DS7 : Mécanique et chimie

- Durée : 4h.
- La calculatrice est autorisée.
- Chaque réponse doit être justifiée.
- Même lorsque ça n'est pas précisé, toute application numérique doit être précédée d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé.

Exercice 1 : LA RHUBARBE

La rhubarbe (ci-contre) est une plante comestible au goût acidulé, utilisée notamment pour réaliser des tartes et des confitures. On en consomme les tiges, appelées pétioles : de couleur rouge, celles-ci sont riches en fibres. En revanche, ses feuilles sont toxiques et peuvent provoquer des nausées, des crampes, des diarrhées, et des calculs rénaux.

L'objet de ce problème est de comprendre certaines propriétés de la rhubarbe à partir des espèces chimiques présentes dans cette plante.



1 Acidité des pétioles

Les pétioles sont la partie comestible de la rhubarbe. Ils sont très acides, ce qui peut en rendre la consommation désagréable. Une manière d'atténuer l'acidité des pétioles est de les découper en tronçons et de les faire tremper une demi-journée dans un grand volume d'eau froide. Lorsqu'on est pressé, il est conseillé d'ajouter une cuillère de bicarbonate de soude à l'eau dans laquelle trempent les pétioles. Un trempage de quelques dizaines de minutes est alors suffisant pour atténuer l'acidité des pétioles.

On modélise les liquides présents au sein du pétiole par une solution aqueuse contenant des ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ à une concentration $c_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$.

1. Calculer le pH du liquide dans le pétiole.
2. Expliquer pour quelle raison le fait de tremper les pétioles dans l'eau froide (en l'absence de bicarbonate de soude) permet de rendre ceux-ci moins acides.
3. Quel est l'intérêt d'avoir découpé les pétioles en tronçons ?

Le bicarbonate de soude est le nom courant du solide $\text{NaHCO}_3(\text{s})$. Très soluble dans l'eau, il forme des ions Na^+ et HCO_3^- . On donne $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-) = 6,3$ à 25°C .

4. Quel est le nom officiel de l'ion HCO_3^- ? Quelle propriété acido-basique présente-t-il ?
5. Donner les représentations de Lewis les plus probables de H_2CO_3 et de HCO_3^- .
6. Quelle réaction a lieu lorsqu'on rajoute du bicarbonate de soude dans l'eau contenant les pétioles ? Calculer sa constante d'équilibre.

Pour modéliser cette transformation, on considère qu'on dispose d'un volume $V = 100 \text{ ml}$ d'une solution de H_3O^+ à la concentration c_0 , dans laquelle on ajoute une quantité de matière $n_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ sans variation de volume.

7. Déterminer les concentrations des espèces majoritaires à l'état final, puis le pH de la solution.
8. Conclure sur l'intérêt d'ajouter du bicarbonate de soude dans l'eau froide.

Les pétioles sont riches en vitamine C, autre nom de l'acide ascorbique. L'acide ascorbique, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, est un diacide, dont le diagramme de distribution est donné ci-dessous.

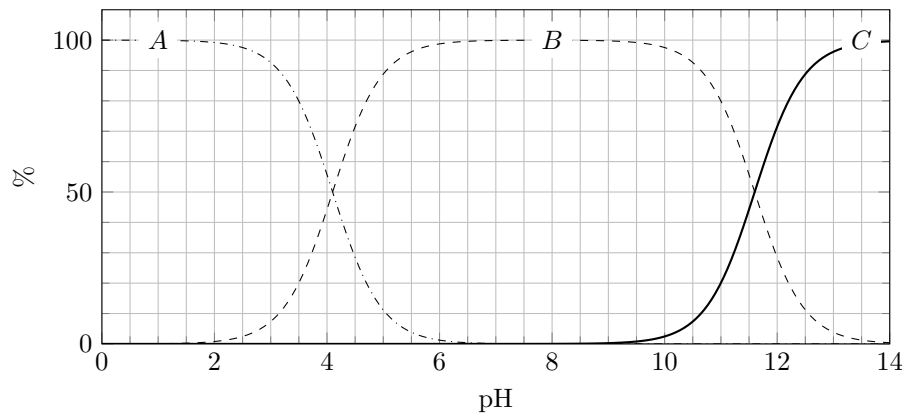


FIGURE 1 – Diagramme de distribution de l'acide ascorbique

9. Donner les formules brutes des espèces A, B et C sur le diagramme de distribution de la figure 1.
10. Sous quelle forme était majoritairement présente la vitamine C dans le pétiole de la rhubarbe ? Sous quelle forme est-elle majoritairement à l'issue de la réaction avec le bicarbonate de soude ?
11. Déterminer les proportions des différentes formes de la vitamine C dans une solution de $\text{pH} = 5$.
12. Déterminer les $\text{p}K_a$ des différents couples associés à l'acide ascorbique.

2 Toxicité des feuilles

Les feuilles de la rhubarbe présentent des risques pour la santé en raison de leur fort taux d'acide oxalique. L'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est un diacide de $\text{p}K_a$ 1,27 et 4,27. Sa forme la plus basique $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ est appelée oxalate. Une importante ingestion d'acide oxalique conduit à la formation de calculs rénaux dans les voies urinaires, sous la forme de cristaux d'oxalate de calcium $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$, qui provoquent l'obstruction de ces voies si ces derniers sont de trop grande taille.

13. Tracer le diagramme de prédominance de l'acide oxalique.
14. Le pH de l'urine est compris entre 4,5 et 7,5. Sous quelle forme rencontre-t-on majoritairement l'acide oxalique dans l'urine ?
15. La concentration typique de calcium Ca^{2+} dans l'urine est de $1 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$. Sachant que $\text{p}K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 8,2$, tracer le diagramme d'existence de CaC_2O_4 dans l'urine en fonction de $\text{pC}_2\text{O}_4^{2-}$.

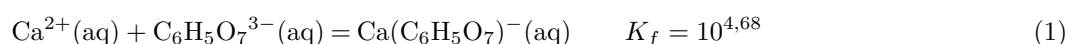
Pour modéliser de façon très simplifiée le processus de formation des calculs rénaux, on assimile l'urine à une solution aqueuse de pH constant égal à 6, contenant des ions Ca^{2+} à la concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$ (on néglige la présence des autres ions). L'apport d'acide oxalique suite à une consommation des feuilles de rhubarbe est modélisé par une introduction d'acide oxalique à la concentration de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$ dans l'urine.

16. En raisonnant sur un volume de 1 ℓ d'urine, calculer la concentration des ions à l'état final, ainsi que la quantité d'oxalate de calcium formée.

Pour diminuer le risque de formation d'oxalate de calcium dans les urines, on recommande d'ingérer du citrate de sodium $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Il s'agit d'un solide très soluble dans l'eau qui forme des ions sodium Na^+ et des ions citrate $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$. Les ions citrate sont la forme la plus basique de l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, triacide de $\text{p}K_a$ successifs 3,1, 4,8 et 6,4.

17. Écrire la réaction de dissolution du citrate de sodium dans l'eau.
18. On considère une solution de citrate de sodium à $c_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$. Calculer le pH d'une telle solution. Quel sera qualitativement l'effet de l'ingestion de citrate de sodium sur le pH de l'urine lorsque les ions citrate auront rejoint l'urine ?

Les ions citrate peuvent réagir avec les ions calcium selon la réaction :



Pour modéliser l'action du citrate dans l'urine, on considère 100 ml d'une solution aqueuse contenant des ions Ca^{2+} à la concentration de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$, auquel on ajoute 100 ml d'une solution de citrate à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$. Le pH du milieu est gardé constant à $\text{pH} = 7$.

19. Calculer les concentrations de Ca^{2+} et de $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ au moment du mélange.
20. Déterminer les concentrations de toutes les espèces à l'état final.
21. Y a-t-il précipitation de l'oxalate de calcium si l'acide oxalique est introduit à la concentration de $1 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$ dans cette solution aqueuse ? Conclure sur l'efficacité du traitement.

3 Titration de l'acide oxalique dans la rhubarbe

On cherche à connaître la quantité d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ présente dans la rhubarbe. Pour cela, on récupère de la rhubarbe (feuilles et tiges) qu'on dessèche afin d'enlever l'eau qu'elle contient. On récupère une masse $m_0 = 280 \text{ g}$ de cette matière sèche qu'on soumet à une série de traitements (broyage, acidification, filtrage...) afin d'obtenir un volume $V_{\text{filtrat}} = 1,00 \text{ l}$ d'une solution S_0 d'acide chlorhydrique contenant l'acide oxalique initialement présent dans la rhubarbe (on négligera toutes les autres espèces en solution encore présentes à l'issue de ce traitement).

On envisage un titrage de la solution S_0 par de la soude à $C_{\text{HO}^-} = 5 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Pour cela, on prélève un volume $V_0 = 10 \text{ ml}$ de la solution S_0 . On rappelle que les $\text{p}K_a$ successifs de l'acide oxalique sont 1,27 et 4,27.

22. Rappeler ce qu'est l'acide chlorhydrique. Quelle est la concentration en ions H_3O^+ d'une solution d'acide chlorhydrique à $5 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$?
23. Écrire les réactions de titrage se produisant lors de l'ajout de soude.
24. On a effectué un suivi pH-métrique de ce titrage (figure 2). Les réactions de titrage sont-elles simultanées ou successives ? Expliquer pourquoi ce protocole de titrage n'est pas adapté pour avoir une connaissance précise de la quantité d'acide oxalique présent dans S_0 .

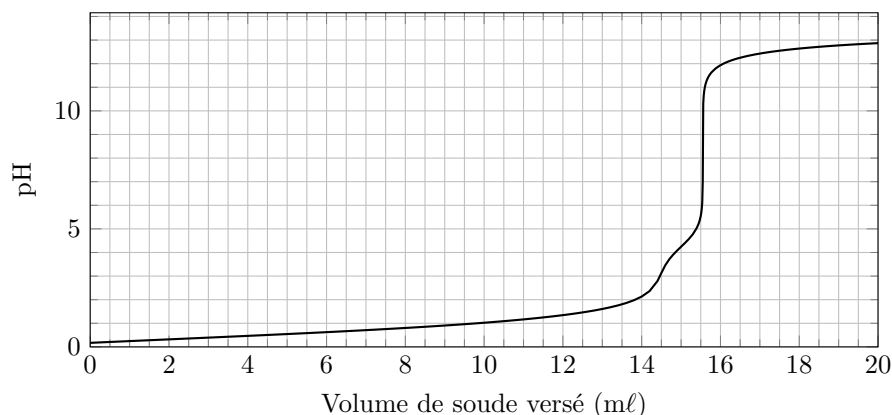
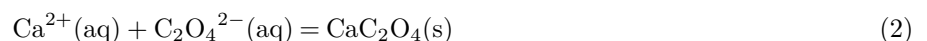


FIGURE 2 – Titrage de $V_0 = 10 \text{ ml}$ de solution S_0 par la soude à $5,00 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$

On ajoute quelques gouttes de soude concentrée (volume négligeable) dans la solution S_0 de manière à ajuster le pH aux alentours de 7. On obtient ainsi la solution S_1 , dans laquelle l'acide oxalique a été intégralement converti en ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. On effectue le titrage de $V_1 = 10,0 \text{ ml}$ de la solution S_1 par une solution de chlorure de calcium $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$ de concentration $C_B = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. La réaction de titrage est :



25. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.

On effectue un suivi conductimétrique de ce titrage. Pour cela, on relève la conductivité σ de la solution en fonction du volume V_B de solution de chlorure de calcium versé, puis on trace la conductivité corrigée de l'effet de la dilution $\sigma' = \sigma \frac{V_1 + V_B}{V_1}$ en fonction de V_B . La courbe de titrage est représentée figure 3.

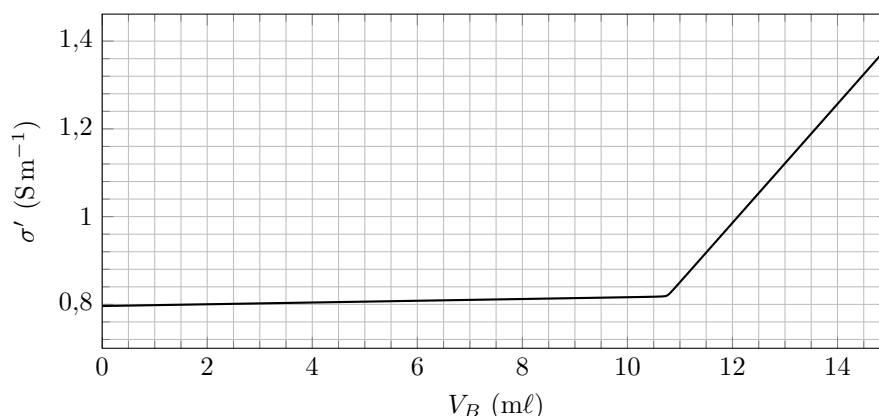


FIGURE 3 – Titrage conductimétrique de $V_1 = 10 \text{ ml}$ de solution S_1 par le chlorure de calcium à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$

26. Déterminer le volume équivalent du titrage. En déduire la concentration d'oxalate dans la solution.

27. Interpréter qualitativement la forme de la courbe de titrage. On donne les conductivités ioniques molaires :

Ion	Ca^{2+}	Cl^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
λ_i^0 ($\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$)	11,9	7,6	14,8

28. Calculer la masse, en mg, d'acide oxalique présent dans la rhubarbe pour 100 g de matière sèche, sachant que $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90,0 \text{ g mol}^{-1}$. Cette masse est normalement comprise entre 500 et 2400 mg/100g. Le résultat obtenu est-il cohérent ?

Exercice 2 : REBOND D'UNE GOUTTE D'EAU

Il est possible de réaliser par traitement chimique d'une plaque métallique une surface plane parfaitement hydrophobe : une goutte d'eau posée sur cette surface n'y est en contact qu'en un seul point et on constate qu'elle adopte une forme sphérique si elle est suffisamment petite (observation O1).

Lorsqu'on lâche une goutte sphérique de rayon $a_0 \approx 0,1 \text{ mm}$ sans vitesse initiale à une hauteur $h = 10 \text{ cm}$ au-dessus de la plaque supposée horizontale et qu'on filme avec une caméra rapide, on constate que la goutte reste au contact du plan hydrophobe pendant une durée τ de l'ordre de quelques millisecondes (observation O2). Pendant cette phase, la goutte s'aplatit puis s'arrondit avant de décoller.

Une fois qu'elle a décollé, la goutte qui a récupéré sa forme sphérique remonte jusqu'à une altitude maximale inférieure à h avant de retomber. Le processus se répète ensuite avec cinq à dix rebonds perceptibles (observation O3).

Le but du problème est de proposer des modèles simples tentant d'interpréter ces observations. Données numériques :

- masse volumique de l'eau $\rho_e = 1,0 \text{ kg } \ell^{-1}$;
- coefficient de tension superficielle entre l'air et l'eau : $A = 7,0 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$;
- rayon de la goutte considérée : $a_0 = 1,0 \text{ mm}$;
- hauteur depuis laquelle les gouttes sont lâchées : $h = 10 \text{ cm}$;
- champ de pesanteur terrestre $g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$.

1 Forme des gouttes

Dans toute cette partie, la goutte est supposée au repos. Pour faciliter les calculs, on adopte une géométrie différente de la réalité en considérant la goutte cylindrique de rayon a et de hauteur e comme représenté sur la figure 1

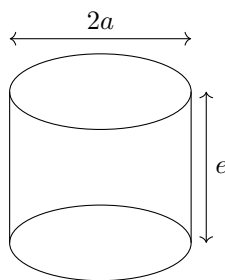


FIGURE 1 – Modélisation de la goutte d'eau.

Du fait que le contact avec la goutte réelle est ponctuel, on admet que, dans le modèle cylindrique, toute la surface du cylindre (y compris sa base) est en contact avec l'air. L'expérience montre que les interactions entre l'eau et l'air sont associées à une énergie potentielle de la forme $E_{p,t} = AS$ où S est l'aire de l'interface eau-air et A une constante positive appelée coefficient de tension superficielle.

1.1 Rôle de la tension superficielle

Dans cette partie, on néglige la pesanteur.

1. Exprimer le volume V de la goutte cylindrique et sa surface totale de contact avec l'air S en fonction de a et e .
2. En déduire son énergie potentielle de tension superficielle en fonction de a , A et V :
3. Montrer que, pour V et A fixés, la valeur a_0 de a pour laquelle $E_{p,t}$ passe par un minimum est

$$a_0 = \left(\frac{V}{2\pi} \right)^{1/3} \quad (1)$$

4. Vérifier que la valeur correspondante de l'épaisseur de la goutte est $e_0 = 2a_0$ et commentez.
5. En déduire l'expression du minimum de l'énergie potentielle en fonction de A et a_0 .
6. Donner des expressions approchées de $E_{p,t}(a)$ lorsque $a \rightarrow 0$ et lorsque $a \rightarrow \infty$. Tracer l'allure du graphe de $E_{p,t}$ en fonction de a .
7. Déterminer, pour V et A fixés, l'expression de $\frac{d^2 E_{p,t}}{da^2}(a_0)$ en fonction de A . En déduire qu'au voisinage de $a = a_0$, on peut mettre, à une constante additive près, l'énergie potentielle de tension superficielle sous une forme analogue à l'énergie potentielle élastique d'un ressort de raideur k , de longueur à vide l_0 et de longueur a avec

$$k = 12\pi A \quad \text{et} \quad l_0 = a_0 \quad (2)$$

1.2 Influence de la pesanteur

Dans cette partie, on prend en compte la pesanteur. On prend l'origine des énergies potentielles de pesanteur à la base de la goutte de telle sorte que les cotes de ses faces inférieure et supérieure soient respectivement $z = 0$ et $z = e$. On fait l'hypothèse que l'énergie potentielle de pesanteur modifie très peu la valeur a_0 de a qui rend minimale l'énergie potentielle totale de la goutte. On supposera notamment que la relation entre V et a_0 obtenue à la question 3 reste vraie.

8. Redonner l'expression de l'énergie potentielle de pesanteur pour une altitude z du centre de gravité de la goutte.
9. Montrer que la masse m de la goutte est donnée par $m = 2\pi\rho_e a_0^3$.
10. Sachant que $z = \frac{e}{2}$ et sous les hypothèses énoncées précédemment, montrer que l'énergie potentielle de pesanteur de la goutte s'écrit :

$$E_{p,g} = \frac{2\pi\rho_e g a_0^6}{a^2} \quad (3)$$

On note a_1 la valeur qui rend minimale l'énergie potentielle totale de la goutte.

11. Déterminer l'équation satisfaite par a_1 .
12. Comme on suppose que la pesanteur ne modifie que très peu la valeur de a qui rend l'énergie potentielle totale minimale, on note $a_1 = a_0(1 + \varepsilon)$ avec $\varepsilon \ll 1$. Déterminer, à l'ordre 1, l'expression de ε en fonction de a_0, ρ_e, g et A . On rappelle que pour $\varepsilon \ll 1$, à l'ordre 1, on a $(1 + \varepsilon)^\alpha = 1 + \alpha\varepsilon$.
13. Interpréter le signe de ε .
14. Calculer la valeur numérique de ε . Le résultat est-il cohérent avec l'hypothèse $\varepsilon \ll 1$?

2 Modèle mécanique du rebond de la goutte

L'analyse de la partie 1 conduit à modéliser la tendance d'une goutte à reprendre une forme sphérique par un ressort de raideur k . Pour prendre en compte par ailleurs l'inertie de la goutte et d'inévitables frottements internes, on adopte le modèle de la figure 2 : on attache sous une masse ponctuelle $m = 6,3 \text{ mg}$ un patin (P) plan, de masse nulle via un ressort de raideur $k = 2,6 \text{ N m}^{-1}$ et de longueur à vide e_0 et un amortisseur qui exerce sur m une force de la forme $\vec{F} = -f\dot{e}\vec{e}_z$ où e est la distance entre la masse m et le patin. Le ressort et l'amortisseur sont montés en parallèle. On néglige la masse du ressort et la masse de l'amortisseur. Dans ce modèle, toute la masse de la goutte est concentrée en son sommet.

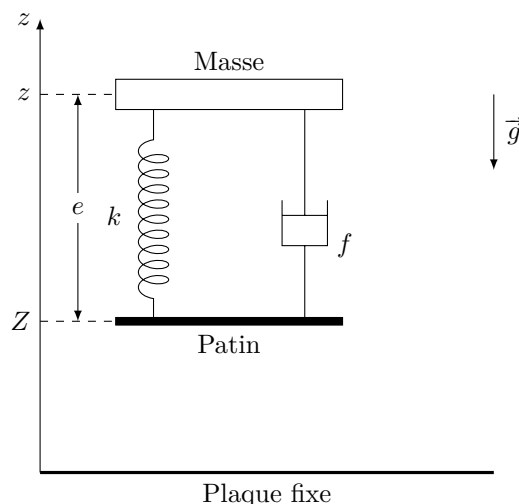


FIGURE 2 – Modèle mécanique de la goutte

À chaque instant t , on repère les mouvements du système par la cote $z(t)$ de la masse m et par la cote $Z(t)$ du patin (P), la cote nulle étant prise sur la plaque fixe.

Le système est abandonné avec les conditions initiales $z(0) = h + e_0$, $\dot{z}(0) = 0$, $e(0) = e_0$ et $\dot{e}(0) = 0$. On néglige les forces exercées par l'air.

15. En considérant que la goutte est en chute libre et que $e(t)$ reste constamment égal à e_0 , déterminer en fonction de h et g , l'expression du module de la vitesse $v_0 = |\dot{z}(t_0)|$ de la masse m à l'instant t_0 où le patin touche la plaque de cote $z = 0$. Calculer numériquement v_0 .

On fixe désormais l'origine des temps $t = 0$ au moment où le patin touche la plaque. Du fait de sa masse nulle, sa vitesse devient instantanément nulle. On repère alors l'évolution de l'épaisseur $e(t)$ avec les conditions initiales $e(0) = e_0$ et $\dot{e}(0) = -v_0$. Dans toute la suite du problème, on considère que le poids de la goutte est négligeable devant toutes les autres forces en jeu.

16. On suppose que le patin reste au contact de la plaque. Montrer que l'équation différentielle décrivant l'évolution de $\delta(t) = e(t) - e_0$ se met sous la forme

$$\ddot{\delta} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{\delta} + \omega_0^2 \delta = 0 \quad (4)$$

où l'on exprimera les constantes positives ω_0 et Q en fonction de m , k et f .

17. On suppose $Q^2 \gg 1$. En déduire que la solution générale est de la forme

$$\delta(t) = \exp\left(-\frac{\omega_0 t}{2Q}\right) (B \cos(\omega_0 t) + C \sin(\omega_0 t)) \quad (5)$$

et déterminer les expressions des constantes B et C en fonction de v_0 et ω_0 .

18. Pour $n \in \mathbb{N}$, on note T_n la suite des instants correspondant aux maxima successifs de $\delta(t)$. On admet que les oscillations de $\delta(t)$ sont perceptibles tant que leur amplitude $\delta(T_n)$ reste supérieure ou égale à 10 % de la valeur initiale $\delta(T_0)$. Exprimer le nombre d'oscillations perceptibles en fonction de Q . Combien peut-on en observer si $Q = 5$? On conservera cette valeur de Q pour la suite.

On s'intéresse désormais à la possibilité de décollement du patin. On note $\vec{R} = R\vec{e}_z$ l'action de contact exercée par la plaque fixe sur le patin.

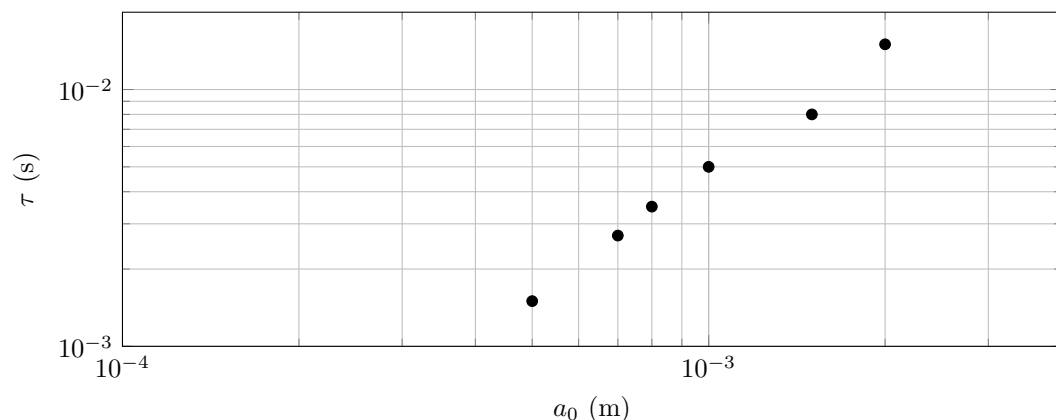
19. Établir l'expression de R en fonction de k , f , δ et $\dot{\delta}$.
20. En limitant les calculs à l'ordre 1 en $1/Q$, montrer que

$$R = m\omega_0 v_0 \exp\left(-\frac{\omega_0 t}{2Q}\right) \left(\sin(\omega_0 t) + \frac{1}{Q} \cos(\omega_0 t)\right) \quad (6)$$

21. Déterminer l'instant $\tau > 0$ où le patin décolle. Calculer sa valeur. Le modèle est-il en accord avec les observations ?
22. On néglige le terme $1/Q$ dans l'expression de τ . En utilisant les résultats de la partie 1, montrer que le modèle prévoit que l'évolution de τ en fonction de a_0 est donnée par

$$\log(\tau) = \text{constante} + \frac{3}{2} \log(a_0) \quad (7)$$

23. Une étude expérimentale sur des gouttes dont les rayons sont compris entre 0,5 mm et 2 mm a permis de tracer le graphe suivant

FIGURE 3 – Évolution de τ en fonction de a_0

Cette expérience valide-t-elle le modèle étudié ici ?