

CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, le candidat doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera le sujet.

Ce sujet comporte 15 pages numérotées de 1 à 15.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les défenses naturelles du monde végétal

Pour assurer leur croissance et leur survie, les végétaux mettent en place différentes stratégies de défense. Les végétaux sont des organismes qui ne peuvent fuir un environnement hostile. Ils adoptent des processus de défense très étonnants tant sur leur partie aérienne que racinaire.

Le sujet comporte 2 parties indépendantes. La première traite des moyens qu'ont les végétaux de se défendre à l'aide d'une signalisation hormonale. La seconde partie discute des stratégies adoptées par les végétaux pour assimiler l'élément azote indispensable à leur croissance.

Dans chacune des parties, les sous-parties sont également indépendantes.

Toutes les données nécessaires à la résolution du sujet sont regroupées en début d'énoncé.

Certaines questions, repérées par une barre en marge, ne sont pas guidées et demandent une prise d'initiative de la part du candidat. Toute démarche engagée, même non aboutie, et toute prise d'initiative seront valorisées. Le barème prend en compte le temps nécessaire à la résolution de ces questions.

DONNÉES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

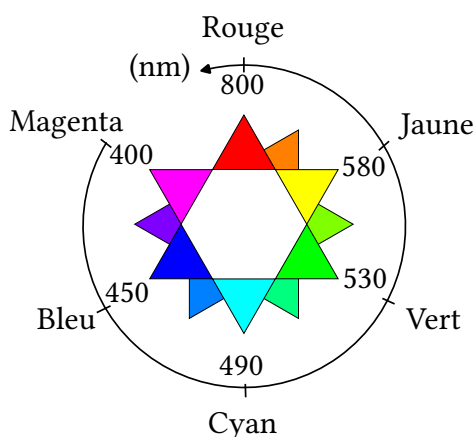
Masses molaires atomiques M et numéros atomiques Z :

Élément	H	C	N	O	S
$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	1,0	12,0	14,0	16,0	32,1
Z	1	6	7	8	16

Masses molaires moléculaires M :

$M(\text{saccharose}) = 342,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{sel de Mohr}) = M(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 392,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Cercle chromatique :



Constantes thermodynamiques à 298 K :

Constante de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 6,8 \times 10^{-38}$

Approximation à 298 K : $\frac{RT \ln(10)}{F} \approx 0,06V$

Potentiels standard à 298 K et à pH = 0 :

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})) = 1,51 \text{ V}$

Données de spectroscopie RMN ^1H :

Gamme de déplacements chimiques de quelques atomes d'hydrogène caractéristiques

Atomes d'hydrogène	-CH=O	-CH=C-	-CO-O-CH-	-CH-C=C-	-CH-C
δ (ppm)	9,5 - 10,0	4,5 - 7,0	3,5 - 4,5	1,5 - 2,5	0,9 - 1,3

Données de spectroscopie infrarouge :

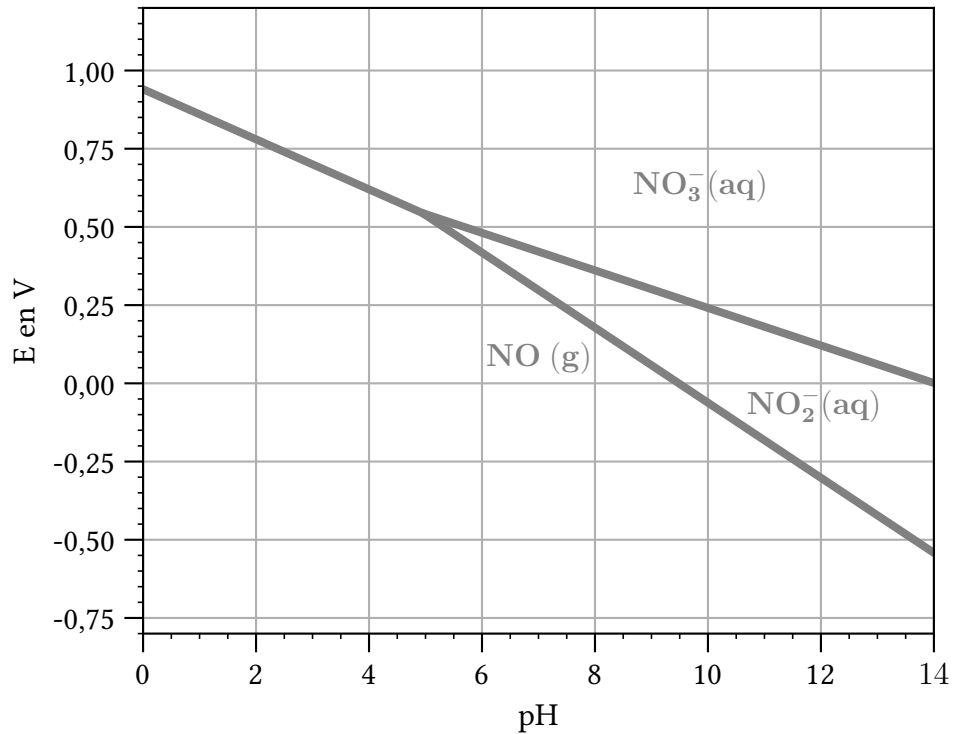
Gamme de nombres d'onde de quelques liaisons caractéristiques

Liaison	O-H(alcool)	C _{trigonal} -H	C _{tétraédrique} -H	C=C(non conjuguée)	C=C(conjuguée)
σ (cm ⁻¹)	3 300 - 3 600	3 000 - 3 100	2 800 - 3 000	1 640 - 1 680	1 600 - 1 650

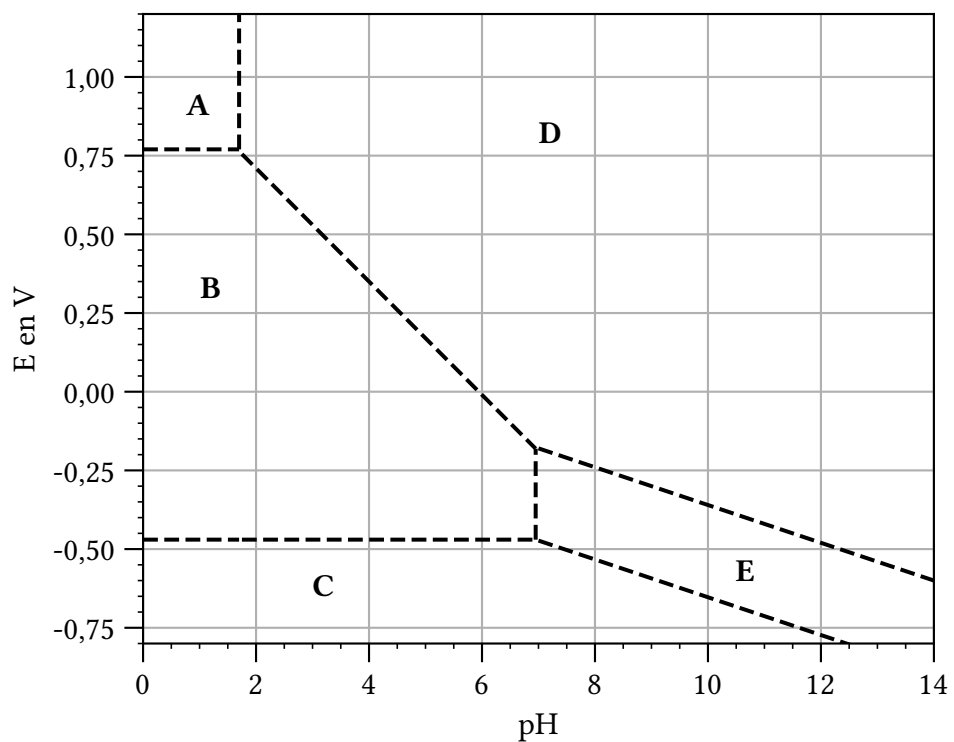
Liaison	C=O(ester)	C=O(carbonyle)	C=O(carbonyle conjugué)
σ (cm ⁻¹)	1 700 - 1 750	1 700 - 1 730	1 660 - 1 700

Diagrammes E-pH : par convention, sur chaque diagramme, il y a égalité des concentrations en espèces dissoutes à la frontière.

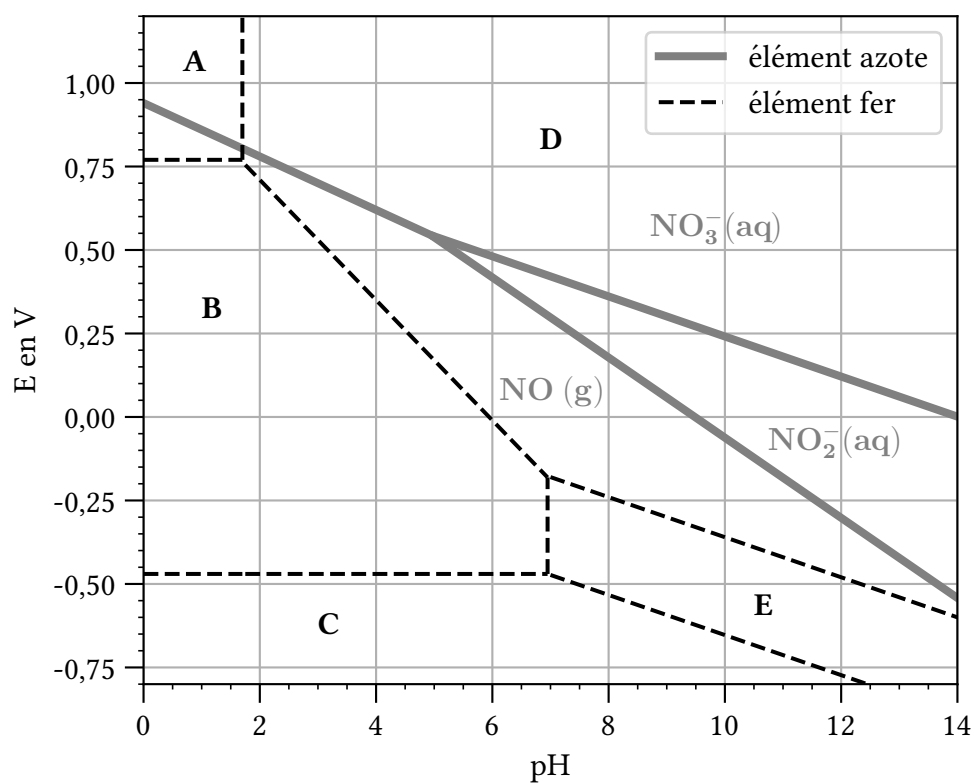
- Diagramme E-pH de l'élément azote, pour une concentration totale en espèces azotées $c_{\text{tracé}}$ dissoutes égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pour une pression partielle $p_{\text{NO}} = 1 \text{ bar}$.



- Diagramme E-pH de l'élément fer, pour une concentration totale en espèces de fer $c_{\text{tracé}}$ dissoutes égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



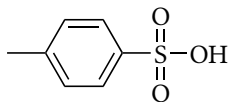
- Superposition des diagrammes E-pH de l'élément fer ($c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et de l'élément azote ($c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



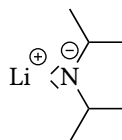
Formules semi-développées de composés organiques :



THF



APTS



LDA

I. Se défendre des attaques par une signalisation hormonale

A. Des molécules intervenant dans la signalisation hormonale

Certaines plantes mettent en place différentes stratégies de défense hormonale pour assurer leur survie. Ces défenses se caractérisent par la production d'espèces chimiques au sein du site d'infection. La régulation hormonale est contrôlée principalement par trois précurseurs : l'acide jasmonique 1, l'acide salicylique 2 et l'éthène. L'hormone végétale 3, appelée acide abscissique, semble avoir un rôle important dans la régulation de la défense chez les plantes.

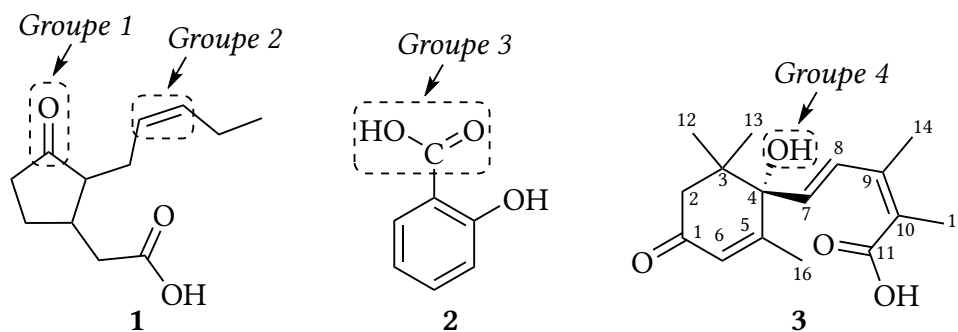


FIGURE 1 – Quelques molécules intervenant dans la signalisation hormonale

Q 1. Nommer les groupes caractéristiques encadrés dans la représentation des trois entités chimiques 1, 2 et 3 (figure 1).

Q 2. Pour chaque entité chimique 2 et 3, déterminer si elle est chirale. Justifier la réponse.

Q 3. Identifier le(s) élément(s) stéréogène(s) de l'acide abscissique 3. Choisir l'un de ces éléments et attribuer, en justifiant, son descripteur stéréochimique. Dénombrer les stéréoisomères de configuration différents de l'acide abscissique 3. Justifier la réponse.

B. Synthèse de l'acide jasmonique 1

L'acide jasmonique 1 et son dérivé 4 (figure 2) sont impliqués dans la stratégie de défense des plantes. Le schéma de la synthèse du jasmonate de méthyle 4 proposé par A.I.Meyers¹ et N.Nazarenko est décrit figures 3 et 4.

Les structures des composés THF, LDA et APTS sont présentées dans les données.

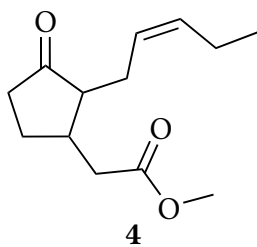


FIGURE 2 – Structure du jasmonate de méthyle 4

Q 4. Justifier le caractère acide des protons portés par l'atome de carbone noté **a** du composé 5 (figure 3). Écrire la formule de l'anion 5' obtenu par l'action du butyllithium (BuLi) sur la molécule 5.

Q 5. En justifiant votre choix, écrire le mécanisme de la réaction entre l'anion 5' et le réactif 6.

Le composé 7 est ensuite transformé en un composé activé 8 qui peut réagir avec l'organomagnésien 9 pour donner le composé 10.

1. Application to the Synthesis of Methyl Jasmonate A.I. Meyers, N. Nazarenko, J. Org. Chem, Vol 38, N°1, 1973

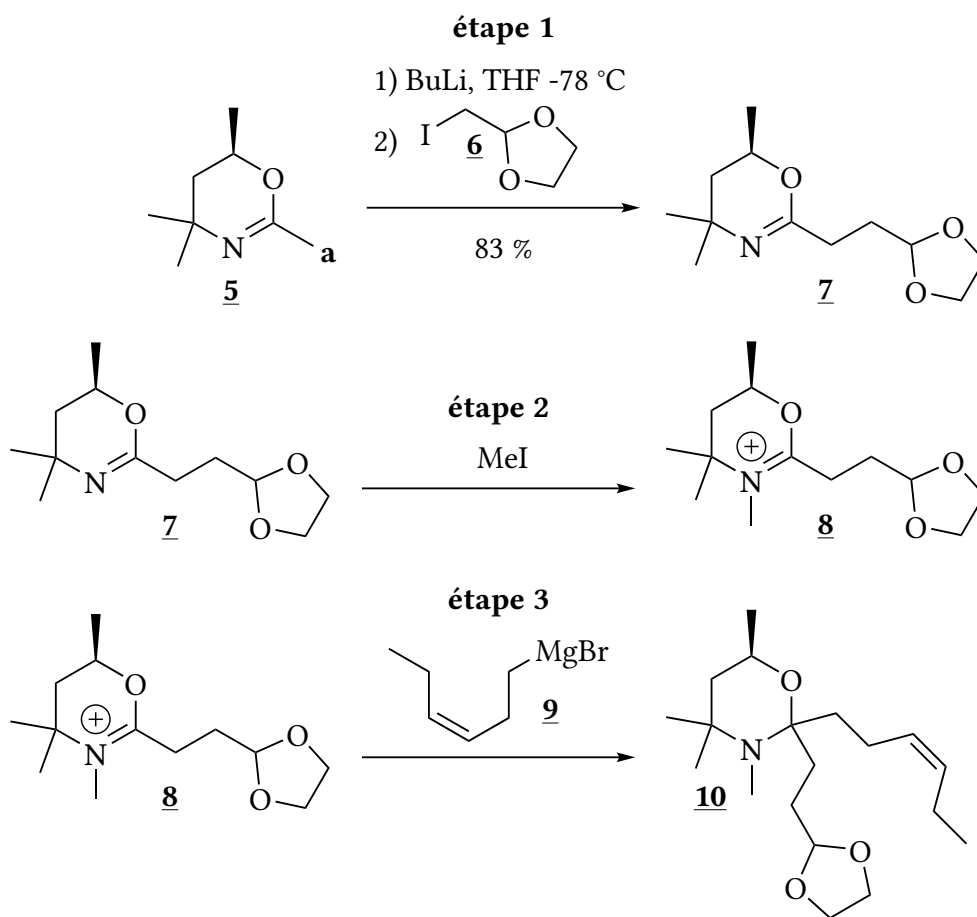


FIGURE 3 – Schéma de synthèse du composé 10

Q 6. Écrire l'équation de la réaction de formation de l'organomagnésien 9 à partir des réactifs de votre choix. Indiquer les précautions expérimentales à mettre en place et proposer, en justifiant, un solvant possible.

Q 7. Dessiner le schéma légendé du montage de la synthèse de l'organomagnésien 9. Au moins cinq éléments légendés correctement sont attendus.

Q 8. Identifier, en justifiant, les sites nucléophile et électrophile impliqués dans la formation du composé 10. En comparant les électrophilies respectives des composés 7 et 8, proposer un intérêt à la réalisation de l'étape 2 avant l'ajout de l'organomagnésien.

Le composé 10 est obtenu sous forme de deux stéréoisomères de configuration dont l'un est majoritaire.

Q 9. Dessiner les deux isomères de 10 obtenus. Identifier la relation de stéréoisométrie reliant les isomères de 10. En déduire si une séparation par une technique usuelle de laboratoire des deux composés est envisageable.

En réalité, aucune séparation n'est réalisée.

Q 10. Discuter ce choix au regard de la suite de la synthèse (figure 4).

Le composé 10 présente une fonction N-O acétal (fonction similaire à un acétal pour lequel un atome d'oxygène a été substitué par un atome d'azote).

Q 11. En supposant une réactivité similaire entre la fonction N-O acétal et la fonction acétal, proposer un mécanisme de l'hydrolyse du N-O acétal lors de l'étape 4. Le mécanisme de l'hydrolyse de la fonction acétal n'est pas attendu.

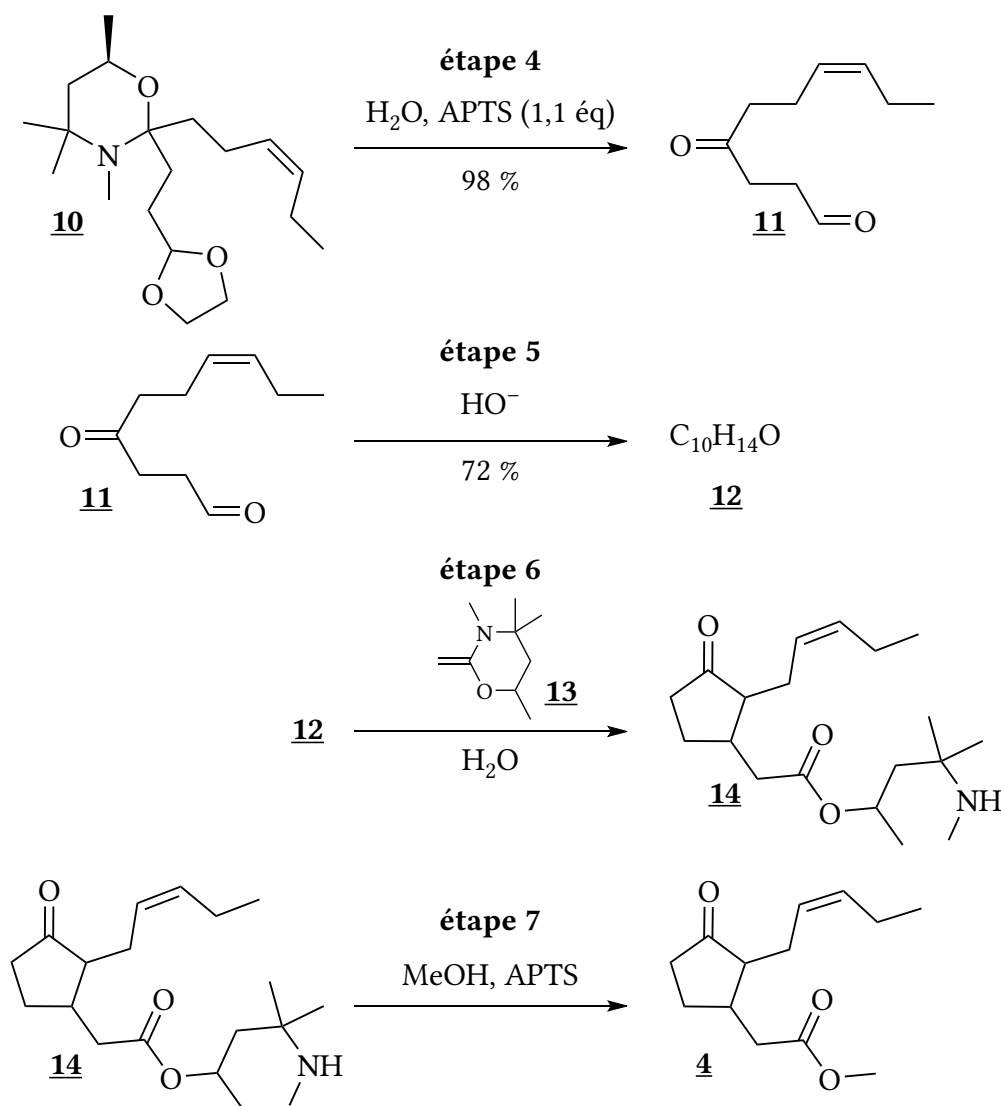


FIGURE 4 – **Schéma de synthèse du composé 4.** Abréviation utilisée : éq = équivalent.

Le nombre d'équivalent d'un réactif A est la quantité de matière de A divisée par la quantité de matière d'un réactif B, le réactif B servant de référence.

Le jasmonate de méthyle **4** est obtenu par la suite d'étapes 5, 6 et 7 (figure 4). Il est analysé par spectroscopie RMN du ^1H dans le chloroforme deutérié CDCl_3 .

- Signaux présents sur le spectre RMN du ^1H dans CDCl_3 :
 δ (ppm) : 5,38 (2H, massif); 3,70 (3H, s); 1,52 – 2,8 (12H); 0,96 (3H, t, $J = 7$ Hz)

Q 12. Attribuer les signaux à 5,38 ppm, à 3,70 ppm et à 0,96 ppm du jasmonate de méthyle **4**. Pour chaque signal, il est attendu une justification du déplacement chimique, de l'intégration et de la multiplicité.

Le composé **12** (figure 4) présente un cycle à cinq chaînons. Sa formule brute est $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Le spectre infrarouge du composé **12** présente, entre autres, des bandes remarquables vers $1\,690\text{ cm}^{-1}$ et $1\,650\text{ cm}^{-1}$.

Q 13. Déterminer la structure du composé **12** en attribuant les bandes d'absorption observées en infrarouge. Nommer la réaction associée et écrire l'équation modélisant la transformation.

Lors de l'étape 6, le composé **12** est transformé pour obtenir le composé **14**.

Le mécanisme de cette transformation implique de nombreuses étapes. Afin d'en simplifier son étude, une molécule modèle **15** est utilisée pour la représentation des premières étapes du mécanisme réactionnel présenté figure 5.

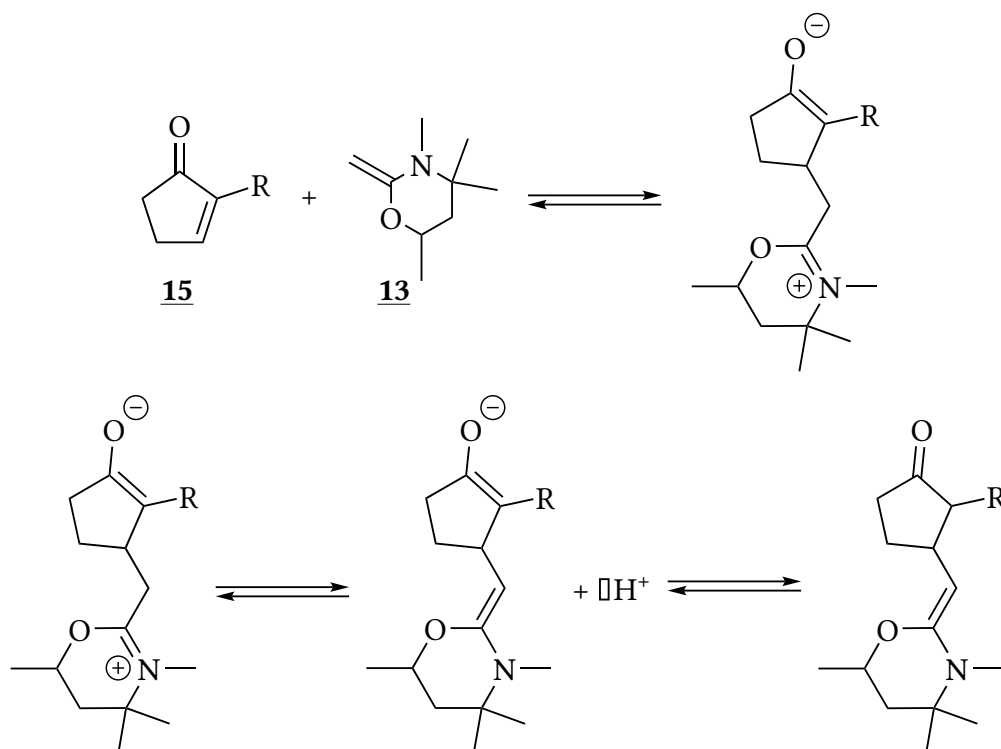


FIGURE 5 – Étude des premières étapes du mécanisme de la transformation chimique impliquée lors de l'étape 6

Q 14. Dans l'annexe A3 à rendre avec la copie, compléter le mécanisme réactionnel de la figure 5 en y faisant figurer les flèches courbes et les doublets non liants. Pour la première étape, indiquer les sites nucléophile et électrophile.

L'acide jasmonique **1** (figure 1) est obtenu par transformation du jasmonate de méthyle **4**.

Q 15. Proposer les conditions expérimentales permettant la préparation de l'acide jasmonique **1** à partir du jasmonate de méthyle **4**.

C. Dosage de l'acide salicylique dans les feuilles de blé

L'une des maladies les plus dévastatrices des plants de blé est la rouille des feuilles. Cette maladie se développe après une infection de *Puccinia tritici* f. sp. *tritici*. Une propriété remarquable des plants de blé est qu'après une première infection, un mécanisme de défense est enclenché pour les rendre résistants à de futures infections. Cette propriété est connue sous le nom de *résistance systémique acquise*.

L'équipe de chercheurs autour de El-Alwany² et A.Banni s'est intéressée à cette propriété. Elle a cherché à déterminer si l'acide salicylique **2** produit par les plants de blé, lors d'une infection, est impliqué dans la résistance systémique acquise.

Pour mener cette étude, une quantification de l'acide salicylique **2** présent dans les plants de blé est nécessaire. Un dosage suivi par spectrophotométrie du complexe formé par la réaction entre l'acide salicylique et les ions Fe³⁺ est envisagé.

Étude du cation fer (III) Fe³⁺

L'élément fer se trouve à la quatrième période et la huitième colonne du tableau périodique.

Q 16. En déduire la configuration électronique de valence à l'état fondamental d'un atome de fer et celle d'un ion Fe³⁺.

2. Spectrophotometric Quantification of Endogenous Salicylic Acid in Priming Wheat Tissue with Puccinia Triticina F. Sp. Tritici, El-Alwany & Banni. Alq J Med App Sci. 2022;5(1):119-125

Pour réaliser le dosage suivi par spectrophotométrie de l'acide salicylique, il est indispensable d'éviter la formation d'hydroxyde de fer, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. La concentration en quantité de matière C_{Fe} en ions Fe^{3+} de la solution est égale à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q 17. Écrire l'équation de la réaction de précipitation de l'hydroxyde de fer, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$.

Q 18. En détaillant la méthode et les hypothèses associées, établir l'expression de la valeur du pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ dans la solution étudiée. Calculer la valeur numérique associée. En déduire le domaine de pH dans lequel il faut se placer pour réaliser le dosage.

Équation de la réaction modélisant la formation du complexe

L'acide salicylique **2** est un diacide qui est noté AH_2 pour cette étude. Lorsqu'une solution acidifiée d'ions Fe^{3+} est mélangée à une solution aqueuse d'acide salicylique, il se forme un complexe de formule $[\text{Fe}(\text{AH})]^{2+}(\text{aq})$.

Pour cette étude, cette transformation sera supposée unique et quantitative.

Q 19. Écrire l'équation de formation de l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{AH})]^{2+}$ à partir d'acide salicylique AH_2 et d'ions Fe^{3+} .

Préparation au dosage de l'acide salicylique AH_2 en solution aqueuse

Afin de réaliser le dosage par étalonnage, une première étude des propriétés spectroscopiques du complexe est mise en œuvre à l'aide du protocole suivant.

- Une solution S est préparée en ajoutant 2,0 mL d'une solution de couleur jaune d'ions Fe^{3+} de concentration en quantité de matière égale à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 10 mL d'une solution d'acide salicylique de concentration en quantité de matière égale à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de référence R est préparée en mélangeant 2,0 mL de la solution d'ions Fe^{3+} à 10,0 mL d'eau. La solution R est de couleur jaune.

Avant d'enregistrer le spectre d'absorption de la solution S, un blanc est réalisé en utilisant la solution de référence R.

Q 20. Calculer les quantités de matière introduites des ions Fe^{3+} et de l'acide salicylique. Expliquer en quoi la mesure de la concentration en quantité de matière du complexe permet le dosage de l'acide salicylique en solution.

Q 21. En détaillant le raisonnement, expliquer la nécessité de réaliser un blanc. Justifier le choix de la solution R pour cette opération et non l'eau distillée.

Afin de réaliser un dosage par étalonnage, il convient de travailler au maximum d'absorption soit $\lambda_{\text{travail}} = 535 \text{ nm}$.

Q 22. Indiquer la couleur d'une solution aqueuse contenant le complexe étudié.

Q 23. Expliquer le choix de se placer au maximum d'absorption pour réaliser le dosage par étalonnage.

Étude du rôle de l'acide salicylique AH_2 dans la résistance systémique acquise des plants de blé

Afin de déterminer si l'acide salicylique AH_2 est responsable d'une résistance systémique acquise des plants de blé, l'équipe de El-Alwany et Banni a cherché à étudier le comportement vis-à-vis d'une infection pour des plants de blé ayant déjà été infectés et des plants de blé sains.

L'existence d'une première infection des plants peut être simulée par un apport extérieur d'acide salicylique AH_2 par pulvérisation des feuilles. Dans le cas d'une pulvérisation, l'assimilation de l'acide salicylique par les feuilles des plants est considérée comme rapide.

Le protocole expérimental de cette étude est décrit ci-après.

Plants traités par l'acide salicylique (Plants AS)	Plants témoins (Plants T)
1. Préparation : Dans un bloc de culture, une solution d'acide salicylique ($1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) est pulvérisée sur les plants AS.	1. Préparation : Dans un autre bloc de culture, de l'eau distillée est pulvérisée sur les plants T témoins.
2. Inoculation par pulvérisation : Les feuilles des plants AS sont inoculées par pulvérisation de <i>Puccinia triticina f. sp.</i>	2. Inoculation par pulvérisation : Les feuilles des plants T témoins sont inoculées par pulvérisation de <i>Puccinia triticina f. sp.</i>
3. Attente de N jours d'incubation.	
4. Extraction de l'acide salicylique dans les feuilles après N jours d'incubation : Tous les plants sont lavés par de l'eau distillée, puis séchés et broyés dans l'éthanol pour extraire l'acide salicylique. Après élimination de l'éthanol, le résidu est dissous dans un volume V d'eau identique pour chaque échantillon.	

La grandeur incidence, notée I , est une grandeur sans dimension permettant d'évaluer le développement de la maladie, rouille des feuilles de plants de blé. Plus l'incidence est élevée, plus la maladie est développée. Pour chacun des plants AS et T, l'incidence a été mesurée en fonction du nombre de jours d'incubation. Trois délais d'incubation ont été réalisés pour chaque type de plants. Les résultats sont présentés dans la table 1.

		Nombre N de jours d'incubation après inoculation de <i>Puccinia triticina f.sp.</i>		
		10 jours	20 jours	30 jours
Plants AS	I	4,44	13,33	13,33
Plants T	I	8,88	24,44	36,66

TABLE 1 – Incidence des plants AS et T en fonction du nombre N de jours d'incubation

Q 24. À partir des résultats de la table 1, montrer que les plants AS traités par l'acide salicylique ont développé une résistance à la maladie.

En voulant déterminer le rôle de l'acide salicylique dans cette résistance, l'équipe de El-Alwany et A.Banni a cherché à quantifier l'acide salicylique présent dans les plants de blé des différents échantillons.

Un excès d'ions Fe^{3+} est introduit dans chacune des solutions préparées. L'absorbance A , à la longueur d'onde λ_{travail} , de chaque échantillon est mesurée. Pour exploiter les mesures d'absorbance A , une courbe d'étalonnage (figure 6) a été réalisée pour six solutions de concentrations différentes en acide salicylique avec pour chacune un excès d'ions Fe^{3+} .

La table 2 présente les résultats des mesures en fonction des délais d'incubation. Pour les plants AS, les mesures d'absorbance effectuées sont indiquées. Pour les plants T, la table 2 présente directement les concentrations en masse en acide salicylique pour chacun des échantillons.

Q 25. Pour les plants AS, déterminer la concentration en masse en acide salicylique AH_2 correspondant aux absorbances mesurées et présentées dans la table 2.

Q 26. Montrer qu'une première infection par la maladie permet à la plante de produire plus d'acide salicylique pour se protéger.

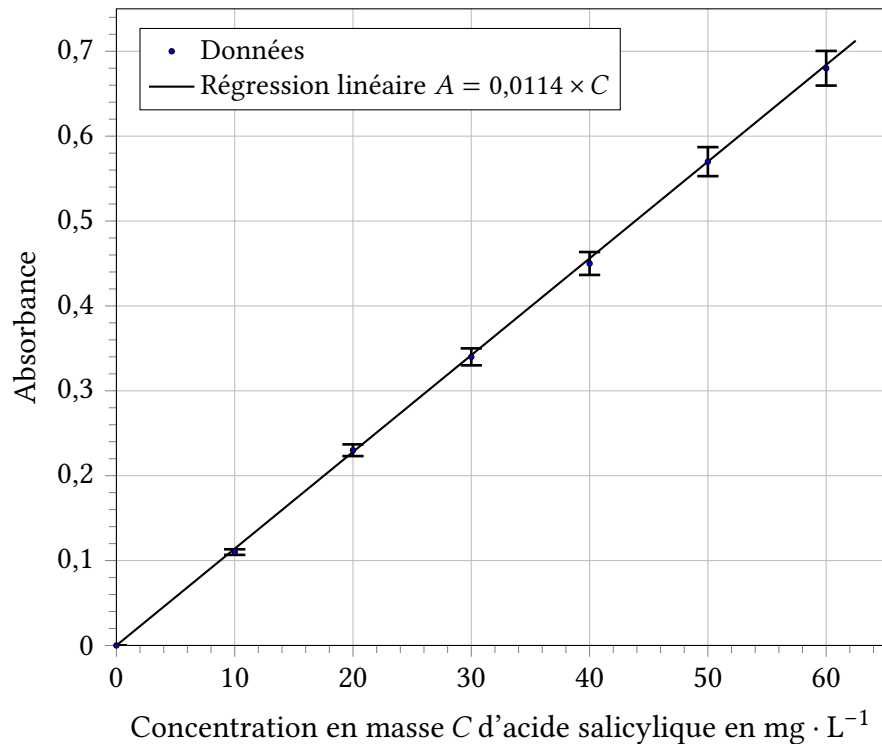


FIGURE 6 – Courbe d'étalonnage du complexe $[\text{Fe}(\text{AH})]^{2+}$

		Nombre N de jours d'incubation après inoculation de <i>Puccinia triticina f.sp.</i>		
		10 jours	20 jours	30 jours
Plants AS	Absorbance	0,255	0,318	0,336
Plants T	$[\text{AH}_2] \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	10,8	11,3	12,8

TABLE 2 – Incidence des plants AS et T en fonction du nombre N de jours d'incubation

II. Réagir ou pas au manque de nutriments

L'élément azote est présent dans la composition des acides aminés indispensables au développement des végétaux. Pour assurer leur croissance, les végétaux ont développé plusieurs stratégies :

- assimiler l'élément azote du sol sous forme d'ions nitrate NO_3^- ou d'ions ammonium NH_4^+ ;
- assimiler l'élément azote de l'air avec le diazote N_2 atmosphérique ;
- assimiler l'élément azote en ingérant des protéines animales. Les plantes carnivores ont adapté cette stratégie.

Lorsque l'homme cultive de manière intensive les végétaux, le sol ne peut plus fournir assez d'élément azote pour une croissance efficace. Un apport d'engrais (apport extérieur de nutriments) est alors nécessaire. Dans cette partie, le sol est assimilé au complexe argilo-humique qui présente en surface des groupements chargés.

A. Espèces chimiques utilisées dans les engrais

L'élément azote sous forme d'ions nitrate NO_3^- est directement assimilable par les végétaux (effet rapide). Cependant, les ions nitrate NO_3^- sont facilement lessivés par les eaux de pluie car les complexes argilo-humiques ne les retiennent pas. À l'inverse, si l'élément azote est sous forme d'ions ammonium NH_4^+ , il peut être stocké dans le sol.

Q 27. À l'aide des observations précédentes, formuler une hypothèse sur la charge en surface du complexe argilo-humique.

Q 28. Établir le schéma de Lewis des ions ammonium NH_4^+ et nitrate NO_3^- .

Q 29. En déduire la géométrie autour de l'atome d'azote pour les ions ammonium NH_4^+ et nitrate NO_3^- . Le schéma de Lewis des ions nitrite NO_2^- est donné figure 7.

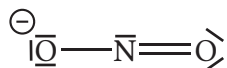


FIGURE 7 – Schéma de Lewis des ions nitrite

Q 30. Expliquer pourquoi dans l'ion nitrate NO_3^- , une unique longueur de liaison N-O est observée. Classer les longueurs de liaison N-O dans les entités suivantes : NO_2^- et NO_3^- . Justifier la réponse.

Pour doser les ions nitrate NO_3^- présents dans un engrais, une solution d'ions Fe^{2+} peut être utilisée. Afin de comprendre l'action des ions Fe^{2+} sur les ions nitrate NO_3^- , une étude des diagrammes E-pH des deux éléments azote et fer est nécessaire.

B. Étude des diagrammes E-pH de l'élément azote et de l'élément fer

Un ensemble de diagrammes E-pH nécessaires à la résolution de cette partie figure dans les données :

- le diagramme E-pH de l'élément azote pour une concentration totale en espèces azotées dissoutes égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pour une pression partielle $p_{\text{NO}} = 1 \text{ bar}$;
- le diagramme E-pH de l'élément fer à compléter pour une concentration totale en espèces dissoutes égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- les deux diagrammes E-pH superposés.

Le diagramme E-pH de l'élément fer comporte des zones repérées par les lettres **A** à **E**. Les espèces à considérer sont : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $\text{Fe}(\text{s})$.

Q 31. Attribuer à chaque espèce un domaine (de **A** à **E**) sur le diagramme E-pH du fer. Justifier la réponse.

Q 32. À l'aide du diagramme E-pH de l'élément azote, exprimer le potentiel standard E_1° du couple $\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$ en fonction de la concentration de tracé $c_{\text{tracé}}$. Détailler la méthode utilisée. Calculer la valeur numérique de E_1° .

C. Dosage des ions nitrate dans un engrais solide

Cette partie s'intéresse à la détermination de la composition d'un engrais solide riche en éléments azote et soufre. Cet engrais contient entre autres du nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ et du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$.

Une solution d'engrais notée S_0 est réalisée en ajoutant une masse m_0 de $0,200 \text{ g}$ d'engrais solide dans un volume V_0 de 100 mL d'eau. Un titrage indirect permet de quantifier les ions nitrate NO_3^- .

Protocole de titrage indirect :

Étape 1 : introduire dans un erlenmeyer un volume V_1 égal à $10,0 \text{ mL}$ de solution S_0 ;

Étape 2 : introduire une masse m_1 précise de 400 mg de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} . La masse m_1 choisie est telle que les ions Fe^{2+} sont en excès par rapport aux ions NO_3^- . Sous hotte, ajouter environ 10 mL d'acide sulfurique concentré ;

Étape 3 : porter le mélange à ébullition sous agitation pendant cinq minutes ;

Étape 4 : une fois la solution refroidie, titrer le contenu de l'erlenmeyer par une solution de permanganate de potassium de concentration en quantité de matière $C_{\text{MnO}_4^-}$ égale à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à un changement de couleur. Le volume versé à l'équivalence V_E est égal à $13,0 \text{ mL}$.

Q 33. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation se produisant à l'étape 2. Justifier, à l'aide des diagrammes E-pH, que la transformation est spontanée.

Pour la suite, la transformation mise en jeu à l'étape 2 est considérée comme quantitative.

Q 34. Écrire l'équation de la réaction support du titrage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- (étape 4).

Q 35. Retrouver, par un raisonnement thermodynamique, l'expression de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K° associée à cette réaction en fonction des potentiels standards des deux couples impliqués. Calculer la valeur numérique associée. Conclure.

Q 36. En détaillant le raisonnement, établir que la concentration en quantité de matière $C_{\text{NO}_3^-}$ des ions nitrate NO_3^- présents dans la solution S_0 est égale $1,23 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La fraction en masse $w_{\text{N},\text{NO}_3^-}$ d'élément azote N sous la forme d'ions NO_3^- dans l'engrais solide se définit comme le rapport entre la masse d'élément azote apporté par les ions NO_3^- et la masse d'engrais.

Q 37. Établir l'expression de la fraction en masse $w_{\text{N},\text{NO}_3^-}$ d'élément azote N sous forme d'ions nitrate NO_3^- dans l'engrais solide. Calculer la valeur numérique.

Une autre expérience a permis de déterminer que la concentration en quantité de matière en ions sulfate SO_4^{2-} de la solution S_0 est égale à $7,52 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La fraction en masse $w_{\text{S},\text{SO}_4^{2-}}$ en élément soufre (sous forme uniquement d'ions sulfate SO_4^{2-}) dans l'engrais est égale à 12,1 %.

Q 38. Sachant que l'élément azote sous forme d'ions ammonium NH_4^+ est amené dans l'engrais à la fois par les espèces NH_4NO_3 et $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$, établir l'expression de la fraction en masse $w_{\text{N},\text{NH}_4^+}$ d'élément azote N sous forme d'ions ammonium NH_4^+ dans l'engrais solide. Calculer la valeur numérique.

Un agriculteur estime qu'un hectare de plants de colza nécessite un apport d'engrais d'environ 280 kg d'élément azote et 50 kg d'élément soufre par an. Une recommandation usuelle pour un hectare de plants de colza est d'épandre une masse m d'engrais égale à 1 007 kg.

Q 39. Avec un épandage de 1 007 kg d'engrais, discuter si un élément est apporté en excès par rapport aux besoins estimés par l'agriculteur. Déterminer si la (ou les) espèce(s) chimique(s) contenant l'élément en excès est (ou sont) lessivée(s) ou stockée(s) dans le sol.

D. Assimilation des nitrates chez les végétaux

L'assimilation des ions nitrate NO_3^- est un processus spécifique aux végétaux. Ces derniers doivent les convertir en ions ammonium NH_4^+ .

Cette transformation nécessite de l'énergie et se réalise par deux étapes successives :

- la première permet la transformation des ions nitrate NO_3^- en ions nitrite NO_2^- à l'aide de l'enzyme notée *Enz1* ;
- la seconde permet la transformation des ions nitrite NO_2^- en ions ammonium NH_4^+ à l'aide de l'enzyme *Enz2*.

Q 40. Déterminer, en justifiant, la nature de la transformation des ions nitrate NO_3^- en ions nitrite NO_2^- et des ions nitrite NO_2^- en ions ammonium NH_4^+ .

L'étude cinétique de la transformation des ions nitrate NO_3^- en ions nitrite NO_2^- catalysée par l'enzyme *Enz1* est décrite dans les travaux de Fatima Naman³.

Le mécanisme réactionnel proposé par l'équipe de Fatima Naman est donné figure 8. Les constantes de vitesse k_i des différentes réactions élémentaires y sont également présentées. Les ions nitrate NO_3^- et nitrite NO_2^- sont notés respectivement S et P et l'enzyme *Enz1* est notée E. Les notations ES et ESS correspondent quant à elles à des complexes formés entre l'enzyme et une ou deux molécules de substrat S. La concentration en quantité de matière initiale en enzyme est notée $[E]_0$.

3. Fatima Naman, Mesures in vivo et in vitro de l'activité nitrate réductase dans les feuilles de la betterave à sucre, Actes Jnst. Agron. Veto (Maroc) 1997, Vol. 17 (2) : 95-101



FIGURE 8 – Mécanisme réactionnel de la transformation des ions nitrate NO_3^- (S) en ions nitrite NO_2^- (P) catalysée par l'enzyme *Enz1* (E)

Q 41. Rappeler les hypothèses de l'approximation des états quasi-stationnaires AEQS. En appliquant cette approximation aux complexes ES et ESS, exprimer la concentration en quantité de matière $[\text{ES}]$ en fonction de la concentration initiale en enzyme $[\text{E}]_0$, de la concentration du substrat $[\text{S}]$ et des constantes de vitesse impliquées dans le mécanisme.

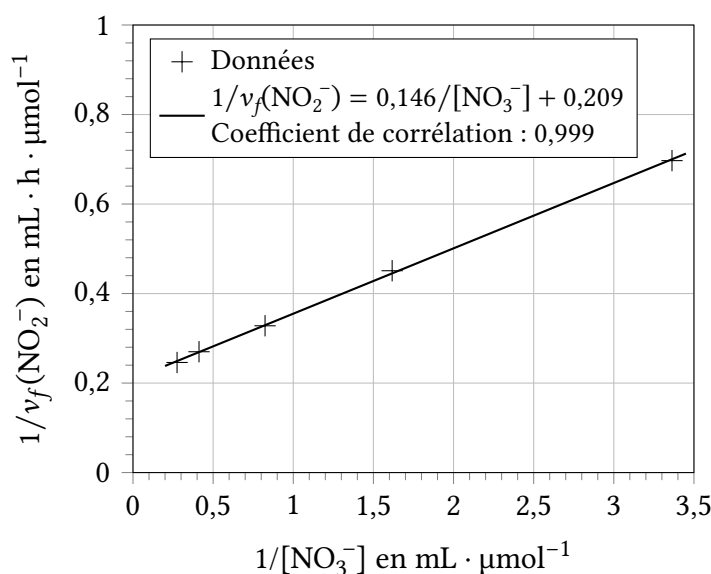
Q 42. Montrer que la vitesse de formation du produit P s'exprime par : $v_f(\text{P}) = \frac{k_3 \times [\text{E}]_0}{1 + \frac{K_1}{[\text{S}]} + K_2 \times [\text{S}]}$.

Identifier les constantes K_1 et K_2 en fonction des constantes de vitesse k_i des différentes réactions élémentaires i .

Afin de déterminer les constantes K_1 et K_2 , l'équipe de Fatima Naman a proposé deux modélisations linéaires (figures 9 et 10) permettant d'étudier l'influence de la concentration en ions nitrate NO_3^- sur la vitesse de formation des ions NO_2^- .

Q 43. Commenter, à l'aide des figures 9 et 10, l'adéquation des deux modélisations avec les résultats expérimentaux.

Q 44. Proposer, à l'aide des figures 9 et 10, une méthode de détermination des constantes K_1 et K_2 . Les déterminer numériquement.



$1/[\text{NO}_3^-]$ ($\text{mL} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$)	Résidu ($\text{mL} \cdot \text{h} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$)
0,275	$-3,15 \times 10^{-3}$
0,412	$8,52 \times 10^{-4}$
0,824	$-1,28 \times 10^{-3}$
1,617	$6,00 \times 10^{-3}$
3,363	$-2,42 \times 10^{-3}$

FIGURE 9 – Tracé de $1/v_f(\text{NO}_2^-)$ en fonction de $1/[\text{NO}_3^-]$ pour des concentrations faibles en ions NO_3^-

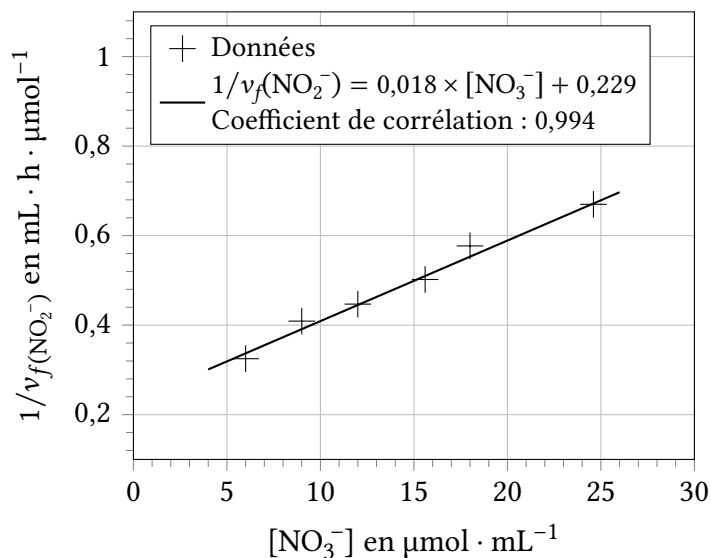


FIGURE 10 – Tracé de $1/v_f(\text{NO}_2^-)$ en fonction de $[\text{NO}_3^-]$ pour des concentrations fortes en ions NO_3^-

Une solution d'enzyme *Enz1* est préparée. L'activité enzymatique de l'enzyme *Enz1* se définit comme la concentration en quantité de matière d'ions NO_2^- formés par l'enzyme *Enz1* par heure et par millilitre de solution S d'enzyme. Elle s'exprime en $\mu\text{mol NO}_2^- \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1}$. La figure 11 illustre l'influence de la concentration en quantité de matière en ion nitrate sur l'activité enzymatique de l'enzyme *Enz1*.

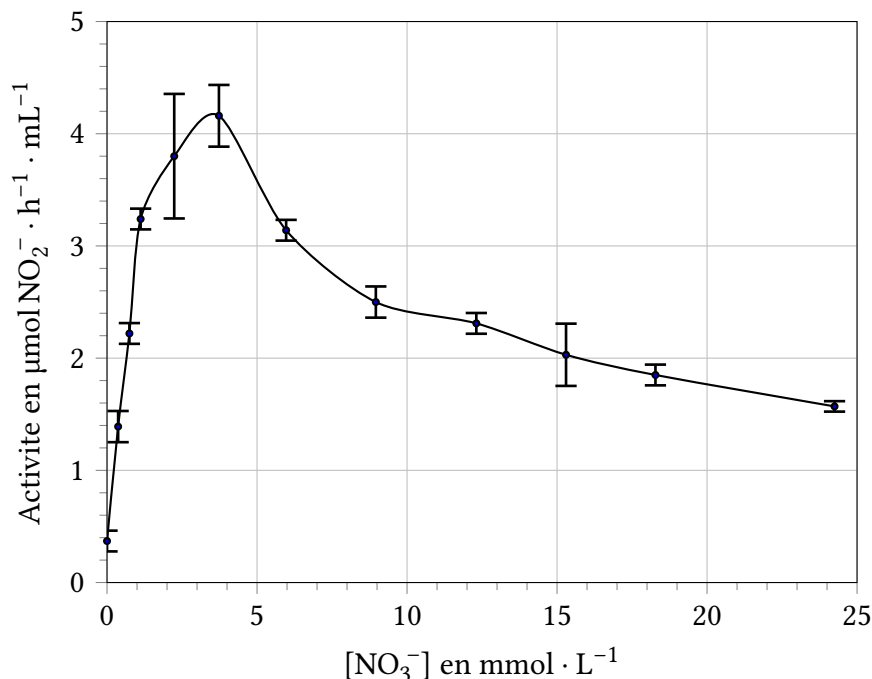


FIGURE 11 – Effet de la concentration en quantité de matière en ions nitrate NO_3^- sur l'activité de l'enzyme *Enz1*

Q 45. En utilisant les résultats obtenus lors de l'étude du mécanisme, proposer une interprétation à l'influence de la variation de la concentration en quantité de matière en ions nitrate NO_3^- sur l'activité enzymatique (figure 11).

FIN DU SUJET