

PHYSIQUE-CHIMIE
Résolution de problème
Durée : 3 heures

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

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 initiatives qu'il a été amené à prendre.

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, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes, dont chacune comporte des sous-parties indépendantes. Des données pour l'ensemble du sujet sont disponibles à la fin de l'énoncé.

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES NUTRIMENTS DANS LES SOLS

Le sol est un milieu vivant dans lequel évoluent de nombreux organismes qui contribuent à sa fertilité. Le rôle de ces organismes est notamment de former les nutriments essentiels aux plantes pour permettre leur croissance. Ils ont ainsi la capacité de transformer la matière organique déposée dans les sols en nutriments minéraux (carbone, azote, phosphore...), nécessaires par la suite aux végétaux pour synthétiser leurs propres molécules organiques.

Le sujet est composé de deux parties indépendantes. La première partie est consacrée à quelques aspects du cycle de l'azote dans les sols et au dosage de l'azote organique en vue d'évaluer la fertilité de la terre. La seconde partie explicite la synthèse et les propriétés énergétiques de la lignine, source mixte de nutriments pour les plantes et de bioénergie renouvelable.

Première partie – L'azote dans les sols

L'azote est un élément essentiel à la production des acides aminés dans les sols. Le cycle de l'azote dans les sols est donc important pour permettre une bonne assimilation de cet élément par les plantes. On distingue l'azote minéral et l'azote organique.

A. L'azote minéral dans les sols

L'élément azote peut être présent dans les sols dans différentes espèces chimiques, et se présenter sous différents degrés d'oxydation. Les plantes assimilent le plus souvent l'azote sous forme d'ions nitrate NO_3^- . Le diagramme potentiel E-pH de l'élément azote dans les sols est représenté sur la **Figure 1**. Les principales formes de l'azote minéral présentes dans les sols sont les espèces suivantes : NO_3^- (aq) (ion nitrate), NO_2^- (aq) (ion nitrite), NH_3 (aq) (ammoniac) et NH_4^+ (aq) (ion ammonium).

A1. Calculer le degré d'oxydation de l'azote dans les ions NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ et dans l'ammoniac NH_3 .

A2. Attribuer les domaines de prédominance **A** à **D** du diagramme potentiel E-pH de la **Figure 1** aux différentes espèces d'azote minéral présentées dans l'énoncé.

A3. Le labourage est une technique agricole qui permet notamment une bonne aération du sol avant le semis. Expliquer pourquoi cette technique contribue à faciliter la bonne assimilation de l'azote par les plantes.

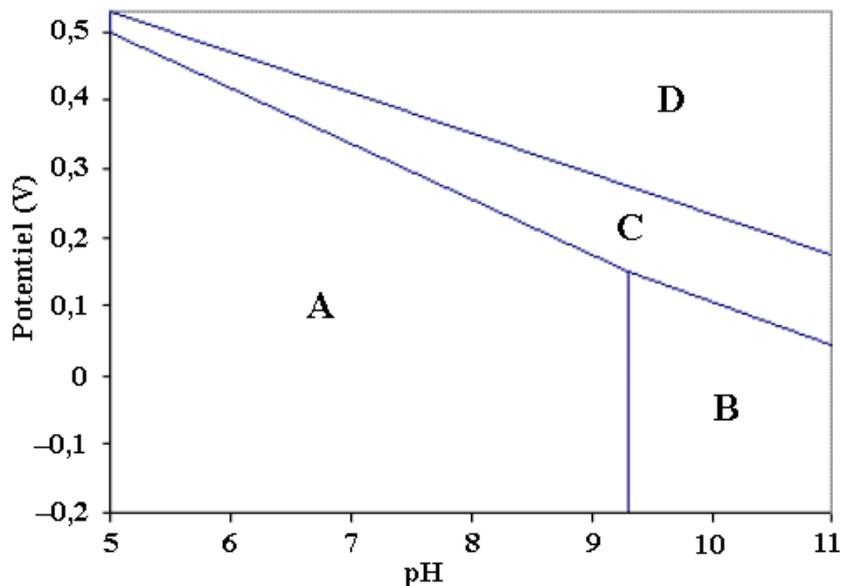


Figure 1 : Diagramme E-pH de l'azote minéral tracé à 298 K pour une concentration totale en espèces dissoutes égale à 10^{-2} mol.L⁻¹

L'azote organique est une source importante d'azote dans les sols. Sa minéralisation permet d'apporter régulièrement de l'azote minéral aux végétaux. L'azote organique se minéralise dans un premier temps en azote ammoniacal sous la forme d'ions ammonium NH_4^+ . L'azote ammoniacal se transforme ensuite en ions nitrite NO_2^- puis en ions nitrate NO_3^- par un processus d'oxydation biologique appelé nitrification représenté sur la **Figure 2**. Les micro-organismes contenus dans le sol catalysent la nitrification, dont la cinétique est dépendante de leurs facteurs de croissance ; ils supportent mal notamment l'ammoniac NH_3 ou encore l'acide nitreux HNO_2 .

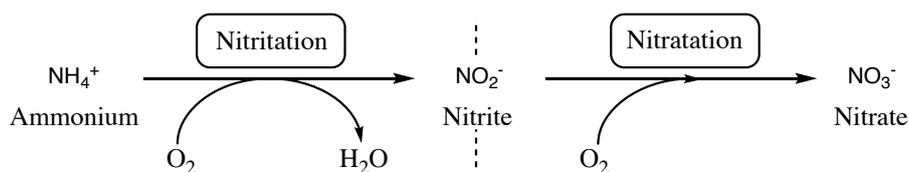


Figure 2 : Schéma du processus de nitrification = nitritation + nitratisation

A4. Écrire l'équation de la réaction de nitritation ramenée à un élément azote, et montrer par le calcul que cette réaction est thermodynamiquement favorable à $\text{pH} = 7$.

A5. Le pH optimal de la nitrification dans les sols a été déterminé expérimentalement entre 7 et 8,5. Expliquer pourquoi une diminution ou une augmentation trop forte du pH diminue la vitesse de nitrification.

Une étude expérimentale de la cinétique de nitrification menée en solution aqueuse dans un bassin aéré a été réalisée. Les micro-organismes *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* sont utilisés pour catalyser respectivement la nitritation et la nitratisation. La quantité de dioxygène dissous dans le bassin, la température et le pH sont maintenus constants tout au long de l'expérience. Les résultats de l'expérience sont portés sur la **Figure 3**.

A6. Envisager quel phénomène biologique pourrait expliquer que durant les quinze premiers jours de l'expérience, la quantité d'ions ammonium NH_4^+ varie peu dans le bassin.

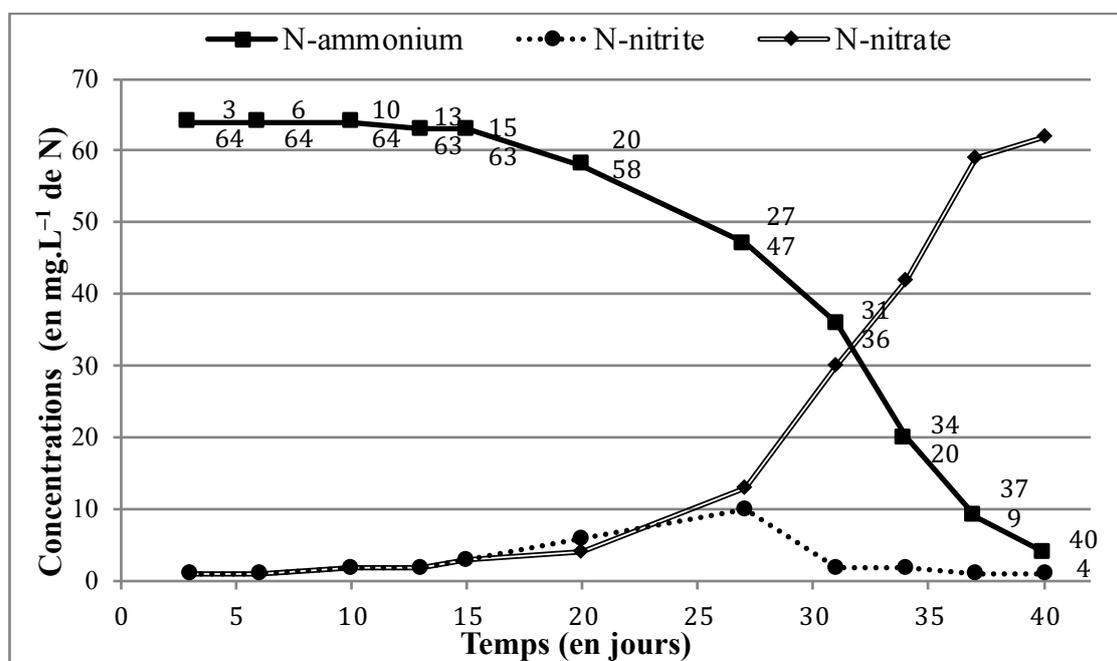


Figure 3 : Variation des concentrations en ammonium, nitrite et nitrate, exprimées en mg.L⁻¹ d'azote N au cours du temps ; l'abscisse et l'ordonnée sont indiquées à droite de chaque point de la série 1 (■)

A7. Préciser quel constat il est possible de faire concernant la quantité d'ions nitrite NO₂⁻ dans le bassin tout au long de l'expérience.

A8. Montrer que la cinétique de nitrification peut être considérée d'ordre 1 entre le trentième jour et le quarantième jour de l'expérience.

A9. Déterminer la constante de vitesse apparente de disparition des ions ammonium NH₄⁺ dans les conditions de l'expérience entre le trentième jour et le quarantième jour.

B. Dosage de l'azote organique dans les sols

Le suivi de l'azote organique dans le sol est essentiel en agronomie pour assurer un apport régulier d'azote aux cultures. Un protocole permettant de mesurer le taux d'azote organique dans le sol, exprimé en g d'azote N pour 100 g de terre, est proposé à l'étude.

Première étape : la minéralisation de l'azote organique

La première étape du protocole consiste à minéraliser l'azote organique en azote ammoniacal. Les molécules organiques sont détruites par oxydation lors d'une ébullition avec de l'acide sulfurique H₂SO₄ concentré en présence de catalyseur. Le carbone s'élimine sous forme de dioxyde de carbone CO₂, l'hydrogène sous forme d'eau H₂O et l'azote reste en solution sous forme d'ions ammonium NH₄⁺.

Pour réaliser cette étape, une masse de 2,0 g de terre est pesée et placée dans un matras (tube en verre très épais), ainsi qu'une pastille de catalyseur commercial dont la composition en masse est décrite par : CuSO₄ (1,5 %), SeO₂ (2 %) et K₂SO₄ (96,5 %). Un volume de 20 mL d'acide sulfurique H₂SO₄ à 98 % en masse, mélangé à de l'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque), est ajouté sous hotte dans le matras. Un fort dégagement gazeux est observé. Après quinze minutes, une masse de 0,5 g de thiosulfate de sodium pentahydraté (Na₂S₂O₃, 5 H₂O) est ajoutée, ainsi que trois grains de pierre ponce. Le mélange est alors chauffé pendant quatre heures à la température de 350 °C.

B1. Écrire la configuration électronique du sélénium Se et préciser son nombre d'électrons de valence.

B2. Proposer une structure de Lewis pour la molécule de dioxyde de sélénium SeO_2 et préciser sa géométrie prévue par la théorie VSEPR.

B3. Sachant qu'une étude préliminaire du sol étudié a mis en évidence la présence de calcaire $\text{CaCO}_3(\text{s})$, préciser le gaz à l'origine du dégagement gazeux observé lors de l'ajout d'acide sulfurique. Écrire l'équation de la réaction chimique qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.

En supposant que l'azote amidé constitue la principale source d'azote organique dans les sols, la production de l'azote ammoniacal sous forme de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se fait selon la réaction représentée sur la **Figure 4**.

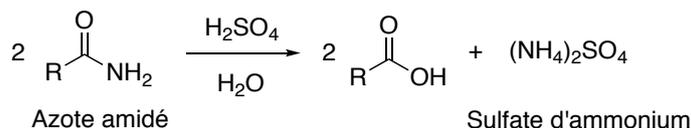


Figure 4 : Processus de minéralisation de l'azote organique amidé en présence d'acide sulfurique

B4. Proposer un mécanisme pour la réaction de la **Figure 4**.

B5. Indiquer, en justifiant la réponse, si le degré d'oxydation de l'azote évolue lors du processus de minéralisation de la matière organique des protéines présenté sur la **Figure 4**.

Deuxième étape : distillation de l'azote ammoniacal et piégeage

Après quatre heures de chauffage, le contenu du matras est transvasé et bien rincé avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée d'un volume de 200 mL, remplie jusqu'au trait de jauge. Un volume de 20 mL du contenu de la fiole jaugée est placé dans un ballon d'une contenance de 250 mL. Avec précaution, les quantités de 30 mL d'eau distillée et 30 mL de soude (Na^+, HO^-) de concentration molaire égale à 10 mol.L^{-1} , sont ajoutées dans le ballon. L'ammoniac NH_3 formé est alors entraîné par distillation simple (c'est-à-dire sans l'utilisation d'une colonne de Vigreux) et piégé par barbotage dans un erlenmeyer de contenance égale à 250 mL, dans lequel ont été placés 25 mL d'une solution d'acide borique H_3BO_3 de concentration massique égale à 40 g.L^{-1} et un indicateur coloré. Le diagramme binaire liquide vapeur eau (H_2O) – ammoniac (NH_3) est représenté sur la **Figure 5**.

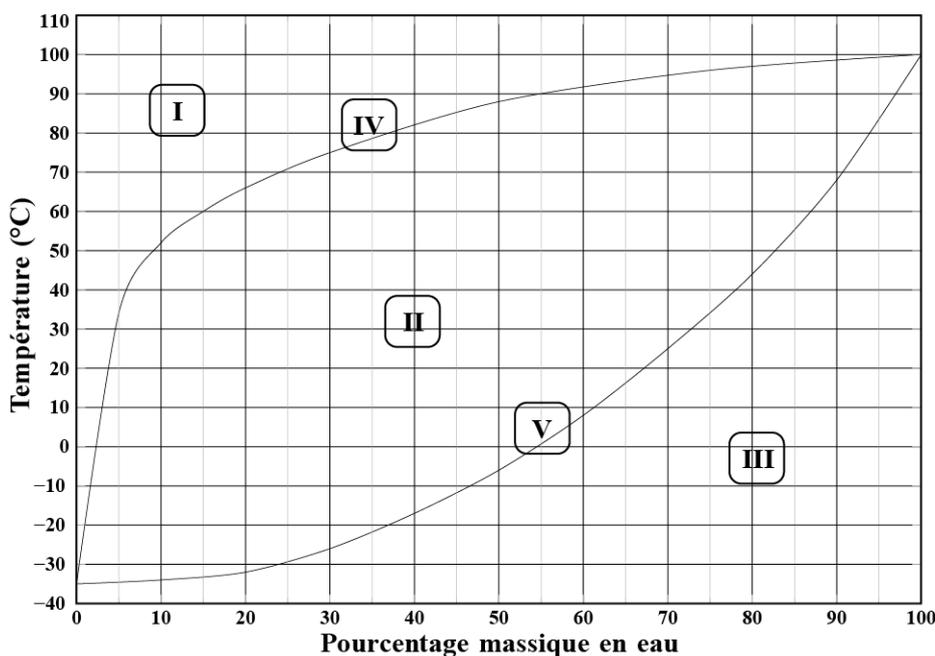


Figure 5 : Diagramme binaire liquide vapeur eau – ammoniac

- B6.** Réaliser un schéma légendé du montage de distillation simple de l'ammoniac NH_3 .
- B7.** Dans le diagramme binaire de la **Figure 5**, donner la composition du système dans les trois domaines **I**, **II** et **III** et nommer les courbes **IV** et **V**.
- B8.** Expliquer le rôle de l'ajout de soude dans le ballon de contenance égale à 250 mL avant de réaliser la distillation.
- B9.** En raisonnant sur une solution aqueuse d'ammoniac dont la fraction massique en ammoniac NH_3 vaut 5 %, donner la composition massique en pourcent (%) de la vapeur d'eau qui barboterait dans la solution d'acide borique. Expliquer pourquoi il est ainsi possible de recueillir l'ammoniac dans l'erenmeyer contenant l'acide borique.
- B10.** Montrer que le pH de la solution de barbotage d'acide borique contenu dans l'erenmeyer est de l'ordre de 4,7–4,8. En déduire sous quelle forme acido-basique l'azote ammoniacal se trouve à l'issue du barbotage dans l'erenmeyer.

Troisième étape : dosage de l'azote ammoniacal piégé

L'indicateur coloré placé dans la solution de barbotage est un indicateur mixte composé de rouge de méthyle et de vert de bromocrésol, dont les zones de virage sont présentées dans le **Tableau 1**.

Indicateur coloré	Couleur à des pH inférieurs à la zone de virage	Couleur et zone de virage	Couleur à des pH supérieurs à la zone virage
Rouge de méthyle	Rouge	Orange : 4,2 – 6,2	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	Vert : 3,8 – 5,4	Bleu

Tableau 1 : Composition de l'indicateur mixte et couleurs observées en fonction du pH du milieu

Le contenu de l'erenmeyer obtenu après piégeage de l'azote ammoniacal entraîné par distillation, est titré avec une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire C_a égale à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ placée dans une burette graduée. La solution titrante d'acide sulfurique est versée dans l'erenmeyer jusqu'à l'obtention d'un changement de couleur pour un volume équivalent V_{eq} de 10,5 mL.

L'équation de la réaction de titrage peut s'écrire :



B11. Expliquer pourquoi la solution d'acide borique utilisée n'a pas les propriétés d'une solution tampon. En déduire les couleurs de la solution de barbotage contenue dans l'erenmeyer avant piégeage de l'azote ammoniacal, après piégeage et à l'équivalence du titrage.

B12. À l'aide du volume équivalent obtenu et des trois étapes du protocole décrites dans cette partie, calculer la teneur massique d'azote organique de la terre étudiée, exprimée en g d'azote organique pour 100 g de terre.

Deuxième partie – La lignine : une biomolécule importante dans les sols

La lignine, dont un fragment est représenté sur la **Figure 6**, est un terme générique désignant un groupe de polymères aromatiques. Elle est l'un des constituants de la matière organique du sol. Elle joue notamment un rôle dans la formation de l'humus, qui constitue la matière organique à dégradation lente

dans le sol, permettant d'apporter les minéraux essentiels aux plantes selon un processus long et régulier, différent de celui de l'apport de matière organique fraîche.

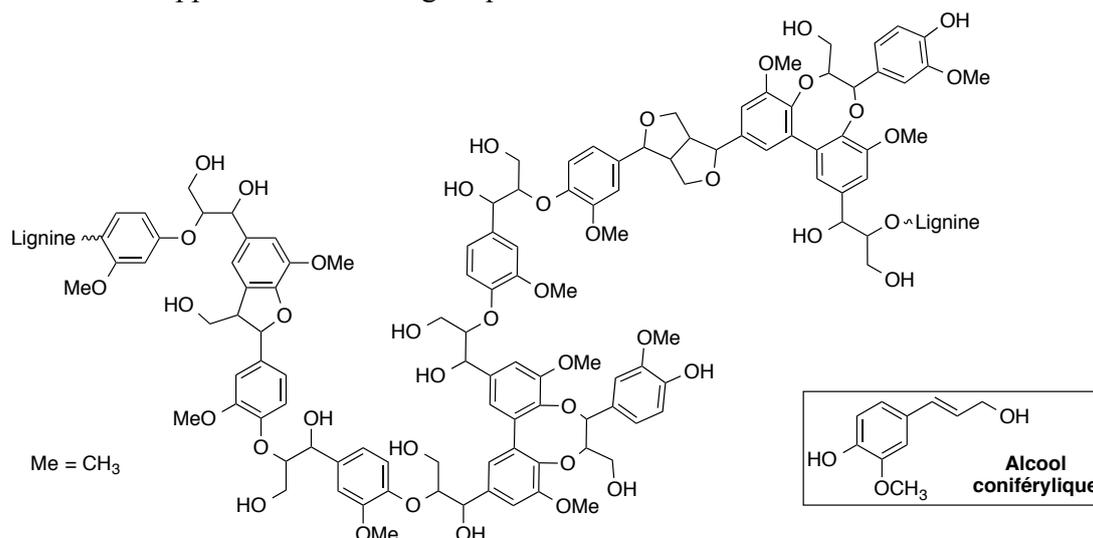


Figure 6 : Représentation d'un fragment de lignine et de l'alcool coniférylique

La lignine est généralement polymérisée à partir de monomères phénylpropanoïdes (monolignol), comme l'alcool coniférylique représenté sur la **Figure 6**. La synthèse de l'alcool coniférylique et par la suite un processus de dimérisation de cet alcool selon un bioprocédé, permettent d'accéder à la lignine, qui est un nutriment organique important pour les sols mais également un biocombustible prometteur.

C. Synthèse de l'alcool coniférylique

L'alcool coniférylique peut être préparé en laboratoire à partir du dérivé bromé du catéchol **A** selon la voie de synthèse présentée sur la **Figure 7**.

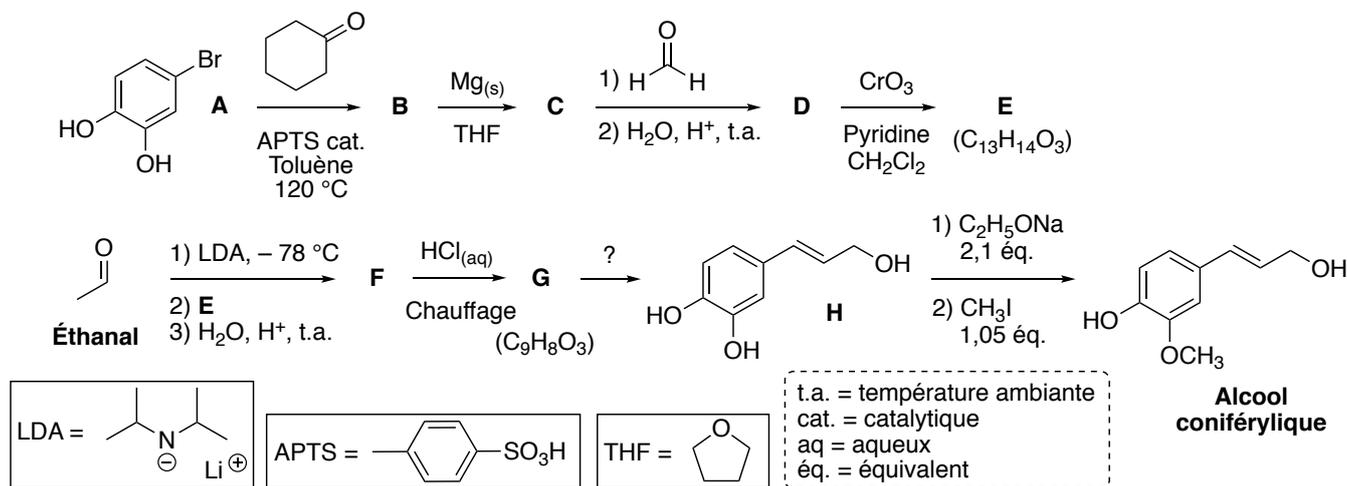


Figure 7 : Voie de synthèse de l'alcool coniférylique

C1. Préciser la stéréochimie de la liaison éthylénique de l'alcool coniférylique.

C2. Donner la structure du composé **B** et écrire son mécanisme de formation.

C3. Donner la structure du composé **C** et préciser les précautions expérimentales à prendre pour son obtention.

C4. Donner la structure du composé **D** et écrire son mécanisme de formation.

C5. Donner les structures des composés **E** et **F**. Écrire le mécanisme de formation du composé **F** à partir d'éthanal et de **E**.

C6. Donner la structure du composé **G**.

C7. Proposer un réactif pour obtenir le composé **H** à partir du composé **G**, et préciser l'étape de traitement nécessaire pour son obtention.

C8. Classer par ordre d'acidité croissante les trois fonctions hydroxyles OH du composé **H**.

C9. L'éthanolate de sodium C_2H_5ONa est fraîchement préparé à partir de sodium métallique $Na_{(s)}$ et d'éthanol absolu. Donner l'équation bilan de la réaction réalisée, sachant qu'un dégagement gazeux est observé.

C10. Expliquer pourquoi l'alcool coniférylique est le produit majoritairement obtenu à partir du composé **H** si l'on prend soin d'effectuer la réaction avec un nombre de 2,1 équivalents d'éthanolate de sodium (C_2H_5ONa) et un nombre de 1,05 équivalent d'iodométhane CH_3I .

C11. Indiquer quel sous-produit **I**, plus lourd que l'alcool coniférylique, il est possible d'obtenir en petite quantité au cours de cette dernière étape. Expliquer pourquoi il est envisageable de purifier le brut réactionnel obtenu après hydrolyse par chromatographie d'adsorption sur colonne de silice.

Le spectre RMN 1H de l'alcool coniférylique, enregistré dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$ avec un spectromètre de fréquence de résonance 300 MHz, est donné sur la **Figure 8**.

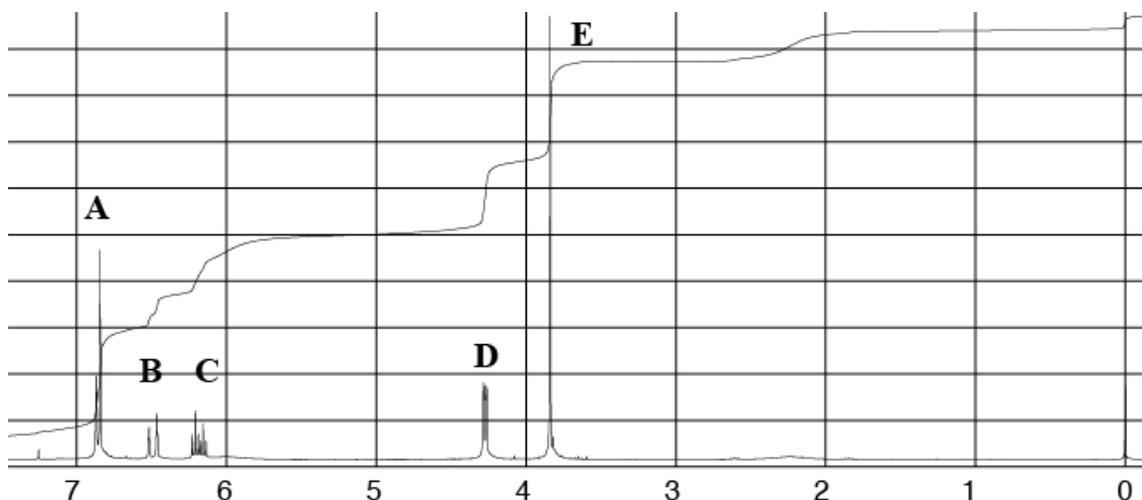


Figure 8 : Spectre RMN 1H de l'alcool coniférylique obtenu avec un spectromètre de fréquence de résonance 300 MHz ; le déplacement chimique δ en ppm est porté en abscisse

C12. Attribuer les signaux **A** à **E** aux protons, ou groupements de protons, liés aux atomes de carbone de l'alcool coniférylique, en justifiant soigneusement les attributions.

C13. En assimilant le signal **B** à un doublet, estimer la constante de couplage J en Hz du signal et conclure sur la stéréochimie de l'alcool coniférylique obtenu selon la voie décrite sur la **Figure 7**.

D. Étude de la biosynthèse de la lignine

Sous l'action d'oxydase, l'alcool coniférylique peut subir une déshydrogénation conduisant à un radical monolignol représenté sur la **Figure 9**. Ce radical peut ensuite se dimériser pour conduire à

différents produits ayant notamment des structures **aryl-éther**, **phénylcoumarane** ou **résinol**. Ces processus de dimérisations sont présentés sur la **Figure 9**. Les dimérisations successives de ces structures avec un autre **radical monolignol**, permettent ainsi d'obtenir la macromolécule de lignine.

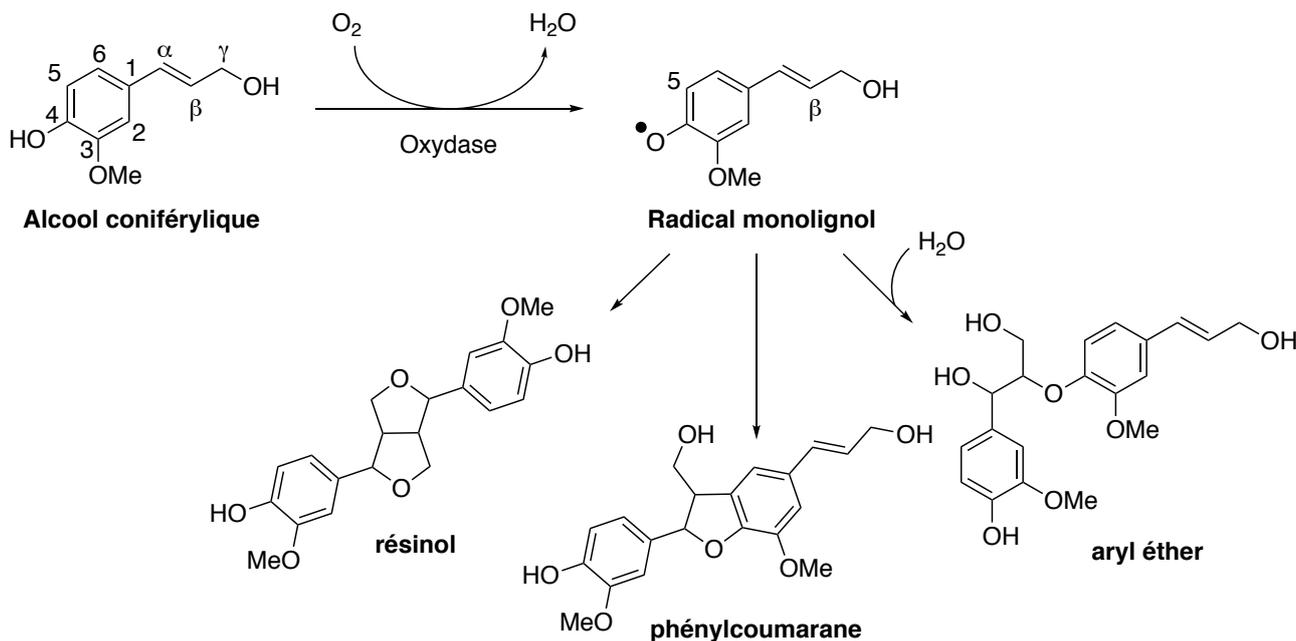


Figure 9 : Principales structures dimériques issues de l'alcool coniférylique

D1. Indiquer les carbones asymétriques présents dans la structure du **résinol** et préciser combien de stéréoisomères de configuration peut présenter cette structure, en motivant la réponse.

D2. Justifier que la formation du **radical monolignol** correspond bien à une oxydation de l'**alcool coniférylique**.

D3. Écrire les deux formes mésomères du radical monolignol présentant le radical en position 5 et en position β .

D4. Proposer des mécanismes expliquant la formation des structures **résinol** et **phénylcoumarane**, sachant qu'il s'agit respectivement de couplage β - β et β -5.

D5. Proposer un mécanisme expliquant la formation de la structure **aryl éther** sachant qu'elle fait intervenir une molécule d'eau.

La structure **aryl éther** est la principale liaison inter-unité dans la lignine. La proportion des trois structures de dimères permet d'identifier l'origine de la lignine. La proportion de ces structures est donnée pour la lignine de l'épicéa et du bouleau dans le **Tableau 2**.

Structure du dimère	Épicéa (%)	Bouleau (%)
Aryl éther	50	60
Résinol	5	5
Phénylcoumarane	10	6

Tableau 2 : Proportions de certaines liaisons inter-unité pour la lignine de l'épicéa et du bouleau

D6. Dans le polymère de lignine représenté sur la **Figure 6**, dénombrer les enchaînements **aryl éther**, **résinol** et **phénylcoumarane** qui composent la chaîne dessinée. Proposer une provenance probable de cette lignine.

E. Application : la lignine en tant que bioénergie

Le bois énergie est la première source d'énergie renouvelable en France. Le pouvoir calorifique du bois dépend à la fois de sa teneur en humidité mais également de sa composition (lignine et cellulose). On définit le pouvoir calorifique supérieur (PCS) d'un combustible comme étant la quantité d'énergie dégagée par la combustion d'une masse de 1 kg de ce combustible, en prenant en compte l'énergie de vaporisation de l'eau formée. Dans cette partie, la lignine et la cellulose sont considérées comme des polymères dont les unités monomériques ont respectivement pour formule brute $C_{10}H_{13}O_4$ et $C_6H_{10}O_5$. Une étude empirique a montré une corrélation entre le PCS exprimé en $MJ.kg^{-1}$ et la teneur massique en carbone, notée C_{car} , des composés du bois, valable dans l'intervalle : $0 < C_{car} < 0,8$. Cette corrélation est décrite par la relation :

$$PCS = 40,6 \cdot C_{car} - 0,31$$

E1. Montrer que la lignine et la cellulose sont des polymères dont les pourcentages massiques en carbone valent respectivement 61 % et 44 %.

E2. Écrire les réactions de combustion d'une unité monomérique de la lignine et d'une unité monomérique de la cellulose en dioxyde de carbone $CO_{2(g)}$ et eau $H_2O_{(g)}$.

E3. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation d'une unité monomérique de la cellulose.

E4. En émettant l'hypothèse que l'enthalpie standard de formation de la lignine est du même ordre de grandeur que celle de la cellulose, expliquer pourquoi la lignine a un meilleur pouvoir calorifique supérieur PCS que la cellulose.

E5. Calculer les pouvoirs calorifiques supérieurs PCS de la lignine et de la cellulose et en déduire le pouvoir calorifique supérieur d'un bois standard dont la composition en masse est donnée par 35 % de lignine et 65 % de cellulose.

Le pouvoir calorifique supérieur du bois étudié dépend de sa teneur en humidité. La variation du pouvoir calorifique supérieur en fonction du pourcentage d'eau en masse est représentée sur la **Figure 10**.

E6. Expliquer le sens de variation observé du pouvoir calorifique supérieur du bois en fonction de sa teneur en humidité.

E7. Estimer la perte énergétique de combustion, en $MJ.kg^{-1}$, due à l'humidité du bois. Indiquer si cette perte correspond à l'enthalpie massique standard de vaporisation de l'eau et proposer une explication.

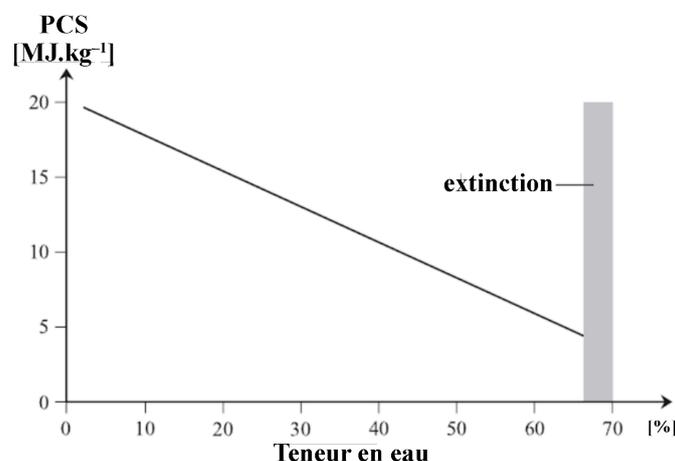


Figure 10 : Pouvoir calorifique supérieur du bois étudié en fonction de son taux d'humidité

DONNÉES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

- **Masses molaires, numéros atomiques et électronégativités d'après l'échelle de Pauling**

Élément	H	B	C	N	O	Se
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1,0	10,8	12,0	14,0	16,0	79,0
Numéro atomique	1	5	6	7	8	34
Électronégativité	2,2	2,0	2,6	3,0	3,4	2,6

- **Données thermodynamiques à 298 K**

- Constantes d'acidité sous forme $pK_a = -\log(K_a)$

Couple	H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	HNO ₂ /NO ₂ ⁻
pK _a	6,4	10,3	< 0	1,9	3,4
Couple	NH ₄ ⁺ /NH ₃	H ₃ BO ₃ /H ₂ BO ₃ ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻ /HBO ₃ ²⁻	HBO ₃ ²⁻ /BO ₃ ³⁻	
pK _a	9,3	9,3	10,7	13,8	

- Produit de solubilité de CaCO_{3(s)} dans l'eau : $K_s = 10^{-8,3}$

- Constante d'hydratation de CO₂ : $CO_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ $K_1 = 1,7 \cdot 10^{-3}$

- $CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$ $K_2 = 3,4 \cdot 10^{-2}$

- On prendra $RT/F \ln 10 = 0,06$ V

- Potentiels standards d'oxydo-réduction E° en volt par rapport à l'électrode standard à hydrogène

Couple	HNO _{2(aq)} /NH ₄ ⁺ (aq)	NO ₃ ⁻ (aq)/HNO _{2(aq)}	O _{2(g)} /H ₂ O(l)
E° (V)	0,86	0,94	1,23

- Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ$

Molécule	CO _{2(g)}	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-394	-242

- Enthalpie molaire standard de combustion d'une unité monomérique (C₆H₁₀O₅) de la cellulose :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -2,87 \cdot 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Enthalpie massique standard de vaporisation de l'eau :

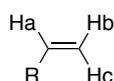
$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 2,26 \cdot 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

- **Données spectroscopiques**

- Table de déplacements chimiques δ en ppm de RMN ¹H (Ar = groupement aromatique, **H** en gras)

CH ₃ -C=C-	-CH ₂ -C=C-	-CH ₂ -OH	CH ₃ -O-	-CH=CH-	H -Ar
1,6 - 2,0	2,0 - 2,4	3,4 - 3,6	3,4 - 3,9	5,0 - 6,8	6,5 - 8,5

- Constantes de couplage J en Hz (R substituant alkyle)



J_{ab}	J_{ac}	J_{bc}
6 - 10	12 - 18	0 - 3

FIN DE L'ÉNONCÉ