

DS7 – samedi 6 mars 2021

1. L'azote dans le sol

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. L'usage distingue l'azote minéral et l'azote organique.

A. L'azote minéral dans les sols

L'élément azote peut être présent dans les sols au sein de différentes espèces chimiques et présenter 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 chimiques suivantes : $NO_3^-(aq)$ (ion nitrate), $NO_2^-(aq)$ (ion nitrite), $NH_3(aq)$ (ammoniac) et $NH_4^+(aq)$ (ion ammonium).

- Attribuer les domaines du diagramme potentiel E-pH de la **Figure 1** aux différentes espèces d'azote minéral citées.
- Le labourage est une technique agricole qui vise notamment à aérer un sol avant le semis. Expliquer pourquoi cette technique contribue à faciliter l'assimilation de l'azote par les plantes.

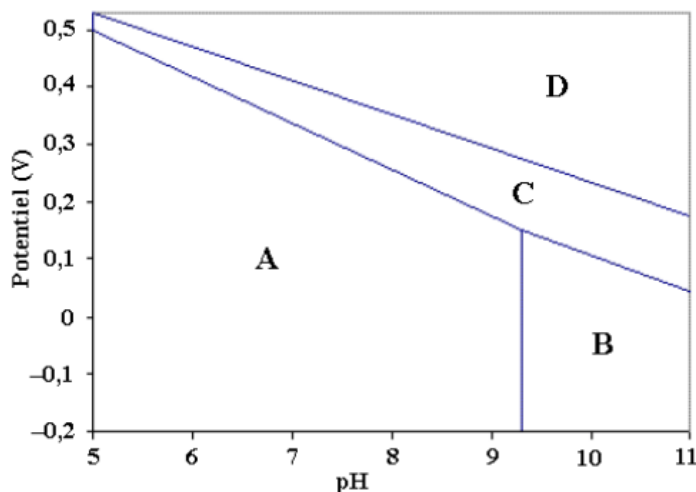


Fig 1 : Diagramme E-pH de l'azote minéral à 298 K pour une concentration totale en espèces dissoutes $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

L'azote organique, issu par exemple de la dégradation des protéines, 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 .

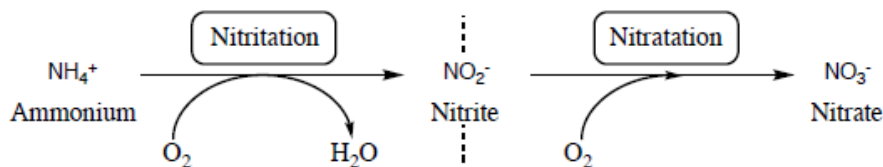


Figure 2 : Schéma du processus de nitrification = nitritation + nitratation

- Écrire l'équation de la réaction de nitritation ramenée à un nombre stœchiométrique unité pour l'élément azote. En déduire que la nitritation a lieu à $pH = 7$.

Une étude expérimentale de la cinétique de nitrification menée dans un bassin aéré a été réalisée. Les microorganismes *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* sont utilisés pour catalyser respectivement la nitritation et la nitratation. 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**. On peut constater que la transformation ne démarre réellement qu'au bout de 3 semaines, le temps que les organismes s'adaptent et se développent dans le milieu réactionnel.

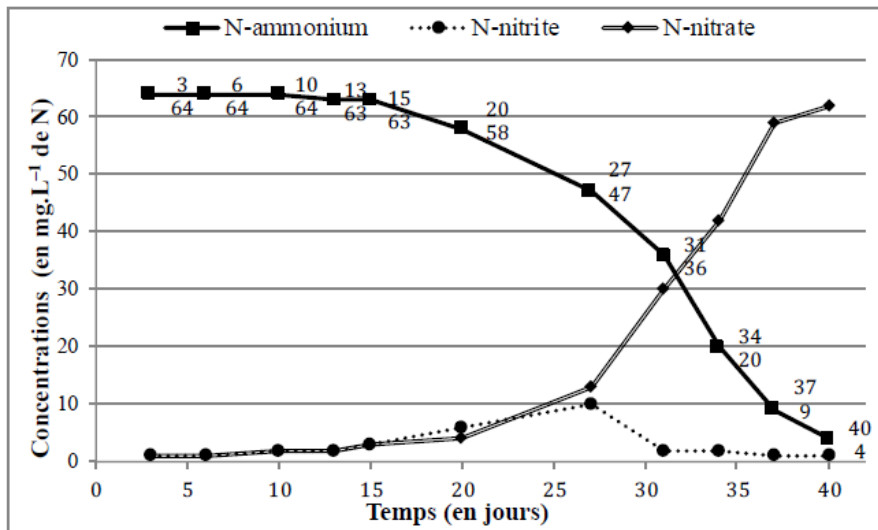


Figure 3 : Variation des concentrations en ammonium, nitrite et nitrate, exprimées en mg.L⁻¹ d'azote N au cours du temps ; l'abscisse et l'ordonnée sont indiquées à droite de chaque point de la série 1 (■).

4. Pour la partie comprise entre le 30^{ème} et le 40^{ème} jour de l'expérience :
 - a. Montrer que la cinétique de nitrification peut être considérée d'ordre 1. En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente de disparition des ions ammonium NH₄⁺ dans les conditions de l'expérience.
 - b. À partir d'une analyse de la courbe de la **figure 3**, indiquer quelle approximation cinétique classique peut être utilisée pour rendre compte de l'évolution de la concentration des ions nitrite NO₂⁻. En déduire la loi de vitesse de formation des ions nitrate.

B. Dosage de l'azote organique dans les sols

Le suivi de l'azote organique dans le sol est essentiel en agronomie. 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.

1.1. Première étape : la minéralisation de l'azote organique

La première étape du protocole consiste à minéraliser l'azote organique en azote ammoniacal. Les espèces organiques sont oxydées lors d'une ébullition dans de l'acide sulfurique H₂SO₄ concentré en présence d'un catalyseur. Le carbone est éliminé 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⁺.

Lors de cette étape, une masse de 2,0 g de terre est pesée et placée dans un matra (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 matra. 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.

5. Ecrire la configuration électronique du sélénium Se et préciser sa position dans le tableau périodique.
6. Proposer une représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de sélénium SeO₂ et préciser sa géométrie.
7. Sachant qu'une étude préliminaire du sol étudié a mis en évidence la présence de calcaire CaCO_{3(s)}, préciser le gaz à l'origine du dégagement gazeux observé lors de l'ajout d'acide sulfurique (modélisé par H⁺(aq)). Ecrire l'équation de la réaction chimique qui rend compte de la formation du gaz dans ces conditions et calculer sa constante d'équilibre.

En supposant que l'azote inclus dans des groupes amide d'acides aminés constitue la principale source d'azote organique dans le sol, la production de l'azote ammoniacal (sous forme $(NH_4)_2SO_4$) est modélisée par la réaction de la **Fig.4**.

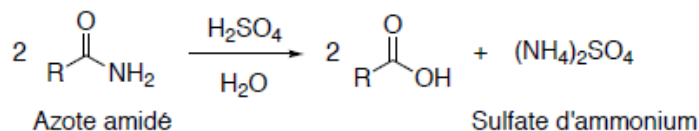


Figure 4 : Processus de minéralisation de l'azote organique amidé en présence d'acide sulfurique

8. Proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction représentée à la **Figure 4**.
9. Indiquer, en justifiant la réponse, si le degré d'oxydation de l'azote évolue lors du processus de cette minéralisation.

1.2. Deuxième étape : distillation de l'azote ammoniacal et piégeage

Après quatre heures de chauffage, le contenu du matra est transvasé et bien rincé avec de l'eau déminéralisée 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 déminéralisée et 30 mL de soude ($Na^+(aq), HO^-(aq)$) de concentration molaire égale à $10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, sont ajoutées dans le ballon. L'ammoniac NH_3 formé est entraîné par distillation simple 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 $40g \cdot L^{-1}$ et un indicateur coloré. Le diagramme de phases liquide-vapeur du mélange binaire eau - ammoniac est représenté sur la **Figure 5**.

10. Réaliser un schéma légendé du montage de distillation simple de l'ammoniac NH_3 .
11. Indiquer la composition du système dans les trois domaines I, II et III et nommer les courbes IV et V.
12. Proposer une explication quant au rôle de la soude dans le ballon de 250 mL avant de réaliser la distillation.
13. 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 émise à l'ébullition et qui barbote dans la solution d'acide borique.
14. Montrer que le pH de la solution de barbotage d'acide borique 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'erlenmeyer.

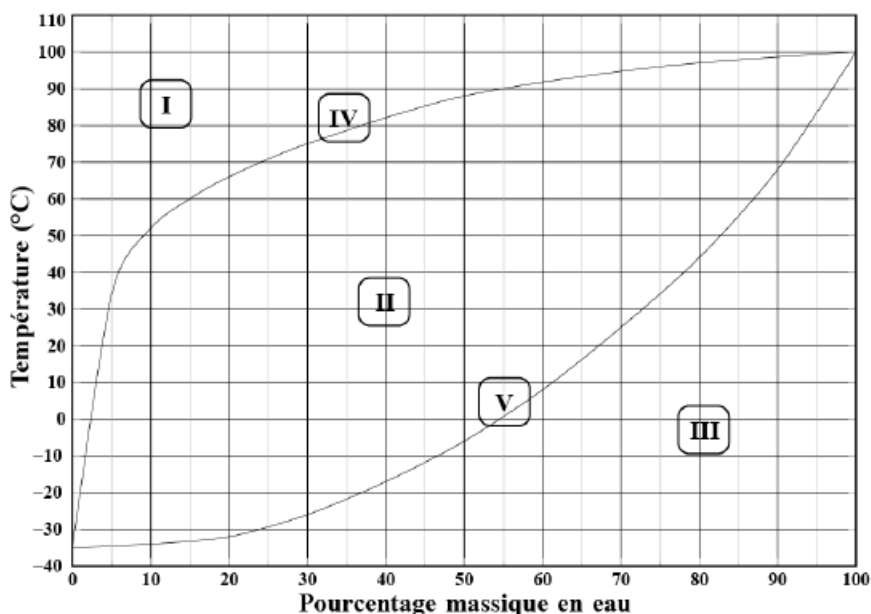


Figure 5 : Diagramme binaire liquide vapeur eau - ammoniac

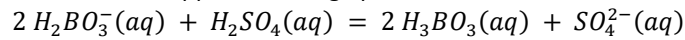
1.3. Troisième étape : dosage de l'azote ammoniacal piégé

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	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
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 $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 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 $V_{\text{éq}}$ de 10,5 mL. L'équation de la réaction support du titrage peut s'écrire :



15. Expliquer pourquoi la solution d'acide borique qui était contenu initialement dans l'erenmeyer ne peut pas jouer le rôle de solution tampon. En déduire les couleurs de la solution de barbotage contenue dans l'erenmeyer avant piégeage de l'azote ammoniacal, après piégeage et après l'équivalence du titrage.
16. Calculer la teneur massique d'azote organique de la terre étudiée, exprimée en g d'azote organique pour 100 g de terre.
17. Évaluer le pH à l'équivalence et en déduire la teinte de la solution à ce moment du titrage.

Données :

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

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

- **Données thermodynamiques à 298 K**

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

couple	CO ₂ (aq)/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 ⁻	HBO ₃ ⁻ /BO ₃ ²⁻	
pK _a	9,3	9,3	10,7	13,8	

Produit de solubilité de CaCO₃(s) dans l'eau : $K_s = 10^{-8,3}$.

Constantes d'équilibre particulières : $CO_2(g) = CO_2(aq)$ $K_1 = 3,4 \cdot 10^{-2}$

- **Données thermodynamiques à 298 K**

Constantes physiques diverses : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 V$

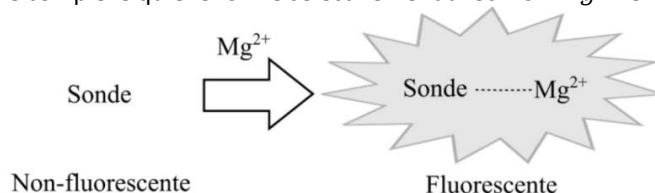
Potentiels standards d'oxydo-réduction E° (en volt) par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

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

2. Détection du magnésium par fluorescence

Un fluorophore est une espèce chimique qui possède la propriété d'absorber de l'énergie lumineuse (excitation) et de la restituer rapidement par émission de lumière. Ce phénomène est mis à profit en spectroscopie de fluorescence, une technique de détection qui s'avère sensible à de très faibles concentrations. Son utilisation s'est accrue ces dernières années, notamment en chimie analytique et en biologie. Les espèces étudiées, appelées analytes, ne possèdent pas nécessairement des propriétés de fluorescence. Dans un tel cas, un fluorophore est utilisé pour détecter l'analyte, il porte alors le nom de **sonde fluorescente**.

Ce sujet aborde l'étude d'une sonde *off-on* utilisée pour le dosage et la détection *in vivo* des ions Mg^{2+} . La sonde fluorescente libre n'émet pas de lumière, mais le complexe qu'elle forme sélectivement avec l'ion Mg^{2+} émet de la lumière une fois excité.





Données :

- Données thermodynamiques à 298 K

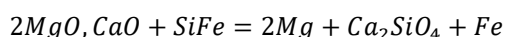
Espèce	Mg(g)	Fe(s)	MgO, CaO(s)	SiFe(s)	Ca ₂ SiO ₄ (s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	147,1	-	-1236,5	-73,89	-2307,1
S°_m (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	148,6	27,3	65,1	45,6	129,8

- Températures de changements d'état

Espèce	Mg	Fe	SiFe	CaO	MgO	Ca ₂ SiO ₄		
θ_{fus} (°C)	650	1538	>1200	2570	2800	2130	45-50	55-58
$\theta_{éb}$ (°C)	1090	2861	-	-	-	-	213-214	-

Production du magnésium :

Un des procédés de production consiste à chauffer un mélange d'oxydes de magnésium et de calcium à 1200 °C avec du ferrosilicium sous une pression d'environ 100 Pa. Le magnésium obtenu à l'état de vapeur est ensuite condensé dans une chambre refroidie. La transformation dure environ 6 h. La réaction qui la modélise s'écrit :



1. En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, indiquer s'il est nécessaire de chauffer le réacteur pour que la transformation se produise à la température souhaitée.
2. Justifier les conditions opératoires adoptées lors de la synthèse industrielle du magnésium par ce procédé. Les espèces à l'état solides seront supposées non miscibles.

Utilisation du magnésium en chimie organique

Le magnésium est très utilisé en synthèse organique. À l'état métallique, il réagit avec les halogénoalcanes pour former des organomagnésiens. La chimiosélectivité d'une telle réaction est étudiée en réalisant la séquence réactionnelle présentée sur le schéma 1. Cette synthèse est qualifiée de monotope séquentielle, car c'est une synthèse au cours de laquelle les réactifs sont ajoutés au fur et à mesure, un à la fois, et sans séparation intermédiaire.

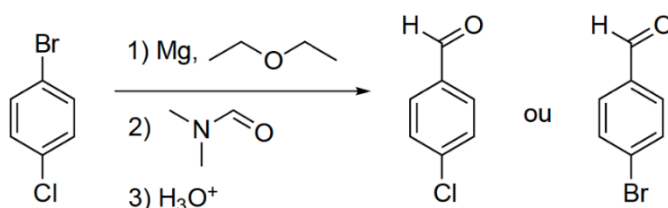


Schéma 1 – Préparation d'un aldéhyde par synthèse magnésienne

- Rappeler brièvement les conditions opératoires à suivre pour mettre en œuvre l'étape 1 du schéma 1 (aucun schéma de montage n'est demandé).
- Le produit brut obtenu fond à 48 °C. En déduire la structure du produit **A** obtenu et justifier sa formation préférentielle. Expliquer pourquoi l'étude du spectre RMN ¹H de **A** n'aurait pas permis a priori de trancher entre les deux aldéhydes attendus sans disposer au préalable du spectre RMN ¹H expérimental de chacun.

L'aldéhyde **A** (X = Br ou Cl) est ensuite mis en jeu dans la séquence réactionnelle du schéma 2.

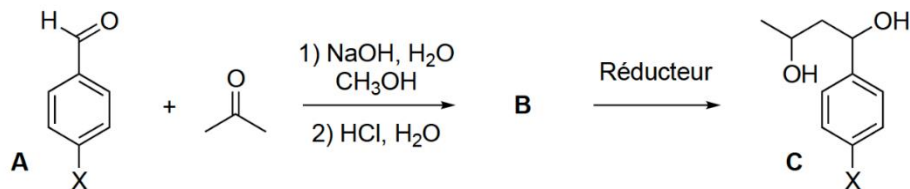


Schéma 2 - Formation du diol **C** à partir du composé **A**

- Détailler le mécanisme de formation de **B**. Combien de stéréoisomères de configuration de **B** sont-ils obtenus ? Dans quelles proportions ? Quelle est la relation stéréochimique entre eux ? Représenter également le produit secondaire que l'on pourrait s'attendre à obtenir.

Des chercheurs ont préparé sélectivement le stéréoisomère (1R,3S) du diol **C** en réalisant la séquence du schéma 3.

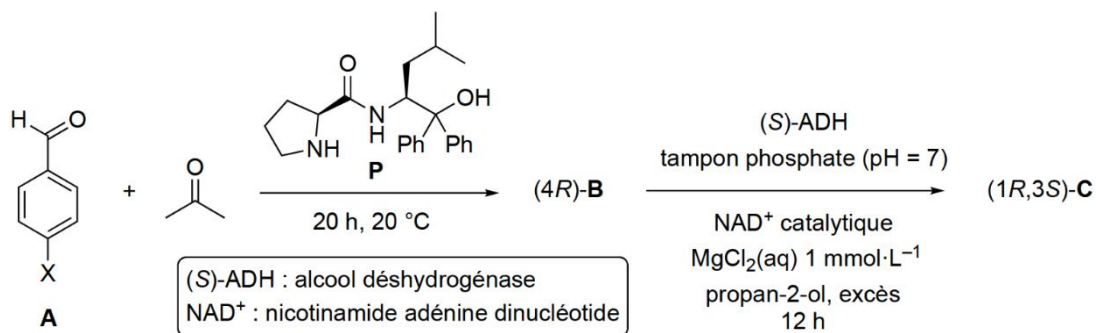


Schéma 3 - Préparation stéréosélective du diol **C**

- Proposer un rôle joué par le dérivé de la proline **P** lors de l'étape de préparation du composé (4R)-**B**.
- La deuxième étape fait intervenir une enzyme, l'alcool déshydrogénase notée (S)-ADH. Proposer un rôle pour le NAD⁺ et pour le propan-2-ol.
- Donner la structure du diol (1R,3S)-**C**, puis proposer une manière de savoir si la deuxième étape du schéma 3 est stéréospécifique, en plus d'être stéréosélective.

Synthèse de la sonde fluorescente

La voie de synthèse de la « sonde » permettant de complexer sélectivement l'ion Mg^{2+} est reproduite à la page suivante.

- Reproduire la sonde sur votre copie et identifier les sites de coordination possibles avec l'ion magnésium Mg^{2+} .
- Nommer la fonction principale de la molécule **1**. Indiquer les précautions à prendre lorsque ce type de composé est utilisé en synthèse organique.

Le passage de l'espèce **2** à l'espèce **3** est une substitution nucléophile un peu particulière, car elle a lieu sur un cycle aromatique. Le mécanisme de la réaction n'est pas celui d'une S_N1 ou d'une S_N2 , mais se déroule selon les deux étapes suivantes :

- Addition de l'ion méthanolate sur le carbone porteur du brome, l'intermédiaire formé étant un carbanion ;
- Départ du nucléofuge chargé avec restauration concomitante de l'aromaticité.

- Expliquer pourquoi la partie naphthalénique de la molécule **2** est aromatique (partie entourée en pointillés).
- Écrire l'intermédiaire carbanionique formé par addition de l'ion méthanolate sur la molécule **2**, puis proposer des formules mésomères justifiant sa stabilisation. Détailler le mécanisme permettant d'obtenir la molécule **3**.
- Proposer un mécanisme expliquant le passage de la molécule **3** au dérivé phénolique **4**, sachant que l'acide iodhydrique (HI) est un acide fort.

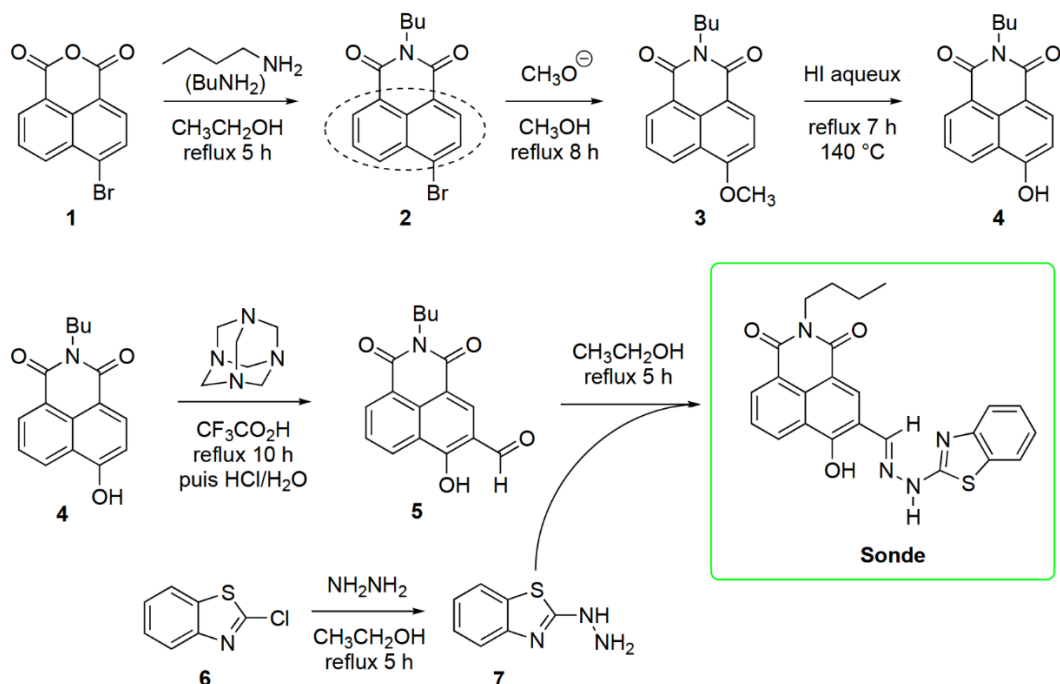
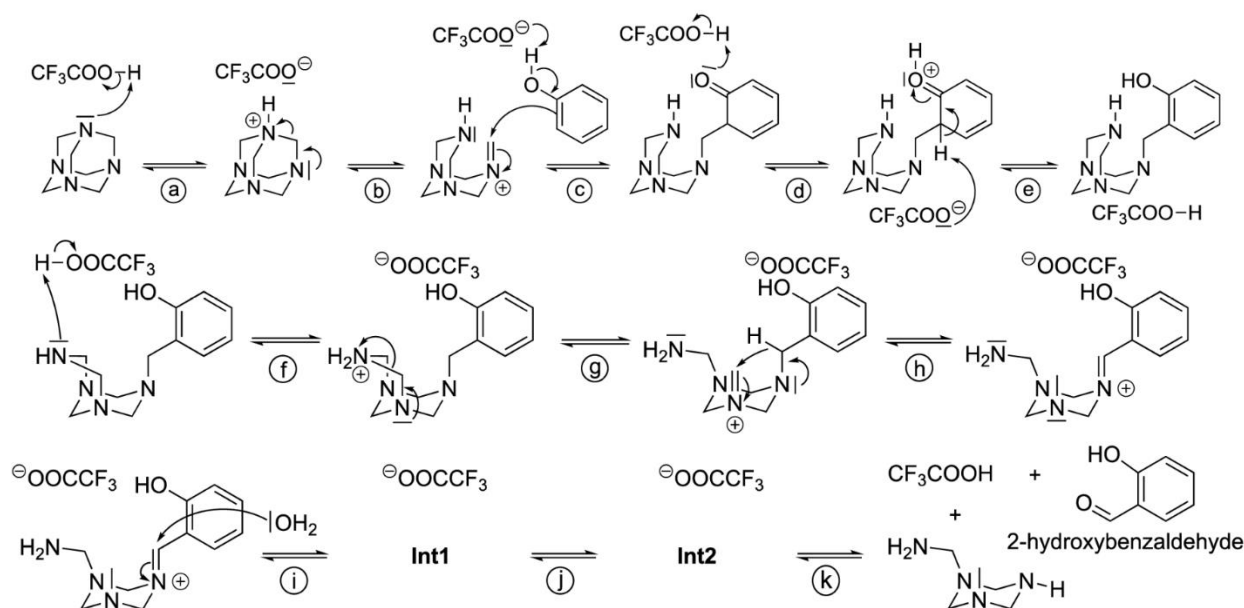


Schéma 4 – Voie de synthèse de la sonde

L'étape formant **5** est effectuée suivant les conditions décrites par H. C. Duff. Le mécanisme complexe de cette réaction est représenté ci-dessous dans le cas où le phénol (C_6H_5OH) est le réactif.



- Qualifier le rôle joué par l'acide trifluoroacétique (CF_3CO_2H) dans le mécanisme.
- Compléter le mécanisme de la réaction de Duff, en proposant d'une part une structure pour les deux molécules appelées **Int1** et **Int2**, et en représentant sur les structures **Int1** et **Int2** les flèches courbes qui symbolisent les mouvements des électrons se produisant respectivement au cours des étapes (j) et (k).
- Spécifier l'étape du mécanisme dans laquelle la régiosélectivité de l'acylation du phénol est déterminée (conduisant in fine au 2-hydroxybenzaldéhyde plutôt qu'au 4-hydroxybenzaldéhyde). Proposer une explication à la régiosélectivité de cette étape.

Les déplacements chimiques du spectre de RMN 1H de la sonde présente les signaux suivants : (δ , ppm) 8,82 (s, 1H), 8,79 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 8,75 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 8,69 (s, 1H), 7,87 (t, $J = 8$ Hz, 1H), 7,80 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 7,74 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 7,63 (t, $J = 8$ Hz, 1H), 7,50 (t, $J = 8$ Hz, 1H), 4,20 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 1,72 (m, 2H), 1,46 (m, 2H), 1,00 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

- Identifier parmi les signaux observés en RMN 1H , ceux qui correspondent aux protons appartenant à la chaîne butyle, et faire l'attribution détaillée de ces signaux.