

DS5 (CB)

3h

Consignes à lire avant de composer :

- Chaque problème est à rédiger sur une copie à part.
- Les trois problèmes sont indépendants.
- L'usage de la calculatrice est autorisé.
- Le soin, la rigueur et la concision des réponses seront valorisés.
- L'épreuve dure 3h (et 4h pour les candidats avec 1/3 temps)

Problèmes 1 + 2 – Mécanique des fluides

Problème 3 – Chimie des solutions

Problème 1 : Station de transfert d'énergie par pompage (STEP)

Données thermodynamiques :

Masse volumique de l'eau : $\rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Accélération de la pesanteur : $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Pression atmosphérique au niveau de la mer : $P_0 = 1,0 \text{ bar}$

Masse molaire de l'air : $M_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Données sur le lac Blanc et le lac Noir :

Altitude de la surface libre de l'eau du lac Blanc : $z_{LB} = 1070 \text{ m}$

Altitude de la surface libre de l'eau du lac Noir : $z_{LN} = 950 \text{ m}$

Profondeur moyenne du lac Blanc : $h_{LB} = 36 \text{ m}$

Surface du lac Blanc : $S_{LB} = 29 \text{ ha}$ ($1 \text{ ha} = 10000 \text{ m}^2$)

La montagne est un espace largement aménagé. Nous étudions ici un dispositif de stockage d'énergie appelé station de transfert d'énergie par pompage (STEP). Il s'agit de deux retenues d'eau situées à des altitudes différentes, entre lesquelles est construite une conduite. Deux modes de fonctionnement sont possibles :

- (1) passage de l'eau du réservoir haut au réservoir bas, ce qui permet, via une turbine et un alternateur, de produire de l'énergie électrique ;
- (2) passage de l'eau du réservoir bas au réservoir haut, à l'aide d'une pompe alimentée par le réseau électrique.

L'intérêt est de disposer d'un moyen de stockage de l'énergie : le mode (1) est activé lors des pics de consommation pour produire une puissance électrique, alors que le mode (2) permet de profiter de la puissance électrique produite par des sources intermittentes (éoliennes...) qui sinon serait gâchée lors d'heures creuses, en l'exploitant pour faire remonter l'eau.

Nous étudions la STEP du lac Noir située dans les Vosges. Première centrale de ce type en France, elle n'est aujourd'hui plus en fonctionnement. Une conduite relie le lac Blanc au lac Noir (**figure 1**).



Figure 1 : Situation réelle sur une carte topographique IGN (1 : 25000) du lac Blanc et du lac Noir.

Partie 1 : Pression atmosphérique à l'altitude du lac Blanc et du lac Noir

On cherche dans un premier temps à évaluer la pression atmosphérique à l'altitude de chacun des deux lacs, à la température d'étude de $T_0 = 288 \text{ K}$.

1. Rappeler la loi de statique des fluides avec un axe (Oz) vertical ascendant.
2. En supposant l'air en équilibre statique et la température extérieure uniforme et égale à T_0 , relier la pression P de l'air à l'altitude z . On écrira cette relation en fonction de la pression au niveau de la mer $P(z = 0) = P_0$, de la masse molaire de l'air M_{air} , de la constante de gaz parfaits R , de la température extérieure T_0 et de l'accélération de la pesanteur g .
3. Réaliser l'application numérique à l'altitude de chacun des deux lacs.

Dans la suite, on considèrera que la pression atmosphérique à l'altitude de chacun des lacs est identique et égale à $P_{\text{lac}} = 0,90 \text{ bar}$.

Partie 2 : Étude du mode « direct » de la station STEP

On étudie dans un premier temps le mode « direct » d'utilisation de la station, utilisée en cas de trop plein : l'eau est acheminée par une conduite de diamètre $d = 1,0 \text{ m}$ sans passer par une turbine ou une pompe. Elle arrive au lac inférieur, le lac Noir, à l'air libre (figure 2).



Figure 2 : À gauche : conduite métallique utilisée pour acheminer l'eau en mode « direct » ;
à droite : vue depuis le lac Noir de l'arrivée d'eau acheminée en mode « direct »

La représentation schématique du mode « direct » entre les deux lacs est donnée figure 3.

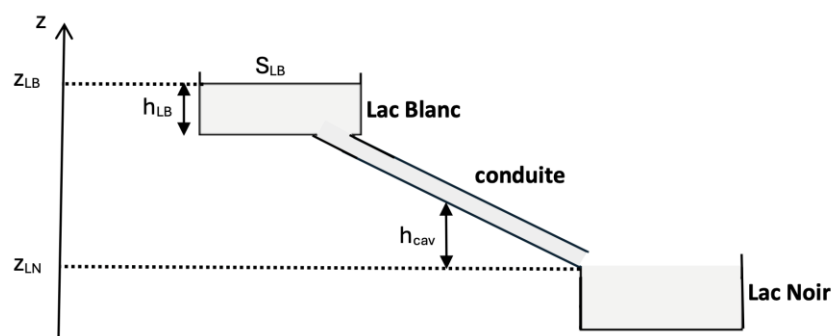


Figure 3 : Schéma de principe (échelle non respectée) du mode « direct » entre les deux lacs. La hauteur h_{cav} sera présentée question 9.

4. Rappeler l'expression de la relation de Bernoulli entre un point A et un point B d'un écoulement ainsi que les hypothèses sous lesquelles elle s'applique. On considèrera un axe (Oz) vertical ascendant.

Dans la suite de cette partie, on suppose que les conditions d'application de la relation de Bernoulli sont vérifiées.

5. Déterminer l'expression, puis la valeur numérique, de la vitesse de l'eau en sortie de la conduite, au niveau du lac Noir.
6. En supposant que la profondeur du lac Blanc est identique sur toute sa surface, justifier que l'altitude $z(t)$ de la surface libre de l'eau du lac Blanc obéit à l'équation différentielle :

$$\frac{dz}{dt} + \frac{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2}{S_{LB}} \sqrt{2g \times (z - z_{LN})} = 0$$

On précisera les hypothèses éventuellement réalisées qui mènent à cette équation différentielle.

7. Estimer alors selon ce modèle la durée nécessaire T pour vider le lac Blanc.
8. On estime qu'en réalité il faudrait entre 5 et 7 jours pour vider le lac Blanc. Proposer une explication.

En pratique, on constate souvent que, dans la conduite (**figure 3**), se forment des bulles de vapeur d'eau qui en implosant violemment détériorent progressivement le métal de la conduite et nuisent au bon fonctionnement de l'installation : c'est le phénomène de cavitation.

9. La pression de vapeur saturante de l'eau à la température d'étude de $T_0 = 288 \text{ K}$ est $P_{sat} = 1,7 \times 10^3 \text{ Pa}$. Montrer qu'au-dessus d'une certaine hauteur notée h_{cav} (voir **figure 3**) dans la conduite comptée depuis le lac Noir, apparaissent des bulles de gaz. Faire l'application numérique pour h_{cav} . Comparer à la différence d'altitude entre les deux lacs puis conclure.
10. Proposer une solution technique qui permettrait de supprimer le phénomène de cavitation. Justifier votre réponse.

Partie 3 : Étude du mode (1) de la station STEP

On considère maintenant la station fonctionnant en mode (1) : la turbine extrait du fluide une puissance $\mathcal{P} > 0$ (**figure 4**). La relation de Bernoulli, appelée alors « relation de Bernoulli généralisée », devient alors (avec un axe (Oz) vertical ascendant) :

$$D_m \left[\left(\frac{P}{\rho} + gz + \frac{1}{2} v^2 \right)_{\text{entrée}} - \left(\frac{P}{\rho} + gz + \frac{1}{2} v^2 \right)_{\text{sortie}} \right] = \mathcal{P}$$

où D_m est le débit de masse de l'eau en écoulement.

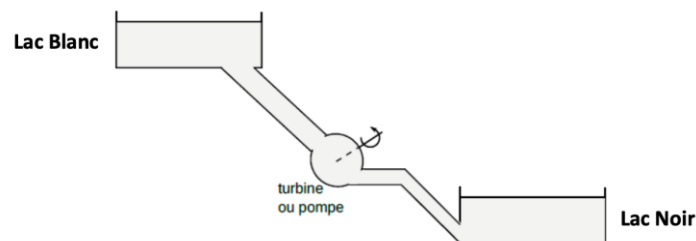


Figure 4 : schéma de principe (échelle non respectée) de la station de pompage, entre les deux lacs.

11. EDF annonce un débit de volume $D_v = 60 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Faire alors l'application numérique approchée pour la puissance $\mathcal{P}$. Comparer la valeur trouvée avec la puissance réelle indiquée par EDF : 55 MW. Proposer une explication quant à la différence observée.

Problème 2 : Les dunes

Dans les déserts de sable, le vent donne naissance à d'élégantes formations : les dunes (**photo 1**). L'objet de ce problème est d'introduire quelques modèles simples caractérisant l'action du vent sur les grains de sable.



Photo 1 - Désert de Gobi

Partie 1 : Écoulement de l'air autour d'un grain de sable

On assimile un grain de sable à une sphère de rayon R , de diamètre d au sein de l'air supposé être un fluide newtonien de viscosité dynamique η , de masse volumique ρ et de vitesse $\vec{U}$.

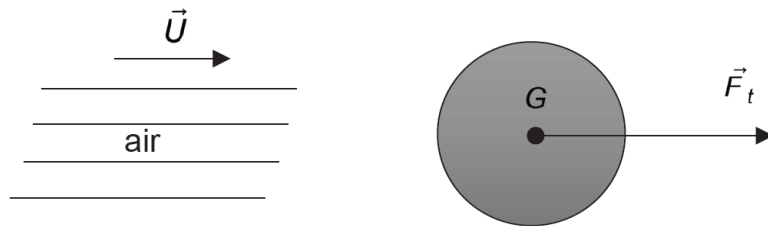


Figure 1 - Grain de sable dans l'air

On cherche à déterminer la traînée, exercée sur le grain de sable par le vent, modélisée par une force $\vec{F}_t$ s'appliquant au centre d'inertie G du grain. Cette force est fonction de U , R , ρ et d'un coefficient C_x sans dimension appelé coefficient de traînée.

- 12.** Par une analyse dimensionnelle, déterminer les entiers naturels α , β et γ présents dans la formule de la force de traînée : $\|\vec{F}_t\| = \frac{\pi}{2} C_x R^\alpha U^\beta \rho^\gamma$.

Le coefficient de traînée C_x est fonction du nombre de Reynolds R_e . La courbe expérimentale $C_x = f(R_e)$ est donnée **figure 2** en utilisant une échelle logarithmique en base 10.

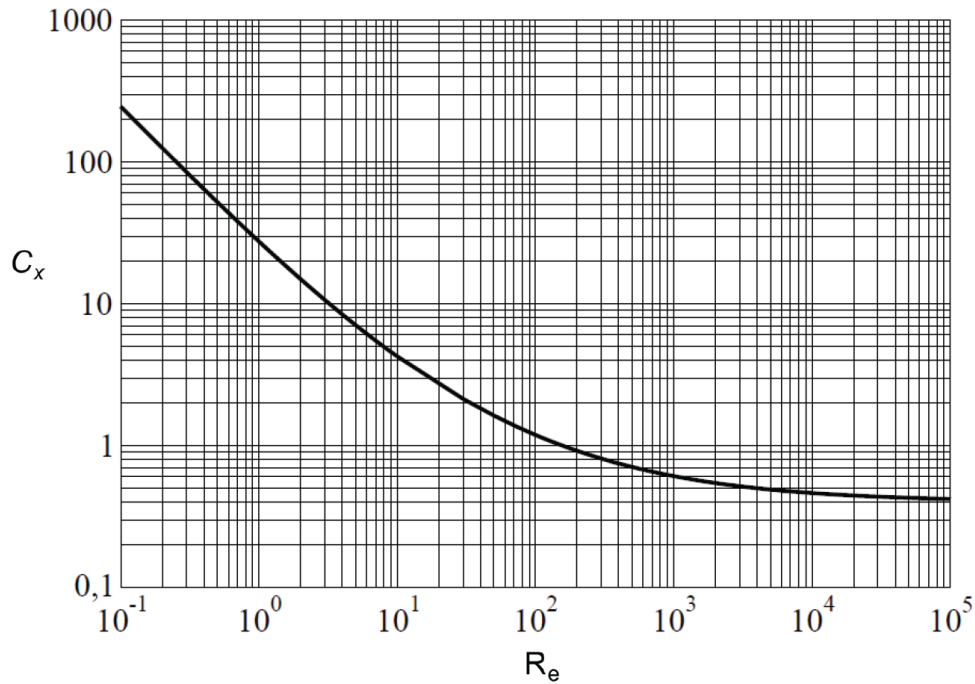


Figure 2 - Coefficient de traînée d'une sphère en fonction du nombre de Reynolds

- 13.** Aux faibles nombres de Reynolds, la force de traînée exercée par le vent sur le grain de sable obéit à la loi dite de Stokes : $\vec{F}_t = 6\pi\eta R\vec{U}$. Préciser alors la valeur de C_x en fonction de R_e . Est-ce en accord avec le graphe de la **figure 2** aux faibles nombres de Reynolds ($R_e < 1$) ?
- 14.** Par lecture sur le graphique, déterminer l'expression de la force de traînée pour des nombres de Reynolds $10^3 < R_e < 10^5$.

La **figure 3** permet de visualiser les grains de la dune Cerro Bramador au Chili.

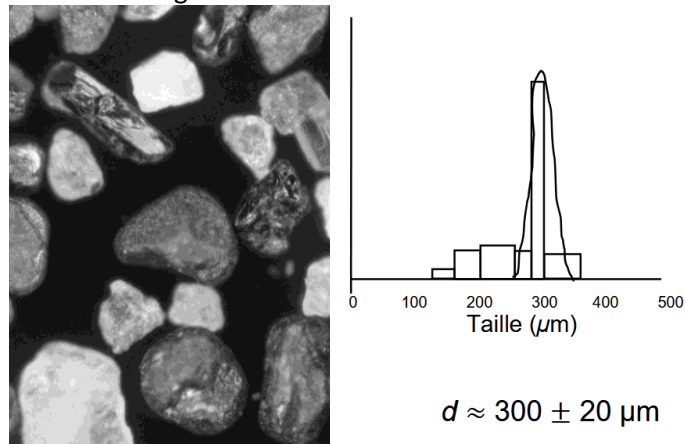


Figure 3 - Photo et courbe de dispersion du diamètre des grains de la dune Cerro Bramador au Chili

Pour cette région du monde, on précise par ailleurs les données suivantes :

- viscosité dynamique de l'air : $\eta = 1,8 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- masse volumique de l'air : $\rho = 1,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- vitesse moyenne de l'air : $U \approx 50 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$.

- 15.** Calculer la valeur du nombre de Reynolds R_e pour les grains de la dune Cerro Bramador. En déduire par lecture graphique (**figure 2**) la valeur de C_x correspondante.

Par la suite, on raisonne sur un modèle quadratique de la force de traînée $\|\vec{F}_t\| = \frac{1}{2} C_x \rho \pi R^2 U^2$.

Soit un grain de sable de masse m reposant sur une dune de sable. En plus de la force de traînée $\vec{F}_t$, l'écoulement de l'air provoque aussi une portance modélisée par une force $\vec{F}_p$ verticale ascendante s'appliquant au centre du grain. On peut considérer que la norme de la force modélisant la portance est proportionnelle à la norme de la force de traînée $\|\vec{F}_p\| = k \|\vec{F}_t\|$, avec k un coefficient de proportionnalité.

Une fois mis en mouvement, le grain est susceptible d'atteindre la crête d'une dune (**figure 4**) puis d'être soulevé par la portance au point de séparation et d'être emporté par le vent. Les grains les plus lourds retombent assez rapidement derrière la crête ou ne se soulèvent pas. Les plus légers peuvent eux parcourir de plus grandes distances (si bien que l'on peut même retrouver certains grains du Sahara en France lors de fortes rafales de vent).

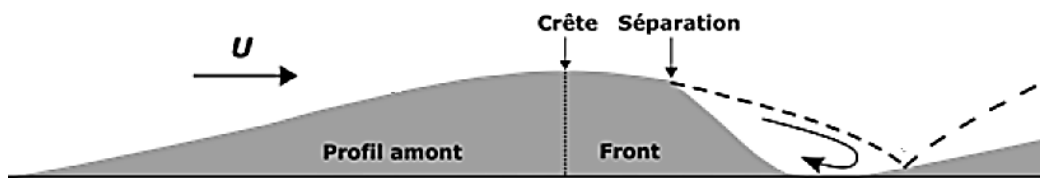


Figure 4 - Profil d'une dune

16. Faire l'inventaire des forces s'appliquant sur un grain et montrer que les grains qui retombent ou restent après la crête de la dune ont une masse qui vérifie : $m > m_{lim} = k \frac{1}{2g} C_x \rho \pi R^2 U^2$. Faire l'application numérique avec $k = 9,5$ et $C_x = 0,9$ pour un grain se situant derrière la crête de la dune Cerro Bramador au Chili étudiée précédemment.
17. La masse volumique des grains de sable de la dune Cerro Bramador vaut : $\rho_{grain} = 2,65 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Conclure sur le mouvement des grains de sable, une fois passé le point de séparation.

Partie 2 : Profil de vitesse au-dessus d'une dune

La force que subit un grain de sable est le résultat d'une interaction assez complexe entre l'air en mouvement et une zone située au-dessus du lit de sable que l'on appelle couche limite (**figure 5**).

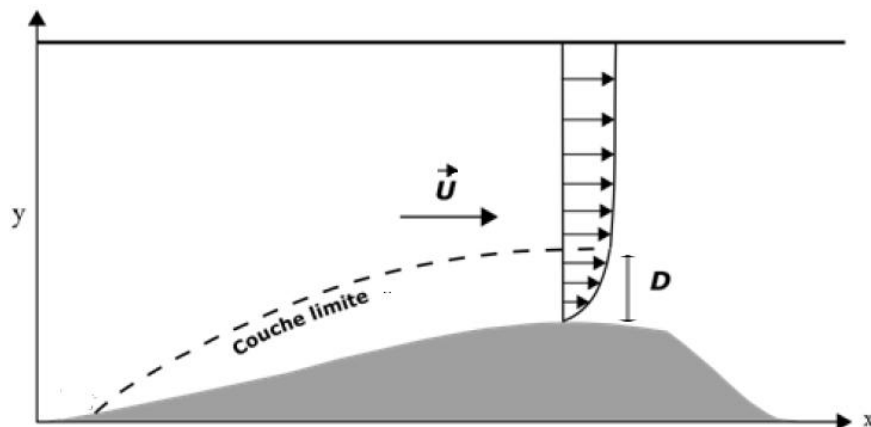


Figure 5 - Couche limite au-dessus des dunes avec le profil de vitesses (échelle non respectée)

On choisit de modéliser l'écoulement de l'air dans la couche limite d'épaisseur D comme un écoulement de Couette plan entre deux plaques représentant la surface de la dune fixe et la surface libre de l'air à vitesse constante $\vec{U}$. ℓ est la longueur de la dune suivant l'axe (Ox) . L , non représentée sur la **figure 6**, est la largeur de la dune suivant l'axe (Oz) .

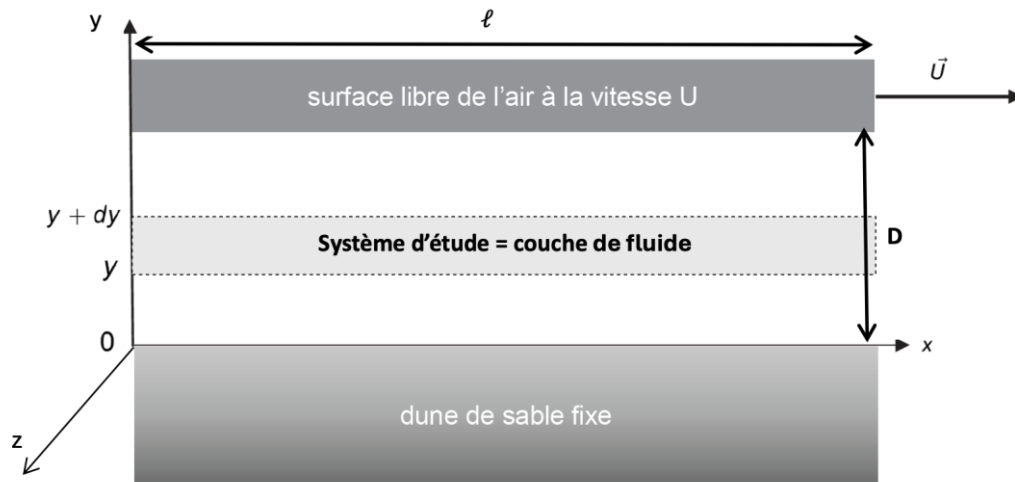


Figure 6 - Modélisation de l'écoulement de l'air dans la couche limite

On suppose qu'entre les deux plaques, l'écoulement de l'air est incompressible, stationnaire, unidirectionnel et invariant selon les axes (Ox) et (Oz) . Les champs de pression et de vitesse s'écrivent alors en un point M entre les deux plaques :

$$\vec{v}(M) = v_x(y)\vec{u}_x \quad p(M) = p(y)$$

Le système étudié est une couche de fluide comprise entre y et $y + dy$, et de surface $S = \ell \times L$.

On rappelle l'expression de la force élémentaire de viscosité exercée sur une surface dS :

$$d\vec{F} = +\eta \frac{dv_x(y)}{dy} dS \vec{u}_x : \text{exercée par la couche de fluide du dessus}$$

$$d\vec{F} = -\eta \frac{dv_x(y)}{dy} dS \vec{u}_x : \text{exercée par la couche de fluide du dessous}$$

18. Réaliser un bilan de quantité de mouvement sur le système fermé s'appuyant sur le système d'étude entre l'instant t et l'instant $t + dt$. En déduire que la somme des forces extérieures s'exerçant sur ce système est égale à $\vec{0}$.

19. Faire l'inventaire des forces s'exerçant sur le système. Projeter alors le bilan des forces le long de l'axe (Ox) et montrer que :

$$\frac{d^2 v_x(y)}{dy^2} = 0$$

20. Résoudre cette équation et montrer que le champ des vitesses s'écrit dans la couche limite :

$$v_x(y) = \frac{U}{D} y$$

21. Représenter schématiquement le profil de vitesse dans la couche limite et comparer l'allure de ce profil avec celui de la **figure 5**.

22. A partir du profil de vitesse établi question **20**, établir l'expression du débit de volume d'air, noté Q , dans la couche limite de la dune Cerro Bramador au Chili, en fonction de U , D et L .

23. Réaliser l'application numérique avec $D = 15 \text{ m}$ et $L = 50,0 \text{ m}$. Comparer avec la valeur mesurée expérimentalement de $7000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Problème 3 - 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.

DONNÉES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

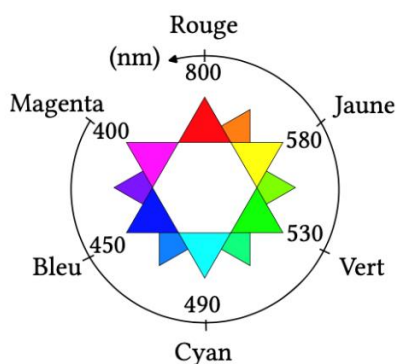
Masses molaires atomiques M et numéros atomiques Z :

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 :

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

Cercle chromatique :



Constantes thermodynamiques à 298 K :

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

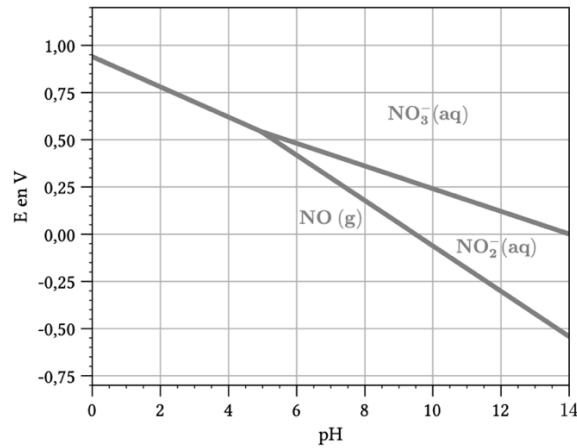
$$\text{Approximation à 298 K : } \frac{RT \ln(10)}{F} \approx 0,06V$$

Potentiels standard à 298 K et à pH = 0 :

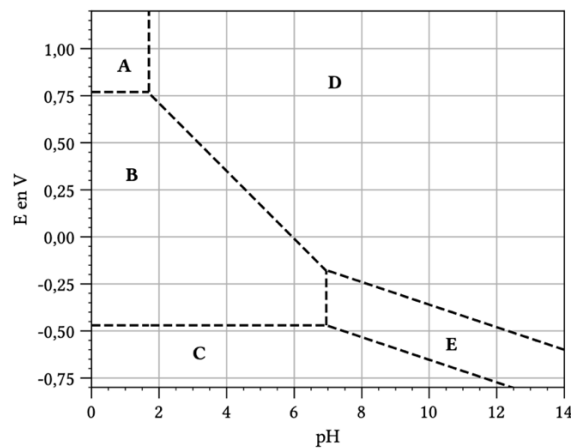
$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V} \quad E^\circ(\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})) = 1,51 \text{ V}$$

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

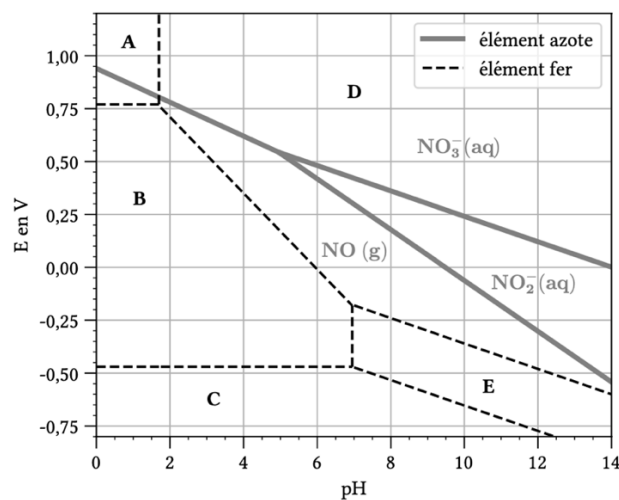
- Diagramme E-pH de l'élément azote, pour une concentration totale en espèces azotées $c_{\text{tracé}}$ dissoutes égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pour une pression partielle $p_{\text{NO}} = 1 \text{ bar}$.



- 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 ($c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



Partie 1 : 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 triticina 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-Alwany¹ et A.Banni s'est intéressé à cette propriété. Elle a cherché à déterminer si l'acide salicylique produit par les plants de blé, lors d'une infection, est impliqué dans la résistance systémique acquise.

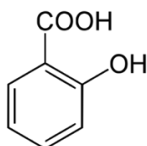


Figure 1 – structure de l'acide salicylique

Pour mener cette étude, une quantification de l'acide salicylique 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 Fe^{3+} est envisagé.

Étude du cation fer (III) Fe^{3+}

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

24. En déduire la configuration électronique de valence à l'état fondamental d'un atome de fer.

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

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

26. En détaillant la méthode et les hypothèses associées, établir l'expression de la valeur du pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (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 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 $[\text{Fe}(\text{AH})]^{2+}$ (aq). Pour cette étude, cette transformation sera supposée unique et quantitative.

27. 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.

¹ 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

- 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.

28. 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.
29. 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 $\lambda_{\text{travail}} = 535 \text{ nm}$.

30. Indiquer la couleur d'une solution aqueuse contenant le complexe étudié.
31. 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 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</i> f. sp.	2. Inoculation par pulvérisation : Les feuilles des plants T témoins sont inoculées par pulvérisation de <i>Puccinia triticina</i> f. sp.
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

32. 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 2) 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.

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

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

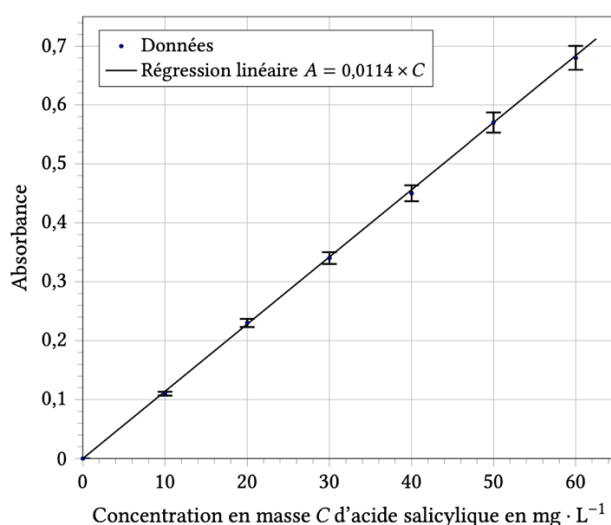


Figure 2 – Courbe d'étalonnage du complexe $[\text{Fe}(\text{AH})]^{2+}$

		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	$[AH_2]$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	10,8	11,3	12,8

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

Partie 2 : 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.

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.

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

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.

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 $\text{Fe}(\text{s})$.

36. Attribuer à chaque espèce un domaine (de **A** à **E**) sur le diagramme E-pH du fer. Justifier la réponse.
37. À l'aide du diagramme E-pH de l'élément azote, exprimer le potentiel standard E°_1 du couple NO_3^- (aq) / NO (g) en fonction de la concentration de trace $c_{\text{tracé}}$. Détailler la méthode utilisée. Calculer la valeur numérique de E°_1 .

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 NH_4NO_3 (s) et du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (s).

Une solution d'engrais notée S_0 est réalisée en ajoutant une masse m_0 de 0,200 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 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 mL.

38. 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.

39. Écrire l'équation de la réaction support du titrage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- (étape 4).
40. 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.
41. 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.

42. 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 %.

- 43.** 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.

- 44.** 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.

Fin du sujet