

SESSION 2017

Concours : **EXTERNE**
Section : **PHYSIQUE-CHIMIE**

EPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE N°1

Culture Disciplinaire

(Coefficient : 2 – Durée : 5 heures)

Matériel(s) et documents(s) autorisé(s) : Calculatrice

L'usage des calculatrices de poche est autorisé, à condition qu'elles soient à fonctionnement autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante.

Le sujet est constitué d'un problème, constitué de quatre parties A, B, C et D. Il comporte 20 pages y compris celle-ci.

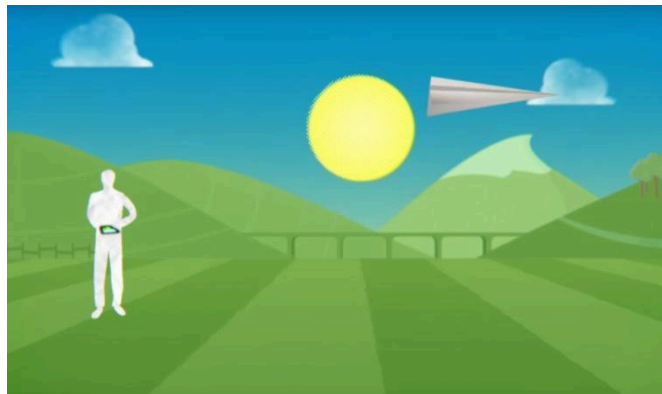
L'annexe de la partie 1-C, située en page 20, est à rendre avec la copie.

DES DRONES AU SERVICE DE L'AGRICULTURE

Les drones, alliant performance de la robotique à celle de la radiodétection, sont de plus en plus utilisés dans les différents domaines de la vie quotidienne et notamment en agriculture.

L'intérêt principal du drone est d'acquérir rapidement, de manière économique et non destructive des données pertinentes à l'échelle microparcellaire en survolant une exploitation.

Des conclusions peuvent alors être tirées sur les besoins spatiaux et temporels en arrosage, en engrais et en produits phytosanitaires, permettant ainsi d'adopter une agriculture plus adaptée aux besoins parcellaires.



D'après :

<http://www.airinov.fr/services/drone-agricole/>

Jusqu'alors, il n'était pas aisé pour les agriculteurs de connaître les demandes spécifiques en engrais de leurs cultures à l'échelle parcellaire et à chaque stade de croissance des végétaux. Il était donc difficile de répandre localement la dose juste d'engrais, ce qui pouvait occasionner des surcoûts et une saturation des sols en engrais.

Grâce au drone et à son environnement technologique, les agriculteurs ont désormais la possibilité de connaître les besoins et d'adapter la dose d'engrais à délivrer à chaque parcelle.

Les parties suivantes traitent de façon non exhaustive :

- I- Nécessité d'adopter une culture plus raisonnée en termes d'engrais**
- II- Modélisation de l'appareil photographique numérique embarqué sur le drone**
- III- Contrôle du vol du drone sur tablette, radioguidage et localisation GPS**
- IV- Analyse des couleurs des céréales en végétation**

I- Nécessité d'adopter une culture plus raisonnée en termes d'engrais

En France, la présence de nitrates dans les eaux continentales provient à 66 % de l'agriculture, entre autres due à l'épandage d'engrais azotés.

Document 1 : limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine

Art. 1^{er}. – Les limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux conditionnées, sont définies en annexe I du présent arrêté.

MINISTÈRE DE LA SANTÉ ET DES SOLIDARITÉS

Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique

6 février 2007

JOURNAL OFFICIEL DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

Texte 17 sur 121

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Nitrates (NO_3^-).	50	mg/L	La somme de la concentration en nitrates divisée par 50 et de celle en nitrites divisée par 3 doit rester inférieure à 1.

Document 2 : protocole expérimental de dosage des ions nitrate dans une eau

A – Dans un ballon de 150 mL muni d'un réfrigérant à eau et placé sous une hotte, introduire un volume $V_0 = 5,0$ mL d'une eau à analyser, une dizaine de copeaux de cuivre (200 mg environ) et 5 mL d'acide sulfurique concentré. L'ion nitrate est le réactif limitant. Chauffer à 80°C pendant une heure. Après refroidissement, filtrer le contenu du ballon et le transvaser dans un erlenmeyer maintenu dans un bain eau-glace. Verser, avec précaution, 25 mL environ d'une solution concentrée d'ammoniac. L'ammoniac est en excès. Transférer le mélange dans une fiole jaugée de 100,0 mL et compléter avec de l'eau distillée. On appelle S_{eau} la solution bleue obtenue.

B – Dans une fiole jaugée de 50,0 mL, dissoudre 250 mg de sulfate de cuivre (II) pentahydraté, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, dans une solution d'ammoniac notée S' : on appelle S_0 cette solution.

À partir de la solution S_0 , préparer dans des fioles jaugées de 10,0 mL, trois solutions filles notées S_1 , S_2 , S_3 , dont les concentrations sont données dans le tableau ci-dessous.

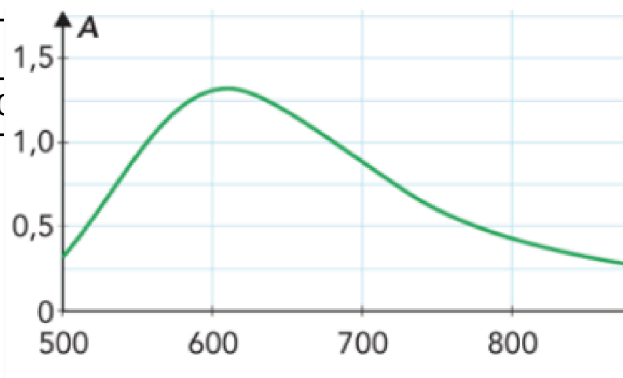
C – La mesure de l'absorbance des solutions S_0 , S_1 , S_2 et S_3 est réalisée à une longueur d'onde $\lambda_0 = 610$ nm. La courbe d'étalonnage est donnée en annexe, en fin de sujet.

D'après <http://www2.ac-lyon.fr/enseigne/physique/>

S_i	S_0	S_1
$C_i \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$

Document 3 : l'ion complexe tétramminecuivre (II)

Lorsque l'on verse une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 , dans une solution aqueuse d'ions cuivre (II) Cu^{2+} , on observe que cette dernière prend une coloration bleue intense due à la formation d'un ion complexe de formule $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, appelé ion tétramminecuivre (II).



Spectre d'absorption d'une solution de complexe tétraamminecuivre (II) de concentration 20 mmol·L⁻¹

Données et recommandations spécifiques à 25 °C :

$$E_1^\circ (\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94 \text{ V}$$

$$E_2^\circ (\text{HNO}_2/\text{NO}) = 0,99 \text{ V}$$

$$pK_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,3$$

$$E_3^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$$

$$\ln 10 \times RT/F = 0,06 \text{ V}$$

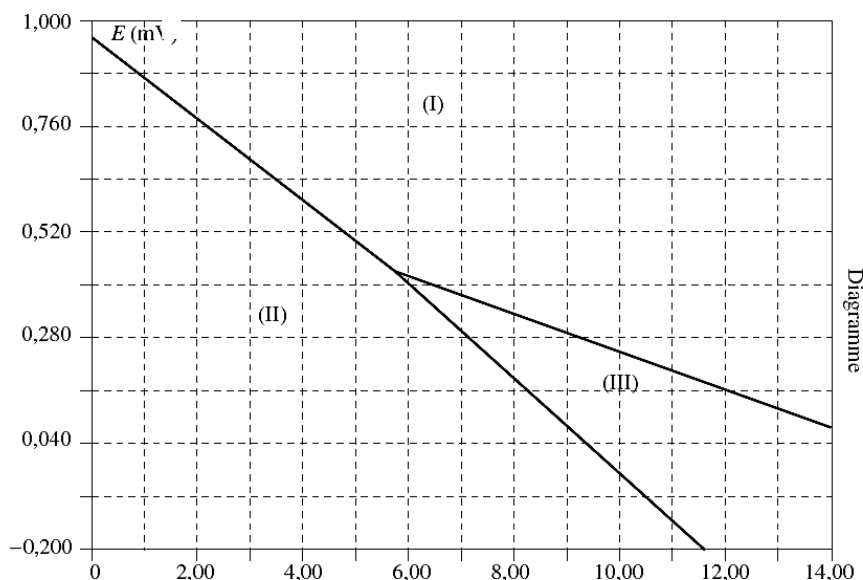
$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

- L'acide nitrique, acide fort en solution aqueuse, est totalement dissocié en ions nitrate et oxonium.
- La structure de l'ion nitrate ne comporte ni cycle ni liaisons oxygène-oxygène.
- Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{N}) = 14,0$
- Numéros atomiques : azote : $Z(\text{N}) = 7$, oxygène : $Z(\text{O}) = 8$, cuivre : $Z(\text{Cu}) = 29$

A/ L'ion nitrate

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en solution aqueuse est représenté ci-dessous pour une concentration des espèces dissoutes égale à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour les gaz, la pression standard de référence est $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$. On se limite ici aux espèces chimiques azotées suivantes :

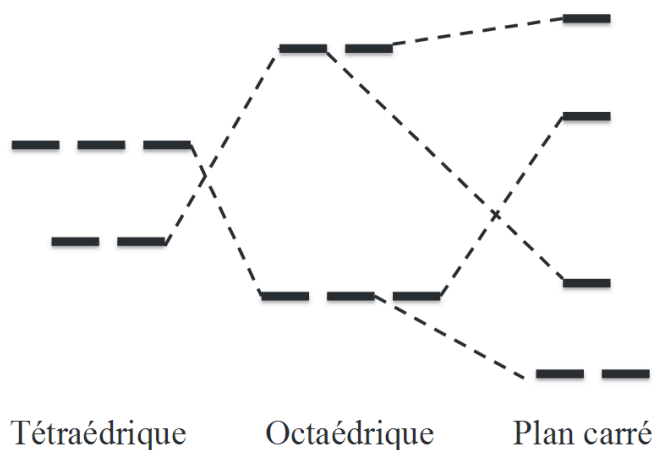
ion nitrate $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$, acide nitreux $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$, ion nitrite $\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$, monoxyde d'azote $\text{NO}_{(\text{g})}$.



1. Proposer une représentation de Lewis de l'ion nitrate.
2. À l'aide de la méthode VSEPR (ou formalisme de Gillespie), donner la géométrie de l'ion nitrate.
3. Indiquer l'espèce du couple $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$ qui prédomine au-delà de $\text{pH} = 3,3$
4. Discuter la stabilité thermodynamique de l'acide nitreux HNO_2 .
5. Associer à chaque zone (I), (II) et (III) les espèces chimiques correspondantes. Justifier.
6. En déduire les deux couples oxydant-réducteur à considérer pour un $\text{pH} > 3,3$. Déterminer les pentes des droites frontalières.
7. Interpréter l'existence du point d'intersection des trois droites frontalières.
8. À l'aide de cette étude, déterminer les transformations chimiques susceptibles de se dérouler lors de la préparation S_{eau} , selon le protocole décrit.

B/ L'ion complexe tétramminecuivre (II)

On donne ci-dessous l'évolution des niveaux d'énergies correspondant aux orbitales d d'un métal en fonction de la géométrie du complexe dans le cas de ligands σ -donneurs.



9. Donner la structure électronique de l'ion cuivre (II).
10. Expliciter succinctement la théorie du champ cristallin. Citer deux propriétés des complexes qui peuvent être expliquées à l'aide de cette théorie.
11. Définir l'expression « σ -donneur ». Citer l'effet, négligé ici, qui pourrait venir modifier ces diagrammes. Le ligand ammine correspond-il à ces critères ?
12. Associer les orbitales d aux niveaux énergétiques correspondant aux trois géométries des complexes en justifiant l'évolution des niveaux en fonction de la géométrie.
13. Donner, en justifiant, la géométrie du complexe tétramminecuivre (II).
14. Le complexe tétramminecuivre (II) solvaté dans l'eau présente une symétrie octaédrique imparfaite, permettant une transition électronique responsable de la couleur bleue du complexe. La sphère de coordination est composée de deux molécules d'eau en position axiale plus éloignées que les ligands ammine de l'ion cuivre (II). Indiquer le nom de ce phénomène et justifier son origine.

C/ Dosage des ions nitrate dans un échantillon d'eau

Un prélèvement d'eau a été effectué dans une rivière. Afin de mettre en œuvre le protocole de dosage, il a été procédé à une évaporation d'un facteur 10 pour concentrer les espèces dissoutes. L'échantillon d'eau ainsi obtenu est tel que l'absorbance de la solution S_{eau} préparée dans le protocole a une valeur $A_{\text{eau}} = 0,240$.

15. Justifier les choix effectués pour le protocole de dosage de la solution S_{eau} .
16. Montrer que le rapport entre la quantité de matière en complexe tétramminecuivre(II) formé et la quantité de matière initiale en ions nitrate est égale à 3/2.
17. L'eau analysée est-elle potable ?
18. Conclure sur les dispositions qui devraient être adoptées.

Le candidat rendra la feuille annexe même si elle n'est pas annotée.

II- Modélisation de l'appareil photographique numérique embarqué sur le drone

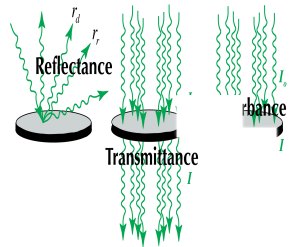
III- Contrôle du vol du drone sur tablette, radioguidage et localisation GPS

IV- Analyse des couleurs des céréales en végétation

A/ La mesure de la teneur en azote des feuilles de maïs

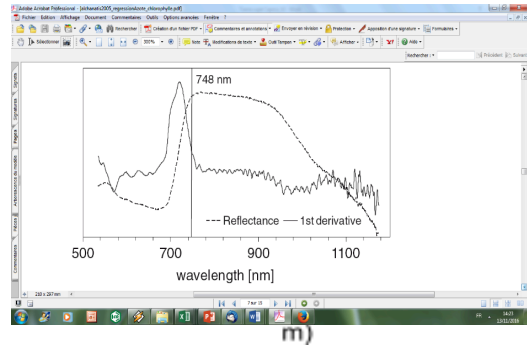
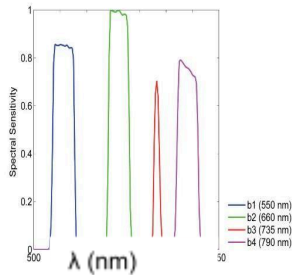
Les drones sont également munis d'un capteur quadribande qui enregistre la réflectance des feuilles de la plante, c'est-à-dire la proportion de lumière réfléchie par sa surface. C'est la dérivée première de la réflectance qui est corrélée à la teneur en azote.

Capteur quadribande



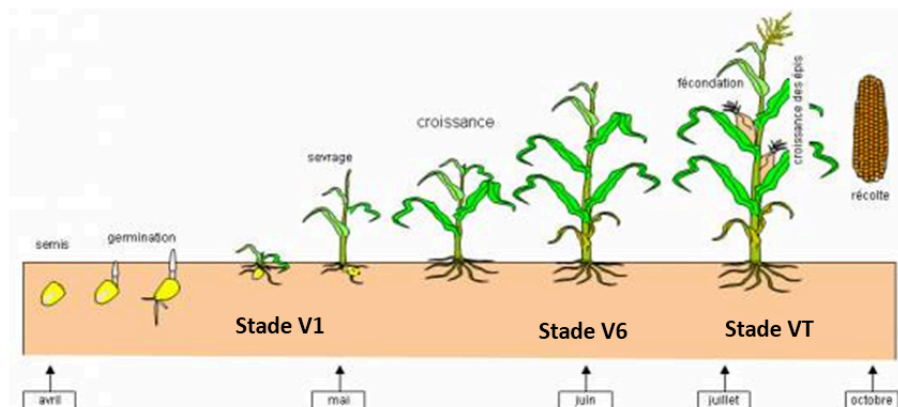
Spectre de réflectance d'une feuille et sa dérivée première

S
e
n
s
i
b
i
l
i
t
é
s
p
e
c
t
r
a
l
e



La partie suivante fait le lien entre la teneur en azote d'une plante et les couleurs de son feuillage. Elle met en évidence qu'une protéine d'intérêt, la RuBisCo, constitue le maillon central permettant de corréler la teneur en azote à la couleur des feuilles et explore de façon non exhaustive diverses voies de synthèse menant aux protéines, composés de grand intérêt pour leur efficacité en conditions douces.

Une étude menée par V. Alchanatis, Z. Schmilovitch et M. Meron dans le journal *Precision Agriculture*, en 2005, vise à corréler les mesures de réflectance d'une feuille de maïs à sa teneur en azote en fonction de son stade végétatif en situation immobile et mobile.



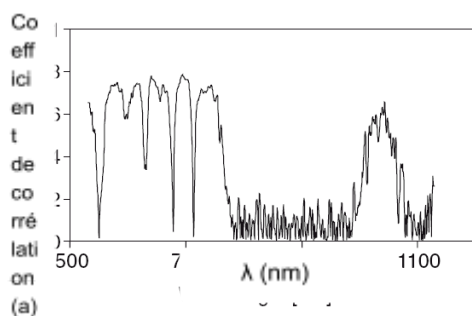
L'évaluation de la teneur en azote a été faite avec le même spectromètre, d'une part en situation immobile, puis en situation mobile, dans un environnement dont les paramètres étaient contrôlés. Afin d'éviter les variations de lumière naturelle, de la lumière artificielle a été utilisée dans les deux situations. Seule la réflectance des feuilles présentes à une distance du capteur comprise entre 170 et 250 mm a été enregistrée. En condition mobile, les mesures de réflectance ont été faites à une vitesse de 1 km.h⁻¹.

Ces mesures de réflectance ont été réalisées sur la dernière feuille en cours de croissance, dans le haut de la plante. Chacune de ces feuilles a été ensuite envoyée dans un laboratoire pour une détermination de sa teneur en azote.

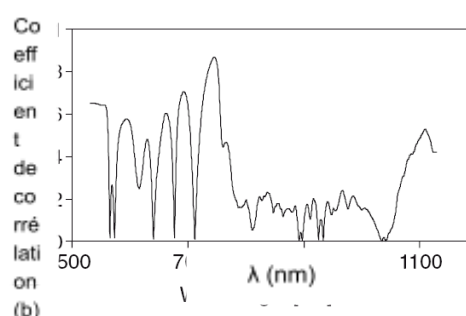
Modélisation de la teneur en azote

Les chercheurs ont effectué des mesures sur des échantillons de feuilles pris au hasard dans la canopée, quel que soit leur stade végétatif. Pour chaque longueur d'onde de valeur comprise entre 500 et 1150 nm, ils ont essayé d'établir un modèle linéaire reliant la valeur maximale de la dérivée première de la réflectance à la teneur en azote obtenue par les analyses en laboratoire des feuilles. L'ajustement linéaire est validé selon la valeur du coefficient de corrélation r^2 .

L'évolution du coefficient de corrélation du modèle établi entre la teneur en azote et la valeur maximale de la dérivée première de la réflectance est représentée ci-dessous en fonction de la longueur d'onde pour les deux situations.



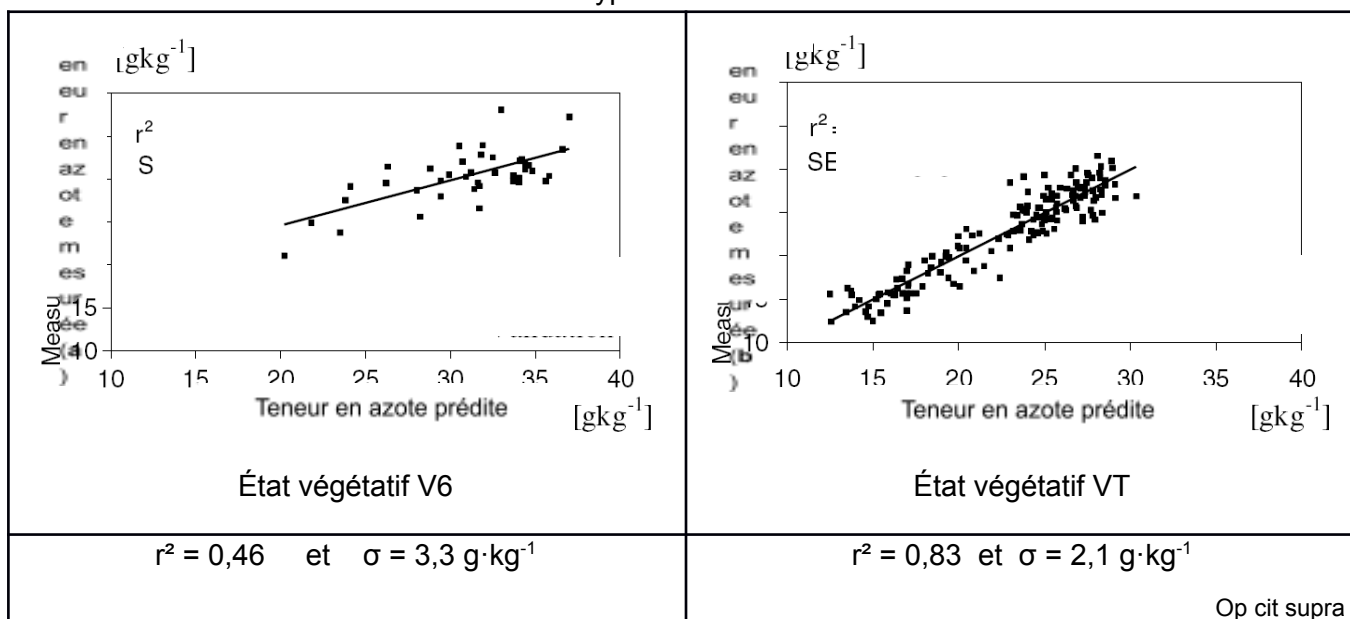
(a) situation immobile



(b) situation mobile.

Pour prédire la teneur en azote d'échantillons spécifiquement triés à l'état végétatif (a) V6, (b) VT, les chercheurs ont utilisé le modèle linéaire, établi à la longueur d'onde $\lambda = 748$ nm sur des échantillons pris dans un état végétatif quelconque. Pour ces deux états végétatifs, la valeur de teneur en azote prédite par le modèle a été confrontée à la teneur en azote mesurée en laboratoire lors des analyses ; les résultats de cette confrontation figurent ci-après, la teneur en azote étant exprimée en grammes par kilogrammes de feuilles analysées.

r^2 est le coefficient de corrélation et σ l'écart-type.



Comparaison de la teneur en azote à divers stades de croissance avec divers apports azoté (les teneurs en azote ont été mesurées à partir des modèles prédictifs les reliant à la réflectance).

Chacune des expériences (N0 à N100) a été réalisée sur un grand nombre d'échantillons de la canopée et chacune a été reproduite à six reprises.

Traitement	Description	Estimation de la teneur en azote moyenne à partir des modèles de réflectance (g·kg ⁻¹)	
		Stade V6	Stade VT
N0	Le sol est laissé tel quel avant et après la semence.	25,3	16,8
N25	Avant la semence, 125 kg·hectare ⁻¹ d'engrais azoté sont dispersés puis 125 kg·hectare ⁻¹ de plus à l'état végétatif V6.	26,4	16,5
N50	Avant la semence, 250 kg·hectare ⁻¹ d'engrais azoté sont dispersés puis 250 kg·hectare ⁻¹ de plus à l'état végétatif V6.	31,8	28,0
N100	Avant la semence, 500 kg·hectare ⁻¹ d'engrais azoté sont dispersés puis 500 kg·hectare ⁻¹ de plus à l'état végétatif V6.	34,0	27,8
Op cit supra			

54. En exploitant ces documents, répondre aux questions :

- Indiquer ce que traduit le coefficient de corrélation r^2 . Ce dernier est-il le plus adapté pour valider ce type de modèle ?
- Discuter des domaines de longueur d'onde les plus adaptés pour la détermination des besoins en azote des plantes par mesures de réflectance.
- Les mesures pour établir les modèles des états végétatifs V6 et VT permettent-elles d'effectuer une analyse concluante ?
- Les résultats obtenus peuvent-ils être utilisés pour une application en situation réelle avec un drone ?
- Porter un regard critique sur l'optimisation de l'épandage des engrais azotés

B/ Le maillon clé entre couleur et teneur en azote : une protéine d'intérêt

La RuBisCo, de son nom complet ribulose-1,5-bisphosphate, est une enzyme, facteur limitant du rendement photosynthétique global des organismes. En accroître l'efficacité catalytique pourrait favoriser la séquestration écologique du CO₂ par voie biologique — on parle de « bioséquestration » — et pourrait constituer une option valable dans le contrôle du taux atmosphérique des gaz à effet de serre afin de lutter contre le réchauffement climatique.

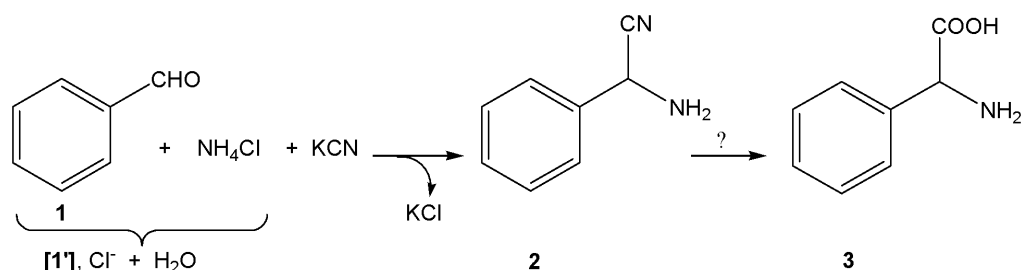
Synthétiser des protéines d'intérêt telles que la RuBisCo est donc un enjeu important pour les chercheurs à l'heure actuelle.

1. Synthèse des acides aminés en laboratoire

C'est en 1850 qu'Adolph Strecker publie, pour la première fois, une synthèse d'acide α -aminés. On la dit « multicomposants » car elle fait intervenir au moins trois réactifs simultanément et présente de nombreux avantages tels qu'une mise en œuvre aisée, la formation de plusieurs liaisons en une étape de synthèse, une économie d'atomes et une possible voie d'accès à des squelettes complexes.

55. Donner la structure générale d'un acide α -aminé.

On considère ci-dessous la condensation « multicomposants », décrite et schématisée ci-après : dans une première étape, on introduit du benzaldéhyde **1** (1,0 équivalent), du chlorure d'ammonium NH_4Cl (1,1 équivalent) et du cyanure de potassium KCN (1,0 équivalent). Un intermédiaire ionique **[1']** et de l'eau sont formés pour conduire après réaction avec le cyanure de potassium et traitement, au composé **2**. Ce dernier est finalement transformé en composé **3** dans une étape ultérieure de la synthèse.



56.
Proposer un

mécanisme pour la formation du composé ionique **[1']** sachant qu'il débute par une activation électrophile de la fonction aldéhyde.

57. Indiquer comment augmenter le rendement de la synthèse du composé **[1']**

58. Donner le nom du composé **2** en nomenclature systématique.

59. Donner le mécanisme de formation du composé **2** à partir de **[1']**.

60. La réaction de formation du composé **2** est-elle stéréosélective ? Justifier.

61. Représenter tous les stéréoisomères du composé **2** en précisant leur stéréodescripteur.

Le spectre RMN du proton du composé **2** présente par rapport au tétraméthylsilane $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ les signaux ci-dessous. Le déplacement chimique δ est exprimé en ppm.

δ (ppm)	4,90	5,10	7,25	7,35	7,60
Multiplicité	s <i>singulet</i>	s <i>singulet large</i>	t <i>triple t</i>	dd <i>doublet de doublet</i>	d <i>double t</i>
Intégration	1H	2H	1H	2H	2H

62. Attribuer à chaque proton le déplacement chimique correspondant en justifiant votre réponse.

63. Décrire des conditions opératoires permettant d'obtenir le composé **3** à partir du composé **2** et écrire le mécanisme correspondant.

64. Proposer une méthode expérimentale permettant de savoir si la réaction de formation de **3** s'est déroulée correctement.

Le procédé Merrifield qui a valu un prix Nobel à son inventeur en 1984 permet de construire, acide aminé après acide aminé, une chaîne peptidique greffée sur un polymère insoluble. Dans ce procédé, chaque acide aminé est ajouté chimiosélectivement et les réactifs en excès sont éliminés par simples lavages ou filtrations. Une fois formée, la chaîne peptidique, seule, ne permet d'assurer les fonctionnalités de la protéine ; la chaîne a besoin d'être repliée afin d'acquérir ses fonctions.

65. A partir d'un exemple, montrer que la synthèse classique d'un peptide à partir de deux acides aminés n'est pas chimiosélective.

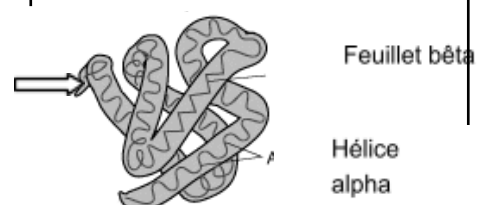
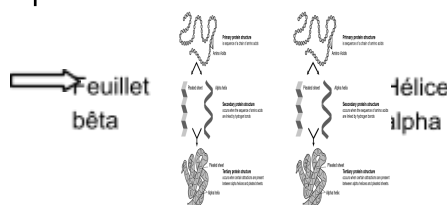
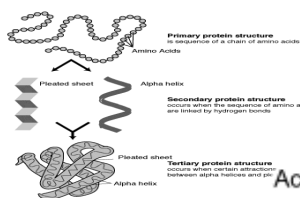
2. De la chaîne peptidique à la protéine

Document 11 : structures d'une protéine

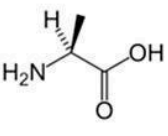
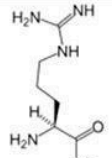
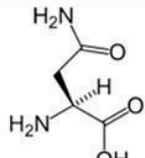
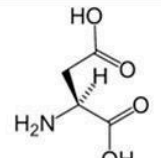
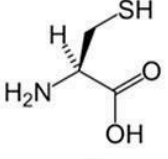
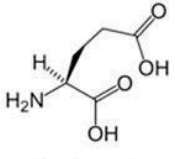
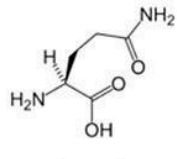
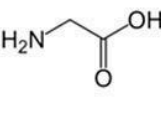
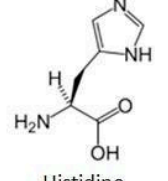
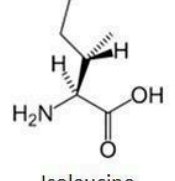
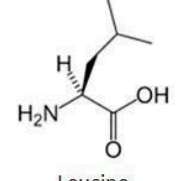
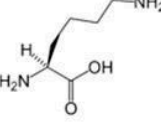
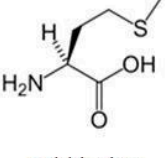
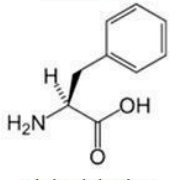
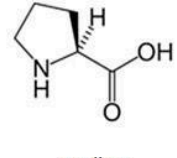
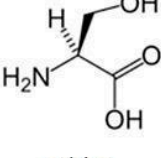
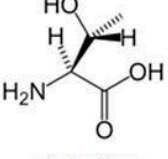
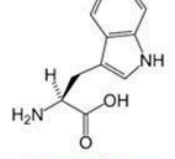
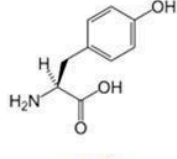
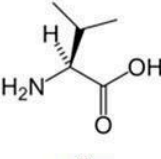
Structure primaire : il s'agit de l'enchaînement des acides aminés via les liaisons peptidiques.

Structure secondaire : elle se forme notamment par le biais des liaisons Hydrogène (liaisons H) formées par les chaînes radicalaires des acides aminés. Il faut en moyenne 3,6 acides aminés pour faire un tour d'hélice.

Structure tertiaire : elle se forme par le biais de liaisons entre les feuillets β et les hélices α notamment par les ponts disulfures.



Document 12 : acides aminés protéinogènes standards

 Alanine	 Arginine	 Asparagine	 Acide aspartique
 Cystéine	 Acide glutamique	 Glutamine	 Glycine
 Histidine	 Isoleucine	 Leucine	 Lysine
 Méthionine	 Phénylalanine	 Proline	 Sérine
 Thréonine	 Tryptophane	 Tyrosine	 Valine

Acide glutamique	Glu	E
Acide aspartique	Asp	D
Alanine	Ala	A
Arginine	Arg	R
Asparagine	Asn	N
Cystéine	Cys	C
Glutamine	Gln	Q
Glycine	Gly	G
Histidine	His	H
Isoleucine	Ile	I

Leucine	Leu	L
Lysine	Lys	K
Méthionine	Met	M
Phénylalanine	Phe	F
Proline	Pro	P
Sérine	Ser	S
Thréonine	Thr	T
Tryptophane	Trp	W
Tyrosine	Tyr	Y
Valine	Val	V

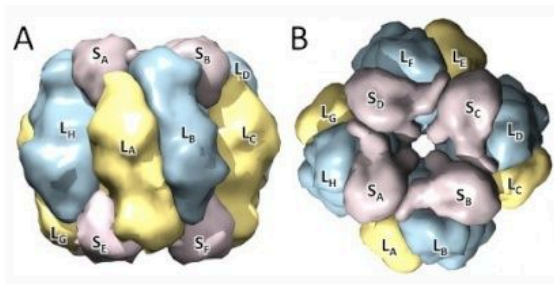
66. Décrire, à partir d'exemples, les liaisons responsables des structures primaires, secondaires et tertiaires des protéines.

Soient les peptides suivants : (1) Val-Leu-Met-Tyr-Phe-Gly-Leu-Ala-Trp-Gly

(2) Ala-Val-Glu-Ala-Leu-Arg-Ile-Val-Glu-Ser

67. Désigner le peptide qui présente la plus forte probabilité d'adopter une conformation en hélice α .

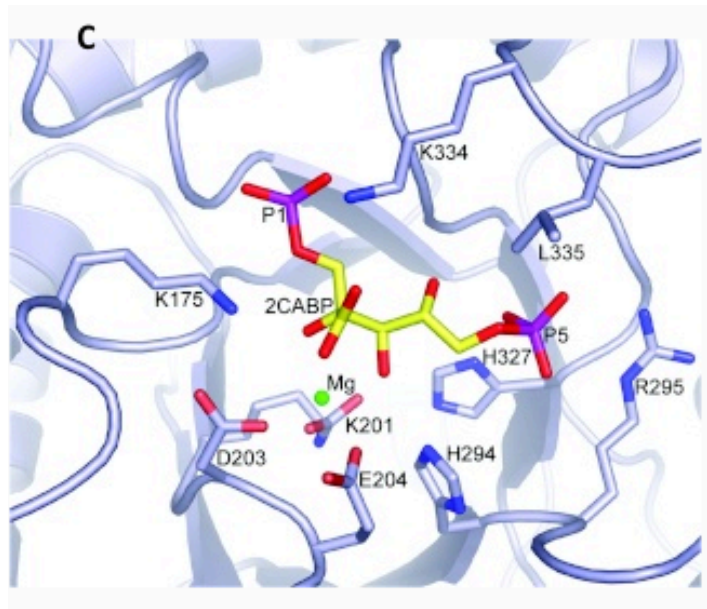
La RuBisCo est la plus abondantes des enzymes sur Terre. Elle est à l'origine de la fixation par les plantes du dioxyde de carbone qui sera transformé pour produire des molécules énergétiques telles que le glucose. La RuBisCo a besoin d'être activée par une molécule de dioxyde de carbone qui va s'additionner sur la lysine du site actif afin de complexer, par la suite, l'ion magnésium présent dans le site actif.



A : vue de face de la protéine RuBisCo

B : vue de dessus de la protéine RuBisCo

C : site actif au sein d'une sous-unité L dans lequel un composé 2CAPB va subir une transformation chimique. Les chaînes latérales de l'acide glutamique, de l'acide aspartique, de l'histidine et de la lysine sont respectivement désignées par les lettres D, E, H et K. Les atomes d'oxygène sont en rouge et les atomes d'azote, en bleu foncé.



68. Donner la définition d'une enzyme.

69. Expliquer en quoi la structure de la RuBisCo peut être qualifiée de structure quaternaire.

70. le dioxyde de carbone se fixe sur la chaîne K201 dans le processus de photosynthèse. Indiquer le nouveau groupe caractéristique créé.

71. Sachant que l'ion magnésium forme un complexe à une géométrie octaédrique dont les ligands sont tous monodentés, tous liés par un atome d'oxygène, et, que trois d'entre eux sont des molécules d'eau, compléter la sphère de coordination de l'ion magnésium.

72. Un autre acide aminé va par ailleurs contribuer à ce que les ligands trouvés dans la question précédente restent monodentés par une interaction adaptée. Lequel ? Justifier.

FIN

Annexe à rendre avec la copie

Partie 1 – C – Question 4

