

SESSION 2024

**AGREGATION
CONCOURS EXTERNE SPECIAL**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE**

COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 6 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier. Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire.

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101A	0591

Physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101B	0590

Partie à dominante chimie

Pesticides et engrais en agriculture : analyse et traitement de l'eau

L'agriculture est l'un des secteurs les plus consommateurs d'eau : limiter son impact sur la pollution de l'eau, et améliorer l'analyse et le traitement des eaux de rejet sont des enjeux essentiels pour une agriculture durable.

Partie 1 : L'azote

L'un des objectifs de l'utilisation d'engrais agricole est l'apport d'azote métabolisable par les plantes. L'engrais azoté le plus utilisé est le nitrate d'ammonium, impliqué dans 60 % de la production agricole mondiale. La France consomme chaque année 2 millions de tonnes de cet engrais.

L'eutrophisation des milieux aquatiques est une conséquence directe de l'utilisation massive de cet engrais azoté : elle est caractérisée par une croissance excessive des plantes et des algues due à la trop forte disponibilité des nutriments, au détriment des autres organismes vivants du milieu.

1.1 Synthèse du nitrate d'ammonium

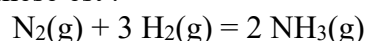
Données thermodynamiques à 298 K

Espèces	N ₂ (g)	H ₂ (g)	NH ₃ (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	- 46,3
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	191,5	130,6	192,3

Le nitrate d'ammonium est principalement obtenu par barbotage d'ammoniac gazeux dans l'acide nitrique.

L'ammoniac est industriellement produit par le procédé Haber-Bosch, synthèse ébauchée par Fritz Haber en 1909, et industrialisée par Carl Bosch en 1913 pour la société BASF.

L'équation modélisant cette synthèse est :



Au cours du siècle dernier, ce procédé a été optimisé afin de répondre à la demande croissante en ammoniac.

Les conditions actuellement utilisées industriellement sont les suivantes :

- Pression égale à 200 bars
- Température égale à 500 °C
- Catalyseur à base de fer
- Proportions stœchiométriques de réactifs

1. Définir et calculer la valeur de la variance de cet équilibre. Préciser comment cette valeur renseigne sur les possibilités d'optimisation de la synthèse.
2. Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction et commenter son signe.
3. À la température industrielle, calculer la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction.
4. Montrer qu'une augmentation isotherme de la pression permet d'augmenter le rendement de cette synthèse (en supposant l'équilibre atteint).

Afin de visualiser l'influence de la pression, on peut tracer l'évolution du taux d'avancement en fonction de la pression en utilisant un programme Python.

On note n_0 la quantité initiale de diazote en mol. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

5. Établir l'équation dont est solution l'avancement à l'équilibre en fonction de n_0 , de la constante d'équilibre de la réaction K° et de la pression totale P .
6. Compléter les cadres 1 et 2 du programme fourni afin de tracer l'évolution du taux d'avancement à 500 °C en fonction de la pression totale.

```
#Optimisation de la synthèse de l'ammoniac par modification de la pression

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy import optimize

n0 = 1 #quantité initiale de diazote en mol
T = 773 #température en K
K = 1

#Calcul de l'avancement à l'équilibre
def xsieq(P) :
#Définir une fonction f(xsi) à annuler (avec xsi l'avancement de la réaction) puis résoudre
#f(xsi) = 0. On pourra utiliser la fonction bisect de scipy.optimize dont les spécifications sont
#fournies en annexe.
2

#Taux d'avancement à l'équilibre
def tauxeq (P):
    return xsieq(P)/n0 #le taux d'avancement est défini par xsieq/xsimax

#Tracé du taux d'avancement en fonction de la pression
P = np.linspace (0.1,300,50) #liste des pressions entre 0,1 et 300 bar
taux = [tauxeq(i) for i in P] #taux d'avancement à l'équilibre pour les différentes pressions
plt.plot(P,taux)
plt.grid()
plt.xlabel("Pression en bar")
plt.ylabel("Taux d'avancement à l'équilibre")
plt.show()
```

7. La courbe obtenue est reproduite Figure 1. Confronter cette courbe aux résultats de la question 4 et commenter la pression choisie industriellement.

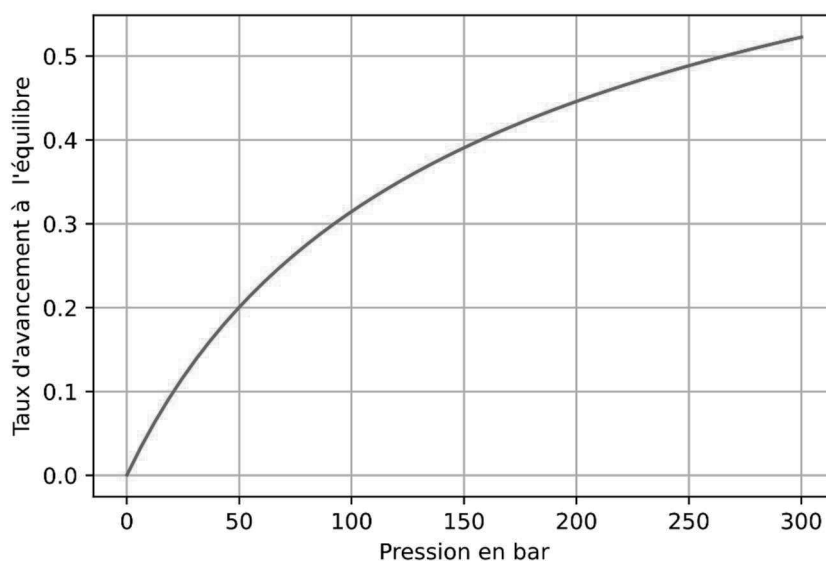


Figure 1 : Évolution du taux d'avancement en fonction de la pression pour la synthèse de l'ammoniac à 500 °C. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

8. Déterminer la conséquence d'une augmentation isobare de la température sur le taux de conversion. Commenter la température adoptée industriellement.

La cinétique de la synthèse est améliorée par l'utilisation d'un catalyseur à base de fer, obtenu à partir de magnétite.

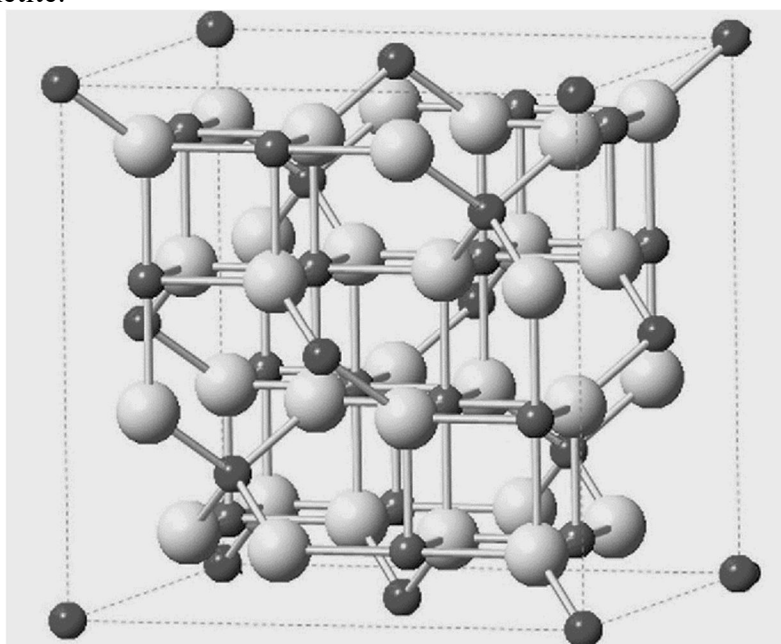


Figure 2 : Structure cristalline de la magnétite Fe_3O_4 . Les atomes en gris foncé sont des atomes de fer, les atomes en gris clair sont des atomes d'oxygène.¹

9. À l'aide de la maille représentée dans la Figure 2, dont le paramètre de maille est de 839,1 pm, estimer la teneur en fer en $g(Fe) \cdot m^{-3}$ de la magnétite.

¹ C. Yang, J. J. Wu and Y. L. Hou, Chem. Commun., 2011, 47, 5130–5141

1.2 Dosage de l'azote en milieu aquatique

L'azote est présent dans l'eau sous différentes formes : le diazote dissous, l'ammoniac ou l'ion ammonium, les ions nitrite et nitrate, ainsi que de l'azote organique.

La répartition entre ces différentes formes ainsi que la quantité totale d'azote jouent un rôle important dans l'équilibre des écosystèmes. Cet équilibre est fragilisé par l'activité anthropique, qui engendre notamment un rejet important de matière azotée dans les milieux aquatiques à cause des engrais.

Des méthodes de dosage de l'azote présent sous ses différentes formes, ainsi que des techniques d'élimination sont développées afin de contrôler la teneur en azote dans les eaux.

10. Proposer une formule de Lewis de l'ammoniac NH_3 , des ions nitrate NO_3^- et nitrite NO_2^- .

Dans chacun des deux ions nitrate NO_3^- et nitrite NO_2^- , on observe expérimentalement une seule longueur de liaison NO. Les longueurs expérimentales sont 122 pm pour l'un des deux ions, et 119 pm pour l'autre.

11. Expliquer cette observation et attribuer les valeurs aux deux ions en justifiant le raisonnement.

1.2.1. Dosage de l'ammoniac

Une méthode de dosage de l'ammoniac est basée sur la formation d'une espèce chimique fluorescente, dérivée de l'isoindole (Figure 3).

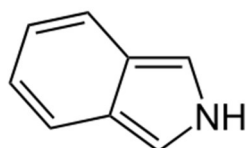
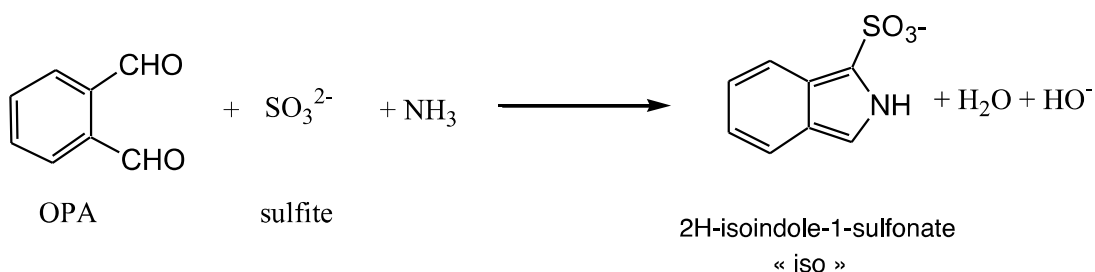


Figure 3 : Isoindole

12. Proposer une définition structurale de l'aromaticité, et discuter de l'aromaticité de l'isoindole.

Pour le dosage de l'ammoniac dans l'eau, la réaction de formation du 2H-isoindole-1-sulfonate (noté iso) se fait en présence d'o-phthalaldéhyde noté OPA et d'ion sulfite selon la réaction modélisée par l'équation suivante :



Les caractéristiques du produit iso en termes de fluorescence sont visibles sur les spectres de la Figure 4 :

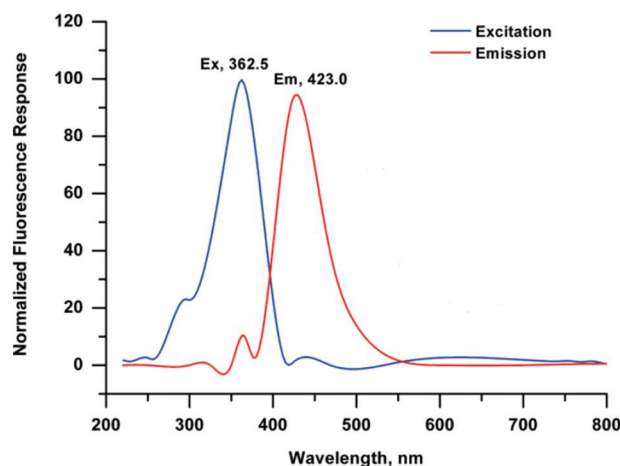


Figure 4 : Spectre de fluorescence d'une solution aqueuse d'ammoniac en présence d'OPA et d'ion sulfite²

13. Expliquer brièvement à l'aide d'un schéma le principe du phénomène de fluorescence et le décalage entre les deux longueurs d'onde maximales observées sur les spectres.

Le pH a une influence sur les propriétés de fluorescence, comme en témoigne le graphique de la Figure 5 publié par les mêmes auteurs :

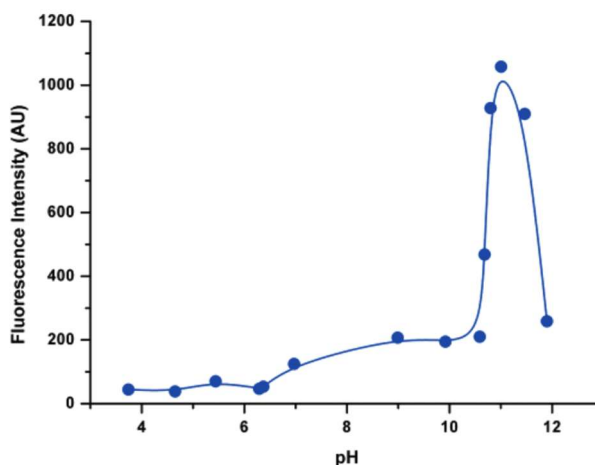


Figure 5 : Effet du pH sur l'intensité maximum de fluorescence

Le dosage de l'ammoniac se fait alors en milieu tamponné, afin de maximiser l'intensité de fluorescence de l'espèce formée.

Pour la fabrication d'une solution tampon, on dispose de solutions de concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ des acides suivants :

Acides	Formule brute	pK_a des couples associés à 25°C
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	3,1 ; 4,8 ; 6,4
Acide éthanoïque	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	4,8
Chlorure d'ammonium	$\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$	9,2
Acide borique	$\text{B}(\text{OH})_3$	9,3 pour le couple $(\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-)$

On dispose également de solutions de soude et d'acide chlorhydrique de concentration $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

² Shipboard Fluorometric Flow Analyzer for High-Resolution Underway Measurement of Ammonium in Seawater, Natchanon Amornthammarong* and Jia-Zhong Zhang, Analytical Chemistry, Vol. 80, No. 4, February 15, 2008

14. Rappeler la définition d'une solution tampon. Parmi les solutions proposées ci-avant, indiquer celles que l'on pourrait utiliser pour fabriquer une solution tampon adaptée à ce dosage. Aucun calcul de volume ou quantité de matière n'est attendu.

Voici le protocole de dosage proposé par le *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* :

Une gamme d'étalonnage est constituée à l'aide de solutions d'ammoniac de concentrations connues. Les réactifs nécessaires à la formation du produit iso sont ajoutés, et les échantillons sont agités pendant au moins 3h.

On excite les échantillons à la longueur d'onde λ_{ex} et on mesure pour chaque solution l'intensité $I_S(obs)$ émise à la longueur d'onde λ_{em} (observée Figure 4).

On détermine également, pour chaque solution, l'intensité de fluorescence $I_S(BF)$ sans ajout d'OPA ni de sulfite. Cette intensité est soustraite à $I_S(obs)$ pour obtenir I_S .

On trace ensuite $I_S = I_S(obs) - I_S(BF)$ en fonction de la concentration en ammoniac.

Un exemple de droite d'étalonnage obtenue est fourni Figure 6.

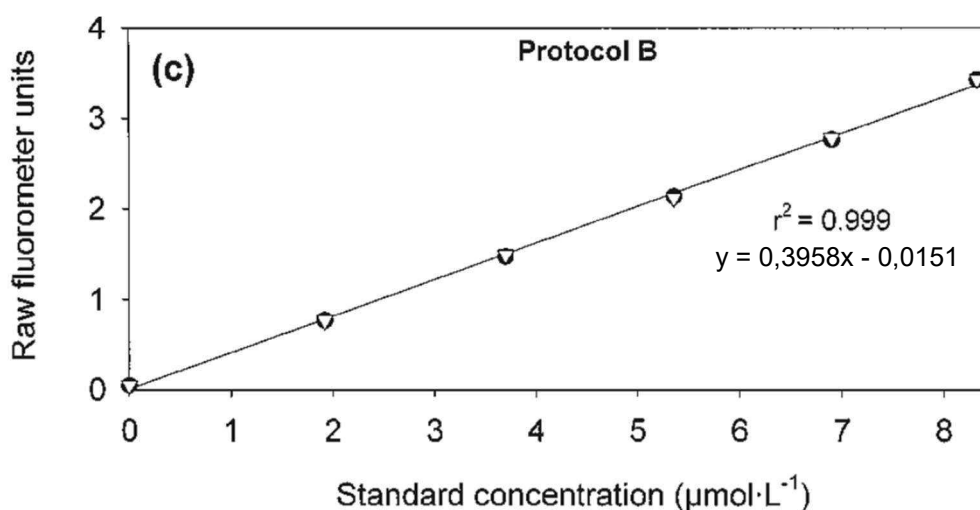


Figure 6³ : Courbe d'étalonnage donnant l'intensité de fluorescence I_S (unité arbitraire) en fonction de la concentration en ammoniac.

15. Indiquer sous quelle forme se trouve majoritairement l'ammoniac dans l'eau à pH neutre.
16. Justifier l'intérêt de la mesure de $I_S(BF)$.
17. Commenter l'allure de la courbe obtenue.
18. Dans le cadre du tracé d'une droite d'étalonnage, proposer des critères de choix pour les concentrations des solutions étalons.

³A simple and precise method for measuring ammonium in marine and freshwater ecosystems, Robert M. Holmes et al., *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 56 :1801 – 1808 (1999),

On prélève ensuite l'échantillon de l'eau dont on souhaite mesurer la concentration en ammoniac. Les réactifs nécessaires à la formation du produit iso sont ajoutés. Après au moins 3h d'agitation, la fluorescence de l'échantillon est mesurée.

19. Déterminer la concentration en masse en ions ammonium d'un échantillon dont l'intensité de fluorescence $I_e(\text{obs})$ serait mesurée à 2,26 avec $I_e(\text{BF}) = 0,060$ (même unité arbitraire que sur l'ordonnée du tracé de la Figure 6).

1.2.2. Dosage des nitrates

1.2.2.1. Méthode de dosage indirect

Données : Potentiels standard des couples oxydants-réducteurs à 25°C :

$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}(\text{o phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+} (= \text{ferroïne})) = 1,06 \text{ V}$.

Les ions nitrate peuvent être dosés par une méthode indirecte, mettant en jeu d'abord une réduction des ions nitrates en monoxyde d'azote NO.

Protocole : À un volume $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ d'échantillon à titrer contenant des ions nitrate, on ajoute un volume $V_1 = 20,00 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'ions fer(II) à la concentration $C_1 = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $20,00 \text{ mL}$ d'acide sulfurique concentré. On porte le mélange à ébullition pendant 5 min, puis, après refroidissement, on ajoute quelques gouttes d'une solution de ferroïne ($\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$).

On titre l'échantillon par une solution S_2 de dichromate de potassium à la concentration $C_2 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La solution vire du rouge au bleu très pâle après ajout d'un volume $V_E = 25,8 \text{ mL}$ de solution S_2 .

20. Classer en justifiant les potentiels standard des couples oxydants-réducteurs mis en jeu ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$; NO_3^-/NO ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$).
21. Rédiger (avec la correction) un énoncé de 5 questions maximum permettant une exploitation guidée de ce protocole à un niveau L1, en identifiant les intérêts pédagogiques spécifiques de ce dosage.
22. Expliquer en quoi la quantité de ferroïne introduite influence la précision de la détermination de l'équivalence du titrage.
23. Du point de vue de la sécurité, identifier les points problématiques de ce protocole pour une séance d'activités expérimentales et proposer des améliorations.

1.2.2.2. Méthode électrochimique

Une méthode originale de dosage des ions nitrate est proposée dans *A Sensitive Nitrate Ion-Selective Electrode from a Pencil Lead. An Analytical Laboratory Experiment, Tatyana A. Bendikov and Thomas C. Harmon, J. Chem. Educ. 2005, 82, 3, 439.*

Il s'agit de fabriquer une électrode sélective des ions nitrate par électropolymérisation d'un polypyrrrole dopé aux ions nitrate.

Le pyrrole est un hétérocycle dont la structure est donnée dans la Figure 7.

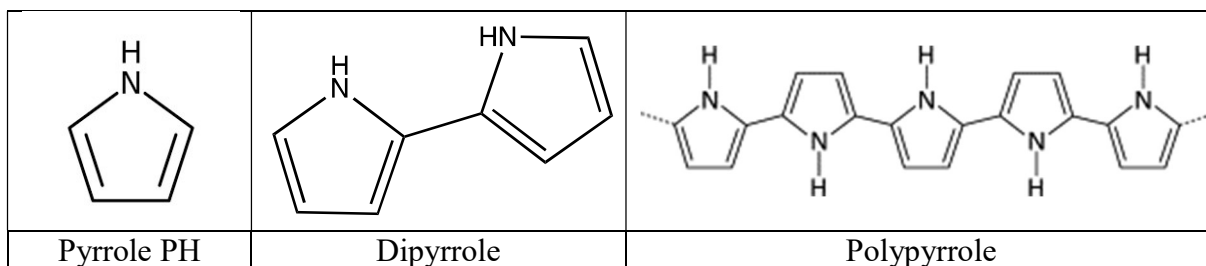


Figure 7 : Formule du pyrrole et de ses dérivés

Le pK_a du couple acide-base (PH_2^+/PH) est de 0,4 à 25°C.

24. Commenter la valeur du pK_a du couple (PH_2^+/PH) en comparaison avec le pK_a usuel des couples ammonium/amine.

Dans cet article, le pyrrole est polymérisé par voie électrochimique sur une mine de graphite. On utilise pour cela un montage à trois électrodes. L'électrode de travail est une mine de crayon en graphite, la contre-électrode est en platine, et l'électrode de référence utilisée est $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$. Un galvanostat permet d'imposer une densité de courant constante.

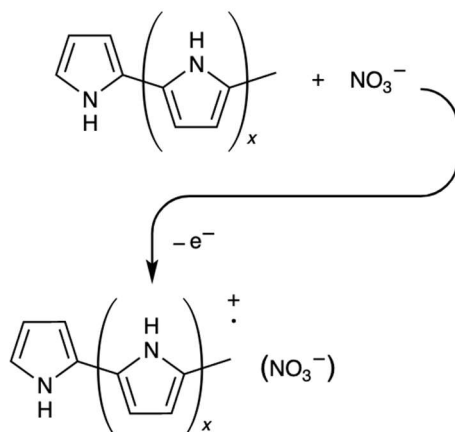
25. Écrire la demi-équation électronique liée au couple dipyrrole/pyrrole. Indiquer si cette formation du dipyrrole a lieu à l'anode ou à la cathode du dispositif.
26. Faire un schéma du dispositif expérimental. Y indiquer le sens de circulation du courant.

Le mécanisme d'électropolymérisation est décrit ainsi dans *A. Harlin, M. Ferenets, in Intelligent Textiles and Clothing, 2006*

“The polymerisation proceeds via the radical cation of the monomer that reacts with a second radical cation to give a dimer by elimination of two protons. Dimers and higher oligomers [form also radical cation] and react further with the [monomer] radical cations to build up the PPy chain.”

27. Écrire les actes élémentaires successifs permettant de former le dimère.
28. Justifier que le polypyrrole est un polymère conducteur.

Pour la fabrication de l'électrode sélective, le pyrrole est polymérisé en présence d'ions nitrate, afin de former un polypyrrole dopé. Le dopage du polypyrrole par les ions nitrates peut être modélisé par l'équation suivante :



L'électrode de graphite recouverte de polypyrrole dopé aux nitrates devient alors une électrode sélective des nitrates. Le potentiel d'une telle électrode dépend de la concentration en nitrate dans la solution étudiée.

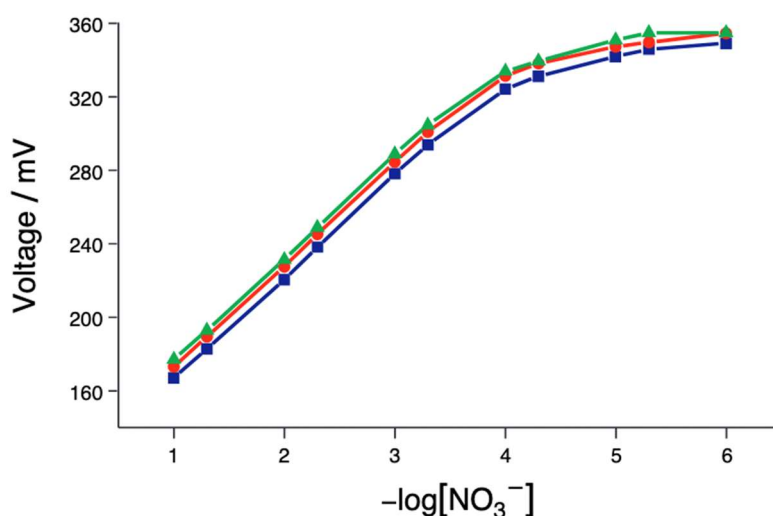
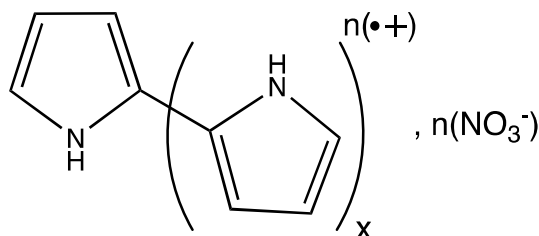


Figure 8 : Potentiometric response of polypyrrole electrodes doped with nitrate to NO_3^- ion. Deposition: constant currents of $450 \mu\text{A}$ (red circle), $550 \mu\text{A}$ (green triangle) and $650 \mu\text{A}$ (blue square) were applied during 20 min.

29. Représenter le dispositif expérimental nécessaire pour tracer une telle courbe.

On utilisera la notation suivante pour le polymère dopé :



30. Écrire la demi-équation redox traduisant le transfert d'un ion NO_3^- du polymère à la solution aqueuse.
31. À l'aide de la relation de Nernst, et en considérant que l'activité des polymères est égale à 1 (quel que soit leur état d'oxydation), justifier la pente de la courbe de la Figure 8 sur sa partie linéaire.
32. Indiquer la gamme de concentration d'ions nitrate pour laquelle cette méthode semble adaptée.

1.3. Élimination des ions ammonium dans l'eau

La recommandation européenne concernant l'ammonium dans l'eau de boisson est de ne pas dépasser $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les ions ammonium sont en général éliminés par oxygénation en présence de bactéries.

33. Attribuer les domaines du diagramme potentiel-pH de l'azote fourni Figure 9 aux espèces ammoniac, ion ammonium, ion nitrite NO_2^- , ion nitrate NO_3^- .

34. En déduire l'équation de la réaction qui modélise la transformation se produisant entre les ions ammonium et le dioxygène dissous.

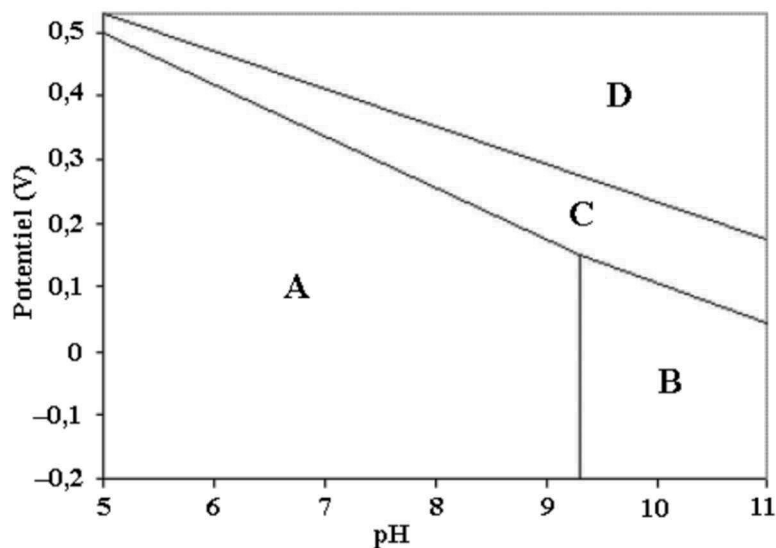


Figure 9 : Diagramme E-pH de l'azote minéral tracé à 298 K pour une concentration totale en espèces dissoutes $CT = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

La concentration en dioxygène dissous dépend de la température. La solubilité du dioxygène atmosphérique dans l'eau est donnée Figure 10.

Température (°C)	C / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
0	14,60
10	11,27
20	9,07
30	7,54
40	6,41
50	5,54
60	4,71
70	4,02

Figure 10 : Solubilité du dioxygène atmosphérique dans l'eau ($P = 101,3 \text{ kPa}$, $P_{O_2} = 20,9 \text{ kPa}$)

35. Déterminer si la quantité de dioxygène dissous dans l'eau à 20 °C suffit au traitement d'une eau initialement à $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en ion ammonium afin de la rendre potable.

Partie 2 : Cas des pesticides : exemple de la deltaméthrine

On s'intéresse dans cette partie à la deltaméthrine, de la famille des pyréthriinoïdes, qui est la famille d'insecticides la plus utilisée tant pour les usages agricoles que domestiques au niveau mondial et français.

L'emploi de la deltaméthrine s'est largement répandu en remplacement d'autres insecticides considérés comme plus toxiques mais du fait de son caractère neurotoxique, la deltaméthrine est suspectée d'affecter le développement cognitif de l'enfant⁴. La synthèse⁵ de la

⁴ Viel et al, *Environment International*, 2015, vol 82, p69-75

⁵ d'après *Comprehensive Chirality, Chirality in Agrochemicals*, S. Wendeborn et al., Elsevier

deltaméthrine, la quantification de traces de deltaméthrine dans l'eau puis une des méthodes de dépollution sont étudiées dans cette partie.

2.1. Activité et synthèse de la deltaméthrine

Le stéréoisomère actif de la deltaméthrine est représenté ci-dessous :

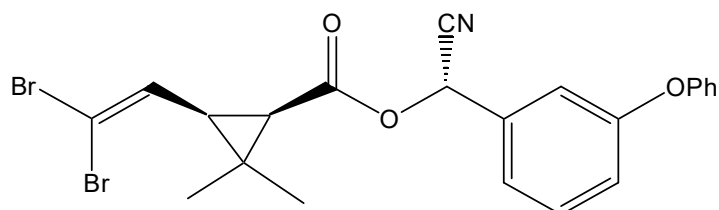


Figure 11 : Formule de la deltaméthrine

36. Déterminer la configuration des centres stéréogènes du stéréoisomère représenté sur la Figure 11.

Seul cet énantiomère est actif, ce qui a incité à développer une synthèse énantiosélective de la deltaméthrine notamment à partir du (1R)-cis-caronaldéhyde **3** dont le début d'une des voies de synthèse est présentée Figure 12.

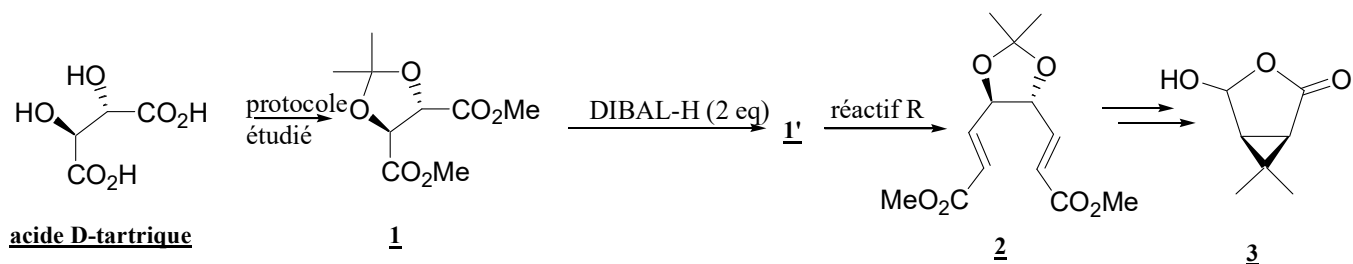


Figure 12: Synthèse du (1R)-cis-caronaldehyde

Le composé **1** est obtenu à partir de l'acide (2S,3S)-tartrique selon le protocole suivant⁶ :

In a 1L, round-bottomed flask fitted with a reflux condenser and a large magnetic stirring bar, a mixture of D-tartaric acid (101 g, 0.673 mol), 2,2-dimethoxypropane (190 mL, 161 g, 1.54 mol), methanol (40 mL), and p-toluenesulfonic acid monohydrate (0.4 g, 2.1 mmol) is warmed on a steam bath with occasional swirling until a dark-red homogeneous solution is obtained. Additional 2,2-dimethoxypropane (95 mL, 80.5 g, 0.77 mol) and cyclohexane (450 mL) are added and the flask is fitted with a 30-cm Vigreux column and a variable reflux distilling head. The mixture is heated to reflux with internal stirring and the acetone-cyclohexane and methanol-cyclohexane azeotropes are slowly removed. Additional 2,2-dimethoxypropane (6 mL, 5.1 g, 49 mmol) is then added and the mixture heated under reflux for 15 min. After the mixture has cooled to room temperature, anhydrous potassium carbonate (1 g, 7.2 mmol) is added and the mixture is stirred until the reddish color has abated leaving a yellow solution. Volatile material is removed under reduced pressure and the residue is fractionally distilled under vacuum to afford the product as a pale-yellow oil (125–135 g)

37. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la formation de **1** à partir de l'acide D-tartrique et des réactifs cités dans le protocole. Nommer les transformations des groupes caractéristiques de l'acide tartrique.

⁶ Organic Syntheses, Coll. Vol. 8, p.155 (1993); Vol. 68, p.92 (1990).

38. Réaliser un schéma du montage (partie soulignée) en précisant l'intérêt de la colonne de Vigreux.
39. Expliquer pourquoi, dans la publication, il est précisé que le méthanol doit être préalablement distillé en présence de méthanolate de sodium.
40. Déterminer le rendement de la transformation de l'acide tartrique en composé **1**.
41. Le spectre RMN ^1H du composé **1** est constitué des signaux suivants :
 δ (en ppm) : 1,49 (s, 6 H), 3,83 (s, 6 H), 4,81 (s, 2 H).
 Attribuer les différents signaux.

L'action du DIBAL-H (Figure 13) sur le composé **1** fournit un composé **1'** dont le spectre IR présente notamment une bande fine et intense à 1705 cm^{-1} et deux bandes faibles à 2710 et 2760 cm^{-1} .

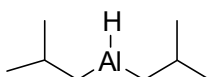


Figure 13 : Structure du DIBAL-H

42. Justifier pourquoi le DIBAL-H est un réducteur
43. Représenter le produit **1'** obtenue après réduction de **1** ainsi que le mécanisme de sa formation.
44. Proposer une méthode pour former la molécule **2** à partir de **1'**.

Une autre voie de synthèse se fait à partir de l'acide chrysanthémique (Figure 14)

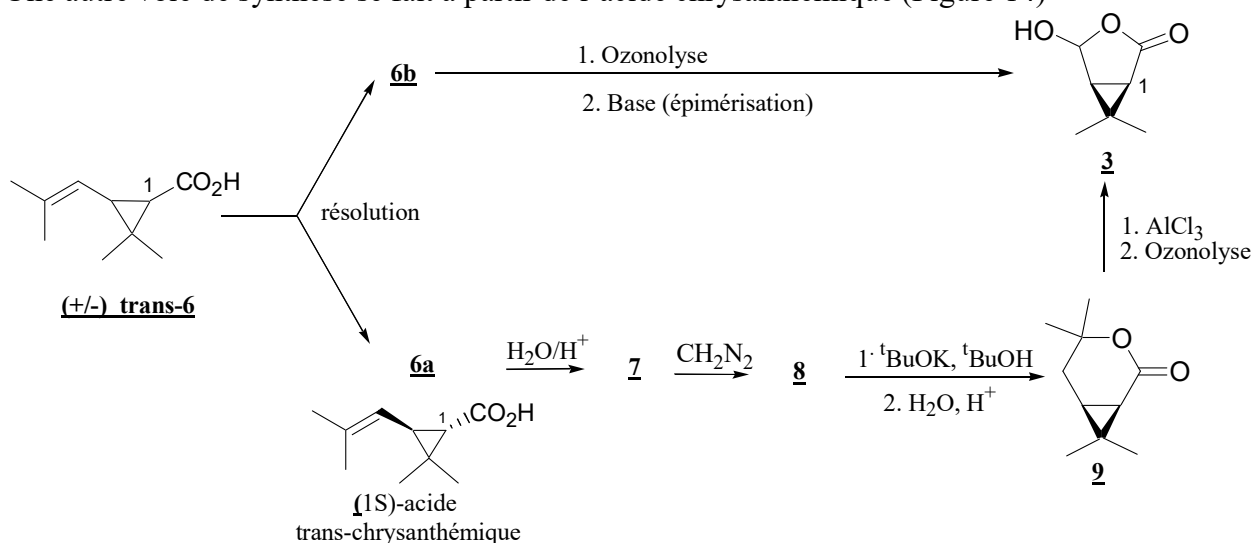


Figure 14 : synthèse du (1R)-cis-caronaldéhyde à partir de l'acide chrysanthémique

45. Représenter **6b**.
46. Proposer un protocole permettant la résolution du mélange **6a/6b**.
47. Indiquer la formule de **7** et écrire le mécanisme de sa formation.
48. Représenter **8** et proposer un mécanisme pour sa formation à partir de **7**.

La séquence de formation de **9** à partir de **8** débute par l'épimérisation permettant d'obtenir le composé cis.

49. Justifier la possibilité de cette épimérisation en écrivant la structure de l'intermédiaire réactionnel formé.

50. Un étudiant ne comprend pas la nécessité de la formation de **8** et suggère une estérification intramoléculaire pour obtenir directement **9** à partir de **7**. Proposer une réponse argumentée.
51. Dans la voie à partir de **6b**, la séquence réactionnelle est plus simple. Identifier le produit formé après ozonolyse réductrice et l'intermédiaire réactionnel formé lors de l'épimérisation. Expliquer pourquoi cette voie ne peut être choisie dans le cas du composé **6a** pour la formation de **3**.

La deltaméthrine est obtenue à partir du (1R)-cis-caronaldéhyde via la séquence réactionnelle suivante :

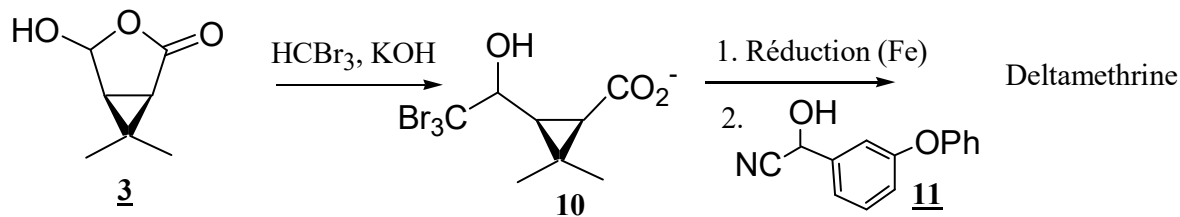


Figure 15 : Synthèse de la deltaméthrine à partir du (1R)-cis-caronaldéhyde

52. Indiquer la structure du composé obtenu lors du mélange de HCBBr_3 et de la potasse et justifier sa relative stabilité. Justifier la régiosélectivité de la réaction sur **3**.
53. Préciser la stéréochimie de l'alcool **11** pour obtenir l'énantiomère actif de la deltaméthrine.

2.2. Identification de la deltaméthrine dans l'eau

La deltaméthrine et ses métabolites sont analysés via des méthodes mettant en jeu tout d'abord une extraction puis une analyse par GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse).

2.2.1. Protocoles d'extraction

La deltaméthrine en solution aqueuse doit être préalablement extraite avant analyse. Dans les procédures classiques, un litre d'eau est extrait par 3 fois 30 mL de dichlorométhane.

54. On admet que la constante de partage de la deltaméthrine entre l'eau et le dichlorométhane vaut $10^{5,4}$: définir cette grandeur et expliquer pourquoi le choix du dichlorométhane comme solvant d'extraction est pertinent.
55. Déterminer la fraction de deltaméthrine extraite selon le protocole précédent en réalisant les approximations nécessaires et conclure sur ce protocole d'extraction.

2.2.2. Analyse des échantillons

56. Expliquer le principe de la chromatographie en phase gaz. Justifier l'intérêt du couplage avec la spectrométrie de masse.

Le spectre de masse de la deltaméthrine, obtenu par ionisation électronique (EI) est présenté Figure 16 :

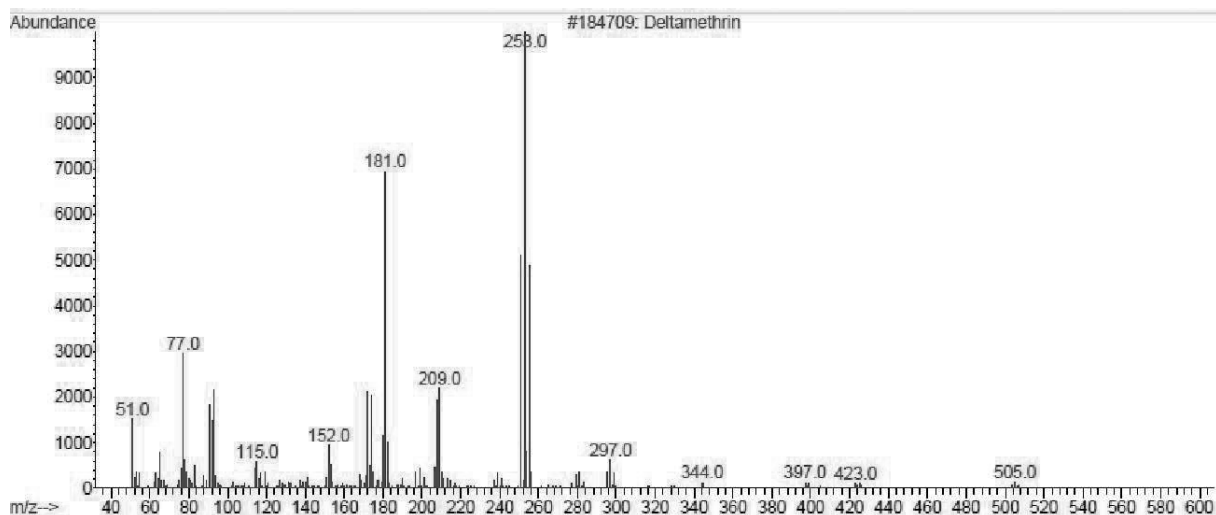


Figure 16 : Spectre de masse de la deltaméthrine (MS-EI) (Rao et al, Env Science, 2014)

Le brome à l'état naturel se présente sous la forme d'un mélange équimolaire de deux isotopes ^{79}Br et ^{81}Br .

57. Expliquer l'existence de 3 pics pour l'ion moléculaire à respectivement $m/z = 503$, 505 et 507 . Préciser leur intensité relative.
58. Proposer une structure pour l'ion responsable du pic de base à $m/z = 253$.

2.3. Décontamination des eaux contenant de la deltaméthrine

La deltaméthrine montre une toxicité aiguë pour les organismes aquatiques et plus particulièrement les invertébrés. Elle fait donc l'objet d'une surveillance accrue et différentes méthodes de décontamination sont à l'étude.

La concentration maximale sans effet prévisible pour les organismes invertébrés vaut $C_{MSEP} = 0,7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

Une des premières étapes de la décontamination consiste à adsorber la deltaméthrine sur du charbon activé. Une étude⁷ a montré qu'à 25°C l'adsorption de la deltaméthrine sur un type de charbon activé pouvait être modélisée par un modèle de Langmuir où q , la quantité de composé adsorbé par masse d'adsorbant suit la relation :

$$q = q_{max} \frac{KC}{1 + KC}$$

q est la masse (en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de composé adsorbé par gramme d'adsorbant ;

K est la constante de Langmuir (dans le cas de l'étude, $K = 0,072 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$) ;

q_{max} est la quantité maximale adsorbée (dans le cas de l'étude, $q_{max} = 74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ;

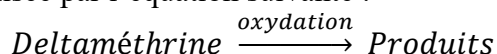
C en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ est la concentration en masse du composé dans l'eau en équilibre avec l'adsorbant.

$V = 1 \text{ L}$ d'une eau contaminée de concentration en deltaméthrine $C = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ est mise en contact avec une masse m de charbon activé.

59. Déterminer la masse de charbon activé nécessaire pour éliminer 90% de la deltaméthrine présente dans l'eau contaminée.

⁷ Efficient removal of Deltamethrin (pyrethroid ester insecticide) from water using novel chemically activated carbon derived from the inner stem bark of *C. Verum* tree, Ettish et al, Applied Surface Science Advances, 2022

Il est d'usage de compléter le processus d'adsorption par une oxydation (par ozonolyse ou bactérienne) qui sera modélisée par l'équation suivante :



Les résultats expérimentaux d'une étude d'oxydation par voie bactérienne⁸ sont compatibles avec une loi de vitesse d'ordre 1 avec un temps de demi-réaction $t_{1/2} = 38,40$ h.

L'eau obtenue après passage sur charbon actif est soumise à cette oxydation bactérienne.

60. Après avoir rappelé l'expression de la concentration en deltaméthrine en fonction du temps dans le cas d'une loi de vitesse d'ordre 1, déterminer la durée nécessaire pour que la qualité de l'eau soit compatible avec le développement d'invertébrés.

Fin de l'épreuve

⁸ *Characterization of deltamethrin degradation and metabolic pathway by co-culture of Acinetobacter junii LH-1-1 and Klebsiella pneumoniae BPBA05*, Jie Tang, *AMB Expr*, 2020

Annexe : Données utiles à la résolution du problème

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N = 6,02\cdot 10^{23}$

Spécifications de la fonction `bisect` de la bibliothèque python `scipy.optimize` (extrait de <https://docs.scipy.org>) :

`scipy.optimize.bisect(f, a, b)`

Find root of a function within an interval using bisection.

Basic bisection routine to find a zero of the function f between the arguments a and b . $f(a)$ and $f(b)$ cannot have the same signs.

Parameters:

f function : Python function returning a number. f must be continuous, and $f(a)$ and $f(b)$ must have opposite signs.

a scalar : One end of the bracketing interval $[a,b]$.

b scalar : The other end of the bracketing interval $[a,b]$.

Returns:

x0 float : Zero of f between a and b .

Example:

```
>>> def f(x):  
...     return (x**2 - 1)
```

```
>>> from scipy import optimize
```

```
>>> root = optimize.bisect(f, 0, 2)  
>>> root  
1.0
```


Partie à dominante physique

A separated vortex ring underlies the flight of the dandelion

Soufflez sur un pissenlit (dandelion) : les graines (akènes) se dispersent alors et peuvent parcourir jusqu'à un kilomètre. D'où leur vient cette étonnante capacité de vol ?

Des chercheurs de l'université d'Edimbourg ont découvert qu'un tourbillon stable se forme au-dessus du pappus, maintenant l'akène en suspension.

Sont cités, en annexe, des extraits de l'article publié dans Nature, volume 562, octobre 2018 par Naomi Nakayama et al. La lecture du texte est nécessaire pour traiter certaines parties du sujet.

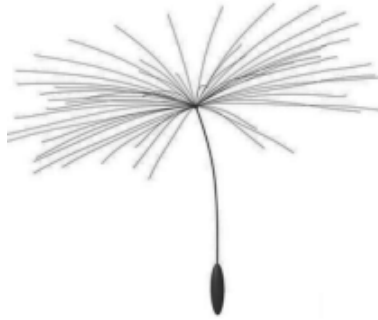


FIGURE 1 – Schéma de l'akène de pissenlit surmonté de son pappus filamenteux

- diamètre de l'akène $D = 13,8 \text{ mm}$
- vitesse de l'écoulement loin de l'akène $U = 0,39 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- poids de l'akène $W = 6,2 \mu\text{N}$
- longueur d'un filament $L = 7,4 \text{ mm}$
- diamètre d'un filament $d_f = 16,2 \mu\text{m}$
- porosité moyenne du pappus $\varepsilon = 0,916$
- perméabilité moyenne du pappus $K = 1,03 \times 10^{-9} \text{ m}^2$
- masse volumique de l'air à 300 K, $\mu = 1,205 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- viscosité dynamique de l'air à 300 K, $\eta = 1,80 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
- vitesse du son dans l'air à 300 K, $c = 340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Généralités

1. Rappeler la définition d'un fluide newtonien.
2. Donner les caractéristiques mathématique et physique d'un écoulement incompressible.
3. On rappelle l'équation de Navier Stokes pour un écoulement incompressible d'un fluide newtonien :

$$\mu \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} \right] = -\overrightarrow{\text{grad}} P + \eta \overrightarrow{\Delta} \vec{v} + \vec{f}_v$$

Donner la signification physique globale de cette équation. Donner la signification de chaque terme.

4. Rappeler la définition du nombre de Reynolds Re . Donner son expression et sa signification.
5. On considère un écoulement d'air à la vitesse $U = 0,39 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Indiquer, en justifiant la réponse, si on peut le considérer comme incompressible.
6. Un objet est en mouvement avec une vitesse $-\vec{U}$ (de la droite vers la gauche) dans de l'air au repos. On se ramène au cas où l'objet est fixe dans un écoulement d'air incompressible et stationnaire situé à gauche de l'objet.
Loin de l'objet, la vitesse de l'écoulement est \vec{U} et la pression P_∞ .
Représenter, sur un schéma, les lignes de courant en amont loin de l'objet et au voisinage de l'objet. On ne représentera rien en aval de l'objet.
7. Définir la force de traînée $\vec{F}_{traînee}$ et la force de portance $\vec{F}_{portance}$. Les faire figurer sur le schéma précédent.
8. On rappelle la définition du coefficient de traînée (drag) C_D :

$$C_D = \frac{\|\vec{F}_{traînee}\|}{\frac{1}{2}\rho U^2 A}$$

A est la surface projetée de l'objet dans le plan perpendiculaire à la direction de l'écoulement. Donner la signification physique du coefficient de traînée. De quel nombre dépend-il ?

La lecture du texte est nécessaire à la réalisation des deux prochaines parties.

Coefficient de traînée

Pour mesurer le coefficient de traînée (drag) de l'akène, les chercheurs (cf texte en annexe et figure 5) ont réalisé une expérience de "droptest".

9. Expliquer en quelques lignes la modélisation de cette expérience (système, référentiel d'étude, etc ...). En déduire une relation entre le coefficient de traînée C_D , les deux grandeurs mesurées, A et μ .
10. Détailler en quelques lignes la réalisation pratique des mesures.
11. Établir l'expression littérale du coefficient de traînée C_D en fonction de U , μ , ε , W , D .
Réaliser l'application numérique avec $U = 39,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.
Calculer le nombre de Reynolds Re correspondant. Vérifier sa conformité avec les résultats des chercheurs.
12. Exprimer l'aire A_{disk} du disque plein équivalent au sens des chercheurs en fonction de W , μ , U et du coefficient de traînée du disque $C_{D_{disk}}$. Réaliser l'application numérique.
Calculer numériquement le diamètre D_{disk} du disque plein équivalent.
Calculer le nombre de Reynolds Re_{disk} correspondant. Vérifier la cohérence des résultats avec ceux des chercheurs.
13. Nommer le phénomène qui apparaît en aval de l'objet, avec de tels nombres de Reynolds.

Écoulement au sein du pappus

14. L'écoulement au sein du pappus est régi par un nombre de Reynolds différent de celui déjà évoqué. Soit Re_f ce nombre. Donner la nouvelle taille caractéristique à prendre en compte. Exprimer Re_f en fonction des données et effectuer son application numérique.

Citer l'adjectif qui qualifie un écoulement présentant un nombre de Reynolds ayant cette valeur.

Les chercheurs ont réalisé des simulations numériques dont les résultats sont représentés sur la figure 6. On propose de retrouver quelques résultats observés sur la simulation à l'aide d'un modèle très simple pour l'écoulement de l'air à travers le pappus.

La loi de Darcy donne le débit de volume D_v à travers une surface S d'un milieu poreux de perméabilité K dans lequel on néglige les effets de la pesanteur. L'écoulement se fait sur une longueur Δz . η représente la viscosité dynamique du fluide.

$$D_v = \frac{KS \Delta P}{\eta \Delta z}$$

15. Rappeler l'unité de D_v et vérifier l'homogénéité de la loi de Darcy.

16. A partir des figures 6 (dans laquelle ρ désigne la masse volumique) et 1, estimer la vitesse de l'écoulement à travers le pappus et en déduire, grâce à la loi de Darcy, la chute de pression ΔP à la traversée du pappus.

17. Vérifier la conformité de la valeur obtenue pour ΔP aux résultats de la figure 6. Commenter les éventuels écarts.

18. Nommer la structure qui, dans la constitution du pappus, est à l'origine du ralentissement de l'air. Donner une brève explication du ralentissement de l'air lié à cette structure.

19. Citer une raison pour laquelle cette différence de pression est bénéfique pour le pappus.

20. Bilan. Lister les trois effets liés à la structure filamenteire. Préciser en quoi ils sont bénéfiques. D'autres chercheurs ont établi, grâce à des simulations, que le nombre optimal de filaments était de 100. Proposer une explication à "trop ou trop peu de filaments peut nuire à l'effet attendu".

Mesure de la vitesse de l'écoulement

La vitesse de l'écoulement est mesurée par "anémométrie laser Doppler". Le fluide dont on souhaite mesurer la vitesse estensemencé de particules se déplaçant à la même vitesse que lui. Lorsque la particule traverse un faisceau laser, elle diffuse la lumière dont l'analyse permet de mesurer la vitesse.

On note c_0 la vitesse de la lumière dans le vide et dans l'air.



FIGURE 2 – Vue d'ensemble du dispositif

Dans le référentiel du laboratoire, supposé galiléen, le laser à argon est fixe. Il émet une onde plane progressive harmonique de fréquence f_e .

21. L'élargisseur de faisceau transforme un faisceau cylindrique de diamètre d_0 en un faisceau cylindrique de diamètre D_0 . Proposer et schématiser un dispositif utilisant une lentille convergente L_1 de focale f'_1 et une lentille divergente L_2 de focale f'_2 permettant d'élargir le faisceau.

Établir la relation entre D_0 , d_0 , f'_2 et f'_1 .

Le faisceau élargi est ensuite divisé en deux faisceaux qui s'intersectent dans une zone où circule le fluide. On se référera à la figure 3. Ces deux faisceaux sont de même intensité et de même fréquence f_e . La particule P diffuse alors la lumière provenant de chacun de ces deux faisceaux dans la direction du photorécepteur, confondue avec O.

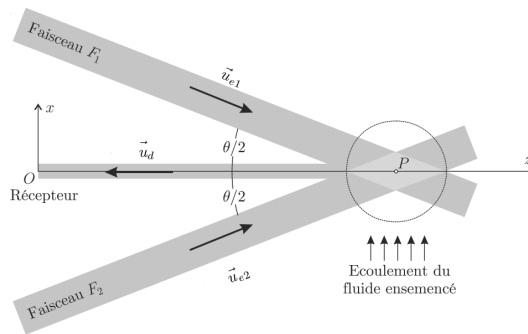


FIGURE 3 – Autre vue du dispositif

22. Expliquer en quelques lignes l'effet Doppler. Expliquer en quoi l'expression "double" effet Doppler est ici appropriée.

On admettra que la fréquence f_{di} perçue par le photodétecteur en O est

$$f_{di} = f_e + f_e \left(\frac{(\vec{u}_{di} - \vec{u}_{ei}) \cdot \vec{V}}{c_0} \right)$$

\vec{u}_{ei} désigne le sens de propagation de l'onde incidente, inclinée de $\pm\theta/2$ par rapport à (Oz) et \vec{u}_{di} désigne le sens de propagation de l'onde diffusée, de la particule P vers le photodétecteur en O. Les notations sont celles de la figure 3.

23. Exprimer $f_{d1} - f_{d2}$ en fonction de λ_e , de la composante V_x de la vitesse suivant l'axe (Ox) de la particule et d'une fonction trigonométrique de l'angle θ . Les notations sont celles sur la figure 3.

Les signaux lumineux diffusés par la particule au niveau du photodétecteur s'écrivent en notation complexe :

$$\underline{\Psi}_1 = \underline{\Psi}_0 \exp(2i\pi f_{d1}t) \quad \underline{\Psi}_2 = \underline{\Psi}_0 \exp(2i\pi f_{d2}t)$$

Le photodétecteur est sensible à $I = \kappa |\underline{\Psi}_1 + \underline{\Psi}_2|^2$, κ est une constante de proportionnalité.

24. Montrer que $I(t)$ s'écrit sous la forme $I(t) = \frac{1}{2} I_{max} (1 + \cos(\beta t))$ et donner l'expression de β en fonction de f_{d1} et f_{d2} .

25. Représenter graphiquement l'évolution de I en fonction du temps. Mettre en évidence une fréquence f_c qu'on appellera fréquence de clignotement.

Exprimer f_c en fonction de λ_e , de la composante V_x de la vitesse de la particule et d'une fonction trigonométrique de l'angle θ .

Réaliser l'application numérique avec $\theta = 3,6^\circ$ et $\lambda_e = 5,2 \times 10^2$ nm.

26. Le temps de réponse du photodétecteur est $\tau = 4,4 \times 10^{-9}$ s.

Dire si oui ou non il permet de détecter la vitesse de l'écoulement.

ANNEXE

A separated vortex ring underlies the flight of the dandelion

Wind-dispersed plants have evolved ingenious ways to lift their seeds. The common dandelion uses a bundle of drag-enhancing bristles (the pappus) that helps to keep their seeds aloft. This passive flight mechanism is highly effective, enabling seed dispersal over formidable distances. However, the physics underpinning pappus-mediated flight remains unresolved. Here we visualized the flow around dandelion seeds, uncovering an extraordinary type of vortex. This vortex is a ring of recirculating fluid, which is detached owing to the flow passing through the pappus. We hypothesized that the circular disk-like geometry and the porosity of the pappus are the key design features that enable the formation of the separated vortex ring. The porosity gradient was surveyed using microfabricated disks, and a disk with a similar porosity was found to be able to recapitulate the flow behaviour of the pappus. The porosity of the dandelion pappus appears to be tuned precisely to stabilize the vortex, while maximizing aerodynamic loading and minimizing material requirements. The discovery of the separated vortex ring provides evidence of the existence of a new class of fluid behaviour around fluid-immersed bodies that may underlie locomotion, weight reduction and particle retention in biological and manmade structures.(...)

Most dandelion seeds probably land within 2 m; however, in warmer, drier and windier conditions, some may fly further (up to 20,000 seeds per hectare travelling more than 1 km by one estimate).(…)

Plumed seeds contain a bundle of bristly filaments, called a pappus, which are presumed to function in drag enhancement (figure 4 a, b, c). The pappus prolongs the descent of the seed, so that it may be carried further by horizontal winds, and may also serve to orientate the seed as it falls.

To examine the flow behaviour around the pappus, we built a vertical wind tunnel (figure 4 d), which was designed so that the seed can hover at a fixed height. The flow past the pappus was visualized. We found a stable air bubble (a vortex ring) that is detached from the body, yet steadily remains a fixed distance downstream of the pappus (figure 4 e, f). Bluff bodies (such as circular disks) may generate vortex rings in their wake, but these are either attached to the body or shed from it and advected downstream. The vortex ring in the wake of the pappus is neither attached nor advected downstream, and we therefore called this vortex a separated vortex ring (SVR). (...)

Attached vortex rings form behind circular obstacles; however, it is unclear how the pappus can generate a vortex ring with such a limited air-structure interface (that is, high porosity). The pappus was found to comprise $n = 100$ filaments that radiate out from a central point (the pulvinus), each with a mean length (L) of 7.4 mm and mean diameter (d_f) of 16.3 μm . The porosity (ε , defined as the ratio of the empty projected area to the plan area of the enclosing disk) of the pappus was found to be 0.916. (...)

The drag coefficient of the dandelion seeds was calculated by measuring the terminal velocity $U = 39.1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ in a drop test (figure 5 a). (...) For a solid disk to supply the same drag force, its diameter is given by D_{disk} , which is 38% smaller than D . (...)

The existence of the SVR and the elevated drag coefficient are a consequence of the filaments considerably reducing the flow through the pappus. In turn, the pressure downstream of the pappus is reduced, which increases the drag on the pappus. (...)

To explore the effects of porosity, silicon disks mimicking the pappus were microfabricated, for which the degree of the porosity varied from 0 (that is, impervious) to 0.92 (comparable to a pappus). The disks were held fixed in position in the vertical wind tunnel, and flow visualization was used to explore the flow dynamics across the same range of Re as for our biological samples (for example, figure 4 g, h). All disks generated a prominent recirculating wake. As ε increases, this vortex detaches from the disk to form an SVR. The structure and nature of the vortex depends on Re and ε . For low Re , the vortex is axisymmetric, but it loses this symmetry as Re increases. This was also observed on the dandelion pappus (figure 4 e, f). (...)

The SVR is not always steady; for a given porosity ε , there is a critical Reynolds number (Re_c) at which the SVR breaks down into periodic vortex shedding. The mean measured Re_c for dandelion seeds was $Re_c = 429$. (...)

All of the dandelion samples that we tested flew at a Re below Re_c . This suggests that evolution has tuned the pappus porosity to eliminate vortex shedding as the seed flies. Therefore, the filamentous design of plumed seeds confers two major advantages compared to a membranous one : a fourfold increase in the loading and an enhancement of the flight stability. This makes the plumed design far more efficient at flying than a membrane (that is, a circular disk) for lightweight seeds.

An oscillating wake is a necessary contributing factor for the unsteady motion of falling disks, and the dandelion seed has eliminated this oscillation by evolving a pappus with a high porosity, thus enabling steady flight.

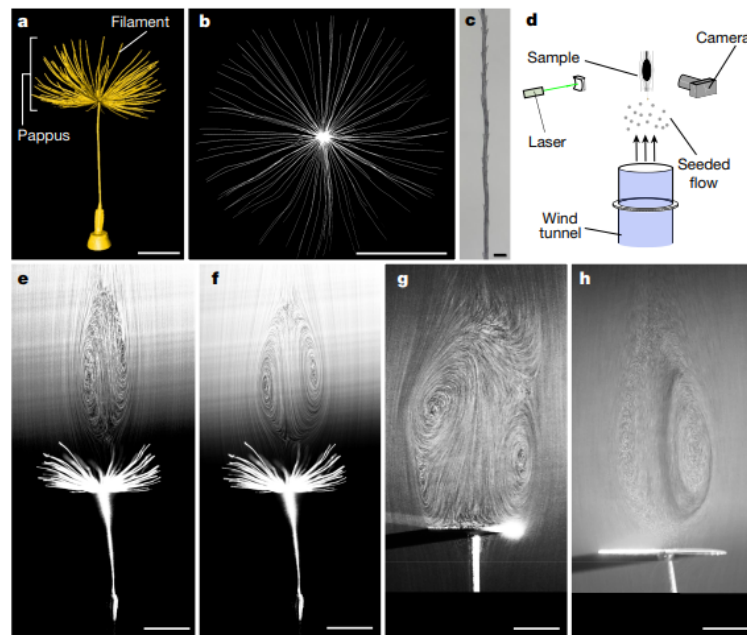


FIGURE 4 – The dandelion seed and the vortex that it generates

a-c, Structural features of the drag-generating pappus at multiple scales : the μ CT scan of a dandelion seed (**a**), the top-down view of the pappus (**b**) and the light microscopy image of a section of a filament (**c**).

d, e, A vertical wind tunnel (**d**) was used to visualize the steady vortex downstream of a dandelion seed (**e**) at the terminal velocity of a seed.

f, At 60% of the terminal velocity, the vortex is slightly larger and more symmetric, showing the structure of the separated vortex ring more clearly. **g, h**, In the same flow conditions as **e** and **f**, solid and porous disks generate vortex shedding (**g**) and a separated vortex ring (**h**), respectively. Scale bars, 50 μ m (**c**) or 5 mm (all other panels)

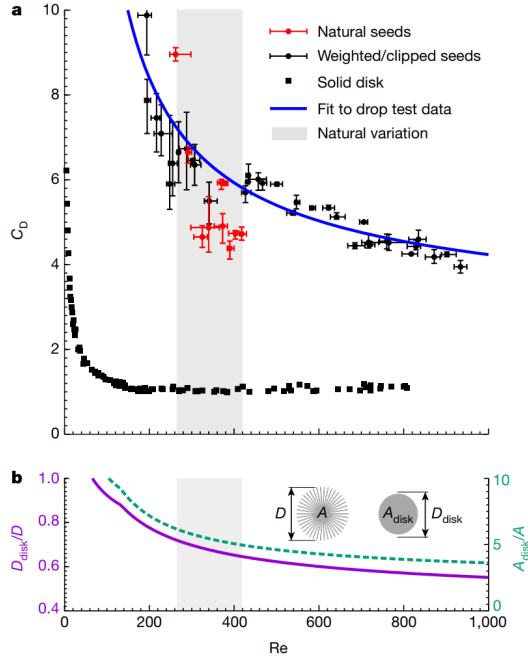


FIGURE 5 – The forces on dandelion seeds compared with those on solid disks

a, The drag coefficient C_D for natural (red filled circle) and artificially weighted/clipped (black filled circle) dandelion seeds as a function of Re . The experimental data are a pool of $n=10$ independent biological samples dropped a total of 55 times. In each of the 55 drops, the weight and velocity was measured multiple times, and the error bars are mean and 95% confidence intervals. The blue curve indicates the fit to all of the drop test data. The C_D for a solid disk from previous experiments is also shown (filled square).

b, The ratios of the equivalent disk diameter to pappus diameter D_{disk}/D (solid magenta curve) and equivalent disk area to pappus area A_{disk}/A (dashed green curve), showing the dimensions of the impervious disk that generates the same drag as the pappus at the same velocity. The curves plotted in **b** are obtained from fitting to the data in **a**.

a,b The shaded area spans the range of the biological variation in Re for dandelion seeds

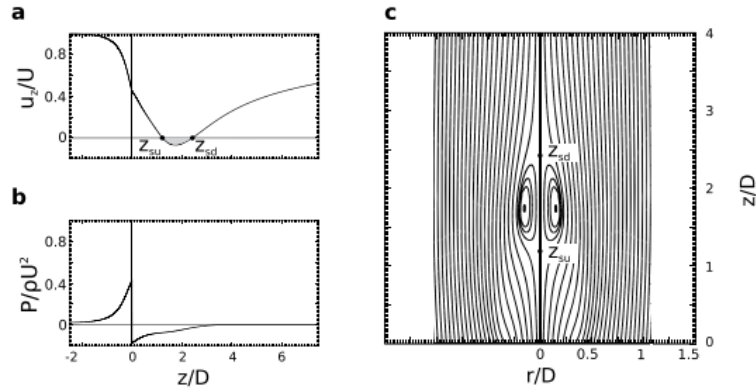


FIGURE 6 – The flow past a porous disk using direct numerical simulations and boundary integral methods

a,c : the axial velocity u_z/U (**a**), the pressure $p/\rho U^2$ (**b**) and streamlines (**c**), showing the presence of an SVR with upstream and downstreams stagnation points z_{su} and z_{sd} .