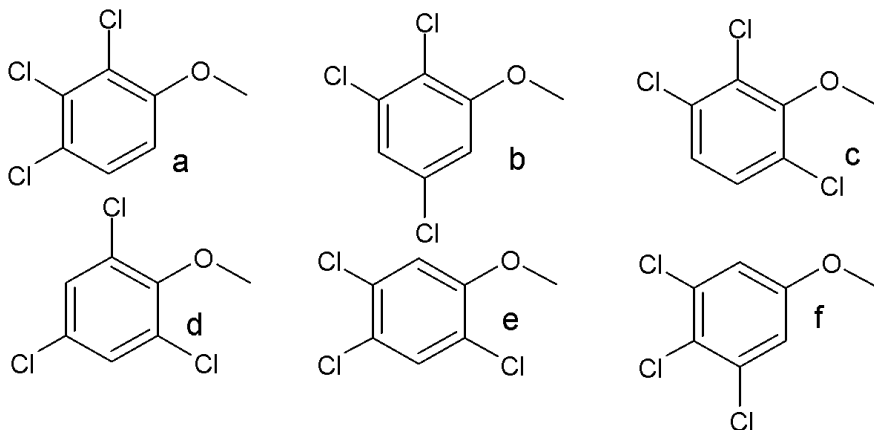


PARTIE I : LA MOLECULE DE TCA : 2,4,6-TRICHLOROANISOLE

Caractérisation des trichloroanisoles

1. Formules topologiques des six isomères de position des trichloroanisoles :



2. Grâce à la spectroscopie infrarouge on peut identifier certaines liaisons caractéristiques dans des molécules mais pas leur position. Le TCA et ses isomères possèdent les mêmes fonctions caractéristiques, **on ne peut donc pas le caractériser sans ambiguïté par la réalisation d'un spectre infrarouge.**
3. Le TCA est une molécule symétrique. Ainsi en RMN ^1H les deux protons portés par le cycle sont équivalents et on n'observe donc que deux signaux alors que pour ses isomères non symétriques on observera trois signaux puisque les protons portés par le cycle ne seront plus équivalents. Cependant le TCA n'est pas le seul isomère symétrique, l'isomère noté f à la question 1 l'est également. **On ne peut donc pas identifier sans ambiguïté le TCA à partir d'un spectre RMN ^1H** puisqu'on ne saura la différencier de l'isomère f.

4. $M(\text{TCA}) = 7M(\text{C}) + 5M(\text{H}) + 3M(\text{Cl}) + M(\text{O}) = 211,5 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(\text{TCA}) = 7M(\text{C}) + 5M(\text{H}) + 3M(\text{Cl}) + M(\text{O}) = 211,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Il faut donc être capable de détecter une concentration molaire en TCA dont les valeurs extrêmes sont

$$C = \frac{Cm}{M(\text{TCA})} = \frac{1,5 \times 10^{-9}}{211,5} = 7,1 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} \quad C = \frac{Cm}{M(\text{TCA})} = \frac{1,5 \times 10^{-9}}{211,5} = 7,1 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et}$$

$$C' = \frac{Cm'}{M(\text{TCA})} = \frac{8,0 \times 10^{-9}}{211,5} = 3,8 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \quad C' = \frac{Cm'}{M(\text{TCA})} = \frac{8,0 \times 10^{-9}}{211,5} = 3,8 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

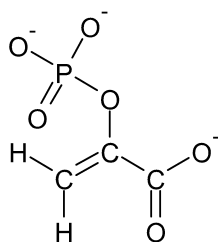
L'ordre de grandeur de la concentration molaire en TCA qu'il faut être capable de détecter est $10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$.

5. Cela correspond-il réellement à des connaissances exigibles en deuxième année de CPGE TB ???

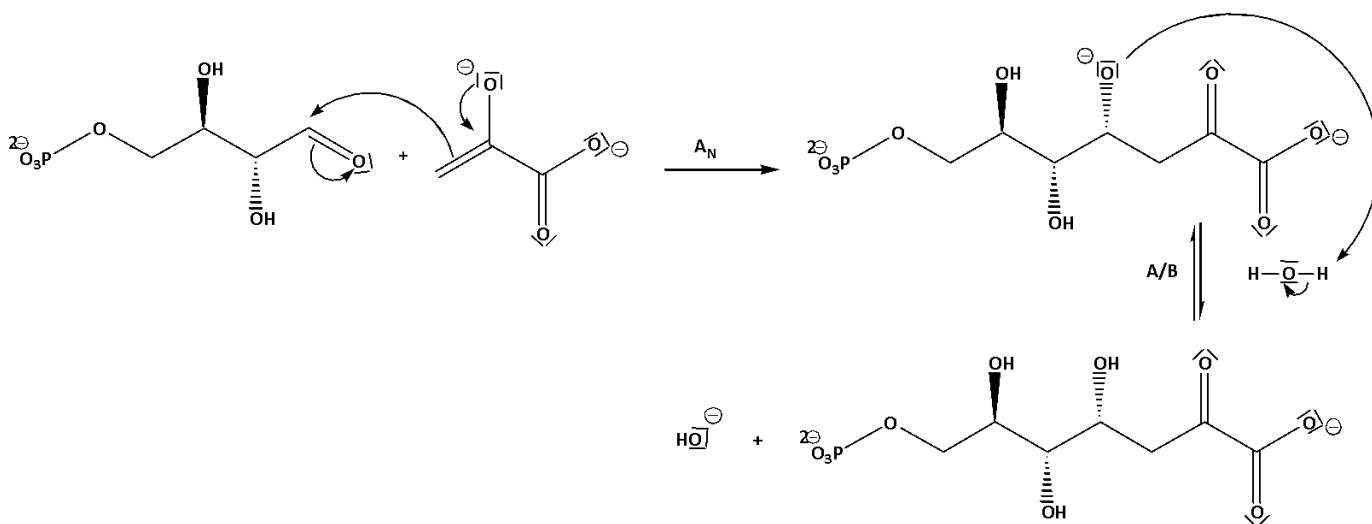
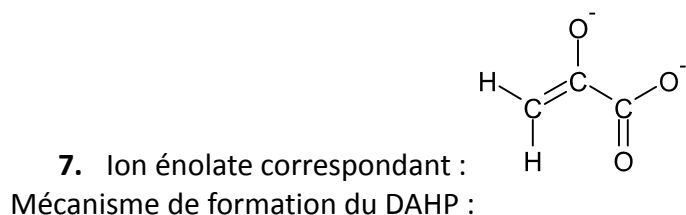
Pour un dosage potentiométrique, les concentrations accessibles sont de l'ordre de 10^{-1} à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et pour un dosage spectrophotométrique cela dépend du coefficient d'absorption molaire. Dans tous les cas, **ces dosages ne sont pas adaptés pour le TCA** car la concentration qu'il faut être capable de détecter ici est bien trop faible.

6. Configuration électronique du phosphore : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Il a donc tendance à **établir 3 liaisons**. Cependant, du fait de la présence des orbitales 3d, le phosphore peut être hypervalent et donc **établir 5 liaisons**.

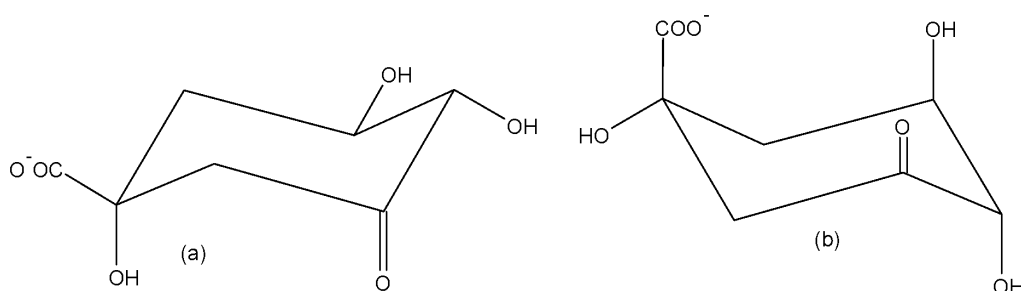
On en déduit la formule développée du PEP :



Le terme **phosphoénol** signifie que l'alcool de la fonction énole a été remplacé par un **groupe phosphate**.

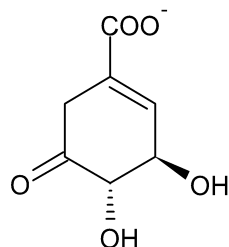


8. Les deux conformères du DHQ sont :



(a) **est majoritaire car les substituants en position équatoriale sont les plus nombreux.**

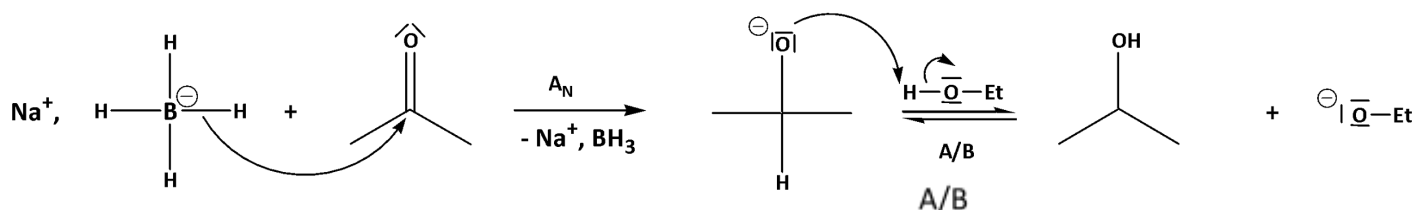
9. La déshydratation du DHQ appartient à un mécanisme de type élimination d'ordre 2 (E2) puisque le carbocation qui pourrait être formé serait déstabilisé par le groupement carboxylate. On pourrait également former le régioisomère suivant :



On obtient exclusivement le déhydroshikimate, plus stable (règle de Zaitsev) parce que la **double liaison obtenue est conjuguée** avec la fonction cétone, ce qui n'est pas le cas pour l'autre régioisomère.

10. Les deux fonctions qui entrent en jeu sont la fonction cétone sur le réactif et la fonction alcool sur le produit. Pour réaliser cette étape on peut utiliser le **tétrahydroborate de sodium NaBH₄** en présence d'un solvant protique (éthanol).

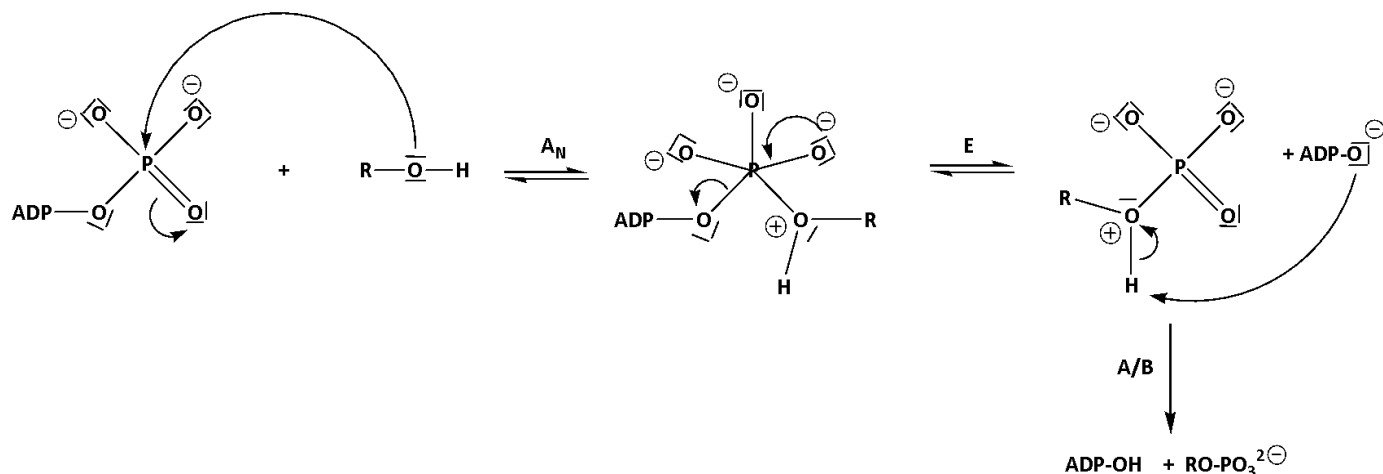
Mécanisme proposé (je suppose que seul un mécanisme simplifié est attendu, le mécanisme complet n'étant pas au programme de TB):



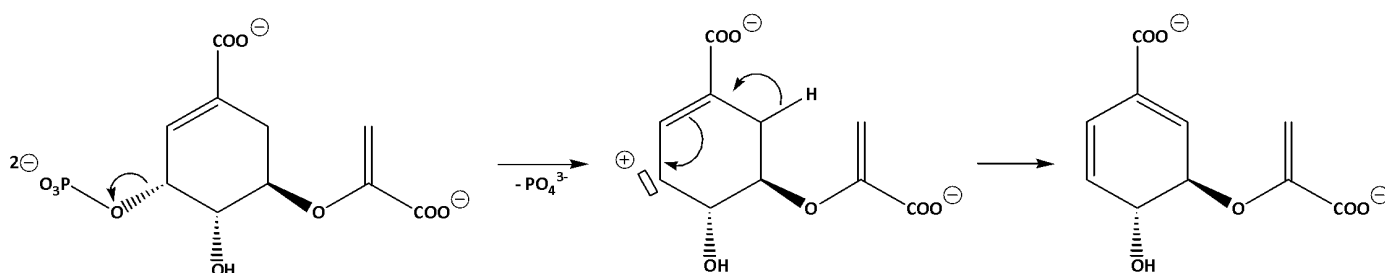
11. On peut considérer que l'ATP a une réactivité similaire à celle d'un ester du fait de la présence du

groupement ADP dont la structure est proche de celle d'un ester $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$. En effet, comme pour l'ester, la présence d'une insaturation ($\text{P}=\text{O}$ analogue à $\text{C}=\text{O}$) permet d'avoir des réactions d'addition nucléophile et la présence d'un groupement partant ($\text{ADP}-\text{O}^-$ analogue à $\text{R}-\text{O}^-$) permet ensuite une élimination.

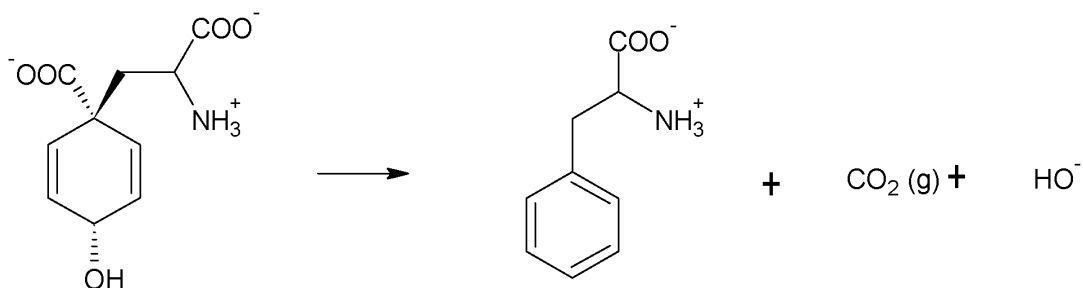
Mécanisme proposé :



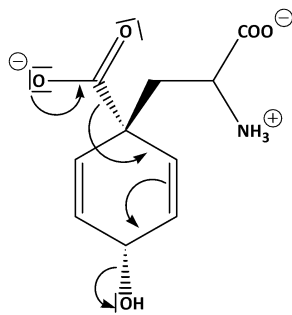
12. Mécanisme proposé :



13. Equation bilan :

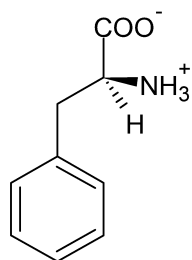


14. Déplacement des doublets électroniques :



15. (S)-phénylalanine :

Classement des substituants selon les règles de Cahn, Ingold et Prélog : $-\text{NH}_3^+ > -\text{COO}^- > -\text{R} > -\text{H}$.



Etude de documents : cinétique et mécanisme de chloration du phénol

16. Lorsque $\ln[\text{ClO}^-]$ est une fonction affine du temps, cela confirme l'hypothèse d'un ordre 1 ($q = 1$) pour cette réaction. Ainsi l'hypothèse des auteurs est validée sur plus de 75% du domaine de temps du suivi de la réaction.

17. Grâce à la relation $v = k_{\text{obs}}[\text{ClO}^-]$ et à la définition de la vitesse $v = -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$ on peut montrer que $\ln([\text{ClO}^-]) = \ln([\text{ClO}^-]_0) - k_{\text{obs}}t$ donc en traçant $\ln([\text{ClO}^-])$ en fonction du temps on peut déterminer la valeur de k_{obs} puisqu'elle correspond à l'opposé de la pente de la droite obtenue.

18. D'après le document 1 on a $k_{\text{obs}} = k [\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-O}^-]^p [\text{HO}^-]^r$ et on en déduit donc que $\ln(k_{\text{obs}}) = \ln(k) + p\ln([\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-O}^-]) + r\ln([\text{HO}^-])$

A l'aide des résultats indiqués dans le document 2, on trace $\ln(k_{\text{obs}})$ en fonction de $\ln([\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-O}^-]_0)$ à $[\text{HO}^-]_{\text{eff}}$ constante et on obtient une droite dont la pente vaut p . On trouve ainsi $p = 1$.

De la même manière, on trace $\ln(k_{\text{obs}})$ en fonction de $\ln([\text{HO}^-]_{\text{eff}})$ à $[\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-O}^-]_0$ constante et on obtient une droite dont la pente vaut r . On trouve ainsi $r = -1$.

19. D'après le mécanisme proposé dans le document 5, on a $v = v_2 = k_2[\text{HClO}][\text{PhO}^-]$
 $v = v_2 = k_2[\text{HClO}][\text{PhO}^-]$ en appliquant la loi de Van't Hoff.

Par ailleurs, on peut écrire $K_1 = \frac{[\text{HClO}][\text{HO}^-]}{[\text{ClO}^-]}$ $K_1 = \frac{[\text{HClO}][\text{HO}^-]}{[\text{ClO}^-]}$ en appliquant la relation de

Guldberg et Waage puisque l'équilibre est établi. On en déduit $[\text{HClO}] = \frac{K_1[\text{ClO}^-]}{[\text{HO}^-]}$

$[\text{HClO}] = \frac{K_1[\text{ClO}^-]}{[\text{HO}^-]}$ et donc en reportant dans l'expression de v :

$$v = k_2 \frac{K_1[\text{ClO}^-]}{[\text{HO}^-]} [\text{PhO}^-]$$

Nos résultats précédents sont donc en accord avec le mécanisme réactionnel proposé puisque l'ordre partiel concernant HO^- vaut -1, celui pour le substrat $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-O}^-$ (ici PhO^-) vaut +1 et celui de ClO^- vaut +1 également.

20. Loi d'Arrhénius (1889) : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ avec A le facteur préexponentiel, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température. Il s'agit d'une loi empirique cela signifie qu'elle est basée uniquement sur des résultats expérimentaux. La théorie de complexe activée est supérieure à la loi d'Arrhénius car elle permet de donner l'expression de A et de E_a qui peuvent être calculées à partir de données tabulées.

21. Je suppose qu'il y a un problème de notation dans le document 3. Ici k n'est pas le k de la loi de vitesse mais seulement k_{obs} à la température de 298K. Je le noterai donc k_{298} pour éviter les confusions.

$$\frac{k_{298}}{k_{\text{obs}}} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{298R}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = \exp\left(-\frac{E_a}{298R} + \frac{E_a}{RT}\right)$$

D'après la loi d'Arrhénius,

$$\frac{k_{298}}{k_{\text{obs}}} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{298R}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = \exp\left(-\frac{E_a}{298R} + \frac{E_a}{RT}\right)$$

d'où

$$\ln k_{298} = \ln k_{\text{obs}} - \frac{E_a}{298R} + \frac{E_a}{RT} = \ln k_{\text{obs}} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right) = \ln k_{\text{obs}} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{T - 298}{298T}\right)$$

$$\ln k_{298} = \ln k_{\text{obs}} - \frac{E_a}{298R} + \frac{E_a}{RT} = \ln k_{\text{obs}} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right) = \ln k_{\text{obs}} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{T - 298}{298T}\right)$$

$$\ln k_{298} = \ln k_{\text{obs}} + \frac{E_a}{R} \left(\frac{298 - T}{298T}\right) \quad \ln k_{298} = \ln k_{\text{obs}} + \frac{E_a}{R} \left(\frac{298 - T}{298T}\right)$$

Donc

Enfin pour passer du logarithme népérien au logarithme décimal il faut diviser par $\ln(10) = 2,303$.

On arrive donc bien à la formule donnée dans l'énoncé : $\log k_{298} = \log k_{\text{obs}} + \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{298 - T}{298T}\right)$

$$\log k_{298} = \log k_{\text{obs}} + \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{298 - T}{298T}\right)$$

D'après le document 2, pour les concentrations données, on a $k_{\text{obs}} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 283 K (on prend la valeur moyenne dans la colonne du phénol). Grâce à la formule donnée dans le document 3, on calcule k_{obs} à 298 K et on trouve $k_{298} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Comme $k_{298} = k [\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-O}^-] [\text{HO}^-]^{-1}$ on en déduit $k = k_{298} [\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-O}^-]^{-1} [\text{HO}^-] = 5,9.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

22. Par définition $G = H - TS$ donc $\Delta^\#G = \Delta^\#H - T \Delta^\#S$.

D'après la théorie du complexe activé, ces grandeurs correspondent à la réaction de formation du complexe activé. Durant cette formation, le désordre diminue puisque l'on passe de deux entités (les réactifs A et B) à une seule entité (le complexe activé). $\Delta^\#S$ est donc négatif. A l'inverse, $\Delta^\#H$ est positif car il s'agit d'une réaction endothermique, le complexe activé étant une espèce très réactive et donc haute en énergie.

23. Un acte élémentaire traduit ce qu'il se passe à l'échelle microscopique : le bilan correspond à l'unique étape du mécanisme. Ici ce n'est pas le cas puisque d'après le document 5 le mécanisme de la réaction se fait en plusieurs étapes. Les auteurs ne sont donc pas très rigoureux sur ce point.

24. Question ouverte : Méthylation du TCP

Au laboratoire, pour réaliser la synthèse du TCA à partir du TCP, le chimiste organicien peut réaliser une réaction appelée synthèse de Williamson.

Pour cela, il faut faire réagir un dérivé halogéné du méthane, par exemple l'iodométhane, sur le 2,4,6-trichlorophénolate. Ce dernier est formé à partir du TCP en milieu basique. La formation d'un alcoolate exige généralement des conditions assez dures (présence d'une base forte comme NH_2^- ou d'un réducteur comme le sodium) mais ici le phénolate étant relativement stable (charge moins délocalisée sur le cycle et stabilisée par l'effet inductif attracteur des atomes de chlore), son pKa est moindre et une base telle que la soude peut suffire. La formation du phénolate permet d'exacerber la nucléophilie de l'oxygène, ce qui permettra de réaliser une substitution nucléophile lors de l'étape suivante sur le dérivé halogéné. On a choisi préférentiellement de l'iodométhane car l'iode est un bon nucléofuge et cela facilitera la substitution nucléophile.

La voie naturelle nécessite des conditions plus douces (pH quasi neutre, température ambiante) que la synthèse au laboratoire. Cela est sans doute permis par la présence d'enzymes spécifiques dans les moisissures qui permettent d'accélérer la vitesse de cette réaction.