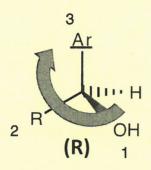
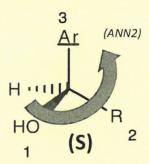
# 1. La molécule de clenbutérol (4P)

a. Isomérie optique ; présence d'un atome de carbone asymétrique. (ANN1)





b.

c. (Mélange) racémique (ou racémate) (QC1)

# 2. Les aromates (composés aromatiques) (6P)

a. p. 4-5: Hybridation sp<sup>2</sup>  $\rightarrow$  angle 120° (QC1)

 $\rightarrow$  hexagone régulier plan avec 6 liaisons  $\sigma$  (QC1) orbitales p libres perpendiculaires à ce plan confluent en un seul nuage moléculaire renfermant 6 électrons  $\pi$  (QC1) 2 tores, système  $\pi$  continu (QC1)

b. p. 5 : Egalité des liaisons (QC1), stabilité du noyau benzénique (QC1)

#### 3. La fonction alcool (12P)

a. Cétone, produit d'oxydation d'un alcool secondaire. (ANN1)

b. Ox.: 
$$C_6H_5$$
-CHOH-R  $\rightleftharpoons C_6H_5$ -CO-R + 2 e<sup>-</sup>+ 2 H<sup>+</sup> | ·3 (QC3)  
Réd.:  $Cr_2O_7^{2^-}$  + 6 e<sup>-</sup>+ 14 H<sup>+</sup>  $\rightleftharpoons$  2  $Cr^{3^+}$  + 7 H<sub>2</sub>O  
Rédox: 3  $C_6H_5$ -CHOH-R +  $Cr_2O_7^{2^-}$  + 8 H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  3  $C_6H_5$ -CO-R + 2  $Cr^{3^+}$  + 7 H<sub>2</sub>O

c. 
$$n(Cr_2O_7^{2-}) = 0.5 \frac{mol}{L} \cdot 0.01 L = 0.005 mol$$
  
 $n(A) = 3 \cdot 0.005 mol = 0.015 mol$   
 $M(A) = \frac{2.04 g}{0.015 mol} = 136 g/mol$  (AN4)

$$M(R) = 136 - 77 - 30 = 29g/mol \Rightarrow R \triangleq C_2H_5$$

Donc A  $\triangleq$  C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O  $\triangleq$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> (ou formule en bâtonnets)

e. 
$$\frac{\text{élimination}}{(ANN1,5)} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{\text{E/Z }(ANN1)}{\text{nom }(ANN1)}$$

$$\text{e.}$$

$$\text{(E)-}$$

$$\text{(en fait [(1E)-}$$

$$\text{[(1Z)-prop-1-én-1-yl]benzène)}$$

#### 4. La fonction amine (24P)

a. p. 82 : doublet libre sur N qui est polarisé  $3\delta$ -  $\Longrightarrow$  base (QC1) effet I+ $\Longrightarrow$  plus basiques que NH<sub>3</sub> (QC1) discussion effet I+ et gène stérique, classification (QC2)

b.

Le doublet libre sur l'atome d'azote est délocalisé et participe à la mésomérie du cycle aromatique, donc il est beaucoup moins disponible pour capter un proton ⇒ faible basicité. (ANN1)

c.  $C_6H_5-NH_2$  + HCl  $\rightarrow$   $C_6H_5-NH_3^+$  + Cl aniline (B) phénylammonium(A)

Graphique  $\Rightarrow$  V(HCl) = 8 mL; pH  $\approx$  2,5 (AN2)

d. 
$$c_B \cdot V_B = c_{HCl} \cdot V_{HCl} \iff c_B = \frac{1 \frac{mol}{L} \cdot 8 \, mL}{10 \, mL} = 0.8 \, mol/L \, (AN2)$$

e. Graphique : pH au P. $\frac{1}{2}$ E.  $\triangleq$  pK<sub>A</sub>  $\Longrightarrow$  pK<sub>A</sub> = 4,6  $\Longrightarrow$  pK<sub>B</sub> = 14-4,6 = 9,4 (AN2)

f. Base faible (B): 
$$[OH^-]^2 + K_B \cdot [OH^-] - K_B \cdot c_B = 0$$
  
 $avec K_B = 10^{-pK_B} = 10^{-9.4} \frac{mol}{L} et c_B = 0.8 \ mol/L$   
 $\Rightarrow [OH^-] = 1.785 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{L}$   
 $\Rightarrow pH = 14 + \log(1.785 \cdot 10^{-5}) = 9.25 \ (AN3)$ 

g. Acide faible (A): 
$$[H_3O^+]^2 + K_A \cdot [H_3O^+] - K_A \cdot c_A = 0$$

$$n_A = n_{0B} = 0.8 \frac{mol}{L} \cdot 0.01 L = 8 \cdot 10^{-3} \, mol$$

$$c_A = \frac{8 \cdot 10^{-3} \, mol}{(10 + 8) \cdot 10^{-3} \, L} = 0. \, \bar{4} \, \frac{mol}{L} \, et \, K_A = 10^{-4.6} \, \frac{mol}{L}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 3.329 \cdot 10^{-3} \, \frac{mol}{L}$$

$$\Rightarrow pH = -\log(3.329 \cdot 10^{-3}) = 2.48 \, (AN3)$$

h. +/- 1 unité de pH autour du p $K_A$  du couple  $\Longrightarrow$  domaine : 3,6-5,6 (ANN1)

i. 
$$pH = pK_A + log \frac{n_B}{n_A} \Longleftrightarrow \frac{n_B}{n_A} = 10^{pH - pK_A}$$
 
$$\Leftrightarrow n_B = 10^{5 - 4.6} \cdot n_A \Leftrightarrow n_B = 2.5 \cdot n_A \text{ (AN2)}$$

j. 
$$C_6H_5-NH_2$$
 +  $HCI \rightarrow C_6H_5-NH_3^+$  +  $CI^-$ 
0,05 mol début
$$(0,05-x) \text{ mol} \qquad x \text{ mol} \qquad x \text{ mol} \qquad réaction$$

$$n_B = \frac{4,65 \ g}{93 \ g/mol} = 0,05 \ mol$$

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{0,05-x}{x} = 2,5 \Leftrightarrow 2,5 \ x = 0,05-x \Leftrightarrow x = \frac{0,05}{3,5} = 0,0143 \ mol$$

$$V_{HCI} = \frac{n_{HCI}}{c_{HCI}} = \frac{0,0143 \ mol}{1 \ mol/L} = 0,0143 \ L \triangleq 14,3 \ mL \ (AN3)$$

# 5. Synthèse du clenbutérol (14P)

- a. SE (ANN1)
- b. Effet M+ du groupement –NH<sub>2</sub>  $\Rightarrow$  effet orienteur o/p  $(ANN_{\frac{1}{2}}^{1})$ Effet M- du groupement –CO-CH<sub>3</sub>  $\Rightarrow$  effet orienteur m  $(ANN_{\frac{1}{2}}^{1})$ En positions o et p la densité électronique est augmentée  $(ANN_{\frac{1}{2}}^{1})$  $\Rightarrow$  attaque du réactif électrophile Cl<sup>+</sup> en ces positions  $(ANN_{\frac{1}{2}}^{1})$

c. p. 45 (fond jaune) : génération du réactif électrophile (QC1)  $\text{attaque électrophile} \Longrightarrow \text{aromaticité détruite (QC2)}$   $\text{départ électrofuge de H}^{+}, \text{ régénération du catalyseur (QC2)}$ 

### d. SN (ANN1)

$$NH_{2} \qquad (ANN_{\frac{1}{2}}) \qquad (ANN_{\frac{1}{2}})$$

e. t(ert(io))-butylamine ou autre nom systématique correct

f.

Doublet libre sur l'atome d'azote avec densité électronique augmentée par effet I+ du groupement t-butyle  $\Longrightarrow$  réactif nucléophile.

L'atome de carbone où l'atome de brome est fixé constitue un centre électrophile.

Pour une déprotonation en 2<sup>e</sup> étape par Br<sup>-</sup> ou OH<sup>-</sup> une pénalité de 0,5 P est proposée.

# g. réduction

motivations possibles : l'inverse de l'oxydation d'un alcool secondaire

discussion des nombres d'oxydation

... (ANN1)