

## EXERCICE 1 : LA CERISE (9 points)



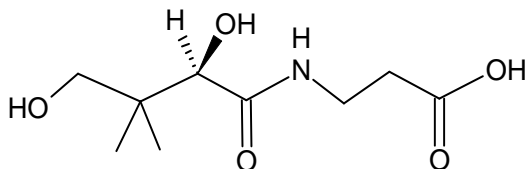
La légende raconte que durant leur migration, les oiseaux laissent tomber des noyaux tout le long de leur envolée. C'est ainsi que les cerisiers se retrouvent à l'état sauvage en France, en Europe, au Moyen-Orient et dans la région du Caucase

Le célèbre général romain Licinius Lucullus, fin gastronome, partait en campagne et en profitait pour ramener et faire découvrir l'épice rare, le fruit insolite. Vainqueur en 73 avant J.C de Mithridate VI, Lucullus est le premier à avoir rapporté en Italie « la perle rouge », la cerise d'Asie Mineure en Italie. Certains historiens parlent de Césaronte, d'autres des abords de la Mer Caspienne, une cerise plus douce que la sauvage des marchés d'Athènes et des abords du forum romain.

**Source :** <http://www.cerises-de-france.fr/>

### Partie A : Vitamine B5

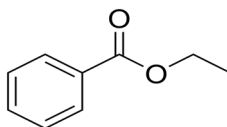
La cerise est connue pour ses nombreux apports nutritionnels. On peut notamment remarquer ces apports en vitamine et particulièrement la vitamine B5. Cette vitamine n'est autre que l'acide pantothénique dont une représentation est donnée ci-dessous.



1. Écrire la formule semi-développée de cette molécule, puis entourer les différents groupes caractéristiques présents et nommer les familles des fonctions correspondantes.
2. Déterminer si la molécule de vitamine B5 est chirale. Possède-t-elle des stéréoisomères de configuration ? Si oui, les dessiner en utilisant la représentation de Cram et indiquer la relation d'isomérisation entre ces stéréoisomères.

### Partie B : Synthèse de l'arôme de cerise

La synthèse de l'arôme de cerise peut être réalisée au laboratoire par la mise en œuvre d'une réaction d'estérification. L'un des premiers à avoir étudié ce type de réaction est le chimiste français Marcelin Berthelot. L'arôme de cerise est composé d'un ester dont le nom en nomenclature officielle est le benzoate d'éthyle et dont une représentation est donnée ci-dessous.



Au laboratoire, le benzoate d'éthyle est préparé à partir de l'acide benzoïque et de l'éthanol selon la réaction d'estérification d'équation :



Le protocole mis en œuvre est le suivant :

- a) Dans un ballon de 100 mL, introduire 2,00 g d'acide benzoïque et, tout en agitant, ajouter goutte à goutte 20 mL d'éthanol puis 1 mL d'acide sulfurique concentré ;
- b) Chauffer à reflux pendant 2 h ;
- c) Évaporer l'alcool restant par distillation fractionnée ;
- d) Transvaser le liquide restant dans une ampoule à décanter contenant une solution aqueuse salée saturée ;

- e) Laver la phase organique avec 10 mL d'une solution aqueuse à 10 % d'hydrogénocarbonate de sodium ;
- f) Séparer la phase aqueuse de la phase organique, et transvaser la phase organique dans un erlenmeyer propre et sec ;
- g) Ajouter à la phase organique environ 1 g de sulfate de magnésium anhydre.

La masse d'ester obtenue est  $m = 1,48$  g.

### Données : caractéristiques de quelques espèces chimiques

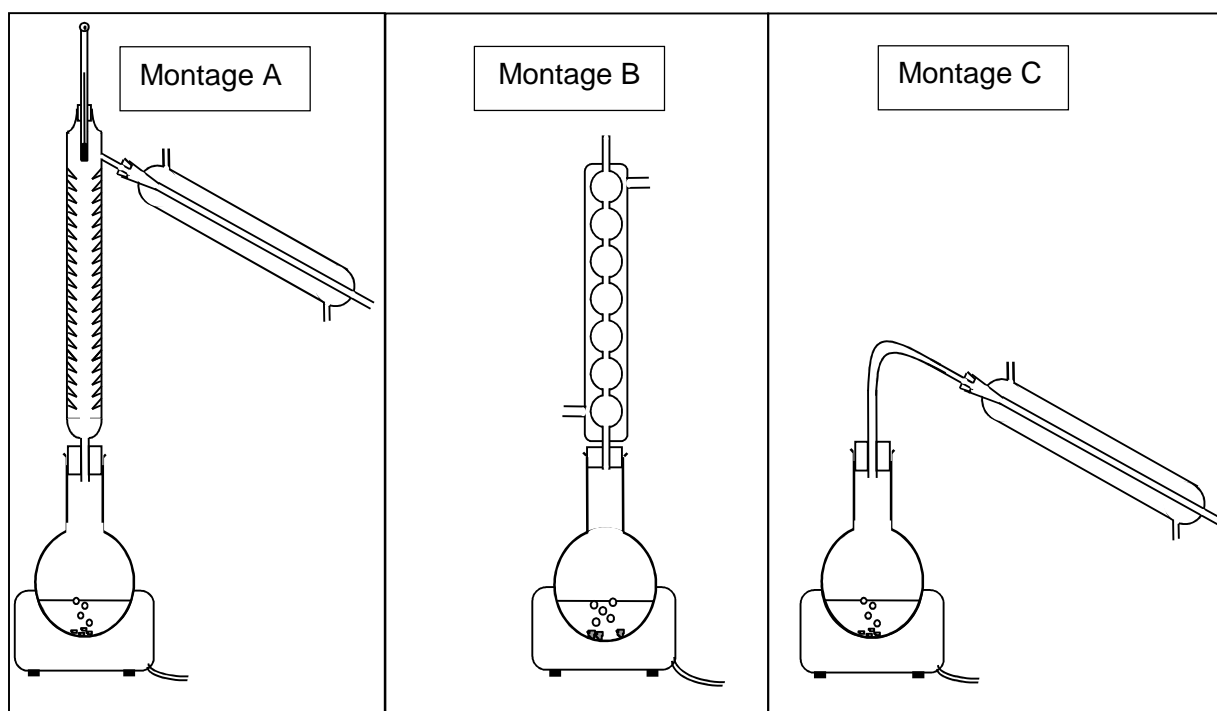
Espèce chimique	Caractéristiques	Pictogramme de sécurité
<b>Acide benzoïque</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>T_{\text{ébullition}} = 122</math> °C</li> <li>- Soluble dans l'eau et l'éthanol</li> <li>- Masse molaire : <math>122 \text{ g.mol}^{-1}</math></li> <li>- Masse volumique à 25 °C : <math>\rho = 1,3 \text{ g.mL}^{-1}</math></li> </ul>	
<b>Benzoate d'éthyle</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>T_{\text{ébullition}} = 212</math> °C</li> <li>- Soluble dans l'éthanol.</li> <li>- Masse molaire : <math>150,2 \text{ g.mol}^{-1}</math></li> </ul>	
<b>Éthanol</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>T_{\text{fusion}} = -114</math> °C</li> <li>- <math>T_{\text{ébullition}} = 78</math> °C</li> <li>- Masse volumique à 20 °C : <math>\rho = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}</math></li> <li>- Masse molaire : <math>46,1 \text{ g.mol}^{-1}</math></li> </ul>	
<b>Acide sulfurique à 98 %</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>T_{\text{fusion}} = 3</math> °C</li> <li>- <math>T_{\text{ébullition}} = 337</math> °C</li> <li>- Masse volumique à 25 °C : <math>\rho = 1,83 \text{ g.mL}^{-1}</math></li> <li>- Masse molaire : <math>98,1 \text{ g.mol}^{-1}</math></li> </ul>	

### 1. Réaction de synthèse du benzoate d'éthyle et mécanisme réactionnel

- 1.1. Justifier le nom donné, en nomenclature officielle, à la molécule responsable de l'arôme de cerise.
- 1.2. Représenter la formule semi-développée de l'éthanol.
- 1.3. Écrire la formule de la molécule X produite lors de la réaction d'estérification. Justifier.
- 1.4. Le mécanisme réactionnel de l'estérification est proposé **en annexe à rendre avec la copie**. Indiquer les sites accepteurs et donneurs de doublets d'électrons mis en jeu dans l'étape 1.
- 1.5. Utiliser le modèle de la flèche courbe, pour rendre compte de l'étape 1 et représenter ces flèches sur l'annexe à rendre avec la copie.
- 1.6. Identifier les étapes du mécanisme réactionnel correspondant à des réactions d'addition et d'élimination.
- 1.7. Quel rôle joue l'ion  $\text{H}^+$  dans cette réaction ? Justifier.

## 2. Mise en œuvre du protocole de synthèse et identification du produit formé

- 2.1. Parmi les montages ci-dessous, choisir celui qui permet de réaliser la synthèse du benzoate d'éthyle (étape a et b). Expliquer son fonctionnement et son intérêt.
- 2.2. Parmi les montages ci-dessous, choisir celui qui permet d'éliminer l'éthanol restant (étape c). Expliquer pourquoi l'élimination de l'éthanol est possible par cette méthode.



- 2.3. Indiquer les précautions à prendre lors de la manipulation de l'acide sulfurique concentré.

Afin de caractériser l'ester formé lors de la synthèse, on réalise son spectre RMN. Les résultats obtenus sont détaillés dans le tableau ci-dessous :

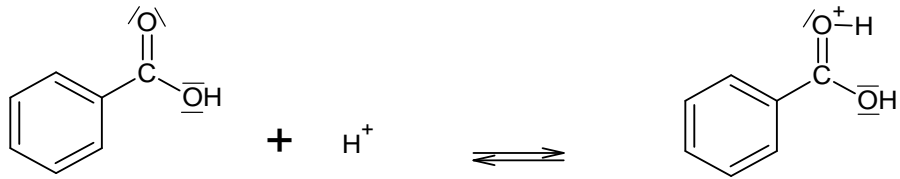
Déplacement chimique $\delta$ (ppm)	8,1 à 7,4	4,4	1,4
Intégration (nombre de protons du signal)	5	2	3
multiplicité	multiplet	quadruplet	triplet

- 2.4. Montrer que les données du spectre RMN sont compatibles avec le produit formé dans la synthèse.
- 2.5. Quelle autre méthode aurait-on pu utiliser pour réaliser l'identification du produit formé ? Justifier.
- 2.6. Déterminer la valeur du rendement de la synthèse réalisée au laboratoire.
- 2.7. Proposer une ou plusieurs hypothèses pour justifier que ce rendement est inférieur à 100 %.

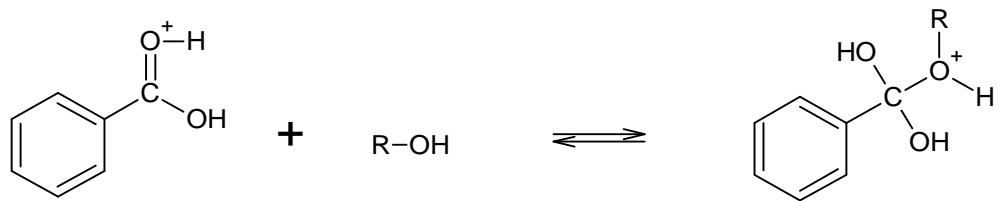
## Annexe de l'exercice 1 à rendre avec la copie

### Mécanisme réactionnel de l'estérification

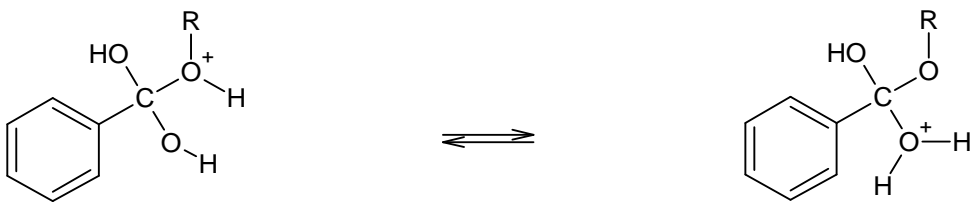
Étape (1)



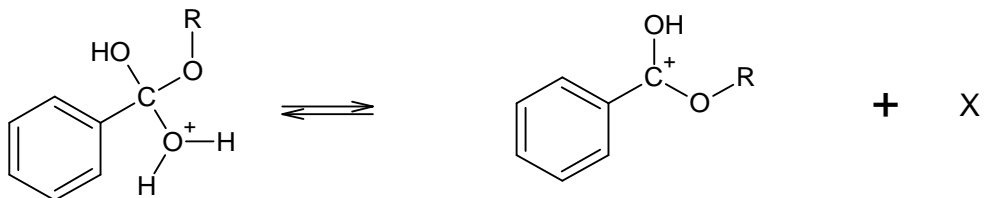
Étape (2)



Étape (3)



Étape (4)



Étape (5)

