La cerise

Bac S 2019 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1 Écrire la formule semi-développée de la vitamine B5, entourer les groupes caractéristiques et nommer les familles de fonctions correspondantes.

Dans la formule topologique, chaque sommet ou extrémité de segment est un atome de carbone, complété par des atomes d'hydrogène jusqu'à quatre liaisons. On obtient la formule semi-développée ci-dessous.

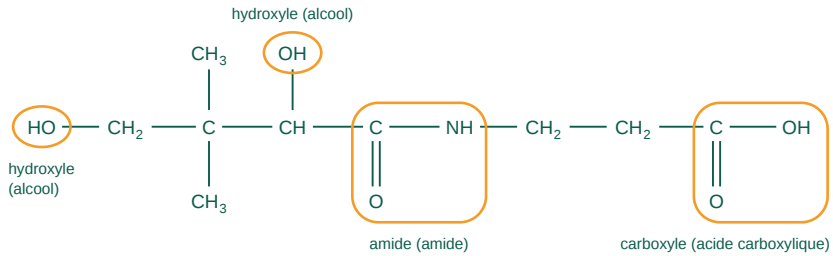
La molécule possède quatre groupes caractéristiques :

- deux groupes hydroxyle $-\mathrm{OH}$: famille des alcools ;
- un groupe amide $-\mathrm{CO}-\mathrm{NH}^-$: famille des amides ;
- un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$: famille des acides carboxyliques.

Deux groupes hydroxyle (alcool), un groupe amide (amide), un groupe carboxyle (acide carboxylique).

PIÈGE
Le $-\mathrm{OH}$ du groupe carboxyle n'est pas un groupe hydroxyle d'alcool, et le $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ lié à l'azote n'est pas une cétone : on entoure $-\mathrm{COOH}$ en entier et $-\mathrm{CO}-\mathrm{NH}^-$ en entier.

MÉTHODE
Pour vérifier la formule semi-développée, compter les liaisons : quatre autour de chaque carbone, trois autour de l'azote, deux autour de chaque oxygène. Formule brute obtenue : $\mathrm{C_9H_{17}NO_5}$.



1 · Formule semi-développée de l'acide pantothénique ; en orange, les groupes caractéristiques entourés, avec la famille entre parenthèses.

2 Déterminer si la molécule de vitamine B5 est chirale. Possède-t-elle des stéréoisomères de configuration ? Si oui, les dessiner en représentation de Cram et indiquer leur relation d'isomérie.

Le carbone qui porte le groupe $-\mathrm{OH}$ central est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents : $-\mathrm{H}$, $-\mathrm{OH}$, $\mathrm{R_1} = -\mathrm{C(CH_3)_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{OH}$ et $\mathrm{R_2} = -\mathrm{CO}-\mathrm{NH}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{COOH}$. C'est un atome de carbone asymétrique, noté $\mathrm{C^*}$.

La molécule possède un seul atome de carbone asymétrique : elle est chirale, c'est-à-dire non superposable à son image dans un miroir plan.

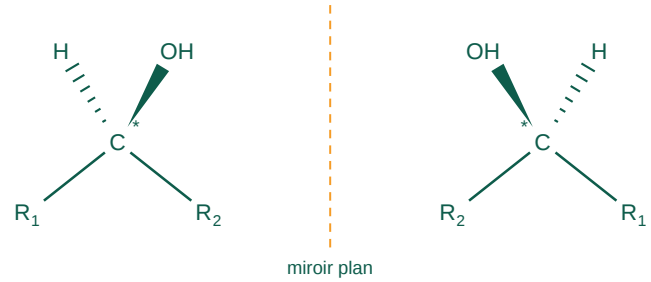
Elle possède donc deux stéréoisomères de configuration, représentés ci-dessous (trait plein : liaison dans le plan ; triangle plein : liaison vers l'avant ; hachures : liaison vers l'arrière). Ils sont images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables.

La molécule est chirale ; ses deux stéréoisomères de configuration sont des **énantiomères**.

PIÈGE
Le carbone voisin, qui porte deux groupes $-\mathrm{CH_3}$ identiques, n'est pas asymétrique. Un carbone engagé dans une double liaison $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ ne l'est jamais : il n'a que trois voisins.

COMPRENDRE
La chiralité, la représentation de Cram et les stéréoisomères de configuration ne figurent plus au programme actuel de la spécialité de Terminale.

MÉTHODE
Pour dessiner l'énantiomère, on garde le même dessin et on échange deux des quatre substituants, ou on trace l'image dans un miroir : les deux procédés donnent la même molécule.



2 · Les deux énantiomères en représentation de Cram : chacun est l'image de l'autre dans un miroir plan.

1.1 Justifier le nom donné, en nomenclature officielle, à la molécule responsable de l'arôme de cerise.

La molécule, de formule $C_6H_5-COO-CH_2-CH_3$, possède un groupe ester $-COO-$. Le nom d'un ester comporte deux parties :

- la première désigne la chaîne qui contient l'atome de carbone du groupe $C{=}O$; elle dérive du nom de l'acide carboxylique correspondant, la terminaison « -oïque » devenant « -oate ». Ici $C_6H_5-CO^-$ vient de l'acide benzoïque : benzo**ate** ;
- la seconde désigne le groupe alkyle lié à l'atome d'oxygène : $-CH_2-CH_3$, à deux atomes de carbone, est le groupe **éthyle**.

$C_6H_5-COO-CH_2-CH_3$ est bien le benzoate d'éthyle.

PIÈGE
Ne pas inverser les deux parties : le groupe nommé en « -oate » est celui qui porte le $C{=}O$, pas celui qui est lié à l'oxygène par une liaison simple.

1.2 Représenter la formule semi-développée de l'éthanol.

L'éthanol est un alcool dont la chaîne comporte deux atomes de carbone (préfixe « éth- », terminaison « -ol »).

CH_3-CH_2-OH

1.3 Écrire la formule de la molécule X produite lors de la réaction d'estérification. Justifier.

Formules brutes : acide benzoïque $C_7H_6O_2$, éthanol C_2H_6O, benzoate d'éthyle $C_9H_{10}O_2$.

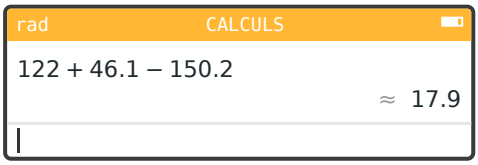
Les réactifs apportent 9 atomes C, 12 atomes H et 3 atomes O ; l'ester en contient 9 C, 10 H et 2 O. Par conservation des éléments, X contient 2 atomes H et 1 atome O :

$$C_7H_6O_2 + C_2H_6O \rightleftharpoons C_9H_{10}O_2 + H_2O$$

X est la molécule d'eau H_2O.

COMPRENDRE
Vérification avec les données : $122 + 46{,}1 - 150{,}2 = 17{,}9\ g\cdot mol^{-1}$, soit la masse molaire de l'eau ($18\ g\cdot mol^{-1}$) à l'arrondi près. Une estérification produit toujours un ester et de l'eau.

À LA CALCULATRICE



1.4 Indiquer les sites accepteurs et donneurs de doublets d'électrons mis en jeu dans l'étape 1 du mécanisme.

Site donneur de doublet d'électrons : l'atome d'oxygène du groupe $C{=}O$ de l'acide benzoïque, qui porte deux doublets non liants.

Site accepteur de doublet d'électrons : l'ion H^+, qui porte une charge positive et ne possède aucun électron.

Donneur : atome O du groupe $C{=}O$; accepteur : ion H^+.

MÉTHODE
Site donneur : doublet non liant, liaison multiple ou charge négative. Site accepteur : charge positive, entière ou partielle. Dans l'étape (1), la nouvelle liaison $O{-}H$ indique quels atomes sont concernés.

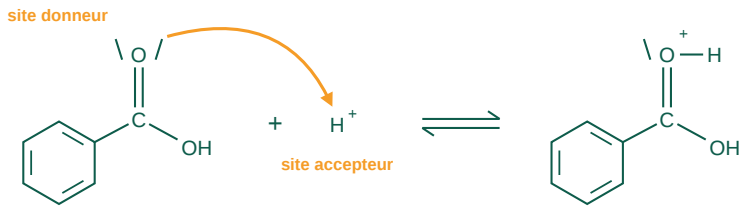
1.5 Utiliser le modèle de la flèche courbe pour rendre compte de l'étape 1 et représenter ces flèches sur l'annexe.

Une seule liaison est formée dans l'étape (1) : la liaison $O{-}H$. Elle provient d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène du groupe $C{=}O$, qui devient le doublet liant.

On trace donc une flèche courbe qui part de ce doublet non liant (site donneur) et pointe vers l'ion H^+ (site accepteur). L'atome d'oxygène porte ensuite la charge positive.

Une flèche courbe, du doublet non liant de O vers H^+ (voir l'annexe complétée).

PIÈGE
La flèche représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part toujours du doublet du site donneur, jamais de l'ion H^+ ni d'une charge positive.



1.5 · Annexe, étape (1) : la flèche courbe part d'un doublet non liant de l'oxygène et pointe vers l'ion H^+.

1.6 Identifier les étapes du mécanisme réactionnel correspondant à des réactions d'addition et d'élimination.

Étape (2) : deux espèces s'unissent en une seule et la double liaison $C{=}O$ devient une liaison simple. C'est une **addition**.

Étape (4) : une espèce se scinde en deux en libérant une petite molécule, X (l'eau). C'est une **élimination**.

Les étapes (1), (3) et (5) sont des transferts d'ion H^+ : fixation en (1), déplacement d'un atome d'oxygène à un autre en (3), libération en (5).

Addition : étape (2) ; élimination : étape (4).

MÉTHODE
Addition : deux réactifs, un seul produit, une liaison multiple disparaît. Élimination : un seul réactif, deux produits, dont une petite molécule. Substitution : un atome ou un groupe en remplace un autre.

1.7 Quel rôle joue l'ion H^+ dans cette réaction ? Justifier.

L'ion H^+ est consommé dans l'étape (1) et régénéré dans l'étape (5) : il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Il est apporté par l'acide sulfurique, qui n'est pas un réactif de l'estérification, et sa présence rend la réaction plus rapide.

L'ion H^+ est un **catalyseur** de la réaction.

COMPRENDRE
Un catalyseur diminue la durée de la transformation sans modifier l'état final : le rendement à l'équilibre est le même avec ou sans acide sulfurique.

2.1 Choisir le montage qui permet de réaliser la synthèse du benzoate d'éthyle (étapes a et b). Expliquer son fonctionnement et son intérêt.

Il s'agit du **montage B**, le chauffage à reflux : un ballon chauffé, surmonté d'un réfrigérant à boules vertical.

Fonctionnement : le mélange est porté à ébullition ; les vapeurs montent dans le réfrigérant, se liquéfient au contact de la paroi refroidie par la circulation d'eau et retombent dans le ballon.

Intérêt : la température est un facteur cinétique, chauffer accélère la réaction ; le reflux évite toute perte de réactifs ou de produits par évaporation.

Montage B (chauffage à reflux) : on chauffe pour accélérer la réaction, sans perte de matière.

PIÈGE
Dire seulement « on chauffe » ne suffit pas : il faut les deux idées, accélérer la réaction et éviter les pertes de matière grâce à la liquéfaction des vapeurs.

2.2 Choisir le montage qui permet d'éliminer l'éthanol restant (étape c). Expliquer pourquoi l'élimination de l'éthanol est possible par cette méthode.

Données utiles températures d'ébullition : éthanol $78\ ^\circ C$; benzoate d'éthyle $212\ ^\circ C$; acide sulfurique $337\ ^\circ C$

Il s'agit du **montage A**, la distillation fractionnée : le ballon est surmonté d'une colonne de Vigreux, d'un thermomètre en tête de colonne et d'un réfrigérant droit incliné.

L'éthanol, introduit en large excès, est l'espèce la plus volatile du mélange : sa température d'ébullition ($78\ ^\circ C$) est nettement inférieure à celles des autres espèces, en particulier de l'ester ($212\ ^\circ C$). Il se vaporise donc le premier, monte dans la colonne, se liquéfie dans le réfrigérant et est recueilli dans le distillat ; l'ester reste dans le ballon.

Montage A (distillation fractionnée) : l'éthanol a la température d'ébullition la plus basse du mélange.

COMPRENDRE
Le montage C est une distillation simple, sans colonne : la séparation y est moins bonne. La valeur $122\ ^\circ C$ donnée pour l'acide benzoïque est en réalité sa température de fusion ; cela ne change pas la conclusion.

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

Le pictogramme indique que l'acide sulfurique concentré est corrosif : il provoque de graves brûlures de la peau et des lésions des yeux.

Il faut donc porter une blouse fermée, des gants et des lunettes de protection, et manipuler sous la hotte. On l'ajoute lentement au mélange, en agitant.

Blouse, gants, lunettes de protection ; manipulation sous hotte et ajout lent.

2.4 Montrer que les données du spectre RMN sont compatibles avec le produit formé dans la synthèse.

Le benzoate d'éthyle $C_6H_5-COO-CH_2-CH_3$ possède 10 atomes d'hydrogène répartis en trois ensembles : le spectre doit présenter trois signaux, d'intégrations 5, 2 et 3. C'est le cas.

- Multiplet de 8,1 à 7,4 ppm, 5 H : les cinq atomes H du cycle $C_6H_5{}^-$.
- Quadruplet à 4,4 ppm, 2 H : les atomes H du groupe $-CH_2-$. Ils ont 3 voisins (ceux du $-CH_3$), d'où $3+1=4$ pics. Liés à un carbone voisin d'un atome d'oxygène, ils ont un déplacement chimique élevé.
- Triplet à 1,4 ppm, 3 H : les atomes H du groupe $-CH_3$. Ils ont 2 voisins (ceux du $-CH_2-$), d'où $2+1=3$ pics.

Nombre de signaux, intégrations (5, 2, 3) et multiplicités correspondent au benzoate d'éthyle.

COMPRENDRE
Le spectre ne présente aucun signal du proton de $-COOH$ ni de $-OH$: il ne reste ni acide benzoïque ni éthanol. La spectroscopie RMN ne figure plus au programme actuel de la spécialité.

MÉTHODE
Trois vérifications : le nombre de signaux (groupes de protons équivalents), l'intégration (nombre de protons de chaque groupe) et la multiplicité (règle des $n+1$ pics pour n protons voisins).

2.5 Quelle autre méthode aurait-on pu utiliser pour réaliser l'identification du produit formé ? Justifier.

On aurait pu réaliser le spectre infrarouge (IR) du produit : il renseigne sur les liaisons présentes, donc sur les groupes caractéristiques.

Le spectre de l'ester doit présenter la bande fine et intense de la liaison $C=O$ d'un ester, et ne plus présenter la bande large de la liaison $O-H$ de l'acide carboxylique ou de l'alcool de départ.

D'autres réponses sont acceptables : une chromatographie sur couche mince avec un dépôt de benzoate d'éthyle de référence, ou la mesure de la température d'ébullition ($212\ ^\circ C$).

La spectroscopie infrarouge : bande $C=O$ de l'ester présente, bande $O-H$ absente.

2.6 Déterminer la valeur du rendement de la synthèse réalisée au laboratoire.

Données utiles $m_{acide}=2{,}00$ g ; $M_{acide}=122\ g\cdot mol^{-1}$; $V_{éthanol}=20$ mL ; $\rho_{éthanol}=0{,}79\ g\cdot mL^{-1}$; $M_{éthanol}=46{,}1\ g\cdot mol^{-1}$; $m_{ester}=1{,}48$ g ; $M_{ester}=150{,}2\ g\cdot mol^{-1}$

Quantités de matière initiales :

$$n_{acide}=\frac{m_{acide}}{M_{acide}}=\frac{2{,}00}{122}=1{,}64\times10^{-2}\ mol$$

$$n_{éthanol}=\frac{\rho_{éthanol}\,V_{éthanol}}{M_{éthanol}}=\frac{0{,}79\times20}{46{,}1}=0{,}34\ mol$$

Une mole d'acide réagit avec une mole d'éthanol et $n_{acide}<n_{éthanol}$: l'acide benzoïque est le réactif limitant. Si la transformation était totale, on obtiendrait $n_{max}=n_{acide}=1{,}64\times10^{-2}$ mol d'ester.

Quantité d'ester obtenue :

$$n_{ester}=\frac{m_{ester}}{M_{ester}}=\frac{1{,}48}{150{,}2}=9{,}85\times10^{-3}\ mol$$

Rendement :

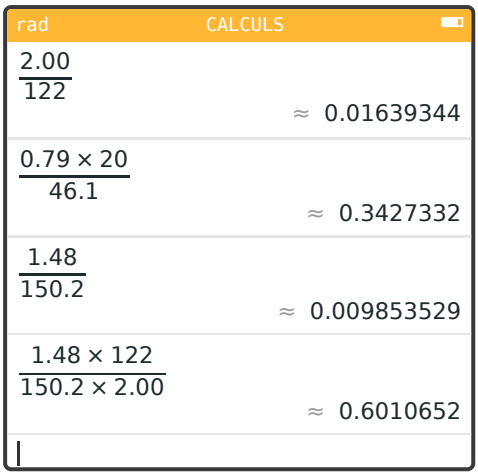
$$\eta=\frac{n_{ester}}{n_{max}}=\frac{9{,}85\times10^{-3}}{1{,}64\times10^{-2}}=0{,}601$$

$\eta=60{,}1\ \%$

PIÈGE
Calculer le rendement sans identifier le réactif limitant, ou à partir de l'éthanol. Le rapport des masses $1{,}48\div2{,}00$ n'est pas un rendement : l'acide et l'ester n'ont pas la même masse molaire.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme les masses et M_{acide}. Vérification par les masses : la masse maximale d'ester est $1{,}64\times10^{-2}\times150{,}2=2{,}46$ g, et $1{,}48\div2{,}46=0{,}60$.

À LA CALCULATRICE



2.7 Proposer une ou plusieurs hypothèses pour justifier que ce rendement est inférieur à 100 %.

- L'estérification est une transformation limitée, comme l'indique la double flèche de l'équation : elle conduit à un état d'équilibre où il reste de l'acide benzoïque, même avec un excès d'éthanol.
- La réaction est lente : après 2 h de chauffage, l'état final n'est peut-être pas atteint.
- Une partie de l'ester est perdue pendant le traitement : distillation, transvasements, décantation, lavage, séchage.

Transformation limitée (équilibre), durée de chauffage insuffisante et pertes lors des étapes de séparation.

COMPRENDRE

Le lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium (étape e) élimine l'acide benzoïque restant et l'acide sulfurique : leur présence montre bien que l'acide n'a pas été entièrement consommé.