L'acide cinnamique

Bac S 2018 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Vérifier la valeur de la masse molaire de l'acide cinnamique, puis donner son état physique à température ambiante en justifiant.

Données utiles $M(\mathrm{C}) = 12\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{H}) = 1\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{O}) = 16\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $T_{\text{fusion}} = 135\ ^\circ\mathrm{C}$

Sur la formule topologique, on compte 9 atomes de carbone (6 dans le cycle, 2 pour $\mathrm{CH{=}CH}$, 1 pour COOH), 8 atomes d'hydrogène et 2 atomes d'oxygène : la formule brute est $\mathrm{C_9H_8O_2}$.

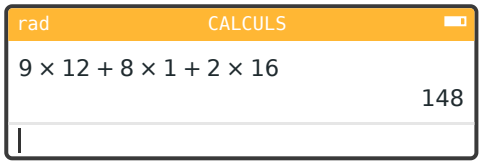
$M = 9\,M(\mathrm{C}) + 8\,M(\mathrm{H}) + 2\,M(\mathrm{O}) = 9 \times 12 + 8 \times 1 + 2 \times 16 = 148\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$: la valeur du tableau est retrouvée.

La température ambiante (environ $20\ ^\circ\mathrm{C}$) est inférieure à la température de fusion ($135\ ^\circ\mathrm{C}$).

$M = 148\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; l'acide cinnamique est **solide** à température ambiante.

PIÈGE
Oublier des hydrogènes non dessinés : chaque carbone du cycle lié à un seul substituant porte un H (5 au total), chaque carbone de la double liaison en porte un, et le groupe OH apporte le huitième.

À LA CALCULATRICE

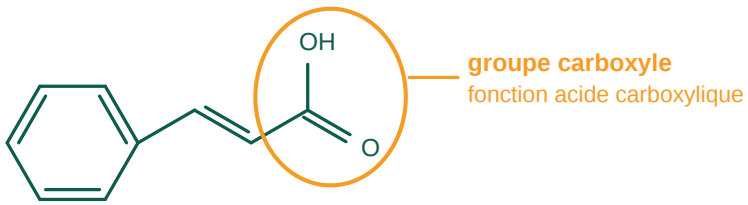


1.2 Recopier la formule de l'acide cinnamique, entourer le groupe caractéristique et nommer la fonction chimique correspondante.

Voir la formule recopiée ci-dessous : le groupe entouré est $-\mathrm{COOH}$.

Groupe **carboxyle**, fonction **acide carboxylique**.

PIÈGE
Entourer seulement OH et répondre « alcool », ou seulement $\mathrm{C{=}O}$. Le carbone, l'oxygène doublement lié et le groupe OH forment un seul groupe caractéristique.



1.2 · Acide cinnamique : le groupe caractéristique est entouré

1.3 Représenter la formule topologique du stéréoisomère A de l'acide cinnamique et nommer le type de stéréoisomérie de configuration qui les lie.

Chaque carbone de la double liaison $\mathrm{C{=}C}$ porte deux substituants différents (H et le cycle pour l'un, H et COOH pour l'autre) : deux dispositions existent. Dans la molécule du tableau, le cycle et le groupe carboxyle sont de part et d'autre de la double liaison (E). Dans A, ils sont du même côté (Z).

A est le stéréoisomère **Z** ; il est lié à l'acide cinnamique par une **stéréoisomérie Z/E** (les deux molécules sont diastéréoisomères).

PIÈGE
Faire tourner le groupe carboxyle autour de la liaison simple ne crée pas un stéréoisomère de configuration. Il faut changer la disposition autour de la double liaison $\mathrm{C{=}C}$.

COMPRENDRE
La stéréoisomérie (Z/E, énantiomères, diastéréoisomères) faisait partie du programme de Terminale S. Elle ne figure plus au programme actuel de la spécialité physique-chimie.



Stéréoisomère A (Z) :
les deux groupes sont du même côté de C=C

1.3 · Formule topologique du stéréoisomère A

2.1 Déterminer la formule brute de la molécule notée B.

Données utiles benzaldéhyde C_7H_6O ; acide malonique $C_3H_4O_4$; acide cinnamique $C_9H_8O_2$ (1.1)

Avec les formules brutes : $C_7H_6O + C_3H_4O_4 \longrightarrow C_9H_8O_2 + H_2O + B$.

Conservation des éléments :

- carbone : $7+3=10$ à gauche, 9 à droite hors B : B contient 1 C ;
- hydrogène : $6+4=10$ à gauche, $8+2=10$ à droite : B ne contient pas de H ;
- oxygène : $1+4=5$ à gauche, $2+1=3$ à droite hors B : B contient 2 O.

B a pour formule brute CO_2 (dioxyde de carbone).

2.2 Choisir le nom officiel de l'acide malonique parmi : acide 2-méthylpropanoïque, acide propanedioïque, acide 3-hydroxypropanoïque. Justifier.

La molécule a une chaîne de trois atomes de carbone, sans ramification (racine « propan »), et un groupe carboxyle à chaque extrémité (terminaison « dioïque »).

Les deux autres noms sont écartés : l'acide 2-méthylpropanoïque a une ramification méthyle et un seul groupe carboxyle ; l'acide 3-hydroxypropanoïque porte un groupe hydroxyle et un seul groupe carboxyle.

L'acide malonique est l'**acide propanedioïque**.

MÉTHODE
Pour choisir un nom : compter les carbones de la chaîne principale (racine), repérer les groupes caractéristiques (terminaison ou préfixe), puis vérifier la formule brute. Ici $C_3H_4O_4$ impose quatre atomes d'oxygène, donc deux groupes carboxyle.

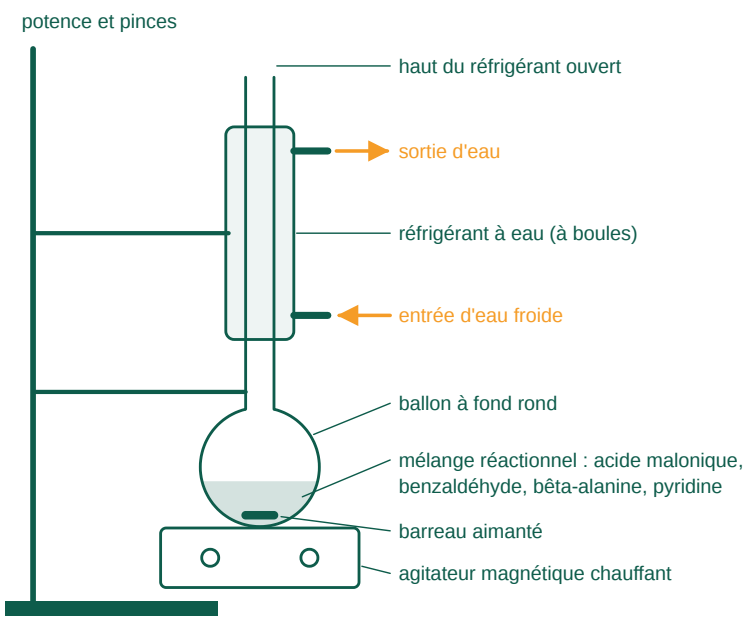
2.3 Faire un schéma légendé du montage utilisé pour réaliser cette synthèse.

Le protocole indique un chauffage à reflux avec agitation : ballon contenant le mélange et le barreau aimanté, posé sur un agitateur magnétique chauffant, surmonté d'un réfrigérant à eau vertical, ouvert en haut ; l'eau entre par le bas et sort par le haut.

Montage de **chauffage à reflux** légendé (schéma ci-dessous).

PIÈGE
Boucher le haut du réfrigérant (surpression dangereuse) ou faire entrer l'eau par le haut (le manchon se remplit mal). Une légende manquante coûte aussi des points.

COMPRENDRE
Chauffer accélère la transformation. Le réfrigérant condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : on chauffe longtemps sans perdre de matière.



2.3 · Montage de chauffage à reflux

2.4 Quelle est la nature de la réaction entre la pyridine et l'acide cinnamique ? Justifier.

L'acide cinnamique $C_6H_5-CH=CH-COOH$ cède un ion H^+ et devient $C_6H_5-CH=CH-COO^-$: c'est un acide. La pyridine C_5H_5N capte cet ion H^+ et devient $C_5H_5NH^+$: c'est une base.

Il y a transfert d'un ion H^+ entre les réactifs : c'est une **réaction acide-base**.

MÉTHODE
Pour reconnaître une réaction acide-base, écrire les deux couples acide/base mis en jeu (ici celui de l'acide cinnamique et le couple $C_5H_5NH^+$ / C_5H_5N), puis vérifier que l'acide de l'un réagit avec la base de l'autre.

2.5 Proposer une justification de l'apparition d'un précipité d'acide cinnamique lors de l'ajout d'acide chlorhydrique concentré.

Données utiles $pK_A = 4{,}4$; pH final égal à 1 ; acide cinnamique peu soluble dans l'eau

Avant l'ajout, la pyridine a transformé l'acide cinnamique en sa base conjuguée, l'ion $C_6H_5-CH=CH-COO^-$, espèce ionique dissoute dans le mélange.

L'acide chlorhydrique amène le pH à 1, valeur inférieure au pK_A du couple (4,4) : c'est alors la forme acide qui prédomine. Les ions H_3O^+ réagissent avec la base :

$$C_6H_5-CH=CH-COO^- + H_3O^+ \longrightarrow C_6H_5-CH=CH-COOH + H_2O$$

L'acide cinnamique reformé est peu soluble dans l'eau (froide, de plus) : il **précipite**.

MÉTHODE
Comparer pH et pK_A : si $pH < pK_A$, l'acide du couple prédomine ; si $pH > pK_A$, c'est la base. Un diagramme de prédominance sur un axe de pH suffit à le justifier.

2.6 Proposer une méthode de récupération de l'acide cinnamique.

L'acide cinnamique est le solide en suspension dans le mélange ; les autres espèces restent dissoutes dans la phase liquide.

On le récupère par **filtration** (de préférence sous pression réduite, sur entonnoir Büchner), puis on le rince à l'eau froide et on le sèche.

PIÈGE
Répondre « extraction par solvant » ou « distillation » : le produit est un solide dans un liquide, la technique adaptée est la filtration.

2.7 Les étudiants ont obtenu 11,6 g d'acide cinnamique. Déterminer la valeur du rendement de la réaction.

Données utiles acide malonique : $m_1 = 25{,}0$ g, $M_1 = 104$ g · mol^{-1} ; benzaldéhyde : $V_2 = 10{,}0$ mL, $\rho = 1{,}04$ g · mL^{-1}, $M_2 = 106$ g · mol^{-1} ; acide cinnamique : $M = 148$ g · mol^{-1}, $m_{\text{exp}} = 11{,}6$ g

Quantités initiales :

$n_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{25{,}0}{104} = 0{,}240$ mol (acide malonique)

$n_2 = \dfrac{\rho V_2}{M_2} = \dfrac{1{,}04 \times 10{,}0}{106} = 9{,}81 \times 10^{-2}$ mol (benzaldéhyde)

Les nombres stœchiométriques des deux réactifs valent 1 et $n_2 < n_1$: le benzaldéhyde est le réactif limitant.

Une mole de benzaldéhyde donne une mole d'acide cinnamique : $n_{\text{max}} = n_2$, soit

$m_{\text{max}} = n_2 \times M = 9{,}81 \times 10^{-2} \times 148 = 14{,}5$ g

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} = \frac{m_{\text{exp}}\, M_2}{\rho\, V_2\, M} = \frac{11{,}6 \times 106}{1{,}04 \times 10{,}0 \times 148}$$

$\eta = 0{,}799$, soit un rendement d'environ $80\ \%$.

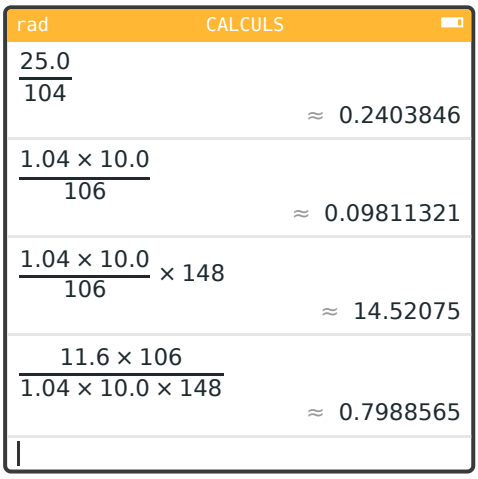
PIÈGE

Prendre l'acide malonique comme référence parce que sa masse est donnée directement. Le rendement se calcule toujours par rapport au réactif limitant, qu'il faut identifier en comparant les quantités de matière.

COMPRENDRE

Les données ont trois chiffres significatifs, le résultat aussi. Garder la valeur non arrondie de m_{max} dans la calculatrice : avec $14{,}5$ arrondi on lit $0{,}800$, avec la valeur exacte $0{,}799$.

À LA CALCULATRICE



3 Estimer la masse de xuan shen nécessaire pour obtenir 10 g d'acide cinnamique.

Données utiles teneur : 0,35 mg d'acide cinnamique par gramme de végétaux ; rendement de l'extraction : 80 %

Le rendement de l'extraction est de 80 % : pour récupérer $m = 10$ g, la plante doit contenir

$$m_{\text{contenue}} = \frac{m}{0{,}80} = \frac{10}{0{,}80} = 12{,}5 \text{ g} = 1{,}25 \times 10^4 \text{ mg}$$

Un gramme de xuan shen contient 0,35 mg d'acide cinnamique. Par proportionnalité :

$$m_{\text{plante}} = \frac{1{,}25 \times 10^4}{0{,}35} \times 1 \text{ g} = 3{,}6 \times 10^4 \text{ g}$$

Il faut environ 36 kg de xuan shen pour obtenir 10 g d'acide cinnamique.

PIÈGE
Multiplier par 0,80 au lieu de diviser : avec des pertes, la plante doit contenir plus que 10 g. Attention aussi à convertir les grammes en milligrammes avant la proportionnalité.

COMPRENDRE
La synthèse fournit 11,6 g à partir de quelques dizaines de grammes de réactifs, alors que l'extraction demande 36 kg de plante : la synthèse au laboratoire est bien plus économique, ce qui répond à l'objectif de l'exercice.

À LA CALCULATRICE

