

Thème : Lois et modèles  
Partie : Temps, mouvement et évolution.  
TP 21 : Stéréoisométrie Z/E

Source : D'après M. Boissier

Vous disposez de deux composés, l'acide fumarique et l'acide maléique (diacides) de formule brute  $C_4H_4O_4$ .

I. Sécurité.

Dessiner le pictogramme correspondant aux risques lié à ces deux composés en aidant des fiches de sécurité fournies page 5.

Documents 1 et 2 :

Fiches techniques et de sécurité (voir fiches annexes).

II. Propriétés physiques :

1. La température de fusion.

Document 3 : Vidéo sur le principe de fonctionnement du banc Kofler.

[http://www.dailymotion.com/video/x34v9d\\_banc-kofler\\_tech](http://www.dailymotion.com/video/x34v9d_banc-kofler_tech) par STEPHY 72

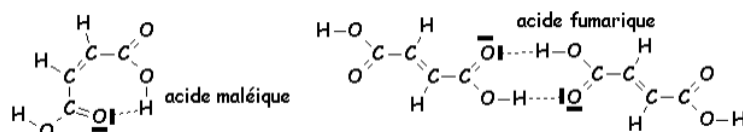
Document 4 : Banc Kofler avec le composé 1.



- 1.1. Rappeler la définition de la température de fusion.
- 1.2. Identifier le **composé 1** à partir de la valeur lue sur le banc Kofler.  
 $T_{\text{fusion}}$  (Acide fumarique) : 287 °C       $T_{\text{fusion}}$  (Acide maléique) : 131 °C
- 1.3. Expliquer et attribuer les noms usuels aux acides présentés dans le document 5.  
 « acide (E)-but-2-èn-1,4-dioïque » et « acide (E)-but-2-èn-1,4-dioïque »

Document 5 : Liaisons intra et intermoléculaires.

Les diacides donnent souvent des liaisons intra et inter moléculaires.



Donner une explication de la différence de température de fusion de ces deux diacides.

## 2. La solubilité.

- 2.1. Rappeler la définition de la solubilité. Donner son unité.
- 2.2. Proposer un protocole afin d'identifier les composés à partir de leur solubilité en ayant soin d'économiser au mieux les produits ?

**Faire valider votre protocole par le professeur.**

Réaliser votre expérience. Conclure.

## III. Propriétés acido-basique des acides maléique et fumarique.

### 1. pH de solutions d'acide maléique et fumarique.

- 1.1. Préparer 100 mL de deux solutions d'acide maléique ( $S_m$ ) et d'acide fumarique ( $S_f$ ) à  $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  en précisant le protocole à réaliser et le matériel à utiliser.
- 1.2. Mesurer les pH ( $\text{pH}_A$  et  $\text{pH}_B$ ) des deux solutions (les pH-mètres sont déjà étalonnés).  
Quel est le plus acide des deux ?
- 1.3. A partir des formules des acides maléique et fumarique, expliquer pourquoi la deuxième acidité ( $\text{pK}_{A2}$ ) de l'acide maléique est si élevée.

### 2. Etude des $\text{pK}_A$ des deux diacides.

Document 6, 7 et 8 : Dosages des deux diacides. (En annexe).

#### 2.1. Acide maléique.

- 2.1.1. Rappeler la méthode graphique afin de déterminer le  $\text{pK}_A$  d'un acide faible.
- 2.1.2. A quoi correspondent les deux sauts de pH visible dans les zones 1 et 2 ?
- 2.1.3. Déterminer graphiquement les  $\text{pK}_{A1}$  et  $\text{pK}_{A2}$  de l'acide maléique. Vérifier vos résultats avec ceux de la fiche en annexe.

#### 2.2. Acide fumarique.

- 2.2.1. Peut-on distinguer les deux  $\text{pK}_A$  de l'acide fumarique ? Justifier.
- 2.2.2. Déterminer l'un des  $\text{pK}_A$  de l'acide fumarique. Vérifier avec la fiche en annexe.
- 2.2.3. Ecrire les formules des espèces chimiques présentes dans la zone 1 du document 7.

#### IV. Séparation des acides maléique et fumarique.

Matériel et produits à disposition :

Becher à chromatographie, éluant constitué d'éthanol, plaque d'aluminium sur laquelle est placée une couche de silice poreuse, capillaire, film plastique ou parafilm, trois solutions d'acide fumarique, acide maléique, mélange acide fumarique-acide maléique chacune à 1 % dans l'éther diéthylique.

Expérience :

- Préparer l'éluant : placer l'éluant dans un bécher (0,5 cm de hauteur). Couvrir le bécher avec du parafilm que l'on étire.
- Préparer le support : sur la plaque à chromatographie sur laquelle est placée une couche de silice poreuse, tracer au crayon de papier (sans appuyer sur le crayon et sur le coté silice), une ligne parallèle au bord inférieur à environ 1 cm de celui-ci.
- Réaliser la chromatographie : sur la ligne horizontale, faire trois tâches (en utilisant des capillaires différents) avec :
  - (1) acide fumarique
  - (2) acide maléique
  - (3) mélange acide fumarique-acide maléique
- Sécher la plaque puis la placer délicatement dans le bécher (il faut que la ligne tracée soit au-dessus du niveau de l'éluant) et laisser éluer sans remuer le bécher. Sortir la plaque avant que le front de l'éluant n'atteigne le bord supérieur.
- Sécher la plaque.
- Pour visualiser les tâches, placer la plaque sous une lampe à UV et entourer les différentes tâches.

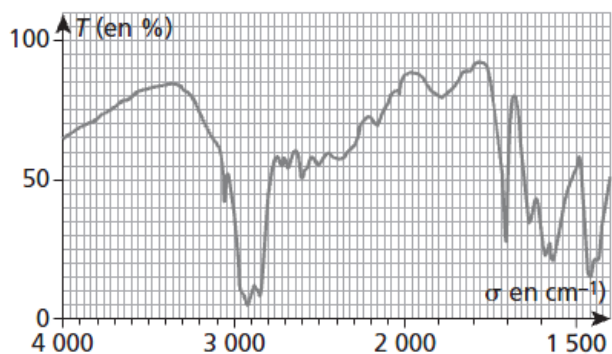
Observations :

1. Dessiner le chromatogramme obtenu. Que peut-on en déduire ?
2. Quel est l'acide ayant migré le plus vite ?

V. Etude des spectres I.R.

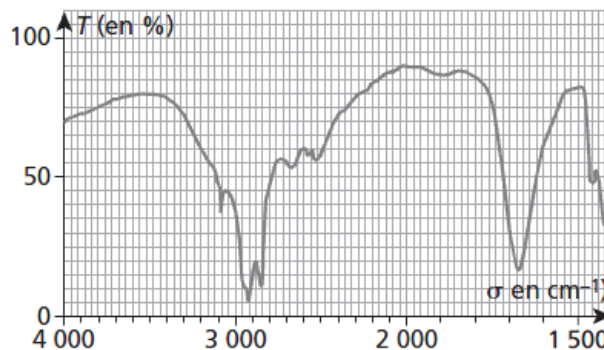
1. Identifier les raies caractéristiques du groupement carboxyle sur les spectres.
2. A quoi correspond la bande vers  $1680\text{ cm}^{-1}$  ?

Acide maléique



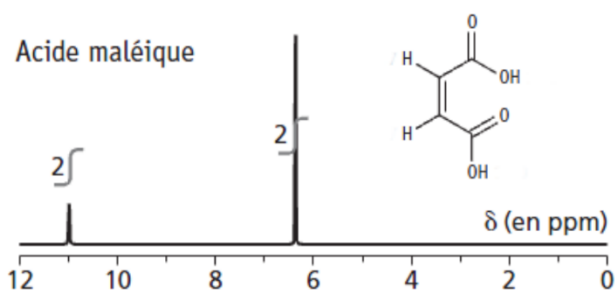
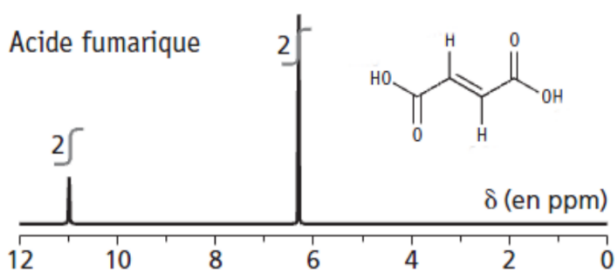
Spectre 1

Acide fumarique



Spectre2

VI. Etude des spectres R.M.N.



1. Entourer les protons équivalents dans les deux molécules.
2. Justifier l'existence d'un seul pic dans les deux massifs présents pour chaque acide.
3. A quels protons correspondent les pics à 11 ppm ? Justifier.

Document 1 : Fiche technique de l'acide fumarique. (Source : Merckmillipore.com).

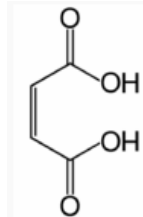
Informations de sécurité selon GHS	
Hazard Statement(s)	H319: Provoque une sévère irritation des yeux.
Precautionary Statement(s)	P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
Signal Word	Attention
Hazard Pictogram(s)	
RTECS	LS9625000
Classe de stockage	10 - 13 Autres liquides ou matières solides
WGK	WGK 1 pollue faiblement l'eau

Données physiques et chimiques	
Température d'ignition	375 °C
Solubilité dans l'eau	4.9 g/l (20 °C)
Point de fusion	287 °C
Masse molaire	116.07 g/mol
Densité	1.64 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Valeur pH	2.1 (4.9 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C)
Point d'ébullition	290 °C (1013 hPa) (sublimé)
Pression de vapeur	< - 0.001 hPa (20 °C)
Point d'inflammation	230 °C

<i>Produit</i>	<i>pK<sub>a1</sub></i>	<i>pK<sub>a2</sub></i>
<i>Acide fumarique</i>	3,03	4,44

Document 2 : Fiche technique de l'acide maléique. (Source : Merckmillipore.com).

Formule semi-développée



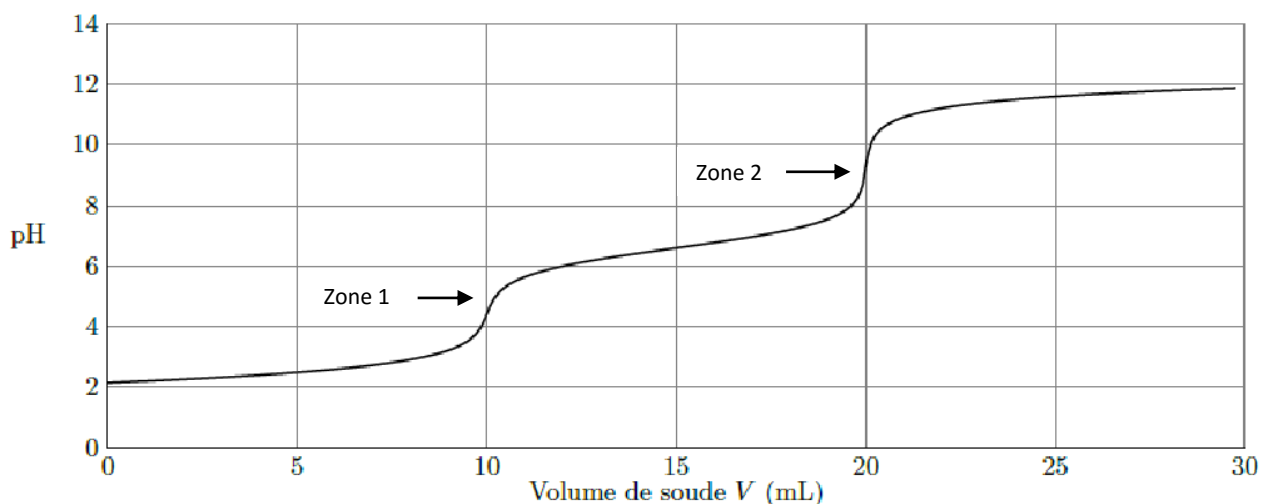
Informations de sécurité selon GHS	
Hazard Statement(s)	H302: Nocif en cas d'ingestion. H315: Provoque une irritation cutanée. H317: Peut provoquer une allergie cutanée. H319: Provoque une sévère irritation des yeux. H335: Peut irriter les voies respiratoires.
Precautionary Statement(s)	P280: Porter des gants de protection. P302 + P352: EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: laver abondamment à l'eau et au savon. P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
Signal Word	Attention
Hazard Pictogram(s)	
RTECS	OM9625000
Classe de stockage	10 - 13 Autres liquides ou matières solides
WGK	WGK 1 pollue faiblement l'eau
Disposal	3 Les réactifs organiques liquides relativement stables du point de vue chimique sont rassemblés dans le récipient A. S'ils contiennent des halogènes, les mettre dans le récipient B. Résidus solides: récipient C.

Données physiques et chimiques	
Solubilité dans l'eau	478.8 g/l (20 °C)
Point de fusion	130 - 135 °C
Masse molaire	116.07 g/mol
Densité	1.59 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Bulk density	750 - 800 kg/m <sup>3</sup>
Valeur pH	1.3 (100 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C)
Pression de vapeur	< - 0.1 hPa (20 °C)
Point d'inflammation	>100 °C

Produit	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
Acide maléique	1,83	6,59

Document 6 : Courbe de dosage de l'acide maléique par la soude suivi par pH-métrie.

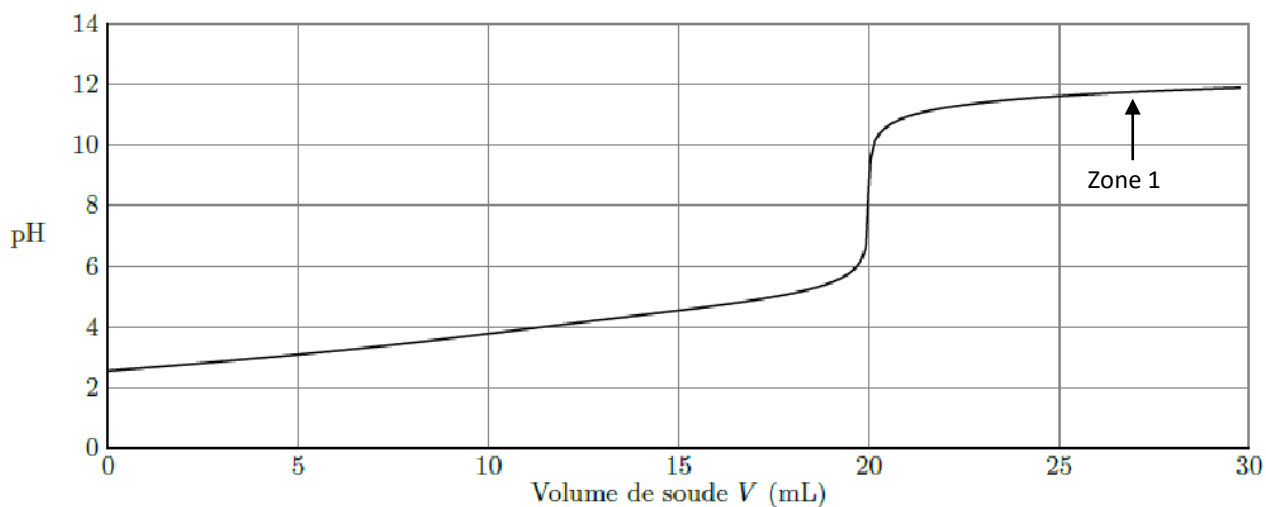
Documents de Physique-Chimie – M. MORIN



Le volume d'essai en acide maléique est  $V = 100 \text{ mL}$ .

La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium (soude) est  $C_b = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$

Document 7 : Courbe de dosage de l'acide fumarique par la soude suivi par pH-métrie.



Le volume d'essai en acide fumarique est  $V = 100 \text{ mL}$ .

La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium (soude) est  $C_b = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$

Document 8 : Distinction des  $pK_A$  d'un diacide lors d'un suivi pH-métrique.

Règle empirique :  
 Si  $\Delta pK_A > 4$  alors les  $pK_A$  sont distinguables et mesurables.  
 Si  $\Delta pK_A < 4$  alors les  $pK_A$  ne sont pas distinguables. Seule la seconde acidité ( $pK_{A2}$ ) est mesurable.