

TS/C5/ECE/Acide fumarique ou acide maléique ?

Contexte :

L'acide fumarique et l'acide maléique sont des diacides qui sont **stéréoisomères** : ils ont la même formule brute, la même formule développée plane mais ils ne sont pas superposables (ils ne diffèrent que par leur représentation spatiale). L'objectif du TP est d'étudier les possibilités de différencier par une méthode physique ou chimique ces deux stéréoisomères.

DOCUMENTS MIS A DISPOSITION :

Document 1 : Données physico- chimiques concernant les deux stéréoisomères :

Acide maléique : (Z)-but-2-ène-1,4-dioïque		Acide fumarique : (E)-but-2-ène-1,4-dioïque	
Formule brute	C ₄ H ₄ O ₄	Formule brute	C ₄ H ₄ O ₄
Masse molaire	116 g/mol	Masse molaire	116g/mol
Température de fusion	131°C	Température de fusion	287°C
Solubilité dans l'eau à 25°C	780 g · L ⁻¹	Solubilité dans l'eau à 25°C	6,3 g · L ⁻¹
pKa ₁ AH ₂ /AH ⁻	1,8	pKa ₁ AH ₂ /AH ⁻	3,0
pKa ₂ AH ⁻ /A ²⁻	6,6	pKa ₂ AH ⁻ /A ²⁻	4,4

Document 2 : Titrage d'un di-acide (AH₂) par une base forte :

► Quand les deux valeurs de pKa sont suffisamment éloignées, la base réagit avec chaque acidité séparément l'une après l'autre : la courbe de titrage présente deux sauts de pH.

► Quand les deux valeurs de pKa sont très proches, il n'est pas possible de distinguer les deux acidités, la base réagit avec les deux acidités en même temps : la courbe de titrage présente un seul saut de pH.

MATERIEL A DISPOSITION :

- pH-mètre + tampon pH7 et pH4 + système d'acquisition avec logiciel LatisPro ;
- Pipette jaugée de 5 mL + propipette ;
- Burette graduée + système d'agitation magnétique ;
- Solutions de soude (Na⁺_(aq) + HO⁻_(aq)) de concentration : C_B = 1,0×10⁻² mol.L⁻¹ ;
- Solution S_A (S_A est une solution d'acide maléique ou d'acide fumarique) à t_A ≈ 1g.L⁻¹.

TRAVAIL A EFFECTUER :

- 1) Proposer un protocole expérimental permettant de réaliser le titrage pH-métrique d'une prise d'essai V_A = 5,0 mL de solution S_A par la solution de soude disponible. Faire un schéma détaillé du dispositif de titrage. APPEL 1
- 2) Réaliser le titrage (Acquisition /Pas à Pas/ Titrage) faire une acquisition du pH tous les 0,5 mL de soude versé (entré au clavier) ; le volume total de solution titrante versée sera de 15 mL. APPEL 2
- 3) Identifier la solution S_A. Ecrire la ou les équation(s)-bilan(s) support du titrage.
- 4) Donner les formules semi-développées et topologiques de chacun des deux acides, justifier leurs noms en nomenclature officielle. Par quel type de stéréoisoméris sont-elles liées ?
- 5) Proposer deux autres méthodes pour différencier les deux stéréo-isomères. Les réaliser si temps.

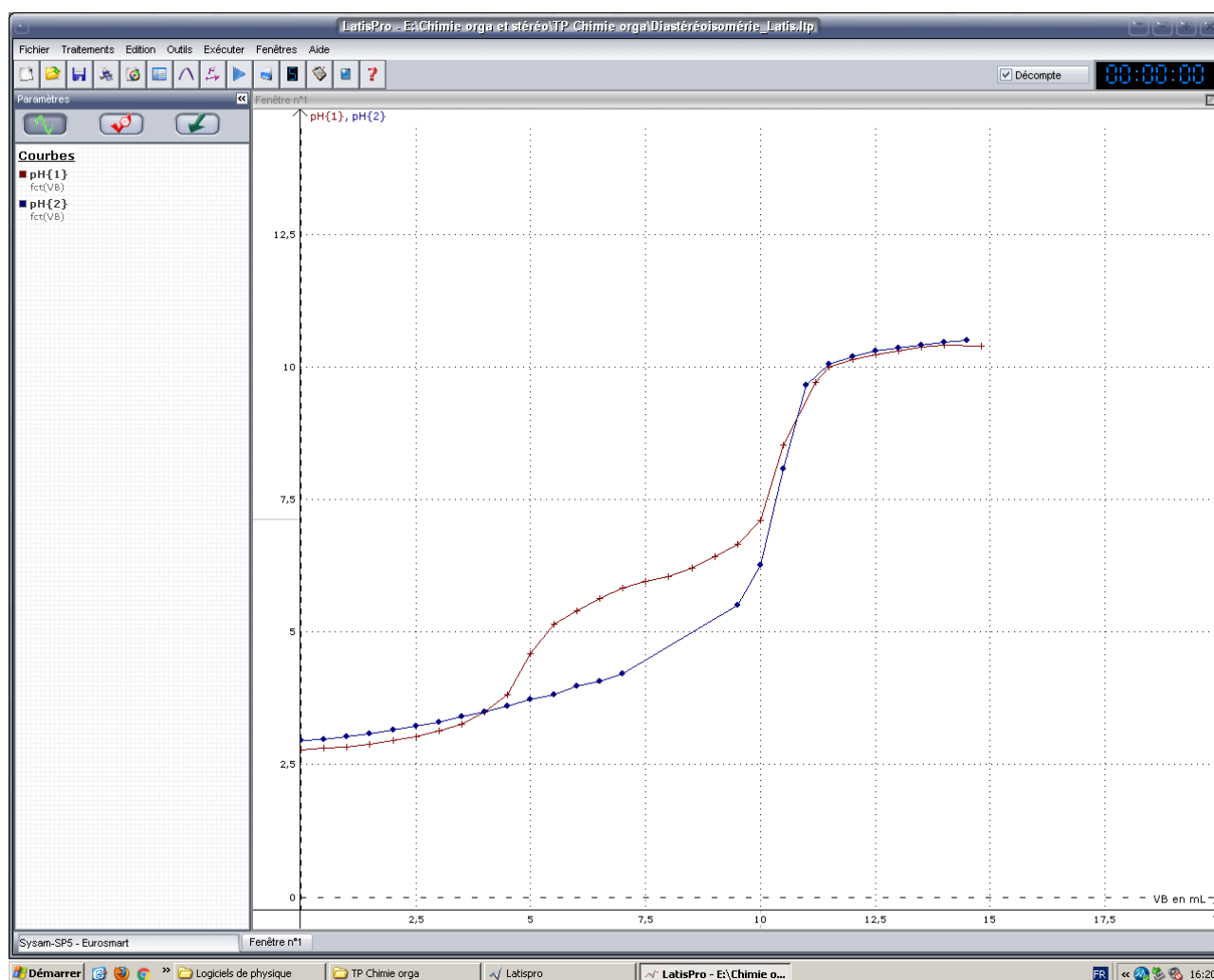
BONUS : Montrer que les différences de propriétés des deux molécules s'expliquent par la différence de polarité et la différence dans l'établissement de liaisons hydrogène intra ou inter-moléculaires de l'acide maléique ou de l'acide fumarique.

CORRECTION :

1) Protocole du titrage :

- Remplir une burette graduée de 25,0 mL de solution de soude après l'avoir rincée (à l'eau et à la soude), ajuster le zéro.
- Prélever à l'aide d'une pipette jaugée de 5,0 mL la prise d'essai $V_A = 5,0$ mL de solution S_A d'acide à identifier et l'introduire dans un becher de 50 mL.
- Installer le becher au dessus du dispositif d'agitation sous la burette, placer la sonde du pH-mètre, préalablement étalonné, dans le becher, ajouter un peu d'eau distillée pour que la sonde soit correctement immergée.
- Procéder au titrage par addition successive de volume de soude dans le becher, l'acquisition des valeurs de pH s'effectue après paramétrage du logiciel d'acquisition LatisPro.

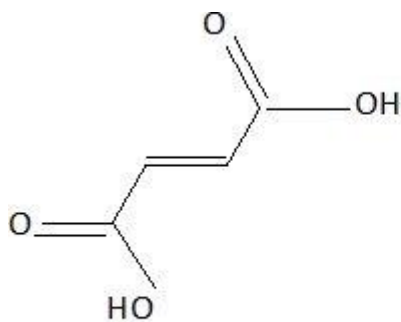
2) 3) Réalisation et identification de la solution S_A : selon la nature de S_A , on obtient une des deux courbes suivantes :



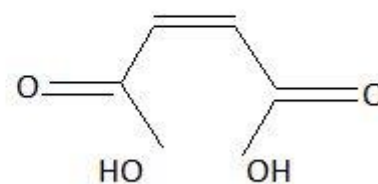
- Si la courbe présente un seul saut de pH (ici courbe bleue), S_A est une solution d'acide fumarique, la réaction de titrage est : $AH_2 + 2 HO^- \rightarrow A^{2-} + 2 H_2O$
- Si la courbe présente deux sauts de pH (ici courbe rouge), S_A est une solution d'acide maléique, la réaction de titrage est : $AH_2 + HO^- \rightarrow HA^- + H_2O$ (1^{er} saut) puis : $HA^- + HO^- \rightarrow A^{2-} + H_2O$ (2^{ième} saut)

4) En topologique :

Ces deux molécules sont stéréoisomères non images l'une de l'autre dans un miroir : ce sont des diastéréoisomères.



Acide fumarique



Acide maléique

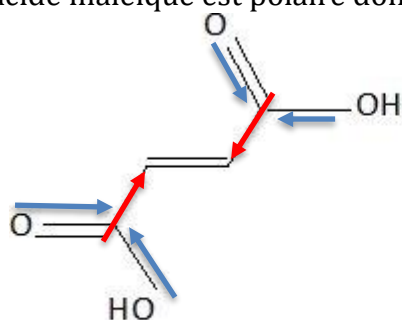
5) Autres méthodes : comme tous les diastéréoisomères, les 2 molécules **ont des propriétés physiques différentes**, on pourrait les différencier en mesurant leur température de fusion (sur banc Köfler) ou en les solubilisant dans un même volume d'eau (si on prend 1 g de chaque molécule, l'acide maléique devrait se solubiliser dans 100 mL d'eau, pas l'acide fumarique : il restera des cristaux non solubilisés)

BONUS :

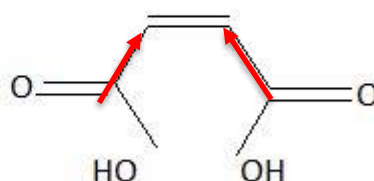
POLARITE (rappel 1^{er} S) : l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome de carbone, il « tire » à lui les électrons, la liaison C-O est polarisée, on matérialise cette polarisation par un vecteur (appelé moment dipolaire/ orientation : vers l'atome le moins électronégatif). Par addition (vectorielle) des moments dipolaires de chaque liaison, on déduit que :

L'acide fumarique est apolaire (les moments dipolaires s'annulent) donc peu soluble dans l'eau.

L'acide maléique est polaire donc soluble dans l'eau (solvant polaire)

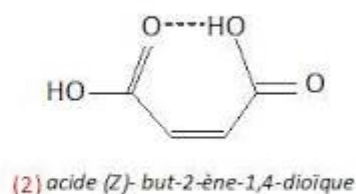
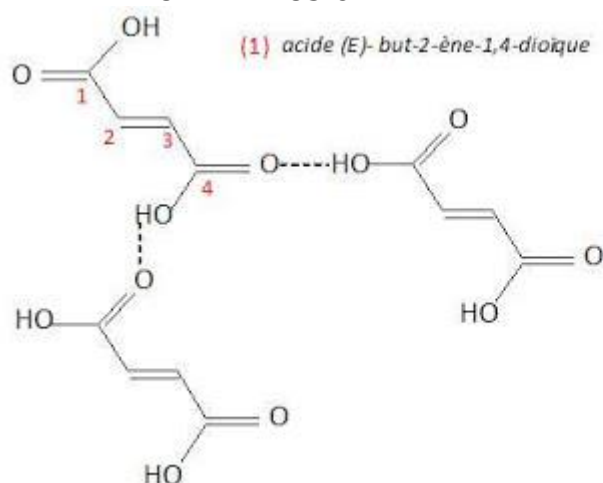


Acide fumarique



Acide maléique

TEMPERATURE DE FUSION



Acide maléique (Z) : liaisons hydrogène surtout intramoléculaires

Acide fumarique (E) : liaisons hydrogène intermoléculaires.

Plus les **forces intermoléculaires** sont fortes, plus la température de fusion d'une substance est élevée car à la fusion, on doit rompre les liaisons hydrogène intermoléculaires, donc la température de fusion de l'acide maléique qui en établit moins (de part sa géométrie spatiale, les liaisons **intramoléculaires** sont favorisées) est inférieure à celle de l'acide fumarique.