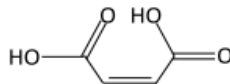
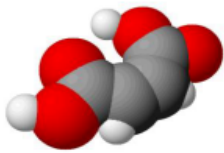
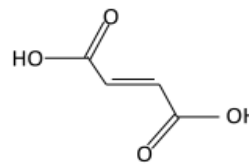
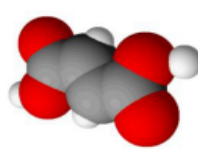


Document 1 : acide maléique et acide fumarique**Acide maléique****Propriétés chimiques**

Formule brute : $C_4H_4O_4$
 Masse molaire : $116,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 pK_A : $pK_{A,1} = 1,83$
 $pK_{A,2} = 6,59$

Propriétés physiques

Température de fusion : 131°C
 Solubilité dans l'eau à 25°C : $780 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
 Densité : $1,63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Acide fumarique**Propriétés chimiques**

Formule brute : $C_4H_4O_4$
 Masse molaire : $116,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 pK_A : $pK_{A,1} = 3,03$
 $pK_{A,2} = 4,44$

Propriétés physiques

Température de fusion : 287°C
 Solubilité dans l'eau à 25°C : $6,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
 Densité : $1,59 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

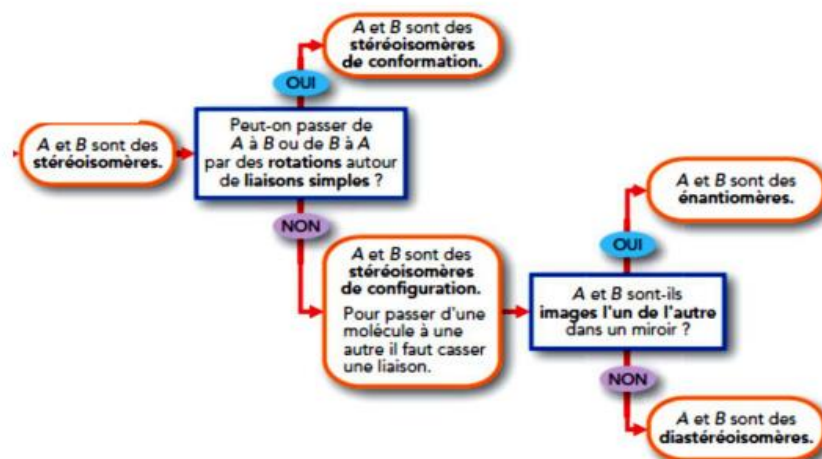
Document 2 : Stéréoisomères – Énantiomères - Diastéréoisomères

Deux molécules sont **stéréoisomères** lorsqu'elles ont la même formule plane sans pour autant être superposables. Par exemple, les isomères Z et E ci-contre sont des stéréoisomères.



Stéréoisomère Z

Stéréoisomère E

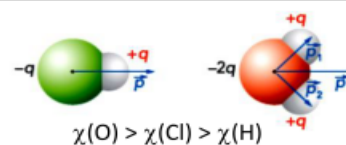
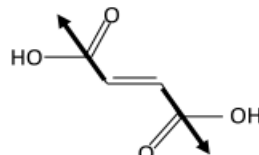
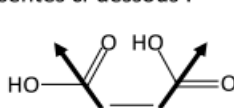
**Document 3 : Liaisons polarisées – Liaisons hydrogène**

• Une liaison entre deux atomes A et B est **polarisée** si ces deux atomes ont des électronégativités χ différentes.

Elle est caractérisée par son un **moment dipolaire** \vec{p} .

Une **molécule est polaire** si son moment dipolaire, somme géométrique des moments dipolaires de toutes ses liaisons est non nul.

Les moment dipolaires des deux groupes carboxyle des molécules d'acide maléique et d'acide fumarique sont représentés ci-dessous :



$$\chi(\text{O}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{H})$$

• Une **liaison hydrogène** se forme lorsqu'un atome d'hydrogène H lié à un atome A, très électronégatif, interagit avec un atome B, lui aussi très électronégatif et porteur d'un **doublet non liant**.

A et B peuvent être le fluor F, l'oxygène O, l'azote N ou le chlore Cl. Une liaison hydrogène n'est pas une liaison covalente : aussi elle est représentée par un **trait en pointillés**.



• Un composé **moléculaire polaire** est généralement soluble dans un **solvant polaire**.
 Un composé **moléculaire apolaire** est généralement soluble dans un **solvant apolaire**.

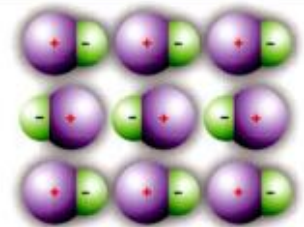
Document 4 : Cohésion des solides moléculaires

• Un **solide moléculaire** est constitué de **molécules** régulièrement réparties dans l'espace. La cohésion d'un solide moléculaire est assurée par deux types **d'interactions intermoléculaires** :

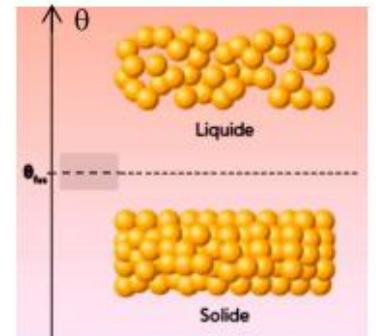
- les interaction de Van der Waals : interaction entre dipôles électriques ;
- les liaisons hydrogène.

• Lorsqu'on chauffe un solide moléculaire, **l'énergie thermique** apportée au solide peut :

- conduire à une élévation de température du solide avec **accroissement de l'agitation des molécules** et **rupture des interactions inter et intramoléculaires**.
- provoquer **la fusion** du solide moléculaire, la **température restant constante**.



Doc. 11 Interactions dipôles-dipôles dans le chlorure d'iode ICl solide.



Document 5 : acide et pK_A

Un acide carboxylique est caractérisé par son pK_A .

Plus l'acide carboxylique est fort, plus il cède facilement le proton du groupe carboxyle et plus son pK_A est petit.

1. Écrire les formules semi-développées des acides maléique et fumarique. Identifier le stéréoisomère Z et le stéréoisomère E.
2. Ces deux molécules sont-elles des stéréoisomères de conformation ou de configuration ? Sont-elles des molécules énantiomères ou des molécules diastéréoisomères ? Justifier les deux réponses.
3. Etudier la polarité des deux molécules.
- 4.a. L'eau est-elle un solvant polaire ou apolaire ?
- 4.b. Interpréter la grande différence de solubilité de ces deux acides dans l'eau à 25°C.
5. Quel acide présente une liaison intramoléculaire ? La représenter sur sa formule semi-développée.
6. Interpréter, d'un point de vue des interactions inter et intramoléculaires, la grande différence de température de fusion entre les deux acides.
7. Interpréter la grande différence de pK_A entre les deux groupes carboxyles de l'acide maléique.

II. DISCRIMINATION DE L'ACIDE MALEIQUE ET DE L'ACIDE FUMARIQUE

On dispose de deux flacons notés A et B, l'un contenant de l'acide maléique solide pur et l'autre contenant de l'acide fumarique solide pur. Les flacons n'ont pas d'étiquette pour distinguer les deux acides...

1. Proposer plusieurs protocoles expérimentaux permettant de distinguer l'acide maléique de l'acide fumarique. Le matériel disponible est présent sur un chariot.

Rédiger les protocoles de manière précise et concise.

Faire contrôler les protocoles avant de continuer.

2. Réaliser les expériences permettant de distinguer les deux acides, en suivant les protocoles proposés.

Noter vos observations.

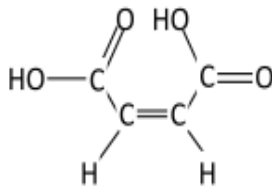
Identifier alors les deux flacons A et B.

Correction.

I. EXTRAIRE ET EXPLOITER DES INFORMATIONS

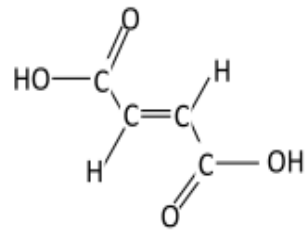
1. Formules semi-développées (doc.1&2):

Acide maléique



stéréoisomère Z

Acide fumarique



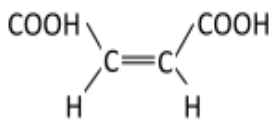
stéréoisomère E

2. Pour passer d'une molécule à l'autre il faut :

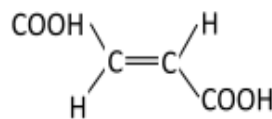
- casser une liaison de la double liaison C = C
- faire tourner le groupe d'atomes – CH–COOH
- reformer la double liaison C = C.

Les deux molécules sont donc des **stéréoisomères de configuration** (doc.2).

Les deux stéréoisomères de configuration **ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir plan** : ce sont donc des **diastéréoisomères** (doc.2).



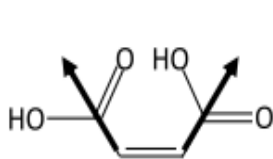
Acide maléique



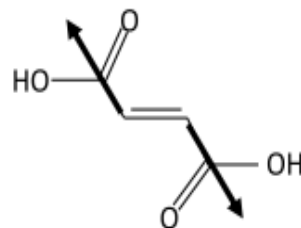
Acide fumarique

3. Le document 3 montre que la somme des moments dipolaires des groupes carboxyles (flèches noires) est nulle pour l'acide fumarique : **l'acide fumarique est une molécule apolaire.**

En revanche la molécule d'acide maléique a un moment dipolaire non nul : **l'acide maléique est une molécule polaire.**

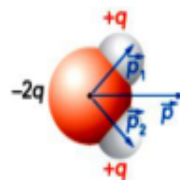


Acide maléique



Acide fumarique

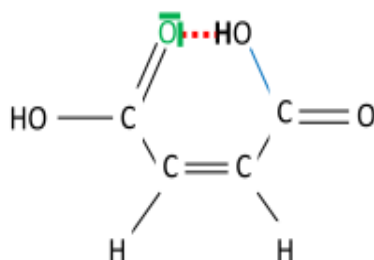
4.a. L'eau est un solvant polaire comme l'indique le schéma du document 3 ci-contre :



4.b. Les composés polaires sont généralement solubles dans les solvants polaires (doc.3). Ainsi l'acide maléique, composé polaire, est très soluble dans l'eau (780 g.L^{-1}). En revanche, l'acide fumarique, composé apolaire est faiblement soluble dans l'eau ($6,3 \text{ g.L}^{-1}$).

5. Seul l'acide maléique présente une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'un des doublets non liants de l'atome d'oxygène (en vert) et l'atome d'hydrogène (en gras).

La liaison hydrogène est représentée en pointillés rouges.



6. Les molécules d'acide maléique et d'acide fumarique établissent des **liaisons hydrogène intermoléculaires** assurant la cohésion du solide moléculaire.

L'acide maléique établit une **liaison hydrogène intramoléculaire** : ainsi un seul groupe **hydroxyle** – OH est disponible pour des liaisons hydrogène intermoléculaires avec d'autres molécules l'acide maléique.

En revanche, l'acide fumarique peut établir des liaisons hydrogène intermoléculaires avec deux groupes hydroxyles.

Il faut donc apporter plus d'énergie thermique pour rompre les liaisons hydrogène de l'acide fumarique qu'il ne faut en apporter pour rompre les liaisons hydrogène de l'acide maléique. Cela explique que l'acide fumarique ait une température de fusion plus grande que celle de l'acide maléique (287°C contre 131°C) (doc.1).

7. Plus un acide carboxylique est fort, plus il cède facilement le proton du groupe carboxyle et plus son pK_A est petit (doc.5).

Or, le proton du groupe carboxyle de la liaison hydrogène intramoléculaire de l'acide maléique est nettement moins disponible que celui du second groupe carboxyle. Cela explique la grande différence de pK_A entre les deux groupes carboxyles de l'acide maléique.

II. DISCRIMINATION DE L'ACIDE MALEIQUE ET DE L'ACIDE FUMARIQUE

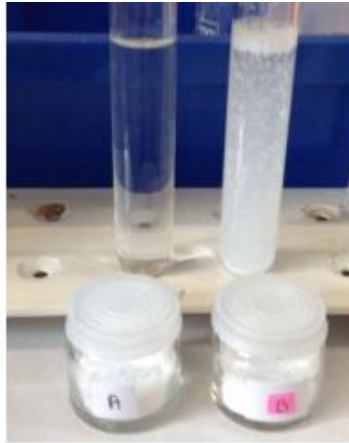
**Démarche
d'Investigation**

1.&2. Protocole pour tester la solubilité

Plusieurs protocoles sont possibles pour tester la solubilité, mais il est conseillé d'aiguiller les élèves vers une masse de soluté pas plus grande que 0,50g.

Mesurer une masse de 0,50 g du composé A et l'introduire dans une fiole jaugée à 50,0 mL ou un tube à essai. Compléter la fiole avec de l'eau distillée ou ajouter 10,0 mL d'eau distillée dans le tube à essais. Boucher puis agiter pour homogénéiser.

Effectuer les mêmes opérations avec le composé B.



Le composé A est plus soluble dans l'eau que le composé B. Le composé A est donc l'acide maléique (780 g.L^{-1}) et le composé est l'acide fumarique ($6,3 \text{ g.L}^{-1}$).

Protocole pour tester la température de fusion :

Après avoir étalonné le banc Kofler, déposer une pointe de spatule du composé A au niveau de la partie froide du banc, et pousser doucement l'échantillon à l'aide du curseur. Lorsque l'échantillon change d'état, relever sa température de fusion à l'aide du curseur.

Répéter ces opérations avec l'échantillon B.



Le composé B ne fusionne pas même au bout du banc Kofler (260°C environ).

En revanche, le composé B fusionne pour une température voisine de 130°C .

Ces résultats sont cohérents avec les température de fusion de l'acide fumarique ($T_{\text{fus}} = 287^\circ\text{C}$) et de l'acide maléique ($T_{\text{fus}} = 131^\circ\text{C}$).

Protocole pour tester le pKa (optionnel) :

Mesurer le pH des solutions préparées en a.



pH de la solution A



pH de la solution B

À concentration apportée égale, la solution préparée avec le composé A est plus acide que celle préparée avec le soluté B,

Le soluté A est l'acide maléique et le soluté B est l'acide fumarique. C'est cohérent avec les données : le premier pK_A de l'acide maléique étant plus faible que celui de l'acide fumarique, une solution d'acide maléique aura un pH plus petit que celui d'une solution d'acide fumarique.