

| |
|--|
| $C_4H_4O_4$? Votre identité s'il vous plait ? |
|--|

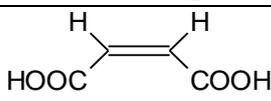
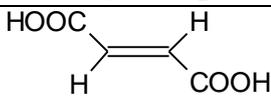
Vous disposez de deux composés de formule brute $C_4H_4O_4$. A température ambiante et sous pression atmosphérique, ils sont à l'état solide. Les fiches sanitaires de ces produits - données par l'Institut scientifique de la Santé Publique - sont aux adresses suivantes :

<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn1173.html> <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn1186.html>

On trouve :

| Produits | Point de fusion /°C | Solubilité dans l'eau /g/100 mL | Densité relative avec l'eau | pK_{a1} | pK_{a2} |
|-----------------|---------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|
| Acide maléique | 131 | 78 | 1,59 | 1,83 | 6,59 |
| Acide fumarique | > 250 | 0,63 | 1,63 | 3,03 | 4,44 |

Préliminaires : Donner le nom normalisé de ces deux espèces

| | Acide maléique | Acide fumarique |
|-------------------------|---|---|
| Formule semi-développée |  |  |
| Nom normalisé ? | | |

A. Identification expérimentale

- Déterminer à l'aide du banc Köfler, la température de fusion T_{f_mal} de l'acide maléique et mettre en évidence la valeur de la température de fusion T_{f_fum} de l'acide fumarique.
- Quel protocole proposeriez-vous pour mettre en évidence la solubilité dans l'eau afin d'économiser les produits ?

Le faire valider par le professeur PUIS le réaliser.

- Que pouvez-vous en déduire sur le moment dipolaire de chaque molécule ? Justifier. Et interpréter les différences de solubilité dans l'eau entre les deux espèces.

B. Préparation de solution

1. Préparer deux solutions d'acide fumarique et d'acide maléique à $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ en précisant le protocole à réaliser et le matériel à utiliser.

2. Mesurer le pH des deux solutions :

Acide maléique pH =

Acide fumarique pH =

Interprétation ?

3. En annexe, on donne les courbes de titrages des deux acides pris dans les mêmes conditions

3.1 Pour l'acide maléique :

a) interpréter les deux sauts de pH

b) quelles sont espèces en solution au départ ?

c) peut-on obtenir la valeur de pK_{a1} ? Pourquoi ?

c) peut-on obtenir la valeur de pK_{a2} ? Si oui, comment ?

3.2 Pour l'acide fumarique :

a) interpréter le nombre de sauts de pH

b) quelles sont les espèces en solution , juste au niveau du saut de pH ?

C. Séparation des constituants

Matériel et produits à disposition :

Becher à chromatographie, deux éluants (*la moitié des groupes travaillera avec l'un ou l'autre d'entre eux... pour comparer !*) constitués soit d'éthanol soit d'un mélange cyclohexane/ acétate de butyle/acide formique, 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.

Protocole :

A- Préparation de la plaque

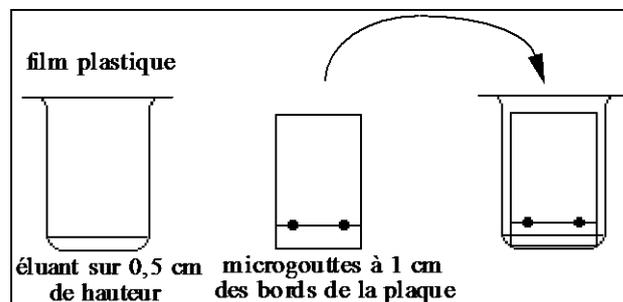
- Sur la plaque à chromatographie sur laquelle est placée une couche de silice poreuse, tracer au crayon de papier (sans appuyer sur le crayon et sur le coté silice), une ligne parallèle au bord inférieur à environ 1 cm de celui-ci.
- Sur la plaque de chromatographie (manipulée avec des gants), en utilisant une micropipette différente à chaque prélèvement, faire trois tâches correspondant respectivement :

(1) *acide fumarique*

(2) *acide maléique*

(3) *mélange acide fumarique-acide maléique* (*Ne pas faire de tâche trop près des bords !*)

- Sécher la plaque au sèche-cheveux.
- Placer la plaque dans l'éluant. (Attention que la ligne tracée avec les tâches soit au dessus du niveau d'éluant



ATTENTION de ne pas toucher, bouger le bécher pendant l'élution

C- Révélation

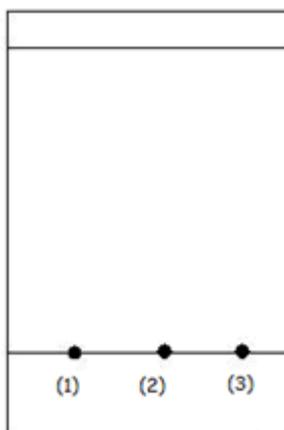
- Une fois l'élution terminée (niveau à environ 1 cm du bord supérieur de la plaque), sécher la plaque au sèche-cheveux et noter le niveau atteint par l'éluant.
- Révéler la plaque en lumière ultraviolette. ($\lambda_0 = 254 \text{ nm}$)
- Repérer les tâches obtenues et mesurer les R_f .
- Refaire sur le document ci-dessous l'allure du chromatogramme en indiquant les données nécessaires aux calculs des R_f

Définition du R_f

On repère le haut de la tâche Le R_f "Retarding Factor" ou "rapport frontal" - est défini par le rapport suivant :

$$R_f = \frac{d_{\text{subst}}}{d_{\text{solv}}}$$

Pour un système chromatoplaque-éluant donné, le R_f ne dépend que de la nature de la substance. Cette grandeur peut donc servir pour identifier une substance inconnue ou analyser un mélange de substances inconnues.

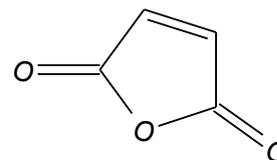


D. Identification géométrique

1. Représenter, *en vous aidant des boîtes de modèles moléculaires* (deux binômes voisins réaliseront les deux molécules), les formules développées des deux isomères de formule brute $C_4H_4O_4$.
2. En vous aidant des deux modèles moléculaires construits, est-ce que ce sont des énantiomères ou des diastéréoisomères ? justifier en reprenant la définition du cours.

3. L'acide maléique pouvant se déshydrater contrairement à l'acide fumarique, pour donner l'anhydride maléique de représentation topologique :

Identifier la fonction anhydride et le deuxième produit de la deshydratation .



4. Expliquer pourquoi vous retrouvez les résultats du **A. IDENTIFICATION EXPERIMENTALE** ?

E. Identification spectrale

Vous disposez des spectres IR et RMN de ces deux molécules en ANNEXE :

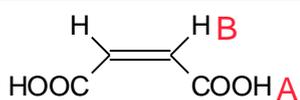
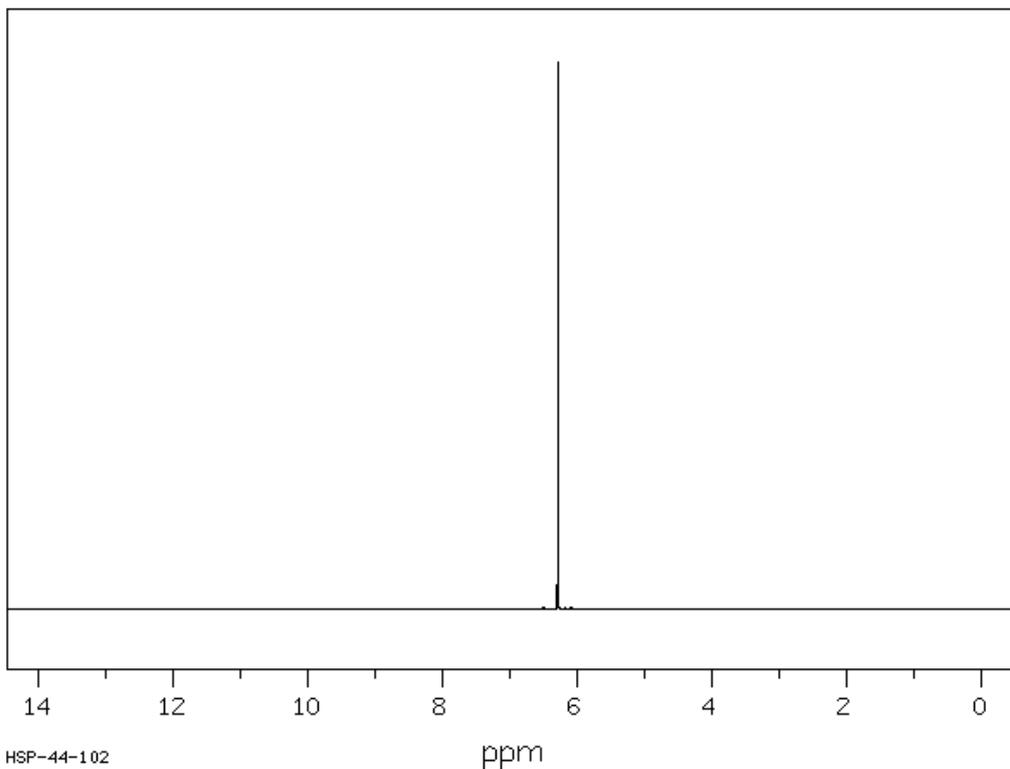
1. Justifier la présence d'un seul pic dans les spectres RMN et le déplacement chimique pour l'acide fumarique, l'acide maléique et l'anhydride maléique

2. En IR, repérer les pics caractéristiques pour les deux molécules.

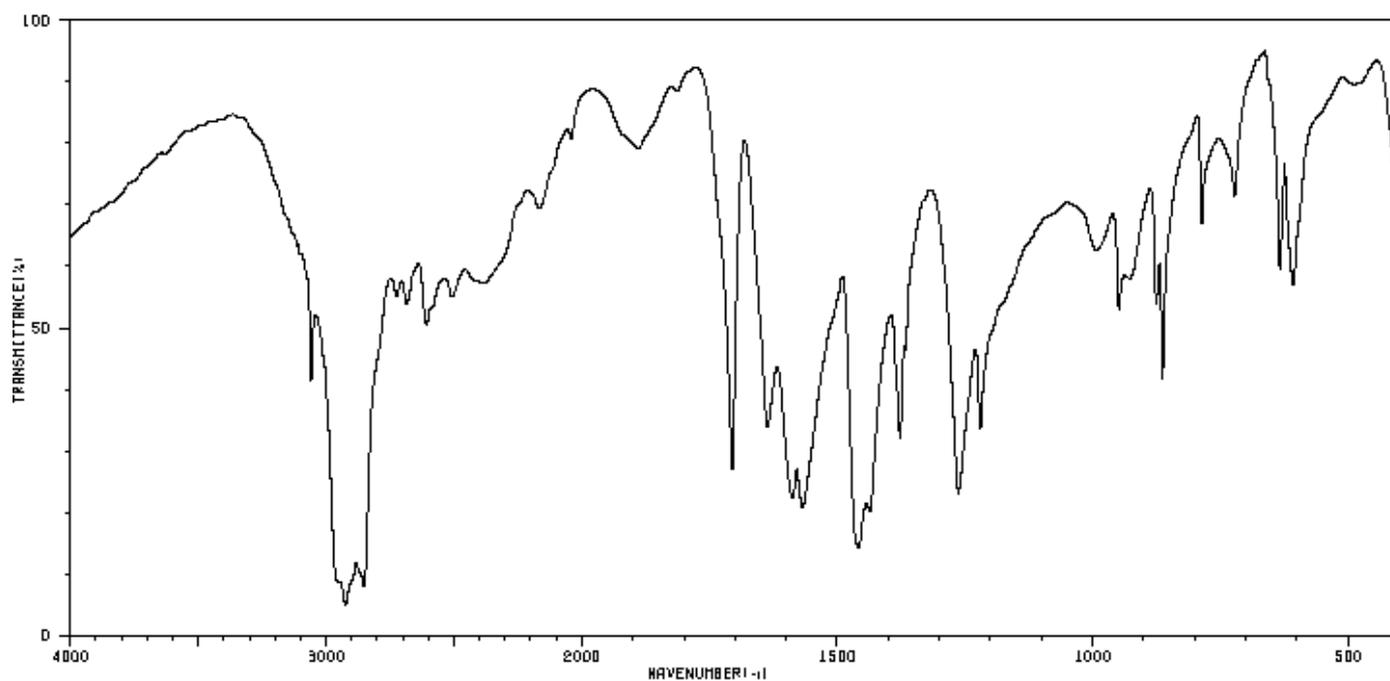
$C_4H_4O_4$? Votre identité s'il vous plait ?

ANNEXE

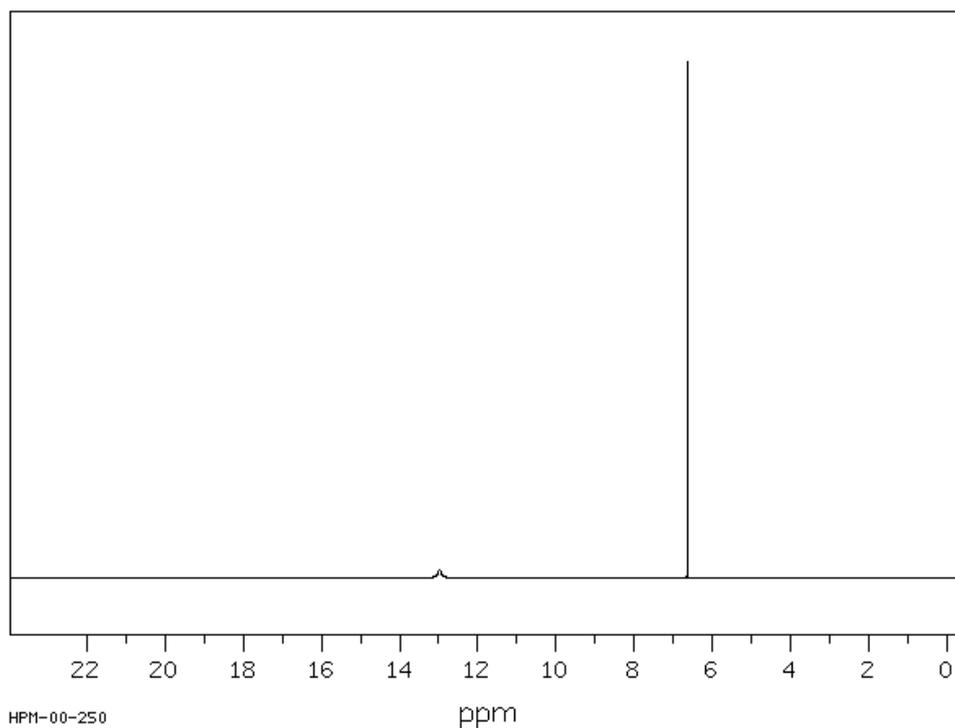
Acide maléique :

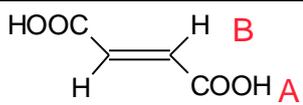


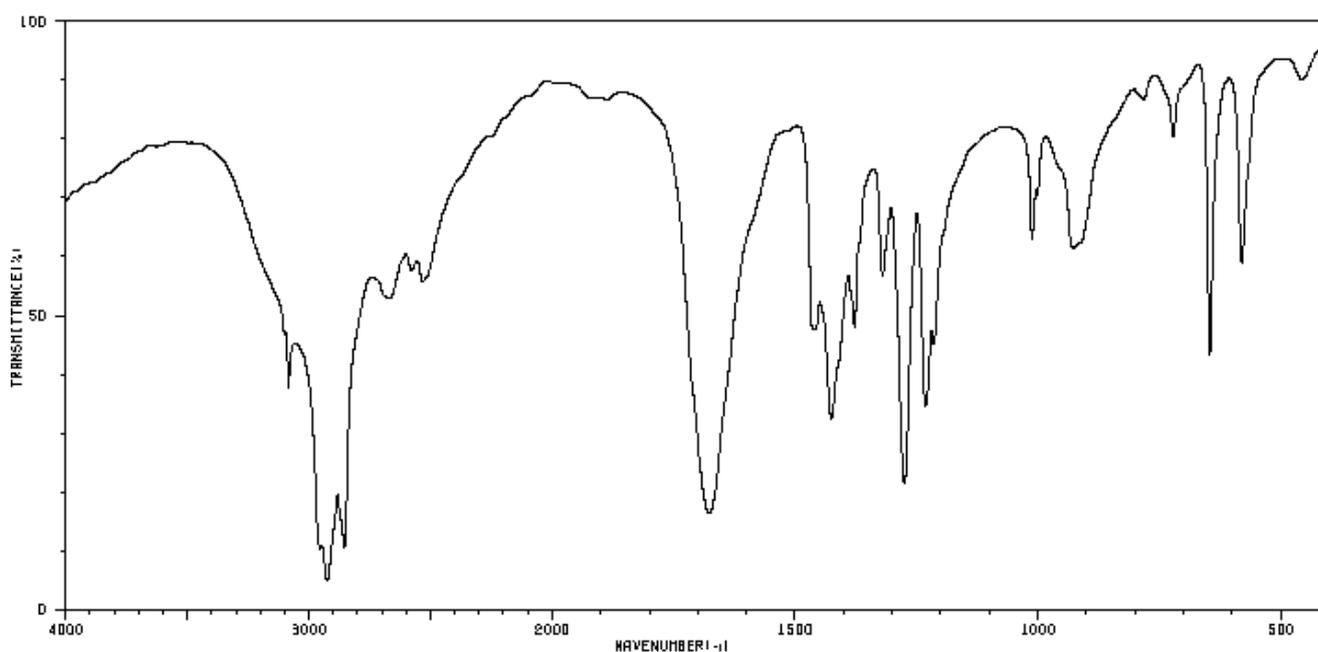
| Assign. | Shift (ppm) |
|---------|-------------|
| A | 11. |
| B | 6.285 |



Acide fumarique :

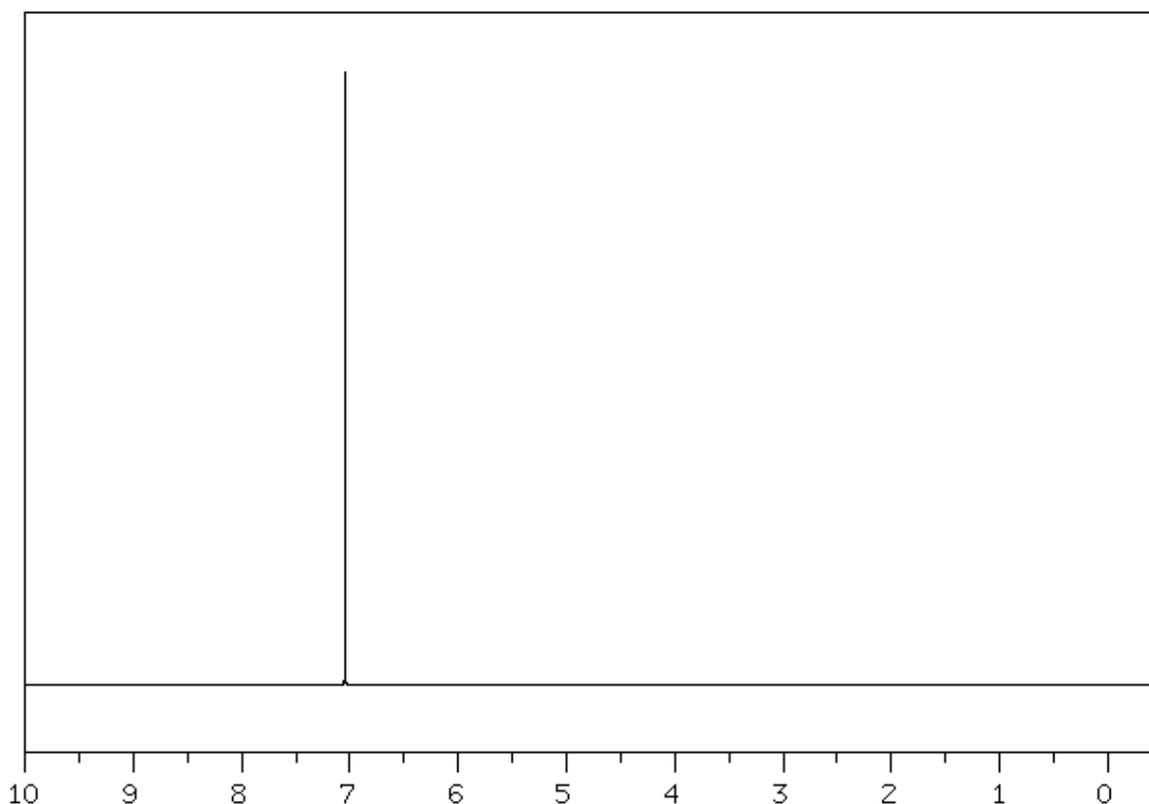


| | Assign. | Shift (ppm) |
|--|---------|-------------|
|  | A | 12,98. |
| | B | 6.647 |



| Liaison | Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Intensité et commentaire |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| Liaison (C=)CH | Entre 3000 et 3100 cm ⁻¹ | Bande moyenne |
| Liaison OH libre | Entre 3500 et 3700 cm ⁻¹ | Bande fine et moyenne. |
| Liaison OH liée (liaison hydrogène) | Entre 3100 et 3500 cm ⁻¹ | Bande forte et large. |
| Liaison N-H | Entre 3050 et 3500 cm ⁻¹ | Bande forte. |
| Liaison C=O | Entre 1700 et 1800 cm ⁻¹ | Bande forte. |
| Liaison C=O des esters | Entre 1700 et 1750 cm ⁻¹ | Bande forte. |
| Liaison C=O des acides carboxyliques | Entre 1660 et 1740 cm ⁻¹ | Bande forte. |
| Liaison C=O des amides | Entre 1630 et 1710 cm ⁻¹ | Bande forte. |
| Liaison C-H de CHO | Entre 2650 et 2800 cm ⁻¹ | Bande moyenne. |
| Liaison OH des acides carboxyliques | Entre 2500 et 3300 cm ⁻¹ | Bande forte et large. |
| Liaison C-O des acides carboxyliques | Entre 1200 et 1320 cm ⁻¹ | Bande forte. |
| Liaison CO des esters | Entre 1210 et 1260 cm ⁻¹ | Bande forte. |
| Liaison NH des amides | Entre 3050 et 3500 cm ⁻¹ | Deux bandes moyennes larges. |
| Liaison NH des amides substituées | Entre 3050 et 3400 cm ⁻¹ | Bande moyenne large. |

Spectre RMN : anhydride maléique



| Assign. | Shift (ppm) |
|---------|-------------|
| A | 7,48. |

Titration acide maléique

Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique $MalH_2$ de concentration molaire C_0 inconnue à l'aide de soude de concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un bécher contenant initialement un volume d'essai $V_0 = 0,100 \text{ L}$ d'acide maléique est représentée **figure 7**.

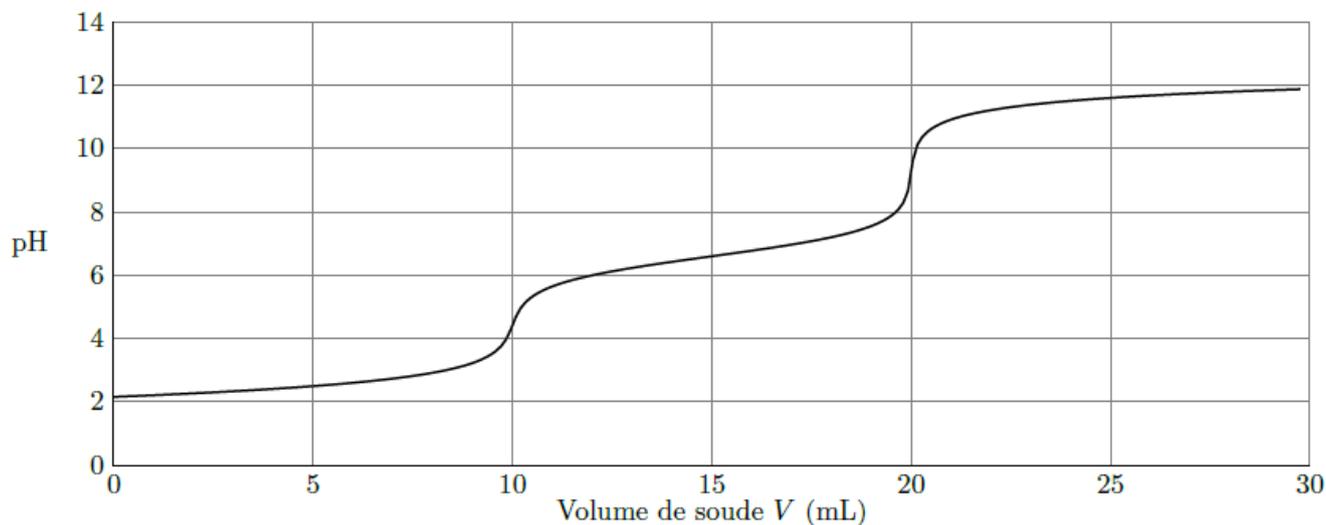


Figure 7 Courbe simulée du titrage de l'acide maléique par la soude suivi par pH-métrie

Titration acide fumarique

La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique $FumH_2$ est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est représentée **figure 8**.

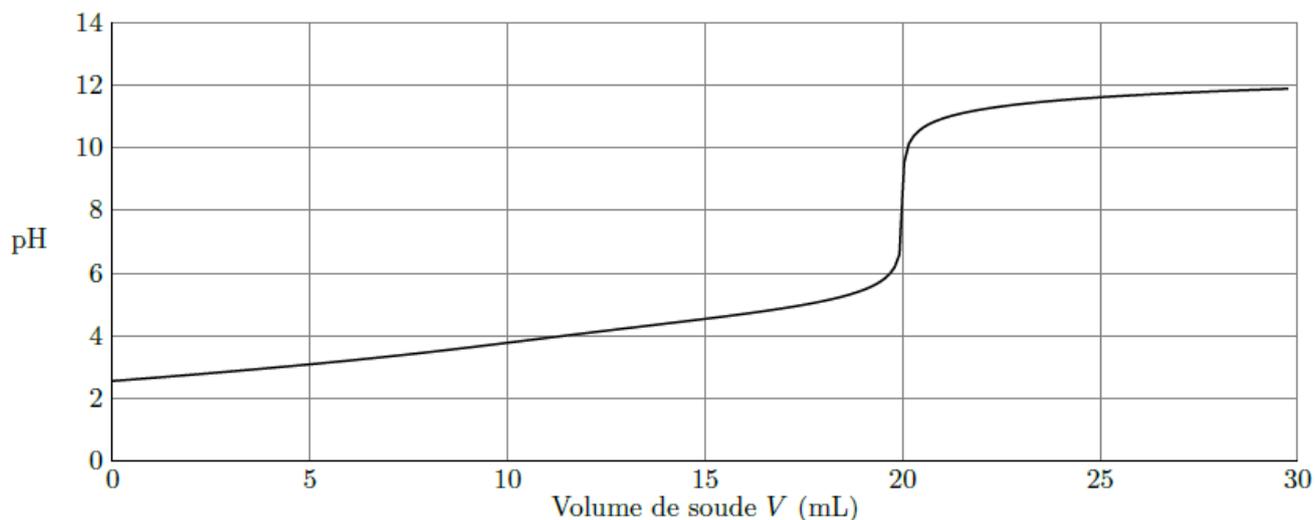


Figure 8 Courbe simulée du titrage de l'acide fumarique par la soude suivi par pH-métrie

