A propos de l'acide fumarique

Bac S 2016 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

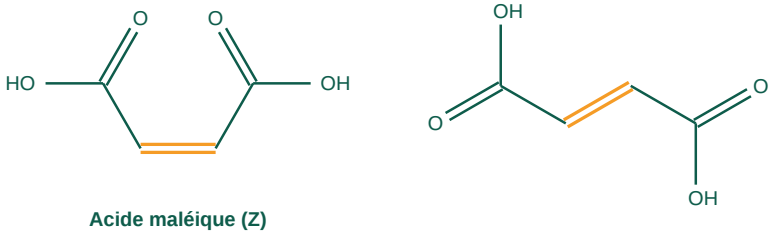
1.1 Représenter les formules topologiques de l'acide fumarique et de l'acide maléique en faisant apparaître ce qui les distingue.

Les deux noms ne diffèrent que par les lettres (Z) et (E) : seule la disposition des groupes autour de la double liaison $C{=}C$ change.

- Acide maléique (Z) : les deux groupes $-COOH$ sont du même côté de la double liaison.
- Acide fumarique (E) : ils sont de part et d'autre de la double liaison.

Même enchaînement d'atomes ; configuration Z pour l'acide maléique, E pour l'acide fumarique (voir figure).

MÉTHODE
Z vient de *zusammen* (ensemble) : les deux groupes sont du même côté de $C{=}C$. E vient de *entgegen* (opposé). La formule du sujet, en zigzag régulier, est bien la forme E.



Acide maléique (Z)
groupes –COOH du même côté

Acide fumarique (E)
groupes –COOH de part et d'autre

1.1 · Les deux stéréoisomères : seule la disposition autour de la double liaison C=C (en orange) change

1.2 Ces deux stéréoisomères sont-ils des énantiomères ou des diastéréoisomères ? Justifier.

Les deux molécules ont la même formule semi-développée mais des dispositions spatiales différentes, et on ne passe pas de l'une à l'autre par rotation autour d'une liaison simple : ce sont des stéréoisomères de configuration.

Elles ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir plan (aucune ne possède d'ailleurs de carbone asymétrique) : ce ne sont pas des énantiomères.

L'acide maléique et l'acide fumarique sont des **diastéréoisomères** (isomérie Z/E).

PIÈGE
Répondre « diastéréoisomères » sans écarter les énantiomères. La justification attendue tient en deux temps : stéréoisomères de configuration, puis absence de relation d'image dans un miroir plan.

COMPRENDRE
Les notions d'énantiomérie et de diastéréoisomérie appartenaient au programme de Terminale S. Elles ne figurent plus au programme actuel de spécialité, qui se limite à l'isomérie de constitution.

1.3 Peut-on différencier expérimentalement les deux stéréoisomères dans un laboratoire de lycée ? Justifier et décrire une expérience possible.

Données utiles solubilité dans l'eau à 25 °C : $780\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (maléique), $6{,}3\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (fumarique) ; températures de fusion : 131 °C et 287 °C

Oui : des diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes. D'après le tableau, la solubilité dans l'eau et la température de fusion des deux acides sont très éloignées.

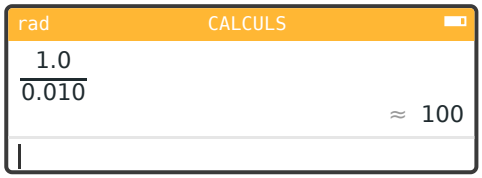
Expérience possible (test de solubilité) : introduire environ 1 g de chaque solide dans un tube à essai contenant 10 mL d'eau distillée, puis agiter. Cela correspond à $100\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur comprise entre les deux solubilités.

- Le solide qui se dissout entièrement est l'acide maléique.
- Celui qui laisse un dépôt blanc est l'acide fumarique.

Oui : un test de solubilité dans l'eau (ou une mesure de température de fusion au banc Kofler) permet de les distinguer.

COMPRENDRE
Au banc Kofler, seul l'acide maléique fond (131 °C). L'appareil ne dépasse guère 260 °C : l'acide fumarique y reste solide, ce qui suffit aussi à l'identifier.

À LA CALCULATRICE



1.4.1 Expliquer, à l'aide de schémas, pourquoi l'acide fumarique ne donne que des liaisons hydrogène intermoléculaires alors que l'acide maléique peut donner des liaisons intermoléculaires et intramoléculaires.

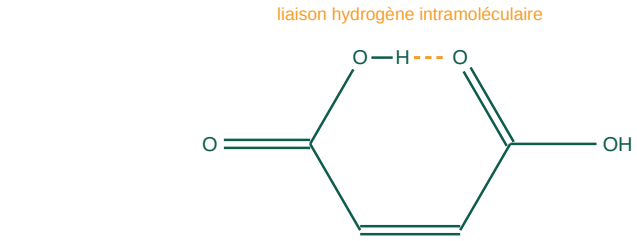
Données utiles électronégativités : H : 2,2 ; C : 2,6 ; O : 3,4 ; liaison polarisée si l'écart dépasse 0,5

La liaison $\text{O}-\text{H}$ est polarisée : $3{,}4 - 2{,}2 = 1{,}2 > 0{,}5$. L'atome H d'un groupe $-\text{COOH}$ peut donc établir une liaison hydrogène avec un atome d'oxygène, très électronégatif et porteur de doublets non liants.

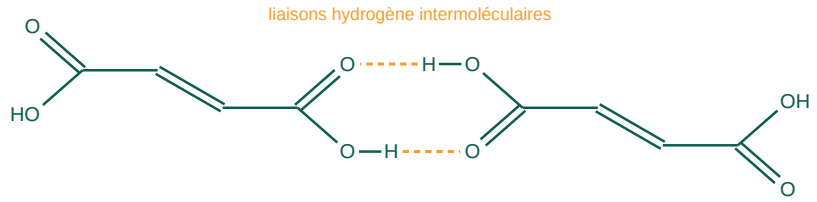
- Acide maléique (Z) : les deux groupes $-\text{COOH}$ sont du même côté de la double liaison, donc proches. Le H de l'un peut se lier à un O de l'autre, dans la même molécule : liaison intramoléculaire. Les autres sites restent disponibles pour des liaisons avec des molécules voisines.
- Acide fumarique (E) : les deux groupes sont de part et d'autre de la double liaison, trop éloignés l'un de l'autre. Chaque groupe ne peut se lier qu'à une autre molécule.

Maléique : liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires ; fumarique : liaisons intermoléculaires seulement.

COMPRENDRE
La double liaison $\text{C}=\text{C}$ interdit toute rotation : les groupes de l'acide fumarique ne peuvent pas se rapprocher. Une liaison $\text{C}-\text{H}$ n'est pas concernée, car elle n'est pas polarisée ($2{,}6 - 2{,}2 = 0{,}4 < 0{,}5$).



Acide maléique (Z) : les deux groupes sont voisins



Acide fumarique (E) : groupes trop éloignés dans une même molécule

1.4.1 · Liaisons hydrogène (pointillés orange) dans les deux acides

1.4.2 En déduire pourquoi les températures de fusion des deux acides sont différentes.

Données utiles températures de fusion : 131 °C (maléique), 287 °C (fumarique)

Faire fondre un solide moléculaire, c'est rompre des interactions entre molécules voisines, ici des liaisons hydrogène intermoléculaires. Les liaisons intramoléculaires ne participent pas à la cohésion du solide.

Dans l'acide maléique, une partie des sites est mobilisée par la liaison intramoléculaire : chaque molécule établit moins de liaisons avec ses voisines que dans l'acide fumarique, où tous les sites servent à des liaisons intermoléculaires.

La cohésion du solide est plus faible pour l'acide maléique : il fond à une température plus basse (131 °C contre 287 °C).

PIÈGE
Écrire que la fusion casse la molécule ou ses liaisons intramoléculaires. Lors d'un changement d'état, les molécules restent intactes ; seules les interactions entre molécules sont rompues.

1.5 Indiquer, en le justifiant, si l'eau est un solvant polaire ou apolaire.

Données utiles électronégativités : H : 2,2 ; O : 3,4

Dans la molécule H_2O, chaque liaison $O-H$ est polarisée ($3{,}4 - 2{,}2 = 1{,}2 > 0{,}5$) : l'atome O porte une charge partielle négative $2\delta^-$, chaque atome H une charge partielle positive δ^+.

La molécule est coudée : le centre des charges partielles positives, situé entre les deux atomes H, ne coïncide pas avec celui des charges négatives, situé sur l'atome O.

La molécule d'eau est polaire : l'eau est un solvant **polaire**.

PIÈGE
Des liaisons polarisées ne suffisent pas : il faut aussi invoquer la géométrie. Dans CO_2, linéaire, les liaisons sont polarisées mais la molécule est apolaire.

1.6 L'acide maléique est polaire, l'acide fumarique apolaire. Proposer une explication à la différence de solubilité dans l'eau de ces deux stéréoisomères.

Données utiles solubilités : $780\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (maléique), $6{,}3\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (fumarique) ; eau : solvant polaire (1.5)

Une espèce moléculaire est d'autant plus soluble dans un solvant que ses molécules ressemblent à celles du solvant : une espèce polaire se dissout bien dans un solvant polaire.

L'eau est polaire (1.5). L'acide maléique, polaire, interagit fortement avec les molécules d'eau. L'acide fumarique, apolaire, interagit beaucoup moins avec elles.

L'acide maléique, polaire, est très soluble dans l'eau ; l'acide fumarique, apolaire, l'est très peu.

COMPRENDRE
Autre argument allant dans le même sens : dans l'acide fumarique solide, les nombreuses liaisons hydrogène entre molécules (1.4.2) rendent leur séparation par l'eau plus difficile.

2.1 Décrire précisément le protocole pour réaliser la solution (500 mg d'acide fumarique dans 100,0 mL).

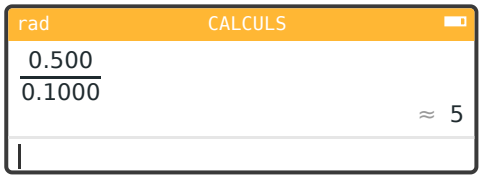
Il s'agit d'une dissolution. Le solide étant irritant, on porte blouse, gants et lunettes.

- Peser $0{,}500$ g d'acide fumarique dans une coupelle, avec une balance au milligramme préalablement tarée.
- Verser le solide dans une fiole jaugée (100,0 mL) à l'aide d'un entonnoir ; rincer la coupelle et l'entonnoir à l'eau distillée en récupérant l'eau de rinçage dans la fiole.
- Remplir la fiole aux deux tiers environ d'eau distillée, boucher, agiter jusqu'à dissolution complète du solide.
- Compléter à l'eau distillée, goutte à goutte en fin d'ajout, jusqu'au trait de jauge (bas du ménisque), boucher, puis retourner plusieurs fois pour homogénéiser.

Pesée de 0,500 g, fiole jaugée de 100,0 mL, dissolution, ajustement au trait de jauge, homogénéisation.

COMPRENDRE
La dissolution est possible mais lente : la solution contient $5{,}00\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide, valeur proche de la solubilité ($6{,}3\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Il faut agiter longtemps avant de compléter.

À LA CALCULATRICE



2.2 Rappeler la définition d'un acide au sens de Brönsted.

Un acide au sens de Brönsted est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs ions hydrogène H^+ (protons).

COMPRENDRE
À l'inverse, une base est une espèce capable de capter un ion H^+. Un acide et la base qu'il forme en cédant H^+ constituent un couple acide/base.

2.3 Expliquer pourquoi la molécule d'acide fumarique est qualifiée de diacide.

La molécule possède deux groupes carboxyle $-\text{COOH}$. Chacun peut céder un ion H^+ : la molécule AH_2 donne d'abord AH^-, puis A^{2-}.

L'acide fumarique peut céder deux ions H^+ par molécule : c'est un diacide, auquel correspondent les couples AH_2/AH^- et $\text{AH}^-/\text{A}^{2-}$.

COMPRENDRE
Le tableau le confirme : deux $\text{p}K_A$ sont donnés, un par couple. Les H liés aux atomes de carbone ne sont pas acides.

2.4 Calculer la concentration molaire C_A apportée de l'acide fumarique dans la solution préparée.

Données utiles $m = 500$ mg ; $V = 100{,}0$ mL ; $M = 116$ g · mol^{-1}

Quantité de matière dissoute : $n = \dfrac{m}{M}$, d'où

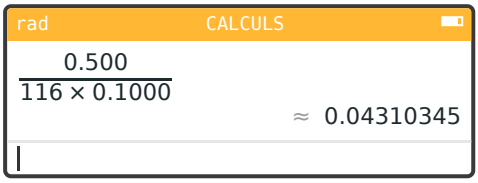
$$C_A = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} = \frac{0{,}500}{116 \times 0{,}1000}$$

$C_A = 4{,}31 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}

PIÈGE
Laisser la masse en mg ou le volume en mL : M est en g · mol^{-1}, il faut $m = 0{,}500$ g et $V = 0{,}1000$ L.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise (500 mg et 116 g · mol^{-1}). Un résultat ne peut pas être plus précis que les données utilisées.

À LA CALCULATRICE



2.5 Un diacide fort de concentration molaire C a un pH $= -\log(2C)$. L'acide fumarique est-il un diacide fort ?

Données utiles $C_A = 4{,}31 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} (2.4) ; pH mesuré : 2,4

Si l'acide fumarique était un diacide fort, le pH de la solution serait :

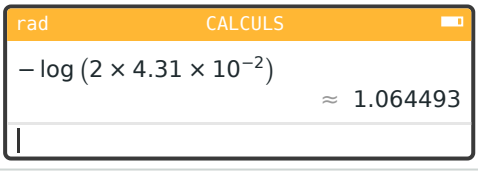
$$\text{pH} = -\log(2\,C_A) = -\log(2 \times 4{,}31 \times 10^{-2}) = 1{,}1$$

Le pH mesuré vaut 2,4 : il est nettement supérieur. La solution contient donc moins d'ions H_3O^+ que si les deux acidités étaient totalement dissociées.

$\text{pH}_{\text{mesuré}} = 2{,}4 > 1{,}1$: l'acide fumarique n'est pas un diacide fort, c'est un diacide faible.

COMPRENDRE
Résultat attendu : les acides carboxyliques sont des acides faibles, leur réaction avec l'eau n'est pas totale. Les deux pK_A du tableau caractérisent d'ailleurs des couples d'acides faibles.

À LA CALCULATRICE



2.6 Durant la digestion, le pH de l'estomac est voisin de 2. En déduire sous quelle forme se trouve l'acide fumarique dans l'estomac.

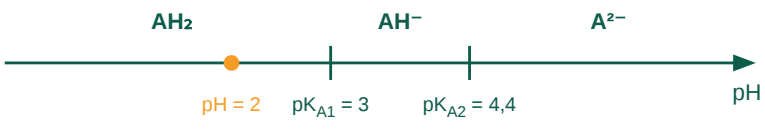
Données utiles $pK_{A1}(AH_2/AH^-) = 3$; $pK_{A2}(AH^-/A^{2-}) = 4{,}4$

Pour un couple acide/base, l'acide prédomine lorsque pH $< pK_A$. On en déduit le diagramme de prédominance : AH_2 pour pH < 3, AH^- entre 3 et 4,4, A^{2-} pour pH $> 4{,}4$.

Dans l'estomac, pH $\approx 2 < pK_{A1} = 3$.

Dans l'estomac, l'acide fumarique se trouve majoritairement sous sa forme acide AH_2.

MÉTHODE
Tracer un axe de pH, y placer les pK_A par ordre croissant, puis écrire les espèces de la plus acide (à gauche) à la plus basique (à droite). Il reste à situer le pH étudié.



2.6 · Diagramme de prédominance de l'acide fumarique

3.1 Avec quelle verrerie doit-on effectuer le prélèvement de la solution titrée ?

Données utiles $V_A = 10{,}0\ \text{mL}$

Le volume V_A intervient dans le calcul de la masse : il doit être mesuré avec précision.

On utilise une pipette jaugée de 10,0 mL munie d'une propipette (ou d'un pipeteur).

COMPRENDRE
La pipette graduée ($\pm 0{,}2$ mL) est deux fois moins précise que la pipette jaugée ($\pm 0{,}1$ mL) ; une éprouvette le serait encore moins.

3.2 Schématiser et légender le dispositif expérimental réalisé.

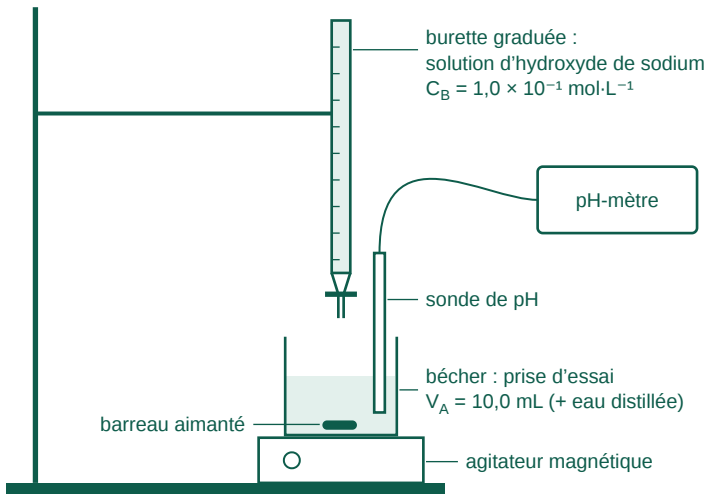
Le schéma doit comporter :

- la burette graduée contenant la solution titrante d'hydroxyde de sodium, de concentration C_B ;
- le bécher contenant la prise d'essai $V_A = 10{,}0$ mL de solution titrée ;
- l'agitateur magnétique et son barreau aimanté ;
- le pH-mètre et sa sonde, qui plonge dans la solution.

Montage de titrage pH-métrique : voir la figure.

PIÈGE
Inverser les deux solutions. La solution titrante, de concentration connue, est dans la burette ; la solution titrée est dans le bécher.

COMPRENDRE
On ajoute de l'eau distillée dans le bécher pour immerger la sonde. Cet ajout ne change pas la quantité d'acide présente, donc pas le volume à l'équivalence.



3.2 · Dispositif du titrage pH-métrique

3.3 Déterminer, en explicitant la démarche, la valeur expérimentale m_{exp} de la masse d'acide fumarique contenue dans une gélule.

Données utiles $C_B = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_A = 10{,}0\ \text{mL}$; $V = 100{,}0\ \text{mL}$; $M = 116\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Volume à l'équivalence : par la méthode des tangentes parallèles, on lit sur la courbe $V_E = 8{,}4$ mL.

À l'équivalence, les quantités de réactifs apportées respectent les proportions stœchiométriques de l'équation $\text{AH}_2 + 2\,\text{HO}^- \longrightarrow \text{A}^{2-} + 2\,\text{H}_2\text{O}$:

$$n(\text{AH}_2)_{\text{titré}} = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}}{2} = \frac{C_B \times V_E}{2}$$

La prise d'essai ne représente qu'un dixième de la solution préparée avec la gélule ($V/V_A = 10$), donc :

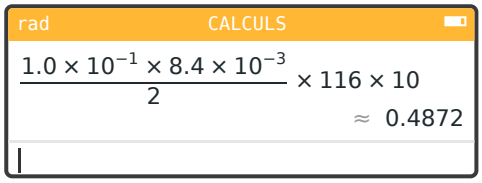
$$m_{\text{exp}} = \frac{C_B \times V_E}{2} \times M \times \frac{V}{V_A} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1} \times 8{,}4 \times 10^{-3}}{2} \times 116 \times 10$$

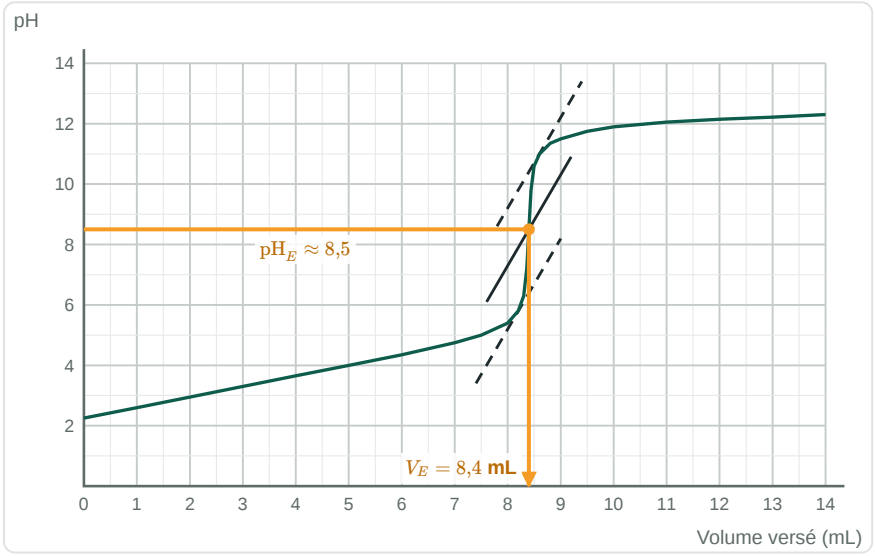
$m_{\text{exp}} = 0{,}49$ g, soit environ 490 mg d'acide fumarique par gélule.

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 de HO^- (masse doublée), ou oublier le facteur 10 entre la prise d'essai et la solution entière (masse dix fois trop faible).

MÉTHODE
Tangentes parallèles : tracer deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis la parallèle à égale distance des deux. Elle coupe la courbe au point d'équivalence.

À LA CALCULATRICE





3.3 · Courbe du sujet : méthode des tangentes parallèles

3.4 Quelle source d'erreur apporte la plus grande contribution à l'incertitude associée au résultat expérimental ?

Données utiles $U(V_A) = 0{,}1$ mL (pipette jaugée) ; $U(V_E) = 0{,}1$ mL (burette) ; $U(C_B) = 0{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 8{,}4$ mL (3.3)

On compare les incertitudes relatives, qui interviennent chacune au carré dans la relation donnée :

- prise d'essai : $\dfrac{U(V_A)}{V_A} = \dfrac{0{,}1}{10{,}0} = 1{,}0\ \%$;
- volume équivalent : $\dfrac{U(V_E)}{V_E} = \dfrac{0{,}1}{8{,}4} = 1{,}2\ \%$;
- concentration : $\dfrac{U(C_B)}{C_B} = \dfrac{0{,}3 \times 10^{-2}}{1{,}0 \times 10^{-1}} = 3\ \%$.

La concentration C_B de la solution d'hydroxyde de sodium est la principale source d'incertitude (3 %).

PIÈGE
Comparer les incertitudes absolues : 0,1 mL et $0{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ n'ont pas la même unité. Seuls les rapports sans unité se comparent.

COMPRENDRE
Même avec une pipette graduée ($0{,}2/10{,}0 = 2\ \%$), la concentration C_B resterait le terme dominant.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.1}{10.0} \approx 0.01$

$\frac{0.1}{8.4} \approx 0.01190476$

$\frac{0.3 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-1}} \approx 0.03$

3.5 Donner un encadrement de la masse m_{exp} d'acide fumarique contenue dans une gélule dans le cas d'un prélèvement à la pipette jaugée. Commenter.

Données utiles $m_{\text{exp}} = 0{,}487$ g (3.3, valeur non arrondie) ; incertitudes relatives : 1,0 %, 1,2 % et 3 % (3.4) ; étiquette du flacon : 500 mg par gélule

$$U(m_{\text{exp}}) = m_{\text{exp}} \times \sqrt{\left(\frac{U(V_A)}{V_A}\right)^2 + \left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U(C_B)}{C_B}\right)^2}$$

$$U(m_{\text{exp}}) = 0{,}487 \times \sqrt{\left(\frac{0{,}1}{10{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{8{,}4}\right)^2 + \left(\frac{0{,}3 \times 10^{-2}}{1{,}0 \times 10^{-1}}\right)^2} = 0{,}016 \text{ g}$$

On arrondit l'incertitude par excès à un chiffre significatif : $U(m_{\text{exp}}) = 0{,}02$ g, d'où $m_{\text{exp}} = (0{,}49 \pm 0{,}02)$ g.

L'étiquette du flacon indique 500 mg, soit 0,50 g par gélule : cette valeur appartient à l'intervalle trouvé.

$0{,}47 \text{ g} \leqslant m_{\text{exp}} \leqslant 0{,}51 \text{ g}$: le résultat est compatible avec les 500 mg annoncés, le contrôle qualité est satisfaisant.

PIÈGE
Garder trop de chiffres. L'incertitude s'écrit avec un seul chiffre significatif, arrondie par excès, et la masse s'arrête au même rang : $0{,}49 \pm 0{,}02$ g.

COMPRENDRE
La valeur de référence n'est donnée que par la photographie du flacon (« 500 mg »). Le programme actuel note l'incertitude-type u et compare avec le quotient $|m_{\text{exp}} - m_{\text{réf}}|/u(m)$; la démarche reste la même.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$0.4872 \times \sqrt{\left(\frac{0.1}{10.0}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{8.4}\right)^2 + \left(\frac{0.3 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-1}}\right)^2} \approx 0.01646219$

3.6 Parmi les trois indicateurs colorés proposés, lequel est le plus approprié pour effectuer le titrage de l'acide fumarique ? Justifier.

Données utiles zones de virage : hélianthine 3,1 – 4,4 ; rouge de crésol 7,2 – 8,8 ; jaune d'alizarine R 10,1 – 12,1

Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Sur la courbe, pour $V_E = 8{,}4$ mL, on lit $\text{pH}_E \approx 8{,}5$. Cette valeur appartient à l'intervalle 7,2 – 8,8.

Le rouge de crésol est l'indicateur adapté : la solution passe du jaune au rouge à l'équivalence.

COMPRENDRE
Le saut de pH s'étend d'environ 6 à 11. L'hélianthine virerait bien avant l'équivalence (entre 2 et 6 mL versés environ). Le jaune d'alizarine R ne commencerait à virer qu'en fin de saut et changerait de teinte trop progressivement.