

**Activité expérimentale AE<sub>4</sub>: Faire parler les poudres !**

On a retrouvé au laboratoire deux flacons étiquetés :

- A : acide but-2-ène-1,4-dioïque
- B : acide but-2-ène-1,4-dioïque

Les deux flacons contiennent chacun une poudre blanche.

Qu'est-ce qui ressemble le plus à une poudre blanche ? ... Une autre poudre blanche !

Ne pouvant différencier de visu les deux poudres blanches, on rassemble une documentation présentée dans le tableau de données sur chaque acide.

**Problème : Comment faire parler les poudres pour savoir qui est l'acide fumarique et qui est l'acide maléique ?**

**Travail demandé**

1. Ecrire les formules topologiques des deux molécules puis justifier que les deux molécules sont des diastéréoisomères ?
2. Nos connaissances sur les spectres IR et RMN nous incitent à se pencher sur les spectres. Justifier la difficulté d'identifier chaque acide par les spectres.
3. Proposer une série de protocoles expérimentaux pour répondre au problème.
4. Faire valider les protocoles par le professeur. Les mettre en œuvre puis conclure.

**Activité expérimentale AE<sub>4</sub>: Faire parler les poudres !**

On a retrouvé au laboratoire deux flacons étiquetés :

- A : acide but-2-ène-1,4-dioïque
- B : acide but-2-ène-1,4-dioïque

Les deux flacons contiennent chacun une poudre blanche.

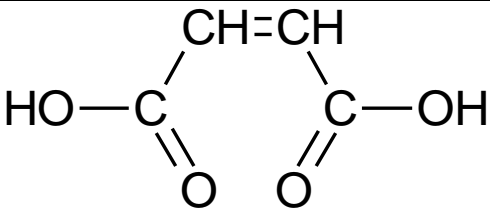
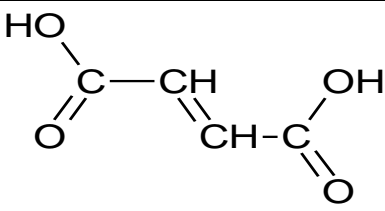


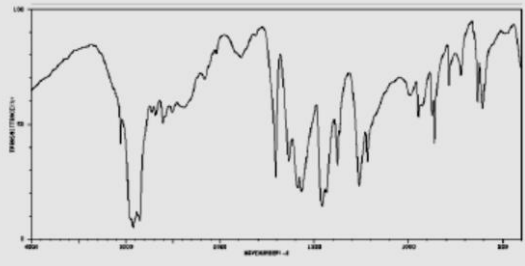
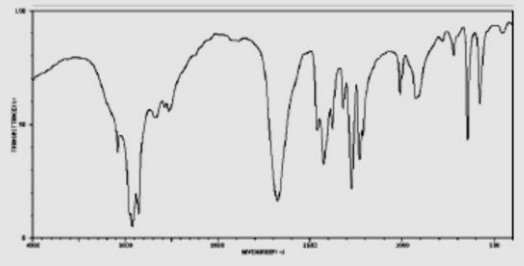
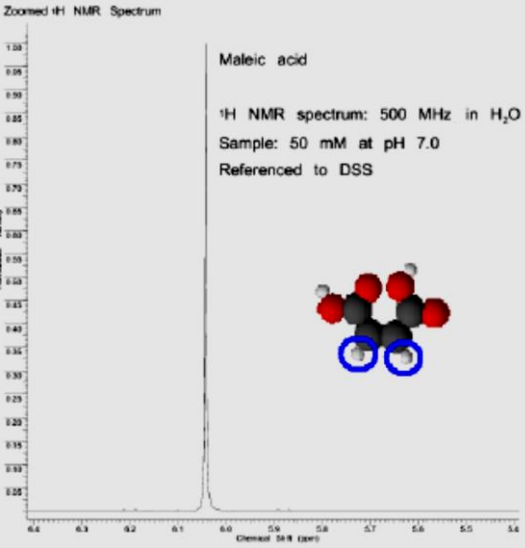
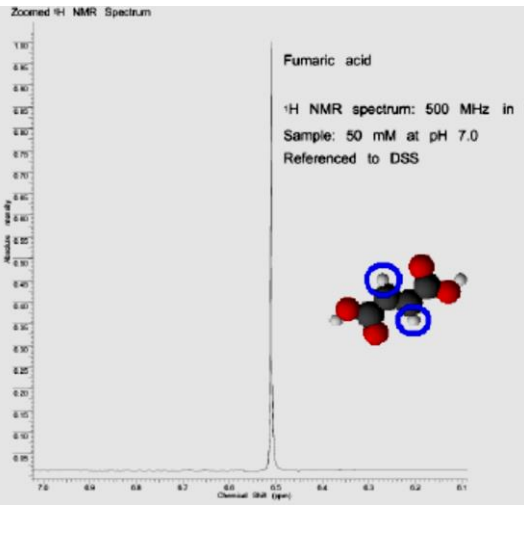
Qu'est-ce qui ressemble le plus à une poudre blanche ? ... Une autre poudre blanche !

Ne pouvant différencier de visu les deux poudres blanches, on rassemble une documentation présentée dans le tableau de données sur chaque acide.

**Problème : Comment faire parler les poudres pour savoir qui est l'acide fumarique et qui est l'acide maléique ?**

**Travail demandé**

1. Ecrire les formules topologiques des deux molécules puis justifier que les deux molécules sont des diastéréoisomères ?
2. Nos connaissances sur les spectres IR et RMN nous incitent à se pencher sur les spectres. Justifier la difficulté d'identifier chaque acide par les spectres.
3. Proposer une série de protocoles expérimentaux pour répondre au problème.
4. Faire valider les protocoles par le professeur. Les mettre en œuvre puis conclure.

	<b>Acide maléique</b> <b>Acide Z-but-2-ène-1,4 dioïque</b>	<b>Acide fumarique</b> <b>Acide E-but-2-ène-1,4 dioïque</b>
utilisation	Utilisé comme monomère pour la synthèse de polyesters	Présent dans la plupart des fruits et dans de nombreux légumes
Modèle moléculaire		
Sécurité		
Température de fusion	131°C	287°C température de sublimation 200°C
Solubilité dans l'eau à 25°C	780 g.L <sup>-1</sup>	6,3 g.L <sup>-1</sup>
pH d'une solution à 5,0.10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	2,4	2,7
Rapport frontal dans l'éthanol	0,69	0,78
Liaison hydrogène	Intramoléculaire possible limitant les liaisons hydrogène intermoléculaires	Intermoléculaire uniquement
Spectre IR		
Spectre RMN	<p>Zoomed <sup>1</sup>H NMR Spectrum</p> <p>Maleic acid</p> <p><sup>1</sup>H NMR spectrum: 500 MHz in H<sub>2</sub>O</p> <p>Sample: 50 mM at pH 7.0</p> <p>Referenced to DSS</p>  <p>δ = 6,04 ppm</p>	<p>Zoomed <sup>1</sup>H NMR Spectrum</p> <p>Fumaric acid</p> <p><sup>1</sup>H NMR spectrum: 500 MHz in H<sub>2</sub>O</p> <p>Sample: 50 mM at pH 7.0</p> <p>Referenced to DSS</p>  <p>δ = 6,51 ppm</p>

### ⇒ Les spectres IR / RMN

Les deux spectres IR ne sont que très peu différents. Les différences s'observent dans "l'empreinte digitale" du spectre IR qui est difficile à analyser. On ne pourra donc pas distinguer aisément les deux isomères par leur spectre infrarouge.

Sur le spectre RMN, les valeurs de déplacement chimique pour les pics correspondant aux atomes d'hydrogène considérés, on peut constater un léger décalage vers la gauche pour l'acide fumarique. Ceci peut être justifié par une plus grande proximité des H avec les groupes carboxyles  $-COOH$ , électronégatifs.

### ⇒ La température de fusion : utilisation d'un banc Köfler

**Etalonner** le banc Köfler vers  $150^{\circ}C$

Pour cela, on choisit une substance connue dont le point de fusion est proche de  $150^{\circ}C$ , on en dépose quelques cristaux à droite du banc que l'on déplace rapidement jusqu'à une température assez proche de celle attendue puis plus lentement. Lorsqu'un premier cristal fond, on place l'index mobile à la position atteinte et on ajuste l'index coulissant à la température de fusion de la substance.

On place alors quelques cristaux de A (puis de B) à droite du banc et on les déplace vers la gauche jusqu'à atteindre la fusion du premier cristal. On note la température.

### ⇒ La solubilité

Dissoudre 0,50g de solide dans 20 mL d'eau distillée.

### ⇒ La CCM

Tracer un trait au crayon à 1 cm de bord de la plaque de chromatographie.

Faire sur ce trait 4 dépôts : A, B, acide maléique de référence, acide fumarique de référence après avoir dissous quelques cristaux de chaque espèce dans l'éthanol.

Placer la plaque dans la cuve de chromatographie contenant l'éluant (éthanol).

Lorsque l'élution est terminée, retirer la plaque, tracer rapidement au crayon la ligne de front d'éluant, sécher et faire la révélation sous lampe UV.

Calculer les rapports frontaux  $R_{fA}$  et  $R_{fB}$ .

### ⇒ La force de l'acide

A partir des solutions A et B de concentration  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  proposées, préparer par dilution 50,0 mL de solutions de concentration  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Déterminer le pH de ces solutions en utilisant un pH-mètre (voir mode d'emploi).