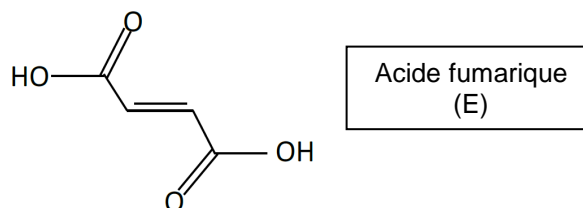
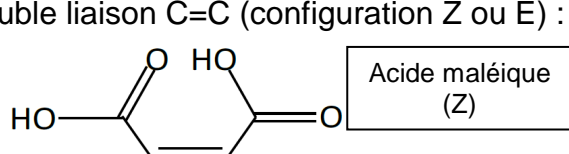


EXERCICE I : À PROPOS DE L'ACIDE FUMARIQUE (10 points)

1. Caractéristiques physiques de l'acide fumarique

1.1. Grace au nom officiel, on constate que la différence entre les 2 acides est au niveau de la double liaison C=C (configuration Z ou E) :



1.2. Ces deux acides sont des **diastéréoisomères** (de type Z/E) car ce sont des stéréoisomères de configuration (même enchainement d'atomes mais représentation spatiale différente) mais ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir (*sinon ils auraient été des énantiomères*).

1.3. On peut distinguer ces 2 acides dans un laboratoire de lycée en jouant sur leurs propriétés physiques différentes :

- **Température de fusion**

On peut mesurer la température de fusion de chaque acide en poudre à l'aide d'un banc Kofler : l'acide maléique fond à 131°C tandis que l'acide fumarique fond vers 287°C.

(Remarque : en réalité le banc Kofler ne dépasse pas la température de 260°C)

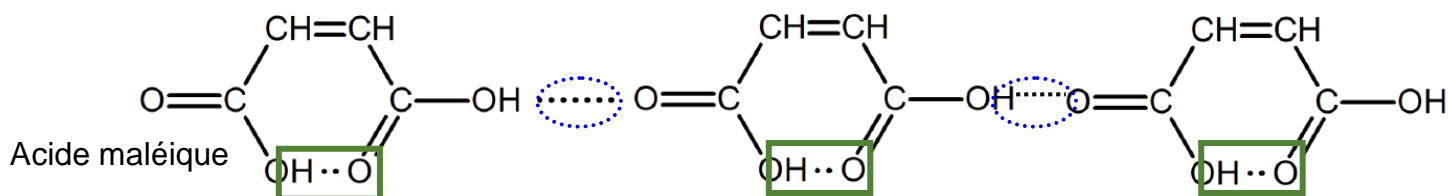
- **Solubilité dans l'eau**

La différence de solubilité est tellement importante qu'on peut se permettre de faire des dissolutions peu précises : 0,2 g dans 10 mL d'eau mesuré à l'éprouvette et versé dans un tube à essai.

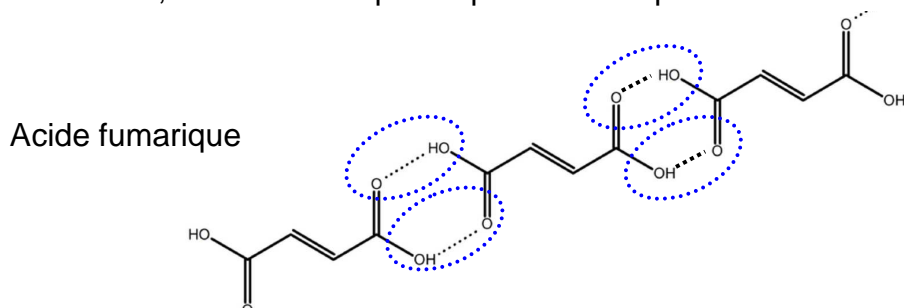
Cela correspond à une concentration massique de 20 g/L donc l'acide maléique se dissout complètement mais pas l'acide fumarique.

1.4.1. Dans ces acides, les liaisons hydrogène concernent les atomes d'hydrogène H liés à un atome d'oxygène O (bien plus électronégatif).

À cause de sa structure, l'acide maléique peut donner des liaisons hydrogène **intra**moléculaire en plus des liaisons hydrogène **inter**moléculaires :



Par contre, l'acide fumarique ne peut former que des liaisons **inter**moléculaires :



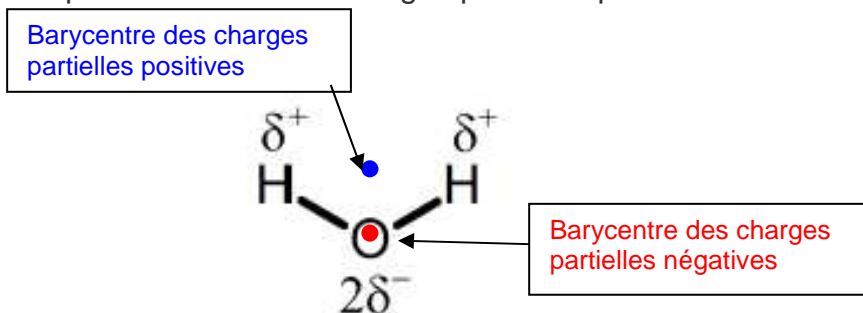
1.4.2. Pour faire fondre ces acides, il faut rompre les liaisons **inter**moléculaires qui assurent la cohésion du solide.

Pour dissocier les molécules d'acide fumarique, il faut rompre 4 liaisons hydrogène par molécule ; tandis qu'il ne faut rompre que deux liaisons pour l'acide maléique.

Donc l'acide maléique fond à une température plus faible que l'acide fumarique.

1.5. Dans la molécule d'eau, les liaisons O-H sont polarisées (car O est bien plus électronégatif que H).

L'eau est un solvant polaire car à cause de sa forme coudée le barycentre des charges partielles négatives ne coïncide pas avec celui des charges partielles positives.



1.6. L'acide maléique étant une molécule polaire (données), il sera soluble dans l'eau qui est un solvant polaire tandis que l'acide fumarique, molécule apolaire, sera peu soluble dans l'eau.

2. Propriétés chimiques de l'acide fumarique

2.1. On travaille avec un blouse et des lunettes de protection.

Il s'agit du protocole d'une **dissolution** :

- Dans une capsule de pesée, peser 500 mg d'acide fumarique (*il faut une balance précise au 1/1000^{ème} de gramme, rarement disponible au lycée !*),
- verser les 500 mg pesés dans une fiole jaugée de 100,0 mL en tordant la capsule et en l'introduisant dans le col de la fiole,
- rincer la capsule de pesée et s'assurer que l'eau de rinçage coule dans la fiole pour éviter les pertes.
- ajouter de l'eau distillée à la pissette jusqu'au 2/3.
- boucher et agiter afin d'homogénéiser le mélange.
- ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- boucher et agiter afin d'homogénéiser.

2.2. Un acide au sens de Brønsted est une espèce chimique capable de donner un ou plusieurs protons H⁺.

2.3. La molécule d'acide fumarique possède 2 groupes carboxyle COOH qui ont des propriétés acides (famille des acides carboxyliques) : l'acide fumarique peut donc donner 2 protons H⁺ d'où le qualificatif de diacide.

2.4. Par définition de la concentration molaire en soluté apporté : $C_A = \frac{n_{\text{acide}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}} \cdot V_{\text{solution}}}$

$$C_A = \frac{500 \times 10^{-3}}{116 \times 100,0 \times 10^{-3}} = 4,31 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.5. D'après la relation donnée pour les diacides forts : $pH = -\log(2 \cdot C_A)$

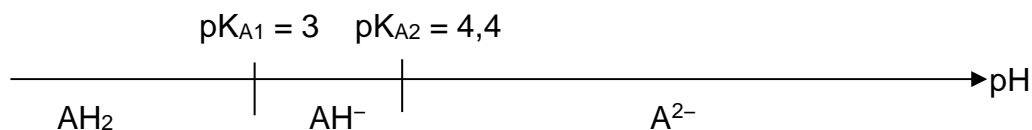
$$pH = -\log(2 \times 4,31 \times 10^{-2}) = 1,1$$

Or le pH mesuré est de 2,4 : l'acide fumarique est donc un diacide faible.

Remarque : cela était prévisible car les acides carboxyliques sont des acides faibles.

Si le pH est moins faible que prévu, c'est que tous les groupes COOH n'ont pas perdu leur proton ; le milieu est donc moins acide.

2.6. Construisons un diagramme de prédominance de l'acide fumarique :



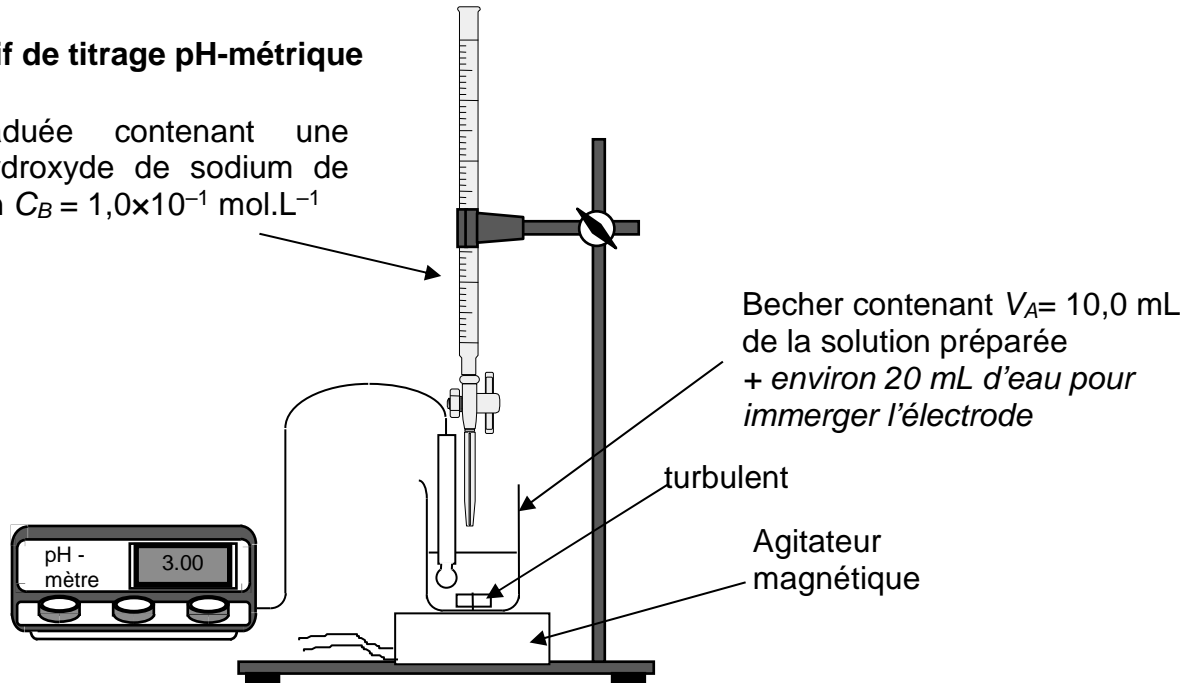
Dans l'estomac (pH = 2), c'est donc la forme AH₂ qui prédomine.

3. Contrôle qualité d'un traitement nutritionnel à base d'acide fumarique

3.1. La prise d'essai de 10,0 mL doit être mesurée avec grande précision pour cela elle est effectuée avec une pipette jaugée.

3.2. Dispositif de titrage pH-métrique

Burette graduée contenant une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



3.3. La méthode des tangentes parallèles donne $V_E = 8,4 \text{ mL}$.

L'équation de la réaction de titrage est : $\text{AH}_2 (\text{aq}) + 2 \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{A}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

À l'équivalence, le réactif titré AH_2 et le réactif titrant HO^- ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation de titrage : il n'en reste donc plus.

On en déduit qu'à l'équivalence : $\frac{n(\text{AH}_2)_{\text{titrée}}}{1} = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versée}}}{2}$

On cherche $m(\text{AH}_2)_{\text{titrée}}$ or $n(\text{AH}_2)_{\text{titrée}} = \frac{m(\text{AH}_2)_{\text{titrée}}}{M(\text{AH}_2)}$

Ainsi : $\frac{m(\text{AH}_2)_{\text{titrée}}}{M(\text{AH}_2)} = \frac{C_B \cdot V_E}{2}$ donc $m(\text{AH}_2)_{\text{titrée}} = \frac{C_B \cdot V_E \cdot M(\text{AH}_2)}{2}$

$$m(\text{AH}_2)_{\text{titrée}} = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 8,4 \times 10^{-3} \times 116}{2} = 4,9 \times 10^{-2} \text{ g}$$

Cependant, on a titré une prise d'essai de 10,0 mL issue d'une solution de 100,0 mL dans laquelle la gélule avait été dissoute : **une gélule contient donc 10 fois plus d'acide fumarique.**

$m(\text{AH}_2)_{\text{gélule}} = 0,49 \text{ g}$ (valeur non arrondie stockée pour le calcul ultérieur au 3.5.)

3.4. La plus grande source d'erreur correspond à la mesure avec la plus grande incertitude

relative $\frac{U(X)}{X}$.

- $\frac{U(V_A)}{V_A} = \frac{0,1}{10,0} = 0,01 = 1 \%$
- $\frac{U(V_E)}{V_E} = \frac{0,1}{8,4} = 0,012 = 1 \%$
- $\frac{U(C_B)}{C_B} = \frac{0,3 \times 10^{-2}}{1,0 \times 10^{-1}} = 0,03 = 3 \%$

C'est donc la valeur de C_B qui apporte la plus grande contribution à l'incertitude du résultat expérimental.

3.5. En notant par la suite $m(AH_2)_{\text{gélule}} = m_{\text{exp}}$ comme dans l'énoncé :

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

$$U(m_{\text{exp}}) = 0,4872 \times \sqrt{\left(\frac{0,1}{10,0}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{8,4}\right)^2 + \left(\frac{0,3 \times 10^{-2}}{1,0 \times 10^{-1}}\right)^2} = 0,017 \text{ g} \approx 0,02 \text{ g}$$

(1 seul CS arrondi au supérieur pour une incertitude)

On écrira donc : $m_{\text{exp}} = (0,49 \pm 0,02) \text{ g}$ donc $0,47 \text{ g} \leq m_{\text{exp}} \leq 0,51 \text{ g}$

Sur la photo du flacon (il fallait la voir ...), il est indiqué 500 mg par gélule : cette valeur est cohérente avec l'encadrement trouvé (500 mg = 0,500 g).

3.6. Un indicateur coloré convient pour un titrage acido-basique si le pH à l'équivalence est inclus dans sa zone de virage.

D'après l'allure de la courbe, la valeur du pH à l'équivalence est environ égale à 8,5.

On choisira donc le rouge du crésol (qui passera du jaune au rouge à l'équivalence).

Compétences exigibles ou attendues :

En noir : officiel (Au B.O.)

En bleu : officieux (au regard des sujets de bac depuis 2013)

- Utiliser la représentation topologique des molécules organiques.
- À partir d'une représentation reconnaître si des molécules sont identiques, énantiomères ou diastéréoisomères.
- Associer un groupe caractéristique à une fonction dans le cas des acides carboxyliques.
- Prévoir si un solvant est polaire (1^{ère} S)
- Interpréter la cohésion des solides moléculaires ou ioniques (1^{ère} S)
- Connaître le protocole d'une dissolution.
- Définir un acide et une base selon Brönsted.
- Savoir que les acides carboxyliques sont des acides faibles.
- Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide/base connaissant le pH du milieu et le pKA du couple.
- Savoir schématiser un dispositif de titrage direct (pH-métrie ici).
- Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par le suivi d'une grandeur physique, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.
- Évaluer et comparer les incertitudes associées à chaque source d'erreur.
- Évaluer, à l'aide d'une formule fournie, l'incertitude d'une mesure obtenue lors de la réalisation d'un protocole dans lequel interviennent plusieurs sources d'erreurs.
- Commenter le résultat d'une opération de mesure en le comparant à une valeur de référence.
- Savoir choisir un indicateur coloré adapté à un titrage acido-basique.