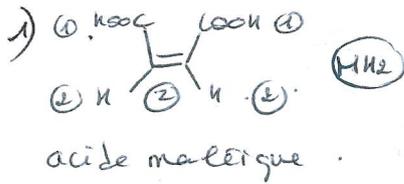
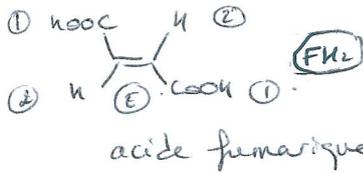


# Corrige TP 15 : Isomérisation de l'acide maléique



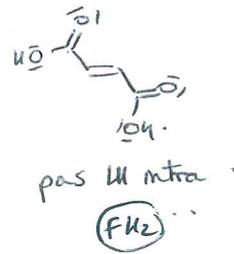
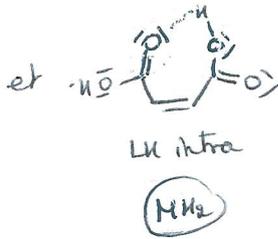
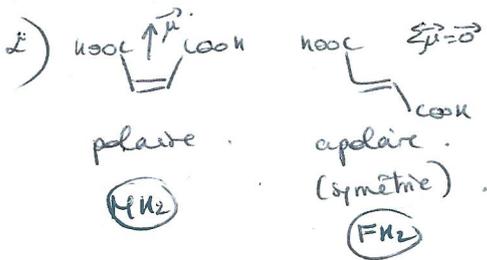
acide (Z)-but-2-èn-1,4-dioïque



acide (E)-but-2-èn-1,4-dioïque

même formule brute et développée  
mais formules spatiales différentes  
et pas images l'un de l'autre

↳ stéréoisomères de configuration  
= diastéréoisomères

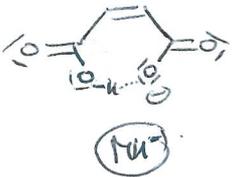


⇒ 2 effets contraires d'importance relative ≠ selon les propriétés

-  $T_f(MH_2) < T_f(FH_2)$  : s'explique par la possibilité de LI intra pour (MH<sub>2</sub>) qui diminue la cohésion inter-moléculaire et donc abaisse T<sub>f</sub>.

-  $S(MH_2) > S(FH_2)$  : s'explique par l'apolarité de (FH<sub>2</sub>) qui ne permet pas d'interaction de Keesom avec l'eau polaire contrairement à (MH<sub>2</sub>)

-  $pKa_1(MH_2) < pKa_1(FH_2)$  : car la base conjuguée de (MH<sub>2</sub>) est plus stable par la LI intra ce qui augmente son acidité et abaisse son pKa.



$pKa_2(MH_2) > pKa_1(FH_2)$  car la di-base conjuguée de (MH<sup>-</sup>) est déstabilisée par la répulsion électronique, ce qui abaisse son acidité et augmente son pKa.



3)  $\Delta pKa(MH_2) = 4,3 > 4$  ⇒ titrages successifs pour  $MH_2 + H_2O = MH^- + H_3O^+$   $K = 10^{12,2}$   
 $MH^- + H_2O = M^{2-} + H_3O^+$   $K = 10^{7,9}$

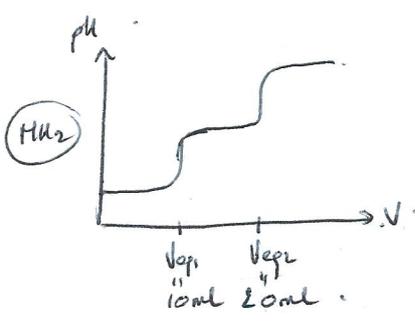
avec  $n_{MH_2}^{ini} = n_{H_2O}^{versé}$   
 $C_0 V_0 = C V_{eq1} \Rightarrow V_{eq1} = 10ml$

et  $n_{MH^-}^{forme} = n_{MH_2}^{ini} = n_{H_2O}^{versé}$   
 $C_0 V_0 = C (V_{eq2} - V_{eq1})$   
↳  $V_{eq2} = 20 ml$

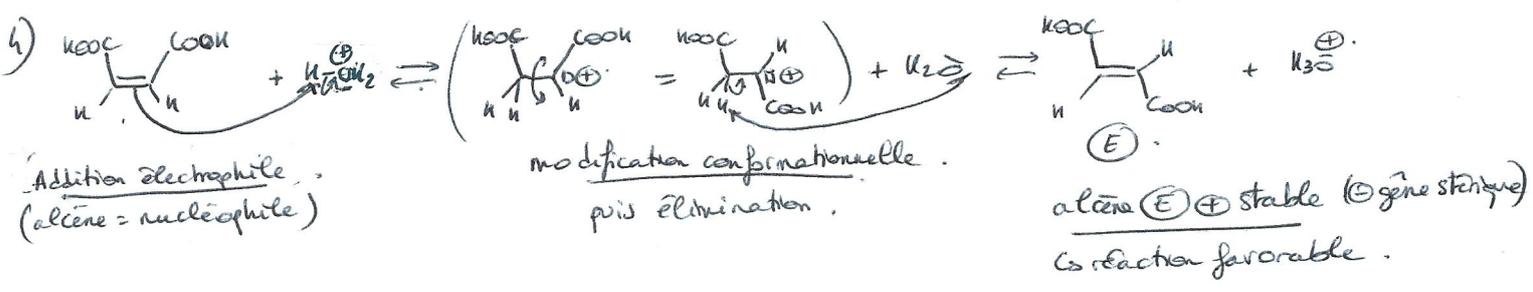
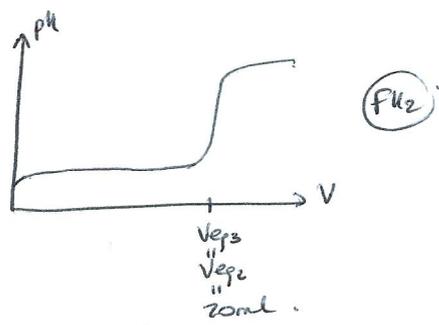
(ex: pour  $C_0 = C = 0,10 mol/L$  et  $V_0 = 10ml$ )

$\Delta pKa(FH_2) = 1,4 < 4 \Rightarrow$  titrages simultanés par  $FH_2 + H_2O = FH^- + H_3O^+ \quad K = 10^{-11}$   
 $FH^- + H_2O = F^{2-} + H_3O^+ \quad K = 10^{-9,6}$

avec  $n_{FH_2}^{ini} + n_{FH^-}^{forme} = 2 n_{FH_2}^{ini} = n_{H_2O}$   $\Rightarrow$   $V_{eq3} = 20 \text{ ml}$ .



(dépôt plat car pKa faible)  $\sim$  AF



5) Ces alcènes sont achiraux. (plan de symétrie donc superposables à leur image par un miroir) donc optiquement inactifs  $\Rightarrow [\alpha] = 0$   
 $\Rightarrow$  pas de suivi de réaction ou de caractérisation par polarimétrie.

6) 1,5g dans 10ml  $\Rightarrow$  150 g/L  $\rightarrow$   $S(FH_2) \Rightarrow$  acide fumarique insoluble.  
 $< S(FH_2) \Rightarrow$  acide maléique soluble.

$\Rightarrow$  précipitation au cours de la réaction.

7) La solubilité diminue à froid en général par les solides. donc la glace permet de récupérer un maximum de solide et donc d'optimiser le rendement.

8) 
 $R_f(FH_2) = \frac{h_1}{H} = \frac{2,3}{5,1} = 0,45$   
 $R_f(FH_2) = \frac{h_2}{H} = \frac{1,9}{5,1} = 0,37$   
 $\Rightarrow$  le produit est bien de l'acide fumarique.

Révélation UV car composés conjugués (absorbent UV à la place de l'agent fluorescent de la plaque = taches = absence de fluo)  
 $R_f(FH_2) > R_f(FH_2)$  car FH2 est apolaire contrairement à FH2 donc est moins retenu par silice polaire protique (mais retenus par leur proticité tout de même  $\Rightarrow$  taches allongées) (2)

### 9) Spectres IR

↳ OH (dans RCOOH) = bande large  $3200-2500 \text{ cm}^{-1}$   
C=O (conjuguée) = bande vers  $1700 \text{ cm}^{-1}$   
C=C (conjuguée) = bande vers  $1630 \text{ cm}^{-1}$

↳ un peu décalées entre Fkz et Mhz car mêmes fonctions mais diastéréoisomères  
donc leurs propriétés physiques ne sont pas identiques

↳ les spectres du produit et de Fkz sont superposables

10)  $n_{\text{Mhz}}^{\text{thé}} = \frac{m}{M} = \frac{1,5}{116} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$n_{\text{Mhz}}^{\text{thé}} = CV = 6 \times 10 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

⇒ Mhz est le réactif limitant  
(1 eq pour 4,6 eq de KCl)

$r_{\text{dt}} = \frac{n_{\text{Fkz}}^{\text{exp}}}{n_{\text{Fkz}}^{\text{max}}} = \frac{n_{\text{Fkz}}^{\text{exp}}}{n_{\text{Mhz}}^{\text{thé}}} = \frac{m_{\text{Fkz}}^{\text{exp}}}{m_{\text{Mhz}}^{\text{thé}}} = \frac{1,07}{1,50} = 0,71$

(car  $M_{\text{Fkz}} = M_{\text{Mhz}}$ )

↳  $r_{\text{dt global}} = r_{\text{dt}} \times r_{\text{dt rec}}$

avec  $r_{\text{dt rec}} = \frac{m_{\text{Fkz}}^{\text{exp}}}{m_{\text{Fkz}}^{\text{thé}}}$