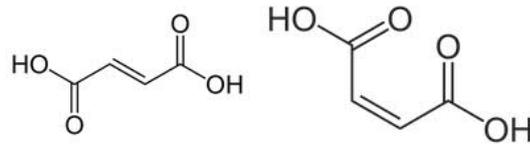


I- ACIDES FUMARIQUE ET MALEÏQUE

Acide fumarique

acide maléïque



II.A – Propriétés acido-basiques des deux diastéréoisomères

II.A.1) Donner les noms des acides maléïque et fumarique en nomenclature officielle.

II.A.2) Titrage de l'acide maléïque seul

Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléïque $MalH_2$ 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 maléïque est représentée **figure 7**.

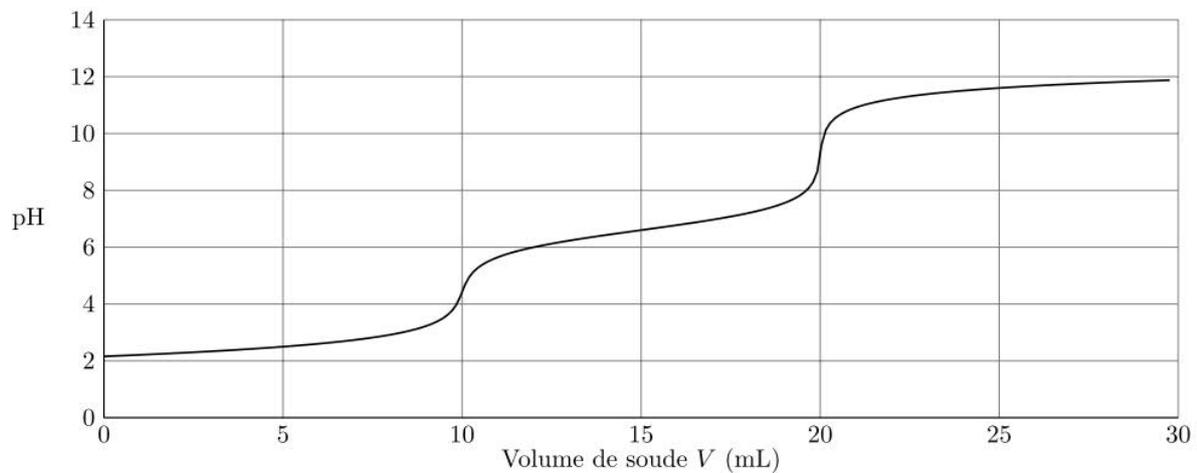


Figure 7 Courbe simulée du titrage de l'acide maléïque par la soude suivi par pH-métrie

- a) Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration molaire C_0 .
- b) Évaluer très simplement $pK_{A2}(MalH^- / Mal^{2-})$ à l'aide de cette courbe.
- c) On donne $pK_{A1}(MalH_2 / MalH^-) = 1,8$. Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle du $pK_{A2}(MalH^- / Mal^{2-})$? Justifier.

II.A.3) Titrage de l'acide fumarique seul

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

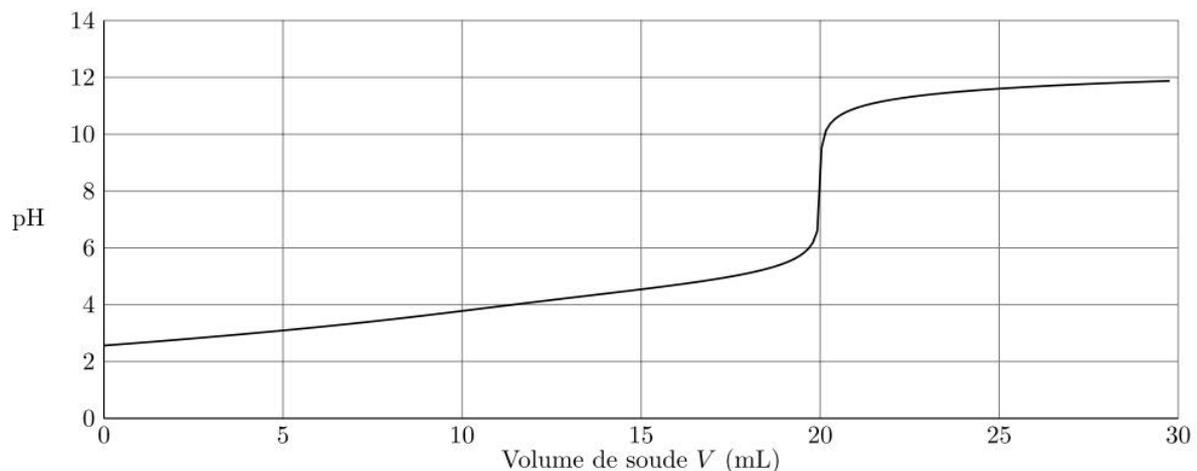


Figure 8 Courbe simulée du titrage de l'acide fumarique par la soude suivi par pH-métrie

Interpréter cette courbe de titrage.

Les valeurs des pK_A de l'acide fumarique sont $pK_{A'1}(FumH_2 / FumH^-) = 3,0$ et $pK_{A'2}(FumH^- / Fum^{2-}) = 4,5$.

II.A.4) Titrage d'un mélange d'acides maléique et fumarique

La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration molaire C_M et d'acide fumarique de concentration molaire C_F est donnée **figure 9**. La dérivée de la courbe simulée $\text{pH} = f(V)$ est aussi tracée; elle présente un léger maximum pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL. Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de $V'_0 = 50,0$ mL et d'une solution titrante de soude de concentration molaire $C = 0,100$ mol·L⁻¹.

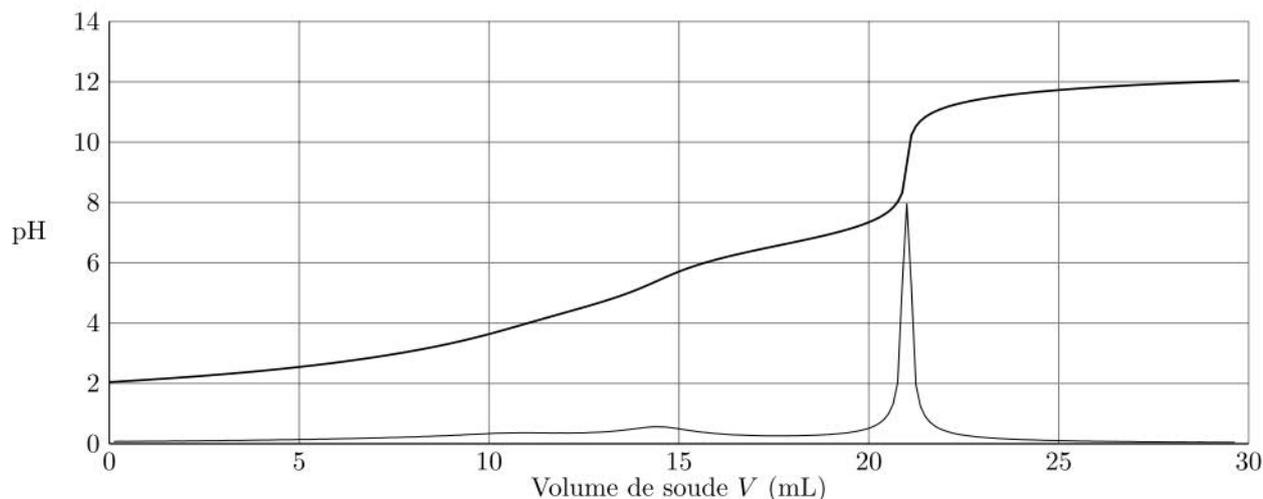


Figure 9 Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acide maléique et fumarique suivi par pH-métrie

- Déterminer les valeurs des concentrations molaires C_M et C_F , en justifiant la méthode mise en œuvre.
- Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer simultanément C_M et C_F ? Justifier.

II- THERMODYNAMIQUE

Exercice 1

On étudie la formation d'éther par déshydratation intermoléculaire de l'éthanol, en catalyse acide.

- Rappeler le bilan de cette réaction supposée réalisée à l'état liquide.

Lors de la formation d'éther, à l'équilibre, l'éthanol restant se répartit dans deux phases : une phase aqueuse (notée aq) et une phase organique (notée org) (**document 4**, annexe documentaire, page 5). Montrer que pour des concentrations faibles en éthanol restant, le rapport des fractions molaires d'éthanol vérifie :

$$\frac{x_{\text{éthanol}}^{\text{org}}}{x_{\text{éthanol}}^{\text{aq}}} \approx 1,6 \text{ (à 298 K).}$$

2.

Dans l'hypothèse où les mélanges éthanol-eau et éthanol-éther sont idéaux, en déduire la valeur de la différence des potentiels chimiques standard (en référence au corps pur) de l'éthanol dans les deux phases à 298 K : $\mu^{\circ}_{\text{éthanol(aq)}} - \mu^{\circ}_{\text{éthanol(org)}}$.

Extrait « **document 4**, annexe documentaire, page 5 »

Éthanol-eau-éthoxyéthane

Coefficient de partage à 298 K :

$$P_{\text{éther-eau}}(\text{éthanol}) = \frac{[\text{éthanol}]_{\text{éther}}}{[\text{éthanol}]_{\text{eau}}} \approx 0,28$$

Source : C. Ackermann *et al.* International Journal of Pharmaceutics 36, 1987, 67

Volumes molaires à 298 K

$$V_m(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 18 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{éther}_{(l)}) = 103 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice 2

Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz polluant, à l'origine de la formation des « pluies acides », problème écologique majeur dans les régions industrialisées.

On étudie, à la température $T = 298 \text{ K}$ et sous une pression totale fixée $P = 1,0 \text{ bar}$, la réaction de solubilisation dans l'eau du $\text{SO}_2(\text{g})$, considéré comme un gaz parfait. On suppose que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté noté $\text{SO}_2(\text{aq})$.

L'équation de la réaction de dissolution est : $\text{SO}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{aq})$.

1. Définir le potentiel chimique d'un corps à partir de l'enthalpie libre d'un système. Rappeler l'identité thermodynamique relative à l'enthalpie libre pour un système en évolution en chimie. En déduire l'expression (dérivée) de la dépendance du potentiel chimique en fonction de P .
2. Démontrer l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur. Exprimer alors le potentiel chimique $\mu_{\text{SO}_2(\text{g})}$ du dioxyde de soufre gazeux, à la température T , en fonction de la pression partielle $P_{(\text{SO}_2)}$.
3. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}$ du dioxyde de soufre hydraté, soluté supposé infiniment dilué, à la température T , en fonction de la concentration molaire en dioxyde de soufre hydraté C_{SO_2} .
4. Sous une pression de 1 bar de dioxyde de soufre maintenue constante, on peut dissoudre, à l'équilibre, 35 L de $\text{SO}_2(\text{g})$ dans un litre d'eau à 25°C . Rappeler la condition d'équilibre exprimée à l'aide de $\Delta_r G$. En déduire la valeur de $\mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\theta, \infty}$.
5. Montrer alors que la solubilité $S_{\text{g,L}}$ de $\text{SO}_2(\text{g})$ dans l'eau, exprimée en litre de gaz **sous 1 bar** par litre d'eau, est proportionnelle à la pression réelle en $\text{SO}_2(\text{g})$ maintenue constante au-dessus de la solution. Calculer la constante de proportionnalité à 25°C , en précisant son unité. Quelle est à votre avis la limite de validité de cette expression ?

Données : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $\mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^{\theta} = -300,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$