

Compte rendu de travaux pratiques  
Master Physique - 2ème année  
Préparation à l'agrégation

# Différences entre les diastéréoisomères de l'acide fumarique et maléique

---

Faculté des sciences - Aix-Marseille Université - Saint-Jérôme

Loïc NOTARIANNI

Encadré par : Jean-Louis Clément

Avril 2025

# Contents

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Solubilité</b>	<b>3</b>
2.1	Matériel, réactifs et protocole expérimental . . . . .	3
2.2	Approche théorique . . . . .	3
2.3	Résultats expérimentaux . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Acidité</b>	<b>4</b>
3.1	Matériel, réactifs et protocole . . . . .	5
3.2	Approche théorique . . . . .	5
3.3	Résultats expérimentaux . . . . .	6
<b>4</b>	<b>Point de fusion</b>	<b>7</b>
4.1	Matériel, réactifs et protocole . . . . .	7
4.2	Approche théorique . . . . .	7
4.3	Résultats expérimentaux . . . . .	8
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>8</b>

## 1 Introduction

En chimie organique, lorsque deux molécules ont la même formule brute, ces dernières sont des "isomères". Si elle sont des formules semi-développées différentes, ce sont des "stéréoisomères". S'il faut casser une double liaison puis la reformer pour avoir les mêmes molécules, ce sont des "stéréoisomères de configuration". Enfin, si elles ne sont pas image l'une de l'autre dans un miroir, ce sont des "diastéréoisomères". Pour savoir de quelle molécule on parle, on distingue deux configurations selon si les groupes prioritaires (règles CIP) sont du même côté du plan formé par la double liaison et perpendiculaire au plan de la molécule. Si c'est le cas, il s'agit de la configuration (Z) pour "zusammen" qui veut dire "ensemble" en allemand. Sinon, il s'agit de la configuration (E) pour "entgegen" qui veut dire "opposé" en allemand. Même si c'est molécules sont semblables au premier abord, elles ont en réalité des caractéristiques physico-chimiques bien différents.

Dans ce TP, nous étudierons l'acide fumarique (E) et l'acide maléïque (Z) qui sont des diastéréoisomères. Nous aurons l'occasion de voir et comprendre en quoi ces derniers se différencient. Pour ce faire, nous ferons l'étude de trois propriétés : la solubilité, l'acidité et le point de fusion.

L'objectif de ce travail est donc d'observer et de comprendre ces différences afin d'illustrer concrètement l'impact de l'isométrie géométrique sur les propriétés d'une molécule.

## 2 Solubilité

Nous allons d'abord étudier la solubilité des acides dans différents solvants. Nous allons procéder classiquement en rassemblant le matériel et les réactifs nécessaires aux expériences, ensuite nous suivrons le protocole pour en analyser les résultats tout en donnant des approches théoriques.

### 2.1 Matériel, réactifs et protocole expérimental

Liste du matériel :

- 2 sabots de pesées et 2 spatules ;
- 3 pipettes pasteurs ;
- 6 tubes à essais.

Liste des réactifs :

- acide fumarique et maléïque ;
- eau distillée ;
- diéthyléther ;
- éthanol absolu.

Protocole expérimental :

1. Numéroter les tubes à essais de 1 à 6 ;
2. Peser trois fois 0,2 g d'acide maléïque et les placer respectivement dans les tube 1, 3 et 5 ;
3. Répéter l'opération avec l'acide fumarique pour les tubes 2, 4 et 6 ;
4. Avec les pipettes pasteurs, mettre environ 10 mL d'eau distillée dans les tubes 1 et 2, 10 mL de diéthyléther dans les tubes 3 et 4 ainsi que 10 mL d'éthanol absolu dans les tubes 5 et 6 ;
5. Mélanger en secouant les six tubes à essais.

### 2.2 Approche théorique

Pour prédire les différences de solubilités entre l'acide fumarique (que nous appelons AF) et l'acide maléïque (que nous appellerons AM), il faut d'abord se représenter la géométrie des molécules.

Comment nous pouvons le voir sur la figure 1, ces deux molécules ont une polarité différentes. L'AM possède un plan de symétrie, de ce fait, il s'agit d'une molécule polaire. A l'inverse, l'AF possède un centre de symétrie, et les liaisons polaires se compensent au sein

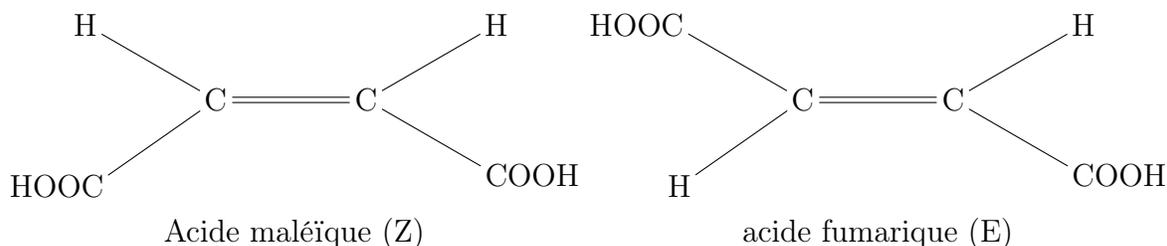


Figure 1: Représentation géométrique des acide AM et AF.

de la molécules, la rendant peu polaire.

Même si l'AF peut plus facilement avoir des liaisons hydrogènes avec le solvant que l'AM, la polarité joue un rôle plus important dans la solubilité.

Il est alors normal de prévoir que l'AM sera plus soluble dans des solvants polaires comme l'eau que l'AF.

## 2.3 Résultats expérimentaux

Les observations expérimentales de la solubilité de l'AM et l'AF pour différents solvant sont les suivants :

- Eau:
  - AM : très grande
  - AF : très faible
- Éthanol :
  - AM : grande
  - FM : très faible
- Diéthyléther :
  - AM : faible
  - AF : moyenne

Comme attendu, pour des solvants polaires comme l'eau et l'éthanol, l'AM qui est lui-même polaire à une grande solubilité. A l'inverse, dans un solvant peu polaire, c'est l'AF qui est plus soluble.

On remarque également que si l'on chauffe les tubes à essais, les acides sont plus solubles. Cependant, nous n'observons pas un changement de tendance (l'AM reste le plus soluble de l'eau et l'éthanol).

## 3 Acidité

Les diastéréoisomères que nous sommes en train d'étudier sont avant tout des acides. Ils ont alors la possibilité de libérer deux protons  $H^+$ , ce qui leur confère deux  $pK_a$  chacun

### 3.1 Matériel, réactifs et protocole

Liste du matériel :

- 2 sabots de pesée et 2 spatules ;
- Burette de 25 *mL* ;
- Sonde de pH ;
- Pipette jaugée de 5 *mL* ;
- Agitateur magnétique et barreau aimanté ;
- Bécher de 50 *mL*.

Liste des réactifs:

- acide fumarique et maléïque ;
- soude à 0,01 *mol/L*.

Protocole expérimental :

1. Peser environ exactement 0,1 *g* d'acide fumarique et le dissoudre dans 100 *mL* d'eau distillée ;
2. Remplir la burette de soude à 0,01 *mol/L* et ajuster le zéro ;
3. Etalonner le pH-mètre si besoin ;
4. Prélever 5 *mL* de la solution d'acide et la placer de le bécher au-dessus de l'agitateur magnétique ;
5. Insérer la sonde pH-métrique et remplir le bécher avec de l'eau distillé, juste assez pour que la sonde soit immergée ;
6. Verser goutte à goutte la soude dans le bécher et faire une acquisition tous les 0,5 *mL* puis tous les 0,2 *mL* au voisinage du saut de pH ;
7. Répéter l'opération avec l'acide maléïque.

### 3.2 Approche théorique

Les acides fumarique et maléïque sont des diacides, c'est-à-dire qu'ils peuvent libérer deux protons (ceux dans les groupement carboxyles). Ils ont alors deux *pKa* :

- AF :  $pK_{a_1} = 3,0$  et  $pK_{a_2} = 4,5$  ;
- AM :  $pK_{a_1} = 1,8$  et  $pK_{a_2} = 6,6$ .

La différence entre les deux acides est le fait que les  $pK_a$  de l'AF sont beaucoup plus proches que dans le cas de l'AM. Cela s'explique par le fait que lorsque qu'il y a une première déprotonation de l'AF, l'anion formé est peu stable car il n'y pas vraiment d'effet mésomère. De plus, dans le cas l'AM, il y a un liaison intramoléculaire rendant la molécules plus stables que l'AF. Ainsi, le deuxième proton est libérer plus rapidement de le cas de l'AF que de l'AM.

Pour l'AM, la réaction ayant lieu lors du titrage serait  $AH_2 + 2OH^- \rightarrow A^{2-} + 2H_2O$  alors que dans le cas de l'AF, il y aurait les deux réactions  $AH_2 + OH^- \rightarrow AH^- + H_2O$  et  $AH^- + OH^- \rightarrow A^{2-} + H_2O$ .

### 3.3 Résultats expérimentaux

Afin de mettre en évidence ce phénomène, il est possible de faire un titrage avec une base forte pour chaque acide. Nous observons alors ces courbes par suivi pH-métrique<sup>1</sup>.

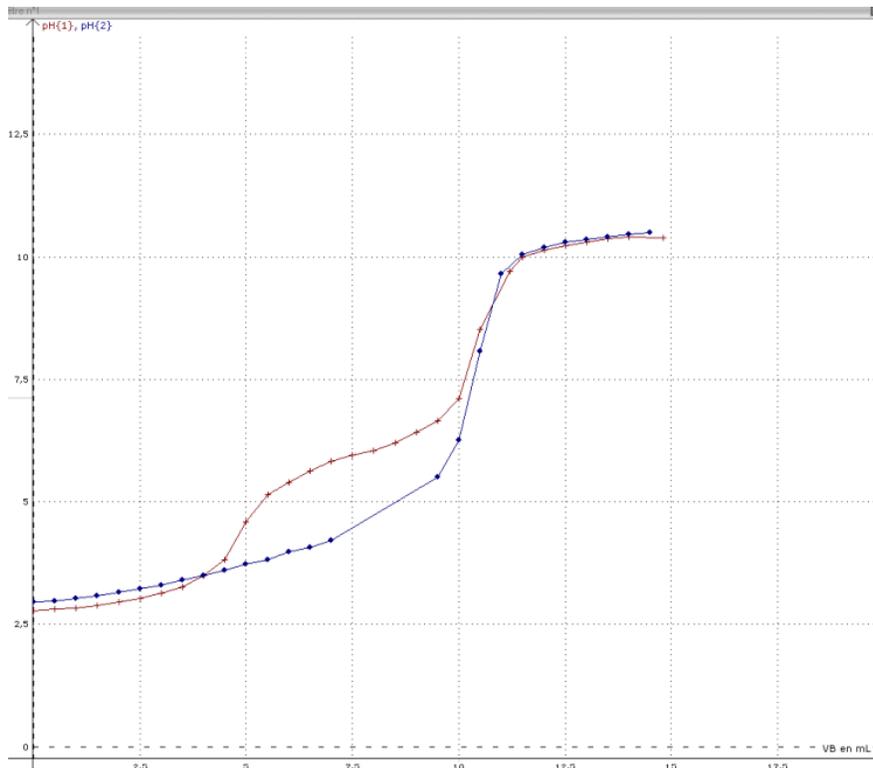


Figure 2: Évolution du pH en fonction du volume de soude versé pour l'acide fumarique et maléïque.

Nous pouvons observer sur la figure 2 que la courbe rouge possède deux sauts de pH alors que celle en bleue n'en possède qu'un seul. Nous en déduisons que la courbe rouge correspond à l'acide maléïque et que celle en bleue correspond à l'acide fumarique. A l'aide d'un titrage et d'un suivi pH-métrique, on met donc en évidence que les  $pK_a$  de l'AF sont trop proches pour être observer.

<sup>1</sup>Ayant fait ce TP il y a longtemps, je n'ai plus les courbes que j'avais réalisé moi-même, c'est pourquoi la figure 2 à été prise sur internet.

## 4 Point de fusion

Pour la dernière expérience, nous allons voir la différences des points de fusion entre l'AM et l'AF. Pour cela nous allons utiliser un banc Kofler.

### 4.1 Matériel, réactifs et protocole

Liste du matériel :

- 2 spatules ;
- 6 tubes à essais.

Liste des réactifs :

- acide fumarique ;
- acide maléïque.

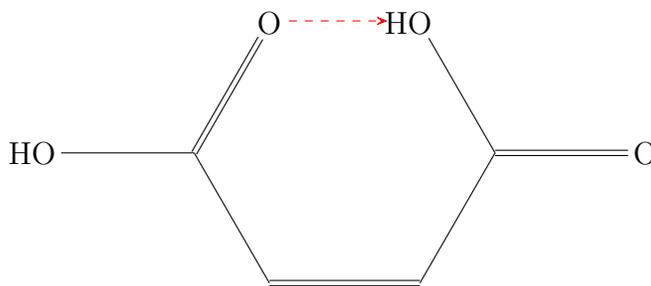
Protocole expérimental :

1. Mettre en marche le banc Kofler et attendre qu'il soit chaud ;
2. Si besoin, faire l'étalonnage du banc Kofler (déplacer un étalon, dont la température de fusion est connue, sur le banc avec le chariot et s'arrêter lorsque ce dernier commence à fondre puis placer verticalement l'index mobile sur la température souhaitée) ;
3. Avec un spatule, mettre un peu d'acide fumarique sur le banc (du côté le plus froid) et progressivement déplacer le chariot jusqu'à ce que l'AF commence à fondre, relever la température ;
4. Répéter l'opération avec l'acide maléïque.

### 4.2 Approche théorique

Dans le cas du point de fusion, les liaisons hydrogènes vont jouer un rôle très important. En effet, l'AM va pouvoir former des liaisons hydrogènes dites "intramoléculaires". Cela signifie que l'hydrogène d'un groupement  $-COOH$  va se lier avec l'oxygène de l'autre groupement  $-COOH$ .

La flèche rouge sur la figure 3 représente une liaison hydrogène intramoléculaire. A l'inverse, pour l'acide fumarique, il n'y aura pas de liaisons hydrogènes intramoléculaires, mais intermoléculaires. C'est-à-dire, que les molécules d'AF vont se lier entre elles. C'est pour cette raison que l'on peut s'attendre que l'AF ait un point de fusion beaucoup plus haut que celui de l'AM. Ces liaisons entre molécules pour l'AF sont difficiles à casser en apportant de l'énergie thermique. En revanche, pour l'AM, les molécules sont moins liées les unes aux autres, ce qui rend plus facile la fusion.



Acide maléïque (Z)

Figure 3: Liaison hydrogène intramoléculaire de l'acide maléïque.

### 4.3 Résultats expérimentaux

En faisant les expériences des points de fusion de l'AM et de l'AF avec un banc Kofler, nous trouvons :

- $T_f(AM) = (136 \pm 4)^\circ C$
- $T_f(AF) > 250^\circ C$

La température de fusion de l'AM s'évalue assez difficilement. Le banc Kofler n'étant pas très précis de base, nous devons aussi rajouter l'incertitude de l'endroit où le solide commence à fondre. Pour différents expérimentateur, il est possible que cet endroit ne soit pas le même à quelques millimètres près. C'est pourquoi l'incertitude sur la mesure du point de fusion est aussi grande.

Quant à l'AF, il ne fond pas même pour les températures les plus élevée du banc Kofler ( $T_{max} = 250^\circ C$ ). Nous en déduisons que son point de fusion est au-delà de  $250^\circ C$ . Sachant que théoriquement nous avons  $T_f(AM) = 131^\circ C$  et  $T_f(AF) = 287^\circ C$ , les mesures expérimentales retranscrives assez bien les attentes théoriques.

## 5 Conclusion

Ce TP a permis de mettre en évidence l'influence de la stéréoisométrie Z/E sur les propriétés physico-chimiques de deux composés diastéréoisomères : l'acide maléïque (Z) et l'acide fumarique (E). Bien qu'ils partagent la même formule brute, leurs différences de structure spatiale entraînent des comportements très distincts.

L'acide maléïque, plus compact et polaire, présente une solubilité plus élevée dans l'eau, mais un point de fusion plus faible, en raison de la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires. À l'inverse, l'acide fumarique, de structure plus linéaire, forme un réseau cristallin plus stable grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires, ce qui explique son point de fusion plus élevé mais sa faible solubilité. De plus, nous avons pu observer expérimentalement que pour l'acide fumarique, ses  $pK_a$  sont trop proches pour obtenir deux sauts de pH lors d'un titrage.//

Ce travail illustre ainsi l'importance de la géométrie moléculaire dans la compréhension des propriétés des substances, et montre que de simples différences de configuration peuvent

avoir un impact significatif sur le comportement chimique et physique d'un composé.

Pour aller plus loin, nous pouvons montrer que d'autres isomères ont des propriétés différentes (odeur pour le limonène (R) et (S) ou encore avec le pouvoir rotatoire). Il est également possible de passer d'un des diastéréoisomères à l'autre. Pour cela il faut faire réagir de l'acide maléïque avec du brome en exposant le tout sous rayonnement UV. L'inconvénient est qu'il faut avoir en sa possession un dispositif émettant un rayonnement UV suffisamment important sinon l'expérience pourrait prendre plusieurs heures voire jours si l'on expose les réactifs à la lumière du soleil.