

Proposition de corrigé succinct de Centrale PC 2012

Partie II

II.A.1) Acide maléique : acide (Z)-but-2-ènedioïque ; acide fumarique : acide (E)-but-2-ènedioïque

II.A.2) a) $0 < V < 10 \text{ mL} : \text{H}_2\text{Mal} + \text{HO}^- \rightarrow \text{HMal}^- + \text{H}_2\text{O}$

$10 < V < 20 \text{ mL} : \text{HMal}^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{Mal}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

$V > 20 \text{ mL} : \text{HO}^- \text{ s'accumule}$

$$V_0 \cdot C_0 = 0,010 \cdot C$$

$$C_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

b) $2^\circ \frac{1}{2}$ équivalence,

$$\text{pH} = \text{p}K_{A2} \approx 6,5$$

c) Non, car la dissociation de H_2Mal dans l'eau est trop importante vu la faible valeur de $\text{p}K_{A1}$.

II.A.3) Les deux valeurs des $\text{p}K_A$ sont très proches, les deux acidités sont dosées simultanément.

II.A.4) a) Entre 0 et 21 mL, on dose les 4 acidités ; entre 14,5 et 21 mL, on dose la seconde acidité de l'acide maléique ($\text{pH} \approx 6,5$)

$$C_M = (21,0 - 14,5) \cdot 0,100 / 50$$

$$C_M = 0,013 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_M + C_F = 21,0 \cdot 0,100 / (2 \cdot 50,0) = 0,021 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_F = 0,008 \text{ mol.L}^{-1}$$

b) Le saut de pH étant net à 21 mL, la détermination de $C_M + C_F$ est précise. Par contre, la variation de pH au voisinage de 14,5 mL est peu importante, d'où une forte imprécision sur la détermination de ce volume équivalent ce qui rend la détermination de C_M et de C_F est peu précise.

II.B.1) cf. TP

II.B.2) La solubilité augmente lorsque la température croît, donc la dissolution est endothermique (loi de Van't Hoff).

II.B.3) La solubilité est liée aux interactions entre le soluté et le solvant. Lorsque ce dernier est l'eau, les interactions prépondérantes sont dipôles/dipôles (ou ions/dipôles) et liaisons hydrogène. Pour des raisons de symétrie, le moment dipolaire de l'acide fumarique est nul à la différence de celui de l'acide maléique, sur ce seul critère la solubilité de l'acide fumarique devrait être moindre que celle de l'acide maléique. L'acide maléique est siège de liaisons hydrogène intramoléculaires, donc les liaisons hydrogène qu'il établit avec l'eau sont moins nombreuses que celles qu'établit l'acide fumarique avec l'eau, sur ce seul critère, la solubilité de l'acide maléique devrait être moindre que celle de l'acide fumarique. Les effets étant antagonistes, il est difficile de prévoir le plus soluble.

II.B.4) a) À 100°C , pour solubiliser 10,0 g d'acide fumarique, il faut 100 mL et 0,25 mL pour dissoudre 1,0 g d'acide maléique, $V_{\min} = 100 \text{ mL}$

b) À 25°C , il reste 0,7 g d'acide fumarique dans l'eau,

masse d'acide fumarique isolée :

$$m_{\text{rec}} = 9,3 \text{ g}$$

Il peut rester 79 g d'acide maléique dans l'eau, donc tout l'acide maléique solubilisé reste en phase aqueuse, l'acide fumarique obtenu est pur.

c) On risque une perte de produit récupéré, puisqu'une plus grande partie reste en solution.

II.B.5)

$$m < 0,24 \text{ g}$$

II.C.1) Il y a chélation avec les ions maléate ce qui stabilise le complexe ; ce phénomène ne peut pas se produire avec les ions fumarate (contrainte géométrique).

II.C.2) Le site de complexation est l'atome d'oxygène non relié à un atome d'hydrogène dans le groupe carboxy.

II.C.3) a) $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ $n_{\text{Cu}} = i \cdot \Delta t / 2 \cdot F$ $n_{\text{Cu}} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$

b) Volume de cuivre déposé : $e \cdot S = n_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Cu}} / \rho = 9,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$
 $e = 7,4 \cdot 10^5 \text{ pm}$

c) schéma : cf cours ; $\rho = 4 \cdot M_{\text{Cu}} / N_A \cdot a^3$ $a = 362 \text{ pm}$

$a \sqrt{2} = 4 \cdot R$ $R = 128 \text{ pm}$

d) Empilement compact d est la hauteur du tétraèdre régulier dont les sommets sont les centres d'atomes de cuivre cotangents :

$$\left(\frac{2}{3} \left(2R \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \right)^2 + d^2 = (2R)^2$$

$$= \circ \quad d = 209 \text{ pm}$$

e) $e \gg d$, la microélectrode se comporte comme du cuivre massif.

II.C.4) a) $[\text{Cu}(\text{HMal})]$

b) $E' = 0,52 + 0,059 \cdot \log[\text{Cu}^+]$ $[\text{Cu}^+] = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\beta = [\text{Cu}(\text{HMal})] / [\text{Cu}^+] \cdot [\text{HMal}]$ $\beta = 3,6 \cdot 10^5 = 10^{5,6}$

c) Confusion entre activité et concentration pour l'anion HMal^- , résultat basée sur une seule mesure, la détermination de $[\text{Cu}^+]$ à partir du potentiel est imprécise (calcul d'une concentration à partir d'une valeur d'un logarithme), possibilité de plusieurs complexes.