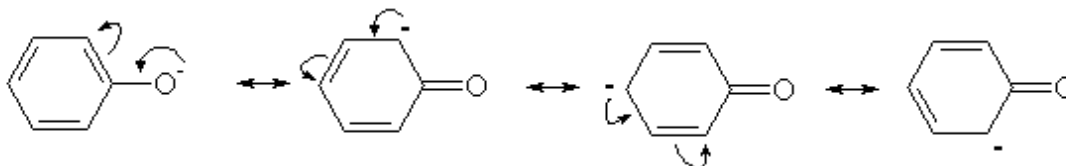


1. Synthèse de l'équilénine

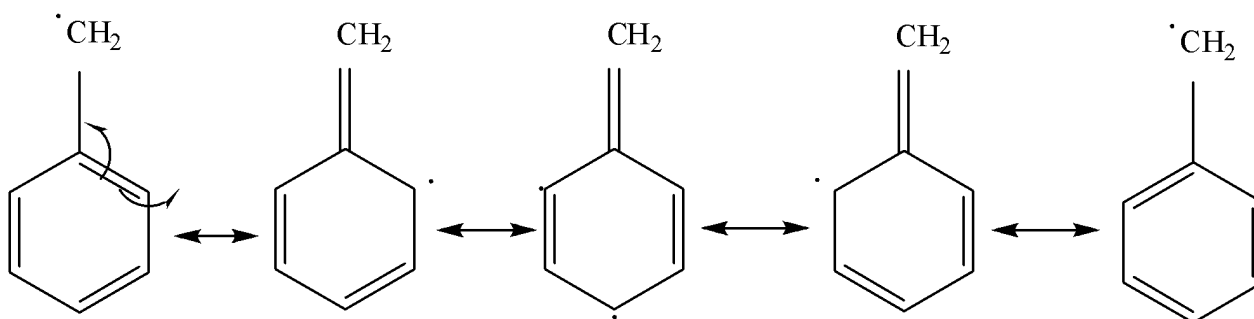
1.1 préliminaires

1.1.1.1 Les couples acidobasiques sont : $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et PhOH/PhO^- : $\text{PhOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{PhO}^- + \text{H}_2\text{O}$

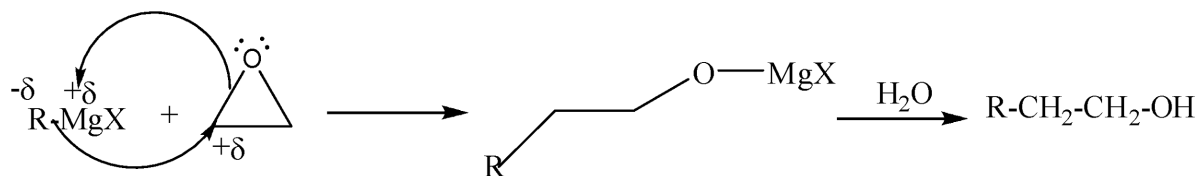
1.1.1.2 L'ion phénolate est stabilisé par mésomérie :



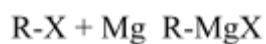
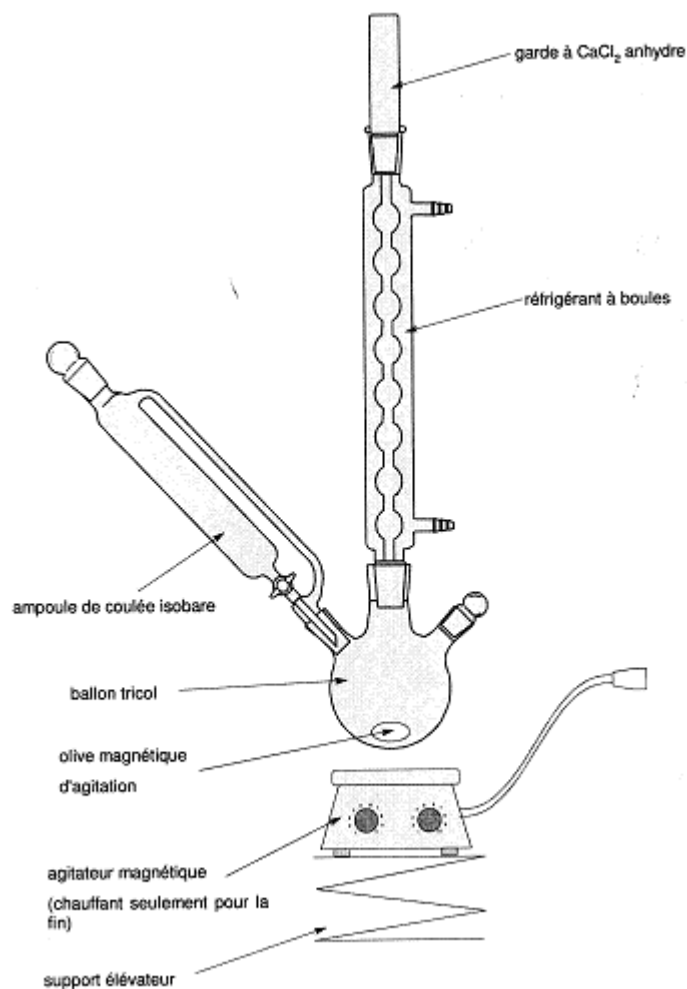
1.1.2 De même le radical est stabilisé par mésomérie :



1.1.3.1



1.1.3.2



Solvant aprotique et polaire tels que l'éthoxyéthane et le THF.

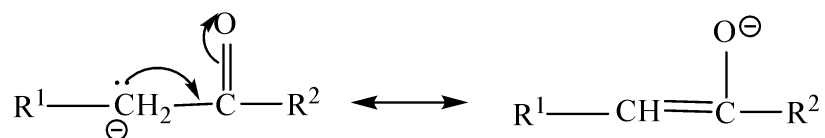
Précautions : verrerie préalablement séchée à l'étuve pour éviter l'hydrolyse de l'organomagnésien.

Verser lentement le dérivé monohalogéné pour éviter la duplication de Würtz.

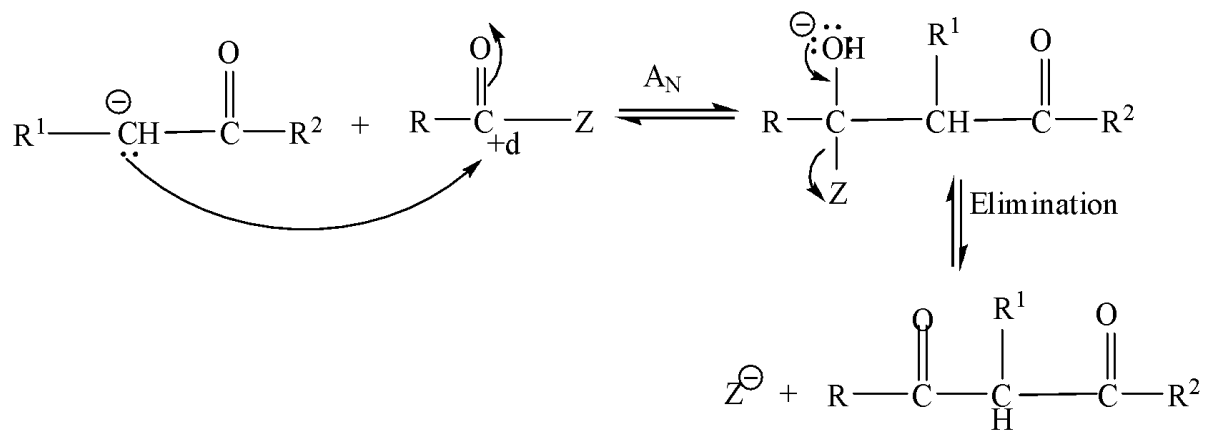
1.1.4.1 Un réactif électrophile à tendance à accepter un doublet d'électron (notion cinétique).

1.1.4.2 Le carbone. 1.1.4.3 Ester et chlorure d'acyle. Le groupe chlorure d'acyle est le plus réactif.

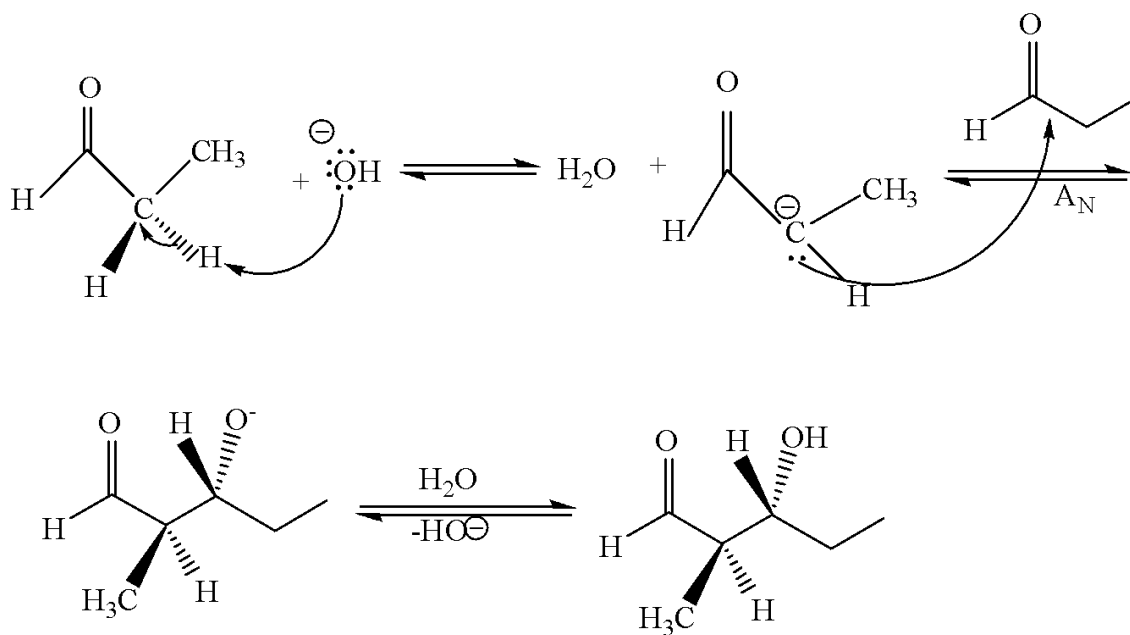
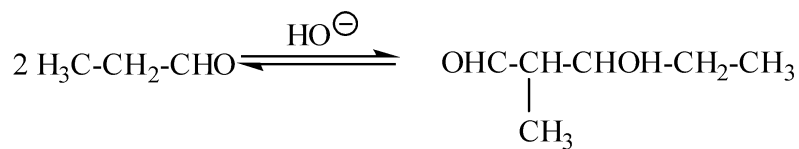
1.1.4.4 Anion stabilisé par mésomérie :



1.1.4.5

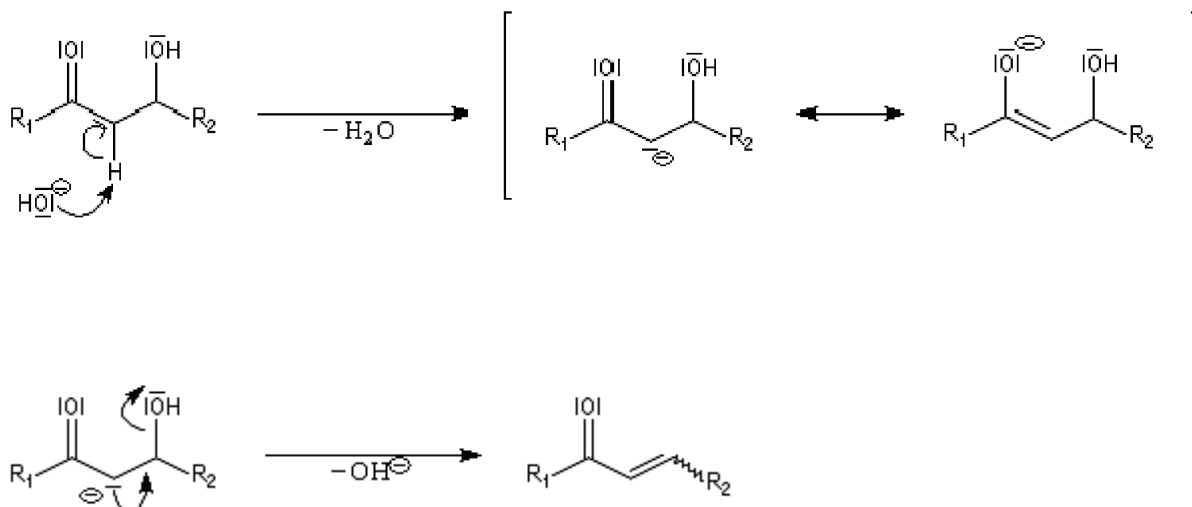


1.1.5.1



1.1.5.2

Mécanisme E1cB qui conduit à $\text{OHC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



1.1.6.1

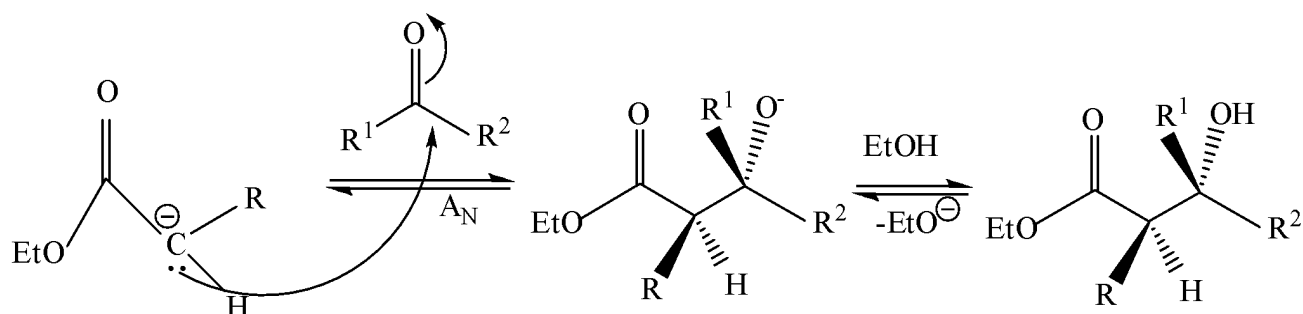
Une réaction de transestérification avec l'ion éthanolate donnerait un bilan nul ; l'ion hydroxyde pourrait donner une réaction de saponification.

L'anion *A* stabilisé par mésomérie est :
$$\text{R}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OEt}$$

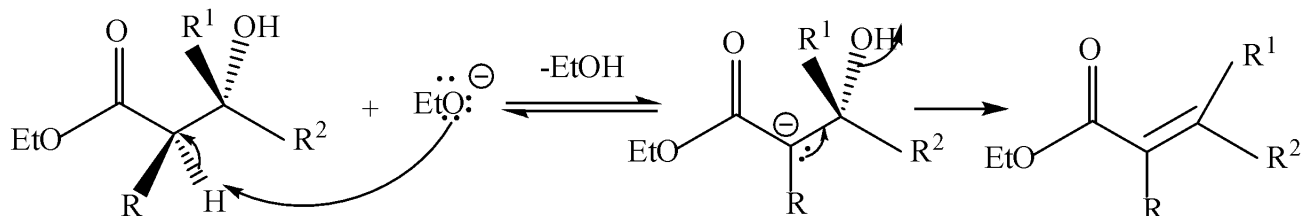
1.1.6.2

Mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ car le dérivé monohalogéné est primaire

1.1.6.3

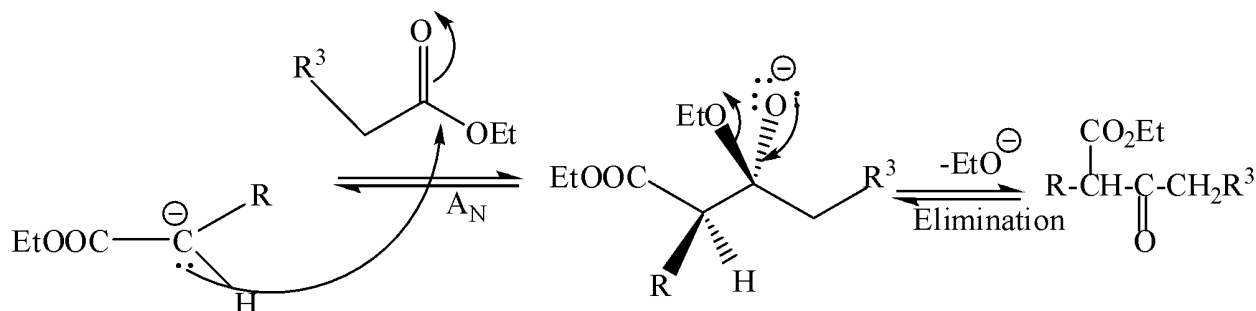


Puis un mécanisme E1cb :



1.1.6.4

Addition suivie d'élimination :



1.2 Enchaînement synthétique de l'équilénine

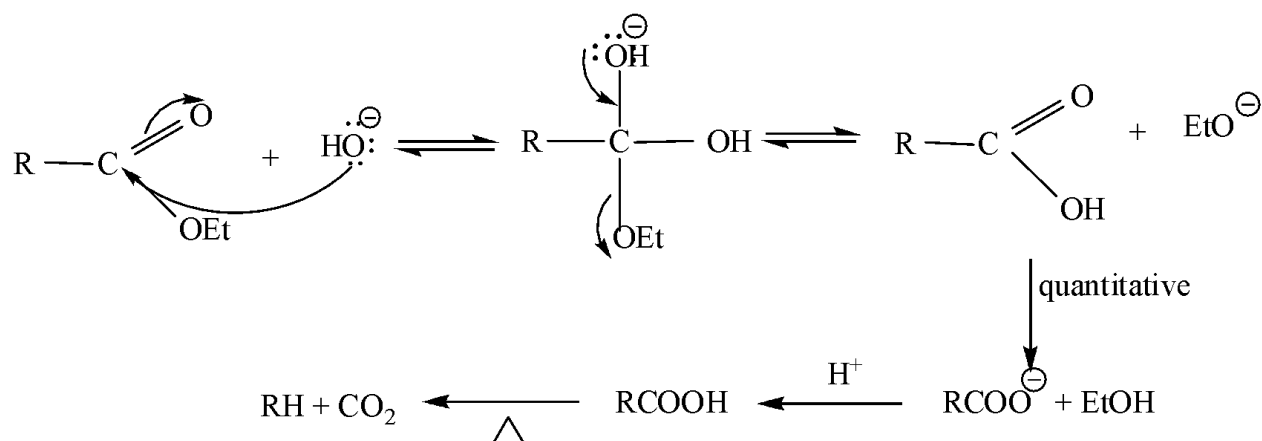
- 1.2.1** E1 : HO^- puis H_3Cl E2 : Cl_2 , hu puis Mg , puis méthanal suivi d'hydrolyse.
 E3 : PCl_5 , puis Mg , puis époxyéthane suivi d'hydrolyse et oxydation par MnO_4^- .
 E4 : PCl_5 puis AlCl_3 pour une acylation de Friedel et Craft.
 E5 : NH_2^- , Na^+ puis chloroformate d'éthyle.
 E6 : EtO^- dans l'éthanol puis ICH_3 .
 E8 : H_2 , Ni sous 1 atm.

E9 : EtO⁻ dans l'éthanol : réaction intramoléculaire.

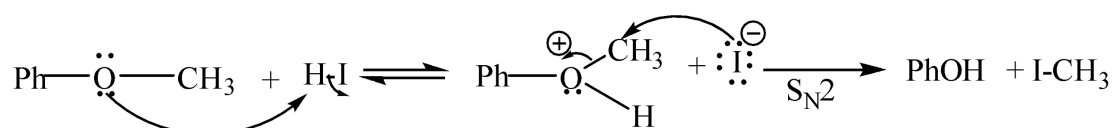
1.2.2 Acylation de Friedel et Craft (cf cours)

1.2.3

E10 : saponification suivie d'acidification et d'un chauffage pour la décarboxylation.



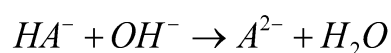
1.2.4



Il fallait méthyler le phénol pour qu'il ne réagisse pas avec les bases notamment NH₂⁻ (E5).

2- Acidobasicité de l'ion dichromate

2-1 Principe de l'étalonnage de la soude par l'hydrogéoorthophtalate de potassium



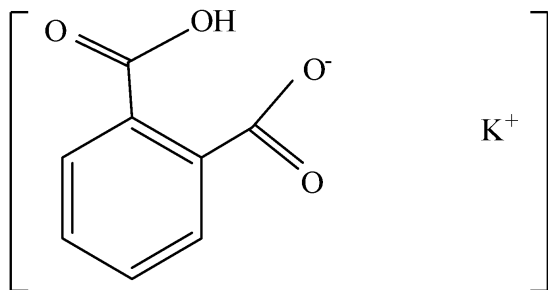
2-1-1

$$K_r = \frac{K_{a2}}{K_e} = 10^{14-5,5} = 10^{8,5} = 3,2 \cdot 10^8$$

2-1-2

réaction quantitative

2-1-3



$$M = 204,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$2-1-4 \quad n_{\text{KHA}} = 15 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad m_{\text{KHA}} = 204,1 \times 1,5 \times 10^{-3} = 306 \text{ mg}$$

2-1-5 -1 Le pH à l'équivalence est le pH d' une base faible : A^{2-} donc le pH est supérieur à 7 , la phénolphtaléine est l' indicateur adapté.

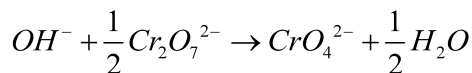
2-1-5-2 Calculons le pH de A^{2-} . A l'équivalence $[HA^-] = [OH^-] = \varepsilon$

$$K_r = \frac{[A^{2-}]}{[OH^-][HA^-]} = \frac{[A^{2-}]}{[OH^-]^2} = \frac{[A^{2-}]}{K_e^2} h^2 \text{ avec } [A^{2-}] = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{(50 + 15)10^{-3}} = 2,3 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 8,9$$

2-2 Dosage d'une solution S de dichromate de potassium par la solution d' hydroxyde de sodium étalonnée

2-2-1-1



$$\text{Avec } K_r = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-7,2}}{10^{-14}} = 10^{6,8} = 6,3 \cdot 10^6 \quad : \text{ réaction quantitative}$$

$$n_{OH^- \text{ versé}} = \frac{n_{Cr_2O_7^{2-}}}{\frac{1}{2}} = 2 \cdot n_{Cr_2O_7^{2-}}$$

2-2-1-2 A l'équivalence :

$$V_{OH^-} = \frac{2 \times 5 \times 10^{-2} \times 20}{0,1} = 20 \text{ mL}$$

2-2-1-3 A l' équivalence ,le pH est le pH d' une base faible CrO_4^{2-} avec

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{20 \cdot 10^{-1}}{40} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } [OH^-]_{eq} = 2 [Cr_2O_7^{2-}]_{eq} = \varepsilon$$

$$K_r = \frac{[CrO_4^{2-}]}{[OH^-][Cr_2O_7^{2-}]^{1/2}} = \frac{[CrO_4^{2-}]}{[OH^-] \sqrt{\frac{[OH^-]}{2}}}$$

$$[OH^-] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8,7$$

2-2-1-4

A l' équivalence :

$$[Cr_2O_7^{2-}]_{eq} = \frac{[OH^-]_{eq}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{soit } n(Cr_2O_7^{2-}) = 2,5 \cdot 10^{-6} \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 10^{-7} \text{ mol (initialement } n Cr_2O_7^{2-} = 20 \cdot 10^{-3} \times 5 \cdot 10^{-2} = 10^{-3} \text{ mol) donc la quantitativité du dosage est satisfaisante}$$

2-2-1-5

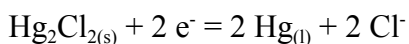
L'électrode de mesure est une électrode de verre remplie d'une solution tampon. Le potentiel de l'électrode de verre est une fonction affine du pH de la solution dans laquelle elle plonge.

On mesure la différence de potentiel entre cette électrode et l'électrode de référence dont le potentiel est constant

L'électrode au calomel est de moins en moins utilisée dans les laboratoires à cause de la toxicité du mercure

Electrode au calomel saturée en chlorure de potassium

Pt | Hg | Hg₂Cl_{2(s)} | K⁺, Cl⁻



$$\Rightarrow E = E^\circ_{(Hg_2Cl_2/Hg)} + \frac{R.T}{2F} \ln \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

Si la concentration en ion chlorure est constante, le potentiel de cette électrode est constant : A 25°C, E = 0,244 V si [Cl⁻] est fixée par une solution saturée de chlorure de potassium.

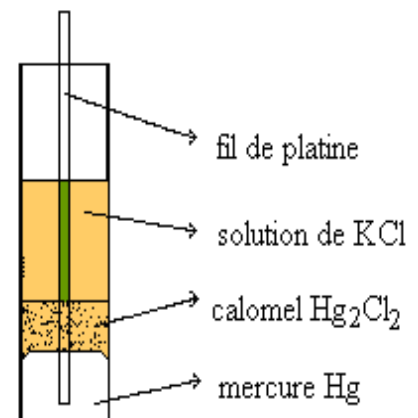
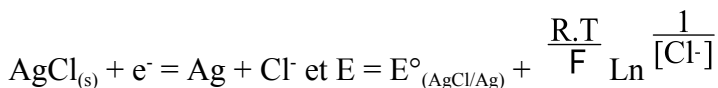


schéma de l' intérieur de l' électrode

Electrode au chlorure d'argent saturée en chlorure de potassium

Ag | AgCl | K⁺, Cl⁻



$$\text{Or } [Ag^+].[Cl^-] = K_s \text{ d'où } E = E^\circ_{(AgCl/Ag)} + \frac{R.T}{F} \ln \frac{[Ag^+]}{K_s}$$

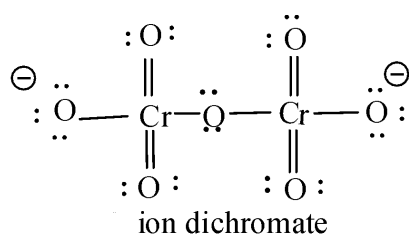
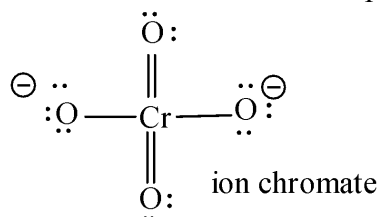
$$\text{Soit } E = E^\circ_{(Ag^+/Ag)} + \frac{R.T}{F} \ln [Ag^+] \text{ avec :}$$

$$E^\circ_{(Ag^+/Ag)} = E^\circ_{(AgCl/Ag)} + \frac{R.T}{F} \ln \frac{1}{K_s}$$

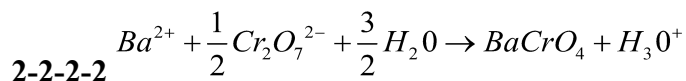
$$\text{A } 25^\circ\text{C} : K_s = 10^{-10} ; E^\circ_{(Ag^+/Ag)} = 0,80\text{V d'où : } E^\circ_{(AgCl/Ag)} = 0,2 \text{ V}$$

Si la concentration en ion chlorure est constante, le potentiel de cette électrode est constant : elle peut servir d'électrode de référence

2-2-2-1 Cr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ Z=24



Autour de chaque atome de chrome, la géométrie est tétraédrique (AX_3 selon VSEPR)



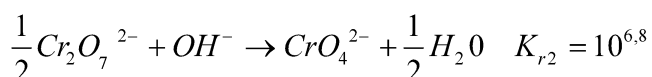
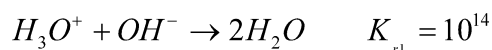
$$K_r = \frac{K_A}{K_s} = \frac{10^{-7,2}}{10^{-9,9}} = 10^{2,7} = 501$$

2-2-2-3

Avant le dosage, en considérant la réaction totale

	Ba^{2+}	$Cr_2O_7^{2-}$	$BaCrO_4$	H_3O^+
EI : quantité de matière(mol)	10^{-3}	10^{-3}		
EF : quantité de matière(mol) ($x = 10^{-3}$)	$10^{-3} - x = \epsilon$	$10^{-3} - x/2 = 10^{-3}/2$	$x = 10^{-3}$	$x = 10^{-3}$

2-2-2-4

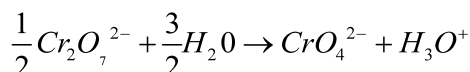


Les réactions se font successivement

2-2-2-5

Pour $V = 10 \text{ mL}$, $n_{OH^- \text{ versé}} = 10^{-3} \text{ mol}$

$n_{OH^- \text{ versé}} = n_{H_3O^+}$ donc le pH est le pH d'une solution de $Cr_2O_7^{2-}$



$$K_A = \frac{[CrO_4^{2-}]}{\sqrt{[Cr_2O_7^{2-}]}} h \quad \text{avec } [Cr_2O_7^{2-}]_o = \frac{10^{-3}}{2} \times \frac{1}{80 \cdot 10^{-3}} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

	$Cr_2O_7^{2-}$	H_2O	CrO_4^{2-}	H_3O^+
EI (mol .L ⁻¹)	$6,25 \cdot 10^{-3}$			

EF(mol .L ⁻¹)	6,25 .10 ⁻³ – h/2		h	h
----------------------------	------------------------------	--	---	---

Hypothèse : on néglige h /2 devant 6,25 .10⁻³

$$K_A = \frac{h^2}{\sqrt{6,25 \cdot 10^{-3}}} \quad h = \sqrt{10^{-7,2} \sqrt{6,25 \cdot 10^{-3}}} \quad h = 7,1 \cdot 10^{-5} \quad pH = 4,1$$

l' hypothèse est vérifiée (h /2 << 6,25 . 10⁻³)

2-2-2-6

On peut retrouver le pK_A entre le premier et le deuxième point équivalent

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[CrO_4^{2-}]}{\sqrt{[Cr_2O_7^{2-}]}}\right) \quad pH = pK_A \text{ pour } [CrO_4^{2-}] = \sqrt{[Cr_2O_7^{2-}]}$$