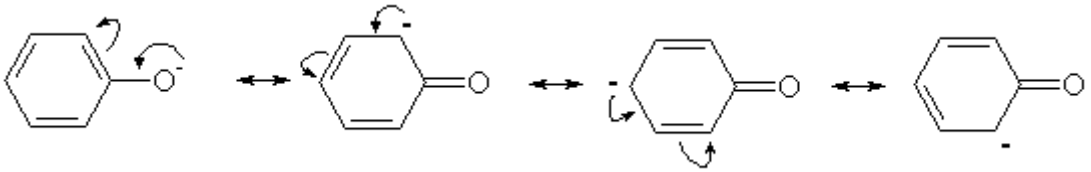
G2E (2009)

1. Synthèse de l'équilénine

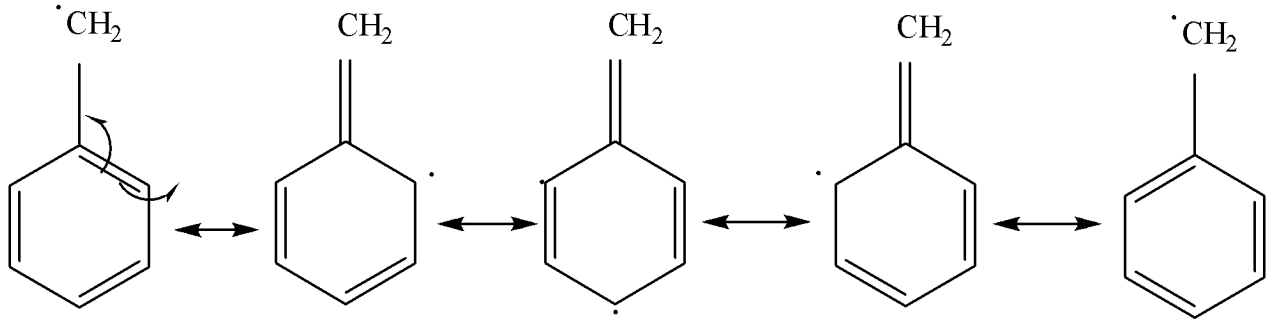
1.1 préliminaires

1.1.1.1 Les couples acidobasiques sont : H_2O/HO^- et $PhOH/PhO^-$: $PhOH + HO^- \rightarrow PhO^- + H_2O$

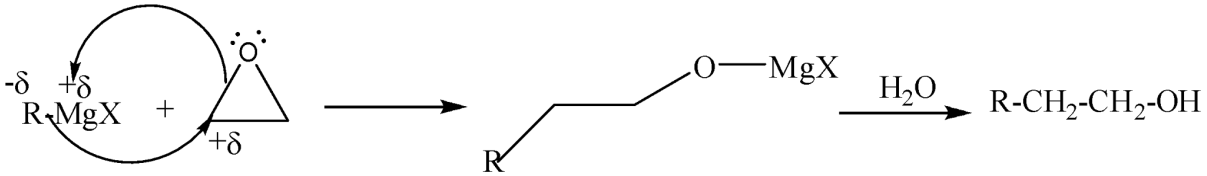
1.1.1.2 L'ion phénolate est stabilisé par mésomérie :



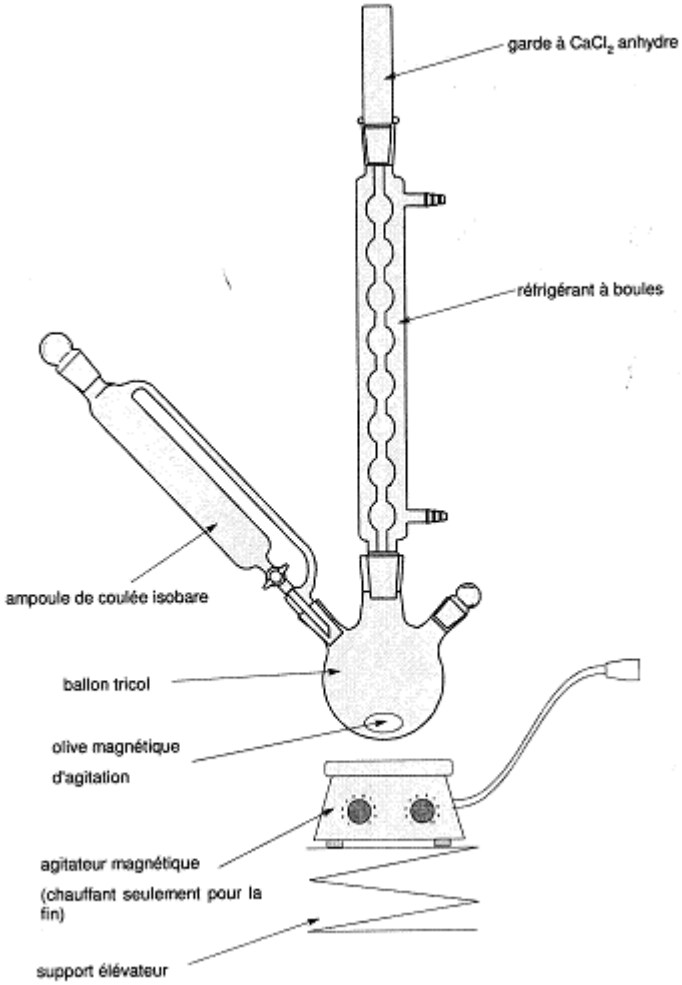
1.1.2 De même le radical est stabilisé par mésomérie :



1.1.3.1



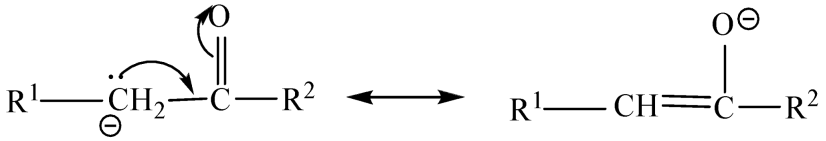
1.1.3.2



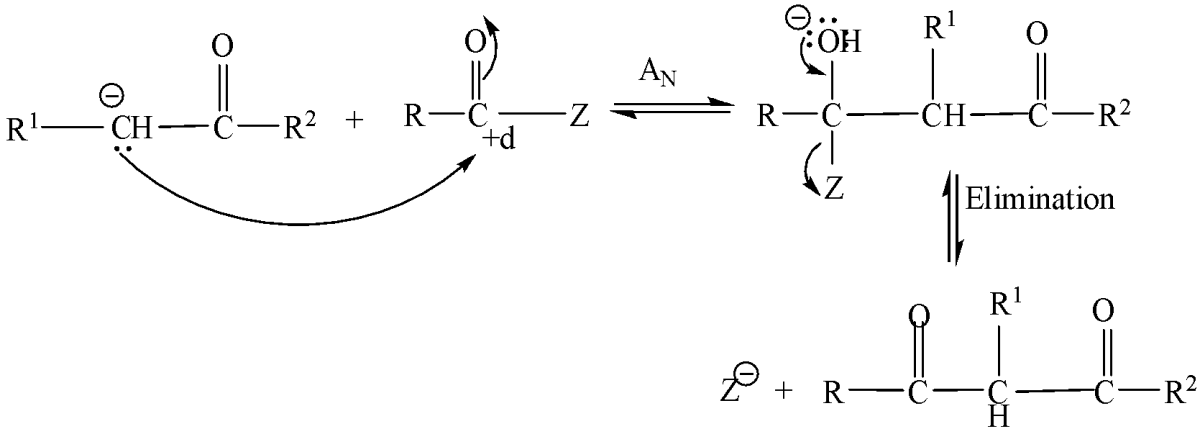
R-X + Mg R-MgX
Solvant aprotique et polaire tels que l' éthoxyéthane et le THF.

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.

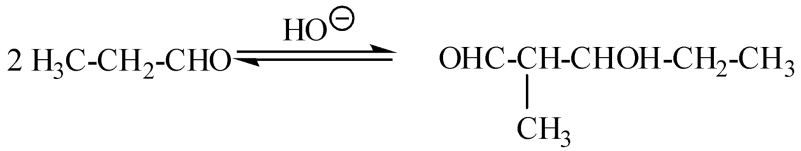
1.1.4.1 Un réactif électrophile à tendance à accepter un doublet d'électron (notion cinétique).
1.1.4.2 Le carbone. **1.1.4.3** Ester et chlorure d'acyle. Le groupe chlorure d'acyle est le plus réactif.
1.1.4.4 Anion stabilisé par mésomérie :

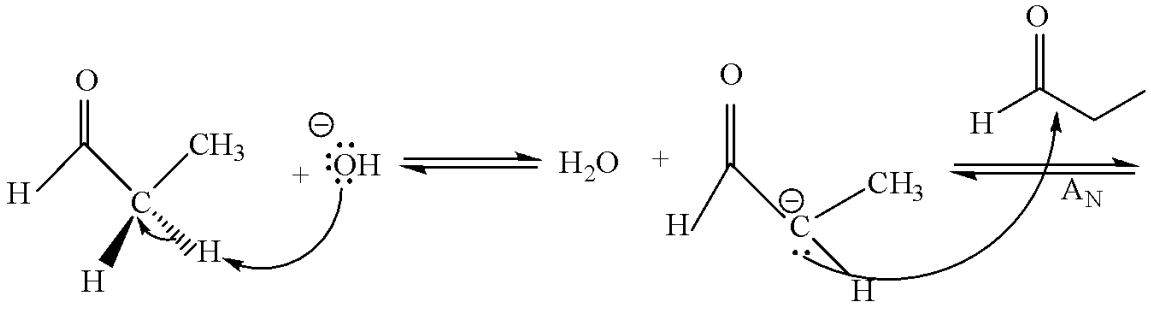


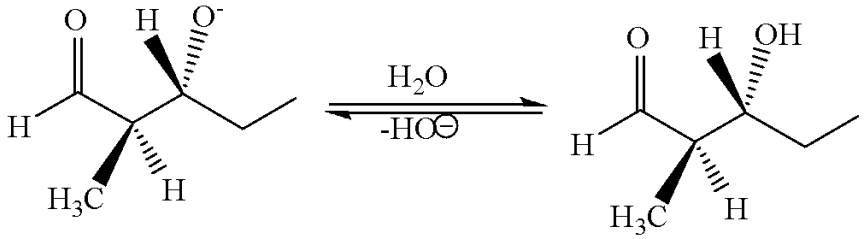
1.1.4.5



1.1.5.1

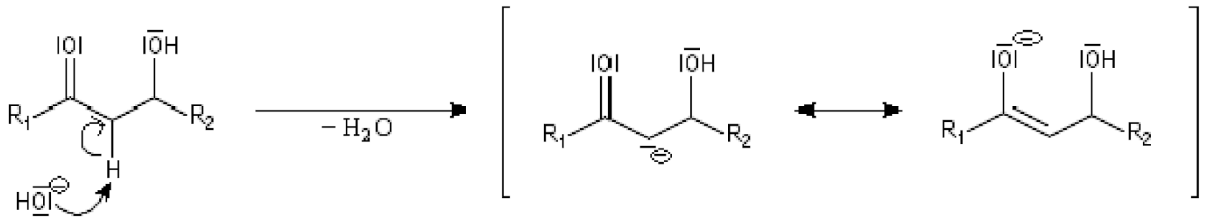


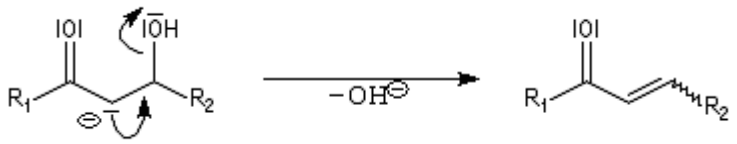




1.1.5.2

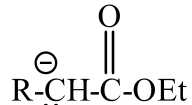
Mécanisme E1cB qui conduit à OHC-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_3





1.1.6.1

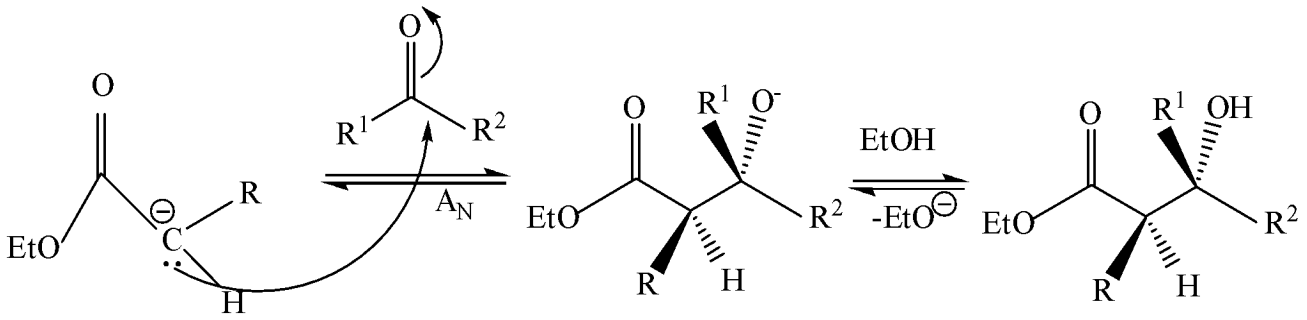
Une réaction de transestérification avec l'ion éthanolate donnerait un bilan nul. ; l'ion hydroxyde pourrait donner une réaction de saponification.

L'anion ***A*** stabilisé par mésomérie est : 

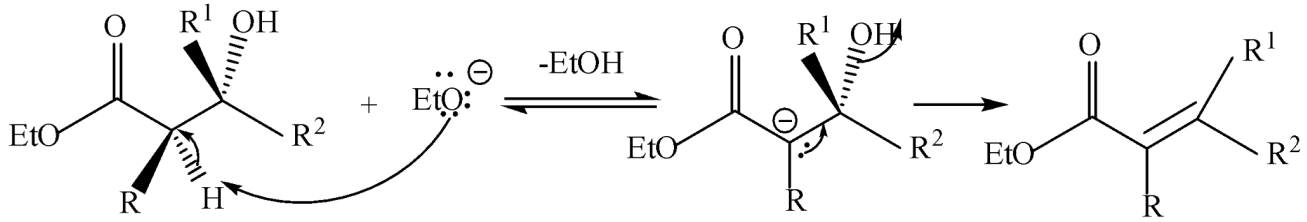
1.1.6.2

Mécanisme S_N2 car le dérivé monohalogéné est primaire

1.1.6.3

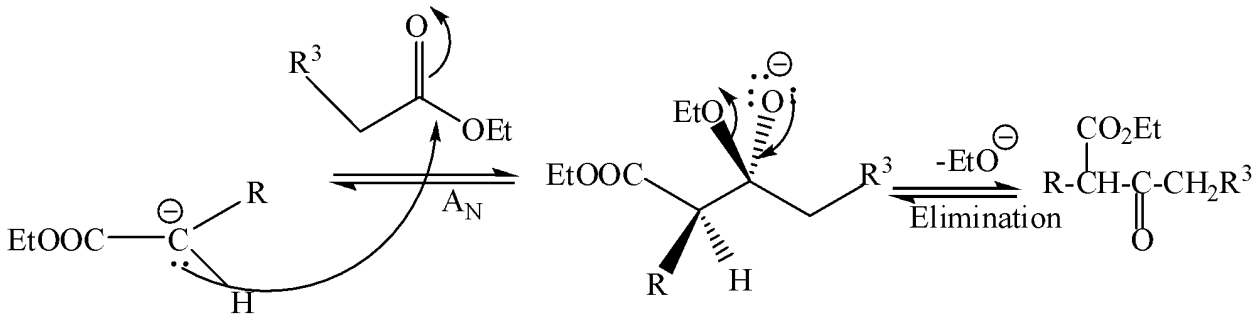


Puis un mécanisme E1cb :



1.1.6.4

Addition suivie d'élimination :



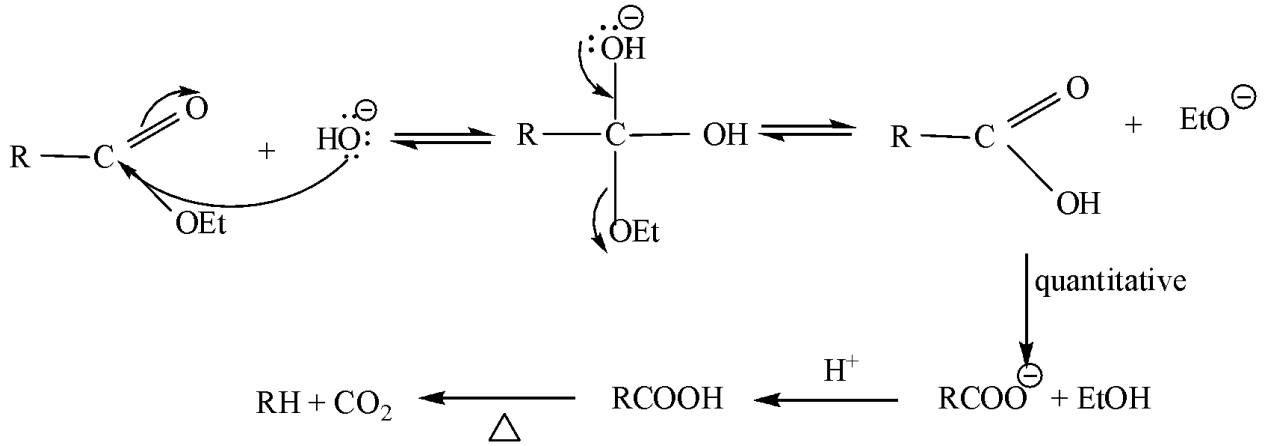
1.2 Enchaînement synthétique de l'équilénine

1.2.1 E1 : HO^- puis H_3CI E2 : Cl_2, hυ 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 chloroformiate d'éthyle.
E6 : EtO^- dans l'éthanol puis ICH_3.
E8 : H_2, Ni sous 1 atm.
E9 : EtO^- dans l'éthanol : réaction intramoléculaire.

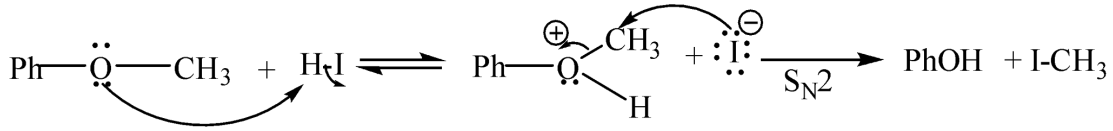
1.2..2 Acylation de Friedel et Craft (cf cours)

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 NH_2^- (E5).

2- <u>Acidobasicité de l' ion dichromate</u>

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

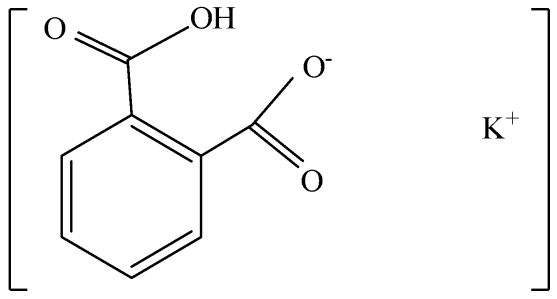
$$HA^- + OH^- \rightarrow A^{2-} + H_2O$$

2-1-1

$$K_r = \frac{K_{a2}}{K_e} = 10^{14-5,5} = 10^{8,5} = 3,2.10^8$$

2-1-2 réaction quantitative

2-1-3



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

2-1-4 $n_{KHA} = 15.\ 10^{-3}.\ 10^{-1} = 1,5\ .10^{-3}$ mol $m_{KHA} = 204,1 \times 1,5 \times 10^{-3} = 306$ 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 $[HA^-]= [OH^-]= \varepsilon$

$$K_r = \frac{\left[A^{2-}\right]}{\left[OH^-\right]\left[HA^-\right]} = \frac{\left[A^{2-}\right]}{\left[OH^-\right]^2} = \frac{\left[A^{2-}\right]}{K_e^{\,2}} h^2 \ avec \left[A^{2-}\right] = \frac{1,5.10^{-3}}{(50+15)10^{-3}} = 2,3.10^{-2}$$

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

$$OH^- + \frac{1}{2} Cr_2O_7^{2-} \rightarrow CrO_4^{2-} + \frac{1}{2} H_2O$$

Avec $K_r = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-7,2}}{10^{-14}} = 10^{6,8} = 6,3.10^6$ **:** réaction quantitative

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

2-2-1-2 A l'équivalence **:**

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

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

$$\left[CrO_4^{2-}\right] = \frac{20.10^{-1}}{40} = 5.10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

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

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

$$\left[OH^-\right] = 5.10^{-6}\ mol.L^{-1}$$

$$pH = 8,7$$

2-2-1-4

A l' équivalence :

$$\left[Cr_2O_7^{2-}\right]_{eq} = \frac{\left[OH^-\right]_{eq}}{2} = 2,510^{-6} mol.L^{-1}$$ soit n ($Cr_2O_7^{2-}$) =2,5 .10 $^{-6}$ .40 . 10 $^{-3}$=10 $^{-7}$ mol (initialement n $Cr_2O_7^{2-}$= 20.10 $^{-3}$ x5.10 $^{-2}$= 10 $^{-3}$ 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 | $Hg_2Cl_{2(s)}$ | K^+, Cl^-

$Hg_2Cl_{2(s)} + 2\ e^- = 2\ Hg_{(l)} + 2\ Cl^-$

$\Rightarrow E = E°_{(Hg2Cl2/Hg)} + \frac{R.T}{2F} \text{Ln} \frac{1}{[Cl^-]^2}$

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.

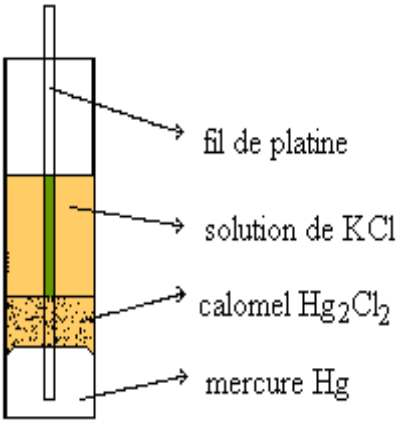


schéma de l' intérieur de l' électrode

Electrode au chlorure d'argent saturée en chlorure de potassium

Ag | AgCl | K^+, Cl^-

$AgCl_{(s)} + e^- = Ag + Cl^-$ et $E = E°_{(AgCl/Ag)} + \frac{R.T}{F} \text{Ln} \frac{1}{[Cl^-]}$

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

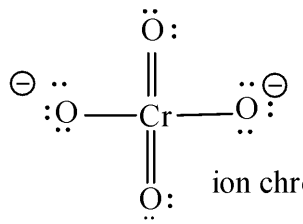
Soit $E = E°_{(Ag+/Ag)} + \frac{R.T}{F} \text{Ln}[Ag^+]$ avec :

$E°_{(Ag+/Ag)} = E°_{(AgCl/Ag)} + \frac{R.T}{F} \text{Ln} \frac{1}{K_s}$

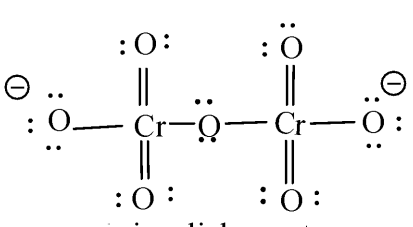
A 25°c : $K_s = 10^{-10}$; $E°_{(Ag+/Ag)} = 0{,}80V$ d'où : $E°_{(AgCl/Ag)} = 0{,}2$ V

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



ion chromate



ion dichromate

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

2-2-2-2 $Ba^{2+} + \frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-} + \frac{3}{2}H_20 \rightarrow BaCrO_4 + H_30^+$

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

2-2-2-3

Avant le dosage, en considérant la réaction totale

	Ba^{2+}	$Cr_2O_7^{2-}$	$BaCrO_4$	H_30^+
EI : quantité de matière(mol)	10^{-3}	10^{-3}		
EF : quantité de matière(mol) (x= 10^{-3})	$10^{-3} - x = \varepsilon$	$10^{-3} - x/2 = 10^{-3}/2$	$x = 10^{-3}$	$x = 10^{-3}$

2-2-2-4

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O \qquad K_{r1} = 10^{14}$$

$$\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-} + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + \frac{1}{2}H_20 \quad K_{r2} = 10^{6,8}$$

Les réactions se font successivement

2-2-2-5

Pour V= 1O mL, $n_{OH^-\text{ versé}} = 10^{-3}$ mol

$n_{OH^-\text{ versé}} = n_{H30^+}$ donc le pH est le pH d' une solution de $Cr_20_7^{2-}$

$$\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-} + \frac{3}{2}H_20 \rightarrow CrO_4^{2-} + H_3O^+$$

$$K_A = \frac{\left[CrO_4^{2-}\right]}{\sqrt{\left[Cr_2O_7\right]^{2-}}}h \quad avec \left[Cr_2O_7^{2-}\right]_o = \frac{10^{-3}}{2} \times \frac{1}{80.10^{-3}} = 6,25.10^{-3}\, mol.L^{-1}$$

	$Cr_20_7^{2-}$	H_20	CrO_4^{2-}	H_30^+
EI (mol .L^{-1})	6,25 .10^{-3}			
EF(mol .L^{-1})	6, 25 .10^{-3} – h/2		h	h

Hypothèse : on néglige h /2 devant 6, 25 .10^{-3}

$$K_A = \frac{h^2}{\sqrt{6,25.10^{-3}}} \quad h = \sqrt{10^{-7,2}\sqrt{6,25.10^{-3}}} \quad h = 7,1.10^{-5} \quad pH = 4,1$$

l' hypothèse est vérifiée (h /2 << 6,25 . 10^{-3})

2-2-2-6

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

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{\left[Cr\,O_4^{2-}\right]}{\sqrt{\left[Cr_2O_7^{2-}\right]}}\right) \qquad pH = pK_A \ pour \left[CrO_4^{2-}\right] = \sqrt{\left[Cr_2O_7^{2-}\right]}$$