

Exercice 3 – Synthèse de l'alcool de champignon (5 points)

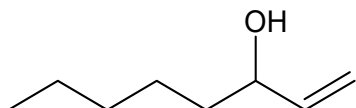
L'alcool de champignon est une espèce chimique très odorante. Il est à l'origine du parfum des champignons (figure 1) ou encore de l'odeur de l'haleine et de la transpiration des mammifères.

Il peut être dissous dans une huile pour parfumer une préparation culinaire, ou associé au dioxyde de carbone pour attirer dans des pièges des insectes vecteurs de maladies comme les moustiques.

Dans cet exercice, on se propose d'étudier une synthèse de cet alcool dont la formule topologique est donnée ci-dessous.



Figure 1. *Tricholoma Matsutake*, champignon très riche en alcool de champignon (D'après wikipedia.fr)



Données :

- données physico-chimiques :

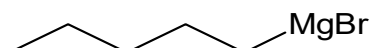
	Bromure de pentylmagnésium	Acroléine	Alcool de champignon	Diéthyléther	Butan-2-ol
Formule brute	$C_5H_{11}MgBr$	C_3H_4O	$C_8H_{16}O$	$C_4H_{10}O$	$C_4H_{10}O$
Masse molaire moléculaire (en $g \cdot mol^{-1}$)	175,4	56,1	128,2	74,1	74,1
Température d'ébullition à pression atmosphérique (en $^{\circ}C$)		53	175	35	98
Solubilité dans l'eau ou miscibilité avec l'eau à $25^{\circ}C$		Peu soluble	Insoluble	Non miscible	
Solubilité dans le diéthyléther à $25^{\circ}C$	Soluble	Soluble	Soluble		

- formule semi-développée du diéthyléther : $CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$;
- données de spectroscopie infrarouge :

Liaison	O-H	C-H	C=C	C=O
Nombre d'onde (en cm^{-1})	3200 – 3700	2850 – 3100	1620 – 1680	1650 – 1730
Allure de la bande caractéristique	Forte et large	Forte	Faible et fine	Forte et fine

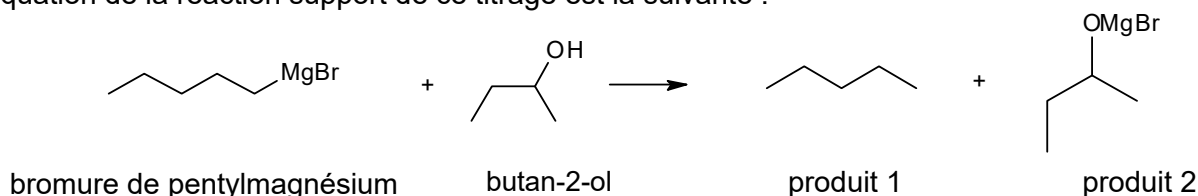
1. Contrôle qualité d'une solution commerciale de bromure de pentylmagnésium

Pour synthétiser l'alcool de champignon, un des réactifs utilisés est le bromure de pentylmagnésium, dont la formule topologique est donnée ci-dessous :



La solution commerciale de bromure de pentylmagnésium a une concentration indiquée $C_{\text{com}} = 2,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Celle-ci se dégradant au cours du temps, il est nécessaire de mesurer sa concentration avant utilisation pour vérifier si la concentration réelle $C_{\text{réel}}$ en bromure de pentylmagnésium est suffisamment proche de celle indiquée sur l'étiquette de la solution commerciale.

On titre donc la solution commerciale de bromure de pentylmagnésium par une solution de butan-2-ol dans le diéthyléther ; la concentration en butan-2-ol est $C_{\text{alcool}} = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équation de la réaction support de ce titrage est la suivante :



À 25°C , la constante thermodynamique d'équilibre associée à cette réaction a pour valeur : $K = 10^{25}$.

Q1. Justifier que le quotient réactionnel à l'état initial est nul et en déduire que cette transformation chimique est bien spontanée dans le sens direct dès l'ajout de la première goutte de la solution de butan-2-ol.

Pour repérer l'équivalence de ce titrage, on utilise la bisquinoléine comme indicateur coloré.

Couleur de l'indicateur en l'absence de bromure de pentylmagnésium	Couleur de l'indicateur en présence de bromure de pentylmagnésium
Incolore	Rose

Q2. Préciser le changement de couleur observé à l'équivalence lors de ce titrage, la solution de butan-2-ol étant placée dans la burette. Justifier.

Dans un erlenmeyer de 50 mL, on introduit à l'aide d'une pipette jaugée un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution commerciale de bromure de pentylmagnésium que l'on souhaite contrôler et de quelques gouttes de l'indicateur coloré. On titre cette solution : au changement de couleur, on a introduit un volume $V_E = 19,4 \text{ mL}$ de la solution de butan-2-ol.

Q3. Déterminer la concentration réelle en quantité de matière, notée $C_{\text{réel}}$, en bromure de pentylmagnésium.

L'incertitude-type, notée $u(C_{\text{réel}})$, sur la concentration expérimentale $C_{\text{réel}}$ peut être calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{u(C_{\text{réel}})}{C_{\text{réel}}} = \sqrt{\left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{\text{alcool}})}{C_{\text{alcool}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2}$$

avec $u(V_0) = 0,01 \text{ mL}$; $u(C_{\text{alcool}}) = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $u(V_E) = 0,06 \text{ mL}$.

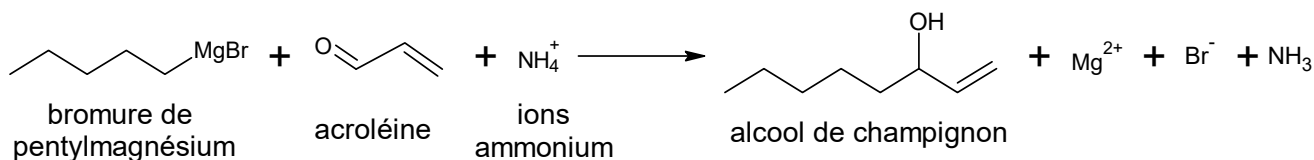
Q4. Calculer la valeur de l'incertitude-type $u(C_{\text{réel}})$ sur la concentration expérimentale $C_{\text{réel}}$.

Pour discuter de l'accord du résultat d'une mesure avec une valeur de référence, on peut utiliser le quotient $\frac{|x - x_{\text{ref}}|}{u(x)}$ avec x , la valeur mesurée, x_{ref} la valeur de référence et $u(x)$, l'incertitude-type associée à la valeur mesurée x .

Q5. Comparer la valeur de la concentration réelle mesurée en bromure de pentylmagnésium et celle indiquée sur la bouteille neuve. Conclure.

2. Synthèse de l'alcool de champignon

On choisit de synthétiser l'alcool de champignon en effectuant la transformation chimique modélisée par la réaction d'équation suivante :



Protocole et résultats expérimentaux

Étape 1 : Synthèse

- introduire dans un ballon, 10,0 mL de la solution commerciale de bromure de pentylmagnésium à la concentration $2,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, du diéthyléther puis ajouter goutte-à-goutte de l'acroléine jusqu'à ce qu'elle soit en excès par rapport au bromure de pentylmagnésium ;
- chauffer à reflux le milieu réactionnel pendant 10 minutes puis laisser refroidir ;
- introduire au goutte-à-goutte une solution aqueuse de chlorure d'ammonium afin que les ions NH_4^+ soient en excès par rapport au bromure de pentylmagnésium. L'ammoniac formé (NH_3) au cours de la transformation se trouve majoritairement dans la phase aqueuse.

Étape 2 : Séparation

- introduire le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter pour récupérer la phase organique.

Étape 3 : Purification

- réaliser une distillation fractionnée de la phase organique. On récupère 2,25 g de produit.

Étape 4 : Analyse

- réaliser le spectre infrarouge du produit obtenu (figure 2) ;
- réaliser une chromatographie sur couche mince (figure 3).

Q6. Justifier l'utilisation d'un montage à reflux lors du chauffage de l'étape de synthèse.

Q7. Indiquer, en justifiant, les espèces présentes dans chacune des deux phases de l'ampoule à décanter.

Dans l'étape 3, un thermomètre placé en haut de la colonne permet de mesurer la température des vapeurs qui y parviennent et qui sont ensuite condensées afin d'obtenir le distillat.

Q8. Indiquer la température à sélectionner pour obtenir le produit désiré.

Les résultats de l'analyse sont donnés ci-après en figures 2 et 3.

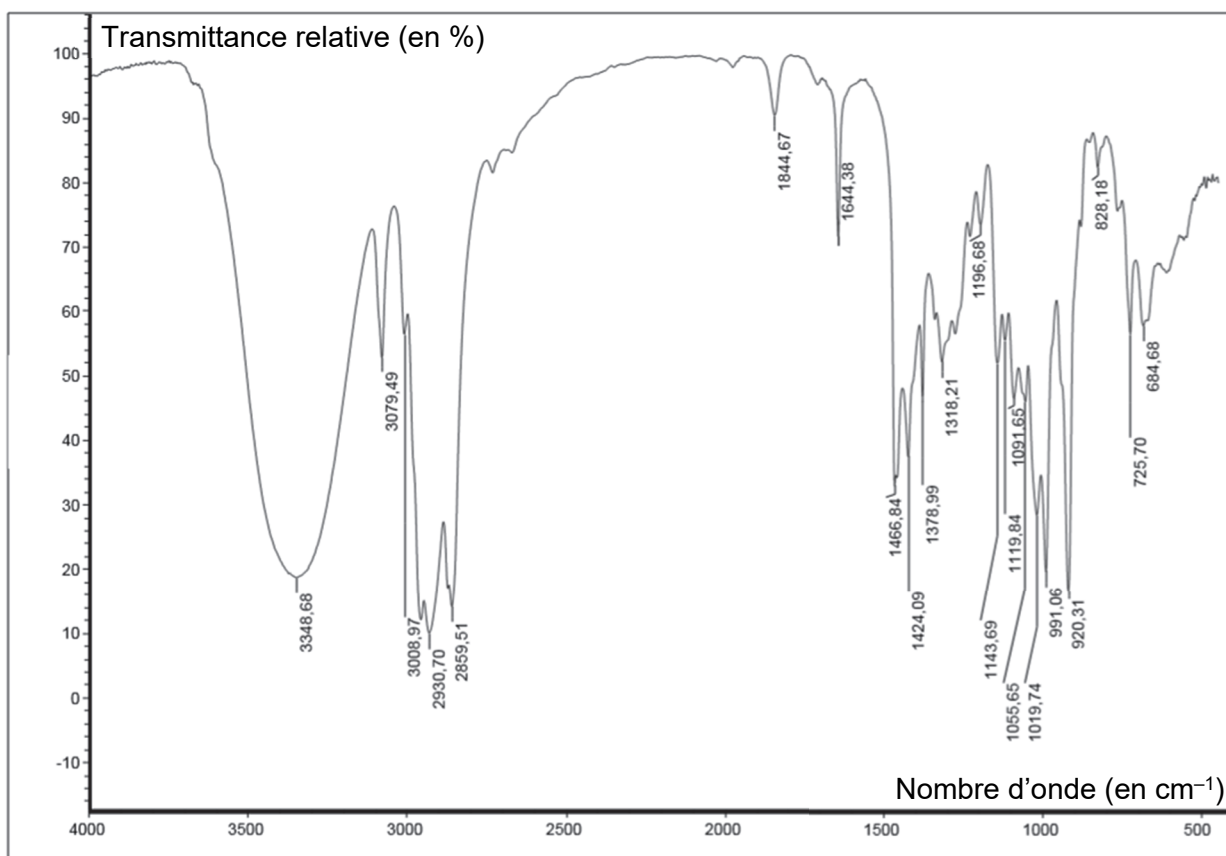
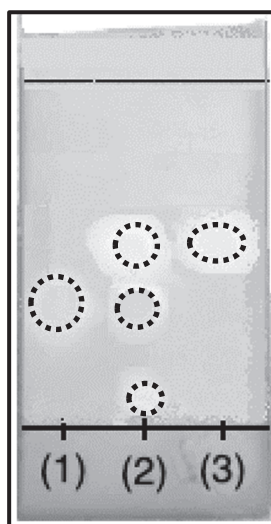


Figure 2. Spectre infrarouge du produit synthétisé

Dépôts :

- (1) acroléine commerciale
- (2) phase organique avant la purification
- (3) produit obtenu après purification



Éluant : mélange d'éthanoate d'éthyle et d'heptane

Révélation à l'aide d'une solution de permanganate de potassium

Figure 3. Chromatogramme obtenu

Q9. Interpréter les résultats des analyses des figures 2 et 3.

Q10. Déterminer le rendement de la synthèse.