Autour du salicylate de méthyle

Bac S 2018 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 40 min**

1.1 Écrire la formule développée du méthanol, entourer le groupe caractéristique et nommer la fonction associée.

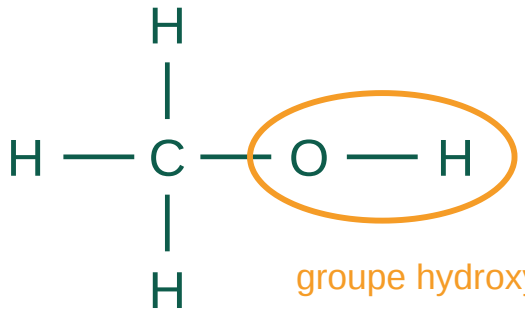
Données utiles méthanol : CH_4O

Le carbone forme quatre liaisons : trois avec des atomes d'hydrogène, une avec l'oxygène, lui-même lié au dernier hydrogène (voir la figure).

Le groupe caractéristique est le groupe hydroxyle $-OH$.

Groupe hydroxyle $-OH$: fonction **alcool**.

PIÈGE
Une formule développée montre toutes les liaisons, y compris $O-H$: écrire CH_3-OH (formule semi-développée) ne répond pas à la question.



1.1 · Formule développée du méthanol ; le groupe hydroxyle est entouré

1.2.1 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide salicylique et le méthanol et identifier le produit A.

Données utiles acide salicylique $C_7H_6O_3$; méthanol CH_4O ; salicylate de méthyle $C_8H_8O_3$

$$C_7H_6O_3 + CH_4O \longrightarrow C_8H_8O_3 + A$$

Conservation des éléments : les réactifs apportent 8 C, 10 H et 4 O ; le salicylate de méthyle en contient 8 C, 8 H et 3 O. Il reste 2 H et 1 O pour A.

A est l'eau : $C_7H_6O_3 + CH_4O \longrightarrow C_8H_8O_3 + H_2O$

COMPRENDRE
Un acide carboxylique et un alcool donnent un ester et de l'eau : c'est une estérification. Le groupe $-COOH$ devient $-COO-CH_3$.

1.2.2 À quelle catégorie appartient cette réaction ?

Dans le groupe carboxyle de l'acide salicylique, le groupe $-OH$ est remplacé par le groupe $-O-CH_3$: un groupe d'atomes en remplace un autre, sans création ni disparition de liaison multiple.

C'est une réaction de **substitution**.

MÉTHODE
Addition : des réactifs s'unissent en un seul produit, une liaison multiple disparaît. Élimination : une liaison multiple apparaît, une petite molécule part. Substitution : un atome ou groupe en remplace un autre.

1.3.1 Déterminer les quantités de matière n_1 d'acide salicylique et n_2 de méthanol introduites.

Données utiles $m_1 = 10{,}0$ g ; $M_1 = 138$ g · mol^{-1} ; $V_2 = 10{,}0$ mL ; $\rho_2 = 0{,}792$ g · mL^{-1} ; $M_2 = 32$ g · mol^{-1}

Acide salicylique (solide) : $n_1 = \dfrac{m_1}{M_1} = \dfrac{10{,}0}{138} = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol

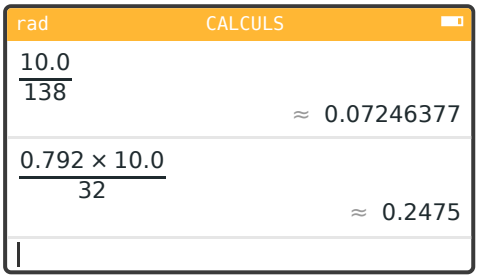
Méthanol (liquide) : sa masse est $m_2 = \rho_2 V_2$, donc $n_2 = \dfrac{\rho_2 V_2}{M_2} = \dfrac{0{,}792 \times 10{,}0}{32} = 0{,}25$ mol

$n_1 = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol et $n_2 = 0{,}25$ mol

PIÈGE
Pour un liquide, on passe par la masse volumique. Vérifier les unités : ρ_2 en g · mL^{-1} et V_2 en mL donnent bien des grammes.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : trois pour n_1 (données à trois chiffres), deux seulement pour n_2 car $M_2 = 32$ g · mol^{-1} n'en a que deux.

À LA CALCULATRICE



1.3.2 En déduire le réactif limitant de la synthèse.

Données utiles $n_1 = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol et $n_2 = 0{,}25$ mol (1.3.1)

D'après l'équation, une mole d'acide salicylique réagit avec une mole de méthanol (nombres stœchiométriques égaux à 1). On compare donc directement :

$$\frac{n_1}{1} = 7{,}25 \times 10^{-2} \text{ mol} \; < \; \frac{n_2}{1} = 0{,}25 \text{ mol}$$

L'**acide salicylique** est le réactif limitant ; le méthanol est en excès.

MÉTHODE
On compare toujours les quantités de matière divisées par les nombres stœchiométriques, jamais les masses ni les volumes : le plus petit quotient désigne le réactif limitant.

1.3.3 La masse de salicylate de méthyle obtenue après purification est de 6,9 g. Déterminer le rendement de la synthèse.

Données utiles $m_3 = 6{,}9$ g ; $M_3 = 152$ g · mol^{-1} ; $n_1 = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol, réactif limitant (1.3.1 et 1.3.2)

Quantité obtenue : $n_3 = \dfrac{m_3}{M_3} = \dfrac{6{,}9}{152} = 4{,}5 \times 10^{-2}$ mol

Quantité maximale : si la transformation était totale, tout l'acide salicylique serait consommé et, d'après l'équation, $n_{3,\max} = n_1 = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol.

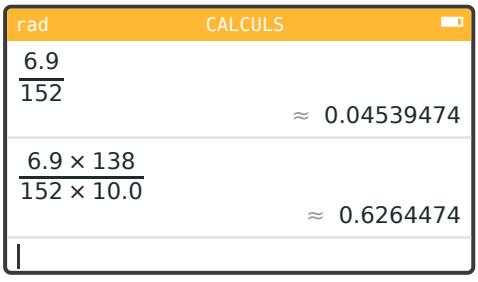
Rendement : $\eta = \dfrac{n_3}{n_{3,\max}} = \dfrac{m_3 M_1}{M_3 m_1} = \dfrac{6{,}9 \times 138}{152 \times 10{,}0} = 0{,}63$

$\eta = 0{,}63$, soit un rendement de 63 %.

PIÈGE
Diviser 6,9 g par les 10,0 g d'acide introduits donne 69 % : c'est faux, car on compare alors les masses de deux espèces différentes. On compare des quantités de matière du produit.

COMPRENDRE
Le résultat a deux chiffres significatifs, comme $m_3 = 6{,}9$ g. Le rendement est inférieur à 100 % : l'estérification est limitée, et la purification fait perdre un peu de produit.

À LA CALCULATRICE



2 Entre le salicylate de méthyle et l'acide salicylique, lequel est préféré pour un usage dans les pommades contre les douleurs musculaires ? Justifier.

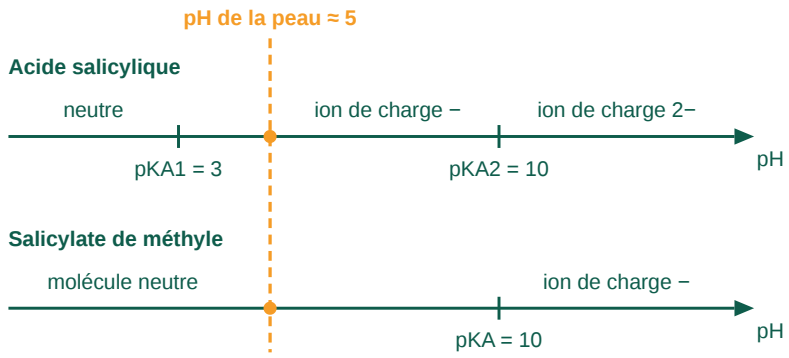
Données utiles pH de la peau ≈ 5 ; acide salicylique : $\mathrm{p}K_{A1} = 3$ et $\mathrm{p}K_{A2} = 10$; salicylate de méthyle : $\mathrm{p}K_A = 10$; un principe actif chargé ne traverse pas la peau

Pour un couple acide/base, l'acide prédomine si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, la base si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$.

- Acide salicylique : $\mathrm{p}K_{A1} < \mathrm{pH} < \mathrm{p}K_{A2}$ ($3 < 5 < 10$). L'espèce qui prédomine sur la peau est l'ion portant le groupe $-\mathrm{COO}^-$: elle est chargée.
- Salicylate de méthyle : $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$ ($5 < 10$). C'est la forme acide, la molécule neutre, qui prédomine.

Seule une espèce non chargée pénètre la surface de la peau.

On préfère le **salicylate de méthyle**, qui reste sous forme non chargée au pH de la peau.



2 · Diagrammes de prédominance des deux espèces ; en orange, le pH de la peau

PIÈGE
Répondre sans justification, ou oublier que l'acide salicylique a deux $\mathrm{p}K_A$: à pH 5, c'est la forme intermédiaire, chargée une fois, qui prédomine.

MÉTHODE
Tracer un axe de pH par espèce, y placer les $\mathrm{p}K_A$, puis repérer le pH du milieu : le domaine où il tombe donne la forme prédominante et sa charge.