

AUTOUR DU STYRÈNE

Le polystyrène et le polystyrène expansé sont des matériaux fréquemment utilisés dans le domaine de l'isolation et de l'emballage. Ces polymères sont synthétisés à partir d'une même molécule, le styrène. Le styrène est disponible auprès des fournisseurs spécialisés sous la forme d'un liquide commercialisé pur ou dilué dans un solvant spécifique.

Données :

- Produit commercial étudié et extrait de l'étiquette figurant sur la bouteille :



STYRENE

42% stabilisé

Danger

N° CAS: 100-42-5 - Numéro CE: 202-851-5
Formule chimique: C₆H₅CHCH₂

Informations physico-chimiques

Masse molaire : 104.15 g/mol
Masse volumique : 0.906 g/cm³ (20 °C)
Solubilité dans l'eau : 0.24 g/l (20 °C)
Point d'ébullition : 145 °C (1013 hPa)
Point éclair : 31 °C
Température d'inflammation : 480 °C
Point de fusion : -31 °C

5 014016 150821 >

1L

- Électronégativités (de Pauling) pour les atomes d'oxygène : 3,5 et d'hydrogène : 2,1 ;
- Température de fusion de l'éthylbenzène : - 95 °C ; température d'ébullition de l'éthylbenzène : 136 °C ; température de fusion des oxydes de zinc : 1975 °C ;
- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

1. Obtention industrielle du styrène

Le styrène fut célébré par Raymond QUENEAU dans un poème en alexandrins intitulé « *le chant du styrène* » dont un extrait est reproduit ci-dessous :

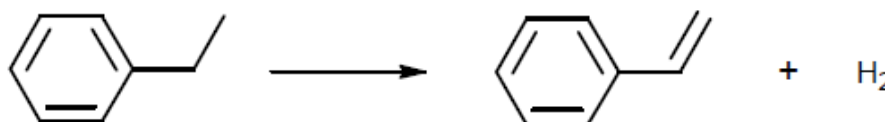
Le styrène est produit en grande quantité

À partir de l'éthylbenzène surchauffé.

Faut un catalyseur comme cela se nomme

Oxyde ou bien de zinc ou bien de magnésium.

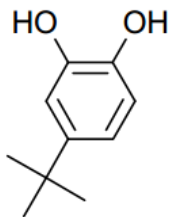
La voie de synthèse du styrène, évoquée dans le poème, est la déshydrogénation de l'éthylbenzène, produit issu de la pétrochimie. Cette transformation peut être modélisée par la réaction d'équation suivante :



- 1.1. Cette réaction correspond-elle à une modification de chaîne ou à une modification de groupe caractéristique ?
- 1.2. Parmi les trois grandes catégories de réactions en chimie organique, déterminer à quelle catégorie appartient cette réaction.
- 1.3. Le poème indique que cette transformation chimique nécessite l'emploi de catalyseurs. Définir un catalyseur.
- 1.4. Dans le cas de la synthèse du styrène, déterminer si la catalyse est homogène, hétérogène ou enzymatique.

2. Préparation du styrène avant utilisation au laboratoire

Le styrène, sensible à la lumière et aux températures élevées, peut se polymériser dans la bouteille en l'absence de précaution. Pour éviter cela, la solution de styrène est « stabilisée » par ajout d'un inhibiteur de polymérisation : le 4-tert-butylpyrocatechol de formule topologique suivante :



Avant utilisation, il est donc nécessaire d'éliminer l'inhibiteur de polymérisation. Pour cela, le protocole suivant est mis en œuvre :

- Sous une hotte ventilée, dans une ampoule à décanter, verser 10 mL du produit commercial à purifier contenant le styrène et le 4-tert-butylpyrocatechol.
- Ajouter 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Boucher, agiter l'ampoule, dégazer puis laisser décanter.
- Observer les changements de couleur des deux phases. Éliminer la phase aqueuse.
- Laver la phase organique recueillie avec 20 mL d'eau.
- Récupérer la phase aqueuse dans un bécher et mesurer son pH. Recommencer le lavage à l'eau jusqu'à obtention d'un pH proche de la neutralité.
- Placer le styrène extrait dans un erlenmeyer et ajouter une spatule de chlorure de calcium anhydre.
- Filtrer le mélange et récupérer le styrène purifié.

2.1. Réalisation du protocole

2.1.1. Les consignes de sécurité indiquées pour mettre en œuvre ce protocole vous paraissent-elles justifiées ?

2.1.2. Proposer d'autres précautions à prendre afin de manipuler en toute sécurité.

2.2. Identifier les groupes caractéristiques présents dans la molécule de 4-tert-butylpyrocatechol.

2.3. Déterminer la polarisation de la liaison O-H. Justifier que l'on trouve dans les tables de données deux pK_A, respectivement 9 et 13, pour le 4-tert-butylpyrocatechol.

2.4. Écrire les deux couples acide-base issus du diacide en notant H₂A le 4-tert-butylpyrocatechol. Établir un diagramme de prédominance faisant intervenir les deux couples.

2.5. Estimer la valeur du pH de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour le lavage.

2.6. Écrire l'équation de réaction mise en jeu entre le 4-tert-butylpyrocatechol noté H₂A et les ions hydroxyde HO⁻, si les ions hydroxyde sont en large excès.

2.7. Expliquer pourquoi le lavage par la solution d'hydroxyde de sodium du produit commercial contenant le styrène permet d'éliminer le 4-tert-butylpyrocatechol.

2.8. En schématisant l'ampoule à décanter, indiquer dans quelle phase se trouve le styrène et dans quelle phase se situe le 4-tert-butylpyrocatechol.

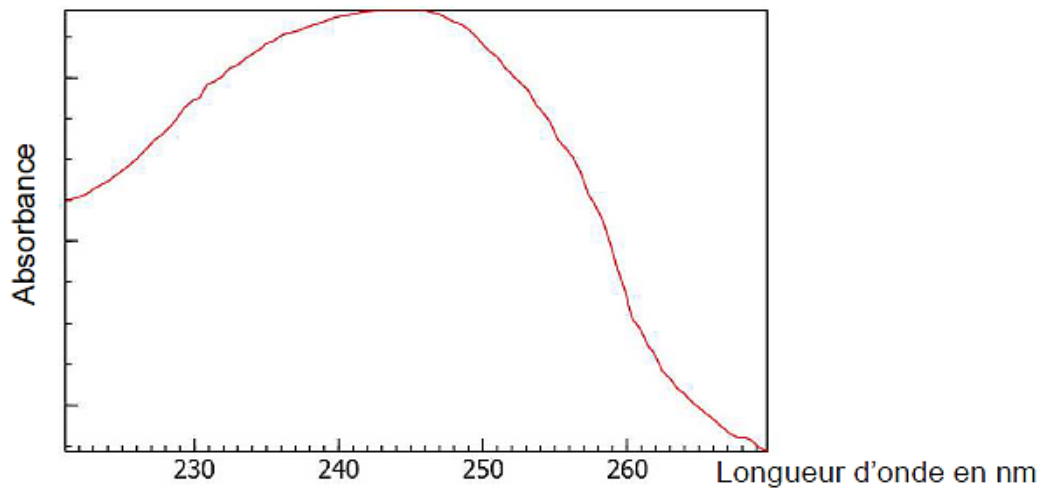
2.9. Expliquer le rôle des lavages supplémentaires à l'eau et du contrôle du pH.

2.10. Expliciter le rôle du chlorure de calcium anhydre.

3. Contrôle de la teneur en styrène dans le flacon commercial

Le produit commercial utilisé indique que le pourcentage massique de styrène est de 42 %. Toutefois, compte tenu des difficultés qui peuvent être rencontrées lors de la conservation du styrène, il est recommandé de déterminer sa concentration avant de l'utiliser. On réalise pour cela une mesure d'absorbance du styrène à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible et on exploite cette mesure à l'aide d'un graphe fourni par le fabricant.

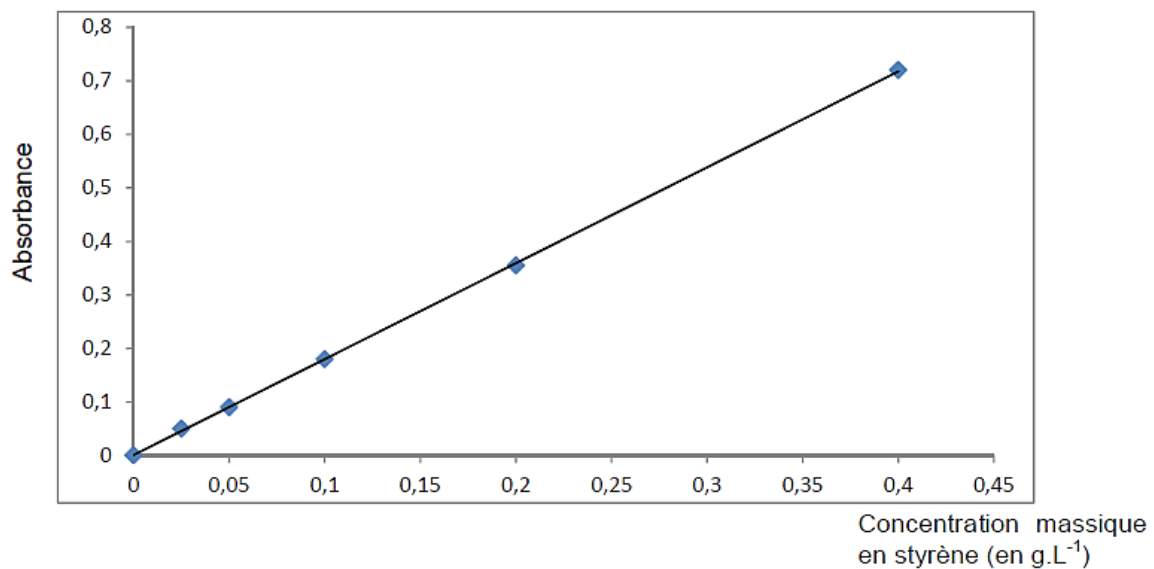
Spectre d'absorption du styrene :



3.1. À quelle longueur d'onde la mesure d'absorbance devra-t-elle être réalisée ? À quel domaine les ondes correspondantes appartiennent-elles ?

3.2. D'après le graphe suivant fourni par le fabricant, quelle relation peut-on écrire entre l'absorbance A de la solution et sa concentration C en styrène ? À quelle loi empirique cette relation fait-elle référence ?

Graphe fourni par le fabricant du produit étudié :




3.3. Proposer un protocole détaillé permettant d'obtenir précisément le graphe $A = f(C)$ fourni par le fabricant du produit.

3.4. On prélève alors une masse $m = 10$ mg de résine dans le flacon du produit commercial étudié. Puis, dans le même solvant que celui utilisé pour obtenir le graphe, on dissout ce prélèvement pour former une solution de volume 50,0 mL. La mesure de l'absorbance de l'échantillon obtenu conduit à une valeur de 0,15. Déterminer si le styrène s'est bien conservé.

Corrigé

1. Obtention industrielle du styrène

1.1. Le groupe éthyle  est formé d'une chaîne carbonée saturée, après transformation il apparaît une double liaison C=C. La chaîne est devenue insaturée. Il y a eu une modification de chaîne.

1.2. Il s'agit d'une réaction d'**élimination** car 2 atomes d'hydrogène sont enlevés de l'éthylbenzène pour former la double liaison.

1.3. Un catalyseur est une espèce chimique qui diminue la durée d'une réaction sans être globalement consommé par celle-ci.

1.4. D'après le poème, le catalyseur est de l'oxyde de zinc ou l'oxyde de magnésium.

On peut supposer que l'éthylbenzène (seul réactif) est sous forme de gaz car Queneau indique qu'il est « surchauffé » et sa température d'ébullition est relativement faible (136°C). Mais il est probable que la température du milieu réactionnel reste inférieure à la température d'inflammation du styrène (480°C). Dans cette gamme de température, l'oxyde de zinc est sous forme solide car sa température de fusion est très élevée (1975°C).

Le réactif et le catalyseur n'étant pas dans la même phase (l'un est solide, l'autre est gazeux), il s'agit d'une **catalyse hétérogène**.

2. Préparation du styrène avant utilisation au laboratoire

2.1. Réalisation du protocole

2.1.1. À la lecture de l'étiquette du flacon de styrène, il apparaît que celui-ci est dangereux, inflammable et surtout nocif pour la santé il faut donc travailler sous hotte ventilée comme indiqué au début du protocole.

2.1.2. Le port de la blouse et des lunettes est obligatoire pour manipuler en Chimie.

Ici, on peut également porter des gants de protection pour se protéger de la solution d'hydroxyde de sodium (soude) qui est corrosive à une telle concentration.

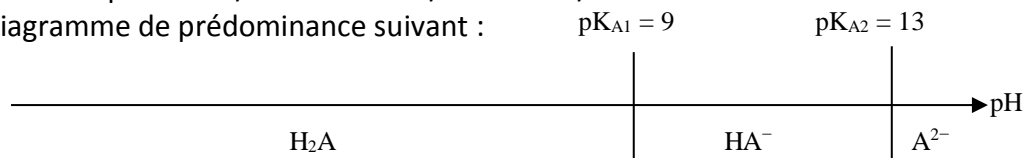
On évitera également la proximité d'une flamme ou d'une source de chaleur car le styrène est inflammable.

2.2. On constate la présence de 2 groupes hydroxyle OH.

2.3. L'atome d'oxygène étant bien plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, la liaison O-H est polarisée : l'atome O porte une charge partielle négative δ^- et l'atome H porte une charge partielle positive δ^+ . Ainsi, sous certaines conditions, cette liaison pourra se rompre, et l'atome O (plus électronégatif) gardera les électrons de la liaison O-H, laissant l'hydrogène sous la forme H^+ : cela signifie que chaque groupe OH possède des propriétés acides au sens de Brønsted (capacité à céder un proton H^+) d'où l'existence de 2 valeurs de pK_A pour cette molécule.

2.4. Les deux couples acide/base sont H_2A/HA^- et HA^-/A^{2-} .

D'où le diagramme de prédominance suivant :



2.5. L'ion hydroxyde HO^- étant une **base forte** (réaction totale avec l'eau) :

$$pH = pK_e + \log C$$

$$pH = -\log K_e + \log C$$

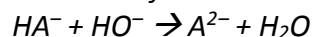
$$pH = -\log 1,0 \times 10^{-14} + \log 1,0 = 14 \text{ (cohérent avec le caractère basique et le côté corrosif)}$$

2.6. L'équation de la réaction est : $H_2A + 2HO^- \rightarrow A^{2-} + 2 H_2O$.

La réaction doit être totale car il faut impérativement détruire tout HA_2 inhibiteur de la polymérisation.

On pouvait aussi considérer les deux équations : $H_2A + HO^- \rightarrow HA^- + H_2O$,

puis HO^- étant en large excès il réagit avec HA^- une fois tout H_2A consommé.

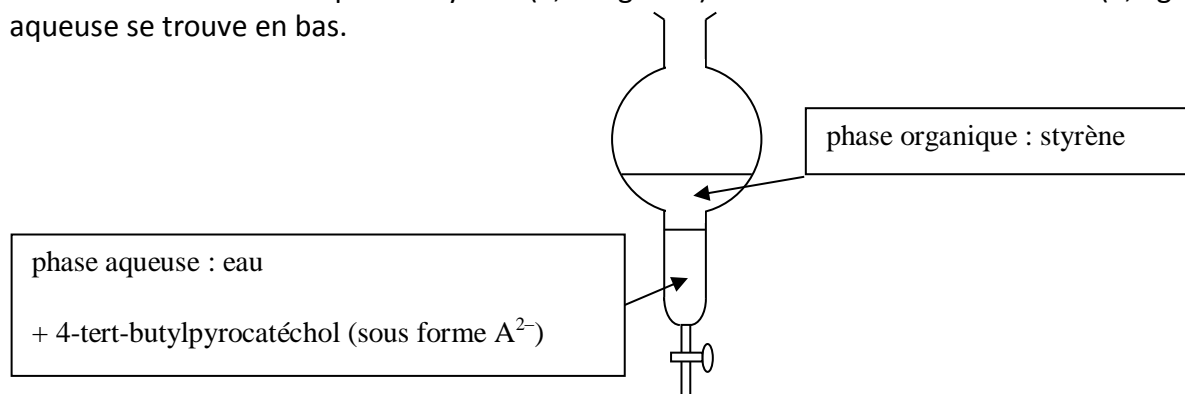


En les additionnant, on retombe sur l'équation proposée.

2.7. Le lavage par la solution d'hydroxyde de sodium du produit commercial va transformer tout le 4-tert-butylpyrocatechol H_2A (molécule) en ions A^{2-} qui auront une grande affinité avec l'eau (solvant polaire) et passeront dans la phase aqueuse pour être éliminées.

2.8. Le styrène étant liquide à température ambiante et très peu soluble dans l'eau (0,24 g/L), on observe deux phases distinctes.

Comme la masse volumique du styrène (0,906 g.cm⁻³) est inférieure à celle de l'eau (1,0 g.cm⁻³), la phase aqueuse se trouve en bas.



2.9. Les lavages supplémentaires à l'eau servent à éliminer les traces d'ions dans la phase organique.

On contrôle la valeur du pH car tant que celui-ci ne correspond pas à la neutralité, cela signifie qu'il reste des ions hydroxyde HO^- présents dans la phase organique (d'où le pH non neutre de la phase aqueuse).

2.10. Le chlorure de calcium anhydre sert à « sécher » la phase organique en éliminant les traces d'eau.

3. Contrôle de la teneur en styrène dans le flacon commercial

3.1. Pour réaliser un dosage par étalonnage spectrophotométrique, on choisit la longueur d'onde la plus fortement absorbée.

Ici, on choisit $\lambda = 245 \text{ nm}$, ce qui correspond au domaine des UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$).

3.2. Le graphe $A = f(t)$ étant une droite passant par l'origine, il y a une relation de proportionnalité entre A et t : on retrouve la loi de Beer-Lambert.

3.3. Pour obtenir précisément le graphe $A = f(t)$ fourni, il faut réaliser une gamme de solutions étalons à partir du styrène commercial (le styrène étant à priori incolore, on ne peut pas parler « d'échelle de teintes »). Vu le graphique, il faut préparer une solution mère de concentration massique égale $t_0 = 0,40 \text{ g.L}^{-1}$ (qui correspond à la valeur de A la plus élevée mesurée) à partir du flacon commercial.

On remarque que cette concentration massique est supérieure à la solubilité du styrène dans l'eau (0,24 g.L⁻¹) ; il faudra donc utiliser un solvant adapté pour dissoudre le produit commercial (comme indiqué dans la question suivante). À partir de la solution mère, on prépare ensuite des solutions de concentrations 0,20 g.L⁻¹; 0,10 g.L⁻¹; 0,05 g.L⁻¹ et 0,025 g.L⁻¹. Ensuite on verse un peu de chaque solution de la gamme dans une cuve de spectrophotomètre et on prépare également une cuve de référence avec le solvant (« blanc »). Enfin, on règle le spectrophotomètre à 245 nm, on fait le « blanc » avec la cuve de solvant et on mesure l'absorbance des différentes solutions.

3.4. Notons STY : le styrène et SC : la solution commerciale (à 42 % de styrène en masse).

Par définition, la concentration massique de la solution préparée est : $t_p = \frac{m_{\text{STY}}}{V_{\text{SOL}}}$ avec $V_{\text{SOL}} = 50,0 \text{ mL}$

qui est le volume de la solution préparée.

Or $m_{\text{STY}} = 0,42 \times m_{\text{SC}}$ (« 42 % en masse » en cas de bonne conservation ...)

Donc : $t_p = \frac{0,42 \times m_{\text{SC}}}{V_{\text{SOL}}}$ Si le styrène s'est bien conservé $t_p = \frac{0,42 \times 10 \times 10^{-3}}{50,0 \times 10^{-3}} = 0,084 \text{ g.L}^{-1}$

Comparons la valeur de la concentration massique attendue avec la valeur issue du dosage par étalonnage.

La lecture graphique étant peu aisée (pour une faible valeur de A), déterminons le coefficient directeur de la droite :

$$k' = \frac{\Delta A}{\Delta t_m} = \frac{0,70 - 0}{0,40 - 0} = 1,75 \text{ L.g}^{-1} \text{ (grandeur intermédiaire non arrondie).}$$

D'après la loi de Beer-Lambert $A = k' \cdot t$ donc $t = \frac{A}{k'}$ $t = \frac{0,15}{1,75} = 0,086 \text{ g.L}^{-1}$

Calculons l'écart relatif avec la valeur attendue : $\frac{0,086 - 0,084}{0,084} = 2,4\%$

Cet écart relatif est suffisamment faible pour qu'on considère que le styrène s'est bien conservé.