Autour du styrène

Bac S 2016 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 La déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène est-elle une modification de chaîne ou une modification de groupe caractéristique ?

Ni le réactif ni le produit ne portent de groupe caractéristique : seule la chaîne latérale change. La liaison simple $C-C$ du groupe éthyle devient une liaison double $C=C$.

C'est une **modification de chaîne** : la chaîne carbonée latérale, saturée, devient insaturée.

COMPRENDRE
Le nombre d'atomes de carbone ne change pas (8 de chaque côté). Modifier une chaîne, ce n'est pas seulement l'allonger ou la raccourcir : créer une insaturation en fait partie.

1.2 À quelle grande catégorie de réactions de la chimie organique cette réaction appartient-elle ?

Un seul réactif donne deux produits : deux atomes d'hydrogène portés par deux atomes de carbone voisins sont retirés, sans être remplacés, et une liaison double $C=C$ se forme.

C'est une réaction d'**élimination**.

MÉTHODE
Addition : deux réactifs, un produit, une liaison multiple disparaît. Élimination : l'inverse. Substitution : un atome ou un groupe en remplace un autre.

1.3 Définir un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui **accélère** une transformation (il en diminue la durée) **sans être consommée** : elle n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

PIÈGE
Oublier l'une des deux idées. Dire seulement « il accélère la réaction » ne suffit pas : il faut ajouter qu'on le retrouve intact à la fin.

1.4 Pour la synthèse du styrène, la catalyse est-elle homogène, hétérogène ou enzymatique ?

Données utiles éthylbenzène : $\theta_{éb} = 136\ ^\circ C$; oxyde de zinc : $\theta_{fus} = 1975\ ^\circ C$

L'éthylbenzène est « surchauffé » : porté au-delà de 136 °C, il est à l'état gazeux. Le catalyseur, un oxyde de zinc ou de magnésium, ne fond qu'à 1975 °C : il reste solide.

Réactif gazeux et catalyseur solide ne sont pas dans la même phase : la catalyse est **hétérogène**.

COMPRENDRE
Homogène : catalyseur et réactifs dans la même phase. Enzymatique : le catalyseur est une protéine. Le programme actuel de spécialité ne demande plus de classer les catalyses, mais la définition du catalyseur reste exigible.

2.1.1 Les consignes de sécurité indiquées dans le protocole paraissent-elles justifiées ?

L'étiquette porte trois pictogrammes : danger grave pour la santé, nocif ou irritant, inflammable. Le styrène est de plus volatil (point éclair de 31 °C).

Oui : travailler **sous hotte ventilée** évite de respirer les vapeurs nocives et empêche leur accumulation dans la salle. Le dégazage de l'ampoule évite une surpression.

2.1.2 Proposer d'autres précautions pour manipuler en toute sécurité.

- Porter une blouse, des lunettes et des gants : le styrène est nocif et la solution d'hydroxyde de sodium à $1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est corrosive.
- Éloigner toute flamme et toute source de chaleur : le styrène est inflammable.
- Dégazer en dirigeant l'ampoule vers le fond de la hotte, loin du visage.

Blouse, lunettes, gants ; aucune flamme ni source de chaleur à proximité.

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

Sur la formule topologique, on repère deux fois l'enchaînement $\text{C}-\text{O}-\text{H}$.

La molécule porte **deux groupes hydroxyle** $-\text{OH}$, fixés sur deux atomes de carbone voisins du cycle.

COMPRENDRE
Le groupe tert-butyle $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ appartient à la chaîne carbonée : ce n'est pas un groupe caractéristique.

2.3 Déterminer la polarisation de la liaison O-H. Justifier l'existence de deux $\text{p}K_A$ (9 et 13) pour le 4-tert-butylpyrocatéchol.

Données utiles électronégativités : $\chi(\text{O}) = 3{,}5$; $\chi(\text{H}) = 2{,}1$

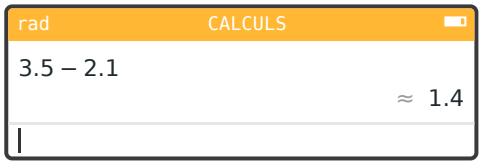
L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène ($3{,}5 > 2{,}1$, écart de $1{,}4$) : il attire vers lui le doublet de la liaison. La liaison est polarisée : O porte une charge partielle δ^- et H une charge partielle δ^+.

Cet atome d'hydrogène peut donc se détacher sous forme d'ion H^+ : chaque groupe $-\text{OH}$ est un site acide au sens de Brönsted.

La molécule possède deux groupes $-\text{OH}$: elle peut céder successivement **deux ions** H^+. C'est un diacide, d'où deux couples et deux $\text{p}K_A$.

COMPRENDRE
Le second $\text{p}K_A$ est plus grand : arracher un ion H^+ à une espèce déjà chargée négativement est plus difficile.

À LA CALCULATRICE



2.4 Écrire les deux couples acide-base issus du diacide noté H_2A. Établir un diagramme de prédominance faisant intervenir les deux couples.

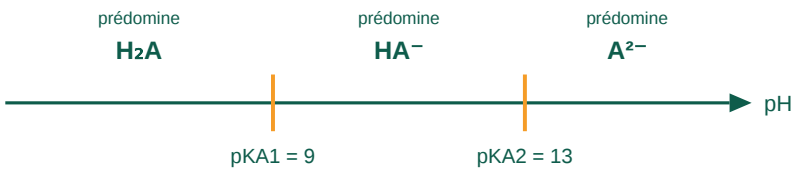
Données utiles $\text{p}K_{A1} = 9$; $\text{p}K_{A2} = 13$

Premier couple : H_2A / HA^-, de $\text{p}K_{A1} = 9$.

Second couple : HA^- / A^{2-}, de $\text{p}K_{A2} = 13$.

H_2A prédomine pour $\text{pH} < 9$, HA^- pour $9 < \text{pH} < 13$ et A^{2-} pour $\text{pH} > 13$.

MÉTHODE
Sur un axe de pH, placer les $\text{p}K_A$ dans l'ordre croissant. L'espèce la plus riche en hydrogène est à gauche (milieu acide) ; chaque $\text{p}K_A$ franchi vers la droite lui retire un H^+.



2.4 · Diagramme de prédominance du 4-tert-butylpyrocatéchol

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

Données utiles $c = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ à 25 °C

L'hydroxyde de sodium est entièrement dissocié dans l'eau : $[\text{HO}^-] = c = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

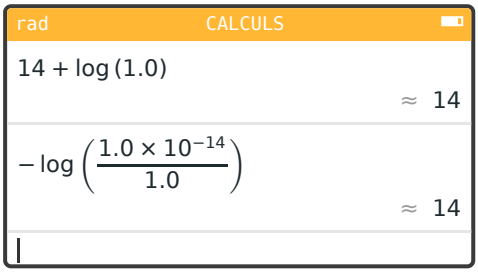
Or $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = \dfrac{K_e}{[\text{HO}^-]}$ et

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{p}K_e + \log c = 14{,}0 + \log(1{,}0)$$

$\text{pH} \approx 14$: la solution est très basique.

PIÈGE
Écrire $\text{pH} = -\log c$, qui donnerait $\text{pH} = 0$: cette relation vaut pour un acide fort. Pour une base forte, il faut passer par K_e.

À LA CALCULATRICE



2.6 Écrire l'équation de la réaction entre H_2A et les ions hydroxyde HO^-, ceux-ci étant en large excès.

Données utiles $\text{pH} \approx 14$ (2.5) ; $\text{p}K_{A2} = 13$

Les ions HO^- en large excès arrachent successivement les deux ions H^+ du diacide : $\text{H}_2\text{A} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{HA}^- + \text{H}_2\text{O}$ puis $\text{HA}^- + \text{HO}^- \longrightarrow \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Le pH reste proche de 14, supérieur à $\text{p}K_{A2}$: l'espèce finale est bien A^{2-}.

$$\text{H}_2\text{A} + 2\,\text{HO}^- \longrightarrow \text{A}^{2-} + 2\,\text{H}_2\text{O}$$

PIÈGE
S'arrêter à HA^-. « Large excès » signifie que le milieu reste très basique : c'est le diagramme de prédominance à $\text{pH} \approx 14$ qui désigne l'espèce finale.

2.7 Expliquer pourquoi le lavage par la solution d'hydroxyde de sodium permet d'éliminer le 4-tert-butylpyrocatéchol.

Dans le produit commercial, l'inhibiteur est sous forme moléculaire H_2A, dissous dans la phase organique. Au contact de la solution basique, il est transformé en ions A^{2-} (2.6).

Une espèce ionique est très soluble dans l'eau, solvant polaire, et très peu dans une phase organique.

Les ions A^{2-} passent dans la **phase aqueuse**, que l'on élimine ; le styrène, presque insoluble dans l'eau ($0{,}24\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), reste dans la phase organique.

COMPRENDRE
C'est une extraction liquide-liquide appuyée sur une réaction acide-base : on change la forme de l'espèce à retirer pour changer le solvant qu'elle préfère. Le changement de couleur des phases signale ce passage.

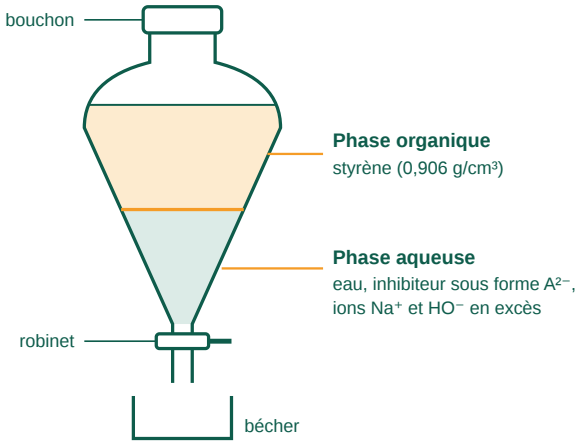
2.8 En schématisant l'ampoule à décanter, indiquer dans quelle phase se trouve le styrène et dans quelle phase se situe le 4-tert-butylpyrocatéchol.

Données utiles styrène : $\rho = 0{,}906\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, solubilité dans l'eau $0{,}24\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Le styrène est presque insoluble dans l'eau : il y a deux phases. Sa masse volumique ($0{,}906\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) est inférieure à celle de la solution aqueuse (environ $1{,}0\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) : la phase organique surnage.

Phase supérieure, organique : le styrène. **Phase inférieure**, aqueuse : l'inhibiteur, sous forme d'ions A^{2-}, avec les ions Na^+ et HO^- en excès.

PIÈGE
Placer la phase organique en bas par habitude. C'est la comparaison des masses volumiques qui décide, et elle doit figurer sur la copie.



2.8 · Ampoule à décanter après décantation

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

Après le premier lavage, la phase organique retient encore des traces de solution basique : ions HO^-, Na^+ et A^{2-}. Les lavages à l'eau entraînent ces ions, bien plus solubles dans l'eau que dans le styrène.

Tant que l'eau de lavage a un pH nettement supérieur à 7, il reste des ions HO^- : on recommence. Un **pH proche de 7** indique que la phase organique en est débarrassée.

2.10 Expliciter le rôle du chlorure de calcium anhydre.

Après les lavages, le styrène contient encore un peu d'eau.

Le chlorure de calcium anhydre est un **desséchant** : ce solide capte les traces d'eau de la phase organique. La filtration qui suit le retire, et l'on recueille le styrène sec.

COMPRENDRE
« Anhydre » signifie « sans eau » : le solide peut donc en fixer. Séchage sur un solide anhydre puis filtration terminent presque toujours le traitement d'une phase organique.

3.1 À quelle longueur d'onde la mesure d'absorbance doit-elle être réalisée ? À quel domaine ces ondes appartiennent-elles ?

On se place au maximum d'absorption du styrène : l'absorbance y est la plus grande, donc la mesure la plus précise. Le spectre présente son maximum vers 245 nm.

$\lambda \approx 245\ \text{nm}$, inférieure à 400 nm : ces ondes appartiennent au domaine **ultraviolet**.

COMPRENDRE
Le styrène n'absorbe pas dans le visible (400 à 800 nm) : il est incolore. Le dosage par étalonnage reste possible, à condition d'utiliser un spectrophotomètre qui descend dans l'ultraviolet.

3.2 D'après le graphe du fabricant, quelle relation peut-on écrire entre l'absorbance A et la concentration C en styrène ? À quelle loi cette relation fait-elle référence ?

Le graphe est une droite passant par l'origine : l'absorbance est proportionnelle à la concentration massique en styrène.

$A = k \times C$, avec k le coefficient directeur de la droite : c'est la **loi de Beer-Lambert**.

COMPRENDRE
Le graphe porte une concentration massique en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: k s'exprime alors en $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$. La loi s'écrit aussi bien avec une concentration en masse qu'avec une concentration en quantité de matière.

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

- Préparer une solution mère de styrène à $0{,}40\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: peser 40 mg de styrène pur, les dissoudre dans le solvant dans une fiole jaugée de 100,0 mL, compléter jusqu'au trait de jauge, homogénéiser.
- Préparer les solutions filles à $0{,}20$, $0{,}10$, $0{,}050$ et $0{,}025\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ par dilutions successives au demi : 25,0 mL de la solution précédente (pipette jaugée) dans une fiole jaugée de 50,0 mL, compléter avec le solvant.
- Régler le spectrophotomètre sur 245 nm et faire le blanc avec une cuve de solvant.
- Mesurer l'absorbance de chaque solution, de la moins concentrée à la plus concentrée, en rinçant la cuve avec la solution à mesurer.
- Tracer A en fonction de C et modéliser par une droite passant par l'origine.

Gamme de cinq solutions étalons (de $0{,}025$ à $0{,}40\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), blanc sur le solvant, mesures à 245 nm, tracé de $A = f(C)$.

PIÈGE
Diluer avec de l'eau : le styrène y est presque insoluble. Tout se fait dans le solvant du fabricant, qui sert aussi au blanc.

COMPRENDRE
« Précisément » appelle de la verrerie jaugée (fioles, pipettes) et non graduée. Les cinq concentrations sont celles des points du graphe ; le sixième point, l'origine, correspond au blanc.

3.4 On dissout 10 mg de produit commercial dans 50,0 mL de solvant ; l'absorbance mesurée vaut 0,15. Déterminer si le styrène s'est bien conservé.

Données utiles $m = 10$ mg ; $V = 50{,}0$ mL ; $A = 0{,}15$; pourcentage massique annoncé : 42 % ; droite d'étalonnage passant par le point $(0{,}40\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}\ ;\ 0{,}72)$

Coefficient directeur de la droite d'étalonnage : $k = \dfrac{0{,}72}{0{,}40} = 1{,}8\ \text{L}\cdot\text{g}^{-1}$.

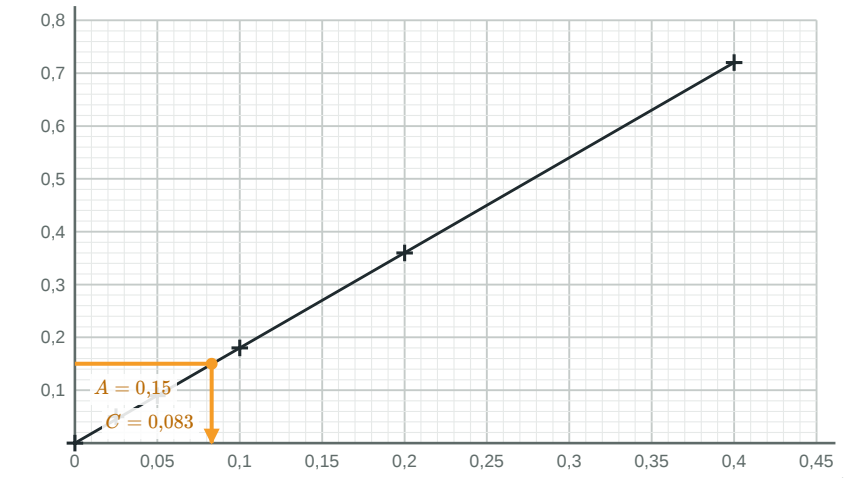
Concentration massique en styrène de la solution préparée :

$$C = \frac{A}{k} = \frac{0{,}15}{1{,}8} = 0{,}083\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Masse de styrène dans le prélèvement : $m_{\text{sty}} = C \times V = 0{,}083 \times 50{,}0 \times 10^{-3} = 4{,}2 \times 10^{-3}$ g.

Pourcentage massique : $\dfrac{m_{\text{sty}}}{m} = \dfrac{4{,}2 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 0{,}42$.

Le produit contient 42 % de styrène en masse, comme l'indique l'étiquette : le styrène s'est **bien conservé**.



3.4 · Graphe du fabricant, avec la lecture pour $A = 0{,}15$

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{0.72}{0.40} \approx 1.8$

$\dfrac{0.15}{1.8} \approx 0.08333333$

$\dfrac{0.15}{1.8} \times 50.0 \times 10^{-3} \approx 0.004166667$

$\dfrac{\frac{0.15}{1.8} \times 50.0 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} \approx 0.4166667$

PIÈGE
Diviser la masse totale prélevée par le volume et la comparer à C : les 10 mg sont du produit commercial, dont le styrène ne représente qu'une partie.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme m, A et le pourcentage annoncé. Les calculs intermédiaires se font sans arrondir : $41{,}7$ %, soit 42 %.

MÉTHODE
Autre voie : calculer la concentration attendue si le produit est intact, $0{,}42 \times m/V = 0{,}084\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, puis la comparer à la valeur mesurée. L'écart est d'environ 1 %.