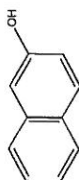


Autour du 2-naphtol



Élodie MARTINAND-LURIN, Raymond GRÜBER et Jacques DELAIRE

École Normale Supérieure - 94235 Cachan Cedex

elodie.martinand-lurin@ens-cachan.fr

raymond.gruber@ens-cachan.fr

jacques.delaire@ppsm.ens-cachan.fr

RÉSUMÉ

Cet article présente la détermination expérimentale des constantes d'acidité du 2-naphtol à l'état fondamental S_0 par spectrophotométrie et à l'état excité S_1 par spectrofluorescence. Ces deux manipulations, rapides et faciles à mettre en œuvre, font appel à des connaissances dans différents domaines de la chimie analytique (solutions tampon, constantes d'acidité, spectroscopies...). Une modélisation réalisée à partir des espèces chimiques mises en jeu permet de comprendre l'origine de la différence entre les constantes d'acidité du 2-naphtol à l'état fondamental et à l'état excité.

INTRODUCTION

Il est connu depuis longtemps que le spectre de fluorescence de certains phénols, acides et amines aromatiques en solution dans l'eau dépend du pH. Une explication simple de ce phénomène pourrait être que l'on excite la forme acide ou la forme basique du couple, on observe respectivement la fluorescence de chacune de ces deux formes. En fait, Theodor FÖRSTER, photophysicien allemand, remarqua dans les années 50 que la dépendance spectrale de la fluorescence avec le pH ne pouvait pas s'expliquer aussi simplement. Il proposa que les propriétés acido-basiques d'une molécule qui absorbe la lumière ne soient pas les mêmes dans l'état fondamental et l'état excité. La redistribution de la densité électronique suite à une excitation peut être une des causes possibles de cette observation. Les cas les plus intéressants sont ceux où les acides et les bases sont plus forts à l'état excité qu'à l'état fondamental parce que, dans ces cas, l'excitation peut déclencher un transfert de proton. Ainsi, le caractère acide (basique) d'un groupe peut être augmenté sous excitation de telle manière que le pK_a^* de ce groupe à l'état excité est inférieur (supérieur) au pK_a de l'état fondamental. Cet effet présente un intérêt fondamental, mais il est aussi utilisé pour sonder l'état de l'eau dans les milieux microhétérogènes (micelles, vésicules...) ou pour réaliser un saut de pH grâce à une excitation laser brève.

Dans cet article, nous présentons la détermination expérimentale pK_a et pK_a^* du 2-naphtol, phénol qui est un acide très faible à l'état fondamental et qui devient modérément fort à l'état excité. Nous discuterons ensuite de l'origine possible de la différence entre ces deux valeurs grâce à une modélisation théorique des orbitales moléculaires du 2-naphtolate.

1. DÉTERMINATION DU pK_a PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

1.1. Produits et solutions

Produits / solutions	Formule brute	Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	CAS	Sécurité
2-naphtol	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$	144,17	135-19-3	R20/22-50 S24/25-61
Acide borique	H_3BO_3	61,83	10043-35-3	R60-61 S53-45
Chlorure de potassium	KCl	74,55	7447-40-7	S22-24/25
Hydroxyde de sodium 0,2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	NaOH	40,00	1310-73-2	R35 S26-37/39-45
Acide sulfurique 0,2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	H_2SO_4	98,08	7664-93-9	R35 S26-30-45

Tableau 1

1.2. Protocole expérimental

1.2.1. Préparation de la solution saturée de 2-naphtol

Pour obtenir une solution saturée, peser 0,5 g de 2-naphtol que l'on introduira dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Verser cette solution dans un erlenmeyer puis la placer dans un bain à ultrasons, chauffer à 60 °C pendant une demi-heure. Laisser revenir à température ambiante cette solution de 2-naphtol. Filtrer la solution sur papier plissé de manière à éliminer l'excès de 2-naphtol solide. Cette solution sera notée A par la suite.

1.2.2. Préparation de la solution tampon $\text{pH} = 9,4$

Préparer une solution d'acide borique et de chlorure de potassium 0,20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit 12,41 g de H_3BO_3 sec et 14,91 g de KCl sec par litre) et une solution décarbonatée de soude 0,20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit 8,00 g de soude par litre). Ne pas chauffer l'acide borique au-dessus de 50 °C. Introduire 50,0 mL de solution d'acide borique et 32,0 mL de solution de soude décarbonatée à 0,20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une fiole jaugée de 200 mL. Compléter

La mesure expérimentale de pK_a et pK_a^* du H_3BO_3 est fondamentale et qui devient modélisable à l'origine possible de la différence de pK_a des orbitales moléculaires du H_3BO_3 .

PHOTOMÉTRIE

CAS	Sécurité
19-3	R20/22-50 S24/25-61
35-3	R60-61 S53-55
107	S22-24/25
35	R35 S26-37/39-45
35	R35 S26-37/39-45

Le H_3BO_3 est introduit dans le flacon de jauge. On chauffe la solution de H_3BO_3 à $100^\circ C$ pendant 2 heures.

La solution de H_3BO_3 est introduite dans le flacon de jauge. On chauffe la solution de H_3BO_3 à $100^\circ C$ pendant 2 heures.

avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis homogénéiser cette solution, qui sera notée B par la suite.

Les quantités d'acide borique et de soude nécessaires pour obtenir un tampon $pH = 9,4$ ont été déterminées à partir de l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} \right) \quad (1)$$

avec $pK_a = -\log(K_a) = 9,14$; K_a étant la première constante d'acidité,

associée au couple $H_3BO_3/H_2BO_3^-$;

$[H_3BO_3]$, la concentration de l'acide borique H_3BO_3 en solution ;

$[H_2BO_3^-]$, la concentration de la base conjuguée $H_2BO_3^-$ de l'acide borique en solution.

N'ayant pas la base conjuguée $H_2BO_3^-$ de l'acide borique à notre disposition au laboratoire, nous avons utilisé une base forte telle que l'hydroxyde de sodium qui réagit quantitativement avec l'acide borique pour former sa base conjuguée.

En utilisant une solution de soude à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 50 mL d'acide borique à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et souhaitant obtenir 200 mL de solution tampon, le volume d'hydroxyde de sodium à ajouter a été déterminé de la manière suivante :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[HO^-]}{[H_3BO_3] - [HO^-]} \right)$$

avec $[HO^-]$, la concentration en ions hydroxyde dans la solution tampon ;

$[H_3BO_3] - [HO^-]$, la concentration en acide borique n'ayant pas réagi avec la soude.

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{V}{V_{H_3BO_3} - V} \right)$$

avec V , le volume d'hydroxyde de sodium à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à ajouter ;

$V_{H_3BO_3}$, le volume de la solution d'acide borique $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$V = V_{H_3BO_3} \frac{10^{pH - pK_a}}{1 + 10^{pH - pK_a}} \quad (2)$$

Application Numérique : avec $V_{H_3BO_3} = 50 \text{ mL}$, $V = 32 \text{ mL}$.

Remarque : Cette solution tampon peut être préparée avant la séance de travaux pratiques avec les élèves. Si on ne dispose pas d'acide borique, on peut également utiliser le tampon NH_4^+/NH_3 de pK_a égal à $9,3$ ($pK_a(H_3BO_3/H_2BO_3^-) = 9,2$). L'ammoniac

étant volatil, la solution tampon doit être fraîchement préparée avant chaque séance de travaux pratiques.

1.2.3. Préparation des solutions de différents pH

À l'aide de pipettes jaugées, préparer dans des fioles jaugées de 50 mL les solutions suivantes (cf. tableau 2).

Solution	Volume de solution A (mL)	Volume de solution B (mL)	Volume de solution H_2SO_4 $\cdot 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (mL)	Volume de solution NaOH $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (mL)
1	10	0	10	0
2	10	0	0	10
3	10	25	0	0

Tableau 2

- ◆ Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- ◆ Verser ces solutions dans des béchers de 100 mL. À l'aide d'un pH mètre préalablement étalonné, mesurer le pH des solutions 1, 2 et 3.

Pour chacune de ces trois solutions, prendre les spectres d'absorbance entre 250 et 400 nm après avoir fait le blanc (utiliser des cuves en quartz).

1.3. Interprétation des résultats

Les spectres d'absorbance ont été enregistrés avec un spectrophotomètre UV-visible Biochrom Libra S12 à température ambiante (21 °C). Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre PHM210 Meterlab équipé d'une électrode de verre et d'une électrode de référence au calomel saturée.

Les spectres d'absorbance de la solution de 2-naphtol ont été enregistrés dans trois conditions différentes (cf. figure 1, page ci-contre) :

- ◆ Dans la solution 1, le pH est fortement acide (pH = 1,4). Le 2-naphtol est majoritairement sous forme acide qu'on notera par la suite AH.
- ◆ Dans la solution 2, le pH est fortement basique (pH = 12,2). Le 2-naphtol est majoritairement sous forme basique qu'on notera par la suite A^- .
- ◆ Dans la solution 3, le pH est tamponné par un tampon borate (pH = 9,4). Le 2-naphtol est alors à la fois sous forme acide et basique.

On observe alors sur les spectres différentes bandes d'absorption correspondant à des transitions $\pi^* \leftarrow \pi$. Le maximum d'absorption de la première bande est à $\lambda = 280 \text{ nm}$,

préparée avant chaque séance de

concentrations pH

soit ajoutées de 50 mL les solutions

Volume de solution NaOH 0.2 mol · L ⁻¹ (mL)	
0	
10	
0	

préalable-

entre 250 et

UV-visible
à l'aide d'un
mode de réf-

trois

ai-

ari-

al-

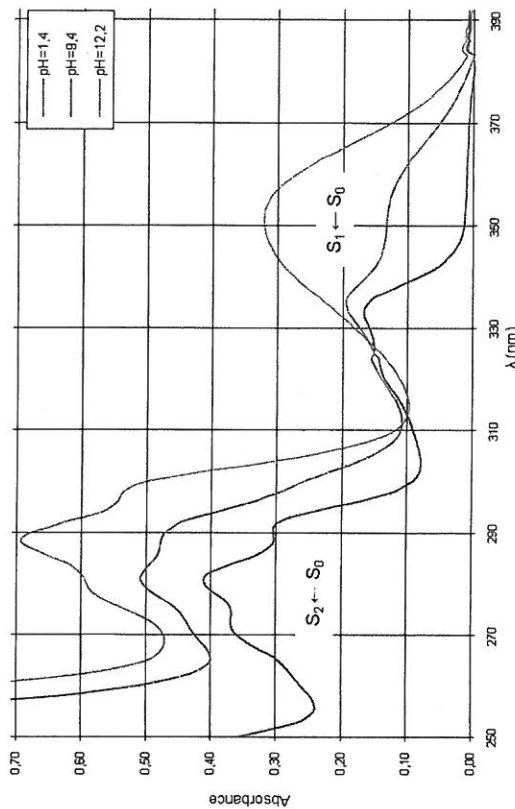


Figure 1 : Spectres UV-visible du 2-naphtol.

celle-ci correspond au passage de l'état fondamental singulet S_0 au deuxième état excité singulet S_2 . Les deux bandes d'absorption dont les maximums sont situés à $\lambda = 336$ nm et 353 nm correspondent au passage de l'état fondamental singulet S_0 au premier état excité S_1 . Elles sont respectivement associées aux formes acide et basique du 2-naphtol.

On remarque également l'existence de deux points où les trois courbes se coupent à $\lambda = 312$ nm et 328 nm : il s'agit de points isobestiques.

Dans les conditions opératoires décrites ci-dessus, la loi de Beer-Lambert s'applique (l'absorbance varie linéairement avec la concentration). Quelle que soit la longueur d'onde,

$$A = 1 \epsilon_{AH}^{\lambda} [AH] + 1 \epsilon_A^{\lambda} [A^-] \quad (3)$$

avec A , l'absorbance ;

ϵ_i^{λ} , le coefficient d'absorption molaire de l'espèce i en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$,

dépendant de λ et T ;

l , l'épaisseur du milieu absorbant en cm ;

$[i]$, concentration de substance absorbante i en $mol \cdot L^{-1}$.

Le point isobestique correspond à la longueur d'onde pour laquelle $\epsilon_{AH}^{\lambda} = \epsilon_A^{\lambda}$. Dans ce cas, la loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = 1 \epsilon_{AH}^{\lambda} ([AH] + [A^-])$$

La présence de ce point traduit donc le fait que dans chacune des trois solutions la concentration totale des différentes espèces du 2-naphtol en solution est constante. On notera par la suite c , cette concentration. Récrivons alors la loi de Beer-Lambert pour les solutions 1, 2 et 3 en ne tenant compte à chaque fois que des espèces majoritaires. On obtient les expressions suivantes :

$$A_1 = 1 \epsilon_{AH}^{\lambda} c$$

$$A_2 = 1 \epsilon_A^{\lambda} c$$

$$A_3 = 1 (\epsilon_{AH}^{\lambda} [AH] + \epsilon_A^{\lambda} [A^-])$$

En tenant compte de la conservation de la concentration en 2-naphtol en solution, $c = [AH] + [A^-]$, on peut réécrire l'expression de l'absorbance de la solution 3 :

$$A_3 = 1 (\epsilon_{AH}^{\lambda} - \epsilon_A^{\lambda}) [AH] + 1 \epsilon_A^{\lambda} c$$

$$A_3 = 1 (\epsilon_{AH}^{\lambda} - \epsilon_A^{\lambda}) [AH] + A_2$$

De plus, les espèces acide et basique du 2-naphtol sont en équilibre :



On peut ainsi écrire la constante d'équilibre associée (dans la suite, on assimilera activité et concentration des espèces en solution) :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]C^o} \quad (5)$$

avec $C^o = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, la concentration molaire standard.

Alors :

$$[AH] = \frac{c/C^o}{1 + \frac{K_a \cdot C^o}{[H_3O^+]}}$$

d'où :

$$A_3 = \frac{A_1 - A_2}{1 + \frac{K_a \cdot C^o}{[H_3O^+]}} + A_2$$

Finalement :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]}{C^o} \cdot \frac{A_1 - A_3}{A_3 - A_2}$$

Or :

$$pH = -\log ([H_3O^+] / C^o)$$

Soit :

$$pK_a = pH_3 - \log \left(\frac{A_1 - A_3}{A_3 - A_2} \right) \quad (6)$$

Le fait que dans chacune des trois solutions la
de 2-naphtol en solution est constante. On
trouvons alors la loi de Beer-Lambert pour
chaque fois que des espèces majoritaires.

$$[A]$$

trouvons en 2-naphtol en solution,
chaque fois que des espèces majoritaires.

équilibre :

(4)

en la suite, on assimilera

(5)

(6)

Le calcul du pK_a a été réalisé à partir des résultats expérimentaux :

Solution	1	2	3
Absorbance à $\lambda = 351$ nm	0,007	0,321	0,133

Tableau 4

$$pK_a = 9,4 - \log \left(\frac{0,007 - 0,133}{0,133 - 0,321} \right)$$

$$pK_a = 9,6$$

Dans la littérature, le pK_a du 2-naphtol est tabulé à 9,3. En comparant la valeur du pK_a déterminée à partir des résultats expérimentaux à celle tabulée dans la littérature, on trouve un écart relatif $\frac{\Delta pK_a}{pK_a}$ de 3 %.

Ce calcul effectué au maximum d'absorption du 2-naphtolate a également été effectué pour des longueurs d'onde comprises entre 250 et 400 nm ; la valeur moyenne du pK_a obtenue est de 9,4.

2. DÉTERMINATION DU pK_a * PAR SPECTROFLUORIMÉTRIE

2.1. Produits et solutions

Produits / solutions	Formule brute	Masse molaire (g · mol ⁻¹)	CAS	Sécurité
2-naphtol	C ₁₀ H ₈ O	144,17	135-19-3	R20/22-50 S24/25-61
Acide citrique	C ₆ H ₈ O ₇	192,12	77-92-9	R41 S26-39
Phosphate de sodium disodique	Na ₂ HPO ₄	141,96	7558-79-4	
Hydroxyde de sodium 0,2 mol.L ⁻¹	NaOH	40,00	1310-73-2	R35 S26-37/39-45
Acide sulfurique 2 mol.L ⁻¹	H ₂ SO ₄	98,08	7664-93-9	R35 S26-30-45

Tableau 4

2.2. Protocole expérimental

2.2.1. Préparation de la solution tampon pH = 2,8

Préparer une solution d'acide citrique $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit 105,06 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2O par litre) et une solution de phosphate de sodium disodique $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit 71,01 g de Na_2HPO_4 sec par litre).

Introduire 12,7 mL de solution de phosphate de sodium disodique et 33,7 mL de solution d'acide citrique dans une fiole jaugée de 200 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis homogénéiser cette solution, qui sera notée C par la suite.

2.2.2. Préparation des solutions de différents pH

À l'aide de pipettes jaugées, préparer dans des fioles jaugées de 50 mL les solutions suivantes (cf. tableau 5).

Solution	Volume de solution A (mL)	Volume de solution C (mL)	Volume de solution H_2SO_4 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (mL)	Volume de solution NaOH $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (mL)
4	10	0	10	0
5	10	0	0	10
6	10	25	0	0

Tableau 5

♦ Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

♦ Verser ces solutions dans des béchers de 100 mL. À l'aide d'un pH mètre préalablement étalonné, mesurer le pH des solutions 4, 5 et 6.

Pour chacune de ces trois solutions, prendre les spectres de fluorescence, avec comme longueur d'onde d'excitation $\lambda = 313 \text{ nm}$ et enregistrer l'émission entre 300 et 500 nm.

2.3. Interprétation des résultats

Les spectres de fluorescence (cf. figure 2) ont été enregistrés avec un spectrofluorimètre CARY ECLIPSE (Varian) à température ambiante (21°C) dans trois conditions différentes (solutions 4, 5 et 6). Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre PHM210 Meterlab équipé d'une électrode de verre et une électrode de référence au calomel saturée.

Ci-contre (cf. tableau 6) sont rassemblées les valeurs des pH des solutions 4, 5 et 6.

Dans le cadre de cette étude, on se limite à l'étude du transfert de proton photoin-

tampon $\text{pH} = 2,8$

soit $105,06 \text{ g}$ de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2O
soit $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit $71,01 \text{ g}$ de

de sodium disodique et $33,7 \text{ mL}$ de
eau. Compléter avec de l'eau distillée
qui sera notée C par la suite.

Préparer

50 mL les solutions

Volume
de solution NaOH
 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
(mL)

0
10
0

préalable-

comme
500 nm.

fluori-
diffé-
lab

6.
n-

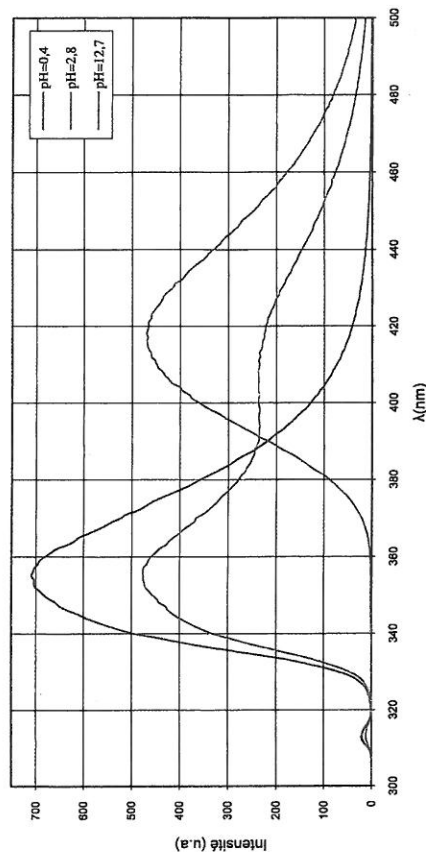


Figure 2 : Spectres d'émission de fluorescence du 2-naphtol.

Solution	4	5	6
pH	0,7	12,7	2,8

Tableau 6

duit en milieu aqueux. Les molécules d'eau qui jouent le rôle d'accepteur ou de donneur de proton sont en contact avec un acide ou une base subissant respectivement une déprotonation ou une protonation à l'état excité.

Dans un premier temps, on remarquera l'émission de fluorescence de la solution 6 à $\lambda = 420 \text{ nm}$. Cette dernière est due à la fluorescence de la forme basique électrochimiquement excitée, qui provient de la perte de proton de AH^+ . De plus, on observe également que cette émission de fluorescence se fait à $\text{pH} = 2,8 \ll \text{p}K_a$: l'état excité est plus acide que l'état fondamental.

On observe deux bandes d'émission dont les maxima se situent respectivement à $\lambda = 356 \text{ nm}$ et 418 nm . Elles correspondent au passage $S_0 \leftarrow S_1$ du premier état excité singulet à l'état fondamental singulet respectivement pour les formes acide AH et basique A^- du 2-naphtol. Cette désexcitation se fait par émission de fluorescence (cf. figure 3, page ci-après).

La première bande d'émission observée sur les trois courbes à $\lambda = 313 \text{ nm}$ est un artefact : il s'agit du pic résiduel d'excitation.

L'objectif de cette expérience est précisément de déterminer le $\text{p}K_a^*$ à l'état excité du 2-naphtol. Pour cela, écrivons l'expression de la constante de dissociation associée à

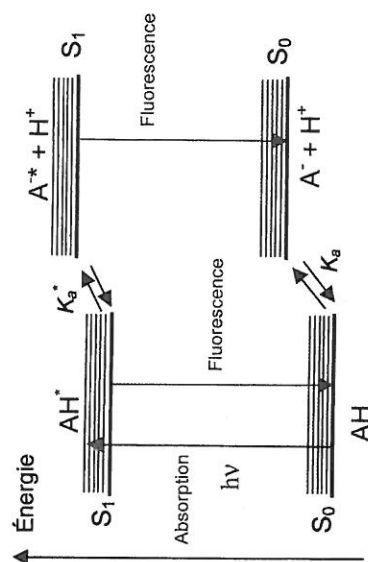


Figure 3 : Diagramme schématique des niveaux d'énergie fondamentaux et excités du 2-naphthol et 2-naphtholate.



$$K_a^* = \frac{[\text{A}^{*-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}^*] \text{C}^0} \quad (8)$$

À partir de l'expression (8) associée à l'équilibre entre formes acide et basique du 2-naphthol à l'état excité S_1 , on obtient une expression du pK_a^* similaire à celle du pK_a :

$$pK_a^* = \text{pH}_6 - \log \left(\frac{I_4 - I_6}{I_6 - I_5} \right) \quad (9)$$

avec I_6 , l'intensité de fluorescence de la solution 6 à une longueur d'onde donnée, I_4 et I_5 les intensités de fluorescence à la même longueur d'onde quand le 2-naphthol est respectivement sous la forme acide seulement ou sous la forme basique seulement.

Le calcul du pK_a^* a été réalisé à partir des résultats expérimentaux (cf. tableau 7).

Solution	4	5	6
Intensité de fluorescence à $\lambda = 418 \text{ nm}$ (u a)	46,4	470,1	225,6

Tableau 7

$$pK_a^* = 2,8 - \log \left(\frac{46,4 - 225,6}{225,6 - 470,1} \right)$$

$$pK_a^* = 2,9$$

L'écart relatif commis sur la détermination de la valeur du pK_a^* du 2-naphtol est de $\frac{\Delta pK_a^*}{pK_a^*} = 4,6\%$. Le calcul du pK_a^* a également été effectué pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 500 nm ; la valeur moyenne du pK_a^* obtenue est de 3,1.

Les propriétés acido-basiques d'une molécule qui absorbe la lumière ne sont pas les mêmes à l'état fondamental et à l'état excité. Une explication plausible est une redistribution de la densité électronique différente lors de l'excitation. La comparaison de la répartition de la densité électronique entre les états fondamental et excité sera abordée dans la partie 3.2.

Dans le cas du 2-naphtol, le caractère acide du groupe donneur de proton est exalté lors de l'excitation. Ainsi, le pK_a^* du 2-naphtol à l'état excité est plus petit que le pK_a à l'état fondamental. Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs de la littérature : pK_a^* (2-naphtol) = 2,8 et pK_a (2-naphtol) = 9,3.

3. COMPLÉMENTS THÉORIQUES

3.1. Prédiction du pK_a^* à l'aide du cycle de Förster

La valeur du pK_a^* peut être prédite théoriquement à l'aide du cycle de Förster (cf. figure 4) associé à des mesures spectroscopiques.

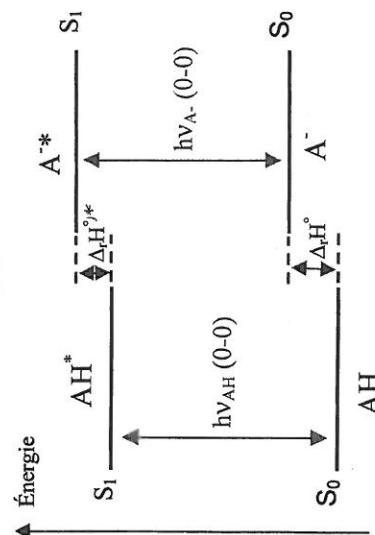


Figure 4 : Cycle de Förster.

D'après ce cycle, on peut écrire :

$$N_A h \nu_{AH} + \Delta_f H^* = N_A h \nu_{A^-} + \Delta_f H^* \quad (10)$$

avec $\Delta_f H^0$ et $\Delta_f H^{0*}$ respectivement les enthalpies standards d'ionisation de AH et AH^* ;

$h\nu_{AH}$ et $h\nu_A^-$ les différences d'énergie correspondant aux transitions 0-0 entre l'état excité et l'état fondamental de AH et A^- dans leur niveau vibrationnel fondamental ;
 N_A , le nombre d'Avogadro.

L'équation (10) peut se réécrire sous la forme :

$$\Delta_i H^\circ - \Delta_i H^\circ = N_A (h c \bar{\nu}_A^- - h c \bar{\nu}_{AH}) \quad (11)$$

avec $\bar{\nu}_i$ et $\bar{\nu}_i$ respectivement les fréquences et nombre d'ondes associés à l'espèce i.

En supposant que les entropies d'ionisation $\Delta_i S^\circ$ de AH et $\Delta_i S^\circ$ de AH^* sont identiques, on peut remplacer la différence des enthalpies ($\Delta_i H^\circ - \Delta_i H^\circ$) par la différence des enthalpies libres ($\Delta_i G^\circ - \Delta_i G^\circ$).

Remarque : L'approximation $\Delta_i S^\circ \approx \Delta_i S^\circ$ est raisonnable parce que la contribution majeure à une variation d'entropie est le changement du nombre d'onde de molécules et/ou de charges. Or, si l'on compare la réaction de déprotonation à l'état fondamental et à l'état excité, ces changements sont les mêmes.

Or les enthalpies libres s'écrivent sous la forme suivante :

$$\Delta_i G^\circ = -R T \ln (K_a) = 2,303 R T \cdot pK_a \quad \text{et} \quad \Delta_i G^\circ = -R T \ln (K_a^*) = 2,303 R T \cdot pK_a^*$$

avec R, la constante des gaz parfaits et T, la température exprimée en Kelvin.

On peut alors réécrire l'expression du pK_a^* sous la forme suivante :

$$pK_a^* = pK_a - \frac{N_A h c (\bar{\nu}_{AH} - \bar{\nu}_A^-)}{2,303 R T} \quad (12)$$

Ainsi, si la bande d'émission de la forme basique est située à des longueurs d'onde plus élevées que celles de la forme acide, la valeur du pK_a^* est inférieure à celle du pK_a . AH^* est alors un acide plus fort que AH.

En pratique, les nombres d'onde $\bar{\nu}_A^-$ et $\bar{\nu}_{AH}$ sont difficiles à déterminer avec précision. On les estime en général en faisant la moyenne des nombres d'onde correspondant aux maxima d'absorption et d'émission.

Dans le cadre de ce TP, on peut estimer les valeurs de $\bar{\nu}_A^-$ et $\bar{\nu}_{AH}$ à partir des résultats expérimentaux obtenus :

$$\bar{\nu}_A^- = \frac{(\bar{\nu}_{abs}^{max}(A^-) - \bar{\nu}_{em}^{max}(A^-))}{2} = \frac{\left(\frac{1}{353 \cdot 10^{-7}} + \frac{1}{418 \cdot 10^{-7}} \right)}{2}$$

des d'énergie correspondant aux transitions 0-0

fondamental de AH et A⁻ dans leur niveau vibrationnel

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

$$\overline{\nu}_A^- = 2,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\overline{\nu}_{AH} = \frac{(\overline{\nu}_{abs}^{max}(AH) - \overline{\nu}_{em}^{max}(AH))}{2} \left(\frac{1}{336 \cdot 10^{-7}} + \frac{1}{356 \cdot 10^{-7}} \right)$$

$$\overline{\nu}_{AH} = 2,9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

En utilisant l'expression (12), on peut obtenir la valeur du pK_a^* du 2-naphtol déterminée par la méthode de Förster :

$$pK_a^* = 9,3 + \frac{6,0 \cdot 10^{23} \times 6,6 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8 \times (2,6 - 2,9) \cdot 10^6}{2,3 \times 8,3 \times (273,1 + 21,0)}$$

$$pK_a^* = 2,9$$

L'écart relatif commis sur la prédiction de la valeur du pK_a^* du 2-naphtol par cette méthode est de 4,6 %.

La méthode du cycle de Förster est simple et un de ses avantages est la possibilité de l'utiliser même si l'équilibre n'est pas atteint pendant la durée de vie de l'état excité.

3.2. Modélisation du 2-naphtolate

L'état fondamental de la forme basique du 2-naphtol a été modélisé par la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais, DFT, Density Functional Theory) avec pour fonctionnelle B3LYP et comme base d'orbitales atomiques STO-3G**. Les orbitales frontières haute occupée (HO) et basse vacante (BV) sont représentées ci-dessous (cf. figures 5 et 6).

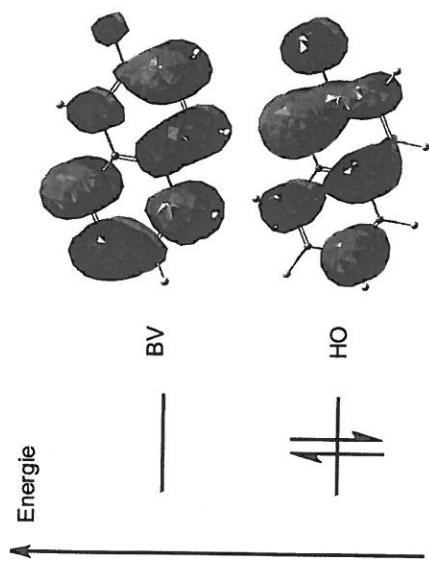


Figure 5 : Orbitales frontières HO/BV du 2-naphtolate.

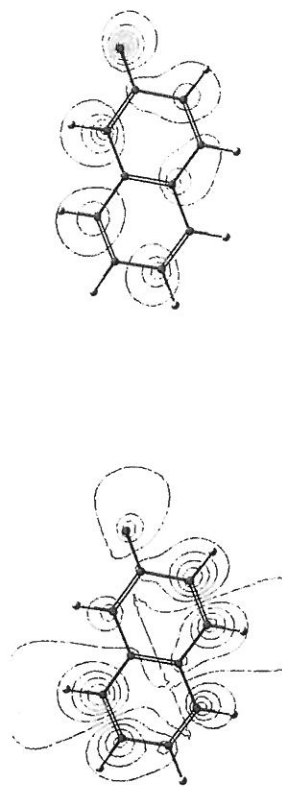


Figure 6 : Courbes d'isodensité 2D de la BV (à gauche) et de la HO (à droite) du 2-naphtholate.

À l'aide de ces deux orbitales, on peut essayer de comprendre la différence de pK_a de manière qualitative.

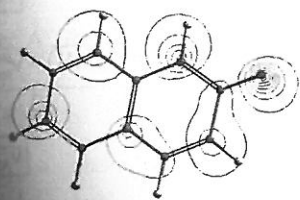
En première approximation le passage du singulet fondamental S_0 au singulet excité S_1 peut être vu comme le passage d'un électron de la HO à la BV. Or, comme on peut le voir, la HO est plus fortement développée sur l'atome d'oxygène (les courbes d'isodensité sont plus resserrées) que ne l'est la BV. Il y a donc une meilleure « délocalisation » de l'électron excédentaire de l'anion sur l'ensemble de la molécule à l'état excité. On peut donc comprendre que la base S_1 est majoritaire dans une plus grande gamme de pH que ne l'est la base S_0 , c'est-à-dire que $pK_a^* < pK_a$.

Des calculs similaires peuvent être menés en TP avec le logiciel Hyperchem® avec comme méthode de calcul la méthode semi-empirique PM3 si on ne dispose pas de moyen de calcul suffisant.

CONCLUSION

La détermination de la constante d'acidité du 2-naphthol a été réalisée par deux techniques spectroscopiques différentes : la spectroscopie UV-visible et la fluorescence. La première technique est couramment utilisée pour déterminer le pK_a d'indicateurs colorés par exemple. La fluorescence permet d'accéder à la mesure de constantes d'acidité pK_a^* à l'état excité, ce qui est beaucoup moins aisé que la détermination d'un pK_a . En exploitant les résultats expérimentaux, les élèves pourront comparer la force de l'acide (2-naphthol) à l'état fondamental S_0 et à l'état excité S_1 et mettre en évidence le fait que le premier état excité du 2-naphthol est un acide certes faible, mais beaucoup plus fort que l'état fondamental.

La fluorescence est une méthode très utilisée notamment en analyse et en imagerie médicale. Parmi tous les processus qui peuvent modifier la fluorescence, les processus de transfert de protons photoinduits sont très importants. Ils peuvent expliquer la varia-



gauche) et de la HO (à droite) du 2-naphtolate.

essayer de comprendre la différence de pK_a

du singlet fondamental S_0 au singlet excité

de la HO à la BV. Or, comme on peut

sur l'atome d'oxygène (les courbes d'iso-

Il y a donc une meilleure « délocalisa-

ensemble de la molécule à l'état excité.

maire dans une plus grande gamme de

logiciel Hyperchem® avec

PM3 si on ne dispose pas de

réalisée par deux tech-

de la fluorescence. La

d'indicateurs colorés

de l'acidité pK_a^*

pK_a . En exploi-

de l'acide (2-

le fait que le

plus fort que

imagerie

processus

varia-

tion de l'intensité de fluorescence d'une molécule avec le pH du milieu et être inter- ou intramoléculaires. La principale application du transfert de protons photoinduits est la possibilité de créer un saut de pH (pH-jump) si un acide faible comme le 2-naphtol est excité par une impulsion laser. Ces sauts de pH peuvent être utilisés pour l'étude de réactions biochimiques ; ils ont été proposés dans des dispositifs d'électronique moléculaire.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier le département de chimie ainsi que l'équipe technique de l'ENS Cachan qui nous ont fourni les produits et prêté le matériel nécessaire pour mettre au point ces expériences. Un grand merci également à Cécile DUMAS-VERDES pour la relecture de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- ♦ SALZBERG H.W. *Physical Chemistry Laboratory, Principles and experiments*. New York: Macmillan, 1978. Equilibrium Constant of a System in an Excited State.
- ♦ ATKINS P. et DE PAULA J. *Chimie Physique*. Bruxelles : De Boeck Université, 2008. Spectroscopie moléculaire 2 : transitions électroniques, p. 492-494.
- ♦ VALEUR B. *Invitation à la fluorescence moléculaire*. Bruxelles : De Boeck Université, 2004.
- ♦ CACHAU-HERREILLAT D. *Des expériences de la famille Acide-Base*. Bruxelles : De Boeck Université, 2005.
- ♦ MARCINIAK B., KOZUBEK H. and PASZYC S. "Estimation of pK_a^* in the first excited singlet state". *Journal of Chemical Education*, 1992, vol. 69, p. 247-249.
- ♦ BOYER R. et al. "The photophysical properties of 2-naphthol". *Journal of Chemical Education*, 1985, vol. 62, p. 630-632.
- ♦ LIDE D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 81^e édition. CRC, 1967.

Les calculs ont été réalisés avec le logiciel HyperChem® (version 7.5), Hypercube.



Élodie MARTINAND-LURIN
Agrégée de chimie
Élève de l'ENS
Cachan (Val-de-Marne)



Raymond GRÜBER
Agrégé de chimie
Élève de l'ENS
Cachan (Val-de-Marne)



Jacques DELAIRE
Professeur émérite
ENS
Cachan (Val-de-Marne)