

Utilisation d'un tampon universel pour l'étude d'indicateurs colorés acido-basiques (par spectrophotométrie UV-visible)

Partie A : Famille des sulfonephtaléines⁽¹⁾

par Jonathan PIARD, Ran BI, Aurélien BRION, Rémi PERRIN,
Lei SHI, Clément DORÉ et Gilles CLAVIER

Département de chimie
ENS Paris-Saclay - 94235 Cachan Cedex
jonathan.piard@ens-paris-saclay.fr
ran.bi@ens-paris-saclay.fr
aurelien.brion@ens-paris-saclay.fr
remi.perrin@ens-paris-saclay.fr
lei.shi@ens-paris-saclay.fr
clement.dore@ens-paris-saclay.fr
gilles.clavier@ppsm.ens-paris-saclay.fr

DANS CET ARTICLE, après avoir rappelé dans une première partie les définitions relatives aux indicateurs colorés acido-basiques, il est mentionné dans une deuxième partie une méthode expérimentale permettant de déterminer par spectrophotométrie UV-visible le diagramme de distribution et le pK_A d'un couple acide base d'indicateurs colorés. Cette méthode s'appuie sur l'utilisation d'un tampon dit universel dont le pH évolue de manière quasiment linéaire avec l'ajout de base (soude). La dernière partie est alors dédiée à l'application de cette méthode à plusieurs indicateurs colorés de la famille des sulfonephtaléines couramment utilisés en laboratoire de chimie (bleu de bromothymol, bleu de thymol et rouge de crésol).

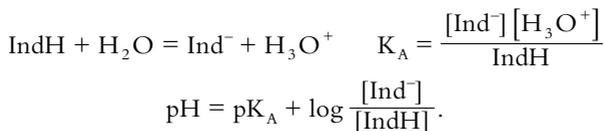
1. LES INDICATEURS COLORÉS ACIDO-BASIQUES

1.1. Définitions

Un indicateur coloré acido-basique est une espèce (une molécule organique dans la quasi-totalité des cas) dont les formes acide IndH et basique Ind^- possèdent des couleurs différentes en solution (souvent aqueuse). Cette propriété qui entraîne une variation de la couleur observée pour une solution en fonction de son pH est appelée halochromisme. L'indicateur en solution participe à un équilibre de transfert de pro-

(1) **NDLR** : La partie B de cet article paraîtra dans *Le Bup* n° 1015 en juin 2019.

tons :



Dans un bilan de matière ou lorsque l'on souhaite calculer des constantes thermodynamiques, il est important de connaître les espèces en présence. Ainsi, il est légitime de négliger la concentration de l'espèce X devant celle de l'espèce Y lorsque la concentration de X est faible par rapport à celle de Y ($[X] \ll [Y]$). On définit un critère de prédominance en considérant que $[X] \ll [Y]$ est vérifié pour $[Y] \geq 10 \times [X]$.

La couleur de la solution aqueuse dans lequel l'indicateur coloré est dissous change au voisinage du $\text{p}K_A$ du couple acide-base (IndH/Ind⁻). Le domaine de pH dans lequel se produit ce changement de couleur est appelé zone de virage ou domaine de virage de l'indicateur coloré. On utilise alors le critère de prédominance énoncé plus haut. Ainsi, la solution aqueuse prend la couleur de IndH lorsque l'on peut négliger la concentration de la base Ind⁻ devant celle de l'acide IndH :

$$[\text{IndH}] \geq 10 \times [\text{Ind}^-] ; \text{pH} \leq \text{p}K_A - 1.$$

De manière similaire, la solution aqueuse prend la couleur de Ind⁻ lorsque l'on peut négliger la concentration de l'acide IndH devant celle de la base Ind⁻ :

$$[\text{Ind}^-] \geq 10 \times [\text{IndH}] ; \text{pH} \geq \text{p}K_A + 1.$$

On obtient alors le diagramme de prédominance donné sur la figure 1. On observe que plus le pH augmente plus les espèces basiques prédominent au détriment des espèces acides et *vice-versa* lorsque le pH diminue. La limite inférieure de perception correspond donc à $\text{pH} = \text{p}K_A - 1$ et la limite supérieure à $\text{pH} = \text{p}K_A + 1$. La zone de virage théorique est donc comprise entre ces deux valeurs (cf. figure 1). Pour la phénolphthaléine dont le $\text{p}K_A$ est 9,4, la zone de virage théorique se situera entre $\text{pH} = 8,4$ et $\text{pH} = 10,4$.

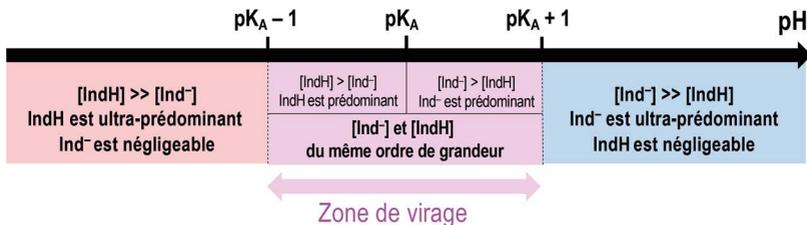


Figure 1 - Diagramme de prédominance des espèces acide IndH et basique Ind⁻ en fonction du pH.

En pratique, il faut toutefois noter que le critère de prédominance au dixième

n'est pas universel, car la sensibilité de l'expérimentateur aux différentes couleurs prises par les formes IndH et Ind^- de l'indicateur influe sur sa capacité à juger d'un changement de couleur. La zone de virage expérimentale dépend donc de la nature de l'indicateur coloré et des couleurs prises en solution pour IndH et Ind^- ainsi que de l'expérimentateur. Il existe ainsi quasiment autant de zones de virage expérimentales que d'ouvrages. Il se trouve généralement que la zone de virage expérimentale est différente de la zone de virage théorique et s'étend sur – au maximum – deux unités de pH, mais plus souvent moins. Finalement, la couleur prise par la solution pour $\text{pH} = \text{pK}_A$ est appelée la « teinte sensible »⁽²⁾.

Des exemples de zones de virage théoriques, expérimentales et teintes sensibles sont donnés dans le tableau 1 (cf. page ci-après).

Pour déterminer avec précision le point de fin de titrage⁽³⁾, il faut que le pH à l'équivalence pH_{eq} se situe dans la zone de virage expérimentale d'un indicateur coloré ou que le saut de pH contienne la zone de virage de l'indicateur coloré.

Remarques

- ◆ Il existe également des indicateurs colorés redox (molécules organiques ou composés de coordination) dont les formes oxydée Ox et réduite Red possèdent des couleurs différentes en solution. Cette propriété entraîne une variation de la couleur observée pour la solution en fonction du potentiel de la forme Ox ou Red en solution. La zone de virage est alors (en utilisant la formule de Nernst⁽⁴⁾ et le critère de prédominance) comprise entre $E^\circ + 0,06/n$ et $E^\circ - 0,06/n$ avec n le nombre d'électrons échangés entre Ox et Red. Des exemples d'indicateurs de ce type sont le bleu de méthylène, la ferroïne ou la diphénylamine.
- ◆ Il existe également des indicateurs colorés acido-basiques de fluorescence dont les formes acides IndH et basique Ind^- possèdent des couleurs d'émission de fluores-

(2) On parle parfois (à tort) de teinte sensible pour parler de la zone de virage dans certains ouvrages...

(3) Le point d'équivalence est atteint quand la quantité de titrant ajoutée est stœchiométriquement égale à la quantité d'analyte présente dans l'échantillon. Le point de fin de titrage est le point où se produit une modification physique (exemple : saut de pH) qui est associée à la condition d'équivalence chimique. Quoiqu'on s'efforce de minimiser les différences de volume entre le point d'équivalence et le point de fin de titrage, ces différences existent, suite aux inadéquations entre les modifications chimiques et notre aptitude à les observer.

(4) $E_{\text{oxred}} = E^\circ_{\text{oxred}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$. Or, $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,05916 \text{ V}$ à 298 K, on utilise souvent

la valeur approchée de 0,060 V et on écrit alors la formule de Nernst comme :

$$E_{\text{oxred}} = E^\circ_{\text{oxred}} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right).$$

Nom	pK _A	Zone de virage théorique	Zone de virage expérimentale	Couleur IndH / Couleur Ind ⁻	Teinte sensible
Bleu de thymol 1 ^{er} virage	1,7	0,7 - 2,7	1,2 - 2,8	Rouge / Jaune	Orange
Jaune d'alizarine R 1 ^{er} virage	2,9	1,9 - 3,9	1,9 - 3,3	Rouge / Jaune	Orange
Jaune de méthyle	3,3	2,3 - 4,3	2,9 - 4,0	Rouge / Jaune	Orange
Bleu de bromophénol	4,1	3,1 - 5,1	3,0 - 4,6	Jaune / Bleu	Vert
Vert de bromocrésol	4,7	3,7 - 5,7	3,8 - 5,4	Jaune / Bleu	Vert
Rouge de méthyle	5,1	4,1 - 6,1	4,2 - 6,2	Rouge / Jaune	Orange
Bleu de bromothymol	7,1	6,1 - 8,1	6,0 - 7,6	Jaune / Bleu	Vert
Bleu de quinoléine	7,6	6,6 - 8,6	6,6 - 8,6	Incolore / Bleu	Bleu clair
Rouge de phénol	7,8	6,8 - 8,8	6,8 - 8,4	Jaune / Rouge	Orange
Bleu de thymol 2 ^e virage	8,9	7,9 - 9,9	8,0 - 9,6	Jaune / Bleu	Vert
Phénolphtaléine*	9,4	8,4 - 10,4	8,2 - 9,9	Incolore / Magenta	Magenta Clair
Jaune d'alizarine R 1 ^{er} virage	11,0	10,0 - 12,0	10,1 - 12,10	Jaune / Violet	Rouge

Tableau 1 - Exemples d'indicateurs colorés acido-basiques [1-2].

* La phénolphtaléine est aujourd'hui interdite en lycée car supposément cancérigène. L'INRS (Institut de national de recherche et de santé) préconise de la substituer par le bleu de thymol, le rouge de phénol, le bleu de para-xylnol ou le bleu de quinoléine.

cence différentes en solution. La zone de virage est comprise de manière analogue à celle d'un indicateur acido-basique entre $pK_A^* + 1$ et $pK_A^* - 1$ avec pK_A^* le pK_A à l'état excité (pK_A du couple $\text{IndH}^*/\text{Ind}^{*-}$). Des exemples d'indicateurs de ce type sont l'éosine, la fluorescéine, le β -Naphthol [3] ou encore la quinine.

1.2. Indicateurs universels

Un indicateur universel est un mélange d'indicateurs colorés acido-basiques dont la couleur varie de manière progressive avec la valeur du pH. Ce type de mélange permet ainsi la détermination de plusieurs points d'équivalence ou la détermination du pH d'une solution grâce à la couleur prise par ce mélange lorsque l'on verse quelques gouttes de solution dans celle-ci. Plusieurs indicateurs universels peuvent être préparés :

- ◆ **Mélange 1** : rouge de méthyle (200 mg), jaune de méthyle (300 mg), bleu de bromothymol (500 mg), phénolphthaléine (100 mg) et bleu de thymol (500 mg) dans 500 mL d'éthanol 96 %, eau (compléter une fiole jaugée jusqu'à 100 ml). À ce mélange on ajoute quelques gouttes de l'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à obtention d'une teinte jaune.
- ◆ **Mélange 2** : éthanol (75 mL), rouge de méthyle (25 mg), bleu de bromothymol (60 mg), phénolphthaléine (60 mg) et bleu de thymol (5 mg) et de l'eau pour arriver à une solution de 100 mL. À ce mélange on ajoute quelques gouttes de l'hydroxyde de sodium à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à obtention d'une teinte verte.

Ce type de mélange est présent ou compose les papiers pH utilisés dans les laboratoires de chimie.

1.3. Diagramme de distribution des espèces acido-basiques

Un diagramme de distribution consiste en la représentation de la proportion de chacune des formes IndH et Ind^- (exprimées en pourcentage et notées %IndH et %Ind⁻) en fonction du pH (%IndH = $f(\text{pH})$ et %Ind⁻ = $f(\text{pH})$). Pour un indicateur coloré de concentration totale C_{tot} en IndH et Ind⁻ on a :

$$C_{\text{tot}} = [\text{IndH}] + [\text{Ind}^-].$$

Les proportions en IndH et Ind⁻ correspondent respectivement à :

$$\% \text{IndH} = \frac{[\text{IndH}]}{C_{\text{tot}}} = \frac{[\text{IndH}]}{[\text{IndH}] + [\text{Ind}^-]} \quad \text{et} \quad \% \text{Ind}^- = \frac{[\text{Ind}^-]}{C_{\text{tot}}} = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}] + [\text{Ind}^-]}.$$

Sachant par ailleurs que : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]}$

on a également :

$$\% \text{IndH} = \frac{[\text{IndH}]}{C_{\text{tot}}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]}} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_A)}}$$

$$\% \text{Ind}^- = \frac{[\text{Ind}^-]}{C_{\text{tot}}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}]}{[\text{Ind}^-]}} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pK}_A - \text{pH})}}$$

Un exemple de diagramme de distribution dans le cas du rouge de phénol est donné sur la figure 2. On note alors que lorsque $\text{pH} = \text{pK}_A$, les proportions $\% \text{IndH}$ et $\% \text{Ind}^-$ prennent la même valeur de 0,5 (50 % de IndH et Ind^-) : les courbes $\% \text{IndH} = f(\text{pH})$ et $\% \text{Ind}^- = f(\text{pH})$ se croisent.

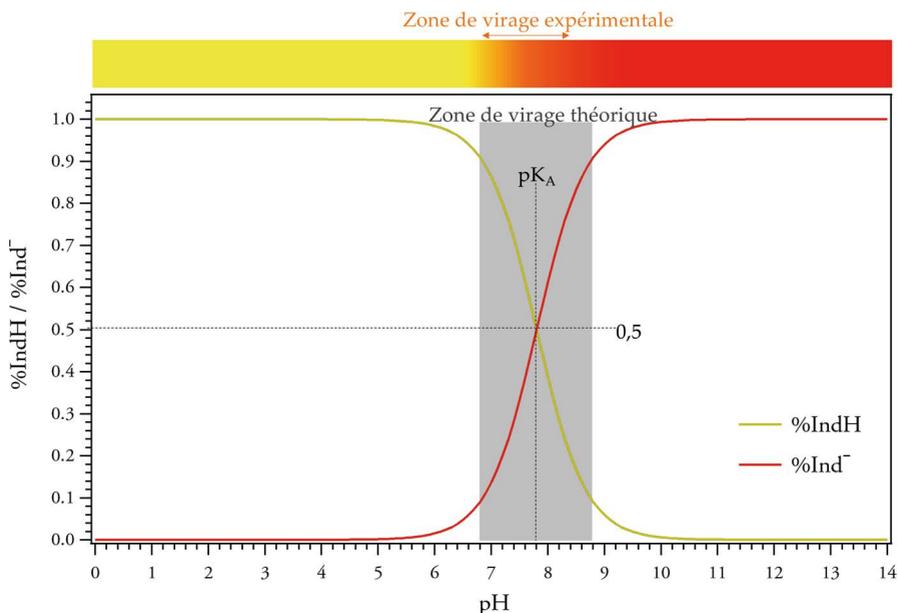


Figure 2 Diagramme de distribution des espèces acido-basiques dans le cas du rouge de phénol ($\text{pK}_A = 7,8$). Les zones de virage théorique et expérimentale sont également mentionnées.

2. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DU pK_A ET DE LA ZONE DE VIRAGE

2.1 Matériel et produits

2.1.1. Matériel

Fliale jaugée de 1 L ♦ Éprouvette graduée de 1 L ♦ Bêcher de 600 mL ♦ Deux pH-mètres + solutions tampons à pH 4, 7 et 10 ♦ Burette graduée de 25 mL ♦ Balance de précision ♦ Spectrophotomètre UV-visible + cuves en plastique.

2.1.2. Produits

Acide acétique glacial (CAS 64-19-7) ♦ Acide phosphorique à 85 % (CAS 7664-

38-2) ♦ Acide borique solide (CAS 10043-35-3) ♦ Eau distillée ♦ Solution de NaOH à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ♦ Solution de NaOH à 32 % ♦ Solution concentrée d'indicateur coloré dans l'éthanol ou poudre de l'indicateur coloré.

2.2. Principe

Nous proposons dans la suite de déterminer les pK_A et zone de virage de plusieurs indicateurs colorés au moyen de la spectrophotométrie UV-visible. Pour obtenir les différentes formes acido-basiques de ces indicateurs, nous partirons d'une solution de la forme la plus acide dans un tampon universel (cf. sous-paragraphe 2.3.) et la titrerons par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 32 % afin de limiter les effets de dilution liés à l'ajout de base. Quelques gouttes de solution (ou quelques milligrammes) d'indicateur coloré seront ajoutées à 500 mL de solution de tampon universel.

2.3. Tampons universels

En chimie, une solution tampon est une solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'un acide, d'une base ou une dilution modérée. Si l'un de ces trois critères n'est pas vérifié alors la solution est un pseudo-tampon. En général, les tampons sont composés d'un acide faible et de sa base conjuguée (par exemple une solution de NH_4^+ et de NH_3). Une solution tampon est caractérisée par son pouvoir tampon β exprimé comme :

$$\beta = \left| \frac{dC_b}{dpH} \right| = \left| \frac{dC_a}{dpH} \right|$$

Avec dC_b et dC_A sont les variations de concentration respectivement de base ou d'acide provoquant une variation de pH notée dpH .

Il existe des tampons :

- ♦ dit « à la dilution » dont le pH varie très peu avec la concentration, mais fortement avec l'ajout d'acide ou de base. C'est le cas d'une solution ampholyte ;
- ♦ dit « à la neutralisation » dont le pH varie très peu avec l'ajout d'acide ou de base, mais fortement avec la concentration. C'est le cas d'une solution acide fort/base forte.

Lors du dosage d'un acide faible par une base forte (ou inversement d'une base faible par un acide fort) on constate que le pH à la demi-équivalence varie peu. En effet, on a $\text{pH} = \text{pK}_A$ du couple acide-base faible pour $\%A = \%B = 0,5$. C'est la zone d'Henderson. L'existence du pouvoir tampon dans la zone d'Henderson au cours d'un dosage est souvent utile.

Par analogie avec un indicateur coloré universel (sous-paragraphe 1.2.), un tampon universel est un mélange d'espèces acido-basiques dont le pH varie de manière quasi linéaire avec l'ajout de base. Le tampon universel le plus connu et facile à pré-

parer est constitué d'acides acétique, phosphorique et borique à $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ que l'on notera TU. Pour préparer 1 L de ce tampon, placer 2,40 g d'acide acétique glacial ($M = 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 4,60 g d'acide phosphorique à 85 % ($M = 98,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 2,47 g d'acide borique solide ($M = 61,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans une fiole jaugée de 1 L. Ajuster jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. À l'aide de deux pH-mètres (l'un étalonné pour les solutions acides avec des tampons pH 4 et 7 et l'autre étalonné pour les solutions basiques avec des tampons pH 7 et 10), déterminer l'évolution du pH de 500 mL de la solution de TU par ajout d'une solution de soude à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette évolution théorique et expérimentale est donnée sur la figure 3A. L'utilisation de soude à 32 % ($10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) peut également être utilisée lorsque l'on souhaite s'affranchir de la dilution. L'évolution de la solution TU dans ce cas est donnée sur la figure 3B.

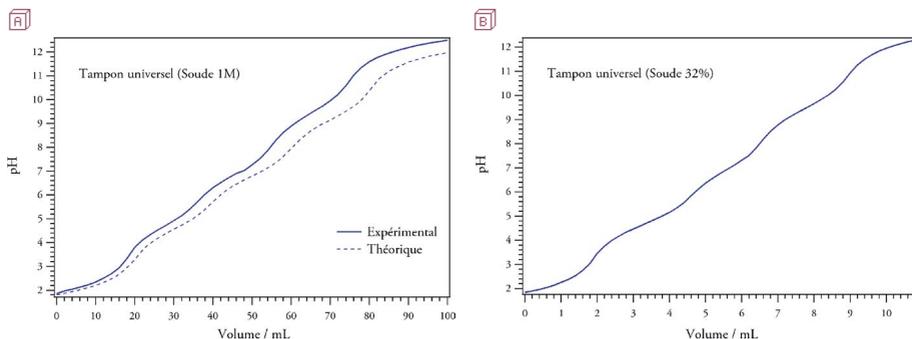


Figure 3 - **A**) Variation expérimentale et théorique du pH dans le cas du tampon universel (TU) pour des ajouts de soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et **B**) à 32 % ($10,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Sécurité

La manipulation de la soude à 32 % nécessite obligatoirement l'utilisation de gants et de lunettes de protection. En effet, cette solution est extrêmement corrosive.

2.4. Spectroscopie UV-visible des indicateurs colorés acido-basiques

2.4.1. Loi de Beer-Lambert

Les formes IndH et Ind^- possèdent des couleurs différentes selon le pH ce qui signifie que leur spectre d'absorption est différent. Cette différence de couleur provient d'une différence de délocalisation des électrons dans les deux formes. Dans le cas des molécules organiques, cela engendre généralement une variation de l'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (BV). On se propose donc dans cet article de déterminer les spectres d'absorption des différentes formes acido-basiques d'indicateurs colorés largement utilisés en laboratoire. Pour cela, nous utiliserons un spectrophotomètre UV-visible et

nous nous appuyerons sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum_{i=0}^N \varepsilon_i C_i l.$$

Avec A l'absorbance d'un échantillon composé de N espèces absorbantes, ε_i le coefficient d'absorption molaire (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) de l'espèce i , l le trajet optique (en cm) et C_i la concentration de l'espèce i (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

La loi de Beer-Lambert établie précédemment n'est valable que dans un cadre bien strict. En effet, cette relation n'est valide que si :

- ◆ le faisceau lumineux est monochromatique (une seule longueur d'onde) ;
- ◆ le milieu traversé est homogène ;
- ◆ le milieu traversé est isotrope (invariance des propriétés physiques d'un milieu en fonction de la direction) ;
- ◆ le milieu traversé est transparent (pas de phénomènes de diffusion) ;
- ◆ les espèces absorbantes sont non photosensibles ;
- ◆ les molécules absorbent la lumière de manière indépendante ce qui suggère que l'absorbance ne soit pas démesurément élevée. Il n'existe en revanche aucune valeur seuil d'absorbance dans la mesure où l'absorbance dépend à la fois de la concentration et du coefficient d'absorption molaire.

Par ailleurs, cette loi met en avant une dépendance linéaire de l'absorbance avec le coefficient d'absorption molaire ε . Cette relation dépend des paramètres influençant ε et n'est donc valable que :

- ◆ pour une molécule donnée en solution dans un milieu donné (pH, solvant, force ionique, espèces environnantes...) ;
- ◆ à une longueur d'onde donnée (bien choisie).

Remarque

Le coefficient d'absorption molaire ε a longtemps été appelé coefficient d'extinction molaire, car lorsque l'échantillon est un système dispersé (suspension colloïdale, émulsion...) d'apparence homogène [4], le spectre enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre tient compte de l'absorbance mais aussi de la diffusion de la lumière. Le spectre issu de la somme des phénomènes d'absorption et de diffusion est appelé spectre d'extinction. Sachant que l'une des conditions de validité de la loi de Beer-Lambert est que le milieu soit homogène, il s'avère impossible de l'appliquer dans le cas de ces systèmes. La notion de coefficient d'extinction molaire n'a donc pas de sens...

2.4.2. Détermination du diagramme de distribution des espèces acido-basiques

Il est possible de déterminer le diagramme de distribution des espèces acido-basiques connaissant les spectres d'absorption d'une solution d'indicateur coloré pour

différents pH. Si l'on prend par exemple le cas du bleu de bromothymol (BBT) dont les spectres des formes acide IndH et basique Ind⁻ sont donnés sur la figure 4, on note que pour une longueur d'onde donnée λ , les formes IndH et Ind⁻ absorbent souvent de manière conjointe. On note alors $A_{\text{IndH}}(\lambda)$, $A_{\text{Ind}^-}(\lambda)$, $\epsilon_{\text{IndH}}(\lambda)$ et $\epsilon_{\text{Ind}^-}(\lambda)$ respectivement les absorbances et les coefficients d'absorption molaire de IndH et Ind⁻.

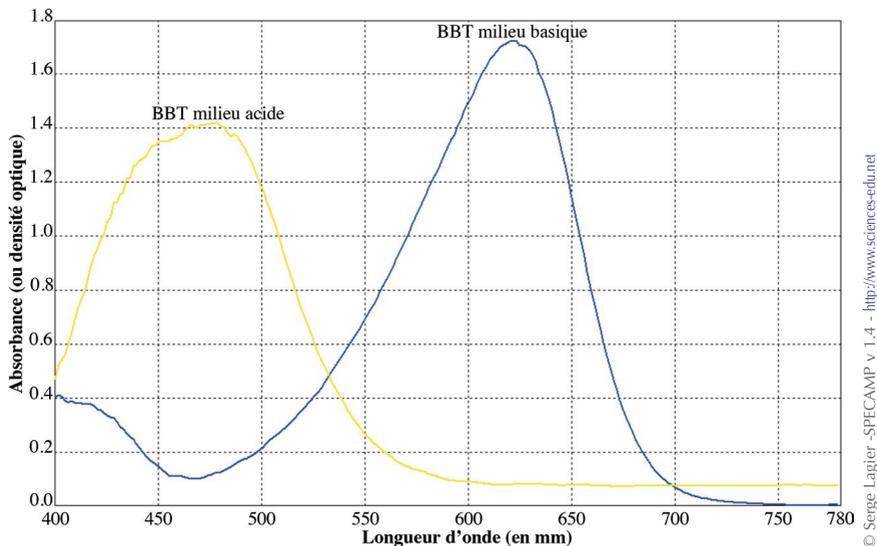


Figure 4 - Spectre d'absorption des formes IndH (BBT acide) et Ind⁻ (BBT basique) du BBT (logiciel SPECAMP)⁽⁵⁾.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance de la solution à une longueur d'onde λ , $A(\lambda)$ est telle que :

$$A(\lambda) = \epsilon_{\text{IndH}} l[\text{IndH}] + \epsilon_{\text{Ind}^-} l[\text{Ind}^-].$$

De plus, s'il existe un pH pour lequel seule la forme IndH est présente alors :

$$A_{\text{IndH}}(\lambda) = \epsilon_{\text{IndH}} lC_{\text{tot}}.$$

De même, s'il existe un pH pour lequel seule la forme Ind⁻ est présente alors :

$$A_{\text{Ind}^-}(\lambda) = \epsilon_{\text{Ind}^-} lC_{\text{tot}}.$$

Sachant que : $C_{\text{tot}} = [\text{IndH}] + [\text{Ind}^-]$

on en déduit que :

$$A(\lambda) = \epsilon_{\text{IndH}} l[\text{IndH}] + \epsilon_{\text{Ind}^-} l(C_{\text{tot}} - [\text{IndH}]) = \epsilon_{\text{Ind}^-} lC_{\text{tot}} + (\epsilon_{\text{IndH}} - \epsilon_{\text{Ind}^-}) l[\text{IndH}]$$

(5) Specamp est un logiciel libre dans lequel sont répertoriés plusieurs spectres d'absorption de colorants typiques (alizarine, tartrazine, bleu brillant...) ou encore d'indicateurs colorés (hélianthine, BBT, phénolphtaléine). Des spectres IR et RMN (¹H) sont également disponibles.

$$\text{et } A(\lambda) = \varepsilon_{\text{IndH}} I(C_{\text{tot}} - [\text{Ind}^-]) + \varepsilon_{\text{Ind}^-} I[\text{Ind}^-] = \varepsilon_{\text{IndH}} I C_{\text{tot}} + (\varepsilon_{\text{Ind}^-} - \varepsilon_{\text{IndH}}) I[\text{Ind}^-].$$

Finalement, on peut avoir accès aux proportions de IndH et Ind⁻ car :

$$\% \text{IndH} = \frac{[\text{IndH}]}{C_{\text{tot}}} = \frac{A(\lambda) - \varepsilon_{\text{Ind}^-} I C_{\text{tot}}}{(\varepsilon_{\text{IndH}} - \varepsilon_{\text{Ind}^-}) I[\text{IndH}]} = \frac{A(\lambda) - A_{\text{Ind}^-}(\lambda)}{A_{\text{IndH}}(\lambda) - A_{\text{Ind}^-}(\lambda)}$$

$$\text{et } \% \text{Ind}^- = \frac{[\text{Ind}^-]}{C_{\text{tot}}} = \frac{A(\lambda) - \varepsilon_{\text{IndH}} I C_{\text{tot}}}{(\varepsilon_{\text{Ind}^-} - \varepsilon_{\text{IndH}}) I[\text{Ind}^-]} = \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}}(\lambda)}{A_{\text{Ind}^-}(\lambda) - A_{\text{IndH}}(\lambda)}.$$

Pour réussir à obtenir le diagramme de distribution, il est donc nécessaire d'avoir accès aux spectres d'absorption des espèces IndH et Ind⁻ seules en solution ce qui peut s'avérer délicat lorsque l'on est en présence d'un polyacide dont les acidités sont relativement proches (cf. sous-paragraphe 2.5.).

2.4.3. Détermination du pK_A et de la zone de virage théorique

Pour déterminer le pK_A d'un indicateur coloré par spectrophotométrie UV-visible, il est possible d'utiliser deux méthodes :

- ◆ **Méthode 1** : On détermine le diagramme de distribution comme explicité au sous-paragraphe 2.4.2. À l'endroit où les courbes %IndH et %In⁻ se croisent (en théorie à 0,5, cf. sous-paragraphe 1.3.), le pH vaut pK_A. La zone de virage théorique est comprise entre pK_A + 1 et pK_A - 1.
- ◆ **Méthode 2** : On détermine le spectre d'absorption de la solution d'indicateur pour plusieurs pH compris dans la zone de virage théorique (il faut donc avoir une idée de l'ordre de grandeur du pK_A ou essayer d'obtenir la teinte sensible de l'indicateur). Sachant que :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]}$$

et

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]} = \frac{\% \text{Ind}^-}{\% \text{IndH}} = \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}}(\lambda)}{A_{\text{Ind}^-}(\lambda) - A_{\text{IndH}}(\lambda)} \times \frac{A_{\text{IndH}}(\lambda) - A_{\text{Ind}^-}(\lambda)}{A(\lambda) - A_{\text{Ind}^-}(\lambda)} = \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}}(\lambda)}{A_{\text{Ind}^-}(\lambda) - A(\lambda)}.$$

$$\text{On obtient : } \text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}}(\lambda)}{A_{\text{Ind}^-}(\lambda) - A(\lambda)}.$$

Le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}}(\lambda)}{A_{\text{Ind}^-}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ conduit à l'obtention d'une droite de pente 1 et d'ordonnée à l'origine pK_A.

2.5. Cas d'un polyacide

Nous n'avons jusqu'ici considéré qu'un seul couple acido-basique pour un indicateur, mais il se peut comme dans le cas de l'alizarine R ou du bleu de thymol (cf. tableau 1, pages précédentes) qu'une molécule possède plusieurs formes acido-basiques

(polyacide) et donc plusieurs zones de virage. Considérons un diacide IndH_2 impliqué dans deux couples acide-base $\text{IndH}_2/\text{IndH}^-$ (pK_{A1}) et $\text{IndH}^-/\text{Ind}^{2-}$ (pK_{A2}) avec IndH^- une espèce amphotère (*i.e.* acide et base de deux couples). Pour une concentration totale C_{tot} en indicateur, on a :

$$C_{\text{tot}} = [\text{Ind}_2] + [\text{IndH}^-] + [\text{Ind}^{2-}].$$

Les proportions en IndH_2 , IndH^- et Ind^{2-} correspondent respectivement à :

$$\% \text{IndH}_2 = \frac{[\text{IndH}_2]}{C_{\text{tot}}} = \frac{[\text{IndH}_2]}{[\text{IndH}_2] + [\text{IndH}^-] + [\text{Ind}^{2-}]}$$

$$\% \text{IndH}^- = \frac{[\text{IndH}^-]}{C_{\text{tot}}} = \frac{[\text{IndH}^-]}{[\text{IndH}_2] + [\text{IndH}^-] + [\text{Ind}^{2-}]}$$

$$\% \text{Ind}^{2-} = \frac{[\text{Ind}^{2-}]}{C_{\text{tot}}} = \frac{[\text{Ind}^{2-}]}{[\text{IndH}_2] + [\text{IndH}^-] + [\text{Ind}^{2-}]}$$

$$\% \text{IndH}_2 = \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}^-]}{[\text{IndH}_2]} + \frac{[\text{Ind}^{2-}]}{[\text{IndH}_2]}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}^-]}{[\text{IndH}_2]} + \frac{[\text{Ind}^{2-}][\text{IndH}^-]}{[\text{IndH}_2][\text{IndH}^-]}}$$

et

$$= \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}^-]}{[\text{IndH}_2]} \left(1 + \frac{[\text{Ind}^{2-}]}{[\text{IndH}^-]} \right)} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_{A1})} (1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_{A2})})}$$

$$= \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_{A1})} + 10^{(2 \text{pH} - \text{pK}_{A1} - \text{pK}_{A2})}}.$$

$$\% \text{IndH}^- = \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}_2]}{[\text{IndH}^-]} + \frac{[\text{Ind}^{2-}]}{[\text{IndH}^-]}} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pK}_{A1} - \text{pH})} + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_{A2})}}$$

$$\% \text{Ind}^{2-} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}_2]}{[\text{Ind}^{2-}]} + \frac{[\text{IndH}^-]}{[\text{Ind}^{2-}]}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}_2][\text{IndH}^-]}{[\text{Ind}^{2-}][\text{IndH}^-]} + \frac{[\text{IndH}^-]}{[\text{Ind}^{2-}]}}$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}^-]}{[\text{Ind}^{2-}]} \left(1 + \frac{[\text{IndH}_2]}{[\text{IndH}^-]} \right)} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pK}_{A2} - \text{pH})} (1 + 10^{(\text{pK}_{A1} - \text{pH})})}$$

$$= \frac{1}{1 + 10^{(\text{pK}_{A2} - \text{pH})} + 10^{(\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2} - 2 \text{pH})}}.$$

Un exemple de diagramme de distribution dans le cas du bleu de thymol est donné sur la figure 5 (cf. page ci-contre). On note alors que lorsque $\text{pH} = \text{pK}_{A1}$ (respectivement $\text{pH} = \text{pK}_{A2}$) les courbes $\% \text{IndH}_2 = f(\text{pH})$ et $\% \text{Ind}^- = f(\text{pH})$ (respectivement $\% \text{IndH}^- = f(\text{pH})$ et $\% \text{Ind}^{2-} = f(\text{pH})$) se croisent. Les proportions de IndH_2 et IndH^- (respectivement IndH^- et Ind^{2-}) sont égales et de valeur 50 %.

Lors du titrage de ce diacide IndH_2 par une base forte comme la soude, il peut

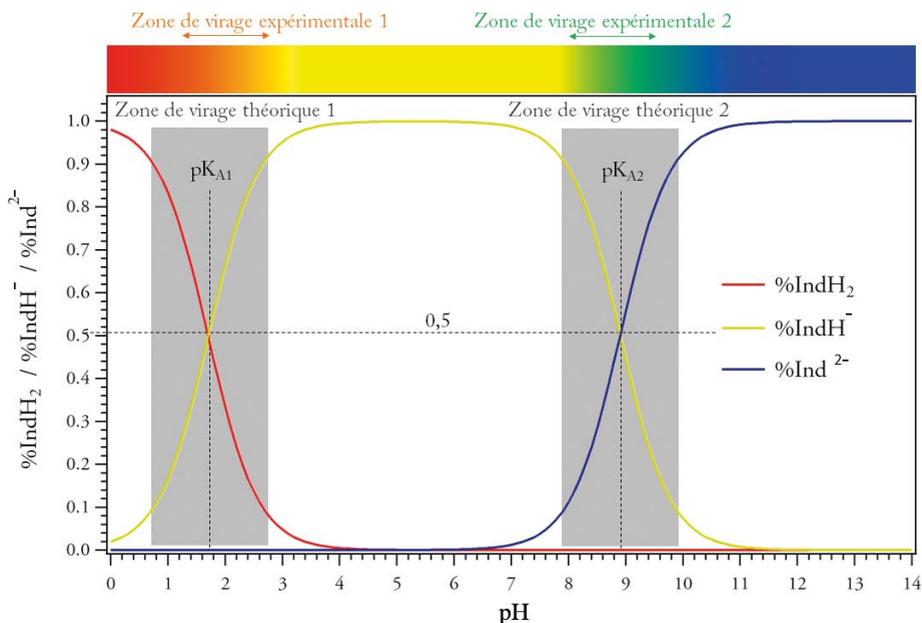
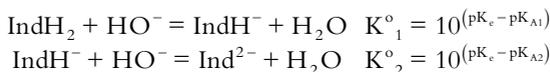


Figure 5 - Diagramme de distribution des espèces acido-basiques dans le cas du bleu de thymol ($pK_{A1} = 1,7$; $pK_{A2} = 8,9$). Les zones de virage théoriques et expérimentales sont également mentionnées.

se produire les deux réactions suivantes⁽⁶⁾ :



Pour que l'on dose les deux acidités séparément, il faut que 99 % de IndH_2 et moins de 1 % de IndH^- aient réagi à la première équivalence. Il reste moins de 1 % IndH_2 par rapport à IndH^- et donc :

$$\frac{[\text{IndH}_2]}{[\text{IndH}^-]} < 0,01 \quad \text{avec} \quad \frac{[\text{IndH}_2]}{[\text{IndH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{A1}} \quad \text{donc} \quad \text{pH} > pK_{A1} + 2.$$

Par ailleurs pour le couple $\text{IndH}^-/\text{Ind}^{2-}$, il y a moins de 1 % de Ind^{2-} par rapport à IndH^- et donc :

$$\frac{[\text{Ind}^{2-}]}{[\text{IndH}^-]} < 0,01 \quad \text{avec} \quad \frac{[\text{IndH}^-]}{[\text{Ind}^{2-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{A2}} \quad \text{donc} \quad \text{pH} < pK_{A2} - 2.$$

On est donc simultanément dans ces deux cas pour :

$$pK_{A2} > \text{pH} + 2$$

(6) $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$.

$$pK_{A2} > pK_{A1} + 4$$

et donc

$$\Delta pK_A = (pK_{A2} - pK_{A1}) > 4.$$

Dans le cas d'un polyacide, si les acidités sont dosées successivement il est alors possible de revenir grâce aux spectres d'absorption des différentes formes au diagramme de distribution en utilisant les formules du sous-paragraphe 2.4.2. pour les différentes espèces acido-basiques. Si les acidités sont partiellement dosées de manière successive, il est alors nécessaire de procéder à des ajustements numériques.

Des diagrammes de distribution d'espèces acido-basiques et les évolutions de $[\text{IndH}_2]/[\text{IndH}^-]$ et $[\text{Ind}^{2-}]/[\text{IndH}^-]$ pour différentes valeurs de ΔpK_A sont données respectivement sur les figures 6A et 6B. Les couples sont tels que pK_{A1} vaut 3,5 et pK_{A2} respectivement 5,5, 7,5 et 9,5 pour des ΔpK_A de 2, 4 et 6. On note alors que lorsque $\Delta pK_A < 4$, il existe une zone où trois espèces coexistent et donc que les acidités ne peuvent être dosées successivement. Ceci se traduit par le fait qu'il n'existe pas de zone pour laquelle les rapports $[\text{IndH}_2]/[\text{IndH}^-]$ et $[\text{Ind}^{2-}]/[\text{IndH}^-]$ sont conjointement inférieurs à 0,01. La limite s'opère comme cela peut se voir sur la figure 6B pour $\Delta pK_A = 4$. En $\text{pH} = pK_{A1} + 2 = pK_{A2} - 2$, il n'y a qu'une espèce : IndH^- . Pour $\Delta pK_A > 4$, il existe une zone pour laquelle les rapports $[\text{IndH}_2]/[\text{IndH}^-]$ et $[\text{Ind}^{2-}]/[\text{IndH}^-]$ sont conjointement inférieurs à 0,01. Entre $\text{pH} = pK_{A1} + 2$ et $\text{pH} = pK_{A2} - 2$, il n'y a qu'une espèce : IndH^- .

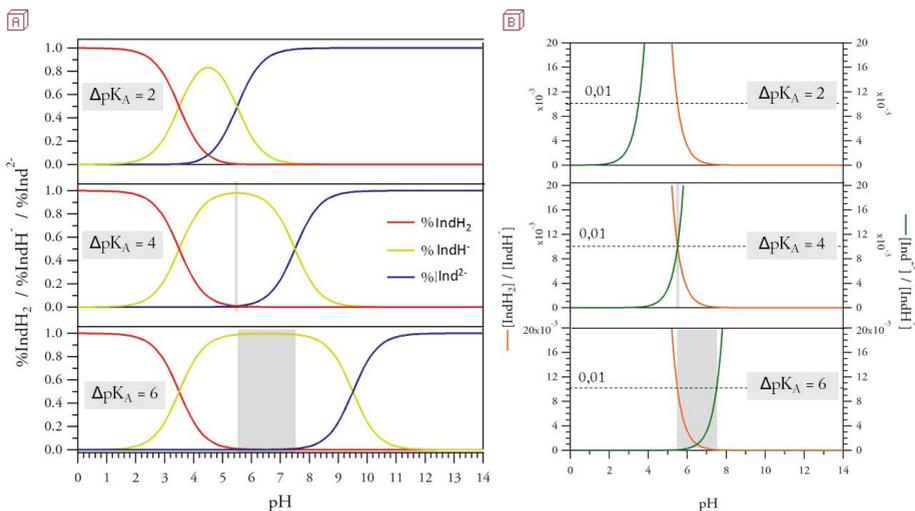


Figure 6 - (A) Diagramme de distribution des espèces acido-basiques dans le cas d'indicateurs de différents $\Delta pK_A = pK_{A2} - pK_{A1}$. (B) Zoom sur les évolutions de $[\text{IndH}_2]/[\text{IndH}^-]$ et $[\text{Ind}^{2-}]/[\text{IndH}^-]$ en fonction du pH pour différents ΔpK_A . pK_{A1} vaut 3,5 et pK_{A2} respectivement 5,5, 7,5 et 9,5 pour des ΔpK_A de 2, 4 et 6.

Les méthodes de détermination du pK_A détaillées au sous-paragraphe 2.4.3. restent valables dans le cas d'un polyacide. Il est nécessaire pour que les spectres d'absorption des espèces seules en solution puissent être déterminés que les dosages des différentes acidités soient successifs et donc que ΔpK_A soit supérieur à 4. Si ce n'est pas le cas, il est alors nécessaire d'effectuer des ajustements numériques.

Remarque

Dans le cas d'indicateurs acido-basiques possédant plus de trois formes acido-basiques colorées (*i.e.* plus de trois couples acido-basiques), il s'avère parfois difficile de doser successivement les différentes acidités. En effet, le critère ΔpK_A supérieur 4 n'est souvent pas vérifié pour toutes les acidités.

2.6. Mode opératoire

Dans un bécher de 600 mL, placer 500 mL de tampon TU préparé comme indiqué au sous-paragraphe 2.3. Préparer une solution éthanolique concentrée en indicateur coloré notée S_{CC} . Pour cela, il est préconisé de solubiliser un maximum d'indicateur sous forme solide dans un minimum d'éthanol. Attention néanmoins à faire en sorte que la solution S_{CC} ne contienne pas de solide ou ne prélever par la suite que la partie de solution n'en contenant pas. Ajouter alors quatre à cinq gouttes de S_{CC} au 500 mL de solution tampon TU. La solution obtenue est notée S_1 . Prélever environ 2,5 mL de cette solution et les placer dans une cuve spectroscopique en plastique. Enregistrer un spectre d'absorption entre 350 et 800 nm. Bien vérifier que l'absorbance ne dépasse pas 0,3 sur l'ensemble du spectre. Si ce n'est pas le cas, diluer la solution précédente avec de la solution TU. Déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption que l'on note $\lambda_{\max}(S_1)$. Effectuer le dosage de la solution d'indicateur S_1 en ajoutant 10 à 12 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 32 % à l'aide d'une burette graduée de 15 mL ou au goutte à goutte à l'aide d'une pipette pasteur. Pour chaque ajout de soude, enregistrer le spectre d'absorption de la solution entre 350 et 800 nm et déterminer le pH de la solution à l'aide de deux pH-mètres (l'un étalonné dans la partie acide et l'autre dans la partie basique). Pour une meilleure exploitation des données, il est préconisé d'ajouter la soude à 32 % de telle sorte qu'une variation de 0,2 unité de pH ait lieu entre deux prises de spectre d'absorbance lorsque l'on se situe dans la zone de virage.

Ce protocole est appliqué dans la suite à deux indicateurs colorés de la famille des sulfonephthaléines : le BBT (cf. sous-paragraphe 3.2.) et le bleu de thymol (cf. sous-paragraphe 3.3.). Le premier est considéré comme un monoacide (pK_A 7,1) alors que le second est considéré comme un diacide (pK_A 1,7 et 8,8) dont les pK_A sont séparés de plus de quatre unités. L'étude du rouge de crésol (diacide de pK_A 0,5 et 8,5) sera détaillée en annexe 1.

3. INDICATEURS COLORÉS ACIDO-BASIQUES DE LA FAMILLE DES SULFONEPHTALÉINES

3.1. Famille des sulfonephtaléines

Les composés appartenant à la famille des phtaléines possèdent une structure chimique s'appuyant sur celle du triphénylméthane à laquelle s'ajoute un cycle lactone (ester cyclique) entre le carbone central et un carbone en ortho d'un cycle benzénique. Ces composés possèdent des propriétés d'indicateurs colorés notamment lorsque la structure présente deux groupements hydroxy en para du carbone central des deux cycles benzéniques ne portant pas la fonction ester (formant des fonctions phénol). La structure de base la plus utilisée en tant qu'indicateur coloré est celle de la phénolphtaléine (cf. figure 7A). La thymolphtaléine est également utilisée en laboratoire.

Dans le cas des composés de la famille des sulfonephtaléines, la structure de base est identique à celle des phtaléines à la différence que la fonction ester est remplacée par une fonction sulfone (SO_2) ce qui conduit à un ester sulfonique cyclique en lieu et place de la fonction lactone. La structure de base la plus utilisée en tant qu'indicateur coloré est celle du rouge de phénol (cf. figure 7B). Les autres indicateurs de cette famille couramment utilisés tels que le bleu de bromothymol, le bleu de bromophénol ou le vert de bromocrésol par exemple dérivent de cette structure : des groupements halogénés (Br, Cl) ou alkyl (méthyl, terbutyl) sont ajoutés en ortho et/ou méta des fonctions phénols.

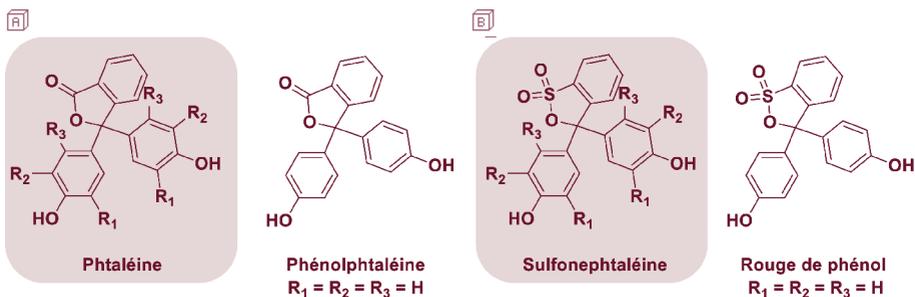


Figure 7 - Structure générale des composés de la famille (A) des phtaléines et (B) des sulfonephtaléines les plus utilisés en tant qu'indicateurs colorés. Dans chacun des cas, la structure du composé de base ($R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$) est donnée : phénolphtaléine pour les phtaléines et rouge de phénol pour les sulfonephtaléines.

3.2. Cas du bleu de bromothymol (BBT)

3.2.1. Présentation

Le bleu de bromothymol est un composé appartenant à la famille des sulfonephtaléines. Il s'agit d'un indicateur coloré très utilisé dans les laboratoires de chimie et constitue dans le cas de cet article un composé de référence nous permettant de tester

la méthode détaillée au sous-paragraphe 2.6. En effet, celui-ci a déjà été l'objet de nombreuses études [5]. Le BBT est considéré comme étant un monoacide. Le pK_A du couple utile en colorimétrie a été déterminé précisément et vaut 7,1. La forme acide IndH^- de ce couple conduit à une solution aqueuse de couleur jaune alors que la forme basique Ind^{2-} entraîne une couleur bleue : la teinte sensible de cet indicateur est verte. Les structures des formes acide et basique ainsi que les couleurs prises par les solutions aqueuses à différents pH sont données sur la figure 8. La différence de couleur observée pour les solutions des formes IndH^- et Ind^{2-} résulte d'une plus grande délocalisation des électrons pour la forme basique suite à la formation de l'ion phénolate. La longueur d'onde du maximum d'absorption se décale vers les plus grandes longueurs d'onde (cf. sous-paragraphe suivant) : on parle de déplacement bathochrome. Ceci explique le passage d'une couleur jaune à une couleur bleue des solutions de BBT lorsque l'on augmente le pH. Les orbitales moléculaires des formes acide IndH^- et basique Ind^{2-} sont disponibles sur *Orbimol*⁽⁷⁾ dans la catégorie « colorants » (calculs de type AM1). Des calculs TDDFT (Time-dependent density functional theory) effectués sur ces deux formes ont montré que la transition responsable de la couleur dans les deux cas est une transition de type $\pi-\pi^*$ correspondant au passage d'un électron de l'orbitale moléculaire HO à l'orbitale moléculaire BV (cf. annexe 2). On note tant en AM1 qu'en TDDFT une diminution de l'écart entre la HO à l'orbitale moléculaire BV (de 7,90 eV à 6,24 eV en AM1 et de 5,01 eV à 4,10 eV en TDDFT) lorsque l'on passe de la forme IndH^- (Bleu Br Thymol AH^-) à la forme Ind^{2-} (Bleu Br Thymol A^{2-}). Cette diminution de l'écart énergétique est principalement due à une augmentation notable de l'énergie de la HO (déstabilisation) provoquée par un accroissement de la charge (négative) et d'une structure plus riche en électrons lorsque l'on passe de la forme acide IndH^- à la forme basique Ind^{2-} .



Figure 8 - Structure et couleur des différentes formes du BBT.

(7) <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/>

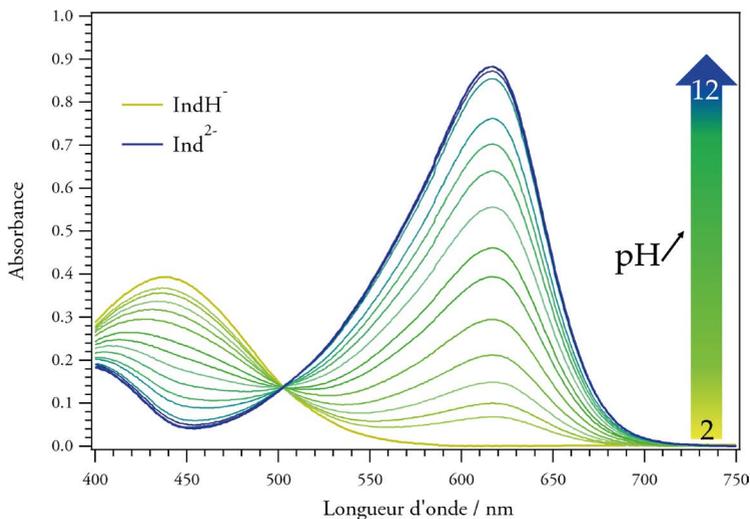


Figure 9 - Évolution des spectres d'absorption avec le pH dans le cas du bleu de bromothymol (BBT).

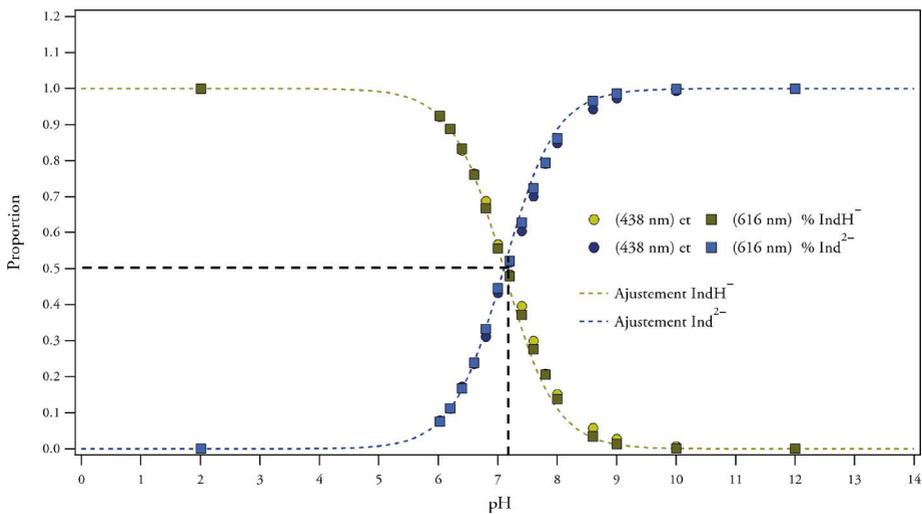


Figure 10 - Diagramme de distribution des espèces expérimental et théorique dans le cas du bleu de bromothymol (BBT).

3.2.2. Détermination expérimentale du pK_A

L'application du protocole décrit au sous-paragraphe 2.6. au BBT permet d'obtenir l'évolution des spectres d'absorption donnée sur la figure 9 (cf. page ci-contre). Des valeurs de pH comprises entre 2 et 12 ont été choisies et une dizaine de spectres d'absorption ont été enregistrés pour des valeurs de pH comprises dans la zone de virage entre 6 et 8. La longueur d'onde du maximum d'absorption vaut 438 nm et 616 nm respectivement pour les formes IndH^- et Ind^{2-} .

L'utilisation des équations décrites au sous-paragraphe 2.4.2. aux longueurs d'onde des maxima d'absorption de IndH^- et Ind^{2-} (respectivement 438 et 616 nm) pour chacun des spectres détaillés sur la figure 9 (cf. page ci-contre) permet d'obtenir les courbes de distribution pour IndH^- et Ind^{2-} (cf. figure 10, page ci-contre). Au croisement des courbes, la proportion des formes acide et basique est identique (50 %) et le pH vaut alors le pK_A . Une valeur de 7,1 est déterminée (méthode 1, sous-paragraphe 2.4.3.). Ces courbes expérimentales sont comparées à celles obtenues théoriquement grâce aux expressions détaillées au sous-paragraphe 1.3. avec 7,1 pour valeur du pK_A . On note alors une parfaite correspondance entre les courbes expérimentales et théoriques ce qui confirme la détermination expérimentale faite pour une proportion équivalente en IndH^- et Ind^{2-} .

Le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}^-}(\lambda)}{A_{\text{Ind}^{2-}}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ pour $\lambda = 616 \text{ nm}$ selon la méthode 2 du sous-paragraphe 2.4.3. conduit à l'obtention d'une droite de pente $1,00 \pm 0,01$ (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9999$) et d'ordonnée à l'origine $7,13 \pm 0,01$ (cf. figure 11, page ci-après). Une valeur de pK_A de 7,1 est là encore trouvée avec une précision extrême ce qui montre que la méthode proposée dans cet article (via l'utilisation d'un tampon universel) est particulièrement intéressante.

3.3. Cas du bleu de thymol

3.3.1. Présentation

Le bleu de thymol est, comme le BBT, un composé appartenant à la famille des sulfonephthaléines. Il s'agit d'un indicateur coloré également très utilisé dans les laboratoires de chimie notamment, car l'INRS (Institut de national de recherche et de santé) préconise son utilisation comme substitut de la phénolphtaléine (supposée cancérigène). Pour ce composé, contrairement au BBT, deux zones de virage peuvent être utilisées : pour pK_{A1} 1,7 et pK_{A2} 8,9 théoriquement. Le bleu de thymol dans son utilisation est donc un diacide et ΔpK_A est supérieur 4 si bien que les deux acidités sont suffisamment séparées (cf. sous-paragraphe 2.5.) pour être déterminées précisément. Les couples acide-base mis en jeu et les structures des formes IndH_2 , IndH^- et Ind^{2-} pour le bleu de thymol sont données sur la figure 12 (cf. page ci-après). En solution

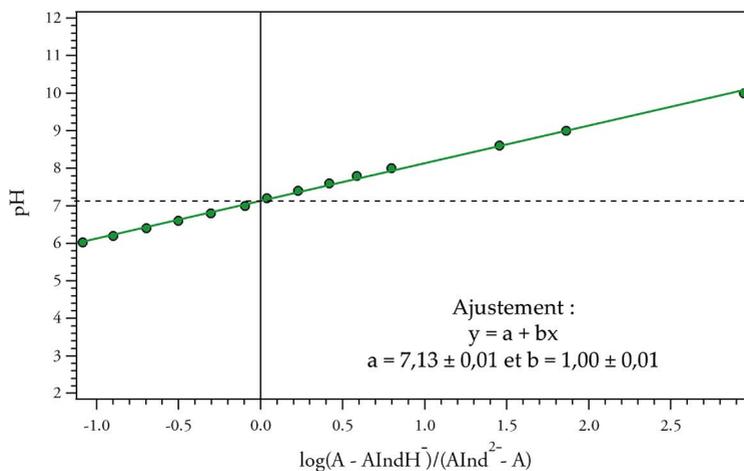


Figure 11 - Tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}^-}(\lambda)}{A_{\text{Ind}^{2-}}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ dans le cas du bleu de bromothymol (BBT).

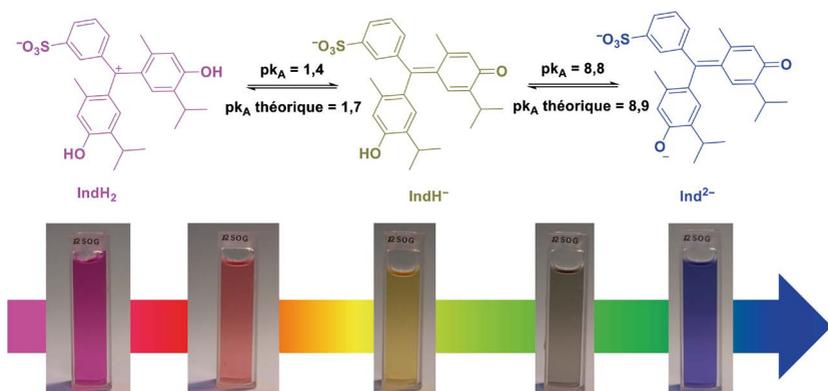


Figure 12 - Structure et couleur des différentes formes du bleu de thymol.

aqueuse, les formes IndH_2 , IndH^- et Ind^{2-} conduisent respectivement à une solution aqueuse de couleur violette, jaune et bleue : les teintes sensibles sont donc le rouge et le vert pour chacune des acidités (cf. figure 12, page ci-contre). Dans le cas de la forme IndH_2 , la forme ouverte (non cyclique) est représentée ici en accord avec des résultats théoriques TDDFT menés (et décrits en annexe 2) démontrant la prédominance de cette forme en solution aqueuse (cf. sous-paragraphe 3.3.5.)

Remarque

La structure du bleu de thymol diffère de celle du BBT en cela qu'elle possède en moins dans sa structure un groupement bromure en ortho du groupement hydroxyle sur chacun des cycles phénoliques. Ce groupement est un groupe inductif attracteur ($-I$) ce qui entraîne une plus grande stabilisation des bases conjuguées. Les pK_A du BBT sont donc naturellement inférieurs à ceux du bleu de thymol. Ceci se vérifie si l'on compare le pK_{A2} du bleu de thymol et le pK_A du BBT qui correspondent au même couple acido-basique (7,1 contre 8,9). Le pK_{A1} du bleu de thymol (1,7) correspondant au couple le plus acide possède un équivalent pour le BBT, mais son pK_A est inférieur à 0 : la première acidité du BBT est donc une acidité forte.

3.3.2. Détermination expérimentale du pK_{A1}

Comme pour la BBT, l'application du protocole décrit au sous-paragraphe 2.6. au bleu de thymol pour la première acidité (pK_{A1} théorique de 1,7) permet d'obtenir l'évolution des spectres d'absorption donnée sur la figure 13 (cf. page ci-après). Des valeurs de pH comprises entre 0,5 et 4 ont été choisies et une dizaine de spectres d'absorption ont été enregistrés pour des valeurs de pH comprises dans la zone de virage entre 0,5 et 3. La longueur d'onde du maximum d'absorption vaut 548 nm et 441 nm respectivement pour les formes IndH_2 et IndH^- . Un point isobestique à 490 nm est également observable.

Le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_2}(\lambda)}{A_{\text{IndH}^-}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ pour $\lambda = 548$ ⁽⁸⁾ selon la méthode 2 du sous-paragraphe 2.4.3 conduit à l'obtention d'une droite de pente $1,00 \pm 0,01$ (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9996$) et d'ordonnée à l'origine $1,38 \pm 0,01$ (cf. figure 14, page ci-après). Il est à noter que les points pour des pH inférieurs à l'unité n'ont pas été pris en compte à cause de l'erreur acide des électrodes de verre qui entraîne une non-fiabilité des mesures à ces pH. Une valeur de pK_{A1} de 1,4 est donc trouvée grâce à cette méthode. Cette valeur est proche de la valeur théorique (écart relatif d'environ 20 %).

(8) Ce choix est motivé par une plus grande variation de l'absorbance entre les formes IndH_2 et IndH^- à cette longueur d'onde (cf. figure 13, page ci-après). L'étude à 441 nm est également possible.

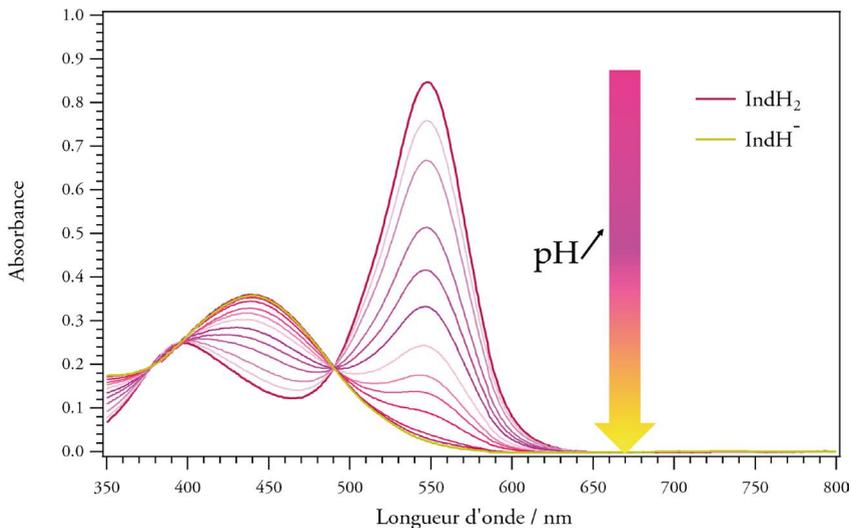


Figure 13 - Évolution des spectres d'absorption avec le pH (entre 0,5 et 4) dans le cas du bleu de thymol pour la première acidité.

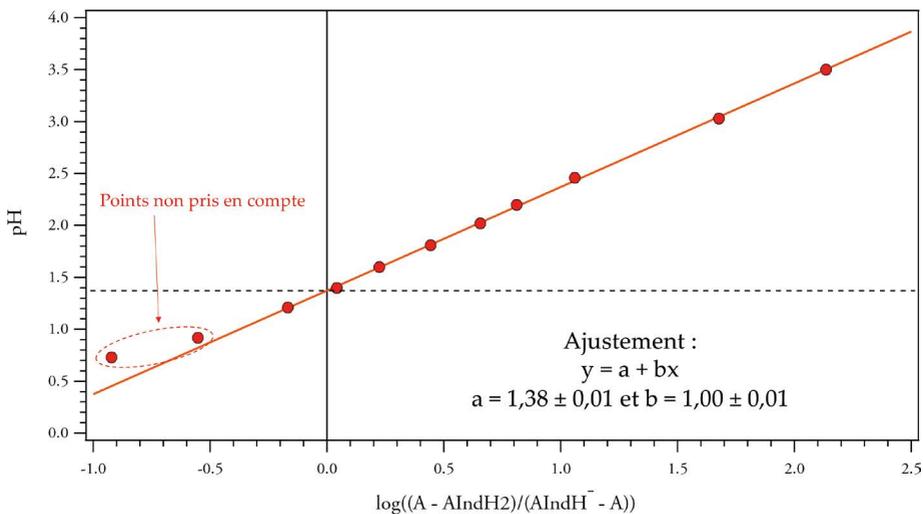


Figure 14 - Tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_2}(\lambda)}{A_{\text{IndH}^-}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ dans le cas de la première acidité du bleu de thymol (pH entre 0,5 et 4).

Remarque

Attention, même si les mesures de pH ne sont pas fiables pour des pH inférieurs à l'unité, il est néanmoins nécessaire d'avoir accès au spectre d'absorption de la forme la plus acide IndH_2 pour le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_2}(\lambda)}{A_{\text{IndH}^-}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ et donc de se placer à des pH proches de 0.

3.3.3. Détermination expérimentale du pK_{A2}

L'application du protocole décrit au sous-paragraphe 2.6. au bleu de thymol pour la deuxième acidité (pK_{A2} théorique de 8,9) permet d'obtenir l'évolution des spectres d'absorption donnée sur la figure 15. Des valeurs de pH comprises entre 6 et 11 ont été choisies et une dizaine de spectres d'absorption ont été enregistrés pour des valeurs de pH comprises dans la zone de virage entre 7,8 et 10. La longueur d'onde du maximum d'absorption vaut 441 nm et 597 nm respectivement pour les formes IndH^- et Ind^{2-} . Un point isobestique à 495 nm est également observable.

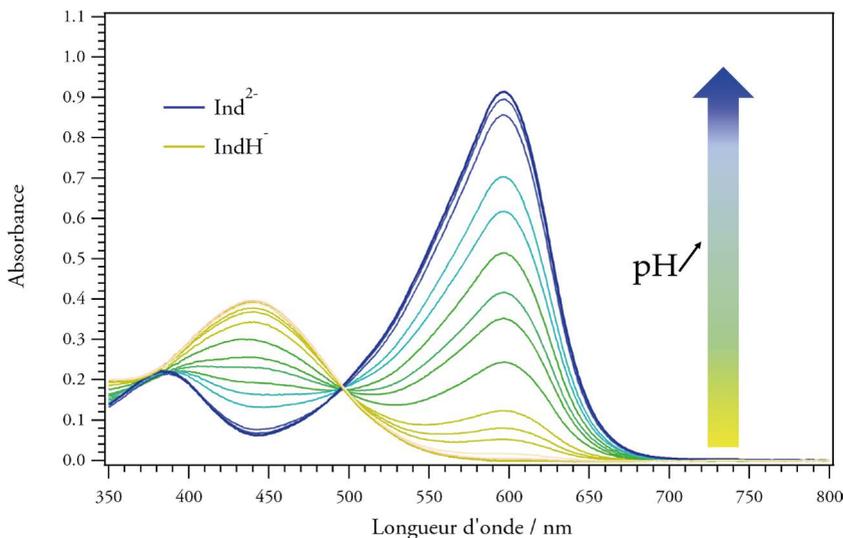


Figure 15 - Évolution des spectres d'absorption avec le pH dans le cas du bleu de thymol (pH entre 6 et 11) pour la deuxième acidité.

Le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}^-}(\lambda)}{A_{\text{Ind}^{2-}}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ pour $\lambda = 597 \text{ nm}$ ⁽⁹⁾ selon la méthode 2 du sous-paragraphe 2.4.3. conduit à l'obtention d'une droite de pente $1,03 \pm 0,02$

(9) Ce choix est motivé par une plus grande variation de l'absorbance entre les formes Ind^{2-} et IndH^- à cette longueur d'onde (cf. figure 15). L'étude à 441 nm est également possible.

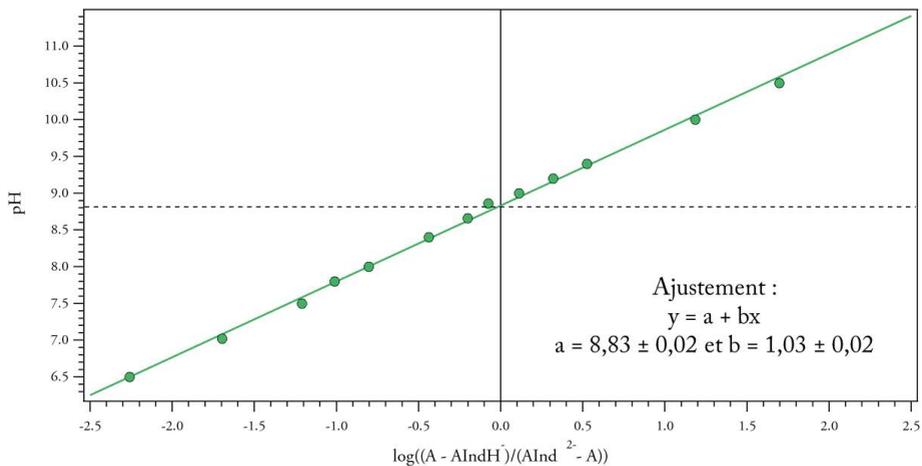


Figure 16 - Tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}^-}(\lambda)}{A_{\text{Ind}^{2-}}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ dans le cas de la deuxième acidité du bleu de thymol (pH entre 6 et 11).

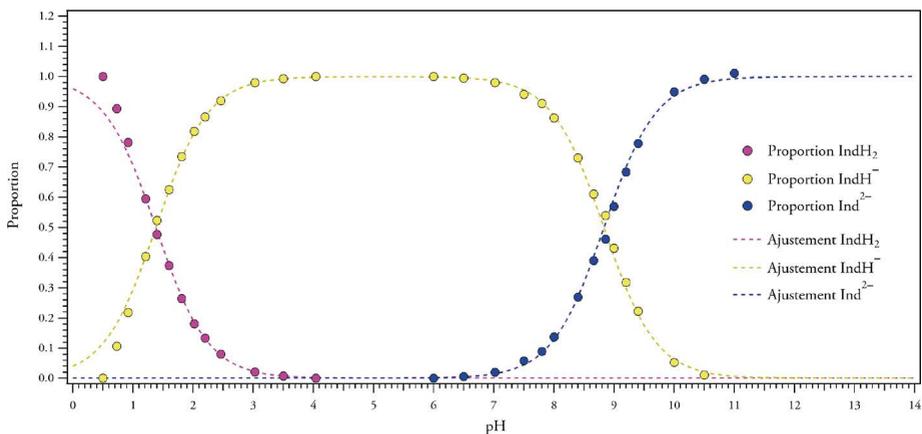


Figure 17 - Diagramme de distribution des espèces expérimental et théorique dans le cas du bleu de thymol.

(coefficient de corrélation $R^2 = 0,9987$) et d'ordonnée à l'origine $8,83 \pm 0,02$ (cf. figure 16, page ci-contre). Une valeur de pK_{A2} de 8,8 est donc trouvée grâce à cette méthode. Cette valeur est très proche de la valeur théorique (écart relatif d'environ 1 %).

3.3.4. Diagramme de distribution

L'utilisation des équations décrites au sous-paragraphe 2.4.2. à la longueur d'onde de 548 nm et 597 nm aux spectres détaillés sur les figures 13 et 15 respectivement pour la première et la deuxième acidité permet d'obtenir les courbes de distribution pour IndH_2 , IndH^- et Ind^{2-} (cf. figure 10). Au croisement des courbes, la proportion des formes acide et basique est identique (50 %) et l'on retrouve les pK_A déterminés précédemment (1,4 et 8,8) selon la méthode 1 (cf. sous-paragraphe 2.4.3.). Ces courbes expérimentales sont comparées à celles obtenues théoriquement grâce aux expressions détaillées au sous-paragraphe 2.5. avec 1,4 et 8,8 pour valeur de pK_{A1} et pK_{A2} respectivement. On note alors une parfaite correspondance entre les courbes expérimentales et théoriques ce qui confirme la détermination expérimentale faite par croisement des courbes. Comme explicité auparavant, pour les pH inférieurs à l'unité les points ne sont pas totalement fiables ce qui peut expliquer l'écart entre les courbes expérimentales et théoriques.

3.3.5. Spectre d'absorption des différentes formes

À partir des évolutions des figures 13 et 15 peuvent être extraits les spectres d'absorption des différentes formes IndH_2 , IndH^- et Ind^{2-} pour le bleu de thymol (cf. figure 19, page ci-après). On retrouve les points isobestiques à 490 nm et 495 nm respectivement pour le couple $\text{IndH}_2/\text{IndH}^-$ et $\text{IndH}^-/\text{Ind}^{2-}$. La raison de la différence de couleur observée pour les solutions des formes IndH^- et Ind^{2-} est identique à celle détaillée pour le BBT (cf. sous-paragraphe 3.2.1.). En ce qui concerne la différence de couleur entre les formes IndH_2 et IndH^- on note cette fois-ci un déplacement hypsochrome (diminution du λ_{max}) lorsque le pH augmente. Pour comprendre ce déplacement, des calculs TDDFT ont été menés (cf. annexe 2) avec pour solvant l'eau.

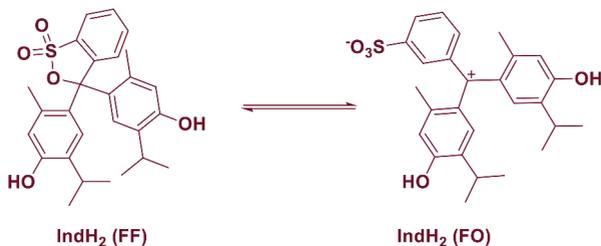


Figure 18 - Structure des formes fermée (FF) et ouverte (FO) pour la forme IndH_2 du bleu de thymol.

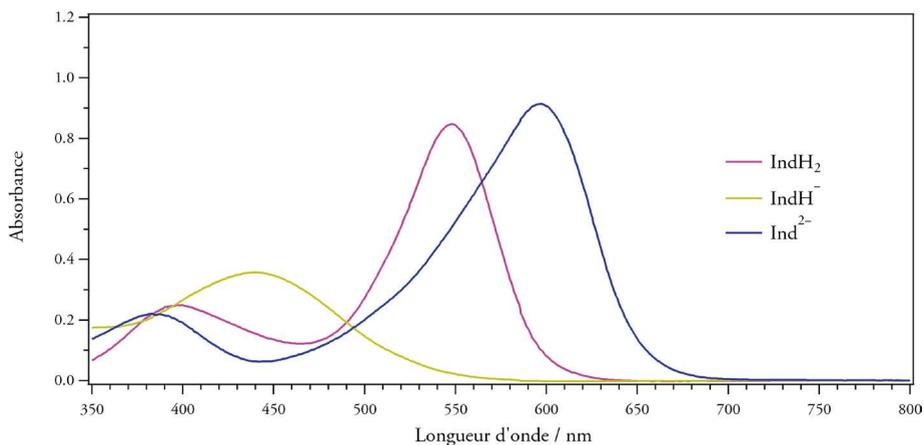


Figure 19 - Spectre d'absorption des différentes formes acido-basiques dans le cas du bleu de thymol.

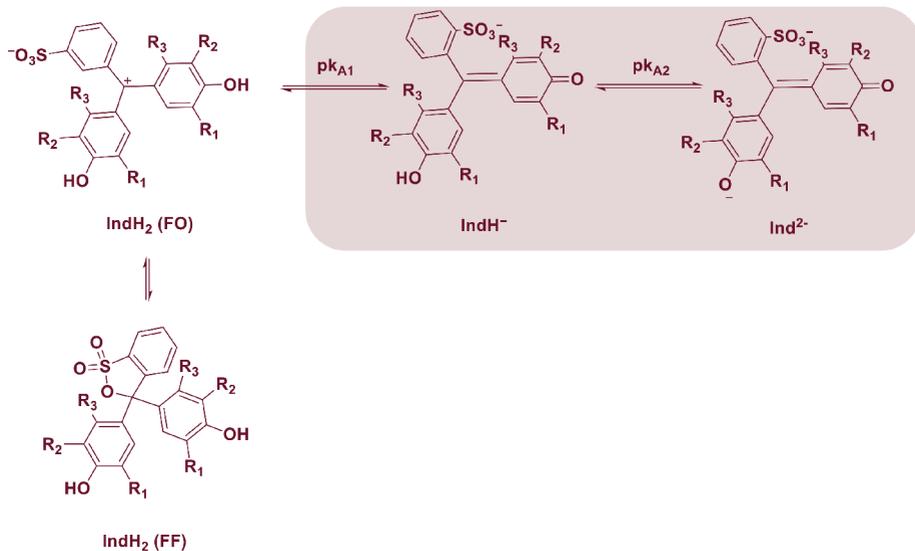


Figure 20 - Équilibres acido-basiques mis en jeu dans la famille des sulfonephthaléines utilisés comme indicateurs colorés.

Deux structures pour la forme IndH_2 ont été considérées : une cyclique non-chargée nommée forme fermée (FF) et une non cyclique chargée nommée forme ouverte (FO) (cf. figure 18, pages précédentes).

Ces calculs montrent que les spectres d'absorption théoriques reproduisent le plus fidèlement ceux obtenus expérimentalement lorsque l'on considère la forme FO pour IndH_2 . En effet, le spectre obtenu pour la forme FF de IndH_2 s'avère totalement en désaccord avec les résultats expérimentaux (cf. annexe 2). En effet, le maximum d'absorption est attendu à une longueur d'onde inférieure à celle de la forme IndH^- et ne reproduit donc pas le déplacement hypsochrome observé expérimentalement lors de l'augmentation du pH. Ceci apparaît néanmoins cohérent avec le fait que la structure cyclique FF présente une plus faible délocalisation électronique que la forme IndH^- . En revanche, le spectre théorique obtenu pour la forme non cyclique FO de IndH_2 est en accord avec le déplacement hypsochrome observé. La structure de FO présente de plus une délocalisation plus importante que la forme IndH^- avec la présence d'un carbocation tertiaire de type triphénylméthyl et est donc en accord tant avec les résultats expérimentaux que théoriques. Tout comme pour le BBT (cf. sous-paragraphe 3.2.1.), l'augmentation de la charge négative lors du passage des formes IndH^- à Ind^{2-} entraîne une augmentation de l'énergie de l'orbitale HO alors que l'énergie de la BV ne varie que relativement peu. Concernant le passage des formes IndH_2 (FO) à IndH^- , on note une augmentation de l'énergie de la HO qui est contrebalancée par une augmentation encore plus importante de l'énergie de la BV causé par la disparition du carbocation (chargé positivement et avide d'électrons). La forme IndH_2 FF bien qu'étant la forme la plus stable thermodynamiquement se trouve en solution aqueuse être largement minoritaire ce qui peut s'expliquer par une meilleure solvation de la forme FO de par son caractère chargé.

3.4. Étude comparative des composés de la famille des sulfonephthaléines

L'étude du BBT et du bleu de thymol a montré que le changement de structure et la suppression de groupement brome lorsque l'on passe d'un indicateur à l'autre conduit à d'importantes modifications de la longueur d'onde du maximum d'absorption et du pK_A . Nous nous sommes dans la suite plus particulièrement intéressés à l'étude de la deuxième acidité (pK_{A2} , cf. figure 20, page ci-contre) pour plusieurs indicateurs de la famille des sulfonephthaléines en plus des deux précédents : rouge de phénol, rouge de crésol (la détermination des pK_A est donnée en annexe 1), rouge de bromophénol, rouge de chlorophénol, vert de bromocrésol et bleu de bromophénol. Les structures des formes Ind^{2-} de ces composés sont données sur la figure 21 (cf. page ci-après). Le rouge de phénol est pris comme référence dans la suite, car sa structure est la plus simple.

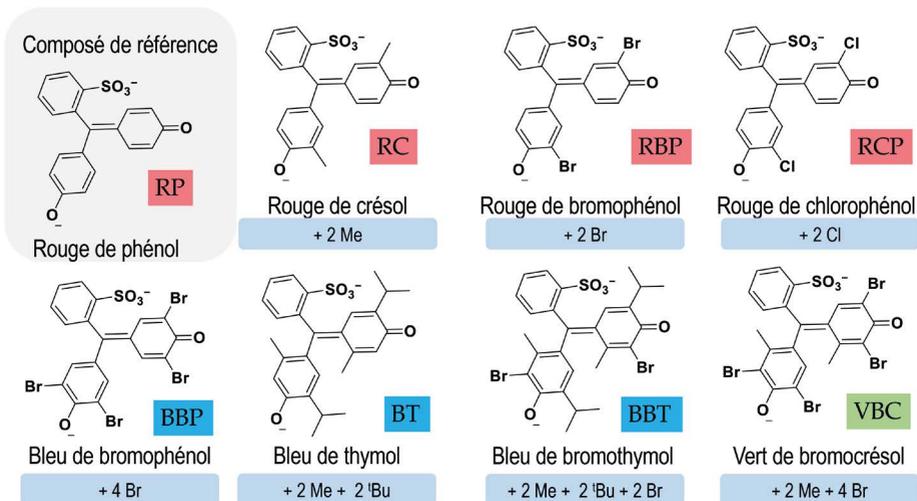


Figure 21 - Structure des formes Ind^{2-} de plusieurs indicateurs colorés de la famille des sulfones phtaléines et leurs acronymes.

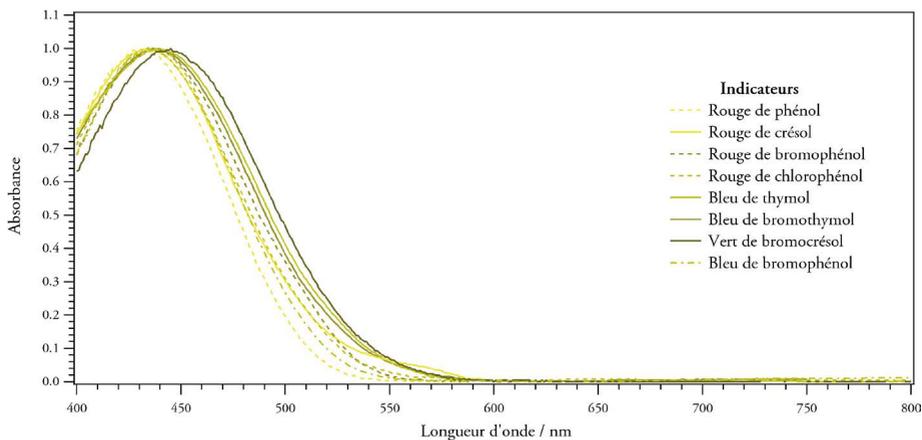


Figure 22 - Spectre d'absorption de la forme acide IndH^- pour différents indicateurs de la famille des sulfonephthaléines.

3.4.1. Matériel et produits

Bécher de 15 mL ♦ Fioles jaugées de 500 mL au nombre d'indicateurs étudiés ♦ Deux pipettes jaugées de 50 mL ♦ Micropipette 100-1000 μL ♦ Eau distillée ♦ HCl à $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ♦ NaOH 32 % ♦ Indicateur coloré solide : rouge de phénol, rouge de crésol, rouge de bromophénol, rouge de chlorophénol, vert de bromocrésol et bleu de bromophénol.

3.4.2. Protocole

Dissoudre 5 mg d'indicateur dans 5 mL d'éthanol dans un bécher. Placer ces 5 mL dans une fiole de 500 mL et compléter avec de l'eau distillée pour former une solution S_0 . Pour la solution acide S_a , prélever 50 mL de la solution et ajouter 500 μL d'une solution de HCl à $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour la solution basique S_b , prélever 50 mL de la solution et ajouter 500 μL d'une solution de NaOH 32 %. Enregistrer des spectres d'absorption des solutions S_a et S_b entre 400 et 800 nm.

3.4.3. Résultats et explications

Les spectres d'absorption des formes IndH^- et Ind^{2-} pour plusieurs indicateurs de la famille des sulfonephthaléines sont respectivement donnés sur les figures 22 (cf. page ci-contre) et 23. Les longueurs d'onde des maxima d'absorption pour les formes IndH^- et Ind^{2-} sont reportées dans le tableau 2 (cf. page ci-après) et représentées de manière graphique sur la figure 24A (cf. page ci-après).

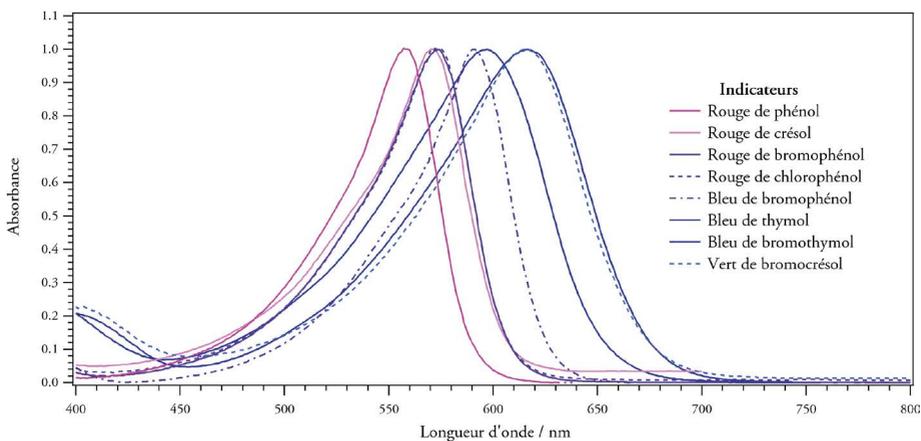


Figure 23 - Spectre d'absorption de la forme basique Ind^{2-} pour différents indicateurs de la famille des sulfonephthaléines.

On note que dans le cas des formes IndH^- l'influence des différents groupements sur le spectre d'absorption est très faible avec une augmentation maximale de la lon-

Nom de l'indicateur	Substituants ajoutés	λ_{\max} (IndH ⁺)	λ_{\max} (Ind ²⁻)	$\Delta\lambda$ expérimental λ_{\max} (Ind ²⁻)	$\Delta\lambda$ théorique	pK _{A2}
		(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	
Rouge de...						
phénol	–	431	557	–	–	7,8
crésol	+ 2 Méthyle en <i>ortho</i>	434	571	14	10	8,5
bromophénol	+ 2 Brome en <i>ortho</i>	436	574	17	20	6,0
chlorophénol	+ 2 Chlore en <i>ortho</i>	436	574	17	20	5,6
Bleu de...						
bromophénol	+ 4 Brome en <i>ortho</i>	434	591	34	40	4,1
thymol	+ 2 Méthyle en <i>méta</i> + 2 Terbutyle en <i>ortho</i>	441	597	40	20 / 40	8,9
bromothymol	+ 2 Méthyle en <i>méta</i> + 2 Terbutyle en <i>ortho</i> + 2 Brome en <i>ortho</i>	438	616	59	40 / 60	7,1
Vert de...						
bromocrésol	+ 2 Méthyle en <i>méta</i> + 4 Brome en <i>ortho</i>	445	616	59	50 / 70	4,7

Tableau 2 - Longueur d'onde du maximum d'absorption pour les formes IndH⁺, Ind²⁻, écart ($\Delta\lambda$) expérimental et théorique (règles de Woodward-Fieser) entre le maximum d'absorption de la forme Ind²⁻ pour le rouge de phénol et l'indicateur considéré et pK_A du couple IndH⁺/Ind²⁻. Les valeurs en bleu prennent en compte la position méta du groupement méthyle.

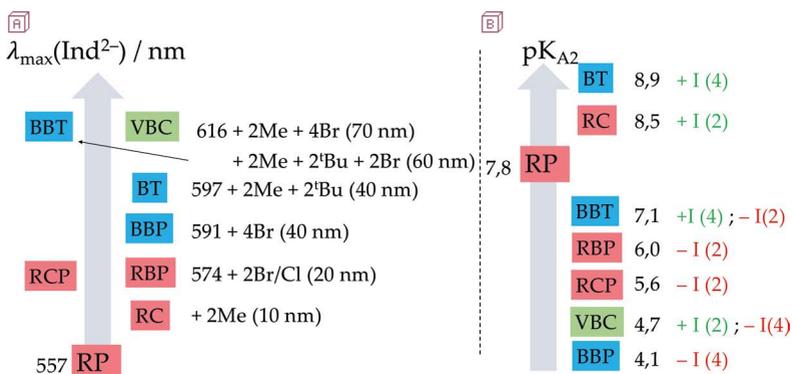


Figure 24 - Évolution **A** de la longueur d'onde du maximum d'absorption de la forme Ind²⁻ et **B** du pK_{A2} de plusieurs indicateurs de la famille des sulfonephthaléines.

gueur d'onde du maximum d'absorption de 14 nm par rapport au rouge de phénol (composé de référence) pour le vert de bromocrésol (cf. tableau 2, page ci-contre). *A contrario*, cette influence est très notable dans le cas des formes Ind^{2-} : des déplacements bathochrome allant de 14 à 59 nm sont observés (cf. tableau 2, page ci-contre). Les variations observées dans ce dernier cas peuvent être expliquées par l'ajout de divers groupements (alkyle, halogénure) à la structure de référence (rouge de phénol). Les règles empiriques de Woodward-Fieser peuvent alors rationaliser de manière théorique ces variations. En effet, celles-ci stipulent que chaque groupement de par sa nature va induire une augmentation de la longueur d'onde du maximum d'absorption différente [6]. Les incréments pour plusieurs groupements sont donnés dans le tableau 3.

-OCOR (ester)	+ 0 nm
-R (alkyl)	+ 5 nm
-C=C (double liaison exocyclique)	+ 5 nm
-OR (éther)	+ 6 nm
-X (-Cl, -Br, -halogène)	+ 10 nm
-SR (sulfure)	+ 30 nm
- C=C (double liaison conjuguée)	+ 30 nm
-NR ₂ (amine secondaire)	+ 60 nm
- C ₆ H ₅ (phényl)	+ 60 nm

Tableau 3 - Règles de Woodward-Fieser.

Il apparaît pour tous les composés de la famille des sulfonephthaléines un bon accord entre les écarts expérimentaux et théoriques (selon les règles de Woodward-Fieser) entre le maximum d'absorption de la forme Ind^{2-} pour le rouge de phénol et l'indicateur considéré. Les règles de Woodward-Fieser ne prennent en revanche pas en compte de la position des groupements sur le cycle benzénique ce qui peut constituer une limite. En effet, expérimentalement, on peut voir en regardant les résultats obtenus pour le rouge de crésol (+ 2 Méthyle en *ortho*) et le bleu de thymol (+ 2 Méthyle en *mé*ta et 2 *ter*butyle en *ortho*) qu'un groupement en alkyle en *mé*ta semble avoir une plus grande influence que celle évoquée par les règles de Woodward-Fieser. Au vu des résultats pour le bleu de thymol, le bleu de bromothymol et le vert de bromocrésol, il apparaît plus légitime de considérer que l'incrément vaut + 10 lorsque le groupement alkyle est en *mé*ta et + 5 lorsqu'il est en *ortho*. Partant de ce principe, les résultats expérimentaux sont en très bons accords avec les résultats théoriques (en bleu dans le tableau 2, page ci-contre).

Concernant le pK_A du couple $\text{IndH}^-/\text{Ind}^{2-}$ (pK_{A2}), les valeurs pour les différents indicateurs sont reportées dans le tableau 2 (cf. page ci-contre) et représentées de

manière graphique sur la figure 24B (cf. pages précédentes). Le rouge de crésol (RC) et le bleu de thymol (BT) possèdent des pK_{A2} supérieurs à celui du rouge de phénol (composé de référence), car ils intègrent dans leur structure des groupements alkyle en position *ortho* (et *mé*ta) ayant un effet inductif donneur (+ I) déstabilisant leur forme Ind^{2-} par rapport à celle du rouge de phénol (RC). Il s'ensuit une augmentation du pK_A . À l'inverse, le rouge de bromophénol (RBP), le rouge de chlorophénol (RCP) et le bleu de bromophénol (BBP) présentent des groupements bromure ou chlorure en position *ortho* qui ont pour conséquence de stabiliser (par leur effet - I) la forme Ind^{2-} et donc diminuer le pK_A . La différence de pK_A entre le RCP et le RBP (5,6 contre 6,0) peut par ailleurs s'expliquer par la différence d'électronégativité entre le chlore et le brome (3,16 contre 2,96 selon Pauling) : plus l'atome est électronégatif plus la stabilisation est importante et le pK_A faible. Finalement, dans le cas du bleu de bromothymol (BBT) et du vert de bromocrésol (VBC) les effets liés aux groupements alkyle et bromure se compensent : le pK_A du VBC est supérieur à celui du BBP, mais inférieur à celui du RCP et le pK_A du BBT est inférieur à celui du BT.

Remarques

- ◆ Le nom des différents indicateurs est relatif soit à la couleur de la forme Ind^{2-} (bleu de bromothymol, bleu de thymol, bleu de bromophénol) soit la couleur de la teinte sensible (rouge de phénol, rouge de bromophénol, rouge de chlorophénol, rouge de crésol et vert de bromocrésol).
- ◆ Le même type d'étude peut être mené avec des composés de la famille des phtaléines (cf. figure 25A) ou des azobenzènes (cf. figure 25B).

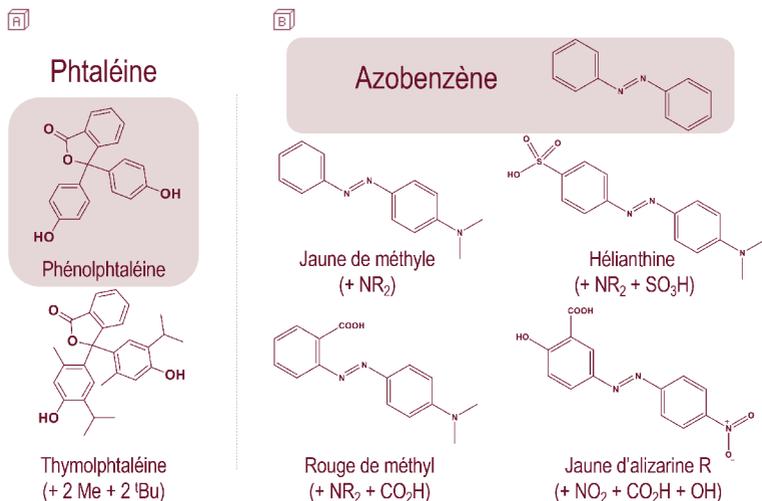


Figure 25 - A) Famille des phtaléines et B) des azobenzènes.

CONCLUSION

Cet article a permis de montrer que le pH d'une solution de tampon universel (mélange d'acide acétique glacial, d'acide phosphorique à 85 % et d'acide borique solide) peut être contrôlé de manière très précise : une variation linéaire du pH avec l'ajout de base NaOH est observée. La dissolution d'un indicateur coloré dans ce tampon permet alors d'avoir accès au spectre d'absorption des différentes formes acido-basiques de celui-ci. Des spectres d'absorption pour plusieurs dizaines de pH différents (notamment dans la zone de virage) peuvent également être enregistrés pour permettre de déterminer le pK_A des différents couples acido-basiques mis en jeu. Deux méthodes sont proposées pour cette détermination : 1. le pH vaut le pK_A lorsque l'acide et la base d'un couple sont en proportions équivalentes (50 %) dans le diagramme de distribution et 2. par le tracé d'une droite appropriée $pH = f(\text{Absorbance})$. Nous nous sommes concentrés dans cette première partie (partie A) aux indicateurs de la famille des sulfonephthaléines : un monoacide (BBT) et un diacide (bleu de thymol BT). La deuxième partie (partie B) est consacrée à des indicateurs colorés de la famille des azonaphtalènes : un triacide, le noir eriochrome T (NET) et un quadriacide, l'indicateur de Patton et Reeder.

REMERCIEMENTS

Ces expériences ont été effectuées dans le cadre d'un travail collectif (projet pédagogique) impliquant des élèves de Licence troisième année – L3 (première année de l'ENS Paris-Saclay) et un enseignant du département de chimie (Jonathan Piard). Nous tenions à remercier l'équipe technique du département de chimie pour son aide matérielle. Nous voudrions également remercier Robert Pansu et Patrick Chaquin pour leurs précieux conseils concernant respectivement le tampon universel et les calculs théoriques ainsi qu'Emmanuelle Cazayus-Claverie et Clément Guibert pour leur relecture attentive.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] Culture *SciencesChimie*
<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-indicateurs-de-ph-924>
- [2] R. W. Sabnis, *Handbook of Acid-Base Indicators*, 2007.
- [3] E. Martinand-Lurin, R. Grüber et J. Delaire, «Autour du 2-naphtol», *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 105, n° 932, p. 343-357, mars 2011.
- [4] J. Piard, «Des systèmes dispersés dans nos assiettes : une étude au microscope optique», *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 106, n° 948, p. 1089-1102, novembre 2012.

- [5] M. Ficheux, « Expériences de spectrophotométrie illustrant l'étude d'un indicateur coloré acido-basique », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 108, n° 967, p. 1265-1280, octobre 2014.
- [6] Chimactiv : <http://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/spectrometre/enregistrement-spectre/3>

Annexe 1

Cas du rouge de crésol

1. PRÉSENTATION

Le rouge de crésol est, comme le bleu de thymol et le BBT, un composé appartenant à la famille des sulfonephthaléines. Il s'agit d'un indicateur coloré qui peut être utilisé comme substitut de la phénolphthaléine (suspectée d'être cancérigène). Pour ce composé comme le bleu de thymol, deux zones de virage peuvent être utilisées : pour pK_{A1} 0,5 et pK_{A2} 8,5 théoriquement. Les couples acide-base mis en jeu et les structures des formes IndH_2 , IndH^- et Ind^{2-} pour le rouge de crésol sont donnés sur la figure 26. En solution aqueuse, les formes IndH_2 , IndH^- et Ind^{2-} conduisent respectivement à une solution aqueuse de couleur rouge, jaune et violette : les teintes sensibles sont donc l'orange et le rouge pour chacune des acidités.

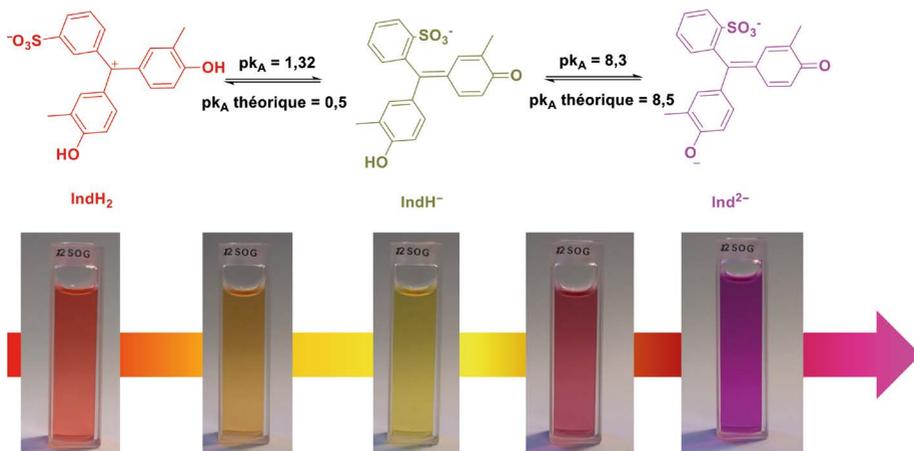


Figure 26 - Structure et couleur des différentes formes du rouge de crésol.

2. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DU pK_{A1}

L'application du protocole décrit au sous-paragraphe 2.6. au rouge de crésol pour la première acidité (pK_{A1} théorique de 0,5) permet d'obtenir l'évolution des spectres d'absorption donnée sur la figure 27 (cf. page ci-après). La longueur d'onde du maximum d'absorption vaut 518 nm et 434 nm respectivement pour les formes IndH_2 et IndH^- . Un point isobestique à 475 nm est également observable.

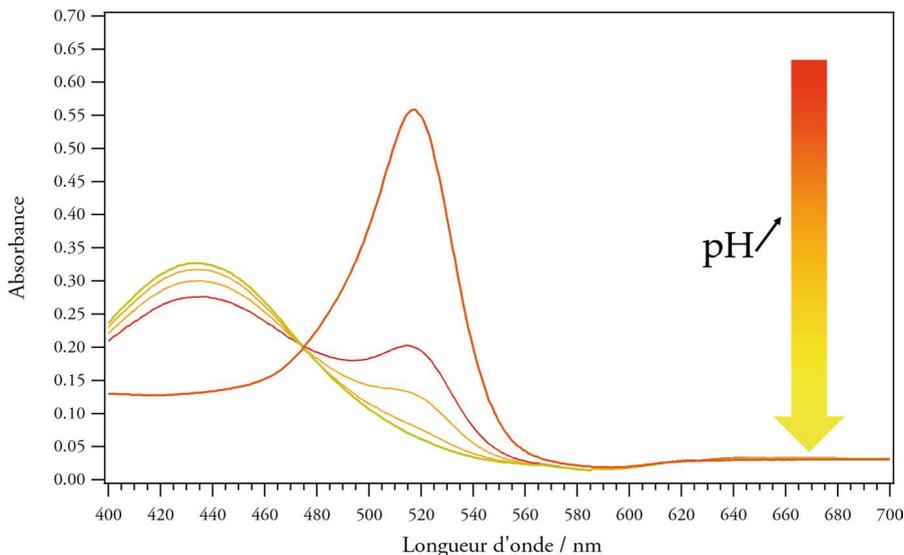


Figure 27 - Évolution des spectres d'absorption avec le pH dans le cas du rouge de crésole (0 - 3) pour la première acidité.

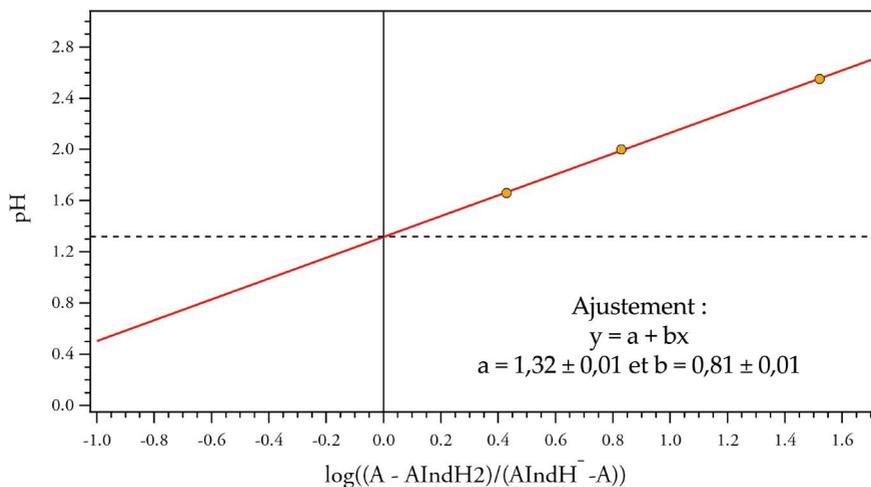


Figure 28 - Tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_2}(\lambda)}{A_{\text{IndH}^-}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ dans le cas de la première acidité du rouge de crésole (0 - 3).

Le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_2}(\lambda)}{A_{\text{IndH}^-}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ pour $\lambda = 518 \text{ nm}$ ⁽¹⁰⁾ selon la méthode 2 du sous-paragraphe 2.4.3. conduit à l'obtention d'une droite de pente $0,81 \pm 0,01$ (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9997$) et d'ordonnée à l'origine $1,32 \pm 0,01$ (cf. figure 28, page ci-contre). Il est à noter que les points pour des pH inférieurs à l'unité n'ont pas été pris en compte à cause de l'erreur acide des électrodes de verre qui entraîne une non-fiabilité des mesures à ces pH. Une valeur de $\text{pK}_{\text{A}1}$ de 0,81 est donc trouvée grâce à cette méthode. Cette valeur est du même ordre que la valeur théorique, mais en est très éloignée (écart relatif de plus de 160 %). Ceci peut s'expliquer par le faible nombre de points utilisés pour la régression linéaire à cause de la non-fiabilité des mesures pH-métrique en dessous de l'unité (erreur acide de l'électrode de verre). On peut également noter que la pente de la droite est assez différente de la pente attendue théoriquement (1).

3. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DU $\text{pK}_{\text{A}2}$

L'application du protocole décrit au sous-paragraphe 2.6. au rouge de crésol pour la deuxième acidité ($\text{pK}_{\text{A}2}$ théorique de 8,5) permet d'obtenir l'évolution des spectres d'absorption donnée sur la figure 29 (cf. page ci-après). Des valeurs de pH comprises entre 4,5 et 12 ont été choisies et une dizaine de spectres d'absorption ont été enregistrés pour des valeurs de pH comprises dans la zone de virage entre 7,5 et 9,5. La longueur d'onde du maximum d'absorption vaut 434 nm et 571 nm respectivement pour les formes IndH^- et Ind^{2-} . Un point isobestique à 485 nm est également observable.

Le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}^-}(\lambda)}{A_{\text{Ind}^{2-}}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ pour $\lambda = 571 \text{ nm}$ selon la méthode 2 du sous-paragraphe 2.4.3. conduit à l'obtention d'une droite de pente $1,10 \pm 0,01$ (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9998$) et d'ordonnée à l'origine $8,26 \pm 0,01$ (cf. figure 30, page ci-après). Une valeur de $\text{pK}_{\text{A}2}$ de 8,3 est donc trouvée grâce à cette méthode. Cette valeur est très proche de la valeur théorique (écart relatif d'environ 2 %).

4. DIAGRAMME DE DISTRIBUTION

L'utilisation des équations décrites au sous-paragraphe 2.4.2 à la longueur d'onde de 518 nm et 571 nm à chacun des spectres détaillés sur les figures 27 (cf. page ci-contre) et 29 (cf. page ci-après) respectivement pour la première et la deuxième acidité permet d'obtenir les courbes de distribution pour IndH_2 , IndH^- et Ind^{2-} (cf.

(10) Ce choix est motivé par une plus grande variation de l'absorbance entre les formes IndH_2 et IndH^- à cette longueur d'onde (cf. figure 27). L'étude à 434 nm est également possible.

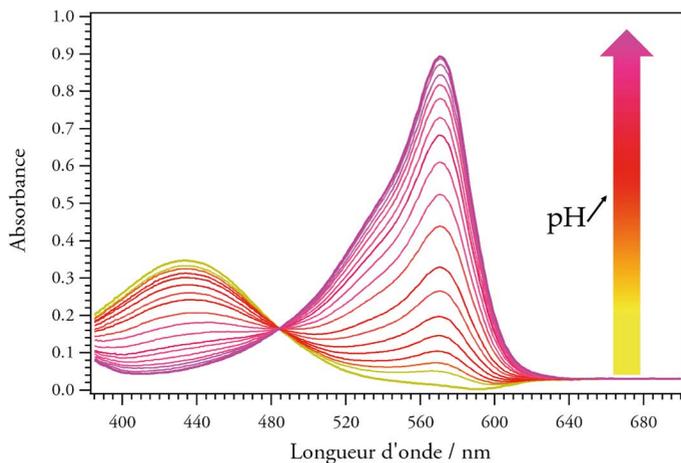


Figure 29 - Évolution des spectres d'absorption avec le pH dans le cas du rouge de crésol (4,5 - 12) pour la deuxième acidité.

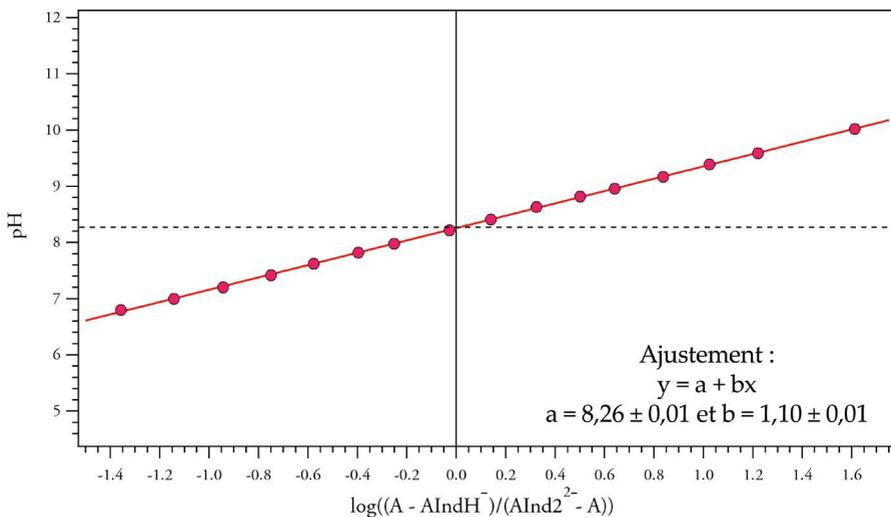


Figure 30 - Tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}^+}(\lambda)}{A_{\text{Ind}^{2-}}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ dans le cas de la deuxième acidité du rouge de crésol (4,5 - 12).

figure 31). Au croisement des courbes, la proportion des formes acide et basique est identique (50 %) et l'on retrouve les pK_A déterminés précédemment (0,8 et 8,3) selon la méthode 1, sous-paragraphe 2.4.3. Ces courbes expérimentales sont comparées à celles obtenues théoriquement grâce aux expressions détaillées au sous-paragraphe 2.5. avec 0,5 et 8,3 pour valeur de pK_{A1} et pK_{A2} respectivement. On note alors une parfaite correspondance entre les courbes expérimentales et théoriques ce qui confirme la détermination expérimentale faite par croisement des courbes.

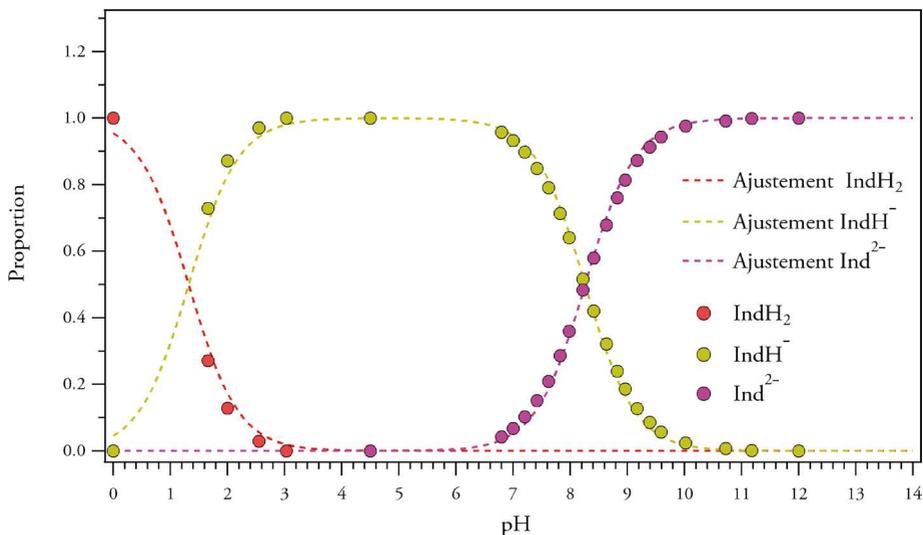


Figure 31 - Diagramme de distribution des espèces expérimental et théorique dans le cas du rouge de crésole.

5. SPECTRE D'ABSORPTION DES DIFFÉRENTES FORMES

À partir des évolutions des figures 27 et 29 peuvent être extraits les spectres d'absorption des différentes formes IndH_2 , IndH^- et Ind^{2-} pour le rouge de crésole (cf. figure 32, page ci-après). Les raisons des différences de couleur observées pour les solutions des formes IndH_2 , IndH^- et Ind^{2-} sont identiques à celles détaillées pour le bleu de thymol (cf. sous-paragraphe 3.3.5.). On retrouve les points isobestiques à 475 nm et 485 nm respectivement pour les couples $\text{IndH}_2/\text{IndH}^-$ et $\text{IndH}^-/\text{Ind}^{2-}$.

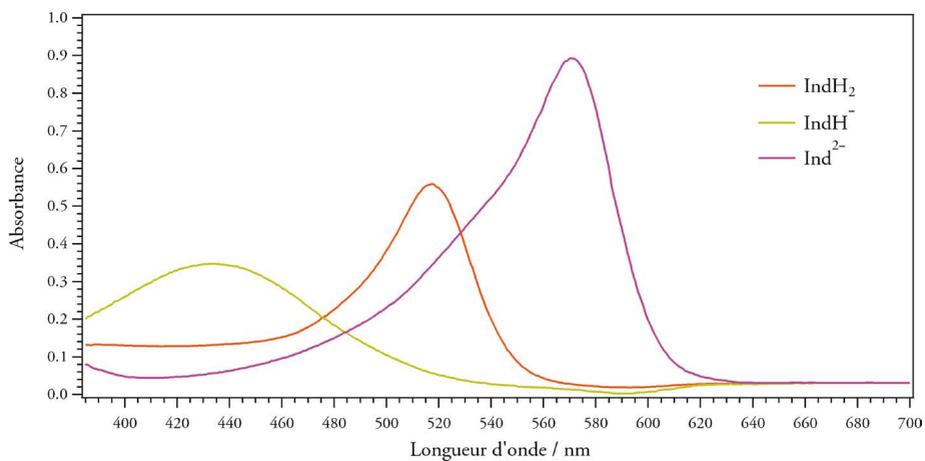


Figure 32 - Spectre d'absorption des différentes formes acido-basique dans le cas du rouge de crésol.

Annexe 2

Calculs théoriques

Les calculs théoriques permettant de prévoir théoriquement les spectres d'absorption pour le bleu de bromothymol, le bleu de thymol et le rouge de crésol ont été réalisés en optimisant la géométrie par des calculs DFT (fonctionnelle B3LYP et base 6-31+G(d,p)) dans un premier temps, puis des calculs TDDFT (fonctionnelle M06-2X et base 6-311++G(d,p) avec effet du solvant eau). Les résultats obtenus sont présentés pour le bleu de bromothymol, le bleu de thymol et le rouge de crésol respectivement en figures 33, 34 et 35.

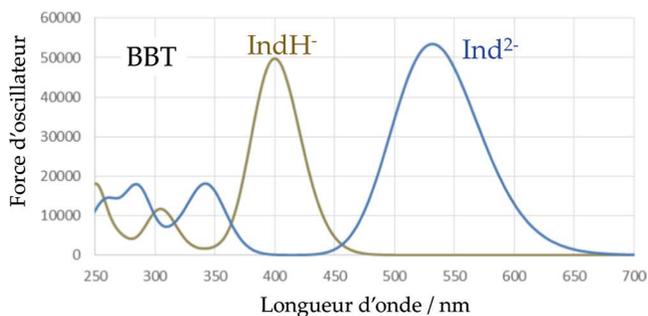


Figure 33 - Spectres théoriques prévus par des calculs TDDFT (optimisation B3LYP 6-31+G(d,p) puis M06-2X et base 6-311++G(d,p) avec effet du solvant eau) pour les formes IndH^- et Ind^{2-} du BBT.

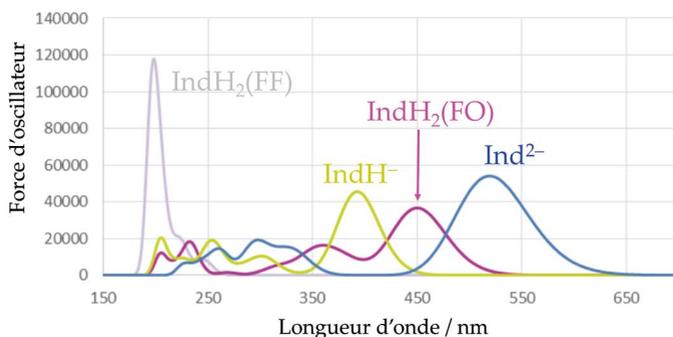


Figure 34 - Spectres théoriques prévus par des calculs TDDFT (optimisation B3LYP 6-31+G(d,p) puis M06-2X et base 6-311++G(d,p) avec effet du solvant eau) pour les formes IndH_2 (Forme Fermée), IndH_2 (Forme Ouverte), IndH^- et Ind^{2-} du bleu de thymol.

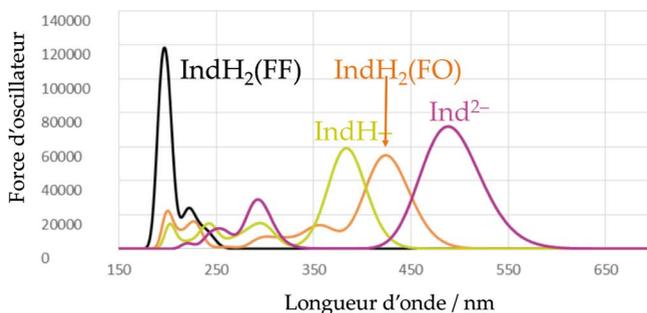


Figure 35 - Spectres théoriques prévus par des calculs TDDFT (optimisation B3LYP 6-31+G(d,p) puis M06-2X et base 6-311++G(d,p) avec effet du solvant eau) pour les formes IndH₂ (Forme Fermée), IndH₂ (Forme Ouverte), IndH⁻ et Ind²⁻ du rouge de crésol.

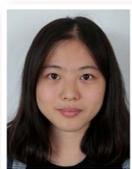
L'ensemble des résultats est détaillé dans le tableau 4 (cf. page ci-après).

	BBT	Bleu de thymol	Rouge de crésol
λ_{\max} expérimental IndH ₂ (nm)	–	548	517
λ_{\max} théorique IndH ₂ (FO) (nm)	–	450	424
λ_{\max} théorique IndH ₂ (FF) (nm)	–	200	200
Contribution	–	HO-BV (96 %)	HO-BV (97 %)
λ_{\max} expérimental IndH ⁻ (nm)	438	441	434
λ_{\max} théorique IndH ⁻ (nm)	400	393	384
Contribution	HO-BV (97 %)	HO-BV (95 %)	HO-BV (92 %)
λ_{\max} expérimental Ind ²⁻ (nm)	616	597	571
λ_{\max} théorique Ind ²⁻ (nm)	531	519	488
Contribution	HO-BV (98 %)	HO-BV (98 %)	HO-BV (98 %)

Tableau 4 - Récapitulatif des résultats théoriques TDDFT (optimisation B3LYP 6-31+G(d,p) puis M06-2X et base 6-311++G(d,p) avec effet du solvant eau) pour le bleu de bromothymol, le bleu de thymol et le rouge de crésol et comparaison avec les données expérimentales.



Jonathan PIARD
Professeur agrégé (PrAg)
 Département de chimie
 École normale supérieure (ENS)
 Cachan (Val-de-Marne)



Ran BI
Étudiante normalienne
 Département de chimie
 École normale supérieure (ENS)
 Cachan (Val-de-Marne)

**Aurélien BRION***Auditeur libre*

Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

**Rémi PERRIN***Auditeur libre*

Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

**Lei SHI***Auditeur libre*

Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

**Clément DORÉ***Technicien*

Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

**Gilles CLAVIER***Chargé de recherche*

PPSM, UMR 8531
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)