

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

Partie B : Famille des azonaphtalènes⁽¹⁾

par Jonathan PIARD, Ran BI, Aurélien BRION, Rémi PERRIN,

Lei SHI et Clément DORÉ

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

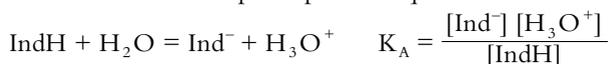
clement.dore@ens-paris-saclay.fr

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 azonaphtalènes couramment utilisés en laboratoire de chimie (NET, noir eriochrome T et indicateur de Patton et Reeder).

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 protons :



(1) **NDLR** : La partie A de cet article est parue dans *Le Bup* n° 1014, mai 2019, p. 559-601.

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

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 laquelle l'indicateur coloré est dissous change au voisinage du pK_A du couple acide-base ($\text{IndH}/\text{IndH}^-$). 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 :

$$[\text{IndH}] \geq 10 \times [\text{Ind}^-] \quad ; \quad \text{pH} \leq \text{pK}_A - 1.$$

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^- :

$$[\text{Ind}^-] \geq 10 \times [\text{IndH}] \quad ; \quad \text{pH} \geq \text{pK}_A + 1.$$

On obtient 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 $\text{pH} = \text{pK}_A - 1$ et la limite supérieure à $\text{pH} = \text{pK}_A + 1$. La zone de virage théorique est donc comprise entre ces deux valeurs (cf. figure 1). Pour la phénolphtaléine dont le pK_A est 9,4, la zone de virage théorique se situera entre $\text{pH} = 8,4$ et $\text{pH} = 10,4$.

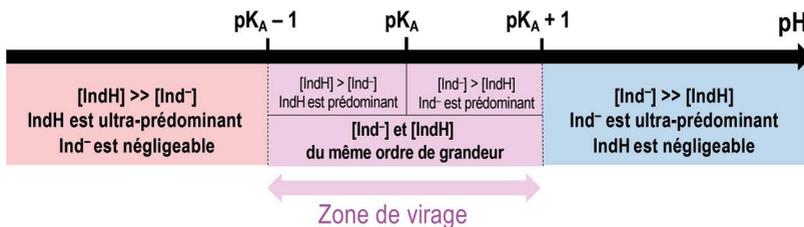


Figure 1 - Diagramme de prédominance des espèces acide IndH et basique Ind^- en fonction du pH.

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 fluorescence différentes en solution. La zone de virage est comprise de manière analogue à celle d'un indicateur acido-basique entre $\text{pK}_A^* + 1$ et $\text{pK}_A^* - 1$ 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

- (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-xylole ou le bleu de quinoléine.

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(pH) et %Ind⁻ = f(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.

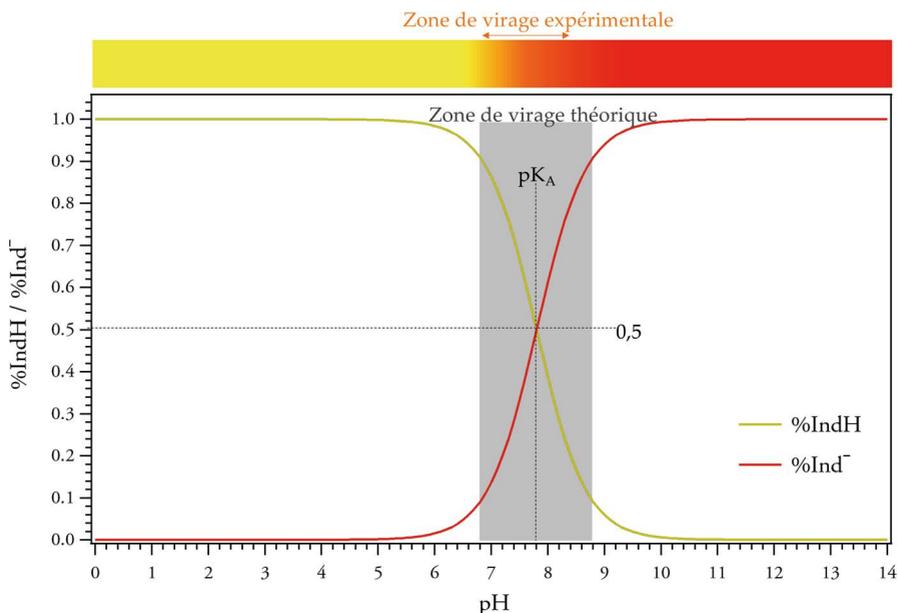


Figure 2 - Diagramme de distribution des espèces acido-basiques dans le cas du rouge de phénol ($\text{pK}_A = 7,8$). Les zones de virage théorique et expérimentale sont également mentionnées.

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 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 en proportion proche de la stœchiométrie (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 pseudos 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 $pH = pK_A$ 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 préparer 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.

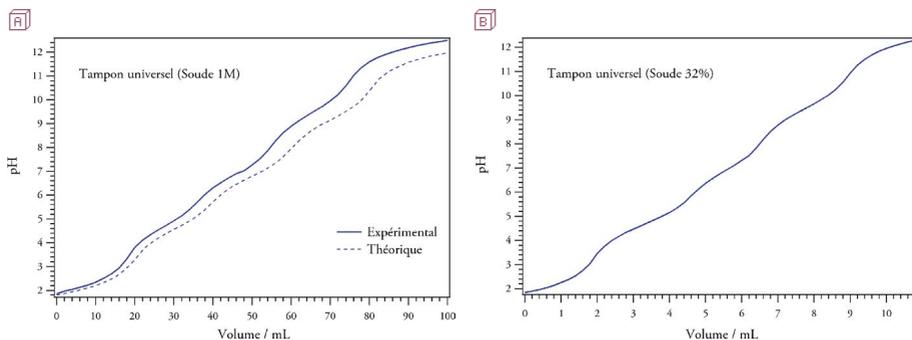


Figure 3 - **A**) Variation expérimentale et théorique du pH dans le cas du tampon universel (TU) pour des ajouts de soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et **B**) à 32 % ($10,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

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 :

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

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⁻.

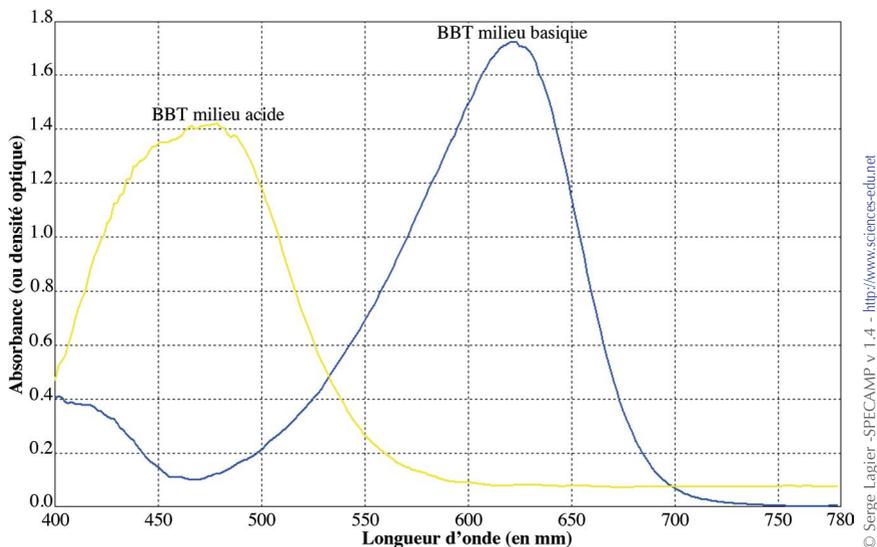


Figure 4 - Spectre d'absorption des formes IndH (BBT acide) et Ind⁻ (BBT basique) du BBT (logiciel SPECAMP)⁽⁵⁾.

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.

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

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

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

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

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 1.3. À l'endroit où les courbes %IndH et %Ind⁻ 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

2.5.1. Cas d'un diacide

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 :

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

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 $\% \text{IndH}^- = f(\text{pH})$ (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

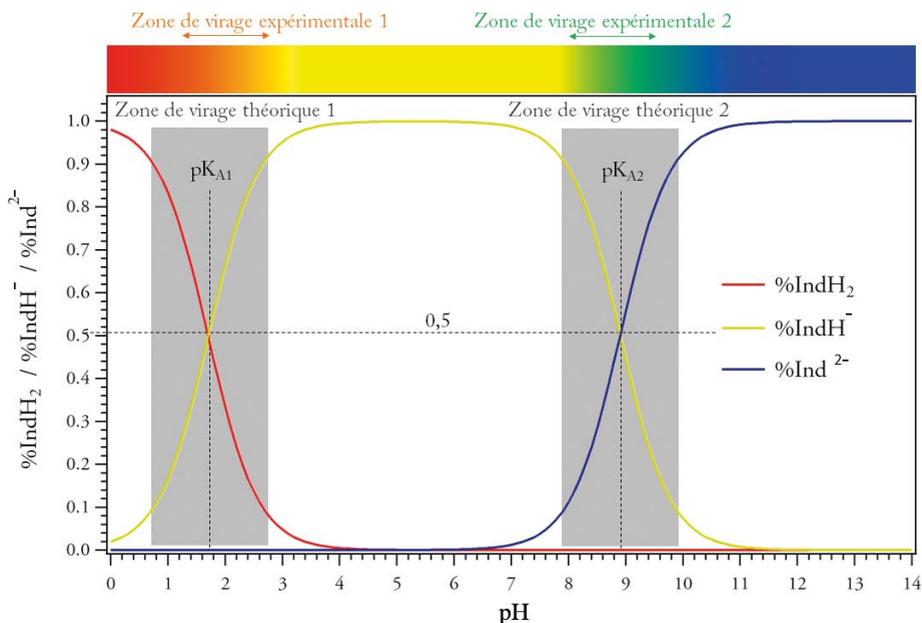
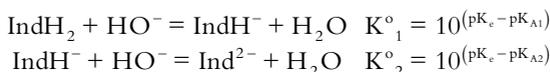


Figure 5 - Diagramme de distribution des espèces acido-basiques dans le cas du bleu de thymol ($pK_{A1} = 1,7$; $pK_{A2} = 8,9$). Les zones de virage théoriques et expérimentales sont également mentionnées.

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^- .

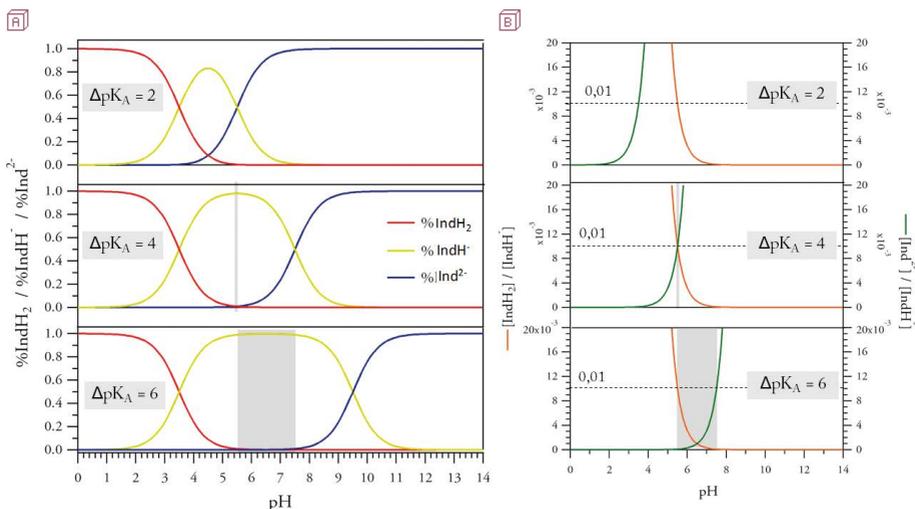


Figure 6 - **A**) Diagramme de distribution des espèces acido-basiques dans le cas d'indicateurs de différents $\Delta pK_A = pK_{A2} - pK_{A1}$. **B**) Zoom sur les évolutions de $[\text{IndH}_2]/[\text{IndH}^-]$ et $[\text{Ind}^{2-}]/[\text{IndH}^-]$ en fonction du pH pour différents ΔpK_A . pK_{A1}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

2.5.2. Cas d'un triacide

Dans le cas d'indicateurs acido-basiques possédant plus de trois formes acido-basiques colorées (*i.e.* plus de trois couples acido-basiques) comme le noir ériochrome T, 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. Considérons un triacide IndH_3 impliqué dans deux couples acide-base $\text{IndH}_3/\text{IndH}_2^-$ (pK_{A1}), $\text{IndH}_2^-/\text{IndH}^{2-}$ (pK_{A2}) et $\text{IndH}^{2-}/\text{Ind}^{3-}$ (pK_{A3}). Pour une concentration totale C_{tot} en indicateur, on a :

$$C_{\text{tot}} = [\text{IndH}_3] + [\text{IndH}_2^-] + [\text{IndH}^{2-}] + [\text{Ind}^{3-}].$$

Les proportions en IndH_3 , IndH_2^- , IndH^{2-} et Ind^{3-} correspondent respectivement à :

$$\% \text{IndH}_3 = \frac{[\text{IndH}_3]}{C_{\text{tot}}} = \frac{[\text{IndH}_3]}{[\text{IndH}_3] + [\text{IndH}_2^-] + [\text{IndH}^{2-}] + [\text{Ind}^{3-}]}$$

$$\% \text{IndH}_2^- = \frac{[\text{IndH}_2^-]}{C_{\text{tot}}} = \frac{[\text{IndH}_2^-]}{[\text{IndH}_3] + [\text{IndH}_2^-] + [\text{IndH}^{2-}] + [\text{Ind}^{3-}]}$$

$$\% \text{IndH}^{2-} = \frac{[\text{IndH}^{2-}]}{C_{\text{tot}}} = \frac{[\text{IndH}^{2-}]}{[\text{IndH}_3] + [\text{IndH}_2^-] + [\text{IndH}^{2-}] + [\text{Ind}^{3-}]}$$

$$\% \text{Ind}^{3-} = \frac{[\text{Ind}^{3-}]}{C_{\text{tot}}} = \frac{[\text{Ind}^{3-}]}{[\text{IndH}_3] + [\text{IndH}_2^-] + [\text{IndH}^{2-}] + [\text{Ind}^{3-}]}$$

et

$$\% \text{IndH}_3 = \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}_2^-]}{[\text{IndH}_3]} + \frac{[\text{IndH}^{2-}]}{[\text{IndH}_3]} + \frac{[\text{Ind}^{3-}]}{[\text{IndH}_3]}}$$

$$\% \text{IndH}_3 = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{A1})} (1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{A2})} (1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{A3})}))}$$

$$\% \text{IndH}_2^- = \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}_3]}{[\text{IndH}_2^-]} + \frac{[\text{IndH}^{2-}]}{[\text{IndH}_2^-]} + \frac{[\text{Ind}^{3-}]}{[\text{IndH}_2^-]}}$$

$$\% \text{IndH}_2^- = \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}_3]}{[\text{IndH}_2^-]} + \frac{[\text{IndH}^{2-}]}{[\text{IndH}_2^-]} + \frac{[\text{Ind}^{3-}][\text{IndH}^{2-}]}{[\text{IndH}_2^-][\text{IndH}^{2-}]}}$$

$$\% \text{IndH}_2^- = \frac{1}{1 + 10^{(\text{p}K_{A1} - \text{pH})} + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{A2})} (1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{A3})})}$$

$$\begin{aligned}
\% \text{IndH}^{2-} &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}_2]}{[\text{IndH}^{2-}]} + \frac{[\text{IndH}_2^-]}{[\text{IndH}^{2-}]} + \frac{[\text{Ind}^{2-}]}{[\text{IndH}^{2-}]}} \\
\% \text{IndH}^{2-} &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}_3][\text{IndH}_2^-]}{[\text{IndH}^{2-}][\text{IndH}_2^-]} + \frac{[\text{IndH}_2^-]}{[\text{IndH}^{2-}]} + \frac{[\text{Ind}^{3-}]}{[\text{IndH}^{2-}]}} \\
\% \text{IndH}^{2-} &= \frac{1}{1 + 10^{(\text{pK}_{\text{A}2} - \text{pH})} (1 + 10^{(\text{pK}_{\text{A}1} - \text{pH})}) + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_{\text{A}3})}} \\
\% \text{Ind}^{3-} &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}_3]}{[\text{Ind}^{3-}]} + \frac{[\text{IndH}_2^-]}{[\text{Ind}^{3-}]} + \frac{[\text{IndH}^{2-}]}{[\text{Ind}^{3-}]}} \\
\% \text{Ind}^{3-} &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{IndH}_3][\text{IndH}_2^-][\text{IndH}^{2-}]}{[\text{Ind}^{3-}][\text{IndH}_2^-][\text{IndH}^{2-}]} + \frac{[\text{IndH}_2^-][\text{IndH}^{2-}]}{[\text{Ind}^{3-}][\text{IndH}^{2-}]} + \frac{[\text{IndH}^{2-}]}{[\text{Ind}^{3-}]}} \\
\% \text{Ind}^{3-} &= \frac{1}{1 + 10^{(\text{pK}_{\text{A}3} - \text{pH})} (1 + 10^{(\text{pK}_{\text{A}2} - \text{pH})}) + (1 + 10^{(\text{pK}_{\text{A}1} - \text{pH})})}.
\end{aligned}$$

Un exemple de diagramme de distribution dans le cas d'un triacide est donné sur la figure 7.

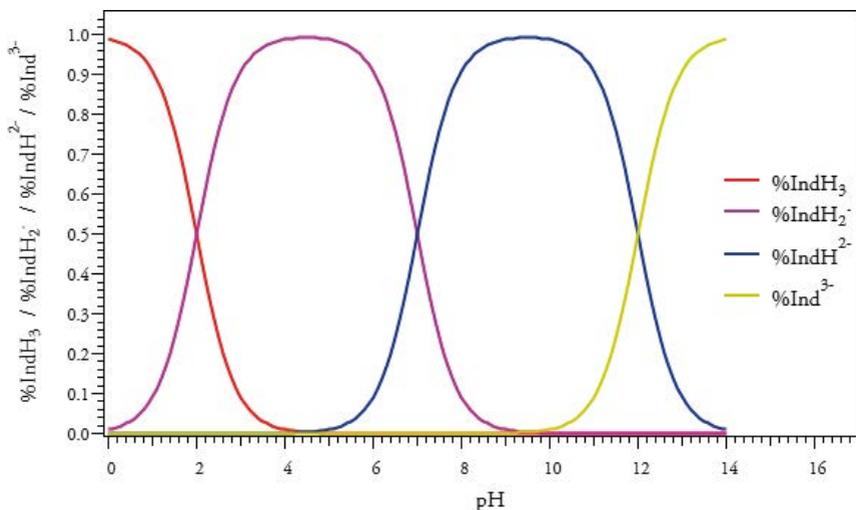


Figure 7 - Diagramme de distribution des espèces acido-basiques dans le cas d'un triacide ($\text{pK}_{\text{A}1} = 2,0$; $\text{pK}_{\text{A}2} = 7,0$ et $\text{pK}_{\text{A}3} = 12,0$).

2.6. Mode opératoire

Dans un bécher de 600 mL, placer 500 mL de tampon TU préparé comme indi-

qué 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 contiennent pas de solide ou ne prélever par la suite que la partie de solution n'en contenant pas. Ajouter alors quatre/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 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 azonaphtalènes : le noir ériochrome T (cf. sous-paragraphe 3.2.) et l'indicateur de Patton et Reeder (cf. sous-paragraphe 3.3.). Le premier est considéré comme un triacide (pK_A 3,9, 6,3 et 11,6) alors que le second est considéré comme un tétra-acide (pK_A 1,5, 3,8, 9,0 et 13,5) dont quelques pK_A sont séparés de plus de quatre unités.

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

3.1. Familles des azobenzènes et azonaphtalènes

Les composés appartenant à la famille des azobenzènes possèdent une structure chimique s'appuyant sur celle de l'azobenzène à laquelle s'ajoutent des groupements alkyle, sulfate, amine secondaire, hydroxy ou encore carboxyle. Des exemples d'indicateurs colorés dérivés de l'azobenzène sont donnés sur la figure 8A (cf. page ci-après). L'hélianthine est l'indicateur coloré le plus utilisé en laboratoire dans cette famille. Il s'agit d'un monoacide dont le pK_A est de 3,4 : sa zone de virage est comprise entre 2,4 et 4,4. Pour les composés de la famille des azonaphtalènes, le groupement benzénique est remplacé par un groupement naphthalénique. Le NET et l'indicateur de Patton et Reeder appartiennent à cette famille (cf. figure 8B, page ci-après).

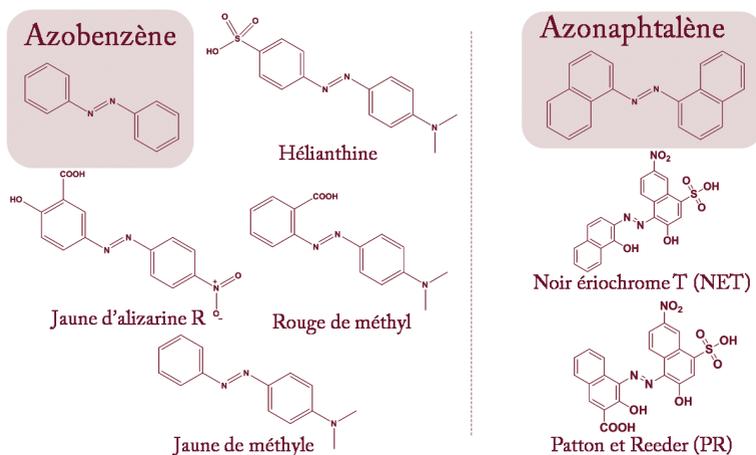


Figure 8 - Structure générale des composés **(R)** dérivés de l'azobenzène et **(B)** de l'azonaphthalène et exemples d'indicateurs colorés appartenant à ces familles.

3.2. Cas du noir ériochrome T (NET)

3.2.1. Présentation

Le NET est un composé appartenant à la famille des azonaphthalènes. Il s'agit d'un indicateur coloré très utilisé dans les laboratoires de chimie lors de titrages colorimétriques complexométriques [5]. Le NET est un triacide dont les pK_A sont 3,9, 6,3 et 11,6. Les formes IndH_3 , IndH_2^- , IndH^{2-} et Ind^{3-} de cet indicateur conduit respectivement à une solution aqueuse de couleur rouge, rouge, bleu gris et rouge orangé. Les structures des formes acide et basique ainsi que les couleurs prises par les solutions aqueuses à différents pH sont données sur la figure 9. Les différences de couleurs observées pour les solutions des différentes formes s'avèrent extrêmement difficiles à interpréter. En effet, des calculs TDDFT (Time-dependent density functional theory) ont permis de montrer que la transition de plus basse énergie met en jeu plusieurs contributions de type $n - \pi^*$ et $\pi - \pi^*$: HO-3 à BV, HO-3 à BV+1, HO-2 à BV+1 par exemple. Ces contributions varient de plus notablement d'une forme à l'autre. Le

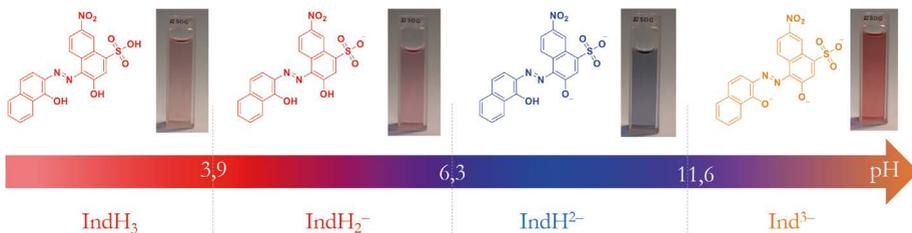


Figure 9 - Structure et couleur des différentes formes du NET.

passage d'un électron de la HO à la BV ne contribue presque jamais dans la transition responsable de la couleur.

Remarques

- ◆ La variation de couleur (et de spectre d'absorption) lors du passage de la forme IndH_3 à la forme IndH_2^- est trop faible pour permettre la détermination de pK_{A1} . Seuls les pK_{A2} et pK_{A3} seront déterminés dans cet article.
- ◆ La valeur du pK_{A1} est particulièrement élevée pour un groupement sulfate (celle-ci est généralement négative). Cette augmentation s'explique par une grande stabilité de la forme acide grâce à la formation de liaison hydrogène entre le groupement sulfate et le groupement nitro (cf. figure 10A). Les pK_{A2} et pK_{A3} correspondent pour leur part à des couples acido-basiques relatifs à une fonction phénol de pK_A habituellement situé autour de 9-10. La valeur pour pK_{A2} est largement inférieure à cette valeur (6,3), car des groupements sulfate et nitro par leur effet mésomère accepteur (-M) stabilisent la base IndH^{2-} (cf. figure 10B). Concernant, pK_{A3} , la forme IndH^{2-} s'avère stabilisée par formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre la fonction alcool et un des atomes d'azote : la valeur est donc naturellement supérieure à 10 (cf. figure 10B).

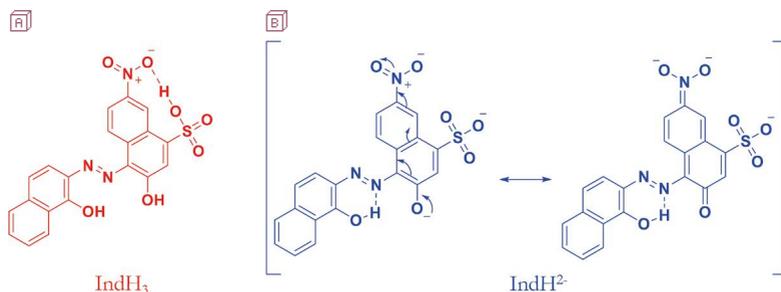


Figure 10 - Liaison hydrogène **A** dans IndH_3 et **B** IndH^{2-} ainsi que différentes formes mésomères de ce dernier.

3.2.2. Détermination expérimentale du pK_{A2}

L'application du protocole décrit au sous-paragraphe 2.6. au NET pour la deuxième acidité (pK_{A2} théorique de 6,3) permet d'obtenir l'évolution des spectres d'absorption donnée sur la figure 11 (cf. page ci-après). Des valeurs de pH comprises entre 5,0 et 8,0 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 5,0 et 7,3. La longueur d'onde du maximum d'absorption vaut 505 nm et 615 nm respectivement pour les formes IndH_2^- et IndH^{2-} . Un point isobestique à 510 nm est également observable.

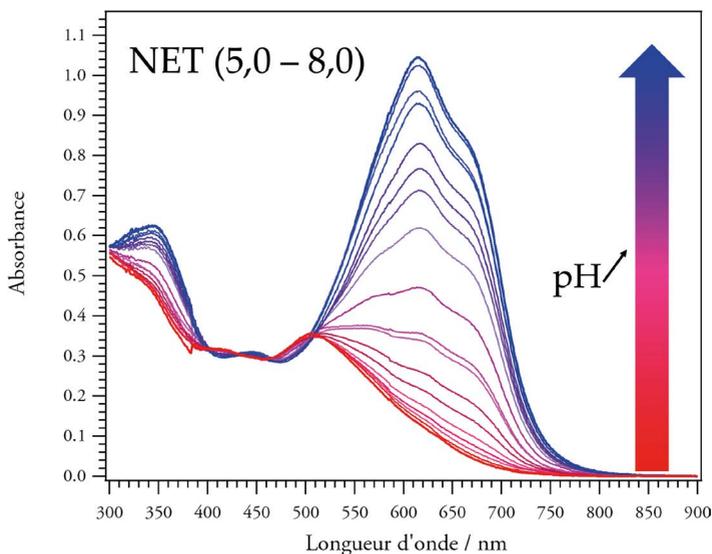


Figure 11 - Évolution des spectres d'absorption avec le pH dans le cas du NET pour la deuxième acidité.

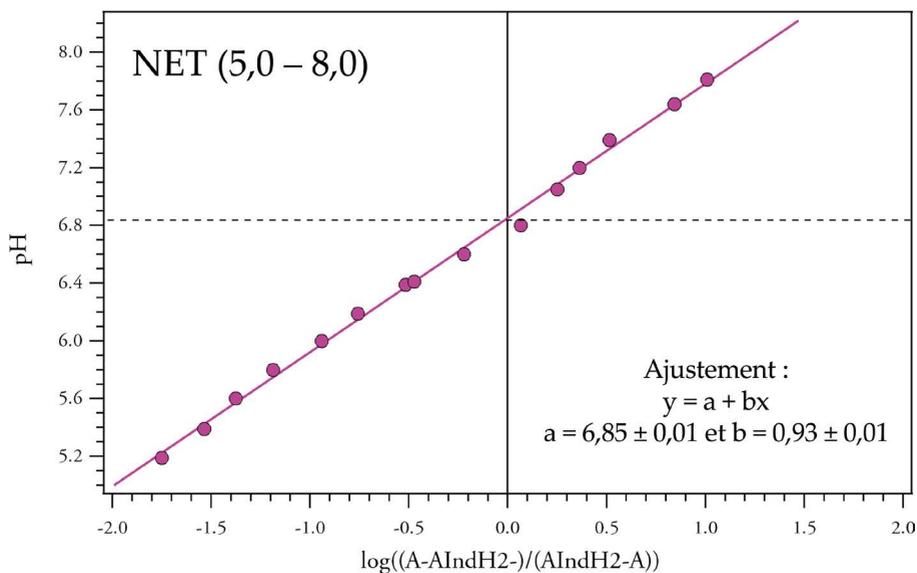


Figure 12 - Tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_2^-}(\lambda)}{A_{\text{IndH}_2^-}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ dans le cas de la deuxième acidité du NET.

Le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_2^-(\lambda)}}{A_{\text{IndH}^{2-}(\lambda)} - A(\lambda)}\right)$ pour $\lambda = 615 \text{ nm}$ ⁽⁷⁾ selon la méthode 2 du sous-paragraphe 2.4.3. conduit à l'obtention d'une droite de pente $0,93 \pm 0,01$ (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9969$) et d'ordonnée à l'origine $6,85 \pm 0,01$ (cf. figure 12, page ci-contre). Une valeur de $\text{pK}_{\text{A}2}$ de 6,9 est donc trouvée grâce à cette méthode. Cette valeur est proche de la valeur théorique (écart relatif d'environ 10 %).

3.2.3. Détermination expérimentale du $\text{pK}_{\text{A}3}$

L'application du protocole décrit au sous-paragraphe 2.6. au NET pour la troisième acidité ($\text{pK}_{\text{A}3}$ théorique de 11,6) permet d'obtenir l'évolution des spectres d'absorption donnée sur la figure 13. Des valeurs de pH comprises entre 9,5 et 12,5 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 10,5 et 12. La longueur d'onde du maximum d'absorption vaut 615 nm et 515 nm respectivement pour les formes IndH^{2-} et Ind^{3-} . Un point isobestique à 550 nm est également observable.

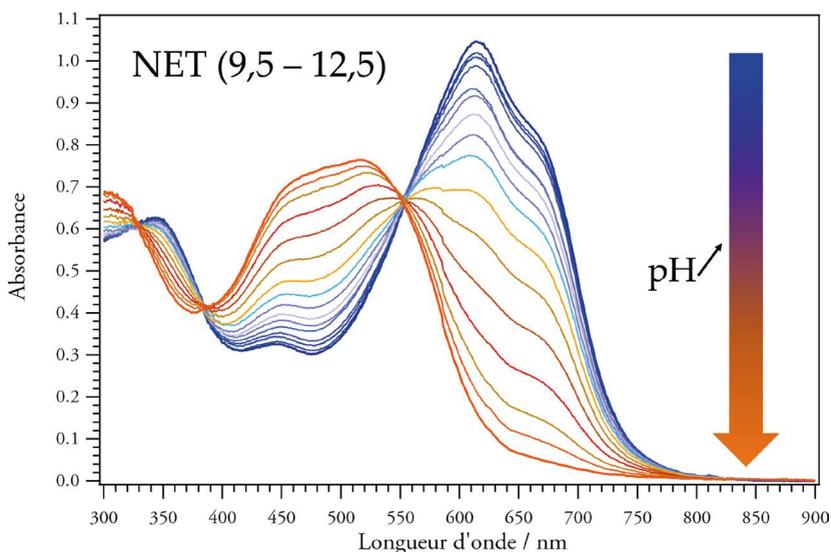


Figure 13 - Évolution des spectres d'absorption avec le pH dans le cas du NET pour la troisième acidité.

Le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}^{2-}(\lambda)}}{A_{\text{IndH}^{3-}(\lambda)} - A(\lambda)}\right)$ pour $\lambda = 615 \text{ nm}$ selon la méthode 2

(7) Ce choix est motivé par une plus grande variation de l'absorbance entre les formes IndH_2^- et IndH^{2-} à cette longueur d'onde (cf. figure 11). L'étude à 505 nm est également possible.

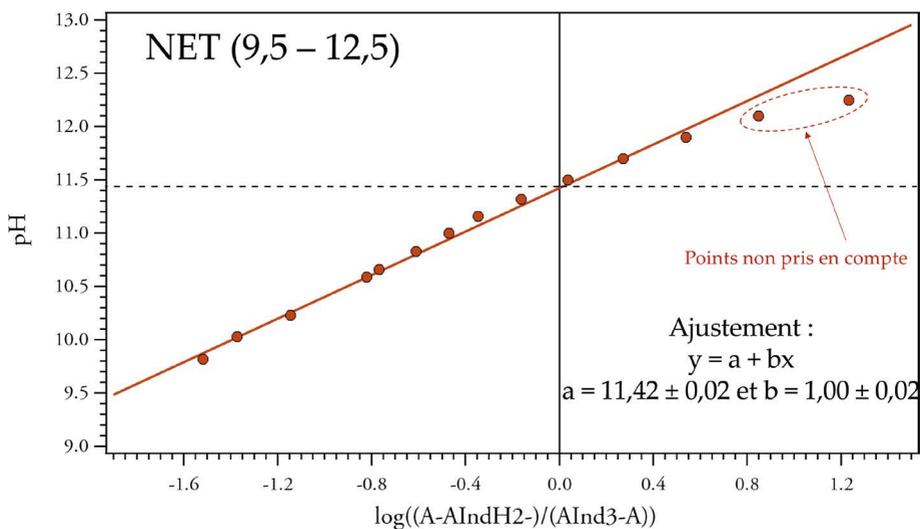


Figure 14 - Tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_2^-}(\lambda)}{A_{\text{IndH}_3^-}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ dans le cas de la troisième acidité du NET.

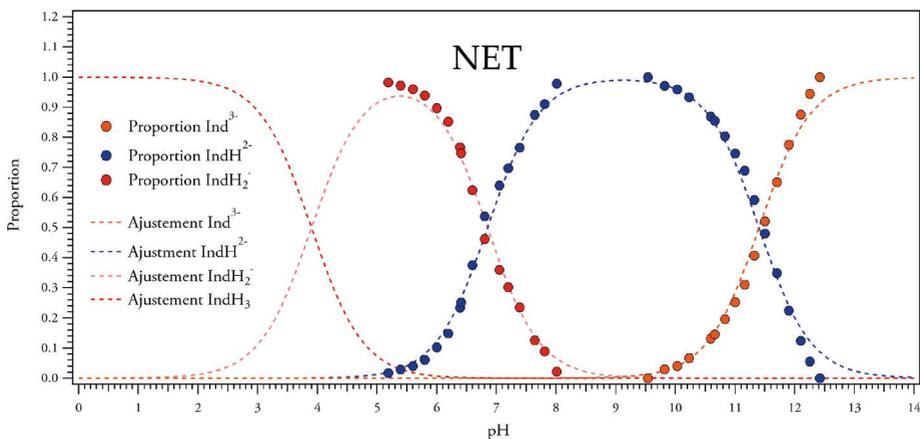


Figure 15 - Diagramme de distribution des espèces expérimental et théorique dans le cas du NET.

du sous-paragraphe 2.4.3. conduit à l'obtention d'une droite de pente $1,00 \pm 0,02$ (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9960$) et d'ordonnée à l'origine $11,42 \pm 0,02$ (cf. figure 14, page ci-contre). Une valeur de pK_{A3} de 11,4 est donc trouvée grâce à cette méthode. Cette valeur est très proche de la valeur théorique (écart relatif d'environ 2 %). Il est à noter que les points pour des pH supérieurs à 12 n'ont pas été pris en compte à cause de l'erreur alcaline des électrodes de verre qui entraîne une non-fiabilité des mesures pour des pH trop élevés.

3.2.4. Diagramme de distribution

L'utilisation des équations décrites au sous-paragraphe 2.4.2. à la longueur d'onde de 615 nm pour chacun des spectres détaillés sur les figures 11 et 13 respectivement pour la deuxième et la troisième acidité permet d'obtenir les courbes de distribution pour IndH_2^- , IndH^{2-} et Ind^{3-} (cf. figure 15, page ci-contre). Au croisement des courbes, la proportion des formes acide et basique est identique (50 %) et l'on retrouve les pK_A déterminés précédemment (6,8 et 11,4) 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 2.5.2. avec 3,9, 6,8 et 11,4 pour valeurs de pK_{A1} , pK_{A2} et pK_{A3} 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 supérieurs à 12 les points ne sont pas totalement fiables ce qui peut expliquer l'écart entre les courbes expérimentales et théoriques.

3.2.5. Spectre d'absorption des différentes formes

À partir des évolutions des figures 11 et 13 peuvent être extraits les spectres d'absorption des différentes formes IndH_2^- , IndH^{2-} et Ind^{3-} pour le NET (cf. figure 16, page ci-après). On retrouve les points isobestiques à 510 nm et 550 nm respectivement pour le couple $\text{IndH}_2^-/\text{IndH}^{2-}$ et $\text{IndH}^{2-}/\text{Ind}^{3-}$.

3.3. Cas de l'indicateur de Patton et Reeder (PR)

3.3.1. Présentation

L'indicateur de Patton et Reeder (PR) est un composé appartenant à la famille des azonaphthalènes. Il s'agit d'un quadriacide dont les pK_A sont 1,5, 3,8, 9,0 et 13,5. Les formes IndH_4 , IndH_3^- , IndH_2^{2-} , IndH^{3-} et Ind^{4-} de cet indicateur conduisent respectivement à une solution aqueuse de couleur rouge, rouge, rouge, bleu gris et rouge orangé. Les structures des formes acide et basique ainsi que les couleurs prises par les solutions aqueuses à différents pH sont données sur la figure 17 (cf. page ci-après). Tout comme pour le NET (cf. sous-paragraphe 3.2.1.), l'interprétation des couleurs observées en solution s'avère extrêmement difficile pour les mêmes raisons.

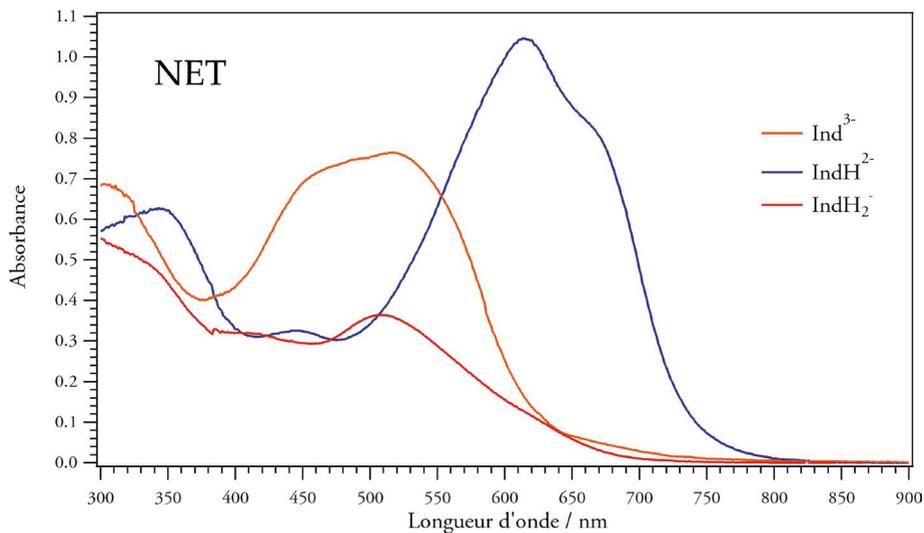


Figure 16 - Spectres d'absorption des différentes formes acido-basiques dans le cas du NET.



Figure 17 - Structure et couleur des différentes formes du PR.

Remarques :

- ◆ Le pK_{A4} est trop élevé pour qu'il puisse être déterminé en solution aqueuse. Les électrodes de verre ne permettent pas des mesures fiables au-dessus de pH 12.
- ◆ On retrouve des valeurs de pK_{A2} , pK_{A3} et pK_{A4} du même ordre de grandeur que celles pour pK_{A1} , pK_{A2} et pK_{A3} du NET. Les mêmes couples acido-basiques peuvent être envisagés. Le pK_{A2} de PR est quasiment identique au pK_{A1} du NET. En revanche, pK_{A3} et pK_{A4} sont nettement supérieurs aux pK_{A2} et pK_{A3} du NET de par l'influence du groupement carboxyle (COOH). Ainsi, pour pK_{A3} , on retrouve le pK_A habituel pour une fonction phénol : la stabilisation par le groupement nitro de la forme IndH^{3-} est ici compensée par la liaison hydrogène entre la fonction alcool et un atome d'azote (moins prépondérante dans le cas du NET) qui stabilise la forme IndH_2^{2-} . Pour pK_{A4} , la valeur est plus élevée que pour le pK_{A3} du NET, car une stabilisation supplémentaire de la forme IndH^{3-} est présente grâce à la formation d'une liaison hydrogène entre les groupements hydroxy et carboxylate. Finalement, pK_{A1} possède une valeur inférieure à celle attendue pour un groupement carboxylate (2-3) de par la formation d'une liaison hydrogène plus forte entre les groupements carboxylate et hydroxy qu'entre les groupements carboxyle et hydroxy. Il s'ensuit une stabilisation de la forme IndH^{3-} .

3.3.2. Détermination expérimentale du pK_{A1}

L'application du protocole décrit au sous-paragraphe 2.6 au PR pour la première acidité (pK_{A1} théorique de 1,5) permet d'obtenir l'évolution des spectres d'absorption donnée sur la figure 18 (cf. page ci-après). Des valeurs de pH comprises entre 0,5 et 2,0 ont été choisies. La longueur d'onde du maximum d'absorption vaut 494 nm et 504 nm respectivement pour les formes IndH_4 et IndH_3^- . Un point isobestique à 474 nm est également observable. Le spectre d'absorption de la forme IndH_3^- (en pointillée sur la figure 18, page ci-après) est issu d'un calcul en considérant que lorsque le pH vaut 3,6, la solution est constituée à 76 % de la forme IndH_3^- et 25 % de la forme IndH_4 (cf. courbe de distribution figure 24) :

$$A_{\text{IndH}_3^-}(\lambda) = \frac{A_{\text{pH} = 3,6}(\lambda) - 0,25 \times A_{\text{IndH}_4}(\lambda)}{0,75}$$

Le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_4}(\lambda)}{A_{\text{IndH}_3^-}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ pour $\lambda = 504 \text{ nm}$ ⁽⁸⁾ selon la méthode 2 du sous-paragraphe 2.4.3. conduit à l'obtention d'une droite de pente $1,34 \pm 0,03$ (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9991$) et d'ordonnée à l'origine $1,27 \pm 0,01$ (cf. figure 19, page ci-après). Une valeur de pK_{A1} de 1,3 est donc trouvée grâce à cette

(8) Ce choix est motivé par une plus grande variation de l'absorbance entre les formes IndH_3^- et IndH_4 à cette longueur d'onde (cf. figure 18, page ci-après).

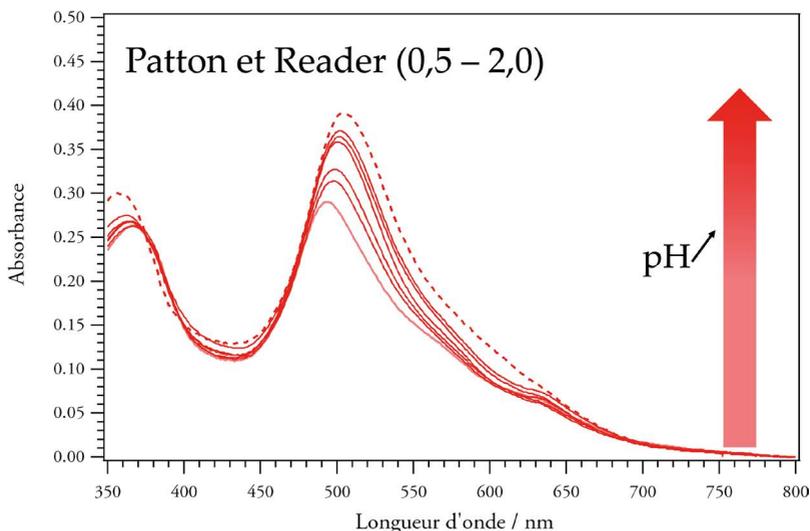


Figure 18 - Évolution des spectres d'absorption avec le pH dans le cas du PR pour la première acidité. La courbe en pointillée correspond au spectre de la forme IndH_3^- et est issue d'un calcul.

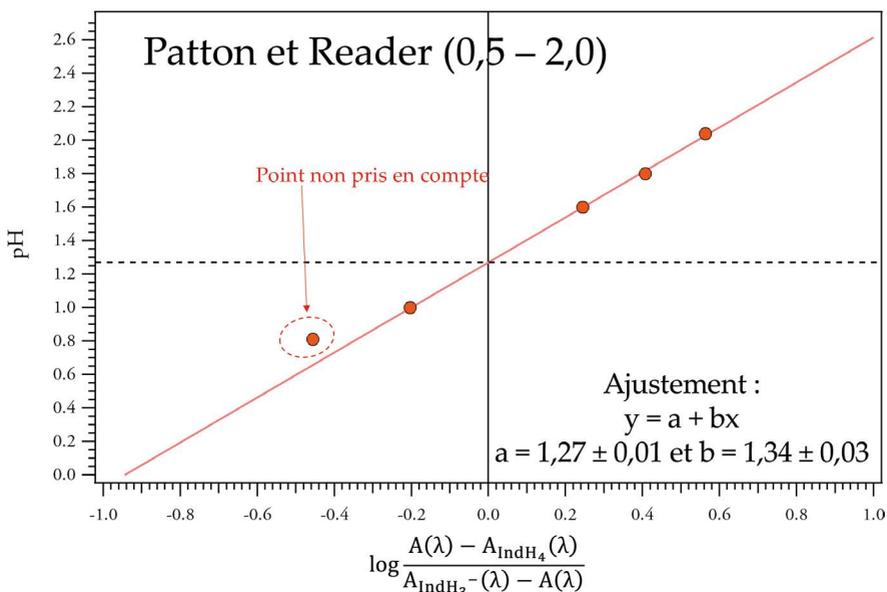


Figure 19 - Tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_4}(\lambda)}{A_{\text{IndH}_3^-}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ dans le cas de la première acidité du PR.

méthode. Cette valeur est proche de la valeur théorique (écart relatif d'environ 15 %). Il est à noter que le point pour une valeur de pH inférieure à l'unité n'a 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.

3.3.3. Détermination expérimentale du pK_{A2}

L'application du protocole décrit au sous-paragraphe 2.6. au PR pour la deuxième acidité (pK_{A2} théorique de 3,8) permet d'obtenir l'évolution des spectres d'absorption donnée sur la figure 20. Des valeurs de pH comprises entre 3,6 et 4,4 ont été choisies. La longueur d'onde du maximum d'absorption vaut 504 nm et 554 nm respectivement pour les formes IndH_3^- et IndH_2^{2-} . Un point isobestique à 510 nm est également observable.

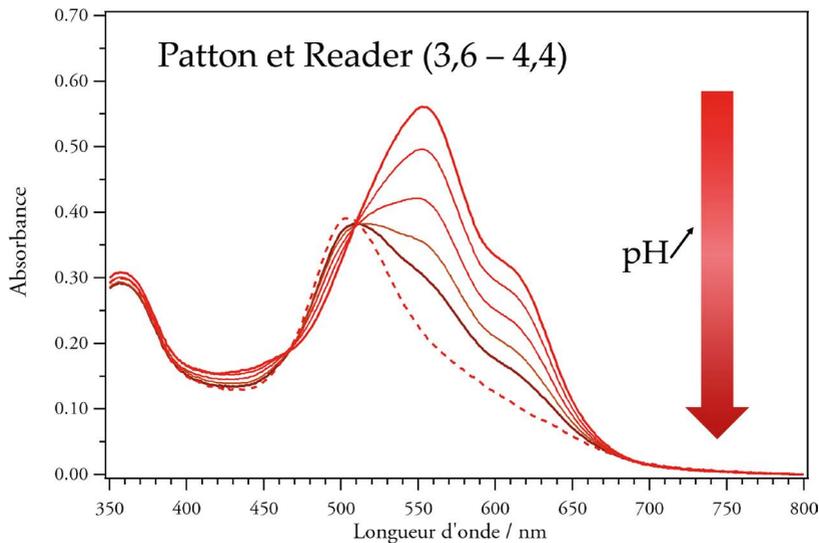


Figure 20 - Évolution des spectres d'absorption avec le pH dans le cas du PR pour la deuxième acidité.

Le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_3^-}(\lambda)}{A_{\text{IndH}_2^{2-}}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ pour $\lambda = 554 \text{ nm}$ selon la méthode 2 du sous-paragraphe 2.4.3. conduit à l'obtention d'une droite de pente $0,83 \pm 0,01$ (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9987$) et d'ordonnée à l'origine $4,07 \pm 0,01$ (cf. figure 21, page ci-après). Une valeur de pK_{A2} de 4,1 est donc trouvée grâce à cette méthode. Cette valeur est très proche de la valeur théorique (écart relatif d'environ 8 %).

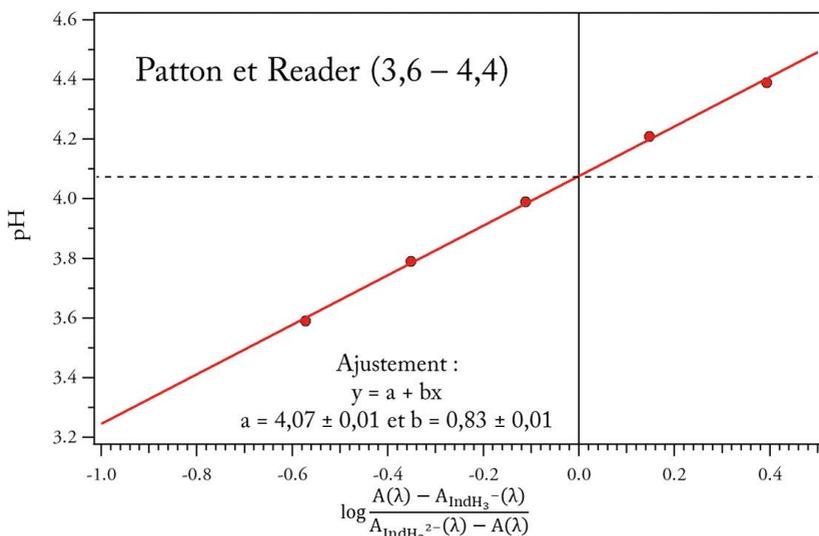


Figure 21 - Tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_3^-}(\lambda)}{A_{\text{IndH}_2^{2-}}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ dans le cas de la deuxième acidité du PR.

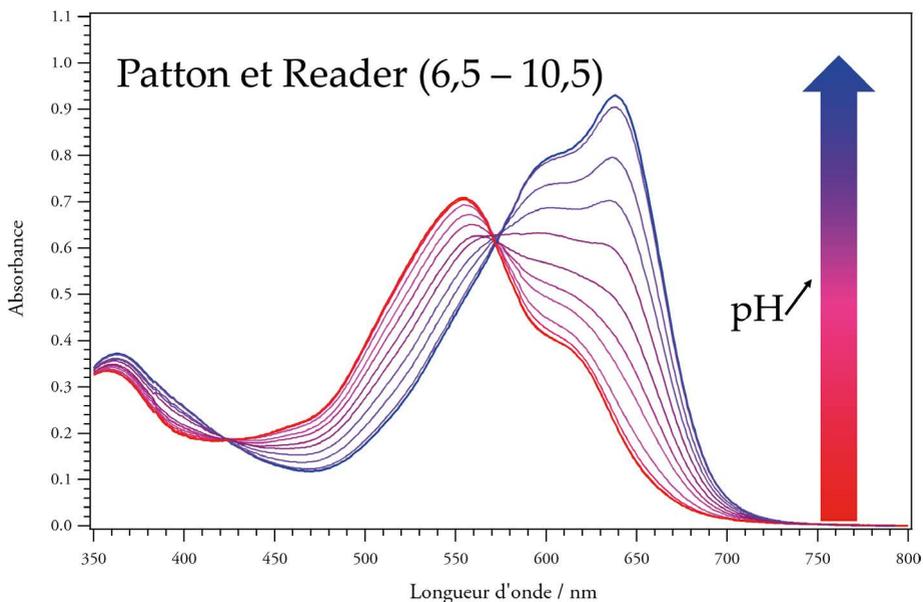


Figure 22 - Évolution des spectres d'absorption avec le pH dans le cas du PR pour la troisième acidité.

3.3.4. Détermination expérimentale du pK_{A3}

L'application du protocole décrit au sous-paragraphe 2.6. au PR pour la troisième acidité (pK_{A3} théorique de 9,0) permet d'obtenir l'évolution des spectres d'absorption donnée sur la figure 22 (cf. page ci-contre). Des valeurs de pH comprises entre 6,5 et 10,5 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 8 et 10. La longueur d'onde du maximum d'absorption vaut 554 nm et 638 nm respectivement pour les formes IndH_2^{2-} et IndH^{3-} . Un point isobestique à 572 nm est également observable.

Le tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_2^{2-}}(\lambda)}{A_{\text{IndH}^{3-}}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ pour $\lambda = 638$ nm selon la méthode 2 du sous-paragraphe 2.4.3 conduit à l'obtention d'une droite de pente $0,89 \pm 0,03$ (coefficient de corrélation $R^2 = 0,9947$) et d'ordonnée à l'origine $9,03 \pm 0,02$ (cf. figure 23). Une valeur de pK_{A3} de 9,0 est donc trouvée grâce à cette méthode. Cette valeur est identique à la valeur théorique.

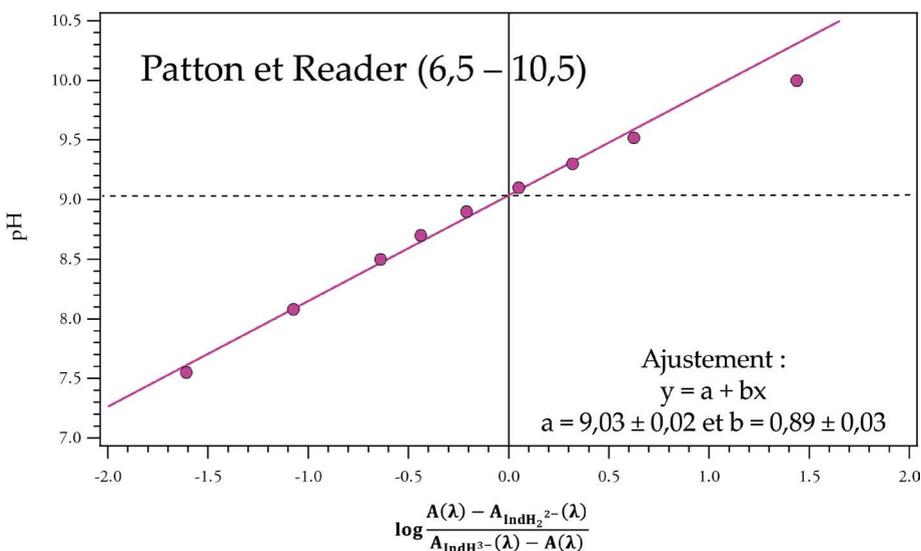


Figure 23 - Tracé de $\text{pH} = f\left(\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{IndH}_2^{2-}}(\lambda)}{A_{\text{IndH}^{3-}}(\lambda) - A(\lambda)}\right)$ dans le cas de la troisième acidité du PR.

3.3.5. Diagramme de distribution

L'utilisation des équations décrites au sous-paragraphe 2.4.2. à la longueur d'onde de 504, 554 et 638 nm à chacun des spectres détaillés sur les figures 18, 20 et 22 pour les trois premières acidités permet d'obtenir les courbes de distribution pour IndH_4^+ , IndH_3^- , IndH_2^{2-} et IndH^{3-} (cf. figure 24, page ci-après). Au croisement des courbes,

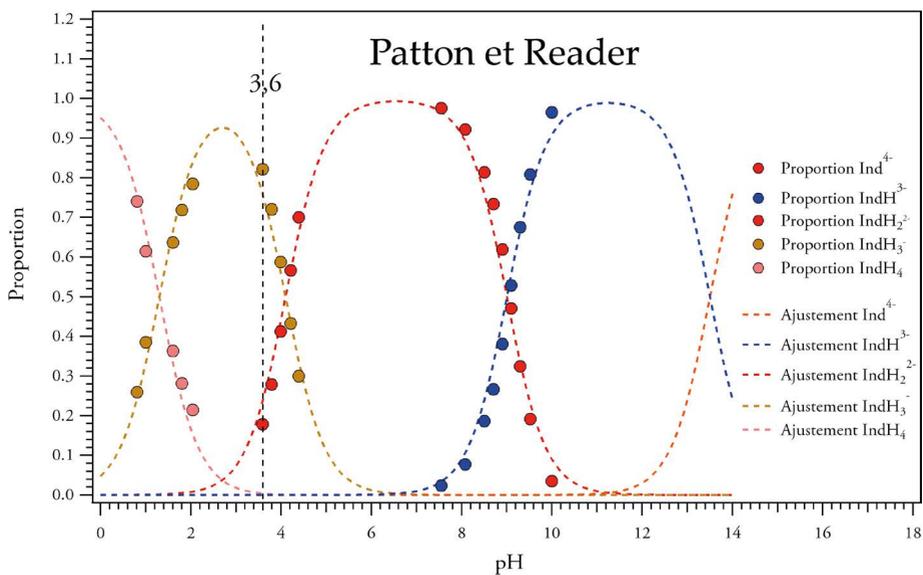


Figure 24 - Diagramme de distribution des espèces expérimental et théorique dans le cas du PR.

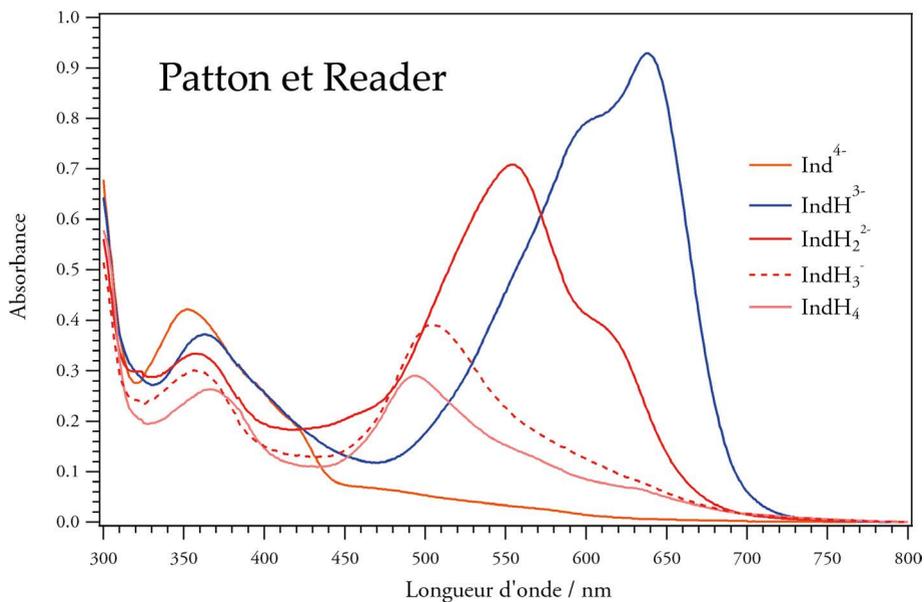


Figure 25 - Spectre d'absorption des différentes formes acido-basiques dans le cas du PR.

la proportion des formes acide et basique est identique (50 %) et l'on retrouve les pK_A déterminés précédemment (1,3, 4,1 et 9,0) 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 2.5.2. avec 1,3, 4,1, 9,0 et 13,5 pour valeur de pK_{A1} , pK_{A2} , pK_{A3} et pK_{A4} 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 supérieurs à 12 les points ne sont pas totalement fiables ce qui empêche la détermination de pK_{A4} .

3.3.6. Spectre d'absorption des différentes formes

À partir des évolutions des figures 18, 20 et 22 peuvent être extraits les spectres d'absorption des différentes formes IndH_4 , IndH_3^- , IndH_2^{2-} et IndH^{3-} pour le PR (cf. figure 25, page ci-contre). On retrouve les points isobestiques à 504 nm et 572 nm respectivement pour les couples $\text{IndH}_4/\text{IndH}_3^-$ et $\text{IndH}_2^{2-}/\text{IndH}^{3-}$. Pour le couple $\text{IndH}_3^-/\text{IndH}_2^{2-}$, on note un point isobestique à 500 nm contre 510 nm comme précédemment lié au fait que le spectre de la forme IndH_2^{2-} est issu d'un calcul reposant sur des approximations (proportions des formes en présence). Le spectre de la forme Ind^{4-} est quant à lui obtenu suite à une augmentation drastique du pH. On note un point isobestique à 352 nm et une zone entre 375 et 405 nm où les courbes se croisent pour le couple $\text{IndH}^{3-}/\text{Ind}^{4-}$.

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 :

- ◆ le pH vaut le pK_A lorsque l'acide et la base d'un couple sont en proportion équivalents (50 %) dans le diagramme de distribution ;
- ◆ par le tracé d'une droite appropriée $\text{pH} = f(\text{Absorbance})$.

Nous nous sommes concentrés dans cette deuxième partie (partie B) sur des indicateurs colorés de la famille des azonaphtalènes : le noir eriochrome T (NET) et l'indicateur de Patton et Reeder. Cette méthode peut être appliquée à d'autres indicateurs colorés.

REMERCIEMENTS

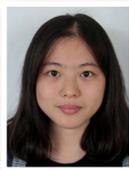
Ces expériences ont été effectuées dans le cadre d'un travail collectif (projet pédagogique) impliquant une élève de Licence 3^e année – L3 (première année de l'ENS Paris-Saclay) et un enseignant du département de chimie (Jonathan Piard). Nous tenions à remercier l'équipe technique du département de chimie pour son aide matérielle. Nous voudrions également remercier Robert Pansu pour ses précieux conseils concernant le tampon universel.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] Culture SciencesChimie, « Les indicateurs de pH » : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-indicateurs-de-ph-924>
- [2] R. W. Sabnis, *Handbook of Acid-Base Indicators*, CRC Press, 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] D. Cachau-Herreillat « Dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA (dureté d'une eau minérale) », *Des expériences de la famille Acide-Base*, p. 253-258, 2009.



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)