# Corrigé et barème – Dosage par étalonnage : absorbance et loi de Beer-Lambert

Absorbance et spectre d'absorption UV-visible ; couleur d'une espèce en solution et couleurs complémentaires ; loi de Beer-Lambert ; réaliser une gamme étalon ; déterminer une concentration par étalonnage ; limites du protocole (domaine de validité, dilution préalable).

Durée : 60 min – Calculatrice autorisée – Sur 20 points · Spe-physique-chimie 1re

## Exercice 1 – Le spectre d'un colorant ★★ *(4 pts)*

a) Le sommet de la bande se lit à $\boldsymbol{\lambda_{max} = 640\ nm}$. (1)

b) 640 nm est dans le rouge-orangé : la solution absorbe surtout le **rouge-orangé** et transmet le reste. Une seule bande : elle a la couleur complémentaire du rouge, le **cyan** (une teinte bleue). (1)

c) À **640 nm** : l'absorbance y est la plus grande, donc la mesure la plus sensible, et elle varie peu si la longueur d'onde est un peu décalée. (1)

d) Elle n'absorbe rien dans le visible : elle est **incolore**. Son absorbance est nulle quelle que soit la concentration : **impossible** de la doser par spectrophotométrie, il faut une autre méthode, par exemple un titrage. (1)

**Erreur fréquente** — Donner à la solution la couleur de λmax : une solution qui absorbe le rouge ne paraît pas rouge, elle paraît cyan.

## Exercice 2 – Appliquer la loi de Beer-Lambert ★★ *(4 pts)*

a) Une solution violette (proche du magenta) absorbe surtout la couleur complémentaire, le **vert** ; 530 nm est dans le vert (≈ 510–570 nm) : on se place au maximum d'absorption, où la mesure est la plus sensible. (1)

b) $k = A \div C = 0{,}690 \div (6{,}00 \times 10^{-5}) = \boldsymbol{1{,}15 \times 10^{4}\ L\cdot mol^{-1}}$ ; A étant sans unité, k s'exprime en $L\cdot mol^{-1}$. (1)

c) $C = A \div k = 0{,}437 \div (1{,}15 \times 10^{4}) = \boldsymbol{3{,}80 \times 10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}}$ ; l'absorbance est inférieure à celle de l'étalon, donc dans le domaine. (1)

d) A est proportionnelle à C : $A\prime = 0{,}437 \div 8 \approx \boldsymbol{5{,}46 \times 10^{-2}}$. Cette valeur faible serait peu précise à mesurer : diluer autant n'a pas d'intérêt. (1)

**Méthode** — Un seul étalon suffit pour calculer $k = A \div C$ ; ensuite $C = A \div k$, dans le domaine des étalons.

## Exercice 3 – Préparer une gamme étalon ★★ *(4 pts)*

a) $V_0 = V \times C \div C_0$ : $50{,}0 \times 2{,}00 \times 10^{-5} \div (2{,}00 \times 10^{-4}) = \mathbf{5{,}00\ mL}$ ; de même **10,0 mL** et **20,0 mL**. (1)

b) Il faudrait $50{,}0 \times 1{,}00 \times 10^{-5} \div (2{,}00 \times 10^{-4}) = \mathbf{2{,}50\ mL}$ : aucune pipette jaugée de ce volume. On dilue l'étalon à $2{,}00 \times 10^{-5}$ $mol\cdot L^{-1}$ 2 fois : **25,0 mL** complétés à 50,0 mL. (1)

c) Prélever 10,0 mL de $S_0$ à la **pipette jaugée** munie d'une propipette, les verser dans une **fiole jaugée de 50,0 mL**, compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser. (1)

d) Le blanc se fait avec une cuve remplie du **solvant seul** (eau distillée). Le coefficient k dépend de l'épaisseur de la cuve et de la longueur d'onde : changer l'une ou l'autre changerait k et fausserait la droite. (1)

**Le point clé** — Une dilution n'est réalisable exactement que si $V \times C \div C_0$ est le volume d'une pipette disponible ; sinon, on passe par une solution intermédiaire.

## Exercice 4 – Exploiter une droite d'étalonnage ★★★ *(4 pts)*

a) Rapports A ÷ C : 152 ; 152,5 ; 152,5 ; 152,2 $\text{L·mol}^{-1}$. Ils sont constants : A est proportionnelle à C, la loi est vérifiée, avec $\mathbf{k = 1{,}52 \times 10^{2}\ L{\cdot}mol^{-1}}$. (1)

b) $C = A \div k = 0{,}472 \div (1{,}52 \times 10^{2}) \approx \mathbf{3{,}11 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}}$, valeur dans le domaine d'étalonnage. (1)

c) $C_0 = 4 \times 3{,}105 \times 10^{-3} \approx \mathbf{1{,}24 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}}$. (1)

d) $A = 1{,}35$ dépasse la plus grande absorbance étalonnée (0,761) : on sort du domaine où A est proportionnelle à C, et $C = A \div k$ n'y est plus valable. Il faut **diluer** l'échantillon d'un facteur connu (par exemple 2), mesurer de nouveau, puis multiplier la concentration trouvée par ce facteur. (1)

**Erreur fréquente** — Prolonger la droite au-delà du dernier étalon : la courbe réelle s'infléchit, et la concentration calculée est trop petite.

## Exercice 5 – Le colorant bleu d'une boisson verte ★★★ *(4 pts)*

a) Le colorant jaune absorbe le **bleu**, le colorant bleu absorbe le **rouge-orangé** : la lumière transmise est surtout faite du vert, d'où la couleur **verte**. (1)

b) À **630 nm** : seul le colorant bleu y absorbe, et au maximum de sa bande. Vers 430 nm, c'est le colorant jaune qui absorbe : la mesure ne serait pas propre au colorant bleu. (1)

c) $A = 1{,}58$ dépasse 0,840 : hors domaine, inexploitable. La solution diluée ($A = 0{,}350$) est dans le domaine : $C\prime = 0{,}350 \div (1{,}40 \times 10^{4}) = 2{,}50 \times 10^{-5}\ \text{mol·L}^{-1}$, puis $C = 5 \times 2{,}50 \times 10^{-5} = \mathbf{1{,}25 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}}$. (1)

d) Avec une cuve vide, le zéro est réglé sans le solvant : l'effet du solvant sur la lumière transmise n'est pas retiré et décale de la **même valeur toutes** les absorbances. Pour $C = 0$ (eau seule), on ne lirait pas 0 : la droite **ne passe plus par l'origine** et A n'est plus proportionnelle à C. (1)

**Le point clé** — On choisit une longueur d'onde où seule l'espèce dosée absorbe, et on ne conclut que dans le domaine des étalons.

*Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).*