

Approfondissement

Absorbance et dosage par étalonnage

Validité de la loi, mélanges, transmittance, échelle de teintes, ajouts dosés

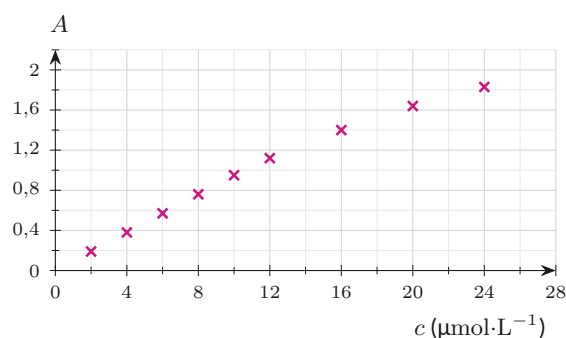
6 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 3 h · calculatrice autorisée

Exercice 1 Jusqu'où la loi de Beer-Lambert est-elle valable ? ●●●

On mesure à 664 nm, dans une cuve de largeur 1,00 cm, l'absorbance de solutions de bleu de méthylène de concentrations croissantes (figure 1 et tableau associé).

1.1 Déterminer le domaine de concentrations dans lequel la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Calculer le coefficient k de la relation $A = kc$ dans ce domaine.

1.2 Une solution X a une absorbance de 2,05. En prolongeant « à l'œil » la courbe, un élève lit $c \approx 27 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pourquoi cette lecture n'est-elle pas fiable ?



$c (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	2	4	6	8	10	12	16	20	24
A	0,19	0,38	0,57	0,76	0,95	1,12	1,40	1,64	1,83

Figure 1 — Absorbance du bleu de méthylène (points du tableau)

1.3 On dispose de pipettes jaugées de 5,0, 10,0 et 20,0 mL et de fioles jaugées de 50,0 et 100,0 mL. Proposer une dilution de X permettant de se placer au milieu du domaine de validité. La solution diluée a une absorbance de 0,57 : déterminer la concentration de X et commenter la lecture de l'élève.

Exercice 2 Transmittance et absorbance (hors programme — pour aller plus loin) ●●●

Un spectrophotomètre mesure l'intensité lumineuse I_0 reçue par le capteur à travers une cuve de solvant, puis l'intensité I à travers la cuve de solution. Il calcule la transmittance $T = I/I_0$ et affiche l'absorbance $A = \log(I_0/I) = -\log T$ (logarithme décimal, touche $\log$ de la calculatrice : $\log 10^n = n$ et $\log(xy) = \log x + \log y$).

2.1 Calculer l'absorbance d'une solution qui transmet 50 %, 10 %, puis 1 % de la lumière incidente.

2.2 On place deux cuves identiques de la même solution l'une derrière l'autre : chacune transmet la même fraction T de la lumière qu'elle reçoit. Montrer que l'absorbance de l'ensemble est le double de celle d'une cuve. Quelle partie de la loi de Beer-Lambert retrouve-t-on ainsi ?

2.3 Le capteur mesure les intensités avec une incertitude-type de 0,5 % de I_0 . Pour une solution d'absorbance 2,0, comparer I à cette incertitude. Pourquoi les mesures sont-elles peu fiables lorsque A est très grande ? lorsque A est très petite ?

Exercice 3 Deux colorants absorbant à la même longueur d'onde ●●●

Une boisson verte contient de la tartrazine (E102, notée T) et du bleu brillant (E133, noté B). On admet que l'absorbance d'un mélange est la somme des absorbances que produirait chaque colorant seul (additivité des absorbances, hors programme). Coefficients k de la relation $A = kc$, en $\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$, pour une cuve de 1,00 cm :

	T	B
à 430 nm	0,026	0,004
à 630 nm	0	0,130

Pour la boisson diluée 5 fois, on mesure $A_{430} = 0,54$ et $A_{630} = 0,65$.

- 3.1 Déterminer la concentration en bleu brillant de la boisson diluée.
- 3.2 Écrire la relation traduisant l'additivité à 430 nm, puis en déduire la concentration en tartrazine de la boisson diluée.
- 3.3 Quelle erreur relative commettrait-on sur la concentration en tartrazine en négligeant l'absorption du bleu brillant à 430 nm ?
- 3.4 Calculer les concentrations en masse des deux colorants dans la boisson : $M(T) = 534,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(B) = 792,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 4 Échelle de teintes et incertitude de type B



Un kit d'analyse pour aquarium permet de doser les ions fer : on ajoute un réactif à 5 mL d'eau et on compare la teinte obtenue à une carte de couleurs graduée en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$: 0 ; 0,10 ; 0,25 ; 0,50 ; 1,0. La teinte de l'échantillon est comprise entre celles des repères 0,25 et 0,50.

- 4.1 On retient comme résultat le milieu de l'intervalle. Lorsque la valeur vraie peut se trouver n'importe où dans un intervalle de demi-largeur a , l'incertitude-type vaut $u = a/\sqrt{3}$. Écrire le résultat de la mesure.
- 4.2 Un dosage par spectrophotométrie du même échantillon donne $0,42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ avec une incertitude-type de $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les deux résultats sont-ils compatibles ? On pourra utiliser le quotient $z = |x_1 - x_2| / \sqrt{u_1^2 + u_2^2}$, les résultats étant jugés compatibles si $z < 2$.
- 4.3 Le fabricant d'un engrais pour plantes aquatiques recommande une teneur en fer comprise entre 0,30 et $0,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Quelle méthode permet de conclure ? Conclure.

Exercice 5 La méthode des ajouts dosés (hors programme — pour aller plus loin)



Dans un vin blanc, d'autres espèces modifient légèrement la valeur du coefficient k de la relation $A = kc$: une droite d'étalonnage réalisée avec des solutions aqueuses conduit alors à un résultat faux. On utilise donc la méthode des ajouts dosés pour doser le fer du vin (sous forme de complexe coloré, mesuré à 510 nm).

Dans quatre fioles jaugées de 50,0 mL, on introduit chaque fois 10,0 mL de vin, un volume V_a d'une solution étalon de fer à $50,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, le réactif, puis de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

V_a (mL)	0	1,0	2,0	3,0
A	0,181	0,358	0,542	0,719

- 5.1 On note c_x la concentration en masse de fer du vin. Montrer que la concentration en masse de fer dans une fiole vaut $c_x/5 + c_a$, où c_a (en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) est égale à la valeur de V_a exprimée en millilitres.
- 5.2 Représenter A en fonction de c_a et modéliser les points par une droite. En déduire k , puis montrer que la droite coupe l'axe des abscisses au point d'abscisse $-c_x/5$. Déterminer c_x .
- 5.3 Avec l'étalonnage réalisé en solution aqueuse, on avait trouvé $k_{\text{eau}} = 0,200 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$. Quelle valeur de c_x aurait-on obtenue à partir de la première fiole seule ? Calculer l'erreur relative ainsi commise.

Exercice 6 Pourquoi travailler au maximum d'absorption ?



Le rouge allura (E129) a un maximum d'absorption à 504 nm. Le monochromateur d'un spectrophotomètre de lycée sélectionne la longueur d'onde affichée à 5 nm près. Pour une solution de rouge allura, on a relevé :

λ (nm)	455	460	465	499	504	509
A	0,244	0,308	0,378	0,790	0,800	0,790

- 6.1 On règle l'appareil sur 460 nm. Entre quelles valeurs l'absorbance lue peut-elle varier ? Calculer l'écart relatif maximal par rapport à la valeur à 460 nm. Même question pour un réglage sur 504 nm.
- 6.2 Donner deux raisons de choisir λ_{max} comme longueur d'onde de travail pour un dosage par étalonnage.