Loi de Beer-Lambert

10 exercices progressifs – Première spécialité Physique-Chimie
Chapitre : spectrophotométrie et dosage par étalonnage

Rappels

• Absorbance : $A = \log(I_0 / I) = -\log T$, avec la transmittance $T = I / I_0$ (A est sans unité).

• **Loi de Beer-Lambert** : $A = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot c$, avec ε en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, ℓ (longueur de cuve) en cm et c en $mol \cdot L^{-1}$. Pour une cuve et une longueur d'onde fixées : $A = k \cdot c$ ($k = \varepsilon \cdot \ell$).

• Validité : solution diluée, lumière monochromatique, A de l'ordre de 1 au maximum (au-delà, on dilue).

• Dilution : $c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot V_1$; facteur de dilution $F = c_0 / c_1 = V_1 / V_0$.

• Quantité de matière et masse : $n = c \cdot V$; $m = n \cdot M$.

Niveau 1 – Applications directes

Exercice 1 – Absorbance d'une solution de permanganate

Une solution de permanganate de potassium, de concentration $c = 2{,}0 \times 10^{-4}$ $mol \cdot L^{-1}$, est placée dans une cuve de longueur $\ell = 1{,}0$ cm. À λ = 525 nm, le coefficient d'absorption molaire des ions permanganate vaut $\varepsilon = 2{,}3 \times 10^{3}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

1. Calculer l'absorbance A de la solution.

2. Quelle serait l'absorbance si la concentration était divisée par 2 ?

3. Quelle serait l'absorbance avec la concentration initiale et une cuve de 2,0 cm ?

4. Quelle concentration maximale permet de rester à $A \leq 1{,}0$ avec la cuve de 1,0 cm ?

Exercice 2 – Transmittance et coefficient d'absorption molaire

Un faisceau lumineux d'intensité $I_0 = 100$ (unité arbitraire) traverse une cuve de 1,0 cm contenant une solution colorée de concentration $c = 1{,}5 \times 10^{-4}$ $mol \cdot L^{-1}$. L'intensité transmise est $I = 25$.

1. Calculer la transmittance T de la solution.

2. En déduire son absorbance A.

3. Calculer le coefficient d'absorption molaire ε de l'espèce colorée.

4. On remplace la cuve par une cuve de 2,0 cm. Calculer la nouvelle absorbance, puis la nouvelle transmittance.

Exercice 3 – Concentration d'une solution de sulfate de cuivre

On mesure, à λ = 800 nm et dans une cuve de 1,0 cm, l'absorbance d'une solution de sulfate de cuivre : A = 0,60. À cette longueur d'onde, $\varepsilon(Cu^{2+}) = 12$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

1. Calculer la concentration c en ions cuivre(II) de la solution.

2. On a préparé 100,0 mL de cette solution à partir de sulfate de cuivre pentahydraté $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ($M = 249{,}7$ $g \cdot mol^{-1}$). Calculer la masse de solide dissoute.

Niveau 2 – Étalonnage, dilution, spectre

Exercice 4 – Droite d'étalonnage d'un colorant bleu

On dispose de cinq solutions étalons d'un colorant bleu (bleu patenté V, E131). L'absorbance est mesurée à λ_{max} dans une cuve de 1,0 cm :

c (µmol·L^{-1})	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
A	0,12	0,25	0,37	0,49	0,62

1. Tracer A = f(c) (c en µmol·L^{-1}). La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ? Justifier.

2. Déterminer le coefficient directeur de la droite, puis en déduire k en L·mol^{-1} et le coefficient ε.

3. Une solution inconnue de ce colorant a une absorbance A = 0,43. Déterminer sa concentration.

Exercice 5 – Dilution puis dosage dans une boisson

Partie A. On dispose d'une solution mère S_0 d'un colorant alimentaire de concentration $c_0 = 1{,}0\times10^{-3}$ mol·L^{-1}. On veut préparer 50,0 mL d'une solution fille de concentration $c_1 = 4{,}0\times10^{-5}$ mol·L^{-1}.

Partie B. Une boisson contenant ce même colorant est diluée 10 fois. L'absorbance de la boisson diluée est A = 0,36 (cuve de 1,0 cm). Pour ce colorant, $\varepsilon = 1{,}2\times10^{4}$ L·mol^{-1}·cm^{-1}.

1. Calculer le facteur de dilution, puis le volume de solution mère à prélever. Quelle verrerie utiliser ?

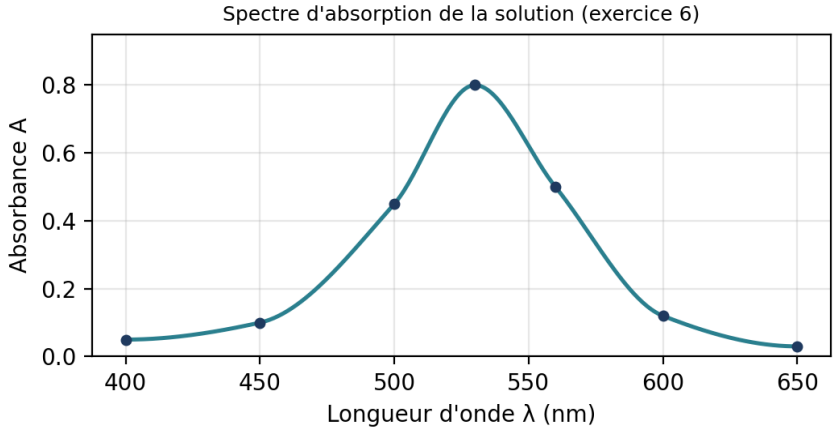
2. Calculer l'absorbance attendue pour la solution fille (cuve de 1,0 cm).

3. Calculer la concentration en colorant de la boisson diluée, puis celle de la boisson d'origine.

4. Pourquoi dilue-t-on la boisson avant la mesure ?

Exercice 6 – Choisir la longueur d'onde de travail

On a relevé le spectre d'absorption d'une solution colorée de concentration $c = 1{,}6\times10^{-4}$ mol·L^{-1} (cuve de 1,0 cm) :



1. Déterminer la longueur d'onde λ_{max} du maximum d'absorption.

2. Pourquoi se place-t-on à λ_{max} pour réaliser un dosage par spectrophotométrie ?

3. Quelle est la couleur de la solution ? (aide : cercle chromatique, couleurs complémentaires)

4. Calculer ε à λ_{max}.

5. Une autre solution du même composé donne A = 2,6 à λ_{max}. Peut-on utiliser cette mesure telle quelle ? Que faire ?

Niveau 3 – Situations réelles

Exercice 7 – Le taux d'alcoolémie dans le sang

Pour estimer l'alcoolémie, on prélève 1,00 mL de sang. L'éthanol C_2H_6O qu'il contient est entièrement transféré dans $V_1 = 5{,}0$ mL de solution acidifiée de dichromate de potassium ($2K^+$, $Cr_2O_7^{2-}$), orange, de concentration $c_1 = 4{,}0\times10^{-3}$ mol·L^{-1}, en excès. La réaction, totale, a pour équation :

$$\mathbf{2\ Cr_2O_7^{2-} + 16\ H^+ + 3\ C_2H_6O \rightarrow 4\ Cr^{3+} + 3\ C_2H_4O_2 + 11\ H_2O}$$

Le volume est ensuite ajusté à 100,0 mL avec de l'eau. À 350 nm, on suppose que seuls les ions dichromate absorbent. Mesure dans une cuve de 1,00 cm : A = 0,40. Données : $\varepsilon(Cr_2O_7^{2-}) = 3{,}1\times10^3$ L·mol^{-1}·cm^{-1} ; $M(C_2H_6O) = 46{,}0$ g·mol^{-1}.

1. Calculer la quantité de matière initiale n_1 en ions dichromate.

2. Calculer la concentration, puis la quantité de matière d'ions dichromate restant dans la solution de 100,0 mL (conserver 3 chiffres significatifs).

3. En déduire la quantité d'ions dichromate consommés.

4. Calculer la quantité d'éthanol présente dans les 1,00 mL de sang, puis sa masse.

5. En déduire l'alcoolémie en g·L^{-1}. La limite légale pour un conducteur est de 0,50 g·L^{-1} de sang : le résultat la dépasse-t-il ?

Exercice 8 – Dose journalière admissible : le bonbon bleu

Un bonbon bleu de masse 3,5 g contient comme seul colorant le bleu patenté V (E131). On le dissout dans une fiole jaugée de 50,0 mL (solution S), puis on dilue S dix fois (solution S'). L'absorbance de S' vaut A = 0,31 à λ_{max} (cuve de 1,0 cm). On utilise l'étalonnage de l'exercice 4 : $k = 6{,}2\times10^4$ L·mol^{-1}.

Données : M(E131) = 582,7 g·mol^{-1} ; dose journalière admissible (DJA) prise égale à 2,5 mg par kg de masse corporelle et par jour (valeur de l'énoncé) ; enfant de 30 kg.

1. Calculer la concentration c' en colorant de S'.

2. En déduire la concentration c de S.

3. Calculer la quantité de matière, puis la masse de colorant contenue dans un bonbon.

4. Calculer la DJA de l'enfant, en mg par jour.

5. Combien de bonbons identiques l'enfant peut-il consommer par jour sans dépasser la DJA ? Commenter.

Exercice 9 – Sujet de synthèse : composition d'un bonbon jaune

Étiquette : sucre, sirop de glucose, acidifiant (acide citrique), arômes, colorant : tartrazine (E102). On veut vérifier la masse de tartrazine contenue dans un bonbon jaune de masse 2,8 g.

Étalonnage (λ = 427 nm, cuve de 1,0 cm) :

c (µmol·L^{-1})	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
A	0,13	0,27	0,40	0,53	0,67

1. Tracer la droite d'étalonnage A = f(c) et en déduire k (en L·mol^{-1}).

2. Expliquer pourquoi le sucre et l'acide citrique ne perturbent pas la mesure (le sirop de glucose et les arômes sont supposés non absorbants à 427 nm).

3. Protocole : le bonbon est dissous dans une fiole jaugée de 100,0 mL (solution S), puis S est diluée 10 fois (solution S'). On mesure A(S') = 0,24. Déterminer la concentration de S', puis celle de S.

4. Calculer la masse de tartrazine dans le bonbon (M = 534,4 g·mol^{-1}) et la comparer à la masse du bonbon (en pourcentage).

5. La DJA de la tartrazine est prise égale à 10 mg·kg^{-1}·j^{-1} (valeur de l'énoncé). Quel nombre maximal de bonbons un enfant de 20 kg peut-il manger en une journée ?

6. Esprit critique : la mesure A(S') = 0,24 est-elle dans le domaine de validité de l'étalonnage ? Citer deux sources d'incertitude du protocole.

Exercice 10 – Problème : alcoolémie prévue et absorbance attendue

Un étudiant de 70 kg boit 3 verres standard d'alcool (un verre standard contient 10 g d'éthanol pur) à jeun. Estimation de l'alcoolémie par la formule de Widmark simplifiée (sans élimination) : C (g·L^{-1}) = $m_{éthanol}$ / (r × P), avec P la masse corporelle en kg et r = 0,70 pour un homme (0,60 pour une femme).

Un prélèvement de 1,00 mL de son sang est analysé avec **le protocole de l'exercice 7** (mêmes volumes, mêmes concentrations, même ε).

1. Calculer l'alcoolémie estimée de l'étudiant.

2. Prévoir l'absorbance A que l'on mesurerait pour ce prélèvement.

3. Calculer l'absorbance correspondant à la limite légale de 0,50 g·L^{-1}, puis à 0,20 g·L^{-1} (permis probatoire).

4. L'absorbance augmente-t-elle ou diminue-t-elle quand l'alcoolémie augmente ? Expliquer à l'aide de l'équation de réaction.

5. Conclure : cet étudiant peut-il conduire ?

Corrigés

Niveau 1

Exercice 1

1. $A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c = 2{,}3\times10^{3} \times 1{,}0 \times 2{,}0\times10^{-4} = \mathbf{0{,}46}$.
2. A est proportionnelle à c : $A = 0{,}46 / 2 = \mathbf{0{,}23}$.
3. A est proportionnelle à ℓ : $A = 0{,}46 \times 2 = \mathbf{0{,}92}$.
4. $c = A / (\varepsilon \cdot \ell) = 1{,}0 / (2{,}3\times10^{3} \times 1{,}0) = \mathbf{4{,}3\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}}$.

Exercice 2

1. $T = I / I_0 = 25 / 100 = \mathbf{0{,}25}$ (25 %).
2. $A = -\log T = \log 4 = \mathbf{0{,}60}$.
3. $\varepsilon = A / (\ell \cdot c) = 0{,}60 / (1{,}0 \times 1{,}5\times10^{-4}) = \mathbf{4{,}0\times10^{3}\ L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}}$.
4. ℓ doublée donc $A = 2 \times 0{,}60 = \mathbf{1{,}20}$; $T = 10^{-1{,}20} = \mathbf{0{,}063}$ (6,3 %).

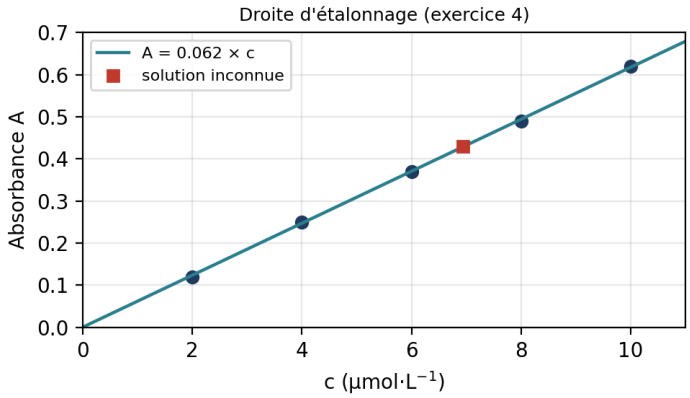
Exercice 3

1. $c = A / (\varepsilon \cdot \ell) = 0{,}60 / (12 \times 1{,}0) = \mathbf{5{,}0\times10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}}$.
2. $n = c \cdot V = 5{,}0\times10^{-2} \times 0{,}1000 = 5{,}0\times10^{-3}$ mol ; $m = n \cdot M = 5{,}0\times10^{-3} \times 249{,}7 = \mathbf{1{,}25\ g}$.

Niveau 2

Exercice 4

1. Les points sont alignés sur une droite passant par l'origine : A est proportionnelle à c, la loi de Beer-Lambert est vérifiée ($A/c \approx 0{,}062$ µmol^{-1}·L pour chaque point).
2. Coefficient directeur $\approx 0{,}062$ µmol^{-1}·L $= 6{,}2\times10^{4}$ L·mol^{-1} donc $k = \mathbf{6{,}2\times10^{4}\ L\cdot mol^{-1}}$; avec ℓ = 1,0 cm, $\varepsilon = \mathbf{6{,}2\times10^{4}\ L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}}$.
3. $c = A / k = 0{,}43 / 0{,}062 = \mathbf{6{,}9\ \mu mol\cdot L^{-1}}$ (lecture graphique équivalente).



Exercice 5

1. $F = c_0 / c_1 = 1{,}0\times10^{-3} / 4{,}0\times10^{-5} = \mathbf{25}$; $V_0 = V_1 / F = 50{,}0 / 25 = \mathbf{2{,}0\ mL}$. Verrerie : pipette jaugée de 2,0 mL (munie d'une propipette) et fiole jaugée de 50,0 mL ; compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis homogénéiser.

2. $A = \varepsilon\cdot\ell\cdot c_1 = 1{,}2\times10^{4} \times 1{,}0 \times 4{,}0\times10^{-5} = \mathbf{0{,}48}$.

3. $c_{dil} = A / (\varepsilon\cdot\ell) = 0{,}36 / 1{,}2\times10^{4} = 3{,}0\times10^{-5}$ mol·L^{-1} ; $c_{boisson} = 10 \times c_{dil} = \mathbf{3{,}0\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}}$.

4. Sans dilution, A = 3,6 : bien au-delà du domaine de validité ($A \lesssim 1$), la mesure ne serait pas proportionnelle à c.

Exercice 6

1. $\lambda_{max} \approx \mathbf{530\ nm}$ (A = 0,80).

2. C'est là que l'absorbance est maximale : la mesure est la plus sensible (meilleure précision pour de faibles variations de c) et la droite d'étalonnage a la plus grande pente.

3. La solution absorbe vers 530 nm (vert) : elle apparaît de la couleur complémentaire, **magenta** (rouge-violet).

4. $\varepsilon = A / (\ell\cdot c) = 0{,}80 / (1{,}0 \times 1{,}6\times10^{-4}) = \mathbf{5{,}0\times10^{3}\ L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}}$.

5. Non : A = 2,6 est trop élevée (au-delà du domaine de validité, peu de lumière traverse la cuve). Il faut diluer la solution, mesurer à nouveau, puis multiplier par le facteur de dilution.

Niveau 3

Exercice 7

1. $n_1 = c_1\cdot V_1 = 4{,}0\times10^{-3} \times 5{,}0\times10^{-3} = \mathbf{2{,}0\times10^{-5}\ mol}$.

2. $c_{res} = A / (\varepsilon\cdot\ell) = 0{,}40 / (3{,}1\times10^{3} \times 1{,}00) = 1{,}29\times10^{-4}$ mol·L^{-1} ; $n_{res} = c_{res} \times 0{,}1000 = \mathbf{1{,}29\times10^{-5}\ mol}$.

3. $n_{consommé} = n_1 - n_{res} = 2{,}0\times10^{-5} - 1{,}29\times10^{-5} = \mathbf{7{,}1\times10^{-6}\ mol}$.

4. D'après l'équation, $n(\text{éthanol}) = (3/2) \times n_{consommé} = 1{,}5 \times 7{,}1\times10^{-6} = \mathbf{1{,}06\times10^{-5}\ mol}$; $m = n\cdot M = 1{,}06\times10^{-5} \times 46{,}0 = 4{,}9\times10^{-4}$ g.

5. Pour 1,00 mL de sang : alcoolémie $= 4{,}9\times10^{-4}$ g / $1{,}00\times10^{-3}$ L = $\mathbf{0{,}49\ g\cdot L^{-1}}$. Ce résultat est juste en dessous de la limite de 0,50 g·L^{-1} ; compte tenu des incertitudes de mesure, on ne peut pas affirmer que la limite est respectée avec certitude.

Exercice 8

1. $c' = A / k = 0{,}31 / 6{,}2\times10^{4} = \mathbf{5{,}0\times10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}}$.

2. $c = 10 \times c' = \mathbf{5{,}0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}}$.

3. $n = c\cdot V = 5{,}0\times10^{-5} \times 50{,}0\times10^{-3} = 2{,}5\times10^{-6}$ mol ; $m = n\cdot M = 2{,}5\times10^{-6} \times 582{,}7 = 1{,}46\times10^{-3}$ g = **1,46 mg** par bonbon.

4. DJA = 2,5 × 30 = **75 mg par jour**.

5. 75 / 1,46 ≈ 51,4 donc au maximum **51 bonbons** par jour (on arrondit à l'entier inférieur). Commentaire : ce nombre est très élevé pour ce seul bonbon, mais l'enfant peut consommer le même colorant dans d'autres produits (boissons, glaces, sirops) ; la DJA concerne le total journalier.

Exercice 9

1. Les points sont alignés sur une droite passant par l'origine, de coefficient directeur ≈ 0,0267 $\mu mol^{-1}\cdot L$, soit k ≈ **$2{,}67\times10^{4}$ $L\cdot mol^{-1}$**.

2. Le sucre et l'acide citrique sont incolores : ils n'absorbent pas dans le visible, donc n'ajoutent rien à l'absorbance à 427 nm.

3. c(S') = A / k = 0,24 / $2{,}67\times10^{4}$ = $9{,}0\times10^{-6}$ $mol\cdot L^{-1}$; c(S) = 10 × c(S') = **$9{,}0\times10^{-5}$ $mol\cdot L^{-1}$**.

4. n = c(S) × V = $9{,}0\times10^{-5}$ × 0,1000 = $9{,}0\times10^{-6}$ mol ; m = n·M = $9{,}0\times10^{-6}$ × 534,4 = $4{,}8\times10^{-3}$ g = **4,8 mg**, soit $4{,}8\times10^{-3}$ / 2,8 ≈ **0,17 %** de la masse du bonbon.

5. DJA de l'enfant = 10 × 20 = 200 mg ; 200 / 4,8 ≈ 41,7 donc **41 bonbons** au maximum.

6. A(S') = 0,24 est compris entre les valeurs de l'étalonnage (0,13 à 0,67) : mesure valide. Sources d'incertitude possibles : dissolution incomplète du bonbon, précision de la verrerie (dilution), lecture de l'absorbance, ajustement de la droite d'étalonnage, absorption éventuelle d'autres ingrédients.

Exercice 10

1. m = 3 × 10 = 30 g ; C = 30 / (0,70 × 70) = **0,61 $g\cdot L^{-1}$**.

2. Dans 1,00 mL : n(éthanol) = $0{,}61\times10^{-3}$ / 46,0 = $1{,}33\times10^{-5}$ mol ; n(dichromate consommé) = (2/3) × $1{,}33\times10^{-5}$ = $8{,}9\times10^{-6}$ mol ; n_{res} = $2{,}0\times10^{-5}$ − $8{,}9\times10^{-6}$ = $1{,}11\times10^{-5}$ mol ; c_{res} = $1{,}11\times10^{-4}$ $mol\cdot L^{-1}$; A = $3{,}1\times10^{3}$ × 1,00 × $1{,}11\times10^{-4}$ = **0,35**.

3. Même calcul : pour 0,50 $g\cdot L^{-1}$: n(éthanol) = $1{,}09\times10^{-5}$ mol, n_{res} = $1{,}27\times10^{-5}$ mol, A = **0,40** ; pour 0,20 $g\cdot L^{-1}$: n(éthanol) = $4{,}35\times10^{-6}$ mol, n_{res} = $1{,}71\times10^{-5}$ mol, A = **0,53**.

4. L'absorbance **diminue** quand l'alcoolémie augmente : plus il y a d'éthanol, plus il consomme d'ions dichromate (orange, absorbants), et plus il se forme d'ions Cr^{3+} (qui n'absorbent pas à 350 nm dans le modèle).

5. A = 0,35 est inférieure à 0,40 (seuil de 0,50 $g\cdot L^{-1}$) : l'alcoolémie dépasse la limite légale (0,61 $g\cdot L^{-1}$). **Il ne peut pas conduire.**

Remarque pour l'enseignant(e) : les valeurs de ε, de DJA et le protocole de dosage de l'éthanol sont simplifiés et choisis pour l'exercice. Avant diffusion aux élèves, vérifiez-les si vous souhaitez des données officielles (par exemple les DJA publiées par l'EFSA). Les résultats numériques sont calculés avec les valeurs non arrondies ; de légères différences de dernier chiffre sont normales.