

Une approche quantitative de la loi de Beer-Lambert avec un smartphone

Première partie

par **Renaud MATHEVET**^{1,2}, **Étienne JAMMES**¹, **Charlotte FABRE**¹, **Nabil LAMRANI**¹,
Sabine MARTIN¹, **Jean-Paul CASTRO**¹, **Patrice MARCHOU**¹

1 - Groupe recherche-formation « Smartphone instrument de mesure »

Institut de recherche pour l'enseignement des sciences (IRES)⁽¹⁾

Université Paul Sabatier - 31062 Toulouse Cedex 9

2 - Laboratoire national des champs magnétiques intenses
LNCMI-CNRS, UGA, UPS, INSA, EMFL - 31400 Toulouse et 38042 Grenoble

patrice.marchou@neuf.fr

et **Sebastian STAACKS**

2nd Institute of Physics A of the RWTH Aachen University
Aix-la-Chapelle (Allemagne)⁽²⁾

LE GROUPE recherche-formation « Smartphone instrument de mesure » de l'Institut de recherche pour l'enseignement des sciences (IRES) de Toulouse a pour vocation de produire des ressources à destination de la communauté enseignante en sciences expérimentales et mathématiques, au sens large et à tous niveaux, à partir des fonctionnalités offertes par ces compagnons désormais indispensables du quotidien que sont les smartphones. Toutefois, nous voulons montrer qu'au-delà des aspects indéniablement attractifs voire ludiques propres à motiver le jeune public, un réel usage scientifique est permis par la qualité intrinsèque des capteurs intégrés. Nous illustrons notre démarche par une étude détaillée de l'absorption de la lumière, si utile en chimie et biologie, et sa comparaison avec les modèles physiques classiques. Nous présentons les mesures et incertitudes associées permettant une confrontation quantitative avec la loi de Beer-Lambert.

INTRODUCTION

L'étude quantitative des couleurs, ou colorimétrie, est un sujet très largement pluridisciplinaire. On l'utilise couramment en chimie et en biologie analytiques pour la détermination des concentrations de molécules ou cellules d'intérêt. Du côté de la physique se posent les questions du mécanisme d'interaction lumière-matière et de la conservation de l'énergie tant des points de vue ondulatoire que corpusculaire. Par ailleurs, en ce qui concerne les mathématiques, le sujet fait naturellement apparaître les

(1) <https://ires.univ-tlse3.fr/sim/>

(2) <https://phyphox.org/>

fonctions exponentielle et logarithme qui trouvent ainsi une application concrète. Son étude a donc toute sa pertinence que ce soit aux niveaux pré ou post-bac.

L'usage du smartphone à des fins pédagogiques s'est largement répandu depuis quelques années du collège à l'université (cf. bibliographie) au point qu'il apparaît désormais explicitement dans les nouveaux programmes de physique-chimie du lycée. Les avantages souvent avancés dans les articles sur le sujet sont multiples : aspect ludique pour les élèves, coût modique... Nous voulons montrer ici que l'on peut obtenir, en outre, de véritables mesures de qualité scientifique.

L'article qui suit se découpe ainsi : nous faisons dans un premier temps un bref rappel théorique qui a pour but de fixer les notations et naturellement guider l'élaboration du protocole. Dans la section expérimentale, nous présentons le matériel employé, sa mise en œuvre et sa caractérisation. Nous en venons ensuite aux résultats expérimentaux proprement dits. Nous proposons enfin une étude relativement exhaustive dont tout ou partie peut être réinvestie dans des séquences pédagogiques à différents niveaux d'enseignement.

1. LOI DE BEER-LAMBERT

Nous détaillons dans la deuxième partie de cet article⁽³⁾ un modèle qui établit la loi de Beer-Lambert qui décrit la décroissance de l'intensité $I(z)$ d'un faisceau lumineux lors de sa propagation sur une distance z dans un milieu matériel :

$$I(z) = I(0) \exp[-\sigma n z]. \quad (1)$$

La section efficace σ caractérise l'interaction rayonnement/matière et n désigne la densité de diffuseurs dans le milieu.

Il apparaît une loi de décroissance exponentielle, peu intuitive à manipuler. Il est alors naturel de prendre le logarithme de l'équation (1) et d'introduire l'absorbance A :

$$A = -\log [I(z)/I(0)]. \quad (2)$$

En chimie, l'usage est d'utiliser un logarithme décimal dans l'équation (2) et les grandeurs ε (coefficient d'absorption molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et c (concentration de la solution en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en lieu et place de σ et n . Pour un échantillon de matière de longueur totale L (en cm), l'absorbance est alors :

$$A = \varepsilon c L. \quad (3)$$

L'absorbance ainsi définie est un concept plus facile à utiliser : l'absorbance de deux cuves successives est la somme de leurs absorbances, l'absorbance d'un mélange est la somme des absorbances des constituants.

(3) **NDLR** : La seconde partie sera publiée dans *Le Bup* n° 1019 de décembre 2019.

2. EXPÉRIMENTATIONS

2.1. Conception de l'expérience

2.1.1. Application utilisée

Nous utilisons l'application gratuite *Phyphox* [2] développée par l'un d'entre nous à l'Université d'Aix-la-Chapelle. Elle est très simple de mise en œuvre, elle permet de récupérer facilement les données de plusieurs smartphones qui peuvent être, le cas échéant, commandés à distance depuis le même ordinateur. Nous utilisons en effet systématiquement deux smartphones, notés SmP et SmS dans la suite, à titre de comparaison des performances.

L'application possède un module «Light» qui donne une valeur numérique liée à l'éclairement global sur le capteur de lumière (Light Meter) du smartphone⁽⁴⁾ (cf. figure 1A).



Figure 1 - **A**) Image des LEDs vertes de la source sur les capteurs de lumière des smartphones ; **B**) Polariseur et analyseur pour l'étude de la linéarité des capteurs ; **C**) Transparents verts sur les capteurs, éclairage en lumière verte.

2.1.2. Éclairage

Comme on le détaille dans la seconde partie de l'article, l'interaction matière-

(4) Ce type de capteur n'est pas disponible sur tous les modèles, en particulier sur certains iPhones. Ces capteurs, essentiellement utilisés pour adapter l'intensité de l'écran aux conditions ambiantes, sont de qualité variable. Ceux des appareils Samsung S9 et A3 que nous avons utilisés sont très performants, mais nous constaterons dans la suite (cf. sous-paragraphe 2.2.) qu'ils ne sont pas étalonnés.

rayonnement dépend de la fréquence de l'onde incidente. Il faut donc se placer dans des conditions quasi monochromatiques. Les protocoles qui utilisent la lumière ambiante ou issue d'une lampe blanche sont donc à proscrire.

Comme source, nous utilisons un projecteur de jardin RVB à LED de modèle tout à fait courant (cf. figure 2A). Très bon marché, il est constitué de trois séries de LEDs relativement monochromatiques (cf. figure 2B). Munis d'une télécommande le projecteur permet de nombreuses combinaisons de couleurs. Il est fixé par une pince à une potence de chimie, faisceau orienté vers la table sur laquelle sont fixés les smartphones par un peu de patafix pour une meilleure stabilité du montage.

2.1.3. Échantillons

Habituellement, on analyse des solutions liquides de diverses concentrations dans des cellules de spectroscopie de longueur normalisée. Un protocole expérimental plus simple à mettre en œuvre consiste à utiliser des films transparents colorés c'est-à-dire des solutions solides (cf. figure 2c) [5]. On fait alors varier l'épaisseur traversée en augmentant le nombre de couches (cf. figure 1c, page précédente). Rappelons que c'est le produit cL ou nL de la densité volumique n de diffuseurs par la longueur L du milieu qui intervient dans la loi de Beer-Lambert. Les deux techniques sont donc équivalentes dans leur principe.

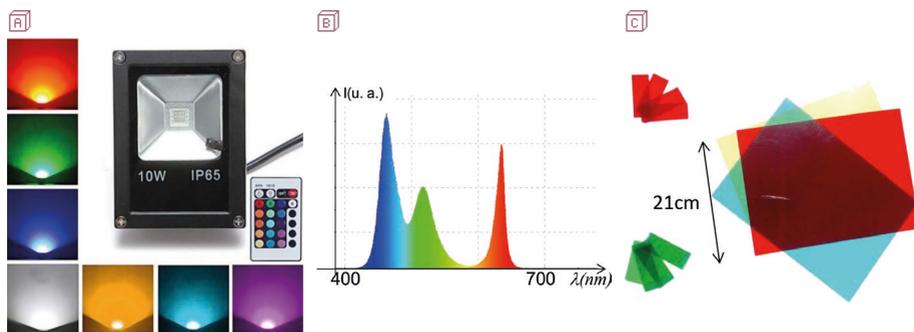


Figure 2 - (A) Projecteur utilisé et sa télécommande ; (B) Spectre d'émission des trois jeux de LEDs. Rouge : 630 ± 8 nm, vert : 514 ± 14 nm, bleu : 448 ± 10 nm ; (C) Transparents colorés : à droite sous forme de feuilles A4, à gauche les échantillons rouges et verts utilisés.

2.2. Évaluation des performances des capteurs

2.2.1. Comparaison des réponses spectrales

Dans cette première expérience, les smartphones sont utilisés l'un après l'autre. On allume tout d'abord la composante rouge du projecteur. On déplace le smartphone jusqu'à la zone la plus fortement éclairée. On note la valeur de l'éclairement maximal.

On recommence pour l'autre smartphone puis pour les composantes verte et bleue du projecteur. Les valeurs pour les différents canaux sont ensuite normalisées par la somme des valeurs des trois canaux pour obtenir une sensibilité spectrale relative afin de comparer les résultats donnés par les deux smartphones.

On constate sur la figure 3A que les réponses spectrales des capteurs sont très différentes : SmP et SmS sont équivalents dans le rouge, SmP beaucoup plus sensible que SmS dans le vert et inversement dans le bleu. Il est donc illusoire de comparer des valeurs issues de deux smartphones différents et même des différents canaux d'un même smartphone. Nous ne prendrons en compte dans la suite que les variations relatives des lectures et les traiterons séparément pour chaque smartphone⁽⁵⁾.

2.2.2. Répétabilité des mesures

Les smartphones sont orientés de sorte que leurs capteurs de lumière soient les plus proches possible. On peut y poser dessus simultanément le même échantillon de transparent coloré (cf. figure 1c). On répète vingt-cinq fois l'expérience avec une seule épaisseur de transparent rouge en lumière rouge. On obtient les séries de mesures présentées sur la figure 3B.

Notons tout d'abord qu'il s'agit en soi d'une bonne expérience pédagogique d'introduction aux incertitudes expérimentales, rapide et facile à mettre en œuvre. Il s'agit d'incertitudes de type A : la même expérience est répétée un grand nombre de fois, dans les mêmes conditions et pourtant les résultats obtenus sont différents. On en tire une statistique (cf. figure 3c) dont on extrait une valeur moyenne et un écart type. Rapporté à la valeur moyenne il est une estimation de l'incertitude relative type que nous aurons sur chacune des mesures individuelles que nous prendrons par la suite. Nous obtenons 3,1 % pour SmP et 1,3 % pour SmS.

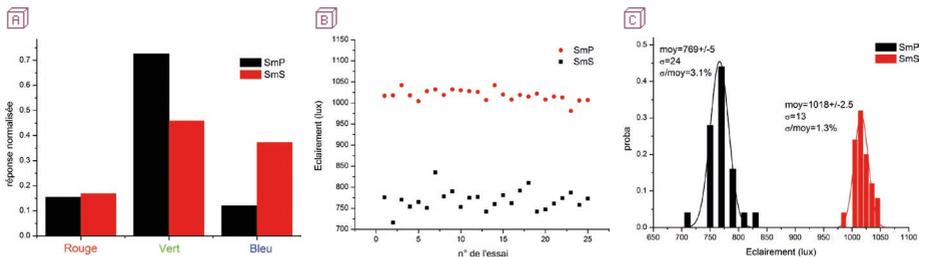


Figure 3 - **A**) Sensibilité spectrale relative des deux smartphones ; **B**) Répétabilité de la mesure de la transmission à travers un seul transparent ; **C**) Statistiques pour les vingt-cinq répétitions de la mesure.

(5) Nous n'avons pas eu la possibilité de comparer, entre eux, deux smartphones d'un même modèle.

Il est difficile d'imaginer que l'expérimentateur aurait plus systématiquement mal repositionné l'échantillon sur SmP que sur SmS pour expliquer la plus grande dispersion des valeurs lues sur SmP. La dispersion des valeurs provient donc probablement des capteurs et des conditions d'éclairage. Nous verrons dans la seconde partie de cet article une technique plus avancée d'estimation du bruit de mesure.

2.2.3. Linéarité des capteurs

Avant de réaliser des mesures quantitatives, il convient de s'assurer de la linéarité de la réponse des capteurs. Il s'agit donc de faire varier l'éclairement incident de façon contrôlée et de le comparer aux valeurs affichées. Nous avons pour cela utilisé un polariseur et un analyseur tourné d'un angle α variable (Ovio A6110, cf. figure 1B).

La loi de Malus stipule que l'éclairement varie comme $\cos^2 \alpha$. Le résultat est présenté sur la figure 4A sur laquelle on a fait figurer un ajustement par une loi du type $A \cos^2(\alpha - \alpha_0) + \gamma_0$. Il est ici nécessaire d'introduire les paramètres supplémentaires α_0 (on n'est pas sûr que les polariseurs soient bien croisés quand on affiche 0°) et γ_0 (il y a un peu de lumière parasite et l'extinction n'est pas totale).

La qualité de l'ajustement et la linéarité des capteurs se jugent aux résidus c'est-à-dire aux différences entre les valeurs mesurées et la loi ajustée (cf. figure 4B). Ceux-ci présentent une distribution apparemment aléatoire autour de 0, sans tendance à s'aligner plus ou moins sur une courbe ce qui aurait trahi une non-linéarité des capteurs. Il ne semble pas y avoir non plus de corrélation des résidus des deux capteurs ce qui aurait révélé des erreurs de manipulation. Enfin, l'amplitude des déviations ($< 1\%$) est compatible avec les incertitudes évaluées précédemment (cf. figure 3c).

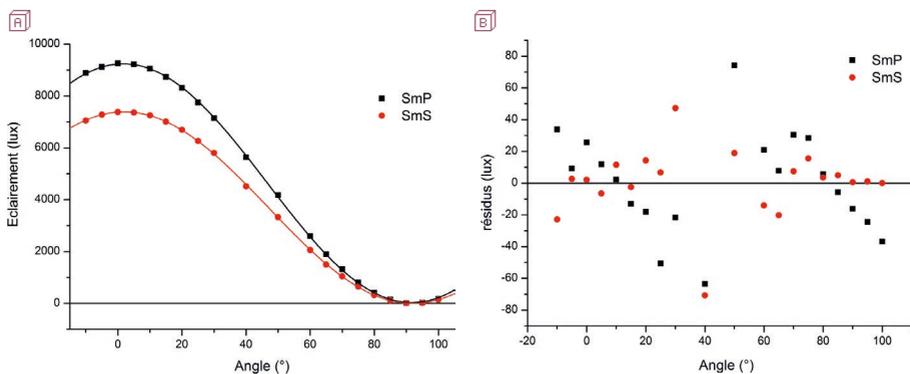


Figure 4 - **A**) Éclairements transmis en fonction de l'angle entre polariseur et analyseur et ajustements ; **B**) Résidus apparemment aléatoires sauf peut-être les mesures à 40° et 50° pour lesquels les résidus semblent être légèrement excessifs.

Nous en concluons que les capteurs sont linéaires à 1% près sur toute l'étendue

de nos mesures soit typiquement de 10 à 10 000 lux c'est-à-dire sur près de trois ordres de grandeur. C'est tout à fait comparable aux spectromètres USB courants.

3. ABSORBANCE DES TRANSPARENTS EN LUMIÈRE MONOCHROMATIQUE

3.1. Résultats expérimentaux

Maintenant que les performances des capteurs des smartphones sont caractérisées, nous pouvons passer au cœur de la séquence expérimentale à savoir l'étude de l'absorption en fonction du nombre de couches traversées et la confrontation avec la loi de Beer-Lambert.

Nous avons utilisé des transparents de la même couleur que la lumière incidente (cf. figure 1c). L'absorbance par couche est alors faible et l'on peut faire des mesures sur un grand nombre de couches ce qui accroît la précision et le caractère démonstratif de l'expérience. L'étude a été réalisée pour les transparents rouges, verts et bleus. Nous présentons uniquement les résultats pour les transparents verts pour lesquels la linéarité des capteurs a été testée (voir ci-dessus).

Les mesures brutes de la figure 5A montrent clairement une dépendance non linéaire de la transmission en fonction du nombre de couches. Par contre, on constate que la fraction de l'énergie absorbée par chaque couche est approximativement constante (cf. figure 5B). On peut alors calculer l'absorbance et ajuster un modèle linéaire. Hormis les deux derniers points pour SmS, la loi de Beer-Lambert rend bien compte des mesures aux incertitudes expérimentales près (cf. figure 5c).

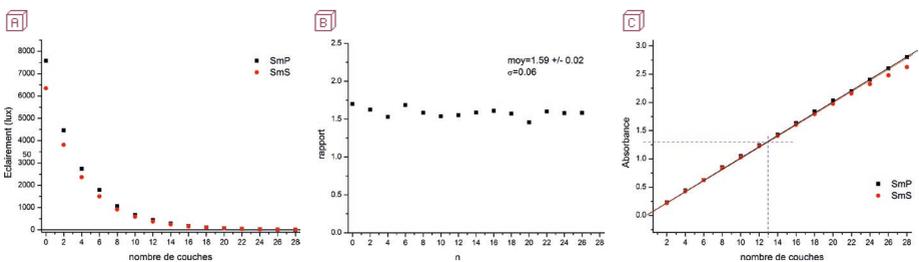


Figure 5 - **A**) Éclairement transmis en fonction du nombre de couches ; **B**) Rapport des éclaircements pour n et $n + 2$ couches ; **C**) Absorbance en fonction du nombre de couches et ajustements linéaires. Pour SmS on note une légère déviation aux fortes absorbances. Seuls les onze premiers points sont pris en compte pour l'ajustement. Les pointillés bleus correspondent à la détermination du nombre de couches d'un échantillon inconnu (cf. sous-paragraphe 3.3.).

3.2. Discussion

Insistons sur la formulation de la dernière phrase du paragraphe précédent. En

sciences expérimentales, il ne s'agit pas pour l'expérience de vérifier une loi, mais au contraire de trouver un modèle physique qui décrive quantitativement les observations. S'il est compatible avec les mesures, on prend confiance dans le mécanisme proposé. Sinon, on refait des expériences en variant les conditions opératoires. Si le désaccord persiste, on doit chercher un autre modèle.

Dans cette perspective, la discussion des incertitudes et l'étude des résidus est alors bien loin de l'exercice obligé. Il n'y a jamais accord exact entre l'expérience et la loi (cf. sous-paragraphe 2.2.2.). Il s'agit de savoir si l'écart est significatif ou non avant d'accepter ou de rejeter le modèle.

Pour une solution aqueuse⁽⁶⁾, le cas de la loi de Beer-Lambert est instructif : dans les conditions habituelles, si on augmente la concentration de la solution les mesures s'écartent de la loi malgré tout le soin apporté et la qualité des instruments. L'écart est croissant avec la concentration. Il est à la fois significatif et systématique ce que révèlent respectivement les barres d'incertitudes et les résidus. Le modèle n'est en effet plus adapté, car il considère les molécules responsables de la coloration isolées dans le solvant. Il néglige leurs interactions qui croissent avec le carré de la concentration. On illustre ainsi sur cet exemple le dialogue expérimentation/modélisation, caractéristique des sciences expérimentales. Il n'est possible que si l'on dispose de mesures soignées dont la fiabilité s'évalue avec les incertitudes associées.

L'utilisation de transparents ne permet pas la détermination quantitative de concentration en colorant, car on ne connaît, *a priori*, ni la molécule impliquée ni la matrice polymère dans laquelle elle a été dissoute. Il n'y a pas de valeur tabulée à laquelle se rapporter. On peut cependant déterminer avec précision l'épaisseur du milieu traversé grâce à la courbe d'étalonnage réalisée.

3.3. Détermination d'une épaisseur inconnue

Les absorbances tirées des ajustements de la figure 5c sont respectivement $A_1^{SmP} = 0,099 \pm 0,001$ et $A_1^{SmS} = 0,100 \pm 0,001$ par couche pour SmP et SmS.

Pour un échantillon « inconnu » de $X_{vrai} = 13$ couches, les smartphones indiquent respectivement 386/7580 et 319/6340 lux avec/sans échantillon.

Suite au calcul d'incertitude détaillé dans l'annexe, on obtient $X^{SmS} = 12,98 \pm 0,15$ et $X^{SmP} = 13,06 \pm 0,23$.

(6) La manipulation a également été testée avec des volumes identiques de solutions aqueuses de sulfate de cuivre de différentes concentrations contenues dans un béccher posé sur le capteur de lumière d'un smartphone. Il convient de diaphragmer le faisceau lumineux incident (composante rouge du projecteur) pour éviter les réflexions parasites sur les parois du béccher.

Ces valeurs sont à la fois compatibles entre elles et avec la valeur vraie. La précision des mesures est de l'ordre du cinquième de couche. Ainsi de la même façon que l'on détermine habituellement une concentration inconnue à partir d'un étalonnage nous avons pu déterminer ici une épaisseur « inconnue » de transparents.

CONCLUSION

Nous avons présenté une investigation expérimentale de l'absorption de transparents colorés avec un smartphone. Nous avons insisté sur l'estimation des performances des capteurs des smartphones qui permettent une détermination quantitative du phénomène. Cette séquence peut être mise en place de façon attractive, voire ludique, tant à des niveaux pré-bac que post-bac en envisageant un travail collaboratif, chaque sous-groupe se voyant attribuer une tâche particulière. Nous avons notamment attiré l'attention sur la démarche expérimentale qui ne consiste pas, à vérifier des lois données par ailleurs et supposées vraies, mais à proposer des modèles qui rendent compte des mesures et nous permettent une meilleure compréhension des mécanismes physiques sous-jacents. Nous espérons avoir montré les rôles positifs de la discussion des incertitudes expérimentales dans la sélection des modèles pertinents et nous remercions Rémy Battesti pour d'intéressantes discussions à ce sujet.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] Phyphox : <https://phyphox.org/>
- [2] S. Staacks, S. Hütz, H. Heinke and C. Stampfer, "Advanced tools for smartphone-based experiments : phyphox", *Physics Education*, vol. 53, n° 4, may 2018.
Consultable à l'adresse : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6552/aac05e>
- [3] Science on stage, iStage2 Smartphones in Science Teaching :
https://www.science-on-stage.de/download_unterrichtsmaterial/iStage2_Smartphones_in_Science_Teaching.pdf
- [4] H. Landspurg, « Quelques utilisations du smartphone en cours de sciences physiques », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 108, n° 965, p. 955-963, juin 2014.
- [5] U. Delabre, N.-A. Goy, A. Grolleau, N. Dufour, M. Lavaud et Z. Denis, « Des travaux pratiques smartphones à l'université : introduction à la smartphonique », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 112, n° 1003, p. 655-665, avril 2018.
- [6] T. Morisseau, « Applications sonométriques pour smartphones, quelle fiabilité ? », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 112, n° 1004, p. 711-724, mai 2018.
- [7] <https://ires.univ-tlse3.fr/sim/>

Annexe

Calcul d'incertitude dans le cas de SmS pour lequel l'incertitude relative a été évaluée à 1,3 % par mesure

La transmission est $t = E_x/E_0 = 319/6340$.

La loi d'addition quadratique des incertitudes donne :

$$(u(t)/t)^2 = (u(E_x)/E_x)^2 + (u(E_0)/E_0)^2.$$

D'où $u(t)/t = \sqrt{2} \times 1,3 \% = 1,8 \%$

et donc au final $t = 0,050 \pm 0,001$.

L'absorbance est $A = -\log(t)$ de sorte que $dA/dt = -1/(t \ln(10))$. Ainsi, l'incertitude sur l'absorbance est $u(A) = |dA/dt|u(t) = 0,008$. Il vient :

$$A_x^{SmS} = 1,298 \pm 0,008.$$

On en déduit le nombre de couches $X^{SmS} = A_x^{SmS}/A_1^{SmS}$ et l'incertitude associée $(u(X)/X)^2 = (u(A_x)/A_x)^2 + (u(A_1)/A_1)^2$.

Nous avons finalement $u(X)/X = 1,2 \%$ et $X^{SmS} = 12,98 \pm 0,15$. De même pour le second smartphone $A_x^{SmP} = 1,293 \pm 0,019$ et $X^{SmP} = 13,06 \pm 0,23$.



Renaud MATHEVET

Maître de conférences

Laboratoire national des champs magnétiques pulsés (LNCMI)

Université Toulouse III

Toulouse (Haute-Garonne)



Étienne JAMMES

Professeur

Lycée Pierre-Paul Riquet

Saint-Orens-de-Gameville

(Haute-Garonne)



Charlotte FABRE

Professeure

Lycée Déodat de Séverac

Toulouse (Haute-Garonne)



Nabil LAMRANI
Professeur
Collège Claude Nougaro
Toulouse (Haute-Garonne)



Sabine MARTIN
Professeure
Collège Pyrénées
Tarbes (Hautes-Pyrénées)



Jean-Paul CASTRO
Professeur
Lycée Stéphane Hessel
Toulouse (Haute-Garonne)



Patrice MARCHOU
IA-IPR honoraire
Toulouse (Haute-Garonne)



Sebastian STACKS
Développeur de « physique »
RWTH Aachen University
Aix-la-Chapelle (Allemagne)