

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

Seconde 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⁾

DANS LA PREMIÈRE PARTIE⁽³⁾ de cet article, nous avons étudié expérimentalement l'absorption de la lumière dans un milieu matériel et confronté les résultats obtenus à la loi de Beer-Lambert. Dans cette seconde partie, support théorique de la première, nous présentons un modèle physique qui décrit quantitativement les observations de la partie 1 et établit la loi de Beer-Lambert. Pour terminer, nous nous intéressons à l'absorbance en lumière polychromatique après avoir rappelé à l'aide du modèle de Drude que l'interaction matière-rayonnement dépend de la fréquence de l'onde incidente.

1. QUELQUES ÉLÉMENTS THÉORIQUES

Le but ici n'est pas de développer systématiquement la théorie de la diffusion de la lumière que l'on trouve facilement dans de nombreux ouvrages [1], mais d'introduire les concepts pertinents et les lois associées de la façon la plus parlante possible. Nous présentons un modèle corpusculaire, dans lequel la lumière est conçue comme un flot de photons impactant des obstacles dilués dans un solvant. Cette approche, à caractère mécanique, nous semble plus intuitive que les démonstrations usuelles basées sur la conservation de l'énergie.

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

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

(3) cf. *Le Bup* n° 1017, octobre 2019, p. 1079-1089.

1.1. Section efficace de diffusion

C'est une notion centrale, mais difficile, car elle met en jeu deux concepts proches. Considérons un milieu matériel dans lequel se propage un faisceau de photons. Soit I l'intensité du faisceau, I représente le nombre de photons incidents par unité de temps et de surface (en $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$). Soit ϕ le flux diffusé par le milieu, ϕ représente le nombre de photons diffusés ou absorbés par unité de temps (en s^{-1})⁽⁴⁾.

Intuitivement, c'est bien l'intensité incidente qui intervient et non pas le flux incident total : plus les photons sont focalisés sur une petite surface plus la probabilité de rencontrer un obstacle est importante. Ainsi on comprend, et on démontre au besoin, que le flux diffusé est proportionnel à l'intensité incidente ce que l'on écrit :

$$\phi = \sigma I, \quad (1)$$

où σ , la section efficace (en m^2), caractérise l'intensité de l'interaction photon/matière. Dans un modèle mécanique où les diffuseurs sont assimilés à des sphères dures de rayon R et les particules incidentes de taille négligeable, $\sigma = \pi R^2$ ce qui se comprend très naturellement : pour qu'une particule incidente soit diffusée il faut qu'elle touche le diffuseur c'est-à-dire que sa trajectoire passe à une distance inférieure à R du centre du diffuseur (cf. figure 1A, page ci-contre). Ce modèle représente assez bien les collisions nucléaires, car la force forte est à très courte portée. Les sections efficaces sont de l'ordre de quelques femtomètre carré (fm^2). Par contre, en optique les interactions sont de type électromagnétique et l'ordre de grandeur typique de la section efficace est λ^2 où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident (cf. sous-paragraphe 2.2.).

La propagation de la lumière dans le matériau peut alors se représenter comme la progression d'un flot de photons à travers une succession d'obstacles de surface σ disposés aléatoirement avec la densité n (en m^{-3}).

1.2. Loi de Beer-Lambert

La question qui se pose est donc celle de la « survie » à cette propagation. On cherche ainsi $I(z)$ l'intensité en fonction de la distance de propagation z dans le milieu (cf. figure 1B, page ci-contre)⁽⁵⁾. Soit $p = \sigma n$ la probabilité d'absorption d'un photon par unité de longueur. Divisons la distance à parcourir z en N couches d'épaisseur z/N . La probabilité d'absorption d'un photon dans chaque couche est donc :

$$p_1 = p z/N. \quad (2)$$

(4) Dans une approche énergétique on définit l'éclairement E de la surface de l'échantillon (en W/m^2) et la puissance diffusée P (en W). Ils se déduisent de I et ϕ par multiplication par $h\nu$ l'énergie d'un photon de fréquence ν .

(5) Le raisonnement est le même ici que pour la loi de décroissance radioactive, le temps étant remplacé ici par la distance parcourue.

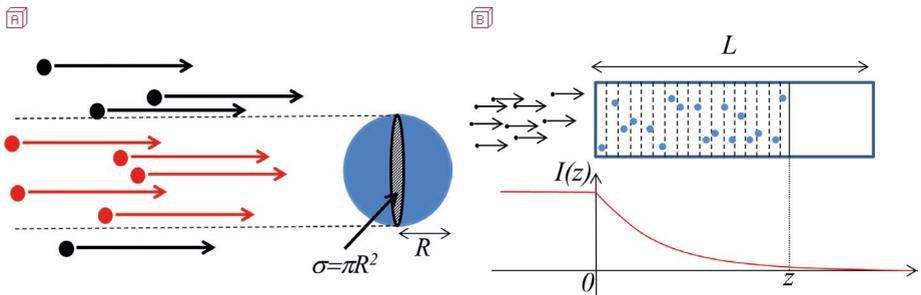


Figure 1 - (A) Collision élémentaire sur une sphère dure : le nombre de particules diffusées (en rouge) est le produit de la densité surfacique de particules incidentes par la surface σ que la cible leur expose - (B) Propagation dans un milieu, la probabilité de parvenir jusqu'à z est le produit des probabilités de traverser les différentes tranches successives.

La probabilité de transmission pour une couche est donc $t_1 = 1 - p_1$. Si le milieu est *suffisamment dilué*, les diffusions sont indépendantes et la probabilité de transmission à travers deux couches est simplement $t_2 = t_1^2$. Plus généralement pour N couches $t_N = t_1^N$. Mais t_N n'est autre que le rapport de l'intensité en z à l'intensité incidente $I(z)/I(0)$. On a donc :

$$I(z) = I(0) t_1^N. \quad (3)$$

Ainsi :
$$t_N = (1 - \sigma n z / N)^N = \exp [N \ln [1 - \sigma n z / N]]. \quad (4)$$

Le passage aux milieux continus s'obtient en faisant tendre le nombre de couches N vers l'infini. En laissant de côté la rigueur mathématique on peut dire qu'alors $\sigma n z / N$ tend vers 0 et $\ln [1 - \sigma n z / N]$ est équivalent à $-\sigma n z / N$. Ainsi, d'après l'équation (4), t_N tend vers $\exp [-\sigma n z]$ et nous tirons de l'équation (3) la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I(0) \exp [-\sigma n z]. \quad (5)$$

Nous retrouvons ainsi les résultats donnés dans la partie 1. Il nous reste à proposer un mécanisme d'interaction responsable de la diffusion de la lumière.

2. INTERACTION MATIÈRE RAYONNEMENT

2.1. Modèle corpusculaire

Considérons tout d'abord un atome isolé. Son spectre est formé de raies d'émission bien distinctes correspondant à des transitions entre niveaux d'énergie bien définis. Inversement, si un photon incident possède l'énergie adéquate il provoquera une transition entre ces mêmes niveaux. Il sera absorbé du rayonnement incident puis réémis quelques instants plus tard, dans une direction aléatoire, par émission spontanée (cf. figure 2A, page ci-après).

Le cas d'un système polyatomique est plus complexe, car de nombreux électrons sont en jeu. De plus, ils se couplent aux mouvements de rotation et de vibration de la molécule ou de l'ion. Il en résulte un très grand nombre de niveaux possibles, regroupés en bandes plus ou moins serrées. Lorsque la molécule ou l'ion est de plus dans un solvant, de nouvelles interactions apparaissent, essentiellement aléatoires, ce qui se traduit par un élargissement des raies. Le spectre d'absorption se compose alors généralement de bandes plus ou moins continues. Les solutions vivement colorées sont celles qui présentent de larges bandes d'absorption intense dans le visible. Ainsi, sur la figure 2b, la solution de permanganate de potassium absorbe fortement le jaune et le vert. Elle ne transmet que le rouge et le bleu et apparaît par conséquent magenta.

Dans le cas de molécules en solution, le couplage des électrons avec la vibration/rotation des molécules et avec le solvant permet à une partie de l'énergie du photon incident d'être redistribuée vers ces « états internes »⁽⁶⁾. Le spectre d'émission est alors décalé vers les basses énergies (vers le rouge). Ce phénomène, qualifié de déplacement de Stokes, est couramment utilisé en microscopie de fluorescence en biologie (cf. figure 2c).

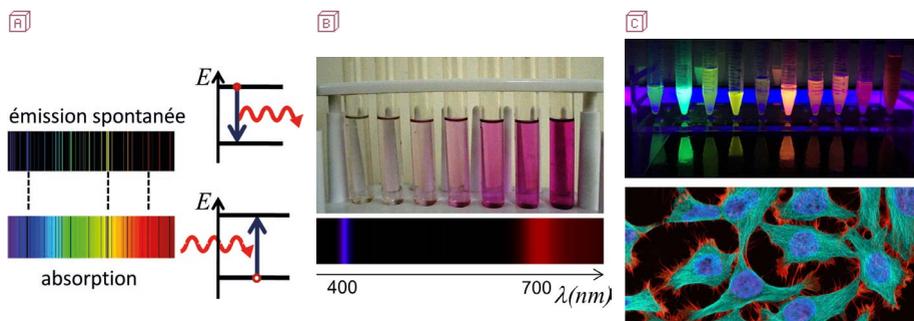


Figure 2 - (a) Spectres et mécanismes d'émission et d'absorption d'une vapeur de mercure - (b) Solutions de concentration croissante et spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium - (c) Haut : protéines fluorescentes servant de marqueur en microscopie comme sur cette coupe de cellules cancéreuses HeLa (bas).

2.2. Modèle de Drude-Lorentz

Le modèle corpusculaire est certes particulièrement simple et évocateur, mais il fait appel à des concepts abstraits (photons, états et niveaux d'énergie...). De plus, le mécanisme de l'interaction photon/atome n'est pas précisé et pour cause : sa description quantique est assez délicate. Elle est abordée seulement, et dans le meilleur des cas,

(6) Ce qui est un exemple de transfert d'énergie sous forme de chaleur ou transfert thermique. Dans le cas limite de matériaux noirs toute l'énergie du rayonnement incident est ainsi absorbée. C'est pour cela que l'on peint en noir les capteurs des chauffages solaires.

en quatrième année post-bac. Un petit détour par la physique classique peut être ici bien utile : c'est le modèle de Drude-Lorentz [1].

Du point de vue classique, la lumière est constituée d'un champ électromagnétique oscillant (cf. figure 3A). Ce champ exerce sur les électrons une force d'origine essentiellement électrique qui oscille à la même fréquence que le champ. Or, le champ électrique lumineux est habituellement très faible devant le champ électrique interne de l'atome⁽⁷⁾. Le mouvement des électrons est donc faiblement perturbé. On peut alors faire une approximation harmonique du potentiel qui maintient les électrons sur leur trajectoire d'équilibre (cf. figure 3B). Il en résulte une oscillation forcée qui présente une fréquence de résonance bien définie.

Lorsque la lumière incidente a une fréquence proche de la fréquence propre d'oscillation de l'électron autour de sa position d'équilibre, le mouvement forcé a une (toute relative) grande amplitude : c'est le phénomène de résonance (cf. figure 3c). Ce mouvement est donc accéléré et l'électron, comme toute charge accélérée, rayonne dans tout l'espace une onde électromagnétique à la même fréquence que l'onde incidente⁽⁸⁾. Ainsi une partie de l'énergie lumineuse incidente a été prélevée pour mettre les électrons en mouvement et rayonnée dans tout l'espace par ces mêmes électrons : c'est le phénomène de diffusion. Le mécanisme s'étend comme précédemment au cas des molécules en solution.

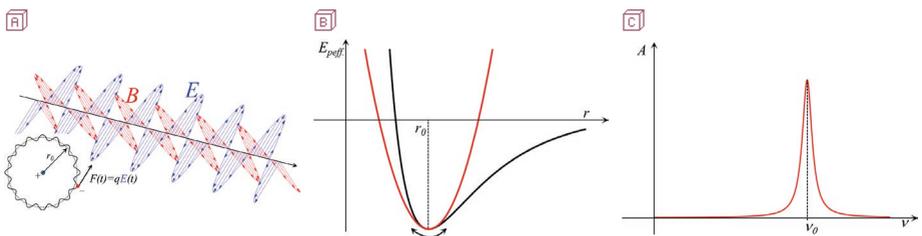


Figure 3 - **A**) Champ électromagnétique exerçant une force F sur un électron lié sur une trajectoire classique de rayon r_0 . La trajectoire est faiblement perturbée (pointillés) - **B**) Énergie potentielle de l'électron (noir) et approximation harmonique (rouge) pour les petites oscillations - **C**) Amplitude du mouvement forcé de l'électron en fonction de la fréquence du champ électromagnétique. Résonance pour la fréquence ν_0 .

- (7) Le potentiel d'ionisation et la taille de l'atome d'hydrogène sont respectivement $V_0 = 13,6 \text{ V}$ et $a_0 = 53 \text{ pm}$. Le champ électrique interne est donc de l'ordre de $E_0 = V_0/a_0 \sim 2,7 \cdot 10^{11} \text{ V/m}$ tandis qu'un faisceau laser continu même puissant se propage librement dans l'air dont le champ de claquage n'excède pas $3,6 \cdot 10^6 \text{ V/m}$. Toutefois certains lasers pulsés relativement intenses permettent d'atteindre et même dépasser très largement E_0 ce qui a donné naissance à une nouvelle physique, non linéaire, récompensée par le prix Nobel 2018.
- (8) Penser au fonctionnement d'une antenne : c'est un courant alternatif dans un conducteur.

Ces modèles rendent compte du fait que l'interaction matière-rayonnement dépend de la fréquence ν de l'onde incidente : on a donc $\sigma(\nu)$ ou $\varepsilon(\nu)$. C'est cette dépendance même qui est à l'origine des couleurs des solutions. Pour finir, remarquons que l'usage est d'utiliser la longueur d'onde λ plutôt que la fréquence du rayonnement incident ce qui, hélas, dissimule la nature physique du phénomène.

3. ABSORBANCE DES TRANSPARENTS EN LUMIÈRE POLYCHROMATIQUE

L'objet de cette section est de mettre en évidence qu'une négligence de protocole peut conduire à un désaccord entre les mesures et la loi de Beer-Lambert attendue. Loin d'être un échec, une étude critique des mesures et incertitudes associées permet de raffiner le modèle.

Avant d'analyser les résultats, nous introduisons une méthode plus avancée de prise des données.

3.1. Amélioration statistique

Il est très laborieux de faire systématiquement un grand nombre de mesures pour chaque point pour évaluer et réduire les incertitudes. Elles ont ici au moins trois origines : la première liée à l'échantillon lui-même (épaisseur et/ou concentration non constante, réflexion à la surface...), la deuxième liée aux conditions ambiantes (lumière parasite...), la troisième aux fluctuations d'intensité de la lampe du projecteur⁽⁹⁾ et au bruit du capteur. Cette dernière est facilement mise en évidence : la valeur affichée par le capteur fluctue dans le temps et les valeurs données jusqu'à présent sont des « moyennes » évaluées « à la volée » par les expérimentateurs.

L'application *Phyphox* permet d'objectiver cette moyenne au prix d'un traitement des données plus sophistiqué. Elle possède en effet un mode « graph » qui permet d'enregistrer une série temporelle au rythme d'une dizaine de mesures par seconde environ. On peut alors déclencher l'enregistrement puis, toutes les trois ou quatre secondes, poser une épaisseur supplémentaire. Une fois l'expérience terminée on rapatrie les données dans un ordinateur pour un traitement à l'aide d'un logiciel scientifique.

On découpe la série temporelle en séquences associées à une épaisseur de n couches donnée (cf. figure 4A, page ci-contre). Pour chaque tranche on calcule alors l'éclairement moyen $E_{\text{moy}}(n)$, la dispersion $\sigma(n)$ des valeurs autour de la moyenne et l'incertitude-type (ou incertitude standard) c'est-à-dire l'incertitude sur la moyenne

(9) Une étude complémentaire avec photodiode et oscilloscope montre que l'intensité lumineuse varie fortement avec deux composantes principales à 1 kHz et 100 kHz liées aux alimentations bon marché de ce type de projecteur.

$u(E_{\text{moy}}(n)) = \sigma(n) / \sqrt{N}$ où N est le nombre d'échantillons pris pendant la tranche temporelle considérée. En quelques secondes N est de l'ordre d'une cinquantaine et le bruit de mesure très significativement réduit. De plus, chaque point se voit attribuer une incertitude propre, déterminée expérimentalement. Les mesures sont alors de grande qualité comme on le constate sur la figure 4B où l'on a représenté en échelle logarithmique, l'éclairement moyen et l'incertitude standard en fonction du nombre de couches. On constate un écart très significatif à la droite attendue en deçà de quatre ou cinq couches.

3.2. Interprétation des données

Il ne faut pas en conclure pour autant que « l'expérience n'a pas marché », car cette déviation est à la fois systématique et statistiquement significative. Physiquement, il se passe réellement quelque chose dont la loi de Beer-Lambert ne rend pas compte.

Un examen des données suggère une rupture de pente (pointillés bleus) : il y a semble-t-il deux absorptions, une très forte puis une plus modérée. Cette hypothèse est alors confirmée par un modèle bi-exponentiel qui s'ajuste bien aux données (cf. figure 4c)⁽¹⁰⁾.

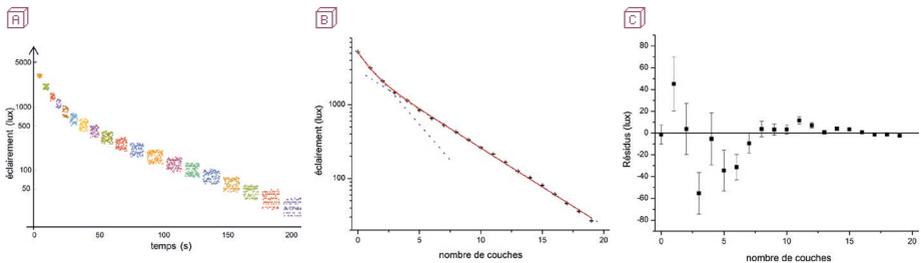


Figure 4 - (A) Éclairement transmis en fonction du temps ; les paliers associés à un nombre de couches donné apparaissent très clairement ainsi que le bruit correspondant - (B) Éclairement moyen en fonction du nombre de couches, ajustement bi-exponentiel (rouge), pentes asymptotiques (pointillés bleus) - (C) résidu de l'ajustement bi-exponentiel.

On peut alors chercher l'origine physique du phénomène. Y aurait-il deux espèces différentes ? Ce n'est pas le problème, car s'il y a deux types de diffuseurs, mettons A

(10) Rappelons qu'il n'est pas anormal que toutes les barres d'incertitude ne coupent pas le résidu nul ou, ce qui revient au même, que l'ajustement ne passe pas par toutes les barres d'incertitude. On montre en effet, que lorsque les incertitudes sont correctement évaluées, environ un tiers des points sont à plus d'une incertitude type et 3% à plus de deux. De plus, les barres d'incertitude représentées ici ne contiennent que les incertitudes liées au bruit de mesure et sont donc sous estimées puisqu'elles ne prennent pas en compte celles liées à l'échantillon.

et B, la probabilité de traverser une solution contenant A et B est $p_{A \text{ et } B} = p_A \times p_B$, car aux faibles concentrations les diffusions sont indépendantes. Une explication plausible est que nous avons affaire à deux absorptions superposées. Nous avons en effet choisi à dessein un éclairage magenta (rouge + bleu) pour simuler un éclairage non monochromatique et le transparent bleu : la composante rouge est très fortement absorbée et n'est plus mesurable au-delà de cinq couches. Seule subsiste la composante bleue qui décroît plus progressivement. On peut alors valider cette hypothèse par des expériences complémentaires avec des éclairages rouge puis bleu.

Naturellement, l'exemple ci-dessus est quelque peu artificiel et un éclairage réellement polychromatique produirait probablement des courbes d'interprétation moins évidente. Il est toutefois caractéristique d'une réelle démarche scientifique dans laquelle on s'assure tout d'abord de la qualité des données. Il est alors bien plus instructif de ne pas vouloir faire coller à tout prix les données avec la loi initialement attendue.

CONCLUSION

Nous avons présenté dans cette seconde partie les grandes lignes de la propagation de la lumière dans un milieu matériel et les mécanismes d'interaction matière/rayonnement. Les théories sous-jacentes ne peuvent se développer quantitativement qu'à un niveau post-bac de classes préparatoires ou premier cycle universitaire voire pour des étudiants qui préparent les concours du CAPES ou de l'Agrégation.

Nous avons de plus conduit une étude plus poussée où l'usage d'une source non monochromatique, défaut de protocole courant, nous a permis d'illustrer une séquence de dialogue théorie/expérience propre aux sciences expérimentales rendue possible par la qualité des mesures et l'évaluation rigoureuse des incertitudes associées.

Ainsi, même pour une première approche expérimentale, une source monochromatique est indispensable et nécessaire d'un point de vue didactique pour assurer la cohérence des apprentissages.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-Ph. Pérez, R. Carles et R. Fleckinger, *Électromagnétisme : fondements et applications*, 4^e édition, Dunod, 2018.

Annexe

Absorbance d'une solution lors de sa dilution

La solution d'un colorant alimentaire bleu, éclairée en lumière verte quasi-monochromatique, est contenue dans un bécher posé sur le capteur de lumière d'un smartphone. Il convient de diaphragmer le faisceau lumineux incident pour éviter les réflexions parasites sur les parois du bécher (cf. figure 5).

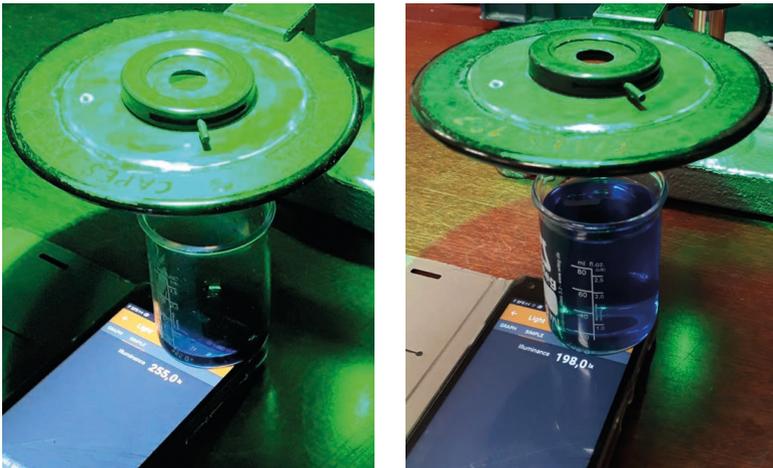


Figure 5

La figure 6A résulte de l'enregistrement d'une série temporelle de mesures d'éclairement lors de neuf dilutions successives à partir d'une solution mère, soit un facteur de dilution variant de 1 à 10. La figure 6B résulte du traitement des données réalisé comme cela a été décrit (cf. sous-paragraphe 3.1.).

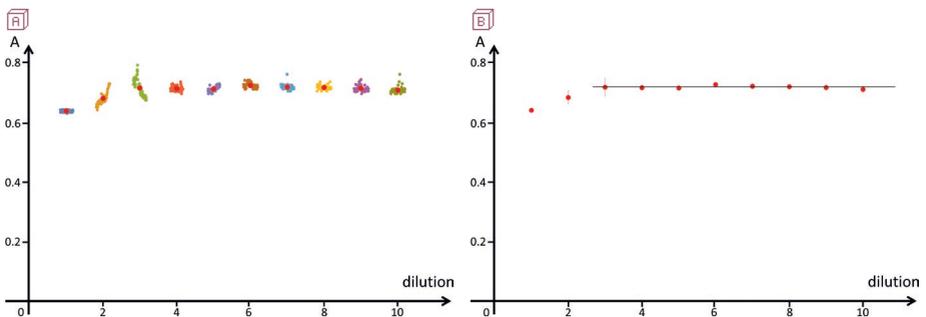


Figure 6

Lors de la dilution de la solution colorée, l'épaisseur (L) traversée par la lumière incidente augmente et la concentration (c) de la solution diminue. Dans un récipient cylindrique, le produit ($c L$) reste constant.

Compte tenu des incertitudes expérimentales, en accord avec la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon c L$, on constate qu'à partir de la deuxième dilution l'absorbance A est constante.

Remarque : la solution mère est volontairement légèrement trop concentrée pour que la loi de Beer-Lambert ne s'applique pas dès la première dilution.



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 « phyphox »

RWTH Aachen University

Aix-la-Chapelle (Allemagne)