

UE - Projets expérimentaux scientifiques

« Le pH-mètre colorimétrique »

Sylvain FOUCAULT et Ousmane TOURÉ

1^{er} Mai 2025

Tables des matières

1. Introduction	p.3
2. Objectifs du projet.....	p.3
3. Principes physiques	p.3
3.1 Mesure de couleur.....	p.3
3.2 Variations du pH.....	p.4
3.3 Mesure du pH et étalonnage de la sonde pH-métrique	p.4
4. Matériel	p.6
4.1 Solutions	p.6
4.2 pH-métrie	p.7
4.3 Pompe péristaltique + agitateur magnétique	p.8
4.4 Temps de réponse	p.8
4.5 Mesure d'absorbance	p.9
5. Code Arduino.....	p.9
5.1 pH-mètre	p.9
5.2 Colorimètre	p.9
6. Évolution temporelle du pH	p.10
7. Évolution temporelle de l'absorbance.....	p.11
8. Détermination du pH	p.14
8.1 Influence de la soude	p.14
8.2 Influence de la concentration d'indicateur coloré	p.15
8.3 Incertitude sur le pH	p.16
9. Répétabilité	p.19
10. Problèmes rencontrés.....	p.19
11. Améliorations.....	p.20
12. Conclusion.....	p.21

1. Introduction

La mesure de pH d'une solution peut être essentiel lors d'une réaction chimique car elle permet de connaître la concentration en protons H^+ et ainsi déterminer si la solution est acide ou basique.

La mesure de pH se fait généralement en mesurant la différence de potentiel entre une électrode de référence et une électrode indicatrice dont le potentiel est proportionnel au pH.

2. Objectifs du projet

Cependant, il existe des indicateurs colorés qui change de couleur en fonction du pH. L'objectif du projet est donc de concevoir un instrument de mesure capable de déterminer le pH d'une solution en mesurant la couleur de celle-ci, autrement dit un pH-mètre colorimétrique.

On souhaite déterminer la fiabilité de notre appareil et sa précision.

Le but est de savoir si la colorimétrie est une bonne alternative à la mesure de tension via des électrodes pour connaître le pH d'une solution.

3. Principes physiques

3.1 Mesures de couleur

Afin de mesurer la couleur d'une solution, on utilise une diode électroluminescente rouge, vert, bleu (LED RGB) et une photodiode de part et d'autre d'une cuve en verre remplie de notre solution. La lumière émise par la LED traverse la solution et est transmise en courant par la photodiode par optoélectronique. On souhaite mesurer ce courant de photodiode car il est proportionnel à l'intensité lumineuse.

On peut ainsi retrouver la valeur de l'absorbance par la relation :

$$A = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

Avec I_0 , l'intensité lumineuse dite à blanc, pour une solution incolore.

Cette relation est donc indépendante de l'épaisseur de verre de la cuve.

Plus l'intensité lumineuse I perçue par la photodiode est petite, la solution ne laisse pas facilement la lumière la traverser alors l'absorbance est grande. À l'inverse si la solution est limpide, l'intensité lumineuse I est grande, la lumière passe facilement et l'absorbance est faible.

On utilise une LED RGB afin de déterminer l'absorbance d'une solution dans chacune des 3 couleurs, on éclaire donc successivement la solution en rouge, en vert puis en bleu, ces 3 valeurs d'absorbance nous renseigne alors sur la couleur de la solution.

3.2 Variations du pH

Afin d'étalonner notre instrument de mesure, il nous faut connaître l'évolution de la couleur d'une solution en fonction de son pH. On doit donc mesurer l'absorbance pour différentes valeurs de pH.

Pour cela, on réalise une réaction de dosage acide/ base, l'acide va se dissocier en solution aqueuse est libéré des protons H^+ , cela va donner avec l'eau H_2O des ions hydronium H_3O^+ . En ajoutant de une base comme la soude $NaOH$, les ions hydroxyde OH^- vont réagir avec les ions H_3O^+ pour donner de l'eau selon la réaction :



La concentration en ions H_3O^+ va alors diminuer et comme le pH est donné par la relation :

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Le pH va augmenter, et l'intérêt d'une telle réaction est la présence d'un saut de pH lorsque la quantité d'ions hydroxyde est égale à la quantité d'ions hydronium :

$$n(OH^-) = n(H_3O^+)$$

On appelle ce point l'équivalence, et l'indicateur coloré change brusquement de couleur au point équivalent. On devrait donc obtenir une forte variation de la couleur dans le saut de pH, ce qui devrait faciliter la détection du changement d'absorbance de la solution.

3.3 Mesure du pH et étalonnage de la sonde pH-métrique

Pour mesurer l'évolution du pH au cours de la réaction, on utilise une sonde pH-métrique qui fonctionne selon le principe des électrodes. Une électrode en verre mesure le potentiel qui varie proportionnellement par rapport au pH et une électrode référence qui à un potentiel fixe.

Comme la réponse en tension est affine par rapport au pH, on utilise des solutions tampons de pH connus de 4 à 9. On réalise 3 séries de mesure, chaque valeur est une moyenne de 30 mesures faites toutes les 200 millisecondes elles-mêmes moyennées par la carte Arduino sur 1000 valeurs pendant

quelques dizaines de millisecondes, puis on trace la tension en fonction du pH et on obtient les 3 droites suivantes ainsi que la droite moyenne :

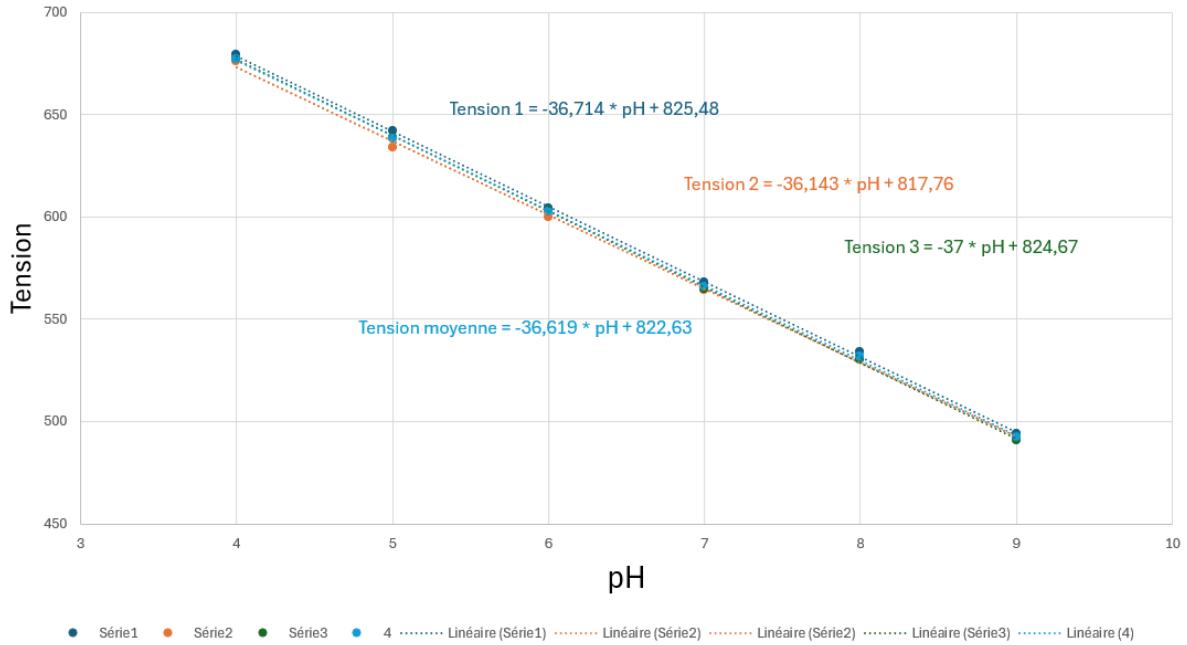


Figure 1 : Etalonnage de la sonde pH-métrique (3 séries de mesure et série moyenne)

On remarque alors que les 3 droites sont très proches, la mesure du pH est donc fiable au niveau de la répétabilité. On utilise ensuite l'équation de la tension moyenne pour recalculer le pH selon la relation :

$$pH = \frac{Tension - 822,63}{-36,619}$$

On peut alors calculer l'écart absolue entre ces valeurs de pH recalculé et les valeurs de pH de référence (solutions tampons), on obtient alors :

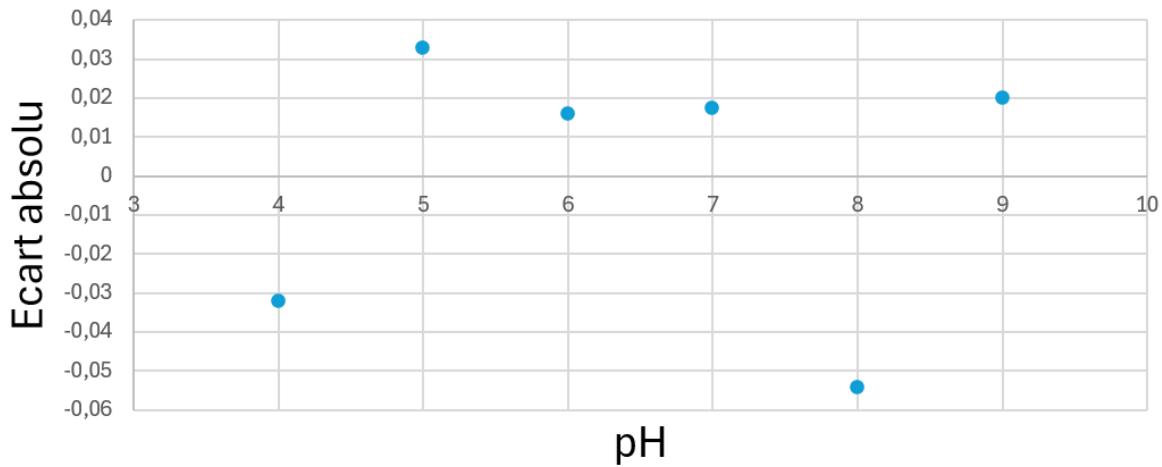


Figure 2 : Détermination de l'incertitude de la sonde pH-métrique

Ce qui nous donne l'incertitude sur le pH de la sonde pH-métrique :

$$\Delta pH = 0,04$$

4. Matériel

4.1 Réaction

Nous avons fait le choix d'utiliser de l'acide phosphorique H_3PO_4 et de la soude $NaOH$ pour notre réaction acide/base et de l'hélianthine comme indicateur coloré. En effet, l'acide phosphorique est un acide faible donc moins contraignant à manipuler. Et il présente un saut de pH bien visible entre 3 et 6 et la zone de virage de l'hélianthine est entre 3 et 5 et passe de rouge à orange clair. Ce qui signifie que la solution va changer de couleur pendant le saut de pH.

Au début, on utilisait une burette de 30 mL pour ajouter progressivement la soude dans notre bêcher mais est rapidement passé à une micropipette pour gagner en précision.

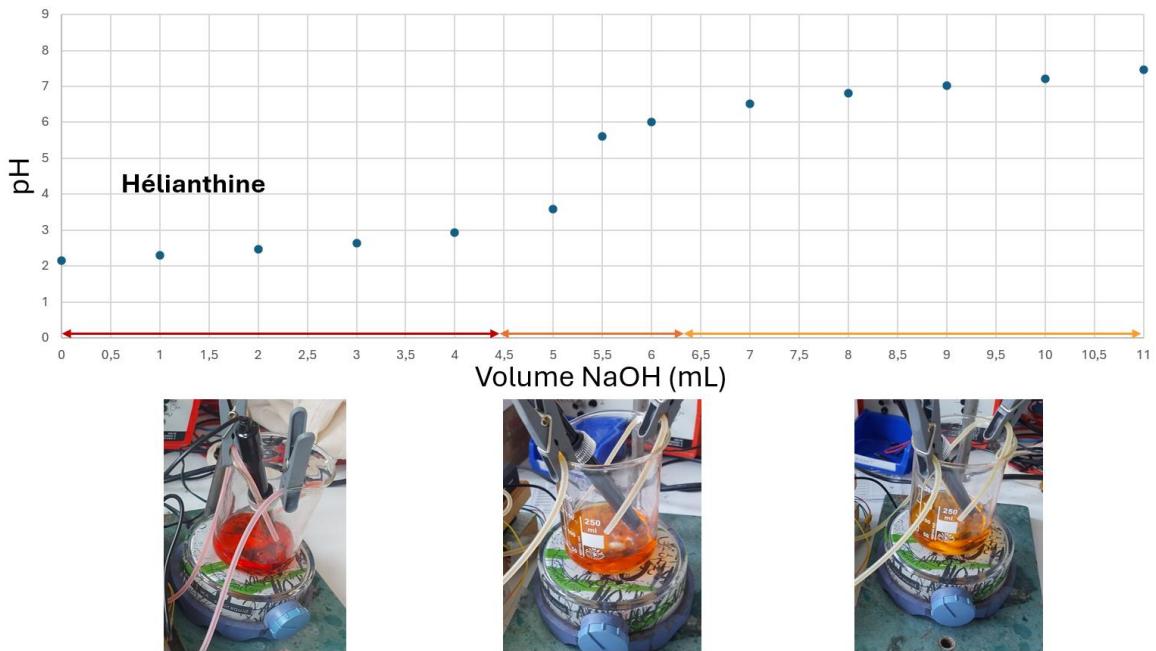


Figure 3 : Courbe du dosage pH-métrique de l'acide phosphorique par la soude et changement de couleur

4.2 pH-métrie

Une carte d'acquisition reliée à une carte Arduino calcule la différence de potentiel entre les 2 électrodes et la carte Arduino renvoie une valeur sur une plage de 0 à 1023 car les pins analogiques de la carte sont codés sur 10 bits. Grâce à l'étalonnage, la carte nous renvoie directement le pH de la solution.

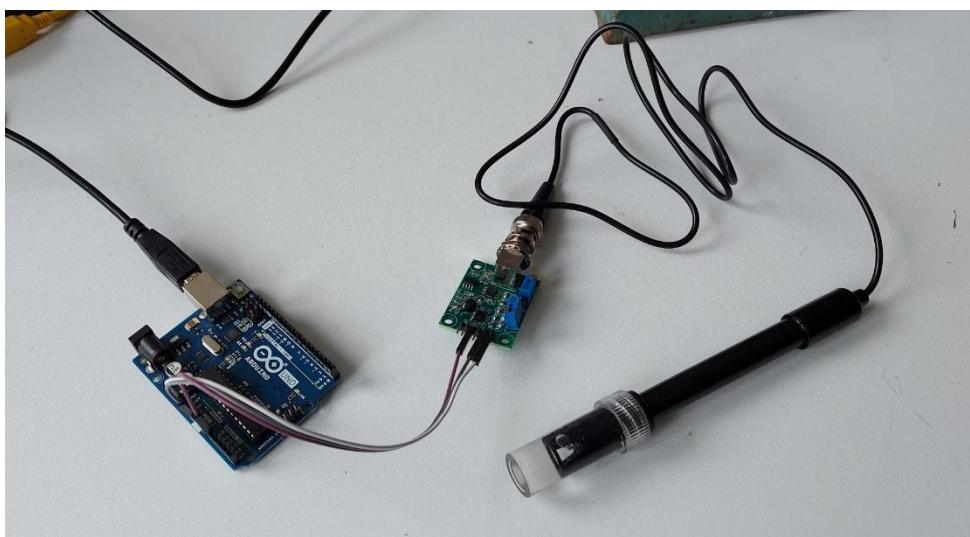


Figure 4 : Sonde pH-métrique + carte d'acquisition et carte Arduino

4.3 Agitateur magnétique + pompe péristaltique

On utilise un agitateur magnétique pour homogénéiser rapidement la solution lorsqu'on ajoute de la soude dans le bécher. Cela permet de stabiliser plus rapidement les valeurs de pH et d'absorbance. On souhaite effectuer les mesures d'absorbance à l'abri de la lumière et des perturbations provoquées par l'agitateur magnétique comme les vibrations, la présence du barreau aimanté dans la solution donc entre la LED et la photodiode, ou encore éviter qu'un mouvement indésirable du bâcher n'influence la mesure. C'est pourquoi, nous réalisons les mesures d'absorbance dans une cuve isolée de toutes ces perturbations, nous devons donc utiliser une pompe pour amener la solution jusqu'à la cuve. Une pompe péristaltique est idéale pour contrôler facilement le débit et pouvoir réinjecter la solution dans le bâcher en continu pour conserver les mêmes concentrations d'acides.



Figure 5 : Montage avec agitateur magnétique, pompe péristaltique (boîtier noir avec disque bleu) et système LED, cuve et photodiode sous le capot noir

4.4 Temps de réponse

L'utilisation d'une pompe est donc de tuyaux pour acheminer la solution dans la cuve annexe induit un certain temps entre l'ajout de soude dans le bâcher et la variation d'absorbance détectée par la photodiode. Il est important de connaître ce temps de réponse pour nos futures acquisitions. Pour le déterminer, on remplit la cuve de notre solution initiale d'acide phosphorique incolore, on mesure alors une absorbance nulle. Puis on ajoute quelques gouttes d'hélianthine, et on mesure le temps qui s'écoule jusqu'à ce que l'absorbance varie. On obtient ainsi le temps de réponse du système directement lié au débit de la pompe. Pour un débit de 40 mL par minute, on a un temps de réponse de 4 secondes.

4.5 Mesure d'absorbance

Le circuit électronique pour la mesure d'absorbance est donc à proximité de la cuve (petite cellule en verre). La LED RGB d'un côté et la photodiode de l'autre, on alimente les LED en 5 V avec les pins DigitalWrite de la carte Arduino. Et on récupère la tension proportionnelle au courant de la photodiode aux bornes d'une résistance ($5\text{ k}\Omega$) avec une entrée analogique AnalogWrite. Comme le pH, cette tension est converti sur une plage de 0 à 1023 et renvoyé par la carte dans le moniteur série.

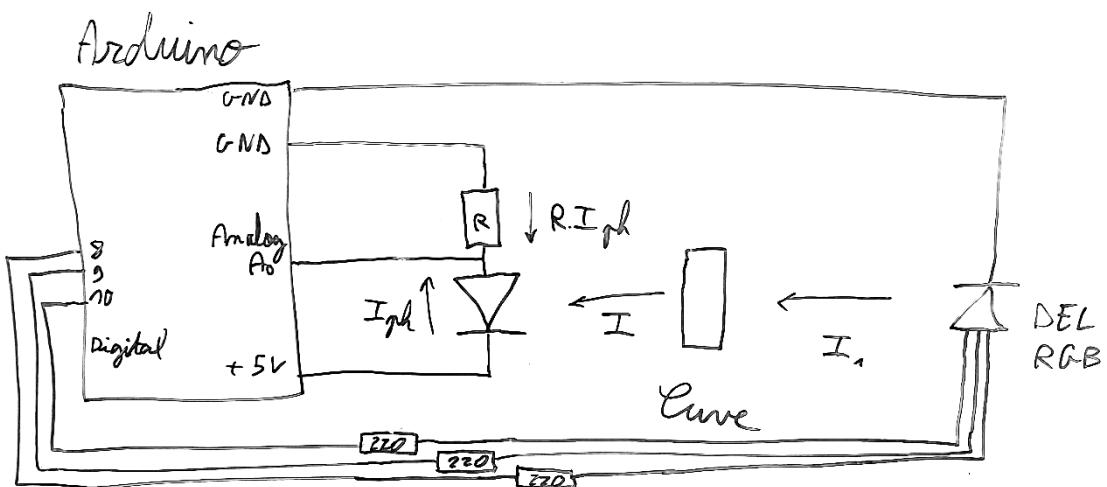


Figure 6 : Montage colorimétrique

5. Code Arduino

5.1 pH-mètre

Le code permet de commencer par l'étalonnage de la sonde pH-métrique, le programme demande à l'utilisateur de plonger la sonde dans une solution tampon de pH = 4, renvoie la valeur moyenne du pH toutes les 200 ms et demande de valider une fois la valeur stabilisée. De même dans une solution de pH = 9. Le programme a récupéré les valeurs de tension pour ces 2 pH et calcule alors l'équation de droite de la tension en fonction du pH. Il renvoie ensuite la valeur de pH en fonction de la tension mesurée par la sonde.

5.2 Colorimètre

Le programme allume la LED RGB en bleu, mesure l'intensité moyenne Son puis éteint la LED et mesure l'intensité moyenne Soff, le code calcule alors Son – Soff. Cela permet d'éliminer la lumière

résiduelle. De même avec la LED verte puis la LED rouge, tout cela en 600 ms, puis cela se répète en boucle.

Le programme propose ensuite à l'utilisateur de calibrer le colorimètre en mesurant les intensités I_0 pour chaque couleur de la LED avec une solution incolore, le code calcule alors l'absorbance avec la relation de la partie 3.1.

Enfin en entrant « g » pour go dans le moniteur série, le programme écrit les 3 valeurs d'absorbance moyenne et le pH moyen sur une carte micro SD.

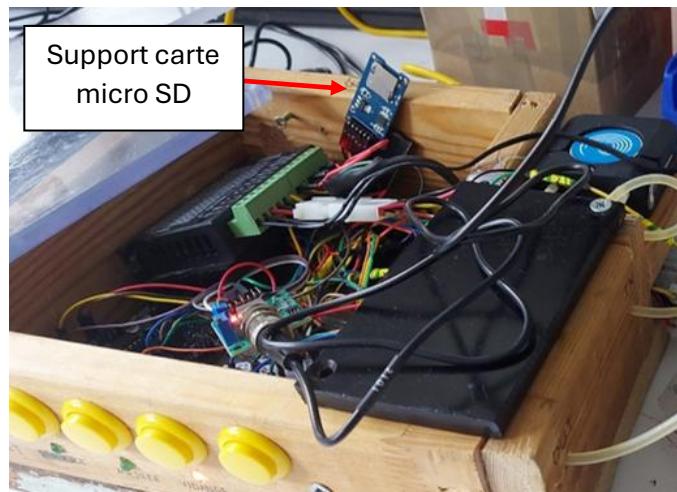


Figure 7 : Carte d'acquisition des données

6. Évolution temporelle du pH

On a commencé par mesurer la variation du pH en fonction du temps en ajoutant 0,5 mL de soude toutes les 20 secondes, cela nous a permis de voir des paliers de pH (pH stabilisé) bien définis en dehors du saut de pH. Mais on remarque qu'il y a très peu de paliers dans le saut à l'équivalence car le pH varie trop.

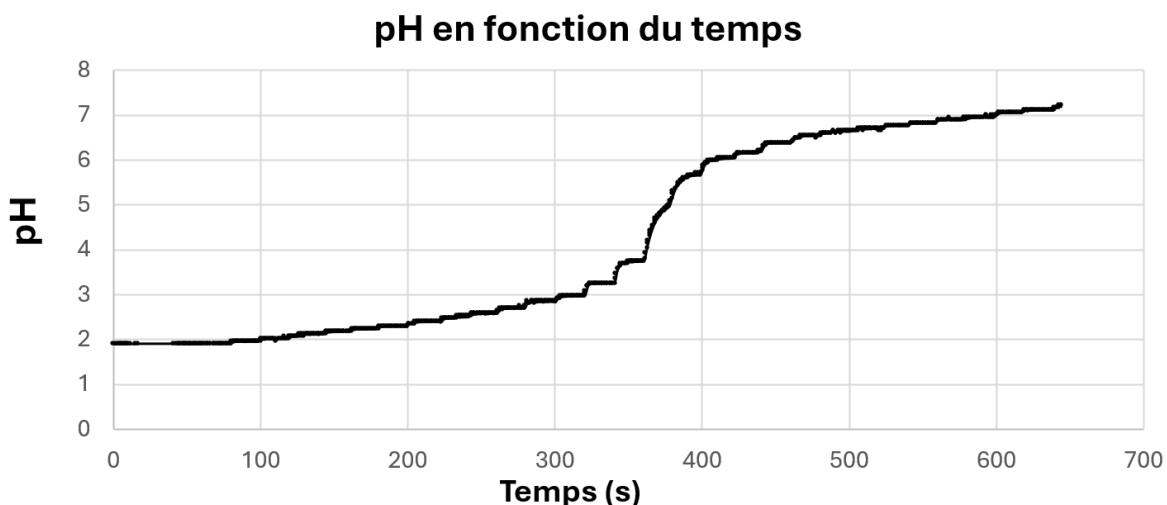


Figure 8 : Evolution temporelle du pH avec ajout de 0,5 mL de soude toutes les 20 secondes

7. Évolution temporelle de l'absorbance

Lorsque l'on trace les valeurs d'absorbance en fonction du temps, on voit que l'absorbance dans le bleu varie peu au cours de la réaction et celle du rouge est quasi nulle. Seule l'absorbance dans le vert varie franchement lorsque le pH augmente. En effet, en passant du rouge au orange clair, l'hélianthine émet de plus en plus la couleur verte. Comme le pH, on observe peu de paliers dans le saut, en revanche après le saut, les paliers sont bien visibles.

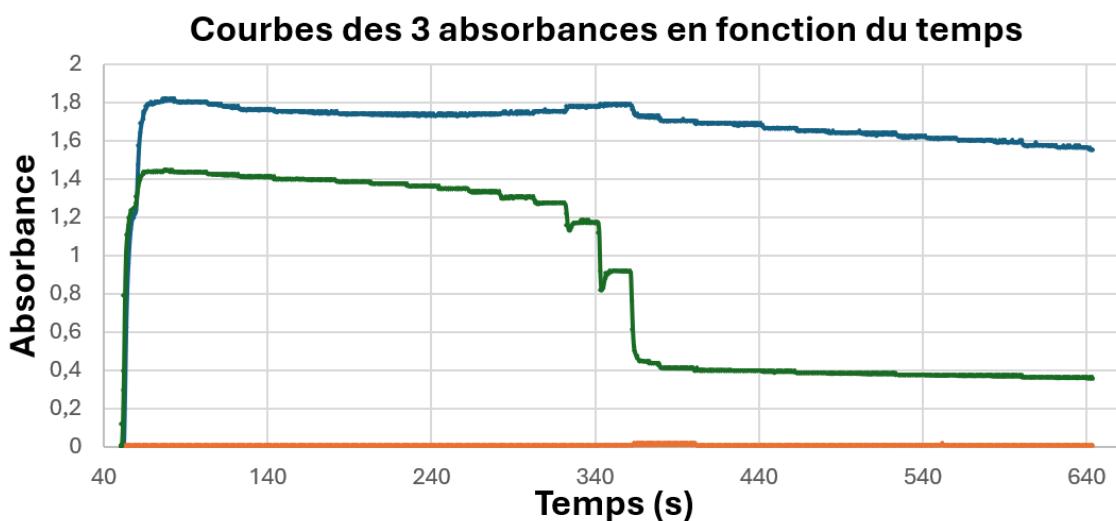


Figure 9 : Evolution temporelle des 3 absorbances avec ajout de 0,5 mL de soude toutes les 20 secondes

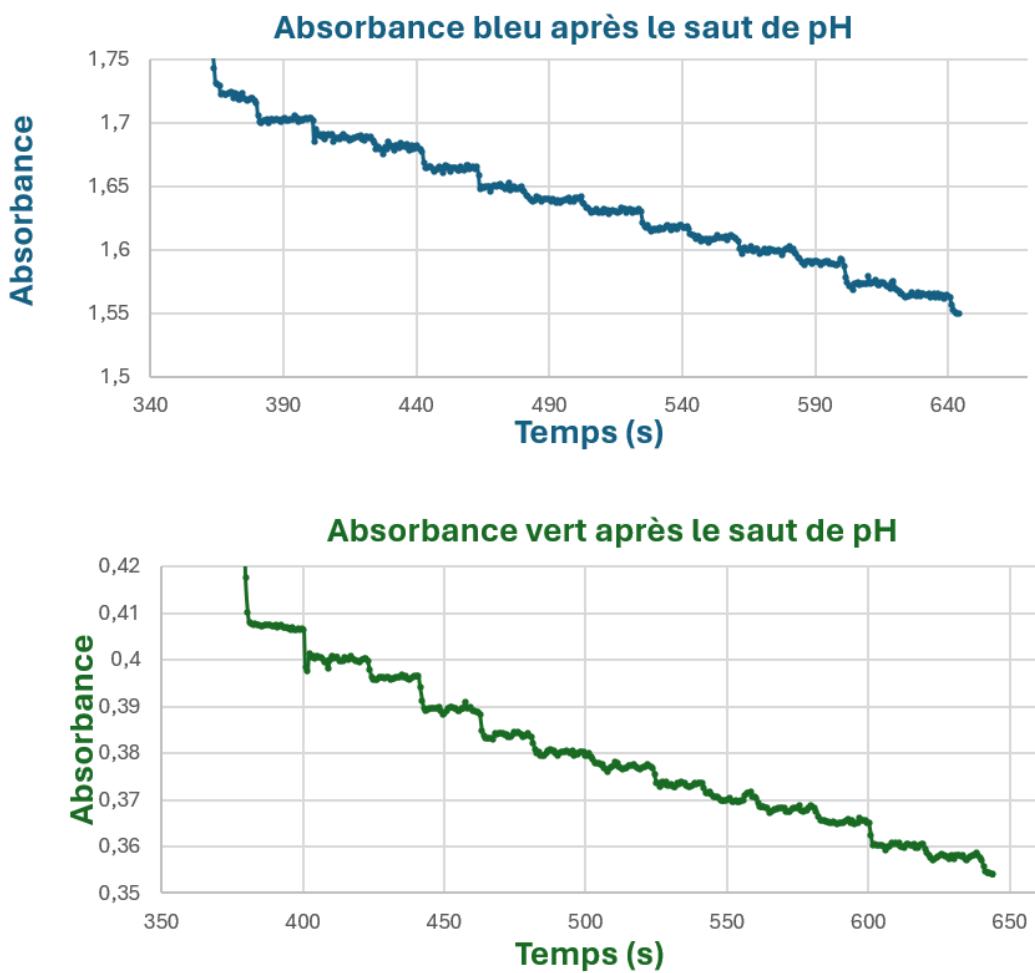


Figure 10 : Evolution temporelle des absorbances après le saut

Afin de vérifier que les paliers de pH et d'absorbance représentent bien des valeurs stabilisées, on récupère les valeurs dans ces paliers et on trace l'absorbance en fonction du pH et on calcule l'écart type pour chaque palier.

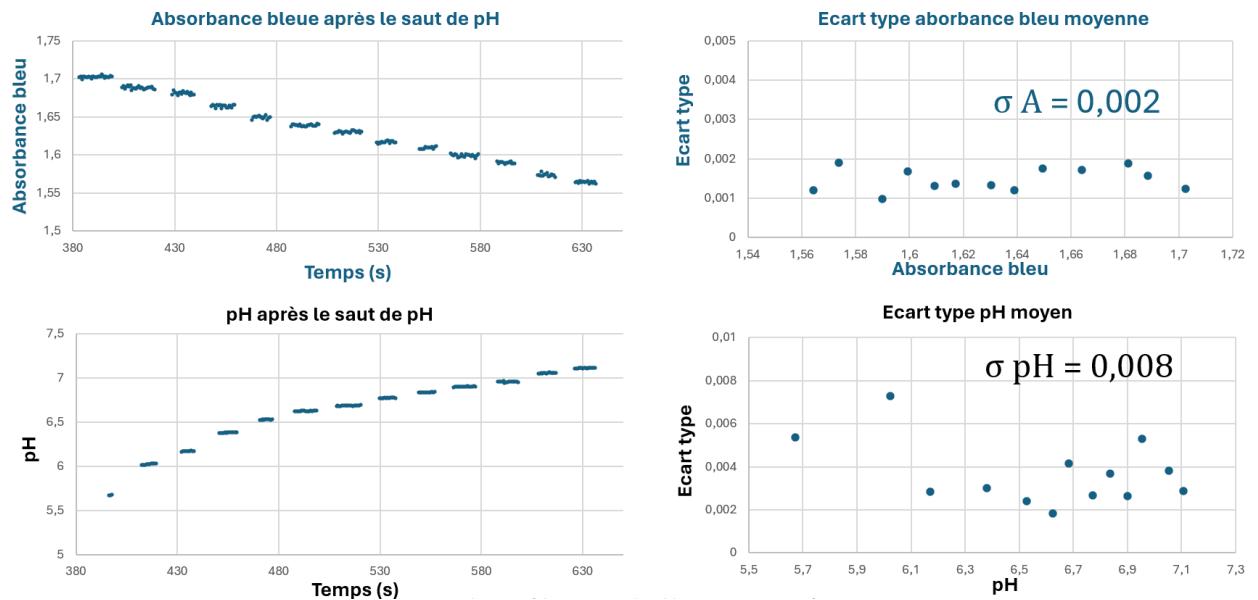


Figure 11 : Calcul des écarts types dans le bleu

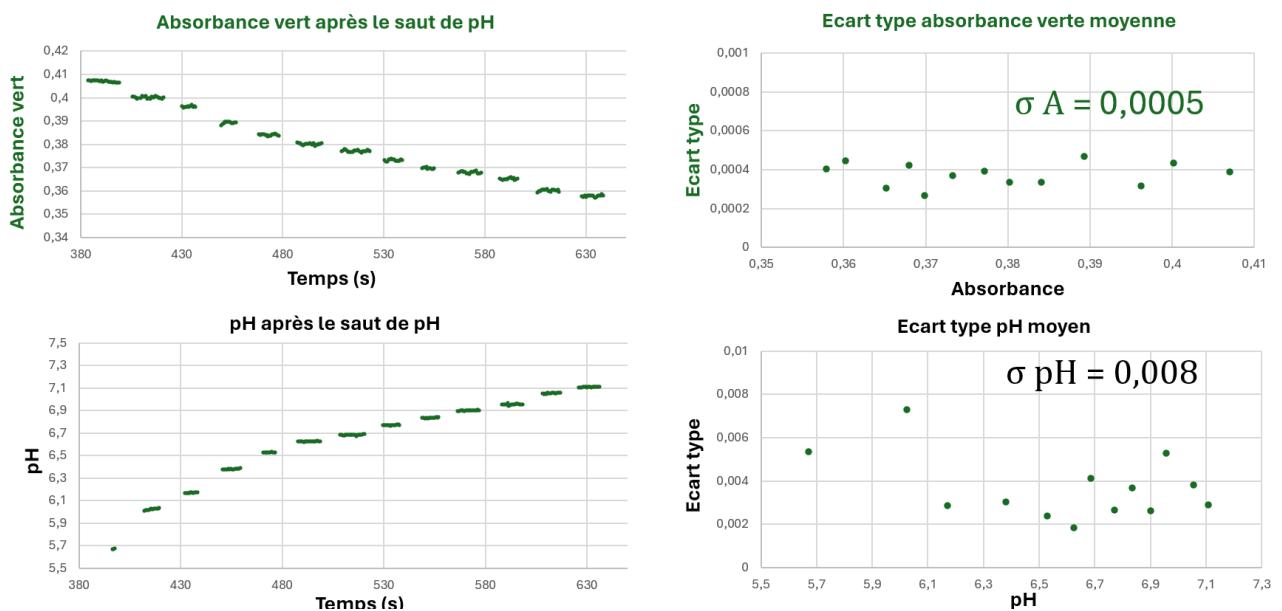


Figure 12 : Calcul des écarts types dans le vert

On détermine alors la limite de quantification en dehors du saut en calculant 3 fois l'écart type et on obtient les valeurs suivantes dans le bleu et dans le vert :

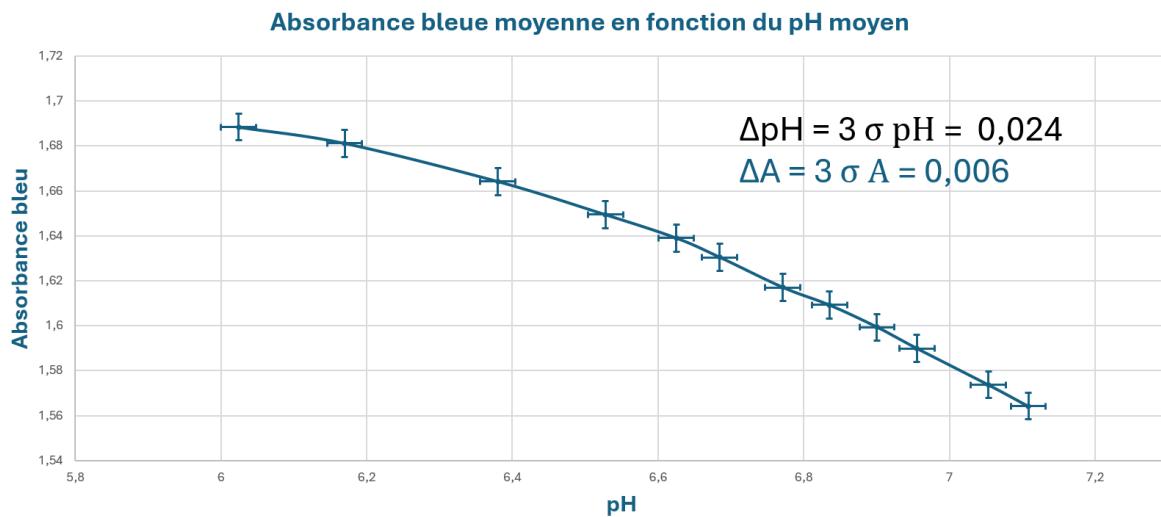


Figure 13 : Limite de quantification dans le bleu

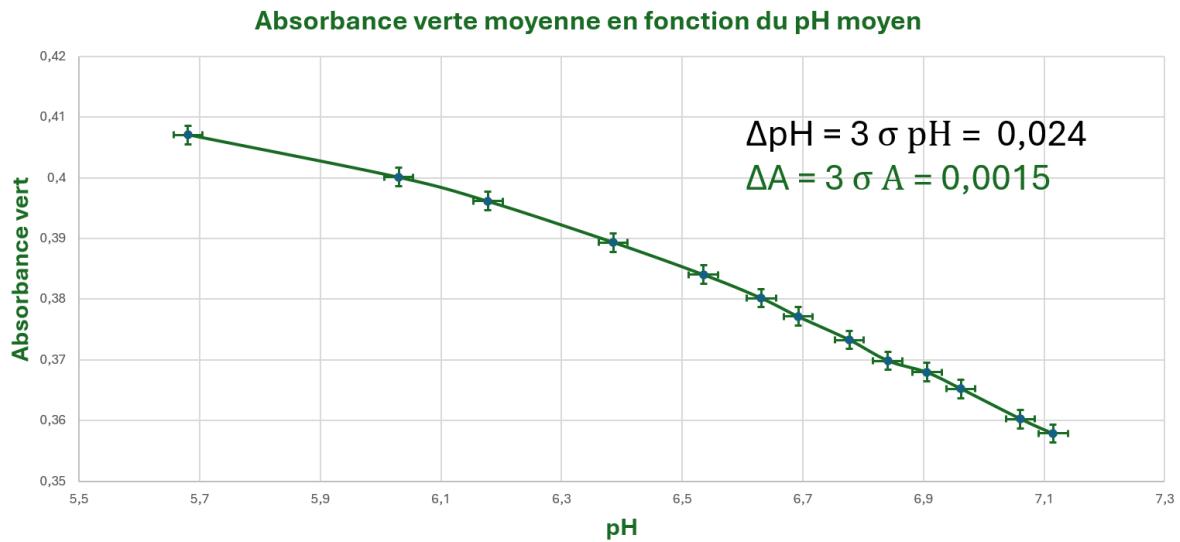


Figure 14 : Limite de quantification dans le vert

8. Détermination du pH

8.1 Influence de la soude

Dans le saut de pH, on doit donc ajouter moins de soude entre chaque palier. On décide d'ajouter 0,1 mL et on obtient donc une dizaine de paliers entre un pH = 3,5 et un pH = 5,5 ce qui est suffisant pour pouvoir interpoler la courbe de l'absorbance en fonction du pH et ainsi obtenir l'équation et retrouver la valeur du pH en fonction de l'absorbance.

Absorbance vert et pH en fonction du temps

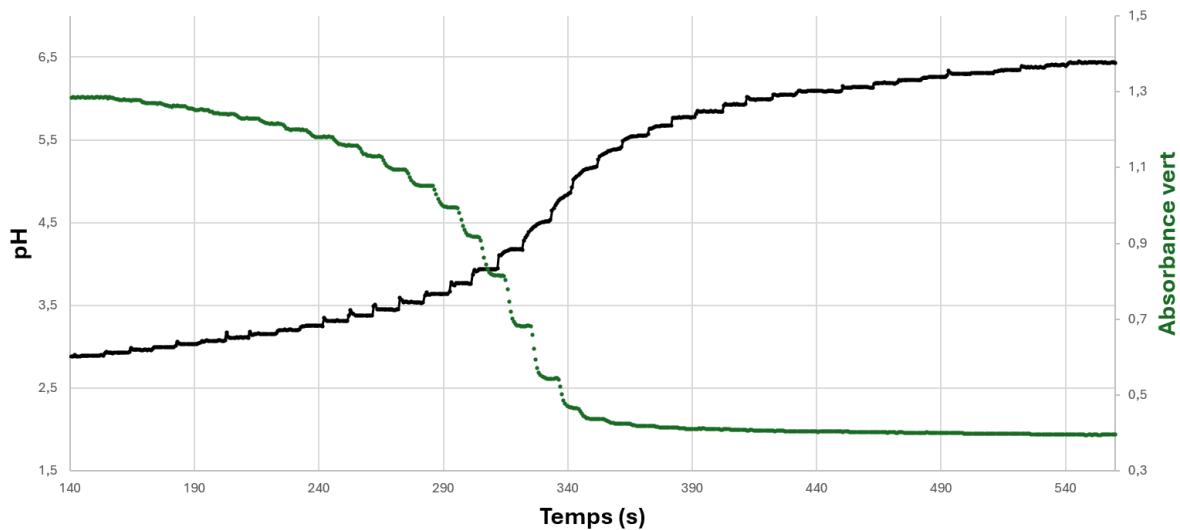


Figure 15 : Evolution temporelle du pH et de l'absorbance dans le vert avec ajout de 0,1 mL de soude

Cependant, il faut prendre en compte que lors de la réaction, la concentration en héliantheine diminue car le volume totale augmente à cause de l'ajout de soude.

8.2 Influence de la concentration d'indicateur coloré

En effet, en mesurant l'absorbance pour 1 mL et pour 2 mL d'héliantheine, on obtient des courbes très similaires mais pour 2 mL, l'absorbance est plus élevée car la couleur de la solution est plus intense donc plus opaque.

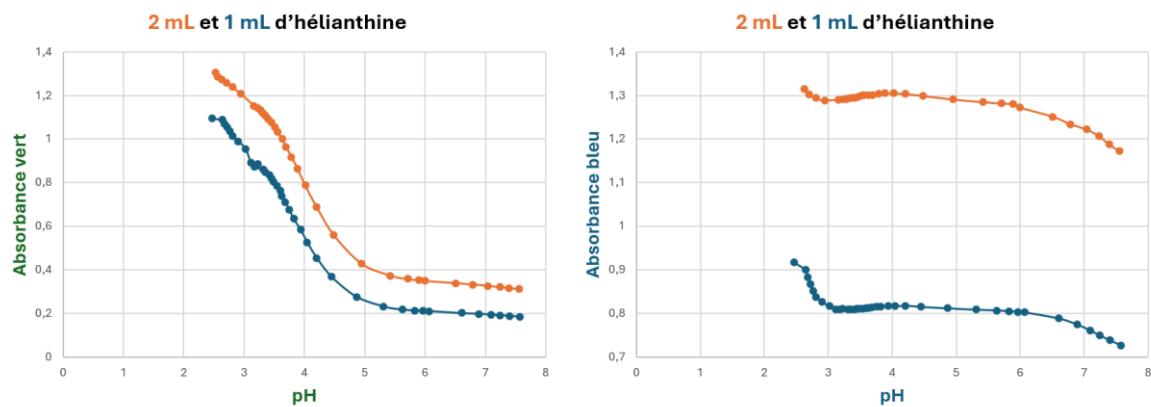


Figure 16 : Absorbance dans le vert et dans le bleu pour différentes concentrations d'héliantheine

Remarque : on devrait obtenir une absorbance 2 fois plus élevée car on a la relation :

$$A = \varepsilon \times l \times c(hel)$$

Avec

ε : le coefficient d'extinction molaire

l : l'épaisseur de solution

$c(hel)$: la concentration en hélianthine

Cet écart peut s'expliquer par un mauvais prélèvement d'hélianthine avec la micropipette ou un prélèvement d'eau distillée avec l'éprouvette graduée pas assez précis.

Mais l'explication la plus probable serait le reste d'eau distillée dans la cuve, en effet lors de la vidange et du nettoyage entre 2 réactions, on arrivait plus ou moins à vider la cuve avant de la remplir de notre solution d'acide phosphorique et d'eau distillée. Donc suivant la quantité d'eau qu'il reste la concentration en hélianthine varie ce qui fausse l'absorbance.

Toutefois, pour ne plus prendre en compte la variation de concentration en hélianthine lors de la réaction, il faut calculer le rapport de 2 absorbances.

$$\frac{A_{Vert}}{A_{Bleu}} = \frac{\varepsilon_{Vert}}{\varepsilon_{Bleu}}$$

8.3 Incertitude sur le pH

On obtient alors la courbe suivante qui ne devrait plus dépendre de la concentration en hélianthine, un utilisateur qui voudrait mesurer le pH de sa solution pourrait donc ajouter une quantité quelconque d'hélianthine (quelques gouttes), mesurer l'absorbance dans le bleu et dans le vert et calculer le rapport d'absorbance et ainsi retrouver la valeur de pH.

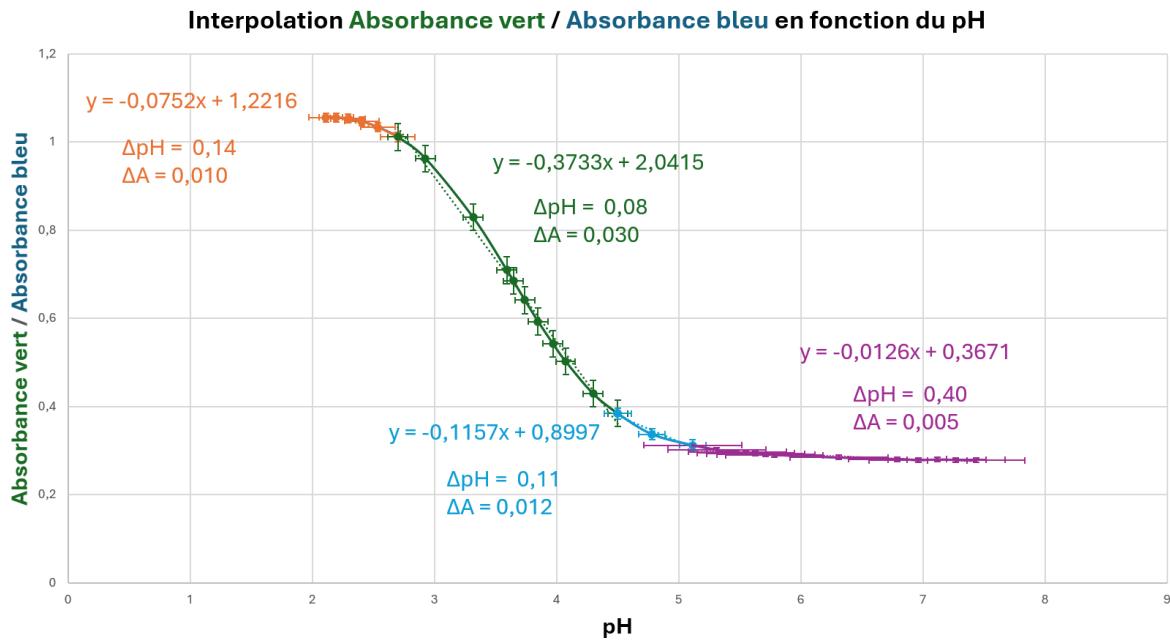


Figure 17 : Interpolation et détermination de l'incertitude sur le pH

On souhaite maintenant déterminer l'incertitude sur le pH.

En réalisant une interpolation par des droites, on obtient 4 zones de sensibilités s différentes :

$$s = \frac{\Delta A}{\Delta pH}$$

$$\Rightarrow \Delta pH = \frac{\Delta A}{s}$$

Ainsi, plus la pente est importante, plus la sensibilité l'est aussi, donc dans le saut, on a une meilleure sensibilité et une incertitude sur le pH plus faible.

Avant le saut : $\Delta pH = 0,14$

Dans le saut : $\Delta pH = 0,08$

Néanmoins, nous avons réalisé l'interpolation sur Excel, ce qui n'est pas optimal, l'idéal serait de modéliser la courbe par une seule équation pour avoir une incertitude sur l'absorbance ΔA faible.

En effet, on remarque que le modèle ne suit pas très bien la courbe expérimentale comme ce sont des droites, donc l'incertitude sur l'absorbance est grande ce qui augmente l'incertitude sur le pH :

Avant le saut : $\Delta A = 0,010$

Dans le saut : $\Delta A = 0,030$

Malgré ça, on obtient tout de même une incertitude $\Delta pH = 0,08$, ce qui est supérieur à notre sonde pH-métrique $\Delta pH = 0,04$ mais reste du même ordre de grandeur ce qui est satisfaisant au regard de certain pH-mètre qui affiche une incertitude $\Delta pH = 0,1$.

9. Répétabilité

Pour tester la répétabilité de notre instrument, on a voulu tracer le rapport d'absorbance en fonction du pH pour différentes concentrations d'hélianthine.

On obtient les courbes suivantes :

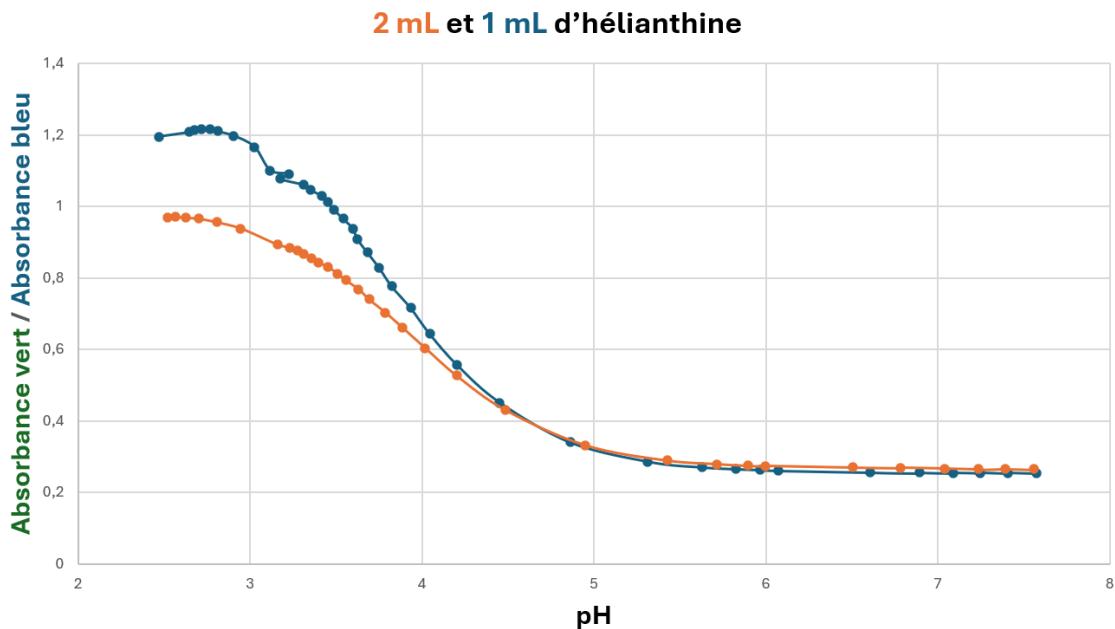


Figure 18 : Rapport d'absorbance pour différentes concentrations d'hélianthine

On s'attendait à ce qu'elles soient superposées mais ce n'est pas le cas car la variation d'absorbance au début de la réaction diffère entre 1 mL et 2 mL d'hélianthine (voir Figure 16).

Il serait intéressant de reproduire la mesure pour d'autres concentrations d'hélianthine et en étant le plus précis possible lors de la préparation de la solution initiale.

10. Problèmes rencontrés

Lors de la mesure d'absorbance, la LED s'allume et la lumière doit traverser la cuve remplie de solution. Mais la lumière était trop forte dans le compartiment isolé, il y avait beaucoup de diffusion et de réflexion. Et la cuve étant assez fine (1 cm de diamètre), trop de lumière qui ne traversait pas la solution était perçu par la photodiode ce qui faussait la mesure d'absorbance. Pour régler le problème, on a fixé un ruban adhésif sur la surface latérale de la LED, ce qui a permis de focaliser la lumière en direction de la cuve.

Au départ, le débit de la pompe était trop faible, de l'ordre de 10 mL par seconde, ce qui augmentait considérablement le temps de réponse. On l'a donc augmenté de manière à raccourcir le temps de réponse sans que la pompe chauffe trop et pas trop pour que les vibrations générées ne perturbent pas la mesure d'absorbance. Il serait possible de l'augmenter jusqu'à 100 mL par seconde mais il faudrait solidariser le système LED, cuve et photodiode avec de la colle par exemple pour s'assurer que rien ne bouge à cause des vibrations.

Il a fallut veiller au sens de raccordement des tuyaux au niveau de la cuve. En effet pour s'assurer qu'il n'y ait plus d'air dans la cuve au moment du remplissage afin que la mesure d'absorbance soit correct. Il faut la remplir par le bas et donc aspirer l'air par le haut. L'inconvénient de ce système se manifeste au moment de la vidange car il est difficile de vider entièrement la cuve. Cela influe donc sur la concentration en hélianthine. Ce n'est pas un problème pour déterminer le pH puisque le rapport d'absorbance en est indépendant mais cela a dû fausser nos résultats de la partie 8.2.

Notre programme Arduino actuel est capable de faire l'étalonnage de la sonde pH-métrique, de faire la calibration du colorimètre, et de récupérer les valeurs d'absorbance et de pH lorsque l'utilisateur le demande est de s'arrêter également lorsque l'utilisateur le demande. Cela permet de prendre en compte uniquement des valeurs d'absorbance et de pH stabilisés. Le programme fait alors la moyenne de ces valeurs (de chaque palier) et les écrit sur la carte micro SD.

11. Améliorations

L'objectif serait maintenant d'automatiser le calcul du pH. L'idée serait de modéliser les n points de la courbe du rapport d'absorbance en fonction du pH. On peut procéder par interpolation en déterminant les n-1 équations de droite. Pour cela, on peut utiliser des listes, une liste contenant les valeurs moyennes du rapport d'absorbance et une liste contenant les valeurs moyennes de pH. On peut alors parcourir les listes pour déterminer les équations de droites en utilisant une boucle for.

Il suffit alors de récupérer la valeur des absorbances de la solution de l'utilisateur, de calculer le rapport et de déterminer dans quel intervalle d'absorbance on se trouve et ainsi quelle équation il faut utiliser pour retrouver la valeur du pH.

Lors de nos manipulations, nous avons uniquement utilisé une solution initialement incolore, il serait intéressant de vérifier s'il est possible d'utiliser des solutions déjà colorées avant l'ajout d'indicateur.

L'acide phosphorique présente une deuxième acidité ce qui signifie qu'on observe un deuxième saut de pH entre 8 et 11. Et la phénolphtaléine est un indicateur avec une zone de virage entre 8 et 10 et passe de incolore à rose. Il serait donc possible d'avoir une deuxième zone avec une grande sensibilité et donc une faible incertitude sur le pH.

Courbe du dosage pH-métrique de H₃PO₄ par NaOH

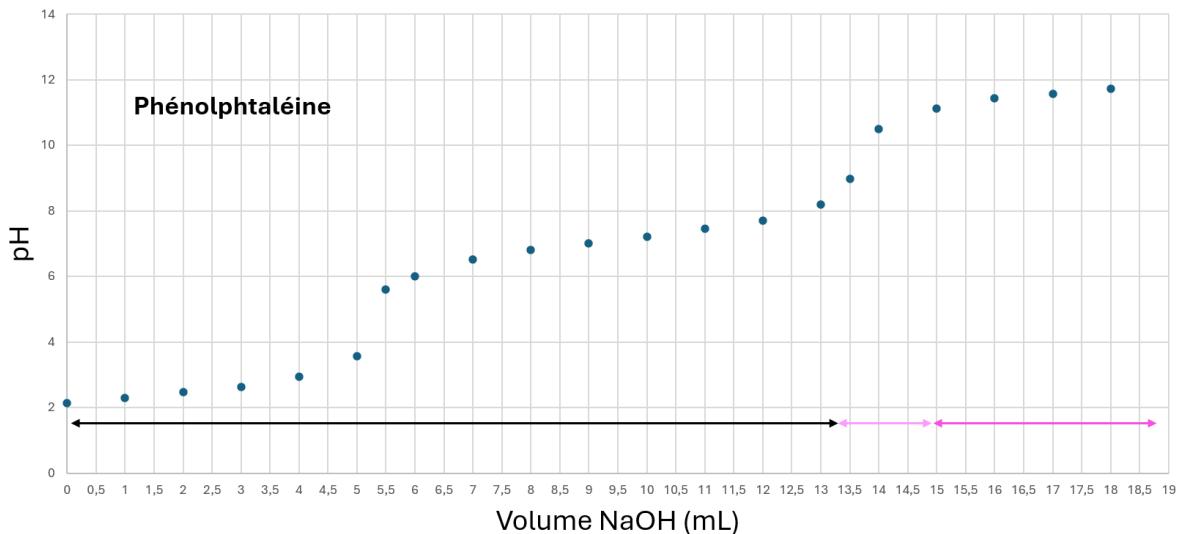


Figure 19 : Deuxième saut de pH et utilisation de phénolphthaléine

12. Conclusion

Notre système de mesure colorimétrique permet une estimation qualitative du pH avec une bonne sensibilité autour du point de virage de l'indicateur. Toutefois, en comparaison avec la sonde pH-métrique, il reste moins fiable en raison du manque de reproductibilité et des incertitudes liées à la concentration des solutions. La pH-métrie optique se montre donc intéressante pour des mesures approximatives ou des démonstrations pédagogiques, mais elle nécessite encore des améliorations pour prétendre remplacer les méthodes classiques.