



UNIVERSITE D'ANTANANARIVO

ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE



DOMAINE : SCIENCES DE L'INGENIEUR

MENTION : GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET INDUSTRIELS

Parcours : Sciences et Techniques de Génie de Procédés

**Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de MASTER,
titre Ingénieur en Génie des Procédés Chimiques et Industriels**

The screenshot shows a web application titled 'Titrateur Chimique' with a navigation bar containing 'Accueil', 'Paramètres', and 'Aide'. The main content area is titled 'Titrateur Chimique Automatique' and features a 'Stop Titration' button. Below this, there is a section 'Entrées de Titration' with the following fields:

- Nom de la solution titrante: Entrez le nom de la solution titrante
- Nom de la solution à titrer: Entrez le nom de la solution à titrer
- Volume de la solution titrante (mL): Volume en mL
- Volume de la solution à titrer (mL): Volume en mL
- Concentration du titrant: Concentration en g/mol

To the right of these fields is a 'Valeurs Saisies' (Entered Values) panel with the following information:

- Solution Titrante : -
- Solution à Titrer : -
- Volume Titrant : 0 mL
- Volume à Titrer : 0 mL

CONCEPTION ET REALISATION D'UN TITRATEUR ACIDE/BASE AUTOMATISÉ BASÉ SUR ARDUINO ET ESP32

Présenté par : NARINDRANJANAHARY Emmanuela

Soutenu le : 27 Janvier 2025

Promotion : 2024





UNIVERSITE D'ANTANANARIVO

ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE



DOMAINE : SCIENCES DE L'INGENIEUR

MENTION : GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET INDUSTRIELS

Parcours : Sciences et Techniques de Génie de Procédés

**Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de MASTER,
titre Ingénieur en Génie des Procédés Chimiques et Industriels**

CONCEPTION ET REALISATION D'UN TITRATEUR ACIDE/BASE AUTOMATISÉ BASÉ SUR ARDUINO ET ESP32

Présenté par : NARINDRANJANAHARY Emmanuela

Soutenu le : 27 Janvier 2025

Promotion : 2024

Président : Pr RANDRIANA Nambinina Richard Fortuné
Encadreur : Pr RAKOTOSAONA Rijalalaina
Co-encadreur : Dr HDR RATSIMBA Marie Hanitriniaina
Examineurs : Dr RANAIVOSON Sahondra Olga
Dr HDR RAKOTOMAMONJY Pierre

REMERCIEMENTS

Tout d’abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes pour leur dévouement et leur soutien, qui ont grandement contribué à la concrétisation de ce mémoire de Master.

Je remercie tout particulièrement le **Professeur RAKOTOSAONA Rijalalaina**, Directeur de l’École Supérieure Polytechnique d’Antananarivo et encadrant de ce travail. Je lui suis reconnaissant pour l’attention portée au bon fonctionnement de l’établissement ainsi que pour son accompagnement précieux dans la réalisation et l’élaboration de ce mémoire.

Mes remerciements s’adressent également au **Docteur HDR RATSIMBA Marie Hanitriniaina**, Responsable de la Mention Génie des Procédés Chimiques et Industriels, pour ses conseils avisés et son soutien en tant que co-encadrante de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au **Professeur RANDRIANA Nambinina Richard Fortuné**, qui, malgré ses nombreuses responsabilités, a accepté de présider le jury de ce mémoire. Son expertise et ses observations ont été d’une grande valeur.

Je suis également reconnaissant envers le **Docteur RANAIVOSON Sahondra Olga** et le **Docteur HDR RAKOTOMAMONJY Pierre** pour l’honneur qu’ils m’ont fait en siégeant en tant qu’examineurs au sein du jury. Leurs remarques pertinentes ont été d’une grande aide pour améliorer la qualité de ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres du corps professoral de la Mention Génie des Procédés Chimiques et Industriels pour la qualité de leur enseignement et leur accompagnement tout au long de mon cursus universitaire.

Enfin, mes pensées et ma reconnaissance vont à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l’aboutissement de ce mémoire.

Et pour finir, je voudrais adresser mes plus vifs remerciements à mes parents, pour leur soutien moral et matériel, ainsi que pour les encouragements constants qu’ils m’ont prodigués tout au long de mes études. Leur confiance en moi a été une source inestimable de motivation.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I. Etat de l'art des titrateurs chimiques

Chapitre II. Etat de connaissance

DEUXIEME PARTIE : MATERIELS ET METHODES

Chapitre III. Conception du titrateur automatique

Chapitre IV. Mise en oeuvre et protocole experimental

TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre V. Résultats et analyses

Chapitre VI. Etude économique, limites et perspectives d'amélioration

CONCLUSION GENERALE

GLOSSAIRE

Analyte : Substance dont on cherche à déterminer la concentration lors d'une titration chimique.

Alcalimétrie : Méthode de titration utilisée pour déterminer la concentration d'une solution basique ou pour titrer un acide avec une base forte.

Electrode : Conducteur par lequel un courant électrique entre ou sort d'un milieu dans une cellule électrochimique, utilisé pour effectuer des mesures ou des réactions électrochimiques.

Electrovanne : Dispositif électromécanique utilisé pour contrôler le débit d'un fluide en ouvrant ou fermant un orifice, commandé électriquement.

Interface web : Ensemble de pages web et de scripts qui permettent à l'utilisateur d'interagir avec une application ou un système via un navigateur internet.

JavaScript : Langage de programmation interprété principalement utilisé pour le développement de pages web interactives et de nombreuses autres applications.

Mémoire flash : Type de mémoire électronique non volatile utilisée pour le stockage et le transfert de données dans divers dispositifs électroniques, y compris les microcontrôleurs et les ordinateurs.

Microcontrôleur : Circuit intégré programmable qui intègre un processeur, une mémoire et des périphériques d'entrée/sortie, conçu pour contrôler une tâche ou un système spécifique.

Monoprotique : Qualifie un acide qui peut libérer un seul proton (H^+) par molécule dans une solution.

Node.js : Environnement d'exécution pour JavaScript, conçu pour exécuter du code en dehors d'un navigateur, souvent utilisé pour construire des applications serveur.

Tautomères : Isomères de composés chimiques qui peuvent s'interconvertir en transférant un atome d'hydrogène, souvent en changeant la position d'une double liaison.

Titrand : Synonyme d'analyte, c'est la solution qui est titrée.

Titrant : Solution dont la concentration est connue et qui est ajoutée progressivement à l'analyte jusqu'à ce que la réaction chimique soit complète.

Wi-Fi : Technologie de communication sans fil qui permet de connecter des appareils à Internet ou à un réseau local sans utiliser de câbles.

LISTE DES IMAGES

Image 1 : Burette de Mohr avec pince ou clip.....	3
Image 2 : Instruments de mesure volumétrique couramment utilisés en titration manuelle	11
Image 3 : Dispositif de titrage	13
Image 4 : Montage d'une titration manuelle	14
Image 5 : Titrateur à vision par ordinateur	17
Image 6 : Titrateur connecté avec une interface web	18
Image 7 : Système à pompe seringue actionnée par un moteur pas à pas	19
Image 8 : Installation de différentes seringues sur le dispositif : seringue de 20 mL (a), seringue de 10 mL (b), seringue à insuline de 1 mL (c), seringue en verre SGE de 100 μL (d).....	20
Image 9 : Image 3D de la balance avec son support	42
Image 10 : Accueil de l'interface utilisateur du titrateur automatique.....	55
Image 11 : Page de calibrage et d'étalonnage des balances, du pH-mètre et de la pompe ...	56
Image 12 : Entrée des informations et des valeurs de la titration.....	57
Image 13 : Résultats sous forme de courbe, la courbe de titration (gauche) et sa dérivée (droite)	57

LISTE DES PHOTOS

Photo 1 : Photo du microcontrôleur utilisé.....	40
Photo 2 : Photo du capteur pH utilisé.....	41
Photo 3 : Photo du capteur de poids utilisé	41
Photo 4 : Photo de la pompe péristaltique utilisée, (a) vue de face, (b) vue de profil.....	43
Photo 5 : Photo du moteur et de l'aimant pour la partie agitateur magnétique.....	44
Photo 6 : Disposition des aimants en néodymes sur le moteur	44
Photo 7 : Photo de poudre d'étalon utilisé avec leur formule chimique	51
Photo 8 : Photo de l'étalonnage du pH-mètre dans un bocal en verre par une solution étalon à pH 6,86.....	53

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Deux formes tautomères en équilibre	9
Figure 2 : Schéma d'un titrateur automatique à pompe seringue.....	21
Figure 3 : Courbe de $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$ pendant une titration monoprotique et position du pont d'équivalence et du point de demi-équivalence	25
Figure 4 : Détermination du point d'équivalence par la méthode de tangente, courbe de pH en fonction du volume en ml	26
Figure 5 : Courbe de dpH/dV en fonction du volume de titrant ajouté, permettant de déterminer le volume v_E à l'équivalence	27
Figure 6 : Représentation générale d'un système embarqué.....	28
Figure 7 : Représentation de cellule de charge avec et sans déformation causée par un poids	30
Figure 8 : Déformation de la gaule de contrainte lors d'un pesage.....	31
Figure 9 : Configuration des Gauges de contrainte montées en pont de Wheatstone	31
Figure 10 : Représentation schématisée d'un pH-mètre composé de (a) une électrode de verre couplée à une électrode de référence distincte et (b) un système combiné.	34
Figure 11 : Représentation d'une pompe péristaltique de vitesse de rotation Ω et de débit du fluide Q	36
Figure 12 : Illustration des phénomènes physiques au niveau des points de contact A entre le rouleau et le tube.....	37
Figure 13 : Architecture générale du système	39
Figure 14 : Représentation des parties informatiques du titrateur automatique	45
Figure 15 : Courbe d'étalonnage des 2 balances	49
Figure 16 : Figure représentant les écarts des erreurs des balances par rapport à la référence	60
Figure 17 : Courbe d'illustration du temps de stabilité du pH-mètre en fonction d'un pH ascendant	63
Figure 18 : Courbe d'illustration du temps de stabilité du pH-mètre en fonction d'un pH descendant	64
Figure 19 : Courbes de titration $\text{pH} = f(V)$ de l'acide acétique par la Soude à 0.1M (en haut) et son dérivé $\text{dpH/dV} = f(V)$ (en bas)	65
Figure 20 : Courbes de titration $\text{pH} = f(V)$ de l'acide acétique par la Soude à 0.2M (en haut) et son dérivé $\text{dpH/dV} = f(V)$ (en bas)	67

Figure 21 : Courbes de titration $\text{pH} = f(V)$ de l'acide acétique par la Soude à 0.5M (en haut) et son dérivé $\text{dpH/dV} = f(V)$ (en bas)	68
Figure 22 : Courbes de titration $\text{pH} = f(V)$ d'une solution de soude par l'acide chlorhydrique à 0.1M (en haut) et son dérivé $\text{dpH/dV} = f(V)$ (en bas)	70
Figure 23 : Courbes de titration $\text{pH} = f(V)$ d'une solution de soude par l'acide chlorhydrique à 0.2M (en haut) et son dérivé $\text{dpH/dV} = f(V)$ (en bas)	72
Figure 24 : Courbes de titration $\text{pH} = f(V)$ d'une solution de soude par l'acide chlorhydrique à 0.3M (en haut) et son dérivé $\text{dpH/dV} = f(V)$ (en bas)	73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les indicateurs les plus utilisés en titration acide-base (Ka et al 2020, 395)	9
Tableau 2 : Les substances étalons couramment utilisées pour étalonner un titrant (Kozak and Townshend, 2018, 4)	12
Tableau 3 : Étalonnage à plusieurs valeurs des deux balances.....	48
Tableau 4 : Tableau de valeur des points de calibrage du pH-mètre (différence de potentiel en fonction du pH).....	54
Tableau 5 : Valeur des écarts et des erreurs de chaque mesure par rapport à la référence ..	58
Tableau 6 : Valeur des écarts et des erreurs de chaque mesure par rapport à la référence (suite).....	59
Tableau 7 : Tableau récapitulatif des tests de titration faits, tests de titration de solution d'acide acétique par le NaOH.....	69
Tableau 8 : Tableau récapitulatif des tests de titration faits, test de titration d'une solution de soude par l'HCl	74
Tableau 9 : Liste et prix des composants utilisés	76

LISTE DES ABRÉVIATIONS, ACRONYMES ET UNITES

3D	:	Trois dimensions
AH	:	Acide
AgCl	:	Chlorure d'argent
BOH	:	Base
cm	:	Centimètre
CSS	:	Cascading Style Sheets (Feuilles de style en cascade)
DRAM	:	Dynamic Random-Access Memory (Mémoire vive dynamique)
e⁻	:	Électron
EDTA	:	Acide éthylènediaminetétraacétique
E	:	Potentiel électrique
EPROM	:	Erasable Programmable Read-Only Memory (Mémoire morte programmable et effaçable)
ESP32	:	Microcontrôleur avec Wi-Fi et Bluetooth intégrés
F	:	Force
g	:	Gramme
H₂	:	Hydrogène
HTML	:	HyperText Markup Language
I	:	Intensité du courant
I2C	:	Inter-Integrated Circuit (Bus de communication)
IoT	:	Internet of Things (Internet des objets)
KH₂PO₄	:	Dihydrogénophosphate de potassium
KHC₈H₄O₄	:	Biphthalate de potassium
LCD	:	Liquid Crystal Display (Affichage à cristaux liquides)

L	:	Longueur
ln	:	Logarithme népérien
log	:	Logarithme décimal
mL	:	Millilitre
mm	:	Millimètre
M	:	Molaire (mol/litre)
Mg²⁺	:	Ion magnésium
μL	:	Microlitre
Na₂HPO₄	:	Phosphate disodique
NdFeB	:	Néodyme-fer-bore
pH	:	Potentiel hydrogène
pKa	:	Constante de dissociation acide
Pt	:	Platine
Q	:	Débit
R	:	Résistance électrique / Constante des gaz parfaits
r	:	Rayon
RLC	:	Résistance, Inductance, Capacité (circuit électrique)
RTOS	:	Real-Time Operating System (Système d'exploitation en temps réel)
SRAM	:	Static Random-Access Memory (Mémoire vive statique)
SPI	:	Serial Peripheral Interface (Interface de périphérique série)
T	:	Température
TCP/IP	:	Transmission Control Protocol/Internet Protocol
UART	:	Universal Asynchronous Receiver-Transmitter (Récepteur-Transmetteur Asynchrone Universel)

V	:	Volt
Ω	:	Ohm (unité de résistance électrique)
Ω	:	Vitesse de rotation
η	:	Viscosité dynamique d'un fluide

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La mesure automatisée des paramètres chimiques, tels que le pH, est un élément crucial dans divers domaines scientifiques et industriels, notamment la chimie, l'agriculture, et le traitement des eaux. Ces mesures sont essentielles pour assurer la qualité, la sécurité et l'efficacité des processus. L'émergence des technologies de l'Internet des Objets (IoT) et des microcontrôleurs offre des opportunités significatives pour développer des systèmes d'analyse plus performants, connectés, et économiquement viables. Dans ce cadre, le présent projet, intitulé “*Conception et réalisation de titrateur chimique automatisé*”, vise à concevoir un titrateur automatique connecté capable de fournir des mesures précises tout en réduisant les coûts.

L'environnement actuel met en évidence la nécessité de démocratiser l'accès aux instruments analytiques avancés. Les dispositifs d'analyse chimique disponibles sur le marché, bien que techniquement sophistiqués, restent souvent inaccessibles en raison de leur coût élevé et de leur complexité opérationnelle. La problématique principale du projet repose donc sur la conception d'un titrateur automatisé alliant performance, accessibilité économique, et facilité d'utilisation.

Pour résoudre cette problématique, une méthodologie scientifique a été mise en place. Elle comprend la conception et le prototypage du titrateur, l'intégration de capteurs de pH et de la balance, ainsi que le développement d'une interface web. Une série de tests expérimentaux sera effectuée pour valider les performances du dispositif. Par ailleurs, une étude économique comparative avec les dispositifs commerciaux existants permettra d'évaluer la compétitivité et la viabilité du projet.

Ce mémoire est structuré en plusieurs sections. La première partie, **Étude Bibliographique**, explore les fondements théoriques et les dispositifs existants en matière de titration chimique. La deuxième partie, **Matériels et Méthodes**, détaille les composants utilisés et la méthodologie adoptée pour la conception et la réalisation du titrateur. Enfin, la troisième partie, **Résultats et Discussion**, présente les résultats obtenus, leur analyse critique, et les perspectives d'amélioration ainsi que les études économiques.

PREMIERE PARTIE :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I. État de l'art des titrateurs chimiques

La titration chimique est une méthode classique d'analyse quantitative permettant de déterminer la concentration d'un analyte en solution. Les différents types de titration se classent selon le type de réactions chimiques impliquées.

I. 1. Historique

La titration chimique, l'une des plus anciennes méthodes de la chimie analytique, a évolué depuis sa première description par Glauber en 1658. Cette méthode consistait à neutraliser un analyte avec une substance de concentration connue, comme le montre l'utilisation du carbonate de potassium pour neutraliser l'acide nitrique. Au fil des siècles, la titration est passée d'une technique simple, utilisée principalement dans l'industrie pour des analyses rapides de matières premières, à une méthode scientifique précise. Les premières tentatives de titration volumétrique, initiées par des chimistes comme Geoffroy et Home au XVIIIe siècle, ont progressivement posé les bases de la titrimétrie moderne grâce à l'introduction d'instruments plus précis comme les pipettes et les burettes.

L'essor de la titrimétrie a été marqué par les contributions majeures de Joseph Louis Gay-Lussac et Friedrich Mohr au XIXe siècle. Gay-Lussac a transformé la titration en une science exacte grâce à sa méthode de détermination de l'argent par titration par précipitation, qui a rapidement trouvé une application pratique, notamment à la Monnaie française. Mohr, de son côté, a compilé et perfectionné les méthodes de titration existantes, consolidant leur fiabilité et leur utilisation en laboratoire. Ces avancées ont établi la titration chimique comme une technique analytique cruciale, alliant rapidité et précision, et ont permis son intégration dans diverses applications industrielles et scientifiques (Johansson, 1988).

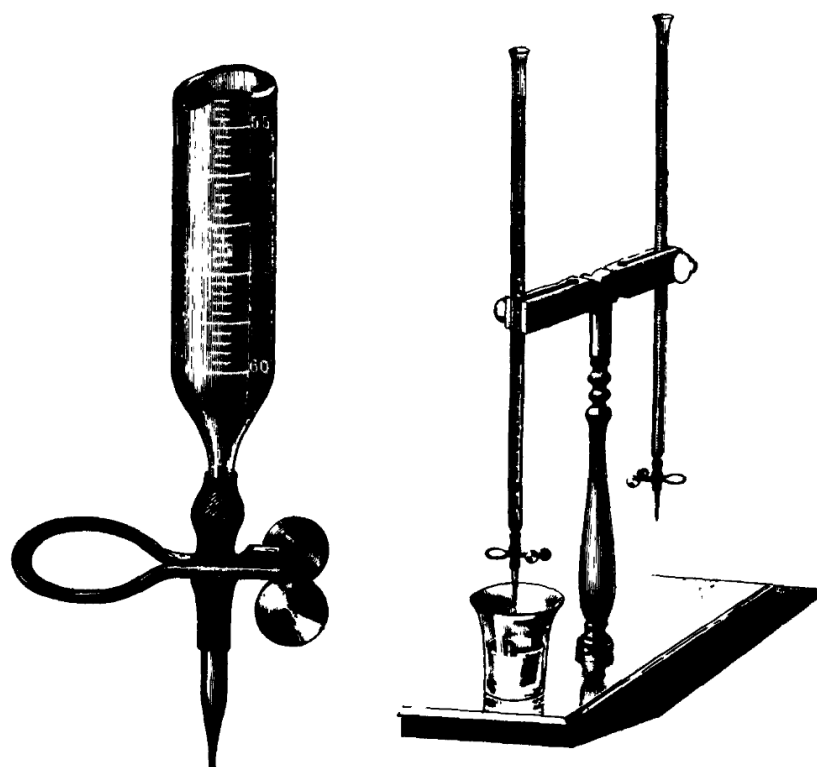


Image 1 : Burette de Mohr avec pince ou clip

Source : (Johansson 1988)

Les titrateurs automatiques, quant à eux, sont apparus depuis 1914, le premier titrateur automatique à point d'équivalence a été introduit, suivi en 1922 par le premier titrateur enregistreur. En 1928, un titrateur automatique utilisant la photométrie pour déterminer le point d'équivalence a été mis au point. Par 1933, les titrateurs automatiques intégraient déjà des systèmes d'échantillonnage automatique. En 1945, le premier titrateur colométrique continu a vu le jour, tandis que les années 1947-1948 ont vu le développement de méthodes d'anticipation du point d'équivalence pour les titrateurs potentiométriques. Le pH-stat a été introduit en 1951, marquant une avancée importante dans le contrôle des réactions chimiques. Enfin, en 1954, les titrateurs automatiques utilisant la dérivée seconde pour déterminer le point d'équivalence ont été développés (Phillips, 1959).

I. 2. Différents types de titrations chimiques

Le titrage chimique est une méthode analytique utilisée pour déterminer la concentration inconnue d'une substance dans une solution en utilisant une solution de concentration connue. Cette technique repose sur des réactions chimiques spécifiques et peut être adaptée à différents types de titrages en fonction de la nature de l'analyte et du titrant. Différents types de titrations se classent selon le type de réactions chimiques impliquées :

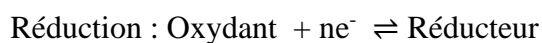
I. 2. 1. Titration redox

La titration redox ou oxydoréduction est une méthode analytique utilisée pour déterminer la concentration d'un oxydant ou d'un réducteur dans une solution. Elle est basée sur le transfert d'électrons entre les éléments électroactifs des composants formant le système (Meija et al 2017). Les titrages redox ont émergé peu après le développement de la titrimétrie acido-basique. Les premières méthodes ont tiré parti du pouvoir oxydant du chlore. En 1787, Claude Berthollet a introduit une nouvelle méthode pour l'analyse de l'eau de chlore (un mélange de Cl_2 , HOCl et HCl) de manière quantitative, basée sur sa capacité à oxyder une solution de teinture indigo, qui est incolore dans son état oxydé. En 1814, Joseph Louis Gay-Lussac a établi une méthode similaire pour l'analyse du chlore dans la poudre de blanchiment, et le point final était observé visuellement dans les deux méthodes. En raison de l'oxydation de l'indigo, la solution restait claire avant le point d'équivalence, tandis qu'après ce point, la solution prenait une couleur permanente en raison de l'indigo non réagi (Kumari et al, 2022, P.58).

a. Principe de la titration redox

Le principe de base des titrages redox repose sur les réactions d'oxydoréduction, dans lesquelles un transfert d'électrons se produit d'un réactif à un autre. L'oxydation implique la perte d'électrons, tandis que la réduction implique le gain d'électrons. Ces deux processus doivent se produire simultanément ; lorsqu'une substance perd des électrons, il doit y avoir une autre substance pour accepter ces électrons ou l'inverse (Kumari et al, 2022, P.59).

La réaction redox peut s'écrire en séparant les demi-équations d'oxydation et de réduction :



b. Exemple d'application des titrations redox

Cette méthode est utilisée le plus souvent en laboratoire pour déterminer la concentration d'un analyte donné en provoquant une réaction d'oxydoréduction entre l'analyte et le titrant. Cette méthode est utilisée dans plusieurs domaines :

- Industrie minérale

La titration redox est couramment utilisée dans l'industrie minérale pour l'analyse de minerais et la surveillance de processus de raffinage. Par exemple, elle permet de déterminer la teneur en fer

dans les minerais de fer, en mesurant la quantité d'oxydant nécessaire pour réagir avec les ions ferreux (Fe^{2+}) et les ions ferriques (Fe^{3+}) (Bazhko, 2009).

Un exemple très courant est le dosage du fer(II) par le permanganate de potassium ($KMnO_4$).

Oxydation : $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$

Réduction : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

Réaction globale : $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

À l'équivalence, la quantité d'ion permanganate (MnO_4^-) utilisée permet de calculer la concentration initiale des ions fer II (Fe^{2+}) dans la solution.

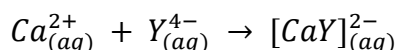
Cette titration est utilisée dans l'industrie minérale pour déterminer la teneur en fer dans les minerais de fer et les concentrés. Elle permet de contrôler la qualité des matériaux et d'optimiser le procédé d'extraction du fer.

I. 2. 2. Titration complexométrique

La titration complexométrique (ou chélation) est une méthode d'analyse volumétrique qui repose sur la formation d'un complexe coloré pour indiquer le point d'équivalence d'une titration. Cette technique est particulièrement utile pour déterminer la concentration de différents ions métalliques dans une solution. Un indicateur, souvent coloré, est utilisé pour détecter de manière claire et précise le moment où le point d'équivalence est atteint. Le processus repose sur l'interaction d'un ligand chélatant, qui se lie spécifiquement à un ion métallique, formant un complexe stable et coloré qui permet de visualiser la fin de la réaction (Goyal et al., 2022).

L'équation bilan d'une titration complexométrique dépend du complexe formé entre le métal titré et le ligand (le réactif titrant). Un exemple typique est la titration du calcium (Ca^{2+}) ou du magnésium (Mg^{2+}) avec un chélateur comme l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique), qui est un agent complexant couramment utilisé.

Pour une titration de calcium avec l'EDTA, l'équation bilancielle est la suivante :



Dans cette réaction :

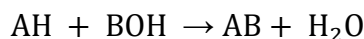
Ca^{2+} est l'ion calcium

Y^{4-} est l'ion EDTA

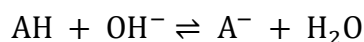
$[CaY^{2+}]$ est le complexe formé entre le calcium et l'EDTA

I. 2. 3. Titration acide/base

La Titration acide/base ou acidimétrie consiste à déterminer la concentration d'un acide en utilisant une solution standardisée de base, cette méthode est basée sur le principe des réactions de neutralisation entre acides et bases. Lors d'une réaction acide-base, la molécule d'acide réagit avec la base pour former un anion issu de l'acide ainsi qu'une molécule d'eau (Pierre David 2019, 2). De manière similaire, l'alcalimétrie est utilisée pour mesurer la concentration d'une base en utilisant une solution standardisée d'acide.



ou



La réaction peut être en équilibre ou totale selon le type d'acide ou de base à titrer. Cette mode de titration représente une méthode analytique fondamentale permettant de déterminer la concentration inconnue d'une solution par réaction de neutralisation avec un titrant de concentration connue. Elle repose sur l'équilibrage des quantités molaires d'acide et de base au point d'équivalence, définissant l'instant où les réactifs sont stœchiométriquement proportionnés.

a. Exemple d'application titration acide/base

La titration acide-base occupe une place prépondérante dans plusieurs domaines de l'analyse en laboratoire, grâce à sa simplicité et à sa fiabilité analytique.

- Industrie pharmaceutique

Pour la validation et le contrôle des formulations contenant des acides ou des bases comme le dosage des principes actifs. De nombreux principes actifs pharmaceutiques sont des acides ou des bases, par exemple, l'acide acétylsalicylique dans l'aspirine. La titration permet de quantifier précisément ces substances dans les formulations médicamenteuses, en respectant les normes de pharmacopée (Benidir and Aggal 2019, 20).

La titration acide base permet aussi la vérification de la stabilité des solutions tampons utilisées dans les procédés biologiques (Pesquero et al., 2000).

- Industrie agroalimentaire

Dans l'industrie agroalimentaire, la titration acide-base est une méthode analytique indispensable pour le contrôle de la qualité, la formulation des produits et l'optimisation des procédés. Cette technique permet de mesurer les propriétés chimiques des aliments, influençant leur goût, leur

conservation et leur sécurité. Comme par exemple l'évaluation de l'acidité dans les boissons (jus, vin, bière) pour garantir la qualité organoleptique et la conservation, l'analyse de l'alcalinité des produits laitiers et des aliments transformés pour répondre aux normes de sécurité alimentaire et pour des indicateurs colorés naturels, qui ne seront pas susceptibles de contaminer le produit sont souvent utilisés dans des industries agroalimentaires (Nag et al. 2023).

I. 3. Indicateurs colorés

Un indicateur est une substance utilisée pour identifier le point d'équivalence lors d'une titration. Dans les titrations acido-basiques, des substances organiques (acides faibles ou bases faibles) sont généralement employées comme indicateurs. Elles changent de couleur dans une plage de pH spécifique.

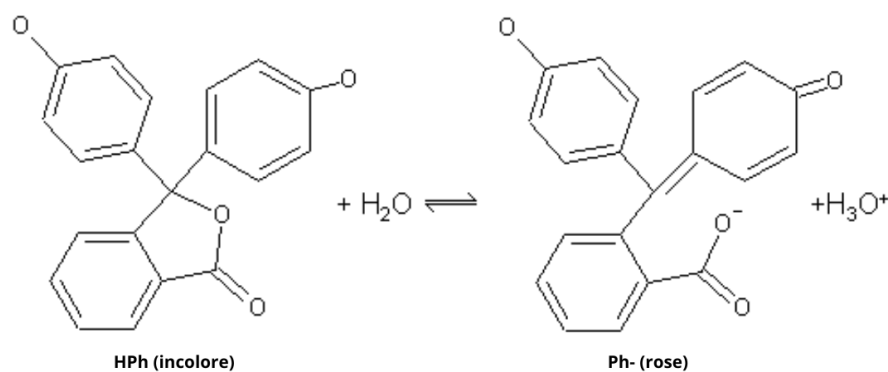
Les principes de fonctionnement des indicateurs acido-basiques reposent principalement sur deux théories, appelées la théorie d'Ostwald et la théorie quinonoïde

I. 3. 1. Théorie d'Ostwald

La théorie d'Ostwald explique les changements de couleur des indicateurs acido-basiques par leur ionisation. Ces indicateurs sont des électrolytes faibles dont la forme ionisée possède une couleur différente de la forme non ionisée. Étant soit des acides faibles, soit des bases faibles, leur ionisation est fortement influencée par la présence d'acides ou de bases dans la solution.

a. Indicateur acide faible

Par exemple la phénolphthaléine, représentée par HPh, est un acide faible. Sa forme non ionisée est incolore, tandis que sa forme ionisée (Ph⁻) est rose. En solution acide, la forte concentration en ions H_3O^+ supprime l'ionisation de la phénolphthaléine, et l'équilibre chimique :

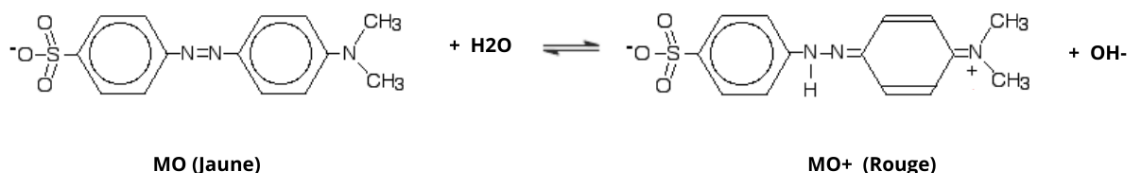


se déplace vers la gauche, maintenant la solution incolore.

En milieu basique, les ions OH^- réagissent avec H^+ pour former de l'eau, ce qui réduit la concentration en H^+ et déplace l'équilibre vers la droite. Cela augmente la concentration en Ph^- , conférant à la solution une couleur rose. Cependant, dans une solution de sel d'une base faible et d'un acide fort (par exemple NH_4OH), l'équilibre ne se déplace pas suffisamment pour produire une couleur rose visible.

b. Indicateur base faible

Par exemple le méthyl orané, représenté par MO, est une base faible. Sa forme non ionisée est jaune, tandis que sa forme ionisée (MO^+) est rouge. En milieu alcalin, la forte concentration en ions (OH^-) supprime l'ionisation de MO, maintenant la solution jaune. En milieu acide, les ions H^+ réagissent avec OH^- pour former de l'eau, ce qui déplace l'équilibre :



vers la droite, donnant à la solution une couleur rouge (He et al 2016) .

La couleur observée de l'indicateur dépend du pH de la solution. L'ajout d'un acide ou d'une base modifie la concentration des ions en solution, déplaçant ainsi l'équilibre chimique, conformément au principe de Le Chatelier. Ce déplacement détermine si l'indicateur est présent sous sa forme ionisée ou non ionisée, ce qui explique le changement de couleur. Chaque indicateur possède une plage de pH spécifique dans laquelle il change de couleur, liée à ses propriétés chimiques et à son équilibre (Ka et al, 2020, 394).

I. 3. 2. Théorie quinonoïde

La théorie quinonoïde des indicateurs colorés repose sur l'existence de deux formes tautomères en équilibre : une forme benzoïde et une forme quinonoïde. Ces deux structures ont des couleurs distinctes, et leur prédominance dépend du pH de la solution, ce qui explique le changement de couleur des indicateurs (Goel, 2020).



Figure 1 : Deux formes tautomères en équilibre

Source : (Ka et al, 2020)

Les deux formes tautomères possèdent des couleurs distinctes. Le changement de couleur s'explique par la conversion d'une forme tautomère en une autre. En milieu acide, une forme prédomine, tandis qu'en milieu basique, c'est l'autre qui est majoritaire. Lors d'une titration, le passage d'un milieu acide à basique, ou inversement, modifie le pH, ce qui déclenche la transformation entre les deux formes et entraîne le changement de couleur observé (Ka et al 2020, 395).

Le tableau ci-dessous présente une liste d'indicateurs couramment utilisés pour déterminer le point d'équivalence lors des titrations acido-basiques. Chaque indicateur a une plage de pH idéale dans laquelle il change de couleur, ce qui permet d'identifier les transitions entre les milieux acides et basiques.

Tableau 1 : Les indicateurs les plus utilisés en titration acide-base (Ka et al 2020, 395)

Indicateur coloré	Plage de virage (pH)	Couleur (Acide/Base)
Bleu de thymol	1,2 - 2,8	Rouge / Bleu
Rouge de Congo	3,0 - 5,0	Bleu / Rouge
Orange de méthyle	3,0 - 6,3	Rouge / Jaune
Vert de bromocrésol	4,0 - 5,6	Jaune / Bleu
Rouge de méthyle	4,2 - 6,2	Rose / Jaune
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6	Jaune / Bleu
Rouge de phénol	6,8 - 8,2	Jaune / Rouge
Phénolphthaléine	8,0 - 10	Incolore / Rose
Thymolphthaléine	8,8 - 10,5	Incolore / Bleu
Rouge neutre	6,8 - 8,0	Rouge / Jaune

Les indicateurs changent de couleur dans une plage de pH spécifique qui correspond à leur transition acido-basique. Le choix d'un indicateur dépend du point d'équivalence attendu de la réaction de titration. Par exemple, pour une titration forte acide-faible base, un indicateur avec une plage de pH acide comme l'orange de méthyle est approprié. En revanche, pour une titration faible acide-forte base, la phénolphthaléine, avec une plage de pH basique, serait plus adaptée (Ka et al, 2020, 395).

I. 4. Comparaison entre titration manuelle et automatisée

La comparaison entre titrateurs manuels et automatiques repose sur des critères tels que la précision, la reproductibilité, la rapidité, et la facilité d'utilisation. En effet, la méthode a débuté par la titration manuelle, mais grâce à l'avance technologique, l'emploi des appareils électroniques est devenu courant dans le laboratoire.

I. 4. 1. Titration manuelle

Le titrateur manuel est le dispositif classique utilisé en laboratoire pour réaliser des titrations acide/base ou autres réactions analytiques. Il se compose typiquement d'une burette graduée, d'un support et d'un bécher contenant la solution à titrer.

Lors d'un titrage manuel, un indicateur coloré est utilisé pour suivre la progression de la réaction. Lorsque celle-ci est terminée, un changement de couleur de l'indicateur marque l'atteinte du point final du titrage (METTLE TOLEDO, 2013).

a. Préparation des matériels

La précision et l'exactitude des titrages reposent principalement sur l'application rigoureuse des techniques expérimentales par l'analyste. Comme dans toute procédure analytique, il est crucial de mesurer avec soin la quantité d'échantillons ou d'aliquote. Cette exigence est d'autant plus importante en titrimétrie lorsque l'objectif est d'atteindre une précision inférieure à 0,2 %. Ainsi, la manipulation correcte des pipettes, des burettes et des balances, combinée à une préparation méticuleuse des échantillons, est essentielle pour garantir des résultats fiables (Kozak et Townshend, 2018, 3).

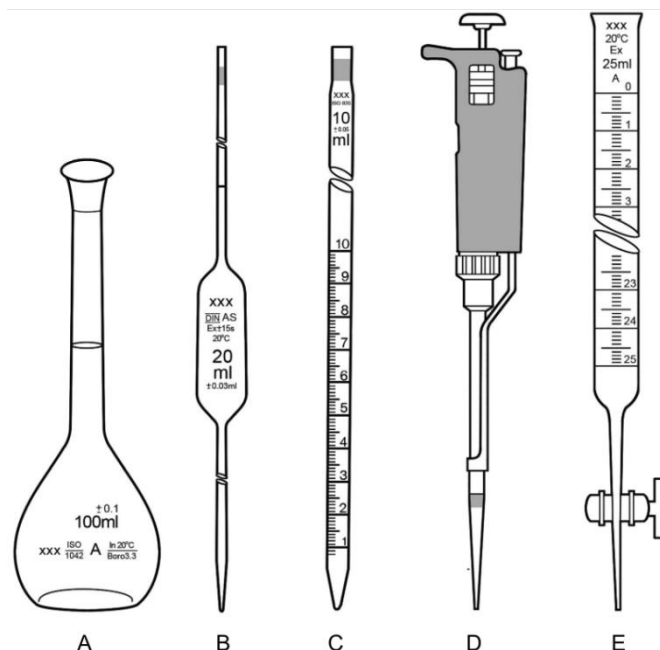


Image 2 : Instruments de mesure volumétrique couramment utilisés en titration manuelle

Source : (Kozak etTownshend, 2018, 3)

A : fiole jaugée

B : pipette jaugée pour délivrer un volume unique et défini d'une solution

C : pipette graduée pour délivrer n'importe quel volume jusqu'à sa capacité maximale

D : pipette automatique avec embout jetable pour délivrer un volume unique spécifié

E : burette pour mesurer n'importe quel volume délivré jusqu'à sa capacité maximale munie de robinet.

b. Étalonnage de la solution titrante

La substance étalon sert de référence chimique pour garantir la précision et la fiabilité des analyses quantitatives en chimie. Ces substances sont utilisées dans les titrages pour déterminer la concentration exacte d'une solution inconnue. Pour vérifier avec précision la concentration de la solution titrante, il est nécessaire de le standardisé avec une solution étalon.

Le tableau ci-dessous présente une liste de composés chimiques couramment utilisés comme substances étalons dans diverses méthodes de titrage. Chaque composé est classé selon sa formule chimique, son rôle dans la réaction chimique et le type de titrage auquel il est associé (Kozak et Townshend 2018, 4).

Tableau 2 : Les substances étalons couramment utilisées pour étalonner un titrant (Kozak and Townshend, 2018, 4)

Composé	Formule chimique	Type	Type de titrage
Carbonate de sodium anhydre	Na_2CO_3	Base faible	Acide-base
Borate de sodium (borax)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Base faible	Acide-base
Acide sulfamique	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	Acide fort	Acide-base
Hydrogénophthalate de potassium	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	Acide faible	Acide-base
Hydrogénobiiodate de potassium	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$	Acide fort	Acide-base
Nitrate d'argent	AgNO_3	Argentimétrique	Argentimétrique
Oxalate de sodium	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Réducteur	Redox
Oxyde d'arsenic(III)	As_2O_3	Réducteur	Redox
Dichromate de potassium	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Oxydant	Redox
Hexanitrocérate d'ammonium(IV)	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	Oxydant	Redox
Iodate de potassium	KIO_3	Oxydant	Redox
Bromure de potassium	KBrO_3	Oxydant	Redox
Carbonate de calcium	CaCO_3	Source d'ions calcium	Complexométrique
Oxyde de zinc	ZnO	Source d'ions zinc	Complexométrique
Métaux Ni, Zn, Cu	Ni, Zn, Cu	Source d'ions métalliques	Complexométrique
ÉDTA disodique anhydre	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2$	Agent complexant	Complexométrique

Ce tableau met en évidence la diversité d'étalons utilisés dans les techniques de titrage, allant des acides et bases faibles aux oxydants et réducteurs puissants, ainsi qu'aux agents complexants .

c. Titration

La première étape consiste à préparer la solution titrante, généralement une solution d'acide ou de base de concentration connue, que l'on place dans une burette. Ensuite, on verse la solution à titrer, dont la concentration est inconnue, dans un bécher ou un erlenmeyer. Quelques gouttes d'un indicateur coloré sont ajoutées à la solution à titrer. Cet indicateur changera de couleur en fonction du pH de la solution.

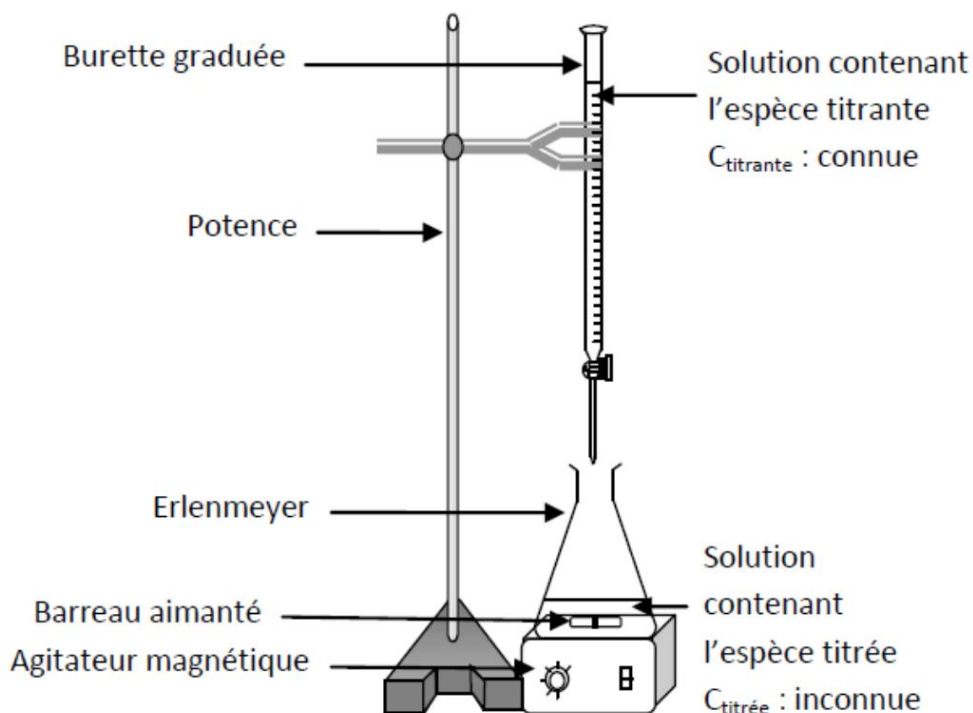


Image 3 : Dispositif de titrage

Source : Auteur

La titration commence lorsque l'on ajoute lentement la solution titrante depuis la burette dans la solution à titrer, tout en agitant doucement le mélange. Le changement de couleur de l'indicateur signale l'atteinte du point final de la réaction, c'est-à-dire lorsque la quantité de titrant ajoutée a neutralisé la solution.

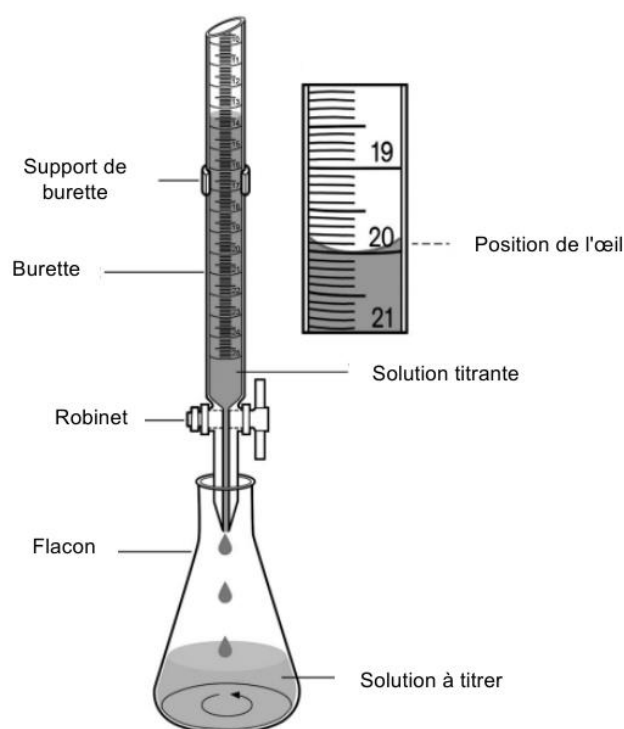


Image 4 : Montage d'une titration manuelle

Source : (Kozak etTownshend, 2018, 3)

Enfin, le volume de titrant utilisé est noté, et grâce à la concentration connue du titrant et au volume consommé, il est possible de calculer la concentration de la solution à titrer, en fonction de la réaction chimique qui a eu lieu.

d. Calcul du résultat observé

Après avoir atteint l'équivalence lors d'une titration, la concentration de l'espèce titrée est déterminée par la formule suivante.

En tenant compte du rapportstoechiométrique, à l'équivalence :

$$a.n_{acide} = b.n_{base} \quad (1.1)$$

où a et b sont les coefficients stœchiométriques de l'acide et de la base

n est le nombre de moles

Or :

$$n = C.V \quad (1.2)$$

On peut alors déterminer la concentration de la solution titrée par :

$$C_{\text{solution à titrée}} = \frac{C_{\text{titrant}} \cdot V_{\text{titrant}} \cdot a}{V_{\text{solution à titrée}} \cdot b} \quad (1.3)$$

où :

C_{titrant} et V_{titrant} sont respectivement la concentration du titrant et le volume du titrant utilisé observé sur la burette lors de l'équivalence.

Toutes les interventions avant, durant et pendant l'analyse chimique se font manuellement par un individu de laboratoire, ce qui nécessite une disponibilité permanente, induisant d'éventuelles erreurs de manipulation ou parfois de perception pour la titration par des indicateurs colorés, car la titration manuelle est avant tout une manipulation de précision dans le dosage de solutions chimiques et les résultats sont souvent visuels et comparative et non quantitatifs.

I. 4. 2. Titration automatisée

La titration automatisée est un processus automatique et reproductible, où un système contrôle l'ajout du titrant, mesure en continu les paramètres chimiques, et détecte automatiquement le point d'équivalence. Programmée à l'avance, elle minimise les erreurs humaines et quantifie les résultats . Utilisée dans divers domaines, allant dans les industries de contrôle qualité au traitement des eaux, elle peut être utilisée dans plusieurs domaines (Thermo scientific 2018).

a. Préparation des solutions et mise en place du système

La préparation des solutions est la même que celle de la titration manuelle et suit le même protocole. La solution titrante est contenue dans une burette automatique connectée à un système de contrôle informatique. Un capteur, tel qu'une électrode pH-métrique ou un capteur conductimétrique, est immergé dans la solution à titrer pour surveiller les variations de pH ou de conductivité au cours de la titration.

b. Suivi automatique et détection du point d'équivalence

Le système automatisé ajoute la solution titrante en petites quantités tout en enregistrant les données du capteur, qui mesure en continu l'évolution du pH ou de la conductivité. Ces informations sont transmises au logiciel, permettant de suivre la courbe de titration et de détecter précisément le point d'équivalence, souvent plus tôt qu'une titration manuelle.

c. Calcul et analyse des résultats

Une fois le point d'équivalence atteint, le système arrête l'ajout du titrant et calcule automatiquement la concentration de la solution à titrer en utilisant les volumes de titrant utilisés et les données recueillies.

I. 5. Exemples de dispositifs de titrateur automatique

De nombreux titrateurs automatiques ont déjà été développés à ce jour. Il existe plusieurs méthodes de titration, que ce soit en fonction des équipements utilisés ou des approches adoptées.

I. 5. 1. Titrateur automatique par vision par ordinateur

a. Principe de fonctionnement

Ce dispositif repose sur la technologie de vision par ordinateur, qui utilise une caméra capable d'interpréter les images capturées et de générer des actions ou des analyses en fonction des données visuelles. Par exemple, en prenant une photographie d'une burette graduée contenant un liquide, le programme est en mesure de déterminer avec précision le niveau du liquide à l'aide de la graduation qui est dans l'image. De même, en analysant une image d'une surface colorée, le système peut identifier et fournir la couleur exacte de cette surface (Joy et al., 2021).

b. Utilisation

Lors de l'utilisation du titrateur basé sur la vision par ordinateur, une caméra est positionnée face à une burette graduée contenant la solution titrante, qui a été préalablement introduite manuellement. La caméra capture des images du volume de liquide dans la burette avant et après chaque ajout de solution, permettant ainsi de calculer précisément le volume de solution titrante versé au cours de la titration (Tan et al., 2020).

Une seconde caméra est orientée vers la solution à titrer, dans laquelle la solution titrante est ajoutée progressivement. Un indicateur coloré est incorporé à la réaction afin de permettre à cette caméra de détecter en temps réel les changements de couleur. Cette approche facilite l'identification du point d'équivalence (Kosenkov Y. et Kosenkov D., 2021).

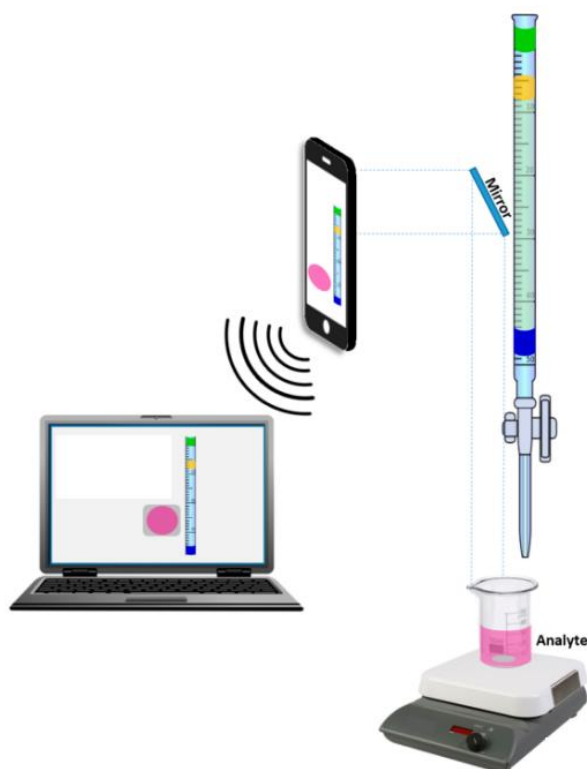


Image 5 : Titrateur à vision par ordinateur
Source : (Kosenkov Y. et Kosenkov D., 2021)

Dans l'appareil développé par Kosenkov Y. et Kosenkov D. (2021), une seule caméra est utilisée, associée à un miroir, afin de capturer simultanément les deux paramètres clés de la titration dans une seule image. Cette technique permet de mesurer précisément le volume de solution titrante ajouté à la solution à titrer au moment exact du changement de couleur.

I. 5. 2. Titrateur automatique connecté

a. Principe

C'est un titrateur dont l'interface utilisateur et de commande est dans le web, une approche promouvant l'internet des objets et une accessibilité de l'appareil n'importe où.

L'Internet des objets (IoT) désigne un réseau d'appareils connectés capables de collecter, transmettre et analyser des données en temps réel via Internet. Dans le contexte d'un titrateur chimique, l'IoT permet d'automatiser et de surveiller à distance le processus de titration en intégrant des capteurs, comme des sondes de pH, à une plateforme microcontrôleur connectée. Ces capteurs collectent des données sur les changements de pH ou d'autres paramètres pendant la réaction chimique, et les transmettent à un logiciel via une connexion Internet pour analyse ou stockage. Cette approche améliore la précision et la reproductibilité des titrations, tout en offrant

une gestion centralisée, une possibilité de suivi en temps réel et une accessibilité accrue aux données pour les utilisateurs, même à distance (Berte, 2018).

b. Utilisation

Un titrateur connecté utilise des capteurs numériques intégrés, tels que des sondes de pH, des capteurs de température ou d'autres instruments spécifiques, qui sont connectés à une plateforme microcontrôleur via un réseau. Lors de l'utilisation, la solution à titrer est placée dans un récipient, et la solution titrante est introduite dans une burette équipée d'un. L'appareil mesure en temps réel les changements dans les paramètres chimiques de la solution pendant le processus de titration, tels que les variations de pH. Ces données sont envoyées via une connexion réseau à un serveur ou à une interface utilisateur pour l'analyse et l'enregistrement. Le titrateur ajuste automatiquement le débit de la solution titrante en fonction de l'évolution de la réaction chimique, permettant ainsi d'atteindre le point d'équivalence avec une précision élevée. L'intégration avec Internet permet également un suivi à distance et une gestion des données via des plateformes cloud, facilitant l'analyse et l'archivage des résultats (Famularo et al, 2016).

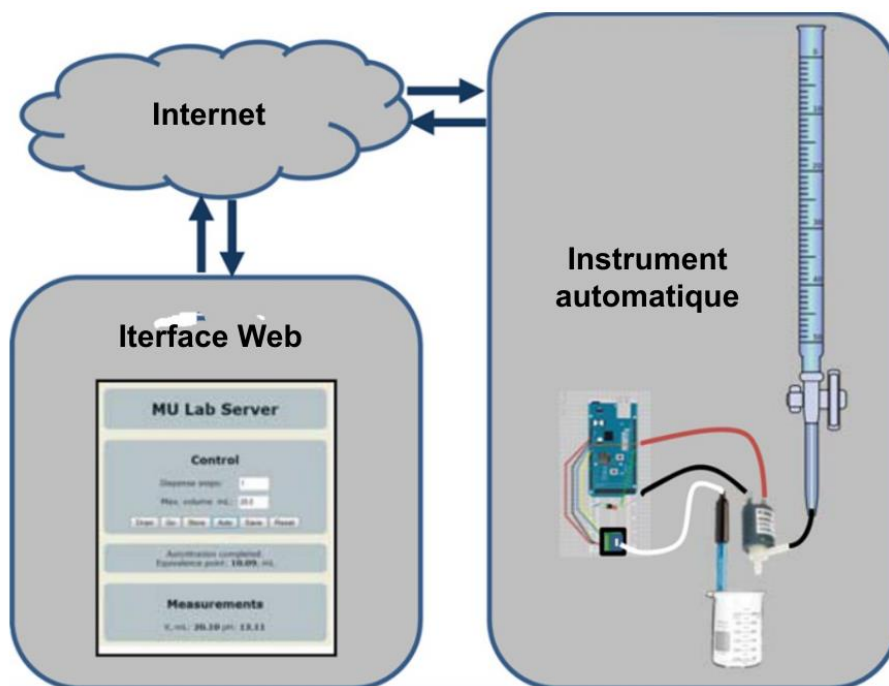


Image 6 : Titrateur connecté avec une interface web

Source : (Famularo et al, 2016)

La méthode décrite par Famularo et al. (2016) repose sur l'utilisation d'une burette graduée pour mesurer le volume de la solution titrante. Une électrovanne est employée pour contrôler avec

précision l'admission de la solution titrante dans le système. Un capteur de pH est intégré pour effectuer des mesures en temps réel du pH de la solution. Les données recueillies sont ensuite transmises via Internet et affichées sur une interface web, offrant une visualisation en temps réel des résultats.

I. 5. 3. Titrateur à pompe seringue automatique

a. Principe

Une pompe seringue automatique est un dispositif de précision qui utilise un moteur, généralement un moteur pas à pas, pour contrôler le mouvement du piston d'une seringue. Le moteur est équipé d'un mécanisme à vis sans fin qui entraîne le piston avec une grande précision, permettant ainsi un mouvement contrôlé et linéaire, soit en montée, soit en descente. Ce système permet de délivrer ou de prélever des volumes spécifiques de liquide avec une précision élevée, répondant ainsi aux exigences des applications scientifiques et industrielles nécessitant un dosage précis (Samokhin, 2020).



Image 7 : Système à pompe seringue actionnée par un moteur pas à pas

Source : (Samokhin, 2020)

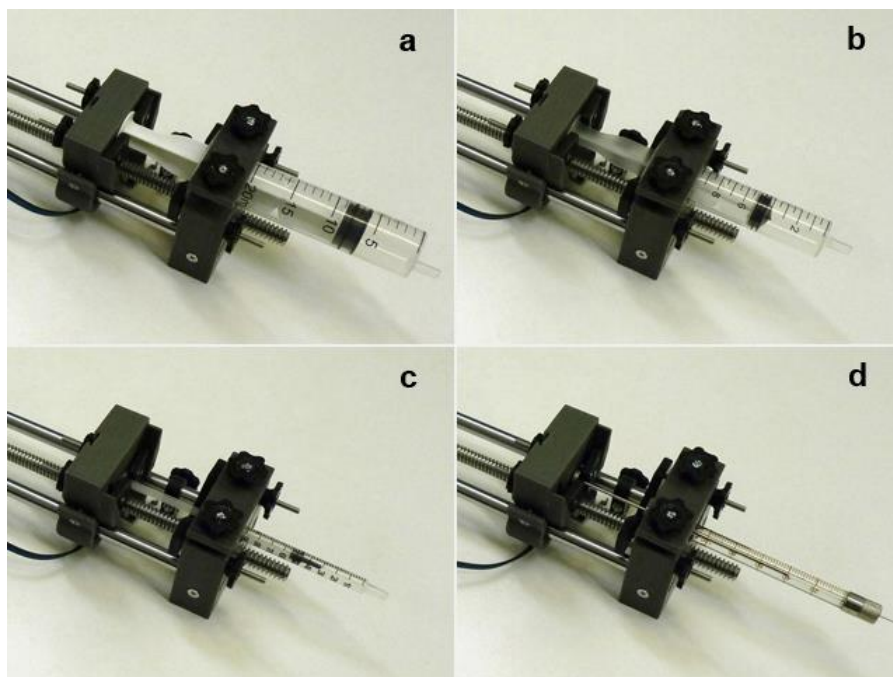


Image 8 : Installation de différentes seringues sur le dispositif : seringue de 20 mL (a), seringue de 10 mL (b), seringue à insuline de 1 mL (c), seringue en verre SGE de 100 μ L (d)

Source : (Samokhin, 2020)

b. Utilisation

Dans un titrateur à pompe seringue, la solution titrante est introduite manuellement dans la seringue avant le début de la mesure. Un pH-mètre est utilisé pour surveiller en temps réel l'évolution du pH. La pompe est ensuite activée automatiquement pour délivrer progressivement la solution titrante dans le titrand.

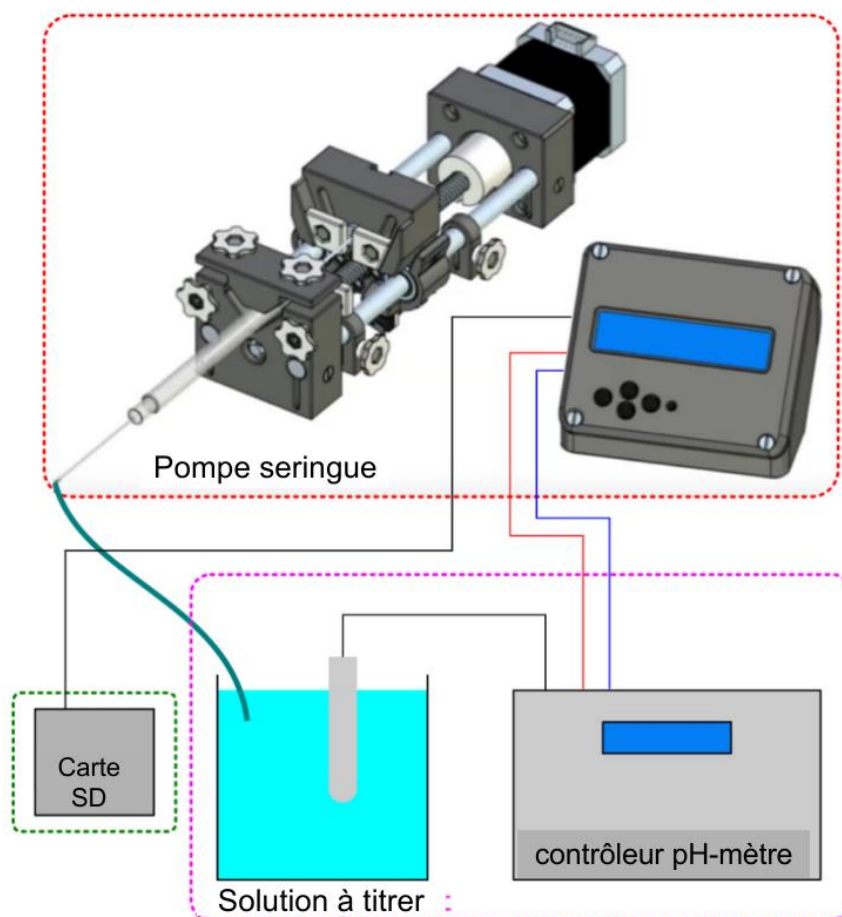


Figure 2 : Schéma d'un titrateur automatique à pompe seringue

Source : (Del C. et al, 2023, 3)

Pour ce titrateur de (Del C. et al 2023), l'enregistrement des données et leur stockage sur un support amovible tel qu'une carte microSD constituent une partie essentielle. Cela permet d'enregistrer les données durant une mesure, qui permet une visualisation des données si nécessaire pour une utilisation ultérieure (Del C. et al, 2023, 3).

I. 6. Limites des dispositifs existants

L'automatisation des titrations chimiques, notamment avec des titrateurs automatiques, apporte un gain de temps, une réduction des erreurs humaines et une meilleure précision. Cependant, ces dispositifs présentent des limites qui peuvent restreindre leur performance, leur adaptabilité et leur accessibilité dans divers contextes : les limites de fonctionnalité, liées aux aspects techniques et opérationnels, et les limites d'accessibilité, concernant leur utilisation, leur coût et leur intégration.

I. 6. 1. Dépendance aux erreurs humaines

Le positionnement manuel des équipements et la préparation des solutions, encore largement dépendants de l'intervention humaine, introduisent une variabilité non contrôlée dans le processus expérimental. Cette variabilité impacte négativement la précision des mesures et compromet la reproductibilité des résultats, qui constitue un critère fondamental pour la validation scientifique des expériences (Antunes B. et Hill D., 2024).

Chapitre II. État de connaissance

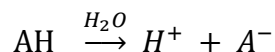
II. 1. Principes de la titration acide/base

La titration acide-base est une méthode utilisée pour déterminer la concentration d'une solution acide ou basique en la faisant réagir avec une solution titrante de concentration connue. La réaction de neutralisation est suivie jusqu'à atteindre le point d'équivalence, où l'acide et la base sont complètement réagis. La concentration de la solution inconnue est ensuite calculée à partir du volume de titrant utilisé.

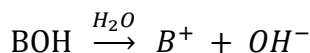
II. 1. 1. Réactions chimiques impliquées

a. Réaction d'un acide forte avec une base forte

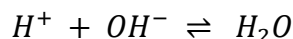
L'acide fort (AH) se dissocie totalement dans l'eau pour donner des ions hydrogène (H_3O^+) et des anions (A^-) :



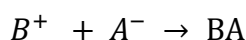
La base forte (BOH) se dissocie totalement dans l'eau pour donner des ions hydroxydes (OH^-) et des cations (B^+) :



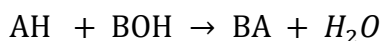
Lors de la neutralisation, les ions H^+ libérés par l'acide réagissent avec les ions OH^- libérés par la base pour former de l'eau :



Cette réaction est complète et rapide. Le produit final est un sel, formé par les ions B^+ (de la base) et de A^- (de l'acide) :

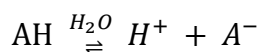


L'eau pure ou une solution aqueuse contient toujours des ions H^+ et OH^- , appelé l'auto-protolyse de l'eau, en équilibre selon la réaction suivante :

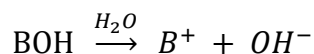


b. Réaction d'un acide faible avec une base forte

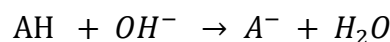
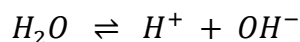
L'acide faible(AH) se dissocie partiellement dans l'eau pour donner des ions



Pour la base forte (BOH) :



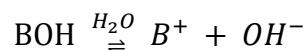
Avec l'auto protolyse de l'eau :



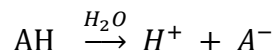
Pour la neutralisation, la base forte réagit directement avec l'acide faible, consommant la forme non dissociée de l'acide (AH) et formant sa base conjuguée (A^-).

c. Réaction d'une base faible avec un acide fort

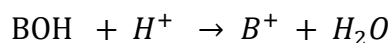
La base faible (BOH) réagit partiellement avec l'eau, établissant un équilibre :



Pour l'acide fort (AH) :



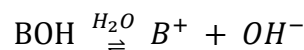
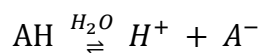
Avec l'auto-protolyse de l'eau :



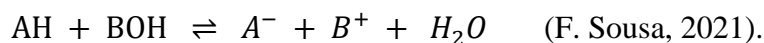
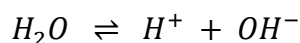
L'acide fort (AH) neutralise directement la base faible (BOH), en consommant directement cette dernière. Cette réaction est complète, car H^+ est très réactif.

d. Réaction d'un acide faible avec une base faible

L'acide faible et la base faible se dissocient partiellement dans l'eau pour avoir les équilibres suivants :



Avec l'auto protolyse de l'eau :



II. 1. 2. Définition du point d'équivalence

a. Point d'équivalence

Le point d'équivalence dans une titration acide-base correspond à la phase où l'acide a été complètement neutralisé par la base (ou vice versa), selon les proportions stœchiométriques de la réaction chimique. À ce point, la quantité de titrant ajouté est suffisante pour réagir entièrement avec la solution à titrer. Le point d'équivalence peut être détecté par un changement de couleur d'un indicateur pH ou par une mesure précise du pH ou de la conductivité de la solution. Il marque la fin de la réaction de titration (S. Adriano et al., 2024).

A l'équivalence:

$$a \cdot n_a = b \cdot n_b \quad (2.1)$$

Où :

a et b sont les coefficients stœchiométriques respectifs à l'acide et à la base.

n_a et n_b sont les nombres de moles de l'acide et de la base.

b. Point de demi-équivalence

Le point de demi-équivalence correspond au moment où la moitié du réactif titré a réagi avec le titrant. À ce stade, la concentration de l'espèce chimique titrée non réagie est égale à celle de son produit de réaction (par exemple, l'acide et sa base conjuguée).

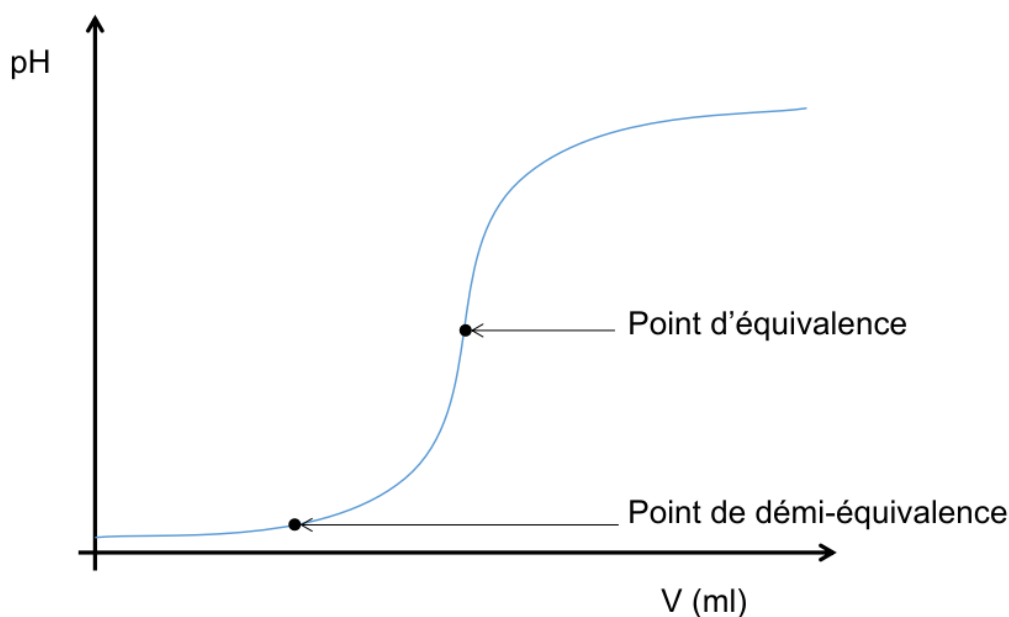


Figure 3 : Courbe de $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$ pendant une titration monoprotique et position du point d'équivalence et du point de demi-équivalence

Source : Auteur

Dans un titrage acido-basique, ce point est souvent utilisé pour déterminer le pKa de l'acide, car à ce moment, le pH de la solution est égal au pKa de l'acide faible.

$$a \cdot n_a = b \cdot \frac{1}{2} n_b \quad (2.2)$$

pour un titrant acide et inversement pour un titrant basique.

II. 1. 3. Méthode de détection du point d'équivalence

En titration chimique, les valeurs au-delà du point d'équivalence sont inutilisables. Le modèle défini par l'équation se limite de 0 au point d'équivalence. À part la méthode de détection du point d'équivalence par les indicateurs colorés, il ya deux méthodes mathématique et géométrique pour sa détermination à l'aide de la courbe de titration.

a. Méthode des tangentes

La méthode de la tangente pour déterminer le point d'équivalence d'une titration repose sur l'analyse de la courbe pH vs. volume de titrant ajouté. Lors de la titration, le pH varie lentement au début et à la fin du processus, mais il présente une transition rapide dans la région du point d'équivalence, où l'acide est presque complètement neutralisé par la base (ou vice versa). Cette transition se manifeste par une pente très élevée de la courbe, souvent proche d'une ligne verticale, indiquant que de petites variations de volume de titrant provoquent des changements importants du pH.

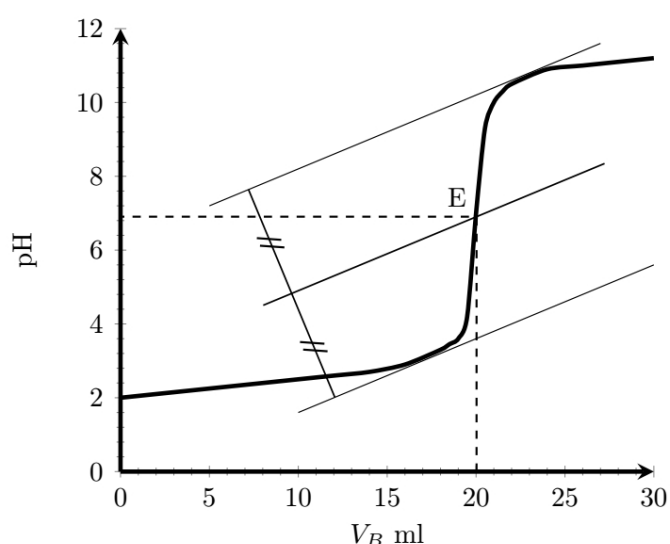


Figure 4 : Détermination du point d'équivalence par la méthode de tangente, courbe de pH en fonction du volume en ml

Source : Auteur

Pour déterminer le point d'équivalence, deux tangentes sont tracées sur la courbe de titration. La première tangente est tracée dans la région où le pH varie rapidement, tandis que la deuxième est située dans la zone de changement plus lent, avant la neutralisation complète. Ces deux tangentes sont parallèles. Un segment est ensuite tracé, reliant les points d'extrémité de chaque tangente, et ce segment est perpendiculaire aux deux tangentes. Une autre droite est tracée, passant par le milieu du segment et parallèle aux deux tangentes. Cette droite coupe la courbe de titration au point d'équivalence.

b. Méthode de dérivée

La méthode de traçage de la dérivée en titration chimique permet de déterminer précisément le point d'équivalence. Pendant la titration, le pH est mesuré après chaque addition de titrant, et une courbe de pH en fonction du volume est tracée, montrant une variation rapide du pH près du point d'équivalence.

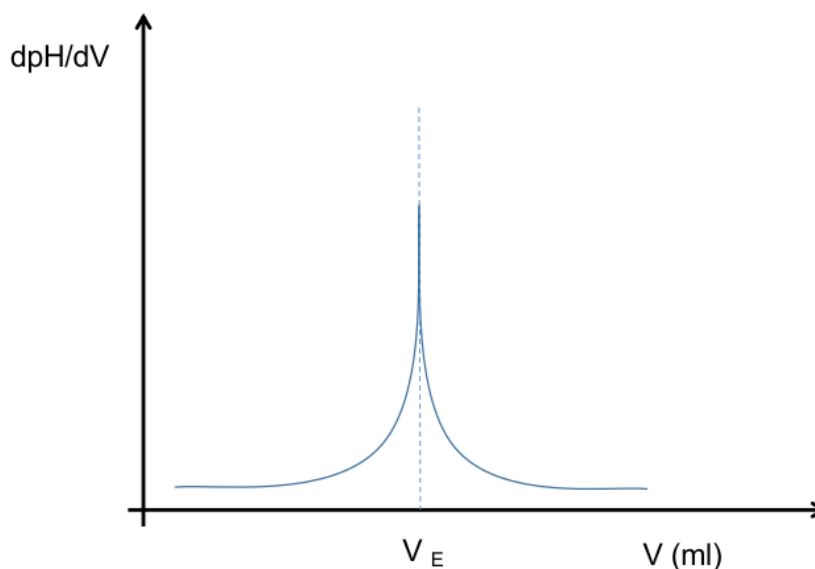


Figure 5 : Courbe de dpH/dV en fonction du volume de titrant ajouté, permettant de déterminer le volume v_E à l'équivalence

Source : Auteur

Pour chaque point de la courbe de titration, la dérivé $\frac{dpH}{dV}$ est calculé. Ce dérivé peut aussi être déterminé par :

$$\frac{dpH}{dV} \approx \frac{pH_{i+1} - pH_i}{V_{i+1} - V_i} \quad (2.3)$$

où i et $i + 1$ sont les valeurs successives pour le pH et le volume.

Le volume à l'équivalence correspond alors à l'abscisse de l'extrémum de la courbe.

II. 2. Technologies impliquées

II. 2. 1. Systèmes embarqués et microcontrôleurs

Les systèmes embarqués sont une combinaison de matériel et de logiciel conçue pour remplir une fonction spécifique. Leur performance repose sur le matériel, tandis que leurs fonctionnalités sont assurées par le logiciel, souvent basé sur un système d'exploitation temps réel (RTOS). Ces systèmes jouent un rôle essentiel surtout dans la chimie analytique. Leur efficacité et leur coût réduit en font des choix idéaux pour les tâches spécifiques nécessitant fiabilité, faible consommation d'énergie et contraintes en temps réel (Busono et al., 2015).

a. Caractéristiques et composants de système embarqué

Le système embarqué comprend en général : un microcontrôleur, des pilotes de périphériques, une interface de communication avec l'utilisateur et une application embarquée.

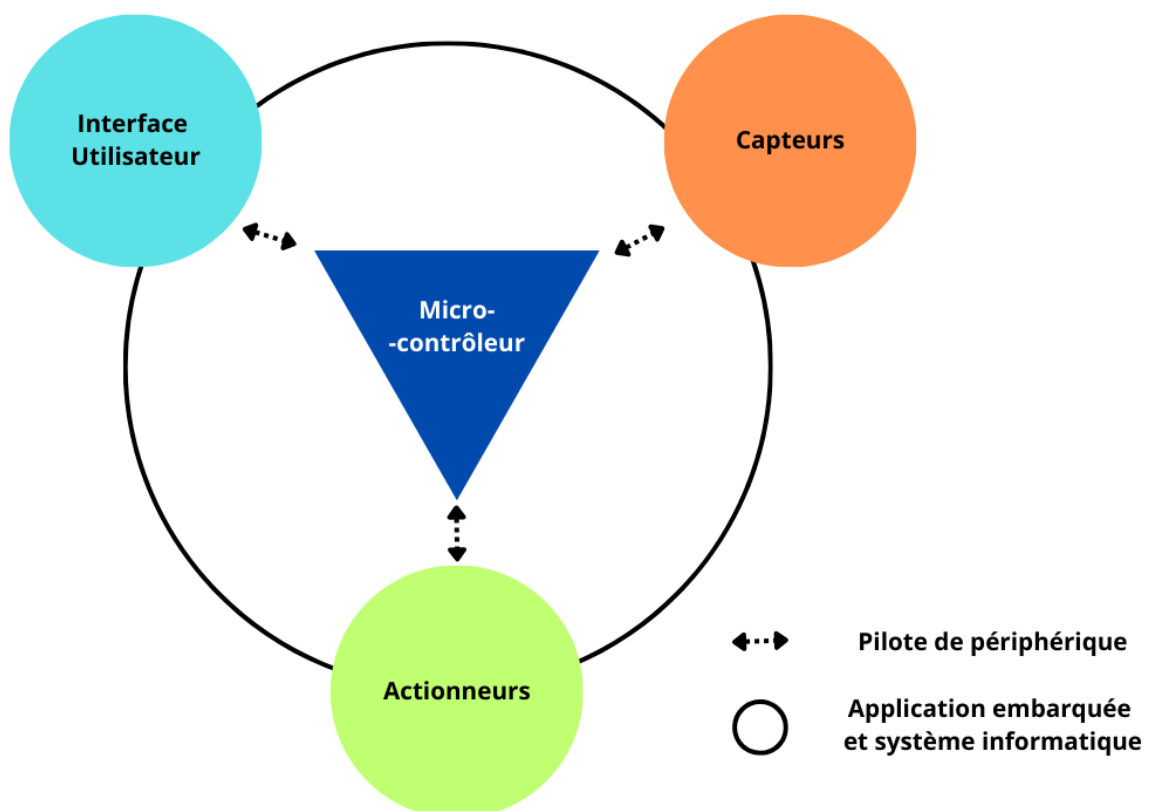


Figure 6 : Représentation générale d'un système embarqué

Source : Auteur

-Microcontrôleur

Le microcontrôleur constitue le cœur du système embarqué. Il intègre un processeur, une mémoire volatile (SRAM ou DRAM), une mémoire non volatile (Flash ou EPROM), ainsi que des périphériques de communication. Sa principale fonction est de traiter les signaux provenant des capteurs, d'exécuter des algorithmes embarqués, et de contrôler les actionneurs.

- Pilote de périphérique

Les pilotes de périphérique sont des logiciels de bas niveau qui assurent la liaison entre le matériel et le système d'exploitation embarqué ou les applications. Ils permettent de gérer et de contrôler les périphériques connectés au microcontrôleur, comme des capteurs (de température, de pression, de pH) ou des actionneurs (pompes, vannes).

-Interface utilisateur

Une interface utilisateur est souvent nécessaire pour faciliter l'interaction entre l'opérateur et le système embarqué. Elle peut inclure :

Des écrans LCD ou tactiles pour afficher les données collectées ou les paramètres du processus.

Des claviers ou boutons pour permettre la configuration et le contrôle manuel.

Des interfaces graphiques simplifiées pour garantir une utilisation intuitive, particulièrement dans des environnements d'analyse chimique.

-Application embarquée

L'application embarquée est le logiciel dédié qui exécute les fonctions spécifiques du système.

Dans le contexte de l'analyse chimique, elle peut inclure :

Le traitement des données collectées par les capteurs, comme les calculs de concentrations chimiques ou les conversions de signaux analogiques en données numériques exploitables.

L'implémentation de protocoles de contrôle-commande pour automatiser des processus, tels que les titrations acide-base ou les analyses spectroscopiques.

La gestion des communications avec d'autres systèmes via des protocoles comme UART, SPI, I2C, ou TCP/IP, pour le transfert de données et la supervision à distance.

Les systèmes embarqués sont utilisés pour contrôler une fonction spécifique dans un appareil. Une fois configurés, ils exécutent leur tâche de manière fiable sans nécessiter de réintervention, bien que certains permettent des mises à jour logicielles pour améliorer leurs fonctionnalités. Ils sont

couramment intégrés dans des appareils autonomes ou des systèmes nécessitant une maintenance réduite (Yekini N. et al, 2022).

II. 2. 2. Capteurs chimiques et mécaniques

Un capteur est un dispositif conçu pour détecter une grandeur physique, chimique ou biologique et la convertir en un signal mesurable, généralement électrique, permettant son traitement, son affichage ou son enregistrement. Ce signal est proportionnel à l'intensité de la grandeur détectée, facilitant ainsi l'obtention d'informations exploitables sur l'environnement ou le système mesuré (Boubezari I., 2021).

a. Cellule de charge

Une cellule de charge est un capteur permettant de mesurer une force ou un poids en convertissant cette force mécanique en un signal électrique. Elle est souvent utilisée dans des applications telles que les balances électroniques, les dynamomètres, et d'autres dispositifs de mesure de poids ou de force. Le principe de fonctionnement d'une cellule de charge repose principalement sur un pont de Wheatstone et un élément sensible qui se déforme sous l'effet de la force appliquée (O Silva et al., 2020).

Une cellule de charge est souvent composée d'un membre déformable (comme une poutre ou un tube métallique) équipé de gauge de contrainte (ou gage de déformation) qui sont des résistances dont la valeur change lorsqu'elles sont déformées sous l'effet d'une force.

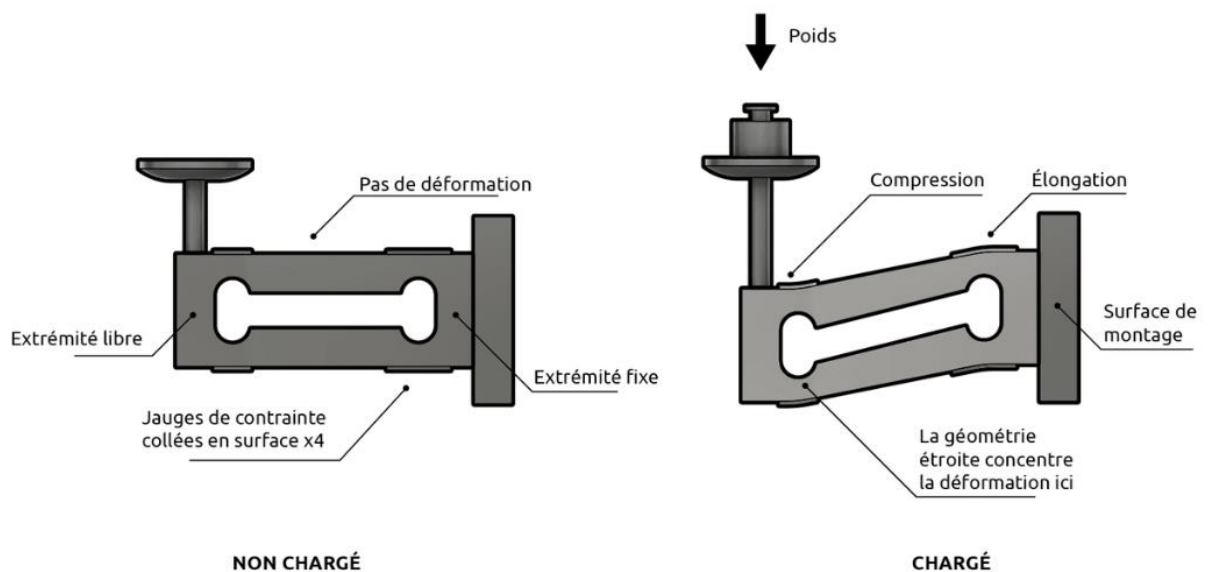


Figure 7 : Représentation de cellule de charge avec et sans déformation causée par un poids

Source : Load Cell Central

La cellule de charge subit une flexion lorsqu'une charge est posée sur l'extrémité de la cellule, entraînant aussi la flexion de la gauge ou une gauge de contrainte qui est à l'intérieure de la cellule.

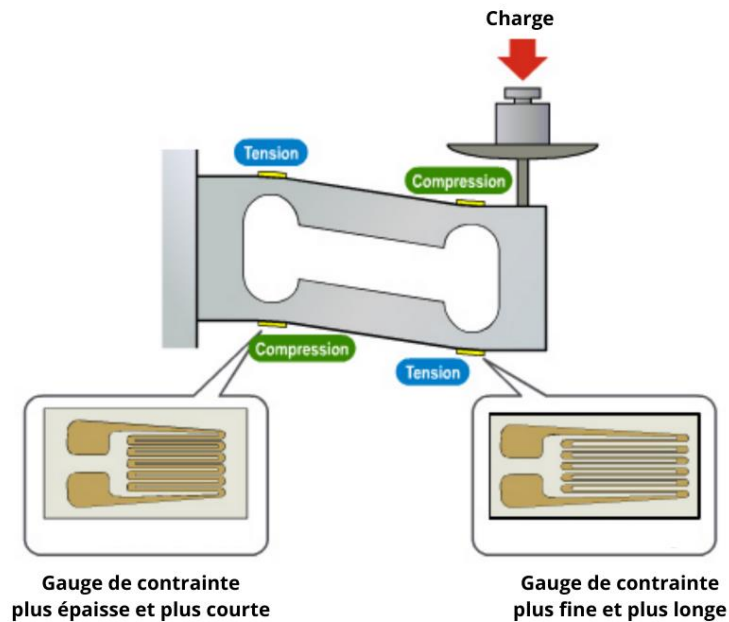


Figure 8 : Déformation de la gauge de contrainte lors d'un pesage

Source : (SPARKFUN, 2016)

Le pont de Wheatstone est une configuration de circuit utilisée principalement pour mesurer des résistances inconnues avec une grande précision. Il repose sur le principe de l'équilibre des tensions dans un circuit divisé en deux branches parallèles.

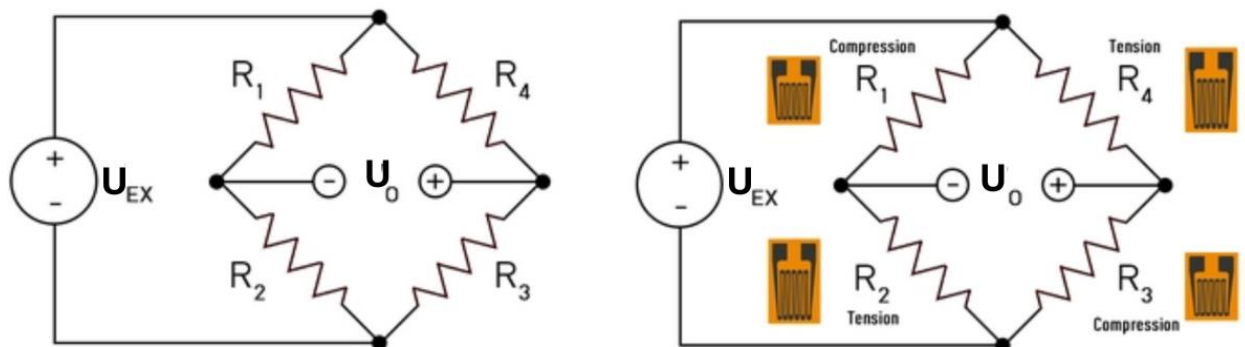


Figure 9 : Configuration des Gauges de contrainte montées en pont de Wheatstone

Source : Load Cell Central

La tension U_{EX} est une valeur constante connue, tandis que U_0 représente la tension mesurée. Lorsque les résistances du circuit sont équilibrées, c'est-à-dire lorsque $\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_4}{R_3}$, U_0 est nul. Cependant, si l'une des résistances varie, cela provoque un déséquilibre et un changement de U_0 , qui peut être mesuré et analysé à l'aide de la loi d'Ohm. Cette loi stipule que le courant I (en ampères) circulant dans un conducteur est directement proportionnel à la tension U (en volt) appliquée entre ses deux bornes, avec la résistance R (en ohms) comme facteur constant. La relation est donnée par l'équation $I = \frac{U}{R}$.

L'équation résultante du circuit en pont de Wheatstone est la suivante

$$U_0 = \left[\frac{R_3}{R_3 + R_4} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right] \cdot U_{EX} \quad (2.4)$$

Dans le cas de la cellule de charge, les résistances variables (jauges de contrainte) changent sous l'effet de la déformation, ce qui provoque un déséquilibre dans le pont de Wheatstone. Ce déséquilibre se manifeste par une différence de potentiel aux bornes de sortie du pont, et cette variation de potentiel est proportionnelle à la flexion de la cellule, elle-même causée par la charge appliquée sur celle-ci (O. Silva et al., 2020).

b. pH-mètre

Un pH-mètre est un instrument de mesure précis utilisé pour déterminer le niveau d'acidité ou d'alcalinité d'une solution aqueuse, exprimé en termes de pH. Il fonctionne sur le principe de la potentiométrie, mesurant la variation du potentiel électrique entre une électrode de pH et une électrode de référence. Cette variation est directement liée à la concentration en ions hydrogène (H^+) dans la solution. Le pH est une grandeur logarithmique définie par

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

où une valeur de pH faible indique une acidité élevée, et une valeur élevée indique une alcalinité accrue. Le pH-mètre est couramment utilisé dans les laboratoires pour les expérimentations, le contrôle qualité et les applications environnementales (Al-Kinani et al. 2023).

Le pH est défini théoriquement à partir de l'activité des ions hydrogène, mesurée avec précision par des électrodes iono-sélectives sensibles au pH. Ces électrodes réagissent à l'activité des ions plutôt qu'à leur simple concentration. Le potentiel E de ces électrodes obéit idéalement à l'équation de Nernst, qui s'applique spécifiquement aux ions hydrogène.

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+] = E_0 - 2,303 \frac{RT}{F} pH \quad (2.5)$$

avec :

E : Potentiel mesuré par l'électrode de pH (V)

E_0 : Potentiel standard de l'électrode, qui dépend de la nature de l'électrode et des conditions opératoires. Il est spécifique à chaque système de mesure et est déterminé lors de la calibration (V).

R : Constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

T : Température absolue (K)

F : Constante de Faraday (C mol^{-1})

où

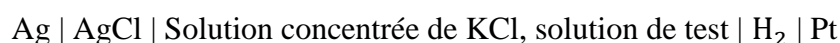
$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ et $F = 6485 \text{ C mol}^{-1}$

Ainsi, le potentiel de l'électrode est une fonction linéaire du pH lorsqu'il est défini en termes d'activité.

-Principe de fonctionnement

- ✧ L'électrode sensible au pH est une électrode à hydrogène ($\text{Pt}/\text{H}_2/\text{H}^+$), où du gaz H_2 est injecté à 1 atm dans une solution contenant H^+ en contact avec une électrode en platine de grande surface.
- ✧ L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl plongée dans une solution concentrée de KCl .

La notation standard de cette cellule est :



Les étapes de mesure sont alors :

Remplir la cellule avec une solution standard de pH connu pH_c et mesurer sa force électromotrice E_c . Remplacer la solution standard par une solution d'échantillon de pH inconnu (pH_x) et mesurer sa nouvelle force électromotrice E_x .

Le pH de la solution inconnue est alors calculé en utilisant l'équation Nernst :

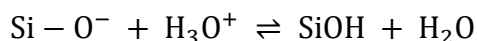
$$\text{pH}_x = \text{pH}_c + \frac{E_c - E_x}{\frac{2,303 RT}{F}} \quad (2.6)$$

D'où le principe est de mesurer la force électromotrice dans une solution standard de référence, de pH connu, et de la comparer à celle de la solution inconnue (Karastogianni et al, 2016, 333).

-Caractéristique des pH-mètres

Les pH-mètres les plus utilisés sont ceux à électrode en verre. Ils font partie des électrodes sélectives aux ions et mesurent la chute de potentiel en fonction de la concentration ionique dans

la solution d'analyse. L'électrode en verre est composée d'une membrane de verre, avec une composition générale de 72% SiO_2 , 22% Na_2O et 6% CaO ou, pour les solutions très alcalines, 80% SiO_2 , 10% Li_2O et 10% CaO . En effet, le verre n'est pas conducteur électrique, mais il repose sur sa capacité à échanger des ions ; en effet, lorsque le composant principal en silice entre en contact avec l'eau, il s'hydrate et se dissocie en $Si - O^-$:



$Si - O^-$ est partiellement protoné et en équilibre avec $SiOH$ et H_2O .

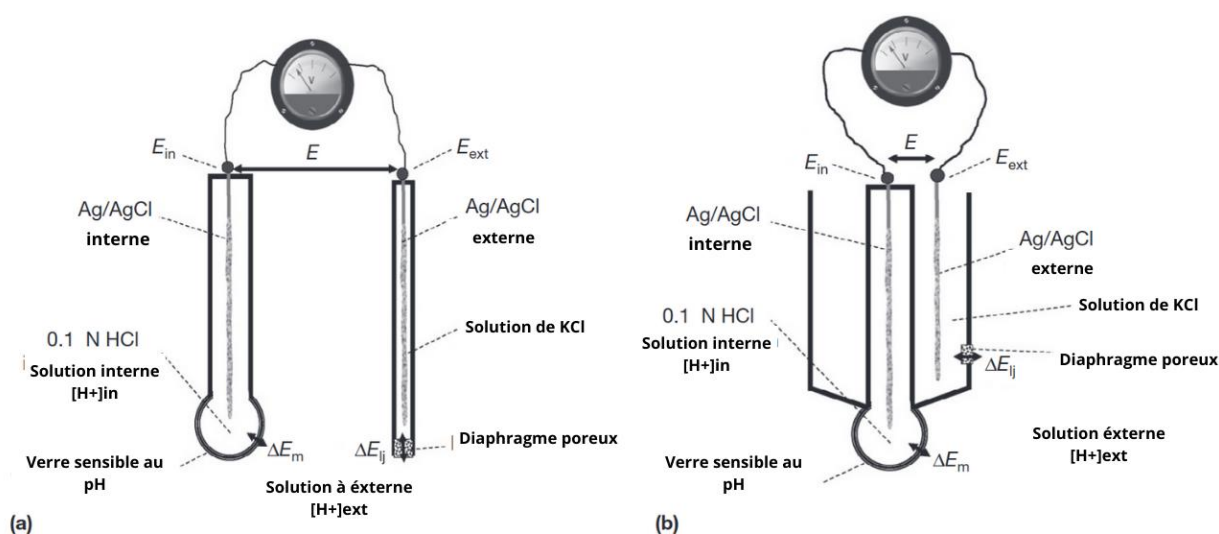


Figure 10 : Représentation schématique d'un pH-mètre composé de (a) une électrode de verre couplée à une électrode de référence distincte et (b) un système combiné.

Source : (Karastogianni et al, 2016, 335)

L'électrode de verre se compose d'un simple tube en verre ou en plastique, doté d'une membrane spéciale en verre sensible au pH (d'une épaisseur de 0,1 mm). Cette membrane contient une solution acide standard interne (généralement 0,1 N HCl, parfois enrichie d'une solution saturée de AgCl) et une électrode de référence interne Ag/AgCl (généralement une électrode filaire recouverte de sel d'Ag/AgCl). La membrane est en contact avec la solution externe, et dans la configuration simple illustrée en (a), une seconde électrode de référence externe, Ag/AgCl externe (également une électrode Ag/AgCl), est immergée dans la solution externe (solution à analyser). Alternativement, l'électrode externe peut être placée dans un tube concentrique contenant une solution de KCl, en contact avec la solution externe via une frite en céramique poreuse, illustrée dans (b), formant ainsi un système combiné appelé électrode de pH combinée. Un pH-mètre se compose donc d'une cellule électrochimique, qui, dans le cas d'un système combiné, est représentée comme :

Ag/AgCl interne | 0,1 N HCl | membrane en verre | solution externe H^{+}_{ext} || solution de KCl | Ag/AgCl externe

Les lignes verticales représentent l'interface entre deux phases différentes et la double ligne verticale une jonction électrolytique (Karastogianni et al 2016, 334).

Le potentiel mesuré E entre les deux bornes de la cellule est donné par l'équation :

$$E = E_{in} - \Delta E_m - \Delta E_{lj} - \Delta E_{ext} \quad (2.7)$$

où :

E_{in} et E_{ext} : Potentiels des électrodes de référence Ag/AgCl internes et externes

ΔE_m : Chute de potentiel à travers la membrane en verre

ΔE_{lj} : Chute de potentiel à la jonction liquide

or E_{in} , ΔE_{lj} et ΔE_{ext} sont des constantes, l'équation devient:

$$E = E_{const} - \Delta E_m \quad (2.8)$$

La différence de potentiel ΔE_m est dû au développement de différentes concentrations entre $[H^{+}]_{ext}$ et $[H^{+}]_{in}$ et donné par l'équation de Nernst suivante :

$$\Delta E_m = \frac{2,303 RT}{F} \log \left(\frac{[H^{+}]_{in}}{[H^{+}]_{ext}} \right) \quad (2.9)$$

avec

$$pH_{ext} = -\log [H^{+}]_{ext} \quad (2.10)$$

pH_{ext} , pH de la solution externe

et $[H^{+}]_{in}$ est une valeur connue qui peut être incluse dans la constante,

l'équation est alors

$$E = E_{const} - 2,303 \frac{RT}{F} pH_{ext} \quad (2.11)$$

Cette équation revalide que le pH est une fonction linéaire du potentiel mesuré.

Cette fonction nous conduit à une calibration du pH-mètre sur deux points connus, généralement entre 4 et 7 (Karastogianni et al, 2016, 335).

II. 2. 3. Pompe péristaltique

Une pompe péristaltique est un type de pompe à déplacement utilisée pour transporter divers fluides. Son fonctionnement repose sur le principe du péristaltisme, qui implique la création de vagues de contraction le long d'un conduit flexible rempli de fluide. Ces contractions périodiques, générées par des rouleaux ou des actuateurs, compriment le tube contre le corps de la pompe (le

collecteur), ce qui crée une pression suffisante pour déplacer le fluide tout en empêchant le reflux. Une pompe péristaltique typique comprend un segment de tube, un collecteur et une tête rotative équipée de deux ou plusieurs rouleaux qui pressent le tube pour induire le flux du fluide (Klespitz et Kovacs 2014).

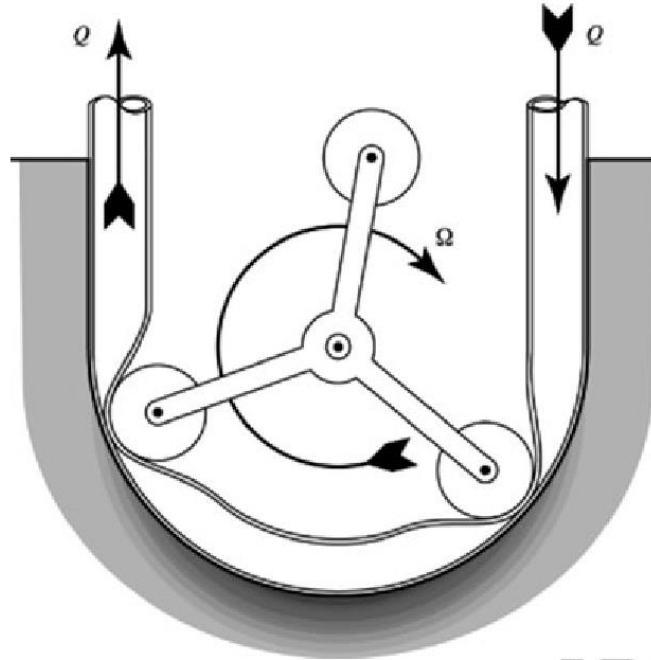


Figure 11 : Représentation d'une pompe péristaltique de vitesse de rotation Ω et de débit du fluide Q
Source : (Berg et Dallas, 2015)

Une pompe péristaltique rotative macroscopique se compose d'éléments de contact rotatifs qui compriment de manière cyclique un tube flexible, générant ainsi un flux continu de fluide. Ces éléments peuvent rouler ou glisser le long du tube, dont le nombre varie selon la conception. Le fluide circule exclusivement à l'intérieur du tube, préservant ainsi son intégrité en évitant toute contamination par les composants de la pompe, tout en protégeant ces derniers contre les effets de corrosion ou d'abrasion par des fluides agressifs. Le tube, facilement remplaçable, peut être ajusté en termes de taille et de composition pour répondre aux exigences spécifiques des fluides transportés ou pour moduler le débit. La vitesse de rotation (Ω) de la pompe contrôle directement le débit : une augmentation de la vitesse augmente le flux, tandis qu'une inversion du sens de rotation inverse la direction du fluide (Berg et Dallas, 2015).

a. Loi de Pascal : Transmission de la pression

La loi de Pascal stipule que dans un fluide incompressible au repos, une pression exercée sur une partie du fluide est transmise uniformément dans toutes les directions (Djamila, 2024, 2:25).

b. Loi de poiseuille : Résistance au débit

La loi de Poiseuille stipule que le débit volumique d'un fluide dans un conduit cylindrique rigide est proportionnel à la quatrième puissance du rayon du conduit, à la différence de pression appliquée, et inversement proportionnel à la viscosité dynamique du fluide et à la longueur du conduit (Housiadas et al 2025).

$$Q = \frac{\pi r^4 (P_1 - P_2)}{8\eta L} \quad (2.12)$$

où :

Q	: Débit volumique [m^3/s]
r	: Rayon intérieur du conduit [m]
$P_1 - P_2$: Différence de pression entre les extrémités du conduit [Pa]
η	: Viscosité dynamique du fluide [Pa.s]
L	: Longueur du conduit [m]

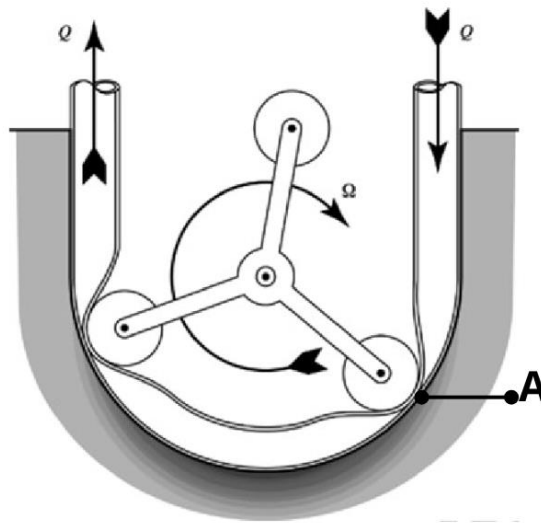


Figure 12 : Illustration des phénomènes physiques au niveau des points de contact A entre le rouleau et le tube

Source : (Berg et Dallas, 2015)

Lorsqu'un rouleau presse le tube cylindrique au point A, il génère une pression qui force le fluide à se déplacer le long du tube. À mesure que le rouleau progresse (tourne), une dépression se forme en amont du point A, favorisant l'entrée du fluide dans le tube avec un débit Q , conformément à la loi de Poiseuille. Simultanément, la pression exercée en aval permet de pousser le fluide plus loin dans le tube, un phénomène décrit par la loi de Pascal. Tant qu'un rouleau reste en contact

avec le tube et exerce une pression, le cycle de pressions et dépressions se poursuit, établissant ainsi un système de pompage continu.

Dans le cas d'une pompe péristaltique, lorsque les rouleaux ou éléments de compression compriment le tube flexible, une pression est générée dans le fluide, ce qui le pousse à se déplacer le long du tube.

DEUXIÈME PARTIE :

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Chapitre III. Conception du titrateur automatique

III. 1. Architecture générale du système

L'architecture du titrateur automatique repose sur la combinaison des matériels et du logiciel, intégrant des capteurs, des actionneurs et une unité de commande centralisée sur le microcontrôleur (ESP32).

III. 1. 1. Schéma fonctionnel du système

Le système se décompose en trois modules principaux:

- Module de détection et de mesure

Cette partie inclut le capteur de pH, la balance électronique pour collecter des données en temps réel.

- Module d'action

C'est la partie de commande des pompes péristaltiques pour l'ajout du réactif titrant et l'agitation magnétique pour homogénéiser la solution.

- Module de commande

L'ESP32 agit comme une unité de contrôle, gérant les interactions entre les capteurs, les actionneurs et l'interface utilisateur via un algorithme de titration. Il y a aussi l'interface utilisateur pour le paramétrage de l'appareil et des valeurs d'entrées et la visualisation des résultats en temps réel.

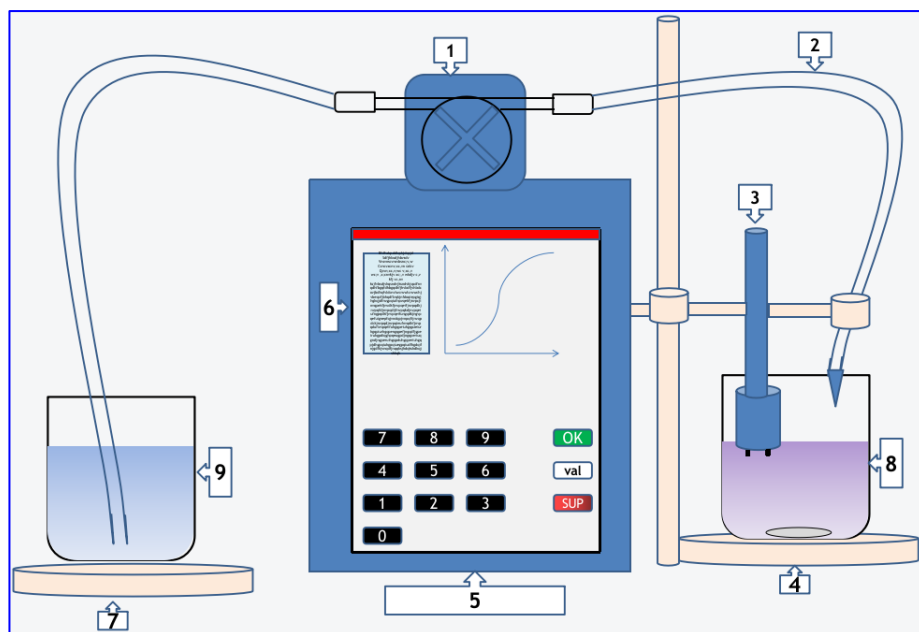


Figure 13 : Architecture générale du système

Source : Auteur

- 1- Pompe péristaltique
- 2- Tuyau en silicone su teflon
- 3- pH-mètre
- 4, 7- Balance de précision et agitateur magnétique
- 5- Boîte et unité de contrôle
- 6- Affichage et interface utilisateur
- 8- Solution titrante
- 9- Solution à titrer

III. 2. Description des composants et matériels

III. 2. 1. Microcontrôleur: ESP32

Le microcontrôleur ESP32 est choisi pour sa polyvalence, sa connectivité Wi-Fi avec le serveur qui héberge le logiciel. Ses capacités de traitement en temps réel permettent de traiter les données des capteurs et de piloter les actionneurs avec précision.

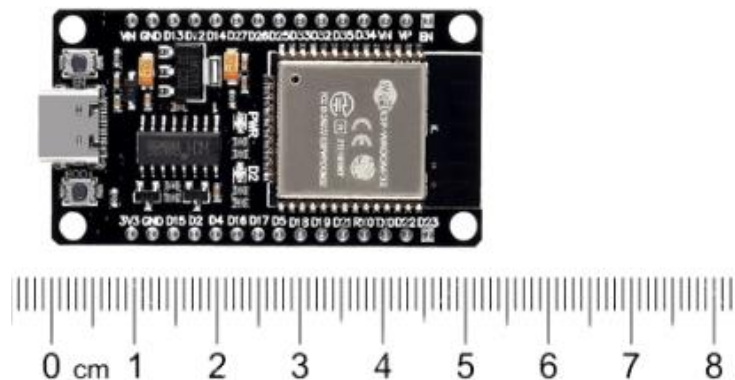


Photo 1 : Photo du microcontrôleur utilisé

Source: Auteur

III. 2. 2. Capteurs

a. Capteur pH

Le capteur pH est utilisé pour surveiller en temps réel la variation du pH pendant la titration. La sonde électronique est connectée via un module amplificateur pour transformerait amplifier les signaux de la sonde pour être interprétés par le microcontrôleur.



Photo 2 : Photo du capteur pH utilisé

Source: Auteur

C'est une sonde pH à système combiné, il possède une électrode en verre qui est au contact avec solution.

b. Balance ou capteur de poids

Les modules de pesage utilisés sont les modules à flexion. Il mesure la quantité de solution titrante déplacée dans la solution à titrer. Il est accompagné par un amplificateur pour amplifier des signaux à interpréter par le microcontrôleur.

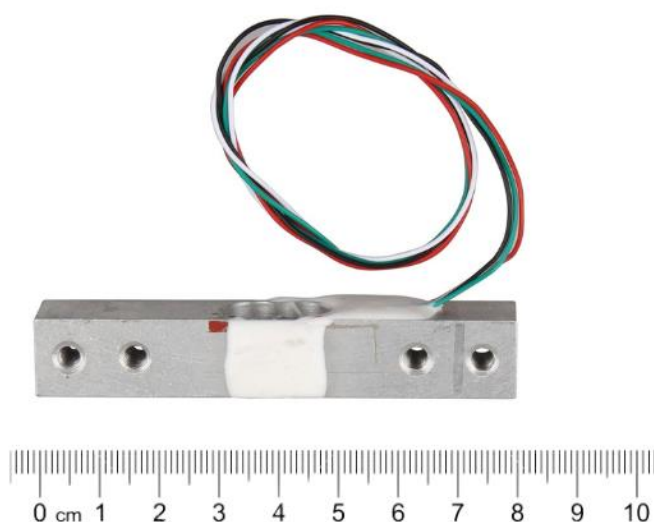


Photo 3 : Photo du capteur de poids utilisé

Source: Auteur

La balance mesure 80mm de longueur et 12mm de large. Elle possède 4 trous à vis pour fixer son support: 2 pour fixer le support du bas et 2 pour fixer le support du haut. Elle a pour charge maximum de 1Kg. L'image ci-dessous illustre la fixation du capteur avec les supports :

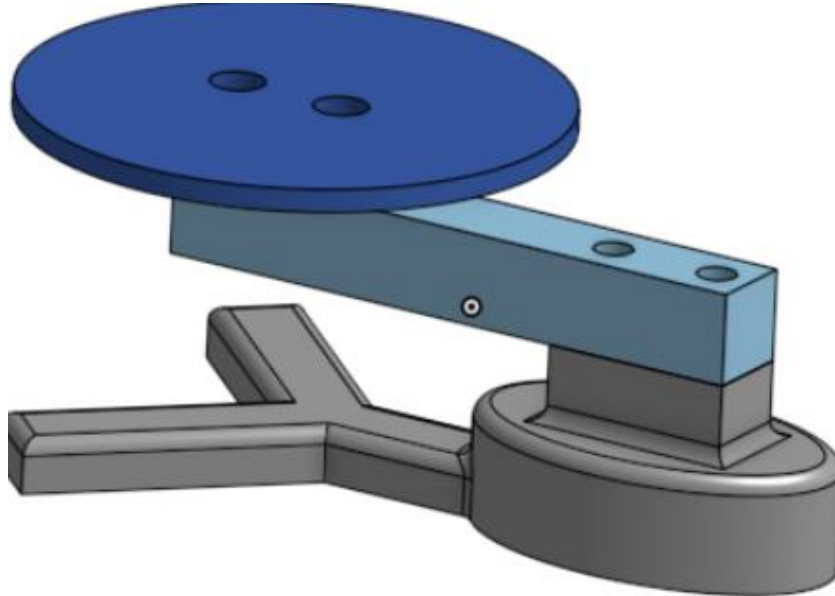


Image 9 : Image 3D de la balance avec son support

Source : (Indrek Luuk, 2020)

Le capteur de poids est fixé sur un support imprimé en plastique en 3D. le support du haut pour placer les charges et le support du bas pour maintenir la balance en équilibre mécanique.

III. 2. 3. Actionneurs

a. Pompe péristaltique

Cette pompe assure l'ajout précis du réactif titrant. Leur débit est contrôlé par le microcontrôleur. La pompe péristaltique peut déplacer un débit précis de la solution assurant la précision de la mesure.

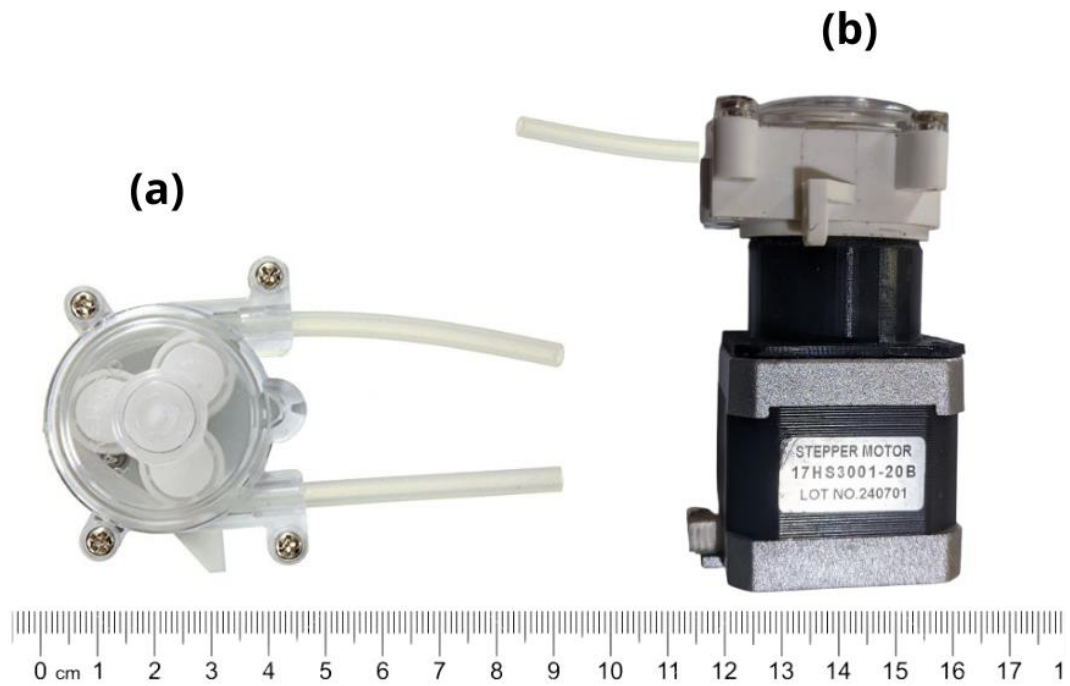


Photo 4 : Photo de la pompe péristaltique utilisée, (a) vue de face, (b) vue de profil

Source: Auteur

La pompe péristaltique utilisée est une pompe tournée par un moteur pas à pas nema 17 pour mieux maîtriser le débit. Le nema 17 est commandé à l'aide d'un pilote L298N qui ajuste la vitesse en fonction de la commande venant du microcontrôleur. C'est un moteur assez puissant et précis et facile à commander.

b. Agitateur magnétique

L'agitateur magnétique assure l'homogénéité du mélange, sa vitesse peut être modifiée sur l'interface utilisateur. L'agitateur est constitué de moteur continu et d'aimants pour le magnétisme.

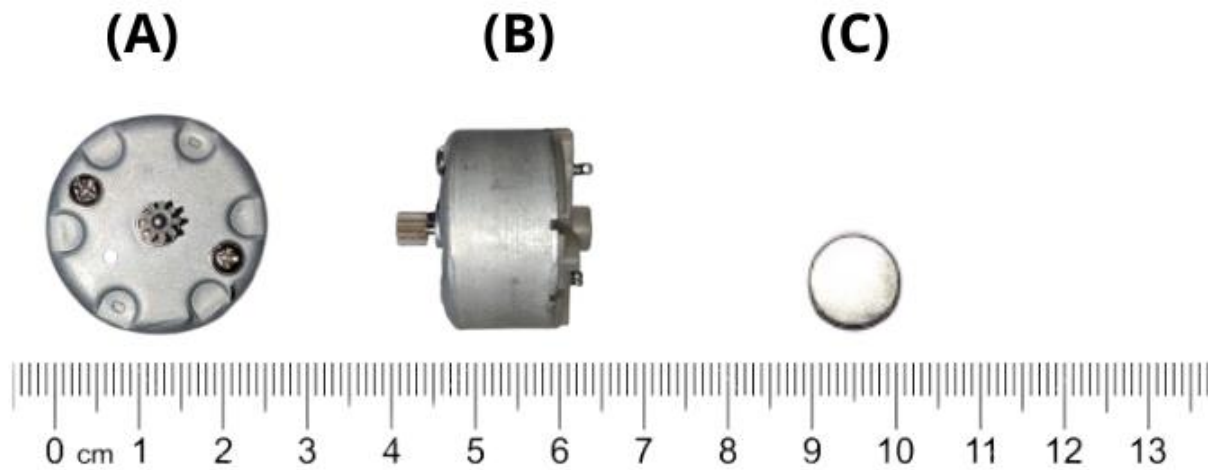


Photo 5: Photo du moteur et de l'aimant pour la partie agitateur magnétique

Source : Auteur

Les images (A) et (B) montrent différentes vues du moteur. L'image (A) présente une vue de dessus, tandis que l'image (B) illustre ses dimensions : 2,5 cm de largeur et 1,5 cm de hauteur. L'image (C) montre l'aimant utilisé, un aimant en néodyme-fer-bore (NdFeB). Les aimants en néodyme se distinguent par leur puissance magnétique élevée, bien supérieure à celle des aimants classiques. Ils permettent de réduire l'encombrement tout en offrant une force magnétique considérable (Zepf 2016).

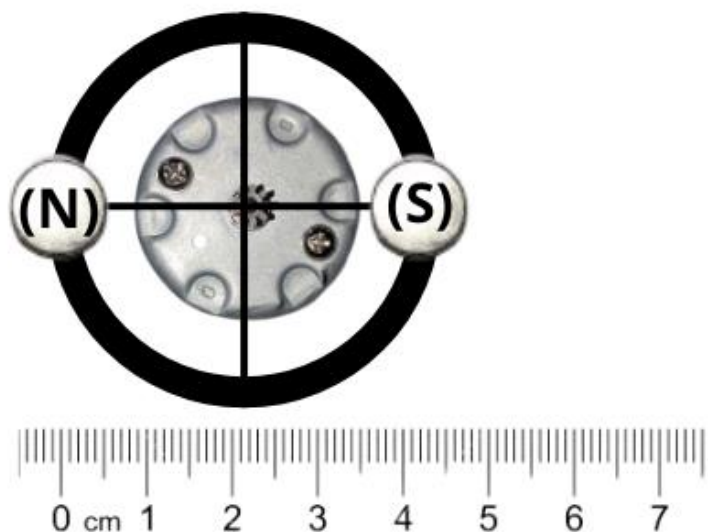


Photo 6 : Disposition des aimants en néodymes sur le moteur

Source : Auteur

Les aimants en néodyme sont placés sur deux côtés opposés du moteur, avec une distance de quatre centimètres entre leurs centres. Ils sont disposés sur des côtés opposés : l'un est positionné sur sa face nord qui est en haut, et l'autre la face sud. Cette configuration permet de faire tourner le barreau aimanté dans la solution de manière efficace.

III. 2. 4. Conduites

Les conduites de solution utilisées sont des tuyaux en silicone, choisis pour leurs propriétés physiques souples et élastiques, idéales pour une pompe péristaltique. De plus, leur résistance chimique en fait un choix adapté pour le transport de réactifs chimiques corrosifs (Biron 2007).

La conduite fait 4mm de diamètre et 0,7mm d'épaisseur. Elle sert à transporter la solution titrante à la solution à titrer à l'aide de la pompe.

III. 3. Développement du système informatique de commande

Le système informatique de commande et d'automatisation du titrateur se divise en 2 parties : la partie de commande des actionneurs et des capteurs, la partie traitement des valeurs et l'affichage des résultats

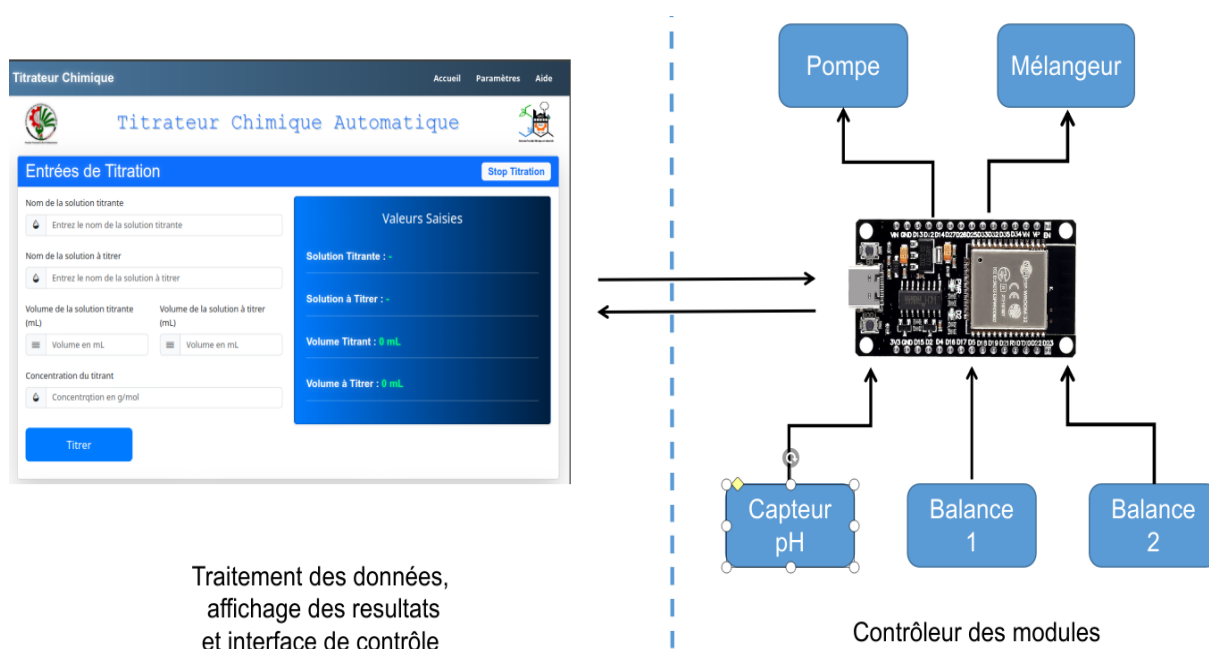


Figure 14 : Représentation des parties informatiques du titrateur automatique

Source : Auteur

Les deux parties du système se communiquent pour transférer des données et les ordres.

III. 3. 1. Contrôleur des modules

La partie contrôleur des modules, dont le noyau est l'ESP32, collecte en continu les données des capteurs et active la pompe ainsi que le mélangeur lorsqu'un ordre est reçu de l'interface de contrôle. Les données recueillies sont ensuite envoyées pour être traitées et interprétées.

L'ESP32 est programmé en C++, en utilisant le langage de programmation Arduino.

III. 3. 2. Interface de contrôle et affichage

La partie de contrôle et d'affichage attend les entrées de l'utilisateur, telles que le volume du titrant, le volume de l'analyte et la concentration de la solution titrante. La partie traitement des données est codée en Node.js, tandis que l'interface utilisateur est développée en HTML, CSS et JavaScript.

L'utilisateur entre les valeurs requises, la partie traitement des données les enregistre, puis envoie l'ordre de recevoir les valeurs des capteurs de la partie contrôle des modules et l'ordre d'actionner les moteurs. Les valeurs reçues sont traitées, et les courbes de titration ainsi que la concentration de la solution à titrer sont affichées après des calculs effectués par l'algorithme.

Chapitre IV. Mise en œuvre et protocole expérimental

IV. 1. Montage et calibrage des capteurs

IV. 1. 1. Calibrage des balances

Le calibrage des balances se fait en 2 étapes :

a. Étalonnage

L'étalonnage se fait en premier lieu en tarant la balance à vide, puis en second lieu en mesurant une masse connue. La balance s'ajustera en utilisant cette masse connue et la masse 0 comme références

.

b. Élimination des bruits

Le capteur de poids est un matériel électronique qui subit des fluctuations et des bruits provenant de l'installation ainsi que des autres composants présents sur celle-ci. Cela influence la précision du composant au deuxième chiffre après la virgule. Deux possibilités s'offrent pour éliminer ou atténuer ces bruits :

Ajout de filtres RLC : Ces composants électroniques, comme des condensateurs et des résistances, permettent de filtrer ou d'absorber les bruits des signaux électriques.

Fonction correctrice : Cette approche, retenue pour cette réalisation, consiste à introduire les valeurs obtenues lors du pré-étalonnage dans une fonction correctrice. Celle-ci est établie en mesurant plusieurs masses connues sur la balance. Les masses, prises dans un ordre croissant, permettent de tracer une courbe représentative de la masse réelle en fonction de la masse mesurée par chaque balance.

Pour cet étalonnage, trente objets ont été choisis au hasard, de manière à ce que leurs masses soient mesurées du plus petit au plus grand à l'aide d'une balance de précision de laboratoire comme référence.

Tableau 3 : Étalonnage à plusieurs valeurs des deux balances

Référence (g)	Balance 1 (g)	Balance 2 (g)
0.00	0.00	0.00
0.30	0.30	0.29
0.82	0.83	0.81
1.42	1.44	1.41
3.83	3.85	3.82
6.02	6.05	6.00
17.40	17.43	17.37
21.23	21.26	21.20
33.36	33.40	33.32
46.52	46.56	46.48
62.27	62.32	62.20
85.63	85.70	85.56
101.10	101.23	101.01
134.49	134.63	134.30
156.27	156.44	156.07
188.25	188.48	188.02
199.42	199.67	199.14
233.28	233.56	232.95
246.42	246.75	246.03
268.76	269.14	268.35
297.45	297.91	297.01
327.86	328.36	327.38
349.41	349.94	348.89
386.12	386.73	385.54
414.86	415.51	414.26
426.78	427.44	426.16
489.50	490.19	488.87
515.60	516.29	514.94
534.32	535.03	533.65
589.45	590.18	588.76

Trente objets de tailles différentes, mais croissantes ont été pesés à l'aide d'une balance analytique de référence, puis avec les deux balances. Les valeurs (arrondies à deux décimales) ont été comparées à celles obtenues avec la balance de référence.

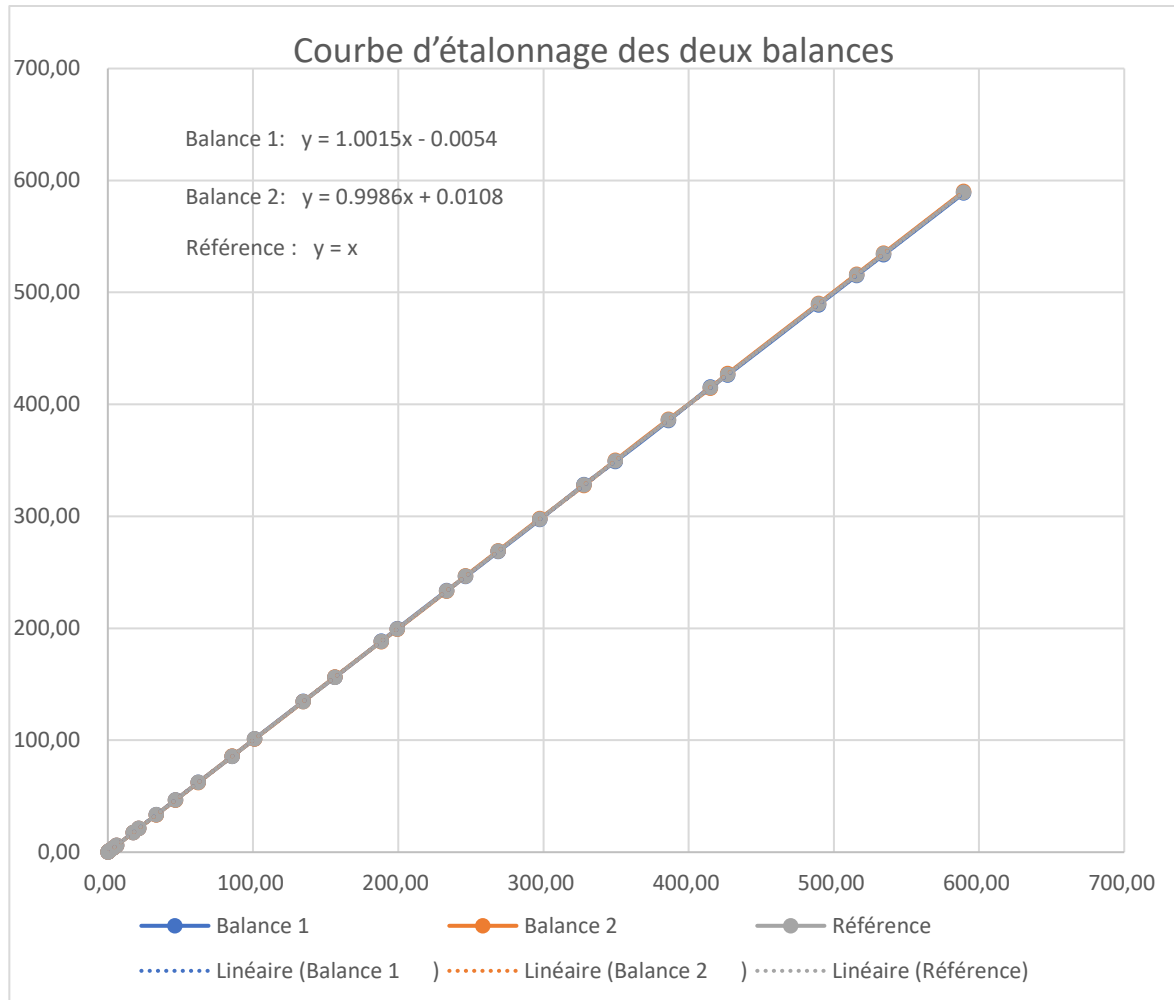


Figure 15 : Courbe d'étalonnage des 2 balances

Source : auteur

Les valeurs des différentes pesées de plusieurs objets lors de l'étalonnage sont illustrées par la figure ci-dessus. À partir de cette figure, il est possible d'ajuster les mesures prises par la balance 1 et la balance 2 à l'aide des équations des courbes correspondantes. Ces équations permettent d'introduire une correction dans l'algorithme de traitement.

L'équation de la courbe est une équation de droite :

$$y = ax + b \quad (4.1)$$

Que l'on peut interpréter par :

$$y_{mesuré} = a \cdot x_{corrigé} + b \quad (4.2)$$

où

$y_{mesuré}$: représente la masse mesurée par la balance

$x_{corrigé}$: représente la masse corrigée.

a et b sont des coefficients spécifiques à chaque balance, obtenus lors de l'étalonnage.

D'où

$$x_{corrigé} = \frac{y_{mesuré} - b}{a} \quad (4.3)$$

Pour la balance 1, l'équation est :

$$y = 1.0015x - 0.0054 \quad (4.4)$$

La correction lors de la mesure est :

$$x_{corrigé} = \frac{y_{mesuré} + 0.0054}{1.0015} \quad (4.5)$$

Et la balance 2 a pour équation

$$y = 0.9986x + 0.0108$$

La correction lors d'une mesure est :

$$x_{corrigé} = \frac{y_{mesuré} - 0.0108}{0.9986} \quad (4.6)$$

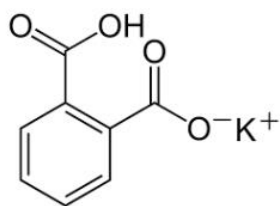
Lors de chaque pesée, les valeurs mesurées seront ajustées à l'aide de ces équations afin de compenser les erreurs des balances et d'améliorer la précision des résultats.

IV. 1. 2. Étalonnage du capteur pH

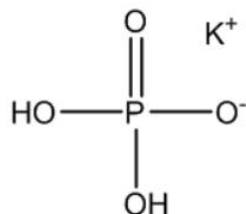
L'étalonnage d'un pH-mètre constitue une étape fondamentale pour garantir la précision des mesures de pH. Dans le cadre des titrations acide-base, la mesure exacte du pH est essentielle pour identifier le point d'équivalence avec précision. Cette section détaille les principes sous-jacents à l'étalonnage et souligne son importance cruciale dans les processus analytiques.

a. Préparation des étalons

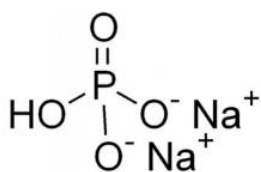
L'utilisation de deux étalons est nécessaire pour calibrer le pH-mètre. Celui-ci est calibré à l'aide d'une solution acide de pH 4,01 et d'un autre de pH 6,86, à une température de 25 °C. Le pH 4,01 est obtenu à partir d'une solution de phtalate acide de potassium (hydrogénophthalate de potassium) à 0,05 M, tandis que le pH 6,86 est atteint avec une solution mélangeant du dihydrogénophosphate de potassium à 0,025 M et de l'hydrogénophosphate de disodium à 0,025 M, conformément aux protocoles utilisés par (Karastogianni et al 2016, 334).



Phtalate acide de potassium



Dihydrogénophosphate de potassium



Hydrogénophosphate de disodium

Photo 7 : Photo de poudre d'étalon utilisé avec leur formule chimique

Source : Auteur

-Préparation de la solution tampon de pH 4,01

La préparation de cette solution nécessite les matériels et les réactifs suivants : Hydrogénophthalate de potassium $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ en poudre, de pureté analytique

- ✧ Eau distillée
- ✧ Balance de précision
- ✧ Fiole jaugée de 250 ml

Calcul de la masse : La concentration souhaitée est de 0,05 M. La masse molaire de l'hydrogénophthalate de potassium est de 204,22 g/mol. La masse requise pour préparer 250 mL de solution est calculée comme suit :

$$m = C * V * M \quad (4.7)$$

avec

C : Concentration molaire (mol/L)

V : Volume de la solution (L)

M : Masse molaire (g/mol)

AN :

$$m = 0,05 * 0,250 * 204,22$$

d'où

$$m = 2,55\text{g} \quad \text{de } \text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$$

La procédure consiste à peser 2,55 g d'hydrogénophthalate de potassium à l'aide d'une balance de précision. Dissoudre le composé dans 200 mL d'eau distillée en agitant jusqu'à dissolution complète. Compléter le volume de la solution en ajoutant de l'eau distillée jusqu'à 250 mL, puis mélanger soigneusement pour assurer une homogénéisation totale de la solution.

-Préparation de la solution tampon de pH 6,86

La préparation de cette solution nécessite les matériels et réactifs suivants :

- ✧ Dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4).
- ✧ Hydrogénophosphate de disodium (Na_2HPO_4)
- ✧ Eau distillée.
- ✧ Balance de précision
- ✧ Fiole jaugée de 250 mL.

Calcul des masses : Les concentrations souhaitées sont de 0,025 M pour les deux composés :

Pour KH_2PO_4 : Masse molaire = 136,09 g/mol.

$$m = C * V * M$$

AN:

$$m = 0,025 * 0,250 * 136,09$$

d'où

$$m = 0.85\text{g} \quad \text{de } \text{KH}_2\text{PO}_4$$

pour Na_2HPO_4 : Masse molaire = 141,96 g/mol

$$m = C * V * M$$

AN:

$$m = 0,025 * 0,250 * 141,96$$

d'où

$$m = 0,89\text{g} \quad \text{de } \text{Na}_2\text{HPO}_4$$

0,85g de KH_2PO_4 et 0,89 g de Na_2HPO_4 sont pesés précisément. Dissoudre le mélange des deux composés dans 200 ml d'eau distillée jusqu'à une dissolution totale. Complétez le volume de la solution jusqu'à 250 ml et en assurant son homogénéisation complète.

b. Calibration de l'appareil

Le pH-mètre est un instrument qui mesure la différence de potentiel électrique entre deux bornes de l'électrode, cette différence de potentiel étant proportionnelle à la concentration en ions hydrogène (H^+) dans la solution. Cette concentration est le facteur déterminant du pH. L'appareil utilise cette différence de potentiel pour calculer le pH en se basant sur l'équation de Nernst.

Pour obtenir une mesure précise, le pH-mètre doit être calibré en utilisant des solutions tampons de pH connu. La calibration est généralement effectuée à deux points, pour cette étude, elle est faite sur pH 4,01 et 6,86, (Karastogianni et al 2016), permettant d'établir une courbe de calibration. Cette courbe est une ligne droite dont l'équation, définie par la pente et l'ordonnée à l'origine, permet de convertir la différence de potentiel mesurée en une valeur de pH exacte.



Photo 8 : Photo de l'étalonnage du pH-mètre dans un bocal en verre par une solution étalon à pH 6,86

Source : Auteur

Pour cette étude, les valeurs de la différence de potentielle en sortie du pH-mètre ont été normalisées de 0V à 5V et conduit à l'élaboration du tableau suivant :

Tableau 4 : Tableau de valeur des points de calibrage du pH-mètre (différence de potentiel en fonction du pH)

pH de la solution	Différence de potentielle mesuré (V)
4,01	1,50
6,86	2,49

Le tableau précédent permet d'établir l'équation de la courbe d'étalonnage, c'est l'équation d'une droite, $y = ax + b$, passant par ces deux-points A(x1; y1) et B (x2; y2), où y est le pH de la solution et x la différence de potentiel mesurée, a est la pente et b est l'ordonnée à l'origine.

- Détermination de la pente a

La pente m est donnée par la formule

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (4.8)$$

on a A(1,50; 4,01) et B (2,49; 6,86)

où :

$$x_1 = 1,50$$

$$y_1 = 4,01$$

$$x_2 = 2,49$$

$$y_2 = 6,86$$

ce qui donne:

$$a = \frac{6,86 - 4,01}{2,49 - 1,50}$$

d'où la pente

$$a = 2,88$$

- L'ordonnée à l'origine b

L'ordonnée à l'origine est donnée par :

$$y = ax + b$$

$$\Rightarrow b = y - ax$$

prenons le point A(1,50; 4,01)

on a

$$b = 4,01 - 2,88 \cdot 1,50$$

d'où l'ordonnée à l'origine b est :

$$b = -0.31$$

Les valeurs $y = 2,88x - 0,31$ sont introduites dans l'algorithme de traitement pour donner le pH de la solution qui dépend de la différence de potentiel mesurée par le pH-mètre.

IV. 2. Protocole expérimental

IV. 2. 1. Préparation de l'appareil et des solutions

Pour accéder à l'interface de visualisation, un smartphone ou un ordinateur est requis. L'appareil doit être mis sous tension via le bouton d'alimentation. Une fois activé, un point d'accès Wi-Fi est généré, permettant à l'utilisateur de se connecter. Une fois connectée, l'interface de contrôle devient accessible via un navigateur web, offrant une visualisation des données en temps réel ainsi que la possibilité de gérer diverses fonctionnalités de l'appareil.

Image 10 : Accueil de l'interface utilisateur du titrateur automatique

Source : Auteur

L'interface d'accueil présente les paramètres nécessaires à apporter avant les opérations : les noms des solutions ainsi que leurs volumes respectifs.

a. Préparation des matériels

Les matériels utilisés, tels que la fiole jaugée, le bécher et le barreau aimanté, doivent être soigneusement nettoyés au préalable. La fiole jaugée et le bécher sont ensuite placés sur leurs supports respectifs afin d'être tarés : la fiole pour la solution titrante et le bécher pour la solution à titrer. Le tarage se fait dans l'option "Paramètres" de l'interface.



Image 11 : Page de calibrage et d'étalonnage des balances, du pH-mètre et de la pompe

Source : Auteur

Les balances sont tarées avec les récipients utilisés. La vitesse du moteur peut être ajustée pour des applications avancées, et le pH-mètre peut être recalibré en cas de dérive de ses mesures au fil du temps.

b. Préparation des solutions

La solution titrante, de concentration connue, est versée dans la fiole jaugée et remplie jusqu'à la limite de mesure, conformément à la valeur renseignée lors du paramétrage puis elle est ensuite placée sur son support. La solution à titrer de volume connu est ensuite placée sur son support, on y introduit le pH-mètre et le barreau aimanté après.

IV. 2. 2. Titration

Les informations du titrant et de la solution à titrer sont entrées en premier lieu dans l'algorithme via l'interface utilisateur.



Titrateur Chimique Automatique



Entrées de Titration

Stop Titration

Nom de la solution titrante
Soude

Nom de la solution à titrer
Vinaigre blanc

Volume de la solution titrante (mL)
85.8

Volume de la solution à titrer (mL)
48.6

Concentration du titrant
0.1

Titrer

Valeurs Saisies

Solution Titrante : Soude

Solution à Titrer : Vinaigre blanc

Volume Titrant : 85.8 mL

Volume à Titrer : 48.6 mL

Image 12 : Entrée des informations et des valeurs de la titration

Source : Auteur

Les noms de la solution titrante, celle de la solution à titrer ainsi que leur volume respectif sont introduit via cette interface puis on appuie sur “ titrer ” et le mécanisme de titration commence automatiquement.

Les courbes de titration s’affichent ensuite sur l’écran :

The figure consists of two side-by-side plots. The left plot, titled "Courbe de Titration", shows the pH (y-axis, ranging from 2 to 14) as a function of Volume (x-axis, ranging from 0.10 to 18.99 mL). The curve is a blue sigmoidal shape, starting at a low pH and rising sharply around 6-8 mL before leveling off at a high pH. The right plot, titled "Dérivée de la Courbe", shows the derivative of pH with respect to Volume, $\frac{dpH}{dV}$ (y-axis, ranging from -0.5 to 4.0), as a function of Volume (x-axis, ranging from 0.10 to 18.99 mL). The curve is a green bell-shaped peak centered around 6.69 mL, with a maximum value of 6.69. A legend in the top right of the right plot indicates that the green line represents $\frac{dpH}{dV}$ en fonction du Volume: 3.7.

Image 13 : Résultats sous forme de courbe, la courbe de titration(gauche) et sa dérivée (droite)

Source : Auteur

La courbe de titration est affichée avec la courbe de dérivé. En bleu, la courbe de titration $pH = f(V)$ et en vert, $\frac{dpH}{dV} = f(V)$. un pic de maximum ou de minimum est affiché selon le type de titration faite

57

TROISIÈME PARTIE : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre V. Résultats et analyses

V. 1. Analyse statistique des données

V. 1. 1. Précision de la balance

Les résultats obtenus lors de l'étalonnage des balances sont utilisés pour étudier leur précision et leurs erreurs. Trente mesures ont été effectuées afin d'obtenir une distribution normale des valeurs et de calculer les écarts entre les balances et la référence, illustrées par le tableau suivant :

Tableau 5 : Valeur des écarts et des erreurs de chaque mesure par rapport à la référence

Référence (g)	Écart 1 (g)	Écart 2 (g)	Erreur 1 (%)	Erreur 2 (%)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.30	0.00	-0.01	0.00	3.33
0.82	0.01	-0.01	1.22	1.22
1.42	0.02	-0.01	1.41	0.70
3.83	0.02	-0.01	0.52	0.26
6.02	0.03	-0.02	0.50	0.33
17.40	0.03	-0.03	0.17	0.17
21.23	0.03	-0.03	0.14	0.14
33.36	0.04	-0.04	0.12	0.12
46.52	0.04	-0.04	0.09	0.09
62.27	0.05	-0.07	0.08	0.11
85.63	0.07	-0.07	0.08	0.08
101.10	0.13	-0.09	0.13	0.09
134.49	0.14	-0.19	0.10	0.14
156.27	0.17	-0.20	0.11	0.13
188.25	0.23	-0.23	0.12	0.12
199.42	0.25	-0.28	0.13	0.14
233.28	0.28	-0.33	0.12	0.14
246.42	0.33	-0.39	0.13	0.16
268.76	0.38	-0.41	0.14	0.15
297.45	0.46	-0.44	0.15	0.15
327.86	0.50	-0.48	0.15	0.15
349.41	0.53	-0.52	0.15	0.15
386.12	0.61	-0.58	0.16	0.15
414.86	0.65	-0.60	0.16	0.14

Tableau 6 : Valeur des écarts et des erreurs de chaque mesure par rapport à la référence (suite)

Référence (g)	Écart 1 (g)	Écart 2 (g)	Erreur 1 (%)	Erreur 2 (%)
426.78	0.66	-0.62	0.15	0.15
489.50	0.69	-0.63	0.14	0.13
515.60	0.69	-0.66	0.13	0.13
534.32	0.71	-0.67	0.13	0.13
589.45	0.73	-0.69	0.12	0.12

Les écarts et les erreurs de valeurs pris par chaque balance par rapport à la référence sont présentés par le précédent tableau, avec :

les écarts sont déduits par :

$$\begin{aligned} \text{Ecart } 1_i &= \text{Balance } 1_i - \text{Référence}_i \\ \text{Ecart } 2_i &= \text{Balance } 2_i - \text{Référence}_i \end{aligned} \quad (5.1)$$

Et les erreurs sont déduites par :

$$\text{Erreur } 1_i = \frac{\text{Écart } 1_i}{\text{Référence}_i} \quad \text{et} \quad \text{Erreur } 2_i = \frac{\text{Écart } 2_i}{\text{Référence}_i} \quad (5.2)$$

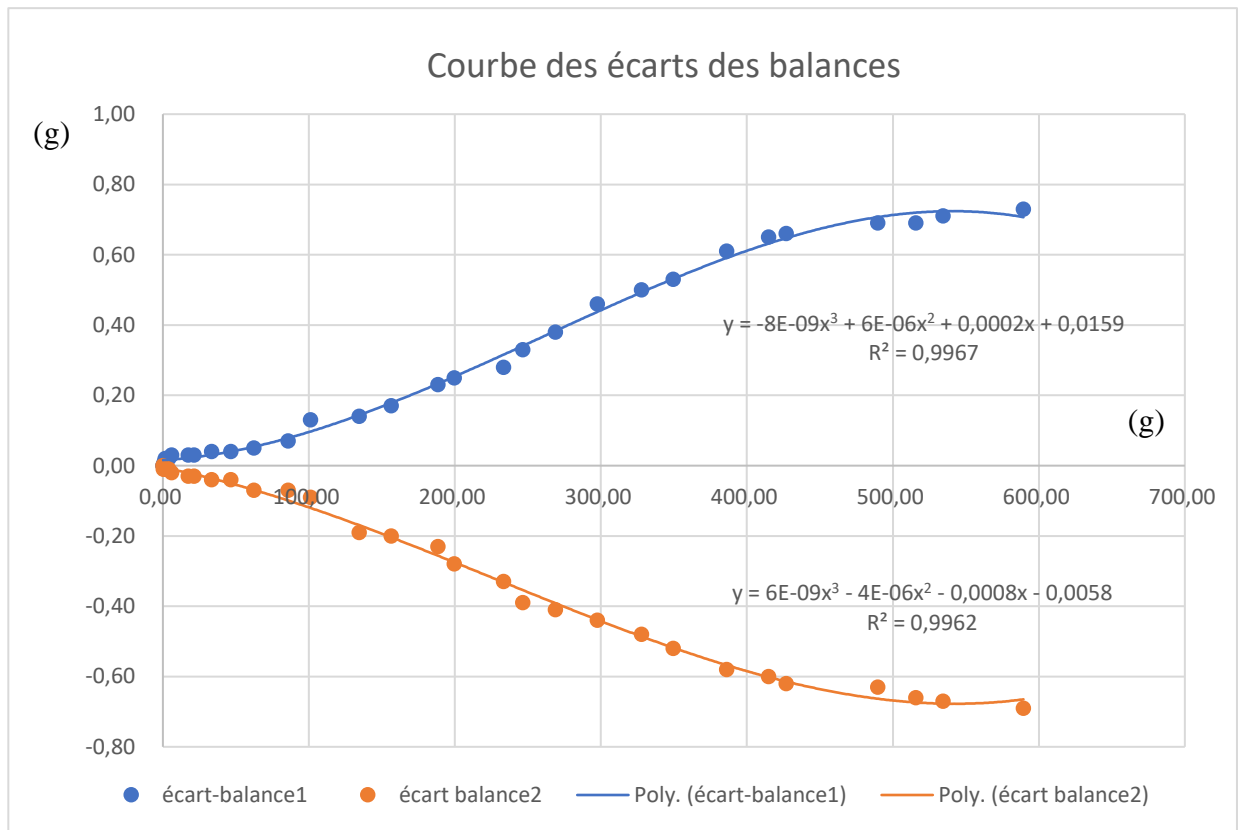


Figure 16 : Figure représentant les écarts des erreurs des balances par rapport à la référence

Source : Auteur

On observe sur la figure précédente les écarts des erreurs de chaque balance par rapport à une balance de référence. La balance 1 présente des écarts positifs, indiquant que les valeurs mesurées par cette balance sont supérieures à celles de la référence. Ces écarts suivent une courbe de troisième degré et deviennent plus significatifs à mesure que la masse mesurée augmente et se stabilise au niveau de 500g. De même, la balance 2 présente des écarts négatifs, ce qui signifie que les valeurs mesurées sont inférieures à celles de la référence.

a. Moyenne des écarts et des erreurs

Les moyennes des écarts sont données par la formule suivante :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (5.3)$$

avec :

\bar{X} : Moyenne arithmétique

x_i : individu

n : nombre d'individus

Pour chaque balance

Pour chaque balance, selon l'équation (5.3), la moyenne des écarts est:

$$\bar{X}_{balance\ 1} = \frac{\sum_{i=0}^{30} x_i}{30} \quad \text{et} \quad \bar{X}_{balance\ 2} = \frac{\sum_{i=0}^{30} x_i}{30}$$

d'où:

$$\bar{X}_{balance\ 1} = 0,28\text{g}$$

$$\bar{X}_{balance\ 2} = -0,28\text{g}$$

Et les moyennes des erreurs sont :

$$\bar{X}_{Erreur\ 1} = 0,23 \%$$

$$\bar{X}_{Erreur\ 2} = 0,30 \%$$

b. Écart-type et variance des écarts

La dispersion des écarts par rapport à la référence est donnée par la formule suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{et} \quad \text{Var} = \sigma^2 \quad (5.4)$$

avec :

σ : Écart-type

\bar{X} : Moyenne arithmétique

x_i : individu

n : nombre d'individus

Var : Variance

Pour chaque balance, selon l'équation (5.4), l'écart type et la variance des écarts sont:

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{1i} - \bar{X}_1)^2}{n-1}} \quad \sigma_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{2i} - \bar{X}_2)^2}{n-1}}$$

ce qui donne :

$$\sigma_1 = 0,27, \quad \text{Var}_1 = 0,07$$

$$\sigma_2 = 0,25, \quad \text{Var}_2 = 0,06$$

c. Marge d'erreur des balances

La marge d'erreur est calculée pour un niveau de confiance de 95%. La marge d'erreur est déterminée par la formule :

$$\text{ME} = z \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (5.5)$$

avec :

z : Valeur critique (pour un niveau de confiance à 95%, $z = 1,96$)

σ : Écart-type

n : Nombre d'individus

Pour chaque balance, selon l'équation (5.5) , la marge d'erreur est :

$$ME_1 = 1,96 \frac{0,27}{\sqrt{30}}$$

$$ME_2 = 1,96 \frac{0,25}{\sqrt{30}}$$

avec

ME_1 : Marge d'erreur de balance 1

ME_2 : Marge d'erreur de la balance 2

d'où

$$ME_1 = 0.10 \text{ g}$$

$$ME_2 = 0.09 \text{ g}$$

V. 1. 2. Temps de réponse du pH-mètre

Le pH-mètre est testé sur 2 différentes solutions pour estimer son temps de réponse et son temps de stabilité pour un pH ascendant et un pH descendant.

a. pH ascendant

Pour le test de la stabilité temporelle du pH-mètre dans un environnement de pH ascendant, le pH-mètre est d'abord placé dans une solution de pH proche du neutre, pH=7, puis transféré dans une solution basique. Le résultat est illustré par la figure suivante :

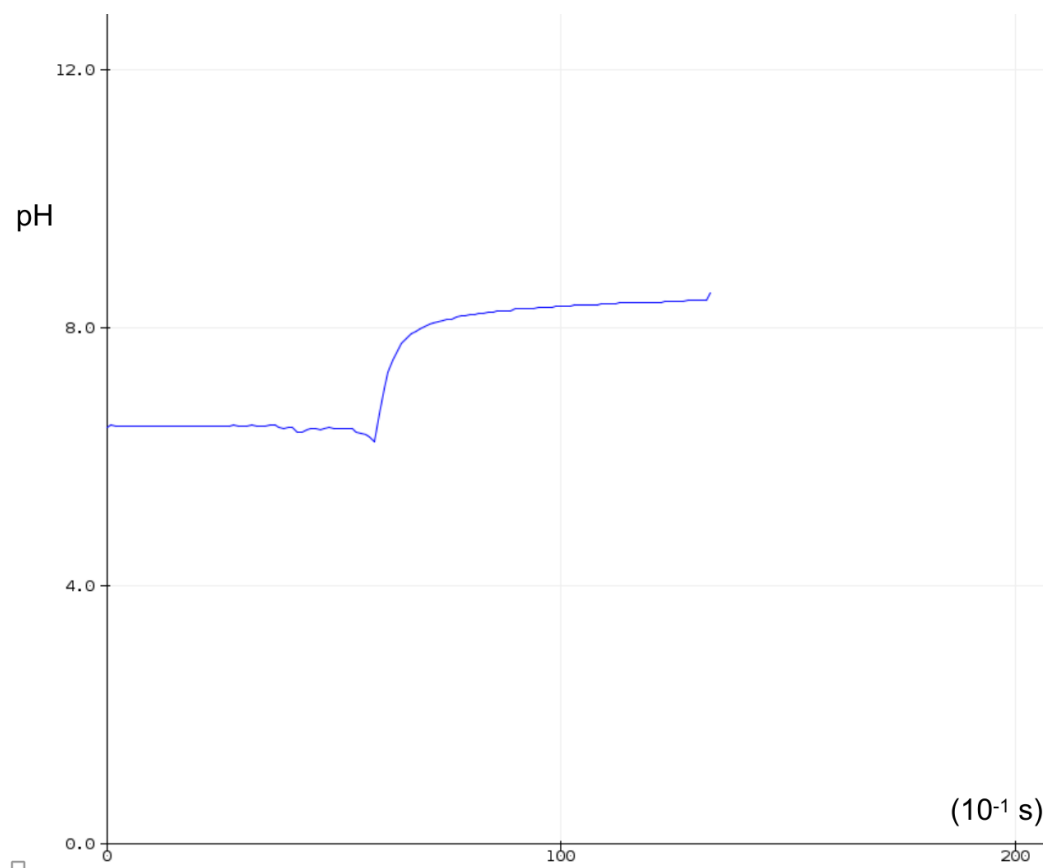


Figure 17 : Courbe d'illustration du temps de stabilité du pH-mètre en fonction d'un pH ascendant

Source : Auteur

La figure précédente montre la mesure du temps de stabilité du pH-mètre en fonction du pH ascendant. La courbe indique un temps de stabilité de 3,5 secondes pour le pH-mètre lors de l'augmentation du pH.

b. pH descendant

Pour le test du temps de stabilité du pH-mètre pour un pH descendant, c'est-à-dire dans un milieu acide, le pH-mètre est d'abord maintenu dans une solution avoisinant le pH neutre puis il est introduit dans la une solution acide comme montre la figure suivante :

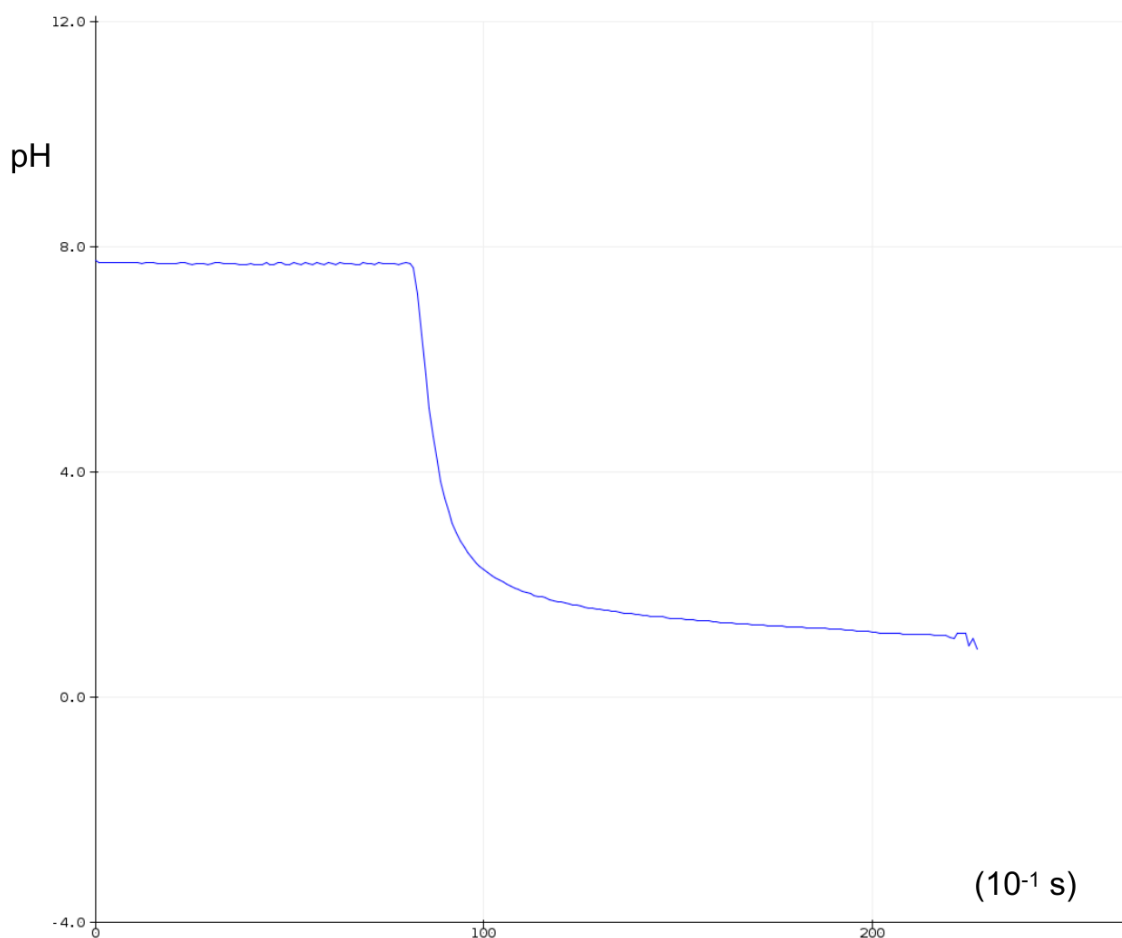


Figure 18 : Courbe d'illustration du temps de stabilité du pH-mètre en fonction d'un pH descendant

Source : Auteur

La figure précédente présente la courbe de stabilité du pH-mètre lorsqu'il passe d'une solution de pH=7,5 à une solution de pH=1,5. Le pH-mètre met également 3,5 secondes pour se stabiliser autour d'une valeur suffisamment constante.

V. 2. Validation expérimentale du système

Dans cette étude, le titrateur a été évalué en deux phases distinctes. La première phase concerne la titration d'un acide faible par une base forte, tandis que la seconde phase porte sur la titration d'une base forte par un acide fort.

V. 2. 1. Titrations de l'acide acétique par la soude

Trois solutions de soude de concentrations différentes ont été préparées à l'aide de soude caustique pour faire les tests.

a. Soude à 0.1M

Le volume de soude initiale préparé est de 100 ml à 0.1M pour titrer 50 ml d'acide acétique. Le résultat de la réaction est le suivant :

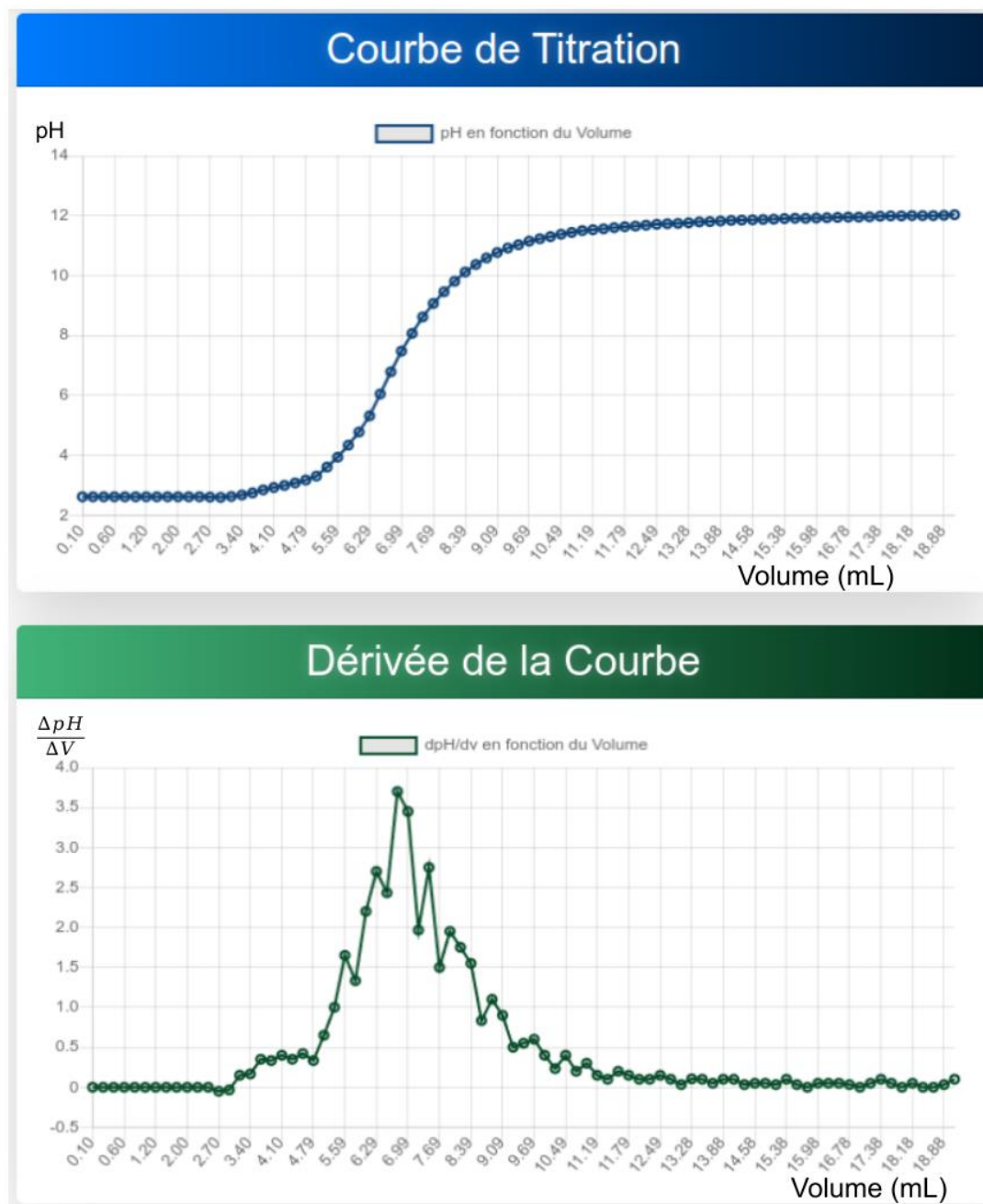


Figure 19 : Courbes de titration $pH = f(V)$ de l'acide acétique par la Soude à 0.1M (en haut) et sa dérivé $dpH/dV = f(V)$ (en bas)

Source : Auteur

La courbe des dérivées montre un pic maximum à $V_b = 6,69$ mL, correspondant au volume de la base à l'équivalence, ce qui nous donne une concentration initiale de l'acide acétique $C_a = 0,013$ M.

Cependant, initialement, nous avons introduit de l'acide à 0,015 M, ce qui devrait donner un volume à l'équivalence de 7,5 mL.

b. Interpretation

Le test révèle une différence de 0,002 M par rapport à la concentration théorique déterminée précédemment. Cette différence peut être attribuée à la somme des erreurs provenant des instruments : la balance, le pH-mètre, ainsi qu'à des erreurs de manipulation, comme lors de la mesure du volume introduit ou du tarage de la balance. On observe également que l'inflexion de la courbe n'est pas très marquée, ce qui peut s'expliquer par une vitesse de mélange insuffisante, entraînant une diffusion plus lente de la réaction.

c. Soude à 0.2M

Cette étude nécessite la préparation d'une solution de soude $C_b = 0,2 \text{ M}$ peut titrer 100 ml d'acide acétique, le résultat de la titration est donné par les courbes suivantes.

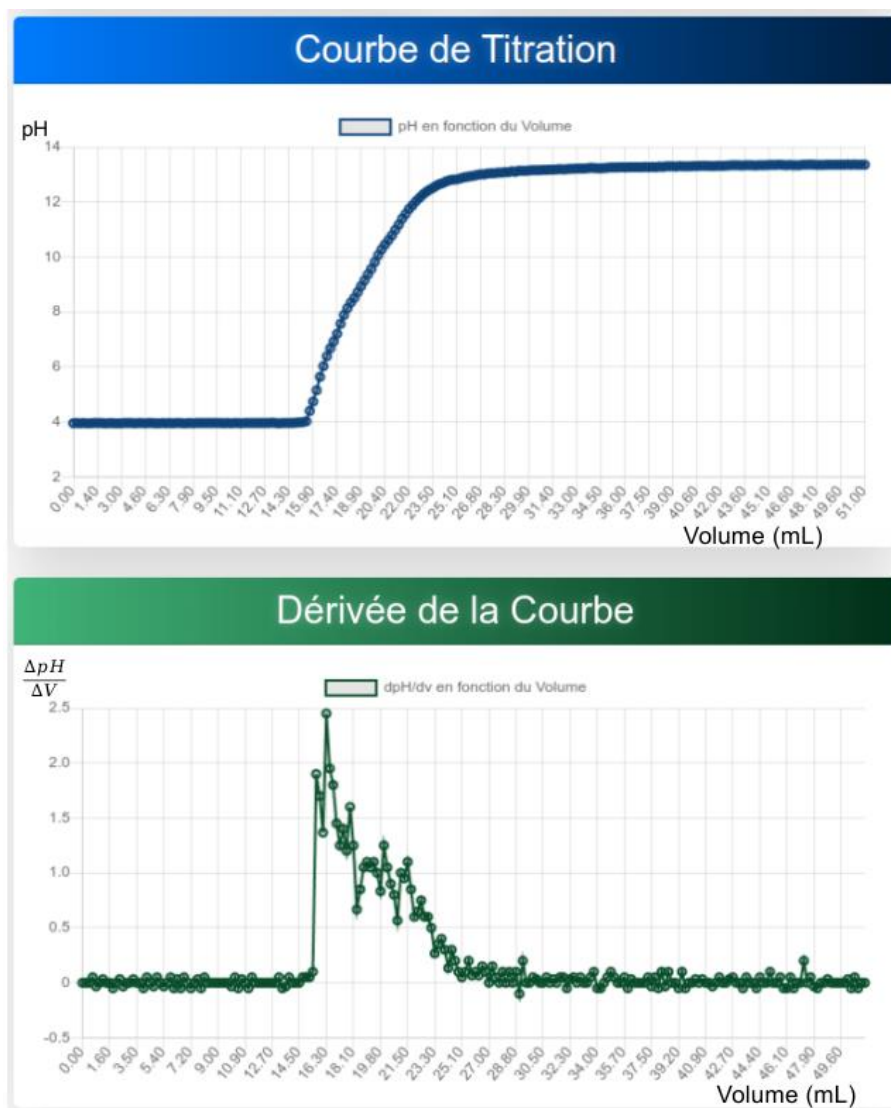


Figure 20 : Courbes de titration $pH = f(V)$ de l'acide acétique par la Soude à 0.2M (en haut) et son dérivé $\frac{dpH}{dV} = f(V)$ (en bas)

Source : Auteur

l'analyse de la courbe dérivée met en évidence un pic maximal à $V_b = 17,40$ mL, correspondant au point d'équivalence. Ce volume à l'équivalence permet de déduire une concentration de 0,035 M pour l'acide acétique, alors que la concentration initialement prévue était de 0,04 M.

d. Interprétation

La courbe de titration révèle une variation brusque du pH à un volume de base $V_b = 15$ mL, indiquant une réaction lente de diffusion. Mais quand la solution a atteint une certaine quantité de titrant, elle a changé brusquement la valeur du pH de la solution de soude dans le mélange d'acide acétique, probablement due à une mauvaise homogénéité du mélange. Par ailleurs. Un constat d'une différence de 0,005 M pourrait résulter d'erreurs de préparation ou de mesure et de la

stabilité des paramètres durant la titration (vitesse de mélange, intervalle de mélange et quantité de la solution à titrer).

e. Soude à 0.5 M

Pour cette troisième étude, 0.5M de NaOH est utilisé pour titrer 75 ml d'acide acétique. Les courbes de titration sont illustrées par la figure suivante :

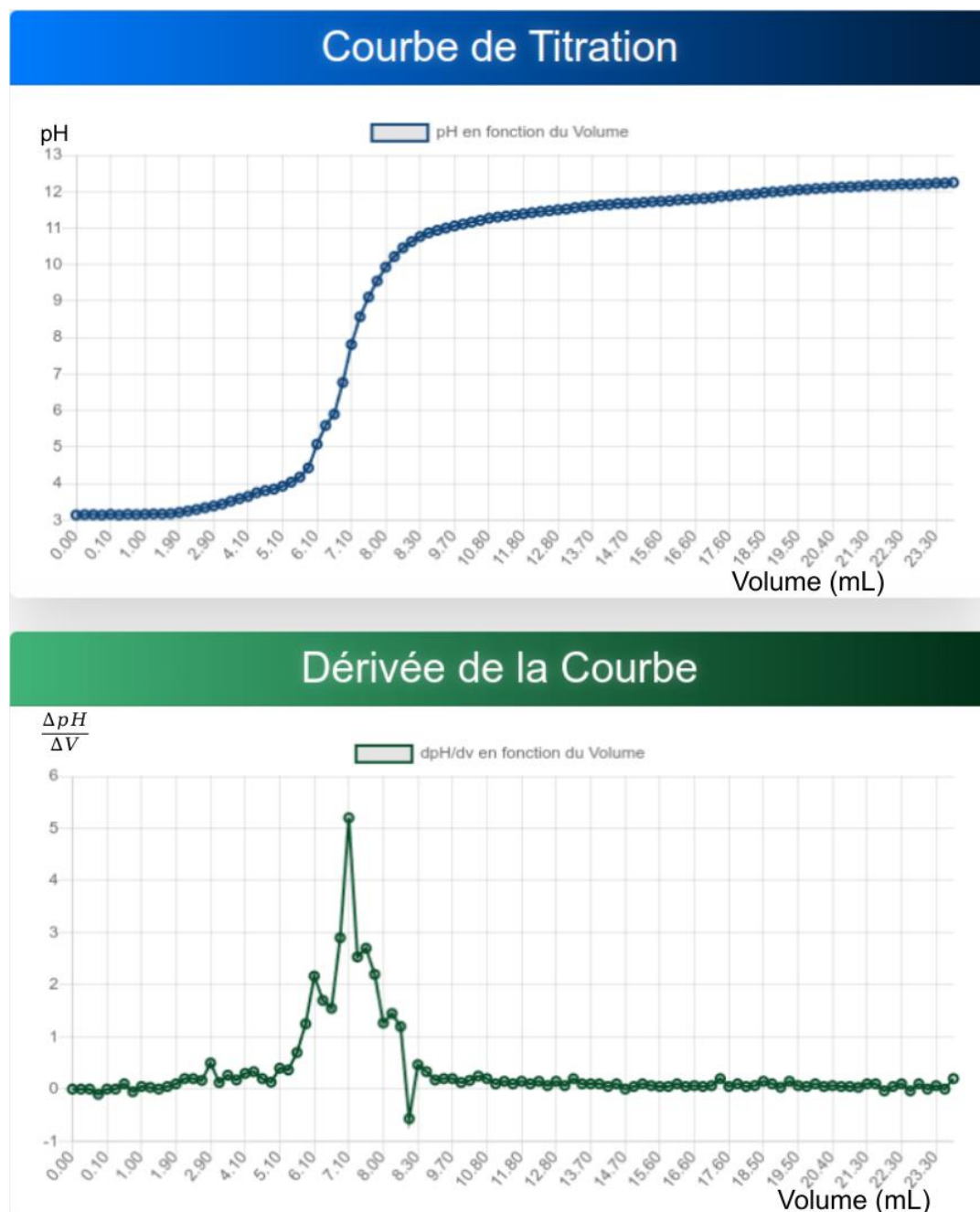


Figure 21 : Courbes de titration $pH = f(V)$ de l'acide acétique par la Soude à 0.5M (en haut) et son dérivé $dpH/dV = f'(V)$ (en bas)

Source : Auteur

La courbe montre un volume de la solution titrante à l'équivalence $V_b = 7,10$ ml ce qui donne une concentration initiale de l'acide $C_a = 0.054$ M. Or, la concentration initiale de l'acide préparée est de 0.050 M.

f. Interprétation

La courbe de titration présente un profil idéal, sans variations brusques ni décalages significatifs des valeurs. L'inflexion de la courbe est nettement visible, et le pic de la courbe dérivée est plus fin, indiquant une valeur plus précise. Cette troisième étude met en évidence le volume le plus approprié pour ce type de titration, confirmant ainsi l'optimisation des conditions expérimentales.

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des tests de titration faites, tests de titration de solution d'acide acétique par le NaOH

Titration de l'acide acétique par la soude					
Concentration de Titrant (M)	Volume du titrand (ml)	Volume du titrant à l'équivalence (ml)	Concentration mesurée (M)	Concentration préparée (M)	Δ Concentration (M)
0.100	50.000	6.690	0.013	0.015	-0.002
0.200	100.000	17.400	0.035	0.040	-0.005
0.500	75.000	7.100	0.054	0.050	0.004

Le tableau précédent présente les comparaisons des tests de titration effectués. On observe une précision accrue lors de la première titration (NaOH à $0,1$ M pour 50 ml de solution d'acide acétique). À mesure que le volume de la solution titrée augmente, l'erreur devient plus significative. De plus, une concentration élevée du titrant entraîne une marge d'erreur supérieure, souvent au-delà de la concentration réelle de la solution à titrer.

V. 2. 2. Titration d'une solution de soude par un acide chlorhydrique

Trois solutions d'acide chlorhydrique de concentrations différentes ont été préparées pour cette étude pour titrer une solution de soude.

a. HCl à 0,1M

Le premier test est fait avec une solution Ca = 0,1M d'acide chlorhydrique pour la titration d'une solution basique de soude Vb = 50ml.

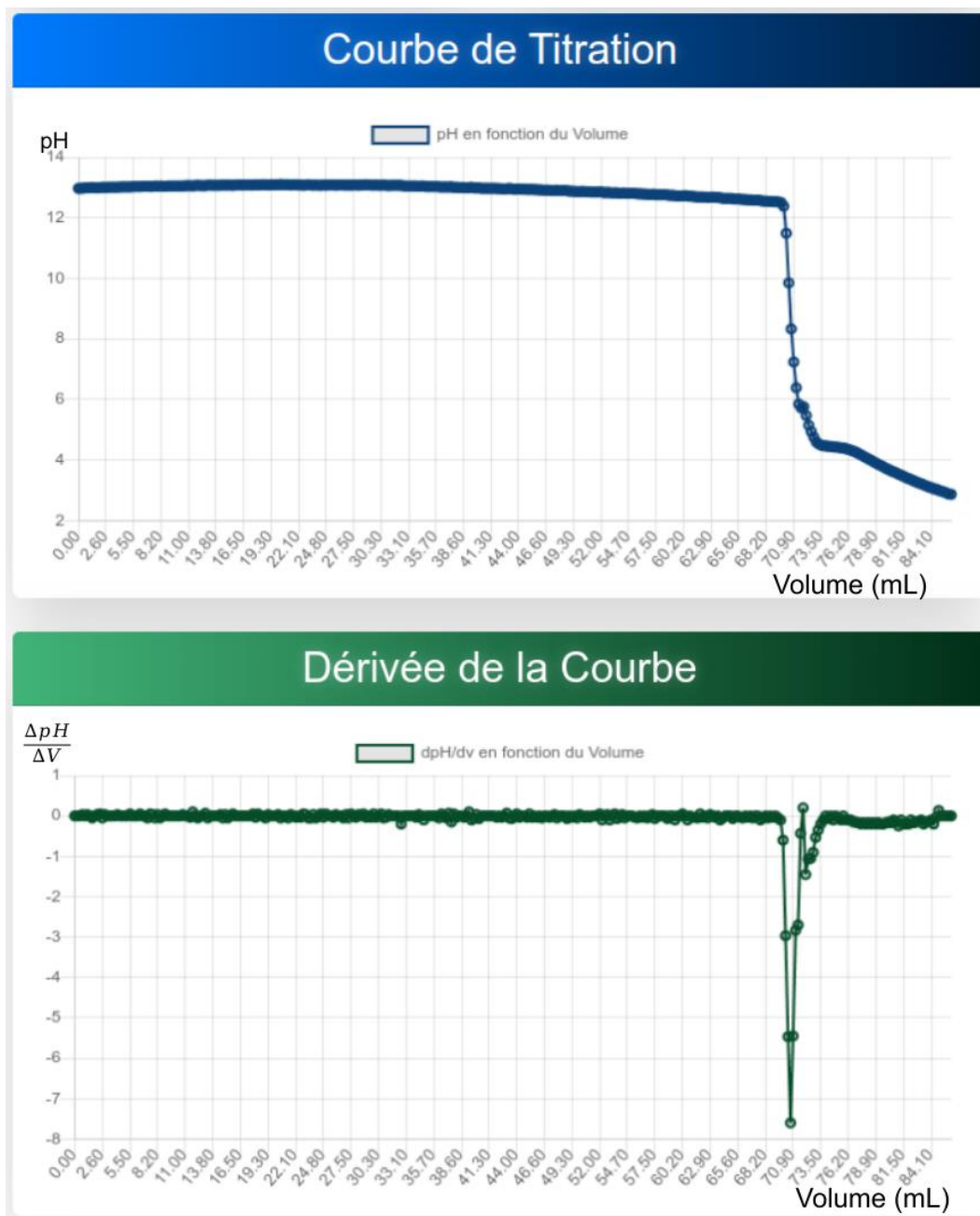


Figure 22 : Courbes de titration $pH = f(V)$ d'une solution de soude par l'acide chlorhydrique à 0.1M (en haut) et sa dérivé $dpH/dV = f(V)$ (en bas)

Source Auteur

La courbe de dérivé montre un pic minimum au volume $V_a = 70,90$ ml de HCl qui donne une concentration $C_b = 0.14M$, comparée par celle entrée à 0.15M.

b. Interprétation

La courbe de titration révèle une phase de pH stable prolongée avant le point d'équivalence, en raison de la concentration légèrement plus faible du titrant, fixée à 0,1 M. À partir d'un volume d'acide de 70 mL, une chute rapide du pH est observée, marquant une transition nette. Une légère déformation de la courbe est également notée, attribuée à une interaction entre le mélangeur et le capteur de pH. Cette instabilité souligne l'importance d'un positionnement optimal de l'ensemble des équipements du titrateur avant et pendant l'expérience, car même de légères perturbations peuvent affecter les résultats. Néanmoins, la courbe dérivée présente un pic décroissant fin, indiquant une mesure précise. La solution de soude, préparée à une concentration de 0,15 M, donne un résultat final de 0,14 M.

c. HCl à 0.2M

Lors de cette expérience, la solution de $C_a = 0.2 \text{ M}$ d'acide chlorhydrique est utilisée pour titrer un volume de 100ml de solution de soude.

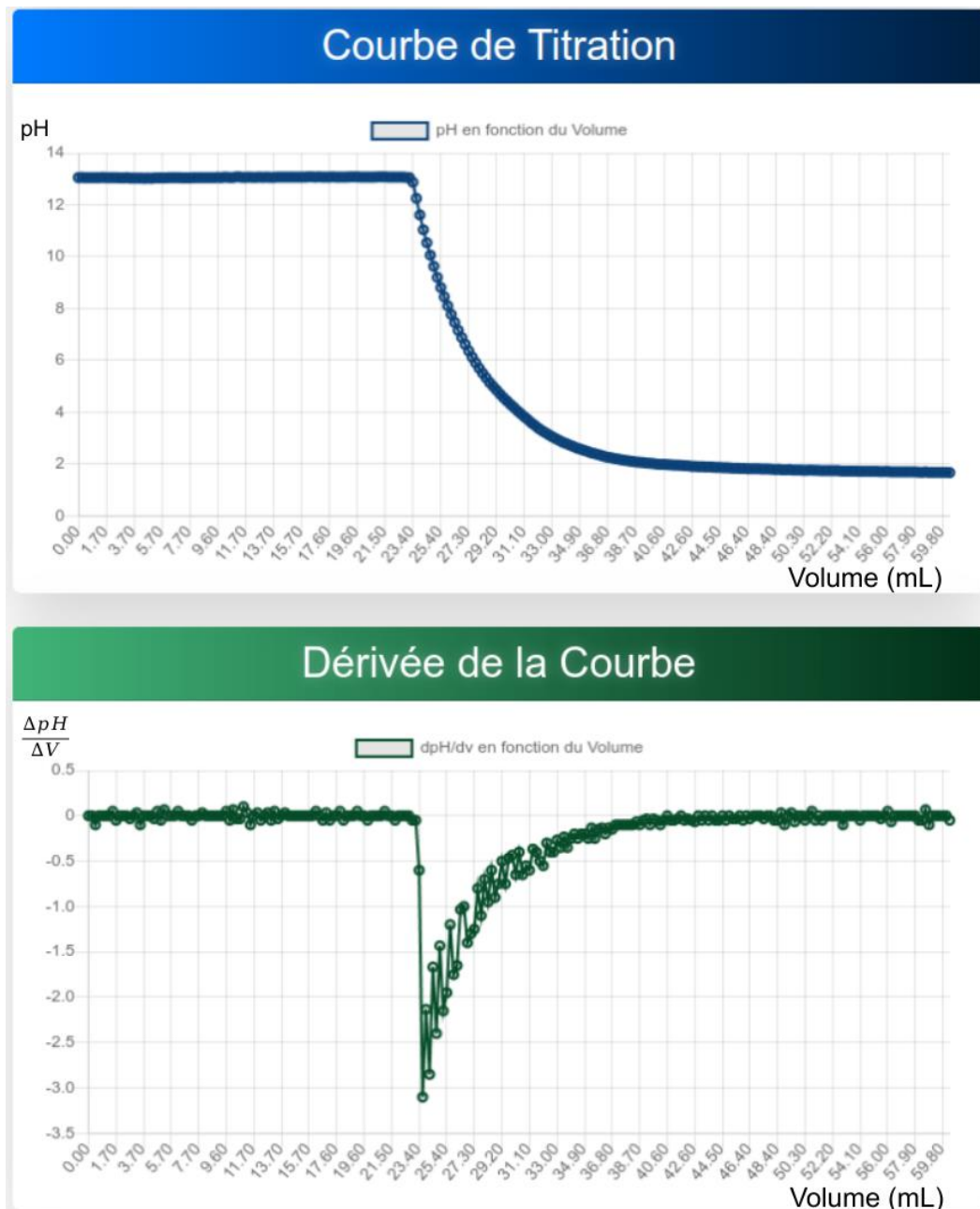


Figure 23 : Courbes de titration $pH = f(V)$ d'une solution de soude par l'acide chlorhydrique à 0.2M (en haut) et son dérivé $dpH/dV = f(V)$ (en bas)

Source : Auteur

La courbe de dérivé montre un minimum au volume $V_a = 25,40$ ml, 0,05M. La solution de soude a été préparée pour une concentration de 0.07M.

d. Interprétation

Le manque d'homogénéisation reste perceptible sur la courbe de titration, se traduisant par une chute brusque du pH et une stabilisation lente du pH après le point d'équivalence. La courbe dérivée ne montre une stabilité qu'après le point d'équivalence, au-delà de 10mL de titrant ajouté.

e. HCl à 0.3M

Pour cette dernière étude, 50ml de solution de soude est titré par 0,3 M d'acide chlorhydrique conduisant l'allure des courbes suivantes.

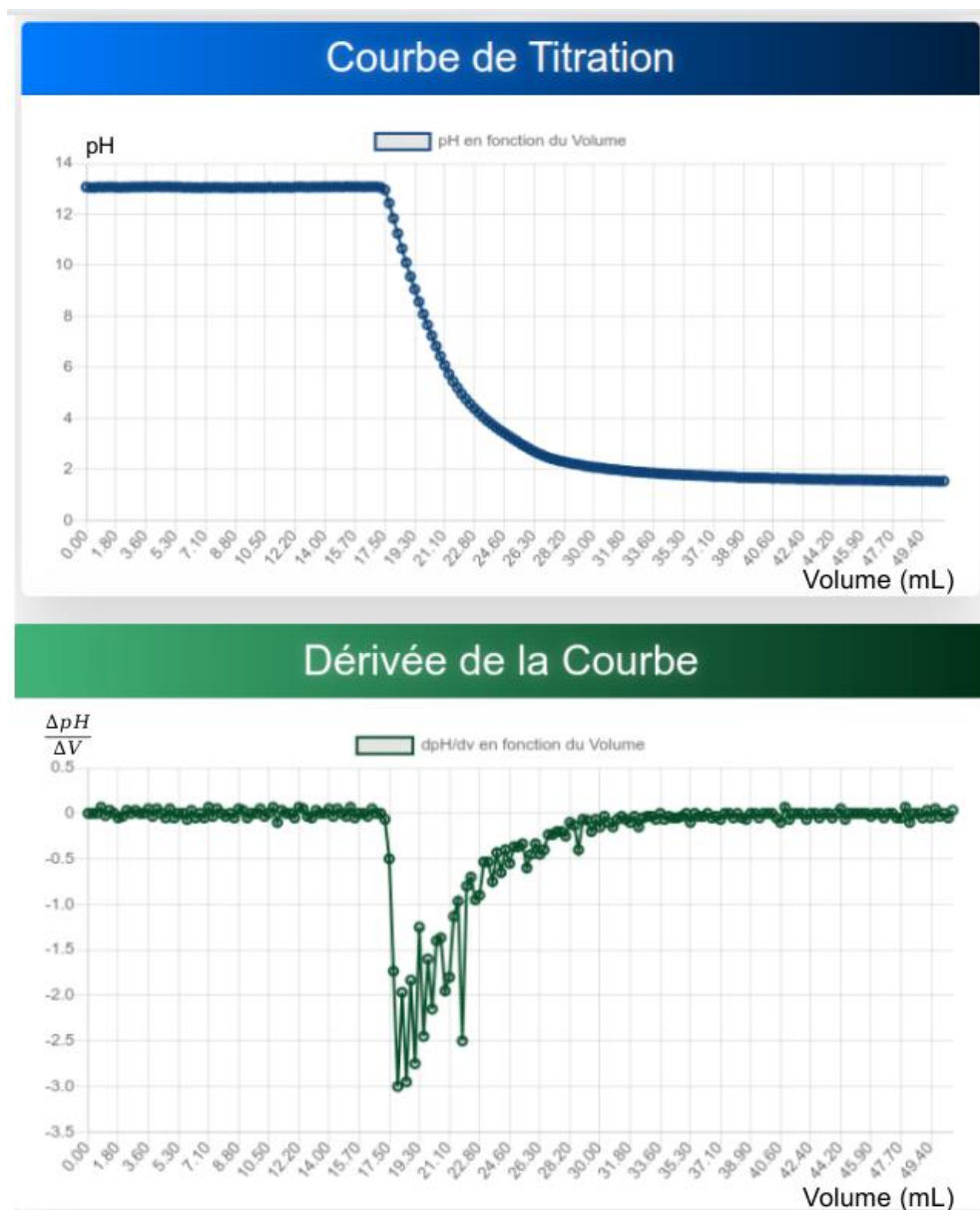


Figure 24 : Courbes de titration $pH = f(V)$ d'une solution de soude par l'acide chlorhydrique à 0.3M (en haut) et son dérivé $dpH/dV = f(V)$ (en bas)

Source: auteur

La courbe de dérivé montre un pic, volume du titrant à l'équivalence, au point $V_a = 19,30$ ml. Ce volume correspond à une concentration $C_b = 0.12M$. La concentration de soude préparée en avant est de $0.10M$.

f. Interprétation

Cette mesure révèle une différence de $0,02$ M par rapport à la concentration de la solution de soude préparée manuellement. De plus, on observe un changement brusque du pH avant le point d'équivalence, suivi d'une variation lente après ce point. Cette non-uniformité est attribuée à un manque ou une insuffisance d'homogénéisation de la solution après le point d'équivalence, ce qui peut influencer la précision des résultats. Une homogénéisation adéquate est essentielle pour assurer une distribution uniforme du titrant, évitant ainsi les variations locales de concentration qui peuvent affecter la courbe de titration.

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des tests de titration faits, test de titration d'une solution de soude par l'HCl

Titration de solution de soude par HCl					
Concentration du titrant (M)	Volume du titrand (ml)	Volume de titrant à l'équivalence (ml)	Concentration mesurée (M)	Concentration préparée (M)	Δ Concentration (M)
0.10	50.00	70.90	0.14	0.15	-0.01
0.20	100.00	25.40	0.05	0.07	-0.02
0.30	50.00	19.30	0.12	0.10	0.02

Le tableau précédent présente les comparaisons des tests de titration d'un acide fort par une base forte. La première titration ($0,1$ M de HCl pour 50 mL de solution de soude) offre la précision la plus élevée. L'augmentation du volume du titré amplifie les erreurs, et une concentration plus élevée du titrant conduit à une surestimation de la concentration réelle de la solution à titrer.

L'étude des courbes de titration et des résultats associés met en évidence l'importance cruciale de l'homogénéisation, du contrôle précis des volumes, et des concentrations des solutions. Une préparation minutieuse des solutions et une attention particulière aux conditions expérimentales permettent de minimiser les erreurs et d'améliorer la précision des mesures. Les résultats obtenus démontrent que des concentrations modérées du titrant et des volumes optimisés du titré sont essentiels pour des titrations fiables, en particulier lorsqu'il s'agit de solutions d'acides forts et de bases fortes. L'analyse critique des erreurs observées souligne également la nécessité de rigueur dans l'ensemble du processus expérimental pour garantir des données cohérentes et reproductibles.

Chapitre VI. Étude économique, limites et perspectives d'amélioration

VI. 1. Étude économique

L'évaluation économique constitue une étape cruciale dans l'analyse de la viabilité d'un projet de développement technologique. Cette section se propose de décomposer les coûts liés à la conception du titrateur automatique, en les comparant aux méthodes traditionnelles et aux appareils commerciaux existants. L'objectif est d'offrir une perspective complète sur les implications financières.

VI. 1. 1. Coût de développement

a. Matériel

L'élaboration du titrateur automatique repose sur divers composants matériels. Le tableau ci-dessous résume les coûts unitaires des principaux éléments :

Tableau 9 : Liste et prix des composants utilisés

Composants	Nombre	Coût unitaire		Total	
		Ariary	Euro	Ariary	Euro
Microcontrôleur ESP32	1	60.000	13	60.000	13
Capteur pH	1	300.000	62	300.000	62
Module de pesage	2	100.000	21	200.000	42
Pompe péristaltique	1	100.000	21	100.000	21
Moteur continu	1	5.000	1	5.000	1
Aimant néodyme	2	5.000	1	10.000	2
Step-down	1	10.000	2	10.000	2
Pilote L298N	1	15.000	3	15.000	3
Plaque de circuit	1	5.000	1	5.000	1
Écran LCD	1	10.000	2	10.000	2
Connecteurs		20.000	4	20.000	4
Conduit en silicone		20.000	4	20.000	4
Boîte		100.000	21	100.000	21
Total				855,000	178

- ✧ **Composants les plus coûteux** : Le capteur de pH représente près de 40% du coût total, ce qui souligne son importance et sa complexité.
- ✧ **Coûts moyens** : Les modules de pesage et la pompe péristaltique représentent également des coûts significatifs.
- ✧ **Composants à bas prix**: Des éléments comme les moteurs, les aimants néodymes, et la plaque de circuit sont relativement peu coûteux, mais essentiels pour la fonctionnalité du système.

Ce tableau permet de visualiser clairement la répartition des coûts des différents composants, mettant en évidence les éléments critiques à forte valeur ajoutée, tout en montrant que le projet peut être mis en œuvre à un coût global relativement modeste.

b. Logiciel

Le développement logiciel, incluant la programmation de l'interface de contrôle et des algorithmes de traitement des données, représente un coût estimé à environ 200 heures de travail de développement.

c. Prototypage

Les coûts de prototypage englobent la fabrication des prototypes, les tests préliminaires et les ajustements nécessaires, nécessitant l'achat de : Étalonneur pH, Produits chimiques de tests ,... sont estimés à un coût de 50,000 Ariary ou 10 euros.

VI. 1. 2. Comparaison avec les appareils commerciaux existants

L'évaluation de l'efficacité économique du titrateur automatique nécessite une comparaison avec les dispositifs commerciaux déjà disponibles sur le marché. Les aspects suivants sont considérés :

a. Coûts d'acquisition

Les appareils commerciaux de titration peuvent avoir des coûts initiaux élevés, souvent compris entre 1 000 et 5 000 euros en fonction des fonctionnalités offertes.

b. Maintenance

Les dispositifs commerciaux exigent fréquemment des contrats de maintenance et de calibration, qui peuvent ajouter des coûts récurrents significatifs.

c. Personnalisation et flexibilité

Contrairement aux solutions commerciales préfabriquées, le titrateur automatique développé offre une plus grande flexibilité en termes de personnalisation pour répondre aux besoins spécifiques des utilisateurs: comme l'ajout de plusieurs autres capteurs, température, turbidimètre, ... ou la personnnalisation de l'interface au style graphique du laboratoire.

d. Coûts énergétiques

Bien que similaires à ceux des appareils commerciaux, les coûts énergétiques sont optimisés grâce à l'utilisation de composants modulables.

e. Précision et fiabilité

Les appareils commerciaux peuvent offrir une précision élevée, mais à un coût plus élevé. Le titrateur automatique vise à atteindre une précision comparable à un coût inférieur.

L'analyse économique montre que le titrateur automatique présente un potentiel de réduction des coûts significatif par rapport aux méthodes traditionnelles, avec une amélioration notable de l'efficacité des analyses chimiques. De plus, en comparaison avec les appareils commerciaux existants, le dispositif développé offre une alternative économique tout en maintenant une précision et une fiabilité acceptables, ce qui en fait une option viable pour diverses applications.

VI. 2. Limites du projet

Malgré les avantages et l'efficacité démontrés par le titrateur automatique développé, certaines limites inhérentes à sa conception et à son fonctionnement ont été identifiées, nécessitant une analyse approfondie pour des améliorations futures.

VI. 2. 1. Précision des capteurs

a. Capteur de pH

Bien que performant, le capteur de pH peut présenter des variations de précision en fonction des conditions environnementales telles que la température et l'humidité. Ces variations peuvent affecter la stabilité des mesures, surtout si la sonde est sujette à l'usure ou à l'encrassement. La précision des capteurs est donc un facteur critique qui peut impacter la fiabilité globale du système de titration.

b. Module de pesage

Les modules de pesage, bien que conçus pour des mesures précises, sont sensibles aux perturbations externes telles que les vibrations ou les variations de température ou même l'excès de poids pesé. Ces influences peuvent altérer la précision des mesures de poids, particulièrement pour des échantillons très légers ou lorsqu'une précision extrême est requise.

VI. 2. 2. Dépendance au calibrage régulier

Les capteurs nécessitent un étalonnage régulier pour maintenir la précision des mesures. Cette nécessité d'étalonnage ajoute une complexité opérationnelle pour l'utilisateur et peut engendrer des coûts de maintenance supplémentaires. Un calibrage inadéquat peut entraîner des erreurs significatives dans les résultats de titration, compromettant ainsi l'intégrité des données analytiques.

VI. 2. 3. Limitation des types de titration

Le système est principalement optimisé pour les titrations acide/base. L'adaptation à d'autres types de titrations, comme les titrations redox ou complexométriques, nécessiterait des modifications substantielles au niveau des capteurs utilisés et des algorithmes de détection du point d'équivalence. Cette limitation restreint l'applicabilité du système à une gamme plus étroite de procédés analytiques.

VI. 2. 4. Capacité de traitement des volumes

La pompe péristaltique et les capteurs intégrés sont dimensionnés pour des volumes limités. Le système pourrait rencontrer des difficultés à gérer des volumes très importants ou très faibles avec une précision adéquate. Cette contrainte impose une limitation sur les types d'applications analytiques pour lesquelles le titrateur peut être utilisé efficacement.

VI. 3. Perspectives et amélioration

VI. 3. 1. Amélioration de la précision des capteurs

a. Capteur de pH

L'intégration de capteurs de pH de nouvelle génération, dotés de technologies avancées telles que la compensation thermique intégrée et l'autoétalonnage, pourrait considérablement améliorer la précision et la stabilité des mesures. Ces capteurs améliorés réduiraient l'impact des variations

environnementales, offrant ainsi des mesures plus fiables et réduisant la nécessité de calibrages fréquents.

b. Module de pesage

L'adoption de technologies de pesage avancées, telles que les capteurs de force capacitifs, pourrait améliorer la sensibilité et la précision des mesures de poids. Ces capteurs offrent une meilleure résistance aux perturbations externes, assurant ainsi des mesures plus cohérentes et précises.

VI. 3. 2. Expansion des capacités de titration

La multititration, le développement de modules supplémentaires permettant l'exécution de titrations redox et complexométriques représente une amélioration significative. Cela nécessiterait l'intégration de capteurs spécifiques et la mise en œuvre de nouveaux algorithmes sophistiqués pour la détection précise du point d'équivalence, élargissant ainsi le champ d'application du système à une gamme plus diversifiée de procédés analytiques.

Ces perspectives d'amélioration visent à renforcer la performance, la polyvalence et la viabilité économique du titrateur automatique, tout en élargissant son champ d'application dans divers contextes analytiques. L'intégration de technologies avancées et l'optimisation continue des processus pourraient positionner ce système comme un outil incontournable dans le domaine de l'analyse chimique automatisée.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La présente étude a conduit à des avancées significatives dans la conception et la réalisation d'un titrateur chimique automatisé, intégrant des technologies de pointe telles que l'ESP32 et une interface web interactive. Le dispositif développé a démontré son efficacité en termes de précision des mesures de pH et de volume, d'automatisation du processus de titration, et d'amélioration de l'expérience utilisateur grâce à un contrôle en temps réel. Ces contributions permettent de rendre l'analyse chimique plus accessible et économique, tout en maintenant un haut niveau de performance.

La résolution de la problématique initiale, qui portait sur les limitations des méthodes manuelles et le coût élevé des dispositifs commerciaux, a été pleinement atteinte. Le titrateur automatisé développé dans ce cadre offre une réduction substantielle des erreurs humaines, une amélioration de la précision analytique, et une diminution des coûts de production et d'exploitation. Les résultats obtenus confirment l'efficacité de l'automatisation pour répondre aux besoins d'analyses chimiques précises, tout en proposant une solution viable pour divers contextes d'application.

Les impacts de cette recherche sont prometteurs, notamment en termes de démocratisation des outils analytiques avancés dans des environnements à ressources limitées. Pour maximiser ces impacts, il est recommandé de poursuivre les recherches en vue d'optimiser les composants, de réduire les erreurs et d'améliorer la robustesse et la polyvalence du système. En outre, une validation à plus grande échelle, associée à l'intégration de fonctionnalités supplémentaires, permettra de renforcer l'adoption et l'efficacité de cette technologie dans divers contextes industriels.

ANNEXES

Annexe 1 : Les indicateurs pH colorés avec leur zone de virage et leur couleur (David 2023)

pH-INDICATORS															V1.0—Jan 2023	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Malachite green oxalate	0.0 - green				2.0 - green-blue								11.6 - blue			14.0 - colorless
Methyl green	0.1 - yellow				2.3 - blue											
Brilliant green	0.0 - yellow				2.6 - green											
Methyl violet	0.1 - yellow				2.7 - green											
Picric acid	0.2 - colorless		1.0 - yellow													
Eosin Yellowish	0.0 - yellow				3.0 green fluorescence											
Cresol red	0.5 - pink				2.5 - brownish-yellow				6.5 - yellow							8.5 - purple
Crystal violet		0.8 - yellow			2.6 - blue-violet											
Erythrosin B	0.0 - orange				3.6 - red											
Eosin Blueish		1.4 - colorless			2.4 - pink fluorescence											
m-Cresol purple		1.2 - red			2.8 - yellow				7.4 - yellow							9.0 - purple
Thymol blue		1.2 - red			2.8 - yellow				7.8 - yellow							9.5 - blue
Thymol blue sodium salt		1.2 - red			2.8 - yellow				7.8 - green-yellow							9.5 - blue
p-Xylenol blue		1.2 - red			2.8 - yellow				8.0 - yellow							9.6 - blue
Quinaldine red		1.4 - colorless			3.2 - pink											
4-(Dimethylamino) azobenzol				2.9 - red					4.0 - yellow orange							
2,4-Dinitrophenol				2.8 - colorless					4.7 - yellow							
Methyl orange				3.1 - red					4.4 - yellow orange							
Methyl orange solution				3.1 - red					4.4 - yellow orange							
Bromochlorophenol blue				3.0 - yellow					4.6 - blue-violet							
Bromophenol blue				3.0 - yellow					4.6 - blue-violet							
Bromophenol blue sodium salt				3.0 - green yellow					4.6 - blue violet							
Congo red				3.0 - blue					5.2 - yellow orange							
Bromocresol green				3.8 - yellow					5.4 - blue							
Bromocresol green sodium salt				3.8 - yellow					5.4 - blue							
2,5-Dinitrophenol				4.0 - colorless					5.8 - yellow							
Alizarin				4.3 - yellow					6.3 - red				9.4 - red			12.0 - purple
Alizarin sulfonic acid sodium salt				4.3 - yellow					6.3 - violet							
Methyl red				4.4 - red					6.2 - yellow orange							
Methyl red sodium salt				4.4 - red					6.2 - yellow orange							
Chlorophenol red				4.8 - yellow					6.4 - purple							
Bromocresol purple				5.2 - yellow					6.8 - purple							
Bromophenol red				5.2 - orange yellow					6.8 - purple							
4-Nitrophenol				5.4 - colorless					7.5 - yellow							
Bromoxylene blue				5.7 - yellow					7.4 - blue							
Bromothymol blue				6.0 - yellow					7.6 - blue							
Bromothymol blue sodium salt				6.0 - yellow					7.6 - blue							
Phenol red				6.4 - yellow					8.2 - red-violet							
Phenol red sodium salt				6.4 - yellow					8.2 - red-violet							
Neutral red				6.8 - blue-red					8.0 - yellow-orange							
3-Nitrophenol				6.6 - colorless					8.6 - yellow-orange							
1-Naphtholphthalein				7.1 - brown					8.3 - blue-green							
Phenolphthalein				8.2 - colorless					9.8 - red-violet							
Thymolphthalein				9.3 - colorless					10.5 - blue							
Alizarin yellow GG				10.0 - light yellow					12.1 - brownish-yellow							
Alkali blue				9.4 - violet												14.0 - pink
Indigo carmine													11.5 - blue			13.0 - yellow
Epsilon blue													11.6 - orange			13.0 - violet
Titan yellow													12.0 - yellow			13.0 - red

Annexe 2 : Fiche technique du pH-mètre

	Spécificités	
pH	Plage de mesure	(0.00 ~ 14.00) pH
	Résolution	0.1/0.01 pH
	Compensation de température	(0 ~ 100) °C (manuelle ou automatique)
	Etalonnage multi-points	1-3 points
	Valeur étalon	USA: 1,68-4,00-7,00-10,01pH NIST: 1,68-4,01-6,86-9,18pH 2 valeurs CLIENT
mV	Plage de mesure	±1000mV
	Résolution	1mV
	Précision	±0.1% FS ±1 chiffre
Conductivité	Plage de mesure	Conductivité: 0~200 mS/cm, divisée en 4 plages: (0~199.9) µS/cm (200~1999) µS/cm (2.00~19.99) mS/cm (20.0~199.9) mS/cm
	Résolution	0.1/1µS/cm 0.01/0.1 mS/cm
	Précision	±2.0% FS
	Compensation de température	(0 ~ 100) °C (manuelle ou automatique)
	Constante de cellule d'électrode	0.1 / 1 / 10 cm ⁻¹
	Etalonnage multi-points	1-4 points
	Solution étalon	84 µS/cm, 1413 µS/cm, 12.88, 111,9 mS/cm 1 valeur client
TDS	Plage de mesure	(0 ~ 100) g/L
	Résolution	1%FS
	Coefficient TDS	0.4 ~ 1.0
Température	Plage de mesure	-10~110°C
	Résolution	0.1°C
	Précision	±0.5°C±1 chiffre
Puissance	Piles AA x 3 (1.5V× 3) / 220 V avec une unité d'alimentation USB	

Annexe 3 : Entretien et préservation des électrodes du pH-mètre

Pour garantir des mesures précises et prolonger la durée de vie des électrodes de pH-mètre, un entretien approprié est essentiel. Après chaque utilisation, l'électrode doit être soigneusement nettoyée à l'eau distillée, séchée, puis stockée dans une bouteille de protection avec une solution d'activation. Cela permet de maintenir l'électrode prête pour les tests futurs. Si l'électrode n'est pas utilisée pendant une longue période, il est crucial de la rincer et de retirer toute eau distillée restante avant le stockage.

L'ampoule en verre située à l'extrémité de l'électrode est particulièrement sensible et doit être protégée de tout contact avec des objets durs pour éviter des dommages ou des rayures, qui pourraient compromettre la fonctionnalité de l'électrode. Après une utilisation prolongée, la pente et la vitesse de réponse peuvent diminuer. Dans ce cas, il est recommandé de régénérer l'électrode en la plongeant brièvement dans une solution de 4 % d'acide fluorhydrique (HF) ou de HCl dilué, suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis en la trempant dans une solution de chlorure de potassium (4M) pour rafraîchir l'électrode.

En cas de contamination par des substances spécifiques, il est important de choisir le bon agent de nettoyage pour restaurer l'électrode :

Polluants	agents nettoyeurs
Oxyde organométallique	Acide chlorhydrique inférieur à 1M
Lipides organiques	Savon fin ou détergent
Résine, hydrocarbure polymère	Alcool, acétone, éther
Hématocytose protéique	Solution d'enzyme acide
Substances colorantes	Solution d'eau de Javel diluée, peroxyde d'hydrogène

LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Al-Kinani, Mojtaba, Furqan A. Abbas, Duaa Abbas, Ali R. Kadhemi, and Ali Razak Naeem. 2023. "PH Meter." <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.16265.11365>.
- Bazhko, O. 2009. "Application of Redox Titration Techniques for Analysis of Hydrometallurgical Solutions."
- Berg, Jordan M., and Tim Dallas. 2015. "Peristaltic Pumps." In *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, edited by Dongqing Li, 2693–2701. New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5491-5_1198.
- Berte, Dan-Radu. 2018. "Defining the IoT." *Proceedings of the International Conference on Business Excellence* 12 (1): 118–28. <https://doi.org/10.2478/picbe-2018-0013>.
- Biron, Michel. 2007. *Silicones Ou Siloxanes - Structure et Propriétés*. techniques de l'ingénieur.
- Boubezari, Imane. 2021. "Conception et développement de nouveaux capteurs chimiques et de (bio) capteurs à transduction électrochimique." Thèse de doctorat, 'Université Claude Bernard Lyon 1 et 'Université Mohamed Seddik Benyahia-Jijel Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique. <https://theses.hal.science/tel-03648621v1>.
- Busono, Pratondo, Andi Iswahyudi, M. Akbar Aulia Rahman, and Ario Fitrianto. 2015. "Design of Embedded Microcontroller for Controlling and Monitoring Blood Pump." *Procedia Computer Science* 72:217–24. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2015.12.134>.
- David, Sturm. 2023. *pH Indicators*. Vol. 1.0.
- Del Castillo-Santaella, Teresa, Julia Maldonado-Valderrama, and Miguel Angel Fernandez-Rodriguez. 2023. "Autotitrator Based on an Arduino Open Source Pump." *HardwareX* 15 (September):e00464. <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2023.e00464>.
- Djamila, Derbal. 2024. *Statiques des fluides*. Vol. 2. Ecole Nationale Polytechnique d'Oran Département de Formation Préparatoire en Technologie.
- Famularo, Nicole, Yana Kholod, and Dmytro Kosenkov. 2016. "Integrating Chemistry Laboratory Instrumentation into the Industrial Internet: Building, Programming, and Experimenting with an Automatic Titrator." *Journal of Chemical Education* 93 (1): 175–81. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00494>.
- Goel, Nidhi. 2020. "Color and Constitution."
- Goyal, Anju, Ramninder Kaur, Sandeep Arora, and Komalpreet Kaur. 2022. "Complexometric Titrations." In *Advanced Techniques of Analytical Chemistry: Volume 1*, edited by Anju Goyal and Harish Kumar, 82–96. BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS. <https://doi.org/10.2174/9789815050233122010009>.
- He, Suhang, Xuzhuo Sun, and Haibo Zhang. 2016. "Influence of the Protonation State on the Binding Mode of Methyl Orange with Cucurbiturils." *Journal of Molecular Structure* 1107 (March):182–88. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.039>.
- Housiadas, Kostas D., Evgenios Gryparis, and Georgios C. Georgiou. 2025. "Annular Newtonian Poiseuille Flow with Pressure-Dependent Wall Slip." *European Journal of Mechanics - B/Fluids* 109 (January):299–308. <https://doi.org/10.1016/j.euromechflu.2024.10.012>.
- Johansson, Axel. 1988. "THE DEVELOPMENT OF THE TITRATION METHODS Some Historical Annotations". *Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands, Analytica Chimica Acta*, 206 (1988) 97-109, . [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)80834-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)80834-X).
- Joy, Deborah T., Gitika Kaur, Aarti Chugh, and Shalini B. Bajaj. 2021. "COMPUTER VISION FOR COLOR DETECTION." *International Journal of Innovative Research in Computer Science & Technology* 9 (3). <https://doi.org/10.21276/ijircst.2021.9.3.9>.
- Ka, Sajin, Anoobkumar Ki, and Rasa Ok. 2020. "pH Indicators: A Valuable Gift for Analytical Chemistry."

- Karastogianni, S., S. Girousi, and S. Sotiropoulos. 2016. "pH: Principles and Measurement." In *Encyclopedia of Food and Health*, 333–38. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00538-9>.
- Klespitz, Jozsef, and Levente Kovacs. 2014. "Peristaltic Pumps — A Review on Working and Control Possibilities." In *2014 IEEE 12th International Symposium on Applied Machine Intelligence and Informatics (SAMi)*, 191–94. Herl'any, Slovakia: IEEE. <https://doi.org/10.1109/SAMI.2014.6822404>.
- Kosenkov, Yana, and Dmitri Kosenkov. 2021. "Computer Vision in Chemistry: Automatic Titration." *Journal of Chemical Education* 98 (12): 4067–73. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00810>.
- Kozak, Joanna, and Alan Townshend. 2018. "Titrimetry Overview."
- Kumari, Sapna, Anju Goyal, and Madhukar Garg. 2022. "Redox Titrations." In *Advanced Techniques of Analytical Chemistry: Volume 1*, edited by Anju Goyal and Harish Kumar, 58–81. BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS. <https://doi.org/10.2174/9789815050233122010008>.
- Meija, Juris, Anna Maria Michałowska-Kaczmarczyk, and Tadeusz Michałowski. 2017. "Redox Titration Challenge." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 409 (1): 11–13. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-0020-0>.
- METTLE TOLEDO. 2013. *Les Base Du Titrage*. Suisse.
- Nag, Mrinmoy, Rakesh Kumar Paul, Souvik Biswas, Debaprotim Dasgupta, Dipan Roy, Pradeeptima Bhattacharjee, Souvik Chattopadhyay, and Ankita Mallick. 2023. "A Review on Application of Natural Indicators in Acid-Base Titration." *Pharmacognosy Reviews* 17 (34): 308–19. <https://doi.org/10.5530/phrev.2023.17.10>.
- O Silva, Valesca Taciele, Raimundo Nonato De Medeiros Jr, Willemberg O Silva, and Stella R R Medeiros. 2020. "Using an Arduino Microcontroller to Build a Planetary Scale for Study of Weight Force." *Physics Education* 55 (4): 045016. <https://doi.org/10.1088/1361-6552/ab864e>.
- Pesquero, J, V Alfaro, and L Palacios. 2000. "Acid-Base Analysis during Experimental Anemia in Rats."
- Phillips, J P. 1959. "Automatic Titrators."
- Pierre David. 2019. "Acid-Base Titration." *Undergraduate Journal of Mathematical Modeling: One + Two* 10 (1). <https://doi.org/10.5038/2326-3652.10.1.4913>.
- Recherche reproductible: comment les outils informatiques et le calcul scientifique impactent bien des disciplines*. 2024. Tempere, Finlande: Atramenta-Stylit-Hachette.
- S., Adriano, Edrei Gabriel, Cabral S. Clarizza Joie, Limjoco R. Hanah, Ruedas M. Kriztel Mae, and Sulam Denisse Kirsten. 2024. "DETERMINING WEAK ACID TITRATION CURVE," experement N0. 5, 5.
- Samokhin, Andrey. 2020. "Open-Source Syringe Pump."
- Sousa, Flávio Fortes Ramos. 2021. "The Chemical Equilibrium between a Weak Acid and a Weak Base."
- SPARKFUN. 2016. "Getting Started with Load Cells."
- Tan, Song Wei Benjamin, Pavan Kumar Narahariseti, Siew Kian Chin, and Lai Yeng Lee. 2020. "Simple Visual-Aided Automated Titration Using the Python Programming Language." *Journal of Chemical Education* 97 (3): 850–54. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00802>.
- Thermo scientific. 2018. *Best Practices Using Automated Titrators*. thermo scientific.
- Yekini, Nureni, and O.A Oloyede. 2022. "OVERVIEW OF EMBEDDED SYSTEM & ITS APPLICATION." In .
- Zepf, Volker. 2016. "Neodymium Use and Recycling Potential." In *Rare Earths Industry*, 20:305–18. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802328-0.00020-6>.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	I
SOMMAIRE.....	II
GLOSSAIRE	III
LISTE DES IMAGES	V
LISTE DES PHOTOS	VI
LISTE DES FIGURES	VII
LISTE DES TABLEAUX	IX
LISTE DES ABRÉVIATIONS, ACRONYMES ET UNITES	X
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I. État de l'art des titrateurs chimiques	2
I. 1. Historique	2
I. 2. Différents types de titrations chimiques	3
I. 2. 1. Titration redox	4
a. Principe de la titration redox	4
b. Exemple d'application des titrations redox	4
I. 2. 2. Titration complexométrique	5
I. 2. 3. Titration acide/base.....	6
a. Exemple d'application titration acide/base.....	6
I. 3. Indicateurs colorés	7
I. 3. 1. Théorie d'Ostwald	7
a. Indicateur acide faible	7
b. Indicateur base faible	8
I. 3. 2. Théorie quinonoïde.....	8
I. 4. Comparaison entre titration manuelle et automatisée.....	10
I. 4. 1. Titration manuelle.....	10
a. Préparation des matériels.....	10
b. Étalonnage de la solution titrante	11
c. Titration	13

d.	Calcul du résultat observé.....	14
I. 4. 2.	Titration automatisée	15
a.	Préparation des solutions et mise en place du système	15
b.	Suivi automatique et détection du point d'équivalence.....	15
c.	Calcul et analyse des résultats	16
I. 5.	Exemples de dispositifs de titrateur automatique	16
I. 5. 1.	Titrateur automatique par vision par ordinateur	16
a.	Principe de fonctionnement	16
b.	Utilisation	16
I. 5. 2.	Titrateur automatique connecté	17
a.	Principe	17
b.	Utilisation	18
I. 5. 3.	Titrateur à pompe seringue automatique	19
a.	Principe	19
b.	Utilisation	20
I. 6.	Limites des dispositifs existants	21
I. 6. 1.	Dépendance aux erreurs humaines	22
Chapitre II.	État de connaissance	23
II. 1.	Principes de la titration acide/base	23
II. 1. 1.	Réactions chimiques impliquées	23
a.	Réaction d'un acide fort avec une base forte	23
b.	Réaction d'un acide faible avec une base forte	23
c.	Réaction d'une base faible avec un acide fort	24
d.	Réaction d'un acide faible avec une base faible.....	24
II. 1. 2.	Définition du point d'équivalence	25
a.	Point d'équivalence	25
b.	Point de demi-équivalence.....	25
II. 1. 3.	Méthode de détection du point d'équivalence	26
a.	Méthode des tangentes.....	26
b.	Méthode de dérivée	27

II. 2. Technologies impliquées	28
II. 2. 1. Systèmes embarqués et microcontrôleurs.....	28
a. Caractéristiques et composants de système embarqué	28
II. 2. 2. Capteurs chimiques et mécaniques.....	30
a. Cellule de charge	30
b. pH-mètre.....	32
II. 2. 3. Pompe péristaltique	35
a. Loi de Pascal : Transmission de la pression	36
b. Loi de poiseuille : Résistance au débit	37
DEUXIÈME PARTIE : MATÉRIELS ET MÉTHODES	
Chapitre III. Conception du titrateur automatique	39
III. 1. Architecture générale du système.....	39
III. 1. 1. Schéma fonctionnel du système	39
- Module de détection et de mesure	39
- Module de commande	39
III. 2. Description des composants et matériels.....	40
III. 2. 1. Microcontrôleur: ESP32	40
III. 2. 2. Capteurs	40
a. Capteur pH.....	40
b. Balance ou capteur de poids	41
III. 2. 3. Actionneurs.....	42
a. Pompe péristaltique	42
b. Agitateur magnétique	43
III. 2. 4. Conduites	45
III. 3. Développement du système informatique de commande	45
III. 3. 1. Contrôleur des modules	46
III. 3. 2. Interface de contrôle et affichage	46
Chapitre IV. Mise en œuvre et protocole expérimental.....	47
IV. 1. Montage et calibrage des capteurs.....	47
IV. 1. 1. Calibrage des balances.....	47

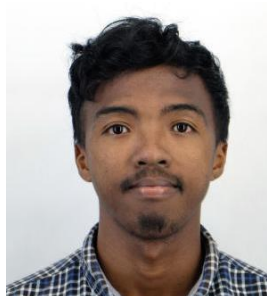
a. Étalonnage	47
b. Élimination des bruits	47
IV. 1. 2. Étalonnage du capteur pH.....	50
a. Préparation des étalons	50
b. Calibration de l'appareil	53
IV. 2. Protocole expérimental	55
IV. 2. 1. Préparation de l'appareil et des solutions	55
a. Préparation des matériels.....	56
b. Préparation des solutions	56
IV. 2. 2. Titration	56
 TROISIÈME PARTIE : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	
Chapitre V. Résultats et analyses	58
V. 1. Analyse statistique des données	58
V. 1. 1. Précision de la balance	58
a. Moyenne des écarts et des erreurs	60
b. Écart-type et variance des écarts	61
c. Marge d'erreur des balances.....	61
V. 1. 2. Temps de réponse du pH-mètre.....	62
a. pH ascendant.....	62
b. pH descendant.....	63
V. 2. Validation expérimentale du système.....	64
V. 2. 1. Titrations de l'acide acétique par la soude	64
a. Soude à 0.1M.....	65
b. Interpretation	66
c. Soude à 0.2M.....	66
d. Interprétation	67
e. Soude à 0.5 M.....	68
f. Interprétation	69
V. 2. 2. Titration d'une solution de soude par un acide chlorhydrique	69
a. HCl à 0,1M	70

b. Interprétation	71
c. HCl à 0.2M	71
d. Interprétation	73
e. HCl à 0.3M	73
f. Interprétation	74
Chapitre VI. Étude économique, limites et perspectives d'amélioration	76
VI. 1. Étude économique	76
VI. 1. 1. Coût de développement	76
a. Matériel.....	76
b. Logiciel.....	77
c. Prototypage.....	77
VI. 1. 2. Comparaison avec les appareils commerciaux existants	77
a. Coûts d'acquisition	77
b. Maintenance.....	77
c. Personnalisation et flexibilité	78
d. Coûts énergétiques.....	78
e. Précision et fiabilité	78
VI. 2. Limites du projet.....	78
VI. 2. 1. Précision des capteurs.....	78
a. Capteur de pH.....	78
b. Module de pesage	79
VI. 2. 2. Dépendance au calibrage régulier.....	79
VI. 2. 3. Limitation des types de titration	79
VI. 2. 4. Capacité de traitement des volumes	79
VI. 3. Perspectives et amélioration	79
VI. 3. 1. Amélioration de la précision des capteurs	79
a. Capteur de pH.....	79
b. Module de pesage	80
VI. 3. 2. Expansion des capacités de titration	80
CONCLUSION GÉNÉRALE	81

ANNEXES

Annexe 1 : Les indicateurs pH colorés avec leur zone de virage et leur couleur	a1
Annexe 2 : Fiche technique du pH-mètre	a2
Annexe 3 : Entretien et préservation des électrodes du pH-mètre	a3
LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	a4
TABLE DES MATIÈRES.....	a6

Nombre de pages	: 81
Nombre de tableaux	: 09
Nombre de figures	: 24
Nombre de photos	: 08



arindranjanahary Emmanuela

4 77 582 82

emmanuela@gmail.com

Conception et réalisation d'un titrateur acide/base automatisé basé sur arduino et esp32"

FINTINA :

Ity fanadihadiana ity dia manolotra fadrefetana ara-tsimika madeha hoazy avy amin'ny alalan'ny esp32 sy ny fifandraisana mifamaly. Mora ary mahavita ny asany tsara, ahafahana misoroka ny fahadisoana izay ataon'ny olombelona, noho izy manamora ny fijerena pH sy ny hadiriny, ary afaka arahy-maso isa-potoana. Manamarina ny fetezany ny vokatra azo ary ny maha mora vidy azy mitaha ireo izay efa misy kanefa lafo, Ny vina dia ny fanampiana fitaovana eo aminy na koa hamantarana amin'ny sehatra lehibe noho izao ary ho afaka ampiasain'ireo indostria, indrindra hoan'ny toerana manana fahema-mividy voafetra.

Teny fototra : Titretor; simika, asidra, bazy, esp32, mandeha hoazy,pH, simia analitika

RESUME :

Cette étude présente un titrateur chimique automatisé basé sur l'ESP32 et une interface interactive. Le dispositif, performant et économique, démocratise l'accès aux outils d'analyse chimique en réduisant les erreurs humaines, en améliorant la précision des mesures de pH et de volume, et en offrant un suivi en temps réel. Les résultats confirment son efficacité et son potentiel comme alternative abordable aux équipements coûteux. Les perspectives incluent l'optimisation des composants, l'ajout de fonctionnalités, et des validations à grande échelle pour des applications scientifiques et industrielles, notamment dans les contextes à ressources limitées.

Mots-clés : titrateur, chimique, acide, base, automatique, pH, chimie analytique

ABSTRACT :

This study introduces an automated chemical titrator leveraging the ESP32 and an interactive interface. The device offers a cost-effective, high-performance solution that improves accuracy, reduces errors, and provides real-time monitoring. Results demonstrate its efficiency as an affordable alternative to expensive equipment. Future work focuses on component optimization, expanded functionalities, and large-scale validation for scientific and industrial applications, especially in resource-limited settings.

Keywords : titrator, chemical, acide, base, automatic, pH, analytic chemistry