

**L'INFORMATISATION
DES DOSAGES PHMETRIQUES AVEC
L'INTERFACE ORPHY ET LE LOGICIEL REGRESSI
1^{re} partie :
Acquisition semi-automatique et analyse des courbes**

Guy DURLIAT(*) et Jean-Michel MILLET()**

Les dosages par pHmétrie figurent parmi les premiers exemples d'utilisation de l'ordinateur au laboratoire ; leurs conceptions diffèrent par le type d'interfaçage, les fonctions du logiciel et le mode d'acquisition :

- l'interface est spécifique du montage ou non,
- le logiciel est dédié (écrit pour la potentiométrie) ou ouvert ; il gère l'acquisition et exploite les données (par les méthodes des tangentes ou de la dérivée) ou n'assure que l'acquisition, le traitement étant dans ce cas fait à l'aide d'un logiciel non spécialisé,
- l'acquisition est :
 - discontinue* ("semi-automatique") : l'écoulement de la burette est interrompu, les volumes successivement délivrés sont entrés au clavier (point par point ou en série prédéterminée) alors que le pH correspondant est enregistré par l'ordinateur via l'interface (notes 1 et 2),
 - ou continue* ("automatique") : pH et volume (ou une grandeur reliée) sont relevés en continu, la solution titrante étant délivrée par un appareillage à débit contrôlé et connu (pompe péristaltique, burette-piston à moteur à pas du commerce ou de fabrication locale, burette électronique) ; dans les versions les plus élaborées, le logiciel asservit la vitesse du moteur à la variation de la dérivée dpH/dv : on se rapproche alors des titrimètres professionnels (notes 2, 3 et 4).

*) Ecole Normale Supérieure de Cachan, dépt. A3 biochimie-génie biologique, 61 avenue du président Wilson, 94235 Cachan cédex.

**) Lycée H.Brisson, 25 avenue H.Brisson, 18103 Vierzon cédex.

Les solutions présentées ici sont basées sur l'interface polyvalente Orphy et le logiciel d'acquisition et de traitement ouvert Régressi. Nous montrerons leurs possibilités d'emploi d'abord en mode semi-automatique (1^{re} partie), puis en acquisition continue... avec une burette ordinaire (2^{ème} partie).

Matériel spécifique :

- interface analogique-numérique ORPHY GTS v3 (note 5).
- logiciel d'acquisition et d'exploitation de données expérimentales REGRESSI (note 6).
- pHmètre à sortie analogique (pour enregistreur) ou module pH adapté à l'interface ; les manipulations décrites ont été faites avec un pHmètre à affichage numérique TACUSSEL PHN81 relié à l'entrée analogique 0.1 V (référence "alternative" puisque le signal est négatif ou positif selon le pH).
- ordinateur PC XT, AT ou PS sous MS DOS, disque dur ou non, carte et écran monochromes ou couleurs CGA, EGA, VGA, HERCULE ou OLIVETTI, taille mémoire 420 kO ; les modèles utilisés ici sont un AT 286 à écran VGA et un PC Logabax P1600.

DOSAGE "SEMI-AUTOMATIQUE"

L'exemple est celui de l'étalonnage d'un acide fort par une dibase faible.

solutions et matériel

chlorure d'hydrogène 0.125 mol.l⁻¹ dans la burette, carbonate de sodium dans le vase à réaction (équivalent de 10ml ~ 0.05 mol.l⁻¹) ; l'électrode monobloc trempe dans la solution agitée magnétiquement.

Le menu Orphy de Régressi est choisi.

I - L'acquisition

préparation

- on définit les caractéristiques de l'Abscisse : entrée (clavier), nom (volume v), valeurs mini et maximum,
- on sélectionne ensuite la voie analogique d'entrée du pH dans l'interface et on en fait l'étalonnage interactif par deux tampons,

- la synchronisation (mode de déclenchement) est sans influence dans cette acquisition point par point.

Ce programme est lisible sur la fenêtre d'état de l'écran (*figure 1a*). L'ensemble de ces réglages est sauvegardé pour être rappelé lors des manipulations employant le même dispositif.

dosage

On procède de façon parallèle à une pHmétrie manuelle : la solution d'HCl est versée par fractions, la valeur du volume écoulé étant tapée quand le pH indiqué à l'écran (curseur) est stabilisé ; on suit la courbe qui se trace à l'écran en temps réel (*figure 1a*) pour décider des volumes (1 , 0.5 ou 0.1 ml) à verser.

II - Le traitement

L'acquisition terminée.... et acceptée, les valeurs sont récupérées dans le tableau de données de Régressi (*figure 1b*).

L'analyse de la courbe et la recherche des points équivalents peuvent être menées en employant les possibilités du logiciel : résolution graphique, modélisation de fonctions et calculs sur les données.

III - détermination graphique des points d'équivalence par les dérivées :

dérivée première

On fait calculer la nouvelle variable dpH/dv (*figure 1b*) par le module Dérivée de Régressi puis on la superpose à la courbe du pH. On active alors le réticule plein écran : sa mise en coïncidence avec le minimum de dpH et sa projection sur la courbe pH donne les coordonnées du point équivalent recherché ; on s'aide par des zooms avant sur les zones d'équivalence (*figure 2, a et b*).

dérivée seconde

Le même procédé est employé après calcul de la dérivée seconde $d(dpH/dv)/dv$: les valeurs pour lesquelles elle s'annule donnent les points équivalents (*figure 2, c et d*).

II2 - détermination par modélisation

Une des méthodes possibles est la modélisation de la courbe $\text{pH}=\text{f}(\text{v})$ dans la zone du pK_1 de l'acide carbonique, comme suit (*figure 3a*) :

- sélection des bornes entre les deux équivalences,
- proposition de l'équation-modèle $\text{pH}=\text{pK}-[\log(\text{v}-\text{v}_1)/(\text{v}_2-\text{v})]$, v_1 et v_2 étant les volumes d'équivalence ; comme pour toute modélisation non linéaire (et au contraire de la régression linéaire "automatique"), le logiciel demande les ordres de grandeur des paramètres : pK , v_1 et v_2 sont aisément lisibles sur la courbe expérimentale.
- la modélisation acceptée est retournée ; l'erreur entre le graphe théorique et les données d'une part, la qualité de la superposition graphique d'autre part (*figure 3 a et b*) permettent de juger de l'accord.

La même opération peut être refaite (dans le cas où on recherche les deux pK par exemple) pour la partie 0-1er point d'équivalence. A noter que le logiciel permet la modélisation simultanée de différents intervalles (jusqu'à quatre) d'une courbe expérimentale.

Remarque : Régressi répond parfaitement à une modélisation complète de la courbe $\text{v}=\text{f}(\text{pH})$ par une équation-polynôme d'ordre trois en h avec $h=10^{-(\text{pH})}$; mais son développement sortirait du cadre de cet article.

II3 - représentation des pourcentages d'espèces :

On a :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$c_0 = c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

en posant $h = [\text{H}^+] = 10^{-(\text{pH})}$ on obtient :

$$c_0 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}] (1 + h/K_2 + h^2/K_1K_2)} \quad \text{donc :}$$

$$\text{base \%} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_0} = 1/(1 + h/K_2 + h^2/K_1K_2)$$

$$\text{ampholyte \%} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{c_0} = \text{base \%} \times h/K_2$$

$$\text{acide \%} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{c_0} = \text{ampholyte \%} \times h/K_1$$

Les pK_1 et pK_2 étant déterminés par la méthode exposée au II2 ou simplement évalués à la demi-équivalence, on peut alors calculer ces pourcentages d'espèces puis les tracer en superposition à la courbe de pH (*figure 4a*).

On met ainsi clairement en évidence la signification du dosage et en particulier sa linéarité cachée par la mesure : $[\text{H}^+]$ et non $[\text{CO}_3^{2-}]$, logarithme du pH. Cette linéarité traduit la relation très simple "degré d'avancement de la réaction = degré de titrage" dans le cas d'un bon dosage, c'est à dire d'une réaction quantitative (quasi totale).

Les équivalences sont déterminables à l'écran (*figure 4b*).

Les coordonnées des points équivalents produits par les différentes méthodes de détermination sont regroupées (tableau suivant) pour les discuter.

Tableau. Dosage $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$:

Comparaison des coordonnées d'équivalences produites par les différentes méthodes.

équivalence coordonnées	1		2		
	v ml	pH	v ml	pH	
résolution graphique	dérivée I	3.70	8.32	7.50	4.70
	dérivée II	3.72	8.19	7.52	4.48
modélisation	zone pK_1	3.72		7.59	$pK_1=6.31$
	zone pK_2	3.77	$pK_2=10.04$		
% d'espèces		3.75	8.17	7.57	4.16

Guy DURLIAT
Jean-Michel MILLET

Deuxième partie à paraître dans le prochain Bulletin.

Cet article doit également paraître dans la revue OPERON de l'Union des Professeurs de Physiologie, Biochimie et Microbiologie.

NOTES

- 1 logiciel pHDror pour Orphy de E. Baranger (Micarelec).
logiciel pH pour l'ensemble SMF 10 (Pierron).
- 2 logiciels pHmétrie-potentiométrie de J. Boyer et Simultit de M. Roche et coll (Langage et Informatique) : en automatique, emploi d'une balance électronique et d'un distributeur.
- 3 prototype de G. Gomez, lycée J. Mermoz, Montpellier : burette-piston à moteur pas à pas, logiciel d'acquisition et de traitement.
- 4 Quatrième Journées Informatique et Pédagogie des Sciences Physiques, mars 90, Toulouse (Union des Physiciens, INRDP).
Présentations de :
P. et S. Beaufils, lycée J. Perrin, M. Dubosc et coll, Université de Provence : pousse-seringue à moteur de tourne-broche asservi par le programme, traitement par le logiciel Asystant
M. Schwing et J. Carbonnet, lycée G. de la Tour, Metz : logiciel local, burette électronique, traitement par le logiciel Régrelin
JM. Bougenière, CAFIP de Douai (burette à piston, interface ESAO, Jeulin).
C. Bergounhou et coll, laboratoire de chimie de coordination du CNRS, Toulouse : carte multifonction d'interfaçage, pompe péristaltique à électrovanne, correction de température à l'acquisition, logiciel d'acquisition et de traitement.
- 5 Orphy, interface analogique-numérique conçue et mise au point par le groupe Evariste (CNAM et DLC5), distribuée avec les capteurs adaptés (pH, température, oxygène, lumière ...) par Micarelec, 4 place Abel Leblanc, 77120 Coulommiers.
- 6 Régressi, logiciel d'acquisition et d'exploitation de données expérimentales conçu et réalisé par J-M. Millet -groupe Evariste- et distribué par Micarelec.

REMERCIEMENTS

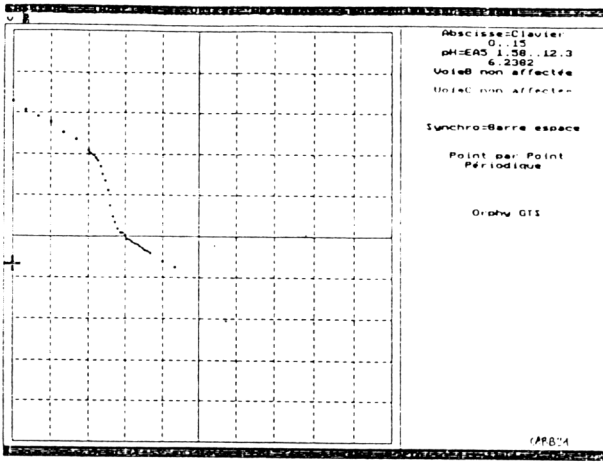
à M-A. Besson, professeur de chimie au lycée Maximilien Sorre de Cachan.

à M. Lacroix et J-B. Mora, adjoints techniques à l'ENS de Cachan.

ANNEXES

figure 1. Dosage semi-automatique HCl/Na₂CO₃ : acquisition discontinue du pH avec entrée des volumes successifs au clavier.

a) écran en cours d'acquisition.



b) courbe renvoyée par le logiciel Régressi. En encart : définitions et calculs des dérivées.

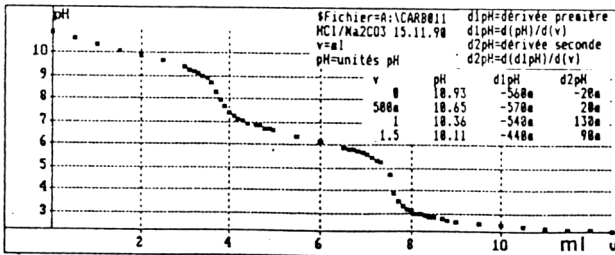
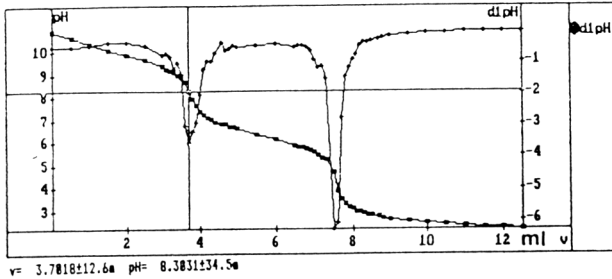
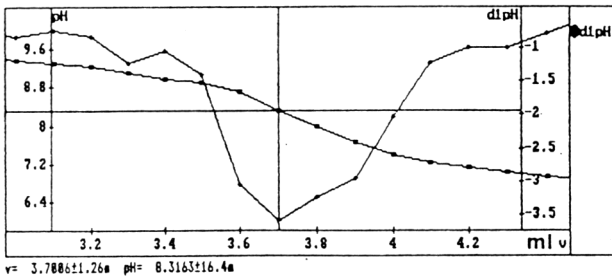


figure 2. Traitement des données par calcul des dérivées et résolution graphique.

a) superposition des courbes pH et dérivée première.



b) zoom pour la détermination à l'écran du premier point d'équivalence.



c) et d) même procédé avec la dérivée seconde.

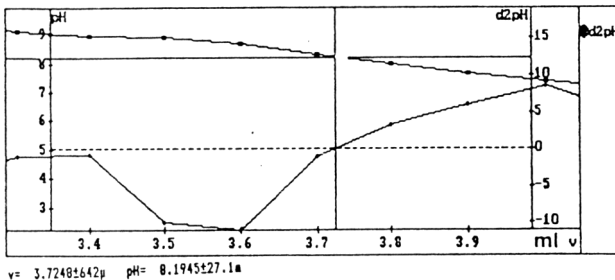
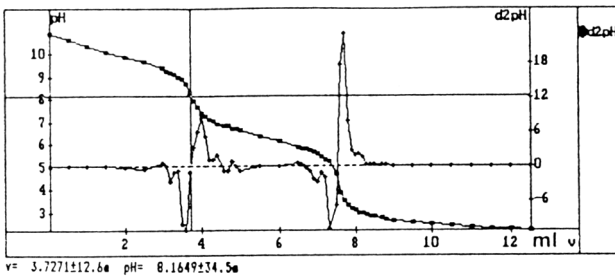


figure 3. Traitement des données par modélisation de la fonction dans la zone de pK1.

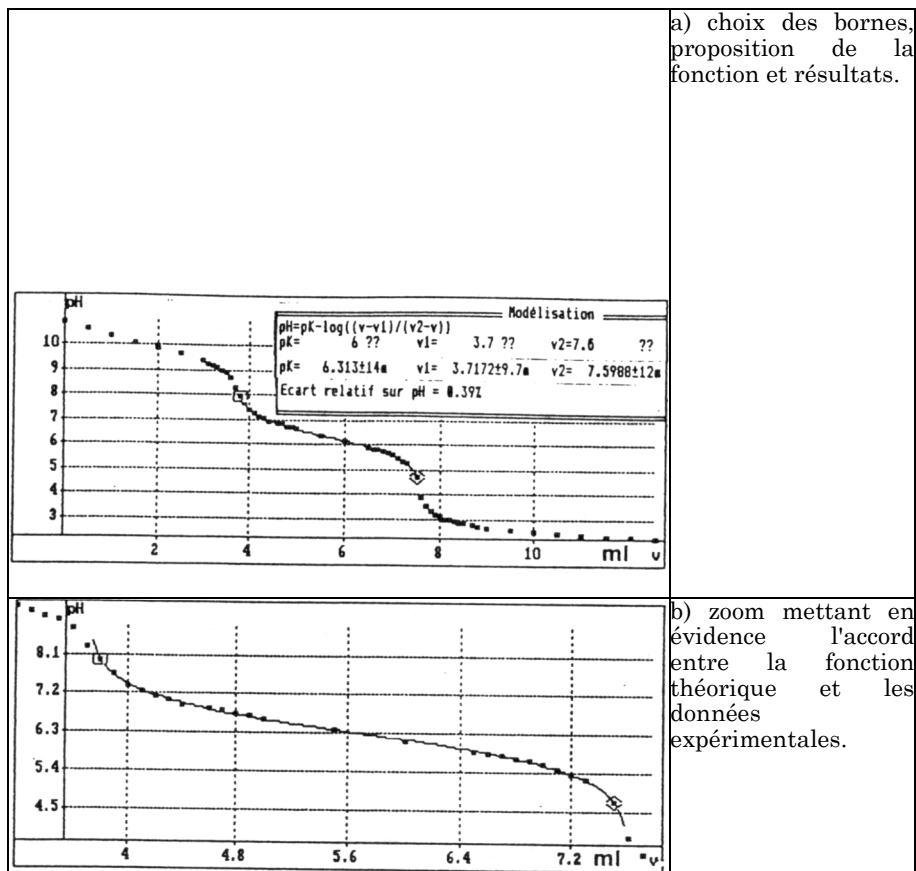
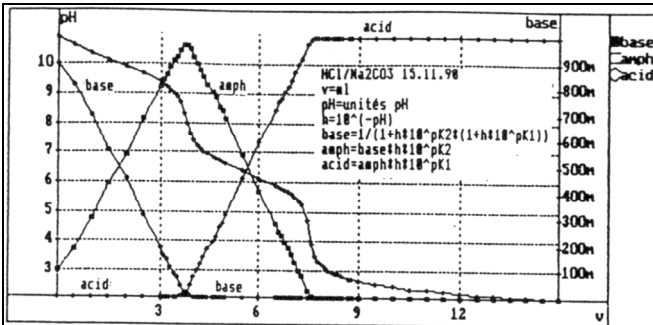
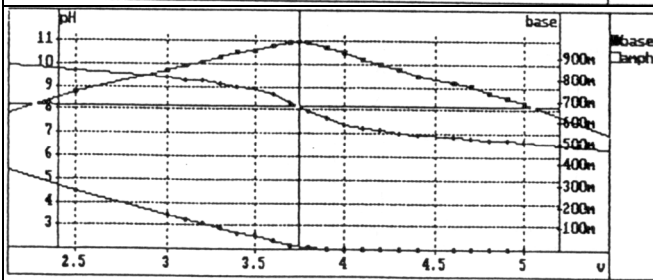


figure 4. Analyse du dosage par les pourcentages d'espèces.



a) mise en évidence de la linéarité du dosage traduisant la relation :
 degré d'avancement de la réaction = degré de titrage. En encart : expressions des % des différentes espèces.



b) détermination graphique de la première équivalence.