Fabrication d'électrodes simples, économiques, solides, fiables... pour pH-mètres d'enseignement

par Elie MULLER,
Lycée de l'Edit, 38150 Roussillon.

Nous avons réalisé la fabrication très simple de couples d'électrodes de référence et de mesure, en carbone et à la quinhydrone. Ces électrodes, non fragiles, sont directement utilisables sur nos pH-mètres de T.P. (U.G.A.P. réf. CH 17 en kit). Elles sont parfaitement adaptables sur tous les pH-mètres, et peuvent remplacer les électrodes combinées en verre. Nous les avons utilisées en T.P. en classes terminales (1).

Nous avons présenté la manipulation en fonctionnement ainsi qu'une affiche aux premières journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie à Biviers, en avril 1984, et aux journées de l'U.d.P. de Strasbourg, en octobre 1984.

1. LES OBJECTIFS.

Ils répondent à deux idées complémentaires.

1.1. Objectif pédagogique.

Montrer simplement et clairement que la mesure du pH peut découler de celle de la f.e.m. d'une pile de concentration en ions H_3O^+, dont la demi-pile de référence est nettement séparée de la demi-pile de mesure. En effet, nos élèves de Terminales pensent souvent qu'une électrode suffit comme capteur de mesure de pH, *mesure* qu'ils relient mal au *concept de pile* ou plutôt de deux demi-piles.

Remarque (1).

L'utilisation d'électrodes à la quinhydrone, comme capteurs de mesure de pH, est connue en électrochimie [1] [2] [3]. Elle a été récemment recommandée par un groupe de l'Université de New-Delhi travaillant en collaboration avec l'UNESCO pour la réalisation d'équipements et d'expériences peu coûteuses pour l'enseignement de la chimie dans les pays du Tiers-Monde. Parmi leurs publications en langue anglaise, nous signalons particulièrement un article dans « Chemistry International » en 1982 [5] et une brochure UNESCO-IUPAC en 1983 [6].

Apporter enfin un exemple de couple oxydo-réducteur dont le potentiel dépend du pH et signaler que de tels couples sont fréquents en Chimie Organique.

1.2. **Objectif expérimental.**

Diversifier les types d'électrodes. Fabriquer un couple d'électrodes, carbone-quinhydrone, pas fragile, très économique, fiable et facile à fabriquer avec du matériel simple, alors que les électrodes combinées en verre sont onéreuses et fragiles. Les deux types d'électrodes posent des problèmes d'utilisation quand le pH est supérieur à 10.

2. PRINCIPE.

L'association de 2 électrodes de potentiels E_0 et E_1 constitue une pile de f.e.m. : $e = E_1 - E_0$.

(0) est l'électrode de référence,

(1) est l'électrode indicatrice de mesure.

Considérons deux électrodes identiques, qui peuvent être soit des électrodes de verre à référence interne Ag, AgCl, soit des électrodes à quinhydrone avec électrode de graphite indicatrice, plongeant dans deux solutions, l'une de pH = a, l'autre de pH variable.

Nous obtenons une pile de concentration en ions H_3O^+, dont la f.e.m. est donnée par :

$$e = 2{,}3 \frac{RT}{nF} (a - \mathrm{pH}).$$

Exprimons e à 20 °C avec $R = 8{,}3$ J. K^{-1}. mol^{-1} ; $T = 293$ K ; $F = 96\,500$ C ; $n = 1$; $a = 7$ dans l'emploi normal où l'électrolyte de la demi-pile de référence est neutre (KCl à 1 mol. l^{-1} pour l'électrode combinée en verre ou solution tampon à pH = 7 pour l'électrode à la quinhydrone) :

$$e_{\mathrm{volt}} = 0{,}058\,(7 - \mathrm{pH}) \quad \text{pour} \quad \mathrm{pH} < 10.$$

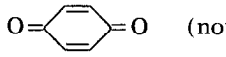
On peut donc, sans pH-mètre, lire directement e avec un voltmètre à très haute impédance et évaluer le pH (lorsqu'il est inférieur à 10), d'après :

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{0{,}058} (0{,}406 - e_{\mathrm{volt}}).$$

Un pH-mètre (amplificateur de différence avec décaleur d'origine) permet la lecture directe du pH sur un voltmètre.

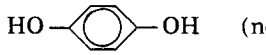
3. LA QUINHYDRONE : ROLE ET LIMITES D'EMPLOI.

La quinhydrone est un mélange équimolaire cristallisé de benzoquinone :



(noté Q)

et d'hydroquinone :



(noté QH_2).

Elle est peu soluble dans l'eau, et, en solution, se dissocie en benzoquinone et hydroquinone à concentrations et activités égales :

$$Q + 2\,H_3O^+ + 2\,\bar{e} \rightleftarrows QH_2 + 2\,H_2O$$

soit :

$$\text{oxydant} + 2\,H_3O^+ + 2\,\bar{e} \rightleftarrows \text{réducteur.}$$

L'électrode à la quinhydrone est donc une électrode rédox. L'acidité de la solution ionique détermine la valeur du potentiel pour lequel la benzoquinone (ou quinone) et l'hydroquinone sont en équilibre. Le potentiel du couple oxydant/réducteur, Q/QH_2, est, à une constante près, celui d'une électrode à hydrogène plongeant dans la même solution (2).

a) Les avantages de l'électrode à la quinhydrone.

— Extrême simplicité, économie et facilité de réalisation. Il suffit d'un bâton de carbone pur (au lieu du fil de platine habituel) immergé dans une solution sursaturée en quinhydrone.

— Précision équivalente à celle de l'électrode à hydrogène.

— Réponse ultra-rapide : obtention en une dizaine de secondes de la tension d'équilibre.

— Empoisonnement difficile et utilisation possible en présence de substances réductibles par l'hydrogène [2].

— Possibilité de travailler sur de très faibles quantités de solution.

Remarque (2).

Pour de nombreux couples rédox (MnO_4^-/Mn^{2+} ou $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ par exemple) le potentiel thermodynamique dépend de l'acidité ; mais ces couples correspondent à une cinétique lente des transferts d'électrons ; ils sont par suite inutilisables pour des mesures de pH. Au contraire, pour le couple quinone/hydroquinone l'échange d'électrons est suffisamment rapide pour que le potentiel d'équilibre mesuré soit égal au potentiel prévu par la thermodynamique.

b) Les limites d'emploi de l'électrode à la quinhydrone.

— C'est un capteur pH-métrique qui ne couvre pas toute l'échelle des pH. Sur la fig. 1 sont représentées les variations, en fonction du pH, de la f.e.m. d'une pile associant une électrode à quinhydrone à pH variable et une électrode à quinhydrone à pH = 7. Des cassures apparaissent à pH = 10 et à pH = 11,5 (valeurs respectives des pK_a des couples QH_2/QH^- et QH^-/Q^{2-}). Il apparaît sur cette figure que la limite théorique d'emploi de l'électrode à quinhydrone se situe autour de pH = 9 ou 10.

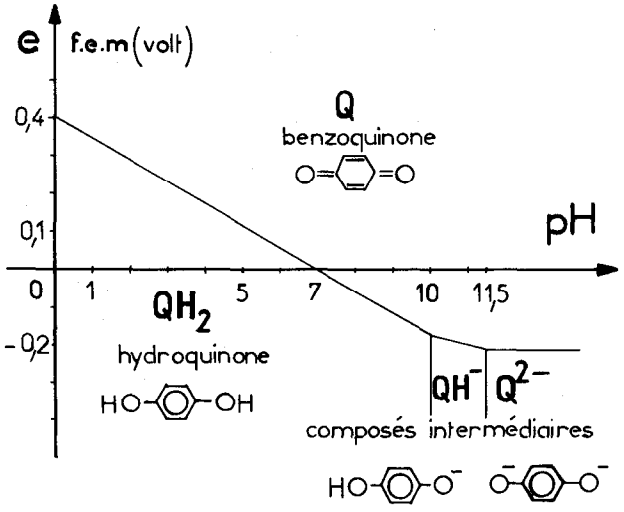


Fig. 1. — Evolution théorique, en fonction du pH, de la f.e.m. *e* d'une pile dont les 2 électrodes à la quinhydrone sont l'une à pH = 7 (référence), l'autre à pH variable (mesure).

En théorie, pour un pH inférieur à 10, quand le pH de la demi-pile de référence est fixé à 7 (par une solution tampon), la f.e.m. *e* en volt, s'écrit :

$$e = E - E_0 = 0{,}058\ (7 - \mathrm{pH}).$$

En fait, il est préférable de se limiter à pH = 9, plutôt qu'à pH = 10, à cause de l'ionisation de la fonction acide faible de l'hydroquinone.

D'ailleurs, en théorie, pour un pH compris entre 10 et 11,5, la f.e.m. devient, en calculant avec les données de [4] :

$$e = 0{,}03\ (4{,}2 - \mathrm{pH}).$$

En effet, l'hydroquinone en solution alcaline se dissocie d'autant plus que le pH est plus élevé. Quand le pH est supérieur à 9, les mesures sont faussées par l'existence de la réaction :

$$Q + H_3O^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows QH^- + H_2O.$$

— Il y a par ailleurs, en milieu alcalin, une possible oxydation de l'hydroquinone par l'oxygène atmosphérique.

— L'électrode à quinhydrone ne permet pas d'effectuer des mesures à des températures supérieures à 40 °C, d'après [2].

4. REALISATION EXPERIMENTALE.

4.1. Fabrication des électrodes en carbone (fig. 2).

— Les bâtons de carbone des piles sèches, modèle R 20 (1,5 V), conviennent s'ils sont terminés par une pièce emboutie permettant la soudure du fil (piles étanches Sipratic ou Saft par ex.). Ces bâtons, diamètre 8 mm, sont faciles à extraire (sans bris) des piles neuves, qu'on démonte à la pince plate, avec précaution pour éviter de se blesser. Les modèles plus petits sont fragiles.

— Nettoyer les bâtons au papier abrasif le plus fin possible, pour obtenir une surface lisse qui facilite les lavages. Nous avons pu constater, sur différents essais, l'importance de l'état de surface de l'électrode.

— Souder l'électrode à une des extrémités d'un fil électrique de 30 cm environ, et une cosse plate à l'autre extrémité. Pour

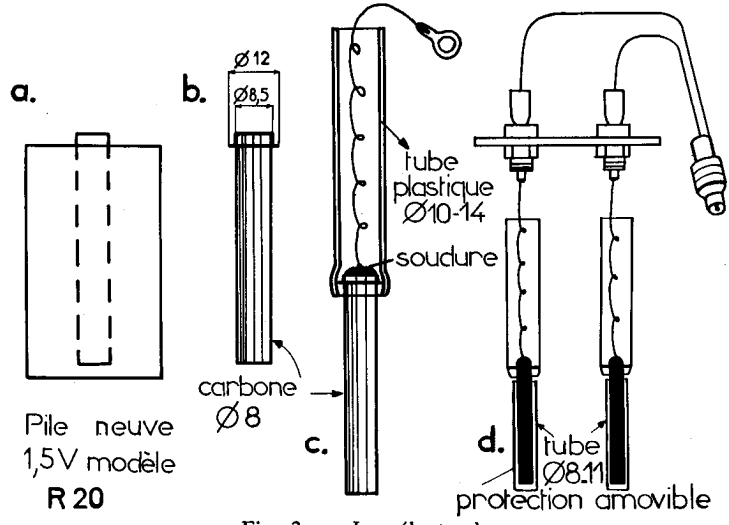


Fig. 2. — Les électrodes.

chaque électrode, choisir une couleur de fil (prendre de préférence un fil rouge pour l'électrode de mesure). En l'absence de collerette emboutie, on peut enfiler le bâton dans 5 mm de tuyau en cuivre, diamètre 8 mm, dilaté à la flamme.

— Ramollir, à l'eau chaude, le bout d'un tuyau plastique dur et transparent « Tubclair », de diamètre 10 - 14 mm et de 10 cm de long ; y passer le fil et introduire la collerette de l'électrode sur 1 cm.

— Découper une plaquette d'isorel perforé de 5×10 cm^2 pour fixer 2 douilles isolées de couleurs différentes (4 mm). Visser les cosses plates. Fixer la plaquette, avec une noix, sur un support pour suspendre les électrodes au niveau des solutions.

— Préparer un fil de connexion avec fiche DIN coaxiale mâle pour branchement sur pH-mètre (UGAP CH 17) et 2 fiches bananes. La fiche coaxiale se trouve dans le commerce... ou sur les électrodes combinées brisées ; le fil est du câble blindé d'antenne de télévision.

— Attention : brancher l'électrode de mesure, repérée par le fil rouge, à la tige coaxiale de la fiche DIN dont le cylindre extérieur sera relié à l'électrode de référence.

— Protéger totalement chaque électrode après usage avec un tuyau plastique de diamètre 8 mm. Les électrodes peuvent alors tomber sans se casser sur le sol carrelé des salles de T.P. de chimie ! (3).

4.2. **Le montage** (fig. 3).

a) Le socle en bois.

Il donne un ensemble complet et facile à ranger :

— découper un bloc de $15 \times 7 \times 5$ cm^3 environ,

— percer 2 trous distants de 5 cm, de diamètre 3,5 cm et de profondeur 4 cm. Vernis protecteur.

Remarque (3).

Nous avons équipé nos salles de T.P. de chimie d'un disjoncteur différentiel général très sensible, et chaque paillasse d'une prise murale 220 V avec couvercle de protection, installée à 1,5 m de hauteur. Pour nos T.P. d'électrochimie (électrolyse, pH-métrie), nous avons monté un câble de liaison amovible de 4 m de long avec, posée sur la paillasse, une boîte de dérivation étanche ($16 \times 12 \times 7$ cm^3) munie de 2 prises normalisées 220 V, avec couvercle de protection. Chaque groupe de T.P. dispose ainsi de 2 prises électriques que l'on range à la fin de la manipulation.

A défaut de mèche à bois suffisante, on peut :

— découper un bloc de polystyrène, et faire les trous avec un cutter, ou en faisant fondre le polystyrène avec un fil chauffant ou avec une tige métallique chauffée,

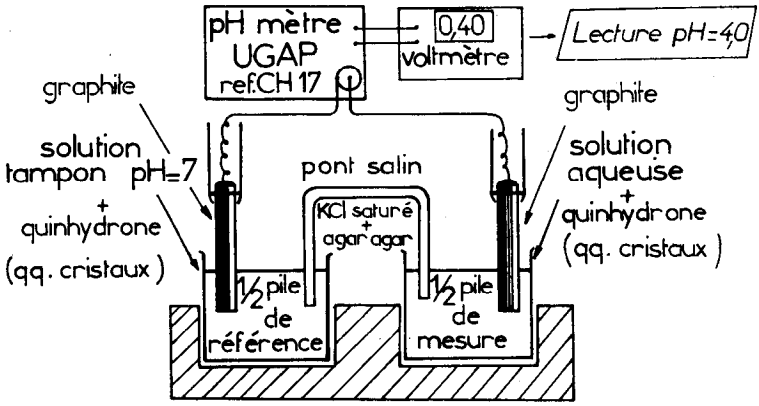


Fig. 3. — Montage : les deux électrodes carbone-quinhydrone remplacent l'électrode combinée en verre (UGAP réf. CH 17 B).

— ou découper 2 trous dans une plaque d'altuglas, pliée en U (fig. 3 *bis*).

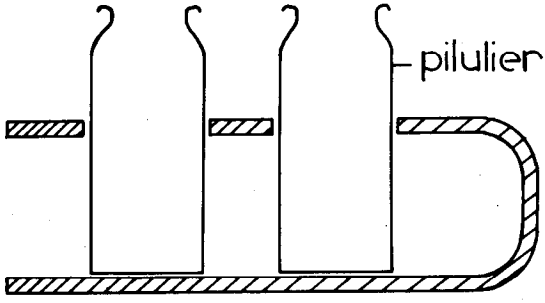


Fig. 3 *bis*. — Pilluliers dans un support en altuglas percé et plié à chaud.

b) *Les 2 récipients.*

Placer, dans ces trous, 2 piluliers à capes (capuchons) de 30 cm^3 (diamètre extérieur 3 cm, hauteur 7 cm). On les trouve par 50 en pharmacie à 3 F l'unité. Ces trous peuvent aussi rece-

voir des boîtes de film photographique (24 × 36) de récupération en matière plastique ! On peut encore utiliser 2 béchers de 50 cm³.

c) Le pont salin.

C'est un petit tube coudé en U, en verre ou en matière plastique rigide (circuit pneumatique), contenant un gel conducteur.

— Fabriquer un petit tube en U (diamètre 8 mm environ) adapté aux récipients : la longueur des branches sera suffisante pour manipuler avec peu de solution. Nos tubes ont des branches de 6 cm de long, écartées de 5 cm. S'il est en matière plastique rigide, le tube chauffé à l'air chaud conserve la forme qu'on lui donne avec un petit gabarit, et ne se casse pas.

— Remplir, avec une seringue, le tube en U d'un mélange chaud de 3 à 4 g d'agar-agar pour 100 cm³ de solution saturée de KCl. On peut aussi remplir le tube en l'abouchant à une trompe à eau : provoquer l'aspiration lente du gel en évitant dépressions et bulles d'air. La gélification se fait à froid. Conserver les ponts salins lavés dans un récipient fermé (pot de conserve en verre, large ouverture et forme basse) contenant une solution KCl saturée.

d) Autre montage (fig. 4).

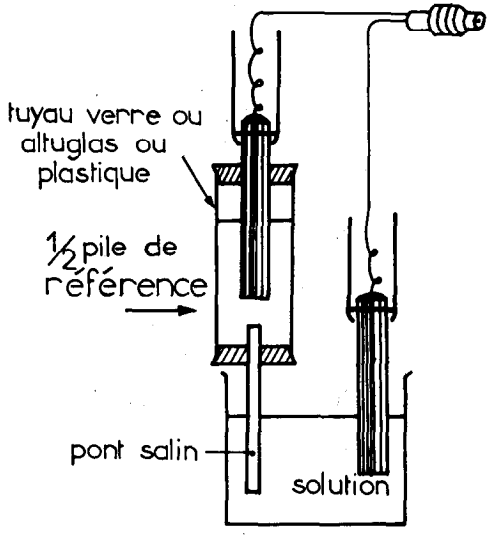


Fig. 4. — Autre montage.

4.3. Réalisation des mesures.

A) *Réalisation d'une pile de mesure*

a) Remplissage des cellules.

— de référence : dans le récipient choisi (pilulier (*) ou petit bécher), placer la solution tampon pH 7 et une pointe de spatule de quinhydrone (**). Agiter ;

— de standardisation : même chose mais en utilisant une solution tampon pH 4 (***) ;

— de mesure : même chose en utilisant une solution dont le pH est à déterminer.

b) Les demi-piles.

— dans la cellule de référence, plonger la tige de graphite connectée au cylindre extérieur de la fiche coaxiale DIN ;

— dans les cellules de standardisation ou de mesure, plonger la tige de graphite reliée à l'axe de la fiche DIN. Quand on change de demi-pile, il est nécessaire de laver à l'eau distillée (ou permutée) la tige de graphite puis de la sécher avec du papier Joseph.

c) Une pile.

Elle est constituée par deux demi-piles : la demi-pile de référence et une demi-pile de standardisation ou de mesure. Ces deux demi-piles doivent être reliées par un pont salin. Quand on change l'une des demi-piles, on doit rincer et sécher l'extrémité correspondante du pont salin.

B) *Standardisation*

Utiliser la pile formée de la demi-pile de référence et de la demi-pile de standardisation. Brancher le pH-mètre et le millivoltmètre et effectuer le réglage.

(*) L'emploi de piluliers à capes permet la conservation des solutions tampons et l'utilisation de faibles quantités de liquides.

(**) La quinhydrone toute prête se trouve chez les fournisseurs de produits chimiques de laboratoire : c'est celle que nous avons employée. Il est souvent préférable de réaliser le mélange équimolaire de quinone et d'hydroquinone juste au moment de l'utilisation.

(***) Les solutions tampons pH 4 et pH 7, peuvent être préparées avec des ampoules de solutions concentrées, et conservées dans des récipients bouchés.

C) *Mesure de pH*

Utiliser une pile constituée de la demi-pile de référence et d'une demi-pile de mesure qui contient la solution dont on veut déterminer le pH. Brancher le pH-mètre et effectuer la mesure.

Précaution : ne pas laisser le pont salin à l'air plus d'un quart d'heure ; le remettre dans la solution saturée en KCl pour le régénérer et éviter la déshydratation du gel qui n'affleure alors plus le tube. De plus, préparer, la veille de préférence, les solutions et l'eau distillée, pour éviter les écarts de température. Employer des flacons bouchés en polythène pour les solutions basiques qui attaquent le verre.

D) *Courbes de variation de pH*

Employer, comme récipient-cellule de mesure, un pilulier de 40 cm^3 ou un bécher de 50 cm^3. Travailler en continu, la burette étant fixée au-dessus de la cellule. Assurer un bon mélange des solutions en agitant le récipient ou en utilisant un petit morceau de baguette de verre ou simplement l'électrode non fragile en graphite. Eviter de faire couler le réactif titrant directement sur la tige de graphite.

5. RESULTATS OBTENUS.

5.1. Mesures des pH de diverses solutions.

Les mesures sont obtenues rapidement (quelques secondes) et sans fluctuation notable quand on utilise le pH-mètre UGAP CH 17 en kit ou le contrôleur électronique Métrix MX 708 (ou CdA 25).

Pour montrer la fiabilité de nos électrodes et du montage, nous comparons nos résultats à ceux obtenus avec une électrode combinée en verre. La standardisation est faite à pH = 4, avec chaque type d'électrode. Sur la fig. 5, nous montrons la répartition des mesures de pH, obtenues avec les deux types d'électrodes.

On voit que les résultats obtenus avec l'électrode à quinhydrone semblent systématiquement un peu plus faibles qu'avec l'électrode combinée en verre (Heito). L'écart est d'environ 0,1 à 0,6 unité de pH (4). Bien entendu, ceci suppose que l'on possède

---

Remarque (4).

On peut prévoir, d'après la fig. 1, que les valeurs des pH mesurés doivent être inférieures aux valeurs réelles, pour pH compris entre 10 et 11,5 où la réponse de l'électrode est une extrapolation erronée de la courbe $e = f(pH)$ au-delà de pH = 10. Ainsi pour pH = 10,5, on a :

$$e = 0{,}058\ (7 - 10{,}5) \simeq -0{,}2\ \text{V}.$$

D'après la fig. 1, la lecture donne, pour $e = -0{,}2$ V, la valeur correcte pH = 11,1 qui correspond au pH de la solution d'ammoniac 0,1 mol. l^{-1} (solution *h*).

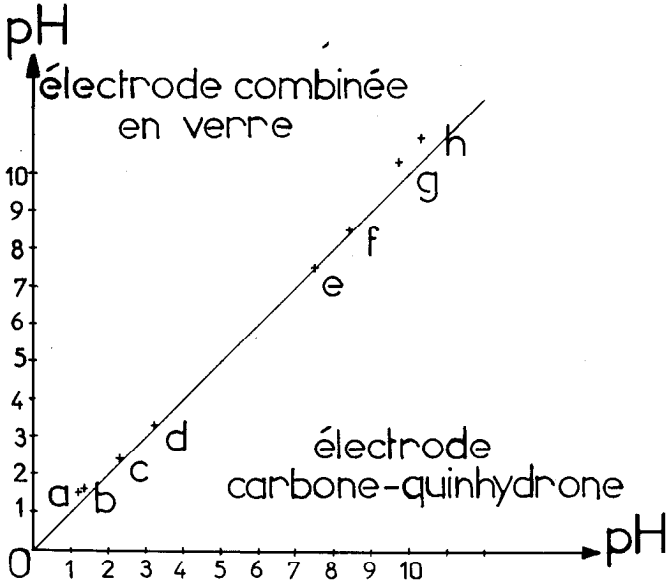


Fig. 5. — Comparaison des mesures obtenues avec l'électrode combinée en verre et avec l'électrode carbone-quinhydrone :

a : HCl	0,1 mol. l^{-1}	*e* : eau permutée	
b : HNO_3	0,1 mol. l^{-1}	*f* : CH_3COONa	0,1 mol. l^{-1}
c : HCl	0,01 mol. l^{-1}	*g* : NH_3	0,01 mol. l^{-1}
d : CH_3COOH	0,1 mol. l^{-1}	*h* : NH_3	0,1 mol. l^{-1}.

une solution tampon pH 7 « parfaite » pour réaliser l'électrode de référence à quinhydrone, le tampon pH 4 étant utilisé pour standardiser les deux types d'électrodes.

L'acide nitrique est un cas particulier : c'est un acide fort qui peut être oxydant. La mesure *b* du pH correspondant (fig. 5) est très voisine de la mesure *a* du pH d'une solution d'acide chlorhydrique de même concentration molaire volumique 0,1 mol. l^{-1}. Dans cette expérience, l'ion nitrate n'oxyde donc pas l'hydroquinone : l'acide nitrique ne se comporte que comme un acide fort non oxydant vis-à-vis du couple Q/QH_2.

5.2. **Courbes de variation de pH.**

a) Acide fort, HCl et base forte, NaOH.

Fig. 6 : dosage de 10 cm^3 HCl 0,1 mol. l^{-1} par NaOH 0,1 mol. l^{-1}. On trouve des valeurs de pH à l'équivalence de l'ordre de 6,1 à

6,4 au lieu de pH = 7 en théorie. Cet écart est surtout dû à l'acidité trop grande de l'eau permutée, à l'imperfection des solutions, et aussi à un certain écrasement des courbes au-delà de pH = 10 (§ 3.2. *b* et § 5.1. remarque). En effet nous avons uti-

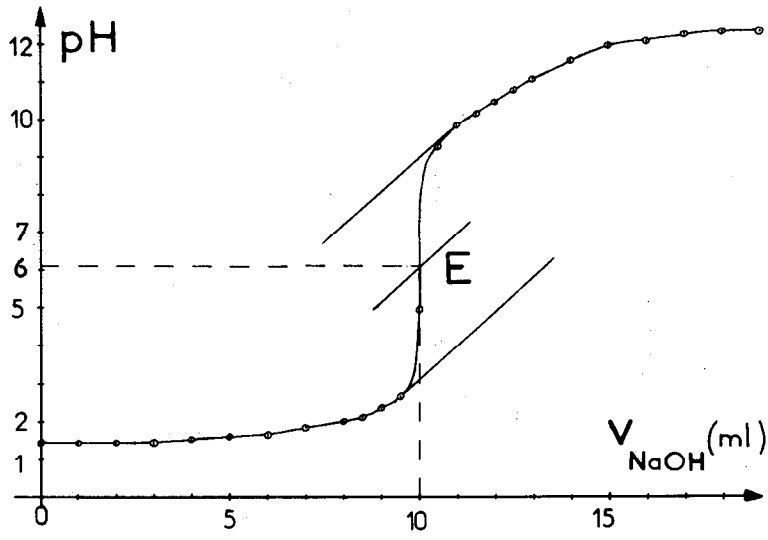


Fig. 6. — Courbe de variation de pH d'une solution chlorhydrique 0,1 mol. l^{-1} en fonction du volume de soude 0,1 mol. l^{-1} versé (électrode carbone-quinhydrone).

lisé la méthode des tangentes, aux zones de courbure maximale, pour trouver E : au-delà de pH = 10, les valeurs de pH mesurées sont inférieures aux valeurs théoriques, et la standardisation unique est faite à pH = 4. Cependant les courbes atteignent pH = 12 pour 0,1 mol. l^{-1} et pH = 10 pour 0,01 mol. l^{-1}, alors qu'on aurait pu s'attendre à de mauvais résultats à partir de pH = 10.

La fig. 6 *bis* montre une meilleure détermination de E. Les tangentes choisies encadrent la zone allant de pH = 9,5 à 11,5. En E, on trouve : pH = 6,8.

D'ailleurs, la région autour de E a un pH très sensible. Le tracé des courbes $\frac{d\,\mathrm{pH}}{dv_b} = f(v_b)$ apporte une valeur intéressante de $v_{b,E}$ si, vers l'équivalence, la soude s'écoule tous les 0,1 cm^3

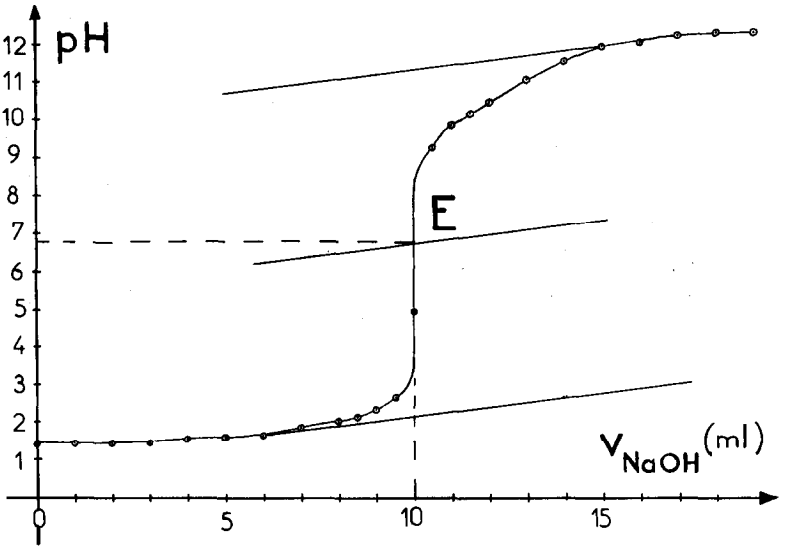


Fig. 6 *bis.* — Courbe de variation de pH d'une solution chlorhydrique 0,1 mol. l^{-1} en fonction du volume de soude 0,1 mol. l^{-1} versé (électrode carbone-quinhydrone).

pour déterminer l'abscisse du pic avec une bonne précision comme avec les robots doseurs industriels ou avec un goutte à goutte médical monté en bout de burette. L'agitation régulière pendant le titrage est essentielle et, ainsi, on obtient une bonne courbe de variation de pH.

b) Acide faible, CH_3COOH et base forte, NaOH.

La fig. 7 concerne le dosage de 10 cm^3 de solution d'acide éthanoïque 0,1 mol. l^{-1} par la soude à 0,1 mol. l^{-1}.

Au point d'équivalence, la valeur mesurée pH = 8,6 est très proche de la valeur théorique 8,7. Cette bonne détermination de E est obtenue par un tracé des tangentes encadrant la courbe de pH = 9,5 à 12. Un tracé sans encadrement, le même que fig. 6, donne en E : pH = 8,1.

Au point de demi-équivalence, la valeur mesurée du pH du milieu tampon est excellente : pH = 4,7 à 4,8. On retrouve ce point par un remarquable tracé de tangentes. En théorie, le couple CH_3COOH/CH_3COO^- a un pK_a = 4,74. Ceci prouve la validité de nos électrodes, d'autant plus que le pK_a mesuré est plus proche du tampon pH = 4 utilisé pour standardiser.

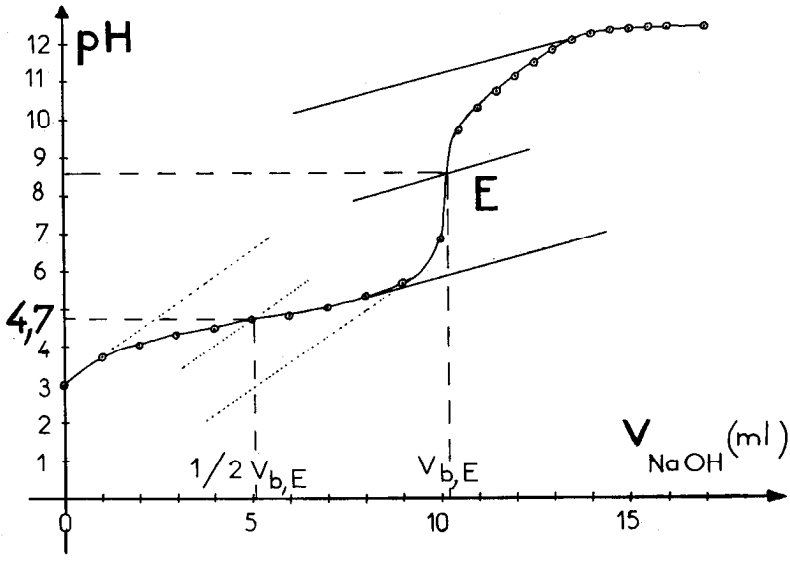


Fig. 7. — Courbe de variaiton de pH d'une solution d'acide éthanoïque 0,1 mol. l^{-1} en fonction du volume de soude 0,1 mol. l^{-1} versé (électrode carbone-quinhydrone).

L'agitation rapide et régulière après chaque écoulement de soude est encore très importante (§ 4.2. *c* et § 5.2. *a*). Les courbes de variation de pH d'une solution d'acide éthanoïque en fonction du volume de soude écoulé sont excellentes. Les groupes d'élèves ont réalisé en T.P. cette manipulation avec intérêt et succès.

c) Base faible solution, NH_3 et acide fort, HCl.

Ce cas est très intéressant car il nous place dans la situation défavorable du milieu fortement alcalin, en début de dosage et à la demi-équivalence (§ 3.2. *b*) : il nous montre l'étendue réelle du domaine de validité de l'électrode à quinhydrone. Bien agiter après chaque écoulement d'acide chlorhydrique (§ 5.2. *a*). Attendre quelques secondes, puis lire rapidement le pH, sans tenir compte d'une petite fluctuation observable : légère évolution du pH vers une valeur inférieure de 0,1 à 0,2 unité de pH.

La fig. 8 montre la courbe de variation de pH de 10 cm^3 d'une solution aqueuse d'ammoniac à 0,1 mol. l^{-1}, en fonction du volume d'acide chlorhydrique 0,1 mol. l^{-1} écoulé.

Notons qu'au début le pH mesuré vaut 10,4 à 10,6 tandis que le pH théorique est 11,1. La valeur trouvée avec l'électrode à

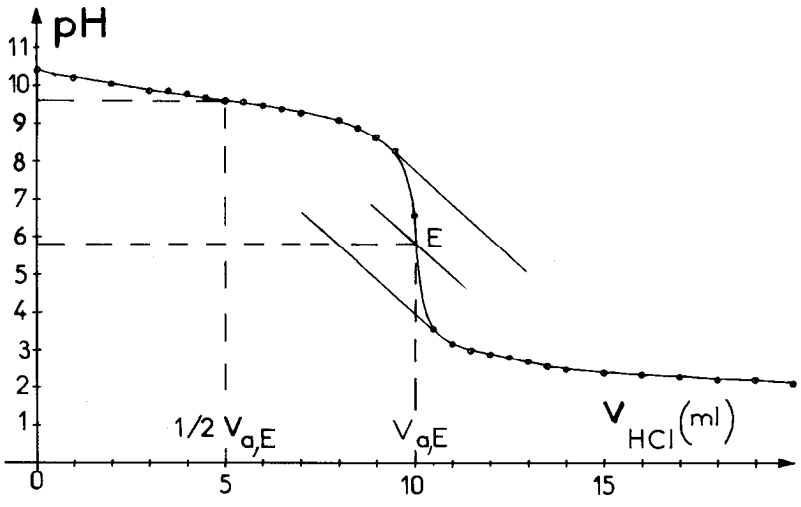


Fig. 8. — Courbe de variation de pH d'une solution d'ammoniac 0,1 mol. l^{-1} en fonction d'acide chlorhydrique 0,1 mol. l^{-1} versé (électrode carbone-quinhydrone).

quinhydrone est donc toujours un peu plus faible (d'environ 0,5 unité de pH) qu'avec l'électrode combinée en verre. A l'équivalence, on a pH = 5,8 à 5,9 par construction graphique, lecture ici à peine plus élevée que la valeur théorique pH = 5,5 donnée pour une électrode combinée en verre.

A la demi-équivalence, la lecture graphique donne pH = 9,6 à 9,8 pour le milieu tampon. D'après les tables de référence, la constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3 est pK_a = 9,25. Avec nos solutions 0,1 mol. l^{-1}, le pK_a mesuré est plus élevé que le pK_a théorique, d'environ 0,4 unité de pH. Avec une solution 0,01 mol. l^{-1}, on a mesuré un pK_a plus faible, d'environ 0,3 unité, que le pK_a théorique. Ces écarts s'expliquent en partie par la grande différence entre ce pK_a et le pH = 4 de la solution tampon de la standardisation.

Ces excellents résultats sont particulièrement probants de la bonne qualité de nos électrodes de carbone à la quinhydrone.

6. CONCLUSION.

En Première S, nous introduisons le couple quinone/hydroquinone comme un exemple de couple oxydant/réducteur dont le potentiel dépend du pH (application en photographie), et nous signalons que l'acidité du milieu joue fréquemment un rôle dans

l'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction (surtout avec des ions complexes), en chimie organique.

En classes Terminales, nous utilisons l'électrode carbone - quinhydrone en pH-métrie. Les élèves sont très motivés, et obtiennent de bons résultats en T.P.

Le lien entre la *mesure* du pH et le *concept de pile* est facilité grâce à la vision permanente des 2 demi-piles et à la mesure de la f.e.m., grandeur physique principale dont la mesure du pH ne fait que dériver. L'intérêt est d'autant plus grand qu'il s'agit de matériel simple, très peu coûteux, très peu fragile, fiable et adaptable sur tous les pH-mètres et pouvant remplacer les électrodes combinées en verre.

Je tiens à remercier M. le Professeur André TALLEC (Université de Rennes I - Laboratoire d'Electrochimie) pour ses réflexions et ses remarques et pour l'aide qu'il m'a apportée dans la mise au point du manuscrit.

Je remercie également M. André DURUPTHY (Lycée P.-Cézanne - Aix-en-Provence) pour ses encouragements à écrire cet article.

BIBLIOGRAPHIE

[1] SOUCHAY. — « *Thermodynamique chimique* », Masson 1961, pages 250, 257, 258.

[2] MILAZZO. — « *Electrochimie 1* ». Dunod.

[3] Cl. ROCCHICIOLI-DELCHEFF. — « *Le pH et sa mesure* ». « Que sais-je ? ». P.U.F.

[4] P. et J. C. MORLAES. — « *Les solutions aqueuses* ». Vuibert, pages 205 à 211.

[5] Chemistry International 1982 N° 1 pages 7 - 12. « *Home - made chemical instruments up grade laboratory training at low cost* ». Travail de « Edutronics Group » - Université New Delhi, 110007 India.

[6] Brochure UNESCO/IUPAC. 1983 Vol. I (anglais). Travail de « Edutronics Group » - Université New Delhi, 110007 India. « *Locally produced and low cost equipment and experiments fort chemistry teaching* ».