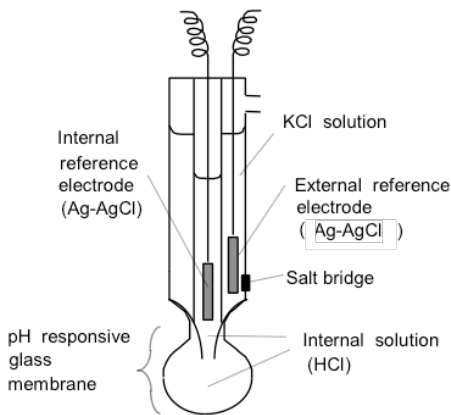


## SONDES pH

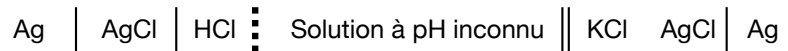
### DEFINITION DU pH

Le pH est la mesure de l'acidité d'une solution. A des concentrations faibles (solution diluées), il est calculé en faisant le log de la concentration en ions hydronium :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Pour une définition exacte, il est nécessaire d'utiliser l'activité des ions hydronium plutôt que leur concentration :  $\text{pH} = -\log (a_{\text{H}^+})$ . Cette dernière fait intervenir un coefficient d'activité en plus de la concentration :  $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}$ .  $\gamma$  dépend de la charge et la taille du ion, de la constante diélectrique, de la densité du milieu, de la température et de la force ionique de la solution. Les calculs faisant intervenir un log, le pH n'est donc pas une valeur linéaire.

### ELECTRODE DE VERRE

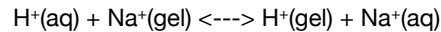


Une électrode de verre est constituée d'une référence interne (fil d'argent recouvert d'AgCl plongeant dans une solution aqueuse d'HCl 0.1M) et d'une référence externe (fil d'argent recouvert d'AgCl plongeant dans une solution de KCl). Un pont salin (diaphragme) complète la pile galvanique.



La solution de la référence interne est séparée de la solution à analyser par une membrane de verre très fine.

Cette dernière est recouverte de chaque côté par un gel hydraté offrant une mobilité aux ions  $\text{Na}^+$ . Ainsi ils peuvent diffuser à travers la paroi en verre. La concentration extérieure en  $\text{H}^+$  est "relayée" à l'intérieur de la membrane par  $\text{Na}^+$ , créant un déséquilibre des charges et donc une différence de potentiel.



**Les ions  $\text{H}^+$  ne traversent jamais la membrane en verre.** Lorsque la solution est acide, les ions  $\text{H}^+$  auront tendance à prendre la place des ions  $\text{Na}^+$  à l'extérieur de la membrane, créant un surplus de charges positives. Lorsque la solution est basique, un surplus de charges négatives sera présent à sa surface.

### PRINCIPE DE LA MESURE

Le potentiel au niveau de la référence interne est constant (intérieur de la membrane). Un changement de potentiel de l'extérieur de la membrane (dû à sa spécificité pour les ions  $\text{H}^+$ ) va être mesuré par la référence externe. Cela va produire un changement de potentiel dans l'ensemble de la pile qui sera utilisé pour mesurer le pH. Le diaphragme permet le passage des électrolytes (pont salin).

Le pH-mètre mesure la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence. Ce dernier peut être exprimé comme suit :

$$U_{el} = U_0 + S(\text{pH}_e - \text{pH}_i)$$

$U_0$  est le potentiel au point zéro,  $S$  la pente de l'électrode (mV par unité de pH, dépend de l'électrode),  $\text{pH}_e$  le pH mesuré à l'extérieur de la membrane de verre et  $\text{pH}_i$  le pH mesuré au niveau de l'électrode de référence.

Il existe de nombreux potentiels dans les électrodes combinées, elles doivent être donc construite de manière à ce qu'ils restent tous constants mis à part celui qui nous intéresse (le potentiel à l'extérieur de la membrane de verre). D'après la loi de Nernst, la température va influencer le potentiel mesuré :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) = E_0 - T \cdot 0.198 \cdot \log\left(\frac{[a_{H^+}]_{out}}{[a_{H^+}]_{in}}\right)$$

Cette équation peut être transformée en utilisant la règle des logarithmes et la définition du pH :

$$E = E_0 - T \cdot 0.198 \cdot (\log([a_{H^+}]_{out}) - \log([a_{H^+}]_{in})) = E_0 - T \cdot 0.198 \cdot (-pH_{out} + pH_{in})$$

Etant donné que le pH à l'intérieur de la membrane est constant, on peut en déduire que :

$$E = E_0 + T \cdot 0.198 \cdot pH_{out}$$

#### CALIBRATION

Il faut d'abord ajuster le point 0 avec un tampon à pH 7 (potentiel nul car le tampon interne est également à pH 7). Si ce n'est pas fait, il y aura une erreur systématique.

Le 2ème point de calibration dépend du domaine considéré. Il définira la pente (mV/unité de pH). Ce point est particulièrement sensible à la température. Il faut donc calibrer l'électrode dans les mêmes conditions que celles de l'expérience.

#### MAINTENANCE

Nettoyage :

- Verre : Solution de Pepsin/HCl pour éliminer les protéines qui s'aggrègent sur la silice
- Diaphragme : Solution Thiourée/HCl (la céramique réagit avec éléments soufrés (cystéine) et devient noire)
- Remplissage de l'électrolyte de référence

#### GOOD PRACTICES

- Nettoyages des sondes avec eau déminéralisée
- **Ne jamais frotter l'embout d'une sonde**, cela crée des charges électrostatiques
- Conserver les sondes dans une solution KCl 3M (faible résistance électrique)
- Les sondes à base de gel brunissent dû aux stérilisations et aux milieux de culture, veiller à contrôler le temps de réponse.

#### SOURCES

"Procédés Biotechnologie, Notions : Les sondes pH/pO2 et pilotage d'un bioréacteur", Kurt Eyer, Julient Pott  
<http://www.unige.ch/colloid/tp/Files/TP%202007-2008/16-Equilibres.pdf>  
[http://analytical.biochem.purdue.edu/221/wwwboard/handouts/overheads/lect\\_7/review%20glass%20electrode\\_08.pdf](http://analytical.biochem.purdue.edu/221/wwwboard/handouts/overheads/lect_7/review%20glass%20electrode_08.pdf)