

Chimie Analytique I: Chapitre 13

Les titrages redox

13.1 Préambule

Les relations quantitatives qui traitent du titrage **redox** sont très similaires aux relations pour les titrages **acide-bases**. Contrairement aux titrages complexométriques ou acido-basiques, l'ordonnée des titrages redox n'a pas une échelle logarithmique (pH ou pM). On reporte le potentiel (et non pas son logarithme négatif) en fonction d'un volume de réactif ajouté ou du degré de titrage.

TITRAGE pH
Hasselbalch-
Henderson

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

TITRAGE REDOX
Nernst

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

13.2 Principe d'un titrage redox

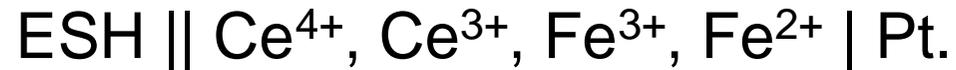
A titre d'exemple, considérons le titrage de Fe^{2+} par Ce^{4+} . Le Ce^{4+} est un puissant oxydant qui est souvent utilisé pour doser le fer dans divers types d'échantillons. On parle de titrage cérimétrique.

L'équation est:



Le transfert d'électron est rapide de manière à ce que l'équilibre soit rapidement établi tout au long du titrage.

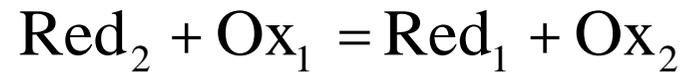
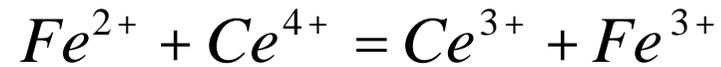
L'évolution du potentiel redox se calcule à partir des valeurs de potentiels standards. Dans le cas présent, on considère la solution comme la partie droite (cathode) d'une pile.



Le potentiel ainsi mesuré est déterminé par les tendances du couple Fe^{3+} et Ce^{4+} à capter des électrons, c'est-à-dire par les tendances des deux demi-réactions:



On peut établir deux équations redox se basant soit sur le couple $\text{Ce}^{4+/3+}$ soit sur le couple $\text{Fe}^{3+/2+}$ afin de déterminer le potentiel tout au long du titrage. Les deux potentiels qu'on obtient sont égaux en tous points du titrage puisque le **systeme est en équilibre**.



$$E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + 0.059 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

On utilise le couple $Fe^{3+}/2+$ avant le point d'équivalence et le couple $Ce^{4+}/3+$ après le point d'équivalence car leurs concentrations sont les plus faciles à déterminer.

13.3 Calcul du potentiel redox lors d'un titrage

Pour le calcul du potentiel redox lors d'un titrage, trois régions sont à distinguer:

- i) au point d'équivalence;
- ii) avant le point d'équivalence;
- iii) après le point d'équivalence.

i) potentiel au point d'équivalence:

Par définition, au point d'équivalence, $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$.

De plus, comme tout au long du titrage, le potentiel dérivé du couple $\text{Ce}^{4+/3+}$ est identique au potentiel dérivé du couple $\text{Fe}^{3+/2+}$.

Dès lors

$$2 E_{\text{éq}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

ssi

$$2E_{\text{éq}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

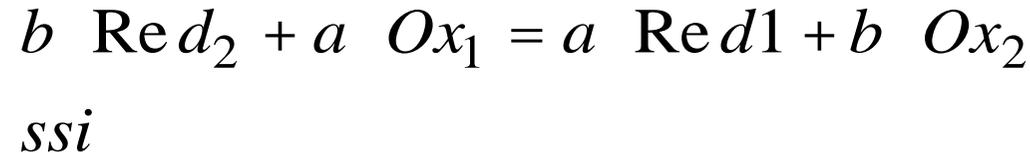
Puisque $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$, l'équation se simplifie à:

$$2E_{\text{éq}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$$

ssi

$$E_{\text{éq}} = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0}{2}$$

Généralisation:



$$E_{\text{éq}} = \frac{a E_1^0 + b E_2^0}{a + b}$$

Illustration pratique:

Titration d'une solution de 50.00ml Fe^{2+} 0.050M par une solution Ce^{4+} 0.10M dans une solution H_2SO_4 1.0M.



$$E_{\text{éq}} = 1/2 \cdot (1.44\text{V} + 0.68\text{V}) = 1.06\text{V}$$

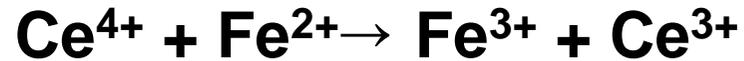
ii) potentiel avant le point d'équivalence:

Avant le point d'équivalence, on utilise le couple $Fe^{3+/2+}$, car le calcul des concentrations respectives des deux espèces est le plus aisé:

Après adjonction de 5ml Ce^{4+} 0.10M:

$$[Fe^{3+}] = \frac{5.00ml \cdot 0.10M}{50.00ml + 5.00ml} - [Ce^{4+}]_{non-réagit} \quad \frac{0.50}{55.00}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{50.00ml \cdot 0.05M - 5.00ml \cdot 0.10M}{50.00ml + 5.00ml} + [Ce^{4+}]_{non-réagit} \quad \frac{2.00}{55.00}$$



Le Fe^{3+} est produit par la réaction du Ce^{4+} avec le Fe^{2+} . Si la réaction n'était pas quantitative, il faudrait **soustraire** à cette quantité le $[\text{Ce}^{4+}]_{\text{non-réagit}}$. Le Fe^{2+} restant correspond à la différence des concentrations $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{initial}}$ et $[\text{Ce}^{4+}]_{\text{ajouté}}$. En principe, si la réaction n'était pas quantitative, il faudrait **ajouter** à cela $[\text{Ce}^{4+}]_{\text{non-réagit}}$.

Néanmoins, on considère que la **réaction est complète**, par conséquent, il ne reste pas de Ce^{4+} , ce qui permet d'approximer les concentrations du Fe^{3+} et Fe^{2+} .

Dès lors:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.68 + 0.059 \log \frac{0.500}{2.00} = 0.64V$$

A la demi-équivalence:

après adjonction de 12.5ml Ce^{4+} 0.10M

$$[Fe^{3+}] = \frac{12.50ml \cdot 0.10M}{50.00ml + 12.50ml} - [Ce^{4+}]_{non-réagit} = \frac{1.25}{62.50}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{50.00ml \cdot 0.05M - 12.50ml \cdot 0.10M}{50.00ml + 12.50ml} + [Ce^{4+}]_{non-réagit} = \frac{1.250}{62.50}$$

Les concentrations des deux ions étant identiques, le potentiel mesuré correspond exactement à E^0 .

$$E = E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.68V$$

iii) potentiel après le point d'équivalence:

Après le point d'équivalence, on utilise le couple $Ce^{4+/3+}$, car le calcul des concentrations respectives des deux espèces est le plus aisé:

Après adjonction de 25.10ml Ce^{4+} 0.10M:

$$[Ce^{3+}] = \frac{25.00ml \cdot 0.10M}{75.10ml} - [Fe^{2+}]_{non-réagit} \quad \frac{2.50}{75.10}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{25.10ml \cdot 0.1M - 50.00ml \cdot 0.05M}{50.00ml + 25.10ml} + [Fe^{2+}]_{non-réagit} \quad \frac{0.01}{75.10}$$

$$E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + 0.059 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = 1.30V$$

Après adjonction de 50.00ml Ce^{4+} 0.10M:

$$[Ce^{3+}] = \frac{25.0ml \ 0.10M}{50.00ml + 50.00ml} - [Fe^{2+}]_{non-réagit} \frac{2.50}{100.0}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{50.0ml \ 0.10M - 50.00ml \ 0.05M}{50.00ml + 50.00ml} + [Fe^{2+}]_{non-réagit} \frac{2.50}{100.0}$$

$$E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + 0.059 \log \frac{2.5}{2.5} = 1.44V$$

Spreadsheet for the titration of 50.00 mL of 0.0500M Fe^{2+} with 0.100M Ce^{4+} :

[Redox Fe/Ce tritr.xls](#)

13.4 Observations

1) Contrairement aux autres courbes de titrage, le titrage redox est indépendant de la concentration du soluté et du titrant.

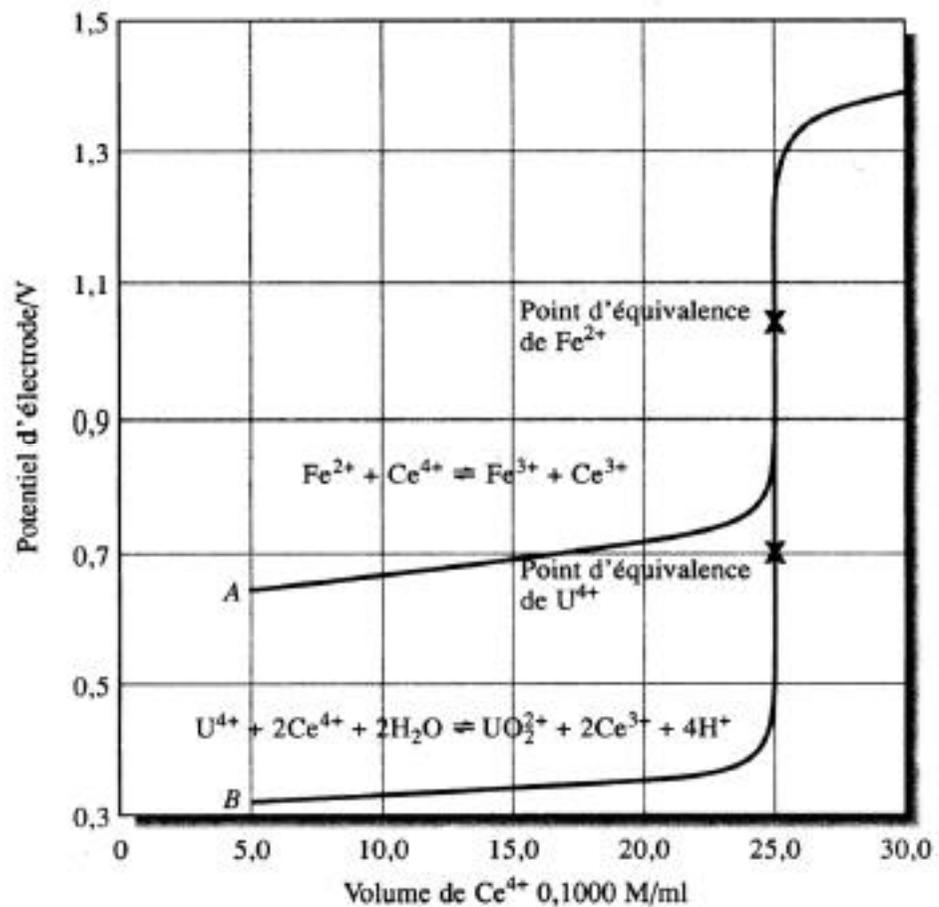
2) Le saut de potentiel, et par conséquent l'exactitude du titrage, est d'autant plus grand que la constante d'équilibre de la réaction redox est grande.

La constante d'équilibre est proportionnelle à la différence des potentiels redox des couples en jeu.

3) Il faut toujours distinguer les aspects cinétiques des aspects thermodynamiques d'une réaction (redox). En effet, bien qu'une réaction soit thermodynamiquement très favorable (c-à-d très grande différence de potentiel redox E) elle peut procéder de manière très lente (cinétiquement inerte).

Figure 16-3

Courbes de titrage par Ce^{4+} 0,1000 M. A : Titration de 50,00 ml de Fe^{2+} 0,05000 M. B : Titration de 50,00 ml de U^{4+} 0,02500 M.



Derivative and points:

Titration derivatives.xls

First derivative titration

Second derivative

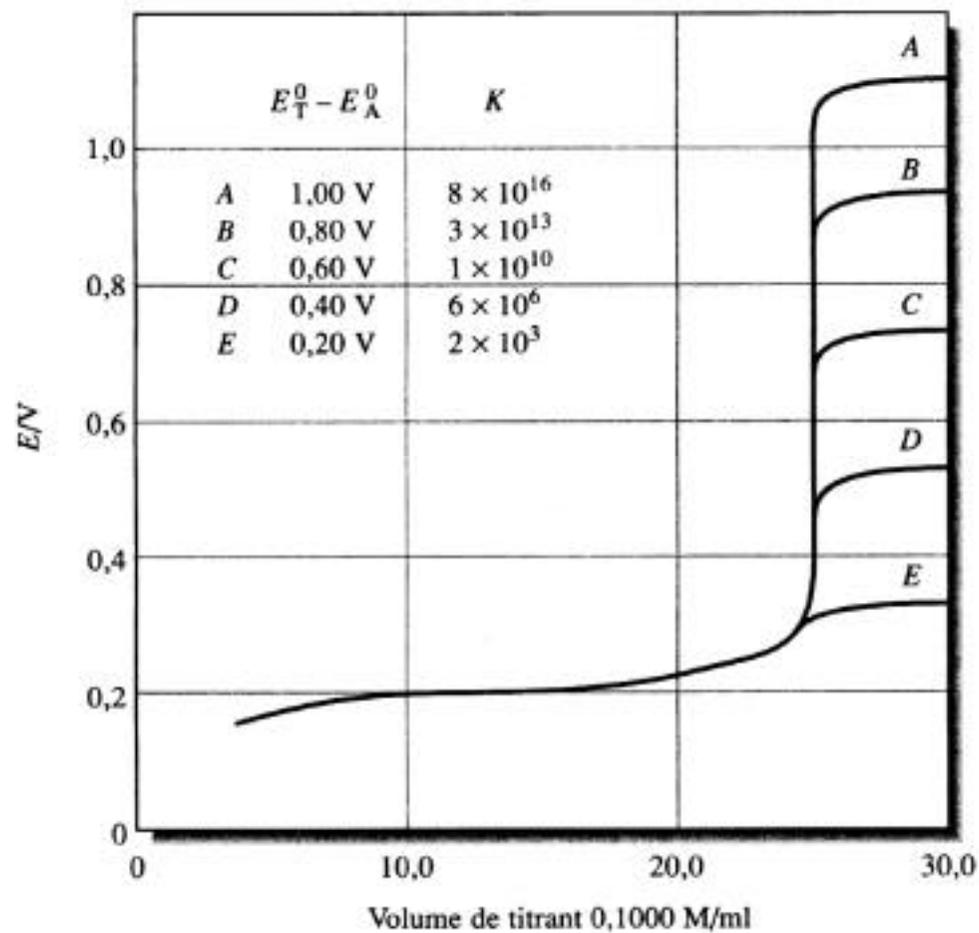
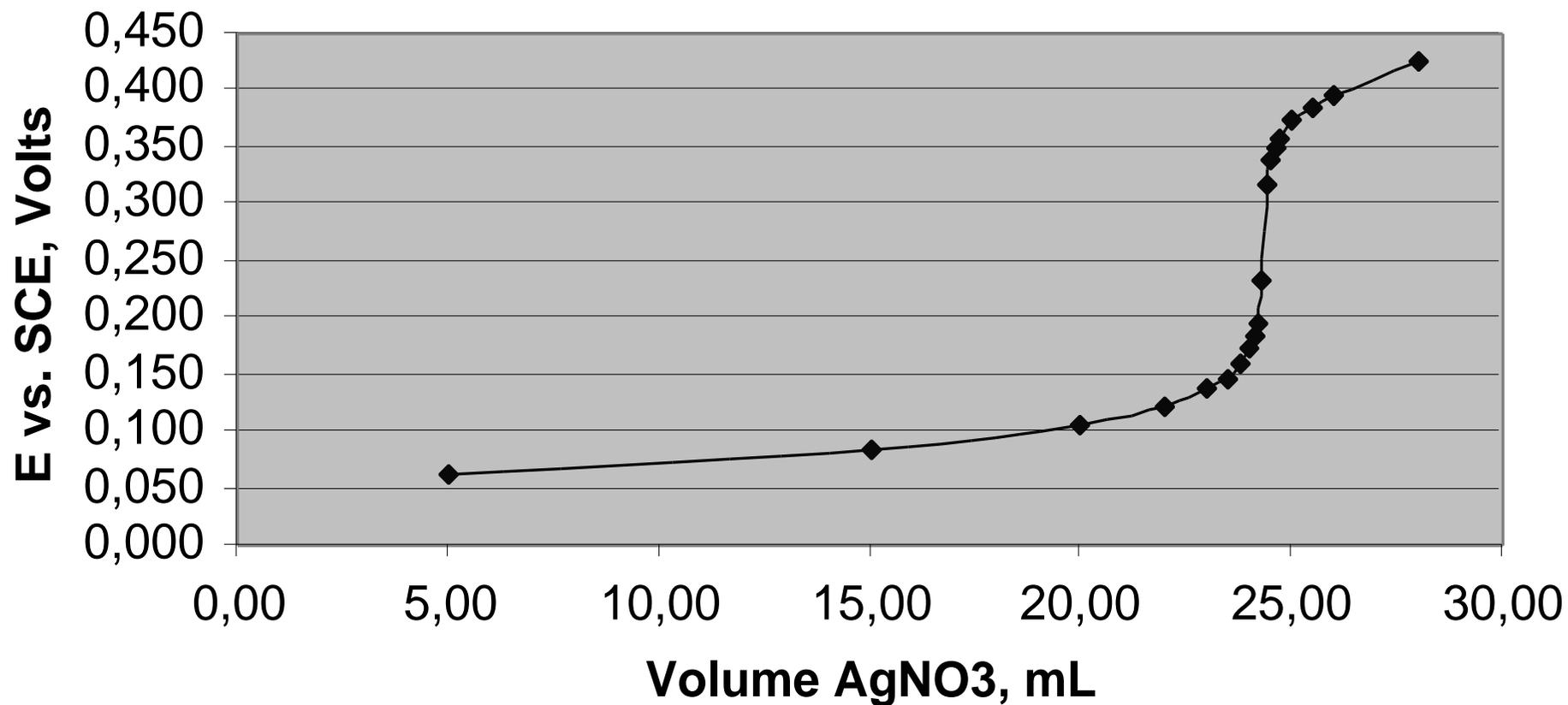


Figure 16-4

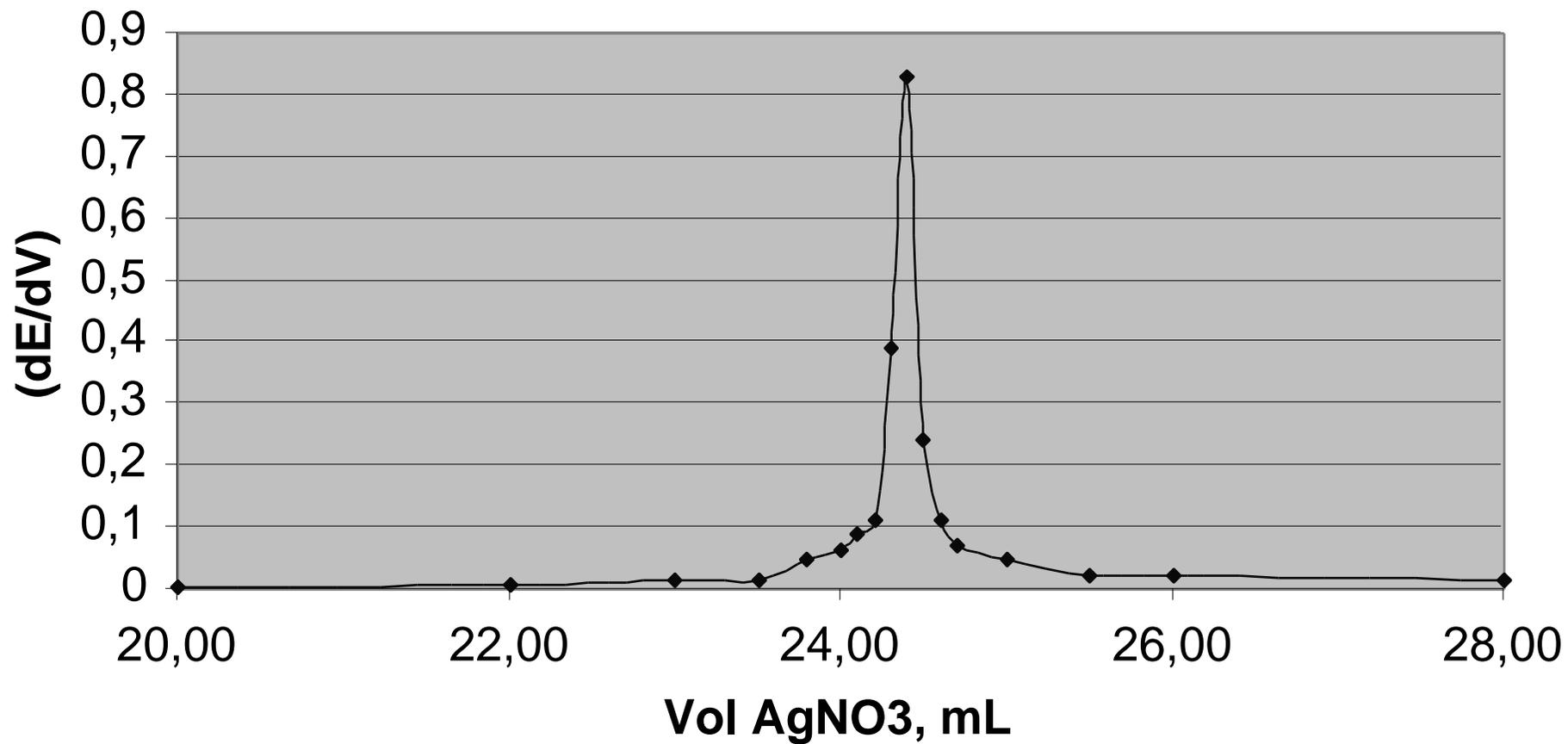
Effet du potentiel rédox E_T^0 du titrant sur la constante d'équilibre de la réaction. Le potentiel rédox standard de l'analyte E_A^0 vaut + 0,200 V ; de A à E, les potentiels rédox standard E_T^0 des titrants valent respectivement + 1,20, + 1,00, + 0,80, + 0,60 et + 0,40 V. L'analyte, tout comme le titrant, n'échange qu'un seul électron.

Redox titration



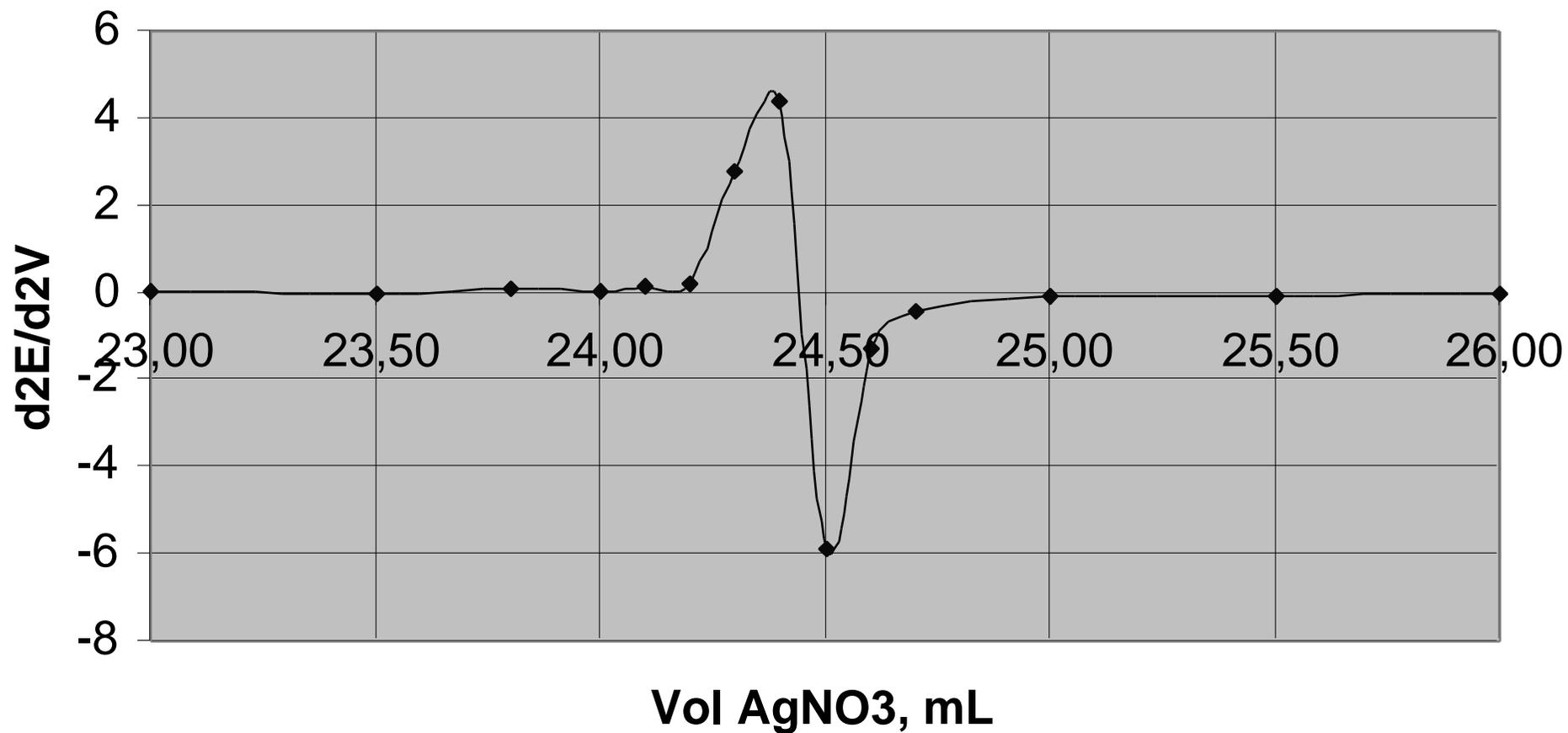
Tritations erivatives.xls

First derivative titration



Tritations erivatives.xls

Second derivative



Tritations erivatives.xls



Cette réaction thermodynamiquement très favorable (+0.88V) ne peut pas s'effectuer sans l'aide d'un catalyseur.

Un catalyseur est un composé chimique qui participe à une réaction chimique mais en ressort indemne. Les aspects thermodynamiques de la réaction ne sont pas altérés, c'est la cinétique qui est favorisée.

13.5 Les titrages redox utilisant un indicateur

Préambule. Tout comme les titrages acido-basiques ou compléxométriques, on peut utiliser des indicateurs qui changent de couleur aux environs du point d'équivalence, permettant ainsi un titrage précis avec un équipement limité.

Dans le cas des titrages redox, il arrive que le titrant lui-même puisse être utilisé comme indicateur, car sa forme oxydée diffère en couleur de sa forme réduite. L'exemple classique est la manganométrie. La cérimétrie et la iodométrie sont des méthodes fréquentes qui requièrent un indicateur.

13.6 La manganométrie

Dans ce titrage redox, on utilise le fort pouvoir oxydant du permanganate, ainsi que son intense couleur violette pour sa forme oxydée (Mn(VII)).

Un désavantage majeur du couple $\text{Mn}^{7+/2+}$ est le fait que plusieurs degrés d'oxydations sont accessibles suivant le pH: (Mn(VII), Mn(IV), Mn(III), Mn(II)).

Afin d'assurer une réduction complète au Mn(II), il est impératif de travailler en **solution très acide**. En solution faiblement acide, neutre ou basique, le Mn(II) formé se recombine au Mn(VII) pour donner du MnO_2 (Braunstein, Mn(IV)).



Milieu très acide



Milieu acide, neutre ou alcalin



On travaille donc en milieu fortement acide pour éviter la formation de MnO_2 (braunstein, un colloïde) qui perturbe le titrage.

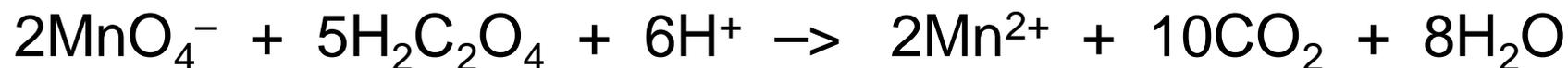
Aussitôt le point d'équivalence atteint, la couleur violette du permanganate persiste. Des concentrations $> 10^{-6}$ M suffisent à rendre visible la présence de MnO_4^- .

Détermination du titre. Par simple pesée du permanganate, on ne peut pas obtenir un titre exact: ceci est principalement dû à la présence d'impuretés tel MnO_2 etc. De plus, MnO_4^- oxyde l'eau, ainsi que HCl . Ces réactions sont relativement lentes. Néanmoins, on évitera de travailler avec HCl , on préférera H_2SO_4 .



Cette réaction est très lente et catalysée soit par la lumière (stocké dans un verre fumé), soit par des protons ou des hydroxydes.

Après la préparation d'une solution de permanganate, on utilisera un étalon primaire (p.ex. acide oxalique) de titre précis pour déterminer la concentration exacte de la solution de permanganate.

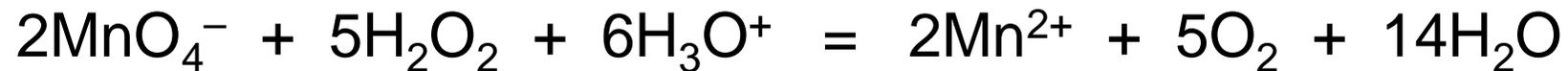


Bien que la réaction soit lente au début du titrage, cette réaction est autocatalytique. Le Mn^{2+} formé par la réaction catalyse sa propre formation.

13.7 Exemple

Déterminer le % en H_2O_2 d'un échantillon de 2.1053 g.

Pour ce faire, on dispose d'une solution de KMnO_4 env. 0.02M.



a) Le titrage du KMnO_4 avec l'acide oxalique révèle le facteur normalisant $f = 1.02$

b) On dissout l'échantillon contenant l'eau oxygénée et on dilue à 100 ml. Une prise de 20 ml est ensuite titrée avec 22.15 ml de la solution KMnO_4 0.02 M ($f = 1.02$)

1ml de la solution KMnO_4 correspond à

$$\frac{0.02 \text{ mol/l} \cdot 1.02 \cdot 5}{2 \cdot 1000 \text{ ml/l}} \cdot 34 \text{ g/mol} = 1.734 \text{ mg}$$

1ml KMnO_4 correspond donc à 1.734 mg H_2O_2 (facteur "gravimétrique")

On a utilisé 22.15ml de la solution de permanganate, ce qui correspond donc à $22.15\text{ml} \cdot 1.734\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1} = 38.4081\text{mg}$ H_2O_2 qui sont contenus dans le cinquième de l'échantillon de départ soit $2105.3\text{mg}/4 = 421.6\text{mg}$.

Le % de H_2O_2 contenu dans l'échantillon est donc:

$$38.4081 \text{ mg} / 421.6\text{mg} = \mathbf{9.12\%}$$

13.8 La cérimétrie

Les titrages cérimétriques sont très similaires aux titrages manganométriques. Le Ce^{4+} présente certains désavantages majeurs mais aussi certains avantages comparé au MnO_4^- :

- i) il est environ 100 fois plus cher que le MnO_4^- ;
- ii) on a besoin d'un indicateur pour déceler la fin du titrage;
- iii) il est beaucoup plus facile de stocker des solutions de Ce^{4+} ;
- iv) il n'y a que deux degrés d'oxydation qui sont accessibles;
- v) pas de réaction avec Cl^- etc.

Pour le Ce^{4+} le titre primaire peut aussi être l'acide oxalique qui réagit selon l'équation:



Alternativement, on utilise le Fe^{2+} comme titre primaire. Il faut néanmoins faire attention dans ce cas que l'oxydation en Fe^{3+} ne provienne pas de l'oxygène présent dans la solution.

Le sel de Mohr est un sel de Fe^{2+} particulièrement inerte face à l'oxydation et est par conséquent utilisé fréquemment comme titre primaire. Afin d'éviter l'oxydation de l'ion ferreux par l'oxygène, on ajoute à la solution acidifiée ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) du NaHCO_3 . Le dégagement de CO_2 désoxygène la solution. On peut aussi purger la solution avec un gaz inerte, tel N_2 ou Ar.

Sel de Mohr:



13.9 Les indicateurs redox

Dans la plupart des titrages redox, un indicateur est utilisé pour déterminer le point d'équivalence.

Contrairement aux autres indicateurs de titrage, le nombre d'indicateurs redox est limité. Les plus utilisés sont des dérivés de:

- i) la ferroïne;
- ii) la diphénylamine;
- iii) l'amidon.

i) La ferroïne

La ferroïne est un dérivé du type $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2/3+}$ dont la couleur varie en fonction du degré d'oxydation du métal. Le composé ferreux a une couleur bleue très pâle (presque incolore) alors que le composé oxydé est de couleur rouge très prononcée.

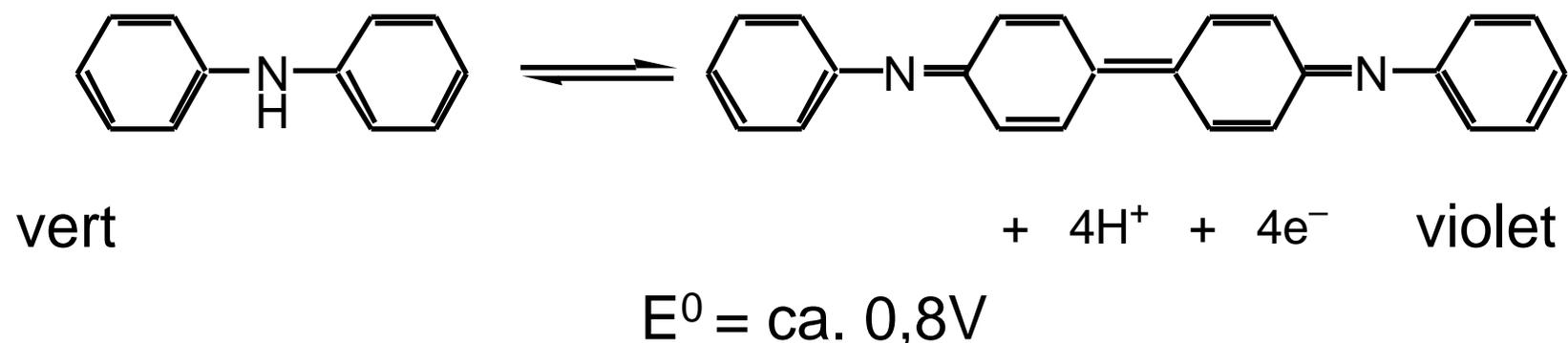


Dès lors, pour des couples redox ayant un $E < 0.8 \text{ V}$, on peut utiliser la ferroïne comme indicateur.

Puisque le potentiel d'oxydation du couple redox à étudier est plus petit que le potentiel redox de la ferroïne, ce dernier n'est oxydé que lorsque tout le complexe à titrer est oxydé.

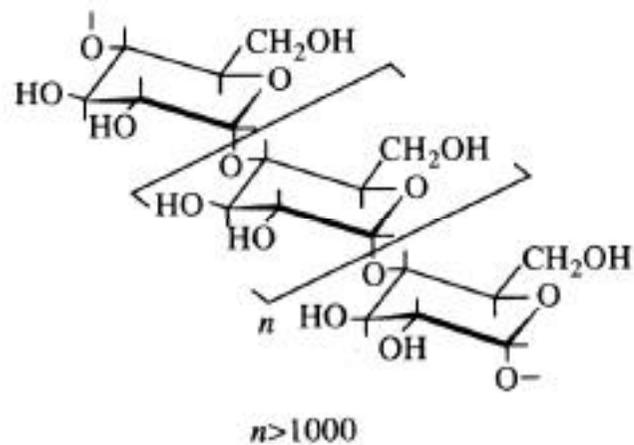
ii) La diphénylamine

La diphénylamine est un composé aromatique facilement oxydé par un procédé à 4 électrons pour donner un système conjugué délocalisé sur 4 cycles aromatiques. (La forme sulfonée est plus soluble et est souvent utilisée).



iii) L'amidon

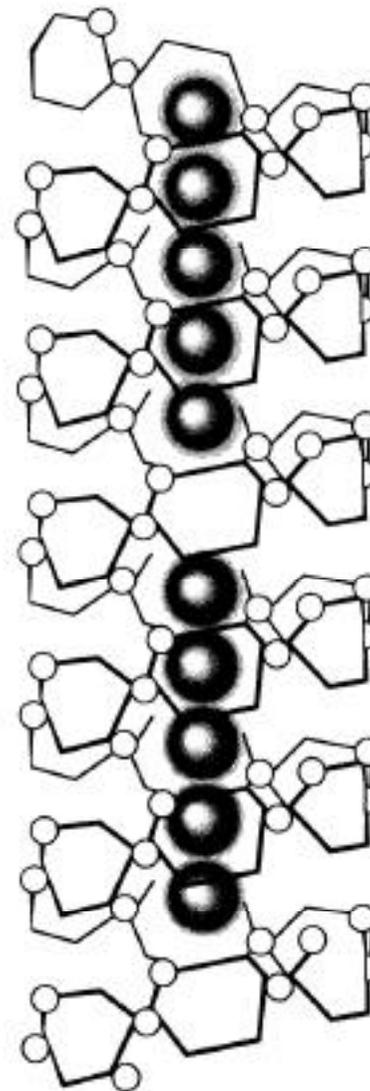
L'amidon forme un complexe avec I_3^- . Ce complexe est d'une couleur bleue foncée très prononcée. C'est ce système amidon/ I_3^- qui est le plus souvent utilisé dans les titrages iodométriques.



(a)

Figure 17-2

Les molécules de glucose se polymérisent pour former des molécules géantes de β -amylose, comme le montre le schéma (a) ci-dessus. Les molécules de β -amylose ont tendance à s'organiser en structure hélicoïdale. Le schéma (b) montre comment l'espèce linéaire I_5 s'incorpore dans l'hélice d'amylose. Pour plus de détails, voir R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3322.



(b)

13.10 La iodométrie

Dans les titrages iodométriques, on utilise les propriétés du couple



Cette réaction redox est parfaitement réversible et possède un potentiel redox nettement inférieur aux couples présentés jusqu'ici.

Cette propriété peut être exploitée de la manière suivante:

- i) si le couple redox du système à titrer est inférieur à celui de $\text{I}_2/2\text{I}^-$, le iode sera réduit.
- ii) si le couple redox du système est supérieur à celui de $\text{I}_2/2\text{I}^-$, c'est le iodure qui sera oxydé.

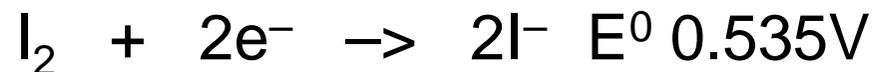
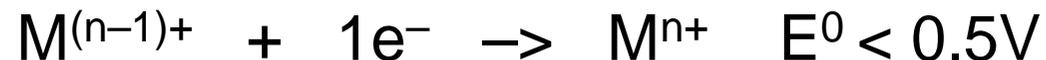
Par conséquent, suivant le potentiel redox du composé à titrer, la iodométrie permet soit une oxydation soit une réduction!

A cause de la solubilité limitée du iode dans l'eau, on ajoute généralement du iodure de potassium KI à la solution d'iode pour former le ion triiodide qui est très soluble.

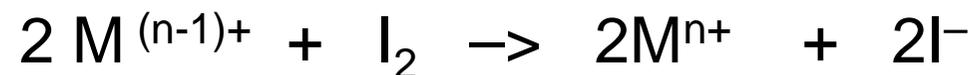
On utilise l'amidon comme indicateur. Ce dernier adsorbe I_3^- résultant en une couleur bleue foncée caractéristique.

Il existe deux méthodes complémentaires qui utilisent la iodométrie comme méthode d'oxydation:

OXYDATION



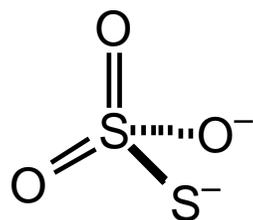
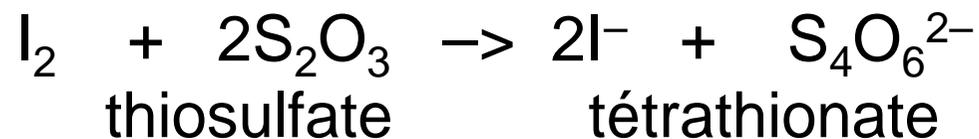
Réaction globale



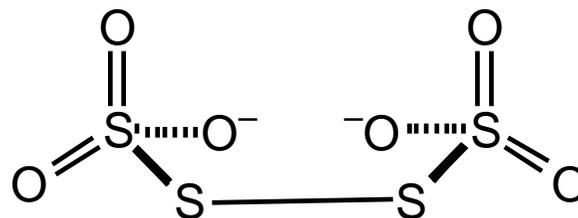
le iode est l'oxydant.

i) Titrage direct. On ajoute goutte à goutte la solution I_3^- à la solution à titrer contenant une solution d'amidon jusqu'à ce que la coloration bleue persiste. Cette méthode est peu utilisée. On préfère utiliser un titrage indirect.

ii) Titrage indirect. Dans le titrage indirect, on utilise la réaction entre le iode et le thiosulfate, qui est rapide et quantitative selon l'équation ci-dessous. Il faut noter qu'en présence d'oxydants trop fort, le thiosulfate est réduit jusqu'au sulfate.



thiosulfate



tetrathionate



On ajoute un excès de iode à l'échantillon à titrer et on titre l'excès de iode à l'aide de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (thiosulfate de sodium) jusqu'à disparition de la coloration bleue due à la présence de l'excès de I_3^- dans la solution:

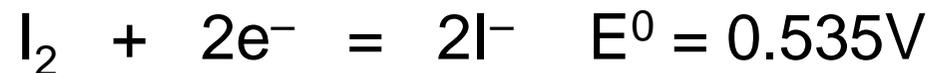
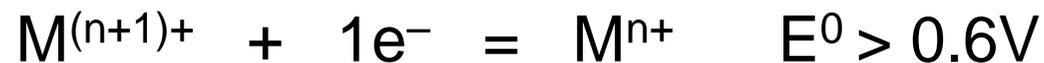


l'excès d' I_2 est titré avec du thiosulfate jusqu'à disparition de la couleur bleue du complexe iode-amidon.

REDUCTION

Dans ce cas, on utilise une fois de plus une méthode de **titrage indirect**.

On ajoute un excès de iodure I^- à la solution à titrer. Le iode est stoechiométriquement oxydé par la substance à titrer. Le iode formé est ensuite titré avec une solution de thiosulfate jusqu'à disparition de la coloration bleue du complexe iode-amidon.



Réaction globale (le iodure est le réducteur)

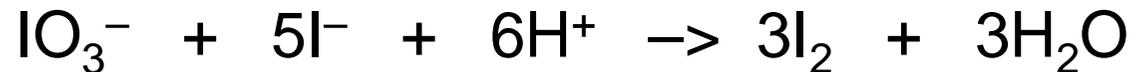


I_2 formé est titré avec thiosulfate jusqu'à disparition de la couleur bleue du complexe iode-amidon.

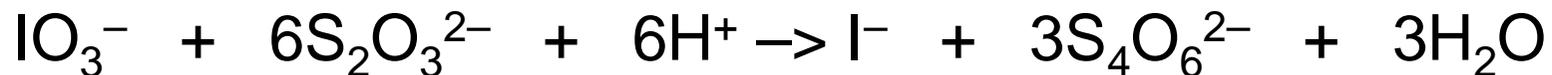
Standardisation des solutions.

Afin de déterminer le titre des solutions utilisées, on utilise le iodate de potassium KIO_3 auquel on ajoute un excès de iodure de potassium en milieu acide.

Chaque mole de iodate IO_3^- consomme six équivalents de thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ce qui le réduit de l'état d'oxydation I(+V) à l'état d'oxydation I(-I). La réaction est donc:



réaction globale:



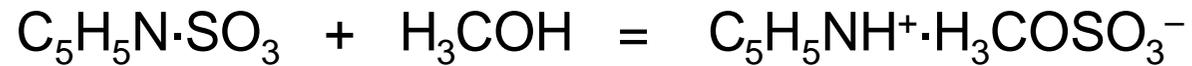
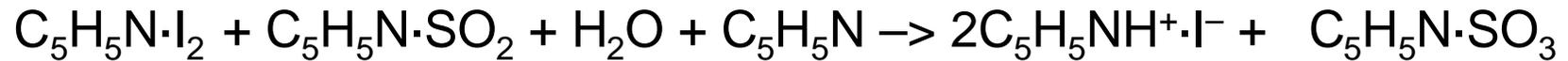
13.11 Applications pratiques

Titration de Karl Fischer. Cette méthode est fréquemment utilisée pour déterminer le contenu en eau d'un échantillon.

Le réactif utilisé est composé de l'iode et du dioxyde de soufre. Comme solvant on utilise un mélange pyridine–méthanol.

En présence d'une grande quantité de pyridine, tous les composés présents se trouvent sous la forme de complexes pyridiniques. Le dioxyde de soufre est oxydé en trioxyde de soufre, réduisant l'iode en iodure.

Le complexe trioxyde de soufre–pyridine est lui aussi capable de réagir avec l'eau (de manière peu spécifique), la présence d'un grand excès de méthanol permet de trapper cet intermédiaire en formant l'ester de l'acide sulfurique selon l'équation:



Méthode. On effectue tout d'abord un titrage à blanc qui permet de déterminer le contenu en eau du solvant.

On titre le solvant avec le réactif de Karl Fischer jusqu'à la persistance de la coloration brune, indiquant la présence du complexe pyridine-iode $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{I}_2$.

Dans les mêmes conditions (même quantité de solvant), on titre le solvant contenant la substance dont le contenu en eau est à doser. La différence des deux dosages permet de déterminer le contenu en eau de la substance à doser.

Détection du point de fin de titrage. La persistance de la coloration brune, indiquant la présence du complexe pyridine-iode $C_5H_5N \cdot I_2$, détermine la fin du titrage.

Alternativement, on peut utiliser une technique ampérométrique à deux électrodes. Il existe des appareils automatisés qui se basent sur cette méthode.

13.12 Méthodes potentiométriques

Au lieu d'utiliser un indicateur redox qui ne permet de déterminer que le point d'équivalence, on peut mesurer le potentiel tout au long du titrage et ainsi déterminer le profil du potentiel tout au long du titrage.

Dans un titrage potentiométrique, on mesure le potentiel d'une solution contenant une espèce électroactive dont la concentration varie au long du titrage.

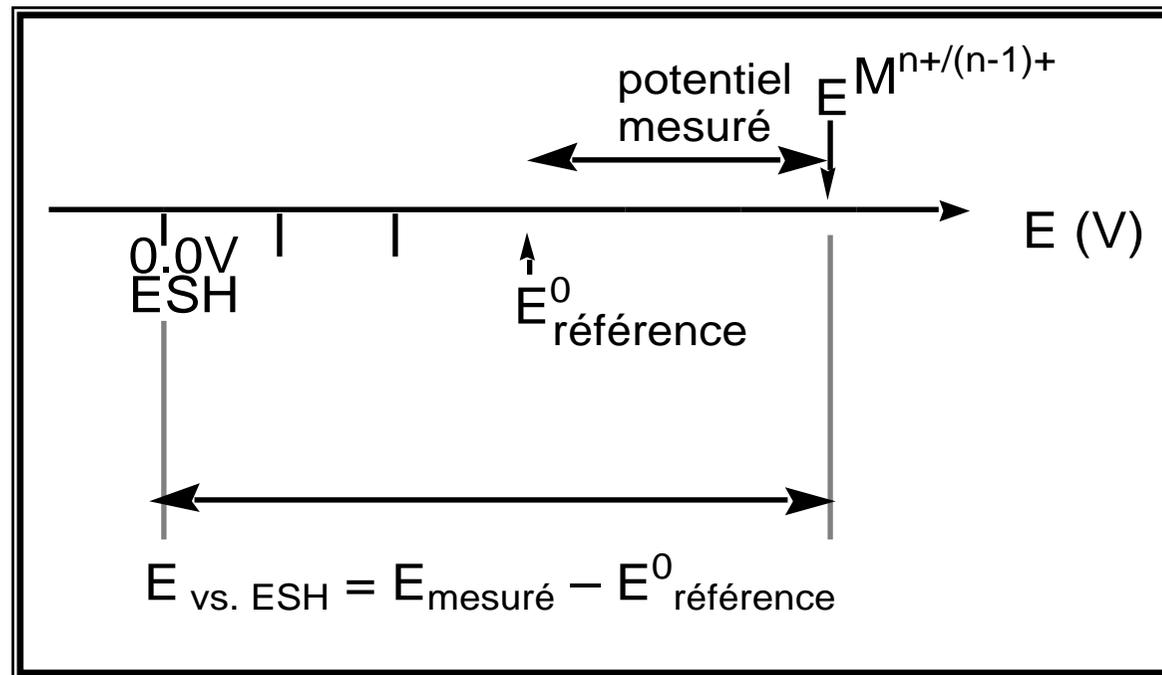
Bien que le plus souvent, la variation de concentration de l'espèce électroactive est due à une réaction redox, elle peut être due à une précipitation, une réaction acido-basique ou une formation de complexe.

Pour un titrage redox, on utilise une cellule électrochimique ainsi que 2 électrodes.

Tout comme dans le cas d'une pile, les deux électrodes permettront de déterminer une différence de potentiel. Pour autant que l'électrode de référence soit l'ESH, le potentiel mesuré par le voltmètre correspond au potentiel dans la solution.

L'électrode standard à hydrogène n'est pas facile à manier. Comme électrode de référence, on utilisera préférentiellement **l'électrode calomel** ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) ou **l'électrode d'argent** (Ag/AgCl).

Dans ce cas, afin d'obtenir des potentiels par rapport à l'ESH, il faut **corriger la mesure** en soustrayant le potentiel de l'électrode de référence (vs. ESH).



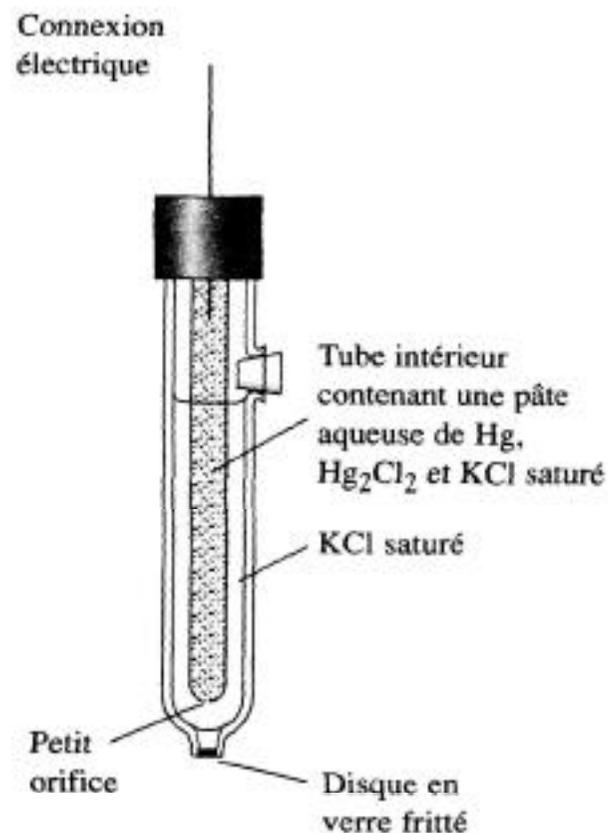


Figure 18-2
Schéma d'une électrode commerciale au calomel saturé.

TABLEAU 18-1 Potentiels de diverses électrodes de référence en fonction de la composition et de la température

Température /°C	Potentiel (vs ESH)/V				
	Calomel 0,1 M*	Calomel 3,5 M†	Calomel saturé*	Ag/AgCl 3,5 M†	Ag/AgCl saturé†
12	0,3362		0,2528		
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189

*D'après R. G. Bates, dans *Treatise on Analytical Chemistry*, 2e éd., I. M. Kolthoff and P. J. Elving Eds., Partie I, Vol. 1, p. 793. New York : Wiley, 1978.

†D'après D. T. Sawyer et J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, p. 42. New York : Wiley, 1974.