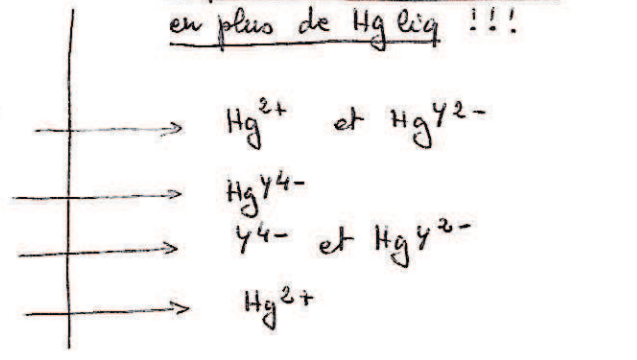
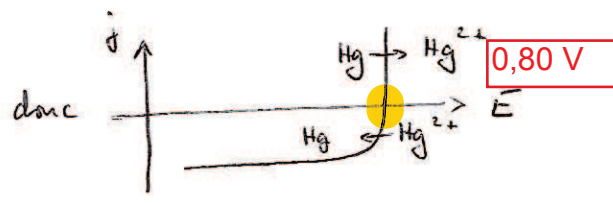


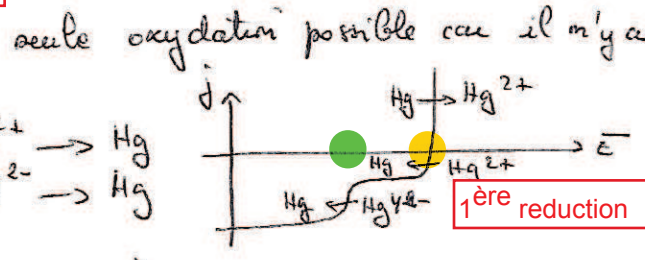
espèces prédominantes en plus de Hg(liq) !!!



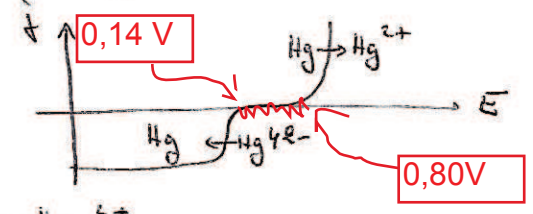
Pour $x=0$, à l'anode on oxyde $Hg(l) \rightarrow Hg^{2+}$
à la cathode on réduit $Hg^{2+} \rightarrow Hg$
 $E = E^{\circ}_1 + 0,03 \log[Hg^{2+}]$ environ égal à E°_1



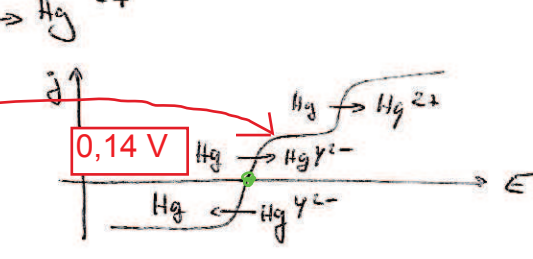
Pour $x=0,5$, à l'anode on oxyde $Hg(l) \rightarrow Hg^{2+}$ seule oxydation possible car il n'y a pas d'ions Y^{4-} pour complexer.
à la cathode on réduit **d'abord** $Hg^{2+} \rightarrow Hg$
par convention, on balaye de droite à gauche l'axe de E, donc on "rencontre" d'abord le couple Hg^{2+}/Hg



Pour $x=1$, à l'anode on oxyde $Hg(l) \rightarrow Hg^{2+}$
à la cathode on réduit $HgY^{2-} \rightarrow Hg$



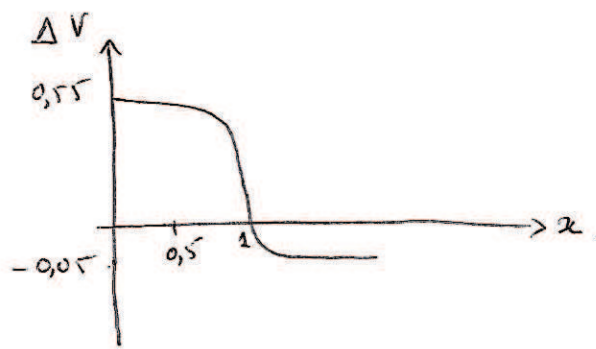
Pour $x \geq 1$, à l'anode on oxyde $Hg(l) \rightarrow HgY^{2-}$ puis $Hg \rightarrow Hg^{2+}$
à la cathode on réduit $HgY^{2-} \rightarrow Hg$



diffusion due à Y^{4-} seule espèce en solution côté oxydant
 $Hg(liq) + Y^{4-} + 2e^- = HgY^{2-}$

d) On relève sur le faisceau de courbes $j=f(v)$, l'ensemble des points à $j=0$.

- $x=0 \quad E = E_{eq1} = E_{eq}(Hg^{2+}/Hg) \approx 0,80V \quad \text{donc} \quad \Delta V \approx 0,55V$
- $x=0,5 \quad E \approx E'_{eq1} = E_{eq}(Hg^{2+}/Hg) \approx 0,80V \quad \text{"} \quad \Delta V \approx 0,55V$
- $x=1 \quad j=0 \text{ est réalisé pour une plage de potentiel donc } \underline{\text{saut}}$
- $x \geq 1 \quad j=0 \Rightarrow E \approx E_{eq2} = E_{eq}(HgY^{2-}/Hg) \approx 0,18V \quad \text{donc} \quad \Delta V \approx -0,05V$



courbe habituelle que l'on trace en TP
saut de ddp à l'équivalence
mesure PAS Stable à l'équivalence
logique
l'électrode de mesure ne sait pas quelle valeur fournir pour $j=0$ et $x=1$

3. Titrage de Ca^{2+}

a) La réaction étudiée est $Ca^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons CaY^{2-}$

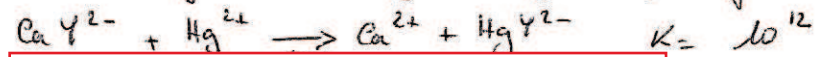
i)

	$n_{Ca^{2+}}$	$n_{Y^{4-}}$	0
$y=0$	$n_{Ca^{2+}}$	0	0
$0 \leq y < 1$	$n_{Ca^{2+}}(1-y)$	0	$n_{Ca^{2+}}y$
$y=1$	0	0	$n_{Ca^{2+}}$
$y > 1$	0	$n_{Ca^{2+}}(y-1)$	$n_{Ca^{2+}}$

En fait on a introduit une quantité connue de HgY^{2-} et l'électrode HgY^{2-}/Hg_{liq} est donc une électrode indicatrice de Y^{4-} (cf. question I & b3j).

On étudie l'oxydation de Hg_{liq} en HgY^{2-} et/ou Hg^{2+} à l'anode.

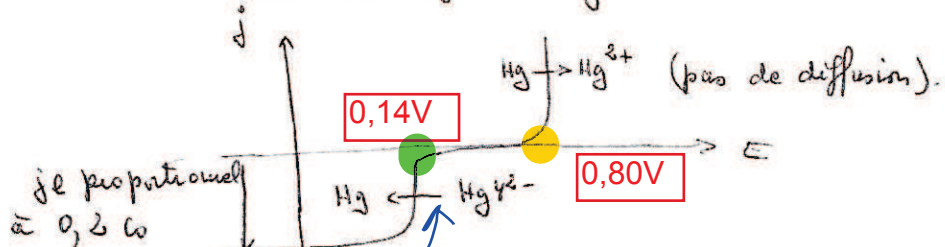
- la présence de Ca^{2+} ne change rien $Hg_{liq} \rightarrow Hg^{2+}$ vers 0,80V
- la présence de CaY^{2-} permet d'avoir un donneur d'ion Y^{4-} qui rend l'oxydation de $Hg \rightarrow HgY^{2-}$ plus facile vers 0,14V. En effet



Si on étudie la réduction de HgY^{2-} , elle ne peut se faire qu'en Hg_{liq} . La présence de CaY^{2-} ne modifie rien, celle de Ca^{2+} (accepteur de Y^{4-}) la rend plus facile. selon $HgY^{2-} + Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow CaY^{2-} + Hg$

- b)
- Pour $y=0$, Ca^{2+} concentration c_0 , HgY^{2-} $0,2c_0$ sont majoritaires.
 - Pour $y=0,5$, Ca^{2+} " $c_0(1-y)$, HgY^{2-} $0,2c_0$ et CaY^{2-} , $y c_0$ prédominent.
 - Pour $y=0,9$, Ca^{2+} " $c_0(1-y)$, HgY^{2-} $0,2c_0$ et CaY^{2-} , $y c_0$ —
 - Pour $y=1$, HgY^{2-} " $0,2c_0$ et CaY^{2-} de concentration c_0 —
 - Pour $y > 1$, HgY^{2-} " $0,2c_0$, CaY^{2-} , c_0 et Y^{4-} $c_0(y-1)$ " .

Pour $y=0$, on peut oxyder Hg_{liq} en Hg^{2+} car il n'y a pas de donneur de Y^{4-} .
 et " " réduire HgY^{2-} en Hg .



ici il s'agit du couple $HgY^{2-} + 2e^- = Hg + Y^{4-}$, l'espèce qui diffuse est donc HgY^{2-} ($0,2C_0$)

pas de valeur nette de E pour avoir $j=0$ quand $y=0$