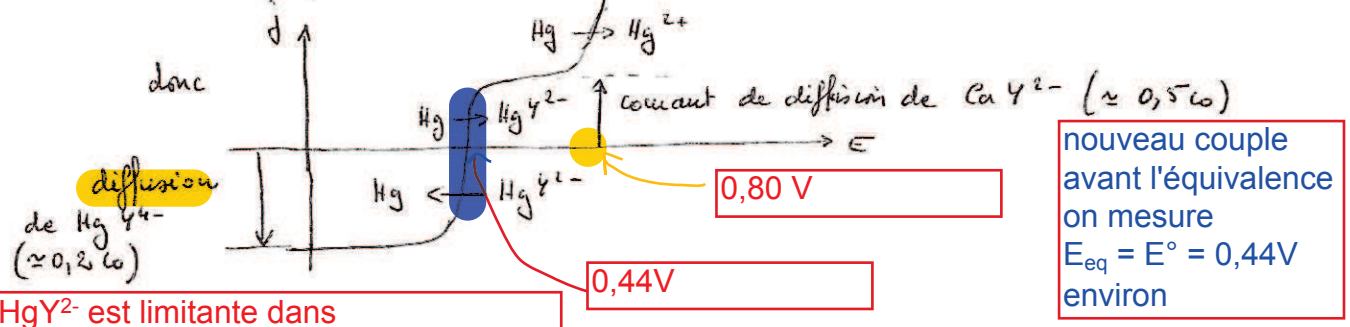
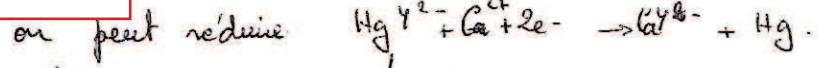
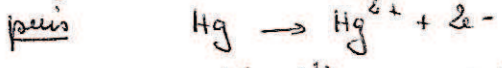


Pour $y = 0,5$, on peut oxyder



Ca^{2+} et CaY^{2-} sont présents en plus de l'électrode

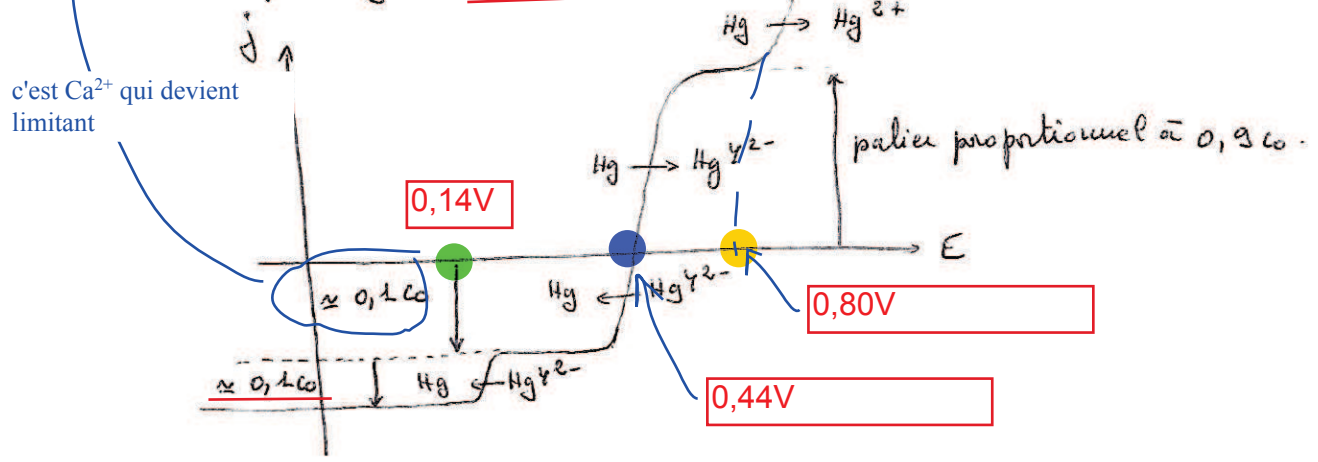


car HgY^{2-} est limitante dans $\text{HgY}^{2-} + \text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Hg} + \text{CaY}^{2-}$

Pour $y = 0,9c_0$, en oxydation $\text{Hg} \longrightarrow \text{HgY}^{2-}$ limite' par la diffusion de CaY^{2-} ($\approx 0,9c_0$) puis $\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}^{2+}$

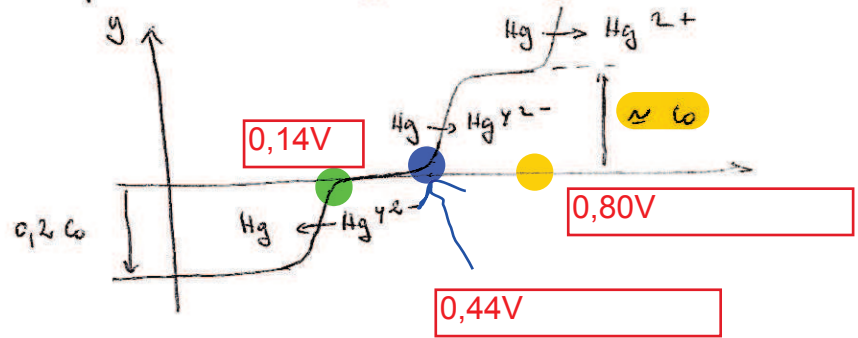
en réduction, il faut tenir compte de la présence de $0,9c_0 \text{Ca}^{2+}$ donc $\text{HgY}^{2-} + \text{Ca}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Hg} + \text{CaY}^{2-}$ limite' par la diffusion de Ca^{2+} à $0,1c_0$ et pas par celle de HgY^{2-} à $0,2c_0$.

Puis à un potentiel plus bas on observe $\text{HgY}^{2-} + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}$ limite' par HgY^{2-} restant soit $0,1c_0$. se produit quand tout Ca^{2+} a disparu selon



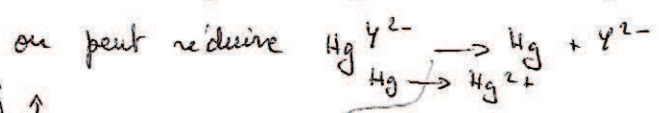
Pour $y = 1$, on peut oxyder Hg en HgY^{2-} car il y a un donneur de Y^{4-} qui limite le courant par diffusion de CaY^{2-} (proportionnel à c_0) puis on peut oxyder Hg en Hg^{2+}

On peut réduire HgY^{2-} en Hg . l'espèce qui diffuse est HgY^{2-}

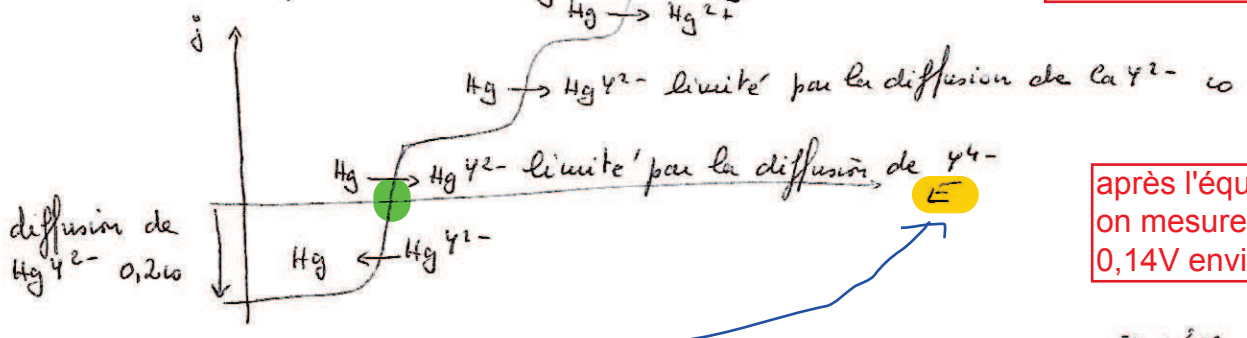


équivalence pas de valeur de E unique pour avoir $j=0$

Pour $y > 1$ on peut oxyder Hg en Hg^{2+} puis en Hg comme précédemment ⊕

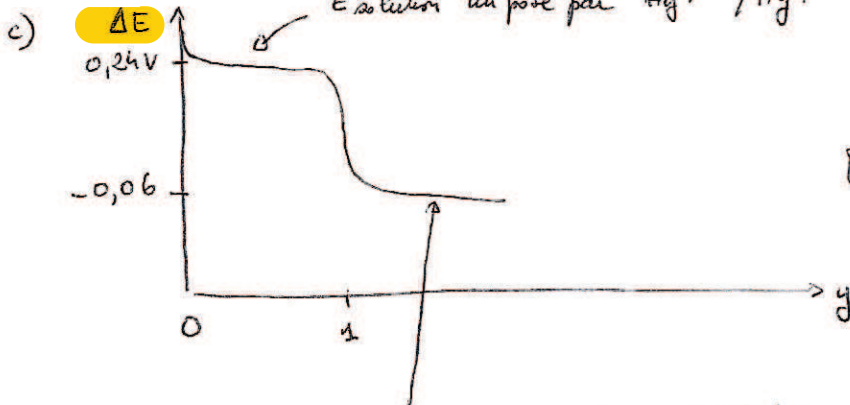


3 oxydations !



après l'équivalence on mesure $E = 0,14\text{V}$ environ

attention on passe de E à E-Eref



$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]}$$

avec $[\text{HgY}^{2-}] = 0,2\omega$ et $[\text{Y}^{4-}] = E$
 or $K_2^0 = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$ donc
 $[\text{Y}^{4-}] = \frac{\omega y}{\omega(1-y) K_2^0}$
 donc $E(y=0,5) = 0,48\text{V}$
 $\Rightarrow \Delta E \approx 0,24\text{V}$

$E_{\text{solution}} \text{ imposé par } \text{HgY}^{2-}/\text{Hg}.$
 $[\text{HgY}^{2-}] = 0,2\omega$ et $[\text{Y}^{4-}] = (y-1)\omega$
 pour $y = 1,2$, $E_{\text{sol}} = 0,18\text{V}$ donc $\Delta E = -0,06\text{V}$

le saut fait environ 0,30V