

Interrogation n°5 (11/03/2026) (4h)

Toute réponse ou mot clé non souligné ne sera pas lu.

Toute réponse non justifiée sera considérée comme nulle.

Tout résultat numérique non accompagné de son unité sera considéré comme faux.

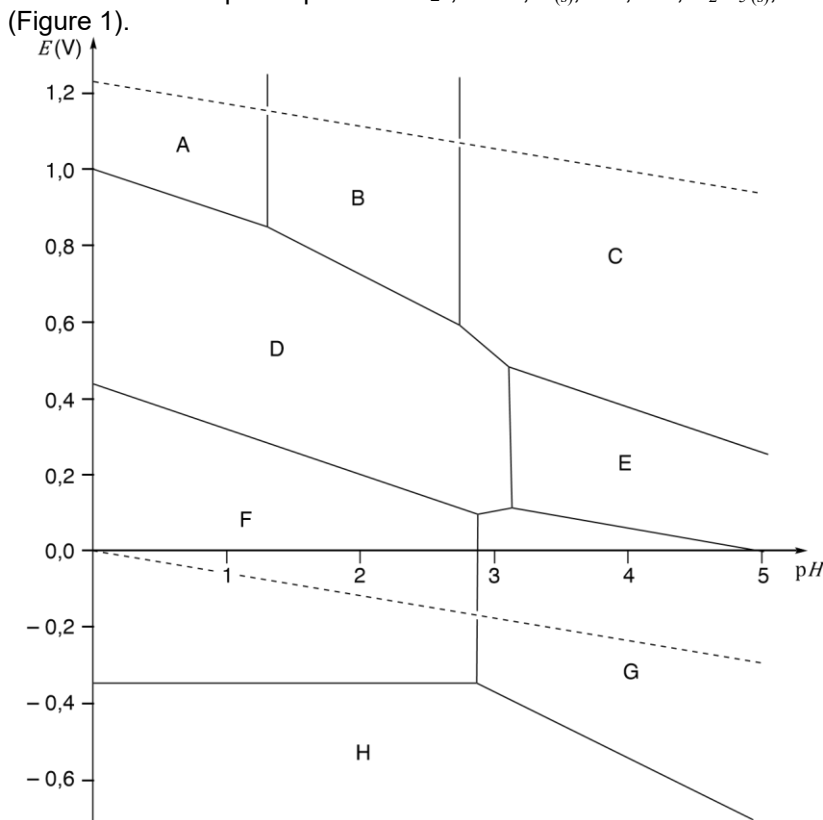
Les calculatrices sont **INTERDITES**.

PARTIE I : UTILISATION DU VANADIUM DANS UN SYSTEME DE STOCKAGE DE L'ENERGIE

Le vanadium, élément métallique de numéro atomique $Z = 23$, est traditionnellement utilisé dans des alliages métalliques à hautes performances. Depuis les travaux pionniers de Maria Skyllas-Kazacos dans les années 1980,¹ d'intenses recherches ont été menées pour mettre à profit les propriétés d'oxydo-réduction de cet élément pour des applications dans l'énergie, qui commencent à déboucher sur des systèmes commerciaux. Cette partie va mettre en lumière ces propriétés et introduire le principe des Batteries à Flux Rédox (RFB pour l'acronyme anglo-saxon), nouvelle méthode de stockage de l'énergie.

Thermodynamique électrochimique du vanadium en solution aqueuse

Le diagramme potentiel-pH (E-pH) partiel du vanadium en solution aqueuse à 298 K possède huit domaines attribués à certaines espèces parmi : VO_2^+ , VO_2^{2+} , $\text{V}_{(s)}$, V^{2+} , V^{3+} , $\text{V}_2\text{O}_5(s)$, $\text{VO}_{(s)}$, $\text{V}_2\text{O}_3(s)$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ et $\text{V}_2\text{O}_4(s)$ (Figure 1).



Conventions de tracé : pour des équilibres entre deux espèces dissoutes, les concentrations sont égales ; la concentration totale en élément vanadium dissous est de $C_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (en pointillés figurent les droites de l'eau).

Figure 1. Diagramme E-pH partiel du vanadium en solution aqueuse.

1. Identifier les nombres d'oxydation des espèces du vanadium considérées.
2. Attribuer chaque zone du diagramme à une espèce, en justifiant pourquoi deux d'entre elles n'apparaissent pas dans le diagramme (voir annexe).
3. Calculer l'équation de la frontière entre les zones **D** et **G** (voir annexe).
4. D'après les données de l'annexe, déterminer le pKs de V_2O_3 .

¹ M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos *J. Power Sources* **1988**, 22, 59–67.

En augmentant le pH d'une solution, initialement très acide ($\text{pH} = 0$), de l'espèce prépondérante en **A** (Figure 1) un début de précipitation est observé à $\text{pH}_1 = 1.28$; puis une dissolution $\text{pH}_2 = 2.73$

5. Ecrire les 2 équations-bilan pour la dissolution de ce précipité et calculer les 2 constantes d'équilibre $K_{1\text{bis}}$ et $K_{2\text{bis}}$ des réactions associées (on considèrera que la concentration totale en élément vanadium dissous est de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

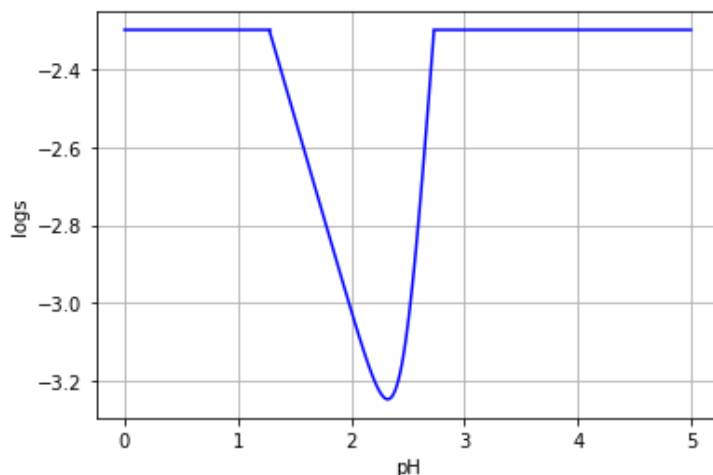


Figure 1bis : courbe $\log(s)$, où s est la solubilité du précipité en fonction du pH.

6. Pour quelle raison cette courbe présente-t-elle un minimum ?
7. ***Déterminer l'équation $\log s = f(\text{pH})$ entre pH_1 et pH_2 .

La variété des nombres d'oxydation du vanadium rend possible des applications dans des systèmes de batteries, et en particulier des batteries à flux rédox (RFB). Le principe est le suivant : deux réservoirs contiennent des solutions où des espèces appartenant à deux couples rédox distincts sont présentes (Figure 2). Le transfert électronique se fait par l'intermédiaire d'électrodes, généralement en carbone, et une membrane semi-perméable fait la connexion électrique entre les deux compartiments, en étant perméable à des ions comme H^+ . Dans le cas du vanadium, les deux compartiments sont occupés par les couples $\text{V}^{+V}/\text{V}^{+IV}$ et $\text{V}^{+III}/\text{V}^{+II}$ en milieu fortement acide.

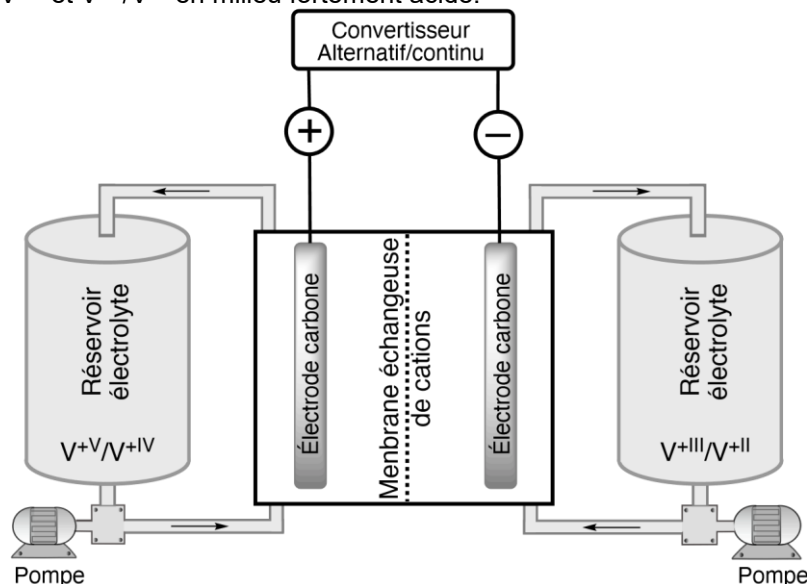


Figure 2. Schéma de principe d'une batterie à flux rédox.

8. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction se produisant dans la batterie, en supposant que les espèces prédominantes sont les mêmes que précédemment (Figure 1, on se placera dans le sens producteur d'énergie). D'après le diagramme E-pH (Figure 1) à quelle réaction parasite pourrait-on s'attendre ?

En fait, cette réaction parasite ne se produit que marginalement, pour des raisons cinétiques.

9. Exprimer la différence de potentiel entre les deux compartiments en fonction des potentiels standard, du pH et des concentrations des différentes espèces du vanadium. Préciser les facteurs susceptibles d'améliorer les performances de la pile.

Des mesures à différentes températures montrent un coefficient de température de la pile ($\frac{d\Delta E^\circ}{dT}$) de l'ordre de $1 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$.

10. Calculer, à 298 K, les valeurs de $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

À volume de réservoir constant, un des moyens de stocker plus d'énergie est d'augmenter la concentration en vanadium dissous. La plupart des systèmes commerciaux fonctionnent avec une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique, dans laquelle les espèces VO_2SO_4^+ et VO_2SO_4^- peuvent être identifiées. Des études ont été menées afin de déterminer la solubilité des espèces de vanadium +IV et +V en solution sulfurique (Figure 3).²

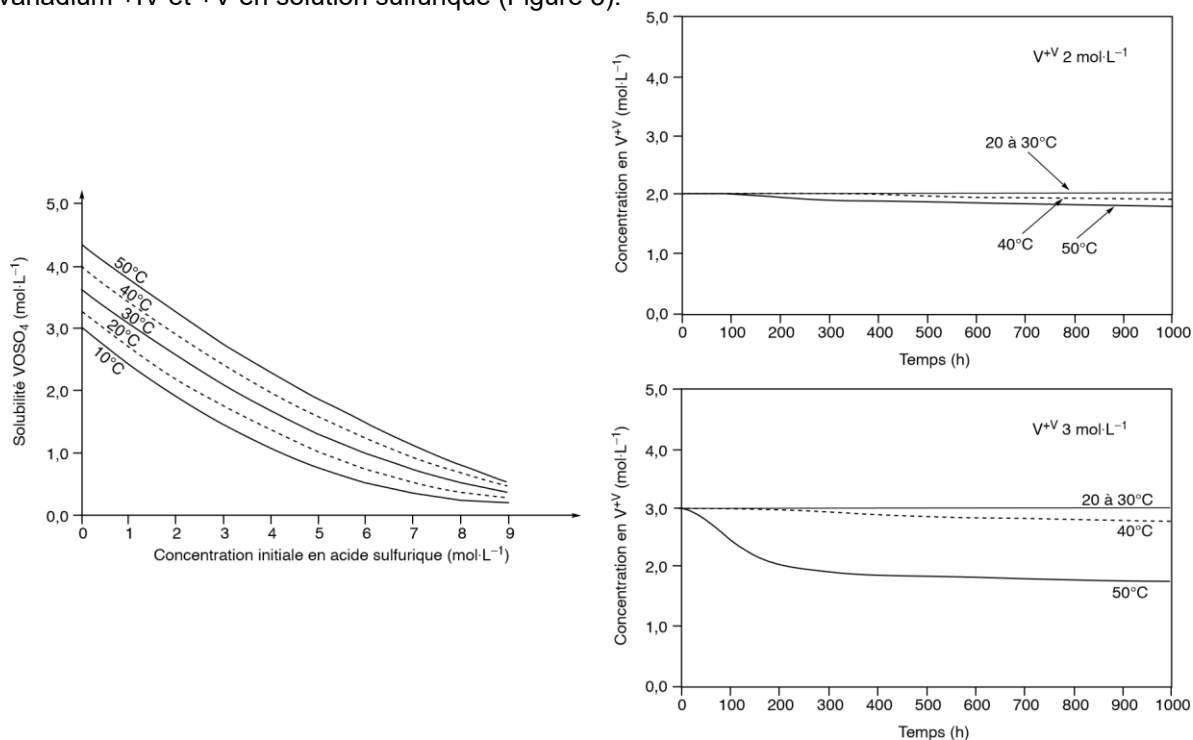


Figure 3. Étude des solubilités d'espèces de vanadium +IV (à gauche) et +V (à droite) en milieu aqueux sulfurique.

11. Discuter la nature des espèces de V^{+IV} et V^{+V} présentes dans une solution d'acide sulfurique, où $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (voir annexe).
12. Commenter l'influence des différents paramètres (Figure 3) et identifier des conditions optimales pour le fonctionnement d'une RFB à base de vanadium (des éléments issus de questions antérieures pourront également être évoqués).

Fonctionnement d'une batterie à flux rédox à base de vanadium

Deux compartiments, reliés électriquement par une membrane semi-perméable, sont considérés, contenant d'un côté $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$, et de l'autre $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$. Les électrodes sont dans les deux cas en carbone et les courbes intensité-potentiel (i - E) ont été enregistrées dans chacun des compartiments au cours d'une charge de la batterie (Figure 4).

² F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos *J. Power Sources* **1998**, 72, 105–110. F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos *J. Power Sources* **2009**, 189, 1212–1219.

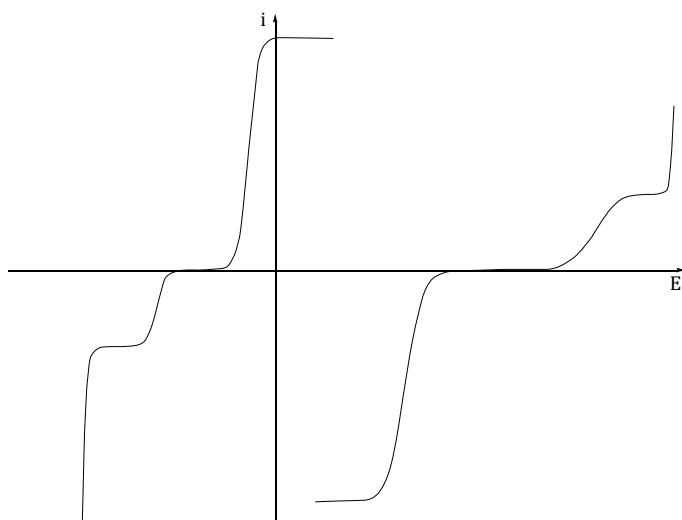


Figure 4. Courbes ($i-E$) acquises dans chacun des deux compartiments au cours d'une charge de la batterie.

13. Schématiser et annoter le montage expérimental permettant d'obtenir de telles courbes.
14. Recopier les courbes de la Figure 4 en indiquant les différentes réactions d'oxydo-réductions qui peuvent se dérouler. Justifier la présence ou l'absence de paliers. Identifier l'anode et la cathode en mode pile.
15. D'après les graphes (Figure 4), que peut-on dire sur la cinétique des couples du vanadium ?
16. Dans le cas où la batterie fonctionne en mode charge, faire apparaître un exemple de tension et de courant aux bornes du montage. Préciser les évolutions qualitatives des courbes ($i-E$) avec le temps (des schémas pourraient utilement étayer le propos).

Une des analyses usuelles pour suivre l'évolution du fonctionnement d'une batterie est la chronopotentiométrie, où le système est soumis à des cycles de charges/décharges. Durant chaque cycle, le courant est maintenu constant (il sera dans notre cas le même, en valeur absolue, entre charges et décharges). S'il est suffisamment faible, le comportement des couples rédox suit à chaque instant la relation de Nernst. Si les pertes sont négligeables, la Figure 5 donne un exemple pour une charge et une décharge.

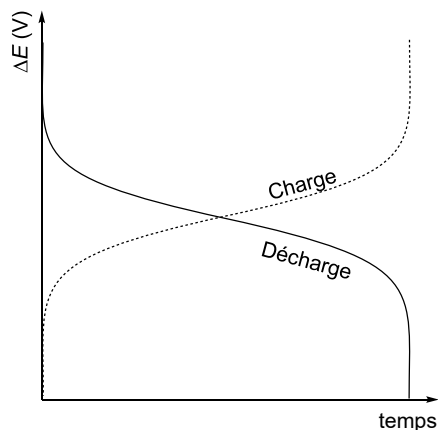


Figure 5. Courbes chronopotentiométriques pour une charge et une décharge.

17. En assimilant les réactions d'oxydo-réductions dans les deux compartiments à de simples transferts monoélectroniques (donc à des réactions élémentaires), exprimer les concentrations des différentes espèces en fonction du courant appliqué, du temps écoulé et du volume du compartiment. On précisera si l'on est dans le cadre d'une charge ou d'une décharge. Les concentrations initiales en réactifs seront notées C_0 (les produits sont supposés absents à l'état initial).
18. En déduire une relation entre la tension appliquée, les potentiels standard, le courant appliqué, le temps écoulé et C_0 . Confirmer les tendances de la Figure 5.

PARTIE II : SYNTHÈSE DE LA (+)-ARTEMISININE

La (+)-artémisinine (**1**) (Figure 10), molécule isolée de la plante *Artemisia annua* (utilisée depuis très longtemps dans la pharmacopée chinoise), est actuellement une des molécules les plus efficace dans la lutte contre le paludisme. Sa synthèse a fait l'objet de multiples publications, dont celle de S. Cook et C. Zhu qui va être étudiée par la suite..³

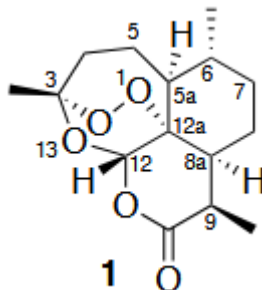
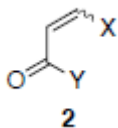


Figure 10. La (+)-artémisinine (**1**)

19. Dénombrer les centres stéréogènes de la (+)-artémisinine (**1**).
20. Déterminer les stéréodescripteurs des centres stéréogènes 6 et 12 de cette molécule.
21. Quel est le sens du préfixe (+) devant le nom de la molécule ? Nommer et décrire en quelques lignes la technique expérimentale permettant la mesure de la grandeur physique associée à ce phénomène.

Le composé de départ de la synthèse⁴ est le composé carbonyle α,β -insaturé **2**, de formule brute C_6H_8O , qui présente les caractéristiques spectroscopiques RMN 1H suivantes :⁴



Signal	δ (ppm) ^a	I^b	Multiplicité ^c
1	2,00–2,04	2	m
2	2,38–2,32	2	m
3	2,43	2	t, $J = 7,2$ Hz
4	6,01	1	d, $J = 10,1$ Hz
5	7,00	1	dt, $J = 10,1$ et $4,2$ Hz

Déplacement chimique. ^b Intégration. ^c m : multiplet, s : singulet, d : doublet, t : triplet.

22. Proposer une structure pour le précurseur **2** et donner son nom en nomenclature systématique.
23. Attribuer chacun des signaux aux différents protons de la molécule **2** (la multiplicité du signal RMN 1H n°5 devra être justifiée).

La synthèse de la (+)-artémisinine (**1**) a été réalisée à partir de l'énone **2** (Schéma 1).⁴

³ C. Zhu, S. P. Cook *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13577–13579.

⁴ C. C. Cosner, P. J. Cabrera, K. M. Byrd, A. M. A. Thomas, P. Helquist *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2071–2073.

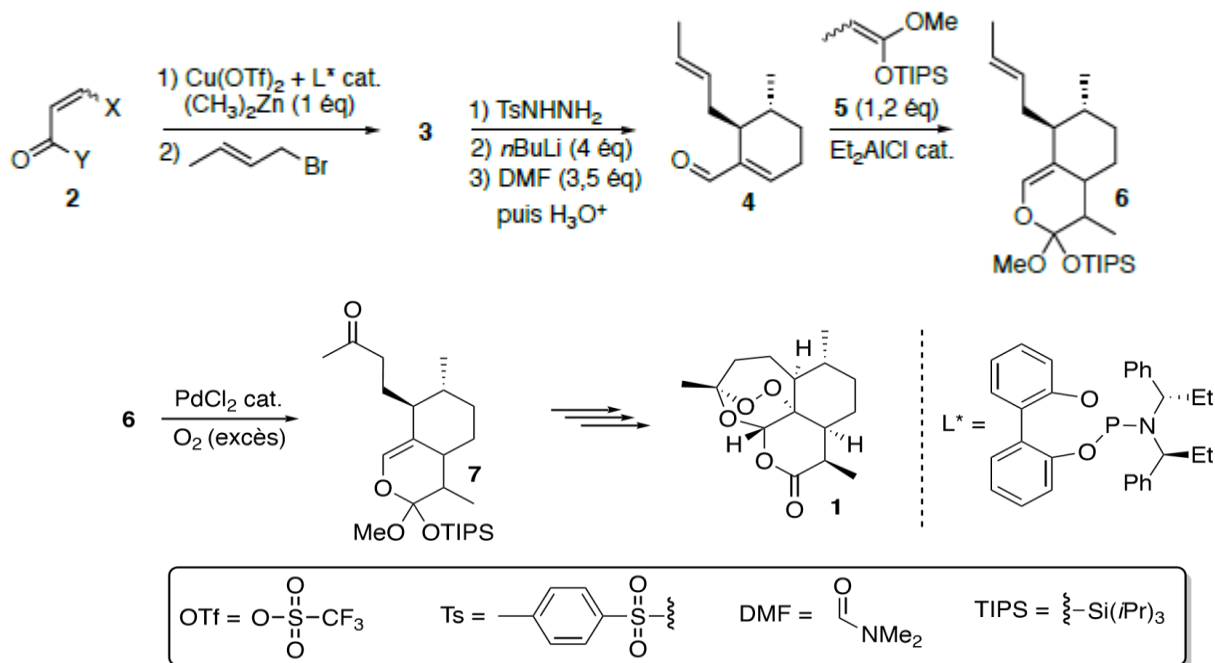


Schéma 1. Synthèse de la (+)-artémisinine (1) à partir de l'énone 2.

La formation de 3 à partir de 2 se fait en deux étapes, menées continûment, dans le toluène anhydre (la réactivité de l'organozincique $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ sera considérée comme similaire à celle d'un organomagnésien). Pour en comprendre le déroulement, les caractéristiques des orbitales frontalières HO et BV de l'énone 2 ont été déterminées par la méthode de Hückel simple (Tableau 1).

Tableau 1. Caractéristiques des orbitales frontalières du précurseur 2.^a

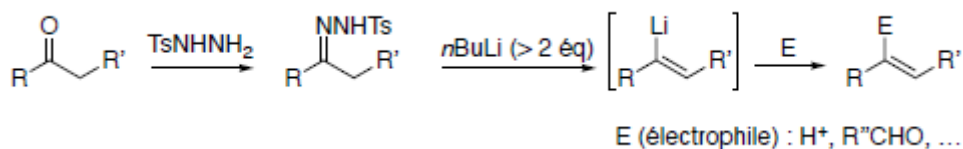
Orbitale	Coefficient sur l'atome n°					
	1	2	3	4	5	6
HO	0,54	-0,068	-0,62	-0,48	0,30	0,043
BV	0,37	-0,56	-0,20	0,66	-0,19	0,16

Chaque coefficient est associé à la contribution d'une orbitale atomique d'axe perpendiculaire au plan moyen de la molécule. X et Y ont été modélisés comme des méthyles.

24. En s'aidant des données (Tableau 1), décrire la réactivité de la molécule 2 dans le contexte de la synthèse (Schéma 1). Proposer un mécanisme réactionnel simplifié justifiant la formation du composé 3 en précisant l'intermédiaire formé à l'issue de la première étape.
25. Préciser le rôle possible du complexe de cuivre et l'origine de la chiralité observée pour le composé 3 ?
26. Le composé 4 a été préparé à partir de 3 via une réaction de Shapiro (Document 1). Proposer un mécanisme réactionnel pour la dernière étape de cette séquence (ajout de DMF puis traitement par H_3O^+).

Document 1. Réaction de Shapiro.⁵

La réaction de Shapiro, ou décomposition de tosylhydrazones, est une réaction dans laquelle une cétone ou un aldéhyde sont convertis en un alcène, via une hydrazone intermédiaire, en présence d'au moins deux équivalents d'un organolithien (la réactivité d'un organolithien sera considérée comme similaire à celle d'un organomagnésien).



L'alcényllithium, intermédiairement formé, est ensuite traité par un électrophile pour conduire à un alcène fonctionnalisé.

27. Pourquoi l'utilisation d'un solvant protique n'est-elle pas possible dans les deux dernières étapes de la formation de 4 (Schéma 1) ?

La synthèse de l'acétal de cétène silylé 5 (Schéma 1), utilisé dans la formation de 6 à partir de 4, a été réalisée à partir de l'acide propanoïque selon la séquence suivante :

- L'acide propanoïque, traité par du chlorure de thionyle (SOCl₂), conduit à la formation de 8 ;
- 8 est traité par du méthanol anhydre, en présence de triéthylamine, pendant 1 heure à température ambiante pour conduire au composé 9 avec un rendement de 90 % ;
- 9 est traité par du diisopropylamidure de lithium (LDA) dans le tétrahydrofurane à -78 °C, puis l'addition de 1 équivalent de chlorure de tri(isopropyl)silyle ((CH₃)₂CH)₃SiCl, TIPSCl) permet de former le composé 5.

5 est obtenu sous forme d'un mélange de deux stéréoisomères, en proportion 3/1 en faveur du plus stable.

28. Écrire l'équation-bilan de la réaction de formation de 8.
 29. Identifier 9 et proposer un mécanisme réactionnel pour sa formation.
 30. Proposer un mécanisme réactionnel justifiant la formation de 5 à partir de 9.
 31. Préciser lequel des stéréoisomères de 5 est le plus stable.
 32. Quel autre produit aurait-il pu se former ?

Afin d'expliquer la formation de l'orthoester 6, les caractéristiques des orbitales frontalières des molécules 4 et 5 sont rassemblées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Caractéristiques des orbitales frontalières des molécules 4 et 5.

Orbitale	Coefficient sur l'atome n°					
	1	2	3	4	5	6
HO	0,46	-0,15	-0,49	-0,56	0,34	0,30
BV	-0,41	0,51	-0,13	-0,63	-0,04	0,21

Orbitale	Coefficient sur l'atome n°			
	1	2	3	4
HO	0,77	0,49	-0,29	-0,25
BV	-0,61	0,75	-0,19	-0,19

⁵ R. H. Shapiro, M. F. Lipton, K. J. Kolonko, R. L. Buswell, L. A. Capuano, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 1811–1814.

33. En utilisant les données du Tableau 2, envisager les réactions susceptibles de se produire entre les deux molécules.
34. Comparer la régiosélectivité prédite dans chaque cas avec celle observée expérimentalement, puis conclure sur le mécanisme concerté susceptible de se produire majoritairement.

En réalité, en l'absence d'acide de Lewis, la réaction ne se fait pas. De plus, les différents stéréoisomères formés invalident l'hypothèse d'un mécanisme concerté.

35. Proposer un mécanisme réactionnel plausible, faisant intervenir l'acide de Lewis Et_2AlCl , pour rendre compte de ces observations.

La réaction permettant le passage de 6 à 7 (Schéma 1) est une réaction de type Wacker, permettant la formation de cétones à partir d'alcènes (Schéma 2).

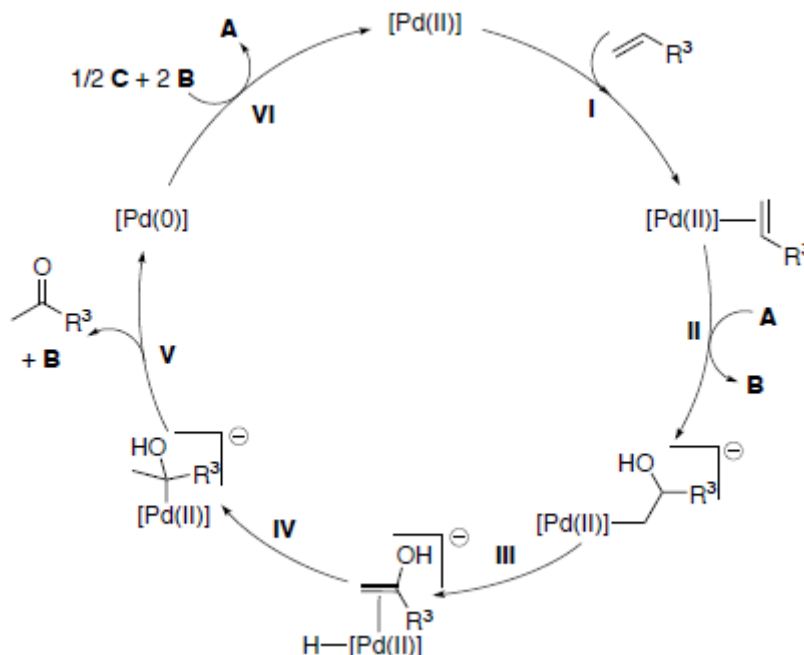


Schéma 2. Cycle catalytique simplifié de la réaction de Wacker.

36. Identifier les espèces A, B et C intervenant dans le cycle catalytique (Schéma 2).
37. Nommer les étapes I, III, IV, V et VI du cycle catalytique.
38. Écrire l'équation-bilan de la réaction.
39. Un second produit minoritaire est obtenu au cours de l'étape d'oxydation de l'orthoester 6 (Schéma 1). Proposer une structure pour ce composé.

L'artémisinine est finalement obtenue par traitement du composé 7, préalablement purifié, d'abord par de l'oxygène singulet formé in situ, puis par agitation en présence d'APTS (TsOH), avec un rendement de 30 % après recristallisation.

40. Sachant que le composé monocyclique 8 (Figure 11) est formé intermédiairement lors du traitement de 7 par l'oxygène moléculaire puis par l'APTS, proposer une suite d'étapes mécanistiques permettant d'aboutir à la formation de 1 à partir de ce précurseur 8.

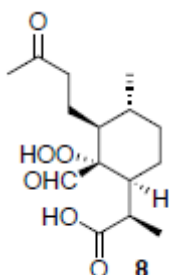


Figure 11. Intermédiaire menant à la formation de la (+)-artémisinine (1).

PARTIE III : UTILISATION DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL

Quelques généralités sur les courbes densité de courant-potentiel

Une électrode indicatrice inattaquable (par exemple de platine) plongée dans une solution contenant un couple Ox/Red échangeant n faradays par mole, aux concentrations respectives [Ox] et [Red], est intégrée à un montage à trois électrodes, qui permet l'enregistrement de la courbe intensité-potentiel. Son potentiel E est imposé par rapport à une électrode de référence et le courant qui la traverse est mesuré dans un circuit comportant une électrode auxiliaire. Le courant est conventionnellement pris comme positif si l'électrode indicatrice fonctionne en anode, comme négatif si elle fonctionne en cathode. L'allure de la courbe expérimentale donnant la densité de courant j ($A.m^{-2}$) en fonction de E est représentée sur la figure 1.

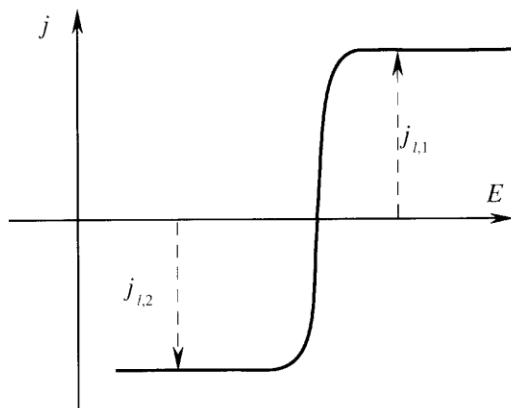


Figure 1

Remarque : on rappelle que dans le cas du tracé de courbes intensité-potentiel à une électrode indicatrice, l'échange d'électrons n'affecte les concentrations des espèces en solution qu'au voisinage immédiat de l'électrode, de telle sorte que les concentrations restent identiques en solution homogène. C'est à cette condition que les tracés peuvent être utilisés à des fins de prévision des phénomènes d'électrolyse, de corrosion ou encore dans ce qui suit pour le suivi d'une réaction de titrage.

41. Quel intérêt pratique y-a-t-il à convertir l'intensité du courant mesuré en densité de courant j ?
42. Pourquoi au regard de la courbe expérimentale le système redox étudié peut-il être considéré comme rapide dans ces conditions opératoires ?
43. Citer les différents modes de transport de la matière à prendre en compte dans une expérience d'électrochimie. Préciser l'utilité d'un électrolyte support.
44. À quels phénomènes physiques est reliée l'existence de deux paliers sur la courbe de la figure 1 ? Que peut-on dire de la concentration à l'interface électrode-solution de l'espèce responsable de la limitation du courant ?
45. Quelle serait l'allure de la courbe $j = f(E)$ en présence de l'oxydant seul ? En présence du réducteur seul ?
46. L'équation de la courbe $j = f(E)$ peut, dans le cas d'un système rapide, se mettre sous la forme :

$$j = \frac{[Red] \exp((1-\alpha)n\phi) - [Ox] \exp(-\alpha n\phi)}{\frac{\exp((1-\alpha)n\phi)}{k_{red}} + \frac{\exp(-\alpha n\phi)}{k_{ox}}} \quad \text{avec } \phi = \frac{F}{RT}(E - E^\circ)$$

E est le potentiel d'électrode traversée par la densité de courant algébrique j ; E° est le potentiel standard du couple Ox/Red qui échange n électrons ; α est un coefficient dit de transfert ($0 < \alpha < 1$) ; k_{ox} et k_{red} sont les coefficients de diffusion respectivement de l'oxydant et du réducteur ; [Ox] et [Red] sont les concentrations respectivement de l'oxydant et du réducteur dans la solution ; on prendra $(RT/nF)\ln 10 = 0,06$ V.

Déterminer le potentiel à courant nul en fonction de E° et des concentrations [Ox] et [Red]. Commenter votre résultat.

47. Donner une expression de $j_{l,ox}$ et $j_{l,red}$, densités de courant limites et les identifier sur la figure 1 (la notation $j_{l,a}$ indique une limitation du courant due à l'espèce a).
48. Déterminer le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, défini comme le potentiel pour lequel $j = \frac{j_{l,1} + j_{l,2}}{2}$. En règle générale, $k_{red} = k_{ox}$; que peut-on en conclure ? Quelle différence y a-t-il avec un système lent ?

Titration des ions Hg(II) par l'EDT

49. On considère le couple $Hg^{2+}(aq)/Hg(l)$ de potentiel standard $E^\circ_1 = 0,80$ V. Interpréter l'allure de la courbe (figure 2) $j = f(E)$ enregistrée pour ce couple à l'aide d'une électrode indicatrice de mercure plongeant dans une solution aqueuse d'ions mercurique Hg^{2+} de concentration 10^{-3} mol.L⁻¹ ? Quelle conclusion peut-on tirer de la figure quant à la rapidité du système $Hg^{2+}(aq)/Hg(l)$?

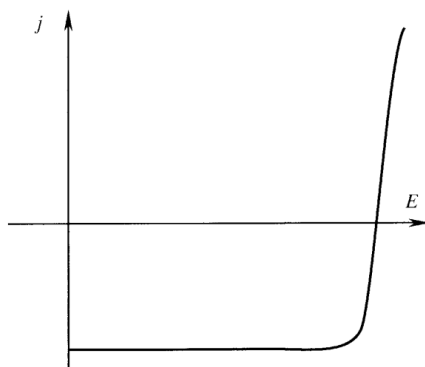
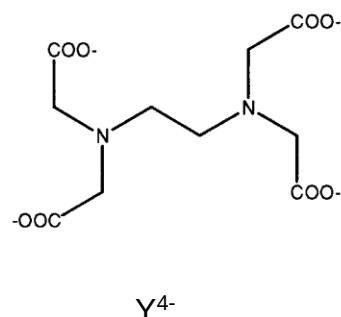


Figure 2



On ajoute progressivement dans la solution d'ions mercuriques, de l'EDTA noté symboliquement Y^{4-} , dont la formule semi-développée est fournie ci-dessus. L'EDTA forme avec l'ion Hg^{2+} un complexe de constante de formation $\beta = 10^{22}$: $Hg^{2+} + Y^{4-} = HgY^{2-}$.

50. Quels sont les sites de complexation de Y^{4-} ? Pourquoi forme-t-il des complexes très stables avec les cations métalliques hexacoordinés ?
51. Quelle est qualitativement l'incidence de la complexation :
- sur l'oxydation du mercure, Y^{4-} étant présent à l'interface ?
 - sur la réduction des ions mercuriques ?
52. Calculer le potentiel standard E°_2 du couple $HgY^{2-}/Hg(l)$. Indiquer pourquoi, en présence de HgY^{2-} en solution, une électrode de mesure est dite indicatrice de la concentration en Y^{4-} .
53. Soit x le degré d'avancement de la réaction précédente tel que $x = \frac{n_{Y^{4-}}}{n_{Hg^{2+}}}$ où $n_{Y^{4-}}$ représente le nombre de mole d'EDTA ajouté et $n_{Hg^{2+}}$ le nombre de mole initial d'ions Hg^{2+} . Quelles sont les espèces prédominantes en solution pour $x = 0$; $x = 0,5$; 1 et $x > 1$? Interpréter l'allure des courbes de la figure 3 obtenues pour différentes valeurs de x . On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu sur les différentes composantes et on précisera l'origine des vagues d'oxydation et de réduction successives.

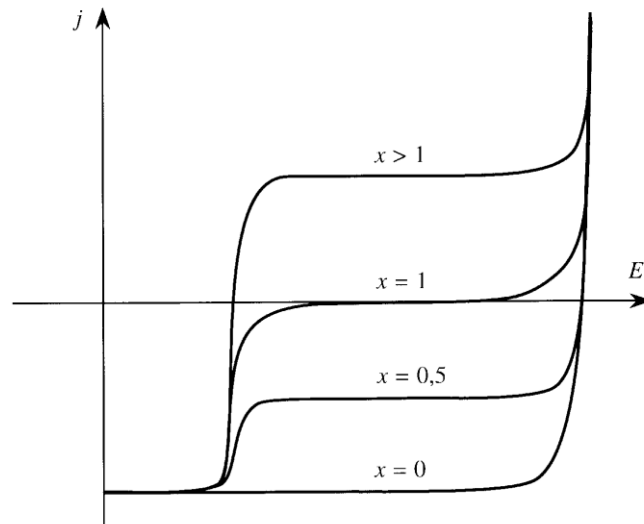


Figure 3

54. Pour suivre le titrage complexométrique, on envisage de mesurer la ddp à courant nul ΔE entre une électrode de référence au calomel, KCl saturé ($E_{ECS} = 0,24 \text{ V}$) et une électrode indicatrice de mercure. Quelle sera l'allure de la courbe de titrage potentiométrique $\Delta E = f(x)$? On indiquera l'amplitude approximative du saut de potentiel autour du point d'équivalence. On négligera la dilution.

Fin de l'épreuve

Annexes

Annexe 1. Constantes usuelles et approximation de calculs.

Constante de Faraday : $F \approx 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Vitesse de la lumière : $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

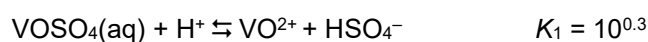
Constante de Planck : $h \approx 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Il sera considéré que : $\frac{RT}{F} \times \ln x \approx 0,06 \times \log x$ à 298K ; $10^{-1,44} = 3,6 \cdot 10^{-2}$; $\log(3,6 \cdot 10^{-2}) = -1,4$;
 $\log(2) = 0,3$; $10^{-6,76} = 1,7 \cdot 10^{-7}$; $\log(1,7 \cdot 10^{-7}) = -6,8$

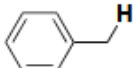
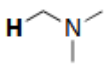
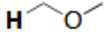
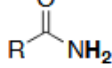
Annexe 2. Potentiels standards.

Couple	$V^{2+}/V_{(s)}$	V^{3+}/V^{2+}	$H^+/H_{2(g)}$	$VO^{2+}/V_2O_3(s)$	$V_2O_4(s)/V_2O_3(s)$	VO^{2+}/V^{3+}	VO_2^+/VO^{2+}	$O_{2(g)}/H_2O$
$E^0 \text{ (V)}$	-1,13	-0,35	0,00	0,05	0,30	0,44	1,00	1,23

Annexe 3. Constantes d'équilibres.



Annexe 4. RMN 1H (gamme de déplacements chimiques).⁶

Proton	$\delta \text{ (ppm)}$
	0,8–1,3
	1,5–2,4
	2,3–2,9
	2,3–3,7
	3,4–4,2
	4,5–7,2
	6,5–9,0
	9,0–10,5
	6–12

⁶ E. Prestsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 4 edn. 2009.