

La réaction parasite possible est l'oxydation de V^{2+} par H_2O car V^{2+} est en-dessous de la zone de stabilité thermodynamique de l'eau : $2 \text{V}^{2+} + 2 \text{H}^+ = 2 \text{V}^{3+} + \text{H}_2(\text{g})$

9. Différence de potentiel entre les deux compartiments :

$$\Delta E = E(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - E(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = E^{\circ}(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) + 0,06 \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}] c^{\circ 2}} - E^{\circ}(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) - 0,06 \cdot \log \frac{[\text{V}^{3+}]}{[\text{V}^{2+}]}$$

$$\Delta E = E^{\circ}(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - E^{\circ}(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) + 0,06 \cdot \log \frac{[\text{V}^{2+}] [\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}] [\text{V}^{3+}]} - 0,12 \text{pH}$$

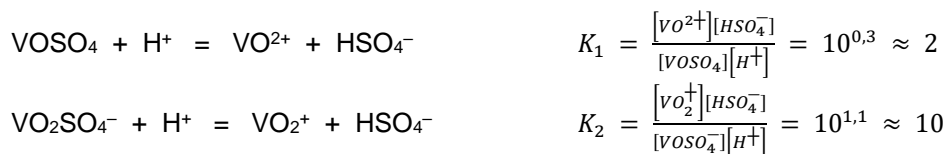
$E^{\circ}(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - E^{\circ}(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+})$ est une constante qui ne dépend que de T.

Plus le pH est faible, plus la fem augmente.

$$\begin{aligned} 10. \Delta rG^{\circ} &= F(E^{\circ}_2 - E^{\circ}_7) = -n F \Delta E^{\circ} = -F (E^{\circ}(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) - E^{\circ}(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+})) = -10^5 (1,00 + 0,35) \\ \Delta rG^{\circ} &= -1,35 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Et } \frac{d\Delta_r G^{\circ}}{dT} &= -\Delta_r S^{\circ} = -F \frac{d\Delta E^{\circ}}{dT} \quad \text{donc} \quad \Delta_r S^{\circ} = F \frac{de^{\circ}}{dT} = 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r H^{\circ} &= \Delta_r G^{\circ} + T \Delta_r S^{\circ} = -1,35 \cdot 10^5 + 300 \times 10^2 = -1,05 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

11. Dans la solution se produisent les deux réactions de complexation :



Dans une solution d'acide sulfurique, où $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$\frac{[\text{VO}^{2+}]}{[\text{VO} \text{SO}_4]} = 10^{0,3} \approx 2 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}_2 \text{SO}_4^-]} \approx 10$$

⇒ L'espèce majoritaire présente au nombre d'oxydation (+V) est VO_2^+ (10 fois plus concentré) et pour le nombre d'oxydation (+IV) les deux espèces VO^{2+} et $\text{VO} \text{SO}_4$ sont en concentrations similaires dans un rapport égal à 2.

12. Le système V(V)/V(IV) constitue la cathode (pôle +) de la pile. Il faut donc que le potentiel de ce couple soit le plus haut possible afin d'obtenir la plus grande fem de pile, c'est-à-dire que le rapport des concentrations $[\text{V(V)}]/[\text{V(IV)}]$ soit le plus grand possible. (En effet ΔE est liée à $\log \frac{[\text{V}^{2+}] [\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}] [\text{V}^{3+}]}$ soit $\log \frac{[\text{V(+II)}] [\text{V(+V)}]}{[\text{V(+IV)}] [\text{V(+III)}]}$).

Cahier des charges :

- $[\text{V(+V)}]$ maximale
- $[\text{V(+IV)}]$ minimale

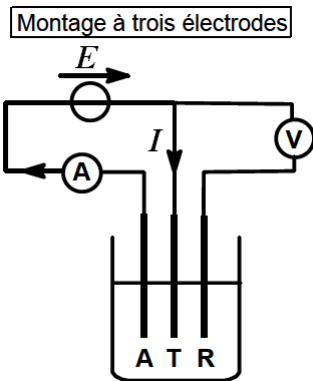
⇒ Pour maximiser $[\text{V(+V)}]$ il faut travailler à 20-30°C et plutôt avec une concentration initiale à 2 mol/L pour que l'effet du temps ait peu d'impact sur $[\text{V(+V)}]$ donc sur la fem ΔE .

⇒ Pour minimiser $[\text{V(+IV)}]$, il faut que la solubilité soit minimal donc plutôt à basse T et une concentration en H_2SO_4 élevée.

On propose donc de travailler avec une concentration en acide sulfurique H_2SO_4 de l'ordre de 2 mol.L⁻¹ ce qui permet d'avoir un pH très faible, $[\text{V(+V)}]_0 = 2 \text{ mol/L}$ et à température ambiante de 20°C.

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

13. On utilise un montage à trois électrodes : travail T, auxiliaire A (contre-électrode) et référence R.



14.

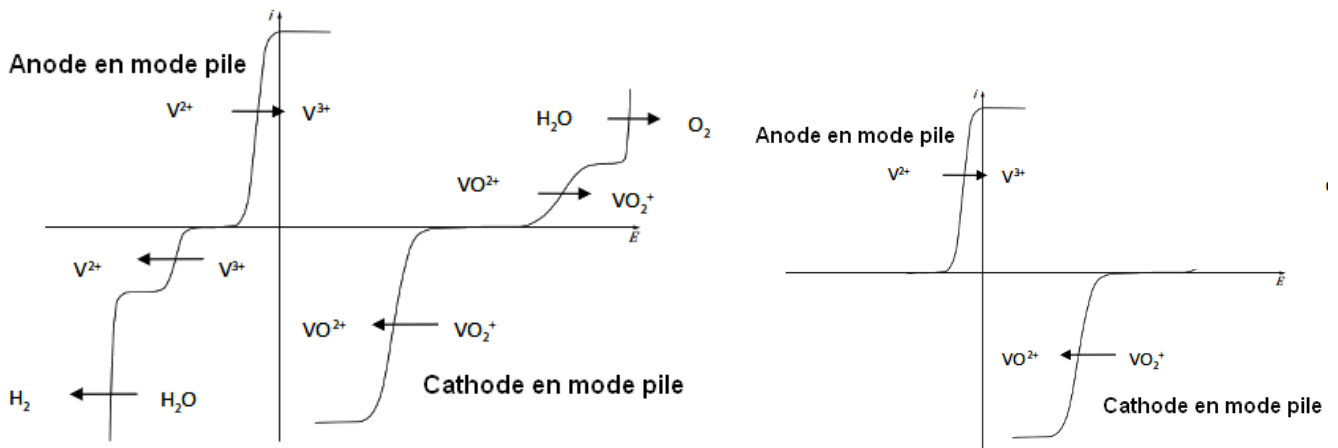
Anode compartiment gauche				Cathode compartiment gauche			
	E_N	R/L	Pal		E_N	R/L	Pal
$VO_2^+ + H_2O \rightarrow VO_2^{2+} + 2 H^+ + 1 e^-$	≈ 1	L	Oui	$VO_2^+ + 2 H^+ + 1 e^- \rightarrow VO_2^{2+} + H_2O$	≈ 1	L	O
$H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	≈ 1.23	L	NON	$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	≈ 0	L	N

Anode compartiment droite				Cathode compartiment droite			
	E_N	R/L	Pal		E_N	R/L	Pal
$V^{2+} \rightarrow V^{3+} + 1 e^-$	≈ -0.35	R ?	Oui	$V^{3+} + 1 e^- \rightarrow V^{2+}$	≈ -0.35	R ?	O
$H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	≈ 1.23	L	NON	$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	≈ 0	L	N

L'absence de palier **de diffusion** est observée pour les deux couples rédox de l'eau car il n'existe pas de limite d'intensité due au phénomène de diffusion pour le solvant. A l'inverse, pour les solutés non issus du solvant, un trop grand courant, engendre une consommation totale des soluté au voisinage de l'électrode, la vitesse globale est alors limitée par la diffusion.

En mode pile, l'anode est le pôle - donc de potentiel le plus faible et la cathode est le pôle + donc de potentiel le plus élevé.

15.

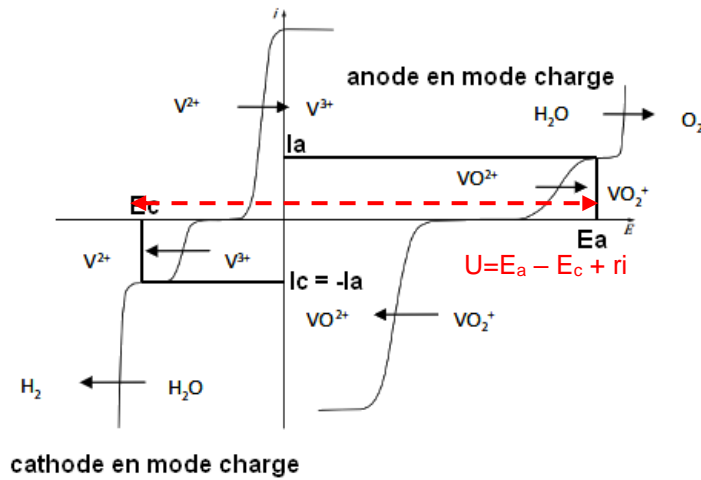


Les **deux couples du vanadium sont lents** car pour chacun il existe un intervalle de potentiels dans laquelle l'intensité est nulle, ce qui nécessite des surpotentiels cinétiques minimums avant le passage d'un courant.

Rmq : Ceci n'était pas prévisible pour le couple V^{3+}/V^{2+} car il n'y a qu'un échange d' e^- et aucun changement structural entre l'oxydant et le réducteur.

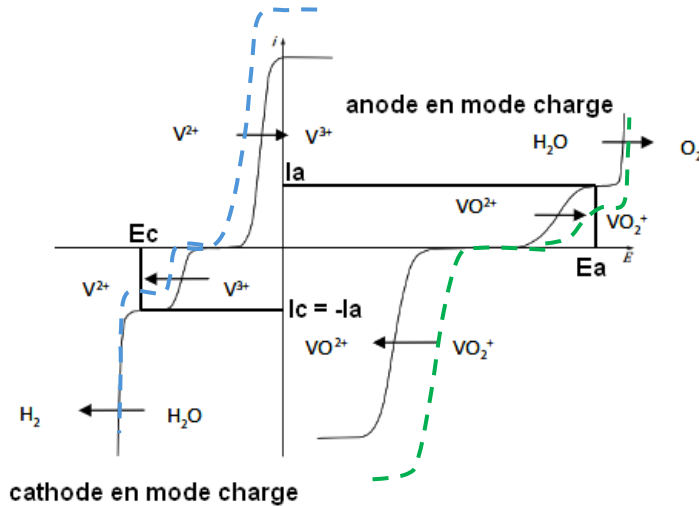
16. En mode charge, c'est-à dire récepteur, l'anode et la cathode sont inversées par rapport à **15**.

On peut indiquer les potentiels des deux électrodes situées sur les paliers de diffusion ainsi que les intensités anodiques et cathodiques telles que : $i_c = -i_a$.

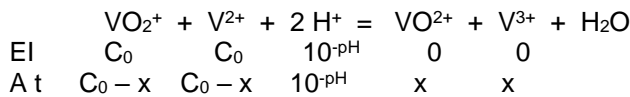


En charge, la réaction est inversée par rapport à celle de la pile : $VO_2^+ + V^{3+} + H_2O \rightarrow VO_2^+ + V^{2+} + 2 H^+$

- $[VO_2^+] \searrow [VO_2^+] \nearrow \Rightarrow i_{sat,a} \searrow$ et $i_{sat,c} \nearrow$ de plus $E_N \nearrow$
- $[V^{3+}] \searrow$ et $[V^{2+}] \nearrow \Rightarrow i_{sat,a} \nearrow$ et $i_{sat,c} \searrow$ de plus $E_N \searrow$



17. Lors de la décharge, en fonctionnement générateur, l'équation-bilan est (pour l'échange de 1 e⁻) :

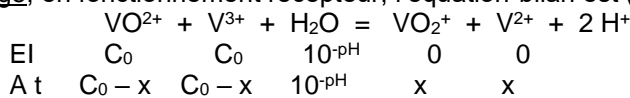


En notant n_e le nombre de moles d'électrons échangées, l'avancement volumique est alors :

$$x = \xi/V = n_e/V = Q/(FV) = i\Delta t/(FV)$$

$$[VO_2^+] = [V^{2+}] = C_0 - i\Delta t/FV \text{ et } [VO_2^+] = [V^{3+}] = i\Delta t/FV$$

Lors de la charge, en fonctionnement récepteur, l'équation-bilan est (pour l'échange de 1 e⁻) :



L'expression de l'avancement volumique reste la même : $x = \xi/V = n_e/V = Q/(FV) = i\Delta t/(FV)$

$$[VO_2^+] = [V^{2+}] = i\Delta t/FV \text{ et } [VO_2^+] = [V^{3+}] = C_0 - i\Delta t/FV$$

18. En reprenant l'expression de 9, en mode décharge, on obtient :

$$\Delta E = E^0(VO_2^+/VO_2^+) - E^0(V^{3+}/V^{2+}) + 0,06 \log \frac{(C_0 - x)^2}{x^2} - 0,12pH$$

$$\Delta E = E^0 \left(VO_2^+ / VO^{2+} \right) - E^0 \left(V^{3+} / V^{2+} \right) + 0,12 \log \left(\frac{C_0 FV}{it} - 1 \right) - 0,12 pH$$

A $t = 0$ ($x = 0$), et à l'instant où la batterie est totalement déchargée ($x = C_0$), ΔE tend vers plus ou moins l'infini : on observe deux asymptotes verticales.

Entre ces deux instants, on observe une allure de courbe logarithmique avec un point d'inflexion pour $x = C_0/2$. En mode charge, on obtient une expression analogue et une allure de courbe symétrique à la décharge :

$$\Delta E = E^0 \left(VO_2^+ / VO^{2+} \right) - E^0 \left(V^{3+} / V^{2+} \right) - 0,12 \log \left(\frac{C_0 FV}{it} - 1 \right) - 0,12 pH$$

PARTIE 2 : SYNTHÈSE DE LA (+)-ARTEMISININE MINES-PONTS PC 2023

19. On dénombre 7 centres stéréogènes : **C3 - C5a - C6 - C8a - C9 - C12 - C12a.**

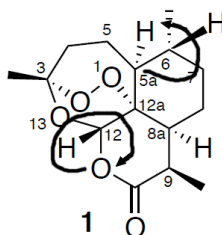
20. D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog, on détermine les ordres de priorité suivant :

Carbone C₆ : C_{5a} (C, C, H) > C₇ (C, H, H) > CH₃ > H

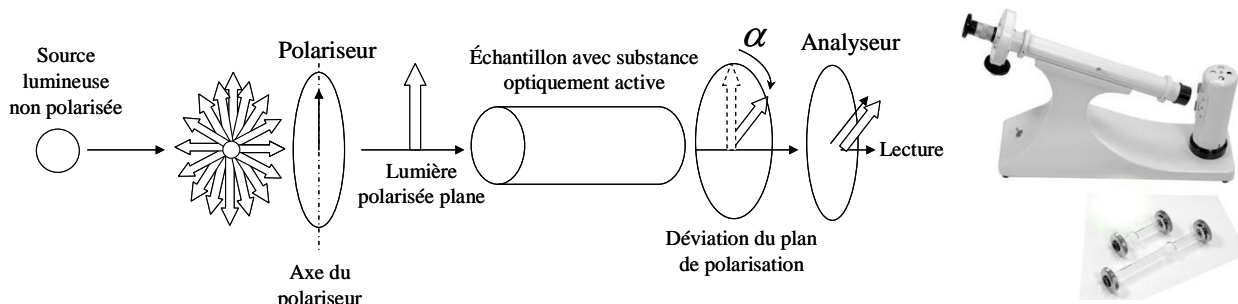
configuration R (H devant)

Carbone C₁₂ : O-C(O, (O), C₉) > O₁₃-C₃(O, C, C) > C_{12a} > H

configuration S (H devant)



21. Le préfixe (+) signifie que la molécule **est dextrogyre** : la molécule est optiquement active : elle dévie le plan de polarisation de la lumière vers la droite pour un expérimentateur qui reçoit la lumière.



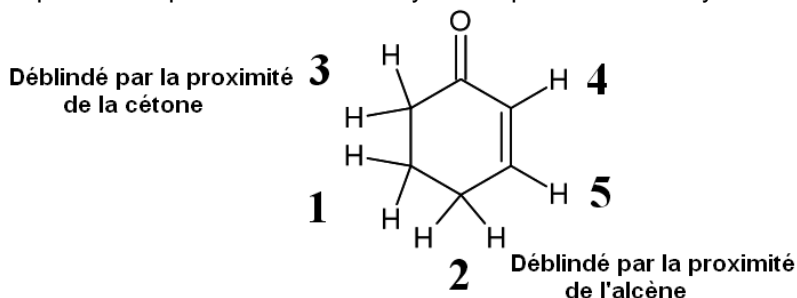
La technique expérimentale permettant la mesure de la grandeur physique associée est la polarimétrie. Elle permet, à l'aide d'un polarimètre de Laurent, constitué d'un polariseur et d'un analyseur, de mesurer le pouvoir rotatoire de la molécule.

Celui-ci est donné par la loi de Biot : $\alpha = [\alpha]_0 \ell c$

- α est le pouvoir rotatoire de la molécule en solution
- $[\alpha]_0$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la molécule
- ℓ est la largeur de la cuve
- c est la concentration de la molécule

22. Le composé C₆H₈O possède : $N_i = \frac{1}{2} (2 \times 6 + 2 - 8) = 3$ insaturations.

La partie carbonyle α, β -insaturé de **2**, comporte 2 doubles liaisons donc 2 insaturations. La troisième insaturation correspond alors probablement à un cycle ce qui conduit à la cyclohex-2-énone :



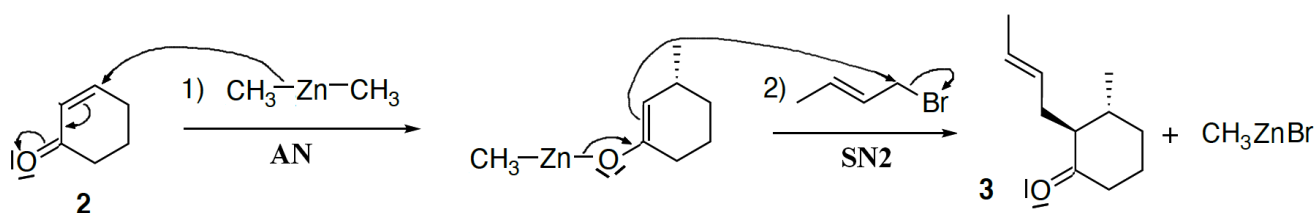
23. L'attribution des signaux RMN est indiquée sur la formule ci-dessus à partir des déplacements chimiques et des multiplicités.

	2H ₁ couplés à 2H ₂ et 1H ₅ , d'où le multiplet, et déblindés par C=C en α
	2H ₂ couplés à 2H ₁ et 2H ₃ d'où le multiplet et déblindés par C=C et C=O sur les C en β
	2H ₃ couplés à 2H ₂ d'où le triplet, et déblindés par la cétone en α
	1H ₄ très déblindé par la fonction alcène qui le porte et par la cétone en α, couplé à 1H ₅ d'où le doublet
	1H ₅ couplé à 1H ₄ (J=10,1) d'où le doublet et à 2H ₁ (J=4,2<10) d'où le détriplement du doublet. Très déblindé par l'alcène.

En particulier, le proton 5 est le plus déblindé en raison de l'effet mésomère attracteur du carbonyle, et il est dédoublé par le proton 4 et détriplé par les deux protons 1 avec lesquels il présente deux constantes de couplage ³J_{H-H} différentes.

24. On se place sous contrôle frontalier et on utilise le th. De Fukui. La molécule 2 qui joue le rôle d'électrophile, va interagir par sa BV dont le coefficient le plus grand se trouve sur le carbone 4. L'organozincique qui joue le rôle de nucléophile va interagir par sa HO.

Le recouvrement sera donc maximal **sur le carbone 4**. La première étape est une addition 1,4 qui forme un carbanion énolate qui est alkylé lors de la seconde étape. La stéréospécificité de la réaction peut se déduire de la structure du composé 4 :



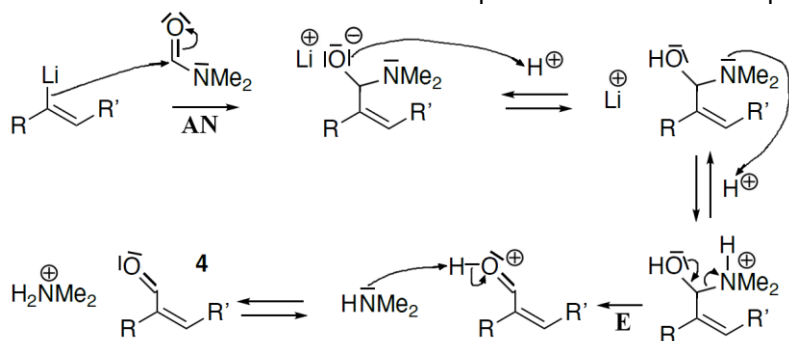
La 2nde étape peut être une S_N1 car le C⁺ est stabilisé mais aussi une S_N2 si la réaction est menée dans l'éther solvant aprotique.

25. Le complexe de cuivre permet de renforcer la régiosélectivité de l'addition 1,4 sur l'énone en complexant l'oxygène ce **qui renforce l'électrophilie** du carbone 4. C'est un **catalyseur**.

La chiralité observée pour le composé 3 (visible dans le composé 4) au niveau du groupe méthyle est due à la présence de L*, ligand chiral qui joue le rôle d'inducteur asymétrique.

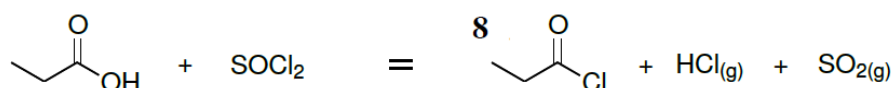
La fixation de CH₂-CH=CH-CH₃ en anti du méthyle s'explique par l'encombrement stérique du CH₃ lors de la substitution de l'énoate sur le dérivé bromé.

26. Mécanisme de la dernière étape de la réaction de Shapiro sur la formule simplifiée :

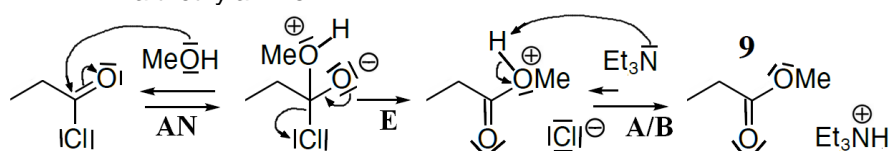


27. Un solvant protique réagirait totalement avec le butyllithium ou avec l'alcényllithium, qui sont des bases fortes ayant un pK_a de l'ordre de 50, selon AH + RLi → Ali + RH

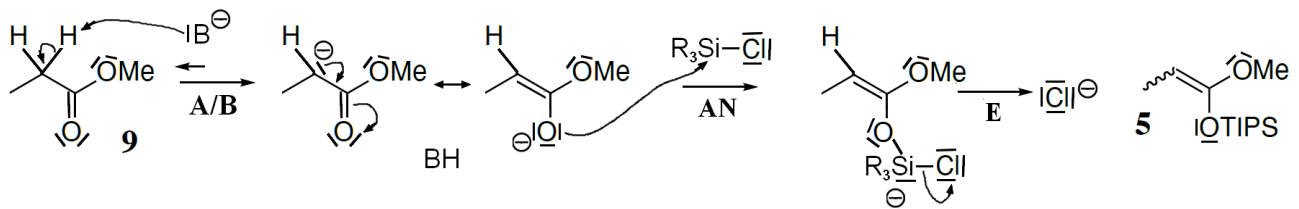
28.



29. La réaction de 8 avec le méthanol conduit à la formation d'un ester. L'acide formé est neutralisé par la triéthylamine :

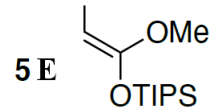


30. On note B⁻ la base forte LDA (pKa = 35).



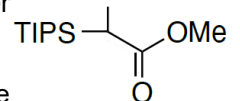
Rmq : La réaction de l'énolate sur R₃SiCl n'est pas au programme : on peut donc proposer :

- AN + E, car Si peut être hypervalent
- E+ AN : S_N1 par analogie avec les halogénoalcane tertiaires
- S_N2 en 1 seule étape



31. Le stéréoisomère de 5 le plus stable est le diastéréoisomère de **configuration E** qui présente le moins de gêne stérique :

32. Le composé 5 est obtenu par une O-silylation, mais comme le carbanion énolate de l'ester est ambident, on aurait pu aussi obtenir le produit de C-silylation :



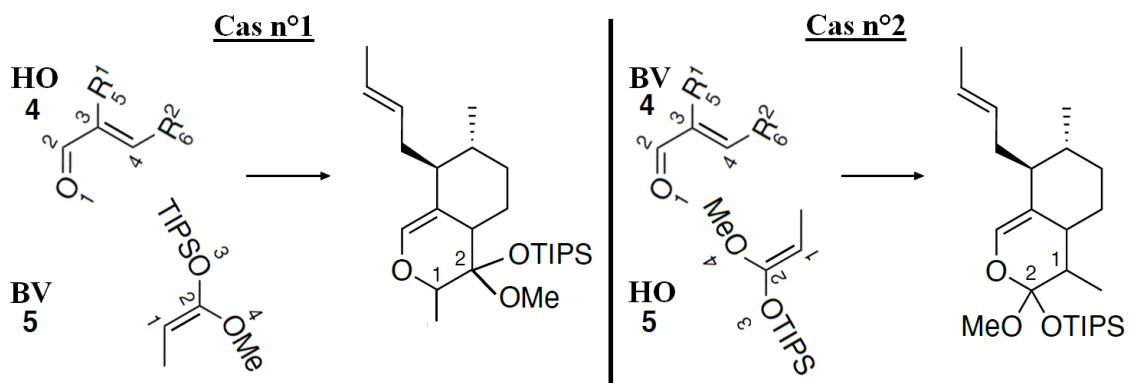
33. Le composé 4 possède un système conjugué de 4 électrons π qui peut conduire à une réaction de Diels-Alder avec le composé 5 qui comporte un alcène à 2 électrons π.

On considère cette réaction sous contrôle orbitalaire : on applique le th. De Fukui

Comme on ne dispose pas des énergies des orbitales frontalières, on peut envisager deux cas d'interaction.

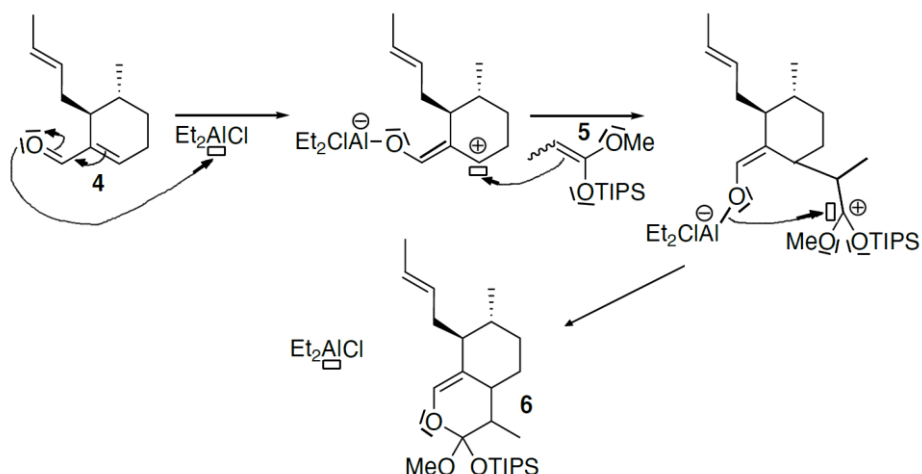
Cas n°1 : si la HO₄ interagit avec la BV₅, alors le recouvrement maximal sera observé entre les plus gros lobes, soient ceux des **carbones 4 de 4 et 2 de 5**.

Cas n°2 : si la BV₄ interagit avec la HO₅, alors le recouvrement maximal sera observé entre les plus gros lobes, soient ceux des **carbones 4 de 4 et 1 de 5**.



34. On observe expérimentalement la formation du produit 6 correspondant au cas n°2, ce qui était prévisible car le composé 4 possède un groupement carbonyle mésomère attracteur donc il joue le rôle d'électrophile car il a une BV₄ basse en énergie contrairement au composé 5 qui a deux oxygènes conjugués avec l'alcène qui ont un effet mésomère donneur ce qui conduit à une HO₅ haute en énergie.

35. Addition non concertée catalysée par l'acide de Lewis Et₂AlCl :



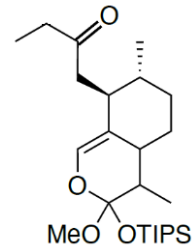
36. L'espèce A est l'eau H₂O, l'espèce B est le proton H⁺ et l'espèce C est le dioxygène O₂.

37. Les différentes étapes du cycle sont les suivantes :
- I Complexation (ou association) de l'alcène
 - III Elimination NON réductrice ou désinsertion
 - IV migration insertion 1,2
 - V élimination réductrice
 - VI oxydation du complexe de platine

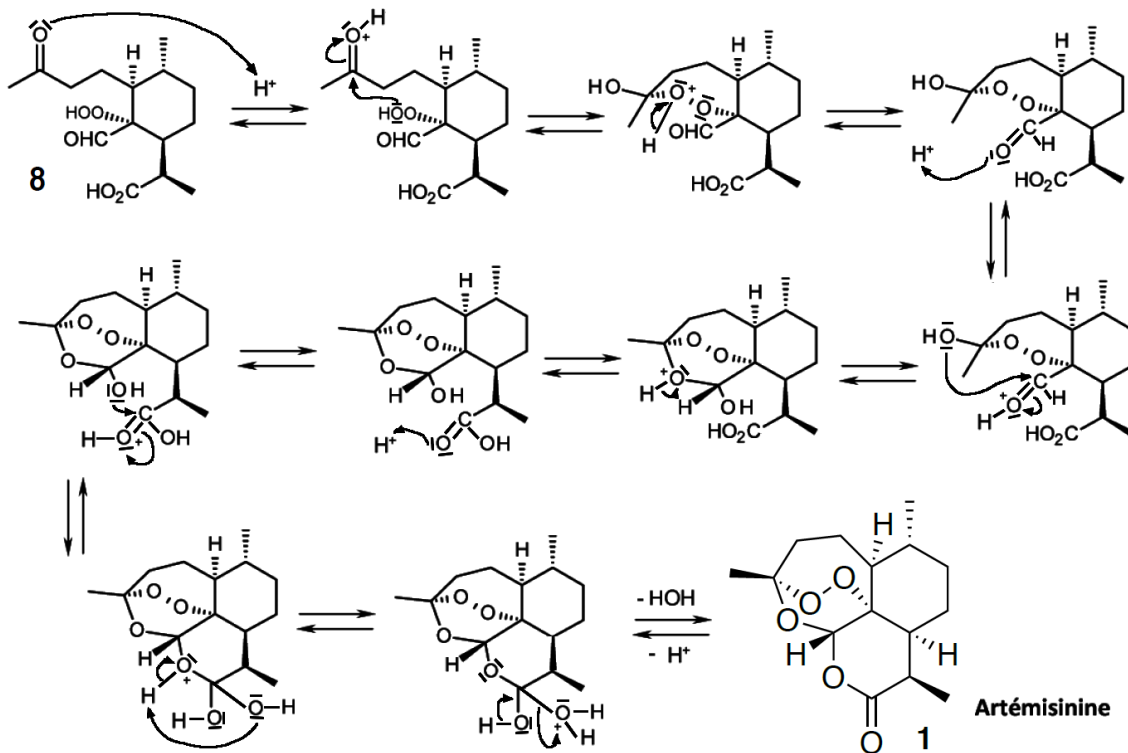
38. L'équation-bilan est : $\text{CH}_2=\text{CH-R} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{-CO-R}$

soit $6 + 1/2 \text{O}_2 = 7$

39. L'oxydation peut se produire sur l'autre carbone de l'alcène ce qui conduit à une cétone régioisomère :



40. Trois réactions intramoléculaires : deux acétalisations suivies d'une estérification :



PARTIE III : UTILISATION DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL X-ENS

41. L'intensité mesurée i dépend de la surface de l'électrode. Or $j = i/S$, cela rend donc les grandeurs moins dépendantes des conditions opératoires donc plus "intrinsèques" puisqu'elles ne dépendent plus de la surface des électrodes.

42. Dès que le potentiel est différent du potentiel de Nernst ($E_N = E_{TD}$ potentiel d'équilibre), le courant n'est plus nul : l'oxydation et la réduction sont donc rapides hors équilibre : **le système est rapide**.

Rmq : les surtensions de seuil sont donc nulles.

43. Il existe 3 modes de transfert de matière :

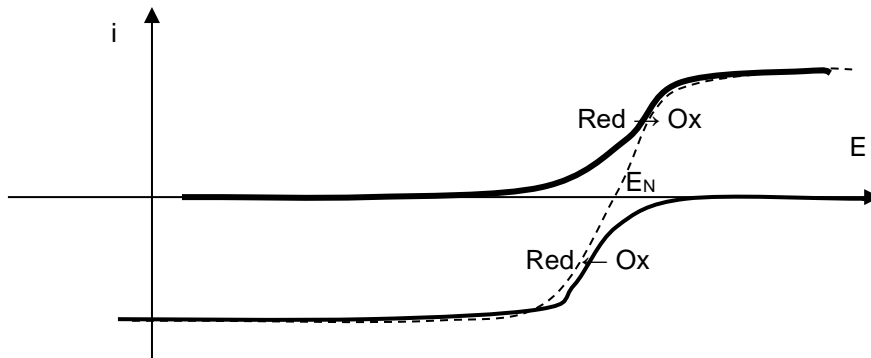
- Convection
- Migration
- **Diffusion** : ce dernier mode très lent peut limiter l'apport de matière au niveau de l'électrode.

L'électrolyte support assure l'essentiel du **transport de charges par migration des ions dans la solution** ; on peut ainsi négliger la migration des espèces électroactives. L'électrolyte support sert aussi à diminuer les pertes par effet joule, en **augmentant la conductance** (ou encore en **diminuant la résistance**) de la solution.

44. Les paliers encore appelés courants de saturation ou **courants limites de diffusion**. Quand les courants sont élevés, la consommation du réactif au niveau de l'électrode est très importante $[\text{Red}]_{\text{anode}} \rightarrow 0 \text{ mol/L}$ et $[\text{Ox}]_{\text{cathode}} \rightarrow 0 \text{ mol/L}$. La vitesse de réaction n'est plus limitée par le transfert électronique mais par le transfert de matière par diffusion.

45. Si on a que Ox ($[Red] \rightarrow 0$) alors $E_N \rightarrow +\infty$ et seule la réduction $Ox \rightarrow Red$ peut avoir lieu : branche cathodique (en trait plein)

Si on a que Red ($[Ox] \rightarrow 0$) alors $E_N \rightarrow -\infty$ et seule l'oxydation $Red \rightarrow Ox$ peut avoir lieu : branche anodique (en trait plein épais)



Rmq : lorsque Red et Ox sont présents le potentiel de Nernst est bien défini et $i_{global} = i_a + i_c$ correspond à la courbe en pointillé.

46. Quand $j = 0$, le numérateur est nul $\Rightarrow [Red] \exp((1 - \alpha)n\phi) = [Ox] \exp(-\alpha n\phi)$

Soit $\exp(n\phi) = \frac{[Ox]}{[Red]}$ et $\phi = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) = \frac{F}{RT} (E - E^\circ)$

D'où quand $j = 0$, $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) = E_N = E_{TD}$

On retrouve bien les **conditions d'équilibre électrochimique** : $i = 0$ et $E = E_{Nernst} = E_{TD}$.

47. On cherche $j_{l,1} = \lim_{E \rightarrow +\infty} j$

Or quand $E \rightarrow +\infty$, $\exp(-\alpha n\phi) \rightarrow 0$

Et $j_{l,1} = k_{red}[Red]$

De même $j_{l,2} = \lim_{E \rightarrow -\infty} j$ et quand $E \rightarrow -\infty$, $\exp((1 - \alpha)n\phi) \rightarrow 0$

D'où $j_{l,2} = -k_{ox}[Ox]$

48. On cherche E ou Φ tq $j = (j_{l,1} + j_{l,2})/2$

Soit $\frac{k_{red}[Red] - k_{ox}[Ox]}{2} = \frac{[Red] \exp((1 - \alpha)n\phi_{1/2}) - [Ox] \exp(-\alpha n\phi_{1/2})}{D}$, D étant le dénominateur

Par identification des termes en $[Red]$ puis en $[Ox]$ on a :

$$\begin{cases} \frac{k_{red}}{2} = \frac{\exp((1 - \alpha)n\phi_{1/2})}{D} & (1) \\ \frac{k_{ox}}{2} = \frac{\exp(-\alpha n\phi_{1/2})}{D} & (2) \end{cases}$$

Soit (1)/(2) : $\frac{k_{red}}{k_{ox}} = \frac{\exp((1 - \alpha)n\phi_{1/2})}{\exp(-\alpha n\phi_{1/2})} = \exp(n\phi_{1/2})$

D'où $\phi_{1/2} = \frac{F}{RT} (E_{1/2} - E^\circ) = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{k_{red}}{k_{ox}} \right)$

Et $E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{k_{red}}{k_{ox}} \right)$

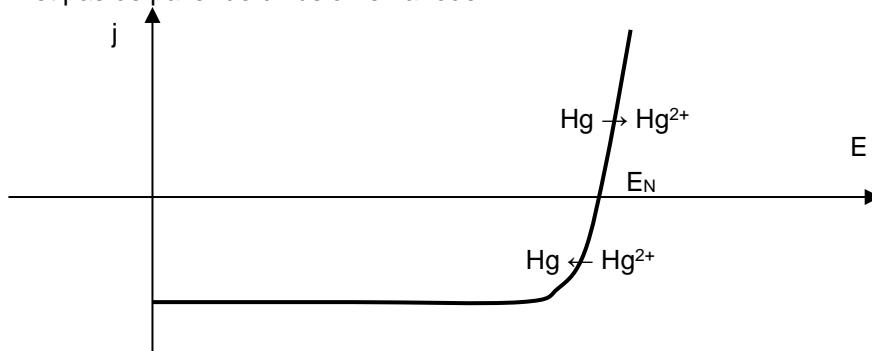
Si $k_{red} = k_{ox}$, le potentiel de $1/2$ vague vaut E° .

Dans le cas d'un système lent, le positionnement des courbes anodiques et cathodiques dépend aussi de phénomènes cinétiques (surtensions) et dans ce cas, **le potentiel de demi-vague est différent du potentiel standard**.

49. Le couple est rapide (cf. 8)

Pour la réduction $Hg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Hg(l)$, $Hg^{2+}(aq)$ étant aqueux, j est limité par la diffusion à partir d'une certaine valeur et il existe un palier de diffusion.

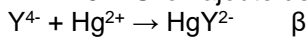
Pour l'oxydation $Hg(l) \rightarrow Hg^{2+}(aq) + 2 e^-$, $Hg(l)$ constitue l'électrode elle-même, il n'y a donc pas d'effet diffusif et pas de palier de diffusion en anode.



50. Y^{4-} est hexadentate : les sites de fixation sont les 4 O^- et les 2 N.

Il forme donc des complexes stables octaédriques avec des cations hexacoordinés, on parle d'effet chelate.

51. Si on ajoute des Y^{4-} , on observe la réaction suivante :

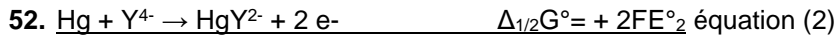


Les Hg^{2+} sont donc consommés et E_N diminue.

Or plus E_N est faible, plus la solution est réductrice :

- le pouvoir réducteur de Hg augmente et l'oxydation du Hg est favorisée ;
- le pouvoir oxydant de Hg^{2+} diminue et la réduction de Hg^{2+} est plus difficile.

Rmq: on retrouve les lois de déplacement d'équilibre : si on consomme Hg^{2+} , la $\frac{1}{2}$ réaction va évoluer de manière à en reformer.



Comme (2) = (1) + (3) : $E^\circ_2 = E^\circ_1 - RT/(2F) \times \ln \beta = E^\circ_1 - 0,03 \log \beta = 0,80 - 0,03 \times 22 = E^\circ_2 = 0,14 \text{ V}$. Le potentiel est bien abaissé.

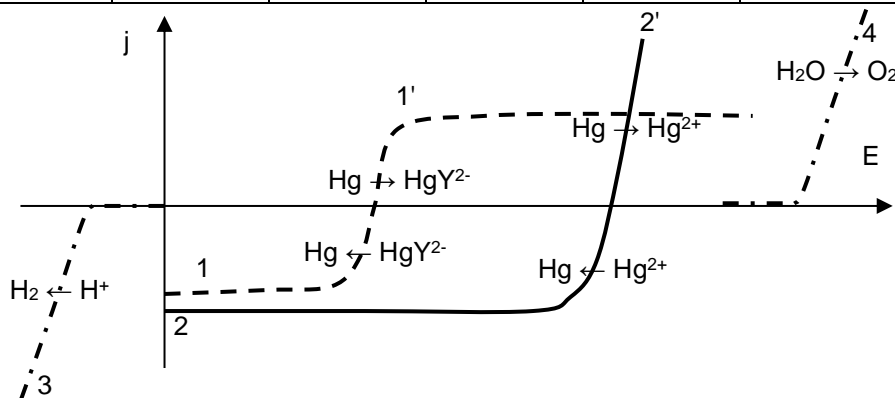
Par ailleurs, $E_N(HgY^{2-}/Hg) = E^\circ_2 + 0,03 \log [HgY^{2-}]/[Y^{4-}]$

Donc si $[HgY^{2-}]$ est connue, alors E_N est directement lié à $[Y^{4-}]$, on a donc bien une électrode de mesure indicatrice de Y^{4-} .

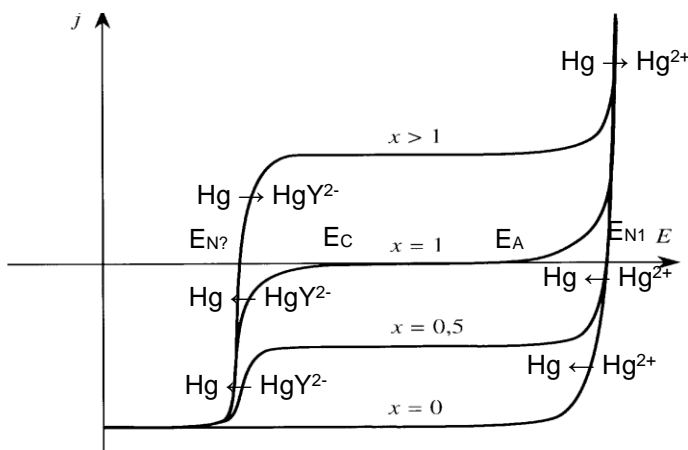
53. Pour $x = 0$, la solution aqueuse contient des ions Hg^{2+} . Pour $x = 0,5$, la solution contient des ions Hg^{2+} et le complexe HgY^{2-} . Pour $x = 1$, la solution contient le complexe HgY^{2-} et enfin pour $x > 1$, la solution contient le complexe et les ions Y^{4-} . On en déduit l'interprétation des courbes j-E en superposant les différentes courbes.

Espèces présentes en quantité raisonnable :

	H ₂ O	Hg	Hg ²⁺	Y ⁴⁻	HgY ²⁻
x = 0	OUI	OUI	OUI	NON	NON
x = 0,5	OUI	OUI	OUI	NON	OUI
x = 1	OUI	OUI	NON	NON	OUI
x > 1	OUI	OUI	NON	OUI	OUI
Courbes iE	(3) + (4)	(2')	(2)	(1')	(1)



1' présente un palier de diffusion car $Hg(l) + Y^{4-}(aq) \rightarrow HgY^{2-}(aq) + 2 e^-$ est limitée par l'apport de Y^{4-} par diffusion (bien que le réducteur soit l'électrode), de plus elle n'est possible qu'en présence de Y^{4-} .



Rmq : Les courbes associées à l'eau ne sont pas représentées :

- la branche cathodique commence à de trop faibles potentiels ;
- la branche anodique ne peut être atteinte à cause du mur de $Hg(l) \rightarrow Hg^{2+}$.

54.

x	0	0,5	< 1	1	>1
E (j=0) (lecture sur l'axe des abscisses)	E_{N1}	E_{N1}	E_{N1}	Mal défini entre E_C et E_A	$E_{N?}$

