

**CAN 400 Analyse instrumentale**  
**Examen final**

---

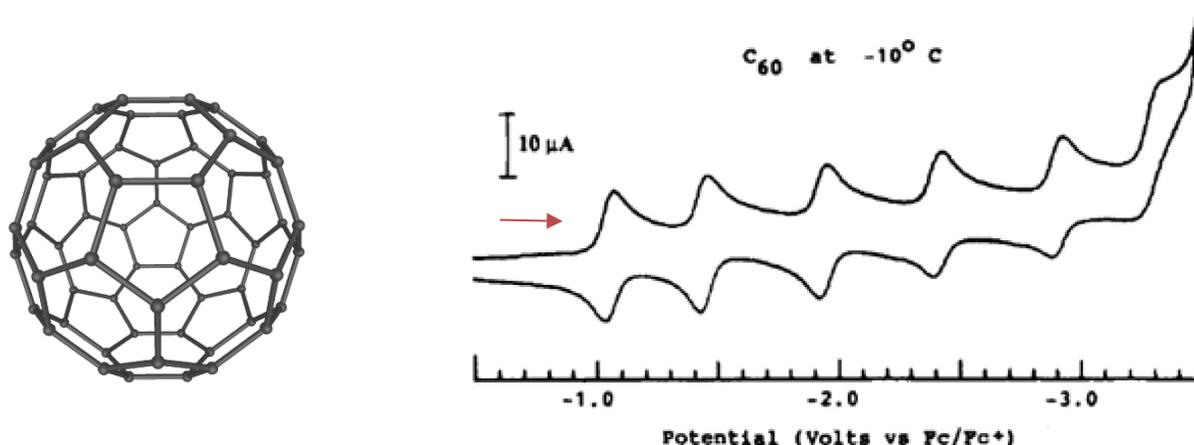
Date : Vendredi 17 décembre 2021  
Responsable : Pedro A. Segura

Local : D4-2023/D3-2041  
Heure : 9h00 à 12h00

Consignes :

- Seulement les résumés des notes de cours, **écrits à la main**, sont permis.
  - Tous les types de calculatrices sont acceptés.
  - L'annexe se trouve aux pages 10 à 11
  - Écrivez clairement vos réponses dans les cases appropriées du cahier de réponses.
  - Pour les questions à choix de réponses, noircirez le cercle correspondant à votre réponse dans la feuille appropriée.
- 

1. (20 points) Vous faites un stage dans une entreprise qui produit des lubrifiants industriels à base de fullerènes ( $C_{60}$ ). On vous demande d'étudier la stabilité de ces molécules et en regardant sur la littérature, vous trouvez l'article de Xie et al. (*J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 : 3978-3980) décrivant des expériences faites par voltampérométrie cyclique (CV) avec  $C_{60}$  (Figure 1).



**Figure 1.** Structure moléculaire du  $C_{60}$  et son voltampérogramme CV dans l'acétonitrile-toluène 1 : 5.4 (v/v) à  $-10^\circ\text{C}$ . Conditions expérimentales pour la CV : vitesse de balayage ( $100\text{ mV s}^{-1}$ , la flèche rouge montre la direction du balayage aller), électrode de travail : carbone vitreux de 3 mm de diamètre, électrolyte de support : 0.1 M de hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TPAPF<sub>6</sub>). Le potentiel a été mesuré par rapport au couple rédox ferrocénium ( $\text{Fc}^+$ ) et ferrocène (Fc). Le potentiel standard de réduction du couple rédox  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  se trouve à +0.4 V par rapport à SHE.

- (3 points) Les auteurs ont utilisé le TBAPF<sub>6</sub> comme électrolyte de support. Quelles sont les deux propriétés les plus importantes de l'électrolyte de support dans les conditions expérimentales utilisées par les auteurs? Expliquez.
- (2 points) Quelle convention a été utilisée dans le voltampérogramme obtenu par CV? Expliquez.
- (5 points) Identifiez les réactions responsables des trois premiers pics observés lors du balayage aller dans le voltampérogramme.
- (5 points) Est-ce que les réactions observées semblent être réversibles? Expliquez.
- (5 points) Dans l'article, les auteurs indiquent que les traces de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  dans les solvants ont été enlevées avant l'expérience. Expliquez l'importance de cette étape à l'aide des potentiels de réduction standard.

2. (20 points) Dans l'article "Des données contestées par l'Ordre des chimistes du Québec" paru dans le journal *La Presse* le 30 octobre 2021, le président de l'Ordre de chimistes du Québec, Michel Alsayegh a critiqué la méthode utilisée par le Gouvernement du Québec pour quantifier le Pb dans le réseau des écoles publiques et privées du Québec. Cette méthode utilisait un appareil portatif (Figure 2) de voltampérométrie différentielle impulsionnelle à redissolution anodique (DPASV). D'après les instructions du fabricant, l'analyse de Pb dans l'eau se fait en seulement 3 min. La méthode consiste à verser l'échantillon à tester dans une cuvette de l'appareil, ajouter un comprimé d'acide borique ( $pK_a=9.15$ ) et ensuite immerger une électrode jetable contenant du Hg dans l'échantillon. Selon M. Alsayegh, l'appareil KEMIO Heavy Metals "...ne mesure pas le plomb total" et il a rajouté "on ne devrait pas se fier à ces résultats pour conclure qu'un point d'eau est conforme et qu'on peut continuer à boire de l'eau de ce point d'eau là".



**Figure 2.** Instrument de DPASV KEMIO Heavy Metals utilisé pour l'analyse du Pb dans les écoles du Québec.

- (6 points) Quelles sont les réactions qui devraient avoir lieu à l'électrode de travail pour réaliser cette analyse? Justifiez votre réponse.
- (8 points) Selon le fabricant de l'instrument KEMIO Heavy Metals, des concentrations de Pb entre 2 et  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  peuvent être mesurées avec cet instrument. Est-ce que des résultats comparables pourraient être obtenus par CV utilisant le même matériel (électrodes, électrolytes, etc.)? Expliquez en comparant DPASV à CV pour l'analyse quantitative.
- (6 points) Le *Pb total* mentionné par M. Alsayegh fait référence à l'ensemble d'espèces physico-chimiques dans lequel le Pb peut se retrouver dans un échantillon. Par exemple, dans l'eau, Pb peut se trouver sous diverses formes : Pb organique [p. ex :  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ ], Pb inorganique non ionique [p.ex :  $(\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3)$ ], Pb associé aux colloïdes, Pb adsorbé sur les particules (p.ex., oxydes de fer) ou sous forme de Pb inorganique ionique ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Donc une méthode capable de mesurer le Pb total va tenir compte des divers apports en Pb provenant de ces espèces. D'après vous, les critiques de M. Alsayegh par rapport à la méthode utilisée sont-elles bien fondées? Justifiez votre réponse.

**CAN 400 Analyse instrumentale**  
**Examen final**

3. (10 points) Durant la première moitié du match de la finale de Conférence américaine de la NFL, joué le 18 janvier 2015 entre les Patriotes de la Nouvelle-Angleterre et les Colts d'Indianapolis, il a été mis en question le niveau de gonflage des ballons utilisés par les Patriotes. En conséquence, deux arbitres ont mesuré la pression de 11 ballons utilisés par les Patriotes et 4 ballons utilisés par les Colts. D'après la loi de gaz parfaits, une diminution de la température peut causer une diminution de la pression des ballons. Cependant, puisque les ballons ont été exposés aux mêmes températures, les moyennes du ratio des pressions ( $P_{\text{initiale}}/P_{\text{finale}}$ ) des ballons des Patriotes et des Colts devraient être égales. Si ces moyennes ne sont pas égales, un dégonflement illégal des ballons (c.-à-d., un dégonflement qui n'est pas causé par la diminution de la température) a eu lieu. Un de vos collègues a fait une analyse statistique des données publiées par la NFL en utilisant le test  $F$  et le test  $t$  et il a obtenu les résultats suivants :

<b>Test d'égalité des variances (F-Test)</b>		
	<i>Ratio des pressions des ballons des Patriotes (P)</i>	<i>Ratio des pressions des ballons des Colts (C)</i>
Moyenne	1.108	0.9979
Variance	0.002	0.0004
Observations	22	8
Degré de liberté	21	7
F	4.189	
P(F<=f) unilatéral	0.030	
Valeur critique pour F (unilatéral)	3.435	
<b>Test d'égalité des espérances : deux observations de variances différentes</b>		
	<i>Ratio des pressions des ballons des Patriotes (P)</i>	<i>Ratio des pressions des ballons des Colts (C)</i>
Moyenne	1.108	0.9979
Variance	0.002	0.0004
Observations	22	8
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	25	
Statistique t	9.375	
P(T<=t) unilatéral	0.0000000006	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.708	
P(T<=t) bilatéral	0.000000001	
Valeur critique de t (bilatéral)	2.060	

- L'hypothèse nulle du test F est (l'indice C indique le ratio des pressions des ballons des Colts et l'indice P le ratio des pressions des ballons des Patriotes) est :
  - $\mu_C \neq \mu_P$
  - $\bar{x}_C = \bar{x}_P$
  - $s_C^2 \neq s_P^2$
  - $\sigma_C^2 = \sigma_P^2$
- L'hypothèse alternative du test t est :
  - $\mu_C \neq \mu_P$
  - $\bar{x}_C = \bar{x}_P$
  - $s_C^2 \neq s_P^2$
  - $\sigma_C^2 = \sigma_P^2$
- D'après les résultats du test t, à un degré de confiance de 95% :
  - On ne peut pas rejeter  $H_0$
  - On rejette  $H_0$ , on accepte  $H_a$
- D'après les résultats du test F, à un degré de confiance de 95% :
  - On ne peut pas rejeter  $H_0$
  - On rejette  $H_0$ , on accepte  $H_a$
- À la lumière de ces résultats dans les tableaux, est-il probable qu'un dégonflement illégal des ballons par les Patriotes a eu lieu ?
  - Oui
  - Non

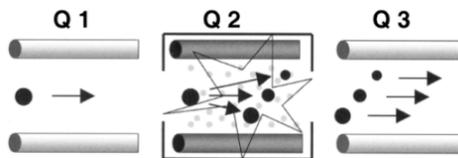
**4. (25 points)** Questions à choix de réponses. 0.5 point par question.

6. Ensemble que l'on veut étudier, constitué d'un nombre d'éléments très grand voire infini :
- a) Sous-échantillons      b) Population statistique      c) Échantillon statistique      d) Réplica
7. Si dans la table ANOVA pour une régression linéaire, la valeur de  $F$  calculée dépasse la valeur  $F$  critique, donc la variation totale observée en  $y$  est due principalement au modèle de régression et non pas aux résidus:
- a) Vrai      b) Faux
8. Produisent des valeurs très éloignées des autres valeurs observées (valeurs excentriques) :
- a) Erreurs grossières      b) Erreurs systématiques      c) Erreurs aléatoires      d) Faux positifs
9. Décrit la reproductibilité des mesures, c.-à-d. la quantité de dispersion dans les résultats :
- a) Précision      b) Justesse      c) Limite de détection      d) Erreur grossière
10. Erreurs identifiables par les tests de Grubbs :
- a) Erreurs grossières      b) Erreurs systématiques      c) Erreurs aléatoires      d) Faux positifs
11. Erreurs causées par des nombreux paramètres incontrôlables et inhérents à la mesure, elles sont toujours présentes et ne peuvent pas être éliminées complètement :
- a) Erreurs grossières      b) Erreurs systématiques      c) Erreurs aléatoires      d) Faux positifs
12. Gamme de valeurs qui est susceptible de contenir la moyenne de la population statistique :
- a) Degré de confiance      b) Niveau de signification      c) Valeur de  $t$  de Student      d) Intervalle de confiance de la moyenne
13. Proximité de la valeur mesurée à une valeur de référence :
- a) Précision      b) Justesse      c) Limite de détection      d) Erreur grossière
14. Ces erreurs affectent seulement la justesse d'une mesure :
- a) Erreurs grossières      b) Erreurs systématiques      c) Erreurs aléatoires      d) Faux positifs
15. Vous obtenez une moyenne de 2.345 ppm pour la concentration d'arsenic dans un sol agricole. L'écart type de vous mesurez est de 0.211 ppm. Quelle est la façon plus correcte de présenter vos résultats ?
- a)  $2.345 \pm 0.211$  ppm      b)  $2.34 \pm 0.2$  ppm      c)  $2.3 \pm 0.2$  ppm      d)  $2.34 \pm 0.211$  ppm
16. Ensemble de techniques dans lesquelles les ions sélectionnés par un analyseur de masse subissent un ou plus analyses spectrométriques :
- a) Exclusion par énergie cinétique      b) MS/MS      c) Injection orthogonale      d) Dissociation induite par collision
17. Un degré de confiance de 95% est égal à un niveau de signification ( $\alpha$ ) de 0.5:
- a) Vrai      b) Faux
18. Cette hypothèse postule généralement que deux paramètres sont identiques ( $A=B$ ), représente le « statu quo » :
- a) Hypothèse alternative      b) Niveau de signification      c) Hypothèse nulle      d) Valeur  $p$
19. Niveau de signification le plus petit auquel l'hypothèse nulle peut être rejetée d'après les valeurs observées :
- a) Degré de confiance      b) Hypothèse alternative      c) Valeur  $p$       d) Valeur critique

**CAN 400 Analyse instrumentale**  
**Examen final**

---

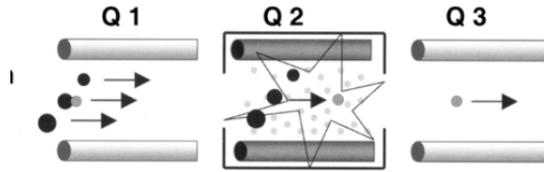
20. Ce test compare les variances de population de deux ensembles de données :  
a) Test F                      b) Valeur  $p$                       c) Test t                      d) Régression
21. Dans cet instrument, on peut faire une expérience de balayage des ions précurseurs:  
a) QqQ                      b) QqTOF                      c) Q-Orbitrap                      d) Toutes ces réponses
22. Ce test compare les moyennes de population de deux ensembles de données :  
a) Test F                      b) Valeur  $p$                       c) Test t                      d) Régression
23. Cette technique d'étalonnage se réalise en utilisant une série d'étalons de l'analyte de concentrations connues et préparés dans une solution appropriée :  
a) Étalonnage interne      b) Ajouts dosés                      c) Analyse directe                      d) Étalonnage externe
24. Dans cette technique d'étalonnage, on ajoute une substance semblable aux analytes à une concentration fixe dans toutes les solutions étalons et les échantillons :  
a) Étalonnage interne      b) Ajouts dosés                      c) Analyse directe                      d) Étalonnage externe
25. Dans cette technique d'étalonnage, la concentration de l'analyte est calculée par extrapolation sur l'axe des x :  
a) Étalonnage interne      b) Ajouts dosés                      c) Analyse directe                      d) Étalonnage externe
26. Quel type d'expérience MS/MS est représenté par la figure suivante ?



- a) Balayage de pertes de fragments neutres      b) Suivi des réactions sélectionnées      c) Balayage des ions précurseurs      d) Balayage des ions produits
27. Plus petite mesure qui peut être quantifiée avec certitude raisonnable par une méthode d'analyse donnée :  
a) LOD                      b) LOQ                      c) Sensibilité                      d) Domaine de linéarité
28. Dans une droite d'étalonnage, ce paramètre indique la variation du signal par variation d'unité de concentration de l'analyte :  
a)  $m$                       b)  $b$                       c)  $R^2$                       d)  $s$
29. Pour une droite d'étalonnage, le coefficient de corrélation  $r$  indique la proportion de la variation du signal de l'analyte qui est expliquée par la variation la concentration de l'analyte:  
a) Vrai                      b) Faux
30. Décrit la reproductibilité des mesures d'une méthode, c.-à-d. la quantité de dispersion dans les résultats :  
a) Précision                      b) Justesse                      c) Limite de détection                      d) Erreur grossière
31. Gamme des concentrations que l'on peut déterminer à l'aide d'une droite d'étalonnage :  
a) LOD                      b) LOQ                      c) Sensibilité                      d) Domaine de linéarité
32. Fraction de la quantité d'analyte déjà présent ou ajouté à l'échantillon qui peut être extraite et mesurée :

- a) Matériau de référence certifié      de      b) Pourcentage de récupération      de      c) Ajout dosé      de      d) Sensibilité analytique

33. Quel type d'expérience MS/MS est représenté par la figure suivante ?

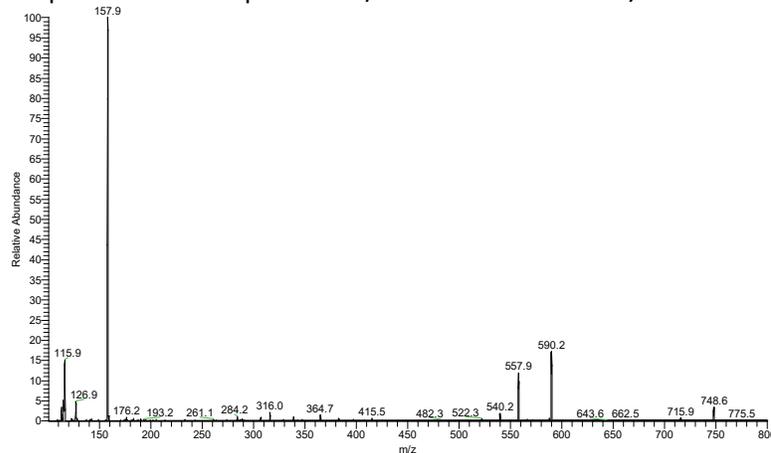


- a) Balayage de pertes de fragments neutres      b) Suivi des réactions sélectionnées      c) Balayage des ions précurseurs      d) Balayage des ions produits

34. Coefficient de mérite de la précision :

- a) Biais relatif      b) LOD      c)  $R^2$       d) Écart-type relatif

35. Quel instrument a été utilisé pour obtenir le spectre MS/MS suivant de l'ion  $m/z$  748:



- a) QqQ      b) TOF      c) Q-Orbitrap      d) Aucune de ces réponses

36. Dans une régression linéaire, si la valeur  $p$  associée au test  $t$  fait sur l'ordonnée à l'origine  $b$  est  $< 0.05$  cela veut dire que:

- a) On ne peut pas écarter la possibilité que  $b = 0$  à un DC=95%      b) On peut écarter la possibilité que  $b = 0$  à un DC=95%      c) La régression est invalide      d) L'erreur sur  $b$  par rapport à  $b$  est grande

37. Procédure de détermination des coefficients de mérite les plus importants pour une méthode :

- a) Étalonnage      b) Validation      c) Tests statistiques      d) Protocole

38. Mesure de la valeur moyenne du signal à son écart-type :

- a) Bruit      b) Variance      c) Rapport signal sur bruit      d) Aucune de ces réponses

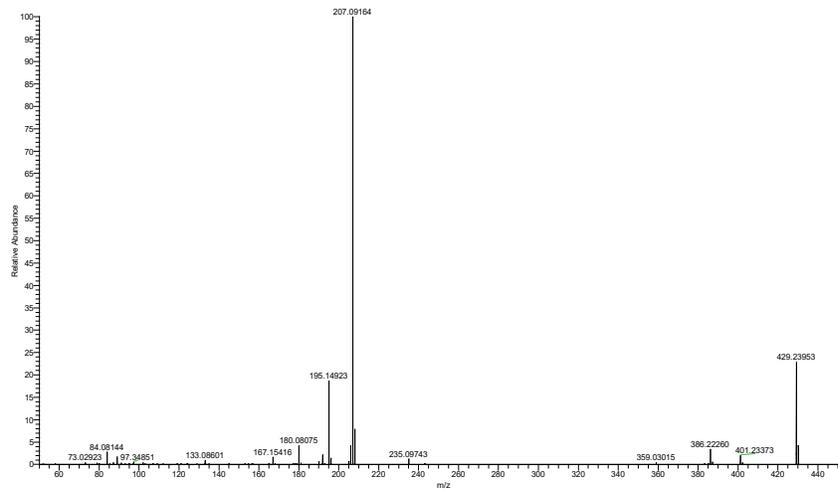
39. Dans une analyse, quelle solution devrait avoir la concentration de l'analyte la plus élevée parmi les quatre suivantes :

- a) Concentration = LOD      b) Concentration = Limite supérieure de quantification      c) Blanc      d) Étalon de plus basse concentration de la droite d'étalonnage

**CAN 400 Analyse instrumentale**  
**Examen final**

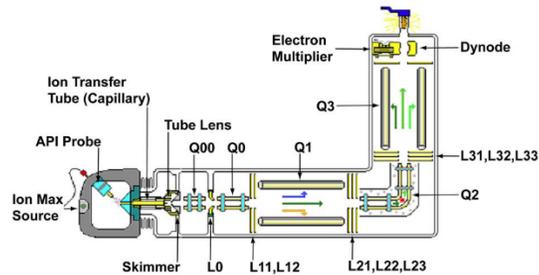
---

40. Dans cet instrument, on peut faire une expérience de balayage des ions produits:  
a) QqQ                      b) QqTOF                      c) Q-Orbitrap                      d) Toutes ces réponses
41. Ce critère de mérite est évalué généralement en analysant un échantillon de concentration certifié ou un échantillon de contrôle de la qualité :  
a) Précision                      b) Robustesse                      c) Justesse                      d) Sélectivité
42. Plus petite mesure qui peut être détectée avec certitude raisonnable par une méthode d'analyse donnée :  
a) LOD                      b) LOQ                      c) Sensibilité                      d) Domaine de linéarité
43. Ce critère de mérite est évalué généralement en analysant un échantillon de concentration appropriée plusieurs fois sur un courte ou une longue période de temps :  
a) Précision                      b) Robustesse                      c) Justesse                      d) Sélectivité
44. Dans quel instrument le spectre MS/MS suivant de l'ion  $m/z$  429 a été obtenu?



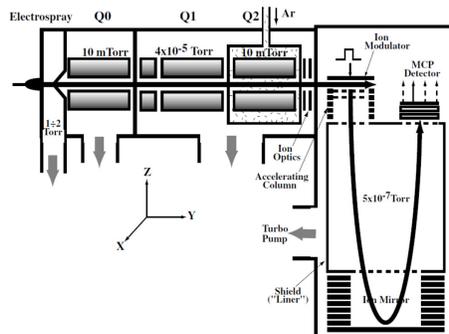
- a) QqQ                      b) TOF                      c) Q-Orbitrap                      d) Aucune de ces réponses
45. Un signal est plus facilement détectable si le rapport signal sur bruit est petit :  
a) Vrai                      b) Faux
46. Quand le signal d'un analyte dans un échantillon donné est  $< LOD$ , cela veut dire que la concentration de l'analyte est nulle:  
a) Vrai                      b) Faux
47. Pour qu'une régression linéaire avec la méthode de moindres carrés soit valide:  
a) Erreurs en  $y$  doivent être négligeables par rapport à ceux en  $x$       b) Erreurs en  $y$  sont aléatoires et distribués de façon normale      c) Variance en  $y$  est hétérogène pour toutes les valeurs de  $x$       d) Toutes ces réponses
48. Quels effets peut avoir une observation influente sur la droite de régression  $y = mx + b$ ?  
a) Change  $m$                       b) Change  $R^2$                       c) Change  $b$                       d) Toutes ces réponses

49. Quel instrument est représenté à la figure suivante?



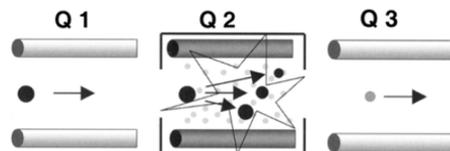
- a) QqQ                      b) QqTOF                      c) Q-Orbitrap                      d) QIT

50. Quel instrument est représenté à la figure suivante?



- a) QqTOF                      b) TOF                      c) Q-Orbitrap                      d) Aucune de ces réponses

51. Quel type d'expérience MS/MS est représenté par la figure suivante ?



- a) Balayage de pertes de fragments neutres                      b) Suivi des réactions sélectionnées                      c) Balayage des ions précurseurs                      d) Balayage des ions produits

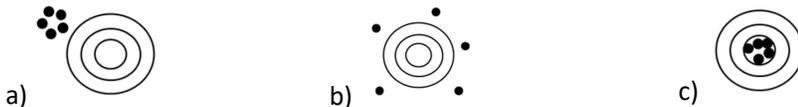
52. Dans cet instrument il est possible de faire la MS/MS:

- a) QqQ                      b) QqTOF                      c) Q-Orbitrap                      d) Toutes ces réponses

53. Dans cet instrument, on peut faire une expérience de suivi des réactions sélectionnées:

- a) QqQ                      b) QqTOF                      c) Q-Orbitrap                      d) Toutes ces réponses

54. En utilisant comme analogie le jeu de fléchettes à l'analyse chimique, dans quels cas on est plus justes?

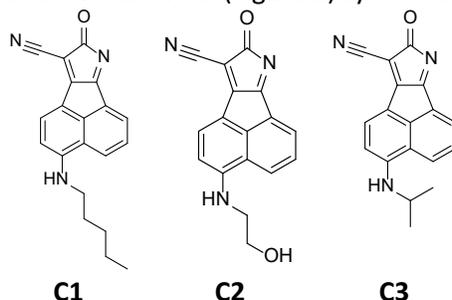


55. Coefficient de mérite de la justesse:

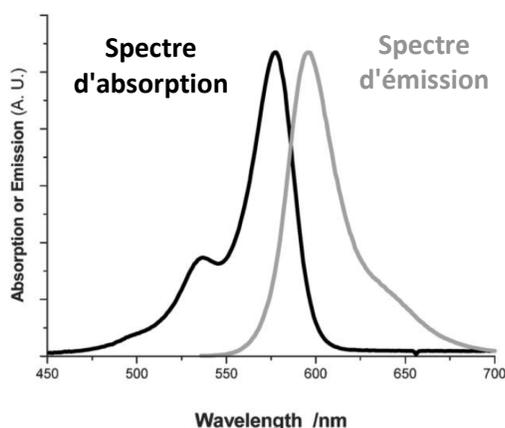
- a) Biais relatif                      b) LOD                      c)  $R^2$                       d) Écart-type relatif

**CAN 400 Analyse instrumentale**  
**Examen final**

5. (25 points) Les fluorophores sont utilisés dans les sciences biologiques comme agents de dérivation chimique pour des composantes peu ou non fluorescentes comme les tissus, les cellules, les lipides et les macromolécules (acides nucléiques, protéines) afin de faciliter leur détection et leur étude. Le développement de nouveaux agents de dérivation fluorescents est alors d'intérêt pour la détection des molécules spécifiques et diminuer les interférences dues à l'émission de fond des matrices biologiques, principalement dans les courtes longueurs d'onde du domaine du visible. Dans un article publié dans *Chemical Communications*, Xiao et al. (*Chem. Commun.*, 2005, 239–241), présentent des trois nouvelles molécules fluorescentes (Figure 3) synthétisées spécifiquement pour ces applications.



**Figure 3.** Structure moléculaire des nouveaux fluorophores synthétisés par Xiao *et al.* Pour ces molécules, le rendement quantique ( $\phi$ ) était respectivement de 0.58, 0.95 et 0.62 dans l'acétonitrile.



**Figure 4.** Spectre d'absorption et d'émission de la molécule C1 dans l'acétonitrile. Dans ces conditions,  $\lambda_{\text{max}}$  d'absorption = 574 nm et  $\lambda_{\text{max}}$  d'émission = 597 nm.

- (10 points) Montrez à l'aide des schémas simples, les deux montages instrumentaux utilisés pour obtenir les deux spectres de la Figure 4. Identifiez les composants les plus importants et indiquez brièvement leur rôle.
- (5 points) Pourquoi le  $\lambda_{\text{max}}$  d'absorption est toujours observée à des longueurs d'onde inférieures que le  $\lambda_{\text{max}}$  d'émission?
- (5 points) Quel phénomène radiatif est en compétition avec la fluorescence? Justifiez votre réponse à l'aide du diagramme de Jablonski.
- (5 points) Les auteurs ont observé que des molécules similaires développées par d'autres chercheurs étaient peu fluorescentes parce la fonction cyano (-CN) était lié à des groupements fonctionnels qui pouvaient tourner librement. Leur hypothèse de travail était donc qu'en bloquant cette rotation, la fluorescence de la nouvelle molécule serait plus élevée. Selon vous, cette hypothèse est-elle valide? Expliquez votre réponse.

## Annexe

Half-Reaction	$E^{\circ}$ , V <sup>a</sup>	Formal Potential, V <sup>b</sup>
<b>Aluminum</b>		
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Al}(s)$	-1.662	
<b>Antimony</b>		
$\text{Sb}_2\text{O}_3(s) + 6\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{SbO}^{+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.581	
<b>Arsenic</b>		
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.559	0.577 in 1 M HCl, HClO <sub>4</sub>
<b>Barium</b>		
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ba}(s)$	-2.906	
<b>Bismuth</b>		
$\text{BiO}^{+} + 2\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Bi}(s) + \text{H}_2\text{O}$	+0.320	
$\text{BiCl}_4^{-} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Bi}(s) + 4\text{Cl}^{-}$	+0.16	
<b>Bromine</b>		
$\text{Br}_2(l) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Br}^{-}$	+1.065	1.05 in 4 M HCl
$\text{Br}_2(aq) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Br}^{-}$	+1.087 <sup>c</sup>	
$\text{BrO}_3^{-} + 6\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Br}_2(l) + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.52	
$\text{BrO}_3^{-} + 6\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Br}^{-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.44	
<b>Cadmium</b>		
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0.403	
<b>Calcium</b>		
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ca}(s)$	-2.866	
<b>Carbon</b>		
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{quinone}) + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0.699	0.696 in 1 M HCl, HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$2\text{CO}_2(g) + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49	
<b>Cerium</b>		
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$		+1.70 in 1 M HClO <sub>4</sub> ; +1.61 in 1 M HNO <sub>3</sub> ; +1.44 in 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Chlorine</b>		
$\text{Cl}_2(g) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-}$	+1.359	
$\text{HClO} + \text{H}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	+1.63	
$\text{ClO}_3^{-} + 6\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.47	
<b>Chromium</b>		
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.408	
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}(s)$	-0.744	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33	

Half-Reaction	$E^{\circ}$ , V <sup>a</sup>	Formal Potential, V <sup>b</sup>
<b>Cobalt</b>		
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Co}(s)$	-0.277	
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1.808	
<b>Copper</b>		
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0.337	
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$	+0.153	
$\text{Cu}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0.521	
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^{-} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{CuI}(s)$	+0.86	
$\text{CuI}(s) + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}(s) + \text{I}^{-}$	-0.185	
<b>Fluorine</b>		
$\text{F}_2(g) + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{HF}(aq)$	+3.06	
<b>Hydrogen</b>		
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.000	-0.005 in 1 M HCl, HClO <sub>4</sub>
<b>Iodine</b>		
$\text{I}_2(s) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{I}^{-}$	+0.5355	
$\text{I}_2(aq) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{I}^{-}$	+0.615 <sup>c</sup>	
$\text{I}_3^{-} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 3\text{I}^{-}$	+0.536	
$\text{ICl}_2^{-} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2(s) + 2\text{Cl}^{-}$	+1.056	
$\text{IO}_3^{-} + 6\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2(s) + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.196	
$\text{IO}_3^{-} + 6\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2(aq) + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.178 <sup>c</sup>	
$\text{IO}_3^{-} + 2\text{Cl}^{-} + 6\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{ICl}_2^{-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.24	
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{IO}_3^{-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.601	
<b>Iron</b>		
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$	-0.440	
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771	0.700 in 1 M HCl; 0.732 in 1 M HClO <sub>4</sub> ; 0.68 in 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.36	0.71 in 1 M HCl; 0.72 in 1 M HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Lead</b>		
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}(s)$	-0.126	-0.14 in 1 M HClO <sub>4</sub> ; -0.29 in 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.455	
$\text{PbSO}_4(s) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350	
<b>Lithium</b>		
$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Li}(s)$	-3.045	
<b>Magnesium</b>		
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mg}(s)$	-2.363	
<b>Manganese</b>		
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}(s)$	-1.180	
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$		1.51 in 7.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	
$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51	
$\text{MnO}_4^{-} + 4\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{MnO}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.695	
$\text{MnO}_4^{-} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0.564	

**CAN 400 Analyse instrumentale**  
**Examen final**

Half-Reaction	$E^0, V^a$	Formal Potential, $V^b$
<b>Mercury</b>		
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0.788	0.274 in 1 M HCl; 0.776 in 1 M $HClO_4$ ; 0.674 in 1 M $H_2SO_4$
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0.920	0.907 in 1 M $HClO_4$
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+0.854	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0.268	0.244 in sat'd KCl; 0.282 in 1 M KCl; 0.334 in 0.1 M KCl
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	+0.615	
<b>Nickel</b>		
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0.250	
<b>Nitrogen</b>		
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	-0.23	
$HNO_3 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	+1.00	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0.94	0.92 in 1 M $HNO_3$
<b>Oxygen</b>		
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.776	
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	+0.88	
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229	
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.682	
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	+2.07	
<b>Palladium</b>		
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	+0.987	
<b>Platinum</b>		
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	+0.73	
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0.68	
<b>Potassium</b>		
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2.925	
<b>Selenium</b>		
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	+0.740	
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	+1.15	
<b>Silver</b>		
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799	0.228 in 1 M HCl; 0.792 in 1 M $HClO_4$ ; 0.77 in 1 M $H_2SO_4$
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	+0.073	
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0.222	0.228 in 1 M KCl
$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-$	-0.31	
$Ag_2CrO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + CrO_4^{2-}$	+0.446	
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	-0.153	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+0.017	

Half-Reaction	$E^0, V^a$	Formal Potential, $V^b$
<b>Sodium</b>		
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2.714	
<b>Sulfur</b>		
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0.141	
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 3H_2O$	+0.450	
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0.172	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0.08	
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2.01	
<b>Thallium</b>		
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	-0.336	-0.551 in 1 M HCl; -0.33 in 1 M $HClO_4$ , $H_2SO_4$
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+1.25	0.77 in 1 M HCl
<b>Tin</b>		
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	-0.136	-0.16 in 1 M $HClO_4$
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.154	0.14 in 1 M HCl
<b>Titanium</b>		
$Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-0.369	
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	+0.099	0.04 in 1 M $H_2SO_4$
<b>Uranium</b>		
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+0.334	
<b>Vanadium</b>		
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	-0.256	0.21 in 1 M $HClO_4$
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	+0.359	
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	+1.00	1.02 in 1 M HCl, $HClO_4$
<b>Zinc</b>		
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.763	

<sup>a</sup>G. Milazzo, S. Caroli, and V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials*, London: Wiley, 1978.

<sup>b</sup>E. H. Swift and E. A. Butler, *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria*, New York: Freeman, 1972.

<sup>c</sup>These potentials are hypothetical because they correspond to solutions that are 1.00 M in  $Br_2$  or  $I_2$ . The solubilities of these two compounds at 25°C are 0.18 M and 0.0020 M, respectively. In saturated solutions containing an excess of  $Br_2(l)$  or  $I_2(s)$ , the standard potentials for the half-reaction  $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$  or  $I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$  should be used. In contrast, at  $Br_2$  and  $I_2$  concentrations less than saturation, these hypothetical electrode potentials should be used.