TRƯỜNG ĐẠI HỌC THÀNH ĐÔ

KHOA Y - DƯỢC

THỰC TẬP HÓA HỮU CƠ

SÁCH DÙNG CHO ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC

LƯU HÀNH NỘI BỘ

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

TRƯỜNG ĐẠI HỌC THÀNH ĐÔ

KHOA Y – DƯỢC

THỰC TẬP HÓA HỮU CƠ

SÁCH DÙNG ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

LƯU HÀNH NỘI BỘ

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

LỜI NÓI ĐẦU

Thực hiện chủ trương mở rộng quy mô và các loại hình đào tạo của trường đại học Dược Hà Nội đáp ứng nhu cầu đào tạo nhân lực Dược theo chỉ đạo của Bộ Y tế, bộ môn Hoá Hữu cơ biên soạn lại tài liệu thực tập Hoá Hữu cơ cho sinh viên Dược.

Mục tiêu của các bài thực tập Hoá Hữu cơ là:

1. Thực hiện được các qui định và các kỹ thuật cơ bản trong thực hành Hoá hữu cơ

2. Trình bày được nguyên tắc và thực hành xác định được các hằng số vật lý của hợp chất hữu cơ: nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi.

3. Trình bày được nguyên tắc và tiến hành định tính các nguyên tố cơ bản trong các hợp chất hữu cơ.

4. Nêu được nguyên tắc và làm được các phản ứng định tính để nhận biết, phân biệt được các hoá chức hữu cơ cơ bản.

5. Nêu được nguyên tắc tổng hợp và tổng hợp được các hợp chất hữu cơ cơ bản.

Tài liệu thực tập này gồm: phần **Đại cương** và **16 bài thực tập**

- **Phần đại cương:** trình bày qui tắc an toàn lao động và những kỹ thuật cơ bản trong thực hành hoá hữu cơ

- **Trong 16 bài thực tập:** các bài từ **1- 8** là các bài thực tập định tính các hoá chức hữu cơ cơ bản, các bài từ **9- 16** là các bài thực tập tổng hợp các hợp chất hữu cơ cơ bản. Mỗi bài có nêu mục tiêu, cơ sở lý thuyết, hoá chất dụng cụ cần thiết và qui trình thực hành. Phần qui trình thực hành trình bày theo từng bước thực nghiệm dưới dạng bảng. Các câu hỏi lượng giá ở mỗi bài giúp sinh viên nắm được những vấn đề cơ bản khi chuẩn bị thực tập.

Trong quá trình biên soạn, các tác giả đã có nhiều cố gắng; tuy vậy, cũng khó tránh khỏi những thiếu sót. Chúng tôi rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của các bạn đồng nghiệp, sinh viên, bạn đọc để nội dung cuốn Thực tập Hoá hữu cơ này được hoàn thiện hơn.

Tháng 3 năm 2009

Bộ môn Hoá Hữu cơ

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

NỘI QUY
PHÒNG THỰC TẬP HOÁ HỮU CƠ

1/ Trước khi vào thực tập phải mặc áo choàng. Đeo thẻ sinh viên khi vào phòng thực tập. Túi sách, nón, áo mưa... phải để đúng nơi qui định. Mang khẩu trang, kính bảo vệ, găng tay cao su...khi cần thiết.

2/ Khi thực tập phải giữ trật tự, không nói chuyện ồn ào, không đi lại lộn xộn, không nô đùa trong phòng thí nghiệm.

3/ Phải tiết kiệm chất đốt, điện nước, thuốc thử. Không tự tiện tăng lượng hoá chất quá mức qui định.

4/ Khi lấy xong hoá chất phải đậy nắp lọ, bỏ pipet ra ngoài, không mở nắp lọ hoá chất cắm pipet vào các lọ đựng hoá chất trong suốt quá trình làm thí nghiệm. Khi ngừng đun hoặc thôi dùng nước phải lập tức tắt đèn cồn, tắt điện và khoá máy nước lại.

5/ Không hút thuốc, ăn uống trong phòng thí nghiệm. Không vứt bỏ giấy, rác, các vật khác vào bể rửa dưới vòi nước.

6/ Phải giữ gìn cẩn thận các dụng cụ thuỷ tinh và các máy móc dùng làm thí nghiệm.

7/ Trước khi tiến hành thí nghiệm, phải xem xét lại cẩn thận các dụng cụ thuỷ tinh, máy móc đã lắp theo sơ đồ đã chỉ dẫn.

8/ Tuyệt đối không được hút pipet bằng miệng để lấy hoá chất lỏng.

9/ Khi đun chất lỏng hay các chất rắn trong ống nghiệm, không được hướng miệng ống nghiệm vào phía mình hoặc người khác.

10/ Khi làm các phản ứng khác hoặc thay đổi bước tiến hành theo quy trình phải được sự đồng ý của giáo viên hướng dẫn. Không sử dụng các hoá chất, thuốc thử, máy móc không phục vụ cho nội dung thí nghiệm.

11/ Khi thực tập xong phải rửa các dụng cụ sạch sẽ, sắp xếp gọn gàng hoá chất, thuốc thử, dụng cụ làm việc.

12/ Trước khi ra về phải kiểm tra: khoá máy nước, tắt đèn, tắt điện.

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

MỤC LỤC

		Trang
Lời nói đầu		5
Nội quy phòng thực tập Hoá hữu cơ		6
Đại cương: Một số qui định và kỹ thuật cơ bản trong thực hành Hoá hữu cơ		7
	(Biên soạn: PGS. TS. Nguyễn Quang Đạt)	
Bài 1.	**Xác định nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của hợp chất hữu cơ**	39
	(Biên soạn: TS. Đinh Thị Thanh Hải)	
Bài 2.	**Hydrocarbon và dẫn chất - Alcol**	43
	(Biên soạn: TS. Nguyễn Ngọc Anh)	
Bài 3.	**Phenol**	47
	(Biên soạn: TS. Nguyễn Ngọc Anh)	
Bài 4.	**Aldehyd – Ceton**	51
	(Biên soạn: TS. Nguyễn Ngọc Anh)	
Bài 5.	**Acid carboxylic**	56
	(Biên soạn: TS. Đinh Thị Thanh Hải)	
Bài 6.	**Carbohydrat**	61
	(Biên soạn: ThS. Vũ Trần Anh)	
Bài 7.	**Hợp chất chứa Nitơ (amin - amid - dị vòng)**	68
	(Biên soạn: TS. Trần Viết Hùng)	
Bài 8.	**Nhận biết các hoá chức hữu cơ cơ bản**	73
	(Biên soạn: ThS. Hoàng Thu Trang)	
Bài 9	**Tách riêng hợp chất hữu cơ bằng phương pháp cất kéo hơi nước**	76
	(Biên soạn: ThS. Vũ Trần Anh)	
Bài 10	**Phản ứng halogen hoá - Điều chế ethyl bromid**	79
	(Biên soạn: ThS. Hoàng Thu Trang)	
Bài 11	**Phản ứng oxy hoá - Điều chế acid benzoic**	83
	(Biên soạn: ThS. Nguyễn Trường Giang)	

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 12 **Phản ứng ester hoá - Điều chế ethyl acetat** 86

(Biên soạn: ThS. Nguyễn Trường Giang)

Bài 13 **Phản ứng amid hoá - Điều chế acetanilid** 89

(Biên soạn: ThS. Vũ Trần Anh)

Bài 14 **Hợp chất azoic và diazoic - Điều chế phẩm vàng β-naphtol** 92

(Biên soạn: TS. Đinh Thị Thanh Hải)

Bài 15 **Tổng hợp một chất thuốc điển hình - Điều chế aspirin** 96

(Biên soạn: TS. Đinh Thị Thanh Hải)

Bài 16 **Tổng hợp một chất thuốc điển hình - Điều chế aspirin (tiếp)** 100

(Biên soạn: TS. Đinh Thị Thanh Hải)

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

ĐẠI CƯƠNG

MỘT SỐ QUI ĐỊNH VÀ KỸ THUẬT CƠ BẢN TRONG THỰC HÀNH HOÁ HỮU CƠ

1. CÁC QUI ĐỊNH ĐỐI VỚI SINH VIÊN TRONG VIỆC CHUẨN BỊ VÀ THỰC HIỆN CÁC BÀI THỰC TẬP HOÁ HỮU CƠ

1.1 Chuẩn bị bài thực tập

Đọc kỹ bài thực tập để nắm được mục đích của thí nghiệm, nguyên tắc, cơ sở lý thuyết và các bước tiến hành.

Chuẩn bị bài vào vở: viết nguyên tắc, phương trình phản ứng, vẽ sơ đồ, dụng cụ thí nghiệm, tóm tắt các động tác tiến hành.

Tìm đọc để hiểu và vận dụng các kỹ thuật cơ bản cần thiết trong thực nghiệm.

1.2 Tiến hành thực nghiệm

Lắp dụng cụ theo các quy tắc và hướng dẫn của giáo viên. Số lượng hoá chất và thuốc thử phải lấy đúng như đã ghi trong bài hoặc được điều chỉnh do giáo viên qui định.

Khi tiến hành thí nghiệm phải theo dõi cẩn thận, quan sát các hiện tượng xảy ra, ghi chép và tìm cách giải thích. Chú ý đảm bảo an toàn theo các quy tắc về an toàn lao động.

Thí nghiệm xong, tháo rửa dụng cụ sạch sẽ, sắp xếp lại gọn gàng.

1.3 Viết báo cáo

Đây là phần quan trọng của bất kỳ thí nghiệm hoá học nào, việc ghi chép nhận xét một cách chi tiết trong quá trình thí nghiệm và báo cáo chính xác sau khi kết thúc thí nghiệm là điều cơ bản của bài thực tập.

Mẫu báo cáo bài thực tập gồm các phần sau đây:

- Nguyên tắc, phương trình phản ứng.
- Mô tả thí nghiệm vẽ dụng cụ, các bước tiến hành (ghi chi tiết các hiện tượng xảy ra).
- Kết quả.
- Nhận xét, biện luận.

2. QUY TẮC AN TOÀN LAO ĐỘNG

Các thí nghiệm hoá học bao giờ cũng dòi hỏi tiến hành thận trọng nhằm bảo đảm an toàn cho người làm thí nghiệm cũng như mọi người xung quanh và phòng thí

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

nghiệm. Chỉ cần thiếu thận trọng, thiếu chính xác một chút, có thể dẫn tới hỏng dụng cụ, máy móc và đôi khi dẫn tới những tai nạn không lường trước được.

2.1 Một số quy định chung

- Không đặt đèn cồn đang đốt ở mép bàn vì có thể rơi xuống sàn nhà, gây bùng cháy; tránh không để đèn cồn đang đốt đổ xuống bàn và không nghiêng người hoặc với tay qua khoảng không phía trên ngọn lửa đèn vì khi đó lửa có thể bắt vào người làm thí nghiệm.

- Các hoá chất, thuốc thử dễ cháy, nổ không để gần lửa.

- Mở nút chai lọ thuốc thử để lấy hoá chất, khi làm xong phải đậy nút ngay.

- Không ngửi trực tiếp trên miệng lọ hoá chất, vì những hoá chất bốc hơi mạnh như amoniac dễ làm tổn thương niêm mạc mũi.

2.2 Những tai nạn thường gặp và cách đề phòng

2.2.1 Cháy

Khi để các dung môi dễ cháy gần lửa, để rơi vỡ đèn cồn đang đốt, dụng cụ thí nghiệm lắp không khớp v.v... đều có thể gây ra cháy.

Khi xảy ra cháy, sinh viên phải nhanh chóng tắt ngay đèn đun, kéo cầu dao điện nhằm ngắt nguồn cung cấp nhiệt lượng, cất những chai dung môi dễ cháy để gần.

Trong phần lớn các trường hợp cháy, không được dùng nước để tắt lửa vì nước có thể làm cho lửa lan tràn nếu ta đổ nước vào chất lỏng nóng sôi (ether, benzen,...). Dùng nước đặc biệt nguy hiểm ở trường hợp phản ứng có natri kim loại vì sẽ gây nổ.

Để nhanh chóng dập tắt lửa, ta dùng bình chữa cháy và dùng cát có sẵn trong phòng thí nghiệm.

Trường hợp quần áo bị bốc cháy thì không nên chạy (không khí chuyển động thổi cho lửa mạnh thêm) mà nên lấy áo choàng hoặc mảnh vải nhúng ướt trùm lên người, để dập tắt lửa ở quần áo.

2.2.2 Nổ

Cần phải biết những nguyên nhân gây nổ để tránh được tai nạn đó. Nổ có thể xảy ra do:

- Lắp dụng cụ không đúng cách (bịt kín bình hứng khi cất).

- Đun quá nóng hỗn hợp phản ứng hay chất lỏng khi cất khiến phản ứng quá mạnh, chất bị phân hoá hay chất lỏng đột nhiên sôi lên.

- Cất ở áp suất thấp bằng các dụng cụ thuỷ tinh không đủ bền cơ học (ví dụ thuỷ tinh không tốt, hoặc có vết rạn...).

- Các mảnh Na kim loại rơi vào nước.

- Cất ether để lâu, có chứa peroxyd.

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Để tránh các tai nạn có thể xảy ra, ta phải loại bỏ các nguyên nhân nêu trên, với các chú ý làm việc như sau:

- Lắp dụng cụ đúng cách, sao cho không bịt kín hoàn toàn hệ thống khi đun nóng, cất v.v...Gặp phản ứng dễ nổ, phân hoá mạnh nên làm trong tủ hốt.
- Khi cất áp lực giảm phải thận trọng, phải bảo vệ bằng kính an toàn và che đầu, mặt bằng tấm mica bảo vệ phòng chất lỏng sôi trong bình và mảnh thuỷ tinh bắn vào.
- Khi cất ether hoặc các chất lỏng dễ bốc cháy phải rất thận trọng, cất trong tủ hốt và trong phòng tuyệt đối không được có lửa.

2.2.3 Bỏng

Khi làm thí nghiệm, nếu không cẩn thận có thể bị bỏng do các nguyên nhân:

- Do cầm phải vật đang đun, có độ nóng cao.
- Do hút pipét các dung dịch acid, kiềm.
- Do các hơi sôi của chất lỏng bắn vào da.
- Do để xảy ra cháy, ngọn lửa bén vào tay hoặc quần áo.

2.3 Tủ thuốc sơ cứu gồm có

- Băng, bông thấm nước, gạc, băng dính.
- Dung dịch iod 3% trong cồn.
- Dung dịch acid acetic 1% để súc miệng khi bị bỏng kiềm.
- Dung dịch acid boric 2% để rửa mắt.
- Acid citric chữa bỏng kiềm đường tiêu hoá.
- Natri bicarbonat gói thành từng gói sẵn đủ để pha thành dung dịch 0,5 – 1%.
- Dung dịch bão hoà $KMnO_4$.
- Dung dịch $CuSO_4$ 1% chữa bỏng phosphor.
- Thuốc chữa bỏng: trộn hai thể tích bằng nhau dầu thảo mộc tinh khiết và nước vôi, lắc cho tới khi hình thành một nhũ tương bền vững, khi chữa bỏng thấm nhũ tương vào bông, đặt lên chỗ bị bỏng và băng lại nhẹ nhàng.
- Vaselin, glycerin, alcol ethylic 70°.
- Chén rửa mắt.

2.4 Phương pháp sơ cứu

Khi bị vết rách vì thuỷ tinh: tìm cách lấy mảnh thuỷ tinh ra khỏi vết thương, bôi dung dịch iod sát trùng rồi băng lại.

Khi bị bỏng lửa (nhẹ): có thể bôi glycerin hoặc bông thấm cồn. Nếu bị bỏng nặng hơn, phải dùng thuốc chữa bỏng (hỗn hợp dầu - nước vôi nói trên).

Khi bị bỏng vì acid: phải lập tức rửa vết thương bằng một lượng nước lớn rồi bằng dung dịch natri bicarbonat 3%, sau cùng bôi thuốc mỡ chữa bỏng hay vaselin.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Khi bị acid dính vào mắt: đầu tiên rửa mắt bằng nước sạch liên tục, rồi rửa bằng dung dịch natri bicarbonat loãng 0,5%, sau cùng rửa bằng nước sạch.

Khi bị kiềm dính vào mắt: trước hết phải rửa bằng nước, sau bằng acid boric 2%, cuối cùng rỏ vào mắt 1 giọt dầu thầu dầu.

Khi bị kiềm dính vào da: lập tức rửa chỗ đó bằng nước, sau bằng dung dịch acid acetic 1% và bôi thuốc chữa bỏng nói trên.

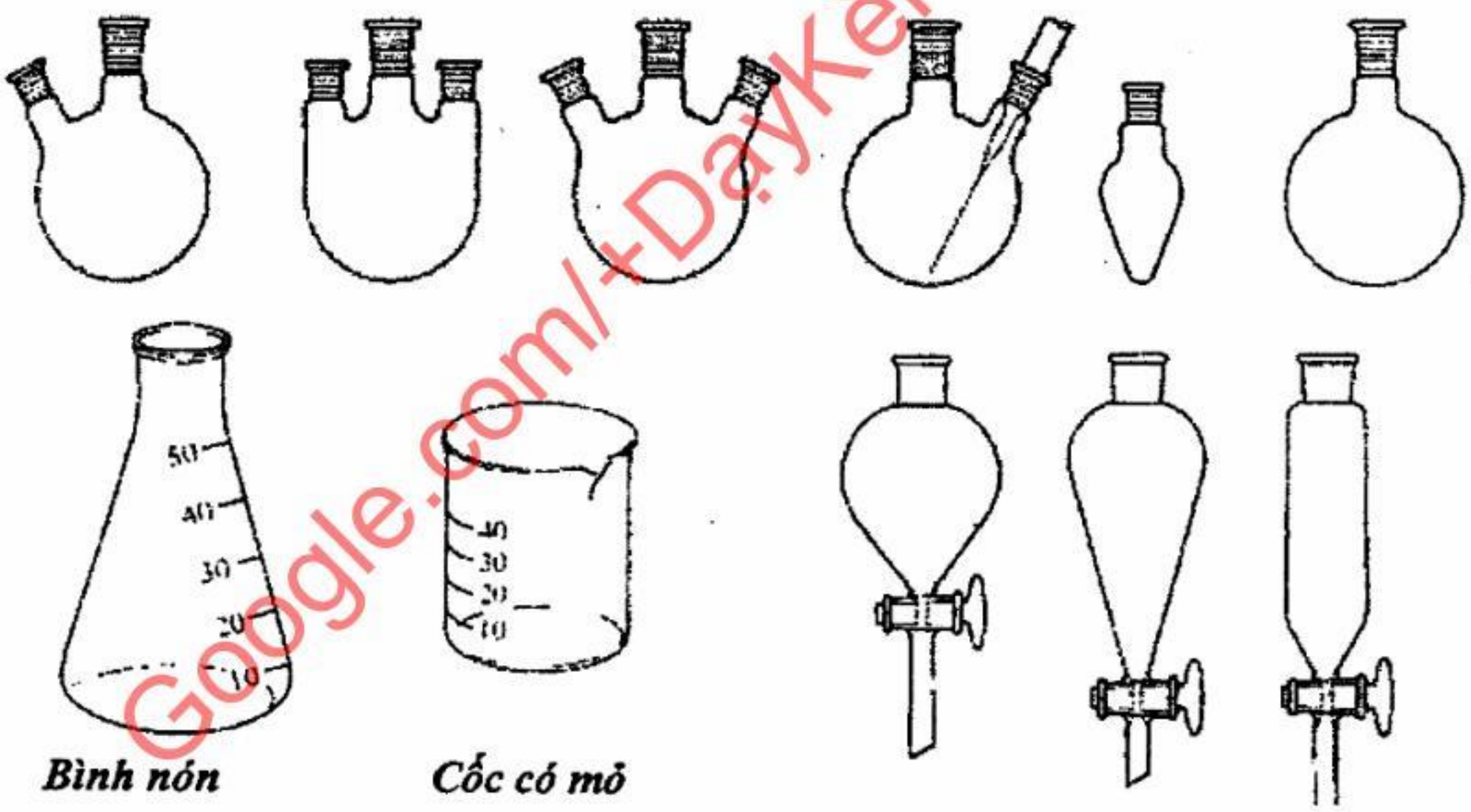
Khi bị brôm rây lên da: rửa chỗ đau bằng một loại dung môi như alcol, toluen, étxăng v.v..., bôi chỗ đau bằng glycerin hoặc thuốc chữa bỏng.

3. DỤNG CỤ

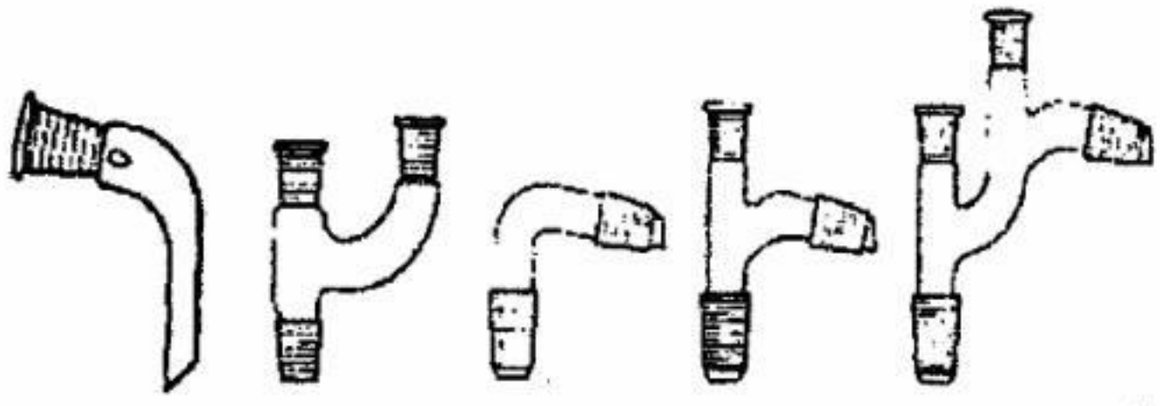
3.1. Các dụng cụ thuỷ tinh thông thường trong thực nghiệm hoá hữu cơ

Hầu hết các phản ứng hữu cơ thực hiện trong phòng thí nghiệm với các bộ dụng cụ thuỷ tinh được lắp từ các bộ phận có sẵn. Tốt nhất là dùng các dụng cụ thuỷ tinh, nút mài, và các cổ nối với 2 loại đường kính thông thường là 14,5 mm và 29 mm.

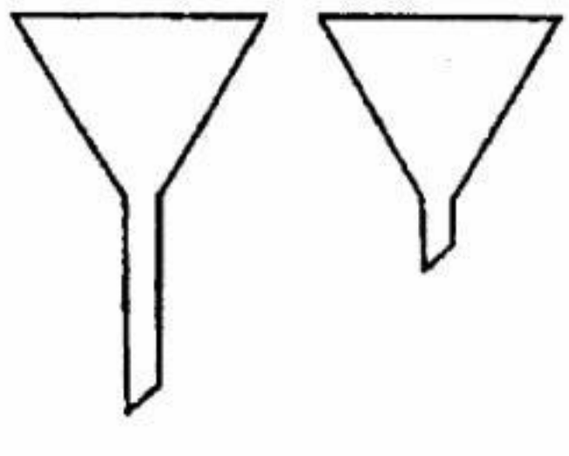
Hình vẽ dưới đây giới thiệu một số dụng cụ thuỷ tinh thông thường trong thực nghiệm Hoá Hữu cơ



Bình nón *Cốc có mỏ*



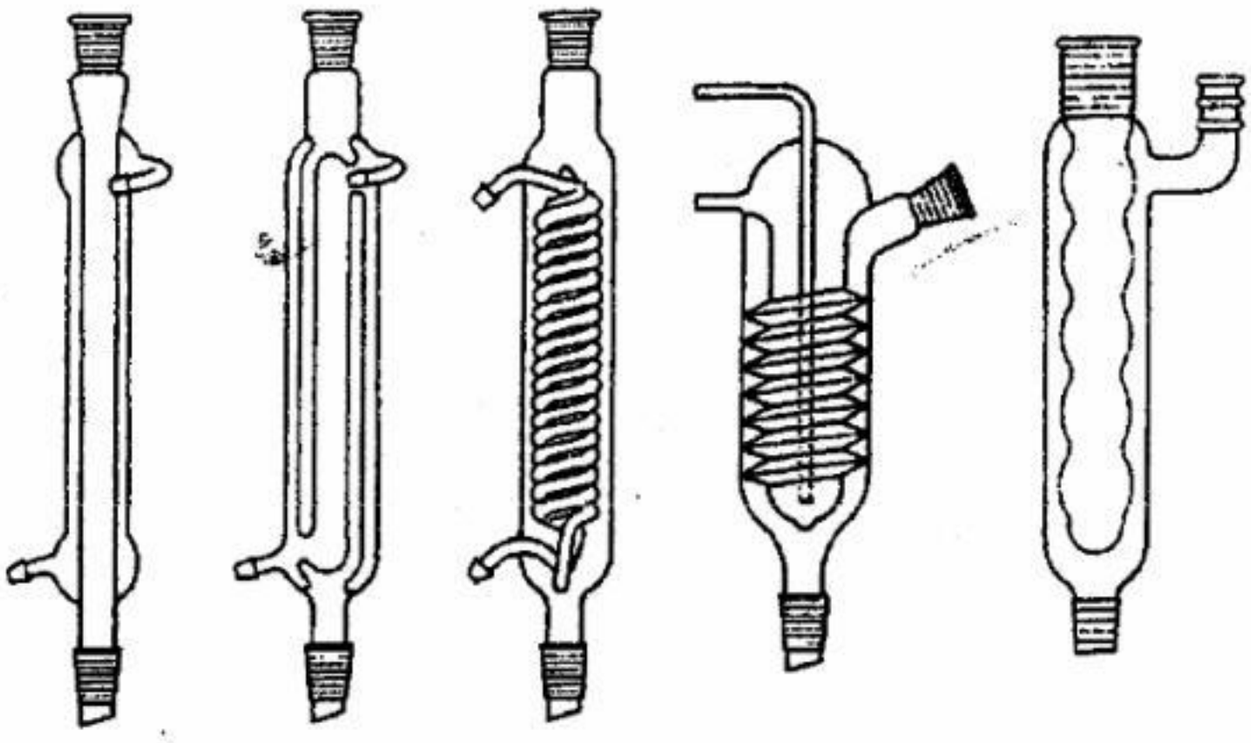
Ống sừng bò và một số loại cổ nối



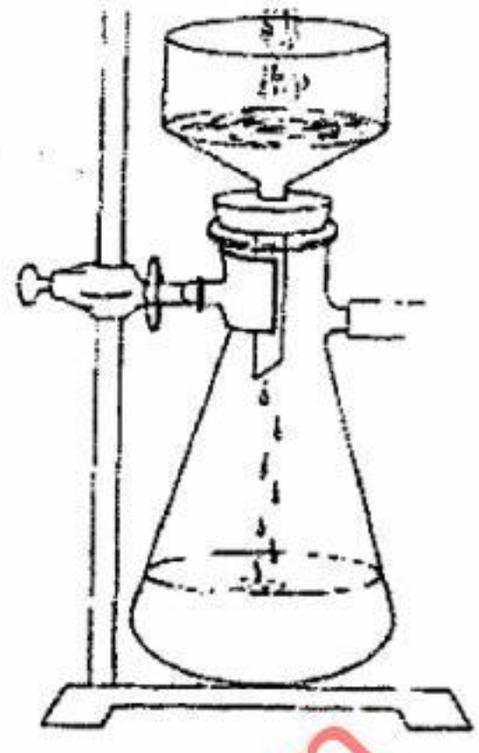
Phễu thuỷ tinh

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

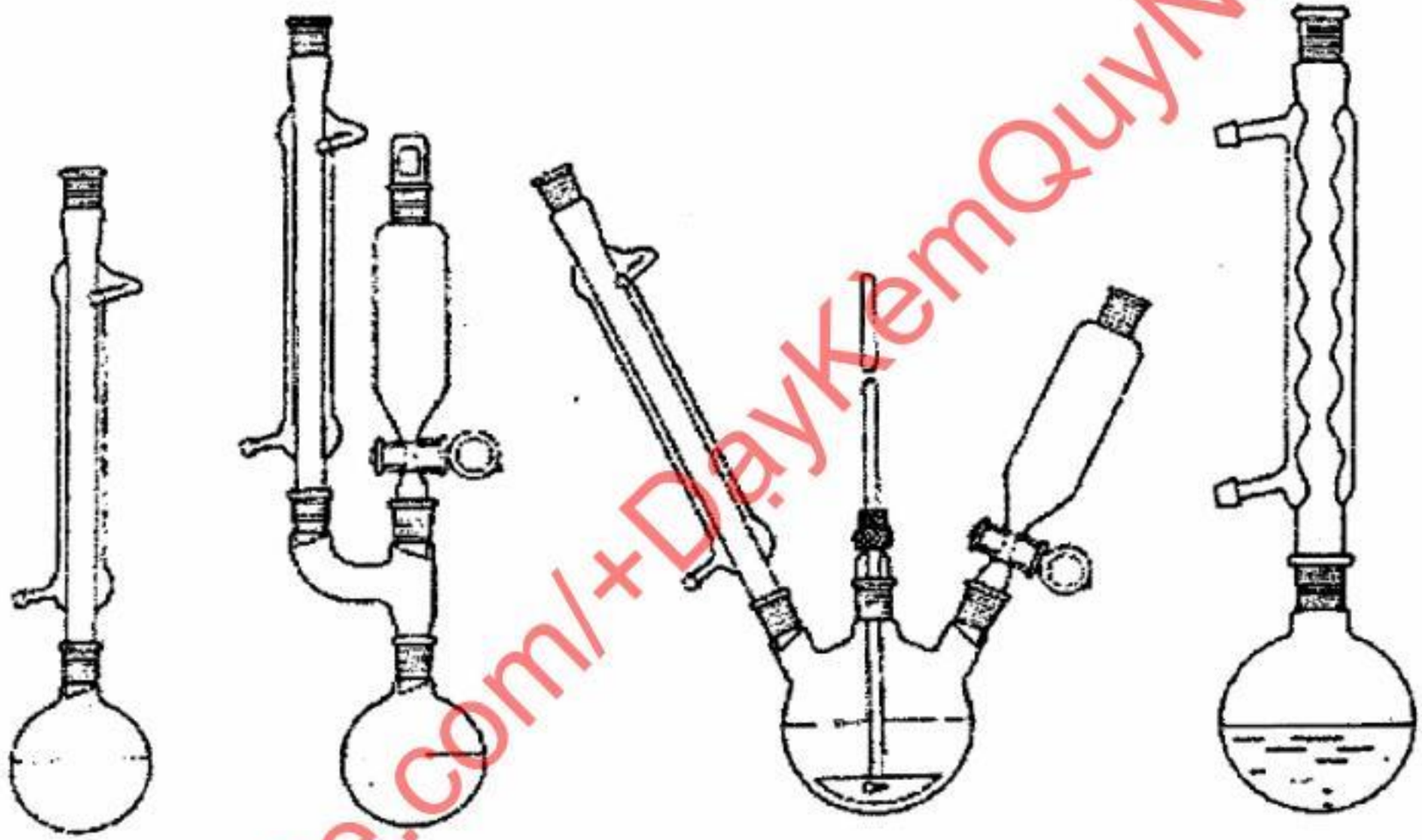
Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



Các loại sinh hàn



Lọc hút với phễu lọc Buchner



Một số bộ dụng cụ tổng hợp hữu cơ thông thường

Hình 1. Các dụng cụ thuỷ tinh thông thường trong thực nghiệm hoá hữu cơ

3.2 Uốn ống, chọn nút, khoan nút

Hiện nay, trong các phòng thí nghiệm hoá hữu cơ được trang bị tốt thì các bộ phận dụng cụ thuỷ tinh, các cổ nối đều là thuỷ tinh mài, không phải dùng đến nút cao su, nút lie và các ống thuỷ tinh. Tuy nhiên, trong trường hợp không đủ dụng cụ thuỷ tinh mài người làm thí nghiệm cần phải biết cách uốn ống thuỷ tinh, chọn nút, khoan nút cao su và nút lie để có thể lắp được bộ dụng cụ thí nghiệm.

3.2.1 Uốn ống thuỷ tinh

Chọn ống thuỷ tinh có đường kính thích hợp. Cưa lấy một đoạn đủ dùng. Hơ hai đầu ống trên ngọn lửa đèn hàn để làm mất cạnh sắc. Điều chỉnh cho ngọn lửa hàn tãi dài ra, hai tay nâng hai đầu đoạn ống, ôm vòng lấy đèn, hơ một đoạn ngắn ống trên

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

phần đầu ngọn lửa, quay tròn thân ống đến khi thấy ngọn lửa vàng ra. Tiếp tục vừa hơ vừa quay một thời gian ngắn nữa, rồi nhấc đoạn ống ra ngoài ngọn lửa và uốn từ từ theo ý muốn. Khi muốn uốn góc 90^0, có thể đặt vào một vật làm khuôn (chú ý: vật làm khuôn không quá lạnh dễ làm vỡ ống đang nóng và có góc 90^0 lượn tròn, không gãy khúc).

3.2.2 Chọn nút và khoan nút

- ***Nút cao su***: Chọn nút cao su vừa với miệng bình hoặc ống định lắp nối. Ướm ống thuỷ tinh vào mặt nút. Chọn ống khoan có kích thước nhỏ hơn ống thuỷ tinh một chút và ống khoan phải thật sắc. Bôi trơn miệng ống khoan với một ít glycerin hoặc alcol. Giữ nút bằng ngón tay cái và ngón trỏ của bàn tay trái. Lòng bàn tay dựa vào thân nút, không hứng mặt nút có đường ra của ống khoan. Cầm khoan tay phải, khoan thẳng theo trục thẳng đứng của nút, không khoan nghiêng theo thành vát của mặt ngoài nút. Quay ống khoan từ từ theo một chiều nhất định cùng chiều kim đồng hồ. Nếu lỗ khoan được hơi hẹp, có thể dùng dũa tròn dũa rộng đều ra.

- ***Nút lie***: được chọn sao cho ăn vào miệng bình 1/3 bề cao nút và là loại nút tốt không có khe nứt hay có lỗ hổng. Trước khi khoan phải ép nhỏ lại bằng dụng cụ ép nút. Tiến hành khoan nút như đã mô tả ở trên, chú ý khoan để tạo hàng lỗ hợp thành một đường vuông góc với thớ nút.

- ***Tôi nút:*** Tiến hành thí nghiệm với chất ăn mòn như acid, clo, brôm nên chế hoá nút như sau: nút lie đun 15-20 phút trong một dung dịch nóng ở 50^0C gồm gelatin glycerin, nước với tỷ lệ 3:5:100 và làm thấm nút bằng hỗn hợp nóng chảy 25 phần vaselin và 75 phần parafin. Làm thấm nút cao su trong parafin nóng 100^0C trong 1 phút.

- ***Lắp ống thuỷ tinh vào nút:*** bôi trơn lỗ khoan trên nút bằng một ít bột talc (cho bột vào lỗ khoan, bịt kín và lắc đều) hoặc bằng 1 giọt glycerin hay nước. Giữ nút bằng ngón cái và ngón trỏ của bàn tay trái. Lòng bàn tay dựa vào thân nút, không hứng mặt nút có đường ra của ống thuỷ tinh. Tay phải cầm ống thuỷ tinh, đặt vào miệng lỗ khoan, ngón cái và ngón trỏ đặt ở một đoạn ngắn trên thành ống, cách xa miệng lỗ khoan khoảng 1cm và đẩy dần vào theo đường xoáy tròn.

3.3 Lắp và tháo dụng cụ

Khi chuẩn bị bộ dụng cụ để làm thí nghiệm phải chọn các bình đun, bình hứng có dung tích lớn hơn hoá chất cần đựng (ít nhất bằng 4/3 thể tích hoá chất).

Các bộ dụng cụ được giữ bằng các kẹp và càng cua lắp vào giá sắt. Chú ý không bao giờ được dùng cặp sắt trực tiếp vặn kẹp vào cổ bình, vì khi đun nóng, thuỷ tinh nở ra, dễ vỡ

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

cổ bình. Phải lót hai miếng cao su giữa cổ bình và cặp sắt, không vặn cặp sắt kẹp chặt cứng cổ bình.

Khi dùng các dụng cụ thuỷ tinh mài, trước khi lắp các bộ phận với nhau, phải bôi trơn bằng vaselin.

Khi tháo các bộ phận mài, nếu không được thì có thể hơ nóng nhẹ, sẽ tháo được.

Tháo, lắp ống cao su dẫn nước vào sinh hàn, hoặc ống cao su chân không, nên bôi glycerin hoặc nước vào chỗ thuỷ tinh cần lắp để làm trơn, khi đó thao tác tháo lắp sẽ dễ dàng.

Trường hợp dùng nút cao su hoặc nút lie để nối dụng cụ thì các nút phải kín và ăn chặt với lòng cổ bình. Nếu hoá chất dùng trong thí nghiệm là chất dễ bay hơi thì các chỗ nối giữa các bộ phận cần được tráng collodion hoặc parafin.

Toàn bộ dụng cụ sau khi lắp xong vẫn phải thông với khí trời bên ngoài. Bộ dụng cụ không phải là hệ kín hoàn toàn, tránh áp suất trong bình tăng lên do tác dụng của nhiệt độ tăng hay thể tích khí trong bình tăng, gây nổ vỡ. Nếu muốn ngăn hoặc loại trừ hơi ẩm từ không khí tràn vào hệ dụng cụ, thì cần lắp đặt một ống đựng $CaCl_2$ khan vào miệng ống thông với không khí bên ngoài. Trong trường hợp này cần thường xuyên kiểm tra ống $CaCl_2$. Khi thấy $CaCl_2$ nhão ra thì phải thay ngay ống khác, tránh gây tắc đường ống thông với áp suất bên ngoài.

3.4 Rửa dụng cụ thuỷ tinh

Tất cả đồ thủy tinh cần phải rửa sạch cẩn thận ngay sau khi dùng và sấy khô trước khi dùng làm các thí nghiệm khác.

Phương pháp đơn giản nhất để rửa sạch đồ thuỷ tinh là dùng chổi rửa và dung dịch nước tẩy rửa, cọ cho hết vết bẩn, tráng kỹ bằng nước sạch và cuối cùng bằng nước cất. Cần chú ý đến tính chất của chất cần rửa sạch để có cách làm thích hợp. Ví dụ: cặn trong bình được biết là có tính chất bazơ dùng acid clohydric hoặc acid sulfuric loãng có thể hoà tan hoàn toàn nó; tương tự, dung dịch NaOH loãng có thể được dùng để rửa các cặn acid. Nếu biết cặn hoà tan trong một dung môi hữu cơ không đắt tiền thì dùng dung môi đó để tráng rửa cặn.

Tác nhân tẩy sạch sử dụng rộng rãi nhất là "hỗn hợp sulfocromic". Đó là hỗn hợp của anhydrid cromic (CrO_3) và acid sulfuric đặc; hỗn hợp này có tính chất oxy hoá mạnh và tính chất dung môi. Có thể điều chế "hỗn hợp sulfocromic" như sau: hoà tan 5g $K_2Cr_2O_7$ trong 5ml nước cất trong một cốc nhỏ 250ml; thêm từ từ và khuấy 100ml acid sufuric đặc, nhiệt độ sẽ lên tới 70-80^{0}C. Để nguội tới nhiệt độ phòng rồi đổ vào một lọ có nút thuỷ tinh mài, khô. Khi dùng hỗn hợp trên để tẩy sạch dụng cụ thuỷ tinh,

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

trước hết cần tráng dụng cụ với nước để loại bớt các chất hữu cơ và các tác nhân khử, sau đó thấm ướt bề mặt dụng cụ cần rửa bằng hỗn hợp sulfocromic. Để yên một thời gian ngắn, thỉnh thoảng lắc để láng đều hỗn hợp rửa khắp bề mặt dụng cụ cần tẩy sạch. Sau đó súc kỹ dụng cụ dưới vòi nước và tráng bằng nước cất. Thường sau khi rửa dụng cụ xong, nên để ráo nước, rồi tráng với một ít alcol hoặc aceton trước khi cho vào tủ sấy.

Sấy khô dụng cụ thuỷ tinh bằng cách đặt trong tủ sấy, duy trì nhiệt độ 100-120^{0}C trong 1 giờ.

4. MỘT SỐ KỸ THUẬT CƠ BẢN THƯỜNG DÙNG TRONG THỰC NGHIỆM HOÁ HỮU CƠ

4.1 Đun nóng

Đun nóng là một trong những kỹ thuật thường dùng hàng ngày trong thực nghiệm hoá hữu cơ. Đun nóng để thực hiện một phản ứng hay tiến hành các giai đoạn cất, thăng hoa v.v... Trong quá trình tiến hành phản ứng, đun nóng để làm tăng tốc độ phản ứng, nhưng chỉ cho phép đun nóng tới nhiệt độ thích hợp, tránh gây phân huỷ hợp chất trong bình hoặc làm tăng tốc độ phản ứng phụ.

Không bao giờ đun nóng với ngọn lửa trực tiếp để tránh vỡ bình, không đun tập trung vào một điểm tránh sự phân huỷ hoá chất tại điểm đó.

Muốn đun nóng tới nhiệt độ < 100^{0}C thì tiến hành đun cách thuỷ (hoặc cách hơi). Dụng cụ đơn giản nhất là cốc có mỏ, bát sứ, bát inox đặt trên giá thích hợp. Đổ nước vào bát đun, rồi đun nóng, cách lưới amiăng. Cách làm này dùng cho chất lỏng ít bay hơi. Hiện nay, có nhiều loại nồi cách điện rất tiện lợi và an toàn mỗi nồi đun có 2 hoặc nhiều chỗ đun.

Muốn đun nóng tới nhiệt độ trên 100^{0}C, thường tiến hành đun cách dầu, đun cách cát hay đun cách lưới amiăng. Khi đun cách dầu, thường dùng parafin và nhiệt độ đạt tới gần 220^{0}C. Hiện nay, dầu silicon (polyme organosilicon oxyd $(-R_2Si-O)_n$) là chất lỏng tốt nhất trong đun cách dầu vì có thể đạt tới 250^{0}C mà không hao hụt và biến màu.

Đun cách cát cũng đạt được nhiệt độ cao, nhưng do cát dẫn nhiệt kém, khó điều chỉnh nhiệt độ nên hiện nay ít dùng trong phòng thí nghiệm.

Trong trường hợp hỗn hợp phản ứng có chứa nước, người ta thường đun cách lưới amiăng.

Ngoài ra, có thể đạt được nhiệt độ đun nóng cao (300^{0}C) bằng đun cách hợp kim dễ chảy, ví dụ hợp kim có thành phần và tỷ lệ Bi:Pb:Sn:Cu = 4:2:1:1; chảy ở 71^{0}C. Cách đun này có ưu điểm là không bốc khói và bắt lửa; tuy nhiên, các hợp kim

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

này là chất rắn ở nhiệt độ thường, phải nhớ tháo bình và nhiệt kế trước khi để hợp kim hoá rắn. Các hợp kim này còn quá đắt, khó sử dụng rộng rãi.

Hiện nay, để đun nóng, còn có các loại bếp đun điện có áo (làm bằng vải đan bằng sợi thuỷ tinh có chứa dây điện trở Niken - Crôm), điều chỉnh nhiệt dễ dàng và chính xác, hình dạng và kích thước phù hợp với các loại hình cầu tròn đáy nên rất tiện lợi trong việc đun nóng các bình phản ứng.

4.2 Làm lạnh

Nhiều phản ứng hữu cơ xảy ra ở nhiệt độ thấp và nhiều quá trình thí nghiệm đòi hỏi ngưng hơi chất lỏng hữu cơ hoặc kết tinh sản phẩm do đó phải biết cách làm lạnh trong quá trình thực nghiệm:

- Muốn làm lạnh phản ứng, ta dùng nước đá vụn bao quanh thành bình, có thể duy trì nhiệt độ 0 - 5^0C.

- Để có nhiệt độ dưới 0^0C, thường dùng hỗn hợp nước đá - natri clorid theo tỷ lệ 3:1, có thể duy trì nhiệt độ -5^0C tới -18^0C. Có thể hạ nhiệt độ thấp hơn nữa, nếu dùng calci clorid kết tinh; ví dụ hỗn hợp nước đá vụn - $CaCl_2.6H_2O$ (tỷ lệ 4:5) tạo ra nhiệt độ -40 đến -50^0C.

- Khi cần tiến hành phản ứng ở nhiệt độ rất thấp thì ta dùng carbon dioxyd rắn (còn gọi là tuyết carbonic); thường được bán ở dạng các cục đựng trong các bình chứa cách nhiệt đặc biệt. Khi sử dụng tuyết carbonic phải đi găng hoặc bọc tay bằng vải dầy tránh bị cóng do quá lạnh. Có thể thu được các cục tuyết carbonic có kích thước nhỏ, thích hợp bằng cách đập với chày gỗ hoặc polyethylen. Thêm cẩn thận từng cục nhỏ tuyết carbonic vào ethanol hoặc aceton trong bát nhựa đến khi khối tuyết này không còn bốc hơi mãnh liệt. Nhiệt độ đạt đến trong vùng từ -50^0C đến -70^0C tuỳ hiệu quả cách nhiệt xung quanh bát làm lạnh. Để giữ hỗn hợp làm lạnh một vài giờ hay cách đêm, hỗn hợp này phải được chế tạo trong bình Dewar.

- Khi dùng nitơ lỏng, có thể đạt được nhiệt độ < -100^0C.

- Muốn làm lạnh để ngưng hơi chất lỏng hữu cơ trong quá trình phản ứng, hoặc cất chiết... ta dùng sinh hàn hồi lưu, khi ngưng hơi các chất lỏng có độ sôi trên 130^0C thì không nên dùng ống sinh hàn chứa nước vì có thể xảy ra nứt vỡ ống do bị lạnh đột ngột; trường hợp này nên dùng sinh hàn không khí có thành mỏng, với đường kính không quá nhỏ. Chiều dài của ống phụ thuộc nhiệt độ sôi của chất lỏng và tốc độ cất.

4.3 Khuấy lắc

- Khi tiến hành các phản ứng giữa các chất không hoà tan vào nhau, hoặc phản ứng tạo thành kết tủa, hoặc muốn thêm các hợp phần từ phễu nhỏ giọt vào bình phản ứng thì cần khuấy trộn hoặc lắc để tiếp xúc giữa các chất phản ứng.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

- Nếu số lượng hoá chất sử dụng không nhiều, thời gian phản ứng ngắn và tiến hành phản ứng trong bình hở thì có thể dùng đũa thuỷ tinh khuấy tay hoặc thỉnh thoảng lắc bộ dụng cụ phản ứng.

- Nếu lượng hoá chất cần dùng nhiều, thời gian phản ứng dài và tiến hành phản ứng trong bình có đậy kín nên dùng máy khấy cơ học, máy khuấy từ hoặc máy lắc.

4.4 Kết tinh

Sản phẩm thu được ngay sau phản ứng thường chưa tinh khiết và còn lẫn nguyên liệu ban đầu, tạp chất do phản ứng phụ, dung môi. Nếu sản phẩm là chất rắn, ta thường phân riêng và tinh chế nó bằng phương pháp kết tinh, bằng cách hoà tan sản phẩm thô trong một dung môi (hoặc hỗn hợp dung môi) nóng, để lạnh sẽ kết tinh lại. Làm như vậy một vài lần, ta sẽ thu được hợp chất rắn tinh khiết.

Trong quá trình kết tinh lại, các tạp chất được loại đi do tan được trong dung môi lạnh hoặc không tan trong dung môi nóng (trong trường hợp này, tạp chất được loại đi bằng cách lọc hỗn hợp nóng).

Trường hợp có tạp chất màu, thì dùng một lượng nhỏ than hoạt thêm vào hỗn hợp chất và dung môi, sau đó đun nóng và lọc nóng, khi đó than hoạt sẽ hấp phụ tạp chất màu.

Chọn dung môi kết tinh thích hợp sao cho chất kết tinh hoà tan ở nóng và khi để lạnh có thể kết tinh dễ dàng và nhiều nhất.

Độ tan của chất được biết trong tài liệu hoặc tự xác định bằng thực nghiệm. Có thể căn cứ thành phần cấu tạo của chất hoà tan mà có hướng chọn dung môi. Ví dụ: Các hợp chất phân cực như acid carboxylic thường được kết tinh từ nước. Khối lượng phân tử tăng thì độ tan trong nước giảm. Các dung môi không phân cực như benzen và ether sẽ hoà tan các chất hữu cơ không hoặc rất ít điện ly.

Thực nghiệm xác định độ tan của một chất như sau: trong một loạt ống nghiệm, cho vào mỗi ống một lượng xác định hoá chất (0,05 – 0,1g), thêm vào mỗi ống 1 – 2ml dung môi (nước, ethanol, benzen...), lắc kỹ, ghi độ tan. Nếu không thấy tan, thì đun sôi hỗn hợp trên ngọn lửa (trường hợp dung môi là nước) hoặc đun cách thuỷ (khi dùng dung môi là ethanol, benzen...) và ghi kết quả độ tan. Dung môi nào hoà tan chất ở nóng và để nguội, kết tinh lại dễ dàng sẽ được chọn làm dung môi kết tinh lại.

Đôi khi, không tìm được dung môi kết tinh lại khi chỉ dùng một dung môi thì khi đó có thể thay bằng hỗn hợp dung môi. Ví dụ: p-dibromobenzen tan trong ethanol nóng và lạnh và không hoà tan trong nước nóng và lạnh. Vì nước và ethanol hoà tan lẫn nhau với mọi tỷ lệ nên có thể dùng hỗn hợp ethanol - nước để hoà tan p-dibromobenzen ở nóng và kết tủa khi để lạnh. Cách làm như sau: hoà tan chất trong ethanol

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

nóng, sau đó thêm từng lượng nhỏ nước nóng đến khi hơi đục, lúc này ta có giới hạn độ tan trong hỗn hợp dung môi nóng. Khi đó thêm 1-2 giọt ethanol, hỗn hợp sẽ trong. Để lạnh sẽ xuất hiện kết tủa.

Làm lạnh từ từ và để kết tinh lại chậm sẽ thu được sản phẩm tinh khiết hơn. Tuy nhiên, để kết tinh nhanh, thường khuấy hỗn hợp lạnh, hoặc dùng đũa thuỷ tinh cọ vào thành cốc hoặc cho vài tinh thể chất có sẵn vào hỗn hợp để "gieo mầm" kết tinh.

Các dung môi thường dùng để kết tinh lại là: nước, ethanol, methanol, cloroform, aceton, ether ethylic, benzen, dimethylformamid.

4.4.1 Cách kết tinh lại

Cho chất vào bình cầu với lượng nhỏ dung môi, lắp ống sinh hàn hồi lưu, đun tới sôi. Sau đó ngừng đun và thêm từng lượng nhỏ dung môi qua ống sinh hàn rồi lại đun tới sôi cho đến khi tan hết, lọc loại cắn không tan. Nếu chất kết tinh quá nhanh trên phễu thì lọc nóng và dùng thừa dung môi.

Làm nguội từ từ và để yên sẽ thu được kết tinh đẹp. Nếu gặp trường hợp kết tinh chậm, có thể thêm vài tinh thể có sẵn để làm mồi kết tinh hoặc dùng đũa thuỷ tinh cọ vào thành cốc. Có thể để bình kết tinh vào tủ lạnh hay vào hỗn hợp làm lạnh để tăng hiệu suất kết tinh. Nếu khi hoà tan chất trong dung môi thấy có lẫn tạp chất nhựa hoặc màu thì cần tinh chế bằng than hoạt tính như đã nêu trên. Nên đựng dung dịch kết tinh trong cốc hay bát sứ, không dùng bình cầu vì khó lấy sản phẩm kết tinh.

4.4.2 Cách lấy tinh thể

Lọc hút lấy tinh thể trên phễu lọc Buchner, giấy lọc cắt vừa khít lòng phễu, che kín được tất cả các lỗ phễu, nhưng không chờm lên thành phễu. Sau khi lọc hết hỗn hợp, tinh thể gần khô, dừng hút chân không, làm ẩm chất rắn với một lượng nhỏ dung môi lạnh, để yên 1 phút, rồi lại lọc hút đến khô. Để lấy kiệt hoạt chất còn tan phần nào trong dịch lọc, có thể tiến hành bốc hơi dịch lọc, thu hồi hỗn hợp rắn không tinh khiết, phải kết tinh lại vài lần.

4.4.3 Sấy khô tinh thể

Sau khi đã lọc rửa lấy tinh thể ra khỏi phễu, thấm khô tinh thể bằng lớp giấy lọc khô nhiều lần. Cần phải đậy tinh thể bằng mảnh giấy lọc để tránh bụi bẩn rơi vào.

Tuỳ theo nhiệt độ nóng chảy của tinh thể và khả năng bay hơi của dung môi dùng để kết tinh và dung môi rửa mà ta có thể áp dụng những phương pháp sấy khô khác nhau:

- Các chất có độ chảy cao: có thể đem sấy trong tủ sấy.
- Các chất có độ chảy trung bình và dễ bị phân huỷ ở nhiệt độ cao, có thể đem sấy trong tủ sấy chân không.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

- Các chất có độ chảy thấp, tốt nhất là đặt trên mặt kính đồng hồ, rồi đặt trong bình hút ẩm có chứa các chất hấp thụ dung môi thích hợp. Ví dụ: hơi nước được hấp thụ bằng calci clorid khan, acid sulfuric đặc, anhydrid phosphoric hoặc silicagel; methanol và ethanol được hấp thụ bằng calci clorid và silicagel; các hơi ether, cloroform, carbon tetraclorid, benzen, toluen, ether dầu hoả và các dung môi tương tự được hấp thụ bằng các mảnh parafin mới cắt cùng một đĩa chứa chất hút ẩm. Nếu hợp chất bị ẩm với acid acetic băng (ví dụ: kết tinh lại một vài dẫn chất 2, 4-dinitrophenyl-hydrazon...) hoặc chất bị hút ẩm với acid clohydric đặc (ví dụ khi kết tinh lại các amin hydroclorid...) thì nên dùng silicagel hoặc acid sulfuric đặc và NaOH viên đựng trong bình đựng riêng như vậy sẽ hấp thụ được hơi nước và các hơi acid.

Sấy khô trong bình hút ẩm sẽ nhanh hơn nếu có chân không. Chú ý rằng chân không cần được tạo ra từ từ và không quá 20mm Hg trừ khi xung quanh bình hút ẩm được bọc bằng một lồng lưới thép lỗ nhỏ để tránh tai nạn nếu bị vỡ bình.

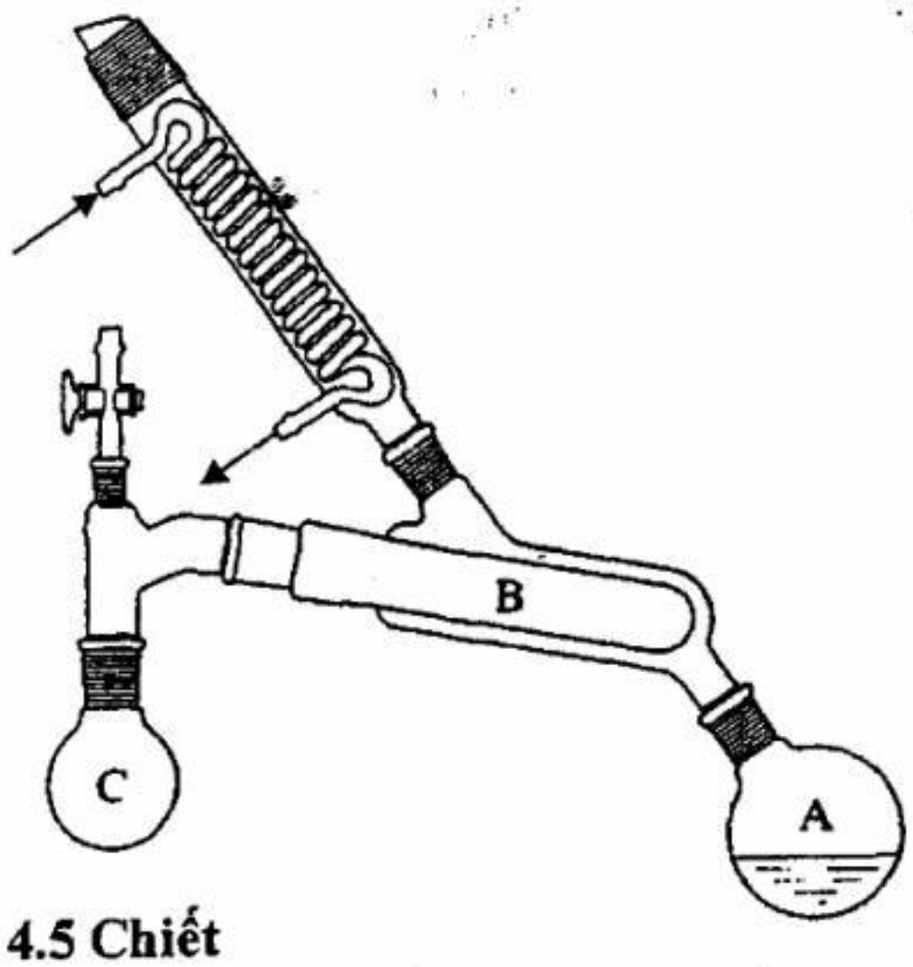
Chú ý khi dùng H_2SO_4 đặc làm chất hút ẩm: vì H_2SO_4 đặc tuy hút nước tốt nhưng dễ sóng sánh, dễ đổ rớt vào hoá chất. Acid sulfuric bay hơi một ít ở áp suất 1mm Hg, nên không dùng trong bình hút ẩm chân không. Acid sulfuric dùng một thời gian ngắn, cần thử lại khả năng hút nước bằng cách hoà tan 1,8 bari sulfat trong 100ml H_2SO_4 đặc đang dùng, nếu thấy tủa của bari sulfat thì phải thay acid mới.

Nhiều trường hợp, nước hoặc các dung môi khác bị giữ chặt vào chất kết tinh đến mức không thể loại đi hoàn toàn trong bình hút ẩm nhiệt độ phòng. Khi đó cần phải sấy khô chất trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ cao hơn. Hiện nay có nhiều loại tủ sấy chân không, điều chỉnh được nhiệt độ chính xác và tiện lợi, có thể dùng để sấy lượng chất hàng trăm gam. Nếu lượng chất kết tinh nhỏ và không có tủ sấy chân không tốt thì có thể dùng bộ dụng cụ sấy dưới áp lực giảm (pistolet) minh hoạ trong hình 2.

Bình **A** chứa dung môi làm nóng, chọn dung môi tuỳ theo nhiệt độ đòi hỏi. Ví dụ: Cloroform ($t_s^0 = 61^0C$), benzen ($t_s^0 = 80^0C$), tricloroethylen ($t_s^0 = 86^0C$)..., ống B đựng chất cần sấy khô, bình **C** đựng chất làm khô (tuỳ theo loại dung môi cần làm khô mà chọn chất làm khô thích hợp ví dụ dùng P_2O_5 để hút nước; dùng KOH để loại hơi acid, dùng parafin để loại dung môi hữu cơ), bình **C** được nối với bơm chân không.

Cách tiến hành: sau khi lắp dụng cụ, cho bơm chân không chạy, đun nóng bình **A**, hơi dung môi bốc lên bao quanh ống **B**, làm nóng và sấy chất bên trong ống **B** dung môi cần làm khô bốc hơi được giữ ở bình **C**, dung môi làm nóng sau đó được ngưng bởi sinh hàn **D** và quay trở lại bình **A**. Quá trình này diễn ra liên tục. Có thể tiến hành sấy khô 1-2 giờ cho đến khi hoá chất đạt khối lượng không đổi.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



Hình 2. Bộ dụng cụ sấy dưới áp lực giảm
"Drying - pistol"

A. Bình chứa dung môi làm nóng
B. Ống đựng chất cần sấy khô
C. Bình đựng chất làm khô
D. Bình chứa chất làm khô

4.5 Chiết

Trong nhiều trường hợp cần tách một chất hữu cơ (lỏng, rắn) ra khỏi dung dịch nước của nó. Ngoài phương pháp cất ta thường dùng cách chiết. Quá trình chiết được thực hiện bằng cách lắc hỗn hợp với một dung môi không trộn lẫn. Nếu chọn được dung môi thích hợp thì đa số chất hữu cơ sẽ chuyển từ nước vào dung môi hữu cơ không trộn lẫn với nước.

4.5.1 Dung môi dùng để chiết

Dung môi dùng để chiết được coi là tốt, nếu có các tính chất sau đây:

- Ít tan hoặc không tan trong nước.
- Hoà tan dễ dàng chất hữu cơ cần chiết.
- Dễ bay hơi, dễ tách khỏi sản phẩm vừa chiết ra được.
- Không phản ứng với nước và chất cần thiết.

Dung môi thường dùng nhất để chiết là ether ethylic vì đáp ứng được các tính chất nêu trên, tuy nhiên ether có nhược điểm là dễ gây cháy, nổ nên phải rất thận trọng khi sử dụng. Ngoài ra, ta còn hay dùng các dung môi khác như ete dầu hoả, hỗn hợp pentan - hexan, diclorometha n, cloroform, tetraclorocarbon, ethanol, 1-butanol, benzen

Trong quá trình chiết, chất tan sẽ phân bố trong nước và dung môi. Lượng chất tan trong mỗi dung môi phụ thuộc độ tan của nó trong từng dung môi và thể tích của dung môi. Ở mỗi nhiệt độ, tỷ lệ nồng độ chất tan trong hai lớp dung môi không trộn lẫn nhau A và B là một hằng số K, còn gọi là hằng số phân bố.

Ta có: $$\frac{C_A}{C_B} = K$$

C_A: *là nồng độ chất tan tính theo gam trong 1ml dung môi hữu cơ.*

C_B: *là nồng độ chất tan tính theo gam trong 1ml nước.*

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Ví dụ nếu K = 4, nghĩa là hoạt chất nào đó tan trong dung môi A nhiều gấp 4 lần dung môi B. Sau đây là một ví dụ về cách tính lượng chất được chiết ra: có 20g hoạt chất hoà tan trong 100ml nước nếu dùng 35ml ether ethylic để chiết thì được bao nhiêu gam hoạt chất (biết K = 4).

- Nếu dùng một lần cả 35ml ether thì sẽ chiết được:

$$\frac{X\,/\,35}{(20-X)/100} = 4 \rightarrow X = 11{,}7g$$

- Nếu chiết làm hai lần (lần 1 dùng 20ml ether, lần hai dùng 15ml ether thì ta tính như sau:

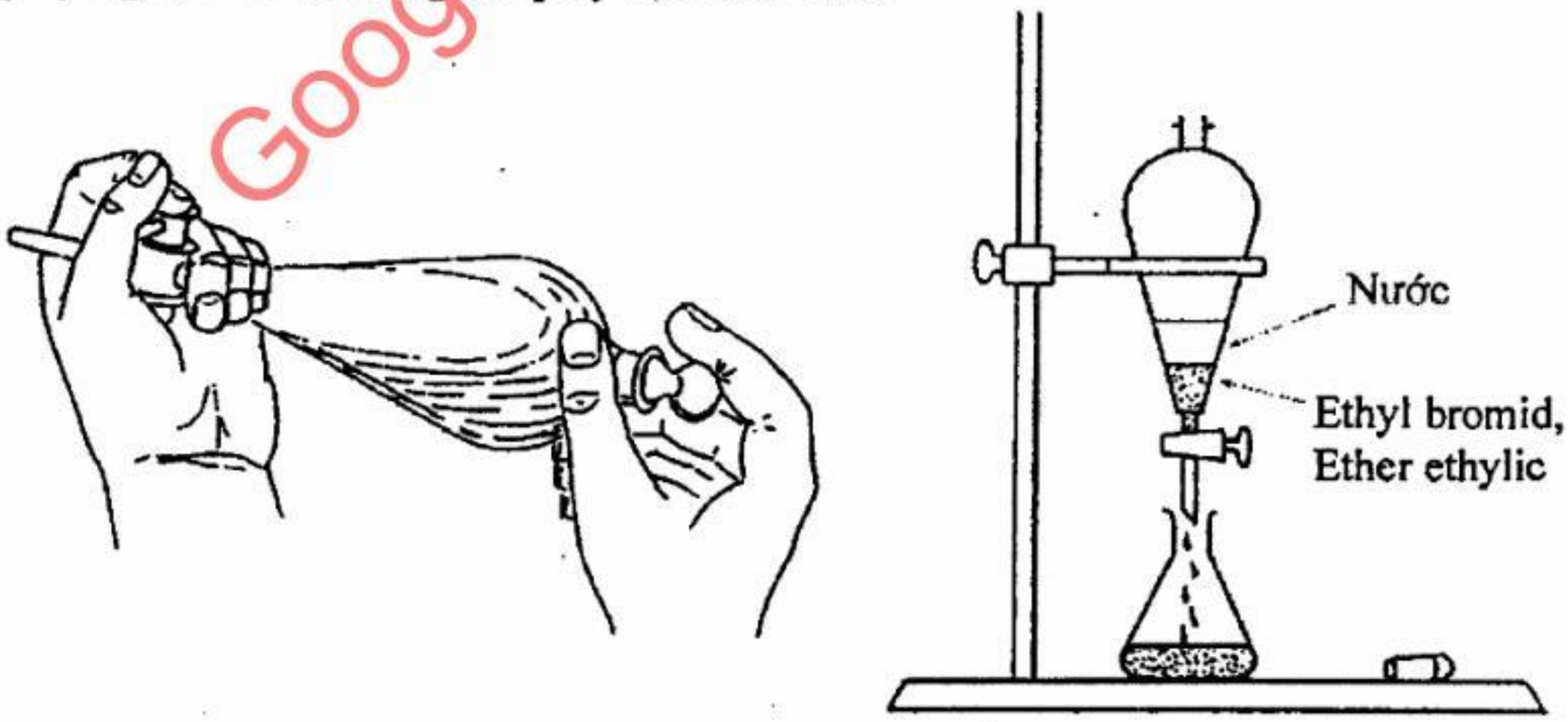
Lần 1: $$\frac{X/20}{(20-X)/100} = 4 \rightarrow X = 8{,}9g$$

Hoạt chất còn lại trong dung dịch nước sau lần chiết 1 là 20,0 – 8,9 = 11,1g. Do đó lần 2 sẽ chiết được: $$\frac{X/15}{(11{,}1-X)/100} = 4 \rightarrow X = 4{,}2g$$

Cả hai lần chiết như trên ta thu được: 8,9 + 4,2 = 13,1g. Như vậy, cùng một lượng dung môi, nếu chia nhỏ lượng dung môi để chiết nhiều lần, ta sẽ chiết được lượng hoạt chất nhiều hơn so với khi chiết một lần với toàn lượng dung môi.

4.5.2 Kỹ thuật chiết

Chọn bình gạn có dung tích thích hợp (ít nhất là bằng 4/3 thể tích hỗn hợp). Nút và khoá bình gạn cần được bôi một lượt vaselin mỏng cho trơn và kín, khoá thuỷ tinh phải được buộc chặt vào bình gạn. Đổ hỗn hợp dung dịch và dung môi chiết vào bình gạn. Ngón cái và ngón giữa bàn tay phải giữ cổ bình, ngón trỏ phải đặt giữ nút bình, ba ngón tay trái giữ khoá bình (hình 3, trang 20). Hỗn hợp được lắc nhẹ nhàng bằng cách quay ngược bình xuống và quay lên nhiều lần.



Hình 3. Mô tả cách sử dụng bình gạn

Google.com/+DayKemQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Trong quá trình chiết, hỗn hợp có thể bị nóng lên, làm tăng bốc hơi các dung môi có độ sôi, thấp đặc biệt là ether làm tăng áp suất trong bình. Lúc đó, cần quay ngược bình gạn và khéo léo, nhẹ nhàng mở khoá thuỷ tinh cho khí thoát ra. Sau đó đóng khoá lại và quay bình lên, để yên tới khi hai lớp phân riêng rõ ràng. Mở nút để chất lỏng có thể chảy xuống, rồi mở khoá lấy từng lớp chất lỏng.

Đôi khi hai lớp dung dịch không phân riêng rõ rệt mà lại tạo thành một dạng nhũ dịch. Có thể phá dạng nhũ địch đó bằng cách cho thêm natri clorid là chất điện giải mạnh sẽ phá được các tiểu phân keo. Mặt khác, muối thêm vào, hoà tan trong lớp nước sẽ đẩy chất hữu cơ chuyển sang lớp dung môi. Có thể phá dạng nhũ dịch bằng cách thêm vài giọt acid hoặc base loãng hoặc vài giọt ethanol. Đôi khi còn thấy ở bề mặt phân cách một chất rắn, có bọt, thành phần không rõ. Khi đó cần lọc hỗn hợp qua bông hút. Cần chú ý khi tách riêng lớp dung dịch là xác định chất lỏng nào là lớp dung dịch hữu cơ. Dung môi có tỷ trọng thấp (d<1) như ether nằm ở trên; dung môi có tỷ trọng lớn hơn nước (d>1), như CCl_4, sẽ nằm ở dưới lớp nước. Cũng có khi hoạt chất tan vào dung môi làm thay đổi khối lượng riêng của lớp này, khiến lớp hữu cơ mà ta cho là lớp trên lại chìm xuống đáy bình ở lớp dưới. Một khi có nghi ngờ, lấy 1-2ml của lớp dung dịch mà ta cho là lớp nước và thêm vào giọt nước và lắc. Nếu dung dịch hoà tan đồng nhất thì đó là lớp nước, nếu không thì đó là lớp hữu cơ.

Khi cần chiết tách các thành phần trong hỗn hợp có chứa chất hữu cơ trung tính cùng với các hợp chất base hoặc acid thì ta dùng acid vô cơ loãng hoặc kiềm loãng để chuyển các base và acid hữu cơ thành muối tan trong nước. Sau đó dùng dung môi hữu cơ chiết chất hữu cơ trung tính ra, trung hoà lớp nước để giải phóng các base hoặc acid hữu cơ trở lại dạng ban đầu rồi chiết tiếp.

4.6 Làm khan chất lỏng

Trong thực nghiệm hoá hữu cơ, ta thường phải dùng các nguyên liệu phản ứng là các chất hữu cơ lỏng hoặc dung môi phản ứng (alcol, ether..) khan nước.

Nếu sản phẩm của phản ứng là chất lỏng, thường sau khi tách sản phẩm thô khỏi hỗn hợp phản ứng, ta phải làm khan hỗn hợp đó rồi mới cất phân đoạn để thu được chất lỏng hữu cơ tinh khiết.

4.6.1 Các chất làm khan thường dùng để làm khan chất lỏng

- Muốn làm khan các chất lỏng hay hữu cơ, người ta thường dùng các tác nhân hút nước vô cơ. Các tác nhân này phải thoả mãn một số yêu cầu:

+ Không có tác dụng hoá học với các chất hữu cơ cần làm khan.

+ Không có tác dụng xúc tác, thúc đẩy quá trình oxy hoá, trùng hợp hay ngưng tụ giữa các phân tử của chất hữu cơ cần làm khan.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

+ Không tan trong chất lỏng hữu cơ, có tác dụng hút nước rõ rệt
+ Dễ kiếm và rẻ tiền.

Bảng 1. Những chất làm khan thường dùng và phạm vi ứng dụng của chúng

Chất làm khan	*Dùng làm khan các hợp chất*	*Không dùng làm khan các hợp chất*
1	2	3
$CaCl_2$ khan: Sử dụng rộng rãi, khả năng làm khan cao, giá thành rẻ. Tác dụng chậm	Hydrocarbon, dẫn chất halogen, ether	Alcol, phenol, amin, amid, aminoacid, ceton, aldehyd, ester
$MgSO_4$: Trung tính, tác dụng nhanh. Sử dụng được cho đa số chất	Như $CaCl_2$ và với các chất mà $CaCl_2$ không dùng được	
Na_2SO_4 khan: Trung tính, khả năng hút nước cao. Tác dụng chậm và không hoàn toàn. Sử dụng được cho đa số chất	-nt-	Benzen, toluen
K_2CO_3 khan: Khả năng, hiệu quả làm khan trung bình.	Nitril, ceton, este, alcol, các amin không làm khan được bằng NaOH và KOH	Acid, phenol
NaOH và KOH: Áp dụng hạn chế vì phản ứng với nhiều chất hữu cơ khi có mặt nước và dung môi như $CHCl_3$	Amin, base hữu cơ khác	Acid, phenol, ester, amid
CaO	Alcol thấp	Acid, ester
P_2O_5 : Tác dụng nhanh, hiệu quả, nhưng giá thành đắt. Chỉ dùng khi đòi hỏi rất khan, trước khi dùng nên làm khan sơ bộ bằng $MgSO_4$ khan...	Hydrocacbon, ether, aryl halogenid và alkyl halogenid, nitril	Alcol, acid, amin, este, ceton
Na kim loại	Hydrocarbon, ether, cyclan (nên làm khan sơ bộ bằng $CaCl_2$, $MgSO_4$ khan)	Dẫn chất halogen, alcol, acid, este, aldehyd, ceton, một số amin

Bảng 2. Các chất làm khan được sử dụng đối với từng loại chất hữu cơ

Hợp chất hữu cơ	Chất làm khan
Hydrocarbon, ether	$CaCl_2$ khan, $MgSO_4$ khan, Na_2SO_4 khan, P_2O_5, Na
Dẫn chất halogen	$CaCl_2$ khan, $MgSO_4$ khan, Na_2SO_4 khan, P_2O_5
Alcol	K_2CO_3 khan, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CuSO_4$ khan, CaO
Aldehyd, ceton, este	K_2CO_3, Na_2SO_4, $MgSO_4$ (khan)

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Acid hữu cơ, phenol	Na_2SO_4, $MgSO_4$ (khan)
Amin	NaOH và KOH rắn, CaO, K_2CO_3
Hợp chất nitro	$CaCl_2$, Na_2SO_4

4.6.2 Tiến hành làm khan chất lỏng hữu cơ

Trước hết hãy thăm dò với một lượng nhỏ, để tránh hao hụt chất hữu cơ do tác dụng hấp thụ của chất vô cơ làm khan dùng thừa. Lắc kỹ, gạn hay hút lớp chất lỏng mới tách ra, quan sát chất làm khan đã bão hoà nước (có thể ở trạng thái chảy rữa ra), nếu thấy toàn bộ lượng chất làm khan sử dụng đều đã bão hoà nước thì chứng tỏ lượng đó chưa quá thừa, cần thêm chất làm khan. Dùng tiếp vài lần với lượng nhỏ chất làm khan tới khi không thấy chảy rữa ra, tức là đã quá thừa. Lọc hay gạn bỏ chất làm khan. Cất chất lỏng hữu cơ đã được làm khan.

4.6.3 Cách làm khan ether ethylic

Cắt nhỏ 4g Na kim loại thành sợi và cho vào 100ml ether được đựng trong chai (hoặc bình nón) dung tích 250ml. Để tiếp xúc 24 giờ, thỉnh thoảng lắc, sẽ thấy có bọt khí hydro bốc lên. Đổ cả ether lẫn natri vào bình cầu dung tích 250ml, rồi lắp bộ cất. Tiến hành cất cách thuỷ, hứng ether vào lọ sạch, khô, ngâm trong bát sứ chứa hỗn hợp nước - nước đá để làm lạnh. Cho vài sợi natri kim loại vào lọ ether mới cất được. Chú ý rằng, nên cất ether vào trong tủ hút, làm sôi ether bằng nước nóng 50-60°C. Trong quá trình cất ether tuyệt đối không để có ngọn lửa trong phòng thí nghiệm.

4.6.4 Cách làm khan alcol ethylic

Alcol ethylic hợp với nước thành một hỗn hợp đẳng phí ở 78,15°C và chứa 4,43% nước. Ta không thể loại nước bằng cách cất mà phải dùng chất hút nước.

Tiến hành: cho 1kg alcol 95% vào bình cầu tròn đáy dung tích 2 lít, thêm vôi cục (có thể dùng $CuSO_4$ khan) sao cho vôi cục không nhô ra khỏi mặt alcol, lắp ống sinh hàn hồi lưu, trên miệng có lắp ống $CaCl_2$ khan (để ngăn hơi nước từ không khí vào hỗn hợp). Đun cách thuỷ sôi nhẹ 1 giờ rồi để tiếp xúc 2-3 ngày, sau đó đun sôi lại 1 giờ và cất cách thuỷ. Hứng dịch cất vào một bình cầu có nút kín, thông với không khí bên ngoài bằng một ống $CaCl_2$ khan. Alcol thu được có độ cồn khoảng 99,5%. Cứ một lít alcol 99,5% thêm 7g natri kim loại cắt nhỏ và 27,5g diethylphtalat. Lắp ống sinh hàn hồi lưu trên miệng có lắp ống $CaCl_2$ khan, đun sôi cách thuỷ nhẹ 1 giờ rồi cất cách thuỷ, hứng alcol vào bình cầu có nút kín nhưng thông với không khí bên ngoài bằng một ống $CaCl_2$ khan. Làm như vậy, ta sẽ thu được alcol ethylic 99,95% (thực tế không thu được alcol 100%).

4.7 Cất

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Cất là một quá trình, trong đó các chất lỏng trong một hỗn hợp được chuyển thành trạng thái hơi bằng cách đun nóng đến sôi và ngưng tụ tạo thành trong ống sinh hàn để thu được dịch cất.

Mục đích của các phương pháp cất là tách các hỗn hợp lỏng thành các hợp phần có độ sôi khác nhau. Cất còn là cách để tinh chế chất lỏng khỏi các tạp chất không bay hơi. Ở nhiệt độ sôi, áp suất hơi của chất lỏng đang sôi bằng áp suất bên ngoài. Do đó, đối với hợp chất hữu cơ không bị phân huỷ ở nhiệt độ sôi, có thể tiến hành cất đơn ở áp suất thường (760mm Hg). Đối với các chất bị phân huỷ ở nhiệt độ sôi ở áp suất khí quyển, cần áp dụng phương pháp cất ở áp lực giảm hay cất kéo hơi nước. Vì nhiệt độ sôi phụ thuộc vào áp suất, nên khi ghi nhiệt độ sôi, luôn phải ghi bên cạnh áp suất mà ở đó nhiệt độ sôi này ghi được. Ví dụ:

Dimethylformamid có $t^0_S = 153^0C$ (760mmHg) và $t^0_S = 76^0C$ (39mmHg).

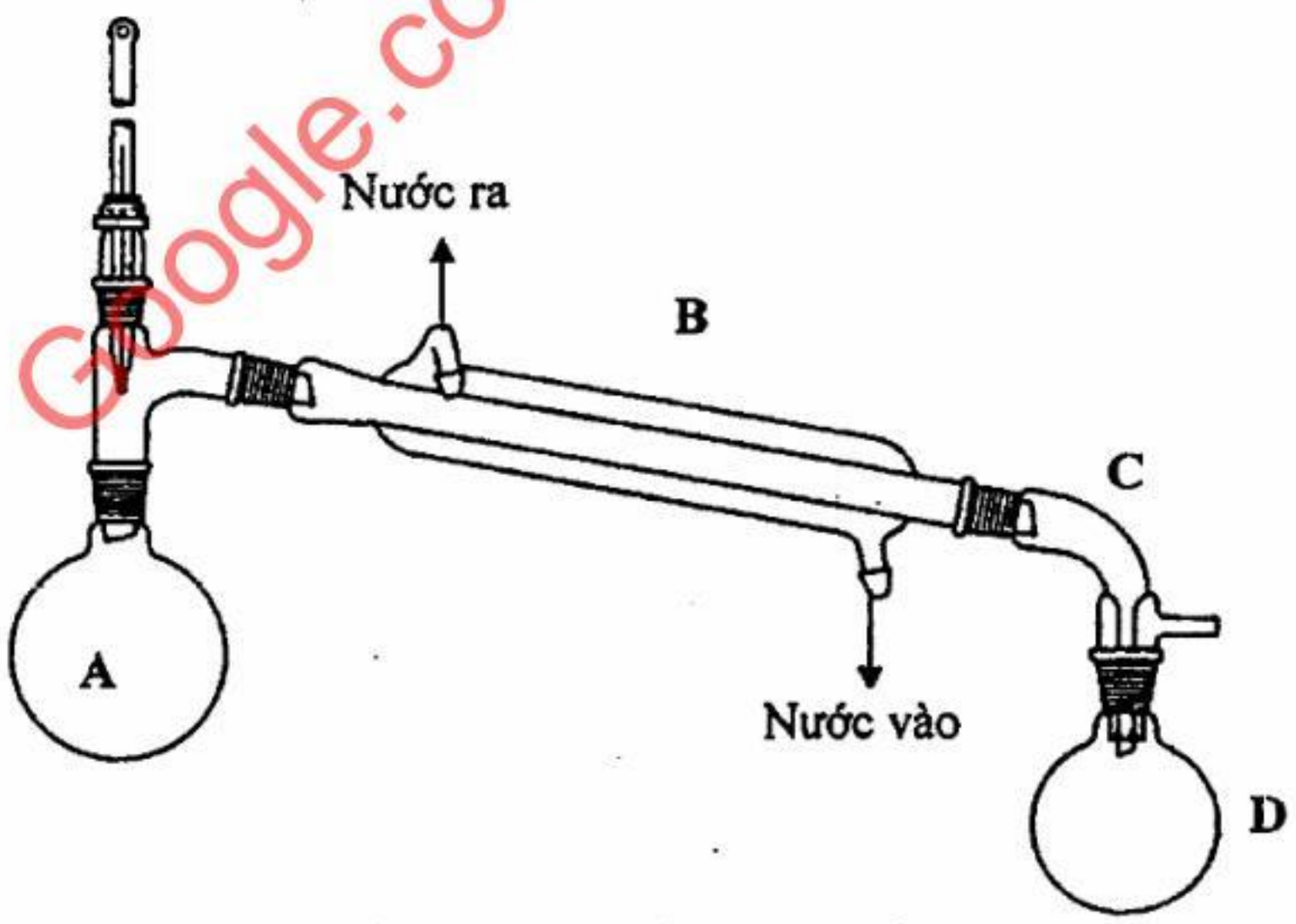
Khi không ghi áp suất bên cạnh thì được hiểu rằng đó là nhiệt độ sôi ở áp suất khí quyển.

4.7.1 Cất đơn ở áp suất khí quyển

4.7.1.1 Ứng dụng: Phương pháp này được áp dụng để:

- Tách chất lỏng khỏi các chất rắn và chất không bay hơi hoà tan trong đó.
- Tách hỗn hợp các chất lỏng mà độ sôi của chúng cách nhau hơn 80^0C. Ví dụ: cất loại ether khỏi dung dịch phenol trong ether vì nhiệt độ sôi của ether là $34,5^0C$ còn nhiệt độ sôi của phenol là 183^0C.

4.7.1.2 Kỹ thuật tiến hành: Bộ dụng cụ cất đơn được minh hoạ ở hình 4.



Hình 4. Bộ cất đơn ở áp suất khí quyển

A. Bình chứa hỗn hợp cất
B. Sinh hàn
C. Ống sừng bò
D. Bình hứng

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Một số yêu cầu, chú ý khi chuẩn bị dụng cụ và quá trình tiến hành cất như sau:

- Khi lắp bộ dụng cụ phải chọn bình Wurtz hoặc bình cầu tròn đáy, lắp cổ nối claisen có kích thước thích hợp.

- Rót chất lỏng vào bình cất với số lượng không nhiều hơn 2/3 thể tích bình.

- Lắp nhiệt kế vào bình sao cho bầu thuỷ ngân phải ngang hoặc thấp hơn 0,5cm so với điểm thấp nhất của đoạn nhánh ở cổ bình.

- Dùng ống sinh hàn Liebig để làm lạnh bằng dòng nước. Nếu nhiệt độ sôi của chất lỏng >150^{0}C thì thay sinh hàn làm lạnh bằng nước bằng ống sinh hàn không khí.

- Trước khi cất, thêm vào bình cất vài viên đá bọt để làm cho hỗn hợp sôi đều. Lúc bắt đầu cất, nếu quên cho đá bọt thì chỉ được thêm đá bọt khi chất lỏng được làm nguội vì nếu thêm đá bọt vào lúc đang sôi sẽ gây ra sự sôi mãnh liệt, làm trào chất lỏng ra khỏi bình và có thể gây cháy.

- Đun nóng bình cất bằng lưới amiăng, hoặc thích hợp hơn là sử dụng bát đun cách dầu. Chú ý dùng một nhiệt kế thứ hai để kiểm tra nhiệt độ bát đun, giúp điều chỉnh nguồn nhiệt sao cho chất lỏng trong bình cất sôi đều và chậm, để thu được dịch cất với tốc độ 1-2 giọt trong 1 giây.

- Lúc đầu sẽ thấy nhiệt độ của hơi bốc lên tăng nhanh, sau đó chậm dần, cuối cùng giữ gần như hằng định. Khi đó hứng dịch cất vào một bình hứng sạch đã được cân bì trước.

- Nên kết thúc cất vào lúc nhiệt độ sôi vượt quá 2-3°C so với độ sôi của phần chính đang hứng.

- Sau đó nếu dịch cất tiếp tục sang ở nhiệt độ cao hơn thì thu tiếp phần này để có thể xem xét sau này.

4.7. 2 Cất phân đoạn

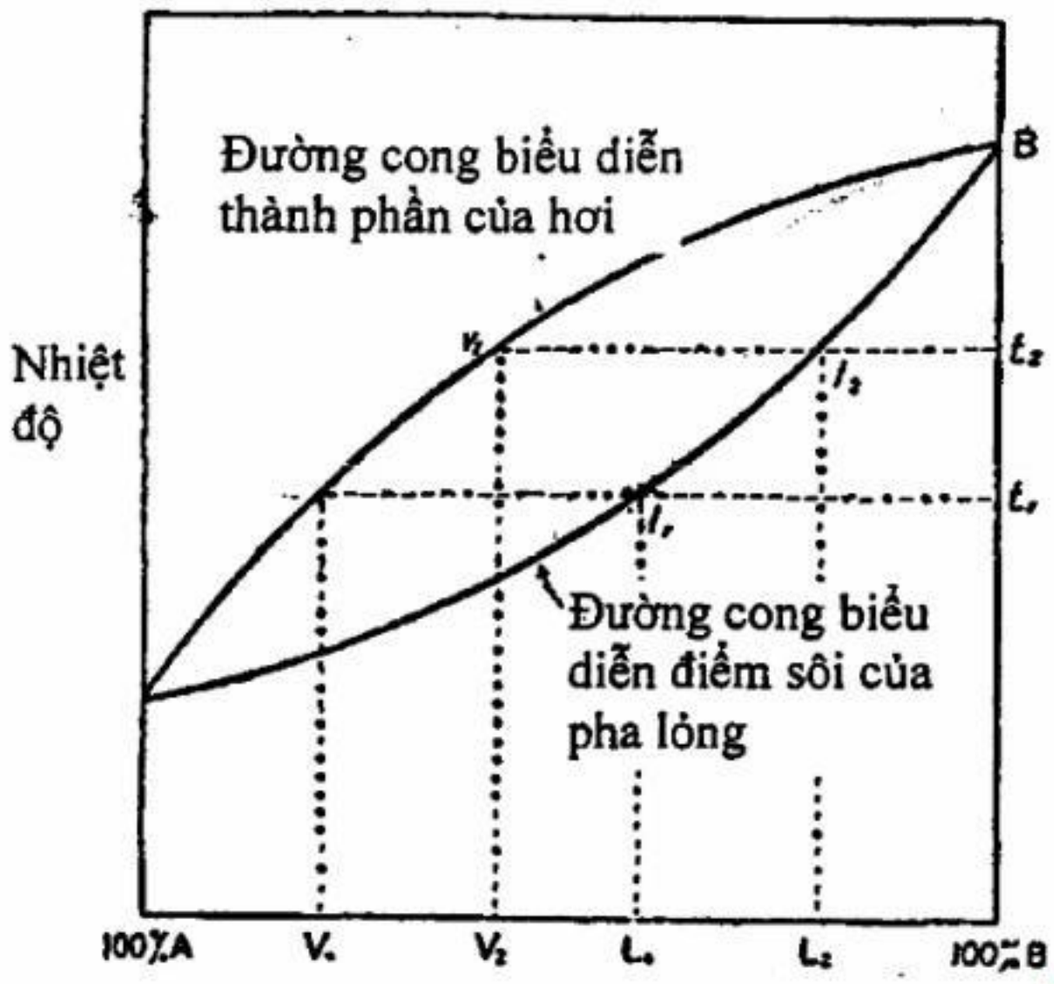
4.7. 2. 1 Cơ sở lý thuyết

Phương pháp này được sử dụng để tách một hỗn hợp các chất lỏng có nhiệt độ sôi gần nhau (chênh lệch ít hơn 80^{0}C) và hoà tan hoàn toàn vào nhau thành các hợp phần tinh khiết. Với các hỗn hợp lỏng loại này, việc phân chia bằng cất đơn không thành công.

Khi một hỗn hợp 2 chất lỏng A và B thuộc loại này sôi thì trong thành phần hơi bay ra không chỉ có một chất mà có hơi của chất A và chất B. Do đó áp suất hơi và nhiệt độ sôi của hỗn hợp không cố định mà phụ thuộc thành phần của hỗn hợp.

Nếu tiến hành cất đơn thì phần đầu tiên của dịch cất sẽ chứa nhiều hợp phần dễ bay hơi. Lặp lại quá trình cất đơn nhiều lần để làm giàu cấu tử dễ bay hơi thì có thể tách được các hợp phần. Tuy nhiên làm như vậy sẽ mất nhiều thời gian, hiệu quả thấp. Có thể thực hiện quá trình này trong cột cất phân đoạn.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



Hình 5. Giản đồ "nhiệt độ sôi - thành phần hỗn hợp"

- Cột phân đoạn thường dùng trong phòng thí nghiệm là cột Vigreux (Vigrơ). Cột có nhiều núm lõm, chứa không khí để làm lạnh, nhờ nó mà tạo ra được quá trình ngưng tụ từng thành phần và nhiều lần.

- Trong cột phân đoạn nhiều quá trình cất xảy ra đồng thời: cấu tử có độ sôi cao hơn thường xuyên ngưng tụ và khi quay trở lại bình hứng thì tiếp xúc với hơi nóng đi lên, sự trao đổi nhiệt xảy ra, do đó hơi được làm giầu cấu tử dễ bay hơi; cứ như vậy các cấu tử dễ bay hơi hơn sẽ chuyển dịch lên đỉnh cột và đi vào sinh hàn.

- Muốn thu được sản phẩm tốt thì tốc độ cất phân đoạn phải chậm và cột Vigreux càng cao càng tốt. Để giảm sự mất nhiệt, thường bao quanh cột bằng các vật liệu cách nhiệt (dùng giấy nhôm, dây amian).

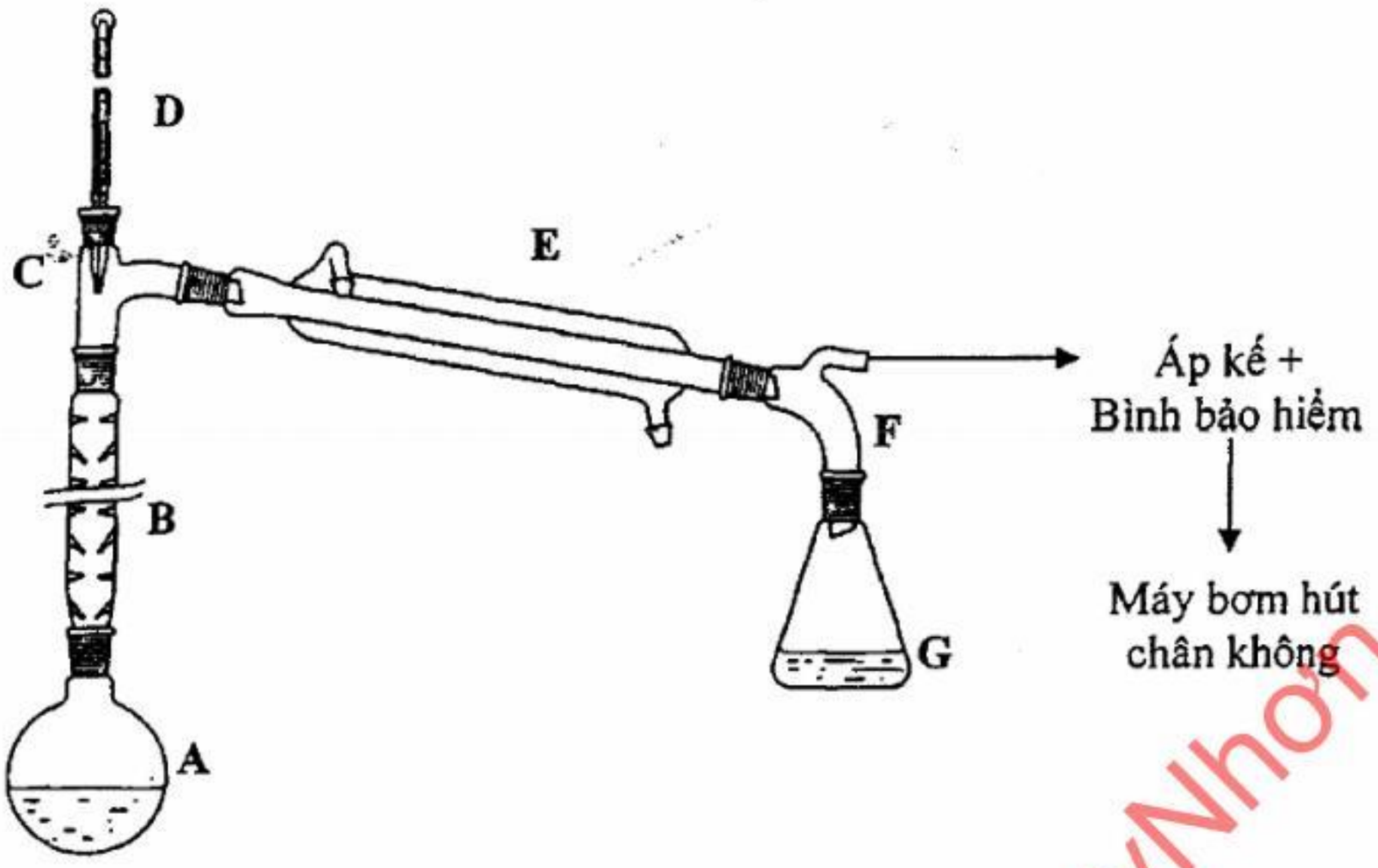
- Loại hỗn hợp chất lỏng trộn lẫn hoàn toàn mà đường cong "nhiệt độ sôi - thành phần" không có cực đại cực tiểu (Hình 5) thì có thể tiến hành cất phân đoạn để tách riêng từng hợp phần tinh khiết.

Ngoài ra, còn có một số hỗn hợp có cực đại hoặc cực tiểu trên các đường biểu diễn trên, nghĩa là hỗn hợp có độ sôi hằng định gọi là các hỗn hợp đẳng phí, thì không phân chia được bằng cất phân đoạn vì rằng hơi tạo thành ở những điểm đó cùng thành phần như chất lỏng.

Nội dung cụ thể hơn về các hỗn hợp đẳng phí và cách phân riêng chúng sẽ được trình bày ở phần sau.

4.7. 2. 2 Kỹ thuật tiến hành cất phân đoạn ở áp suất khí quyển

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



Hình 6. Bộ dụng cụ cất phân đoạn ở áp suất khí quyển

A: Bình cầu **B**: Cột Vigreux **C**: Cổ nối
D: Nhiệt kế **E**: Sinh hàn **F**: Sừng bò **G**: Bình hứng

Cho hỗn hợp lỏng cần phân chia vào bình cầu (Thể tích chất lỏng < 2/3 thể tích bình), thêm vào vài viên đá bọt. Đun nóng bình cầu trên bát đun sao cho sôi đều, chậm và dịch cất chảy sang bình hứng với tốc độ 1-2 giọt/giây. Nếu sôi quá nhanh, hơi bốc vào sinh hàn mà không kịp đi tới cân bằng với dịch ngưng ngược chiều nó, và vì thế không tách riêng được hỗn hợp.

Lúc bắt đầu cất, nhiệt độ tăng chậm đến một giá trị hằng định nào đó. Dịch cất thu được cho đến nhiệt độ này là phần đầu. Thay bình hứng, thu lấy phần chính đầu tiên có nhiệt độ sôi gần hằng định (hợp phần trên của hỗn hợp). Khi nhiệt độ hơi lại tăng lên, thu lấy phần trung gian. Sau đó khi nhiệt độ hơi trở nên hằng định, thì thu lấy phần chính thứ hai (hợp phần thứ hai của hỗn hợp).

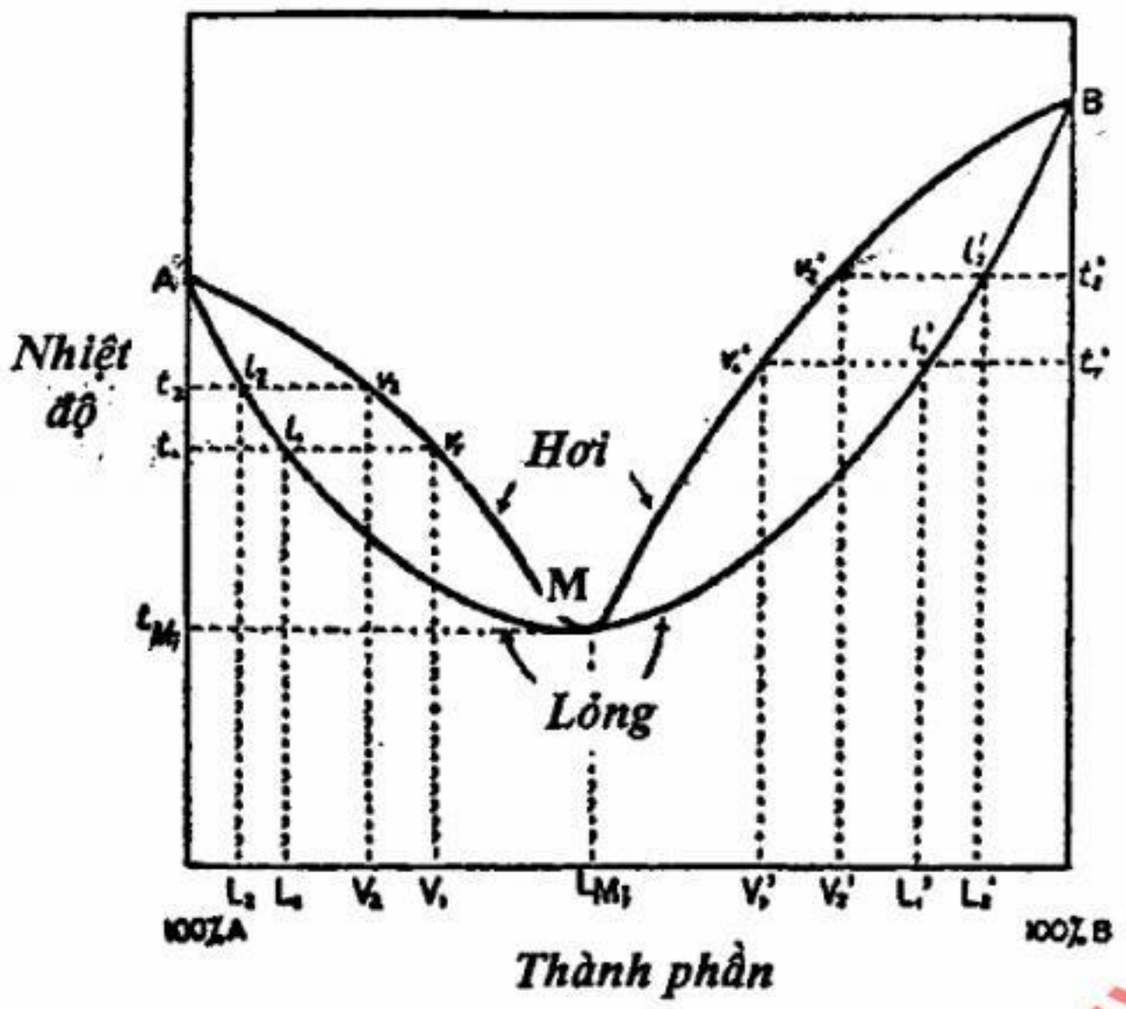
Nếu hỗn hợp chứa nhiều hơn 2 hợp phần, thì quá trình này lặp lại với số lần bằng số hợp phần trong hỗn hợp.

4.7.2.1 Hỗn hợp đẳng phí và phương pháp phân riêng hỗn hợp đẳng phí

Hỗn hợp đẳng phí: là hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều chất hữu cơ hoà tan hoàn toàn vào nhau ở thành phần nhất định, có điểm sôi chung, hằng định. Đa số các hỗn hợp đó có độ sôi thấp hơn độ sôi mỗi cấu tử. Cũng có những hỗn hợp đẳng phí có độ sôi cao hơn độ sôi mỗi hợp phần, nhưng rất hiếm.

Những hỗn hợp đẳng phí có độ sôi thấp hơn độ sôi cấu tử đều có đường cong "nhiệt độ sôi - thành phần" dạng như hình 7.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



Hình 7. Giản đồ "nhiệt độ sôi - thành phần"

Trên đường cong này, ở điểm M, áp suất hơi của hỗn hợp có thành phần xác định X sẽ đạt cực đại, đó là lúc mà nhiệt độ sôi của hỗn hợp đạt cực tiểu, chất lỏng và hơi có thành phần giống nhau, nghĩa là hỗn hợp và thành phần xác định đó sẽ được cất ra đến hết ở nhiệt độ xác định. Hỗn hợp thu được là hỗn hợp đẳng phí. Nếu ta cất phân đoạn một hỗn hợp có thành phần A nhiều hơn thì đầu tiên ta thu được hỗn hợp đẳng phí, sau đó là chất A nguyên chất.

Bảng 3. Một số hỗn hợp đẳng phí thường gặp

Hỗn hợp		*Độ sôi từng cấu tử (^0C)*		*Độ sôi hỗn hợp đẳng phí (^0C)*	*% Khối lượng từng cấu tử*	
Chất A	**Chất B**	**A**	**B**		**A**	**B**
Alcol ethylic	Nước	78,3	100,0	78,15	97,57	4,43
Alcol ethylic	Benzen	78,3	80,2	68,24	32,37	67,63
Alcol ethylic	Cloroform	78,3	61,2	59,4	7,0	93,0
Alcol ethylic	Ethyl acetat	78,3	77,2	71,8	31,0	69,0
Alcol isopropylic	Nước	82,3	100,0	80,4	87,4	12,6
Acid formic	Nước	100,8	100,0	107,3	22,6	77,4

Phương pháp phân riêng hỗn hợp đẳng phí

Có thể nêu 3 phương pháp sau đây:

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

- Thay đổi áp suất khi cất. Ví dụ: ở 760mm Hg, hỗn hợp đẳng phí alcol ethylic – nước chứa 95,57% alcol; ở 100mmHg chứa 99,8% alcol; ở 75mmHg thì không tạo thành hỗn hợp đẳng phí. Do đó, khi cất ở áp suất thấp, ta sẽ thu được alcol tinh khiết.

- Thêm một cấu tử thứ ba để tạo một hỗn hợp đẳng phí ba cấu tử có nhiệt độ sôi thấp hơn.

Ví dụ: thêm benzen vào hỗn hợp đẳng phí alcol ethylic nước. Đem cất phân đoạn, trước hết ở nhiệt độ 64,9^{0}C thu được hỗn hợp đẳng phí alcol – benzen – nước, cuối cùng ở 78^{0}C, thu được alcol tinh khiết.

- Tách riêng một cấu tử bằng phương pháp hoá học hoặc hấp thụ chọn lọc hay làm lạnh.

Ví dụ: Tách benzen khỏi hỗn hợp đẳng phí benzen - cyclohexan bằng phản ứng sulfon hoá.

4.7.3 Cất áp lực giảm

4.7.3.1 Phương pháp cất áp lực giảm

Một số chất hữu cơ bị phân huỷ ở nhiệt độ sôi của chúng ở áp suất khí quyển. Một số chất khác có nhiệt độ sôi quá cao, khó cất.

Đối với những chất đó, khi cất phân riêng phải cất ở áp suất giảm (còn gọi là cất chân không) vì khi đó nhiệt độ sôi của hỗn hợp lỏng sẽ giảm nhiều làm cho chất không bị phân huỷ và quá trình cất xảy ra dễ dàng, nhanh chóng.

- Khi biết nhiệt độ sôi của chất lỏng ở áp suất khí quyển, có thể tìm trị số gần đúng của nhiệt độ sôi ở áp suất giảm bằng cách sử dụng 2 qui tắc thực nghiệm định hướng sau đây:

+ Ở 20mmHg, nhiệt độ sôi của đa số chất giảm đi khoảng 100-120^{0}C. Ví dụ: Ethyl acetoacetat có t^0_S = 180,8^{0}C (ở 760mmHg) và t^0_S = 81,1^{0}C (ở 20mmHg)v.v...

+ Khi áp suất bên ngoài giảm đi một nửa, thì nhiệt độ sôi sẽ giảm khoảng 15^{0}C. Ví dụ một chất có t^0_S = 200^{0}C (ở 760mmHg) thì áp suất 380mmHg, t^0_S = 185^{0}C và ở 190mmHg, t^0_S = 170^{0}C. Hoặc có thể tra các toán đồ trình bày nhiệt độ sôi của các chất ở áp suất khác nhau.

- Muốn tạo áp suất thấp để cất chân không, người ta thường dùng vòi hút chân không bằng dòng nước chảy xiết qua ống hẹp (áp lực thuỷ tĩnh hoặc tốt hơn, dùng bơm nén nước) khi đó có thể tạo áp suất 15-25mmHg. Bơm dầu tạo áp suất 1- 0,1mmHg. Có thể tạo ra áp suất thấp hơn với bơm thuỷ ngân.

4.7.3.2 Những điều cần chú ý khi cất áp lực giảm

- Các bộ phận của bộ cất như bình cầu, sinh hàn, bình hứng đều phải là loại thuỷ tinh tốt, có cổ mài, không có chỗ nứt rạn. Các bộ phận như bình hứng, bình bảo

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

hiểm, áp kế được nối với nhau và nối với bơm hút chân không bằng cao su chân không dầy.

- Cần lắp một ống mao quản, đầu trên của nó thông với không khí, đầu dưới cách đáy bình vài mm. Khi tạo chân không, từ đầu mao quản trong chất lỏng có đi ra bọt không khí nhỏ li ti, như vậy đảm bảo sôi đều, loại bỏ sự chậm sôi hay quá sôi.

- Thường dùng sừng bò Anschutz - Thiele (Hình 8) hoặc dùng sừng bò có 3 hoặc 4 nhánh lắp với 3,4 bình hứng (Hình 9) cho phép thay đổi bình hứng mà vẫn giữ chân không trong dụng cụ và không phải dừng cất.

- Giữa hệ dụng cụ và hệ bơm hút phải có bình trung gian ngăn chất bay hơi vào bơm làm hỏng bơm hoặc sự cố nước hút vào bình hứng.

- Nhiệt độ bát đun cao hơn khoảng 20-30^{0}C so với nhiệt độ cất.

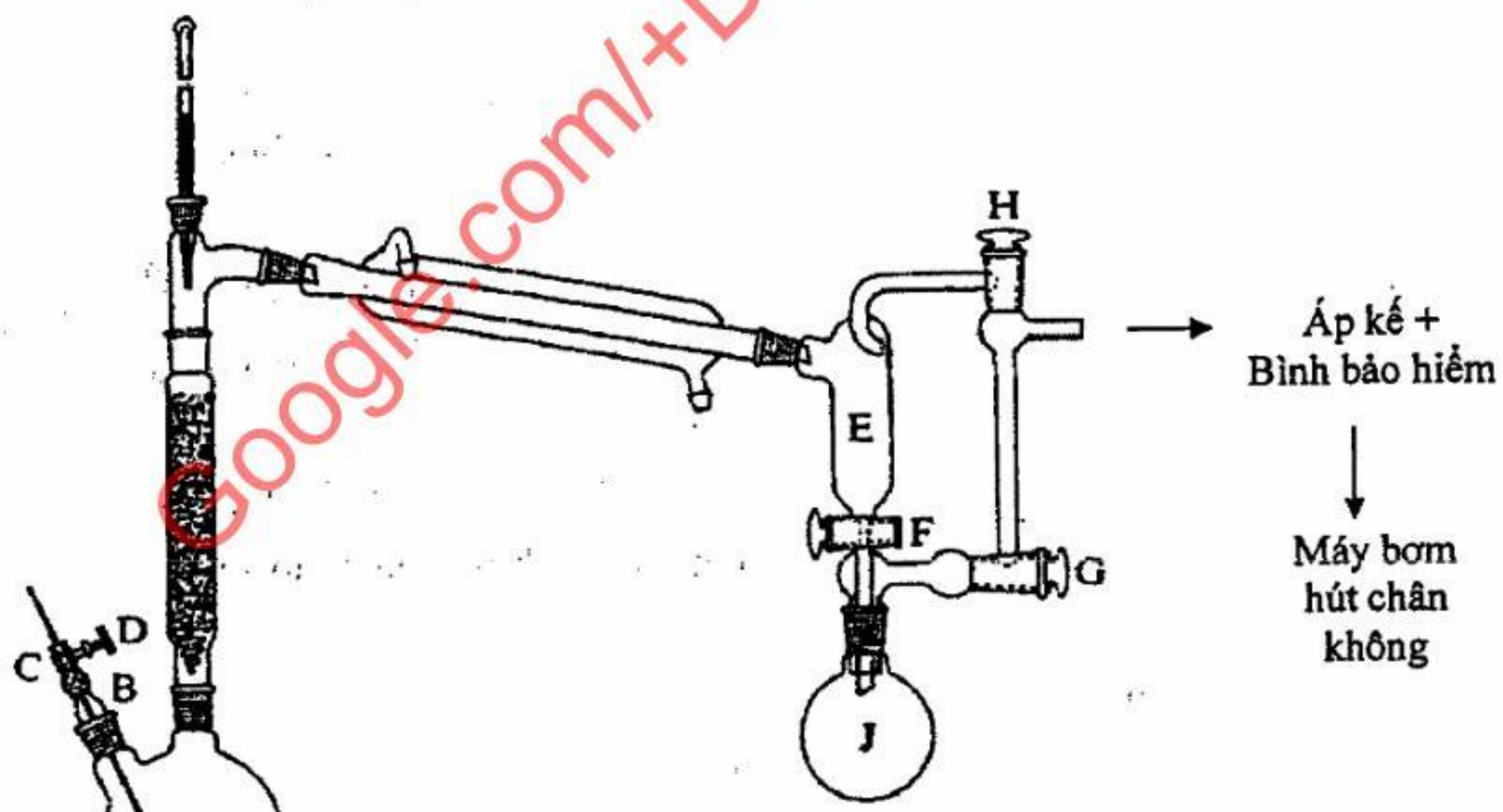
- Khi cất xong, phải bỏ bát đun nóng để hệ thống trở lại nhiệt độ phòng, trước khi xả chân không.

- Khi tiến hành cất chân không nên đeo kính bảo hiểm.

4.7.2.3 Kỹ thuật tiến hành cất áp lực giảm

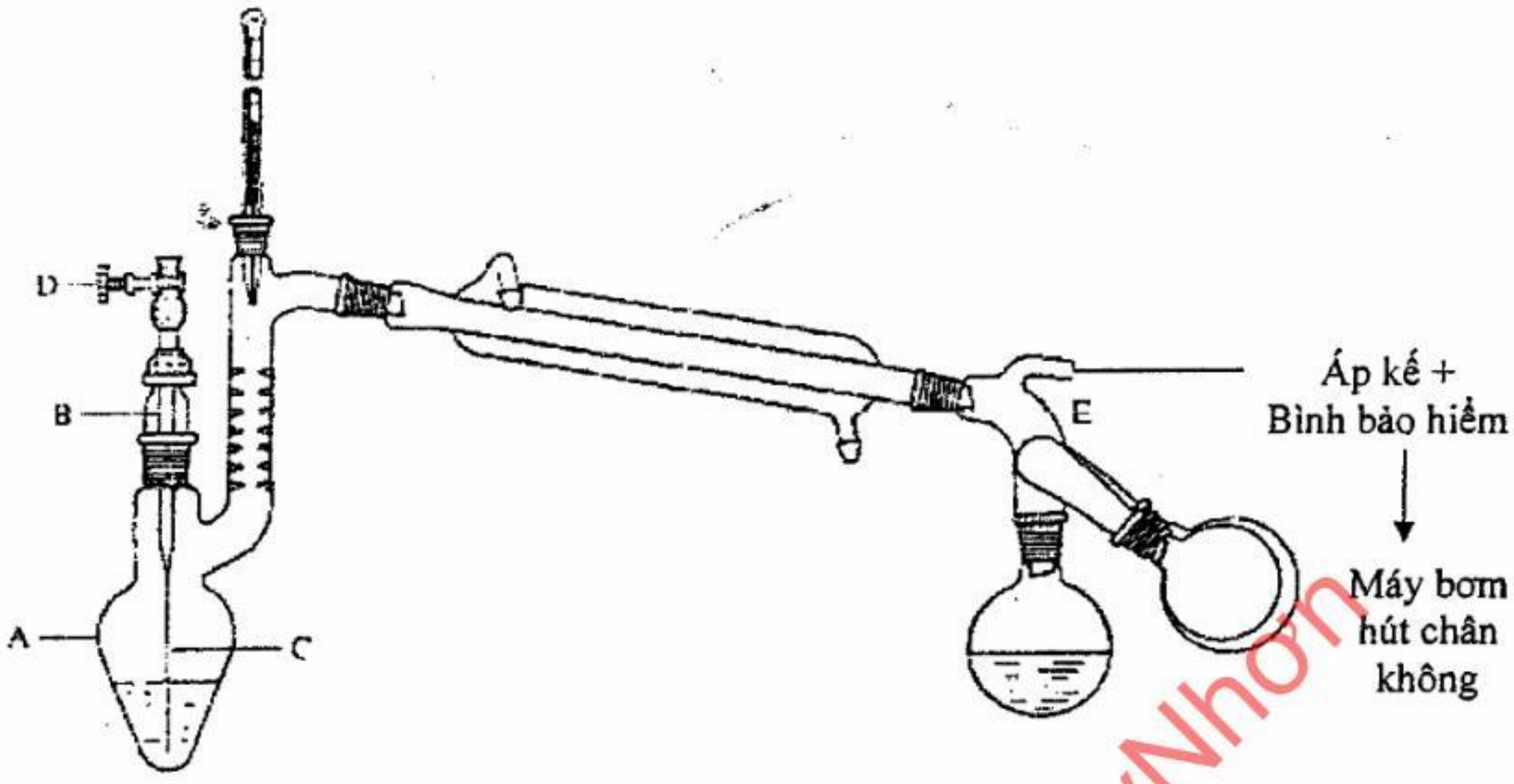
- Lắp dụng cụ như hình vẽ (Hình **8** hoặc hình **9**), chú ý bôi trơn tất cả các cổ nối, khoá thuỷ tinh bằng vaselin hoặc silicon.

- Đổ hỗn hợp lỏng vào bình cất với thể tích không lớn hơn 1/2 thể tích bình.



Hình 8. Bộ cất phân đoạn ở áp suất giảm dùng sừng bò Anschutz - Thiele

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



Hình 9. Bộ cất phân đoạn ở áp suất giảm dùng sừng bò nhiều nhánh

- Mở bơm hút, đóng khoá nút thông với không khí ở bình bảo hiểm, để tạo chân không trong dụng cụ. Từ mao quản phải có bọt khí đi ra (nếu dùng máy khuấy hoạt động). Theo dõi áp kế, nếu thấy không đạt độ chân không, chứng tỏ có chỗ nối không kín, phải kiểm tra lại.

- Chỉ sau khi đạt được chân không cần thiết mới bắt đầu đun nóng bình cất bằng nồi đun cách dầu. Trong quá trình cất luôn theo dõi nhiệt độ và áp suất. Điều chỉnh nguồn nhiệt sao cho tốc độ cất 1-2 giọt/giây.

- Thu lấy các đoạn dịch cất riêng biệt vào các bình hứng khác nhau đã cân bì trước, bằng cách quay các bình hứng đã lắp vào sừng bò nhiều nhánh hoặc sử dụng sừng bò Anschutz – Thiele để thay các bình hứng mà không phải ngừng cất.

- Khi cất xong, đầu tiên bỏ nguồn nhiệt, để bình cất nguội đi tới nhiệt độ phòng rồi mới xả chân không. Chú ý mở khoá nhẹ nhàng, từ từ để thông dụng cụ với khí quyển. Nếu mở quá mạnh, nhanh, không khí sẽ sục mạnh vào hệ thống có thể làm vỡ áp kế và dụng cụ. Nếu xả khí vào hệ thống còn nóng thì có thể một số chất bị phân huỷ đột ngột và có thể gây nổ.

- Cuối cùng mới tắt máy bơm hút, nếu tắt máy bơm (hoặc vòi nước) trước khi xả chân không, thì có thể dầu trong máy bơm (hoặc nước từ vòi hút) sẽ bị hút ra ngoài và trào sang bình bảo hiểm hoặc cột hấp phụ.

Sau khi cất xong, xác định khối lượng hoặc thể tích của các đoạn dịch cất để có thể tính được hàm lượng từng hợp phần.

4. 7. 4 Cất kéo hơi nước.

Cất kéo hơi nước là một phương pháp tách và tinh chế hợp chất hữu cơ.

4. 7. 4. 1 Cơ sở lý thuyết

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

- Bản chất của phương pháp cất kéo hơi nước là làm bay hơi các hợp chất hữu cơ có độ sôi cao, không tan hoặc ít tan trong nước bằng cách sục hơi nước vào hỗn hợp của các hợp chất đó và nước, kết quả là chất hữu cơ và hơi nước sẽ ngưng tụ ở sinh hàn và chảy xuống bình hứng.

Các chất hữu cơ không tan trong nước, có phân tử lượng lớn và có áp suất hơi tối thiểu là 5-10mmHg ở gần 100^0C, sẽ dễ dàng bị cất với hơi nước.

- Ta biết rằng khi đun nóng hỗn hợp hai chất không trộn lẫn thì mỗi chất sẽ có áp suất hơi riêng độc lập với nhau và khi tổng hai áp suất hơi bằng áp suất khí quyển thì hỗn hợp sẽ sôi. Như vậy, khi cất kéo hơi nước đối với chất hữu cơ không tan trong nước cất hơi xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của nước (nghĩa là cất ở t^0_s <100^0C); do đó trong nhiều trường hợp, thấp hơn nhiều so với nhiệt độ sôi của chất hữu cơ. Điều này cho phép phân riêng các hữu cơ sôi ở nhiệt độ <100^0C, tránh được sự phân huỷ của một số chất ở nhiệt độ sôi của chúng.

- Thành phần hơi, và vì vậy, thành phần dịch cất được xác định bằng định luật Dalton: "đối với hỗn hợp hai chất không trộn lẫn thì khi cất, tỷ lệ mol của các hợp phần trong dịch cất bằng tỷ lệ áp suất hơi của chúng trong hỗn hợp sôi:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A}{P_B}$$

Từ đó, ta có tương quan khối lượng như sau: $\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_A \times n_A}{M_B \times n_B} = \frac{M_A \times P_A}{M_B \times P_B}$

(M_A và M_B là khối lượng phân tử của các hợp phần)

Sử dụng phương trình này ta tính được thành phần dịch cất thu được khi cất anilin với hơi nước. Biết rằng nhiệt độ sôi của hỗn hợp anilin – nước ở áp suất khí quyển là 98,5^{0}C; ở nhiệt độ này, áp suất hơi của anilin là 43mmHg và của nước là 717mmHg. Vậy, ta có thể tính được: $\frac{m_{nước}}{m_{anilin}} = \frac{93}{18} \times \frac{43}{717} = \frac{1}{3}$

Vì vậy, dịch cất là hỗn hợp anilin - nước với tỷ lệ khối lượng là: 1/3.

4. 7. 4. 2 Ứng dụng của phương pháp cất kéo hơi nước

- Phân riêng các chất hữu cơ lỏng ít tan trong nước nhiệt độ sôi < 100^0C. Có thể nêu ví dụ như việc chưng cất nhiều loại tinh dầu có giá trị trong Y - Dược và đời sống như tinh dầu bạc hà, quế, hồi, long não, xả...

- Tách các chất hữu cơ ra khỏi các chất nhựa không bay hơi được tạo thành như sản phẩm phụ trong phản ứng hoặc tách ra khỏi hỗn hợp chứa muối tan.

- Cất kéo hơi nước còn được dùng trong các trường hợp mà các phương pháp khác có thể dẫn đến khó khăn (ví dụ: chiết anilin bằng ether từ hỗn hợp phản ứng khử

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

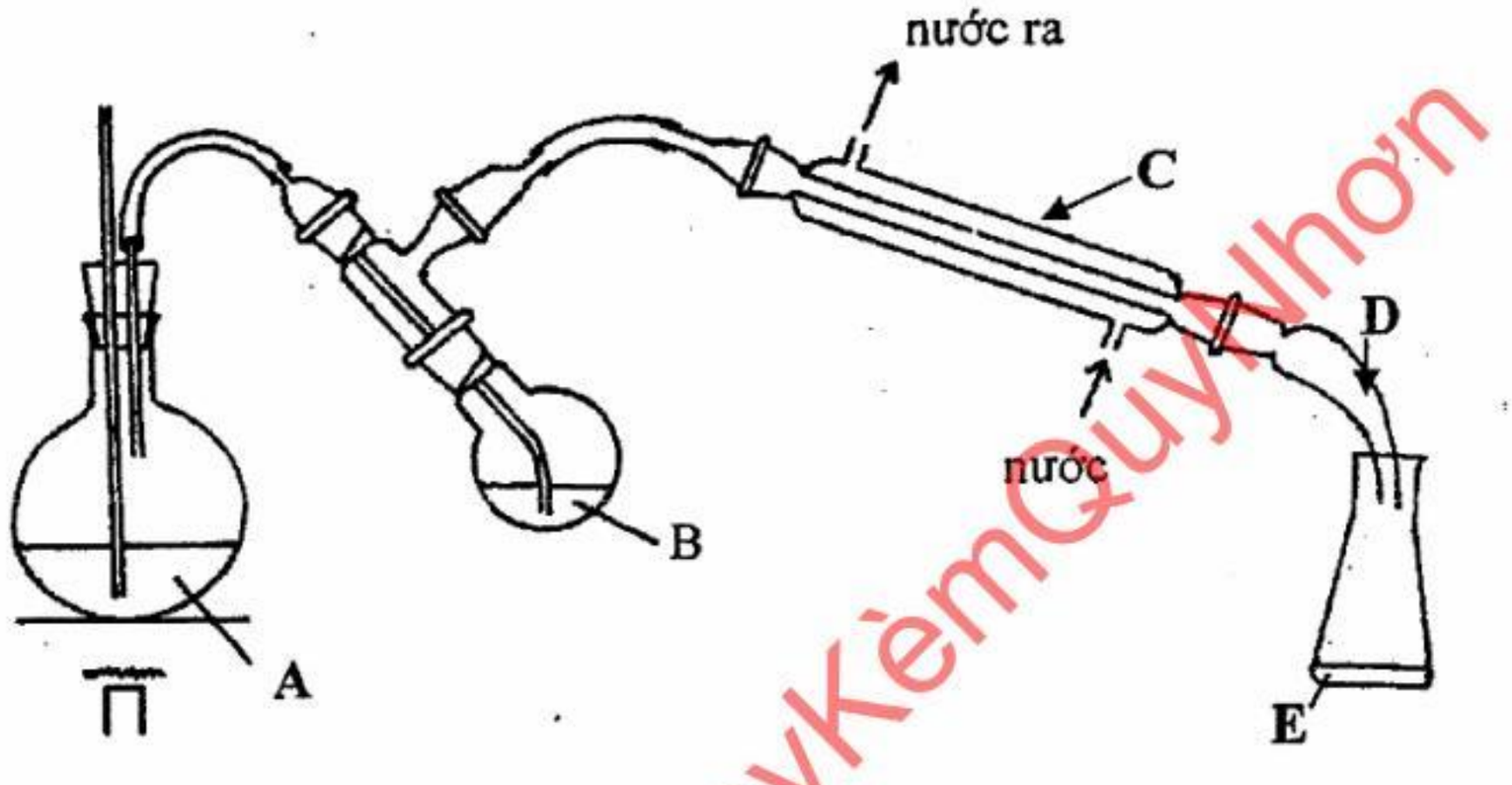
nitrobenzen bằng thiếc v.v... dẫn đến sự tạo nhũ dịch rất khó tách ra khỏi hỗn hợp do kiềm và các hợp chất thiếc có mặt trong hỗn hợp).

4. 7. 4. 3 Dụng cụ

Để tiến hành cất kéo hơi nước có thể sử dụng bộ dụng cụ theo sơ đồ ở hình **10**. Bộ dụng cụ để cất kéo hơi nước trong hình bao gồm các bộ phận chính như sau:

A: Bình tạo hơi B: Bình cất C: Sinh hàn Liebig

D: Ống sừng bò E: Bình hứng



Hình 10. Bộ dụng cụ cất kéo hơi nước

4. 7. 4. 4 Kỹ thuật tiến hành

- Lắp bộ dụng cụ theo sơ đồ như trên. Chú ý rằng ở bình cung cấp hơi nước phải có ống an toàn, cắm sâu tới gần sát bình; ống dẫn hơi vào bình cất phải dẫn sâu tới gần đáy bình.

- Tiến hành cất như sau: Đun mạnh bình A để sinh hơi, cho đến khi nước sôi và phát hơi; lúc này mới đun nhẹ bình B. Tiếp tục đun sôi đều bình hơi và đun nhẹ bình cất để tránh ngưng tụ nước. Dịch cất sang thường ở dạng nhũ dịch.

- Cho hơi đi qua đến khi không còn lượng đáng kể chất không tan trong nước được phát hiện trong dịch cất. Thường là đến khi dịch cất hoàn toàn trong.

- Dịch cất thu được, thường được bão hoà bằng muối ăn để đẩy chất hữu cơ ra, rồi gạn riêng trong bình gạn hoặc chiết tiếp với các dung môi hữu cơ thích hợp.

4. 8 Thăng hoa

4. 8. 1 Cơ sở lý thuyết

Một số chất rắn bay hơi khi đun nóng và hơi có thể ngưng tụ lại thành chất rắn mà không đi qua trạng thái lỏng. Quá trình này xảy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất và được gọi là sự thăng hoa. Ví dụ: một số chất có tính thăng hoa thường gặp như: iod, naphtalen, acid benzoic, quinon v.v...Một chất rắn bị thăng hoa

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

khi có áp suất hơi đủ cao ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy. Nhiệt độ, ở đó áp suất hơi trên bề mặt chất rắn bằng áp suất bên ngoài gọi là nhiệt độ thăng hoa.

Hiệu suất thăng hoa tăng nhiều nếu tiến hành thăng hoa dưới áp suất giảm vì khi đó nhiệt độ thăng hoa thấp hơn, quá trình thăng hoa thuận lợi hơn, giảm bớt khả năng phân huỷ chất do nhiệt. Các chất rắn có áp suất hơi thấp ở nhiệt độ nóng chảy của chúng, chỉ có thể bị thăng hoa dưới áp suất thấp (10^{-3} đến 10^{-6}mmHg).

4. 8. 2 Ứng dụng

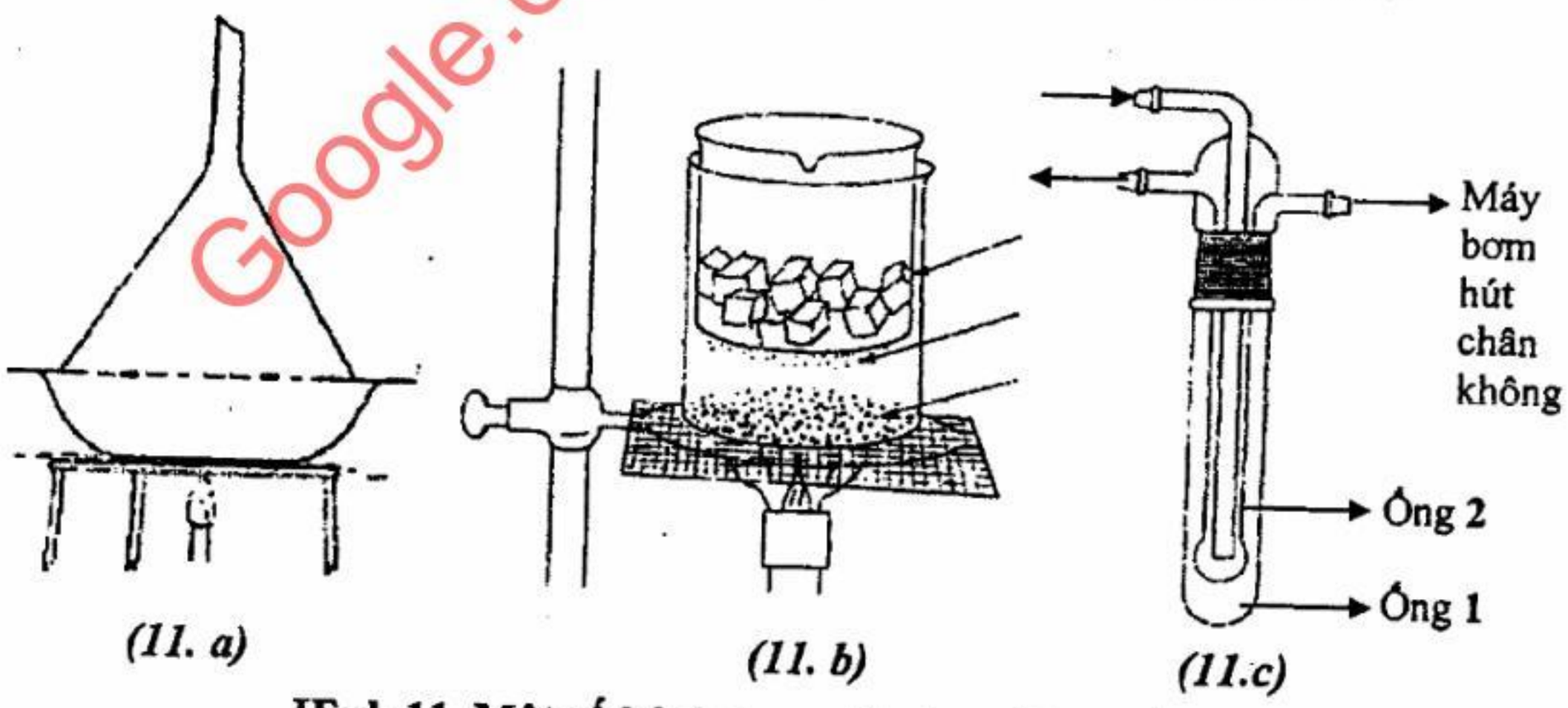
Thăng hoa được dùng để tinh chế một số chất rắn có tính chất thăng hoa và đặc biệt trong trường hợp mà việc tinh chế bằng kết tinh lại có khó khăn do có mặt tạp chất nhựa hoặc do độ tan quá lớn hoặc quá nhỏ của chất trong các dung môi thông thường. Có thể thăng hoa sau khi đã tinh chế sơ bộ bằng kết tinh, điều này cho phép không phải lặp lại động tác kết tinh lại. Thăng hoa nhiều lần có thể đạt độ tinh khiết cao hơn kết tinh lại. Ngoài ra, phương pháp thăng hoa có thể tinh chế được lượng chất rất nhỏ.

4. 8. 3 Kỹ thuật tiến hành

4. 8. 3. 1 Thăng hoa lượng nhỏ chất ở áp suất khí quyển được thực hiện như sau

- Cho hoá chất thô vào một chén sứ, đậy chén bằng một mảnh giấy lọc tròn có đục một lỗ nhỏ. Đậy một phễu có đường kính nhỏ hơn chén sứ lên giấy lọc, ở cuống phễu có nút kín bằng một nút giấy cắt tua (sơ đồ hình *11. a*).

- Đun nóng chén bằng ngọn lửa nhỏ trên cách lưới hoặc cách cát. Đun nóng nhẹ nhàng, hơi chất tinh khiết sẽ đi qua các lỗ ở giấy lọc và ngưng tụ thành các tinh thể bám vào thành trong của phễu và các tua giấy lọc (đặt giấy lọc tròn có đục lỗ, đậy miệng chén sứ để phòng các tinh thể đã thăng hoa khỏi rơi trở lại lòng chén).



(11. a) *(11. b)* *(11.c)*

Hình 11. Một số bộ dụng cụ thường dùng để thăng hoa

+ Có thể làm lạnh phễu bằng cách đặt các mảnh giấy lọc tẩm nước lạnh lên mặt ngoài của phễu. (Chú ý: Không nên tăng tốc độ thăng hoa bằng cách đun nóng mạnh)

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

- Khi thăng hoa xong, để nguội hoàn toàn, rồi mới tháo dụng cụ, thu lấy các tinh thể vào lọ sạch và khô.

4.8.3.2 Thăng hoa lượng chất lớn hơn ở áp suất khí quyển

Có thể tiến hành như sau:

- Cho hoá chất thô vào một cốc, đậy kín miệng cốc bằng một cốc có mỏ khác được làm lạnh bằng đá viên (xem sơ đồ hình ***11b***).

- Đun nhẹ cốc bằng ngọn lửa, có cách lưới. Hơi chất tinh khiết bay lên, bám vào mặt ngoài của cốc có mỏ chứa đá viên bên trên. Thỉnh thoảng ngừng đun nóng, để nguội cốc, lấy các tinh thể thăng hoa thu được.

4.8.3.3 Thăng hoa ở áp suất giảm

Có thể tiến hành với bộ dụng cụ ở hình ***11c*** với các bước thực hiện như sau:

- Lắp dụng cụ như hình vẽ. Cho chất thô vào đáy ống (**1**), ống làm lạnh (**2**) nối với hệ thống nước, ống (**1**) nối với máy bơm hút chân không.

- Đun nóng ống (**1**) bằng cách nhúng trong bát dầu parafin hoặc silicon (chú ý: không đun bằng ngọn lửa trực tiếp vì khó điều chỉnh nhiệt, có thể làm chất bị phân huỷ). Nâng nhiệt độ từ từ cho đến khi bắt đầu có hiện tượng thăng hoa (chất bám vào đáy ống (**2**). Thường nhiệt độ ở bát cách dầu nên thấp hơn nhiệt độ chảy của chất khoảng 30^0C.

- Sau khi thăng hoa xong, để nguội dụng cụ, xả chân không từ từ. Thu lấy chất bám ở ống (**2**).

4.9 Cách xác định thời điểm kết thúc phản ứng tổng hợp hữu cơ

Các phản ứng tổng hợp hữu cơ khá đa dạng và phong phú. Với các nguyên liệu đầu của phản ứng tổng hợp khác nhau; sản phẩm tạo thành của phản ứng tổng hợp khác nhau người ta sử dụng các phương pháp khác nhau để xác định thời điểm kết thúc của phản ứng tổng hợp.

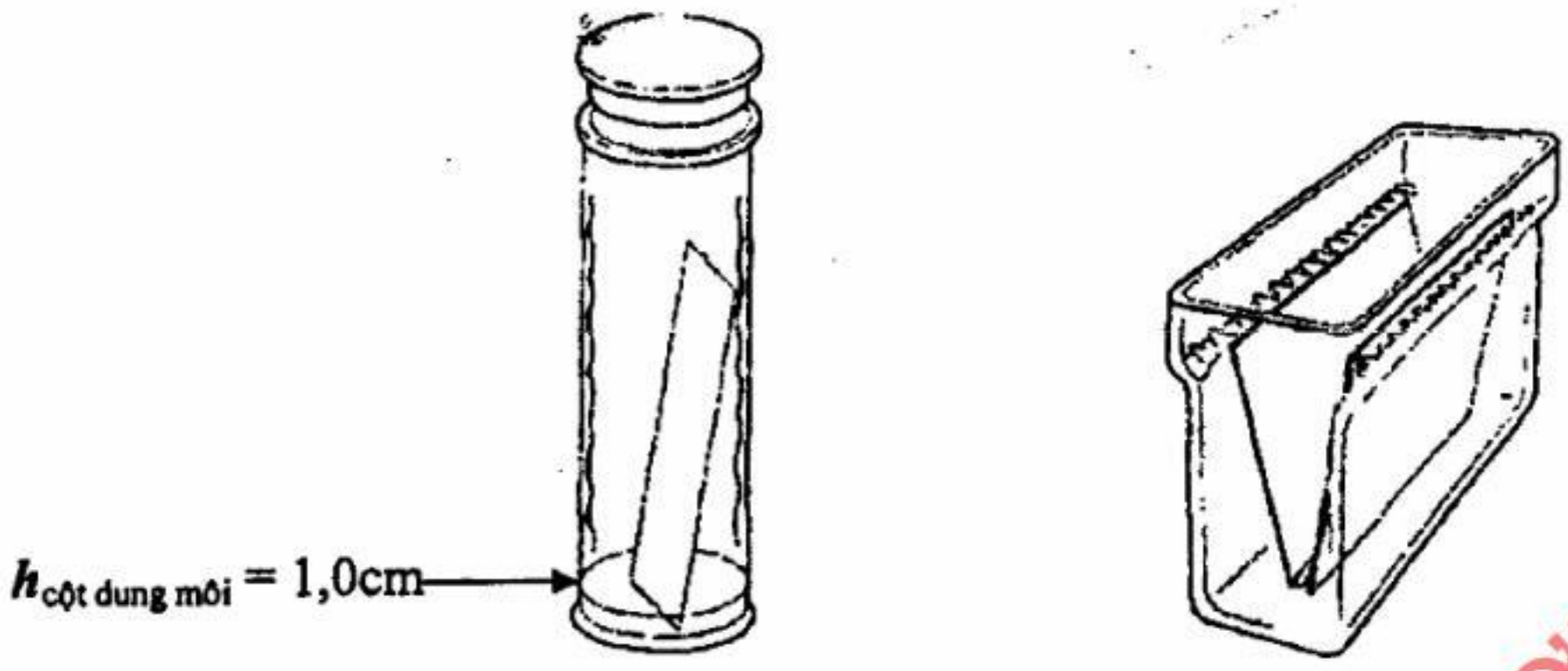
4.9.1 Theo dõi tiến trình phản ứng bằng sắc ký lớp mỏng (SKLM) để xác định thời điểm kết thúc phản ứng tổng hợp hữu cơ

Đây là phương pháp được sử dụng phổ biến nhất hiện nay để theo dõi phản ứng tổng hợp hữu cơ. (Về phương pháp sắc ký lớp mỏng có thể tham khảo thêm trong tài liệu giáo trình Hoá Phân tích tập II, trang). Cách tiến hành cụ thể như sau:

- Chuẩn bị bản mỏng sắc ký silicagel (có thể sử dụng bản mỏng sắc ký silicagel nhôm, thuỷ tinh có sẵn trên thị trường hoặc tự tráng lấy bản mỏng sắc ký silicagel), kích thước của bản mỏng tuỳ thuộc vào kích thước bình sắc ký và số lượng vết dự kiến chạy trên một bản mỏng - Chuẩn bị mao quản, ống nghiệm lấy mẫu, pipet Pasteur, bình sắc ký và dung môi khai triển thích hợp. Cho vào bình sắc ký một lượng dung

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

môi khai triển sao cho chiều cao của cột dung môi khoảng 1,0cm, để yên cho không gian trong bình bão hoà hơi của dung môi pha động rồi mới tiến hành chạy sắc ký.



Hình 12. Một số loại bình sắc ký hay sử dụng để tiến hành sắc ký lớp mỏng

- Hoà tan các chất là nguyên liệu phản ứng chính của phản ứng tổng hợp (nếu là phản ứng multiple components thì chọn 2 chất là nguyên liệu chính để chạy sắc ký làm chất đối chiếu) trong dung môi thích hợp như aceton, ethylacetat, ethanol, ...

- Lấy một lượng nhỏ hỗn hợp phản ứng từ bình phản ứng theo các khoảng thời gian nhất định. Thông thường nếu phản ứng diễn ra chậm thì sau khi tiến hành phản ứng có thể lấy mẫu 30 phút/lần, nếu phản ứng xảy ra nhanh trong thời gian ngắn thì sau khi tiến hành phản ứng có thể lấy mẫu 10 - 15 phút/lần. Với các phản ứng tiến hành trong môi trường nước, sau khi lấy mẫu cần thêm đồng thể tích dung môi hữu cơ thích hợp để chuyển chất hữu cơ sang lớp dung môi khi chấm sắc ký lấy dịch ở lớp dung môi hữu cơ phía trên để chấm sắc ký.

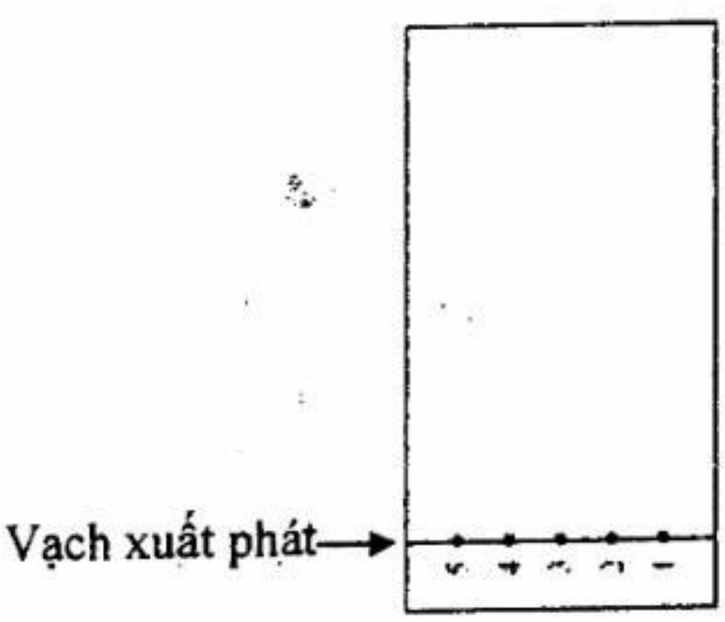
- Trên bản mỏng sắc ký kẻ vạch xuất phát cách mép dưới của bản mỏng 1cm (xem hình **13.1**). Sau đó chấm mẫu sắc ký lên vạch xuất phát các mẫu cách nhau khoảng 0,5 - 1,0cm. Dùng máy sấy tay, sấy khô bản mỏng. Đặt bản mỏng vào bình sắc ký để triển khai (xem hình **12**, trang 36).

- Sau khi kết thúc sắc ký dùng kẹp lấy bản mỏng sắc ký ra khỏi bình, dùng máy sấy tay sấy khô bản mỏng. Đem soi dưới đèn tử ngoại hoặc phun thuốc hiện màu để xác định vết sắc ký.

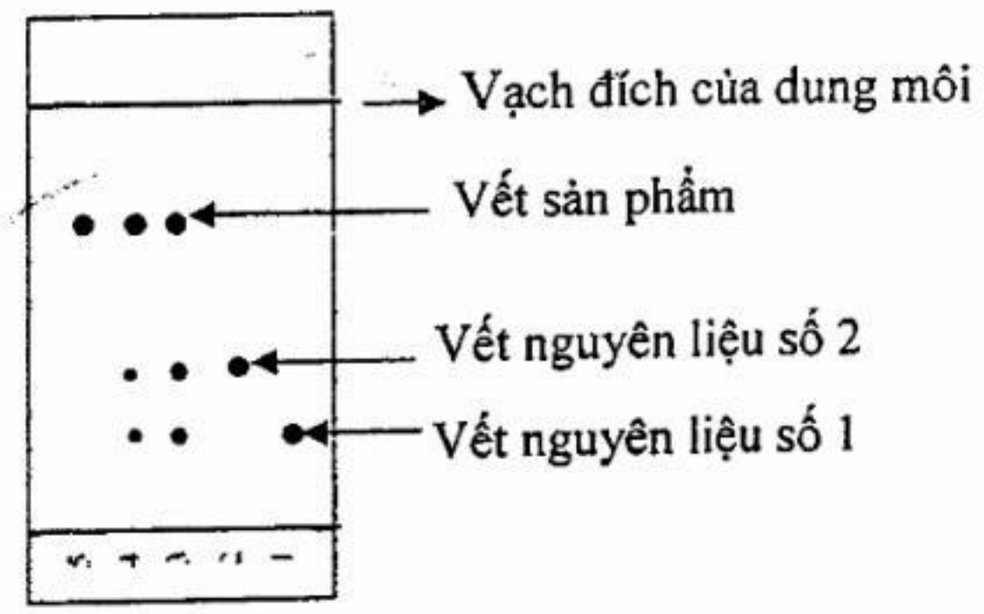
Hình **14** là một ví dụ đơn giản minh hoạ việc theo dõi tiến trình phản ứng bằng SKLM, bản mỏng SK được chấm 5 mẫu để chạy SKLM, cụ thể là:

- Vết 1: vết sắc ký của nguyên liệu đầu số 1.
- Vết 2: vết sắc ký của nguyên liệu đầu số 2.
- Vết 3: vết sắc ký của hỗn hợp phản ứng sau khoảng thời gian t_1 (đã xuất hiện vết của sản phẩm nhưng vết nguyên liệu đầu số 1 và số 2 vẫn còn khá đậm).

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



Hình 13 Bản mỏng sắc ký sau khi đã chấm các mẫu lên vạch xuất phát



Hình 14 Bản mỏng sắc ký sau khi đã triển khai SKLM.

- Vết 4: vết sắc ký của hỗn hợp phản ứng sau khoảng thời gian t_2 (vết sản phẩm đậm lên, vết nguyên liệu đầu số 1 và số 2 vẫn còn, nhưng đã nhạt đi).
- Vết 5: vết sắc ký của hỗn hợp phản ứng sau khoảng thời gian t_3 (vết sản phẩm rõ, đậm; vết nguyên liệu đầu số 1 và số 2 không còn).

Như vậy, sau khoảng thời gian t_3 vết nguyên liệu ban đầu không còn, vết sản phẩm tạo thành rõ và đậm lên có thể kết thúc phản ứng tổng hợp tại thời điểm này.

Trên thực tế, đối với một số phản ứng tổng hợp tiến triển chậm số lượng mẫu có thể nhiều hơn; hoặc trên sắc ký đồ ngoài vết các nguyên liệu đầu và sản phẩm chính còn có thể xuất hiện vết của sản phẩm trung gian, sản phẩm phụ.....Ngoài ra, khi tiến hành chấm vết sắc ký có thể chấm đồng thời vết từng nguyên liệu đầu và hỗn hợp phản ứng trên cùng một vết sắc ký, song song chấm một vết đơn của hỗn hợp phản ứng để đối chiếu.

4.9.2 Xác định thời điểm kết thúc phản ứng tổng hợp hữu cơ bằng một số phương pháp khác

Ngoài phương pháp theo dõi tiến trình phản ứng bằng sắc ký lớp mỏng để xác định thời điểm kết thúc phản ứng rất hay được sử dụng trong thực tế vừa mô tả ở trên đối với một số phản ứng tổng hợp đơn giản người ta còn có thể nhận biết thời điểm kết thúc phản ứng dựa trên một số yếu tố sau:

- Có thể nhận biết thời điểm kết thúc phản ứng bằng cách theo dõi quá trình giải phóng sản phẩm của phản ứng: trong phản ứng điều chế ethyl bromid, do sản phẩm ethyl bromid liên tục được cất ra khỏi hỗn hợp phản ứng sang bình hứng dưới dạng giọt dầu lắng xuống bên dưới lớp nước cất, do đó có thể nhận biết thời điểm kết thúc phản ứng khi các giọt dầu không còn được cất sang nữa.
- Hoặc có thể dùng chất chỉ thị màu để nhận biết thời điểm kết thúc phản ứng tổng hợp hữu cơ. Ví dụ:

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

+ Đối với phản ứng diazo hoá, để kiểm tra xem phản ứng diazo hóa đã hoàn toàn hay chưa người ta sử dụng giấy chỉ thị tẩm hồ tinh bột để phát hiện phát hiện acid nitrơ dư.

$$2HNO_2 + 2KI + 2HCl \rightarrow I_2 + 2KCl + 2H_2O + 2NO$$

Iod được giải phóng sẽ tác dụng với tinh bột làm cho giấy KI tẩm hồ tinh bột chuyển từ màu trắng sang màu xanh.

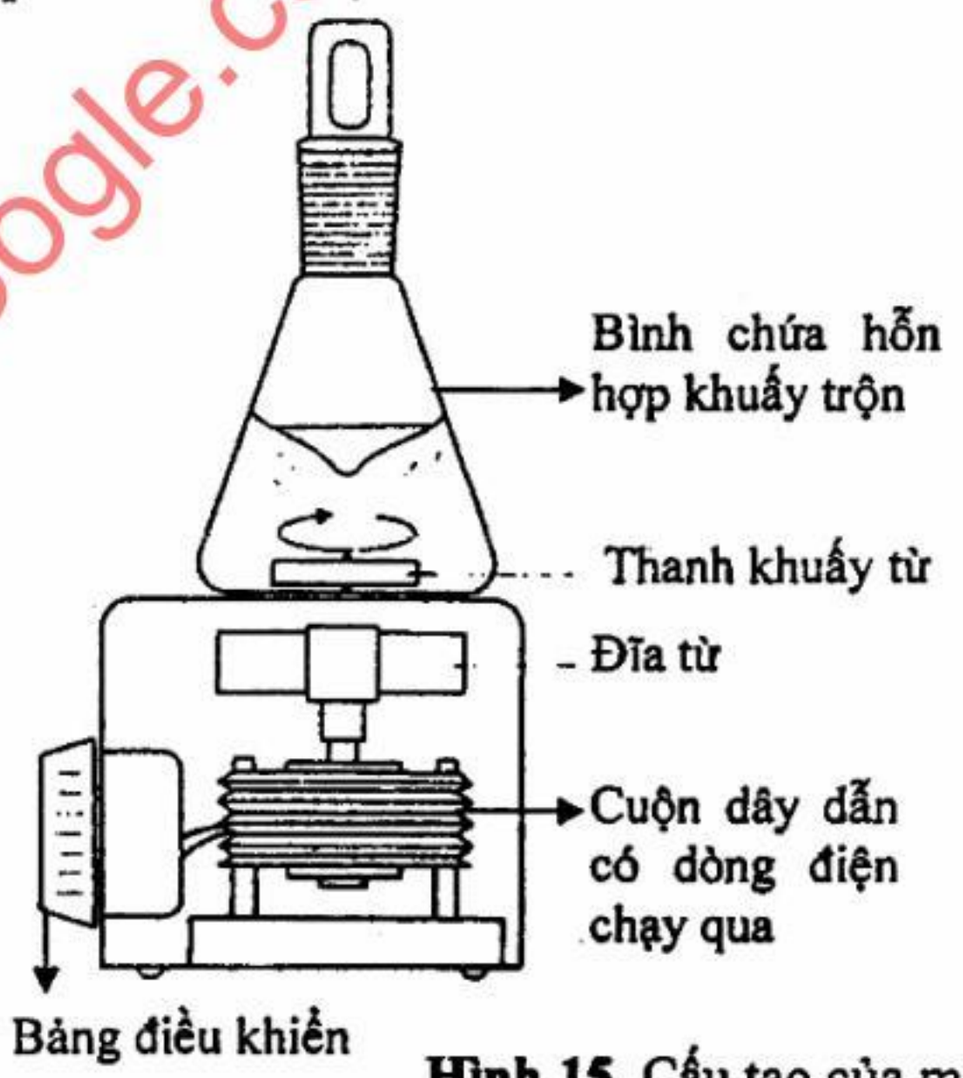
+ Đối với phản ứng thuỷ phân tinh bột có thể kiểm tra phản ứng đã hoàn toàn hay chưa người ta lấy vài giọt hỗn hợp phản ứng để nguội, thêm 1-2 giọt dung dịch Lugol. Khi nào hỗn hợp phản ứng không cho màu xanh tím với thuốc thử Lugol (hay nói cách khác là không làm mất màu nâu của dung dịch Lugol) thì ngừng đun.

- Nhận biết thời điểm kết thúc phản ứng bởi sự mất màu của nguyên liệu đầu, nếu nguyên liệu đầu của phản ứng có màu còn sản phẩm tạo thành không màu hoặc có màu khác với nguyên liệu ban đầu. Ví dụ phản ứng oxy hoá toluen bằng thuốc tím $KMnO_4$. Khi hỗn hợp phản ứng có tủa nâu và dịch phản ứng trong suốt không màu thì có thể kết thúc phản ứng (vì $KMnO_4$ (Mn^{+6}) tan trong nước tạo thành dung dịch có màu tím sau phản ứng bị khử tạo thành MnO_2 (Mn^{+4}) kết tủa mịn màu nâu).

4.10 Một số thiết bị được sử dụng phổ biến trong tổng hợp hữu cơ

4.10.1 Máy khuấy từ gia nhiệt

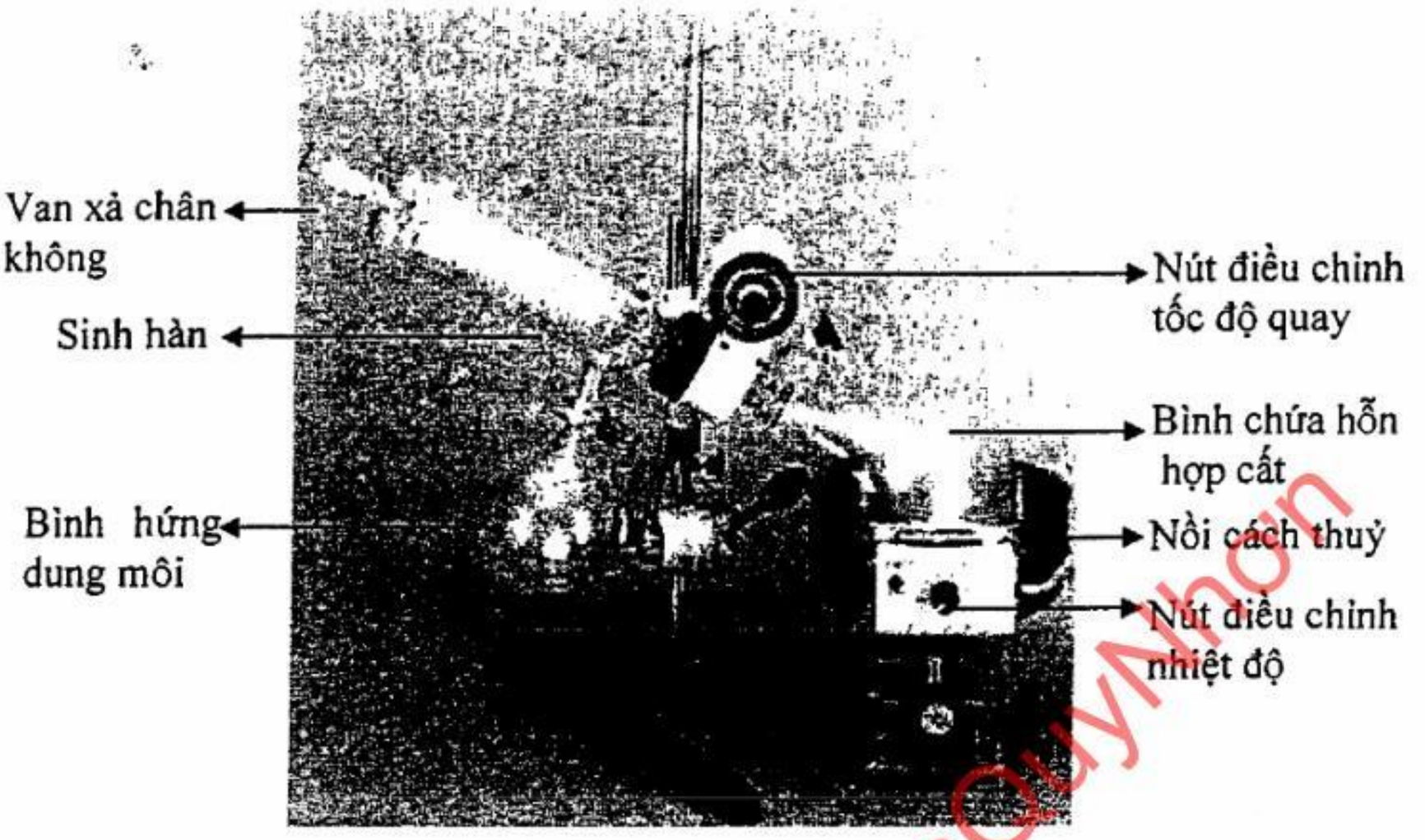
Một số phản ứng tổng hợp hữu cơ có thể diễn ra ở nhiệt độ thấp hoặc nhiệt độ phòng, tuy nhiên có những phản ứng tổng hợp hữu cơ hỗn hợp phản ứng lại cần được khuấy trộn và cung cấp nhiệt. Máy khuấy từ gia nhiệt là một thiết bị được dùng phổ biến trong tổng hợp hữu cơ với mục đích trên.



Hình 15. Cấu tạo của máy khuấy từ gia nhiệt

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

4.10.2 Máy cất quay ở áp lực giảm



Hình 16. Bộ cất quay ở áp lực giảm thường được sử dụng trong tổng hợp hữu cơ.

Trong tổng hợp hữu cơ máy cất quay ở áp lực giảm được sử dụng để cất loại hoàn toàn hoặc một phần dung môi ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Phương pháp này giảm đáng kể thời gian so với việc cô cạn dung môi hoặc cất dung môi ra khỏi hỗn hợp phản ứng ở áp suất khí quyển, đặc biệt phương pháp này rất có ý nghĩa khi hợp chất hữu cơ dễ bị phân huỷ bởi nhiệt độ cao.

Bài 1

XÁC ĐỊNH NHIỆT ĐỘ NÓNG CHẢY VÀ NHIỆT ĐỘ SÔI CỦA HỢP CHẤT HỮU CƠ

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được nguyên tắc và xác định được nhiệt độ nóng chảy của một hợp chất hữu cơ bằng phương pháp dùng mao quản.

2. Trình bày được nguyên tắc và xác định được nhiệt độ sôi của một hợp chất hữu cơ.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Khái niệm nhiệt độ sôi và ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ sôi

- **Nhiệt độ sôi** của một chất là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hoà trên bề mặt chất lỏng bằng áp suất của khí quyển, chất chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái hơi.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Khác với nhiệt độ nóng chảy của chất rắn, nhiệt độ sôi của chất lỏng phụ thuộc rõ rệt vào áp suất. Nhiệt độ sôi của một chất lỏng phụ thuộc vào khối lượng phân tử, vào cấu tạo của hợp chất và lực liên kết giữa các phân tử chất lỏng như lực Van Der Van, liên kết hydro. Đồng phân dạng *cis* có nhiệt độ sôi cao hơn dạng *trans*, đồng phân mạch nhánh có nhiệt độ sôi thấp hơn đồng phân mạch thẳng.

- Ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ sôi

Một chất lỏng được cho là tinh khiết khi có nhiệt độ sôi xác định và nhiệt độ đó không thay đổi trong quá trình sôi. Nhiệt độ sôi là một hằng số vật lý quan trọng đặc trưng cho độ tinh khiết và tính đồng nhất của chất lỏng.

- Phương pháp xác định nhiệt độ sôi

Nhiệt độ sôi của một chất lỏng có thể được xác định một cách chính xác bằng phí kế. Tuy nhiên, có thể xác định tương đối chính xác nhiệt độ sôi của một chất lỏng với dụng cụ đơn giản, thông thường bằng phương pháp Sivolobov.

Trong bài thực tập này chất truyền nhiệt sử dụng là dầu parafin để xác định nhiệt độ nóng chảy; nhiệt độ sôi của hợp chất hữu cơ.

1.2 Nhiệt độ nóng chảy và ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ nóng chảy

- Nhiệt độ nóng chảy là nhiệt độ tại đó chất chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng.

- Ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ nóng chảy

Mỗi hợp chất hữu cơ tinh khiết bao giờ cũng có nhiệt độ nóng chảy rõ nét. Một hợp chất hữu cơ rắn được coi là tinh khiết, nếu sau nhiều lần tinh chế nhiệt độ nóng chảy của nó vẫn không thay đổi. Nhiệt độ nóng chảy của một hợp chất hữu cơ rắn không tinh khiết thường thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất tinh khiết.

Muốn xác định tính đồng nhất của hai hợp chất có cùng nhiệt độ nóng chảy người ta nghiền đồng lượng của hai chất đó với nhau cho đến khi tạo hỗn hợp rắn đồng nhất rồi xác định nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp hai chất đó. Nếu nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp này không đổi thì hai chất đó là một, nếu nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp này giảm thì đó là hai chất khác nhau.

Khi nóng chảy, một số hợp chất hữu cơ bị phân huỷ hay biến đổi (chuyển màu hay bốc hơi), có thể nhận biết hiện tượng này qua sự đổi màu của hợp chất hay có khí bay lên.

Nhiệt độ nóng chảy liên quan chặt chẽ với cấu trúc phân tử: phân tử đối xứng có nhiệt độ nóng chảy cao; đồng phân dạng *trans* có nhiệt độ nóng chảy cao hơn dạng *cis*; đồng phân mạch nhánh nhiệt độ nóng chảy thấp hơn đồng phân mạch thẳng, liên kết hydro giữa các phân tử làm tăng nhiệt độ nóng chảy của chất.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

- Phương pháp xác định nhiệt độ nóng chảy

Có nhiều phương pháp để xác định nhiệt độ nóng chảy, bài thực tập này giới thiệu cách xác định nhiệt độ nóng chảy bằng phương pháp mao quản.

2. HOÁ CHẤT VÀ DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Hoá chất để xác định nhiệt độ nóng chảy:

  + Acid benzoic, acid salicylic, antipyrin.

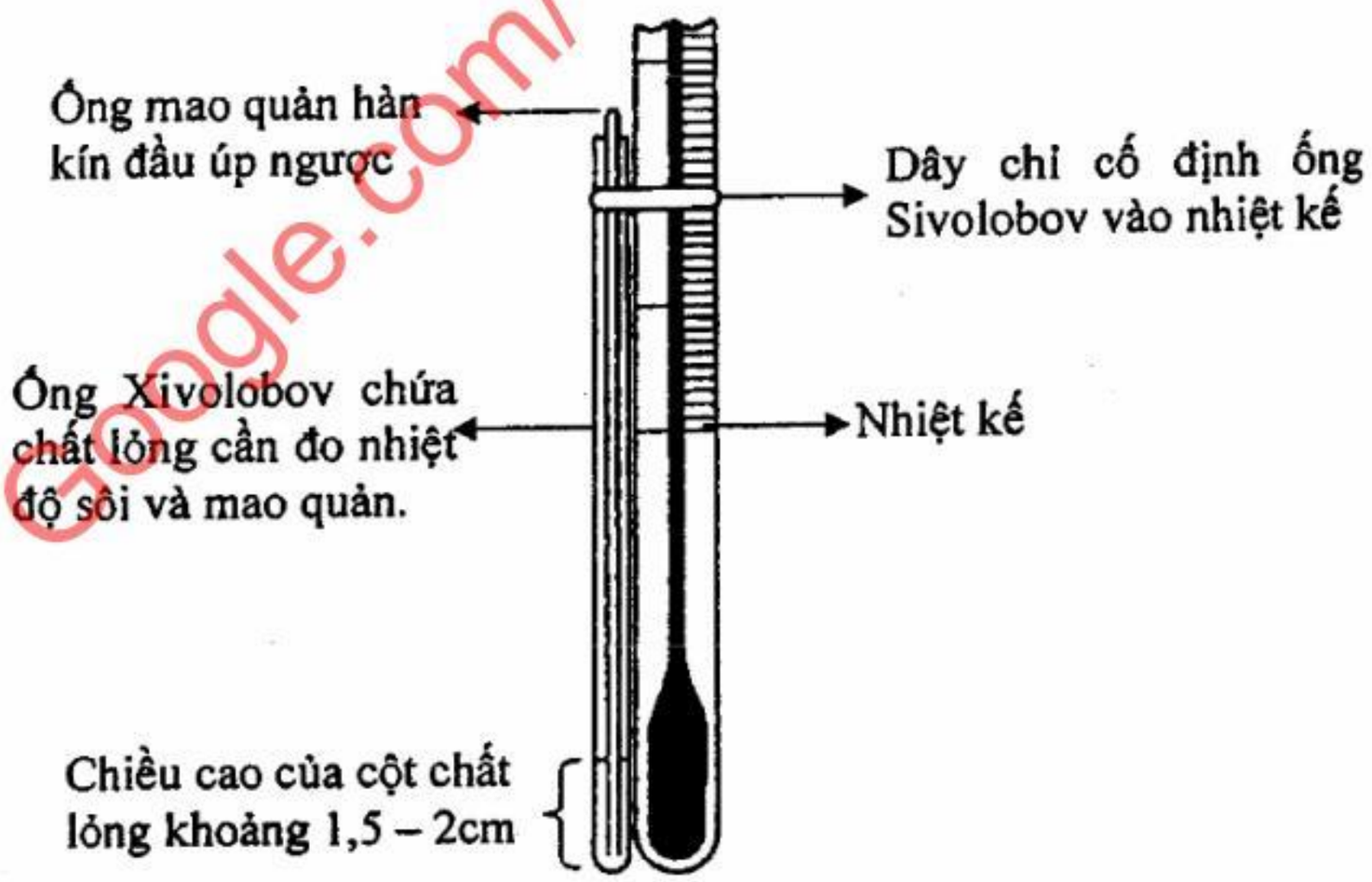
- Hoá chất để xác định nhiệt độ sôi:

  + Cloroform, toluen, tetraclorocarbon.

- Chất truyền nhiệt: dầu parafin

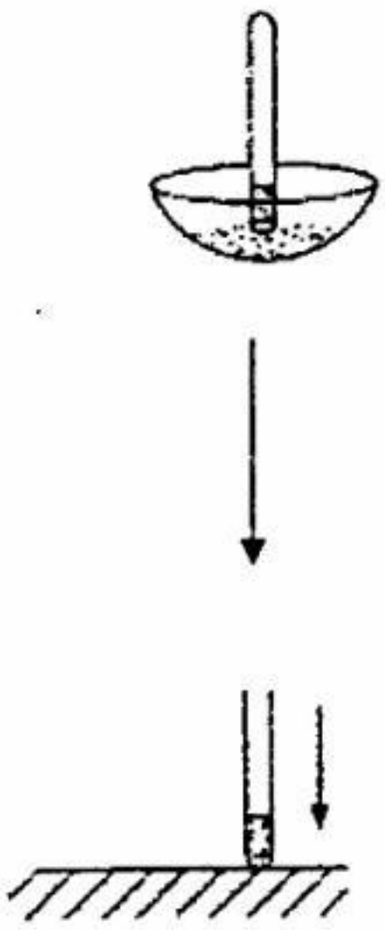
2.2 Dụng cụ

- Ống mao quản bằng thuỷ tinh (dùng để xác định nhiệt độ nóng chảy).
- Ống Sivolobov: ống thuỷ tinh có thành mỏng, đường kính 5mm, chiều dài 4-5cm, hàn kín một đầu (dùng để xác định nhiệt độ sôi).
- Ống Thiele
- Nhiệt kế, đèn cồn
- Giá đỡ kim loại
- Lưới amiăng.



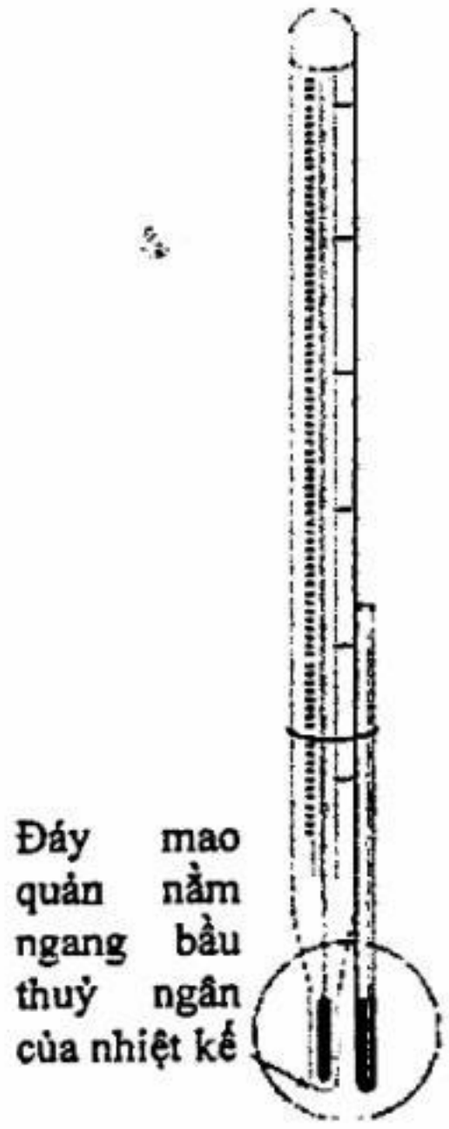
Hình 1.1 Cách cố định ống Xivolobov chứa chất lỏng cần xác định nhiệt độ sôi và mao quản đã hàn kín vào nhiệt kế

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



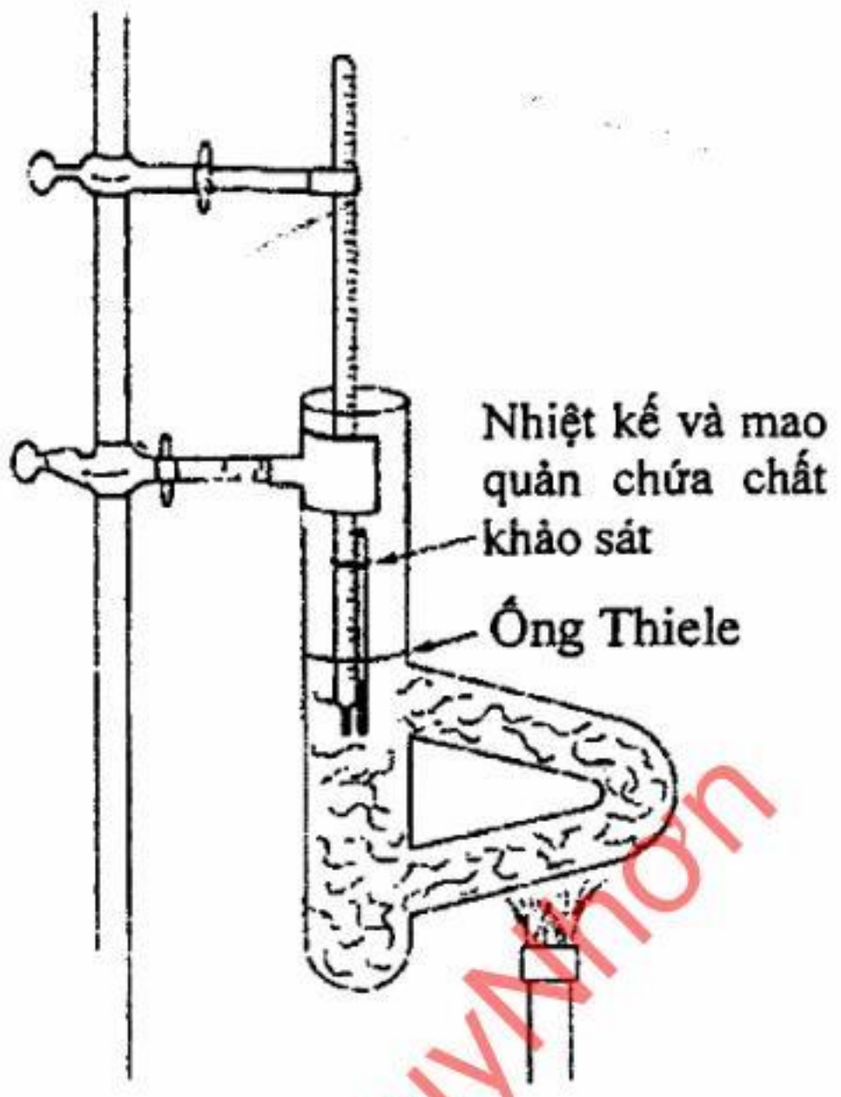
Hình 1.2

Cách lấy chất khảo sát vào mao quản để đo nhiệt độ nóng chảy.



Hình 1.3

Cách cố định mao quản chứa chất đo nhiệt độ nóng chảy vào nhiệt kế.



Hình 1.4

Bộ dụng cụ xác định nhiệt độ nóng chảy bằng phương pháp mao quản.

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

Số TT	Các bước tiến hành
3.1 Xác định nhiệt độ sôi	
1.	Lấy một ống thuỷ tinh khô, có thành mỏng, đường kính 5mm, chiều dài 4-5cm, hàn kín một đầu. Lấy chất cần đo nhiệt độ sôi vào ống trên, sao cho chiều cao của cột chất lỏng khoảng 1,5 – 2cm.
2.	Thả một mao quản (đã được hàn kín một đầu) vào ống thuỷ tinh trên (phần hàn kín của mao quản quay lên phía trên).
3.	Cố định ống thuỷ tinh trên vào nhiệt kế (phần chứa chất lỏng cần đo nhiệt độ sôi nằm ngang bầu thuỷ ngân của nhiệt kế).
4.	Treo nhiệt kế có buộc ống thuỷ tinh chứa chất khảo sát vào ống Thiele có chứa dầu parafin. Bầu thuỷ ngân của nhiệt kế nằm ở ngã ba của ống Thiele.
5.	Đun nóng từ từ ống Thiele trên lưới amiăng bằng ngọn lửa đèn cồn.
6.	Quan sát bọt khí thoát ra từ mao quản với tốc độ tăng dần. Khi thấy các bọt khí thoát ra rất nhanh thành chuỗi liên tục, người ta coi chất lỏng đã quá sôi.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

7.	Ngừng đun để chất lỏng nguội dần. Các bọt khí thoát ra từ mao quản sẽ chậm dần. Khi các bọt khí ngừng thoát ra và đột ngột chất lỏng khảo sát tràn vào mao quản, nhiệt độ tại điểm đó là nhiệt độ sôi của chất lỏng khảo sát.
8.	Để chất lỏng nguội hẳn, thay mao quản khác và tiến hành đo lại như trên. Lấy kết quả trung bình của hai lần đo.
3.2 Xác định nhiệt độ nóng chảy	
1.	Lấy một mao quản thuỷ tinh đường kính khoảng 1mm, dài 4-5cm, đem hàn kín một đầu bằng cách hơ lên ngọn lửa đèn cồn.
2.	Nghiền chất cần xác định nhiệt độ nóng chảy (đã được sấy khô) thành bột mịn.
3.	Cho chất cần khảo sát vào tận đáy mao quản bằng cách cắm đầu mao quản vào khối chất cần khảo sát đã được nghiền mịn rồi gõ nhẹ trên bàn để chất bột dính ở đầu mao quản rơi xuống dưới đáy. Chiều cao của cột chất rắn trong mao quản khoảng 2-3mm là thích hợp.
4.	Cố định mao quản vào nhiệt kế sao cho phần chứa chất khảo sát nằm ngang với bầu thuỷ ngân của nhiệt kế.
5.	Đặt nhiệt kế có buộc mao quản chứa chất khảo sát vào ống Thiele có chứa dầu parafin.
6.	Dùng đèn cồn đun nóng từ từ ống Thiele trên lưới amiăng. Quan sát chất trong mao quản. Ghi lại nhiệt độ nóng chảy của chất cần khảo sát. Đo mỗi chất hai lần, lấy kết quả trung bình.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày định nghĩa nhiệt độ sôi; ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ sôi của một chất lỏng? Nhiệt độ sôi của một chất lỏng phụ thuộc vào những yếu tố nào?

2. Trình bày định nghĩa nhiệt độ nóng chảy; ý nghĩa của việc xác định nhiệt độ nóng chảy? Hãy giải thích tại sao nhiệt độ nóng chảy của một chất tinh khiết thường cao hơn nhiệt độ nóng chảy của một chất có lẫn tạp chất?

BÀI 2
HYDROCARBON - DẪN CHẤT HALOGEN - ALCOL

Mục tiêu học tập

1. *Trình bày được các phản ứng định tính: các loại hydrocarbon, dẫn chất halogen, alcol.*

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

2. *Thực hiện được các thí nghiệm định tính các loại hợp chất nêu trên.*
3. *Giải thích được các kết quả thí nghiệm. Viết được các phương trình phản ứng xảy ra.*

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

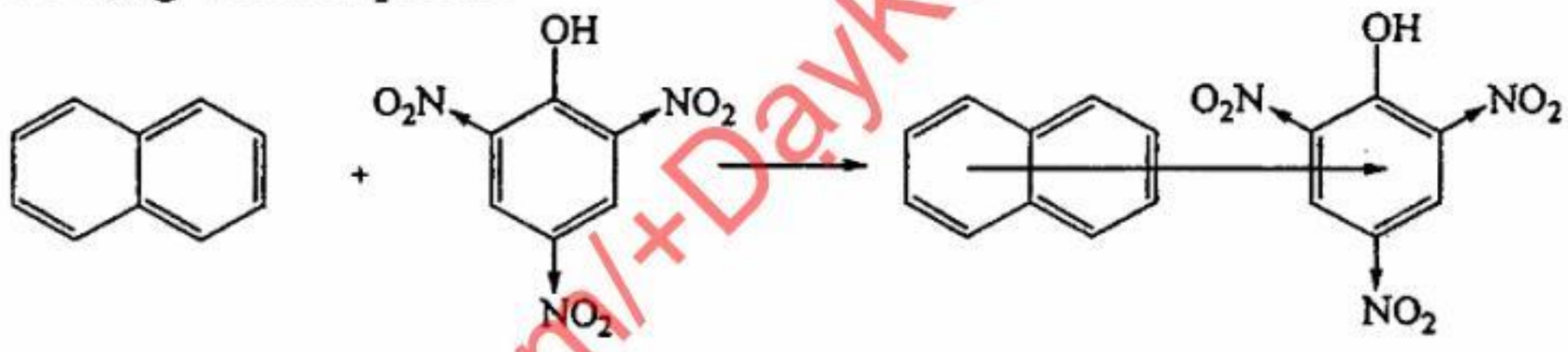
1.1 Hydrocarbon

Hydrocarbon là các hợp chất hữu cơ chỉ chứa hai loại nguyên tố là carbon và hydro. Các hydrocarbon thường không tan trong nước, nhưng dễ tan trong các dung môi không phân cực.

Hydrocarbon no, hydrocarbon cyclanic là những hợp chất rất bền vững, chúng không tham gia phản ứng cộng hợp, không bị oxy hoá bởi các chất oxy hoá mạnh như $KMnO_4$ ở điều kiện thường. Phản ứng hoá học đặc trưng là phản ứng thế theo cơ chế gốc tự do (S_R).

Hydrocarbon không no (có liên kết đôi, liên kết ba trong phân tử) có khả năng phản ứng cao dễ tham gia phản ứng cộng hợp theo cơ chế ái điện tử (A_E), dễ bị oxy hoá.

Hydocarbon thơm bền vững với các chất oxy hoá, tham gia các phản ứng thế ái điện tử (S_E). Hydrocarbon đa nhân thơm ngưng tụ thường tạo phức phân tử ở dạng kết tinh khi tác dụng với acid picric:



Phức π

Trong bài thực tập này sinh viên sẽ khảo sát một số tính chất vật lý và tính chất hoá học cơ bản của một số hydrocarbon đại diện cho hydrocarbon no (hexan, cyclohexan), hydrocarbon không no (tinh dầu chanh: chứa limonen, α-pinen và β-pinen), hydrocarbon thơm (toluen, naphthalen).

1.2 Dẫn chất halogen

Có thể điều chế các haloform (CHX_3) bằng cách cho alcol ethylic tác dụng với halogen trong môi trường kiềm. Phản ứng điều chế iodoform (CHI_3) tinh thể màu vàng nhạt, mùi hắc đặc trưng; xảy ra qua các giai đoạn sau:

$$I_2 + NaOH \rightarrow NaI + HOI$$

$$HOI + NaOH \rightarrow NaOI + H_2O$$

$$C_2H_5OH + NaOI \rightarrow CH_3CHO + NaI + H_2O$$

$$CH_3CHO + 3NaOI \rightarrow CI_3CHO + 3NaOH$$

$$CI_3CHO + NaOH \rightarrow CHI_3\downarrow + HCOONa$$

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Dẫn chất halogen dễ dàng tham gia phản ứng thế ái nhân. Khi đun nóng dẫn chất halogen với dung dịch kiềm trong nước, sẽ xảy ra phản ứng thuỷ phân:

$$R\text{-}X + OH^- \rightarrow R\text{-}OH + X^-$$

Phát hiện ion halogenid tạo thành của phản ứng thuỷ phân bằng phản ứng vô cơ đặc hiệu tạo kết tủa bạc halogenid với dung dịch $AgNO_3$ trong môi trường acid:

$$X^- + AgNO_3 \xrightarrow{H^+} AgX\downarrow + NO_3^-$$

1.3 Alcol

Các alcol chứa dưới 4 nguyên tử carbon hoà tan trong nước ở bất kỳ tỷ lệ nào, tăng số nguyên tử carbon làm giảm khả năng hoà tan trong nước.

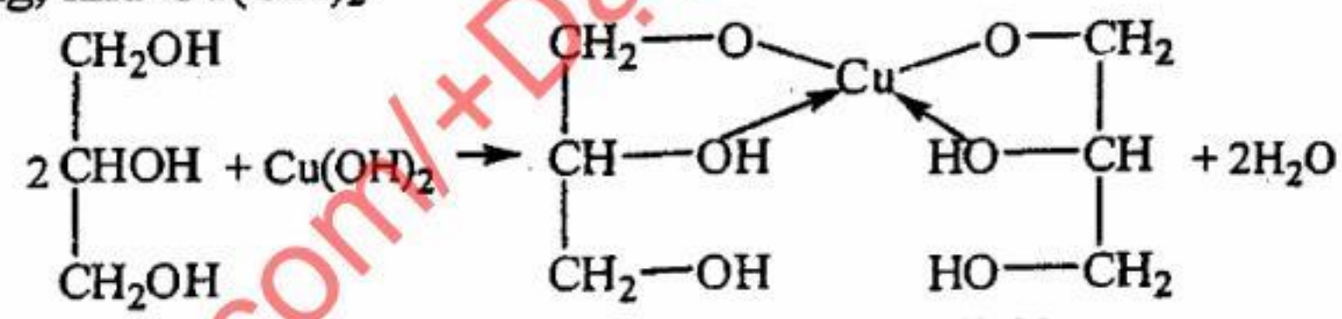
Tăng số nhóm hydroxyl trong phân tử, làm tăng khả năng hoà tan trong nước (glycerin tan trong nước ở bất kỳ tỷ lệ nào).

Monoalcol có tính acid yếu, chúng có thể tác dụng với natri kim loại, tạo ra natri alcolat - chất kết tinh, dễ bị thuỷ phân tạo ra alcol ban đầu và kiềm:

$$2ROH + 2Na \rightarrow 2RONa + H_2\uparrow$$

$$RONa + H_2O \rightarrow ROH + NaOH$$

Polyalcol có tính acid rõ ràng hơn monoalcol. Tính acid không thể phát hiện bằng các chỉ thị màu, tuy nhiên chúng có thể tạo ra alcolat khi tác dụng với hydroxyd của kim loại kiềm nặng, như $Cu(OH)_2$.



Ion phức (tạo màu xanh của dung dịch)

2. HOÁ CHẤT - DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Hexan
- Cyclohexan
- Toluen
- Naphthalen
- Tinh dầu chanh
- Ethanol 90%
- Ethanol tuyệt đối
- Alcol isoamylic
- Glycerin 20%
- Dung dịch brom trong nước
- Dung dịch $AgNO_3$ 5%
- Dung dịch I_2 5%
- Dung dịch $KMnO_4$ 1%
- Dung dịch $CuSO_4$ 10%
- Dung dịch NaOH 10%
- Dung dịch H_2SO_4 10%
- Dung dịch HNO_3 10%
- Cloroform

2.2 Dụng cụ

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

- Ống nghiệm nhỏ
- Cốc thuỷ tinh 100ml
- Ống đong 10ml
- Đèn cồn
- Nhiệt kế
- Kẹp gỗ
- Giấy quỳ đỏ
- Lưới amiăng

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

Số TT	Các thí nghiệm và các bước tiến hành
3.1	**Hydrocarbon**
1.	*Độ tan của hydrocarbon trong một số dung môi (nước, alcol ethylic)* Lấy 2 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 3 giọt toluen (hoặc cyclohexan), rồi lần lượt thêm vào từng ống: ống 1: 20 giọt nước, ống 2: 20 giọt alcol ethylic. Lắc kỹ. Quan sát và kết luận về độ tan của hydrocarbon trong các dung môi trên.
2.	*Phản ứng với dung dịch brom trong nước* Lấy 4 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 20 giọt các hydrocarbon khác nhau: hexan, cyclohexan, toluen, tinh dầu chanh. Sau đó cho thêm vào mỗi ống 2-3 giọt dung dịch brom trong nước, lắc kỹ. Để yên. Quan sát màu trong các ống nghiệm, nhận xét. Kết luận.
3.	*Phản ứng với dung dịch $KMnO_4$ loãng (1%)* Lấy 4 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 1 ml các hydrocarbon khác nhau: hexan, cyclohexan, toluen, tinh dầu chanh. Sau đó cho thêm vào mỗi ống 2-3 giọt dung dịch $KMnO_4$ 1%, lắc kỹ. Quan sát màu của hai lớp chất lỏng trong ống nghiệm. Nhận xét. Sau đó thêm 3-4 giọt dung dịch H_2SO_4 10% vào ống nghiệm vẫn còn màu của thuốc tím. Lắc kỹ. Quan sát màu của hai lớp chất lỏng trong ống nghiệm. Nhận xét.
4.	*Phản ứng tạo picrat naphthalen* Lấy 1 ống nghiệm, cho vào đó 1 ml dung dịch naphthalen bão hoà trong ethanol và 1 ml dung dịch acid picric bão hoà trong ethanol. Lắc kỹ. Quan sát và nhận xét.
3.2	**Dẫn chất của hydrocarbon**
5.	*Điều chế iodoform từ alcol ethylic* Lấy 1 ống nghiệm, cho vào đó 2 ml nước cất, 5 giọt alcol ethylic. Đun cách thuỷ nhẹ (60°C), sau đó thêm 10 giọt dung dịch I_2 5%, lắc đều. Thêm từ từ từng giọt NaOH 10% đến khi mất màu vàng nhạt. Lắc kỹ. Nếu để lâu dung dịch vẫn trong suốt thì thêm 1-2 giọt Iod 5%. Để nguội, quan sát và nhận xét.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

6.	*Thuỷ phân dẫn chất halogen trong môi trường kiềm* Lấy 1 ống nghiệm, cho vào đó 1 ml NaOH 10 % và 3 giọt cloroform. Đun nóng hỗn hợp cách lưới, vừa đun, vừa lắc, đến khi hỗn hợp đồng nhất. Để nguội. Acid hoá hỗn hợp phản ứng bằng HNO_3 10%. Kiểm tra bằng giấy quì tím. Thêm 3-4 giọt dung dịch $AgNO_3$ 5%. Lắc, quan sát và nhận xét.
3.3	**Alcol**
7.	*Độ tan của alcol* Lấy 3 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 5 giọt một trong các chất sau đây: alcol ethylic, alcol isoamylic, glycerin. Thêm vào mỗi ống 2 ml nước cất. Lắc kỹ, quan sát, nhận xét.
8.	*Phản ứng của polyalcol với đồng hydroxyd* Lấy 2 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 10 giọt dung dịch $CuSO_4$ 10% và 10 giọt dung dịch NaOH 10%. Lắc kỹ. Thêm 4 giọt dung dịch glycerin 20% vào ống 1 và 4 giọt alcol ethylic vào ống nghiệm 2. Lắc kỹ 2 ống nghiệm. Quan sát, nhận xét màu ở hai ống nghiệm.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày các phản ứng phân biệt hydrocarbon no và không no đã thực hiện trong bài thực tập.
2. Trình bày phản ứng xác định nguyên tố halogen trong hợp chất hữu cơ.
3. Trình bày phản ứng dùng để phân biệt monoalcol và polyalcol.

BÀI 3

PHENOL

Mục tiêu học tập

1. *Trình bày được các phản ứng định tính: phenol và các diphenol.*
2. *Thực hiện được các phản ứng định tính các hợp chất nêu trên.*
3. *Giải thích được kết quả các thí nghiệm. Viết được các phương trình phản ứng xảy ra.*

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Phenol là dẫn chất của hydrocarbon thơm, trong đó một hay nhiều nguyên tử hydro của nhân thơm được thay thế bởi một hay nhiều nhóm hydroxyl (-OH).

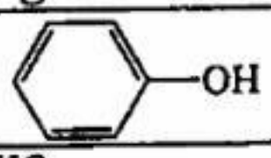
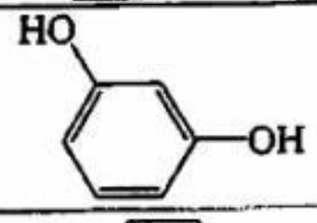
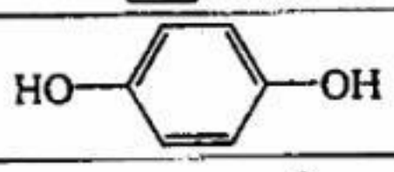
Cặp điện tử p của nguyên tử oxy trong nhóm hydroxyl liên hợp với hệ điện tử π của nhân thơm (liên hợp p, π), nên phenol có tính acid mạnh hơn alcol. Đồng thời do

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

hiệu ứng liên hợp +M của nhóm -OH làm tăng mật độ điện tử cho nhân thơm, đặc biệt là các vị trí ortho và para, các tác nhân ái điện tử dễ dàng tấn công vào các vị trí này.

Nhóm -OH làm hoạt hoá nhân thơm đối với các tác nhân oxy hoá, do đó phenol dễ bị oxy hoá hơn các hydrocarbon tương ứng.

Trong bài thực tập này, chúng ta sẽ làm một số thí nghiệm minh họa tính chất hoá học cơ bản của các phenol sau:

Tên phenol	*Công thức cấu tạo*	*Nhiệt độ nóng chảy (°C)*	*Nhiệt độ sôi (°C)*
Phenol		42	182
Resorcin (Resorcinol)		110	277
Hydroquinon		170	286

1.1 Phenol thể hiện tính acid yếu

Dung dịch phenol trong nước có tính acid yếu, khi tác dụng với dung dịch kiềm hay dung dịch các muối kiềm hydrocarbonat, tạo ra phenolat bền vững.

$$C_6H_5OH + OH^- \rightarrow C_6H_5O^- + H_2O$$

Khi tác dụng với acid, phenol được tạo ra từ dung dịch phenolat:

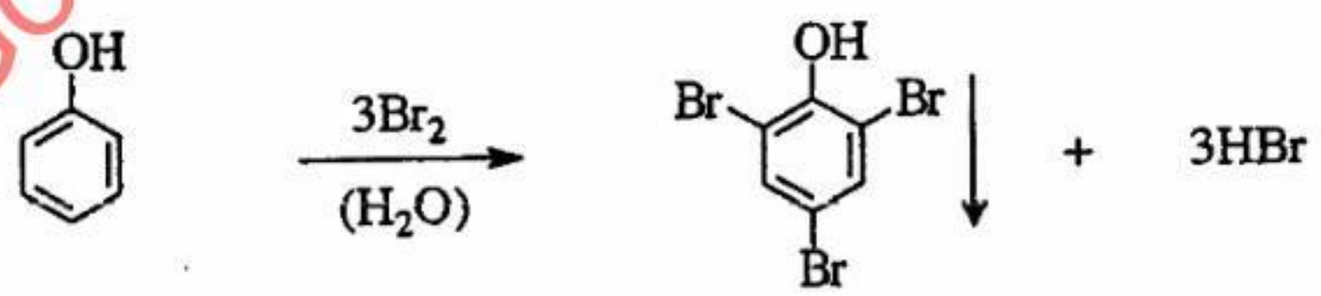
$$C_6H_5O^- + H^+ \rightarrow C_6H_5OH$$

1.2 Phenol dễ dàng tham gia phản ứng thế ái điện tử (S_E)

Các tác nhân thế ái điện tử dễ dàng tấn công vào các vị trí ortho và para so với nhóm hydroxyl (-OH).

1.2.1 Phản ứng với brom

Bromo hoá phenol bằng dung dịch nước brom xảy ra nhanh, tạo hợp chất kết tinh màu trắng: 2,4,6-tribromophenol.



Khi tác dụng với lượng thừa brom, tạo ra 2,4,4,6-tetrabromocyclohexadienon có màu vàng:



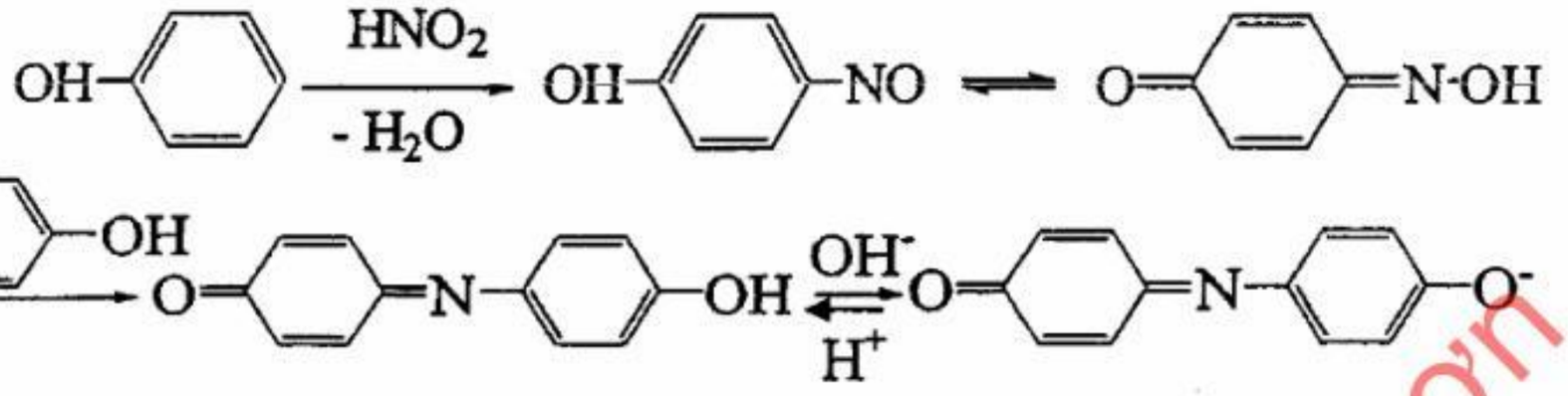
2,4,4,6-tetrabromocyclohexadienon

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1.2.2 Phản ứng nitroso hoá phenol (Phản ứng Liebermann)

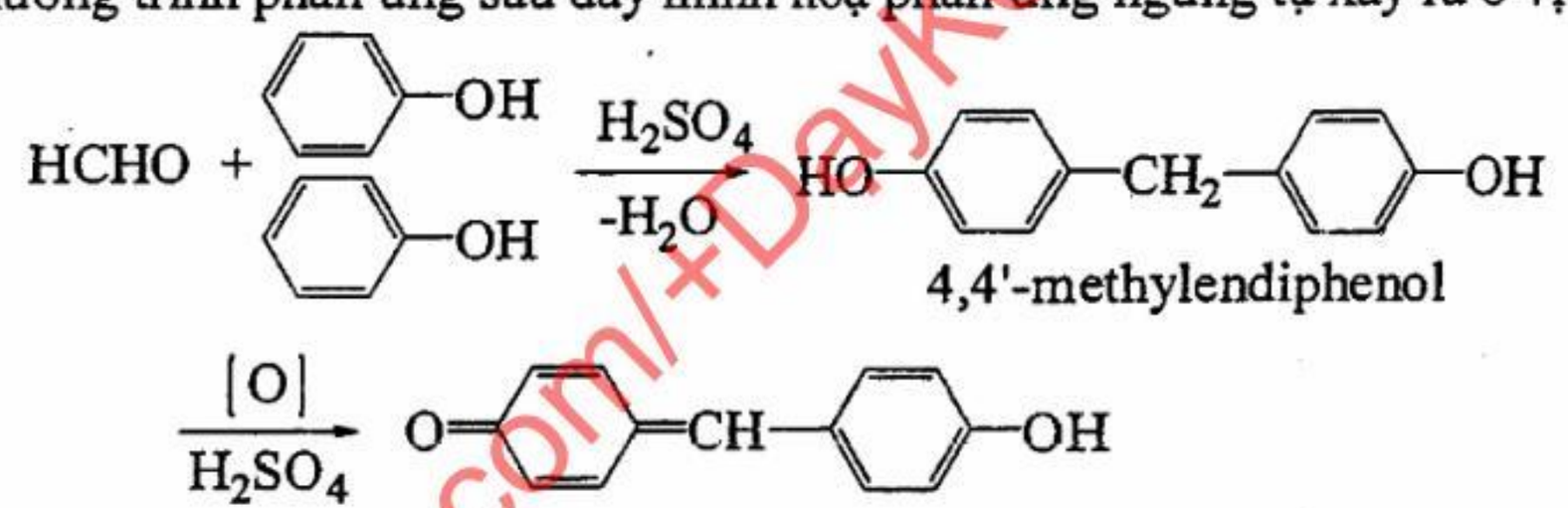
Phenol có vị trí para tự do, khi phản ứng với acid nitrơ (HNO_2) mới sinh, tạo ra p-nitrosophenol có màu xanh đậm, dẫn xuất này khi có mặt acid sulfuric đặc dễ dàng ngưng tụ với phenol dư để cho indophenol có màu đỏ hồng và khi tan trong dung dịch kiềm lại cho anion indophenolat có màu xanh lục.



Indophenol (đỏ hồng) Anion indophenolat (xanh lục)

1.2.3 Phản ứng ngưng tụ phenol với aldehyd formic trong môi trường acid sulfuric đặc (Phản ứng Marquis)

Các phenol phản ứng với thuốc thử Marquis (formol/H_2SO_4 đặc), tạo sản phẩm ngưng tụ có màu đỏ. Phản ứng ngưng tụ có thể xảy ra ở vị trí ortho hoặc para so nhóm –OH, phương trình phản ứng sau đây minh hoạ phản ứng ngưng tụ xảy ra ở vị trí para:



4,4'-methylendiphenol

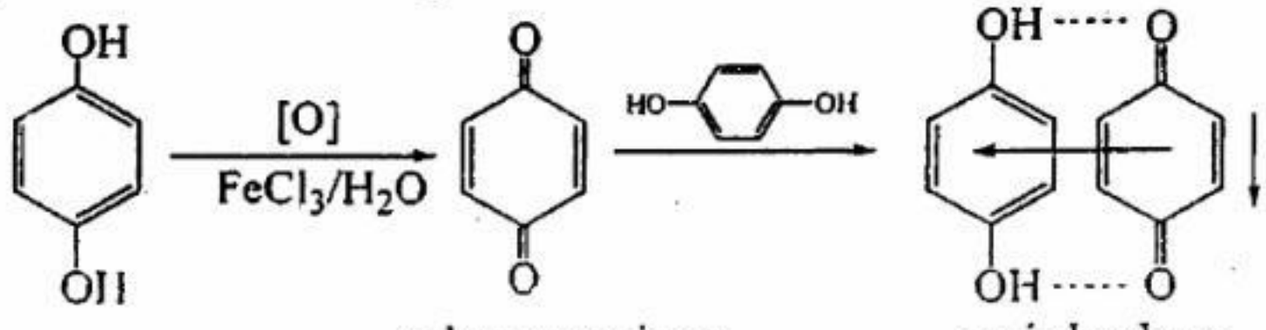
4-(4-hydroxybenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon

1.3 Phản ứng của các phenol với dung dịch $FeCl_3$

Các phenol và các hợp chất chứa nhóm hydroxyl phenol, cho phản ứng với dung dịch $FeCl_3$ trong nước tạo những màu khác nhau, đặc trưng đối với mỗi loại phenol. Màu đỏ được cho là do kết quả của sự tạo ra ion phức phenolat với sắt (III).

$$FeCl_3 + 6ArOH \rightarrow 6H^+ + 3Cl^- + [Fe(OAr)_6]^{3-}$$

- Với dung dịch phenol, dung dịch resorcin cho màu tím sẫm.
- Với dung dịch hydroquinon bão hoà, lúc đầu chuyển màu xanh lá, sau chuyển thành nâu. Để yên, tạo thành tinh thể hình kim màu xanh tối.



p-benzoquinon quinhydron

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1.4 Phản ứng oxy hoá các phenol

Các phenol dễ bị oxy hoá hơn hydrocarbon thơm. Sự oxy hoá dễ dàng của phenol so với hydrocarbon thơm tương ứng là do ảnh hưởng của nhóm hydroxyl, làm tăng độ linh động của các nguyên tử hydro liên kết với nguyên tử carbon của nhân thơm.

2. HOÁ CHẤT - DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Phenol (tinh thể và dung dịch bão hoà trong nước)
- Dung dịch bão hoà trong nước của resorcin và hydroquinon
- Formol (dung dịch 37 - 40% formaldehyd)
- Dung dịch $NaNO_2$ 0,1%
- Dung dịch $FeCl_3$ 1%
- Thuốc thử Tollens (dung dịch $AgNO_3$ 5% trong amoniac)
- Dung dịch Br_2/H_2O
- Dung dịch NaOH 10%
- Acid sulfuric (đặc và dung dịch 10%)

2.2 Dụng cụ

Ống nghiệm, cốc thuỷ tinh, kính đồng hồ, đèn cồn.

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

Số TT	Các thí nghiệm và các bước tiến hành
1	*Sự tạo thành và phá huỷ phenolat* Thêm 1 ml nước cất vào ống nghiệm có chứa vài tinh thể phenol (hoặc 2 giọt phenol nguyên chất, lưu ý không để rây ra tay vì phenol sẽ gây bỏng). Lắc đều. Sau đó thêm vài giọt dung dịch NaOH 10%. Lắc kỹ, nhận xét. Tiếp đó thêm vài giọt dung dịch H_2SO_4 10%. Lắc đều. Nhận xét. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
2	*Phản ứng của các phenol với dung dịch $FeCl_3$* Lấy 3 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 5 giọt dung dịch bão hoà trong nước của một trong 3 chất (phenol, resorcin, hydroquinon), thêm tiếp 1ml (20 giọt) nước cất vào các ống chứa phenol và resorcin; dung dịch bão hoà trong nước của hydroquinon không pha loãng. Lắc đều. Sau đó thêm vào mỗi ống nghiệm 2 giọt dung dịch $FeCl_3$ 1%. Lắc đều. Quan sát, ghi nhận xét (màu hoặc tinh thể) đối với từng loại phenol trên.
3	*Phản ứng oxy hoá các phenol*

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

	Lấy 3 ống nghiệm, cho vào mỗi ống 1 ml (20 giọt) dung dịch bão hoà trong nước của một trong 3 chất (phenol, resorcin, hydroquinon). Sau đó, thêm vào mỗi ống 3 giọt dung dịch thuốc thử Tollens. Đun cách thuỷ sôi nhẹ 5 phút. Quan sát, nhận xét.
4	*Phản ứng nitroso hoá phenol (Phản ứng Liebermann)* Cho 5 giọt H_2SO_4 đặc vào ống nghiệm, thêm 2 giọt phenol bão hoà trong nước. Làm lạnh bằng nước đá 5 phút, thêm vào đó 1 giọt dung dịch $NaNO_2$ 0,1%, hỗn hợp chuyển màu xanh lá đậm ở bề mặt tiếp xúc của hai lớp chất lỏng, lắc đều hỗn hợp có màu đỏ tía. Rót cẩn thận hỗn hợp phản ứng có màu trên vào một ống nghiệm to có chứa 5 ml nước cất, sẽ tạo ra dung dịch màu đỏ hồng. Lấy 1 ml hỗn hợp đã pha loãng để kiềm hoá, dung dịch sẽ chuyển thành xanh lá. Khi acid hoá dung dịch lại trở thành màu hồng.
5	*Phản ứng ngưng tụ phenol với aldehyd formic trong môi trường acid sulfuric đặc (Phản ứng Marquis)* Trên mặt kính đồng hồ cho 3 giọt dung dịch formol, thêm 3 giọt H_2SO_4 đặc, trộn đều bằng đũa thuỷ tinh. Sau đó, thêm vài tinh thể phenol, dùng đũa thuỷ tinh trộn đều. Quan sát, giải thích, viết phương trình phản ứng.
6	*Phản ứng của brom với phenol trong dung dịch nước* Lấy 1 ống nghiệm, cho vào đó 1 ml (20 giọt) dung dịch phenol bão hoà trong nước. Sau đó thêm từng giọt nước brom. Lắc đều. Thêm nước brom cho đến khi xuất hiện tủa trắng. Quan sát, giải thích, viết phương trình phản ứng.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Phản ứng nào chứng tỏ phenol có tính acid, nhưng là một acid yếu ?
2. Trình bày các phản ứng thế ái điện tử đặc trưng của phenol ?
3. Trình bày phản ứng để xác định nhóm -OH phenol?

BÀI 4

ALDEHYD VÀ CETON

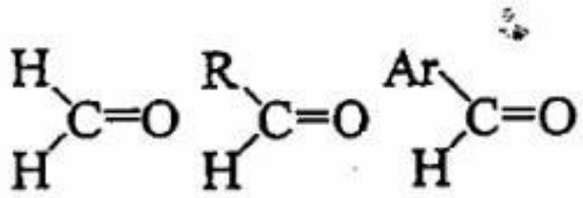
Mục tiêu học tập

1. *Trình bày được các phản ứng định tính aldehyd, ceton.*
2. *Thực hiện được các thí nghiệm định tính aldehyd, ceton và viết được các phương trình phản ứng xảy ra.*

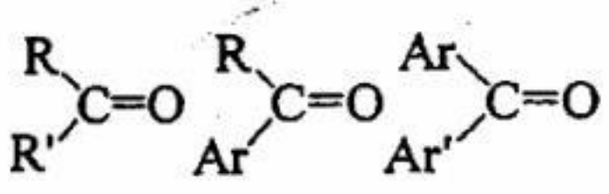
1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Aldehyd và ceton là những hợp chất hữu cơ có chứa nhóm carbonyl (>C=O) trong phân tử.



Aldehyd

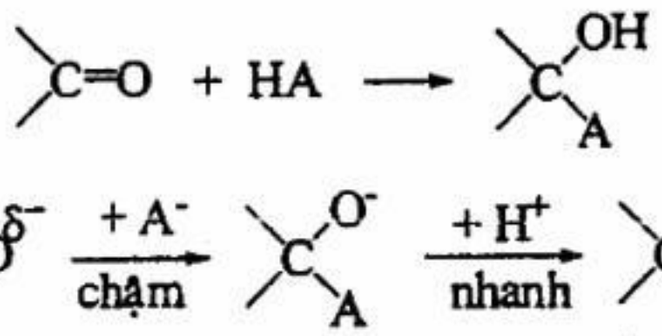


Ceton

Các tính chất hoá học cơ bản của aldehyd và ceton

1. Phản ứng cộng hợp vào nhóm carbonyl (>C=O)

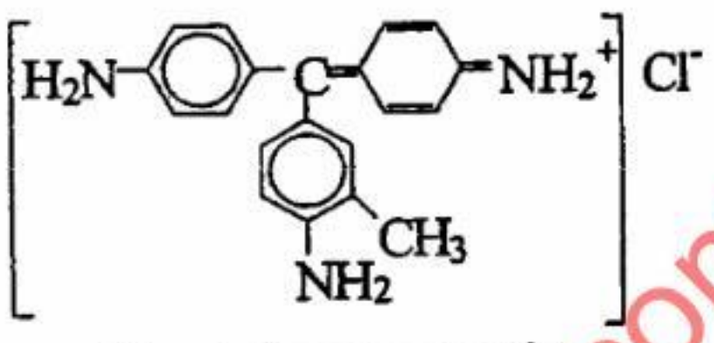
Phản ứng cộng hợp vào nhóm carbonyl (>C=O) xảy ra theo cơ chế cộng hợp ái nhân (A_N).



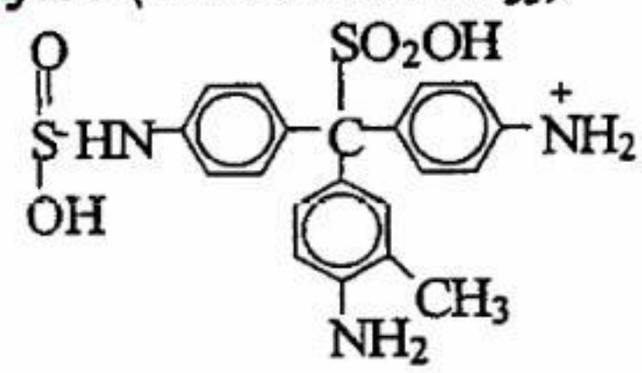
Sản phẩm

Tác nhân phản ứng có thể là hydro, nước, alcol, $NaHSO_3$, HCN, thuốc thử Schiff, hợp chất cơ magnesi (RMgX). Ceton không cho phản ứng cộng nước và đa số không tác dụng với thuốc thử Schiff.

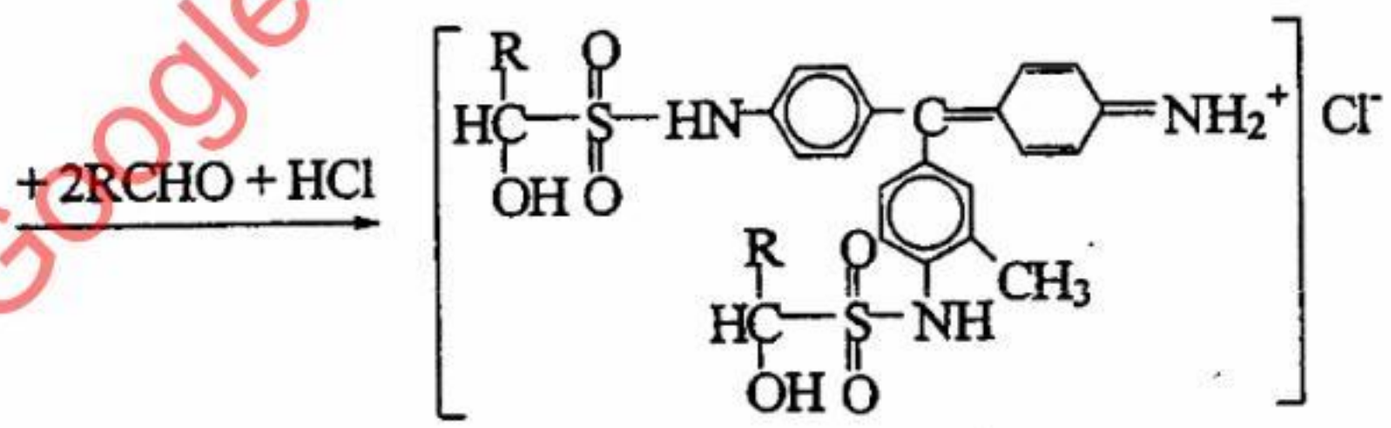
- Phản ứng của aldehyd với acid fucsinosulfurơ (Thuốc thử Schiff)



Fucsin base (màu đỏ)



Acid fucsinosulfurơ (không màu)



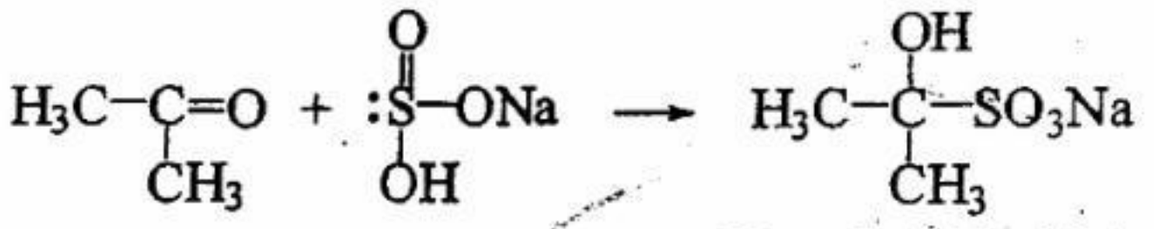
Màu tím hồng

- Phản ứng của aceton với natri bisulfit

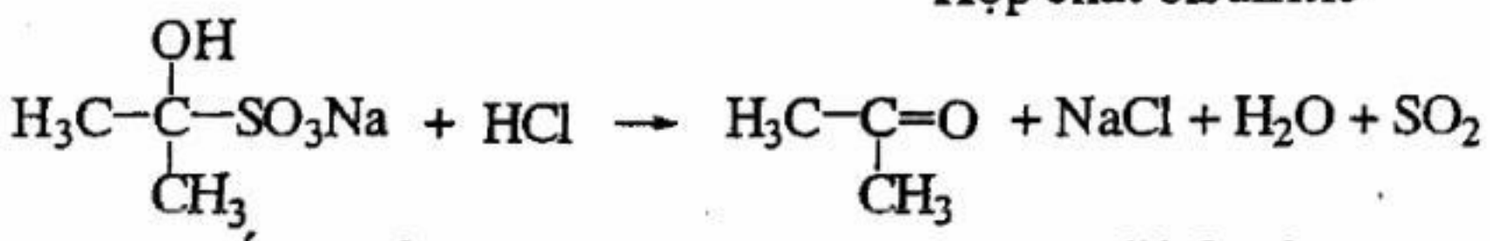
Khi lắc kỹ dung dịch natri bisulfit bão hoà với aceton sẽ thu được hợp chất bisulfitic kết tinh. Hợp chất này không bền và bị phá huỷ trong môi trường acid.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

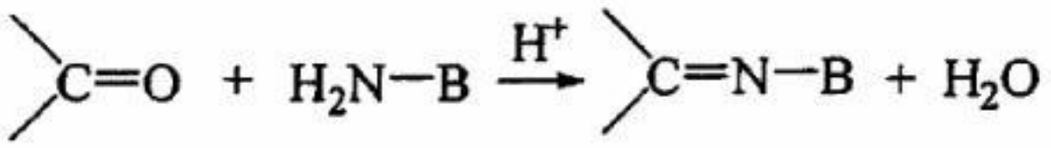
Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



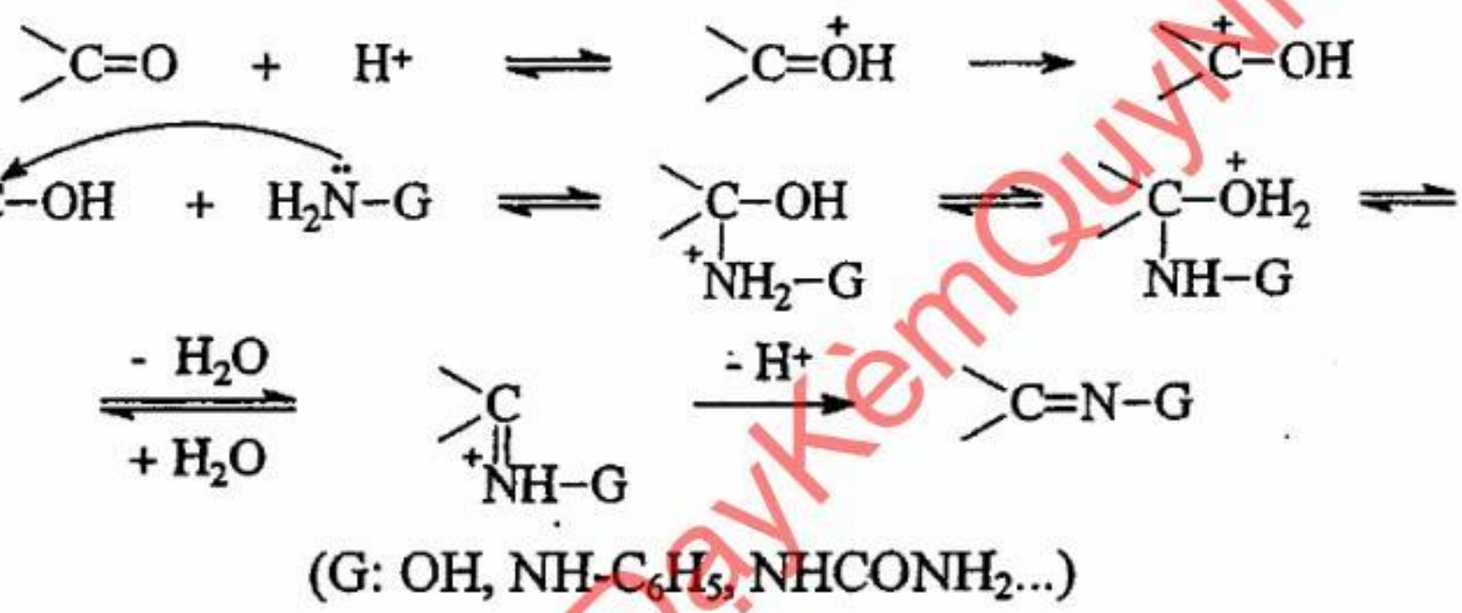
Hợp chất bisulfitic



2. Phản ứng thay thế nguyên tử oxy của nhóm carbonyl (Phản ứng ngưng tụ)



Cơ chế phản ứng (theo cơ chế xúc tác acid):



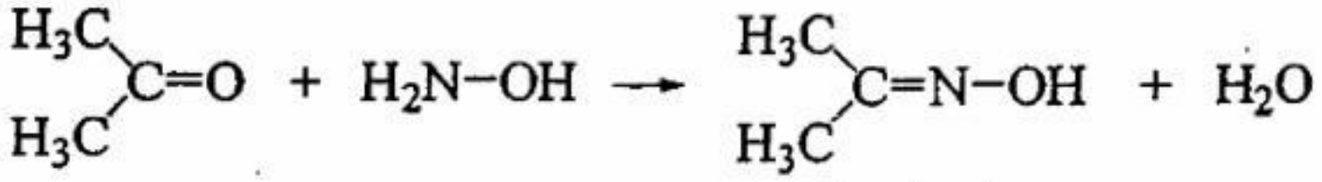
(G: OH, NH-C_6H_5, $NHCONH_2$...)

Thực chất, đây là phản ứng cộng hợp ái nhân vào nhóm carbonyl và loại nước tạo sản phẩm ngưng tụ. Tác nhân phản ứng là hydroxylamin, phenylhydrazin, semicarbazid, thiosemicarbazid...

- Phản ứng tạo aldoxim và cetoxim.

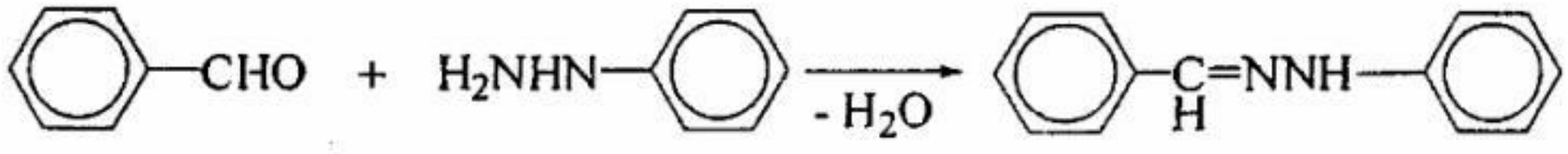
Hydroxylamin là hợp chất không bền, dễ bị phân huỷ và dễ nổ, thường dùng ở dạng muối clohydrat. Muốn giải phóng hydroxylamin về dạng tự do, phải cho hydroxylamin clohydrat tác dụng với base yếu.

$$2\,[NH_2OH.HCl] + Na_2CO_3 \rightarrow 2NH_2OH + 2NaCl + H_2O + CO_2$$



Acetoxim

- Ngưng tụ với phenylhydrazin tạo thành các phenylhydrazon



Aldehyd benzoic

3. Phản ứng oxy hoá

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Aldehyd dễ bị oxy hoá hơn ceton. Với các tác nhân oxy hoá nhẹ như thuốc thử Tollens, đồng (II) hydroxyd, aldehyd chuyển thành acid tương ứng.

Phản ứng với thuốc thử Tollens (Phản ứng tráng gương):

$$HCHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow HCOONH_4 + 2Ag\downarrow + H_2O + 3NH_3$$

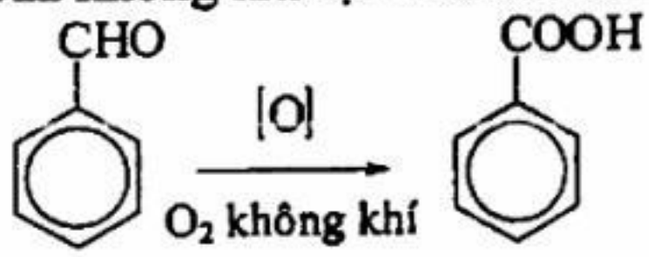
Phản ứng với đồng (II) hydroxyd:

$$HCHO + Cu(OH)_2 \rightarrow HCOOH + 2CuOH\downarrow (Vàng) + H_2O$$

$$2CuOH \rightarrow Cu_2O\downarrow + H_2O$$

(Đỏ gạch)

Benzaldehyd dễ bị oxy hoá hơn nhiều so với aldehyd mạch hở. Aldehyd benzoic bị oxy hoá bởi oxy của không khí tạo ra acid benzoic kết tinh mầu trắng:



4. Phản ứng tạo haloform

Các methylceton (CH_3COR) và acetaldehyd là các hợp chất chứa nhóm CH_3CO- cho phản ứng halogen hoá trong môi trường kiềm tạo sản phẩm haloform CHX_3 (cloroform, bromoform, iodoform).

Phản ứng tạo iodoform của aceton:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + 3I_2 + 3NaOH \rightarrow I_3C\text{-}CO\text{-}CH_3 + 3NaI + 3H_2O$$

$$I_3C\text{-}CO\text{-}CH_3 + NaOH \rightarrow CHI_3\downarrow + CH_3COONa$$

Vàng nhạt

2. HOÁ CHẤT VÀ DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Formol
- Aceton
- Benzaldehyd
- Thuốc thử Schiff
- Thuốc thử Tollens
- Phenylhydrazin
- Alcol ethylic
- Hydroxylamin clohydrat
- Natri carbonat
- Dung dịch HCl 2N
- Acid acetic đặc
- Dung dịch NaOH 10%
- Dung dịch $CuSO_4$ 5%
- Dung dịch CH_3COONa 10%
- Dung dịch $NaHSO_3$ bão hoà trong nước
- Dung dịch I_2 5%

2.2 Dụng cụ

Ống nghiệm, cốc thuỷ tinh, kính đồng hồ, đèn cồn.

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

Google.com/+DayKemQuyNhon

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

STT	*Các thí nghiệm và các bước tiến hành*
1	**A. Phản ứng cộng hợp vào nhóm carbonyl** *Phản ứng với thuốc thử Schiff (Acid fucsinosulfurơ)* Cho vào 3 ống nghiệm: ống 1 - 1 ml dung dịch formol, ống 2 – 1 ml aceton, ống 3 – 1 giọt aldehyd benzoic và 1 ml alcol ethylic. Sau đó, thêm vào mỗi ống 2 giọt thuốc thử Schiff. Lắc đều. Quan sát. Nhận xét. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
2	*Phản ứng của aceton với $NaHSO_3$* Cho vào ống nghiệm 10 giọt aceton, 1ml (20 giọt) dung dịch $NaHSO_3$ bão hoà trong nước. Lắc kỹ sẽ thấy xuất hiện tủa trắng và ống nghiệm nóng lên. Thêm 5 giọt dung dịch HCl 2N. Lắc đều sẽ thấy không còn tủa. Quan sát. Nhận xét. Giải thích. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
3	*Phản ứng của aceton với hydroxylamin* Cho vào ống nghiệm 0,25 g hydroxylamin clohydrat và 1 ml (20 giọt) nước cất. Thêm từ từ 0,25g Na_2CO_3 đến khi hết bọt CO_2. Lắc kỹ. Gạn lấy dịch trong, làm lạnh trong cốc nước đá 10 phút, thêm vào đó 3 giọt aceton, lắc kỹ. Làm lạnh, sẽ xuất hiện tủa màu trắng xốp. Quan sát. Nhận xét. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
4	*Phản ứng tạo phenylhydrazon* Cho vào ống nghiệm 2 ml nước cất, 5 giọt CH_3COOH đặc, 5 giọt CH_3COONa 10%, 3 giọt phenylhydrazin. Lắc đều. Thêm 3 giọt benzaldehyd. Lắc kỹ. Đun sôi cách thuỷ ống nghiệm 5 phút. Quan sát hiện tượng và nhận xét.
5	**B. Phản ứng oxy hoá aldehyd** *Phản ứng với thuốc thử Tollens ($[Ag(NH_3)_2]OH$)* Cho vào ống nghiệm 1 ml formol. Thêm vào 3 giọt thuốc thử Tollens. Đun cách thuỷ ống nghiệm sôi 5 phút. Quan sát hiện tượng. Nhận xét. Viết phương trình phản ứng xảy ra.
6	*Phản ứng với $Cu(OH)_2$* Cho vào ống nghiệm 1 ml formol và 1 ml dung dịch NaOH 10%. Thêm vào 3 giọt dung dịch $CuSO_4$ 5%. Đun cách thuỷ ống nghiệm sôi 5 phút. Nhận xét, kết luận.
7	*Phản ứng tự oxy hoá của benzaldehyd* Trên mặt kính đồng hồ, nhỏ 2 giọt benzaldehyd. Để yên một lúc ngoài không khí. Quan sát hiện tượng. Nhận xét. Viết phương trình phản ứng xảy ra.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

8	**C. Phản ứng tạo haloform** *Phản ứng tạo iodoform* Cho vào ống nghiệm 2 ml nước cất và 5 giọt aceton. Thêm 10 giọt dung dịch I_2 5%. Lắc đều. Thêm từ từ từng giọt dung dịch NaOH 10% đến khi mất màu. Lắc kỹ. Quan sát hiện tượng và nhận xét.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày các phản ứng định tính để nhận biết aldehyd?
2. Phản ứng của aldehyd với thuốc thử Schiff xảy ra ở nhiệt độ thường hay nhiệt độ cao? Vì sao?
3. Hãy giải thích tại sao khi làm phản ứng tạo acetoxim phải cho Na_2CO_3 vào dung dịch hydroxylamin clohydrat đến khi hết bọt CO_2?
4. Hợp chất chứa nhóm carbonyl có cấu tạo phân tử như thế nào thì sẽ cho phản ứng tạo haloform?

Bài 5

ACID CARBOXYLIC

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được các phản ứng định tính của acid carboxylic.

2. Thực hiện được các phản ứng định tính của acid carboxylic, giải thích được các hiện tượng và viết được phương trình các phản ứng định tính của acid carboxylic.

3. So sánh được khả năng phản ứng của acid carboxylic mạch hở và acid carboxylic thơm; acid monocarboxylic và acid dicarboxylic.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Acid carboxylic

Acid carboxylic (RCOOH) là dẫn chất của hydrocarbon khi thay thế một hay nhiều nguyên tử của hydrocarbon bằng một hay nhiều nhóm carboxyl (-COOH). Tuỳ theo số nhóm carboxyl; cấu tạo của mạch hydrocarbon mà người ta phân loại acid carboxylic thành: acid monocarboxylic, acid polycarboxylic, acid carboxylic thơm, acid carboxylic mạch hở...Các acid carboxylic mạch thẳng có số carbon cao, acid thơm tồn tại ở trạng thái rắn, các acid mạch thẳng đầu dãy là các chất lỏng linh động. Độ tan trong nước của các acid giảm khi số carbon trong phân tử tăng, ngược lại, độ sôi của các acid tăng lên khi số carbon trong phân tử tăng. Các acid carboxylic có các

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

tính chất đặc trưng như tính acid, phản ứng tạo muối với kim loại, oxyd kim loại và hydroxyd kim loại; phản ứng decarboxyl; phản ứng do cắt đứt liên kết C-OH trong nhóm carboxyl (-COOH) như phản ứng tạo este, amid, halogenid acid; phản ứng đặc trưng của gốc hydrocarbon của acid...Trong bài thực tập này chúng ta sẽ khảo sát một số tính chất điển hình của acid carboxylic.

1.2 Một số tính chất đặc trưng của acid carboxylic

1.2.1 Tính acid

Acid carboxylic có tính acid yếu, yếu hơn các acid vô cơ, với pKa ~ 5. Tính acid của các acid carboxylic phụ thuộc vào cấu tạo của gốc R và sự có mặt của các nhóm thế có trong phân tử. Các nhóm thế hút điện tử làm tăng lực acid của các acid carboxylic, ngược lại, các nhóm thế đẩy điện tử làm giảm lực acid của các acid carboxylic. Dung dịch trong nước của các acid có khả năng làm chuyển màu giấy quỳ xanh thành đỏ. Các acid có thể tạo muối với kim loại:

$$2CH_3COOH + Mg \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2\uparrow$$

Muối sắt acetat dễ thuỷ phân theo các phương trình phản ứng sau đây

$$3CH_3COONa + FeCl_3 \rightarrow (CH_3COO)_3Fe + 3NaCl$$

$$(CH_3COO)_3Fe + H_2O \rightarrow (CH_3COO)_2Fe(OH) + CH_3COOH$$

$$(CH_3COO)_2Fe(OH) + H_2O \xrightarrow{t^o} (CH_3COO)Fe(OH)_2 + CH_3COOH$$

$$(CH_3COO)Fe(OH)_2 + H_2O \xrightarrow{t^o} CH_3COOH + Fe(OH)_3\downarrow$$

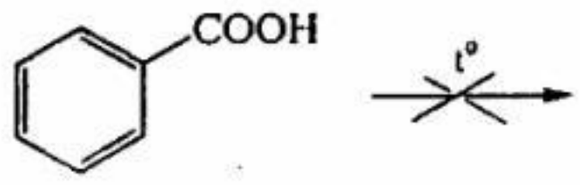
1.2.2 Phản ứng loại nhóm carboxyl của acid

Khả năng loại nhóm carboxyl phụ thuộc vào cấu tạo của acid. Các polyacid, acid hỗn chức dễ loại nhóm carboxyl hơn các monoacid. Các monoacidcarboxylic đơn giản đầu dãy chỉ cho phản ứng loại nhóm carboxyl khi nung nóng muối natri của chúng với sự có mặt của natri hydroxyd rắn và canxi oxyd:

$$HCOO - COOH \xrightarrow{t^o} HCOOH + CO_2\uparrow$$

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COONa \xrightarrow[t^o]{NaOH/CaO} CH_4 + CO_2\uparrow$$

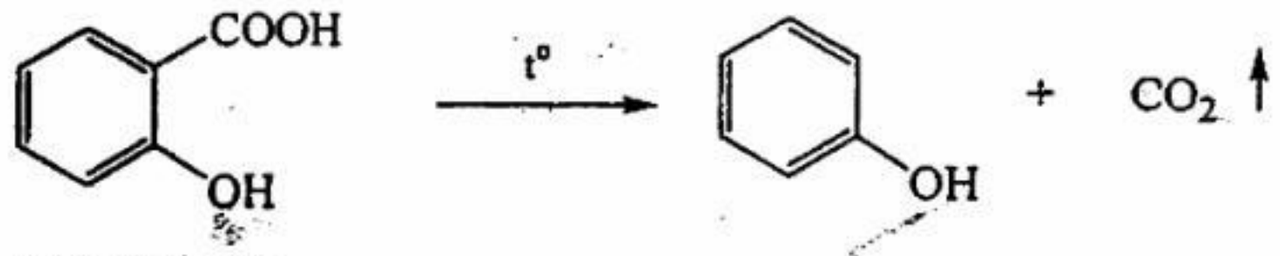
Đối với các acid thơm việc loại nhóm carboxyl xảy ra dễ dàng hơn khi trên nhân thơm có thêm các nhóm thế hút hoặc đẩy điện tử.



Acid Benzoic

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



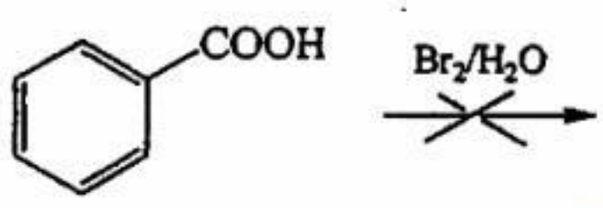
Acid Salicylic

1.2.3 Phản ứng halogen hoá

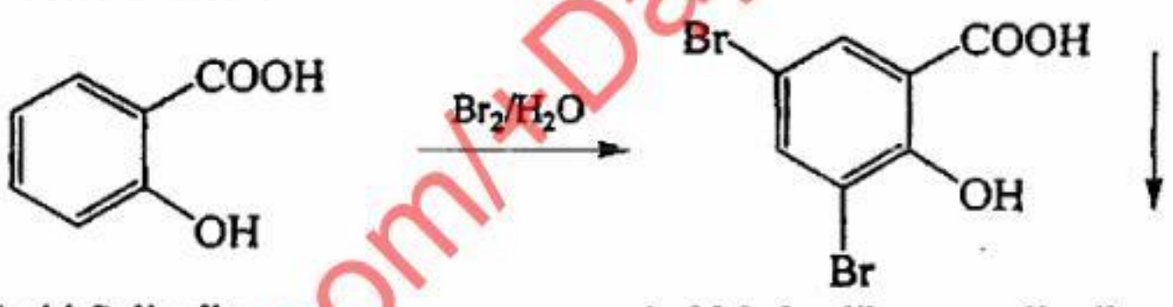
Đối với các acid carboxylic mạch hở, do ảnh hưởng của nhóm –COOH, các nguyên tử hydro ở Cα linh động dễ thế halogen (có mặt xúc tác của phốt pho) tạo dẫn chất α-halogenno acid:

$$R - CH_2 - COOH \xrightarrow[P]{Br_2} R - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

Do ảnh hưởng hiệu ứng liên hợp hút điện tử -M của nhóm -COOH làm giảm mật độ điện tử trên nhân nên ở các acid thơm khả năng thế ái điện tử giảm. Khi trên nhân thơm có thêm nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm tăng khả năng thế ái điện tử, đặc biệt là nhóm thế đẩy điện tử ở vị trí ortho và para so với nhóm –COOH.



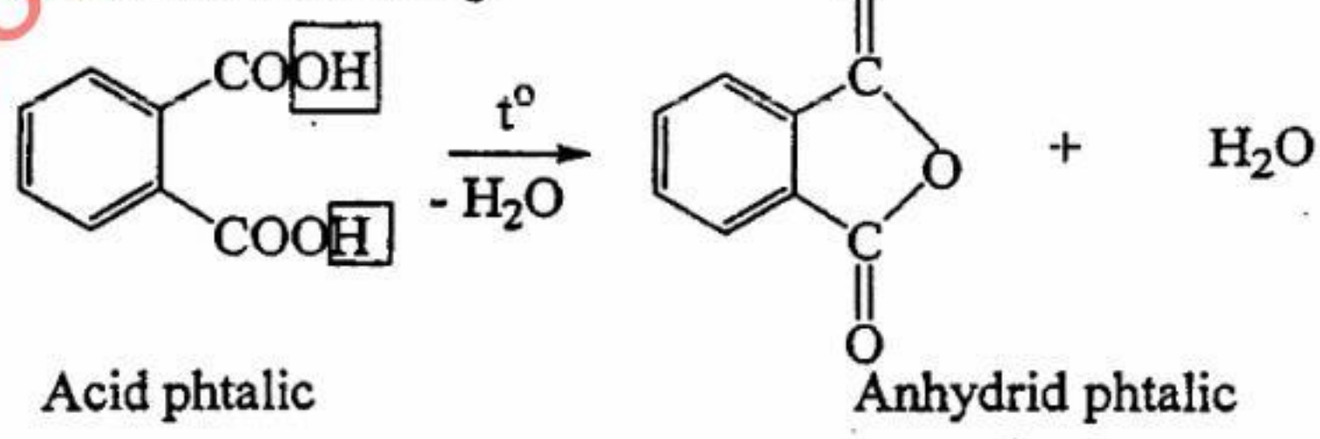
Acid Benzoic



Acid Salicylic — Acid 3,5 - dibromosalicylic

1.2.4 Tính chất của diacid thơm

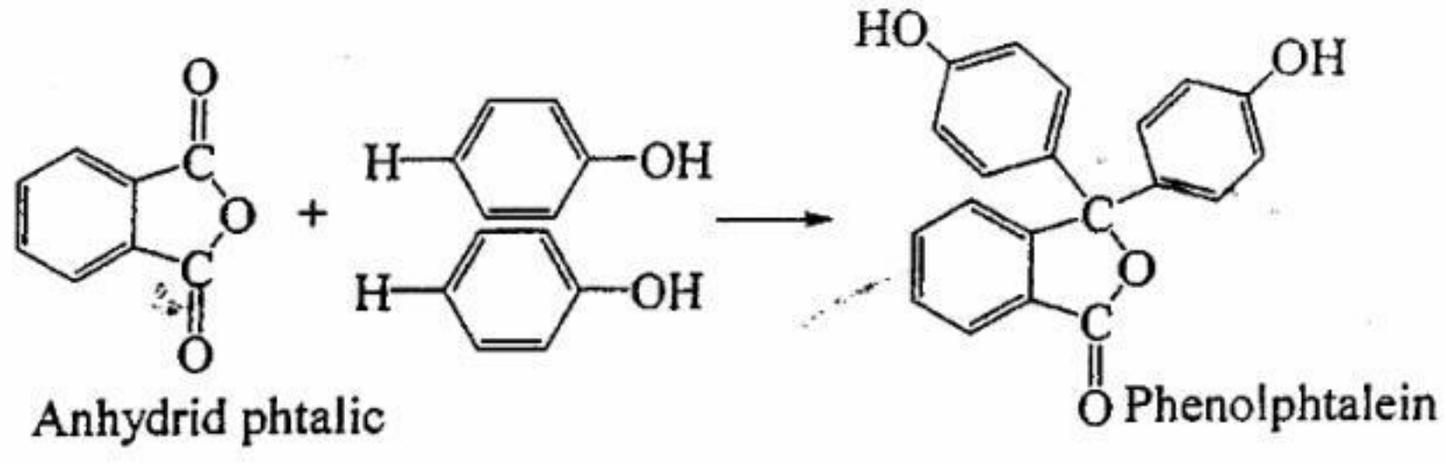
Acid phtalic có 3 đồng phân: ortho, meta và para. Chỉ có đồng phân ortho phtalic tạo anhydrid nội khi đun nóng:



Acid phtalic — Anhydrid phtalic

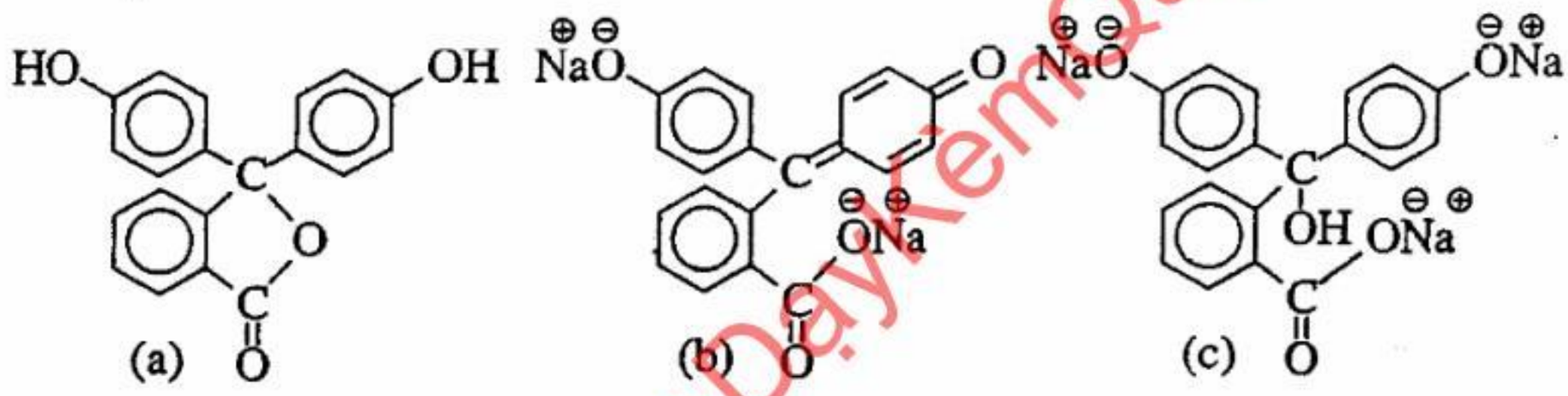
Anhydrid phtalic có khả năng ngưng tụ với các hợp chất có nguyên tử hydro linh động như các phenol tạo thành phenol phtalein là một chất chỉ thị màu.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



Phenol phtalein là chất rắn không màu (*công thức a*) ít tan trong nước, tan trong alcol, được sử dụng làm chất chỉ thị màu. Dung dịch phenol phtalein trong môi trường acid không có màu, trong môi trường kiềm pH ~ 8,5 có màu hồng (*công thức b*), ở pH > 10 môi trường kiềm mạnh tồn tại ở dạng trianion không màu (*công thức c*).

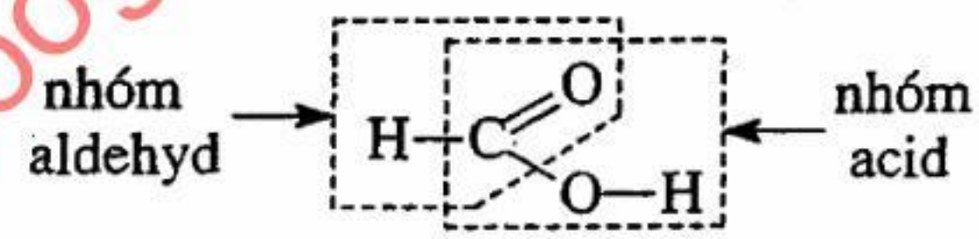
Phenol phtalein được dùng nhiều trong phân tích làm chất chỉ thị màu để xác định pH, sản phẩm ngưng tụ của phenol phtalein và resorcin là fluorescein cũng được dùng làm chất chỉ thị màu.



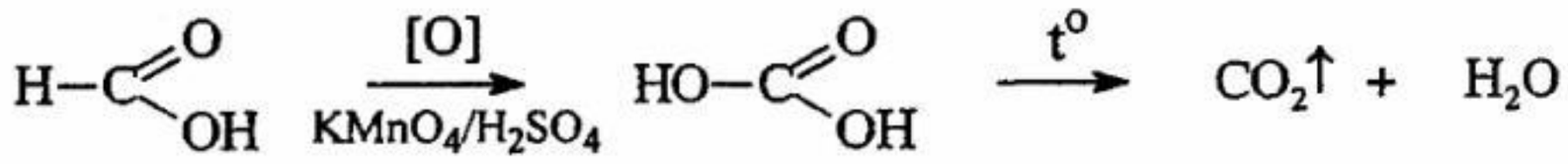
Hình 5.1 Công thức phenolphtalein (a) và dạng tồn tại trong môi trường pH ~ 8,5 (b), môi trường pH > 10 (c)

1.2.5 Tính chất riêng của acid formic (HCOOH)

Acid formic có cấu tạo đặc biệt vừa có nhóm chức aldehyd (-CHO), vừa có nhóm chức acid (-COOH) trong phân tử:



Vì vậy, acid formic dễ dàng cho phản ứng oxy hoá tạo thành acid carbonic:



2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Các acid carboxylic: acid formic, acid acetic, acid stearic, acid benzoic, acid salicylic, acid oxalic, anhydrid phtalic.
- Các thuốc thử: dung dịch methyl da cam, dung dịch phenol phtalein, giấy quỳ

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

- Các hoá chất khác: Na_2CO_3, CH_3COONa, dung dịch $FeCl_3$ 1%, dung dịch brom trong nước, dung dịch NaOH 20%, dung dịch $KMnO_4$ 1%, dung dịch $Ca(OH)_2$, H_2SO_4 đặc, Mg kim loại, phenol, dung dịch CH_3COOH 10%.

2.2 Dụng cụ

- Ống nghiệm nhỏ
- Ống nghiệm to có nút nối với ống dẫn khí
- Cốc thuỷ tinh

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các thí nghiệm và các bước tiến hành
1	***Độ tan của acid và muối của acid carboxylic*** Lấy 3 ống nghiệm cho lần lượt vào các ống: 2-3 giọt acid acetic, khoảng 0,01g acid stearic và 0,01g acid benzoic. Sau đó thêm vào cả 3 ống mỗi ống 1ml nước cất. Lắc kỹ, đun nóng nhẹ. Quan sát. Để nguội. Thêm vào cả 3 ống nghiệm 1ml dung dịch NaOH 20%. Lắc kỹ. Nhận xét, giải thích các hiện tượng.
2	***Tính chất acid***
2.1	Lấy 3 ống nghiệm, cho vào mỗi ống nghiệm 1ml dung dịch CH_3COOH 10% rồi thêm lần lượt vào các ống: ống thứ nhất 2-3 giọt methyl da cam; ống thứ hai 1-2 giọt phenol phtalein; ống thứ ba 1 mảnh giấy quỳ xanh. Lắc kỹ, quan sát hiện tượng, nhận xét và giải thích. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
2.2	Cho vào một ống nghiệm to 2ml dung dịch CH_3COOH 10%, khoảng 0,5g Na_2CO_3. Đậy nhanh nút có ống dẫn khí, đầu ống dẫn khí nhúng ngập vào một ống nghiệm có chứa 1ml nước vôi trong. Quan sát, nhận xét, giải thích hiện tượng. Viết phương trình phản ứng xảy ra.
2.3	Lấy một ống nghiệm, cho vào đó khoảng 0,1g CH_3COONa và 2ml nước cất. Lắc cho tan rồi thêm tiếp 5 giọt dung dịch $FeCl_3$ 1%. Lắc kỹ. Đun sôi nhẹ. Quan sát hiện tượng, nhận xét và giải thích bằng phương trình phản ứng.
3	***Phản ứng loại nhóm carboxyl*** Lấy một ống nghiệm to, cho vào đó khoảng 0,2g acid oxalic. Đậy các ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí, đầu ống dẫn khí nhúng ngập vào một ống nghiệm có chứa 1ml nước vôi trong. Đun nóng ống nghiệm. Quan sát, nhận xét và giải thích hiện tượng. Viết phương trình phản ứng xảy ra.
4	***Phản ứng halogen hoá acid thơm***

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

	Lấy hai ống nghiệm cho lần lượt vào mỗi ống 2ml dung dịch bão hoà trong nước của acid benzoic, acid salicylic. Thêm tiếp vào hai ống 2-3 giọt dung dịch Br_2/H_2O. Lắc kỹ, quan sát, nhận xét và giải thích hiện tượng. Viết phương trình phản ứng xảy ra.
5	***Phản ứng tạo phenol phtalein*** Cho vào một ống nghiệm 0,1g anhydrid phtalic, 3-5 giọt phenol lỏng, 2-3 giọt H_2SO_4 đặc. Khuấy kỹ và đun nóng ống nghiệm. Đổ hỗn hợp đang nóng ở ống nghiệm vào một cốc thuỷ tinh chứa 20ml nước cất. Khuấy đều. Thu được dung dịch phenol phtalein. Lấy một ống nghiệm nhỏ, cho vào đó 1ml dung dịch NaOH 0,1N, thêm 1-2 giọt dung dịch phenol phtalein vừa điều chế. Quan sát, nhận xét. Sau đó thêm tiếp vào ống nghiệm NaOH. Quan sát, nhận xét và giải thích bằng phương trình phản ứng.
6	***Oxy hoá acid formic bằng thuốc thử Tollens***
	Cho vào ống nghiệm 1ml nước, 5 giọt acid formic lắc đều, thêm vào dung dịch trên 3 giọt dung dịch thuốc thử Tollens. Lắc kỹ. Đun cách thuỷ 5-10 phút. Quan sát, nhận xét hiện tượng, giải thích và viết các phương trình phản ứng.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày các thí nghiệm chứng minh tính chất acid yếu của acid acetic.
2. Trình bày thí nghiệm chứng minh acid salicylic dễ cho phản ứng thế ái điện tử hơn acid benzoic?
3. Giải thích hiện tượng biến đổi màu của chất chỉ thị màu phenol phtalein trong các môi trường có pH khác nhau.
4. Hãy giải thích hiện tượng xảy ra trong thí nghiệm oxy hoá acid formic bằng thuốc thử Tollens.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

BÀI 6
CARBOHYDRAT

Mục tiêu học tập

1. *Trình bày được các phản ứng cơ bản của monosaccharid, disaccharid và polysaccharid.*
2. *Thực hiện được các thí nghiệm thử tính chất của các hợp chất trên.*

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

3. *Giải thích được các kết quả thí nghiệm. Viết được các phương trình phản ứng xảy ra.*

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Carbohydrat còn gọi là các glucid hay saccharid. Carbohydrat là các hợp chất hỗn chức polyhydroxyaldehyd, polyhydroxyceton và một số dẫn chất ngưng tụ của chúng.

Công thức tổng quát của carbohydrat có thể viết là $C_n(H_2O)_m$ như là dạng hydrat của carbon. Dựa vào cấu tạo, người ta phân carbohydrat thành các nhóm sau:

- Carbohydrat đơn giản, không thể thuỷ phân thành những chất đơn giản hơn, gọi là monosaccharid .
- Carbohydrat phức tạp, có thể thuỷ phân thành những phân tử monosaccharid.

1.1 Monosaccharid.

Các monosaccharid có công thức tổng quát $C_n(H_2O)_m$ với m = n. Nếu monosaccharid có chứa nhóm carbonyl aldehyd thì gọi là các aldose, còn nếu có chứa nhóm carbonyl ceton thì gọi là các cetose. Trong dung dịch nước, monosaccharid có cân bằng hỗ biến giữa dạng mạch hở carbonyl tự do với dạng mạch vòng bán acetal. Vì vậy monosaccharid có các loại tính chất do dạng mạch hở carbonyl tự do và do dạng vòng bán acetal.

1.1.1 Tính chất do dạng mạch hở.

1.1.1.1 Phản ứng oxy hoá

Monosaccharid có thể bị oxy hoá trong các môi trường khác nhau như môi trường trung tính, acid, base tạo thành các sản phẩm khác nhau.

+ Oxy hoá bằng thuốc thử Tollens: dung dịch nitrat bạc trong amoni hydroxyd, dùng oxy hoá nhóm carbonyl của aldose dạng mạch hở thành acid hữu cơ và giải phóng ra Ag kim loại.

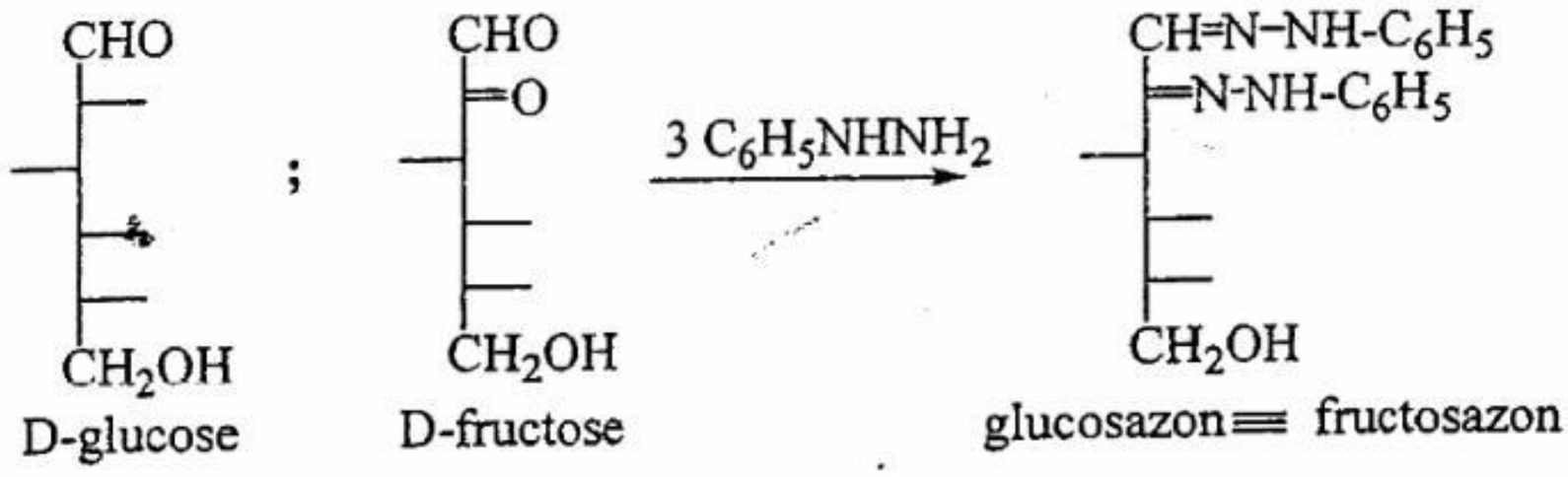
+ Oxy hoá bằng thuốc thử Fehling: bản chất của thuốc thử Fehling là phức của ion Cu^{2+} với ion tartrat trong dung dịch kiềm, oxy hoá nhóm carbonyl thành acid hữu cơ và giải phóng ra Cu_2O kết tủa.

1.1.1.2 Phản ứng tạo thành osazon

Hydrazin tác dụng với nhóm carbonyl tự do cho hợp chất osazon kết tủa có nhiệt độ nóng chảy xác định. Các đồng phân epimer của monosaccharid cho cùng một osazon. Hydrazin hay sử dụng là phenylhydrazin.

Phương trình phản ứng:

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn



Các osazon có hình dạng tinh thể khác nhau khi soi kính hiển vi. Vì vậy, phản ứng tạo osazon được dùng để nhận biết và phân biệt các saccharid.



Hình 6.1 ***Hình ảnh tinh thể Glucosazon***

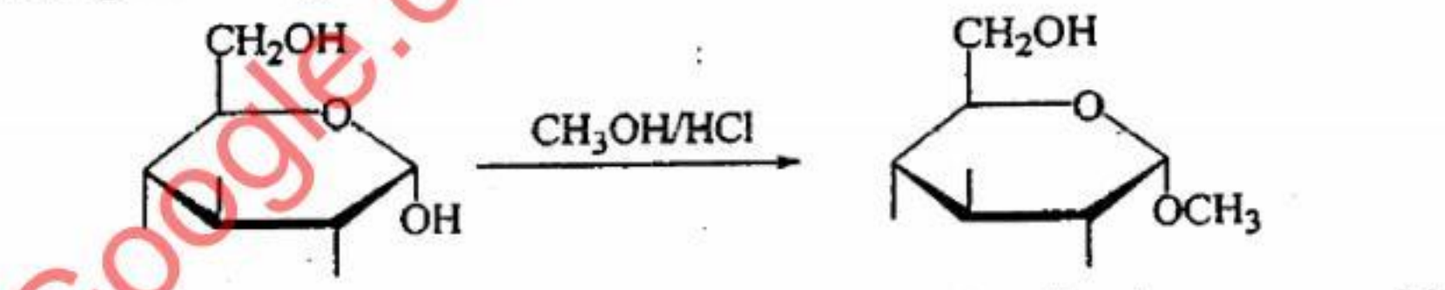


Hình 6.2 ***Hình ảnh tinh thể Lactosazon***

1.1.2 Tính chất do dạng mạch vòng bán acetal

Trong phân tử monosaccharid có 2 loại nhóm hydroxyl: - OH alcol và -OH bán acetal. Phản ứng ete hoá –OH bán acetal với CH_3OH xảy ra khi có mặt khí HCl các nhóm -OH alcol không cho phản ứng ether ở điều kiện này.

Phương trình phản ứng:

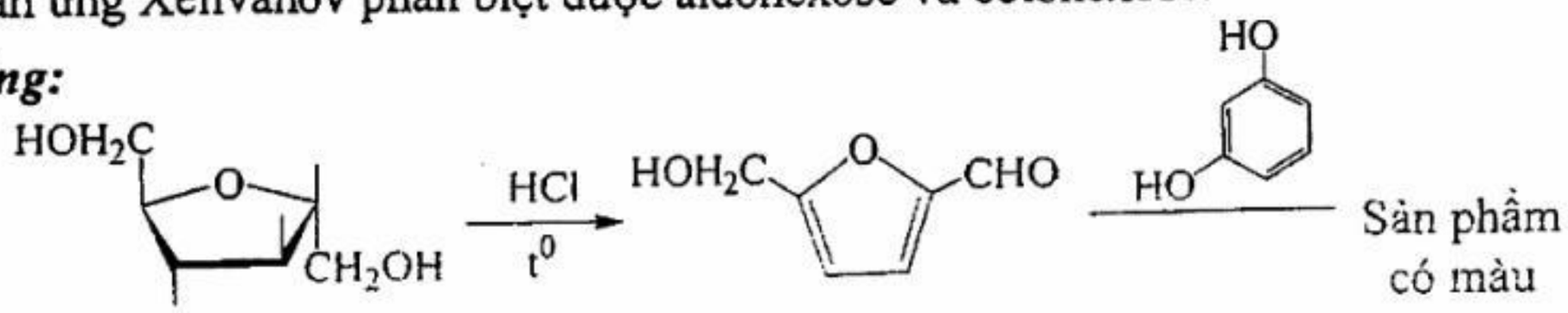


α-D-glucopyranose Methyl α-D-glucopyranosid

1.1.3 Phản ứng phân biệt aldohexose và cetohexose

Glucose và fructose là hai đồng phân epimer của hexose. Cetohexose (fructose) trong điều kiện acid chuyển hoá nhanh sang dạng furanose và phản ứng với thuốc thử Xelivanov (resorcin/HCl đặc) tạo thành sản phẩm ngưng tụ có màu đỏ anh đào. Vì vậy, phản ứng Xelivanov phân biệt được aldohexose và cetohexose.

Phản ứng:



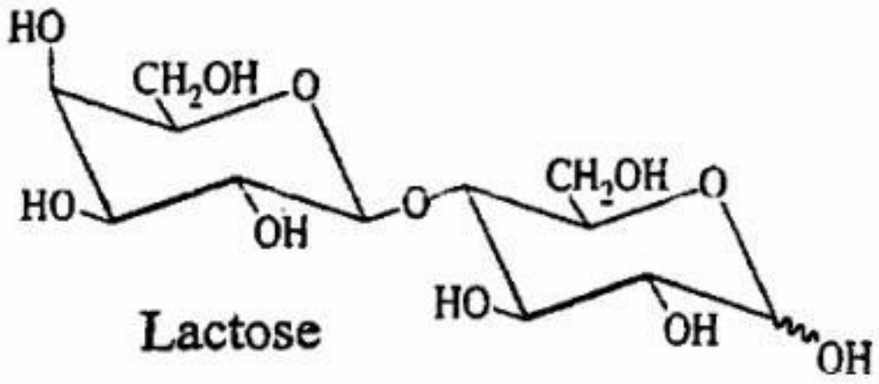
Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1.2 Disaccharid

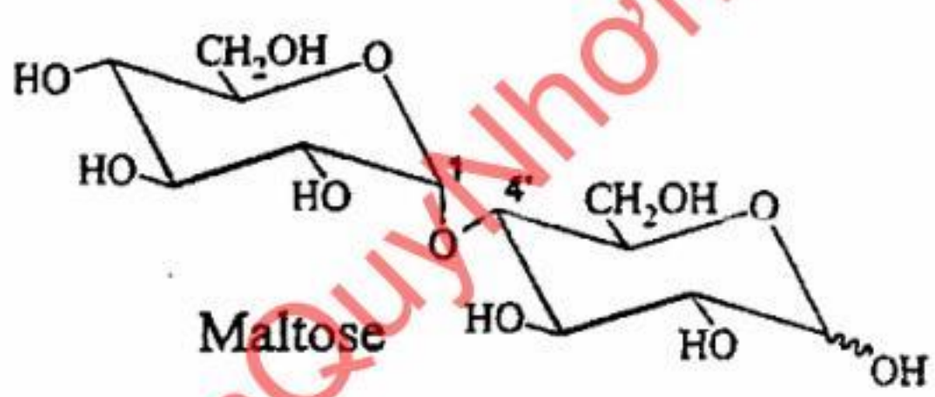
1.2.1 Cấu tạo

Hai phân tử monosaccharid kết hợp, loại một phân tử nước tạo liên kết glycosid hình thành ra disaccharid. Tuỳ theo cấu tạo, disaccharid được chia làm disaccharid khử và disaccharid không khử.

- **Disaccharid khử:** Sự loại nước giữa nhóm -OH bán acetal của phân tử monosaccharid thứ nhất với một nhóm -OH alcol của phân tử monosaccharid thứ hai tạo thành disaccharid còn một nhóm - OH bán acetal nên vẫn có thể hỗ biến sang dạng mạch hở, vì vậy có tính khử.



Lactose

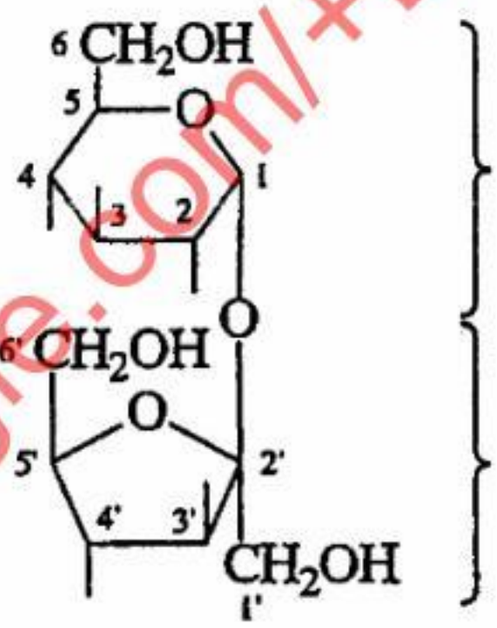


Maltose

- **Disaccharid không khử**

Hai nhóm –OH bán acetal của hai phân tử monosaccharid loại 1 phân tử nước tạo acetal, kết quả không còn nhóm - OH bán acetal nên không hỗ biến được sang dạng mạch hở, vì vậy không có tính khử.

Ví dụ:



α-D-glucopyranosid

β-D-fructofuranosid

Saccharose

1.2.2 Tính chất

- Phản ứng thuỷ phân:

Disaccharid bị thuỷ phân bởi acid hoặc men tạo thành hai phân tử monosaccharid.

Phương trình phản ứng:

$$\text{Lactose} \xrightarrow[\text{(hoặc men)}]{H_2O/H^+} \text{D-galactose} + \text{D-glucose}$$

$$\text{Saccharose} \xrightarrow[\text{(hoặc men)}]{H_2O/H^+} \text{D-glucose} + \text{D-fructose}$$

$$\text{Maltose} \xrightarrow[\text{(hoặc men)}]{H_2O/H^+} \text{D-glucose} + \text{D-glucose}$$

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

- Disaccharid khử cho phản ứng với thuốc thử Fehling, thuốc thử Tollens và phản ứng tạo osazon.

1.3 Polysaccharid

Polysaccharid được tạo thành do các phân tử monosaccharid bởi các liên kết glycosid. Khi thủy phân bởi xúc tác acid sẽ tạo thành các phân tử monosaccharid.

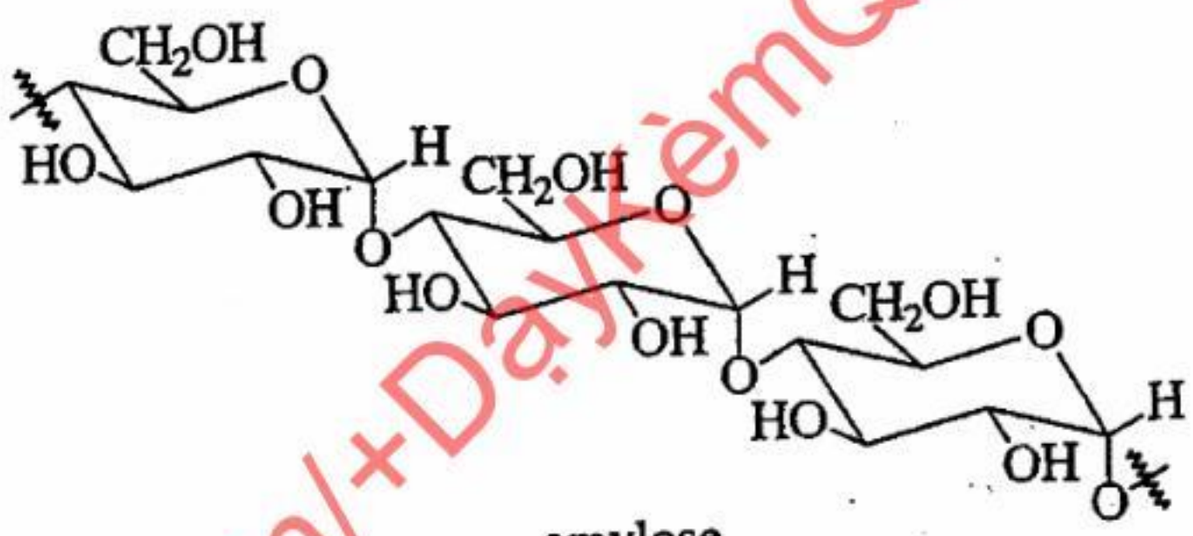
Đại diện của nhóm này là tinh bột và cellulose.

1.3.1 Tinh bột

Tinh bột có công thức phân tử chung là $(C_6H_{10}O_5)_n$, gồm hai phần amylose và amylopectin.

+ Amylose:

Phần tinh bột tan trong nước, được cấu trúc lặp đi lặp lại của những đơn vị 1,4-glucose bằng liên kết glycosid của α-OH ở C_1 của phân tử glucose này với –OH ở C_4 của phân tử khác, gọi là liên kết α-1,4'.

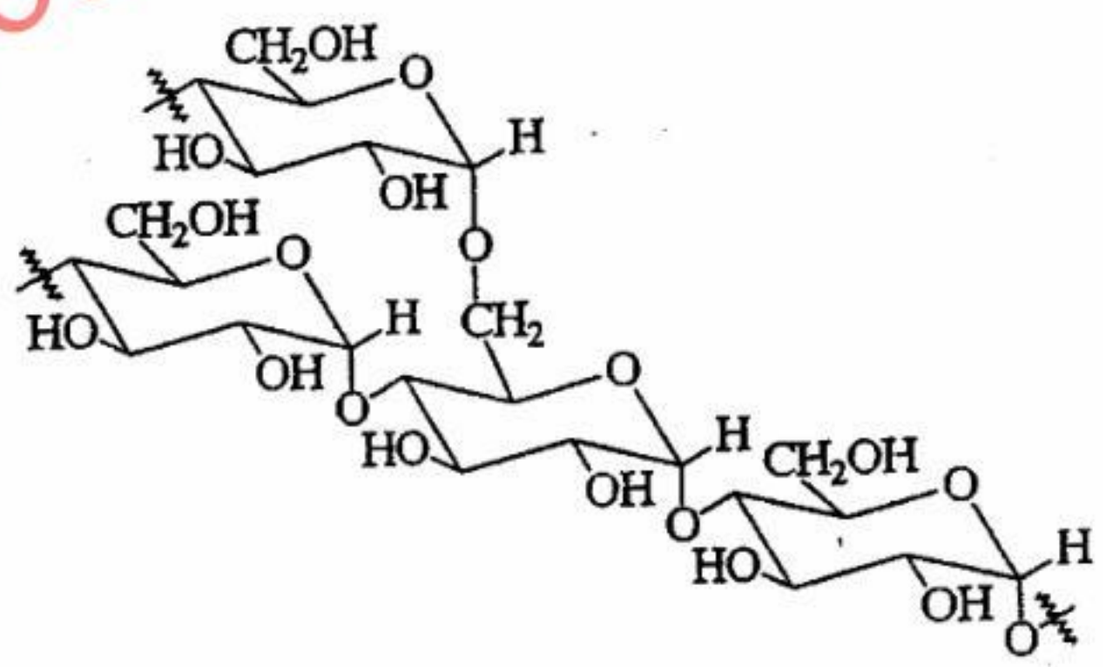


amylose

polymer của [1-4'-O-(α-D-glucopyranosid)]

+ Amylopectin:

Amylopectin có cấu tạo phân nhánh do tạo liên kết glycosid α-1,4' và liên kết glycosid α-1,6.

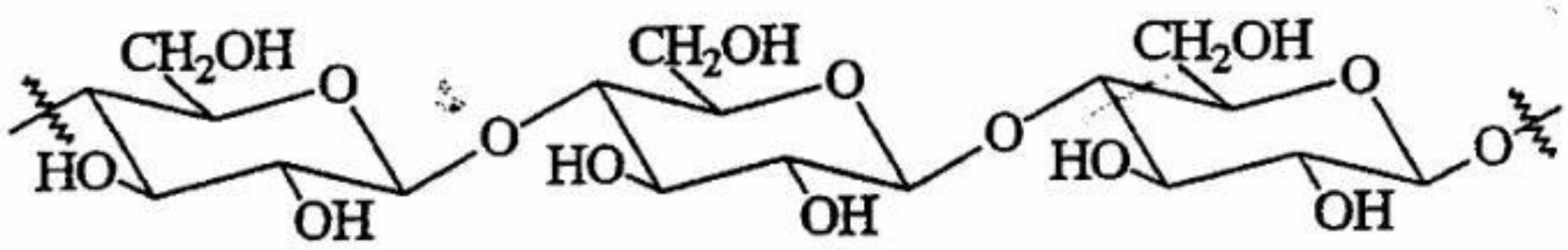


1.3.2 Cellulose

Có cấu trúc mạch hở, do các gốc D-glucose kết hợp với nhau bằng liên kết glycosid β-1,4'.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Ví dụ:



Cellulose

[1-4'-O-(β-D-glucopyranosid)]

2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Dung dịch: glucose 5%, fructose 5%, lactose 5%, saccharose 5%, hồ tinh bột
- HCl đặc, CH_3COOH đặc
- H_2SO_4 (20%, 10%), natri acetat 10%
- NaOH 10%, $CuSO_4$ 10%, dung dịch Lugol
- Phenyhydrazin
- Thuốc thử: Tollens, Fehling A, Fehling B, Xelivanov (resorcin/HCl đặc)

2.2 Dụng cụ

- Bình cầu dung tích 100 ml
- Bát đun cách thuỷ
- Cốc thuỷ tinh, ống đong
- Ống nghiệm 20 ml và 50 ml
- Đèn cồn, lưới amiăng
- Ống nghiệm nhỏ

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các thí nghiệm và các bước tiến hành
A.	**Monosaccharid**
1	*Thí nghiệm 1: Oxy hoá glucose và fructose* Lấy hai ống nghiệm. Cho vào mỗi ống lần lượt 10 giọt dung dịch Fehling A, 10 giọt dung dịch Fehling B.Sau đó thêm vào ống thứ nhất 10 giọt dung dịch glucose 5%, ống thứ hai 10 giọt dung dịch fructose 5%. Lắc kỹ. Đun cách thuỷ sôi nhẹ 5-7 phút. Quan sát. Nhận xét. Giải thích. Viết phương trình phản ứng.
2	*Thí nghiệm 2: Phản ứng tạo osazon* Lấy hai ống nghiệm. Cho vào mỗi ống lần lượt 10 giọt acid acetic đặc, 10 giọt dung dịch natri acetat 10%, 3-4 giọt phenylhydrazin (mới pha).Sau đó thêm vào ống thứ nhất 10 giọt dung dịch glucose 5%, ống thứ hai 10 giọt dung dịch fructose 5%. Lắc kỹ. Quan sát. Đun cách thuỷ sôi nhẹ 5-10 phút. Xuất hiện kết tủa ở hai ống nghiệm. Lấy kết tủa ở hai ống, soi kính hiển vi, nhận xét

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

	màu sắc, hình dạng tinh thể. Vẽ hình dạng tinh thể. Viết phương trình phản ứng.
3	*Thí nghiệm 3: Phản ứng phân biệt aldohexose và cetohexose.* Lấy hai ống nghiệm. Cho vào mỗi ống lần lượt 10 giọt dung dịch thuốc thử Xelivanov. Sau đó thêm vào ống thứ nhất 10 giọt dung dịch glucose 5%, ống thứ hai 10 giọt dung dịch fructose 5%. Lắc kỹ. Quan sát. Đun cách thuỷ sôi nhẹ 2-3 phút. Nhận xét.
B.	**Disaccharid**
4	*Thí nghiệm 4: Thuỷ phân saccharose* Cho vào ống nghiệm 2 ml dung dịch saccharose 5%. Thêm 3-4 giọt dung dịch H_2SO_4 10%. Lắc kỹ. Đun cách thuỷ sôi 10-15 phút. Để nguội. Trung hoà bằng dung dịch NaOH 10%. Lấy 1ml dung dịch sau khi đã trung hoà, thêm 10 giọt dung dịch Fehling A, 10 giọt dung dịch Fehling B. Lắc kỹ. Đun cách thuỷ sôi nhẹ 5-7 phút. Quan sát. Nhận xét. Giải thích. Viết phương trình phản ứng. Kết luận.
5	*Thí nghiệm 5: Phân biệt disaccharid khử và không khử.* Lấy hai ống nghiệm. Cho vào mỗi ống lần lượt 10 giọt dung dịch Fehling A, 10 giọt dung dịch Fehling B. Sau đó thêm vào ống thứ nhất 1ml dung dịch lactose 5%, ống thứ hai 1ml dung dịch saccharose 5%. Lắc kỹ. Đun cách thuỷ sôi nhẹ 5-7 phút. Quan sát. Nhận xét. Giải thích. Viết phương trình phản ứng.
6	*Thí nghiệm 6: Phản ứng tạo osazon của lactose.* Lấy một ống nghiệm. Cho vào ống lần lượt 10 giọt acid acetic đặc, 10 giọt dung dịch natri acetat 10%, 3-4 giọt phenylhydrazin (mới pha). Sau đó thêm vào ống 10 giọt dung dịch lactose 5%. Lắc kỹ. Quan sát. Đun cách thuỷ sôi nhẹ 10 - 15 phút. Làm lạnh bằng nước đá. Xuất hiện kết tủa ở ống nghiệm. Lấy kết tủa soi kính hiển vi, nhận xét màu sắc, hình dạng tinh thể. Vẽ hình dạng tinh thể. Viết phương trình phản ứng.
C.	**Polysaccharid.**
7	*Thí nghiệm 7: Thủy phân tinh bột* Cho vào bình cầu đáy tròn, dung tích 100 ml các dung dịch sau: 20 ml dung dịch hồ tinh bột, 1ml dung dịch acid H_2SO_4 20%. Lắc kỹ. Đun sôi nhẹ trong thời gian 25-30 phút. Sau khi hỗn hợp sôi, trong quá trình đun, cứ 5 phút một lần, dùng pipet lấy 5 giọt dung dịch đang thuỷ phân cho vào 1 ống nghiệm.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

	Để nguội, thêm 1-2 giọt dung dịch Lugol. Khi nào dung dịch không cho màu xanh tím với thuốc thử Lugol thì ngừng đun. Để nguội. Lấy 1 ml dung dịch vừa thuỷ phẩn cho vào một ống nghiệm. Trung hoà bằng dung dịch NaOH 10%, kiểm tra bằng giấy quì. Sau đó thêm lần lượt 10 giọt dung dịch Fehling A, 10 giọt dung dịch Fehling B. Lắc kỹ. Đun cách thuỷ sôi nhẹ 5-7 phút. Quan sát. Nhận xét. Giải thích. Viết phương trình phản ứng.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày phản ứng phân biệt aldohexose và cetohexose.
2. Trình bày ý nghĩa của phản ứng tạo osazon.
3. Trình bày phản ứng phân biệt disaccharid khử và không khử.
4. Trình bày cách xác định phản ứng thuỷ phân tinh bột đã xảy ra hoàn toàn hay chưa.

Bài 7

HỢP CHẤT CHỨA NITƠ

(Amin - Amid - Dị vòng)

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được các phản ứng định tính của hợp chất amin, amid và hợp chất dị vòng.

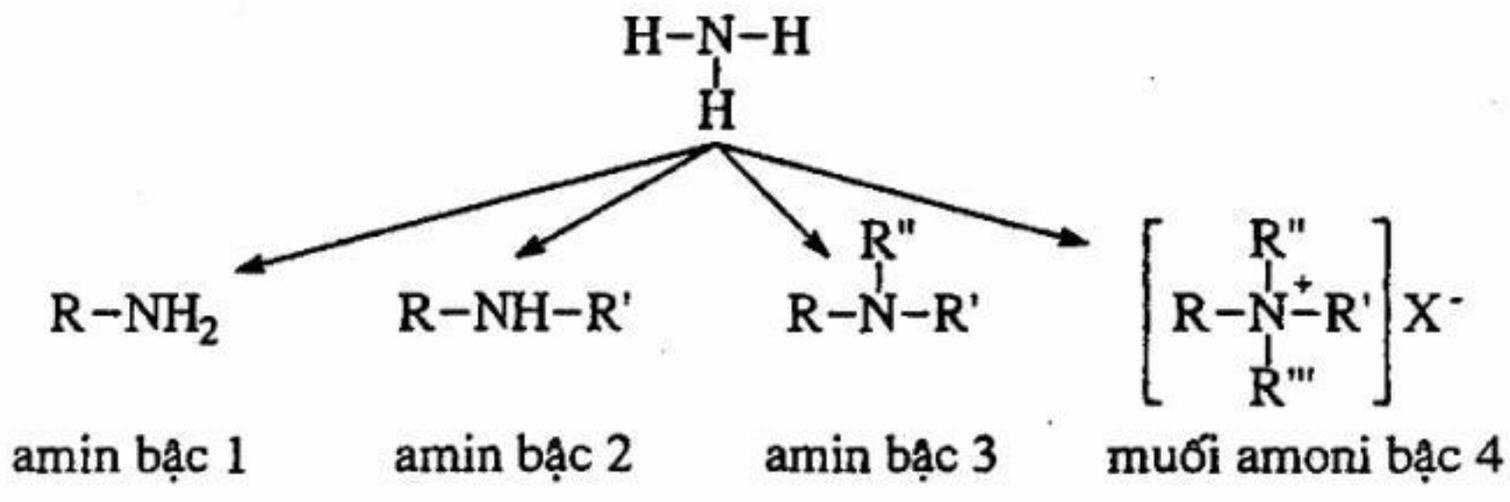
2. Thực hiện được các phản ứng định tính, giải thích được các hiện tượng và viết được phương trình các phản ứng định tính của hợp chất amin, amid và hợp chất dị vòng.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Amin

Amin là dẫn chất của amoniac khi thay thế các nguyên tử hydro của amoniac bằng gốc hydrocarbon (gốc hydrocarbon có thể là alkyl, aryl, dị vòng).

Tuỳ theo số gốc hydrocarbon thay thế nguyên tử hydro trong phân tử amoniac mà có amin bậc 1, bậc 2, bậc 3, muối amino bậc 4.

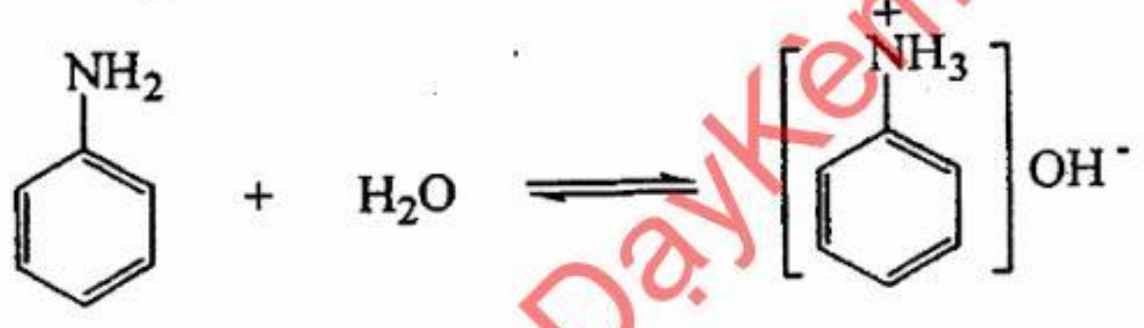


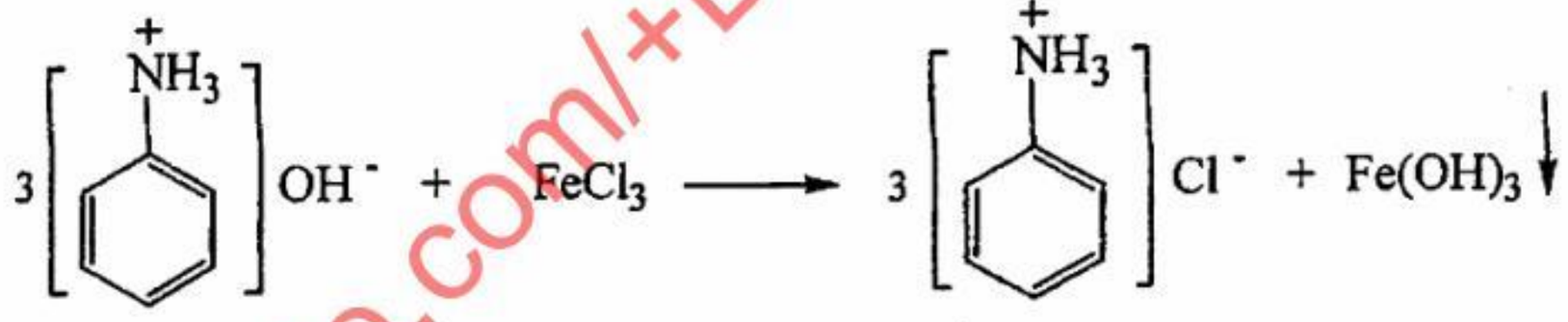
Google.com/+DayKe

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1.1.1 Tính base của hợp chất amin

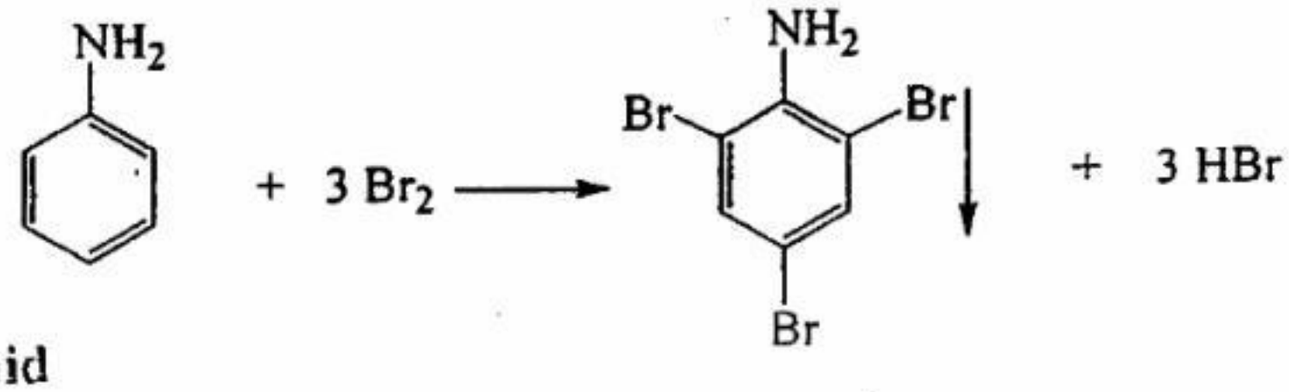
Trên nguyên tử nitơ của amin còn cặp electron p tự do không liên kết có vai trò quan trọng trong các tính chất hoá học của amin như tính base, tính ái nhân. Tính base của các amin phụ thuộc vào mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ, mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ càng lớn lực base càng mạnh và ngược lại. Đối với các amin mạch hở, nhóm amin gắn với các gốc alkyl có hiệu ứng cảm ứng đẩy điện tử (+I) làm tăng mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ. Đối với các amin thơm có nhóm định chức gắn trực tiếp trên nhân thơm, cặp electron p tự do trên nguyên tử nitơ của nhóm amin liên hợp với các điện tử π của nhân thơm (liên hợp p, π) làm giảm mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ dẫn tới làm giảm lực base của amin thơm, nhưng lại làm cho phản ứng thế ái điện tử (S_E) vào nhân thơm trở nên dễ dàng hơn. Anilin là một amin thơm đơn giản đầu dãy. Dung dịch trong nước anilin tồn tại dưới dạng hydrat và có khả năng phân ly ra anion hydroxyl (-OH), dung dịch anilin trong nước có tính base yếu nên không làm chuyển màu giấy quỳ. Tuy nhiên, chúng ta có thể nhận biết anion hydroxyl (-OH) bằng dung dịch $FeCl_3$.





1.1. 2 Phản ứng thế ái điện tử (S_E) vào nhân thơm của amin thơm (anilin)

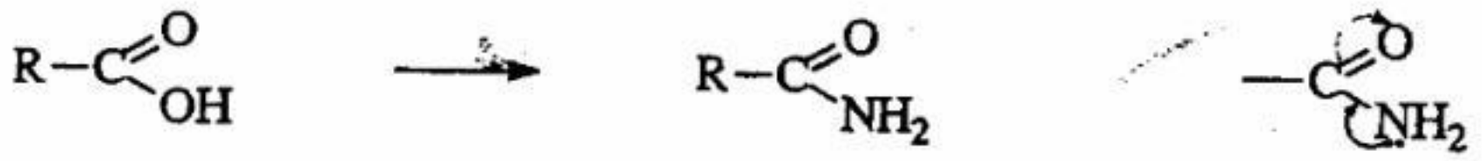
Trong phân tử anilin, cặp electron p tự do trên nguyên tử nitơ của nhóm amin liên hợp với các điện tử π của nhân thơm (liên hợp p, π) làm tăng mật độ điện tử trên nhân thơm làm cho phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm trở nên dễ dàng hơn, đặc biệt là ở các vị trí ortho và para. Anilin dễ dàng phản ứng với dung dịch brom trong nước ở nhiệt độ thường tạo tủa trắng của 2,4,6-tribromo anilin.



1. 2 Amid

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Amid là dẫn chất của acid carboxylic khi nhóm hydroxyl (OH) của nhóm carboxyl (-COOH) được thay thế bằng nhóm amin.

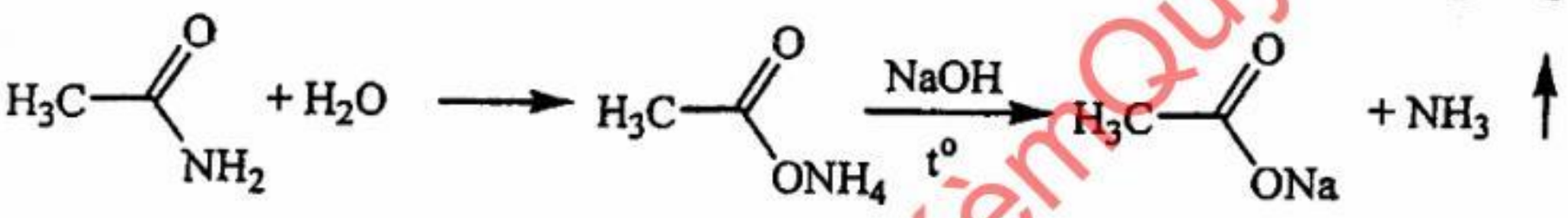


Acid carboxylic Amid Nhóm định chức amid

Do có sự liên hợp của cặp điện tử p trên nguyên tử nitơ với cặp điện tử π của nhóm carbonyl trong nhóm định chức amid nên amid không cho phản ứng đặc trưng của ceton đồng thời thể hiện tính base yếu và tính acid yếu. Các phản ứng đặc trưng của amid:

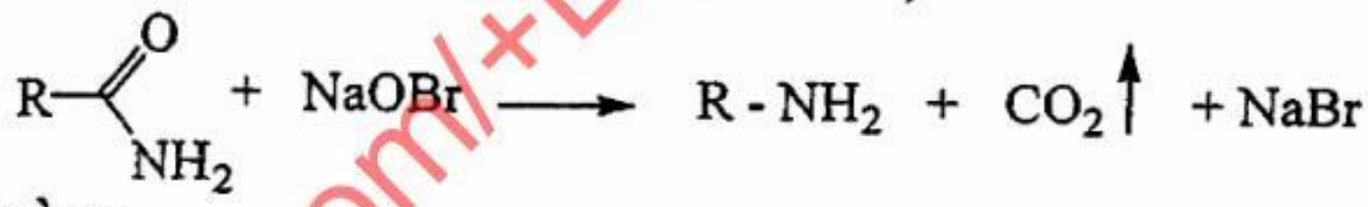
- Phản ứng thể hiện tính base yếu và tính acid yếu: tạo muối với oxyd kim loại nặng hoặc tạo muối với acid vô cơ mạnh.

- Amid dễ bị thuỷ phân khi mặt xúc tác acid hoặc base tạo acid tương ứng.



- Loại nước với sự có mặt của tác nhân hút nước mạnh (P_2O_5) tạo nitril.

- Phản ứng thoái phân Hofmann: dưới tác dụng của natri hypohalogenid, amid chuyển thành amin bậc nhất (kém amid ban đầu 1 carbon).



1.3 Hợp chất dị vòng

Dị vòng là những hợp chất hữu cơ có cấu tạo vòng, trong vòng có chứa một hay nhiều nguyên tử của các nguyên tố không phải là carbon. Các nguyên tố này gọi là dị tố. Các dị tố thường gặp là oxy, nitơ hay lưu huỳnh. Dị vòng thường được phân loại theo dị tố, theo vòng hoặc theo mức độ chưa no của vòng. Trong bài thực tập này sinh viên sẽ khảo sát một dị vòng thơm là pyridin và acid uric một hợp chất có khung chính là một dị vòng ngưng tụ (nhân purin).

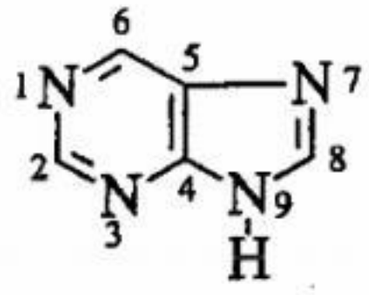
1.3.1 Pyridin

Pyridin là dị vòng 6 cạnh có một dị tố là nitơ có cấu trúc thơm. Nó thể hiện các tính chất thơm điển hình như khó cho phản ứng cộng, dễ dàng cho phản ứng thế, bền vững với các tác nhân oxy hoá thông thường. Dị tố nitơ góp một điện tử tạo nên hệ thống điện tử π của cấu trúc thơm, còn lại cặp điện tử tự do chưa tham gia liên kết. Vì vậy, pyridin thể hiện hai tính chất hoá học đặc trưng là tính base yếu và tính chất của nhân thơm.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1.3.2 Nhóm purin

Nhân purin được tạo thành bằng cách ngưng tụ hai dị vòng pyrimidin và imidazol nên còn gọi là imidazolo-pirimidin:



purin
t^o_{nc} = 216°C

Purin có tính thơm đặc trưng giống như pyrimidin và imidazol. Purin thể hiện tính hỗ biến lactam - lactim. Acid uric là một hợp chất có nhân purin, acid uric có thể hỗ biến dạng enol-ceton ở vị trí 2,8:



Dạng ceton ⇌ Dạng enol

Giống như các hợp chất có nhân purin (cafein, theobromin) acid uric cũng cho phản ứng Murexit: khi đun nóng acid uric với H_2O_2 và HCl đặc thu được cắn màu vàng nâu, thêm dung dịch amoniac sẽ xuất hiện màu đỏ tươi do tạo thành murexit (muối amoni của acid purpuric).

2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Anilin
- Pyridin
- Dung dịch NaOH 10%
- Dung dịch $KMnO_4$ 1%
- Acid uric
- Acetamid
- Dung dịch $FeCl_3$ 1%
- HCl đặc và dung dịch HCl 10%
- Dung dịch brom trong nước
- Nước oxy già (H_2O_2)
- Dung dịch acid picric bão hoà trong nước, giấy quỳ đỏ

2.2 Dụng cụ

- Ống nghiệm nhỏ
- Đèn cồn, lưới amiăng

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

TT	Các thí nghiệm và các bước tiến hành
A	**Amin thơm: Anilin**
1	Tính base: trong một ống nghiệm nhỏ, cho vào 2 giọt anilin, thêm 1ml nước cất. Lắc đều. Dùng đũa thuỷ tinh chấm dung dịch lên miếng giấy quỳ đỏ. Nhận

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

	xét. Thêm vài giọt dung dịch $FeCl_3$ 1% vào ống nghiệm trên, lắc đều. Quan sát. Nhận xét. Giải thích và viết phương trình phản ứng.
2	Phản ứng halogen hoá nhân thơm: Trong một ống nghiệm nhỏ, cho vào 2 giọt anilin, thêm 1ml nước cất. Lắc đều. Nhận xét. Thêm vào ống nghiệm 10 giọt dung dịch HCl 10%, lắc đều. Sau đó thêm vài giọt dung dịch brom bão hoà trong nước. Lắc lên rồi quan sát và nhận xét hiện tượng. Giải thích và viết phương trình phản ứng.
B	**Amid: Acetamid**
3	Cho vào ống nghiệm 0,05g acetamid và 2ml dung dịch NaOH 10%. Lắc đều, để yên vài phút ngửi mùi. Sau đó đậy ống nghiệm bằng một miếng giấy lọc bên trên có một miếng giấy quỳ đỏ đã được tẩm ướt bằng nước. Đun sôi nhẹ ống nghiệm trên đèn cồn. Quan sát hiện tượng, nhận xét và giải thích. Viết phương trình phản ứng xảy ra.
C	**Dị vòng: Pyridin, purin (acid uric)**
4	*Tính base:* trong một ống nghiệm nhỏ cho 2ml nước cất, 2 giọt pyridin, lắc đều, dùng đũa thuỷ tinh chấm dung dịch lên miếng giấy quỳ đỏ. Quan sát, nhận xét. Sau đó cho vào ống nghiệm trên 2 giọt dung dịch $FeCl_3$ 1%. Lắc đều. Quan sát, nhận xét, giải thích hiện tượng và viết phương trình phản ứng.
5	*Tính bền vững với tác nhân oxy hoá:* cho vào ống nghiệm nhỏ 1ml nước cất, 2 giọt pyridin, 2 giọt dung dịch $KMnO_4$ 1%. Lắc mạnh. Quan sát và nhận xét.
6	*Phản ứng tạo pyridin picrat* Lấy một ống nghiệm nhỏ, cho vào đó 10 giọt nước cất, 2 giọt pyridin, lắc đều. Sau đó thêm 10 giọt dung dịch acid picric bão hoà trong nước. Quan sát tủa tạo thành, nhận xét và viết phương trình phản ứng.
7	*Phản ứng Murexit* Trên một bát sứ cho 0,02g acid uric thêm 10 giọt HCl 10% và vài giọt H_2O_2 đặc. Hơ nhẹ trên ngọn lửa đèn cồn đến cạn. Để nguội. Thêm vài giọt dung dịch amoniac đặc. Xuất hiện màu đỏ tía của murexit. Giải thích hiện tượng xảy ra.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày cách nhận biết anion ^-OH trong dung dịch anilin và pyridin trong nước.
2. Giải thích tại sao phản ứng bromo hoá anilin dễ dàng xảy ra ở nhiệt độ phòng?
3. Trình bày các phản ứng điển hình của amid.
4. Trình bày phản ứng đặc trưng thể hiện tính thơm và tính base của pyridin.
5. Trình bày phản ứng nhận biết các hợp chất dị vòng có nhân purin.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 8

NHẬN BIẾT CÁC HÓA CHỨC HỮU CƠ CƠ BẢN

Mục tiêu học tập

1. *Trình bày được các phản ứng định tính các hóa chức hữu cơ cơ bản (liên kết C=C, phenol, aldehyd, ceton, acid carboxylic, amin, amid, dị vòng, carbohydrat).*
2. *Thực hiện được các thí nghiệm phân biệt một số chất hữu cơ điển hình thuộc các hóa chức khác nhau. Giải thích và viết được phương trình phản ứng xảy ra.*

1.CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Các phản ứng định tính các hóa chức hữu cơ cơ bản đã được trình bày về lý thuyết và thực hành trong 6 bài thực tập trước đây (bài 2 đến bài 7). Ở bài thực tập này sinh viên sẽ được ôn tập một cách có hệ thống các phản ứng định tính đã học và vận dụng được vào thực nghiệm để nhận biết, phân biệt được một số hợp chất hữu cơ điển hình thuộc các loại hóa chức khác nhau.

Có thể nêu tóm tắt các phản ứng định tính các hóa chức hữu cơ cơ bản đã học như sau:

1. 1 Các phản ứng định tính các liên kết C=C (xem bài thực tập số 2)

- Phản ứng cộng hợp brom (làm mất màu nước brom).
- Phản ứng oxy hóa với $KMnO_4$ (làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ loãng).

1. 2 Các phản ứng định tính alcol (xem bài thực tập số 2)

- Phản ứng với Na tạo alcolat; alcolat dễ bị thủy phân tạo ra alcol ban đầu và NaOH (nhận biết NaOH tạo thành sau phản ứng thuỷ phân bằng phenolphthalein).

-Phản ứng este hóa với acid carboxylic (thường dùng acid acetic) để tạo ra các este thơm.

- Có thể nhận biết alcol ethylic bằng phản ứng tạo iodoform CHI_3 (cho alcol ethylic tác dụng với iod trong môi trường kiềm).

- Phản ứng phân biệt monoalcol: Khi cho tác dụng với đồng hydroxyd, chỉ riêng polyalcol có phản ứng, hòa tan $Cu(OH)_2$ để tạo dung dịch phức chất màu xanh đậm.

1. 3 Các phản ứng định tính các phenol (xem bài thực tập số 3)

- Phản ứng với $FeCl_3$ các phenol khi tác dụng với dung dịch $FeCl_3$ trong nước sẽ cho các màu khác nhau, đặc trưng đối với mỗi loại phenol.

- Phản ứng nitroso hóa các phenol (phản ứng Libermann) là phản ứng màu, có thể dùng để nhận biết các phenol có nguyên tử H ở vị trí ortho hoặc para đối với nhóm -OH phenol.

- Phản ứng ngưng tụ phenol với aldehyd formic trong môi trường acid sulfuric

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

đặc (phản ứng Marquis) tạo thành sản phẩm ngưng tụ có màu đỏ.

- Phản ứng của dung dịch các phenol trong nước với nước brom tạo ra các sản phẩm khác nhau. Ví dụ: phenol tác dụng với nước brom tạo 2, 4, 6-tribromophenol là chất kết tinh màu trắng.

1. 4 Các phản ứng định tính aldehyd và aceton (xem bài thực tập số 4).

1.4.1 Các phản ứng định tính aldehyd

- Phản ứng của aldehyd với thuốc thử Schiff (acid fucxinosulfurơ) cho màu tím hồng.
- Phản ứng của aldehyd với thuốc thử Tollens ($AgNO_3/NH_4OH$) tạo ra lớp bạc bám vào thành ống nghiệm (phản ứng tráng gương).
- Phản ứng với $Cu(OH)_2$ tạo ra tủa đỏ Cu_2O.

1.4.2 Các phản ứng định tính ceton

- Với hydroxylamin (H_2N-OH) tạo các cetoxim kết tủa.
- Với natri bisulfit ($NaHSO_3$) tạo hợp chất bisulfitic kết tinh.
- Với các hợp chất hydrazin (Ar-NH-NH_2) tạo các hợp chất hydrazon tương ứng có điểm nóng chảy xác định.

1. 5 Các phản ứng định tính acid carboxylic (xem bài thực tập số 5).

+ Có thể làm các thí nghiệm sau đây để nhận biết nhóm chức carboxyl (-COOH):

- Làm chuyển màu giấy quỳ màu xanh sang đỏ.
- Phản ứng với Na_2CO_3 giải phóng CO_2 .

+ Nhận biết các diacid bằng phản ứng nhiệt phân tạo ra CO_2.

+ Nhận biết acid formic (HCOOH) bằng phản ứng oxy hóa với thuốc thử Tollens. Phản ứng này dùng để phân biệt acid formic với các acid carboxylic khác.

1. 6 Các phản ứng định tính hợp chất chứa nitơ (amin-amid-dị vòng) (xem bài thực tập số7).

Cặc hợp chất chứa nitơ có cấu trúc rất đa dạng. Ở đây, chỉ nêu lại một vài phản ứng định tính các hợp chất thuộc các loại chất amin, amid, dị vòng đã học.

1. 6. 1 Các phản ứng định tính amin

Có thể nhận biết tính base của các amin bằng cách thử như sau:

- Dung dịch của các amin trong nước thử với giấy quỳ đỏ, nếu chuyển thành xanh đó là các amin có tính base mạnh (amin mạch hở).
- Các amin có tính base yếu (amin thơm) thì dung dịch trong nước không chuyển màu giấy quỳ đỏ, nhưng cho tác dụng với $FeCl_3$ thì tạo tủa nâu của $Fe(OH)_3$.
- Các amin thơm (ví dụ anilin) cho phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm như phản ứng thế brom tạo dẫn chất kết tủa dễ nhận biết.

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1. 6. 2 Các phản ứng định tính amid

Có thể nhận biết các amid bằng phản ứng thủy phân trong môi trường kiềm tạo các amin hoặc amoniac (đối với amid không thế) dễ nhận biết.

1. 6. 3 Phản ứng định tính một số dị vòng

Dị vòng có cấu trúc rất đa dạng, từng loại dị vòng có các phản ứng định tính riêng.

- Chất dị vòng đã học là pyridin có thể nhận biết bằng cách thử tính base và phản ứng tạo pyridin picrat.

- Các dị vòng có chứa nhân purin (acid uric, cafein, theophyllin) có thể định tính bằng phản ứng Murexit.

1. 7 Các phản ứng định tính carbohydrat (xem bài thực tập số 6).

Có thể nhận biết các chất monosaccharid và disaccharid khử bằng các phản ứng sau đây:

- Phản ứng với thuốc thử Fehling tạo tủa Cu_2O màu đỏ gạch.

- Phản ứng với phenylhydrazin tạo các osazon, các osazon khác nhau có hình dạng tinh thể khác nhau khi soi kính hiển vi, do đó có thể phân biệt được.

- Phản ứng với thuốc thử Xelivanốp (resorcin/HCl đặc) dùng phân biệt aldohexose và cetohexose. Chỉ cetohexose cho phản ứng dương tính với thuốc thử Xelivanốp xuất hiện màu đỏ anh đào. Aldohexose không cho phản ứng này.

2. HÓA CHẤT VÀ DỤNG CỤ

2. 1 Hóa chất

- Dung dịch brom/nước
- Dung dịch $KMnO_4$ 1%
- Dung dịch $CuSO_4$ 10%
- Dung dịch NaOH 10%
- Dung dịch $FeCl_3$ 1%
- Dung dịch natri acetat 10%
- Dung dịch phenylhydrazin
- Thuốc thử Fehling A,B
- Dung dịch natribisulfit 10%
- Nước vôi trong
- Acid sulfuric đặc
- Acid acetic đặc
- Hydroxylamin hydroclorid
- Natri carbonat
- Giấy quỳ xanh , đỏ
- Thuốc thử Schiff

2.2 Dụng cụ

- Ống nghiệm (nhỏ và to).
- Ống dẫn khí.
- Cốc thủy tinh.
- Đèn cồn.
- Kính hiển vi, lam kính.

3. QUY TRÌNH THỰC HÀNH

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1. Rút phiếu câu hỏi, ghi lại số phiếu vào vở thực tập.
2. Làm thực nghiệm để xác định tên 3 chất cần nhận biết (được xem tài liệu và vở thực tập).
3. Viết phiếu trả lời theo mẫu được phát sẵn và báo cáo kết quả thực nghiệm.

Lưu ý:

- Các câu hỏi thuộc dạng xác định tên của mẫu chất mất nhãn. Do vậy sinh viên cần phải phân tích hệ thống theo phương pháp loại trừ dần.
- Sau đó cần làm các phản ứng đặc trưng cho mỗi chất cần xác định.

Ví dụ:

Câu hỏi: Xác định tên 3 chất trong 3 ống nghiệm cho sẵn. Mỗi ống nghiệm chứa một trong 10 chất sau đây:

Dung dịch formaldehyd	Dung dịch glucose	Dung dịch lactose	Ethanol
Dung dịch acid formic	Dung dịch fructose	Dung dịch glycerin	Aceton
Dung dịch acid acetic	Dung dịch phenol		

Bài 9

TÁCH RIÊNG CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CẤT KÉO HƠI NƯỚC

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được nguyên tắc và ứng dụng của phương pháp cất kéo hơi nước

2. Lắp được bộ dụng cụ cất kéo hơi nước như hình vẽ.

3. Thực hiện được kỹ thuật cất kéo hơi nước để phân riêng một hỗn hợp chất hữu cơ.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Cất kéo hơi nước là một phương pháp tách và tinh chế hợp chất hữu cơ.

1.1. Nguyên tắc

Bản chất của phương pháp cất kéo hơi nước là làm bay hơi các hợp chất hữu cơ có độ sôi cao, không tan hoặc ít tan trong nước bằng cách xục hơi nước vào hỗn hợp của các hợp chất đó và nước, kết quả là chất hữu cơ và hơi nước sẽ ngưng tụ ở sinh hàn và chảy xuống bình hứng.

Các chất hữu cơ không tan hoặc ít tan trong nước, có áp suất hơi tối thiểu là 5-10 mmHg ở gần 100^0C, sẽ dễ dàng bị cất với hơi nước.

Ta biết rằng khi đun nóng hỗn hợp hai chất không trộn lẫn thì mỗi chất sẽ có áp suất hơi riêng, độc lập với nhau và khi tổng hai áp suất hơi bằng áp suất khí quyển thì

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

hỗn hợp sẽ sôi. Như vậy khi cất kéo hơi nước với chất hữu cơ không tan hoặc ít tan trong nước, cất hơi xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của nước (nghĩa là cất được ở $t^0 < 100^0C$), do đó trong nhiều trường hợp, thấp hơn nhiều so với nhiệt độ sôi của chất hữu cơ. Điều này cho phép phân riêng các chất hữu cơ ở $t^0 < 100^0C$, tránh được sự phân huỷ của một số chất ở nhiệt độ sôi.

1.2. Ứng dụng của phương pháp cất kéo hơi nước

- Phân riêng các chất hữu cơ lỏng, ít tan trong nước, ở $t^0 < 100^0C$, ra khỏi các hỗn hợp phản ứng hoặc nguyên liệu thiên nhiên. Có thể nêu ra ví dụ về việc sử dụng phương pháp cất kéo hơi nước để sản xuất các loại tinh dầu có giá trị trong y dược và đời sống như tinh dầu bạc hà, quế, hồi, long não, sả,...
- Tách các chất hữu cơ ra khỏi các chất nhựa không bay hơi được tạo thành như sản phẩm phụ trong phản ứng hoặc tách ra khỏi hỗn hợp chứa muối tan.

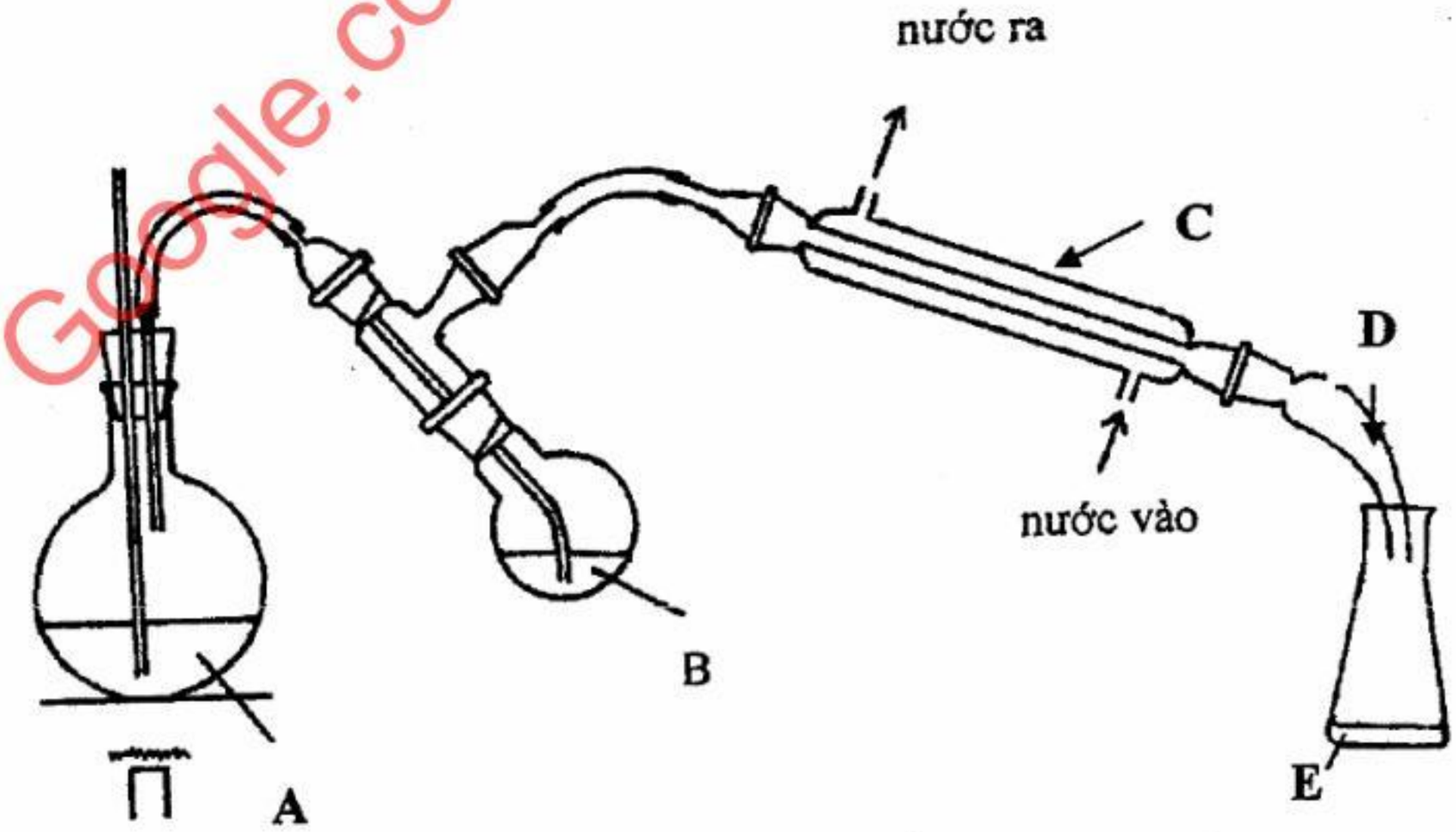
2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Hỗn hợp các chất: acid benzoic, toluen, nước.

2.2 Dụng cụ

- Bộ dụng cụ cất kéo hơi nước (xem hình vẽ)
- Cốc thuỷ tinh 100 ml
- Ống đong, bình gạn
- Phễu Buchner



Hình 9.1 Bộ dụng cụ cất kéo hơi nước

A. Bình tạo hơi nước
B. Bình chứa hỗn hợp cần tách
C. Sinh hàn thẳng
D. Ống sừng bò
E. Bình hứng sản phẩm

--

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

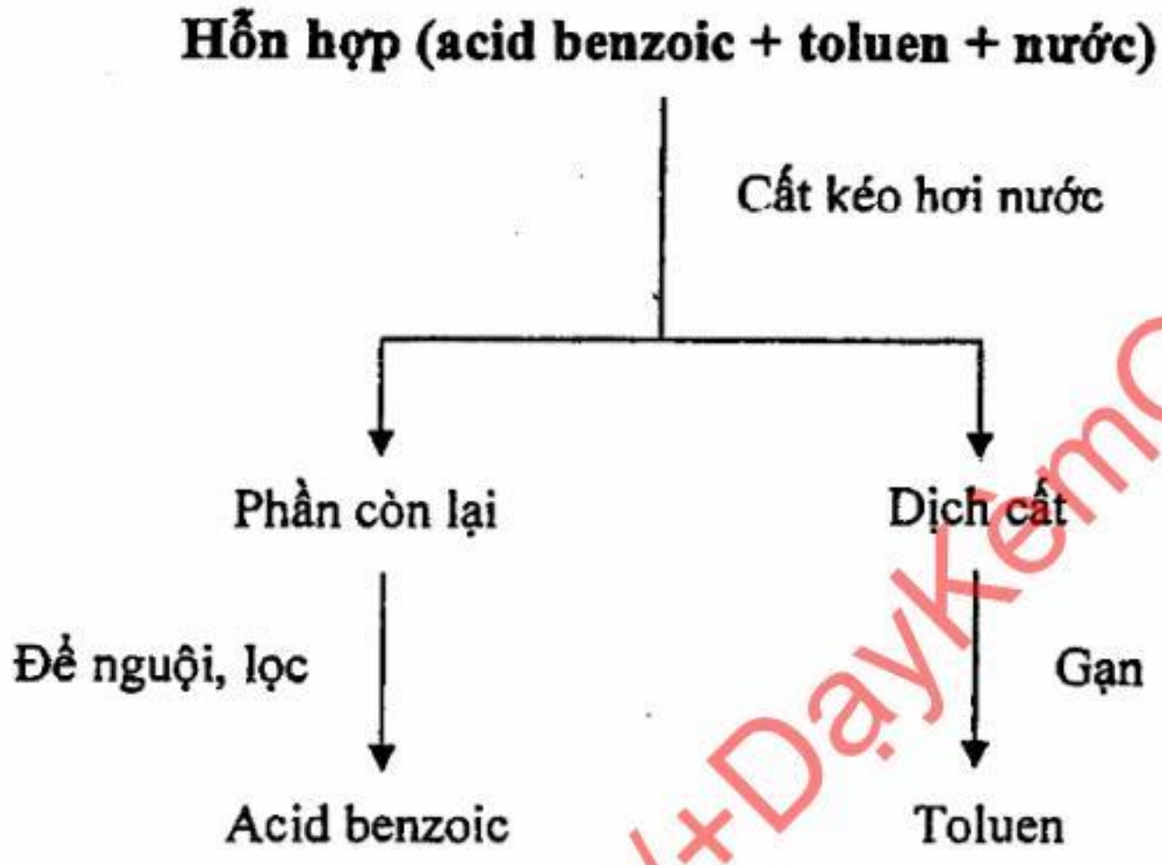
3.1 Nội dung

Phân riêng hỗn hợp acid benzoic, toluen, nước.

3.2 Nguyên tắc

Acid benzoic tan nhiều trong nước nóng, còn toluen ít tan trong nước. Vì vậy, tiến hành cất kéo hơi nước ta có thể phân riêng toluen ra khỏi hỗn hợp. Từ dịch cất, gạn bỏ lớp nước, ta thu được toluen. Hỗn hợp còn lại trong bình cất, đổ ra cốc, để nguội, lọc hút sẽ thu được acid benzoic.

Sơ đồ tách các thành phần của hỗn hợp



3.3. Các bước tiến hành

STT	Các bước tiến hành
1	Lắp bộ dụng cụ cất kéo hơi nước như hình vẽ. (Chú ý ở bình tạo hơi A phải có ống bảo hiểm, cắm sâu tới gần đáy bình và ống dẫn hơi vào bình cất B phải dẫn sâu tới gần đáy bình).
2	Cho nước vào bình A (khoảng 2/3 thể tích nước). Cho vào bình B 20ml hỗn hợp (acid benzoic + toluen + nước).
3	Đun bình A. Khi bình A sôi thì đun nhẹ bình B (để tránh ngưng tụ nước ở bình cất). Dịch cất thường đục do tạo nhũ dịch. Tiến hành cất đến khi dịch cất chảy ra trong suốt thì ngừng.
4	Đổ hỗn hợp trong bình B ra cốc ngay khi còn nóng. Để nguội. Lọc hút, thu được acid benzoic.
5	Lấy dịch cất cho vào bình gạn. Gạn bỏ lớp nước sẽ thu được toluen ở phần trên. Đong thể tích toluen thu được.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Các chất hữu cơ có tính chất vật lý như thế nào thì có thể dễ dàng cất với hơi nước?
2. Trình bày cách tách acid benzoic, toluen ra khỏi hỗn hợp acid benzoic, toluen và nước.
3. Trình bày ứng dụng của phương pháp cất kéo hơi nước.

Bài 10

PHẢN ỨNG HALOGEN HÓA

Điều chế ethyl bromid (C_2H_5Br)

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được nguyên tắc điều chế ethyl bromid. Viết được phương trình phản ứng chính và các phản ứng phụ. Trình bày được cách loại sản phẩm phụ.

2. Lắp được bộ dụng cụ điều chế ethyl bromid như hình vẽ.

3. Điều chế được Ethyl bromid có t^o_s= 37 - 39°C, hiệu suất ≈ 60 - 70%.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Các dẫn chất halogen có khả năng phản ứng cao, do đó chúng có ứng dụng rộng rãi trong thực tế. Nhiều dẫn chất halogen được dùng làm nguyên liệu trong tổng hợp hữu cơ, dùng làm dung môi. Một số dẫn chất halogen được dùng làm thuốc. Có nhiều phương pháp để tổng hợp các dẫn chất halogen.

1.1 Các phương pháp điều chế dẫn chất halogen

1.1.1 Điều chế các dẫn chất halogen mạch hở

Các dẫn chất halogen mạch hở có thể được được điều chế bằng các phương pháp chính sau đây:

+ Thế nhóm -OH của alcol bằng halogen:

$$R\text{-}OH \xrightarrow[(H_2SO_4)]{+HX} R\text{-}X + HOH$$

+ Cộng hợp halogen hoặc HX vào alken:

$$R\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+X_2} R\text{-}CHX\text{-}CH_2X$$
$$R\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+HX} R\text{-}CHX\text{-}CH_3$$

+ Thế halogen vào alkan:

$$R\text{-}CH_3 \xrightarrow[h\nu]{+X_2} R\text{-}CH_2X \xrightarrow[h\nu]{+X_2} R\text{-}CHX_2 \xrightarrow[h\nu]{+X_2} R\text{-}CX_3$$

+ Phản ứng trao đổi halogen:

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

$$R{-}Cl + NaI \longrightarrow R{-}I + NaCl$$

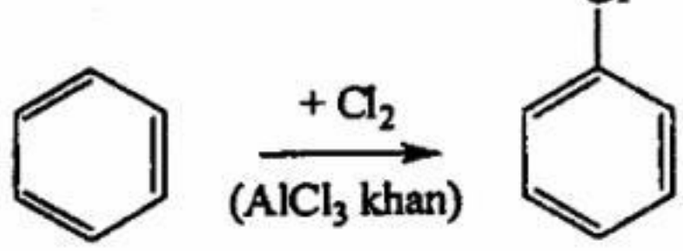
$$R{-}Br + Mg \xrightarrow{\text{ether}} R{-}Mg{-}Br \xrightarrow{I_2} R{-}I$$

$$R{-}Cl + Hg_2F_2 \longrightarrow R{-}F + Hg_2Cl_2$$

1.1.2 Điều chế dẫn chất halogen thơm

Điều chế dẫn chất halogen thơm có thể bằng các phương pháp chính sau đây:

+ Thế halogen trực tiếp vào nhân thơm (S_E):



+ Thế nhóm diazoni bằng halogen trong sự có mặt của đồng (I) halogenid và acid halogenic tương ứng (phản ứng Sandmayer):

$$\left[Ar{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N\right]\overset{\ominus}{Cl} \xrightarrow[HCl]{CuCl} Ar{-}Cl + N_2$$

$$\left[Ar{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N\right]\overset{\ominus}{Cl} \xrightarrow[HBr]{CuBr} Ar{-}Br + N_2$$

+ Trường hợp dẫn chất iodo hóa, có thể điều chế đơn giản hơn bằng cách đun nóng dung dịch muối diazoni với KI:

$$ArN_2^+Cl^- \xrightarrow{KI} ArN_2^+I^- \longrightarrow Ar{-}I + N_2$$

+ Trường hợp dẫn chất floro hóa chỉ có thể điều chế bằng phản ứng Balz Schiemamn: Cho dung dịch muối diazoni tác dụng với dung dịch đậm đặc natri floborat ($NaBF_4$) sẽ thu được aryl diazoni floborat kết tủa khá bền vững; sau đó đun nóng muối này sẽ thu được dẫn chất floro:

$$\left[Ar{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N\right]\overset{\ominus}{Cl} \xrightarrow{NaBF_4} \left[Ar{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N\right]\overset{\ominus}{BF_4} \xrightarrow{t^0} Ar{-}F + N_2\uparrow + BF_3$$

1.2 Nguyên tắc điều chế ethyl bromid C_2H_5Br

Ethyl bromid được điều chế bằng cách cho tác dụng alcol ethylic với acid bromhydric (HBr) mới sinh theo các phản ứng sau đây:

$$KBr + H_2SO_4 \longrightarrow HBr + KHSO_4$$

$$C_2H_5OH + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$$

Đây là phản ứng thuận nghịch, nhưng vì sản phẩm cuối cùng là ethyl bromid dễ bay hơi, luôn luôn được tách ra khỏi môi trường phản ứng, do đó trong thực tế, khi điều chế ethyl bromid, coi như phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

Song song với phản ứng chính nêu trên, còn có các phản ứng phụ cùng xảy ra:

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{ethyl sulfat acid}}{C_2H_5\text{-O-}SO_3H} + H_2O$$

$$C_2H_5\text{-O-}SO_3H + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{ether ethylic}}{C_2H_5\text{-O-}C_2H_5} + H_2SO_4$$

Do đó, khi điều chế ethyl bromid, thu được hỗn hợp các sản phẩm: ethyl bromid, ether ethylic, H_2SO_4, H_2O. Ta phải loại các sản phẩm phụ: loại nước và H_2SO_4 bằng cách gạn vì chúng không trộn lẫn với ethyl bromid; loại ether ethylic bằng cách lắc hỗn hợp (ethyl bromid + ether ethylic) với H_2SO_4 đặc, khi đó ether sẽ tan trong H_2SO_4 đặc. Vai trò của H_2SO_4 đặc: tạo HBr mới sinh và xúc tác cho phản ứng tạo ethyl bromid. Khi điều chế ethyl bromid, ta thêm nước vào hỗn hợp phản ứng với mục đích hòa tan KBr và làm cho phản ứng sinh HBr xảy ra từ từ, đồng thời làm giảm phản ứng phụ tạo ether ethylic.

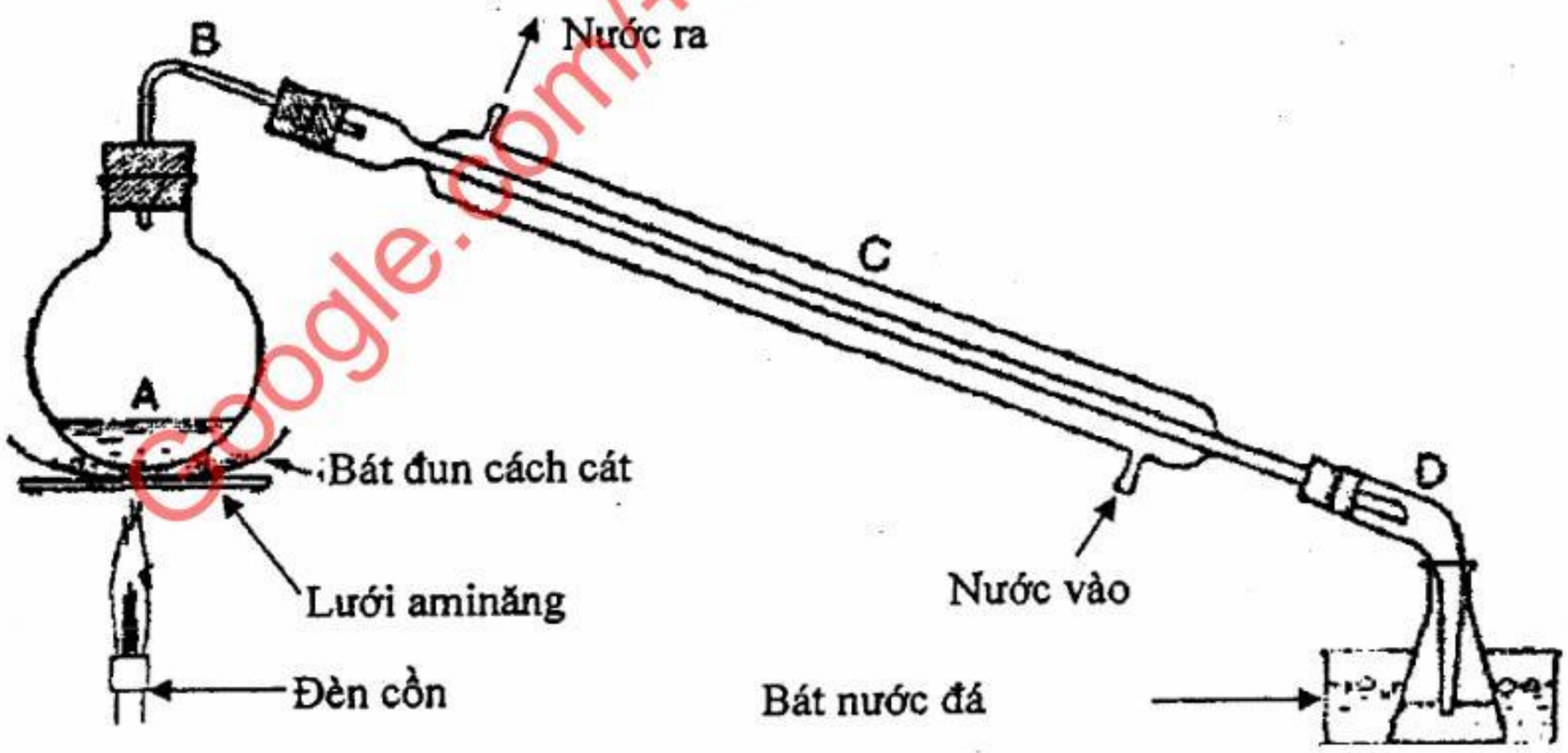
2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hóa chất

- Kali bromid (KBr)
- Acol ethylic (C_2H_5OH)
- Acid sulfuric (H_2SO_4; d = 1,83)

2.2 Dụng cụ

- Bình cầu dung tích 200 - 250 ml, sinh hàn thẳng, bình nón, ống đong
- Sừng bò, bát làm lạnh



Hình 10.1 Bộ dụng cụ điều chế ethyl bromid

A: Bình cầu đáy tròn
B: Cổ nối
C: Sinh hàn
D: Sừng bò

(Bộ dụng cụ cất phân đoạn xem hình 6, trang 27, mục 4.7.2.2, phần Đại cương)

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các bước tiến hành
1	Lắp dụng cụ như hình vẽ sao cho bộ dụng cụ nằm trên mặt phẳng, đầu bấc đèn cồn cách lưới ≈ 2 cm và ống sừng bò cắm ngập vào bình hứng có chứa sẵn hỗn hợp nước và nước đá.
	Tiến hành thí nghiệm
2	Lấy bình cầu phản ứng. Cho vào bình 13ml acol ethylic 95%, 10ml nước cất lắc đều. Làm lạnh bình bằng cách nhúng vào chậu nước. Thêm từ từ 15ml H_2SO_4 đặc (chú ý đeo kính bảo hiểm), vừa thêm vừa lắc và làm lạnh đến nhiệt độ phòng. Thêm 12g KBr (chú ý không để KBr dây ở cổ bình).
3	Lắp bình phản ứng vào bộ dụng cụ. Đun cách cát. Sản phẩm được cất sang dưới dạng các giọt dầu nặng rơi xuống đáy bình hứng. Phản ứng kết thúc khi ngừng rơi các giọt dầu đó.
4	Tách sản phẩm: Lấy dịch cất cho vào bình gạn để loại bỏ nước, lấy lớp dưới có ethyl bromid và ether ethylic vào ống nghiệm to.
5	Loại sản phẩm phụ (ether ethylic):Đặt ống nghiệm chứa sản phẩm thô vào cốc nước đá. Thêm từng giọt H_2SO_4 đặc, lắc. Cứ 1 thể tích sản phẩm thô, thì thêm khoảng 1 - 1,5 thể tích H_2SO_4 đặc. Gạn bỏ lớp H_2SO_4 ở dưới, lấy C_2H_5Br ở lớp trên. Rửa 2 lần bằng nước cất x 5ml. Làm khan bằng Na_2SO_4.
6	Cất cách thủy. Lấy đoạn có t^o_s = 37 - 39°C. Đong sản phẩm, tính hiệu suất.
	Kết quả thu được ethyl bromid là chất lỏng, trong suốt, d = 1,46 (ở 20°C), t^o_s = 38°C, mùi đặc biệt. Hiệu suất phải đạt 60 – 70%.

4. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Chất	M	t^on.c (°C)	t^osôi (°C)	d	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường				
					H_2O	Acol	Ether	Aceton	Benzen
KBr	119	730			++	-			
Alcol ethylic	46		78,5	0,79	+++	+++	+++	+++	+
Ethyl bromid	108,8		38,2	1,46	-	+++	+++	+++	++

5. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Hãy trình bày các phương pháp điều chế dẫn chất halogen?

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

2. Hãy trình bày nguyên tắc điều chế ethyl bromid? Sau phản ứng thu được những sản phẩm phụ nào và cách loại sản phẩm phụ tạo thành được tiến hành như thế nào?
3. Hãy giải thích tại sao phải dùng KBr ở thể rắn? Hãy nêu vai trò của H_2SO_4 trong phản ứng điều chế ethyl bromid.

Bài 11

PHẢN ỨNG OXY HÓA

Điều chế acid benzoic

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. *Trình bày được nguyên tắc điều chế acid benzoic, cách tinh chế và loại bỏ sản phẩm phụ của phản ứng điều chế acid benzoic.*
2. *Lắp được bộ dụng cụ điều chế acid benzoic như hình vẽ.*
3. *Điều chế được acid benzoic, có* $t^0_{nc} = 122^0$ *C, hiệu suất đạt 70- 80 %.*

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Phản ứng oxy hoá của hợp chất hữu cơ

Phản ứng oxy hóa được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ. Sự oxy hóa một hợp chất hữu cơ thường gắn với việc tách nguyên tử hydro hoặc sự kết hợp nguyên tử oxy vào. Về bản chất, sự oxy hóa là quá trình cho electron. Như vậy, chất nào có khuynh hướng dễ cho electron thì càng dễ bị oxy hóa. Ngược lại, chất nào có ái lực lớn với electron (dễ nhận electron) thì là chất oxy hóa mạnh, ví dụ : $KMnO_4$, acid cromic, hydroperoxyd, acid sulfuric đặc, các peroxyd kim loại, Cl_2, Br_2,....

Mức độ dễ bị oxy hóa của một số hợp chất hữu cơ có thể sắp xếp theo thứ tự:

$$RH < R\text{-}OH < R\text{-}NH_2$$

$$-CH_3 < -CH_2- < -CH=$$

$$RCH_2CH_2R < RCH=CHR$$

Phản ứng dehydro hóa cũng được xem là trường hợp riêng của phản ứng oxy hóa. Qúa trình oxy hóa phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như bản chất tác nhân oxy hóa, đặc tính của chất bị oxy hóa và môi trường phản ứng.

1.2 Một số phản ứng thường dùng để điều chế acid carboxylic

1.2.1 Đi từ alcol

$$R\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{[O]} RCHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$$

1.2.2 Đi từ hydrocarbon

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1.2.2.1 Đi từ hydrocarbon no

$$R\text{-}CH_3 \xrightarrow{[O]} RCOOH$$

1.2.2.2 Đi từ hydrocarbon không no

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}R_1 \xrightarrow{[O]} RCOOH + R_1COOH$$

1.2.2.3 Đi từ hydrocarbon thơm

$$Ar\text{-}R \xrightarrow{[O]} Ar\text{-}COOH$$

1.2.3 Đi từ hợp chất nitril

$$R\text{-}CN \xrightarrow[[H^+]]{H_2O} R\text{-}COOH$$

1.2.3 Đi từ hợp chất cơ kim

$$RMgX \xrightarrow{CO_2} RCOOMgX \xrightarrow[[H^+]]{H_2O} RCOOH$$

1.3 Nguyên tắc điều chế acid benzoic

Oxy hoá toluen bằng $KMnO_4$ trong nước ta thu được acid benzoic ở dạng muối.

Phương trình phản ứng:

$$C_6H_5\text{-}CH_3 + 2KMnO_4 \rightarrow C_6H_5\text{-}COOK + 2MnO_2\downarrow + KOH + H_2O$$

$$C_6H_5\text{-}COOK + HCl \rightarrow C_6H_5\text{-}COOH\downarrow + KCl$$

Khi oxy hoá toluen bằng $KMnO_4$ trong nước ta thu được acid benzoic ở dạng muối kali benzoat tan trong nước và mangan dioxyd không tan. Khi kết thúc phản ứng, loại $KMnO_4$ dư bằng alcol ethylic, lọc loại bỏ mangan dioxyd trên phễu Buchner. Bốc hơi dịch lọc đến còn 1/5 thể tích, thêm từ từ acid clohydric đặc đến phản ứng acid sẽ thu được acid benzoic ở dạng kết tinh. Lọc hút qua phễu Buchner, rửa tủa bằng nước lạnh. Lấy kết tủa và sấy khô ở ngoài không khí. (Acid benzoic có thể tinh chế bằng phương pháp thăng hoa).

2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hóa chất

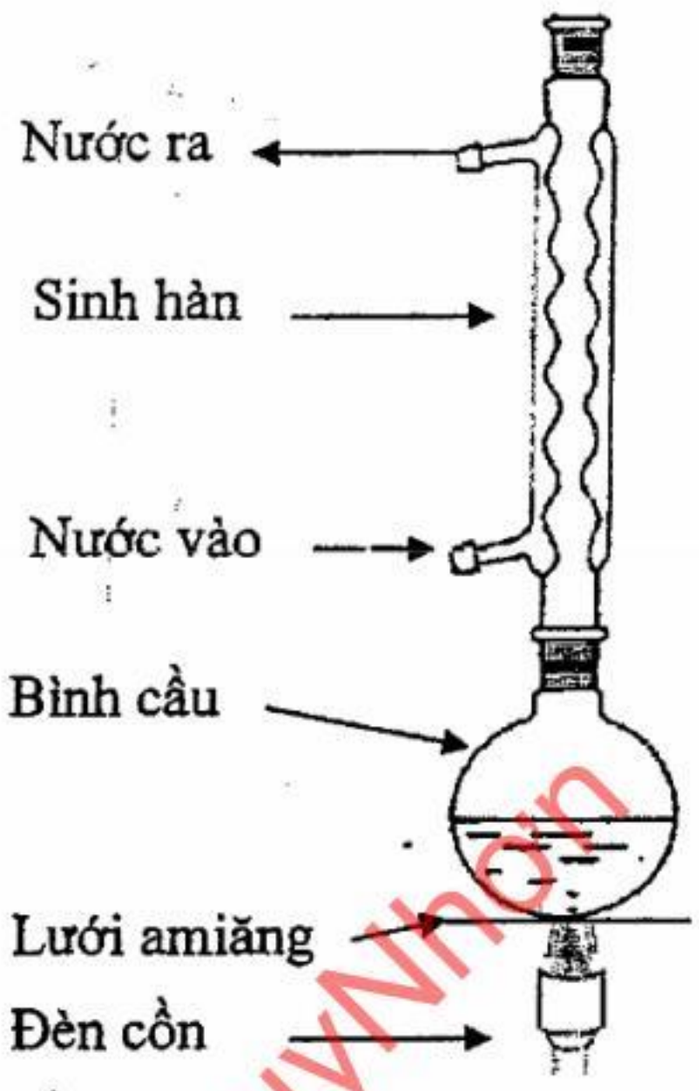
- Toluen
- $KMnO_4$
- Acid HCl đặc
- Alcol Ethylic
- Nước cất

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

2.2 Dụng cụ

- Sinh hàn hồi lưu
- Bình cầu đáy tròn 250 ml
- Cốc thủy tinh 100 ml
- Ống đong
- Phễu Buchner
- Lưới amiăng
- Đèn cồn
- Bát sứ
- Phễu thuỷ tinh



Hình 11.1 Bộ dụng cụ điều chế acid Benzoic

3. QUI TRÌNH TIẾN HÀNH

STT	Các bước tiến hành
A	Lắp dụng cụ như hình vẽ
B	1. Cho vào bình phản ứng 1,5 ml toluen, 1g $KMnO_4$, 50 ml nước cất và vài mảnh sứ. Lắc đều hỗn hợp trong 5 phút.
	2. Lắp bình phản ứng với sinh hàn hồi lưu. Đun cách lưới sôi nhẹ trong một giờ, thỉnh thoảng lắc hỗn hợp phản ứng (bỏ đèn cồn ra trước khi lắc). Sau đó, lấy bình phản ứng ra, để nguội, thêm từ từ ethanol vào cho đến khi hết màu tím.
	3. Lọc trên phễu Buchner để loại hết MnO_2.
	4. Đổ dịch lọc ra 2 bát sứ, bốc hơi dịch lọc cho đến khi còn 1/5 thể tích dịch lọc. Nếu thấy dịch lọc bị đục thì lọc nóng qua phễu thuỷ tinh để loại hết MnO_2. Để nguội dịch lọc.
	5. Thêm từ từ HCl đặc vào dịch lọc đến phản ứng acid. Acid benzoic tạo thành dưới dạng kết tủa.
	6. Lọc hút qua phễu Buchner sẽ thu được acid benzoic.
	Acid benzoic là chất rắn kết tinh màu trắng, nóng chảy ở 122^0 C.

4. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Chất	M	T^0_{nc} (^{0}C)	T^0_s (^{0}C)	d (g/ml)	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường			
					H_2O	Alcol	Ether	Aceton
Toluen	92,14	-95	110,6	0,86	-	+	+	+
C_2H_5OH	46	-117	78,5	0,79	+	+	+	+
C_6H_5COOH	122	122			-	+	+	+
$KMnO_4$	158				+	-	-	-

5. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày nguyên tắc của phản ứng điều chế acid benzoic?
2. Trình bày cách loại các sản phẩm phụ sinh ra trong quá trình điều chế acid benzoic?
3. Hãy cho biết có thể điều chế acid benzoic từ nguyên liệu đầu là các đồng đẳng của toluen được không? Tại sao?

Bài 12

PHẢN ỨNG ESTER HÓA

Điều chế ethylacetat

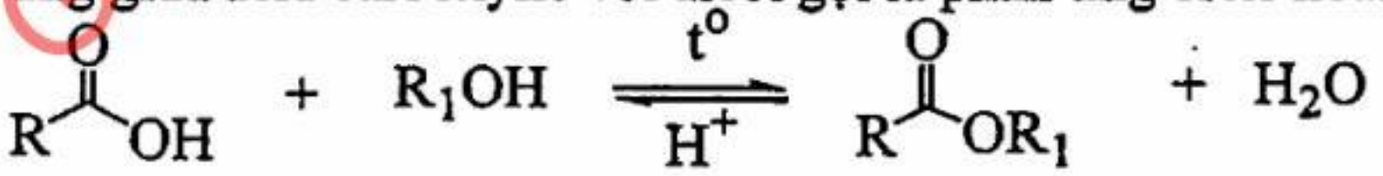
MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. *Trình bày được nguyên tắc điều chế ethylacetat.*
2. *Trình bày được các biện pháp làm tăng hiệu suất của phản ứng ester hóa.*
3. *Lắp được bộ dụng cụ điều chế ethylacetat như hình vẽ.*
4. *Điều chế được ethyl acetat, có $t^0_S = 77^0C$, hiệu suất khoảng 60% -66%.*

1. CỞ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Phản ứng ester hoá

Phản ứng giữa acid carboxylic với alcol gọi là phản ứng ester hóa.



1.2 Đặc điểm của phản ứng ester hoá

Phản ứng ester hóa là phản ứng thuận nghịch, do đó bị giới hạn bởi trạng thái cân bằng. Thực nghiệm chứng tỏ rằng, ở trạng thái cân bằng chỉ có 2/3 lượng acid và alcol được ester hóa. Do đó hiệu suất phản ứng ester hóa tối đa chỉ khoảng 66.67%.

Ở nhiệt độ phòng và không có mặt xúc tác, phản ứng này diễn ra rất chậm. Khi có mặt các yếu tố này, phản ứng nhanh chóng đạt trạng thái cân bằng nhưng không thay đổi được trạng thái cân bằng. Xúc tác thường dùng là H_2SO_4 đậm đặc, nó vừa có

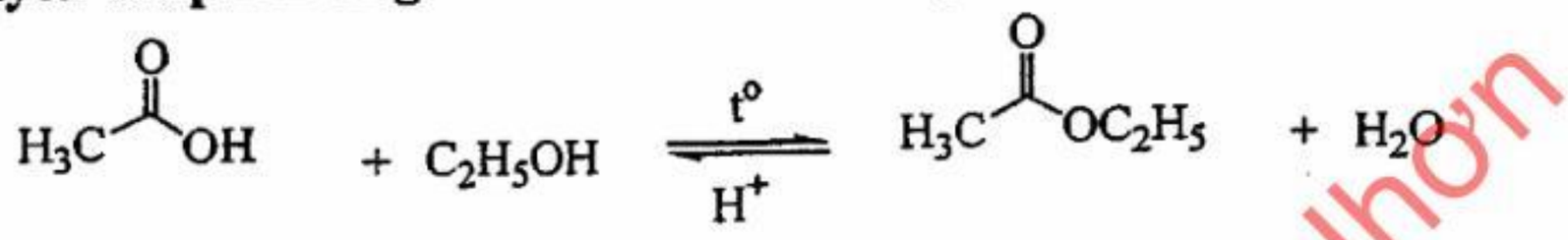
Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

tác dụng xúc tác vừa có khả năng hút nước. Lượng acid thường dùng bằng 5-10% so với lượng alcol, một số phản phải dùng nhiều acid hơn nữa mới thu được hiệu suất cao.

1.3 Các phương pháp làm tăng hiệu suất phản ứng

- Dùng lượng dư acid carboxylic hoặc alcol.
- Cất ester ra khỏi hỗn hợp phản ứng hoặc dùng tác nhân loại nước ra khỏi hỗn hợp phản ứng.
- Có thể dùng các phương pháp ester hóa khác.

1.4 Nguyên tắc phản ứng ester hoá điều chế ethylacetat



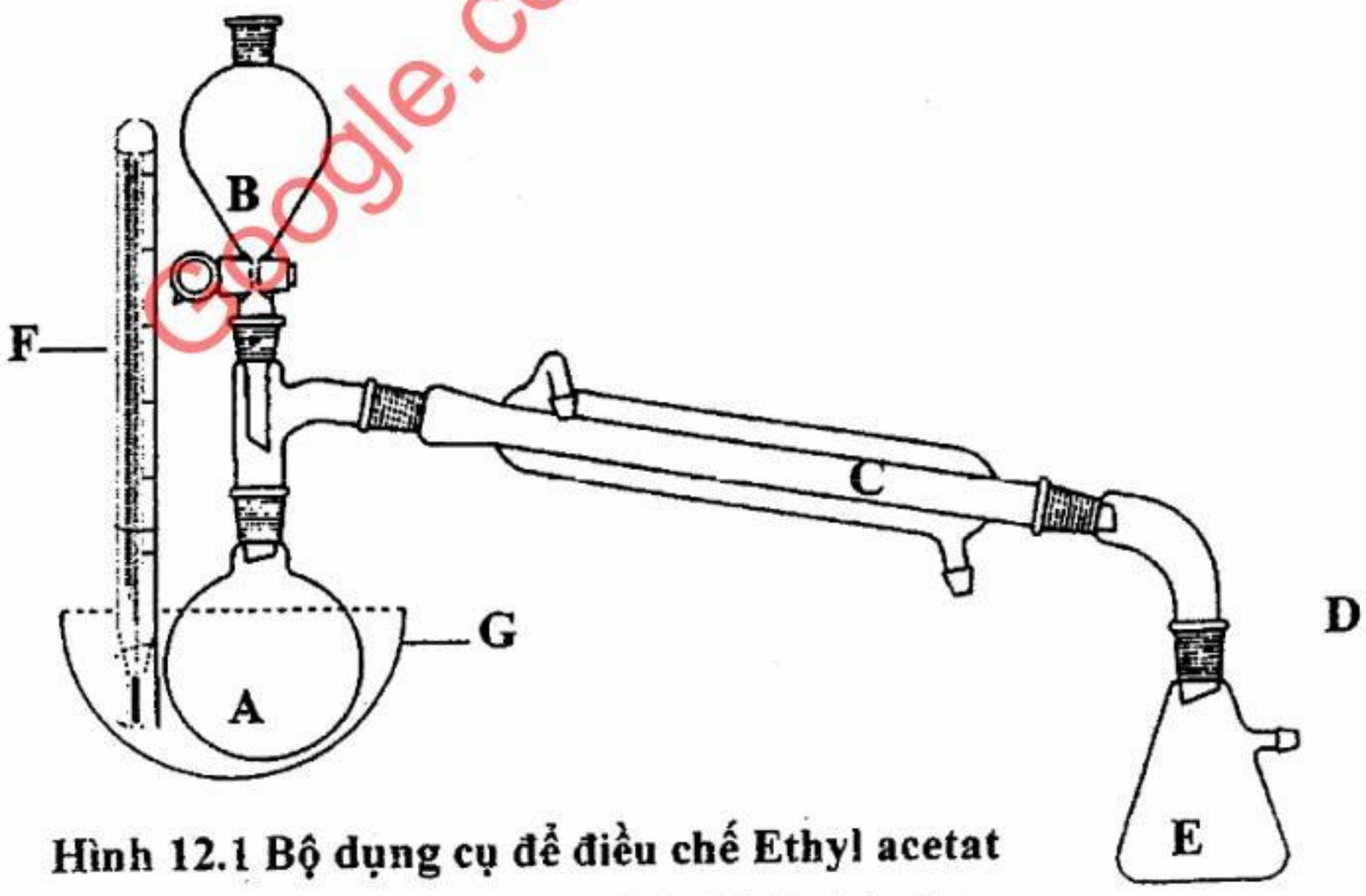
2. HOÁ CHẤT VÀ DỤNG CỤ

2.1 Hóa chất

- Alcol ethylic 95 %
- Acid acetic băng
- Acid H_2SO_4 đặc (d=1,84 g/ml)
- Dung dịch Na_2CO_3 20%
- Dung dịch $CaCl_2$ bão hòa

2.2 Dụng cụ

- Bình Wurtz 100 ml
- Sinh hàn thẳng
- Phễu nhỏ giọt
- Sừng bò, nhiệt kế
- Bát đun cách cát
- Bình gạn, bình hứng



Hình 12.1 Bộ dụng cụ để điều chế Ethyl acetat

A. Bình Wurtz B. Bình nhỏ giọt

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

C. Sinh hàn
D. Ống sừng bò
E. Bình hứng
F. Nhiệt kế
G. Bát đun cách cát

(Bộ dụng cụ cất phân đoạn xem hình 6, trang 27, mục 4.7.2.2, phần Đại cương)

3. QUY TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các bước tiến hành
A	**Lắp dụng cụ như hình vẽ.**
B	**Tiến hành thí nghiệm**
1.	Lấy bình Wurtz, cho vào bình 2,5ml alcol tuyệt đối. Đeo kính bảo hiểm, rót rất từ từ 2,5ml H_2SO_4 đặc vào đồng thời làm lạnh bình Wurtz bằng cách nhúng vào chậu nước. Lau khô bình Wurtz.
2.	Đậy bình Wurtz bằng nút có cắm phễu nhỏ giọt có chứa sẵn một hỗn hợp gồm 20ml alcol ethylic tuyệt đối và 20ml acid acetic băng. Đun trên bát cách cát tới 140^0C.
3.	Nhỏ từ từ từng giọt hỗn hợp ở phễu nhỏ giọt xuống bình phản ứng và điều chỉnh sao cho tốc độ nhỏ giọt phải bằng tốc độ cất ra. Trong suốt thời gian phản ứng duy trì nhiệt độ ở 140^0C.
4.	Khi phản ứng xong, trung hòa dịch cất ngưng tụ ở bình hứng bằng dung dịch Na_2CO_3 20% (kiểm tra bằng giấy quỳ). Tách lấy lớp ester ở phía trên, sau đó lắc với 5ml dung dịch $CaCl_2$ bão hòa để loại alcol còn sót lại. Để yên một lúc cho phân lớp, tách lấy lớp ester ở phía trên. Làm khan bằng Na_2SO_4, để yên một lúc sau đó gạn lấy lớp ester.
5	Cất phân đoạn trên nồi cách thủy và thu lấy ethylacetat ở phân đoạn 70 - 78^0 C. Tính hiệu suất phản ứng.
	Ethylacetat là chất lỏng không màu, trong suốt, có mùi thơm của quả chín.

Chú ý : Ethyl acetat có thể tạo hỗn hợp đẳng phí như sau:

- Hỗn hợp 91,8 % ester với 8,2 % nước sôi ở $70,4^0$C.
- Hỗn hợp 69,2 % ester và 30,8 % alcol ethylic sôi ở $71,8^0$C.
- Hỗn hợp 83,2 % ester, 9 % alcol ethylic và 7,8 % nước sôi ở $70,3^0$C.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

4. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Hợp chất	M	$T^o_{sôi}$ (^{0}C)	d (g/ml)	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường		
				H_2O	Alcol	Ether
Acid acetic	60,05	118	1,053	+++	+++	+++
Alcol ethylic	46,07	78	0,789	+++	+++	+++
H_2SO_4	98,08		1,84	+++	+++	
Ethylacetat	88,10	77,15	0,901	-	+++	+++

5. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày nguyên tắc của phản ứng điều chế ethyl acetat?
2. Hãy trình bày các biện pháp nâng cao hiệu suất của phản ứng ester hoá được ứng dụng trong quá trình điều chế ethyl acetat.
3. Trình bày cách loại sản phẩm phụ, tinh chế ethylacetat từ hỗn hợp phản ứng.

Google.com/+DayKemQuyNhơn

BÀI 13

PHẢN ỨNG AMID HOÁ

Điều chế acetanilid C_6H_5-NH-CO-CH_3

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được nguyên tắc điều chế acetanilid.

2. Trình bày được cách loại sản phẩm phụ và tinh chế acetanilid.

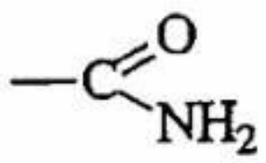
3. Điều chế được acetanilid, có t^0_{nc} = 114^{0}C, hiệu suất đạt 70-80%.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Amid: Amid là dẫn chất của acid carboxylic, trong đó nhóm hydroxyl của nhóm carboxyl được thay thế bằng nhóm amino (-NH_2).



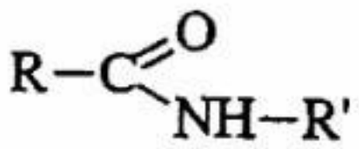
Acid carboxylic Amid

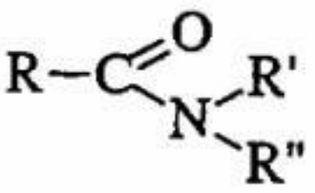
Nhóm định chức amid: 

Khi thay thế một hay cả hai nguyên tử hydro của nhóm –NH_2 bằng gốc hydrocarbon, thu được amid thế.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

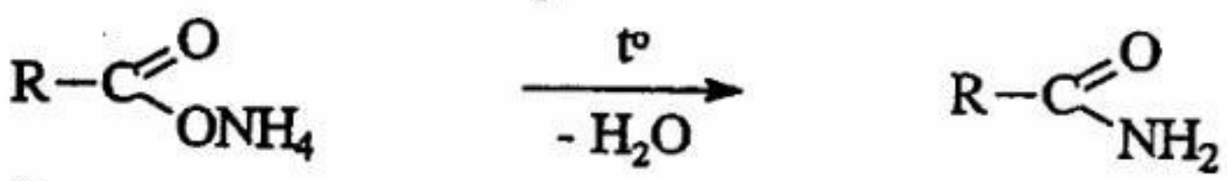
Có hai loại amid thế:

- Amid thế 1 lần: 

- Amid thế 2 lần: 

1.2 Các phương pháp điều chế amid

1.2.1 Từ muối amoni của acid carboxylic



1.2.2 Từ dẫn chất của acid carboxylic với amoniac và amin

$$(RCO)_2O + NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + RCOOH$$

$$RCOX + R'NH_2 \longrightarrow RCONHR' + HX$$

$$RCOOC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow RCONH_2 + C_2H_5OH$$

Với amoniac và các dẫn chất của acid carboxylic ta thu được amid chưa thế. Nếu đi từ amin bậc 1 (hoặc bậc 2) và các dẫn chất của acid carboxylic ta thu được amid thế 1 lần (hoặc amid thế 2 lần).

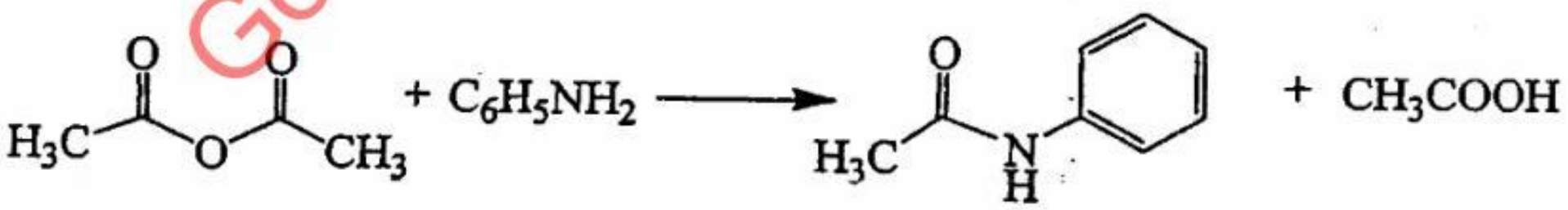
1.2.3 Hydrat hoá nitril với sự có mặt của acid vô cơ



1.3 Nguyên tắc điều chế acetanilid

Cho anhydrid acetic tác dụng với anilin, ở điều kiện cách thuỷ 70 - 80^{0}C, ta thu được acetanilid.

Phương trình phản ứng:



Acetanilid là chất rắn kết tinh, khó tan trong nước lạnh, dễ tan trong nước nóng. Vì vậy, có thể kết tinh lại trong dung môi là nước nóng.

2. HOÁ CHẤT DỤNG CỤ

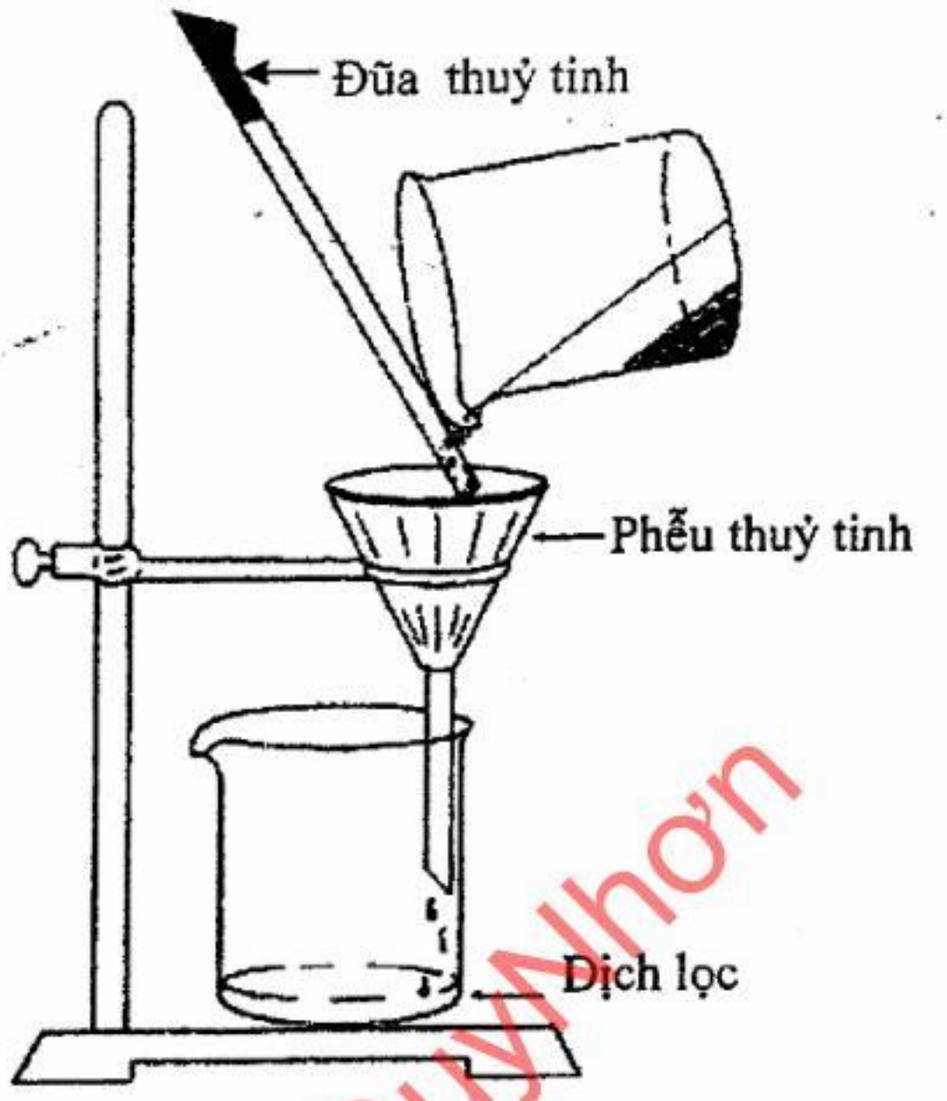
2.1 Hoá chất

- Anilin (d = 1,022)
- Anhydrid acetic (d=1,080)

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

2.2. Dụng cụ.

- Bình cầu dung tích 50 ml
- Bát đun cách thuỷ
- Cốc thuỷ tinh, ống đong
- Phễu thuỷ tinh
- Phễu lọc hút Buchner
- Đèn cồn
- Lưới amiăng



Hình 13.1 Lọc nóng qua phễu thuỷ tinh để kết tinh lại acetanilid

4. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các bước tiến hành
1	Lấy một bình cầu 50 ml, khô. Cho vào bình 1,2 ml anilin mới cất (d=1,022), 1,5 ml anhydrid acetic (d=1,080).
2	Đặt bình phản ứng vào bát cách thuỷ, kẹp cổ bình vào giá đỡ. Duy trì nhiệt độ cách thuỷ 70 – 80^{0}C trong 30 phút.Thỉnh thoảng khuấy trộn hỗn hợp phản ứng.
3	Đổ hỗn hợp phản ứng đang nóng vào cốc thuỷ tinh có chứa 35 ml nước cất. Khuấy đều sẽ có tủa acetanilid.
4	Lọc hút trên phễu Buchner, thu kết tủa. Thu được acetanilid thô.
5	Kết tinh lại: Hoà tan acetanilid thô vào một cốc thuỷ tinh chứa sẵn 25 ml nước sôi. Khuấy cho tan hoàn toàn. Lọc nhanh qua phễu thuỷ tinh, làm lạnh dịch lọc. Acetanilid sẽ kết tinh. Lọc hút thu tủa bằng phễu lọc Buchner.
6	Sấy khô ở 60^{0}C trong 30 phút. Cân sản phẩm, tính hiệu suất. Hiệu suất phải đạt ≈ 70-80%. Đo điểm chảy phải đạt T^0_{nc} = 114^{0}C.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày nguyên tắc điều chế acetanilid? Hãy nêu những lưu ý khi tiến hành phản ứng điều chế acetanilid?

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

2. Trình bày nguyên tắc lựa chọn dung môi để tiến hành tinh chế acetanilid bằng phương pháp kết tinh lại?

3. Trình bày biện pháp xử lý nếu dung dịch sau khi tinh chế acetanilid, đem làm lạnh mà không xuất hiện kết tủa?

5. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Chất	M	T^0_{nc} (^{0}C)	$T^0_{sôi}$ (^{0}C)	D	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường			
					H_2O	Alcol	Ether	Aceton
Anhydrid acetic	102	-73	140	1,08	+	+	+	+
Anilin	93		184	1,02	-	+	+	+
Acetanilid	135	114			-	+	+	+

Bài 14

HỢP CHẤT AZOIC VÀ DIAZOIC

Điều chế phẩm vàng β-naphtol

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được nguyên tắc, điều kiện, cách kiểm tra phản ứng diazo hoá.

2. Trình bày được nguyên tắc của phản ứng điều chế phẩm vàng β-naphtol.

3. Điều chế được phẩm vàng β-naphtol và giải thích được các bước tiến hành của phản ứng điều chế phẩm vàng β-naphtol.

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Hợp chất diazoic và azoic

Diazoic và azoic là những hợp chất hữu cơ có mang nhóm chức azo. Đó là nhóm chức gồm hai nguyên tử nitơ liên kết với nhau bằng liên kết đôi.

–N=N– : nhóm azo

Ar–N=N–X
hợp chất diazoic

Ar–N=N–Ar
hợp chất azoic

Ar: gốc hydrocarbon thơm
X: Cl^-, HSO_4^-, NO_3^-, OH^-, OR^-

1. 2 Phản ứng diazo hóa

1.2.1 Định nghĩa: phản ứng điều chế hợp chất diazoic từ hợp chất amin bậc 1 và acid nitrơ tạo thành hợp chất azoic dưới dạng muối diazoni gọi là phản ứng diazo hóa.

- Với amin bậc 1 mạch hở phản ứng diazo hóa tạo muối diazoni không bền, bị phân hủy thành alcol và giải phóng nitơ:

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

$$R{-}NH_2 + O{=}N{-}OH \xrightarrow{-H_2O} R{-}N{=}N{-}OH \longrightarrow R{-}OH + N_2\uparrow$$

- Với amin thơm bậc 1 phản ứng diazo hóa tạo muối diazoni bền vững do có sự liên hợp của nhóm azo với hệ thống thơm:

$$ArNH_2 \xrightarrow[0-5^oC]{NaNO_2/HCl} Ar{-}\overset{+}{N}_2\,\overset{-}{Cl} + H_2O + NaCl$$

1.2.2 Điều kiện của phản ứng diazo hóa

- Muối diazoni $[Ar\text{-}N^+{\equiv}N]Cl^-$ chỉ bền ở nhiệt độ thấp nên phản ứng diazohóa phải tiến hành ở nhiệt độ thấp 0 – 5°C. Người ta thường dùng nước đá hoặc hỗn hợp nước đá với NaCl hoặc $CaCl_2$ để làm lạnh bên ngoài hỗn hợp phản ứng. Trường hợp cần thiết có thể cho thêm nước đá trực tiếp vào hỗn hợp phản ứng.

- Tùy vào tính tan và lực base của amin mà có thể tiến hành phản ứng trong các dung môi khác nhau như nước, dung môi acid, dung môi hữu cơ. Đối với amin có lực base trung bình như anilin có thể tiến hành phản ứng diazo hóa trong môi trường nước. Để tiến hành tốt phản ứng diazo hóa và tránh phản ứng phụ của muối diazoni với amin dư người ta phải dùng dư acid vô cơ. Cụ thể thường dùng tỷ lệ 2,5-3 mol acid vô cơ/ 1mol amin và pH môi trường trong quá trình phản ứng diazo hóa cần duy trì pH ~ 3 - 5

- Để kiểm tra xem phản ứng diazo hóa đã hoàn toàn hay chưa người ta sử dụng giấy chỉ thị tẩm hồ tinh bột để phát hiện phát hiện acid nitrơ dư.

$$2HNO_2 + 2KI + 2HCl \rightarrow I_2 + 2KCl + 2H_2O + 2NO$$

Iod được giải phóng sẽ tác dụng với tinh bột làm cho giấy KI tẩm hồ tinh bột chuyển từ màu trắng sang màu xanh.

- Muối diazoni rắn thường không bền, dễ gây nổ nên người ta không tách lấy nó ra khỏi dung dịch mà chỉ điều chế khi nào cần dùng đến. Muốn điều chế muối diazoni ở thể rắn người ta hoà tan hoặc điều chế hỗn dịch muối amin với acid mạnh trong acid acetic băng. Làm lạnh và thêm vào đó ester của acid nitrơ (amyl nitrit hay ethyl nitrit):

$$Ar{-}NH_2.HCl + C_5H_{11}O{-}N{=}O \longrightarrow Ar{-}N_2^+\,Cl^- + C_5H_{11}OH + H_2O$$

Sau đó thêm ether oxyd để kết tủa muối diazoni.

Phản ứng này có thể xảy ra trong môi trường alcol khan với khí HCl khô. Ngoài ra, muối diazoni rắn cũng được điều chế bằng cách cho phenyl hydrazin tác dụng với clo ở môi trường alcol và nhiệt độ -80°C.

$$C_6H_5NH{-}NH_2 + 2Cl_2 \longrightarrow C_6H_5N_2^+\,Cl^- + 3HCl$$

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1.2.3 Cơ chế phản ứng diazo hóa

Phản ứng diazo hóa xảy ra theo cơ chế như sau:

- Ở giai đoạn đầu: phản ứng tiến hành ở môi trường acid mạnh nên tạo ra dạng hoạt động của acid nitrơ là ion nitrosonium $\overset{+}{N}=O$.
- Ở giai đoạn tiếp theo tác nhân ái nhân $ON-{}^{+}OH_2$ (ion nitrosyl hydrat) phản ứng với amin thơm bậc 1 tạo thành nitrosamin bậc nhất giai đoạn này chậm và quyết định tốc độ của phản ứng diazo hóa Nitrosamin bậc nhất ở môi trường acid sẽ tạo ra diazohydrat, diazohydrat tiếp tục chuyển thành cation diazoni.

$$H^+ + ON-OH \rightleftharpoons \overset{+}{N}=O + H_2O$$

$$Ar-NH_2 + \overset{+}{N}=O \longrightarrow \underset{\text{N-Nitrosamin}}{Ar-NH-N=O} + H^+$$

$$Ar-NH-N=O \xrightleftharpoons{H+} \underset{\text{Diazohydroxyd}}{Ar-NH-N=\overset{+}{O}H} \xrightarrow{-H^+} Ar-N=N-OH$$

$$\xrightarrow{H^+} Ar-N=N-\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{-H_2O} \left[Ar-N\equiv N\right]^+$$

Muối diazoni

Trong quá trình phản ứng, phải dùng thừa acid vô cơ vì acid vô cơ sẽ hoà tan hoàn toàn và chuyển hết amin thơm thành dạng muối, vì nếu còn amin tự do thì dễ xảy ra phản ứng phụ sau đây:

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + HNH-C_6H_5 \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{triazen không màu}}{C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5}$$

Phản ứng này xảy ra ở môi trường trung tính hay acid nhẹ, đến pH = 5, triazen không màu sẽ có chuyển vị nội phân tử hoặc diazoic tạo thành tác dụng với anilin để tạo thành hợp chất azoic có màu.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5 \\ C_6H_5N_2^+Cl^- + C_6H_5-NH_2 \end{array}\right\rangle \underset{\text{azoic có màu}}{C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2}$$

Trong thực tế, nếu dùng thừa acid, phản ứng diazo hoá coi như xảy ra hoàn toàn.

Các muối diazoni tuy không bền nhưng dễ điều chế, chúng lại có khả năng phản ứng cao nên được dùng nhiều làm nguyên liệu trung gian trong các phản ứng tổng hợp như: điều chế phẩm nhuộm, điều chế hydrocarbon thơm và các dẫn chất của hydrocarbon thơm mà không thể điều chế bằng phương pháp trực tiếp được.

Trong bài thực tập này chúng ta sẽ điều chế một hợp chất đi qua giai đoạn trung gian tạo muối diazoni đó là phẩm vàng β-naphtol.

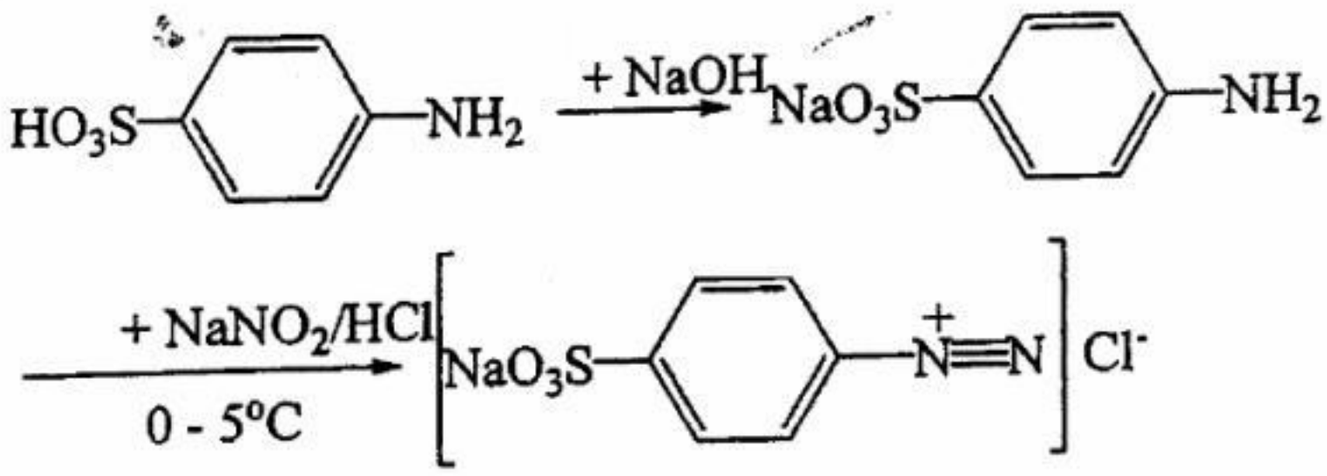
Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

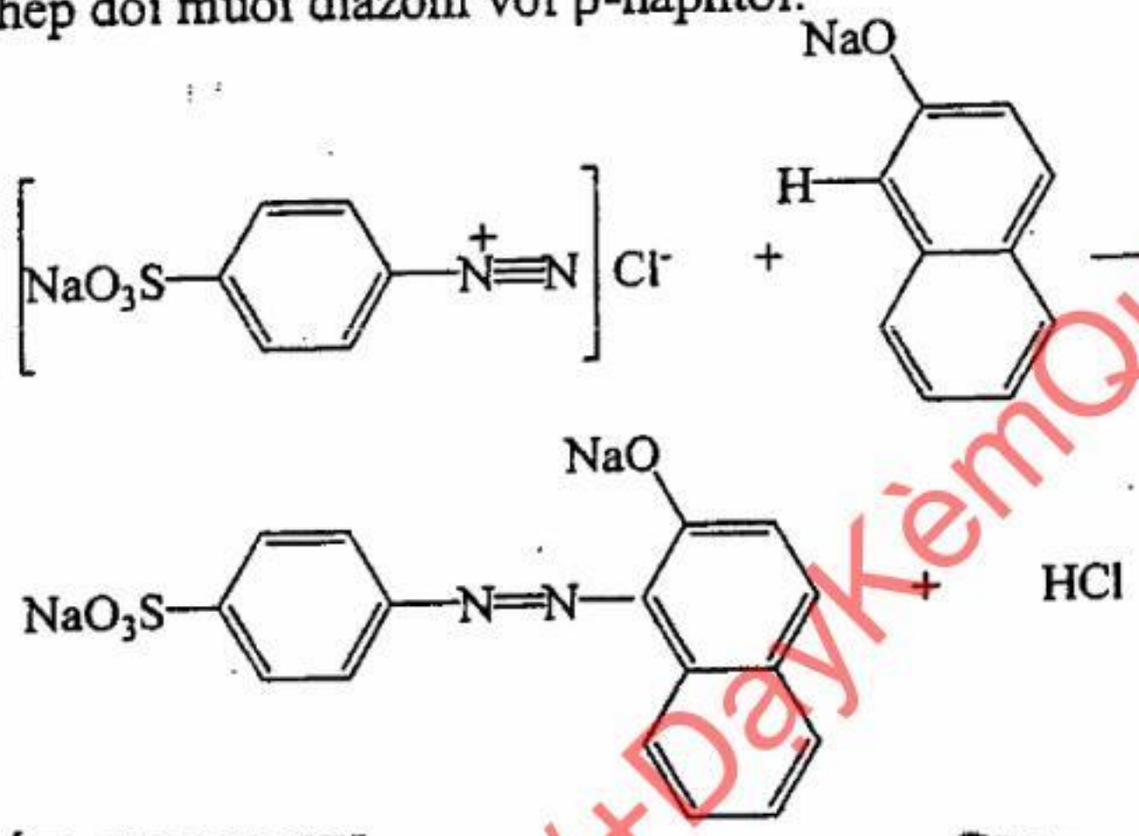
1.3 Điều chế phẩm vàng β-naphtol

Nguyên tắc điều chế

- Điều chế muối diazoni từ acid sulfanilic



- Phản ứng ghép đôi muối diazoni với β-naphtol:



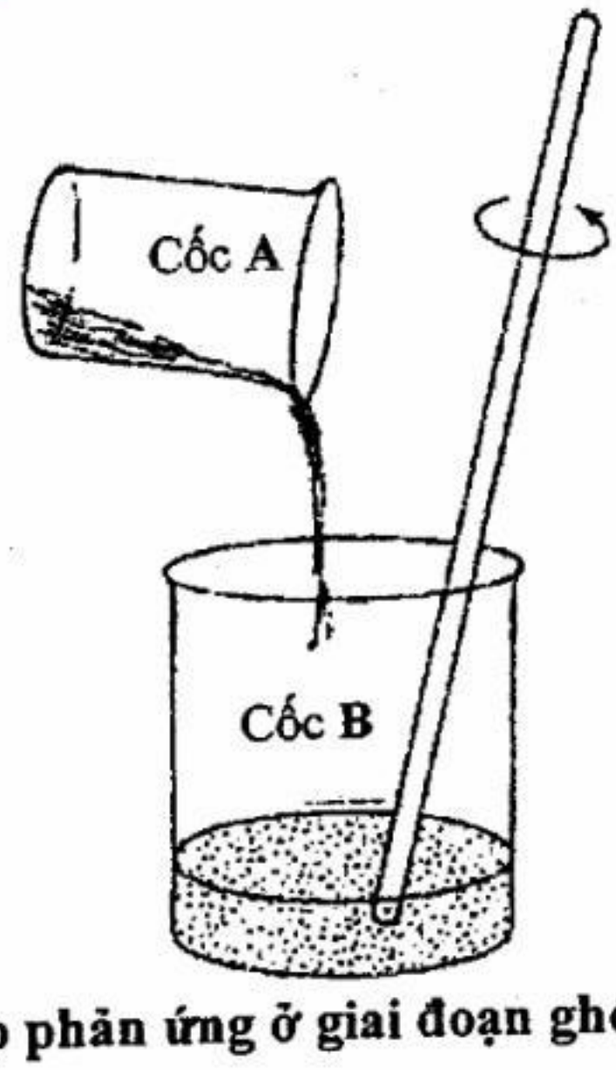
2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Acid sulfanilic
- β-Naphtol
- $NaNO_2$, NaOH 2N, HCl 4N, NaCl
- Giấy KI tẩm hồ tinh bột

2.2 Dụng cụ

- Cốc có mỏ dung tích 250ml
- Ống đong, giấy lọc
- Phễu lọc Buchner



Hình 14.1 Khuấy trộn hỗn hợp phản ứng ở giai đoạn ghép đôi.

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

TT	Các bước tiến hành
Giai đoạn tạo muối diazoni	

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1	Trong cốc thủy tinh hòa tan 0,8g acid sulfanilic trong 2,5ml dung dịch NaOH 2N, đun nóng cho tan. Để nguội dung dịch rồi cho thêm một dung dịch gồm 0,3g $NaNO_2$ trong 4ml nước.
2	Làm lạnh dung dịch trên bằng cách ngâm vào nước đá và rót dung dịch này vào một cố khác chứa 4,5ml HCl 4N (vừa rót vừa quấy đều). Thu được huyền phù là muối diazoni của acid sulfanilic (Cốc **A**). Dùng đũa thủy tinh chấm dung dịch trong cốc **A** lên giấy KI tẩm hồ tinh bột phải có màu xanh.
3	Trong một cốc khác (Cốc **B**) hòa tan 0,7g β-naphtol trong 8ml dung dịch NaOH 2N.
4	Làm lạnh cốc A và cốc B. Rót từ từ dung dịch A vào dung dịch B. Quấy đều. Để yên sẽ thấy xuất hiện tinh thể màu vàng. Cho thêm vào hỗn hợp phản ứng 1,7g NaCl.
5	Để yên khoảng 30 phút. Lọc hút lấy tinh thể và rửa bằng một ít nước lạnh. Thu được phẩm vàng β-naphtol. Hiệu suất ~ 75%.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày cơ chế, điều kiện của phản ứng diazo hóa?
2. Trình bày nguyên tắc điều chế phẩm vàng β-naphtol?
3. Giải thích tại sao phản ứng diazo hóa lại tiến hành ở nhiệt độ 0 - 5°C?
4. Trình bày mục đích của việc thêm NaCl vào hỗn hợp phản ứng ở giai đoạn cuối?

5. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Chất	M	T° nc (°C)	T° sôi (°C)	d	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường				
					H_2O	Alcol	Ether	Aceton	Benzen
Acid sulfanilic	191,21	280-300 (phân hủy)			+	-	-	-	-
β-naphtol	144,16	121-123			-	-	+	+	+
$NaNO_2$	69,0	271			+++	-	-	-	-
HCl	36,46	-114,2	-85,1	1,639	+++	-	-	-	-
NaOH	40,00	320			+++	-	-	-	-

Bài 15

TỔNG HỢP MỘT THUỐC ĐIỂN HÌNH

Điều chế aspirin (acid acetylsalicylic)

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được nguyên tắc điều aspirin.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

2. Trình bày được cách tinh chế và kiểm tra độ tinh khiết của chế phẩm.

3. Điều chế được aspirin, có $t^{o}nc$ = 133 - 135°C, hiệu suất ≈ 70%.

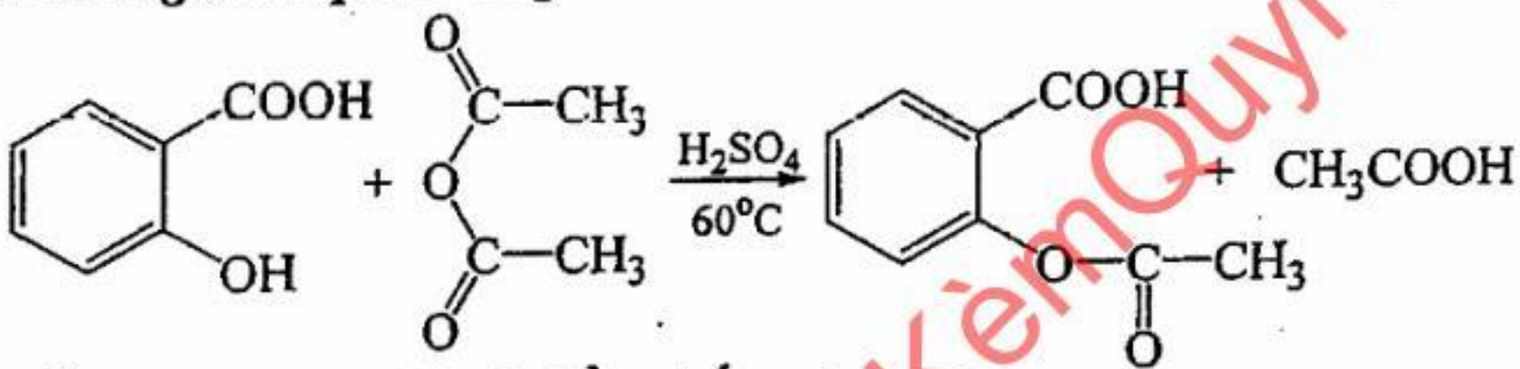
1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Aspirin được tổng hợp lần đầu tiên bởi A. Baeyer năm 1893. Sau đó aspirin đã được nghiên cứu về tác dụng dược lý và đưa vào ứng dụng trong y học làm thuốc hạ nhiệt, giảm đau, chống viêm (do ức chế sinh tổng hợp prostaglandin) từ năm 1915. Aspirin (acid acetylsalicylic) là một chất thuốc thông dụng, riêng thị trường Mỹ, lượng aspirin sử dụng lên tới 10 ngàn tấn/năm.

1.1 Nguyên tắc điều chế aspirin

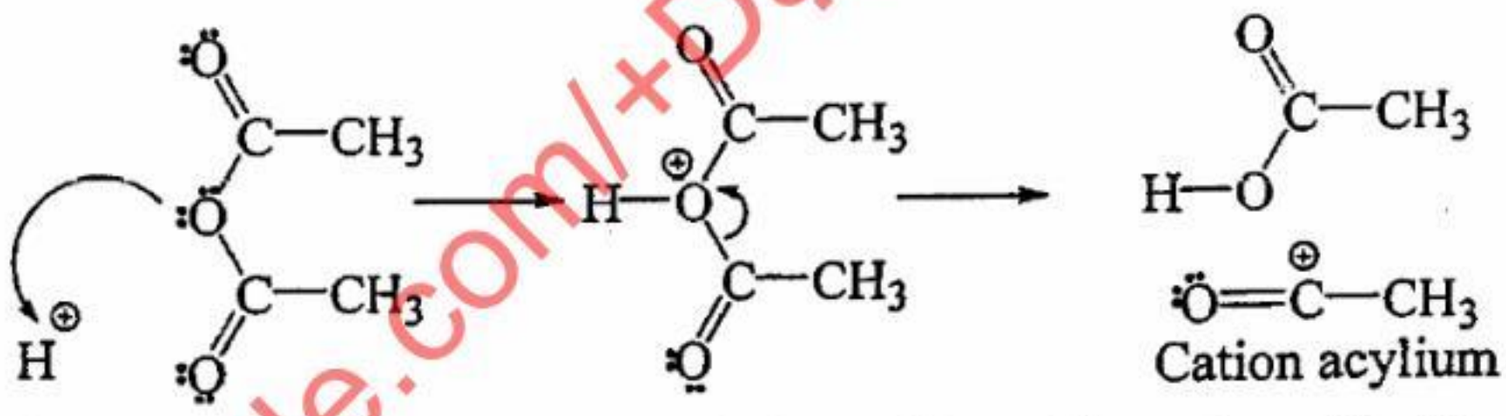
Acyl hoá nhóm chức phenol của acid salicylic bằng anhydrid acetic, với sự có mặt của xúc tác là acid sulfuric, sẽ tạo thành acid acetylsalicylic (aspirin).

- Phương trình phản ứng:

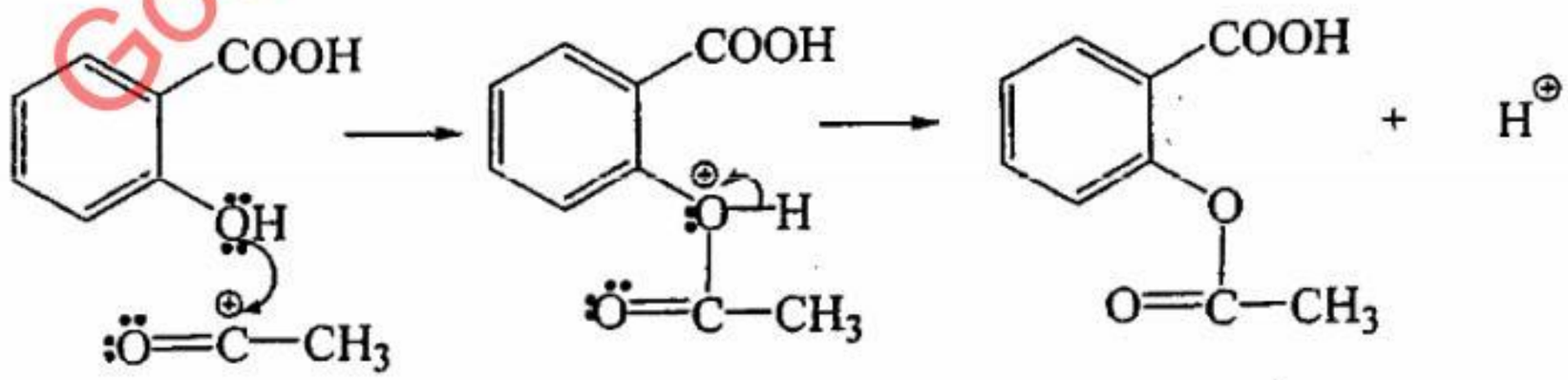


1.2 Cơ chế phản ứng acyl hoá điều chế aspirin

Acid sulfuric là chất xúc tác, tác dụng với anhydrid acetic tạo thành cation acylium:



Sự tấn công của nhóm –OH phenol vào cation acylium của acid salicylic dẫn tới tạo thành ester:



1.3 Nguyên tắc tinh chế aspirin bằng phương pháp kết tinh lại

Phương pháp kết tinh lại là phương pháp đơn giản, thông dụng và kinh tế để tinh chế các sản phẩm là chất rắn. Việc chọn dung môi kết tinh lại thích hợp sao cho chất kết tinh hoà tan trong dung môi khi đun nóng và khi để lạnh có thể kết tinh lại dễ

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

dàng và nhiều nhất là vấn đề quan trọng khi tinh chế sản phẩm bằng phương pháp kết tinh lại.

Để tinh chế aspirin bằng phương pháp kết tinh lại, người ta dựa vào độ tan của aspirin và acid salicylic trong ethanol (acid salicylic tan trong ethanol lạnh tốt hơn so với aspirin, aspirin tan tốt trong ethanol nóng và tủa lại trong ethanol lạnh).

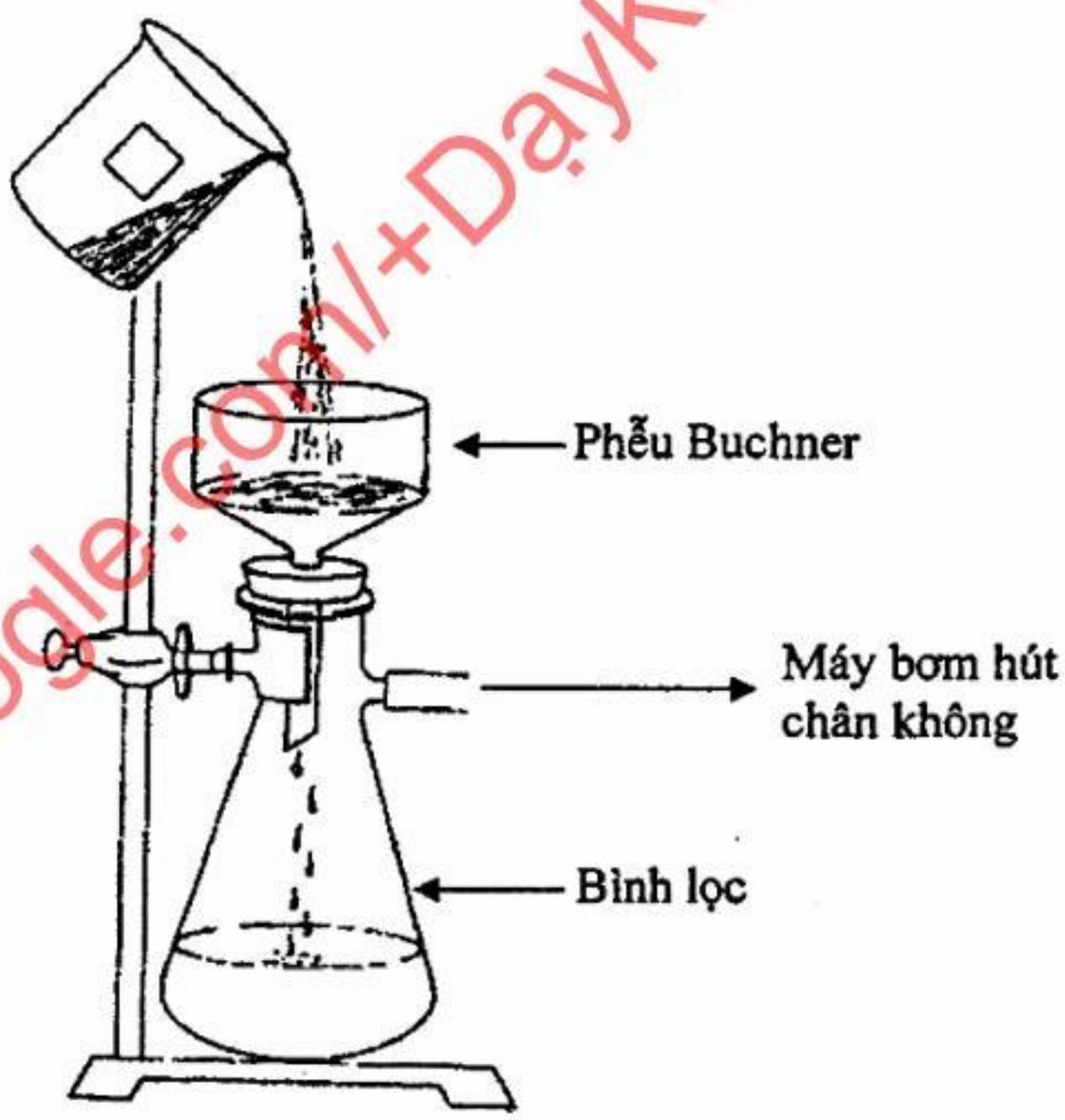
2. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ

2.1 Hoá chất

- Acid salicylic
- Anhydrid acetic
- Ethanol
- Acid sulfuric đặc
- Dung dịch $FeCl_3$ 1%

2.2 Dụng cụ

- Bình cầu dung tích 50ml
- Bát cách thuỷ
- Nhiệt kế
- Phễu thuỷ tinh
- Ống đong
- Đèn cồn
- Phễu lọc Buchner
- Giấy lọc



Hình 16.1 Bộ lọc hút chân không sử dụng phễu lọc Buchner

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các bước tiến hành

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1	Lấy một bình cầu khô, dung tích 50ml, cho vào bình 1g acid (0,006mol) salicylic. Thêm 1,5ml (1,35g; 0.13mol) anhydrid acetic. Khuấy trộn đều hỗn hợp bằng đũa thuỷ tinh.
2	Đặt bình phản ứng vào bát cách thuỷ, kẹp cổ bình cầu vào giá đỡ. Thêm 1 giọt H_2SO_4 đặc. Duy trì nhiệt độ cách thuỷ 60°C trong 15 phút. Thỉnh thoảng khuấy trộn hỗn hợp phản ứng. Acid salicylic tan, aspirin tạo thành kết tinh nhanh.
3	Lấy bình phản ứng ra khỏi bát cách thuỷ, để nguội. Thêm 15ml nước và khuấy mạnh. Lọc hút trên phễu Buchner. Rửa tủa 2 lần bằng nước cất, mỗi lần 5ml nước cất.
4	Tinh chế và kết tinh lại: - Cho sản phẩm thô vào bình cầu dung tích 150ml, thêm 3ml ethanol, rồi đặt trên bát đun cách thuỷ ở 60°C, khuấy trộn cho đến khi aspirin thô tan hết. Thêm 10ml nước 60°C. Khuấy trộn đều hỗn hợp cho tan. Nếu chưa tan hết lại đun nóng trên cách thuỷ cho đến tan hoàn toàn. - Làm lạnh bình, aspirin sẽ kết tinh. Lọc hút trên phễu Buchner. Rửa tủa bằng nước cất cho tới khi dịch lọc không cho màu tím với dung dịch $FeCl_3$ 1% (lấy dịch lọc ở cuống phễu để thử với $FeCl_3$ 1% không lấy dịch lọc dưới bình lọc).
5	Cất sản phẩm vào lọ đựng mẫu, ghi họ và tên, tổ, lớp lên nhãn và dán vào lọ đựng sản phẩm của mình.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày nguyên tắc, cơ chế của phản ứng ester hóa điều chế aspirin?
2. Trình bày cách tinh chế aspirin sau phản ứng?
3. Hãy trình bày cách kiểm tra độ tinh khiết của chế phẩm sau khi tinh chế?

5. CÁC HẰNG SỐ VẬT LÝ VÀ KHẢ NĂNG HOÀ TAN CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM TỔNG HỢP TRONG MỘT SỐ DUNG MÔI

Chất	M	T° nchảy (°C)	T° sôi (°C)	d	Khả năng hoà tan ở nhiệt độ thường				
					H_2O	Alcol	Ether	Aceton	Benzen
Acid salicylic	138	159			+	+++	+++	+++	±
Anhydrid acetic	102	-73	140	1,1	+	+	++	+++	+
Ethanol	46	-117	78,5	0,79	+++				
Aspirin	180	135			±	++	+		±

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 16

TỔNG HỢP MỘT CHẤT THUỐC ĐIỂN HÌNH

Điều chế aspirin (acid acetylsalicylic) (tiếp)

Mục tiêu học tập

1. Trình bày được các phản ứng định tính aspirin, thực hiện được và viết được các phương trình phản ứng định tính aspirin.

2. Xác định được nhiệt độ nóng chảy của aspirin (aspirin tổng hợp được phải có $t^o nc = 133 – 135^oC$), tính được hiệu suất của phản ứng tổng hợp aspirin (hiệu suất phải đạt khoảng 70%).

1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Các phản ứng định tính của aspirin

Aspirin tổng hợp được có các phản ứng đặc trưng sau:

- Cho các phản ứng đặc trưng của nhóm carboxyl (xem lại ở bài thực tập số 5, acid carboxylic, trang 57): Phản ứng với natri carbonat Na_2CO_3 giải phóng $CO_2\uparrow$.

- Cho các phản ứng đặc trưng của nhóm chức ester: Phản ứng thuỷ phân.

1.2 Xác định nhiệt độ nóng chảy của aspirin

- Xác định nhiệt độ nóng chảy của aspirin tổng hợp được bằng phương pháp mao quản (xem lại kỹ thuật xác định nhiệt độ nóng chảy của hợp chất hữu cơ rắn ở bài thực tập số 1, trang 34).

1.3 Tính hiệu suất của phản ứng tổng hợp

Căn cứ vào phương trình phản ứng tổng hợp aspirin:

- Tính toán số mol của mỗi hợp phần tham gia phản ứng. Từ đó xác định được hợp phần nào có số mol dư, hợp phần nào có số mol vừa đủ trong phản ứng. Căn cứ vào số mol của hợp phần có số mol vừa đủ trong phản ứng để tính toán số mol aspirin tương ứng được tạo thành.

- Từ số mol aspirin được tạo thành → tính được số gram aspirin theo lý thuyết.

- Hiệu suất của phản ứng tổng hợp $H_{aspirin}$ được tính như sau:

$H_{aspirin}$ = số gram aspirin tổng hợp được/số gram aspirin theo lý thuyết x 100%

3. QUI TRÌNH THỰC HÀNH

STT	Các bước tiến hành
1	**Sấy khô sản phẩm** Cho aspirin tổng hợp được từ lọ đựng mẫu vào một đĩa petri có đường kính 8 -10cm, dùng đũa thuỷ tinh dàn đều aspirin khắp mặt đĩa, tránh để aspirin dồn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

	tụ lại một góc. Đặt vào tủ sấy, sấy ở 60°C dưới áp suất thường, trong 30 phút.
2	**Cân, tính hiệu suất** Sau 30 phút lấy ra cân và tính hiệu suất. Hiệu suất phản ứng tổng hợp aspirin thường đạt khoảng 70%.
3	**Làm phản ứng định tính aspirin** 3.1 Cho vào một ống nghiệm to 2ml nước cất, 0,1g aspirin và khoảng 0,5g Na_2CO_3. Đậy nhanh nút có ống dẫn khí, đầu ống dẫn khí nhúng ngập vào một ống nghiệm có chứa 1ml nước vôi trong. Quan sát, nhận xét, giải thích hiện tượng xảy ra. Viết phương trình phản ứng.
	3.2 Cho vào ống nghiệm 0,1g aspirin, thêm 2ml dung dịch NaOH 2N. Đun sôi nhẹ cách lưới 3 phút, vừa đun vừa lắc. Để nguội, trung hoà bằng HCl 2N. Thêm vào ống nghiệm 2-3 giọt dung dịch $FeCl_3$ 1%. Quan sát, nhận xét, giải thích hiện tượng xảy ra. Viết phương trình phản ứng.
4	**Xác định nhiệt độ nóng chảy của aspirin tổng hợp được** 4.1 Lấy một mao quản thuỷ tinh đường kính khoảng 1 mm, dài 4-5cm, đem hàn kín một đầu bằng cách hơ lên ngọn lửa đèn cồn. Nghiền aspirin đã được sấy khô thành bột mịn.
	4.2 Cho aspirin đã được nghiền mịn vào mao quản. Chiều cao của cột chất rắn trong mao quản khoảng 2-3mm là thích hợp.
	4.3 Cố định mao quản vào nhiệt kế sao cho phần chứa aspirin nằm ngang với bầu thuỷ ngân của nhiệt kế.
	4.4 Đặt nhiệt kế có buộc mao quản chứa chất khảo sát vào ống Thiele có chứa dầu parafin. Đun nóng ống Thiele, theo dõi và ghi lại nhiệt độ nóng chảy của Aspirin. Tiến hành đo hai lần lấy kết quả trung bình. Aspirin tổng hợp được phải có nhiệt độ nóng chảy từ 133 - 135°C.

4. CÂU HỎI LƯỢNG GIÁ

1. Trình bày cách tính hiệu suất của phản ứng tổng hợp aspirin?
2. Trình bày các phản ứng định tính aspirin?
3. So sánh kết quả xác định nhiệt độ nóng chảy của aspirin tổng hợp được với nhiệt độ nóng chảy của aspirin theo tài liệu, nếu có sự khác biệt hãy giải thích tại sao?

TRƯỜNG ĐẠI HỌC THÀNH ĐÔ

KHOA Y - DƯỢC

THỰC TẬP HÓA PHÂN TÍCH

DÙNG CHO ĐÀO TẠO DƯỢC SỸ ĐẠI HỌC

LƯU HÀNH NỘI BỘ

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

TRƯỜNG ĐẠI HỌC THÀNH ĐÔ

KHOA Y – DƯỢC

THỰC TẬP

HÓA PHÂN TÍCH

DÙNG CHO ĐÀO TẠO DƯỢC SỸ ĐẠI HỌC

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

LƯU HÀNH NỘI BỘ

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

LỜI NÓI ĐẦU

Học kỳ 4 và học kỳ 5 sinh viên Dược học môn Hoá phân tích bao gồm Hoá phân tích 1 và Hoá phân tích 2. Sinh viên phải đạt mục tiêu học tập của thực tập Hoá phân tích là:

1-Làm đúng các thao tác định lượng đo thể tích và đo khối lượng.

2-Thực hiện được phép định lượng đo thể tích và đo khối lượng. Tính được kết quả.

3-Thực hiện được: Phép đo pH, sắc ký giấy, sắc ký lớp mỏng, sắc ký trao đổi ion, chuẩn độ đo thế. Định tính và định lượng một chất bằng phwong pháp chiết đo quang phổ UV-VIS. Thao tác được (có sự hướng dẫn) sắc ký khí và HPLC.

Quyển thực tập này gồm 16 bài thực tập Hoá phân tích 1, một số bài tập, câu hỏi ôn tập dùng cho Hoá phân tích 1 và 10 bài thực tập Hoá phân tích 2. Trong mỗi bài thực tập có nêu mục tiêu, tóm tắt nguyên tắc lý thuyết, qui trình thực hành và câu hỏi lượng giá. Phần qui trình thực hành của Hoá phân tích 1 trình bày dưới dạng bảng kiểm (check list) để sinh viên có thể tự kiểm tra các giai đoạn cần tiến hành.

GVC Trần Tích biên soạn 16 bài thực tập Hoá phân tích 1, một số bài tập, câu hỏi ôn tập dùng cho Hoá phân tích 1; GVC Nguyễn Văn Tuyền biên sạon bài HPLC; GVC Trần Tích và Thạc sỹ Nguyễn Thị Kiều Anh biên soạn 9 bài thực tập Hoá phân tích 2 còn lại. Chúng tôi xin tiếp nhận và hoan nghênh mọi ý kiến đóng góp của các bạn đồng nghiệp và sinh viên để sửa chữa bổ sung nhằm hoàn thiênj cho quyển thực tập này trong lần biên soạn sau.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Phần thứ nhất:
THỰC TẬP HOÁ PHÂN TÍCH 1

Bài 1.

DỤNG CỤ VÀ ĐỘNG TÁC ĐỊNH LƯỢNG THỂ TÍCH
HIỆU CHÍNH DỤNG CỤ ĐONG ĐO THỂ TÍCH

1.Mục tiêu:

1) Biết được độ chính xác của 3 loại dụng cụ đo thể tích chính xác hay dùng. buret, pipet, bình định mức.
2) Chuẩn bị và thao tác sử dụng được 3 loại dụng cụ trên.
3) Hiệu chính được thể tích 3 dụng cụ trên trước khi định lượng.

2.Các dụng cụ đo thể tích chính xác:

2.1.Buret:

2.1.1.Buret dùng để đo thể tích chính xác khác nhau của chất lỏng. Nó thường là những ống thuỷ tinh hình trụ rất đều và chia độ chính xác tới 1/10, 1/20, 1/50, 1/100 ml tuỳ theo yêu cầu sử dụng bán hay vi phân tích (xem hình 1).



Hình 1 Buret

2.1.2.Chuẩn bị và sử dụng:

-Kiểm tra khoá buret: Khoá buret cần kín, trơn. Nếu khoá hở và xít, phải bôi một lớp mỏng vazơlin (tránh bôi vào lỗ khoá).

-Buret phải sạch và khô: Nếu buret sạch thì đổ chất lỏng qua không đính lại một giọt nào trên thành ống. Nếu buret còn ướt mà cần sử dụng ngay, người ta phải tráng buret 2 lần bằng một ít dung dịch cần đo.

-Phải đuổi hết bọt khí ở phần dưới buret gần khoá bằng cách mở khoá cho chất lỏng chảy mạnh qua buret, nếu bọt vẫn còn thì nhúng đầu nhỏ của buret vào dung dịch, mở khoá, hút ngược dung dịch lên.

-Tiến hành định lượng: Đổ dung dịch lên quá vạch số 0 của buret, tay trái mở khoá cho dung dịch chảy từ từ tới khi phần dưới (nếu dung dịch không màu) hay phần trên (nếu dung dịch có màu) của mặt khum tiếp xúc với vạch 0, khi đọc phải để mắt cùng chiều cao với mặt khum và để buret thật thẳng.

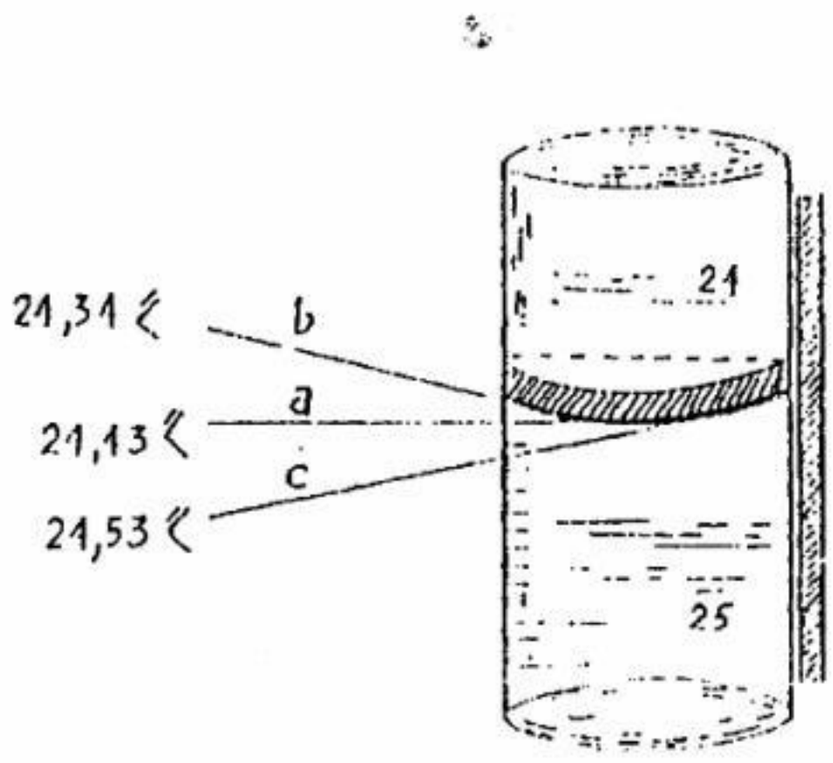
Muốn nhìn mặt khum được rõ hơn, để sau buret một miếng bìa trắng (nửa dưới màu đen), dải đen để dưới cách mặt khum khoảng 1mm; do phản chiếu, mặt khum sẽ hoá đen (xem H.2).

Cho dung dịch chảy từ buret xuống không được quá nhanh, vì khi chảy nhanh dung dịch không chảy xuống hết sẽ dính lại ở thành buret. Kết quả không chính xác. Yêu cầu cần phải điều chỉnh để lấy được 1 giọt hay nửa giọt từ buret.

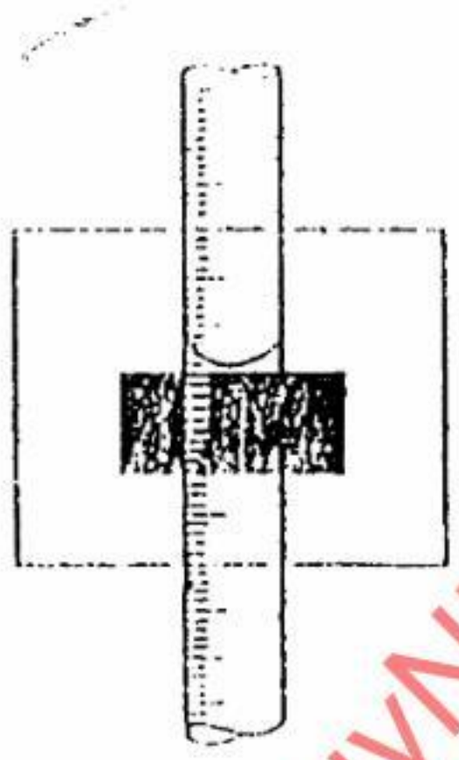
Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Mỗi lần định lượng, nhất thiết phải để mức của dung dịch trong buret bắt đầu từ số 0, tức là luôn luôn chỉ dùng một phần của buret, khi đó các sai số do chia vạch trên buret sẽ bù nhau tốt nhất.

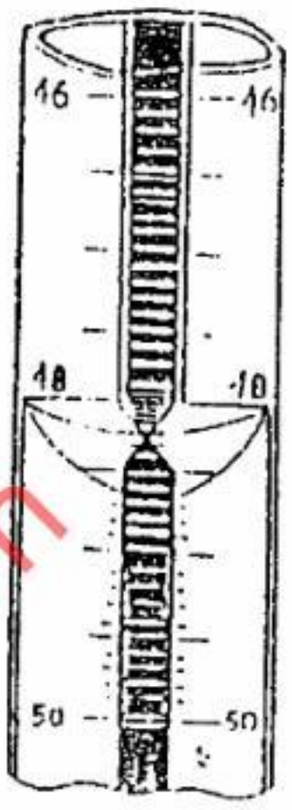
Khi kết thúc định lượng, phải cho chảy hết dung dịch, rửa sạch buret.



Hình 2 Đọc thể tích trên buret



Dùng bia trắng đen đọc thể tích trên buret

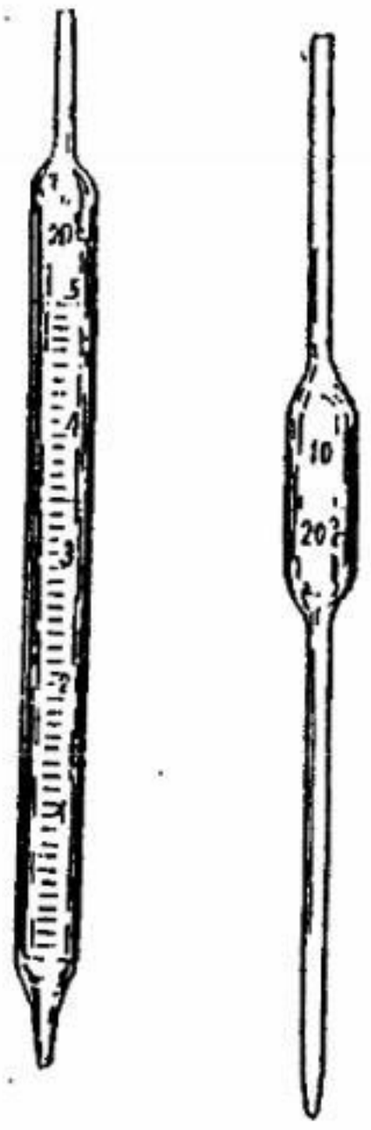


Buret có dải màu

2.2.*Pipet*: Dùng để lấy một thể tích chính xác nào đó của dung dịch.

Có nhiều loại pipet chính xác, có loại là ống thuỷ tinh có bầu 1 vạch hay 2 vạch hoặc loại pipet thẳng chia làm nhiều vạch 1/10; 1/20; 1/50; 1/100 ml... sai số tuyệt đối của các pipet thường là ± (0,01→0,05 ml) (Xem H.3.).

Khi sử dụng, trước tiên phải rửa pipet sạch hết các chất bẩn, dầu, mỡ... bằng nước rửa thích hợp, sau đó bằng núoc cất. Trước khi lấy dung dịch, cần tráng trước hai lần bằng chính dung dịch đó, sau đó cầm phần trên của pipet bằng ngón tay cái và ngón tay trỏ, cắm sâu đầu dưới của pipet vào dung dịch khoảng 2cm (để nông quá, chất lỏng có thể sộc lên miệng), hút từ từ cho đến khi mặt dung dịch lên quá vạch trên gần 2 cm, bịt nhanh miệng pipet bằng ngón tay trỏ khô và hé mở một ít để dung dịch chảy chậm đến khi phần dưới cuả mặt khum đến ngang với vạch (vạch trên nếu là pipet 2 vạch); khi ấy đưa ngang pipet vào bình nón đã chuẩn bị sẵn, tựa đầu pipet vào thành bình , cầm thẳng đứng pipet rồi cho chất lỏng chảy ra từ từ tới vạch dưới (với pipet 2 hoặc nhiều vạch) thì dừng lại. Với pipet một vạch thì cho đến hết (nhưng không thổi giọt cuối cùng còn đọng lại ở đầu pipet. Để tránh làm hỏng dung dịch, không nên nhúng thẳng pipet vào cả chai hoặc lọ đựng dung dịch mà thường rót một phần ra cốc có mỏ khô và sạch rồi mới hút bằng pipet.



Hình 3 · Pipet

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Tuyệt đối không dùng pipet để hút những dung dịch acid đặc, kiềm đặc, chất độc, chất bay hơi... Trong trường hợp này phải dùng quả bóp cao su nối với pipet để hút dung dịch, hoặc dùng buret để lấy thể tích chính xác tương ứng với pipet.

2.3.Bình định mức:

Dùng để pha chế các dung dịch với một thể tích chính xác nào đó. Đó là những bình cầu cổ dài, hẹp, có vạch ngấn với các thể tích chính xác khác nhau: 10ml, 25ml, 50ml, 100ml, 1 lit, 2 lit... (xem H.4.). Sai số tuyệt đối của các bình này đạt từ ± (0,01-1) ml tuỳ theo các loại khác nhau.

Bình định mức phải đươc rửa sạch trước khi dùng bằng nước cất, không được rửa, tráng bằng dung dịch định lượng như trường hợp buret và pipet.

Khi gặp một chất dễ tan, cho chất này vào bình qua một cái phễu nhỏ, thêm một ít nước, lắc cho tan, thêm nước đến vạch ngấn, lắc đều. Nếu là chất khó tan phải hoà tan trước ở một cốc có mỏ, rồimới rót sang bình định mức (nhớ tráng sạch cốc bằng nước cất và đổ cả sang bình).

Chú ý không rót thẳng dung dịch nóng hoặc lạnh vào bình định mức. Đối với các chất khi pha phát nhiệt hoặc thu nhiệt ta phải pha trước ở cốc có mỏ, đợi cho nhiệt độ trở về nhiệt độ phòng rồi mới rót vào bình định mức. Không dùng bình định mức để đựng lâu các dung dịch thử nhất là với các dung dịch kiềm.



Hình 4
Bình định mức

3.Các dụng cụ đo thể tích không chính xác:

Trong thực hành định lượng thể tích, ngoài các dụng cụ đo chính xác, còn sử dụng một số dụng cụ không chính xác như: cố có mỏ, bình nón, ống đong... Các dụng cụ này để đựng hoặc lấy các thể tích dung dịch không cần chính xác lắm. Những dụng cụ này cũng cần được rửa sạch trước khi sử dụng. Tuỳ mục đích sử dụng có thể chỉ rửa bằng nước cất hoặc tráng rửa bằng các dung dịch. Cầm bình nón định lượng bằng 3 ngón tay: ngón cái, ngón trỏ và ngón giữa.

4.Hiệu chỉnh dụng cụ đong đo thể tích chính xác:

Các dụng cụ đong đo thể tích chính xác thường được đánh dấu, chia vạch ở nhiệt độ 20°C, nhưng do kỹ thuật sản xuất nên không tránh khỏi sai số, vì vậy cần kiểm tra dung tích các dụng cụ đó trước khi sử dụng.

Muốn kiểm tra, cân một dung tích nhất định nước cất đã ghi trên dụng cụ, thêm vào một số hiệu chỉnh đã tính sẵn ở nhiệt độ tương ứng (xem bảng 1), ta được dung tích thực của dụng cụ.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bảng 1.

Nhiệt độ	Hiệu chỉnh về sự thay đổi khối lượng riêng của nước theo nhiệt độ	Hiệu chỉnh về sự cân trong không khí	Hiệu chỉnh về sự thay đổi dung tích của bình theo nhiệt độ	Tổng số các hiệu chỉnh	1000-(A+B+C)
	A	B	C	A+B+C	
15	0.87	1,07	0,13	2,07	997,93
16	1,03	1,07	0,10	2,20	997,80
17	1,20	1,07	0,08	2,35	997,65
18	1,38	1,06	0,05	2,49	997,51
19	1,57	1,06	0,02	2,66	997,34
20	1,77	1,05	0,00	2,82	997,18
21	1,98	1,05	-0,03	3,00	997,00
22	2,20	1,05	-0,05	3,20	996,80
23	2,43	1,04	-0,08	3,39	996,61
24	2,67	1,04	-0,10	3,61	996,39
25	2,92	1,03	-0,13	3,82	996,18
26	3,18	1,03	-0,15	4,06	995,94
27	3,43	1,03	-0,18	4,30	995,70
28	3,73	1,02	-0,20	4,55	995,45
29	4,02	1,02	-0,23	4,81	995,19
30	4,32	1,01	-0,25	5,08	994,92

Số hiệu chỉnh tính sẵn bao gồm:

-Hiệu chỉnh về sự thay đổi tỷ trọng của nước theo nhiệt độ (A)

-Hiệu chỉnh về sự cân bằng trong không khí (B). Thể tích của lượng nước đã cân lớn hơn thể tích của các quả cân nhiều. Theo nguyên lý Acximet, các quả cân mất trọng lượng ít hơn nước, do đó phải hiệu chỉnh.

-Hiệu đính về sự co dãn của dụng cụ theo nhiệt độ (C). Dụng cụ thuỷ tinh dãn nở, dưới 20°C, dung tích nhỏ hơn, trên 20°C, dung tích lớn hơn dung tích danh nghĩa.

Thí dụ: hiệu chỉnh một pipet 10ml: lấy 10ml nước cất bằng pipet, cân trên cân phân tích ở 25°C được 9,98g. Tra bảng hiệu chỉnh ta thấy ở 25°C, 10ml nước có khối [illegible] 9,96gam. Vậy khối lượng 10ml lấy từ pipet lớn hơn 9,98-9,96=0,02 gam về thể [illegible] coi như 0,02ml, do đó pipet 10ml này thực chất có dung tích 10,02ml.

5.Qui trình thực hành

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Quan sát, nhận biết các loại dụng cụ: buret, pipet, bình định mức, bình nón, cốc có mỏ, ống đong		
2	Rửa buret, kiểm tra bôi trơn ở ổ khoá buret. Đổ dung dịch vào buret (dùng nước cất), điều chỉnh dung dịch đến vạch 0, cho dung dịch chảy xuống từng dòng, từng giọt, nửa giọt.		
3	Tập lấy pipet (dùng nước cất)		
4	Tập lắc bình nón (dùng nước cất)		
5	Tập động tác định lượng: phối hợp lắc bình nón và cho dung dịch từ buret xuống (yêu cầu lắc bình xoay tròn, nghiêng 10-15°, không có tiếng kêu róc rách, điều chỉnh		

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

	lấy được từng dòng, từng giọt, nửa giọt dung dịch từ buret xuống.		
6	Hiệu chính thể tích của một pipet chính xác. Báo cáo kết quả hiệu chính vào sổ.		
7	Làm mẫu các thao tác cho cán bộ phòng kiểm tra trước khi ra về		

6.Câu hỏi lượng giá:

6.1. phải dùng dụng cụ nào để đong, đo thể tích chính xác, để pha dung dịch có nồng độ chính xác.

6.2. Những điều cần chú ý khi sử dụng pipet, buret, bình định mức.

6.3. Căn cứ vào cách hiệu chính pipet, hãy nói cách hiệu chính buret và bình định mức.

6.4. Khi khoá buret bị hở hoặc xít, ta phải làm gì ? Làm thế nào để không bị tắc khoá? Nếu bị tắc hãy nêu cách xử lý khắc phục.

6.5. Người có thói quen dùng tay vuốt đầu dưới của pipet như thế có được không tại sao ?

6.6. Thể tích đọc được trên buret (sau khi định lượng) ít nhất phải bằng [redacted] để sai số tỷ đối khi đọc không quá 0,1%. Biết sai số tỷ đối của buret là 0,0[redacted]

Bài 2.

PHƯƠNG PHÁP KHỐI LƯỢNG: ĐỊNH LƯỢNG CLORID VÀ SUNFAT

1.Mục tiêu:

1.1. Nêu được nguyên tắc của phương pháp phân tích khối lượng.

1.2. Làm được động tác: kết tủa, lọc tủa, rửa tủa, sấy, nung và cân đúng yêu cầu kỹ thuật. Thiết lập được công thức tính kết quả.

1.3. Xác định được hàm lượng clorid và sunfat trong mẫu phân tích.

2.Định lượng clorid:

Cho thừa dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch Cl^- cần xác định, sẽ có tủa bạc clorid. Phương trình phản ứng như sau:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Lọc lấy kết tủa AgCl, rủa tủa, đem sấy đến khối lượng không đổi, cân lượng AgCl trên cân phân tích, từ khối lượng cân ta tính ra hàm lượng clorid trong mẫu xác định.

(Để xác định đượng lượng AgCl, ta dụng 2 giấy lọc có cùng độ mịn, gấp làm 4, cắt 1 phần nhọn của giấy sâu khoảng 1 cm, sau đó đem cân khối lượng từng giấy. Giả sử khối lượng giấy cắt cân được m_1 g, giấy lọc không cắt cân được m_2 g. Sau đó lồng 2 giấylọc vào nhau, giấy lọc cắt để ngoài, rồi đặt trên phễu để lọc lấy tủa. Khi sấy kết tủa ta sấy cả 2 giấy, rồi đem cân từng giấy. Giả sử giấy lọc cắt cân được m_3 g, giấy lọc không cắt có cả tủa cân được m_4 g, khi ấy khối lượng tủa AgCl sẽ là $(m_4-m_2-m_3+m_1)$ gam).

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Chú ý:

-Tủa AgCl không bền, để ra ánh sáng bị phân huỷ thành Ag (lúc đầu tủa hoá tím sau đen dần), vì vậy không nên để tủa lâu ở ánh sáng khuyếch tán hoặc tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng, tốt nhất nên bọc cốc đựng tủa bằng một tờ giấy đen.

-Ở 300°C, AgCl cũng bị phân huỷ và mất Clo, do đó khi sấy không nên để nhiệt độ quá 130°C.

-Nếu có chén lọc thuỷ tinh số 3 hay số 4 thì không cần dùng giấy lọc. Ta chỉ cần xác định khối lượng của chén lọc (đã được sấy đến khối lượng không đổi), sau đó lắp chén vào bình hút chân không để lọc lấy tủa, rửa tủa, sấy cả chén lọc và tủa rồi đem cân. Từ đó tính kết quả.

3.Định lượng sunfat:

Khi thêm một dung dịch $BaCl_2$ dư vào dung dịch sunfat cần xác định, sẽ có tủa $BaSO_4$ theo phương trình phản ứng:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$$

Lọc lấy tủa, rửa tủa, sấy khô, nung tủa đến khối lượng không đổi, đem cân trên cân phân tích, từ đó tính ra hàm lượng của sunfat có trong mẫu.

Chú ý rằng $BaSO_4$ có tan một ít trong acid đặc vì thế nên kết tủa ở môi trường acid nhẹ. Để làm cho hạt tủa to, không bị chui qua giấy lọc, cần phải kết tủa trong điều kiện đun nóng, dung dịch loãng và ngâm tủa lâu trong dung dịch mẹ (quá trình làm muối). Khi nung tủa không được để nhiệt độ cao vượt quá 800°C vì ở 1400°C $BaSO_4$ bị phân huỷ theo phương trình:

$$BaSO_4 \xrightarrow{1400°C} BaO + SO_3$$

4.Qui trình thực hành:

4.1.Định lượng clorid

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Lấy chính xác một lượng mẫu sao cho lượng Cl^- khoảng 0,15g vào cốc 250ml, thêm 70 ml nước cất, 15ml HNO_3 2N. Cho cốc vào bình cách thuỷ		
2	Dùng đũa thuỷ tinh vừa khuấy mạnh, vừa cho từ từ khoảng 50ml $AgNO_3$ 0,1N (thừa ~10% so với Cl^-). Đun cách thuỷ tiếp 1 giờ (thỉnh thoảng khuấy mạnh). Sau đó để yên ở chỗ tối từ 3-5 giờ. Lấy ra thử xem đã tủa hoàn toàn chưa (nếu chưa phải làm động tác kết tủa thêm).		
3	Chuẩn bị 2 giấy lọc như nêu trên. Dùng đũa thuỷ tinh rót nước trong trên tủa vào phễu có giấy lọc, rửa tủa vài lần bằng HNO_3 2N nóng, chuyển tủa sang giấy lọc và rửa bằng HNO_3 2N, sau đó rửa bằng nước cất.		
4	Để giấy lọc và tủa chảy hết nước, đem sấy ở 130°C trong 2 giờ, để giấy lọc và tủa nguội trong bình hút ẩm, sau đó cân. Lại sấy và cân đến khối lượng không đổi. Xác định khối lượng AgCl.		
5	Lập công thức, tính kết quả %Cl^- trong mẫu, báo vào sổ.		

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

4.2.Định lượng sunfat

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Lấy chính xác một lượng mẫu sao cho lượng sunfat khoảng 0,15-0,20 gam vào cốc 250ml, thêm 100ml nước cất, 0,5ml HCl đặc. Đặt trên đèn cồn hay bếp điện (có lót lưới).		
2	Đun sôi. Vừa khuấy vừa cho từ từ dung dịch $BaCl_2$ 0,5N vào đến khi dư khoảng 10% so với sunfat. Đun sôi thêm lại vài phút. Để lắng, kiểm tra xem tủa hoàn toàn chưa. Đun cách thuỷ (thỉnh thoảng khuấy đều) 1 giờ, để lắng.		
3	Gạn nước trong ở trên tủa qua một phễu có giấy lọc không tro (giấy băng xanh). Rửa gạn vài lần bằng nước cất, sau đó chuyển hoàn toàn tủa sang phễu. Rửa tiếp tủa trên phễu 2 lần bằng dung dịch $NH_4NO_3$1%.		
4	Để giấy lọc, tủa chảy hết nước, đem cả phễu và giấy lọc có tủa sấy ở 100°C đến khi giấy còn hơi ẩm (khoảng 15-20 phút) nhấc giấy lọc có tủa ra khỏi phễu, gập lại theo hình chóp và đặt vào trong một chén nung đã nung đến khối lượng không đổi.		
5	Đặt chén nghiêng ở bếp điện và đốt cho giấy lọc cháy thành than (nhưng không cháy thành ngọn lửa), sau đó đem nung chén nung có tủa ở 600-700°C trong khoảng 25 phút. Lấy chén nung ra để nguội trong bình hút ẩm, sau đó đem cân. Lại nung tiếp và cân đến khối lượng không đổi. Xác định khối lượng $BaSO_4$.		
6	Lập công thức tính $\%SO_4^{2-}$ trong mẫu. Báo kết quả vào sổ.		

5.Câu hỏi lượng giá:

5.1. Tại sao khi kết tủa phải đun nóng dung dịch ? Phải cho thuốc thử thừa ? Phải đun cách thuỷ, khuấy đều thêm một thời gian ?
5.2. Làm thế nào để biết rằng Cl^- và SO_4^{2-} đã tủa hoàn toàn ?
5.3. Những điểm cần chú ý khi lọc, rửa, sấy AgCl ?
5.4. Thế nào là sấy và nung đến khối lượng không đổi ?
5.5. Tại sao phải để nguội trong bình hút ẩm trước khi cân ?
5.6. Khi rửa tủa, với cùng thể tích nước rửa, nên rửa làm nhiều lần hay ít lần ? Tại sao?
5.7. Thiết lập công thức tính kết quả trong 2 định lượng trên.
5.8. Để định lượng Ca trong đá vôi, ta cân 0,4116 gam đá vôi, hoà tan bằng HCl rồi kiềm hoá bằng NH_4OH. Kết tủa Ca^{++} dưới dạng CaC_2O_4 bằng $(NH_4)_2C_2O_4$. Lọc, rửa tủa, nung thành CaO cân được 0,2302g. Viết phương trình các phản ứng xảy ra. tính thừa số chuyển F và % Ca trong đá vôi.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 3

PHƯƠNG PHÁP ACID-BASE
Pha dung dịch chuẩn acid oxalic
Pha dung dịch chuẩn Natri hydroxyt
Định lượng dung dịch acid hydroclorid.

1.Mục tiêu:

1- Biết được hai cách pha dung dịch chuẩn: pha từ chất gốc và chất không thoả mãn chất gốc

2- Pha được 2 dung dịch chuẩn: $H_2C_2O_4$ và NaOH có nồng độ chính xác theo yêu cầu.

3- Xác định được nồng độ dung dịch HCl bằng phương pháp chuẩn độ acid-base.

1.Pha dung dịch chuẩn $H_2C_2O_4$ 0,1N

$H_2C_2O_4.2H_2O$ tinh khiết là một chất thoả mãn yêu cầu của một chất gốc, vì thế, từ các công thức biểu diễn về nồng độ, ta có thể tính toán tìm lượng hoá chất và cân trên cân phân tích, pha trong một thể tích chính xác ta sẽ được dung dịch chuẩn có nồng độ theo yêu cầu. Thí dụ: để pha 100ml0 dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1N ta tính toán như sau:

Biết:

$$E_{H_2C_2O_4.2H_2O} = \frac{M}{2} = 63,03$$

Từ công thức:

$$N = \frac{m}{E.V}.100$$

để pha 100ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1N cần

$$m = \frac{0,1.63,03.100}{1000} = 0,6303$$

do đó ta chỉ cần cân chính xác 0,6303 g $H_2C_2O_4.2H_2O$ đem hoà tan trong nước cho đủ 100ml0 ta sẽ được dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1N. Trong trường hợp giá trị cân thực (m_{th}) khác với giá trị 0,6303 (m_{lt}) ta tính hệ số hiệu chính:

$$K_{hc} = \frac{m_{th}}{m_{lt}}$$

khi đó nồng độ thực của dung dịch pha được sẽ là $0,1.K_{hc}$

3. Pha dung dịch NaOH 0,1N , NaOH là một chất dễ hút nước và bị cacbonat hoá do CO_2 của không khí vì thế NaOH không thoả mãn chất gốc. Cho nên chỉ có thể pha một dung dịch NaOH có nồng độ xấp xỉ 0,1N, sau đó dùng một phép định lượng với một dung dịch chuẩn khác đã biết nồng độ, từ đó tính ra nồng độ chính xác của NaOH.

Trước khi pha dung dịch NaOH, ta thường loại phần cacbonat hoá của NaOH bằng cách rửa nhanh NaOH với một ít nước cất, phần cacbonat ở bên ngoài sẽ tan ra, ta bỏ đi, phần NaOH còn lại coi như đã loại hết Na_2CO_3.

Nếu NaOH bị cacbonat hoá nhiều, khi ấy phải loại bỏ bằng 2 cách sau;

-Hoà tan NaOH bị cacbonat hoá nhiều bằng nước cất trong một ống hình trụ cao đậy kín, để yên một thời gian, khi đó Na_2CO_3 sẽ kết tủa lắng xuống, lấy dung dịch

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

NaOH không có Na_2CO_3 ở trên (muốn Na_2CO_3 kết tủa nhanh có thể đun cách thuỷ vài giờ trước khi để lắng).

-Hoà tan NaOH trong nước cất đun sôi để nguội, thêm một ít nước sữa vôi. Đạy kín bình, lắc kỹ 1-2 giờ. Để yên vài ngày ta sẽ được cặn tủa là $CaCO_3$ và $Ca(OH)_2$ thừa, phần dung dịch trong là dung dịch NaOH.

Để xác định nồng độ dung dịch NaOH pha gần đúng, trong bài này ta dùng dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1 N dựa trên phản ứng:

$$2NaOH + H_2C_2O_4 = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

Đây là một phản ứng giữa một acid yếu và một base mạnh nên dùng chỉ thị là phenol phtalein để nhận ra điểm tương đương. Nồng độ dung dịch NaOH được tính theo công thức:

$$N_{NaOH} = \frac{V_{oxalic} \cdot N_{oxalic}}{V_{NaOH}}$$

4.Định lượng dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH:

Đay là một định lượng acid mạnh bằng base mạnh dựa trên phản ứng:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

Ta có thể dùng chỉ thị phenol phtalein hoặc heliatin để nhận ra điểm tương đương. Nồng độ g/l của dung dịch HCl được tính theo công thức:

$$P_{g/l} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{V_{HCl}} . E_{HCl}$$

5.Qui trình thực hành:

5.1.Pha dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1 N

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Tính số gam $H_2C_2O_4.2H_2O$ cần để pha 100ml0 dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1N. m_{lt} =		
2	Cân chính xác m_{th} = gam $H_2C_2O_4.2H_2O$, hoà tan vào cốc có mỏ với một ít nước, sau đó chuyển sang bình định mức 100ml0, thêm nước cho tới vạch, lắc kỹ.		
3	Tính hệ số K_{hc} và N_{th} của dung dịch $H_2C_2O_4$.		

5.2.Pha 100ml dung dịch NaOH ~ 0,1N. Xác định lại nồng độ

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Tính số gam NaOH cần lấy để pha 100ml dung dịch NaOH ~ 0,1N.		
2	Cân trên cân kỹ thuật lượng NaOH tính được, cho vào cốc có mỏ, rửa nhanh với một ít nước, bỏ nước. Phần NaOH còn lại thêm nước hoà tan thành khoảng 100ml, được dung dịch NaOH ~ 0,1N.		
3	Đổ dung dịch NaOH ~ 0,1N lên trên buret.		
4	Lấy chính xác 10ml00 $H_2C_2O_4$ 0,1N vào bình nón, thêm 1-2 giọt chỉ thị phenol phtalein. Rỏ dung dịch NaOH xuống đến khi xuất hiện màu hồng nhạt. Ghi thể tích dung dịch NaOH đã dùng.		
5	Tính nồng độ chính xác của dung dịch NaOH		

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

5.3.Định lượng HCl bằng NaOH:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch HCl cần định lượng lên trên buret.		
	Lấy chính xác 10ml00 dung dịch NaOH vừa xác định nồng độ ở trên vào bình nón, thêm 2 giọt chỉ thị heliantin.		
2	Rỏ dung dịch HCl xuống cho đến khi màu chuyển từ vàng sang đỏ cam. Ghi thể tích HCl đã dùng.		
3	Tính nồng độ g/l của dung dịch HCl.		

6.Câu hỏi lượng giá:

6.1. Tại sao không thể pha trực tiếp dung dịch NaOH chuẩn từ NaOH viên ?

6.2. Khi chuẩn độ NaOH bằng $H_2C_2O_4$ có thể dùng chỉ thị methyl da cam như trường hợp chuẩn độ giữa NaOH và HCl được không ? Tại sao ?

6.3. Khi chuẩn độ giữa NaOH với HCl, nếu để dung dịch NaOH ở trên buret thì nên dùng chỉ thị là phenolphtalein hay methyl da cam.

6.4. Cân 0,1570g $H_2C_2O_4.2H_2O$ tinh khiết, hoà tan trong nước và chuẩn độ hết 21,00ml dung dịch KOH. Tính nồng độ đương lượng, nồng độ Pg/l của dung dịch KOH.

6.5. Cân 10,00g HNO_3 đặc, pha vào bình định mức 500ml. Lấy 25ml00 dung dịch này đem định lượng hết 28,90ml NaOH 0,1000N. Tính nồng độ đương lượng, nồng độ g/l, nồng độ % (kl/T^2) của dung dịch HNO_3 vừa pha được. tính nồng độ % (kl/kl) của dung dịch HNO_3 đặc.

6.6. Tính sai số chuẩn độ NaOH 0,1N bằng dung dịch HCl 0,1N gây ra do sử dụng các dụng cụ đo thể tích là buret và các pipet 20ml00, 10ml00, 5ml00, 2ml00 để hút dung dịch. Biết các sai số tuyệt đối của các pipet là ± 0,02ml và của buret là ± 0,03ml. Nếu sai số cho phép là 0,2% và 10% thì có thể dùng loại pipet nào ?

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Bài 4

PHƯƠNG PHÁP ACID - BASE (TIẾP)
Pha dung dịch chuẩn Na_2CO_3 0,1N
Pha dung dịch chuẩn HCL 0,1N
Định lượng dung dịch NH_3
Định lượng pyramidon.

1.Mục tiêu

1- Pha được một dung dịch chuẩn có nồng độ chính xác từ một chất gốc có tính base. Dùng dịch này xác định được nồng độ của chất có tính acid.

2- Làm được một định lượng 1 acid với 1 đa base.

3- Định lượng được các chất có tính base. Dung dịch NH_3 và pyramidon. Biết được phương pháp dùng chỉ thị hỗn hợp.

2.Pha dung dịch gốc Na_2CO_3 0,1N

Na_2CO_3 khan, tinh khiết là chất gốc có tính base rất hay được dùng trong phương pháp định lượng acid - base. Để điều chế Na_2CO_3 gốc có 2 cách:

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

-Hoà tan $NaHCO_3$ trong nước cất, lọc. Lấy dịch lọc cô cạn cho tới khi có xuất hiện các tủa tinh thể. Để nguội, lọc lấy tinh thể rửa lại vài lần băng nước nguội, sấy khô ta được $NaHCO_3$ tinh khiết. Cho $NaHCO_3$ tinh khiết vào chén sứ, nung cách cát ở 270-300°C trong 1 giờ, ta có phản ứng:

$$NaHCO_3 \xrightarrow{t^o} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Để nguội Na_2CO_3 trong bình hút ẩm. Chú ý không nên nung ở nhiệt độ trên 300°C vì khi ấy Na_2CO_3 bị phân huỷ theo phản ứng

$$Na_2CO_3 \xrightarrow{t^o} NaOH + CO_2 \uparrow + H_2O$$

-Nếu có Na_2CO_3 tinh khiết, ta chỉ cần đun nóng ở 270°C-300°C khoảng 0,5 giờ, sau đó để nguội ở bình hút ẩm.

Vì Na_2CO_3 rất dễ hút ẩm, do vậy trước khi dùng cần sấy lại ở 180°C-200°C trong khoảng 1-2 giờ.

Từ :

$$E_{Na_2CO_3} = \frac{M}{2} = 52,997$$

ta tính toán được lượng cân cần thiết để pha một dung dịch có nồng độ chính xác theo yêu cầu.

3.Pha dung dịch chuẩn HCl 0,1 N từ HCl đặc:

Acid clohydric đặc khối lượng riêng d=1,174-1,188 có nồng độ 35%-38% (nồng độ đương lượng khoảng 10N-12N) thường không đạt tiêu chuẩn chất gốc. Bởi vậy khi pha HCl 0,1N từ HCl đặc, ta chỉ có thể pha gần đúng. Sau đó xác địnhlại nồng độ bằng một dung dịch chuẩn khác có tính base đã biết nồng độ. Để pha gần đúng, ta cần tìm thể tích HCl đặc cần lấy (để pha trong một thể tích nào đó) nhằm thoả mãn yêu cầu về nồng độ đặt ra. Thí dụ: để pha 100ml dung dịch HCl có nồng độ xấp xỉ 0,1N ta tính như sau: Biết $E_{HCl} = M_{HCl} = 36,5 \rightarrow$ số g HCl trong 100ml dung dịch HCl 0,1N là 0,365g. Từ công thức nồng độ %, thể tích HCl đặc cần là:

$$V_{HCl_{đặc}} = \frac{m}{d.C}.100 = \frac{0,365}{1,18.38}.100 = 0,8 \text{ (ml)}$$

Dung dịch HCl pha được đem chuẩn độ với dung dịch Na_2CO_3 0,1N (là một đa base) dựa trên phản ứng:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl \qquad (1)$$

$$NaHCO_3 + HCl = H_2O + CO_2 + NaCl \qquad (2)$$

Phản ứng (1) có điểm tương đương pH = 8,4: dùng chỉ thị là phenolphtalein

Phản ứng (2) có điểm tương đương pH = 3,7. Dùng chỉ thị là methyl da cam.

Từ đó tính ra nồng độ chính xác của dung dịch HCl pha được.

4.Định lượng dung dịch amoniac:

NH_4OH là một base yếu, do đó phải dùng một acid mạnh để định lượng. Thí dụ : bằng HCl:

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O.$$

Điểm tương đương có pH~5,8. Do vậy dùng chỉ thị là methyl đỏ, màu sẽ chuyển từ đỏ sang vàng. Để nhận màu rõ, có thể dùng chỉ thị hỗn hợp Tashiri (methyl đỏ + methyl

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

xanh) màu sẽ chuyển từ màu lục (vàng + xanh) ở pH 6,2 sang màu tím (đỏ + xanh) ở pH 4,4.

5.Định lượng pyramidon ($C_{13}H_{17}ON_3$):

Pyramidon hay 1-phenyl-2,3-dimetyl-4-dimetylaminopyrazdon-5 là 1 base hữu cơ yếu, cho nên có thể đinh lượng bằng dung dịch HCl:

$$C_{13}H_{17}ON_3 + HCl = C_{13}H_{17}ON_3N^+ + Cl^-$$

với chỉ thị là hỗn hợp metyl da cam + xanh metylen, màu sẽ chuyển từ lục sang tím. Theo phản ứng $E_{pyramidon}$=M=231,3. Từ đó tính được kết quả định lượng theo yêu cầu:

6.Qui trình thực hành

6.1.Pha dung dịch gốc Na_2CO_3 0,1N: pha 100ml0:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Tính lượng cân Na_2CO_3 tinh khiết cần để pha.		
2	Cân lượng cân tính được trên cần phân tích, hoà tan trong nứoc cho đủ 100ml0.		
3	Xác định K_{hc} nếu cần. Nồng độ thực của dung dịch Na_2CO_3 pha được .		

6.2.Pha dung dịch HCl 0,1N từ HCl đặc:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Tính thể tích HCl đặc cần để pha 100ml0 dung dịch HCl có nồng độ khoảng 0,1N.		
2	Dùng buret hoặc pipet (không được hút) lấy thể tích HCl đặc tìm được pha loãng cho đủ 100 ml.		
3	Rót dung dịch HCl vừa pha được lên trên buret.		
4	Lấy chính xác 10ml00 Na_2CO_3 0,1N cho vào bình nón, thêm 2 giọt phenolphtalein, rỏ HCl từ buret xuống cho đến khi mất màu hồng của phenolphtalein (mới có 1/2 Na_2CO_3 phản ứng). Ghi V_1ml HCl.		
5	Thêm tiếp vào bình nón 2 giọt metyl da cam. Rỏ tiếp HCl xuống cho đến khi màu chuyển từ vàng sang đỏ cam (toàn bộ Na_2CO_3 đã phản ứng). Ghi V_2 ml HCl (theo lý thuyết $V_2 = 2V_1$).		
6	Từ các số liệu trên, tính nồng độ chính xác của dung dịch HCl đã pha: N_{HCl}		

6.3.Định lượng amoniac:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Đổ dung dịch HCl lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 10ml00 dung dịch NH_3 vào bình nón, thêm 3 giọt chỉ thị metyl đỏ, 1 giọt chỉ thị metyl xanh. Rỏ HCl xuống cho tới khi màu chuyển từ lục sang tím. Ghi thể tích HCl đã dùng.		
3	Tính nồng độ g/l của dung dịch NH_3. Báo kết quả vào sổ.		

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

6.4.Định lượng Pyramidon:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cân chính xác khoảng 0,30 g mẫu pyramidon cho vào bình nón, hoà tan bằng nước (khoảng 10ml). Thêm 2 giọt metyl da cam, 2 giọt xanh metylen.		
2	Đổ dung dịch HCl lên trên buret.		
3	Rỏ HCl xuống cho đến khi màu chuyển từ lục sang tím. Ghi thể tích HCl đã dùng.		
4	Tính % pyramidon trong mẫu. Báo cáo kết quả vào sổ.		

7.Câu hỏi lượng giá:

7.1. Trong phòng thí nghiệm có các loại hoá chất tinh khiết: $H_2C_2O_4.2H_2O$, NaOH viên, Na_2CO_3 khan, HCl đặc, H_2SO_4 đặc. Trong các chất này, chất nào là chất gốc ? Trình bày cách pha dung dịch chuẩn HCl, NaOH ? Hãy nêu các cách định lượng dung dịch amoniac.

7.2. Khi chuẩn độ HCl với Na_2CO_3 có thể chỉ dùng một chỉ thị phenolphtalein hoặc metyl da cam được không ? Tại sao ? Phải lưu ý điểm gì ?

7.3. Thực tế khi định lượng HCl với NaOH người ta hay dùng chỉ thị metyl da cam mà không dùng phenol phtalein (mặc dù theo lý thuyết đều có thể dùng như nhau) giải thích tại sao ?

7.4. Giải thích tại sao trong Dược điển ghi: 1ml dung dịch HCl 0,1N tương ứng với 0,02313 g pyramidon. Nếu sử dụng chỉ dẫn này, hãy tính kết quả của phép định lượng trong thực hành.

7.5. Cân 0,5530 g Na_2CO_3 pha vào bình định mức 100ml. Hỏi nồng độ đương lượng của dung dịch pha được biết rằng dung dịch này dùng để định lượng HCl với chỉ thị là metyl da cam (HCl để trên buret).

7.6. Để định lượng đạm toàn phần trong 0,8880 g một chất hữu cơ, ta cho chất hữu cơ tác dụng với H_2SO_4 đặc để chuyển hết nitơ các dạng thành $(NH_4)_2SO_4$. Đun sôi hỗn hợp thu được với kiềm đặc, khí NH_3 bay ra được hấp thụ vào 50ml H_2SO_4 0,1200N. Định lượng H_2SO_4 dư hết 12,00 ml dung dịch NaOH 0,0980N. Tính % của nitơ trong chất hữu cơ.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 5.

PHƯƠNG PHÁP ACID-BASE (TIẾP)
Định lượng H_3PO_4
Pha dung dịch chuẩn HCl 0,1N từ HCl đẳng phí
Định lượng hỗn hợp NaOH + Na_2CO_3.

1.Mục tiêu:

1- Pha được 1 dung dịch chuẩn có nồng độ chính xác từ chất gốc là chất lỏng.
2- Thực hành định lượng được 1 đa acid với 1 base.
3- Định lượng được một hỗn hợp 2 hợp 3 chất bằng phương pháp acid-base.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

2.Định lượng H_3PO_4:

H_3PO_4 là một đa acid (tri acid) có sức acid mạnh, yếu khác nhau. Khi phản ứng với 1 base, lần lượt có 3 phản ứng xảy ra ứng với các điểm tương đương sau:

$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$ (pH = 4,6)
$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$ (pH = 9,6)
$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$ (pH = 12,5)

Nếu dùng chỉ thị chuyển màu ở pH 4,4, khi ấy acid 1 đã được định lượng và $E_{H_3PO_4} = M_{H_3PO_4}$; Nếu dùng chỉ thị chuyển màu ở pH 9,6, khi ấy acid 2 đã được định lượng và $E_{H_3PO_4}$=M/2. Còn acid 3 quá yếu, nên không thể định lượng được. trong thực tế hay dùng chỉ thị là Bromocresol lục và phenolphtalein, khi ấy ở điểm tương đương 1, màu sẽ chuyển từ màu vàng sang màu lục sáng, ở điểm tương đương 2, màu sẽ chuyển từ màu lục sáng sang xanh rồi sang tím (không để chuyển sang màu tím sẫm). Để dễ nhận xét sự chuyển màu, có thể lấy 2 dung dịch đệm ở pH 4,6 và 9,6 để so sánh.

3.Pha dung dịch HCl 0,1 N từ HCl đẳng phí:

Nếu ta lấy một thể tích HCl đặc pha với cùng một thể tích nước cất rồi đem cất, loại bỏ 75% thể tích (cất được ban đầu), cất tiếp lấy 10-15% thể tích, thì hỗn hợp cất **được là một dung dịch HCl tinh khiết, có nồng độ xác định (không thay đổi khi để lâu) chỉ phụ thuộc vào áp suất khi cất gọi là HCl đẳng phí (thành phần tướng lỏng giống thành phần tướng hơi) được dùng làm chất gốc. Ta có bảng:**

Áp suất khí quyển (mmHg)	% HCl tính theo khối lượng	Khối lượng hỗn hợp HCl đẳng phí có chứa 1 phân tử gam HCl (gam)
780	20,173	180,621
770	20,197	180,407
760	20,221	180,193
750	20,245	179,979
740	20,269	179,766
730	20,293	179,551

Muốn pha 100ml HCl 0,1N, giả sử ở điều kiện áp suất 760mmHg ta tính lượng HCl đẳng phí cần lấy như sau:

100ml HCl 0,1N chứa 0,01 phân tử gam HCl. Ở 760mmHg, cứ 180,193 g HCl đẳng phí có chứa 1 phân tử gam HCl. Vậy ta cần 180,193 x 0,01 = 1,8019 gam HCl đẳng phí.

Khi áp suất khác với trị số trong bảng, ta dùng phương pháp nội suy.

Chú ý: khi cân HCl đẳng phí, phải dùng chén cân có nắp, không điều chỉnh thêm bớt hoá chất, sử dụng cách tính K_{hc}.

4.Định lượng hỗn hợp $NaOH + Na_2CO_3$:

Đây là một hỗn hợp các base, để định lượng phải dùng một dung dịch acid mạnh như HCl. Phương trình phản ứng như sau:

$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$ (1) có $pH_{TĐ}$=7
$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$ (2) có $pH_{TĐ}$=8,4
$NaHCO_3 + HCl = CO_2 + H_2O + NaCl$ (3) có $pH_{TĐ}$=3,7

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Như vậy nếu định lượng (để HCl trên buret) dùng chỉ thị phenolphtalein, lúc chuyển màu (pH 8-10) sẽ thực hiện xong phản ứng (1) và (2) (toàn bộ NaOH và $1/2Na_2CO_3$ phản ứng), nếu thêm tiếp chỉ thị [illegible] vào và định lượng tiếp đến khi chuyển màu (pH 33,3-4,4) thì phản ứng (3) xảy ra xong (1/2 lượng Na_2CO_3 còn lại được *phản ứng).*

Nếu ta gọi V_1 là thể tích HCl dùng khi phenolphtalein đổi màu, V_2 là thể tích HCl dùng khi metyl da cam đổi màu thì:

* V_2-V_1: Thể tích HCl dùng phản ứng với $1/2Na_2CO_3$
* $2(V_2$-$V_1)$: Thể tích HCl dùng phản ứng với toàn bộ Na_2CO_3
* $V_2 - 2(V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2$ là thể tích HCl dùng phản ứng với NaOH.

Từ các phản ứng trên, chúng ta hoàn toàn có thể tính được lượng NaOH, Na_2CO_3 có trong hỗn hợp. Thí dụ: trong m gam mẫu :

$$\%NaOH = \frac{(2V_1 - V_2).N_{HCl}.E_{HCl}.100}{1000.m}$$

$$\%Na_2CO_3 = \frac{2(V_2 - V_1).N_{HCl}.E_{Na_2CO_3}.100}{1000.m}$$

Ghi chú: Để dễ nhận màu khi phenolphtalein chuyển màu, thường pha thêm một dung dịch mẫu như sau: Lấy một bình nón, cho vào đó: 0,15-0,20g NaCl và 0,20 g $NaHCO_3$ tinh khiết, thêm 20-25 ml nước cất và 2 giọt chỉ thị phenolphtalein, dung dịch thu được sẽ có màu hồng nhạt, ta dùng làm bình mẫu so sánh.

Tương tự trên, chúng ta có thể định lượng một hỗn hợp ($NaHCO_3 + Na_2CO_3$) bằng dung dịch HCl.

5.Qui trình thực hành:

5.1.Định lượng H_3PO_4:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Đổ dung dịch NaOH 0,1N lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 10,00 ml H_3PO_4 vào bình nón. Thêm 1 giọt bromocresol lục, 1 giọt phenolphtalein.		
3	Rỏ NaOH xuống đến khi màu chuyển từ vàng → lục → lục sáng. Ghi V_1 ml NaOH		
4	Tiếp tục rỏ NaOH xuống đến khi màu chuyển từ xanh lục → xanh → tím. Ghi V_2 ml NaOH. (thường $V_2 \# 2V_1$).		
5	Tính nồng độ C_M của H_3PO_4. Báo cáo kết quả vào sổ		

5.2.Pha 100ml00 HCl từ HCl đẳng phí:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Chuẩn bị sẵn chén cân có nắp.		
2	Tính lượng HCl đẳng phí cần lấy để pha.		
3	Cân lượng HCl đẳng phí		
4	Hoà tan cho đủ 100ml.		
5	Tính K_{hc} của dung dịch HCl pha được		

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

5.3.Định lượng hỗn hợp $NaOH + Na_2CO_3$;

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Pha dung dịch màu mẫu.		
2	Đổ dung dịch HCl 0,1N lên trên buret.		
3	Lấy chính xác 10,00 ml hỗn hợp ($NaOH + Na_2CO_3$) vào bình nón, thêm 2 giọt phenol phtalein.		
4	Rỏ HCl xuống cho đến khi có màu giống màu của ống màu mẫu. Ghi V_1 ml HCl đã dùng.		
5	Thêm 2 giọt metyl da cam vào bình định lượng, tiếp tục rỏ HCl xuống cho đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang đỏ cam. Ghi V_2 ml HCl đã dùng.		
6	Tính % (kl/T^2) của NaOH và Na_2CO_3 trong hỗn hợp. Báo cáo kết quả vào sổ.		

6.Câu hỏi lượng giá:

6.1. Trình bày cách định lượng hỗn hợp ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$). Lập công thức tính % Na_2CO_3, % $NaHCO_3$ trong hỗn hợp.

6.2. Trình bày các cách pha dung dịch chuẩn. Hãy nêu các chất gốc trong phương pháp acid-base.

6.3. Định lượng hỗn hợp $NaOH + Na_2CO_3$ như sau: cân 8,000 g hỗn hợp, hoà tan trong nước thành 100ml (Được dung dịch A).

-Lấy 20ml00 dung dịch A, thêm $BaCl_2$ đến khi tủa hoàn toàn, lọc, rửa tủa. Định lượng toàn bộ nước lọc, nước rửa hết V_1 ml HCl 0,1N (chỉ thị phenolphtalein hoặc metyl da cam.

-Lại lấy 20,00 ml dung dịch A, đem chuẩn độ bằng HCl 0,1N hết V_2 ml (chỉ thị metyl da cam).

Hãy giải thích cách định lượng trên. Lập công thức tính % (kl/kl) của NaOH và Na_2CO_3 trong hỗn hợp.

6.4. Có các hoá chất: HCl đặc, HCl đẳng phí, NaOH viên, $H_2C_2O_4.2H_2O$ tinh khiết, các chỉ thị. Hãy trình bày phương pháp định lượng một dung dịch CH_3COOH. Thiết lập công thức tổng quát tính nồng độ N_{CH_3COOH}.

6.5. Tìm số gam H_3PO_4 trong dung dịch, nếu chuẩn dung dịch đó với chỉ thị metyl da cam hết 25,50 ml KOH 0,200N.

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Bài 6

PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PERMANGANAT.
Pha dung dịch chuẩn $KMnO_4$.
Định lượng $FeSO_4$ (hay muối mo).
Định lượng H_2O_2.

1.Mục tiêu:

1- Nêu được đặc điểm, điều kiện của phương pháp định lượng bằng permanganat.

2- Thực hiện được phép định lượng một chất khử bằng $KMnO_4$.

3- Thiết lập được công thức tính kết quả của phép định lượng, đặc biệt khái niệm nồng độ mới: nồng độ theo thể tích oxy.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

2.Đặc điểm chung của phương pháp định lượng bằng permanganat.

Phương pháp định lượng bằng permanganat là phương pháp định lượng dựa vào khả năng oxi hoá của permanganat cả ở trong môi trường acid, trung tính, kiềm:

-Trong môi trường acid mạnh, MnO_4^- bị khử đến Mn^{++}:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e = Mn^{++} + 4H_2O$$

(màu hồng) (không màu)

với $E_o = 1,51$ V.

-Trong môi trường trung tính, kiềm, MnO_4^- bị khử đến MnO_2:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2\downarrow + 4OH^-$$

(màu hồng) (nâu)

với $E_o = 0,59$ V.

Thế oxi hoá khử của permanganat trong môi trường acid lớn hơn trong môi trường trung tính và kiềm rất nhiều, mặt khác sản phẩm oxi hoá troing môi trường acid là Mn^{++}, không màu, trong môi trường trung tính, kiềm là $MnO_2\downarrow$, bởi vậy, việc xác định điểm tương đương trong khi chuẩn độ trong môi trường acid sẽ dễ dàng hơn nhiều. Do đó, thực tế hay định lượng các chất khử bằng $KMnO_4$ trong môi trường acid, với chỉ thị là chính $KMnO_4$: khi còn $KMnO_4$ dung dịch có màu hồng, khi hết $KMnO_4$, dung dịch không màu.

3.Pha dung dịch chuẩn $KMnO_4$ 0,1N:

$KMnO_4$ không thoả mãn tiêu chuẩn chất gốc vì $KMnO_4$ thường không tinh khiết do có lẫn MnO_2. Do vậy, thường chỉ có thể pha xấp xỉ, sau đó để ổn định vài ngày, rồi xác định lại nồng độ của nó bằng dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1N theo phương trình phản ứng:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$$

$$2\,|\; 2\,MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5\,|\; C_2O_4^{2} - 2e = 2CO_2$$

$$\Rightarrow E_{KMnO_4} = \frac{M}{5} = 31,61$$

$$E_{H_2C_2O_4.2H_2O} = \frac{M}{2} = 63,03$$

Trong phản ứng định lượng này người ta phải đun nóng tới 70-80°C để tăng tốc độ phản ứng, mặt khác ion Mn^{++} xúc tác cho phản ứng này, vì thế lúc đầu phản ứng xảy ra chậm, sau đó do có Mn^{++}, phản ứng sẽ xảy ra nhanh hơn ($KMnO_4$ mất màu nhanh hơn).

vì $KMnO_4$ có màu tím, cho nên khi pha dung dịch $KMnO_4$ cần đung nóng nhẹ, khuấy kỹ, gạn (hoặc lọc) vào lọ để đảm bảo $KMnO_4$ đã tan hết hoàn toàn. Thời gian để ổn định thường từ 5-7 ngày, sau đó mới đem xác định lại nồng độ.

4.Định lượng $FeSO_4$ hay muối mo $(NH_4)_2FeSO_4.6H_2O$:

Dựa trên phản ứng:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Ta thấy: $Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$, nên $E_{FeSO_4} = M_{FeSO_4}$

$$E_{(NH_4)2FeSO_4.6H_2O} = M = 392,14.$$

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Từ thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã biết nồng độ dùng trong phản ứng định lượng, ta có thể tính được hàm lượng $FeSO_4$ hay muối mo trong mẫu định lượng.

5.Định lượng H_2O_2:

H_2O_2 vừa có tính chất oxi hoá, vừa có tính chất khử:

- Là một chất oxi hoá khi nó nhận 2e: $O_2^{2-} + 2e + 4H^+ = 2H_2O$
- Là một chất khử khi nó cho 2e: $O_2^{2-} - 2e = O_2$

Trong phương pháp permanganat, định lượng H_2O_2 dựa trên tính chất khử của nó theo phản ứng:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{++} + 5O_2 + 8H_2O.$$

Ở đây:

$$E_{H_2O_2} = \frac{M}{2} = 17,005$$

Từ thể tích $KMnO_4$ dùng, ta tính được nồng độ dung dịch H_2O_2. Đối với dung dịch H_2O_2 ngoài các loại nồng độ vẫn được biểu thị, người tacòn dùng khái niệm nồng độ theo thể tích oxi được tính bằng "số lit oxy mà 1 lit dung dịch H_2O_2 tự phân huỷ ra". Cách tính như sau:

Từ sự phân huỷ của $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2$

Ta thấy 1ptg $H_2O_2 \rightarrow 1/2O_2$ → do đó 1 đương lượng gam H_2O_2 sẽ cho ra 1/4ptg O_2 (vì $E_{H_2O_2}$ =M/2) hay ứng với 22,4/4 = 5,6 lít oxi.

Do đó, nồng độ theo thể tích oxi sẽ là: $V_{oxi} = N_{H_2O_2}$.5,6 lít oxi.

6.Qui trình thực hành:

6.1.Pha 100ml dung dịch $KMnO_4$ 0,1N:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Tính lượng $KMnO_4$ để pha 100ml dung dịch $KMnO_4$ xấp xỉ 0,1N.		
2	Cân lượng $KMnO_4$ tính được (khoảng 0,32 gam) cho vào cốc, thêm 20 ml nước, đun nóng, khuấy, để nguội, gạn (hoặc lọc) vài lần lấy phần dung dịch trong, thêm nước đủ 100ml.		
3	Đổ dung dịch $KMnO_4$ pha được lên trên buret.		
4	Lấy chính xác 10,00 ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1N vào bình nón, thêm 30ml nước cất, 5ml H_2SO_4 50%. Đun nóng 70°C. Rỏ dung dịch $KMnO_4$ xuống cho tới khi dung dịch có màu hồng nhạt. Ghi ml $KMnO_4$ đã dùng. (Chú ý dùng cặp gỗ cặp bình nón để tránh nóng).		
5	Tính nồng độ chính xác của dung dịch $KMnO_4$.		

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

6.2.Định lượng muối mo:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Đổ dung dịch $KMnO_4$ lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 10,00 ml dung dịch muối mo vào bình nón, thêm 30ml nước, 5ml H_2SO_4 50%. Rỏ dung dịch $KMnO_4$ xuống cho đến khi dung dịch có màu hồng nhạt. Ghi ml $KMnO_4$ đã dùng.		
3	Tính kết quả ra nồng độ g/l của dung dịch muối mo. Báo kết quả vào sổ.		

6.3.Định lượng H_2O_2:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Đổ dung dịch $KMnO_4$ lên trên buret.		
2	Pha loáng dung dịch H_2O_2 trước khi định lượng (nếu cần).		
3	Dùng pipet lấy chính xác 10,00 ml H_2O_2 vừa pha loãng cho vào bình nón, thêm 5ml H_2SO_4 25%. Rỏ dung dịch $KMnO_4$ vào cho đến khi có màu hồng nhạt. Ghi Vml $KMnO_4$.		
4	Tính kết quả ra nồng độ theo thể tích oxi của dung dịch H_2O_2 ban đầu. Báo kết quả vào sổ		

7.Câu hỏi lượng giá:

7.1. Tại sao khi chuẩn độ $KMnO_4$ bằng $H_2C_2O_4$, lúc đầu phải đun nóng. Xét đương lượng của $H_2C_2O_4$ trong phương pháp permanganat.

7.2. Chất chỉ thị trong phương pháp permanganat là gì ? Cơ chế như thế nào ?

7.3. Nguyên tắc định lượng H_2O_2. Cách tính kết quả theo thể tích oxi.

7.4. Nguyên tắc định lượng muối mo. So sánh điều kiện phản ứng giữa $KMnO_4$ với muối mo và với $H_2C_2O_4$.

7.5. Có thể tiến hành định lượng bằng $KMnO_4$ trong môi trường acid HCl, HNO_3 được không ? Vì sao ?

7.6. Lấy chính xác 2,00 ml dung dịch H_2O_2 pha loãng với nước cho đủ 100ml. Lấy ra 10,00 ml dung dịch H_2O_2 vừa pha được đem định lượng bằng $KMnO_4$ 0,1N hết 25,50 ml. Hãy tính nồng độ % (Kl/T^2) và nồng độ theo thể tích oxi của dung dịch H_2O_2 ban đầu.

7.7. Phải lấy bao nhiêu gam mẫu cần định lượng có chứa khoảng 70% Fe_2O_3, để sau khi chế hoá (thành dưới dạng Fe^{++}) đem chuẩn độ bằng phương pháp permanganat hết ≈ 20ml $KMnO_4$ 0,1N.

7.8. Tại sao không nên định lượng các chất khử bằng $KMnO_4$ trong môi trường trung tính và kiềm.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 7.

PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PERMANGANAT (TIẾP)

Phương pháp địnhlượng bằng nitrit.
Xác định độ khử của nước
Pha dung dịch $NaNO_2$ 0,1M.
Định lượng sunfathiazol.

1.Mục tiêu:

1- Xác định được mức độ nhiễm bẩn các chất hữu cơ có trong một mẫu nước.
2- Nêu được đặc điểm của phương pháp nitrit.
3- Thực hiện được phép định lượng bằng nitrit với việc nhận ra điểm tương đương bằng 2 cách: dùng chỉ thị ngoại và chỉ thị nội.

2. Xác định mức độ nhiễm bẩn các chất hữu cơ trong nước (xác định độ khử của nước):

Chất hữu cơ do xác động vật, thực vật .. bị phân huỷ, phân tán trong nước làm cho nước bị nhiễm bẩn. Các chất hữu cơ này có tính khử, khử được $KMnO_4$. Do vậy có thể định lượng độ khử của nước bằng $KMnO_4$. Trong thực tế, độ khử của nước được biểu thị bằng số mg $KMnO_4$ hay số mg O_2 (hay dùng hơn) để oxi hoá một lít nước. Nếu độ khử của nước lớn, chứng tỏ nước bị ô nhiễm. Thông thường, nước dùng trong sinh hoạt có độ khử nhỏ hơn.

3. Đặc điểm của phương pháp định lượng nitrit:

Trong môi trường acid, nitrit phản ứng với các chế phẩm của nhóm amin thơm (thí dụ các sunfamit, nôvôcain) tạo thành hợp chất diazo hoá:

$$R\text{-}NH_2 + HONO + HCl \rightarrow [R\text{-}N^+ \equiv N) + 2H_2O$$
$$Cl^-$$

Để nhận ra điểm tương đương của phản ứng này bằng phương pháp hoá học có thể:

- Dùng chỉ thị ngoại: Khi thừa nitrit, nitrit sẽ làm xanh giấy hồ tinh bột có iodid, do nitrit oxi hoá iodid, giải phóng iod theo phương trình:

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \rightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$$

- Dùng chỉ thị nội: cho thêm một chất chỉ thị như Tropeolin. 00 vào bình định lượng, khi thừa nitrit sẽ phản ứng với chỉ thị tạo thành dẫn chất nitroso có màu vàng nhạt.

Như vậy, phản ứng định lượng là phản ứng diazo hoá, phát hiện điểm tương đương bằng phản ứng oxi hoá khử. Phương pháp định lượng nitrit thường tiến hành ở điều kiện nhiệt độ thấp (khoảng 10°C) cho nên hay cho thêm vài gam nước đá vào bình định lượng.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

4.Qui trình thực hành:

4.1.Xác định độ khử của nước:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Pha dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,01N từ dung dịch 0,1N.		
2	Pha dung dịch $KMnO_4$ ~ 0,01N từ $KMnO_4$ ~ 0,1N.		
3	Xác định lại nồng độ $KMnO_4$ ~ 0,01N. Ghi nồng độ N_{KMnO_4} chính xác.		
	Cho dung dịch $KMnO_4$ có nồng độ N_{KMnO_4} chính xác lên trên buret.		
4	Lấy 50,00 ml nước bẩn vào bình nón to, thêm 5ml H_2SO_4 25%, 10 ống mao quản (để làm sôi đều), chính xác 10,00 ml dung dịch $KMnO_4$ (có nồng độ chính xác N_{KMnO_4}). Đun sôi 10 phút kể từ lúc bắt đầu sôi, sau đó thêm chính xác 10,00 ml $H_2C_2O_4$ 0,01N. Rỏ dung dịch $KMnO_4$ từ trên buret vào cho đến khi có màu hồng nhạt. Ghi V ml $KMnO_4$ đã dùng (Chú ý: dùng cặp gỗ cặp bình nón để tránh nóng).		
	Tính số mg oxi dùng để oxi hoá chất hữu cơ có trong 1 lít nước theo công thức; $$x = \frac{[(10 + V_{KMnO_4}).N_{KMnO_4} - 10.0{,}01].1000}{V_{H_2O}}.E_{oxi}$$ $$(E_{oxi} = \frac{M}{2} = 8)$$		
	Báo kết quả vào sổ		

4.2.Pha dung dịch $NaNO_2$ 0,1M (1 ml chứa 0,0069 g $NaNO_2$):

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Hoà tan khoảng 0,73g $NaNO_2$ vào một ít nước, thêm nước cho đủ 100ml. Được dung dịch ~ 0,1M.		
2	Cho dung dịch $NaNO_2$ vừa pha lên trên buret.		
3	Cân chính xác 0,4g acid sunfanilic tinh khiết cho vào bình nón to, thêm 0,2g $NaHCO_3$ và hoà tan với một ít nước, thêm nước khoảng 100ml, thêm 10ml HCl 10%. Để nhiệt độ khoảng 10°C (có thể thêm ít nước đá). Đem định lượng bằng $NaNO_2$ ở trên buret. Dừng định lượng khi 1 giọt dung dịch lấy ra ở bình nón chấm lên giấy hồ tinh bột có iodid làm xuất hiện màu xanh ngay tức khắc. ghi thể tích $NaNO_2$: Vml (phương pháp dùng chỉ thị ngoại).		
4	Tính hệ số hiệuc chính K của dung dịch $NaNO_2$ theo công thức: $$K = \frac{a}{T.V}$$ a: lượng cân chính xác acid sunfanilic		

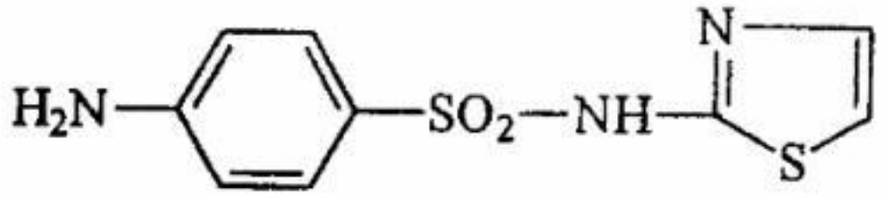
Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

5	T: độ chuẩn lý thuyết của acid sunfanilic là 0,01732 g/ml V: thể tích $NaNO_2$ Nồng độ thực của $NaNO_2$ là: K.0,1M		

4.3.Định lượng sunfathiazol:

Sunfathiazol hay 2-(p.aminophenyl sunfamido)-thiazol có công thức $C_9H_9O_2S_2N_3$ = 255,33.



là một sunfamid thông dụng, có thể định lượng bằng phương pháp nitrit theo nguyên tắc nêu trên:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch $NaNO_2$ lên trên buret.		
2	Cân chính xác khoảng 0,25g sunfathiazol cho vào bình nón to, thêm ít nước, 10ml HCl 10%, thêm nước khoảng 100ml. Để ở nhiệt độ klhoảng 10°C. Thêm 2 giọt chỉ thị Tropeolin 00. Nhỏ $NaNO_2$ xuống cho đến khi màu chuyển từ đỏ sang vàng. ghi Vml $NaNO_2$ (Phương pháp dùng chỉ thị nội).		
3	Tính kết quả % (kl/kl) của sunfathiazol. (biết 1ml $NaNO_2$ 0,1M ứng với 0,02553g $C_9H_9O_2N_3S_2$). Báo kết quả vào sổ.		

5.Câu hỏi lượng giá:

5.1. Giải thích quá trình định lượng độ khử của nước.
5.2. Nguyên tắc của phương pháp định lượng bằng nitrit.
5.3. Giải thích cách nhận ra điểm tương đương bằng phương pháp chỉ thị ngoại trong định lượng nitrit.
5.4. Giải thích cách nhận ra điểm tương đương bằng phương pháp chỉ thị nội trong định lượng nitrit.
5.5. Giải thích cách tính kết quả khi định lượng sunfathiazol bằng $NaNO_2$.
5.6. Tại sao trong định lượng xác định nồng độ khử của nước lại không xác định ra số g chất bẩn cụ thể.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 8.

PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG BẰNG IOD
Pha dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ 0,1N.
Định lượng dung dịch H_2O_2

1.Mục tiêu:

1- Nêu được đặc điểm, điều kiện của phương pháp định lượng bằng iod.
2- Pha được dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ có nồng độ chính xác.
3- Thực hiện được phép địnhlượng chất có tính oxi hoá bằng phương pháp thay thế trong phương pháp định lượng bằng iod.

2.Đặc điểm chung của phương pháp:

Cơ sở của phương pháp định lượng bằng iod là quá trình oxi hoá-khử: biến I_2 tự do thành I^- hay ngược lại:

$$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$$

Thế oxi hoá khử tiêu chuẩn của cặp $I_2/2I^-$ là 0,54 von.
(ở vào khoảng giữa của bảng thế oxi hoá khử tiêu chuẩn)

- Những chất khử có $E_o < 0,54$ von có khả năng bị oxi hoá bởi oiod tự do.
- Những chất oxi hoá có $E_o > 0,54$ von có khả năng bị khử bởi I^-.

Do vậy có thể ứng dụng phương pháp iod để xác định các chất khử, chất oxi hoá và cả acid.

2.1.Xác định chất khử:

có thể xác định đượcc trực tiếpc các chất khử bằng cách cho tác dụng với iod. Nhận ra điểm tương đương dựa trên sự đổi màu của dung dịch, khi không có iod, dung dịch không màu, khi có dư iod, dung dịch có màu vàng nhạt. Thường dùng chỉ thị là hồ tinh bột: khi có dư iod, tinh bột sẽ tạo thành với iod một chất có màu xanh.

Thí dụ: một số chất khử tác dụng với iod như sau:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$
$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$
$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

2.2.Xác định các chất oxi hoá:

Thường dùng phương pháp thế: cho thừa dung dịch KI và acid vào một thể tích chất oxi hoá cần định lượng thì sẽ giải phóng một lượng tương đương iod. Lượng iod này được định lượng bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã biết nồng độ, từ đó tính được chất oxi hoá cần xác định.

Thí dụ: có thể định lượng $KMnO_4$ hay H_2O_2 bằng cách cho tác dụng với một lượng dư KI theo phản ứng:

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ = 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

hay $H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ = I_2 + H_2O_2$

Sau đó định lượng I_2 bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã biết nồng độ, từ đó tính ra được lượng $KMnO_4$ hay H_2O_2 có trong mẫu thử.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

2.3.Xác định acid:

Phương pháp iod cũng còn được ứng dụng để định lượng các acid. Khi ấy, dựa trên phản ứng:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$

Phản ứng tiêu thụ H^+ và giải phóng một lượng tương ứng I_2, định lượng I_2 này bằng $Na_2S_2O_3$ đã biết nồng độ, cũng có thể suy ra lượng acid tương ứng.

3.Điều kiện tiến hành định lượng bằng iod:

3.1.Phép định lượng bằng iod thường được tiến hành khi nguội, vì khi nhiệt độ tăng, iod có thể bị thăng hoa và độ nhạy của chỉ thị hồ tinh bột giảm.

3.2.Khi định lượng trực tiếp với iod không nên thực hiện trong môi trường có kiềm mạnh và các muối cacbonat kim loại kiềm, bởi vì có phản ứng sau xảy ra:

$$I_2 + 2OH^- = IO^- + I^- + H_2O$$

Bởi vậy, thường chỉ định lượng trong môi trường kiềm yếu bằng cách thêm vào dung dịch cần định lượng một ít $NaHCO_3$ (không nên cho NH_4OH vì có thể tạo thành chất I_3N là chất dễ gây nổ).

3.3.Khi chuẩn độ iod bằng thiosunfat, cần phải thêm tinh bột vào lúc gần kết thúc định lượng (tức là khi iod còn ít trong dung dịch, dung dịch có màu vàng nhạt). Nếu làm ngược lại, tinh bột sẽ hấp phụ một phần iod và sẽ nhả iod rất chậm,. Do đó địnhlượng sẽ bị sai số lớn, mặt khác tinh bột còn có thể khử được một vài chất oxi hoá mạnh.

3.4.Khi địnhlượng các chất oxi hoá bằng phương pháp iod cần phải cho thừa KI vì:

-Phản ứng giữa KI và các chất oxi hoá sẽ được hoàn toàn hơn khi có dư I^- trong dung dịch.

-Iod giải phóng ra do phản ứng oxi hoá sẽ dễ dàng hoà tan khi có mặt lượng lớn I^- vì có sự tạo thành phức không bền:

$$I^- + I_2 \rightleftarrows I_3^-$$

3.5.Hỗn hợp định lượng cần hạn chế ánh sáng chiếu vào vì ánh sáng tăng vận tốc của phản ứng oxi hóa I^- thành I_2 bởi oxi của không khí:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ = 2I_2 + 2H_2O.$$

4.Pha dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ 0,1N:

4.1. Pha dung dịch $Na_2S_2O_3$ xấp xỉ 0,1N:

khi cho $Na_2S_2O_3$ phản ứng với iod, ta có phản ứng:

$$2Na_2S_2O_3 + 2I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

(Natri tetrethionat)

Ở đây:

$$2S_2O_3^{2} - 2e = S_4O_6^{2-}$$
$$I_2 + 2e = 2I^-$$

do đó:

$$E_{Na_2S_2O_3.5H_2O} = M_{Na_2S_2O_3.5H_2O} = 248,19$$

$$E_{I_2} = \frac{M_{I_2}}{2} = 126,7$$

Không thể pha dung dịch chuẩn natrithiosunfat bằng cách cân một lượng chính xác hoá chất hoà tan vào nước vì những tinh thể $Na_2S_2O_3.5H_2O$ dễ mất nước kết tinh. Do

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

đó chỉ có thể tính toán, cân một lượng để pha được dung dịch có nồng độ xấp xỉ. (Thí dụ để pha 100ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ xấp xỉ 0,1N cần khoảng 2,5g $Na_2S_2O_3.5H_2O$) khi pha thường dùng nước mới đun sôi để nguội và cho thêm một ít Na_2CO_3 để bảo quản (khoảng 0,01g Na_2CO_3 cho 100ml dung dịch), sau đó để yên 1-2 ngày rồi mới đem chuẩn độ. Dung dịch $Na_2S_2O_3$ cần đựng trong lọ thuỷ tinh màu. Theo thời gian, dần dần dung dịch sẽ thay đổi nồng độ do ảnh hưởng của khí CO_2, O_2 của không khí theo phản ứng;

$$Na_2S_2O_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NaHSO_3 + S$$
$$2Na_2S_2O_3 + O_2 = 2Na_2SO_4 + S.$$

CO_2 làm cho nồng độ đương lượng dung dịch thiosunfat tăng lên vì $NaHSO_3$ mới tạo thành tác dụng với iod theo tỷ lệ gấp đôi:

$$HSO_3^- + I_2 + H_2O = HSO_4^- + 2HI.$$

Khi cho thêm Na_2CO_3 vào sẽ có tác dụng ngăn cản phản ứng trên xảy ra.

một dung dịch thiosunfat pha chế đúng kỹ thuật có thể bảo quản được trong 2-3 tháng.

4.4.Xác định nồng độ dung dịch $Na_2S_2O_3$:

có thể dùng chất gốc là $K_2Cr_2O_7$ hoặc KIO_3 dựa theo phương trình phản ứng:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14HCl = 3I_2 + 2CrCl_3 + 8KCl + 7H_2O$$

với

$$E_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6} = \frac{294,19}{6} = 49,03$$

hoặc : $KIO_3 + 5KI + 6HCl = 3I_2 + 3H_2O + 6KCl$

với:

$$E_{KIO_3} = \frac{M_{KIO_3}}{6} = \frac{219}{6} = 35,67$$

(KIO_3 trước khi dùng, làm kết tinh lại 3 lần, sau đó đem sấy ở nhiệt độ 140-180°C đến khi có khối lượng không đổi).

I_2 giải phóng ra ở phản ứng trên, được định lượng bằng $Na_2S_2O_3$. Từ đó tính ra nồng độ chính xác của dung dịch $Na_2S_2O_3$ pha được. thí dụ, nếu dùng a gam $K_2Cr_2O_7$ hoà tan, cho tác dụng với KI sau đó đem định lượng hết Vml $Na_2S_2O_3$ được tính theo công thức:

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{a.1000}{49,03.V_{Na_2S_2O_3}}$$

5.Định lượng dung dịch H_2O_2:

Dựa trên tính oxi hoá của H_2O_2. Trong môi trường acid, H_2O_2 oxi hoá KI theo phản ứng:

$$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 = 2H_2O + I_2 + K_2SO_4$$

ở đây: $O_2^{2-} + 2e + 4H^+ = 2H_2O$.

do đó

$$E_{H_2O_2} = \frac{M_{H_2O_2}}{2} = 17,005$$

$2I^- - 2e = I_2$.

I_2 giải phóng ra được định lượng bằng $Na_2S_2O_3$. Từ đó tính được

Thí dụ: lấy Vml H_2O_2 đem cho tác dụng hết với KI dư, định lượng I_2 giải

Vml $Na_2S_2O_3$ có nồng độ N thì

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

$$\%H_2O_2 = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{1000} \cdot E_{H_2O_2} \cdot \frac{100}{V_{H_2O_2}}$$

(có thể cho thêm vào bình định lượng vài giọt amonimolypdat 30% để kích thích phản ứng).

6.Qui trình thực hành:

6.1.Pha dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ 0,1N:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Tính số gam $Na_2S_2O_3.5H_2O$ cần để pha 100ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ có nồng độ xấp xỉ 0,1N.		
2	Cân trên cân kỹ thuật lượng tính ở trên, hoà tan vào nước mới đun sôi để nguội, thêm một ít Na_2CO_3 nếu cần, thêm nước (trộn đều) cho đủ khoảng 100ml. Đổ lên trên buret.		
3	Cân chính xác khỏng 0,1g $K_2Cr_2O_7$ cho vào bình nón, hoà tan trong 25ml nước, thêm 1gKI, 4ml HCl đặc.		
4	Đem bình nón định lượng bằng $Na_2S_2O_3$, khi dung dịch có màu vàng lục, thêm 1 ml hồ tinh bột, định lượng tiếp đến khi màu chuyển từ xanh thẫm đến xanh sáng trong (màu Cr^{3+}). Ghi Vml $Na_2S_2O_3$.		
5	Tính nồng độ chính xác của $Na_2S_2O_3$		

6.2.Định lượng dung dịch H_2O_2

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Rót dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1N lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 10,00ml H_2O_2 cho vào bình nón, 5ml H_2SO_4 25%, 1g KI, 3 giọt amoni molypdat 30%.		
3	Định lượng bằng $Na_2S_2O_3$ đến khi dung dịch có màu vàng nhạt, thêm 1 ml chỉ thị hồ tinh bột, định lượng tiếp đến khi màu chuyển từ xanh thẫm đến không màu. Ghi Vml $Na_2S_2O_3$ 0,1N đã dùng.		
4	Tính kết quả ra nồng độ $\%H_2O_2$. Báo cáo vào sổ.		

7.Câu hỏi lượng giá:

7.1. Hãy cho biết đặc điểm của phương pháp định lượng bằng iod.
7.2. Điều kiện của phương pháp định lượng bằng iod.
7.3. Các ứng dụng của phương pháp định lượng bằng iod.
7.4. Dung dịch $Na_2S_2O_3$ sau khi pha đã biết chắc chắn nồng độ chưa ? Làm thế nào để biết được nồng độ chính xác của nó.
7.5. Lập công thức tính hệ số hiệu chỉnh K của dung dịch $Na_2S_2O_3$ trong trường hợpkk dùng chất gốc là KIO_3.
7.6. Tại sao không chuẩn độ trực tiếp các chất oxi hoá như $K_2Cr_2O_7$ và H_2O_2 ... bằng chất khử $Na_2S_2O_3$.
7.7. Phương pháp định lượng H_2O_2 trong bài là phương pháp trực tiếp, thế hay thừa trừ?

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

7.8. Cân chính xác 1,000 g H_2O_2 đặc, pha trong bình định mức 100ml. Lấy chính xác 10,00ml dung dịch mới pha, thêm 5ml H_2SO_4 25%, 1 g KI rồi đem chuẩn độ bằng $Na_2S_2O_3$ 0,1N hết 12,10 ml.

a) Tính nồng độ % của H_2O_2 đặc ban đầu.

b) Tính nồng độ H_2O_2 mới pha được theo nồng độ "thể tích oxi".

7.9. Tính C_M của KI trong dung dịch, nếu lấy 25,00ml dung dịch này, thêm HCl và 10ml00 KIO_3 0,500M (lượng dư). Đun sôi để làm bay hơi hết I_2 vừa giải phóng. Sau khi làm lạnh, thêm một lượng dư KI vào để phản ứng với KIO_3 còn lại, chuẩn độ I_2 được giải phóng hết 21,40ml $Na_2S_2O_3$ 0,11N. Giả thích hiện tượng trên.

Bài 9.

PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG BẰNG IOD (TIẾP)
Pha dung dịch chuẩn iod 0,1N
Định lượng asenit
Định lượng glucose

1.Mục tiêu:

1- Sử lý, pha được một dung dịch chuẩn từ một hoá chất rất khó tan trong nước.

2- Tiến hành được phép định lượng minh hoạ cho phần lý thuyết về ảnh hưởng của pH đến thế và chiều của phản ứng.

3- Làm và tính được kết quả định lượng bằng iod theo phương pháp thừa trừ.

2.Pha dung dịch chuẩn I_2 0,1N từ I_2 tinh khiết thăng hoa:

I_2 thương mại thường lẫn clo, brom và nước, vì thế cần phải tinh chế, loại bỏ các tạp chất đó bằng cách như sau: Nghiền nhỏ I_2 với KI và vôi sống (theo tỷ lệ 10-12g I_2 thương mại + 1g KI + 2g vôi sống) sau đó cho hỗn hợp vào một cái cốc, đậy bằng một bình nón đáy đựng nước lạnh (xem H. 5). Đun nóng nhẹ đáy cốc, I_2 thăng hoa sẽ bám vào đáy bình nón đậy cốc. Gạt lấy các tinh thể I_2 này vào trong một cối mã não, đem làm khô trong bình hút ẩm có chứa $CaCl_2$.

I_2 thu được gọi là I_2 tinh khiết thăng hoa, thoả mãn yêu cầu của một chất gốc. Từ I_2 tinh khiết thăng hoa ta tính lượng I_2 cần thiết để pha, cân trên cân phân tích đem pha theo nồng độ yêu cầu. Vì I_2 khó tan trong nước, do vậy khi pha phải lưu ý cho dư KI và lúc đầu cho rất ít nước, sau khi I_2 tan hết mới thêm nước cho đủ thể tích theo yêu cầu.

3. Định lượng dung dịch Kali asenit (hay dung dịch Fowler):

Dược điển Việt Nam qui định dung dịch kali asenit hay dung dịch Fowler có 1% As_2O_3. Trong môi trường có pH = 8 (bằng cách thêm $NaHCO_3$ vào dung dịch), có thể định lượng trực tiếp As_2O_3 bằng I_2 theo phương trình phản ứng:

$$As_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 2HI$$

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

ở đây:

$$E_{As_2O_3} = \frac{M_{As_2O_3}}{4} = 49,46$$

4.Định lượng dung dịch glucose đẳng trương 5%.

Glucose được định lượng bằng phương pháp Iod theo phương pháp thừa trừ:

Cho một lượng iod dư chính xác vào trong môi trường kiềm (dùng NaOH) để oxi hoá glucose có nhóm chức -CHO thành acid gluconic theo phản ứng sau;

$I_2 + 2NaOH = NaI + NaOI + H_2O$ (1)

$CH_2OH\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO + OI^- = CH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}COOH + I^-$ (2)

Sau khi phản ứng (2) xảy ra hoàn toàn, ta acid hoá môi trường bằng H_2SO_4 để cân bằng (1) chuyển dịch về phía trái, định lượng I_2 dư được giải phóng dưới dạng I_2 tự do bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã biết trước nồng độ, từ đó tính được phần trăm glucose có trong dung dịch theo công thức:

$$\%C_6H_{12}O_6 = \frac{V_{I_2}.N_{I_2} - V_{Na_2S_2O_3}.N_{Na_2S_2O_3}}{}.E_{Glucose}.\frac{f}{10}$$

Trong đó:

$$E_{C_6H_{12}O_6} = \frac{M_{C_6H_{12}O_6}}{2} = 90,08$$

V, N là thể tích và nồng độ đương lượng tương ứng của I_2 và $Na_2S_2O_3$ dùng, cũng như thể tích glucose đem định lượng; f là hệ số pha loãng dung dịch glucose trước khi đem định lượng.

5.Qui trình thực hành:

5.1.Pha dung dịch chuẩn I_2 0,1000N từ I_2 tinh khiết thăng hoa:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho vào một chén cân 3,5 g KI và 5 ml nước. cân trên cân phân tích được a_1 gam.		
2	Cân trên cân kỹ thuật khoảng 1,2-1,3 g I_2 tinh khiết thăng hoa.		
3	Cho lượng I_2 vào chén cân trên, cân lại trên cân phân tích được a_2 gam. Khối lượng thực của I_2 là $(a_1 - a_2)$ gam = a gam.		
4	Lắc hỗn hợp cho tan, chuyển dần hoàn toàn sang bình định mức 100ml, thêm nước cho đến vạch;		
5	Tính hệ số hiệu chính K_{hc} của dung dịch I_2 $K_{hc} = \frac{a}{1,269}$		

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

5.2.Định lượng asenit:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch I_2 0,1N lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 10,00ml dung dịch asenit vào bình nón, thêm 1g $NaHCO_3$, lắc cho tan. Thêm 1ml chỉ thị hồ tinh bột.		
3	Định lượng bằng I_2 cho tới khi có màu xanh. Ghi thể tích I_2 đã dùng.		
4	Tính kết quả ra nồng độ % của As_2O_3. Báo cáo vào sổ.		

5.3.Định lượng dung dịch Glucose đẳng trương 5%

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Pha loãng dung dịch glucosee 5% cần định lượng 10 lần.		
2	Lấy chính xác 10,00ml dung dịch glucose vừa pha loãng cho vào bình nón có nút mài. Thêm chính xác 10,00ml dung dịch I_2 0,1N, thêm từ từ 4ml NaOH 2N (lắc đều), dung dịch mất màu, đậy nút. Để vào chỗ tối 10 phút.		
3	Cho dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1N lên trên buret. Lấy bình nón ra, thêm 5ml H_2SO_4 4N (dung dịch có màu vàng hoặc đỏ). Định lượng bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1N. Ghi thể tích $Na_2S_2O_3$ đã dùng.		
4	Tính kết quả ra nồng độ % của glucose. Báo cáo vào sổ.		

6.Câu hỏi lượng giá:

6.1. Hãy nêu các chất dùng làm gốc trong phương pháp định lượng iod.

6.2. Cách pha dung dịch iod 0,1N từ I_2 tinh khiết thăng hoa ? Tại sao khi pha phải cho nhiều KI. Không cho KI có được không ?

6.3. Khi không có I_2 tinh khiết thăng hoa, làm thế nào để pha dung dịch có nồng độ theo yêu cầu ?

6.4. Có thể chuẩn độ bằng phương pháp Iod trong môi trường kiềm được không ?

6.5. So sánh việc điều chỉnh môi trường trong 2 trường hợp chuẩn độ asenit và dung dịch glucose ?

6.6. Thiết lập và giải thích công thức tính kết quả ra nồng độ % của dung dịch glucose.

6.7. Có thể định lượng trực tiếp dung dịch asenit bằng I_2 trong môi trường acid được không ? Vì sao ?

6.8. Hãy xét chiều phản ứng:

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \longleftrightarrow AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

ở pH = 0 và pH = 7. Biết rằng:

$E^\circ_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = 0,57$ và $E^\circ_{I_2/2I^-} = 0,54$

và $[AsO_4^{3-}] = [AsO_3^{3-}] = [I^-] = [I_2] = 1$

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 10.

PHƯƠNG PHÁP BROMAT VÀ BROM
Pha dung dịch $KBrO_3$ 0,1N
Định lượng dung dịch anhydrit asenơ.
Định lượng sunfaxylum

1.Mục tiêu:

1- Nêu được đặc điểm của phương pháp định lượng bằng bromat và phương pháp định lượng bằng brom.

2- Thực hành và tính được kết quả của một phép định lượng bằng bromat.

3- Thực hành và tính được kết quả của một phép định lượng bằng brom.

2.Đặc điểm chung của phương pháp định lượng bằng bromat:

Phương pháp định lượng bằng bromat dựa trên khả năng oxi hoá của BrO_3^- trong môi trường acid:

$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$

với $E^\circ_{BrO_3^-/Br^-} = 1,45$

Phương pháp thường được áp dịng để địnhlượng các chất khử như As^{3+}, Sb^{3+}, hydrazin ở môi trường acid.

Để nhận ra điểm tương đương dựa trên nguyên tắc khi có 1 giọt bromat thừa thì sẽ tác dụng với Br^- có trong dung dịch giải phóng ra Br_2 tự do có màu vàng, theo phản ứng:

$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$

Cũng có khi dùng chất chỉ thị màu loại azo như metyl đỏ hoặ metyl da cam. Những chỉ thị này cho vào, khi kết thúc phản ứng định lượng sẽ bị Br_2 oxi hoá và làm cho chỉ thị bị phân huỷ cho nên chuyển từ màu đỏ sang màu vàng. sụ chuyển màu này không thuận nghịch vì chỉ thị bị phân huỷ, do đó khi định lượng cần phải cẩn thận không nhỏ quá thừa BrO_3^-. Cũng có thể dùng chỉ thị là những acid indigounfonic.

3.Phương pháp định lượng bằng brom:

Dựa trên khả năng oxi hoá của Br_2:

$Br_2 + 2e \rightleftarrows 2Br^-$

với $E^\circ_{Br2/Br^-} = 1,70$ von.

Để thu được dung dịch Br_2 có nồng độ xác định, người ta thực hiện bằng cách cho một lượng dư KBr phản ứng với một lượng xác định $KBrO_3$ chuẩn trong môi trường acid theo phương trình:

$BrO_3^{-+} + 5Br^- + 6HCl = 3Br_2 + 6Cl^- + 3H_2O$

Sau đó cho Br_2 (dư) phản ứng với chất cần định lượng, lượng Br_2 thừa được xác địnhbằng phương pháp định lượng iod (thêm KI và định lượng I_2 giải phóng ra bằng $Na_2S_2O_3$).

Phương pháp thường dùng để định lượng các hợp chất hữu cơ vì cac chất hữu cơ khi tác dụng với nhiều chất oxi hoá, xẩy ra nhiều phản ứng phụ phức tạp không dùng định lượng đượC, nhưng khi phản ứng với brom thường xảy ra rất phù hợp theop phương trình phản ứng, do đó có thể dùng định lượng tốt. Trong ngành dược, phương pháp brom thường đựoc dùng để định lượng các phenol, cresol, benzonaphtol, resoxin, anilin, acid salixylic, các sunfamid, aminobenzoic...

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

4.Pha dung dịch chuẩn $KBrO_3$ 0,1N:

$KBrO_3$ dễ điều chế tinh khiết bằng cách kết tinh lại trong nước rồi sấy khô ở 150°C-180°C. Do đó từ $KBrO_3$ tinh khiết ta có thể tính toán lượng cần để pha dung dịch có nồng độ theo yêu cầu. Lưu ý:

$$E_{KBrO_3} = \frac{M_{KBrO_3}}{6} = 27,83$$

Thí dụ cần pha 100,0ml dung dịch $KBrO_3$ 0,1N; cân chính xác 0,2783 g $KBrO_3$ tinh khiết, hoà tan trong nước và thêm nước đủ 100,0ml.

Dung dịch $KBrO_3$ bền vững, có thể để lâu được.

Khi không có $KBrO_3$ tinh khiết, ta phải pha xấp xỉ, sau đó xác định lại bằng chất gốc khác (Thí dụ As_2O_3).

5.Định lượng anhydrit asenơ:

Dựa trên phản ứng oxi hoá của BrO_3^- với As_2O_3 trong môi trường acid:

$2KBrO_3 + 3As_2O_3 = 2KBr + 3AsO_5$

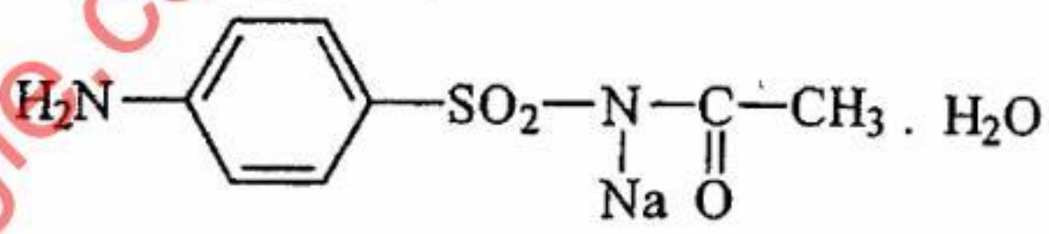
với :

$$E_{As_2O_3} = \frac{M_{As_2O_3}}{4} = 49,46$$

Nhận ra điểm tương đương bằng chất chỉ thị metyl đỏ: khi thừa 1 giọt $KBrO_3$ màu sẽ chuyển từ đỏ sang vàng (do chỉ thị bị Br_2 phân huỷ).

6.Định lượng sunfaxilum:

Sunfaxilum hay natri sunfaxetamid chính là natri p.aminophenyl sunfaxetamid monohydrat có công thức $C_8H_9O_3N_2SNa.H_2O = 254,25$.



Để định lượng, người ta điều chế dung dịch Br_2 bằng cách đã nêu trên, sau đó cho thực hiện phản ứng brom hoá. Phương trình các phản ứng xảy ra như sau:

$KBrO_3 + 5KBr + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$

(chính xác) (dư)

$C_8H_9O_3N_2SNa + H_2SO_4 = C_8H_9O_3N_2SH + NaHSO_4$

$C_8H_9O_3N_2SH + 2Br_2 = C_8H_7Br_2O_3N_2SH + 2HBr$

sau khi các phản ứng xong, cho KI vào để Br_2 thừa phản ứng :

$Br_2 + 2I^- = I_2 + 2Br^-$

Định lượng bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã biết nồng độ. Từ đó tính được lượng sunfaxilum.

Lưu ý:

$$E_{sunfa} = \frac{M}{4} = 63,56$$

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

7.Qui trình thực hành:

7.1.Pha dung dịch $KBrO_3$ 0,1N.

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Tính lượng cân $KBrO_3$ tinh khiết cần để pha 100,00ml dung dịch $KBrO_3$ 0,1N.		
2	Cân trên cân phân tích khối lượng tính ở trên, hoà tan vào trong nước cho đủ 100,00ml.		
3	Nếu cần tính K_{hc} của dung dịch pha được		

7.2.Định lượng anhydrrid asenơ

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch $KBrO_3$ 0,1N lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 10,00ml dung dịch As_2O_3 để định lượng vào bình nón, thêm 2ml HCl 1/2, 2 giọt chỉ thị metyl đỏ.		
3	Nhỏ từ từ $KBrO_3$ xuống tới khi $KBrO_3$ xuống tới khi màu chuyển từ đỏ sang vàng. ghi Vml $KBrO_3$.		
4	Tính kết quả ra nồng độ Pg/l của As_2O_3. Báo kết quả vào sổ.		

7.3.Định lượng sunfaxilum:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1N lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 5,00ml dung dịch sunfaxilum vào bình nón có nút mài, thêm 1g KBr, thêm chính xác 10,00ml $KBrO_3$ 0,1N, thêm 5ml H_2SO_4 10%. Để chỗ tối 15 phút.		
3	Lấy bình nón ra, thêm 1g KI. Định lượng I_2 giải phóng ra bằng $Na_2S_2O_3$ đã dùng.		
4	Tính kết quả ra nồng độ % của dung dịch sunfaxilum. Báo cáo vào sổ.		

8.Câu hỏi lượng giá:

8.1. Đặc điểm của phương pháo định lượng bằng Bromat ?

8.2. Nêu nguyên tắc của phương pháp định lượng As_2O_3 bằng bromat ? Tính $E_{As_2O_3}$, giải thích ?

8.3. Đặc điểm của phương pháp định lượng bằng brom ?

8.4. Nguyên tắc của phương pháp định lượng sunfaxilum bằng phương pháp brom? Tính $E_{sunfaxilum}$? Giải thích .

8.5. Trong phương pháp brom người ta cần pha và đong chính xác những chất nào?

8.6. Có nhận xét gì về chỉ thị sử dụng trong phương pháp bromat ?

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 11.

PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG BẰNG BẠC
Định lượng chorid theo phương pháp Mọ
Định lượng KCNS
Định lượng clorid theo phương pháp Fonha.

1.Mục tiêu:

1- Pha được dung dịch NaCl 0,05N từ NaCl gốc và xác định nồng độ dung dịch $AgNO_3$ theo phương pháp Mo.

2- Định lượng được dung dịch clorid theo phương pháp Fonha.

2.Đặc điểm của phương pháp định lượng bằng bạc:

2.1.Nguyên tắc:

Phương pháp định lượng bằng bạc dựa trên khả năng tạo thành những muối bạc kết tủa. Thường sử dụng một dung dịch $AgNO_3$ chuẩn cho phản ứng với chất cần xác định có khả năng tạo phản ứng kết tủa, thí dụ X^- theo phương trình cơ bản sau:

$Ag^+ + X^- = AgX \downarrow$

Đương lượng gam của muối bạc tương ứng với 1 ion gam bạc:

$E_{AgNO3} = M_{AgNO3} = 169,87$

Đương lượng gam của các chất phản ứng với bạc là lượng chất đó tác dụng với 1 ion gam bạc. thí dụ:

$E_{NaCl} = M_{NaCl} = 58,44$ gam, $E_{CaCl_2} = M_{CaCl_2}/2$, $E_{KCNS} = M_{KCNS} = 97,18$.

2.2.Các dung dịch chuẩn:

Các dung dịch chuẩn hay dùng là NaCl 0,05N, $AgNO_3$ 0,05N và KSCN 0,05N. Những dung dịch này được tính toán pha từ NaCl, $AgNO_3$, KSCN. Cả ba chất này đều có thể tinh chế để đạt tiêu chuẩn một chất gốc như sau:

- Tinh chế NaCl: Pha dung dịch NaCl bão hoà (khoảng 36g/100ml). Lọc, thêm dung dịch HCl đặc vào nước lọc để kết tủa hết NaCl. Lấy NaCl rửa bằng nước, sấy khô ở 270°C rồi tán thành bột và nung tiếp ở 500°C-600°C trong lò nung tới khối lượng không đổi, ta thu được NaCl tinh khiết.
- Tinh chế $AgNO_3$: Hoà tan $AgNO_3$ trong nước (tỷ lệ 100g $AgNO_3$ trong 45ml nước), lọc qua phễu lọc thuỷ tinh (không dùng giấy lọc). Lấy tinh thể $AgNO_3$ sấy khô ở 100°C, sau đó sấy thêm ở 220-250°C thêm 15 phút (không sấy quán 250°C vì $AgNO_3$ có thể bị phân tích 1 phần thành $AgNO_2$). $AgNO_3$ thu được phải để trong lọmàu tránh ánh sáng. $AgNO_3$ không hút ẩm.
- Tinh chế KCNS: Hoà tan KCNS trong nước (tỷ lệ 68,5g trong 100ml nước). thực hiện kết tinh lại 2 lần.làm khô trong bình hút ẩm ở nhiệt độ thường, sau đó sấy ở 120-150°C. Cuối cùng sấy thêm ở 190°C-200°C trong 2 phút. Khi đó KCNS thu được coi như tinh khiết và khô (coi như không hút ẩm trong khí quyển có độ ẩm dưới 45%). Bảo quản cần tránh ánh sáng và các khói acid.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

3.Định lượng clorid theo phương pháp Mo (Mohr):

Trong môi trường trung tính, kết tủa ion Cl^- bằng dung dịch $AgNO_3$ theo phản ứng:

$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow_{trắng}$

Chỉ thị dùng là dung dịch K_2CrO_4 một giọt thừa Ag^+ sẽ cho kết tủa nâu đỏ Ag_2CrO_4.

$2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4\downarrow_{nâu\ đỏ}$.

Vì môi trường phải trung tính nên: Nếu dung dịch acid phải trung hoà bằng $NaHCO_3$ hay bằng $CaCO_3$ (cho thừa $CaCO_3$, đem duổi CO_2, để nguội). Dung dịch kiềm phải trung hoà bằng HNO_3, khi pha dung dịch $AgNO_3$ không được cho thêm HNO_3.

4.Định lượng KCNS:

Định lượng KCNS bằng dung dịch $AgNO_3$ chuẩn với chỉ thị là Fe^{3+} (hay dùng phèn sắt amoni);

$KCNS + AgNO_3 = AgCNS\downarrow_{trắng} + KNO_3$

Một giọt thừa CNS^- sẽ làm dỏ dung dịch vì tạo thành phức $FeCNS^{2+}$:

$Fe^{3+} + CNS^- = FeCNS^{2+}_{(đỏ)}$

Phản ứng phải thự hiện trong môi trường acid mạnh (hay dùng HNO_3).

5.Định lượng clorid bằng phương pháp Fonha (Volhard):

Dùng $AgNO_3$ thừa để kết tủa hết Cl^-:

$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$

(dư, chính xác)

Sau khi phản ứng xong, địnhlượng Ag^+ thừa bằng dung dịch KCNS với chỉ thị là Fe^{3+}:

$Ag^+ + CNS^- = AgCNS\downarrow_{trắng}$.

Nhận ra điểm tương đương khi dư 1 giọt CNS^-;

$CNS^- + Fe^{3+} = FeCNS^{2+}_{(đỏ)}$

Như vậy

$V_{Ag+}N_{Ag+} = V_{Cl-}N_{Cl-} + V_{CNS-}N_{CNS-}$.

Do đó khi đã biết nồng độ Ag^+ và nồng độ CNS^- ta có thể tính được Cl^-.

Phương pháp này chỉ chính xác khi : Lọc loại bỏ tủa AgCl trước khi định lượng Ag^+ dư; Nồng độ CNS^-, Ag^+, và Cl^- xấp xỉ nhau.

6.Qui trình thực hành

6.1.Pha dung dịch gốc NaCl 0,05N

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	tính số gam NaCl cần để pha 100,00ml dung dịch NaCl 0,05N, m_{lt}=		
2	Cân chính xác lượng cân tính trên, pha trong nước cho đủ 100,00ml.		
3	Tính hệ số hiệu chính K_{hc} nếu cần		

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

6.2.Xác định nồng độ $AgNO_3$ theo phương pháp Mo

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch $AgNO_3$ cần xác định nồng độ lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 10,00ml dung dịch NaCl 0,05N vừa pha trên cho vào bình nón, thêm 20ml nước cất, 5 giọt chỉ thị K_2CrO_4 5%.		
3	Nhỏ từ từ dung dịch $AgNO_3$ xuống tới khi xuất hiện màu hồng nhạt. Ghi Vml.		
4	Tính nồng độ N của dung dịch $AgNO_3$.		

6.3.Định lượng KCNS bằng $AgNO_3$:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch KCNS cần xác định nồng độ lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 10,00ml dung dịch $AgNO_3$ vừa xác định nồng độ ở trên vào bình nón. Thêm 2ml HNO_3 đặc, 2ml chỉ thị phèn sắt amoni 10%.		
3	Nhỏ từ từ KCNS xuống cho tới khi xuất hiện màu đỏ. Ghi Vml.		
4	Tính nồng độ N của dung dịch KCNS.		

6.4.Định lượng clorid theo phương pháp Fonha

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch KCNS vừa xác định nồng độ ở trên lên buret.		
2	Lấy bình định mức 100,00ml. Cho vào chính xác 10,00ml dung dịch NaCl cần định lượng, chính xác 20,00ml $AgNO_3$ vừa xác định nồng độ ở trên, 1ml HNO_3 đặc. Thêm nước cất cho đủ 100,00ml. Lắc đều, để lắng.		
3	Lọc qua 2 lần giấy lọc (nước lọc phải trong). Lấy nước lọc.		
4	Lấy chính xác 50,00ml nước lọc vào bình nón to, thêm 5ml HNO_3 đặc, 5ml chỉ thị phèn sắt amoni 10%.		
5	Nhỏ từ từ KCNS xuống cho tới khi xuất hiện màu đỏ nhạt. Ghi Vml.		
6	Tính kết quả ra nồng độ Pg/l của dung dịch NaCl cần định lượng. Báo cáo kết quả vào vở.		

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

7.Câu hỏi lượng giá:

7.1. Nêu nguyên tắc của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Mo.
7.2. Nêu nguyên tắc của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Fonha.
7.3. Có thể định lượng bằng bạc theo phương pháp Mo ở trong môi trường acid hoặc môi trường kiềm được không ? Tại sao ?
7.4. tại sao phải lọc bỏ kết tủa AgCl khi định lượng theo phương pháp Fonha.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

7.5. Thiết lập công thức tính kết quả % NaCl khi định lượng theo phương pháp Fonha.

7.6. Lấy chính xác 20,00ml dung dịch NaCl, thêm 2ml HNO_3 đặc và chính xác 20,00ml $AgNO_3$ 0,1020 N rồi thêm nước cho đủ 10,00ml. Lọc bỏ kết tủa, lấy 50,00ml nước lọc đem định lượng hết 6,5ml KCNS 0,0980N với chỉ thị là phèn sắt amoni. Hãy giải thích cách làm trên và tính Pg/l của dung dịch NaCl.

7.7. Định lượng 20ml hỗn hợp (HNO_3 + HCl) hết 35ml NaOH 0,1N. sau đó định lượng bằng $AgNO_3$ 0,1N với chỉ thị K_2CrO_4 hết 17ml. Hãy:

- Giải thích quá trình định lượng trên
- Tính % HNO_3 và % HCl trong hỗn hợp.
- Tính pH của dung dịch khi định lượng được 17,5 ml NaOH.

Bài 12.

PHƯƠNG PHÁP BẠC (TIẾP) VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐỒNG

Định lượng KI

Định lượng KCN

Định lượng glucose theo phương pháp đo đồng.

1.Mục tiêu:

1- Chuẩn độ và tính được kết quả địnhlượng KI, KCN bằng bạc.

2- Giải thích và tiến hành định lượng được dung dịch glucose theo phương pháp Feling.

2.Định lượng KI theo phương pháp Faian (Fajans):

Phương pháp này dựa trên tính chất của kết tủa hấp phụ một số chất màu và làm cho các chất màu này thay đổi màu. Ở đây ta thực hiện kết tủa I^- bằng một dung dịch $AgNO_3$ chuẩn với chỉ thị hấp phụ là Natri eozinat. Anion eozinat E^- là một base hữu cơ trong dung dịch có màu hồng. Khi tiến hành định lượng phản ứng xảy ra như sau:

$Ag^+ + I^- = AgI \downarrow$

Khi chưa đạt đến điểm tương đương, các tiểu phân AgI tạo thành trong phản ứng sẽ hấp phụ các ion đồng loại I^- vẫn còn trong dung dịch, nên không hấp phụ E^-, dung dịch cómàu hồng. Tới điểm tương đương, khi thừa một giọt Ag^+, các tiểu phân AgI sẽ hấp phụ các ion Ag^+ dư, ở trên bề mặt sẽ tích điện dương do đó các ion trái dấu E^- cũng bị hấp phụ vào, nó sẽ biến dạng và chuyển màu từ hồng sang đỏ tím, ta kết thúc định lượng.

3.Định lượng KCN theo phương pháp Đơnigiet (Deniges):

Định lượng KCN bằng $AgNO_3$ dựa trên cơ sở phản ứng tạo thành phức:

$AgNO_3 + 2KCN = K[Ag(CN)_2] + KNO_3$

tiến hành trong môi trường kiềm NH_4OH có thêm KI làm chỉ thị, nhận ra điểm tương đương khi thừa 1 giọt Ag^+ sẽ cho kết tủa AgI màu vàng.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

$Ag^+ + I^- = AgI\downarrow_{(vàng)}$

(Trong môi trường NH_4OH sẽ không có kết tủa $Ag[Ag(CN)_2]$.

Theo phương trình phản ứng định lượng trên $E_{AgNO3} = M_{AgNO3}$; $E_{KCN}=2.M_{KCN}$ *=2.65,12 = 130,24.*

4.Phương pháp định lượng bằng đồng:

Một số đường như Glucose, levulose, galactose, manose, maltose, lactose trong phân tử ngoài n chức rượu còn có chứa chức aldehyd hay ceton làm cho đường có tính chất khử và có thể khử được với thuốc thử Feling (Fehling) là một dung dịch $CuSO_4$ trong môi trường kiềm mạnh có mặt muối Xennhet (tactrat kép Na, K) cho tủa đỏ Cu_2O.

Đối với những đường không có chức aldehyd hay ceton tự do, phải thuỷ phân để biến thành đường khử rồi mới tiến hành phản ứng được. Thí dụ: đường saccarose thuỷ phân thành glucose và fructose:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$
(saccarose) (glucose) (fructose)

Trong quá trình phản ứng với thuốc thử Felinh, sản phẩm của sự oxi hoá các đường này là một hỗn hợp phức tạp các chất có tình khử như formaldehyd, alhydrid glyceric... do vậy không xác định được E (đương lượng gam) của đường đem phản ứng. Bởi vậy trong định lượng bằng phép đo đồng phải dùng phương pháp so sánh hoặc dùng bảng thực nghiệm theo 3 cách sau:

4.1.Phương pháp Felinh: Định lượng trực tiếp dung dịch đường khử bằng một lượng chính xác dung dịch Felinh:

$CuSO_4$ trong môi trường kiềm mạnh sẽ cho tủa $Cu(OH)_2$:

$CuSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow$

vì có mặt của muối xennhet nên kết tủa này tan thành phức có màu xanh thẫm:



Khi đun sôi với đường khử, đồng sẽ bị khử và tạo thành kết tủa Cu_2O màu đỏ. Do đó, trong định lượng, nhận ra điểm tương đương khi dung dịch xanh sẽ biến thành màu vàng nhạt hay mất màu.

4.2.Phương pháp Cot-Bonan(Causse Bonnaus):

Định lượng theo phương pháp Felinh khó nhận ra màu (từ xanh sang vàng), mặt khác lại có tủa màu đỏ Cu_2O lại càng làm cho sự nhận màu khó hơn. cho nên, trong phương pháp này, cải tiến cho thêm $K_4[Fe(CN)_6]$ vào bình định lượng để hoà tan kết tủa Cu_2O, ta sẽ kết thúc định lượng khi chuyển màu từ xanh sang nâu xám.

4.3.Phương pháp Bertrang (Bertrand):

Cho một số lượng đã biết dung dịch đường khử cần định lượng phản ứng với một lượng thừa dung dịch Felinh ở nhiệt độ sôi, thu được kết tủa Cu_2O. lọc lấy riêng tủa Cu_2O cho phản ứng với một lượng thừa sắt (II) sunfat, theo phương trình phản ứng:

$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2FeSO_4 + 2CuSO_4 + H_2O$.

Định lượng $FeSO_4$ bằng $KMnO_4$, tính được lượng đồng (I), dùng bảng thực nghiệm Bectrang dưới đây, tính ra lượng đường có trong mẫu.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Mg đồng	Mg đường	Mg đồng	Mg đường	Mg đồng	Mg đường	Mg đồng	Mg đường
20,4	10	64,6	33	105,8	56	144,5	79
22,4	11	66,5	34	107,6	57	146,1	80
24,3	12	68,3	35	109,3	58	147,7	81
26,3	13	70,1	36	111,1	59	149,3	82
28,3	14	72,0	37	112,8	60	150,9	83
30,2	15	73,8	38	114,5	61	152,5	84
32,2	16	75,7	39	116,1	62	154,0	85
34,2	17	77,5	40	117,9	63	155,6	86
36,2	18	79,3	41	119,6	64	157,2	87
38,1	19	81,1	42	121,3	65	158,8	88
40,1	20	82,9	43	123,0	66	160,4	89
42,0	21	84,7	44	124,7	67	162,0	90
43,9	22	86,4	45	126,4	68	163,6	91
45,8	23	88,2	46	128,1	69	165,2	92
47,7	24	90.0	47	129,8	70	166,7	93
49,6	25	91,8	48	131,4	71	168,3	94
51,5	26	93,6	49	133,1	72	169,9	95
53,4	27	95,4	50	134,7	73	171,5	96
55,3	28	97,1	51	136,3	74	173,1	97
57,2	20	98,9	52	137,9	75	174,6	98
58,1	30	100,6	53	139,6	76	176,2	99
60,9	31	102,3	54	141,2	77	177,8	100
62,8	32	104,1	55		78		

Thuốc thử Felinh dùng trong phương pháp định lượng bằng đồng được pha chế như sau:

Felinh A:	Đồng sunfat tinh thể	35g
	Acid sunfuric đặc	5ml
	Nước cất vừa đủ	1000ml
Felinh B:	Muối xennhet	200g
	Xút thỏi hay viên	150g
	Nước cất vừa đủ	100ml

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

5.Qui trình thực hành:

5.1.Định lượng KI theo phương pháp Faian:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch $AgNO_3$ 0,05N lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 10ml00 dung dịch KI cần định lượng vào bình nón, thêm 1 ml acid acetic, thêm chỉ thị eozinat 0,5%, 1ml acid acetic.		
3	Nhỏ $AgNO_3$ xuống tới khi tủa màu hồng tím. Ghi Vml $AgNO_3$ đã dùng.		
4	Tính kết quả ra nồng độ g/l của dung dịch KI. Báo kết quả vào vở.		

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

5.2.Định lượng KCN:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch $AgNO_3$ 0,05N lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 10,00ml dung dịch KCN cần định lượng vào bình nón, thêm 4ml dung dịch NH_4OH đặc, thêm 2ml dung dịch KI 10%, thêm 50ml nước cất.		
3	Nhỏ $AgNO_3$ xuống tới khi thấy dung dịch vẩn đục màu vàng nhạt. Ghi Vml $AgNO_3$.		
4	Tính kết quả ra nồng độ g/l của dung dịch KCN. Báo vào vở.		

5.3.Định lượng glucose theo phương pháp Felinh:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch glucose có nồng độ chính xác 1% lên trên buret.		
2	Lấy vào bình nón chính xác 10,00ml dung dịch felinh A. Thêm 10ml Felinh B (dùng ống đong).		
3	Đun sôi dung dịch trong bình nón và nhỏ từng giọt dung dịch glucose 1% xuống tới khi dung dịch chuyển từ màu xanh sang màu vàng nhạt hay mất màu. Ghi Vml dung dịch glucose 1%.		
4	Lấy dung dịch glucose 1% ra khỏi buret, thay vào đó bằng dung dịch glucose X % cần định lượng.		
5	Lấy vào bình nón khác, chính xác 10,00ml dung dịch Felinh A. Thêm 10ml dung dịch Felinh B (dùng ống đong).		
6	Đun sôi dung dịch trong bình nón và nhỏ từng giọt dung dịch glucose X% xuống tới khi dung dịch chuyển từ màu xanh sang màu vàng nhạt hay mất màu. Ghi Vml glucose X%.		
7	Tính kết quả ra X%= V/V'.1%. báo kết quả vào vở		

6.Câu hỏi lượng giá:

6.1. Giải thích quá trình định lượng KI bằng $AgNO_3$ theo phương pháp Faian.

6.2. Nêu nguyên tắc của phương pháp định lượng KCN bằng $AgNO_3$ theo phương pháp Donogiot.

6.3. Thiết lập công thức tính kết quả ra nồng độ % của dung dịch KCN.

6.4. Có thể dùng thuốc thử Felinh làm dung dịch chuẩn rồi chuẩn độ một cách thông thường được không ?

6.5. Tại sao trong phương pháp Felinh phải chuẩn độ so sánh. Giải thích công thức tính kết quả ?

6.6. Cần phải lưu ý gì khi tiến hành chuẩn độ theo phương pháp Felinh.

6.7. Cần phải lấy chính xác thể tích dung dịch Felinh A hay Felinh B ? Tại sao ?

6.8. Hoà tan 0,3236g hỗn hợp các Halogenua bạc khan trong 50,00ml KCN 0,181N. chuẩn độ lại lượng xyanua dư hết 28,14ml $AgNO_3$ 0,101N. Tính hàm lượng phần trăm của Ag trong hỗn hợp.

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 13.

PHƯƠNG PHÁP COMPLEXON
Xác định nồng độ EDTA
Định lượng Canxi
Xác định độ cứng của nước

1.Mục tiêu:

1- Pha được một dung dịch chuẩn từ một chất gốc trong phương pháp Complexon.
2- Làm được phép định lượng trực tiếp ion kim loại bằng EDTA.
3- Xác định được độ cứng của một mẫu nước bất kỳ.

2.Nguyên tắc của phương pháp định lượng bằng complexon:

Là phương pháp định lượng dựa trên phản ứng tạo thành hợp chất nội phức của nhiều ion kim loại với một số thuốc thử hữu cơ là các acid amin, polycacboxylic và các dẫn chất của chúng gọi là các complexon. Hay dùng nhất là acid etyl diamin tetra acetic (EDTA) ký hiệu là H_4Y. Muối dinatri của EDTA ký hiệu là Na_2H_2Y, có tên thông dụng là complexon III.

Phản ứng tạo phức giữa EDTA với các ion kim loại có thể biểu diễn bởi các phương trình sau:

$M^{n+} + H_2Y^{2-} = MY^{(n-4)} + 2H^+$ ở pH = 4-6

$M^{n+} + HY^{3-} = MY^{(n-4)+} + H^+$ ở pH = 7-10

Để nhận ra điểm tương đương, ta dùng các chất chất chỉ thị kim loại như: Đenericrom T, Murexit ... đó là những chất hữu cơ có khả năng tạo phức thuận nghịch với ion kim loại và màu của chúng khi chưa tạo phức (màu ở dạng tự do) khác với màu của dạng đã tạo phức với ion kim loại;

$M^{n+} + Ind^{m-}$ $\quad$ $MInd^{(n-m)+}$

(màu 1) $\quad$ (màu 2)

Đồng thời phức của chỉ thị với kim loại không bền bằng phức của complexon với kim loại, nghĩa là phản ứng sau xảy ra được:

$MInd^{(n-m)+} + HY^{3-} \leftrightarrow MY^{(n-4)+} + Ind^{m-} + H^+$

Vì dung dịch nước của chất chỉ thị chóng hỏng nên thực tế thường dùng hỗn hợp rắn của chất chỉ thị trong đó có 1 phần chất chỉ thị với 200 đến 500 phần NaCl trộn đều tán nhỏ.

3.Pha các dung dịch chuẩn:

3.1.Nếu có complexon III tinh khiết ta có thể tính toán cân một lượng chính xác đem pha trong nước thành một dung dịch có nồng độ theo ý muốn (Thí dụ muốn pha dung dịch complexon III 0,1M ta cân 37,22g Na_2H_2Y pha thành 1 lít dung dịch).

Nếu không có complexon III mà chỉ có complexon II tinh khiết (EDTA), ta có thể pha dung dịch complexon III 0,1M bằng cách: Cân 29,21g H_4Y và 8g NaOH hoà tan trong một ít nước đun nhẹ cho tan hết, để nguội, sau đó thêm nước cho đủ 1 lít.

3.2.Pha dung dịch $MgCl_2$ 0,1M: cân 4,032g MgO tinh khiết, hoà tan trong một ít HCl đặc, thêm nước cho đủ 1 lít.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

3.3.Pha dung dịch $ZnSO_4$ 0,1M: cân 6,538 g Zn tinh khiết, hoà tan trong một ít H_2SO_4 tinh khiết, rồi thêm nước cho đủ 1 lít.

3.4.Khi không có complexon tinh khiết, sau khi pha xong phải xác định lại nồng độ của dung dịch dựa vào một dung dịch Mg^{++} (hay Zn^{++}) có nồng độ đã biết theo nguyên tắc sau:

Điều chỉnh môi trường đến pH thích hợp, (đối với Mg^{++} dùng hệ đệm amoni giữ pH = 8-9), thêm chỉ thị ĐenericromT, chỉ thị ở pH này dưới dạng $HInd^-$(có màu xanh) tạo phức với Mg^{++} thành phức hợp $MgInd^-$ có màu đỏ vang:

$Mg^{++} + HInd^{2-} = MgInd^- + H^+$

(đỏ vang)

khi thêm complexon III vào, lúc đầu sẽ phản ứng với Mg^{++} tự do:

$HY^{3-} + Mg^{++} \leftrightarrow MgY^{2-} + H^+$

sau đó nhận ra điểm tương đương khi có dư HY^{3-}:

$HY^{3-} + MgInd^- \leftrightarrow MgY^{2-} + HInd^{2-}$ (xanh)

màu sẽ chuyển từ đỏ vang sang xanh hoàn toàn.

3.Định lượng Ca^{++} bằng complexon III với chỉ thị Murexit:

Tiến hành định lượng trong môi trường kiềm (ph = 10-11), khi ấy Murexit ở dưới dạng H_3Ind^{2-} có màu tím, tạo phức với ion Ca^{++} thành CaH_2Ind^- có màu đỏ, do vậy khi thêm complexon III vào, đến điểm tương đương màu sẽ chuyển từ đỏ sang tím;

$CaH_2Ind^- + HY^{3-} = CaY^{2-} + H_3Ind^{2-}$

(đỏ) (tím)

4.Xác định độ cứng của nước:

Nước cứng là nước có muối canci và magie hoà tan, được phân thành 2 loại: độ cứng tạm thời và đô cứng vĩnh cửu.

Độ cứng tạm thời của nước (hay độ cứng cacbonat) là do cácmuối hydrocacbonat của Ca^{++} và Mg^{++}. Nếu đun sôi nước cứng thì độ cứng cacbonat hầu như mất hẳn vì khi đó hydrocabonat bị phá huỷ và cho kết tủa cacbonat:

$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$

Độ cứng vĩnh cửu (hay độ cứng không phải cacbonat) là do các muối sunfat và clorid của canxi và magie. Khi đun sôi các muối này vẫn còn lại trong nước.

Độ cứng toàn phần là tổng hàm lượng muối canxi và magie tan trong nước. có thể biểu thị độ cứng theo:

Độ cứng Đức ứng với 1g CaO trong 100 lít nước.

Độ cứng Pháp ứng với 1g $CaCO_3$ trong 100 lít nước.

Để xác định đô cứng toàn phần của nước thường dùng phương pháp định lượng bằng complexon III với chỉ thị là ĐenericromT (xác định tổng cộng Ca^{++} và Mg^{++}) dựa trên nguyên tắc như sau: lấy mẫu nước cần định lượng, cho thêm dung dịch đệm để ổn định pH (8-9), thêm chỉ thị ĐenericromT, khi ấy một phần nhỏ Mg^{++} trong nước sẽ tạo thành phức với chỉ thị ở dạng $MgInd^-$ có màu đỏ vang. Khi cho complexon III vào mẫu định lượng, HY^{3-} sẽ cho phản ứng với Ca^{++} tự do, sau đó với Mg^{++} tự do (vì phức caY^{2-} bền hơn phức MgY^{2-}). Tiếp tục cho HY^{3-}, nhận ra điểm tương đương khi màu chuyển từ đỏ vang sang xanh hoàn toàn do phản ứng cạnh tranh taọ phức;

$HY^{3-} + MgInd^- = MgY^{2-} + HInd^{2-}$ (xanh)

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

3.3.Pha dung dịch $ZnSO_4$ 0,1M: cân 6,538 g Zn tinh khiết, hoà tan trong một ít H_2SO_4 tinh khiết, rồi thêm nước cho đủ 1 lít.

3.4.Khi không có complexon tinh khiết, sau khi pha xong phải xác định lại nồng độ của dung dịch dựa vào một dung dịch Mg^{++} (hay Zn^{++}) có nồng độ đã biết theo nguyên tắc sau:

Điều chỉnh môi trường đến pH thích hợp, (đối với Mg^{++} dùng hệ đệm amoni giữ pH = 8-9), thêm chỉ thị ĐenericromT, chỉ thị ở pH này dưới dạng $HInd^-$(có màu xanh) tạo phức với Mg^{++} thành phức hợp $MgInd^-$ có màu đỏ vang:

$Mg^{++} + HInd^{2-}$ = $MgInd^- + H^+$
(đỏ vang)

khi thêm complexon III vào, lúc đầu sẽ phản ứng với Mg^{++} tự do:

$HY^{3-} + Mg^{++} \leftrightarrow MgY^{2-} + H^+$

sau đó nhận ra điểm tương đương khi có dư HY^{3-}:

$HY^{3-} + MgInd^- \leftrightarrow MgY^{2-} + HInd^{2-}$ (xanh)

màu sẽ chuyển từ đỏ vang sang xanh hoàn toàn.

3.Định lượng Ca^{++} bằng complexon III với chỉ thị Murexit:

Tiến hành định lượng trong môi trường kiềm (ph = 10-11), khi ấy Murexit ở dưới dạng H_3Ind^{2-} có màu tím, tạo phức với ion Ca^{++} thành CaH_2Ind^- có màu đỏ, do vậy khi thêm complexon III vào, đến điểm tương đương màu sẽ chuyển từ đỏ sang tím;

$CaH_2Ind^- + HY^{3-}$ = $CaY^{2-} + H_3Ind^{2-}$
(đỏ) (tím)

4.Xác định độ cứng của nước:

Nước cứng là nước có muối canci và magie hoà tan, được phân thành 2 loại: độ cứng tạm thời và đô cứng vĩnh cửu.

Độ cứng tạm thời của nước (hay độ cứng cacbonat) là do cácmuối hydrocacbonat của Ca^{++} và Mg^{++}. Nếu đun sôi nước cứng thì độ cứng *cacbonat hầu như mất hẳn vì khi* đó hydrocabonat bị phá huỷ và cho kết tủa cacbonat:

$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$

Độ cứng vĩnh cửu (hay độ cứng không phải cacbonat) là do các muối sunfat và clorid của canxi và magie. Khi đun sôi các muối này vẫn còn lại trong nước.

Độ cứng toàn phần là tổng hàm lượng muối canxi và magie tan trong nước. có thể biểu thị độ cứng theo:

Độ cứng Đức ứng với 1g CaO trong 100 lít nước.

Độ cứng Pháp ứng với 1g $CaCO_3$ trong 100 lít nước.

Để xác định đô cứng toàn phần của nước thường dùng phương pháp định lượng bằng complexon III với chỉ thị là ĐenericromT (xác định tổng cộng Ca^{++} và Mg^{++}) dựa trên nguyên tắc như sau: lấy mẫu nước cần định lượng, cho thêm dung dịch đệm để ổn định pH (8-9), thêm chỉ thị ĐenericromT, khi ấy một phần nhỏ Mg^{++} trong nước sẽ tạo thành phức với chỉ thị ở dạng $MgInd^-$ có màu đỏ vang. Khi cho complexon III vào mẫu định lượng, HY^{3-} sẽ cho phản ứng với Ca^{++} tự do, sau đó với Mg^{++} tự do (vì phức caY^{2-} bền hơn phức MgY^{2-}). Tiếp tục cho HY^{3-}, nhận ra điểm tương đương khi màu chuyển từ đỏ vang sang xanh hoàn toàn do phản ứng cạnh tranh taọ phức;

$HY^{3-} + MgInd^-$ = $MgY^{2-} + HInd^{2-}$ (xanh)

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

5.Qui trình thực hành

5.1.Xác định nồng độ dung dịch EDTA

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Pha dung dịch $MgCl_2$ 0,1M từ MgO: cân chính xác 0,4052 g MgO hào tan trong một ít HCl đặc, sau khi tan hết, thêm nước đủ 100,00ml (Nếu cân khác giá trị trên, tính K_{hc}).		
2	Cho dung dịch complexon III lên trên buret.		
3	Lấy chính xác 10,00ml $MgCl_2$ vào bình nón, thêm 5ml dung dịch đệm, 0,1g hỗn hợp chỉ thị ĐenericromT, 20ml nước.		
4	Nhỏ dung dịch $MgCl_2$ xuống cho đến khi dung dịch chuyển màu đỏ cang sang xanh hoàn toàn. Ghi Vml EDTA.		
5	Tính nồng độ C_M của dung dịch EDTA.		

5.2.Định lượng Ca^{++}

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch EDTA lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 10,00ml dung dịch Ca^{++} cần định lượng vào bình nón, thêm 1ml dung dịch KOH 2N, 0,1g hỗn hợp chỉ thị Murexit.		
3	Nhỏ dung dịch EDTA xuống cho tới khi màu chuyển từ hồng sang tím. Ghi Vml EDTA.		
4	Tính nồng độ g/l của Ca^{++}. Báo cáo vào vở.		

5.3.Xác định độ cứng của nước:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch EDTA lên trên buret.		
2	Lấy chính xác 20,00ml nước cần xác định vào bình nón, thêm 5 ml dung dịch đệm, 0,1g hỗn hợp chỉ thị ĐenericromT.		
3	Nhỏ complexon III xuống tới khi dung dịch chuyển sang xanh hoàn toàn. ghi Vml EDTA.		
4	Tính kết quả theo độ cứng Đức. Báo vào vở.		

6.Câu hỏi lượng giá:

6.1. nguyên tắc của phương pháp định lượng bằng complexon ? Cơ chế chuyển màu của chỉ thị trong phép chuẩn độ trên.
6.2. Hãy nêu các chất gốc có thể dùng trong phương pháp complexon.
6.3. Trình bày các cách pha dung dịch chuẩn complexon.
6.4. Trình bày nguyên tắc xác định độ cứng của nước.
6.5. Hãy nêu cách tính đương lượng gam của các chất trong phương pháp complexon. Nêu thí dụ.
6.6. Lấy 25,00ml dung dịch có chứa $Ca(HCO_3)_2$ và $CaCl_2$ cho tác dụng với HCl, đun nóng, rồi kiềm hoá và chuẩn độ bằng EDTA 0,05M hết 24,00ml.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Lại lấy 100,00ml hỗn hợp, đem đun sôi để $Ca(HCO_3)_2$ chuyển hoàn toàn thành $CaCO_3$, dung dịch cạn đi còn khoảng 25ml. Lọc, rửa tủa. Nước lọc và nước rửa được cho vào bình định mức 50ml0, thêm nước tới vạch. Lấy 20,00ml trong bình định mức đem chuẩn độ hết 14,40ml EDTA 0,05M. Tính xem trong 1 lít hỗn hợp trên có bao nhiêu gam canxi dưới dạng clorid và bao nhiêu gam canxi dưới dạng hydrocacbobnat.

Bài 14.

PHƯƠNG PHÁP COMPLEXON (TIẾP) VÀ PHƯƠNG PHÁP THUỶ NGÂN

Đinh lượng bằng EDTA trong môi trường acid.
Định lượng bằng EDTA theo phương pháp gián tiếp.
Định lượng Cl^- bằng Hg^{++}

1.Mục tiêu:

1- Xác định được hàm lượng Fe^{3+} bằng phương pháp chuẩn độ trực tiếp với EDTA trong môi trường acid.
2- Hiểu và làm được định lượng bằng EDTA theo phương pháp chuẩn độ gián tiếp (thừa trừ hay thế).
3- Xác định hàm lượng Cl^- bằng phương pháp thuỷ ngân.

2.Định lượng Fe^{3+} bằng EDTA

Trong môi trường acid (pH = 2-3) complexon III tạo với Fe^{3+} một phức chất màu vàng nhạt. Nếu dùng chỉ thị là acid salixylic hay acid sunfoxalixylic ở pH này sẽ tác dụng với Fe^{3+} cho một phức chất có màu hồng đỏ. Do vậy, nếu chuẩn độ bằng complexon III (để trên buret) thì tới điểm tương đương sẽ có sự chuyển màu từ hồng đỏ sang vàng nhạt. Để ổn định pH, dùng dung dịch đệm acetat.

3.Định lượng Ba^{2+} theo phương pháp chuẩn độ ngược (thừa trừ):

Cho dung dịch Ba^{++} cần định lượng tác dụng với một lượng thừa chính xác complexonIII. Sau khi phản ứng xong, định lượng comlplexon thừa bằng dung dịch $MgCl_2$ chuẩn đã biết nồng độ với chỉ thị ĐenericromI.

4.Định lượng SO_4^{2-} bằng complexonIII theo phương pháp gián tiếp:

Cho $BaCl_2$ thừa chính xác để kết tủa hoàn toàn SO_4^{2-}

$Ba^{++} + SO_4^{2-} = BaSO_4$

Chuẩn độ Ba^{++} dư bằng complexon III. Để quan sát dễ dàng sự chuyển màu của chỉ thị ta thêm vào dung dịch một lượng Mg^{++} chính xác và quá trình định lượng tiến hành hoàn toàn tương tự như định lượng Mg^{++} trực tiếp với EDTA.

Làm được như vậy vì: $lgK_bMgY^{2-} = 8,69$ và $lgK_bBaY^{2-} = 7,76$ nên Ba^{2+} phản ứng với EDTA sau Mg^{2+} nhưng sự chênh lệch là không lớn, mặt khác phức của Ba^{++} với chỉ

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

thị ĐenericromT không bền bằng phức của Mg^{2+} với chỉ thị ĐenericromT ($K_{BaInd} = 10^2$, $K_{MgInd} = 10^7$) nên có thể có phản ứng sau:

$MgY^{2-} + BaInd = MgInd + BaY^{2-}$

(Hằng số K của phản ứng này là 10^4)

Vì vậy khi chỉ thị đổi màu, toàn bộ Mg^{++} và Ba^{++} đều được phản ứng hết.

5.Định lượng Cl^- theo phương pháp Hg^{++}:

Khi cho từ từ dung dịch $Hg(NO_3)_2$ vào một dung dịch Cl^-, sẽ có phăn ứng tạo thành phức ít phân ly:

$Hg^{2+} + 2Cl^- = HgCl_2$.

Nếu dùng chỉ thị là natri nitroprusiat, khi thừa Hg^{2+} sẽ tạo thành kết tủa thuỷ ngân nitroprusiat:

$Hg^{2+} + [Fe(CN_5)NO]^{2-} = Hg[Fe(CN)_5NO] \downarrow$

(nếu dùng chỉ thị là diphenyl cacbazon thì khi dư Hg^{2+} sẽ tạo thành phức màu xanh).

6.Qui trình thực hành:

6.1.Định lượng Fe^{3+}:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch EDTA 0,01M lên trên buret.		
2	Lấy vào bình nón: chính xác 10,00ml dung dịch Fe^{3+}, thêm 5ml dung dịch đệm acetat, 5 giọt chỉ thị acid salyxilic, vài tinh thể natri pesunfat.		
3	Nhỏ EDTA xuống cho đến khi màu chuyển từ hồng đỏ sang vàng nhạt. Ghi Vml EDTA đã dùng.		
4	Tính nồng độ g/l của Fe^{3+}. Báo cáo vào vở.		

6.2.Định lượng Ba^{2+}:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch $MgCl_2$ 0,01M lên trên buret.		
2	Lấy vào bình nón: chính xác 10,00ml dung dịch $BaCl_2$, chính xác 20,00ml EDTA 0,01M. Lắc đều. Thêm 5ml dung dịch đệm amoniac, 0,1 g hỗn hợp chỉ thị ĐenericromT.		
3	Nhỏ $MgCl_2$ từ buret xuống cho tới khi màu chuyển từ xanh sang chớm đỏ vang. Ghi Vml $MgCl_2$ đã dùng.		
4	Lập công thức tính nồng độ C_M của dung dịch $BaCl_2$		

6.3.Định lượng SO_4^{2-}:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch EDTA 0,01M lên trên buret.		
2	Lấy vào bình nón: chính xác 10,00ml dung dịch SO_4^{2-} cần định lượng, chính xác 20,00ml dung dịch $BaCl_2$ đã xác định nồng độ ở phần trên. Đun sôi 5 phút. Để nguội.		

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

3	Lọc gạn qua giấy lọc mịn (giấy băng xanh), rửa tủa nhiều lần đến khi nước rửa không còn ion Ba^{2+} (thử với ion SO_4^{2-}). Tập trung nước lọc và nước rửa vào bình nón khác, thêm 5ml dung dịch đệm amoniac, 0,1g hỗn hợp chỉ thị ĐenericromT, chính xác 5ml00 $MgCl_2$ 0,01M.		
4	Nhỏ EDTA 0,01M từ trên buret xuống cho tới khi dung dịch chuyển từ màu đỏ vang sang xanh hoàn toàn.		
5	Lập công thức và tính kết quả ra nồng độ % của dung dịch Na_2SO_4. Báo cáo vào vở.		

6.4.Định lượng Cl^- bằng phương pháp thuỷ ngân:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch $Hg(NO_3)_2$ 0,1N lên trên buret.		
2	Lấy vào bình nón: chính xác 10,00ml dung dịch Cl^- cần định lượng, thêm 5 giọt chỉ thị natri nitroprusiat.		
3	Nhỏ dung dịch $Hg(NO_3)_2$ xuống cho đến khi xuất hiện vẩn đục bẩn. Ghi Vml $Hg(NO_3)_2$ đã dùng.		
4	Tính kết quả ra nồng độ g/l của dung dịch Cl^-. Báo cáo vào vở.		

7.Câu hỏi lượng giá:

7.1. Giải thích sự chuyển màu ở điểm tương đương khi định lượng Ba^{2+} bằng phương pháp chuẩn độ ngược.

7.2. Trình bày nguyên tắc của phương pháp định lượng SO_4^{2-} bằng phương pháp complexon.

7.3. Thiết lập công thức tính kết quả ra nồng độ g/l của SO_4^{2-} trong phép định lượng bằng complexon.

7.4. Hãy trình bày một qui trình định lượng SO_4^{2-} bằng complexon khác với qui trình định lượng đã nêu trong tài liệu.

7.5. Trong định lượng Fe^{3+}, acid salixilic có được coi là một chất chỉ thị kim loại hay không ?

7.6. Định lượng Cl^- bằng phương pháp thuỷ ngân là phương pháp tạo phức ? kết tủa ? hay oxi hoá khử ?

7.7. Lấy chính xác 25,00ml dung dịch SO_4^{2-}, đem kết tủa bằng dung dịch $BaCl_2$ (dư). Lọc, rửa kết tủa. Lấy kết tủa hoà tan hoàn toàn bằng 20,00ml dung dịch EDTA 0,1M, thêm dung dịch đệm amoniac, chỉ thị ĐenericromT thấy có màu xanh. Thêm từ từ dung dịch $MgCl_2$ 0,05M vào thấy hết 5,50ml thì dung dịch có màu đỏ vang. Giải thích quá trình thí nghiệm trên. tính số gam SO_4^{2-}. Tính số gam SO_4^{2-} trong mẫu.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 15.

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TRONG MÔI TRƯỜNG KIỀM

Pha dung dịch chuẩn trong môi trường kiềm.
Định lượng panmatin clorid.
Định lượng Cafein.

1.Mục tiêu:

1- Nêu được nguyên tắc chuẩn độ trong môi trường khan.
2- Pha được một dung dịch chuẩn có nồng độ chính xác trong môi trường khan.
3- Tiến hành định lượng và tính được kết quả khi định lượng một chất trong môi trường khan.

2.Chuẩn độ acid-base trong môi trường khan:

Nhiều acid hoặc base hữu cơ không tan được trong nước, hoặc trong môi trường nước thể hiện tính acid hoắc base quá yếu nên không thể thực hiện phép định lượng acid base trong môi trường nước được. Khi ấy, để định lượng được, phải sử dụng các dung môi không nước (còn gọi là môi trường khan) để làm tăng tính acid hoặc base của chất tan lên để có thể định lượng được.

2.1.Khi chuẩn độ trong dung môi trơ HS nào đó, dung môi thường tạo thành cặp ion với chất tan, ví dụ với acid HA ta được $HS\text{-}H^+A^-$. Do vậy chuẩn độ base B nào đó bằng acid HA trong dung môi trơ HS sẽ xảy ra phản ứng:

$HS\text{-}H^+A^- + B \rightleftarrows BH^+A^- + HS$

2.2.Khi chuẩn độ trong dung môi proton, dung môi sẽ trao đổi proton với chất hoà tan tạo thành proton solvat hoá, ví dụ với acid HA trong dung môi proton HS:

$HA + HS \rightleftarrows SH_2^+ + A^-$ (HA và A^- là cặp acid-base liên hợp), với base B trong dung môi proton HS:

$B + HS \rightleftarrows HB^+ + S^-$ (HB^+ và B là cặp acid-base liên hợp). Do vậy chuẩn độ acid A base B trong dung môi proton HS sẽ xảy ra phản ứng:

$SH^+_2 + S^- = 2HS$

(tương tự như $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$ trong môi trường nước). trong thực tế khi định lượngcác base yếu, nên chọn dung môi trơ có khả năng hoà tan được chấ cần định lượng và không có tính base, dung dịch chuẩn là dung dịch acid mạnh cũng pha trong dung môi không có tính base, khi định lượng các acid yếu thì dùng dung môi hoà tan được chất cần định lượng và không có tính acid, dung dịch chuẩn là dung dịch base mạnh cũng pha trong dung môi không có tính acid. Khi định lượng các hỗn hợp acid hay hỗn hợp base, không được dùng dung môi có tính acid mạnh (hay base mạnh) vì trong dung môi này cường độ acid hoặc base của chất đem định lượng bị san bằng như nhau, nên không thể định lượng riêng được, mà phải dùng các dung môi có thể phân hoá cường độ acid hay base ở các mức độ khác nhau, để có thể định lượng riêng biệt được.

3.Pha dung dịch KOH 0,1N trong metanol:

Pha dung dịch KOH có nồng độ xấp xỉ 0,1N trong metanol sau đó dùng chất gốc là acid benzoic (pha trong aceton) để xác định lại nồng độ. Cho $E_{C_6H_5COOH} = 122,12$.

Google.com/+DayKemQuyNhon

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

(Pha KOH ~ 0,1N: Cân khoảng 6g KOH hoà tan trong 400ml metanol khan và thêm metanol cho đủ 1 lít. Lọc và bảo quản dung dịch tránh khí cacbonic và hơi ẩm).

4.Pha dung dịch $HClO_4$ 0,1N trong acid acetic khan:

Pha dung dịch $HClO_4$ có nồng độ xấp xỉ 0,1N trong acid acetic, sau đó dùng chất gốc là kali hydrophtalat để xác định lại nồng độ với chỉ thị là tím tinh thể.

(Pha $HClO_4$ ~ 0,1N: Lấy 975 ml acid acetic khan cho vào một bình định mứcc 1 lít, thêm 9 ml dung dịch $HClO_4$ đặc (65%-70%), thêm 15-16ml anhydryd acetic. Nếu acid axetic có lẫn một ít nước và nồng độ percloric loãng hơn cần phải tính lại lượng anhydrid axetic cần thiết thêm vào dung dịch . pha xong lắc đều, để yên một ngày rồi mới xác định nồng độ).

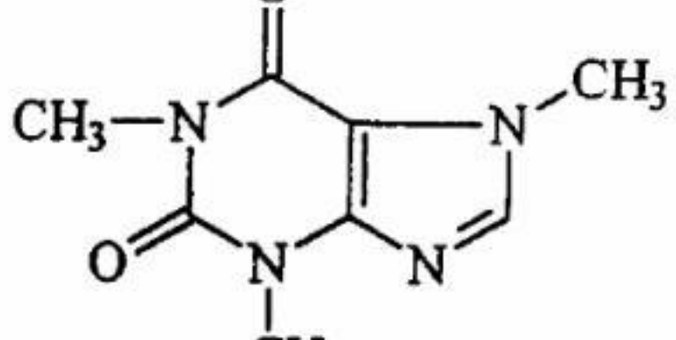
5.Định lượng panmatin clorid:

Panmatin clorid ($C_{21}H_{22}O_4NCl.3H_2O$ = 441,89) là một alcaloid có tính base yếu, có thể định lượng trong acid axetic khan với dung dịch chuẩn là $HClO_4$. Nhưng vì alcaloid ở dưới dạng muối clorid, cho nên phải cho thêm vào $Hg(CH_3COO)_2$ để chuyển Cl^- sang dưới dạng phức ít phân ly $HgCl_2$ không cản trở đến phản ứng định lượng:



6.Định lượng cafein:

Cafein ($C_8H_{10}O_2N_4.H_2O$ = 212,21) là ancaloid có tính base rất yếu (pK_A trong nước bằng 0,1), do đó phải dùng hỗn hợp dung môi anhydrid axetic + benzen hay anhydrid axetic + cacbontetra clorid để làm tăng tính base của cafein lên và có thể định lượng bằng $HClO_4$ trong acid axetic khan:



Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

7.Qui trình thực hành:

7.1.Pha dung dịch KOH 0,1N trong metanol:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cân khoảng 0,6gam KOH hoà tan trong 40 ml metanol khan, thêm metanol khan cho đủ khoảng 100ml. Lọc. Cho dịch lọc lên trên buret (chú ý bảo quản tránh CO_2 và hơi ẩm). Khô.		
2	Cân chính xác khoảng 0,05gam acid benzoic tinh khiết cho vào bình nón khô, hoà tan bằng 10ml aceton, thêm 4 giọt dung dịch chỉ thị xanh tymol 0,1% trong metanol.		
3	Nhỏ dung dịch KOH xuống cho tới khi dung dịch có màu xanh lam. Ghi Vml KOH.		
4	Tính nồng độ chính xác N của dung dịch KOH.		

7.2.Pha dung dịch $HClO_4$ 0,1N trong acid acetic khan:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cân chính xác khoảng 0,1g chế phẩm cần định lượng		
2	vào bình nón khô, thêm 10ml CH_3COOH khan, ngâm		
3	bình trong nước nóng (đun cách thuỷ) và lắc cho tan. Để nguội.		
4	Thêm 2ml $Hg(CH_3COO)_2$ 5% trong acid acetic khuấy đều, thêm 2 giọt dung dịch chỉ thị tím tinh thể 0,1% trong acid axetic.		
	Cho $HClO_4$ lên trên buret khô.		
	Nhỏ $HClO_4$ xuống cho tới khi dung dịch chuyển từ màu tím đỏ sang màu xanh lục bẩn. Ghi Vml $HClO_4$.		
	Tính hàm lượng % panmatin clorid (Biết 1ml $HClO_4$ 0,1N ứng 0,038786g panmatin clorid). Báo cáo vào vở.		

7.4.Định lượng cafein:

Thứ tự	*Các thao tác*	*Có*	*Không*
1	Cho dung dịch $HClO_4$ 0,1N lên trên buret khô.		
2	Cho vào bình nón khô: chính xác khoảng 0,07g cafein đã sấy khô cần định lượng, hoà tan bằng 10ml anhydrid axetic, thêm 3ml acid axetic khan, 1ml cacbon tetra clorid, 5 giọt chỉ thị tím tinh thể.		
3	Nhỏ $HClO_4$ xuống cho tới khi mày chuyển sang vàng. Ghi Vml $HClO_4$ đã dùng.		
4	Tính hàm lượng % của cafein trong mẫu. Biết 1ml $HClO_4$ 0,1N tương ứng 0,01942 g cafein. Báo cáo vào vở.		

8.Câu hỏi lượng giá:

8.1. Tại sao phải tiến hành định lượng trong môi trường khan ?
8.2. Một chất có khả năngđịnh lượng trong môi trường nước (tính acid hoặc base tương đối mạnh) có nên định lượng trong môi trường khan không ?
8.3. Nêu nguyên tắc lựa chọn dung môi khi định lượng trong môi trường khan.
8.4. Nguyên tắc định lượng một acid yếu trong môi trường khan. Thí dụ.
8.5. Nguyên tắc định lượng một base yếu trong môi trường khan. Thí dụ.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 16.

ÔN KIỂM TRA

1.Mục tiêu:

Học sinh ôn lại và củng cố các vấn đề:

1, Nguyên tắc và cách sử dụng các dụng cụ đong, đo thể tích. Cách hiệu chỉnh các dụng cụ đo chính xác.

2, Các cách pha dung dịch chuẩn.

3, Nguyên tắc cách tiến hành định lượng, cách tính kết quả của một phép đinh lượng.

2.Nội dung:

2.1.Ôn tập và kiểm tra kiến thức: Có thể kiểm tra vấn đáp hoặc viết (thời gian 45 phút) hoặc dưới hình thức trao đổi chung cả tổ.

2.2.Ôn tập và kiểm tra thực hành: Bố trí cho mỗi học sinh một mẫu phân tích và một số hoá chất. Học sinh tự lựa chọn, đề ra qui trình thực hành pha các dung dịch và chuẩn độ. Tính kết quả, báo cáo cho giáo viên.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Phần thứ hai.
MỘT SỐ BÀI TẬP VÀ CÂU HỎI ÔN TẬP CỦA HOÁ PHÂN TÍCH 1
(Các hằng số cần thiết lấy trong giáo trình hoá phân tích 1)

1.Tính định lượng gam của các chất sau (dựa vào phân tử gam của chúng):

a. H_2SO_4 trong các phản ứng:

$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + H_2O$

$H_2SO_4 + NaCl = NaH_2SO_4 + HCl$

$2H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

b. $K_2Cr_2O_7$ trong các phản ứng:

$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O = 2BaCrO_4 + 2HCl + 2KCl$

$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O + 3S$

$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$

c.$KMnO_4$ trong các phản ứng:

$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$

$2H_2SO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

d.KCN trong các phản ứng:

$KCN + I_2 = ICN + KI$

$2KCN + AgNO_3 = K[Ag(CN)_2] + HNO_3$

2.Tính thể tích dung dịch H_2SO_4 36N để pha 200ml dung dịch H_2SO_4 3N, 500ml dung dịch 2M, 100ml dung dịch có độ chuẩn T = 0,2g/ml.

3.Cần bao nhiêu gam dung dịch H_2SO_4 95% và bao nhiêu gam dung dịch H_2SO_4 10% để thu được 50ml dung dịch 25% (d = 1,15).

4.Hoà tan 0,855g $Al_2(SO_4)_3$ trong 500ml dung dịch. Tính nồng độ CM và độ chuẩn T của dung dịch trên. Tính nồng độ và hoạt động của Al^{3+} và SO_4^{2-}.

5.Cần bao nhiêu ml H_2SO_4 98% (d = 1,84) để pha 100ml H_2SO_4 26%. Tính thể tích nước để pha được có nồng độ CM và nồng độ g/l là bao nhiệu?

Hoà tan 246g $FeSO_4.7H_2O$ vào nước thu được 1122g dung dịch $FeSO_4$. Tính nồng độ % của dung dịch này?

7.Cần bao nhiêu nước để pha loãng 5kg dung dịch HNO_3 20% thành dung dịch 12%.

8.Lấy 116ml CH_3COOH 99,5% (d = 1,05) pha thành 1 lít dung dịch. Tính nồng độ N, Pg/l , độ chuẩn T của dung dịch pha được.

9.Tính lượng $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ để pha 1 lít, 512ml dung dịch 0,5N; 0,12N; 10% (d = 1,2). Biết $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ = 484,6.

10.Tính ồng độ N, độ chuẩn T, C%(kl/T2), C%(kl/kl) của dung dịch $HNO_3$10M có d =1,18.

11.Tính thể tích dung dịch HCl 37,23% (d = 1,19) để pha 1 lít dung dịch có nồng độ 2N, 300ml dung dịch có nồng độ 6M.

12.Cho 340ml dung dịch $MgCl_2$ 2% vào 500ml dung dịch NaOH 0,08M. Xác định nồng độ các chất còn lại trong dung dịch sau khi loại hết kết tủa (coi thể tích mất đi không đáng kể).

13.Tính PH của dung dịch H_2SO_4 0,05M; HCl có T = 0,036; NH_4Cl 3g/l; NaOH 0,02N; H_2S 0,1N; CH_3COOH 0,1N; CH_3COONa 0,1N.

14.Tính PH của dung dịch NH_4OH 0,1N. Nếu trong dung dịch có mặt NaCl 0,1N thì hoạt độ a_{H^+} và p_aH bằng bao nhiêu?

15.Tính PH của dung dịch $NaHCO_3$ 1N; CH_3COONH_4 0,2N.

16.Tính PH của các dung dịch đệm:

a, HCOOH 0,1N + HCOONa 0,02N

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

b, HCOOH 0,1N + HCOONa 0,1N

Nếu thêm vào mỗi lít dung dịch trên 0,01mol HCl thì nồng độ H^+ và PH thay đổi như thế nào? Từ đó có nhận xét.

17. Tính $[H^+]$ trong dung dịch đệm NH_4OH 0,01N + NH_4Cl 0,1N. Hỏi PH sẽ thay đổi thế nào khi thêm vào 1 lít dung dịch đó 0,01mol NaOH.

18. Tính pH của các hỗn hợp sau, kể cả sự thay đổi thể tích:

a, 30ml CH_3COOH 0,1N + 50ML CH_3COONa 0,3N.

b, 100ml HCl 0,1N + 50ml NaOH 0,1N

c, 50ml CH_3COOH 0,3N + 100ml HCl 0,1N

d, 10ml NH_4OH 0,1N + 100ml HCl 0,1N

e, 90ml NH_4OH 0,1N + 10ml HCl 0,1N

f, 20ml NaOH 0,1N + 80ml CH_3COOH 0,1N

g, 50ml NaH_2PO_4 0,1N + 50ml NaOH 0,1N

h, Nếu thêm 50ml NaOH 0,1N vào hỗn hợp g/ thì PH dung dịch bằng bao nhiêu.

19. Cho khí H_2S chạy qua dung dịch NaOH 0,1N đến bão hoà. Tính PH của dung dịch tạo thành? Biết nồng độ H_2S bão hoà là 0,1N.

20. Tính PH của hỗn hợp 50ml H_3PO_4 0,01N và 50ml Na_3PO_4 0,05N.

21. Tính số gam CH_3COONa 2N để pha 500ml dung dịch có PH = 9. Cho CH_3COONa = 82. Nếu thêm 30g CH_3COOH vào dung dịch này thì PH sẽ bằng bao nhiêu? Cho CH_3COOH = 60.

22. Cần thêm bao nhiêu ml dung dịch CH_3COONa 0,05N vào 100ml CH_3COOH 2N để có được hỗn hợp đệm pH = 4.

23. Tính pH của dung dịch glyxin 0,01N. Biết rằng glyxin là một axit amin có hai cân bằng sau:

$NH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + H^+ \rightleftharpoons NH_3^+\text{-}CH_2\text{-}COOH$ với

$$K_1 = \frac{[NH_2CH_2COOH][H^+]}{[NH_3CH_2COOH]} = 4{,}5.10^{-3}$$

và: $NH_2\text{-}CH_2COOH \rightleftharpoons H^+ + NH_2\,CH_2\,COO^-$ với

$$K_2 = \frac{[NH_2CH_2COO^-][H^+]}{[NH_3CH_2COOH]} = 1{,}7.10^{-10}$$

24. Tính PH của dung dịch acid o-nitrroleenzoic 10^{-2}M (có $K_A = 6{,}8.10^{-3}$) acid asenic $H_3A_3O_4$ 10^{-3}M có $pK_{A1} = 2{,}2$; $pK_{A2} = 6{,}98$; $pK_{A3} = 11{,}53$ $Na_2B_4O_7$ 0,05N có pK_{A1} = 3,74, pK_{A2} = 7,70.

25. Tính pH của các dung dịch sau:

a, Nước ở trạng thái cân bằng với CO_2 của không khí ($C_{H2CO3} = 1{,}3.10^{-5}$).

b, Nước như trên, sau khi thêm NaOH vào đến pH = 7 rồi lại để cân bằng CO_2.

26. Tính số gam CH_3COONa để pha 1 lít dung dịch có pH = 8,5.

27. Tính số gam CH_3COONa và số gam CH_3COOH cần để pha 1 lít dung dịch có pH = 4,5.

28. Tính số gam Na_2HPO_4 và số gam KH_2PO_4 để pha 1 lít dung dịch có pH =7.

29. Tính số gam $Na_2B_4O_7.10H_2O$(M = 381,4) cần để pha 100ml dung dịch có pH = 9,2.

30. Tính độ tan của Ag_2CrO_4 trong nước? Trong $AgNO_3$ 0,1N? Trong Na_2CrO_4 0,1N? Từ đó cho nhận xét.

31. So sánh độ tan của $CaSO_4$ trong nước và trong dung dịch NaCl 0,1 N

32. Cần thêm bao nhiêu gam dung dịch amoniac 25% cho vào 100ml dung dịch $MgCl_2$ 0,1M để tủa $Mg(OH)_2$ xuất hiện? Tủa hoàn toàn?(coi thể tích không đổi)

Google.com/+DayKemQuyNhon

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

33.Biết độ tan của $CaSO_4$ là 2g/l. Cho một thể tích dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ có nồng độ 0,0248g/l vào dung dịch $CaSO_4$ bão hoà, tủa CaC_2O_4 có xuất hiện hay không?

34.Cho một thể tích NH_4OH 2N vào dung dịch hỗn hợp $MgCl_2$ 0,05N và $BaCl_2$ 0,2N. Hỏi có thể tách riêng Ba^{2+} và Mg^{2+} không? Có thể tách được hoàn toàn không?

35.Tính độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch có pH = 2. Cho $H_2C_2O_4$ có $K_{A_1} = 6.10^{-2}$ và $K_{A_2} = 6.10^{-5}$.

36.Bằng tính toán hãy giải thích tại sao có thể hoà tan ZnS và không thể hoà tan HgS bằng HCl đặc (10N).

37.Cho 7,8g Na_2S vào 1 lít dung dịch phức chất $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ 0,1N. Tủa ZnS có xuất hiện hay không? (không kể đến sự thuỷ phân của Na_2S).

38.Có bao nhiêu mol AgCl, bao nhiêu mol AgBr có thể hoà tan trong 5ml NH_4OH 5N? (giả thiết nồng độ NH_4OH thay đổi khi tạo phức).

39.Bằng tính toán hãy chứng minh rằng khi acid hoá dung dịch phức chất $[Ag(NH_3)_2]Cl$ 0,01N trong NH_4OH 1N bằng HNO_3 tới pH = 6 thì có tủa AgCl đã xuất hiện.

40.Tính nồng độ $[H^+]$ cần thiết để tủa hết các ion hoá M^{3+} (còn 10-6 ion g/l) dưới dạng M_2S_3, biết rằng nồng độ ion S^{2-} liên hệ với H^+ theo biểu thức:

$$[S^{2-}] = \frac{6,8.10^{-24}}{[H^+]^2}$$

Ứng dụng cho trường hợp ion Bi^{3+}. Ion Bi^{3+} có tủa hoàn toàn không, khi ta cho khí H_2S chạy qua dung dịch Bi^{3+} đã được acid hoá bằng HCl đến nồng độ 0,5N.

41.Có thể kết tủa được ZnS (T = 1,2.10-23) bằng H_2S từ dung dịch $ZnCl_2$ 0,01N được giữ ổn định pH bằng hệ đệm CH_3COOH 0,01N + CH_3COONa 0,5N.

42.Phải điều chỉnh pH bằng bao nhiêu để khi cho H_2S đi qua các dung dịch $FeSO_4$ 0,1N, $ZnSO_4$ 0,1N các tủa sunfua không tạo thành? Từ đó suy ra trong khoảng PH nào có thể tách Fe^{2+} và Zn^{2+} ra khỏi nhau.

43.Tính độ tan của tủa AgCl trong nước và trong HNO_3 0,1M. Biết $T_{AgCl} = 10^{-10}$.

44.Cho biết độ tan trong nước nguyên chất,tính tích số tan của các muối sau:
$S_{AgBr} = 7,1.10^{-7}$ mol/l; $S_{Hg_2Cl_2} = 7,9.10^{-7}$mol/l; $S_{CaF_2} = 2,1.10^{-3}$mol/l; $S_{Ag_3PO_4} = 2,8.10^{-6}$ mol/l.

45.Tính độ tan của CaF_2 trong dung dịch HCl 0,01M. Biết K_A (của HF) = 6.10^{-4}, $T_{CaF_2} = 4.10^{-11}$.

46.Tính độ tan của CaC_2O_4 ở pH = 4. Biết $T_{CaC_2O_4} = 2.10^{-9}$. $H_2C_2O_4$ có $K_{A_1} = 6.10^{-2}$, $K_{A_2} = 7.10^{-5}$.

47.Tính độ tan của Ag_2S trong dung dịch HCl 0,1M. Biết $TAg_2S = 10^{-50}$,H_2S có $K_{A_1} = 9.10^{-8}$ và $K_{A_2} = 1,2.10^{-15}$.Cũng hỏi như thế đối với tủa MnS có $T = 2,5.10^{-3}$.

48.Tính độ tan của Ag_2S trong dung dịch HCl 0,1M được bão hoà bằng H_2S. Biết độ tan của H_2S là 0,1M.

49.Hỏi kết tủa AgCl có xuất hiện không khi trộn 1ml $AgNO_3$ 0,001M với 1ml NaCl 0,001M ? Lượng Ag^+ còn lại trong dung dịch là bao nhiêu.

50.Thêm từ từ những lượng nhỏ $AgNO_3$ vào dung dịch chứa Cl^- và Br^- với nồng độ tương ứng 0,01M và 5.10^{-4}M. Tủa nào sẽ xuất hiện trước. Nồng độ Cl^- phải bằng bao nhiêu để cả hai tủa xuất hiện cùng một lúc. Cho $T_{AgCl} = 10^{-10}$ và $T_{AgBr} = 6.10^{-13}$.

51.Tính độ tan trong nước của CdS có kể đến các phản ứng của Cd^{2+} và S^{2-} với H^+ và OH^-. Biết hằng số bền của phức $[Cd\text{-}OH]^+$ là $lgK_1 = 4$, $TCdS = 10^{-28}$.

52.Hỏi kết tủa nào sẽ xuất hiện khi thêm 0,5ml dung dịch Na_2S 0,1M vào 2ml dung dịch $K_3[Cu(CN)_4]$ 0,05mol/l và $K_2[Cd(CN)_4]$ 0,05M có KCN với nồng độ dư là 0,1M. Biết $T_{Cu2S} = 10^{-50}$, $T_{CdS} = 4.10^{-29}$ và các hằng số bền toàn phần của phức $Cu(CN)_4^{-3}$ và $Cd(CN)_4^{2-}$ là 5.10^{-28} và $1,4.10^{-11}$tương ứng (không kể đến các phức khác).

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

53.Cho khí NH_3 sục qua một dung dịch bão hoà của AgCl có tiếp xúc với tủa, nồng độ cân bằng của NH_3 phải bằng bao nhiêu để tổng nồng độ ion Ag^+ (độ tan) là 0,1M. Cho $T_{AgCl} = 10^{-10}$, phức $[Ag(NH_3)_2]^+$ có $K_{KB} = 6,8.10\text{-}8$.

54.Một dung dịch bão hoà $MgNH_4PO_4.6H_2O$ trong nước nguyên chất có pH = 9,71 và + $[Mg^{2+}] = 5,6.10\text{-}4$. Hỏi tích số tan của tủa này (có tính cả đến các phản ứng acid-base của các ion NH_4^+ và PO_4^{3-}.

55.Lập công thức chung tính độ tan của các tủa AgX trong môi trường có NH_3. Tính nồng độ NH_3 cần thiết để có thể tách AgCl khỏi AgBr. Tách AgCl khỏi AgI bằng các hệ đệm có chứa NH_3. (Coi khi độ tan > 10-3mol/l là hoà tan được, độ tan ≤ 10^{-6} mol/l là không tan).

56.Cân bằng các phương trình phản ứng sau, viết phương trình Necstơ cho từng cặp, cho biết chất nào là chất oxy hoá, chất khử.

a, $Cl^- + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2$

b, $Mn^{2+} + PbO_2 + H^+ \rightarrow MnO_4\text{-} + Pb^{2+}$

c, $Bi^{3+} + SnO_2^{2-} + OH^- \rightarrow Bi\downarrow + SnO_3^{2-}$

d, $Cu + NO^{3-} + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + NO + H_2O$

e, $Bi_2S_3 + NO^{3-} + H^+ \rightarrow Bi^{3+} + S + NO$

f, $As_2S_3 + NO^{3-} + H^+ \rightarrow AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + NO$

g, $Hg + HNO_3 \rightarrow Hg_2(NO_3)_2 + NO + H_2O$

56.Hỏi như bài trên(chú ý tự xét lấy môi trường phản ứng):

a, $H_2O_2 + MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + O_2 + H_2O$

b, $H_2O_2 + MnO_4^- \rightarrow MnO_2 + O_2 + H_2O$

c, $Cr_3^+ + H_2O_2 \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O$

d, $MnO_4^- + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$

e, $MnO_4^- + SO_2 \rightarrow MnO_2 + Na_2SO_4$

f, $AgI + Zn^{2+} \rightarrow Ag + Zn^{2+} + I^-$

g, $Cr_2O_7^{2-} + Br^- \rightarrow Br_2 + Cr^{3+} + H_2O$

h, $ClO^{3-} + NO^{2-} \rightarrow Cl^- + NO_3^{3-}$

i, $HNO_3 + HI \rightarrow NO + I_2 + H_2O$

k, $KMnO_4 + HNO_2 \rightarrow K_2SO_4 + MnO_4 + HNO_3$

l, $MnSO_4 + Cl_2 \rightarrow MnO_2 + Cl^-$

m, $Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + NaI$

58.Tính T_{AgCl} biết rằng khi nhúng sợi dây Ag vào dung dịch có $[Ag^+] = 1M$ thì thế điện cực E = 0,799, còn khi nhúng sợi Ag vào dung dịch $[Cl^-] = 1M$ và tủa AgCl thì thế điện cực E = 0,222V.

59.Từ các trị số thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của các cặp:

$BrO_3^- + 6H^+ + 5e = 1/2Br_2 + 3H_2O$ với $E_0 = 1,25$

$HOBr + H^+ + e = 1/2Br_2 + H_2O$ với $E_0 = 1,59$.

Hãy tính hằng số cân bằng của phản ứng:

$5HOBr = BrO_3^- + H^+ 2Br_2 + 2H_2O$.

60.Cân 0,5000g Na_2CO_3 khan, tinh khiết trên cân phân tích (độ chính xác ± 0,2mg) pha vào bình định mức $100^{ml}0$ (độ chính xác ± 0,2mg). Hỏi nồng độ đương lượng của dung dịch pha được là bao nhiêu? Nếu viết nồng độ là 0,1N thì có đúng không? Tại sao? Biết $E_{Na_2CO_3} = 52,995$ (Hướng dẫn: vận dụng qui tắc tính toán với các chữ số có nghĩa hoặc công thức sai số tỷ đối).

61.Hút $10^{ml}00$ NaOH bằng pipet chính xác (0,02ml) đem định lượng hết 4,25ml HCl 0,2032N. Hỏi nồng độ đương lượng của dung dịch NaOH bằng bao nhiêu? Kết quả

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

được viết với mấy chữ số có nghĩa? Từ đó rút ra được nhận xét gì?(Biết rằng buret có độ chính xác ± 0,05ml).

62.Thể tích đọc được trên buret (sau khi chuẩn độ) ít nhất phải bằng bao nhiêu để sai số tỷ đối khi đọc không quá 0,1%. Biết rằng sai số tuyệt đối của buret là 0,05ml.

63.Tính sai số khi chuẩn độ NaOH 0,1N bằng HCl 0,1000N trong các trường hợp dùng các pipet $20^{ml}00$, $10^{ml}00$, $5^{ml}00$, $2^{ml}00$ để lấy dung dịch NaOH? Biết rằng sai số tuyệt đối của buret đó là 0,03ml.

64.Kết quả của 5 lần xác định nồng độ của một chất như sau: 8,25%, 8,15%, 8,08%, 8,20%, 8,02%.Tính độ lệch chuẩn và giới hạn của kết quả với mức tin cậy bằng 0,95.

65.Dùng số liệu ở bảng của bài thực tập số 2 (phương pháp acid-base) tính xem phải lấy bao nhiêu gam HCl đẳng phí cất ở 750mmHg để pha 100ml HCl 0,1N. Nếu acid đẳng phí cất ở 756mmHg thì phải lấy bao nhiêu gam để pha dung dịch trên.

66.Tính sai số chỉ thị khi chuẩn độ:

a, HCl 0,1N bằng NaOH 0,05N với chỉ thị metyl để có pT = 5,5.

b, NaOH 0,1N bằng HCl 0,1N với các chỉ thị nitranim có pT =12 và heliantin có pT = 4.

c, HCOOH 0,1N bằng NaOH 0,1N với các chỉ thị là phenolphtalin có pT = 9, metyl đỏ có pT = 5,5, thynolphtalin có pT = 10.

d, NH_4OH 0,1N bằng HNO_3 0,1N với các chỉ thị đỏ trung tính có pT = 7,2; Heliantin có pT = 4.

67.Biết rằng cần 31,00ml dung dịch $KMnO_4$ để oxy hoá 0,2000g $Na_2C_2O_4$ trong môi trương acid mạnh. Hỏi khi chuẩn độ 25,00ml $KMnO_4$ này bằng phương pháp iod thì hết bao nhiêu ml $Na_2S_2O_3$ 0,1N (Viết các phương pháp các phương trình phản ứng định lượng).Nếu thể tích $Na_2S_2O_3$ 0,1N thực tế là 24,50ml thì hệ số hiệu chỉnh của dung dịch $Na_2S_2O_3$ là bao nhiêu.

68.Cho K_2CrO_4 dư để kết tủa hoàn toàn (Pb^{2+}) từ $25^{ml}00$ dung dịch. Lọc, rửa sạch tủa. Hoà tan tủa trong acid mạnh rồi chuẩn độ dung dịch thu được theo phương pháp iot (viết các phương trình phản ứng) thấy hết 31,50ml $Na_2S_2O_4$ 0,1N.

a, Xét đương lượng gam của Pb^{2+} .

b, Tính các nồng độ N, CM (ion g/l) và Pg/l của Pb^{2+} trong dung dịch.

69.Theo trị số điện thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của cặp MnO_2/Mn^{2+} và của cặp $Cl_2/2Cl^-$ thì phản ứng giữa chúng sẽ xảy ra theo chiều nào? Tại sao trong phòng thí nghiệm người ta có thể điều được Cl_2 từ HCl đặc và MnO_2? Biết HCl đặc có nồng độ 12N. (Hướng dẫn: Trong câu sau có thể xét với điều kiện $[Cl_2] = [Mn^{2+}] = 1$ rồi suy ra trương hợp thực tế).

70.Cân bằng phương trình, tính hằng số cân bằng K, tính thế E tại đầu và cuối bước nhảy (± 0,1%) tại điểm tương đương của đường biểu diễn định lượng, tính các tỉ số: $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}, \frac{[NO_3^-]}{[NO_2]}$ tại điểm tương đương khi:

a, Định lượng Fe^{2+} bằng $KMnO_4$:

$$MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$$

b, Định lượng NO_2^- bằng $KMnO_4$:

$$MnO_4^- + NO_2^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + NO_3$$

71.Có bao nhiêu gam $BaCl_2$ chứa trong 25,00ml dung dịch đem định lượng như sau: Thêm HNO_3 đặc,chính xác 40,00ml $AgNO_3$ 0,1020N rồi thêm nước cho đủ $100^{ml}0$. Lọc, rửa tủa. Lấy 50ml nước lọc và nước rửa đem định lượng hết $12^{ml}00$ dung dịch KCNS 0,0980N.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

72. Lấy 0,3074 gam hỗn hợp gồm KCl và KBr đem hoà tan trong nước rồi chuẩn độ bằng $AgNO_3$ 0,1007N hết $30^{ml}98$. Tính % KCL và % KBr trong hỗn hợp.
73. Để định lượng KBr trong dung dịch có mặt HCl được tiến hành như sau:
    - Lấy $20^{ml}00$ dung dịch, chuẩn độ bằng NaOH 0,1N với chỉ thị phenolphtalin thấy hết V_1ml.
    - Lại lấy $20^{ml}00$ dung dịch, thêm V_2ml dung dịch $AgNO_3$ 0,1N, lọc và rửa tủa. Định lượng toàn bộ nước lọc và nước rửa thấy hết V_3ml dung dịch KCNS 0,1N. Lập công thức tính C% (KI/T^2) của KBr. Trong trường hợp các dung dịch chuẩn có nồng độ khác 0,1N (hệ số hiệu chỉnh tương ứng là K_1, K_2, K_3) thì công thức tính sẽ ra sao.
74. Tính số gam ion Cl^- trong dung dịch NH_4Cl nếu để chuẩn độ dung dịch này cần $30^{ml}00$ dung dịch $AgNO_3$ có độ chuẩn T = 0,003712mg/l.
75. Nồng độ CrO_4^{2-} trong dung dịch NaCl 0,02N phải nằm trong giới hạn nào để khi định lượng bằng $AgNO_3$ sai số chỉ thị không quá 0,1%? Để tủa $AgCrO_4$ xuất hiện đúng điểm tương đương? Biết rằng thể tích của hệ tại lúc kết thúc là 30ml. Hãy tính số ml K_2CrO_4 5% phải cho vào hệ lúc đầu để đảm bảo đạt các yêu cầu trên. Cho $T_{AgCl} = 10^{-10}$, $T_{AgCrO4} = 2.10^{-12}$.
76. Cần phải cân bao nhiêu gam $CaCO_3$ tinh khiết để pha 500ml dung dịch chuẩn $CaCl_2$ 0,05N trong phương pháp complexon.Hãy nêu cách pha dung dịch này. Cho $CaCO_3$ = 100.
77. Nên dùng $PbSO_4$ ($T = 2,2.10^{-8}$) hay PbI_2 ($T = 8,7.10^{-9}$) làm dạng tủa khi định lượng (Pb^{2+}).
78. Tìm thừa số chuyển của Fe khi định lượng Fe dưới dạng cân Fe_2O_3.
79. Phải dùng ít nhất là bao nhiêu ml $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,25N để kết tủa Ca^+ từ một dung dịch thu được do hoà tan 0,7 gam $CaCO_3$.
80. Nếu sai số khi cân tủa là 0,0002g, thì sai số tỷ đối sẽ là bao nhiêu trong trường hợp lượng Ca với dạng cân là CaO? Là CaC_2O_4.Biết rằng trong cả hai trường hợp định lượng Ca trong dạng cân đều là 0,1000 gam.
81. Cân 0,7860 gam hỗn hợp bột $CaCO_3$ và $SrCO_3$ tinh khiết cho tác dụng với H_2SO_4 dư. Lượng tủa $CaSO_4$và $SrSO_4$ cân được là 1,021 gam. Tìm thành phần phần trăm của hỗn hợp.
82. Phải cân bao nhiêu gam $H_2C_2O_4.2H_2O$ (M = 126,036) để pha 500ml dung dịch 0,2N. Nếu cân 6,2400g thì hệ số hiệu chính của dung dịch pha được là bao nhiêu.
83. Tìm khoảng chuyển màu của chỉ thị alizarim vàng, biết chỉ thị này là một acid yếu có $K_A = 10^{-11}$.
84. Có thể dùng xanhbromthymol (khoảng pH chuyển màu 3,0-4,6)khi định lượng CH_3OOH bằng KOH với sai số nhỏ hơn 0,1% được không?
85. Cho 1ml $AgNO_3$ vào 1lit dung dịch chứa 0,1iongam Sn^{2+} và 0,02 iongam Sn^{4+}, tủa đen Ag nguyên tố có xuất hiện hay không?
86. Tính hằng số cân bằng K, tính thế E và tỷ số $\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$ tại điển tương đương khi định lượng Sn^{2+} 0,1N bằng I_2theo phản ứng:
    $I_2 + Sn^{2+} = 2I^- + Sn^{4+}$.
    Biết $E^\circ_{I2/2I} = 0,54$Von và $E^\circ_{Sn4^+/Sn^{2+}} = 0,15$ Von
    (coi thể tích của hệ không đổi trong quá trình định lượng).
87. Phải lấy bao nhiêu gam hỗn hợp chứa 60% NaCl và 37% KCl để sau khi cho tác dụng với $25^{ml}00$ $AgNO_3$ 0,1M, lượng Ag^+ dư phải chuẩn hết $5^{ml}00$ KCNS. Biết 1ml KCNS tương đương với 1,1ml $AgNO_3$ 0,1M.
88. Thêm $50^{ml}00$ $AgNO_3$ 0,1000N vào 100ml dung dịch H_2S mới điều chế. Lọc và rửa tủa. Chuẩn độ acid trong nước lọc và nước rửa hết 38,50ml NaOH 0,1015N.

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

a, Phải dùng chất chỉ thị nào?

b, Nếu chuẩn độ Ag^+ dư trong nước lọc, rửa thì phải hết bao nhiêu ml KCNS 0,0990N.

c, Tính nồng độ mol/l của dung dịch H_2S.

89.Hoà tan 0,3236 gam hỗn hợp các halogenua bạc khan trong 50ml KCN 0,181N. Chuẩn độ lượng CN^- dư hết 28,14ml $AgNO_3$ 0,101N. Tính hàm lượng phần trăm của Ag trong hỗn hợp.

90.Một dung dịch $KClO_3$ được khử trong môi trường acid bởi khí SO_2 thành Cl^-. Viết phương trình phản ứng. Sau khi đuổi SO_2 dư, thêm vào $50^{ml}00$ $AgNO_3$ 0,1000N. Lọc và rửa tủa. Chuẩn độ Ag^+ dư trong nước lọc và nước rửa hết 20,35ml NH_4CNS 0,1000N. Tính số gam $KClO_3$ trong dung dịch.

91.Thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của cặp AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} là 0,57V, của cặp $I_2/2I^-$ là 0,54V. Có thể định lượng trực tiếp dung dịch AsO_3^{3-} bằng I_2 được không? Giải thích tại sao?

92.Biết rằng $10^{ml}00$ dung dịch hỗn hợp (Na_2CO_3 + $NaHCO_3$) định lượng hết 5ml HCl 0,1N với chỉ thị phenolphtalein và 15ml với chỉ thị heliantin. Hãy:

a. Tính % (kl/T^2) của Na_2CO_3 và $NaHCO_3$ trong hỗn hợp.

b, Tính pH của dung dịch lúc kết thúc định lượng khi dùng chỉ thị heliantin.

93.Lấy chính xác $20^{ml}00$ HCl đem định lượng bằng NaOH 0,01N hết $30^{ml}00$. Tính nồng độ Pg/l của dung dịch HCl trên. Nếu thêm 1ml $AgNO_3$ 10^{-3}M vào dung dịch thu được sau khi định lượng thì có tủa AgCl xuất hiện không? Biết $T_{AgCl} = 10^{-10}$.

94.Định lượng $20^{ml}00$ dung dịch NaOH lẫn Na_2CO_3 hết 25ml HCl với chỉ thị phenolphtalein và 32,5ml HCl với chỉ thị methyl da cam. Biết rằng $10^{ml}00$ HCl trên định lượng hết 20ml $AgNO_3$ 0,05N. Hãy:

a, Tính % NaOH và Na_2CO_3 trong hỗn hợp.

b, Tính pH khi kết thúc định lượng với chỉ thị methyl da cam.

95.Cân chính xác 0,33g acid HA đem hoà tan vào 50ml nước rồi đem định lượng toàn bộ bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1N thấy rằng:

- Khi định kượng hết 4,5ml NaOH 0,1N thì dung dịch có pH = 4.
- Tại điểm tương đương hết 45ml NaOH 0,1N. Hãy:

1, Tính phân tử gam của acid HA.

2, Hằng số K_A của acid HA.

3, pH ở điểm tương đương.

96.Một mẫu phân tích có thể là NaOH,$NaHCO_3$,Na_2CO_3 hoặc tổ hợp hai thành phần của 3 chất trên. Để xác định thành phần định tính và định lượng người ta làm như sau: Cân chính xác 5,20g mẫu hoà tan thành 250ml (dung dịch A).Sau đó là hai thí nghiệm:

•$50^{ml}00$ dung dịch A chuẩn độ bằng HCl 0,1185 N hết 44,60 ml với chỉ thị Bromocresol(pH chuyển màu khoảng 4).

•$50^{ml}00$ dung dịch A chuẩn độ bằngHCl 0,1185 N hết 28,80ml với chỉ thị phelolphtalein (pH chuyển mẫu khoảng 8). Hãy:

1, Xác định thành phần định tính và định lượng của mẫu phân tích.

2, Tính pH của dung dịch A.

97.Để định lượng etanol trong cồn thuốc người ta làm như sau:

Lấy $10^{ml}00$ mẫu thử pha loãng thành 1000ml, đem cất lấy etanol từ dung dịch này vào bình chứa $50^{ml}00$ dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,1246N pha trong H_2SO_4 (để oxy hoá etanol thành acid axetic).Sau khi phản ứng xong , lượng $K_2Cr_2O_7$ dư được chuẩn độ bằng dung dịch muối Fe^{2+} 0,1025N hết 26,08ml. Hãy tính tỷ lệ phần trăm (kl/T^2) của etanol trong cồn thuốc đó.

98.Trộn đều $50^{ml}00$ dung dịch $AgNO_3$ 3.10^{-4}M với 25^{ml} dung dịch amoniac 0,6M. Hỏi:

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

1,Nồng độ của ion Ag^+ dưới dạng tự do và dạng phức là bao nhiêu.
2,Nếu lấy 5^{ml} dung dịch này thêm vào $1^{ml}00$ dung dịch NaCl 0,1M có xuất hiện kết tủa AgCl không?
Cho $T_{AgCl} = 10^{-10}$, phức $Ag(NH_3)_2^+$ có $K_{Kb} = 6{,}8.10^{-8}$.

99. Chứng minh rằng có thể tách Ba^{2+} khỏi Mg^{2+} bằng dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ 0,1M với sự có mặt của hệ đệm (NH_4OH + NH_4Cl) có pH = 9. Cho $T_{MgCO3} = 2.10^{-4}$, $T_{BaCO3} = 8.10^{-9}$, và H_2CO_3 có $K_{A1} = 3.10^{-7}$, $K_{A2} = 6.10^{-11}$.

100. Có thể tách Mg^{2+} khỏi Fe^{3+} bằng dung dịch CH_3COONa 10^{-3}M được không? Cho CH_3COONa có $K_A = 7{,}9.10^{-5}$, $T_{Mg(OH)_2} = 1{,}2.1^{11}$
$T_{Fe(OH)_3} = 1{,}1.10^{-36}$. (giải thiết các ion kim loại chỉ tạo kết tủa hydroxit). K =39, O = 16, C = 12, H = 1.

101. Hãy nhận xét về các tính chất lý, hoá học của các acid: HCl, HNO_3, CH_3COOH, H_2SO_4 (tính bay hơi, hút ẩm, oxy hoá khử, tạo tủa, tạo phức..) và của các base: NH_4OH, NaOH.

102. Nêu các trường hợp định lượng acid-base qua các bài thực tập (nguyên tắc, chỉ thị, cách tính kết quả). Mỗi trường hợp nêu ít nhất một ví dụ.

103. Đặc điểm chung và ứng dụng của phương pháp định lượng bằng pemangunat. Thí dụ. Phản ứng giữa $KMnO_4$ và $H_2C_2O_4$.

104. Đặc điểm chung, điều kiệm và ứng dụng của phương pháp iod? Chú ý phản ứng giữa iod và natrithiosunfat. Xét trường hợp định lượng H_2O_2, Fowlơ, Glucoza.

105. Các cách pha dung dịch chuẩn. Nêu các chất gốc thường dùng trong các phương pháp đã học.

106. Trình bày các cách pha dung dịch chuẩn sau (khi cần pha gián tiếp nêu nguyên tắc, phản ứng, cách tiến hành, cách tính kết quả):

a,HCl
b,H_2SO_4
c,NaOH
d,Na_2CO_3
e,$KMnO_4$
f,I_2
g,$Na_2S_2O_3$
h,$KBrO_3$
i,NaCl
k,KCNS
l,$AgNO_3$
m,complexonIII

107. Nguyên tắc, sơ lược cách tiến hành định lượng, cách tính kết quả của tất cả các phương pháp đã học để dùng định lượng:

a,H_2O_2
b,Glucoza
c,NaCl
d,CH_3COOH
e,NH_4OH
f,Muối mo
g,$K_2Cr_2O_7$
h,$CaCl_2$
i,$CuSO_4$
k,H_3PO_4
l,Na_2CO_3
m,Na_2SO_4
n,NaOH + Na_2CO_3
o,Xác định độ bẩn của nước
p,Xác định độ cứng của nước
q, $CaCl_2$ + HCl

Với mỗi cách, nêu nguyên tắc, chất gốc, phản ứng, tóm tắt cách tiến hành, cách tính đương lượng, công thức tính kết quả.

108. Qua các bài thực tập nêu thí dụ về các phương pháp xac định điểm đương lượng? Các trường hợp định lượng trực tiếp, thay thế, chuẩn độ ngược?

109. Đặc điểm, điều kiện, ứng dụng của phương pháp định lượng bằng Brom, Bromat-Bromua.

110. Hãy nêu các loại chỉ thị đã sử dụng trong các phương pháp đã thực tập.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

111.Định nghĩa các loại nồng độ dung dịch: C%, M, N, P, độ chuẩn T. Tìm mối liên hệ giữa chúng.

112.Cách tính đương lượng gam trong các trường hợp khác nhau.

113.Theo quan điểm Bronsted: acid, base, chất lưỡng tính, cặp acid-base liên hợp, đa acid, đa base là gì ? Cho thí dụ ? Lập công thức tính $[H^+]$ và pH trong các trường hợp. Tính nồng độ các cấu tử trong cân bằng acid-base.

114.Biểu thức tính số tan và ý nghĩa. Cách tính độ tan của các chất trong nước nguyên chất? Hiệu ứng muối là gì? ảnh hưởng của ion cùng tên với tủa? Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan của tủa.

115.Thế oxy hoá khử và phương trình Necstơ? Cách xét chiều của phản ứng dựa vào thế oxy khử tiêu chuẩn. ảnh hưởng của pH đến thế và chiều của phản ứng oxy hoá khử. Hằng số cân bằng và mức độ hoàn toàn của phản ứng oxy hoá khử.

116.Định nghĩa và phân loại phức chất? Hằng số không bền và ý nghĩa. Sự cạnh tranh tạo phức? Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của phức.

117.Thừa số chuyển là gì? Cách tính kết quả trong phương pháp khối lượng? Dạng tủa là gì? Dạng cân là gì? ý nghĩa.

118.Thế nào là điểm tương đương? Điểm kết thúc? Thế nào là dung dịch chuẩn? Chất gốc? Các cách pha dung dịch chuẩn? Cho thí dụ.

119.Qui tắc chung khi tính kết quả trong phân tích thể tích. Hệ số hiệu chính và ý nghĩa.

120.Khảo sát đường biểu diễn định lượng và chọn chỉ thị cho các trường hợp:

a,Giữa acid mạnh với base mạnh và ngược lại.

b,Giữa acid yếu với base mạnh và ngược lại.

c,Giữa base yếu với acid mạnh và ngược lại.

d,Đa acid hoặc đa base.

121.Điều kiện định lượng riêng biệt hỗn hợp 2 acid hoặc hai base.

122.Khảo sát về đường biểu diễn định lượng trong phương pháp oxy hoá khử.

123.Khảo sát về đường biểu diễn định lượng trong phương pháp kết tủa.

124.Nguyên tắc, điều kiện và ứng dụng của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Mo, Fonha, Faian.

125.Khảo sát đường biểu diễn định lượng trong phương pháp tạo phức.

126.Trình bày sơ lược về các complexon. Phản ứng tạo phức của complexon III? Chỉ thị kim loại là gì? Điều kiện áp dụng, cho ví dụ?

127.Trình bày cách sử lý kết quả phân tích theo phương pháp thống kê.

128.Chuẩn độ $20^{ml}00$ dung dịch Na_2CO_3 0,1M bằng dung dịch HCl 0,11M. Tính xem ở điểm nào của phép chuẩn độ có pH = 10,2? PH = 6,5? Biết H_2CO_3 có $K_1 = 3.10^{-7}$ và $K_2 = 6.10^{-11}$.

129.Một chỉ thị acid-base HInd có hằng số điện ly $pK_A = 3,7$. Dạng anion Ind^- có màu vàng, dạng phân tử có màu đỏ. Tính nồng độ cân bằng của các tiểu phân Ind^- và HInd trong dung dịch HCl 5.10^{-3}M. Biết nồng độ của chỉ thị là $2,0.10^{-5}$mol/l. Xác định màu của dung dịch.

130.Cân chính xác 0,6935g mẫu thuốc mỡ kẽm oxyt đem nung đỏ để phân huỷ chất hữu cơ. Cặn khô thu được hoà tan trong dung dịch H_2SO_4 loãng, sau đó thêm nước, đem kết tủa hoàn toàn dưới dạng ZnC_2O_4.Hoà tan kết tủa thu được bằng H_2SO_4 loãng và đem chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,1042N hết 32,64ml. Hãy:

1,Giải thích và viết các phương trình phản ứng xảy ra.

2,Tính % ZnO trong hỗn hợp. Cho Zn = 64, O = 16.

131.Giả sử phải chuẩn độ các dung dịch amoniac có nồng độ sau:

a,1,00M

b,0,10M

c,0,01M

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

bằng dung dịch HCl cùng nồng độ. Hãy tính pH tại điểm tương đương, đầu và cuối bước nhảy với sai số ± 0,1%. Từ đó chọn chất chỉ thị thích hợp. Biết khoảng pH chuyển màu của các chỉ thị: Heliantin: 3-4, methyl đỏ 4-6; phenolphtalein: 8-10; Bromcrezol đỏ: 5-7, Amoniac có $pK_B = 4,75$.

132. Cần phải thêm bao nhiêu ml NaOH 0,1N vào 50ml HCl 0,1N để có pH của dung dịch thu được là 10.

133. Người ta dùng 200ml dung dịch NH_4NO_3 để rửa kết tủa $MgNH_4PO_4$. Hãy tính nồng độ NH_4NO_3 theo phần trăm kl/T^2 để khi rửa kết tủa không bị mất quá 0,01mg MgO. Biết rằng $MgNH_4PO_4$ có $T = 2,5.10^{-13}$; Mg = 24; O = 16; H = 1; N = 14; P = 31.

134. Biết thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của các cặp:
$Fe^{2+} + 2e = Fe$ là - 0,440V.
$Fe^{3+} + 3e = Fe$ là - 0,036V.
$I_2 + 2e = 2I^-$ là 0,54V.
Hãy giải thích bằng tính toán để chứng minh xem có phản ứng sau xảy ra không?
$Fe^{3+} + I^- \rightarrow Fe^{2+} + I_2$.

135. Người ta chuẩn độ 25ml dung dịch Na_3PO_4 0,1M bằng dung dịch HCl 0,1140N. Tính xem ở điểm nào của phép chuẩn độ dung dịch có pH = 7,2; 5,2; 4,15. Biết H_3PO_4 có $K_1 = 7,1.10^{-3}$, $K_2 = 6,34.10^{-8}$, $K_3 = 4,2.10^{-12}$.Tại điểm đó dung dịch có tính đệm không ? Nếu có hãy nhận xét về dung lượng đệm của chúng.
Nếu trộn 25ml00 dung dịch Na_3PO_4 0,1M đó với 100ml dung dịch chuẩn HCl nói trên thì pH của dung dịch là bao nhiêu.

136. Chuẩn độ dung dịch NaCl 0,1M bằng $AgNO_3$ với chỉ thị K_2CrO_4 10^2M. Phép chuẩn độ kết thúc khi có kết tuả Ag_2CrO_4 bắt đầu xuất hiện. Hãy tính sai số của phép chuẩn đó. Cho $T_{AgCl} = 1,78.10^{-10}$ và $T_{Ag2CrO4} = 1,1.10^{-12}$.

137. Tính xem cần bao nhiêu ml dung dịch K_2CrO_4 5% để kết tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện đúng điểm tương đương khi chuẩn độ dung dịch NaCl 0,1N bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1N theo phương pháp Mo. Cho $M_{K2CrO4} = 194$.
Nếu dùng 0,10ml dung dịch K_2CrO_4 5% làm chỉ thị khi chuẩn độ 20ml00 dung dịch NaCl bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1N thì sai số chỉ thị là bao nhiêu %.

138. Hoà tan 1,048g mẫu có chứa CaO trong dung dịch HCl. Ion Ca^{2+} được kết tủa bằng 25ml00 dung dịch $H_2C_2O_4$. Lọc rửa kết tủa. Lấy 1/4 tổng số nước lọc và nước rửa đem định lượng bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,0205N hết 5ml00.
Lấy 5ml00 dung dịch $H_2C_2O_4$ trên đem định lượng bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,02505N hết 24ml10.
1,Giải thích và viết các phương trình phản ứng xảy ra.
2,Tính % CaO trong mẫu.

139. Thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của cặp Cu^{2+}/Cu^+ bằng 0,17V. Hãy tính thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của cặp trên trong điều kiện có I^-. Biết $T_{CuI} = 10^{-12}$ ($Cu^{2+} + I^- + e = CuI\downarrow$).

140. H_2SO_4 bốc khói (ôlêum) gồm H_2SO_4, SO_3, SO_2. Để xác định thành phần từng chất, người ta cân 2,000g ôlêum và hoà tan thành 500ml0 dung dịch (dung dịch A) sau đó:
-Lấy 50ml00 dung dịch A đem chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,100N với chỉ thị phenolphtalein hết 42,4ml.
-Lấy 100ml dung dịch A đem chuẩn độ bằng dung dịch I_2 0,1010N hết 1,85ml.
Hãy tính % từng chất trong hỗn hợp ôlêum nói trên. Cho H = 1, O = 16, S = 32, I = 127.

141. Cho sục khí H_2S đến bão hoà vào dung dịch có các ion Zn^{2+} và Mn^{2+} có cùng nồng độ 0,1M. Hỏi có thể tách riêng hoàn toàn Zn^{2+} và Mn^{2+} ra khỏi nhau không? Biết nồng độ bão hoà của dung dịch H_2S là 0,1M và H_2S có $K_1 = 10^{-7}$, $K_2 = 10^{-15}$. Các ion Zn^{2+} và Mn^{2+} chỉ tham gia phản ứng tạo kết tủa sunfua. $T_{ZnS} = 7.10^{-27}$ và $T_{MnS} = 10^{-16}$.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

142.Chuẩn độ dung dịch KCN 0,05N bằng $AgNO_3$. Phép chuẩn độ kết thúc khi bắt đầu xuất hiện kết tủa. Hãy nhận xét và tính sai số của phép chuẩn đó. Cho hằng số không bền của phức $Ag(CN)_2^-$ là 10^{-21} và $T_{Ag[Ag(CN)_2]} = 2.10^{-12}$.

143.Hoà tan 6,900g K_2CO_3 tinh khiết trong nước cho đủ 500ml dung dịch.

1,Tính pH của dung dịch vừa pha được.

2,Thêm 10,5g dung dịch HNO_3 30% (kl/kl) vào dung dịch trên (coi thể tích không đổi) thì thành phần của dung dịch mới thu được như thế nào và có pH bằng bao nhiêu?

144.Tính pH của một dung dịch hỗn hợp gồm KH_2PO_4 6.10^{-2}M và NA_2HPO_4 4.10^{-2}M. Nếu thêm vào 1 lít dung dịch này 0,1 phân tử gam $CaCl_2$ thì có kết tủa $Ca_3(PO_4)_2$ hình thành không (coi thể tích không đổi và ion Ca^{2+} chỉ có khả năng tham gia phản ứng tạo $Ca_3(PO_4)_2$). Cho H_3PO_4 có $K_1 = 7,6.10^{-3}$, $K_2 = 6,2.10^{-8}$, $K_3 = 4,2.10^{-13}$, $T_{Ca_3(PO_4)_2} = 10^{-26}$.

145.Có ba dung dịch A,B,C trong đó mỗi dung dịch có thể là một hoặc tổ hợp nhiều thành phần của các chất NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$. Để xác định, người ta đem chuẩn độ lần lượt 3 dung dịch này bằng dung dịch HCl 0,1224N với chỉ thị lục bromocresol (có pH chuyển màu 3,5-5,5) hết V_1ml và với chỉ thị phenolphtalein hết V_2ml. Kết quả được ghi ở bảng sau:

Dung dịch	V_1^{ml} HCl	V_2^{ml} HCl	thành phần dung dịch
A	40,15	12,66	
B	36,82	36,80	
C	43,47	21,74	

1,Hãy giải thích và cho biết thành phần của dung dịch A,B,C.

2,Tính số gam các chất trong từng dung dịch.

146.Chuẩn độ 20ml dung dịch acid yếu HA 0,1N ($K_A = 10^{-5}$) bằng dung dịch NaOH 0,1N. Hãy:

1,Tính pH trong quá trình chuẩn độ (có giải thích) và ghi kết quả vào bảng sau:

Thể tích NaOH cho vào	0ml	10ml	18ml	19ml	20ml	25ml
pH						

1, Vẽ đường biểu diễn định lượng.

2, Chọn chỉ thị màu và giải thích (cho khoảng pH chuyển màu của methyl da cam là 3,3-4,4, phenolphtalein là 8-10).

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Phần thứ ba:
THỰC TẬP HOÁ PHÂN TÍCH 2

BÀI 1. SẮC KÝ GIẤY

Tách hỗn hợp Cu^{2+} và Hg^{2+} bằng sắc ký giấy lên.
Tách hỗn hợp $Cu^{2+} + Ni^{2+} + CO^{2+} + Fe^{3+}$ bằng sắc ký vòng.

1.Mục tiêu:

1, Nêu được nguyên tắc của phương pháp sắc ký phân bố trên giấy.
2, Làm được kỹ thuật sắc ký giấy lên. Tính được hệ số R_f và định tính được chất có trong hỗn hợp.
3, Làm được kỹ thuật sắc ký giấy vòng. Định tính được chất trong hỗn hợp.

2.Nguyên tắc của sắc ký giấy:

Là phương pháp tách các chất trong hỗn hợp dựa trên khả năng phân bố khác nhau của chúng giữa hai dung môi không hoà lẫn với nhau, luôn tiếp xúc với nhau: một dung môi tĩnh và một dung môi động. Dung môi tĩnh được thấm trên giấy (gọi là chất mang trơ về mặt hoá học với các chất cần tính).

Sự phân bố của chất A giữa hai dung môi được đặc trưng bởi hệ số phân bố Kp (khi sự phân bố đạt tới cân bằng):

$$Kp = \frac{\text{nồng độ chất A trong dung môi tĩnh}}{\text{nồng độ chất A trong dung môi động}} = \frac{[A]_t}{[A]_d}$$

Kp là hằng số phụ thuộc bản chất của chất cần tách và các dung môi, thay đổi theo nhiệt độ và kỹ thuật thực hiện.

Quá trình sắc ký được tiến hành qua các bước chủ yếu như sau:

- Cho giấy bão hoà dung môi tĩnh.

-Đưa dung dịch hỗn hợp có chất cần tách lên giấy (dùng mao quản nhỏ chấm lên giấy sắc ký).

-Cho dung môi động chạy qua (triển khai sắc ký): khi ấy chất nào tan nhiều trong dung môi động (có Kp nhỏ) sẽ di chuyển xa, chậy nhanh. Chất tan ít trong dung môi động sẽ chạy chậm.

-Phun thuốc thử thích hợp để hiện màu, thu được một sắc đồ sắc ký (sắc ký đồ):

Tốc độ di chuyển của các chất và vị trí các vết trên sắc đồ được biểu thị bởi chỉ số Rf (gọi là thừa số chậm hay thừa số tốc độ):

$$Rf = \frac{\text{Đường đi của chất tan (của vết màu)}}{\text{Đường đi của dung môi}} = f(K_p)$$

Trong các điều kiện sắc ký sắc ký xác định (giấy, dung môi, nhiệt độ, kỹ thuật sắc ký..) Rf có thể coi là trị số đặc trưng cho một chất.

Sắc ký có thể dùng để định tính và định lượng.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Để định tính: về nguyên tắc có thể xác định các chất nhờ trị số Rf. Tuy nhiên vì có nhiều yếu tố ảnh hưởng nên trong thực tế thường xác định các chất bằng sắc ký so sánh chất thử với chất chuẩn trên cùng một sắc đồ. Khi ấy Rf của chất thử trùng với Rf của chất chuẩn thì có thể xác định khá chắc chắn chất thử là chất chuẩn đó.

Để định lượng bằng sắc ký giấy có thể tiến hành đo chiều dài của vết, đo diện tích của vết, đo cường độ màu của vết hoặc cắt khoanh giấy có vết chất đem chiết dùng phương pháp thích hợp định lượng.. Tuy nhiên sắc ký định lượng thường mắc sai số lớn (từ vài phần trăm đến vài chục phần trăm tuỳ từng trường hợp).

Khi tiến hành sắc ký:Nếu cho dung môi động chạy từ phía dưới của giấy sắc ký lên trên gọi là sắc ký giấy lên;Nếu cho dung môi động chạy theo đường kính của giấy sắc ký hình tròn gọi là sắc ký giấy vòng(sắc ký vòng);Nếu cho dung môi động chạy từ phía trên của giấy xuống dưới gọi là sắc ký giấy xuống(sắc ký xuống)

3.Tách hỗn hợp Cu^{2+} và Hg^{2+} bằng sắc ký giấy lên:

3.1. Dụng cụ hoá chất:

-Bình chạy sắc ký
-Bình phun thuốc thử hiện màu
-Ống đong pha dung môi
-Ống mao quản nhỏ(hoặc micropipet)
-Giấy sắc ký
-Butamol
-HCl 3N
-Dung dịch Na_2S 0,2%
-Dung dịch $Hg(NO_3)_2$ 1%
-Dung dịch $Cu(NO_3)_2$ 1%
-Dung dịch hỗn hợp cần tách(dung dịch bài tập)

3.2. Cách tiến hành:

Trên giấy sắc ký (8x20 cm) kẻ một đường chì mờ cách mép khoảng 1,5-2,0cm.Vẽ 3 vòng tròn đường kính 2 mm cách đều nhau và cách mép bên khoảng 1,5 cm.Dùng mao quản lấy các dung dịch $Hg(NO_3)_2$ $Cu(NO_3)_2$ và dung dịch hỗn hợp cần tách chấm vào các vòng tròn trên (lưu ý mỗi vòng 1 loại dung dịch). Làm khô và tiếp tục chấm lại khoảng 3-5 lần.

Pha 20ml hỗn hợp dung môi gồm Butanol : HCl 3N = 1:1 cho vào bình chạy sắc ký. Treo giấy sắc ký (đã chấm dung dịch) vào bình sắc ký nhưng chưa cho giấy chạm vào dung môi. Đậy bình để giấy bão hoà dung môi khoảng 30 phút. Sau đó cho giấy sắc ký ngập vào dung môi khoảng 1cm. Đậy kín, sau 2 giờ, lấy giấy sắc ký ra, hơ nóng nhẹ cho bay hết dung môi. Phun dung dịch Na_2S lên giấy sắc ký. Để khô. Đo và xác định Rf của từng chất. Cho biết các chất có trong hỗn hợp cần tách. Yêu cầu sắc ký đồ gọn, rõ ràng và đúng.

4. Tách hỗn hợp Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} bằng sắc ký vòng.

4.1: Dụng cụ, hoá chất :

-Nắp petri có đường kính bằng nhau : 4 chiếc

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

-Bình phun thuốc hiện : 2 chiếc
-Ống đong : 1ml
-Pipet chia độ
-Mao quản (hoặc micropipet)
-Dung dịch $Ni(NO_3)_2$ 1%
-Dung dịch $Co(NO_3)_2$ 1%
-Dung dịch $Cu(NO_3)_2$ 1%
-Dung dịch $FeCl_3$ 1%
-Dung dịch acid rubenic 0,1% trong cồn 60°
-Amoniac đặc
-Dung dịch HCl 20%
-Dung dịch Kali feroxyanua 5%
-Dung dịch hỗn hợp cần tách (dung dịch bài tập)

4.2: Cách tiến hành :

Pha hỗn hợp dung môi axeton: HCl 20% = 8,8 : 1,2. Lắc đều và đổ vào nắp Petri đậy kín bằng nắp Petri khác có cùng đường kính. Cắt giấy sắc ký thành một hình tròn rộng hơn nắp Petri một chút, từ tâm giấy vẽ một đường tròn đường kính 1,0 - 1,5 cm. Trên đường tròn này chấm 5 điểm cách đều nhau, từ 5 điểm này chấm lần lượt các dung dịch $Ni(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $FeCl_3$ và hỗn hợp cần tách (mỗi điểm là một dung dịch riêng) sao cho vết dung dịch loang ra không quá 2mm. Khoét một lỗ thủng ở tâm giấy và cuộn một mẩu nhỏ giấy sắc ký khác thành một cái bấc tròn dài khoảng 1,5cm cắm vừa khít lỗ thủng vừa cắt ở giấy sắc ký.Đặt giấy sắc ký có bấc giấy lên nắp Petri nhưng không cho bấc chạm vào dung môi. Đậy nắp và để giấy bão hoà dung môi khoảng 15 phút. Sau đó cho bấc nhúng vào dung môi, dung môi sẽ được hút lên và chảy lan đều trên giấy sắc ký thành hình tròn.

Khi dung môi chạy đến cách mép giấy khoảng 0,5 - 1,0 cm thì lấy ra, để khô rồi phun thuốc hiện là acidrubenic 0,1%, sau đó làm khô rồi để bão hoà hơi amoniac. Sấy khô, phun thuốc hiện kaliferoxyanua.

Nhận xét vị trí của các vết màu trên sắc đồ. Kết luận về sự có mặt của các ion trong hỗn hợp cần tách. Yêu cầu sắc đồ phải rõ ràng, định tính đúng.

5.Câu hỏi lượng giá

5.1.Trình bày nguyên tắc của phương pháp sắc ký phân bố trên giấy.
5.2.Sắc ký giấy lên và sắc ký vòng giống và khác nhau ở điểm nào?
5.3.Trong sắc ký đồ khi chạy sắc ky giấy lên (tách Cu^{2+} và Hg^{2+}) ion nào có Rf lớn hơn vì sao ?
5.4.Hãy cho biết một vài đặc điểm cơ bản của giấy dùng làm giấy sắc ký.
5.5. Cách chọn dung môi trong sắc ký phân bố trên giấy.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 2.

SẮC KÝ LỚP MỎNG VÀ SẮC KÝ TRAO ĐỔI ION.
Tách hỗn hợp Morphin và papaverin bằng sắc ký lớp mỏng.
Định lượng Na_2SO_4 bằng sắc ký trao đổi ion.

1.Mục tiêu :

1, Trình bày được nguyên tắc của sắc ký lớp mỏng và sắc ký trao đổi ion.
2, Làm được sắc ký lớp mỏng: Xác định được Morphin và papaverin trong hỗn hợp. Do tính được Rf của từng chất.
3, Định lượng được Na_2SO_4 bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion.

2.Tách hỗn hợp Morphin + papaverin bằng sắc ký lớp mỏng:

2.1.Nguyên tắc của sắc ký lớp mỏng:

Là phương pháp tách các chất dựa trên khả năng bị hấp phụ (là chủ yếu) khác nhau của chúng trên bề mặt một chất rắn (chất hấp phụ), ở đây tướng tĩnh là chất rắn, tướng động là dung môi. Chất hấp phụ trong sắc ky lớp mỏng (như silicagel, nhôm oxyt, thạch cao, xenluloza..) dùng dưới dạng hột rất mịn được rắc thành lớp mỏng trên những tấm kính (hay kim loại) thành các bản mỏng không dính chắc hoặc bản mỏng dính chắc. Các chất hấp phụ sử dụng yêu cầu không được có phản ứng hoá học với dung môi và các chất bị hấp phụ. Dung môi động có thể là các dung môi phân cực (như nước, các alcol thấp) hoặc dung môi ít phân cực (như bezen, clorofor, hexan, xycloluxan, cacbontetraclorua..) hay hỗn hợp các dung môi với tỷ lệ khác nhau.

Chọn dung môi và chất hấp phụ tuỳ thuộc vào chất cần xác định, nếu chất xác định không phân cực thì chọn chất hấp phụ có hoạt tính cao (hấp phụ mạnh) và dung môi là không hay ít phân cực. Chất phân cực ta chọn ngược lại.

Sau khi cho dung dịch chứa chất cần xác định lên chất hấp thụ (chấm như sắc ký giấy), chất sẽ bị hấp phụ. Khi triển khai cho dung môi đông chạy, chất sẽ bị phản hấp phụ và di chuyển, tuỳ theo khả năng bị hấp phụ và phản hấp phụ ta có thể thu được sắc ký đồ nào đó, có thể đó và tính Rf của chất xác định như trong sắc ký giấy.

2.2.Dụng cụ và hoá chất:

Phiến kính làm lớp mỏng
Bình chạy sắc ký
Ống đong, cối chày sứ, thìa sứ
Ống mao quản
Bình đựng iod để làm hiện màu
Dung dịch morfin 0,5%
Dung dịch papaverin 0,5%
Dung dịch hỗn hợp morfin và papaverin (dung dịch bài tập)
Clorofoc, axeton, metanol, amoniac đặc, iot tinh thể, silicagen, thạch cao.

2.3.Cách tiến hành:

2.3.1.Làm lớp mỏng dính chắc: cân 2,5g silicagen và 0,3g thạch cao, cho vào cối sứ nghiền mịn (cho thạch cao trước, sau thên dần silicagen). Sau đó cho dần dần 7ml nước cất trộn đều tránh có bọt khí (tất cả quá trình cho nước và trộn phải làm nhanh trong vòng 1 -2 phút). Đặt 3 phiến kính nhỏ lên một phiến kính to hơn (đã bôi ướt nước

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

cho dính chặt vào đó).Tay trái cầm kính to, dùng một que nhỏ quấn bông tẩm hỗn hợp bột nhão quét nhẹ lên xung quanh mép các kính nhỏ, sau đó dùng thìa nhỏ đổ hỗn hợp bột nhão lên, nghiêng kính cho lớp bột dàn đều. Để yên các phiến kính đã trải bột nhão trong không khí hoặc trên mặt bếp nóng chừng 15 phút rồi cho vào tủ sấy (sấy ở 105°C trong 1 giờ).

2.3.2.Pha dung môi: Pha hỗn hợp dung môi: clorofoc-axeton-metanol-amoniac 25% theo tỷ lệ 10:10:1,5:1. Sau đó cho vào bình sắc ký (đã lót một khoanh giấy lọc ở xung quanh để dung môi chóng bão hoà và lót ở đáy bằng một miếng giấy lọc tròn) đậy nắp để yên một lát.

2.3.3.Chạy sắc ký: *Lấy phến kính ở tủ sấy ra, để nguội gạt bột ở hai bên mép, chấm dung dịch mocfin,papaverin, dung dịch hỗn hợp lên phiến kính (chú ý không làm thủng lớp bột và chấm giọt nhỏ nhiều lần).*Dựng phiến kính đã chấm dung dịch vào bình chạy sắc ký,cho dung môi chạy một đoạn khoảng 12-15cm, lấy phiến kính ra, sấy đến hết mùi amoniac, đặt vào bình có chứa sẵn một ít tinh thể iod khoảng 5 phút. Lấy ra, các vết ancaliot sẽ có màu vàng nâu.Đo tính xác định Rf và cho biết trong hỗn hợp có mocfin và papaverin không. Yêu cầu sắc đồ thu được rõ, đo và tính được Rf, định tính đúng.

3.Định lượng Na_2SO_4 bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion:

3.1.Nguyên tắc của sắc ký trao đổi ion:

Dựa trên phản ứng trao đổi thuận nghịch giữa các ion trong dung dịch chất nghiên cứu với các ion ở trong một chất gọi là ionit.Ionit có khả năng trao đổi cation thì gọi là cationit,ionit có khả năng trao đổi anion thì gọi là anionit.Quá trình trao đổi tuân theo định luật tác dụng khối lượng.

Đối với Na_2SO_4, khi cho dung dịch chạy qua cột trao đổi ion (chứa cationit ở dạng H^+) trong cột sẽ xảy ra phản ứng:

$$2\,RH + Na_2SO_4 = 2R\,Na + H_2SO_4$$

Dung dịch chạy từ cột ra là H_2SO_4, đem định lượng dung dịch H_2SO_4 này bằng dung dịch NaOH đã biết nồng độ, suy ra được hàm lượng Na_2SO_4 có trong mẫu phân tích.

3.2.Dụng cụ, hoá chất:

Cột trao đổi ion (dùng buret)
Ống nghiệm nhỏ
Cationit (loại acid mạnh)
Dung dịch HCl 0,1N
Chỉ thị Heliantin
Dung dịch NaOH 0,1N

3.3.Tiến hành:

3.3.1.Chuẩn bị cột trao đổi ion: Lấy khoảng 10-15g cationit (loại acid mạnh) ngâm trong HCl 0,1N trong 2 ngày (để cationit ở dạng RH). Sau đó cho vào cột trao đổi ion (dùng buret có lót ở dưới một ít bông thuỷ tinh). Chú ý không để bọt khí lẫn vào, phải luôn luôn cho dung dịch ngập trên cationit ít nhất 0,5cm trong quá trình chạy sắc ký cũng như không chạy. Cho chảy thêm từ từ 20ml HCl 0,1N nữa để cationit hoàn toàn ở dạng acid RH. Rửa cột bằng nước cất cho đến khi nước chảy ra không còn acid tự do (thử bằng chỉ thị Heliantin).

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

3.3.2.Cho chạy sắc ký: Cân chính xác (hoặc lấy thể tích chính xác) mẫu cần phân tích (sao cho lượng Na_2SO_4 chứa trong mẫu khoảng 0,1g) cho vào cốc, pha với 20ml nước, khuấy cho tan, cho chảy qua cột trao đổi ion với tốc độ 5-10 giọt trong 1 phút. Rửa cốc bằng nước cất và cho chảy qua cột tiếp. Rửa cột tiếp bằng nước cất đến khi nào nước chảy ra không có acid (thử với chỉ thị).Hứng tất cả dung dịch đã trao đổi và nước rửa vào bình nón to, thêm chỉ thị Heliantin rồi đem chuẩn độ bằng dung dịch NaOH (có nồng độ chính xác khoảng 0,1N) đến khi màu chuyển từ đỏ sang vàng. Ghi thể tích dung dịch NaOH. Tính% Na_2SO_4 trong mẫu. Biết M Na_2SO_4 = 142. (Chú ý: sau khi làm xong, đổ thêm 20ml HCl 0,1N vào ngâm cationit, để cho nhóm sau dùng).

4.Câu hỏi lượng giá:

4.1.Trình bày nguyên tắc của phương pháp sắc ký lớp mỏng.

4.2.Nguyên tắc của phương pháp sắc ky trao đổi ion.

4.3. Thiết lập công thức tính % Na_2SO_4 khi định lượng bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion.

4.4. Cách chọn dung môi và chất hấp phụ trong phưỡng pháp sắc ký lớp mỏng.

4.5. Nếu không có cationit, có thể định lượng Na_2SO_4 bằng phương pháp trao đổi ion (dùng anionit) được không? Nếu được, hãy nêu nguyên tắc và sơ lược cách tiến hành.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 3.

SẮC KÝ KHÍ

Xác định số đĩa lý thuyết và chiều cao đĩa lý thuyết (HETP)
Định tính và định lượng aceton trong mẫu thử.

1.Mục tiêu:

1, Làm quen và vận hành được máy sắc ký khí (có sự hướng dẫn).
2, Thực hành được cách chọn tốc độ khí mang tối ưu.
3, Định tính và định lượng được một chất trong hỗn hợp bằng sắc ký khí.

2.Nguyên tắc của sắc ký khí:

Sắc ký khí là phương pháp tách xác định các chất dựa trên sự phân bố của chất giữa hai pha: một pha tĩnh có bề mặt tiếp xúc lớn và một pha là khí (khí mang) thấm qua toàn bộ bề mặt pha tĩnh.

Nếu pha tĩnh là rắn (thường là silicagel rây phân tử hoặc than hoạt...) được nhồi vào cột, ta nói đó là sắc ký rắn. Quá trình chủ yếu xảy ra là hấp phụ.

Nếu pha tĩnh là lỏng (chất lỏng bao bọc tạo thành một tấm phim mỏng trên bề mặt một chất rắn gọi là chất mang) được nhồi vào cột, ta nói đó là sắc ký khí- lỏng.Cơ sở của sự tách chính là sự phân bố của chất trong và ngoài lớp phim mỏng này.

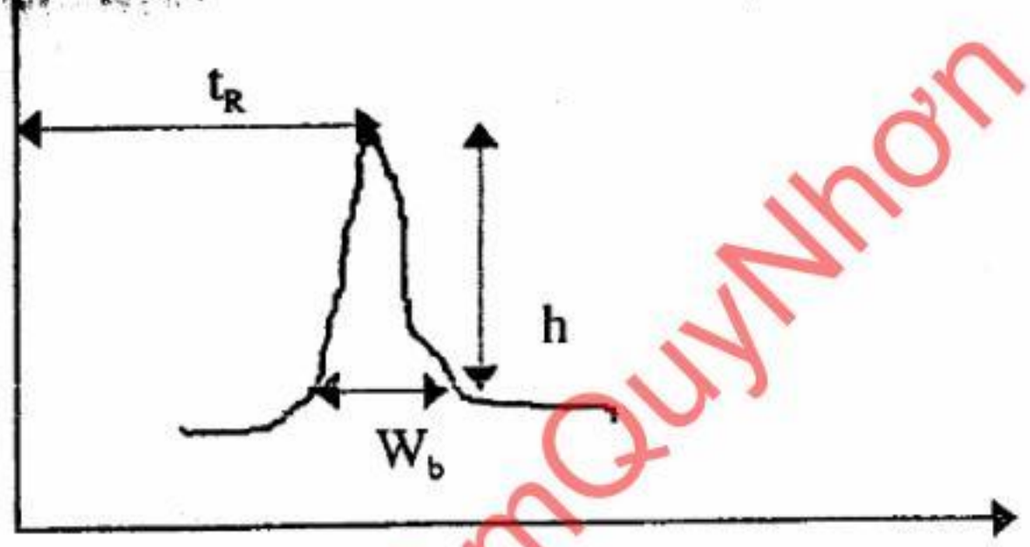
Các bộ phận cơ bản của một máy sắc ký khí là:

Bình khí hoặc máy sinh khí mang.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bộ phận điều chỉnh áp suất và lưu lượng khí.
Bộ phận tiêm mẫu (có điều nhiệt).
Cột sắc ký (trong lò điều nhiệt).
Detector (bộ phát hiện).
Bộ khuếch đại ghi.

Khi các chất đem tách được mang qua cột bởi một khí trơ (khí mang), các chất được tách ra và được detector phát hiện, từ máy ghi ta có được sắc ký đồ (thường trục hoành là thời gian, trục tung là tín hiệu (mV)). Vị trí của pic trên sắc đồ là thể hiện định tính, chiều cao hay diện tích của pic thể hiện định lượng của chất.



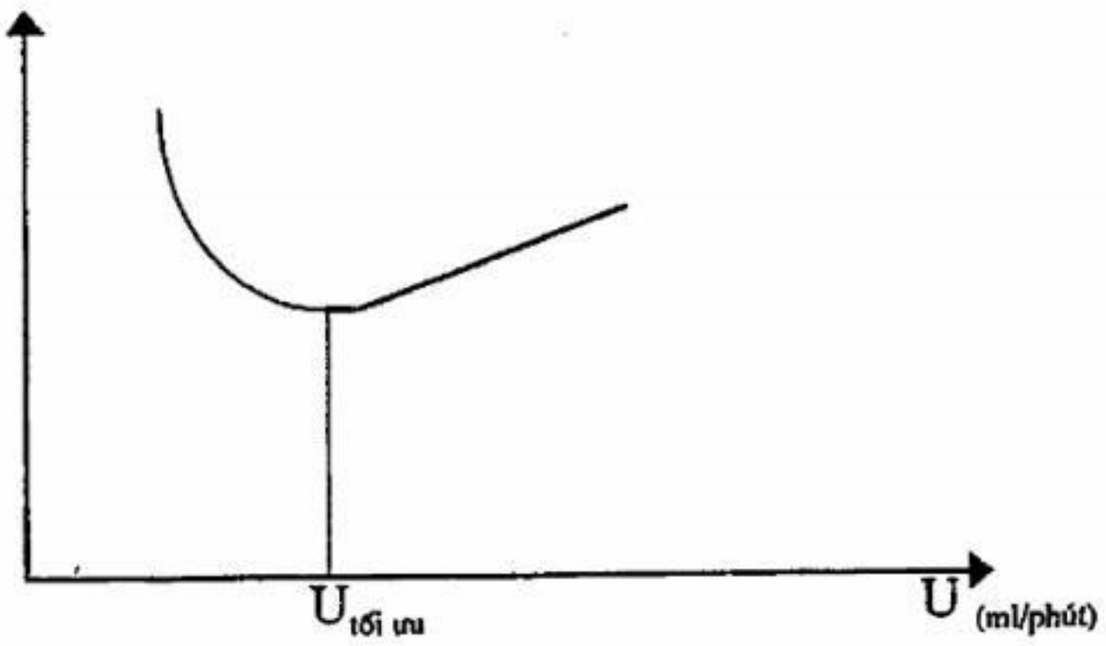
Trong sắc ký khí, hiệu lực của cột được hiển thị qua 2 thông số: số đĩa lý thuyết N và chiều cao đĩa lý thuyết H (HETP):

$$* N = 16\left(\frac{t_R}{W_b}\right)^2$$

trong đó: W_b: chiều rộng pic ở đáy
t_R: thời gian lưu của pic (phút)

* H =L/N trong đó: L: chiều dài của cột (cm)

Cột có hiệu lực cao là cột có H nhỏ, N lớn, khi đó W_b nhỏ (độ loãng pic nhỏ).Hiệu quả của cột tách phụ thuộc vào việc chọn đúng tốc độ khí mang. Tốc độ khí tối ưu có thể được xác định bằng thực nghiệm khi ta dựng (vẽ) đường cong Van Deemter hiển thị sự ảnh hưởng của tốc độ dòng khí mang đối với chiều cao tương ứng của đĩa lý thuyết.



Với tốc độ khí tối ưu $U_{tối\ ưu}$ ta có hiệu lực cột đạt giá tri cao nhất.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

3.Xác định chiều cao đĩa lý thuyết và tốc độ khí tối ưu:

3.1.Dụng cụ hoá chất:

Hệ thống máy sắc ký khí
Bơm tiêm mẫu
Aceton chuẩn tinh khiết và mẫu aceton cần thử.

3.2.Điều kiện sắc ký:

Cột (thuỷ tinh hoặc thép không gỉ): 2m × 4mm. Porapak Q 50-60 mesh
Nhiệt độ buồng tiêm mẫu: 250°C
Nhiệt độ cột: 220°C.
Nhiệt độ Detector: 240°C.
Vòng chứa mẫu: 1 microlit
Detector TC (dẫn nhiệt), dòng sợi đốt 140mA.
Khí mang Nitơ
Độ nhạy 32,16 hoặc 8.

3.3.Thực hành:

3.3.1.Ổn định máy sắc ký ở điều kiện đã cho với tốc độ khí mang 25ml/phút (bằng cách cho máy chạy 30 phút).

3.3.2.Tiêm mẫu aceton chuẩn vào vòng chứa mẫu 5 lần ở 5 tốc độ khí khác nhau: 25, 50, 75, 100, 125ml/phút.Thu được 5 sắc đồ

3.3.3.Tính số đĩa lý thuyết theo phương trình đã nêu trên.

3.3.4. Tính chiều cao tương đương của đĩa lý thuyết theo phương trình trên (với L = 200cm).

3.3.5. Vẽ 5 điểm ứng với 5 trị số HETP tính được phụ thuộc vào tốc độ dòng khí (dựng đường cong Van Deemter). Xác định được tốc độ dòng khí tối ưu.

4. Định tính và định lượng aceton trong mẫu thử:

4.1.Điều kiện sắc ký:

Như điều kiện đã nêu trên,tốc độ dòng khí mang là tốc độ dòng tối ưu chọn được ở trên.

4.2.Thực hành:

4.2.1.Tiêm 2 lần mẫu aceton chuẩ tinh khiết (có hàm lượng biết trước).ở tốc độ dòng tối ưu. Ghi được sắc đồ. Xác định thời gian lưu của aceton chuẩn t_{RC}. Xác định chiều cao hoặc diện tích của pic aceton chuẩn (h_{ch} hoặc S_{ch}): lấy số liệu trung bình của 2 lần.

4.2.2.Tiêm 2 lần mẫu aceton cần thử cũng ở tốc độ dòng khí tối ưu. Ghi được sắc đồ. Xác định thời gian lưu của mẫu t_{Rm}. Xác định chiều cao và diện tích của pic mẫu thử (h_m hoặc S_m): lấy số liệu trung bình hai lần.

4.2.3.Biện luận định tính:

Nếu $t_{RC} = t_{Rm}$ thì trong mẫu thử có mặt aceton. Nếu không bằng nhau chưa kết luận được là có aceton.

4.2.4.Định lượng: Nếu mẫu thử só aceton, khi đó tính được hàm lượng của aceton trong mẫu theo phương pháp so sánh.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

5.Câu hỏi lượng giá:

5.1.Trình bày nguyên tắc của phương pháp sắc ký khí.
5.2.Cách tính số đĩa lý thuyết N ? Chiều cao tương đương của đĩa lý thuyết H ?
5.3.Ý nghĩa của N và của H trong sắc ký khí.
5.4.Làm thế nào để xác định định tính và định lượng một chất hỗn hợp (thí dụ định tính, định lượng menthol trong tinh dầu bạc hà) bằng phương pháp sắc ký khí.

Bài 4

SẮC KÝ LỎNG HIỆU NĂNG CAO (HPLC)
Định tính định lượng Ampicilin bằng phương pháp HPLC

1.Mục tiêu:

1, Tiến hành được kỹ thuật phân tích bằng PHLC (có sự hướng dẫn).
2, Hiểu và tính được số đĩa lý thuyết và chiều cao đĩa lý thuyết H.
3, Định tính định lượng được một chất trong hỗn hợp bằng PHLC.

2.Nguyên tắc của sắc ký lỏng hiệu năng cao:

Là phương pháp tách xác định các chất dựa trên sự phân bố của chất giữa hai pha: pha tĩnh là chất lỏng bao bọc tạo thành một tấm phim mỏng trên bề mặt một chất rắn trơ (gọi là chất mang) được nhồi vào cột, pha động là dung môi thấm qua toàn bộ bề mặt pha tĩnh. Hạt chất nhồi có cỡ hạt nhỏ (khoảng < 10 μm) có hiệu suất tách cao nhưng đòi hỏi phải dùng bơm nén áp suất cao đưa dung môi qua cột.

Các bộ phận cơ bản của máy HPLC là:
Bình chứa dung môi.
Bơm cao áp.
Bộ tiêm mẫu.
Cột sắc ký.
Detector
Máy ghi tín hiệu

Quá trình sắc ký được tiến hành tương tự như sắc ký khí và ta cũng thu được các sắc ký đồ. Từ đó có thể định tính và định lượng các chất.

3.Xác định chiều cao đĩa lý thuyết:

3.1.Dụng cụ hoá chất:

Hệ thống máy sắc ký HPLC.
Các hình định mức.
Các pipet chính xác
Monobasic potassiem phosphate (KH_2PO_4).
Acid acetic.
Acetonitril

Google.com/+DayKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Dung môi pha động: hỗn hợp, nước, acetonitril, dung dịch KH_2PO_4 1M : acid axetic = 909: 80:10:1. Sau đó lọc, đuổi khí bằng siêu âm.

Dung môi (A) để hoà tan mẫu chuẩn và mẫu thử: 10ml KH_2PO_4 1M + 1ml acid acetic 1N sau đó thêm nước đủ 1 lít.

Dung dịch ampicilin chuẩn: pha dung dịch 1mg/ml trong dung môi A, lắc siêu âm để tan hoàn toàn (chỉ thị pha trước khi dùng).

Dung dịch mẫu ampicillin cần định lượng: ước lượng để pha dung dịch có nồng độ khoảng 1mg/ml trong dung môi A (pha như pha chuẩn).

3.2.Thực hành:

3.3.1.Ổn định máy sắc ký ở điều kiện đã cho. Bằng cách cho máy chạy với hệ dung môi động, bơm mẫu là dung môi A với tốc độ 2ml/ phút trong 15 phút (để đường nền ổn định)

3.3.2. Tiêm mẫu dung dịch ampicilin chuẩn (1mg/ml) trong dung môi A. Ghi sắc đồ(chạy 3 lần lấy kết quả trung bình).

Tính thời gian lưu.

Tính số đĩa lý thuyết và chiều cao đĩa lý thuyết.

4.Định tính và định lượng ampicilin trong mẫu thử:

4.1.Điều kiện sắc ký:

Như đã trình bày trên.

4.2.Thực hành:

Tìm mẫu ampicilin cần định lượng. Ghi sắc đồ (chạy 3 lần lấy kết quả trung bình).

4.3.Kết quả, biện luận:

-Nếu thời gian lưu khi chạy ampicilin chuẩn bằng thời gian lưu khi chạy mẫu thử thì kết luận sự có mặt của ampicilin trong mẫu.

-Nếu định tính có mặt ampicilin, tính hàm lượng ampicilin trong mẫu theo phương pháp so sánh.

5.Câu hỏi lượng giá:

5.1.Nêu nguyên tắc của phương pháp sắc ký HPLC.

5.2.Nêu sự giống nhau và khác nhau của sắc ký khí và sắc ký HPLC.

5.3. Cách tính số đĩa lý thuyết N và chiều cao tương đương của đĩa lý thuyết H.

5.4.Trình bày cách định lượng trong phương pháp HPLC phương pháp đường chuẩn.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 5.

PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ : ĐO pH VÀ CHUẨN ĐỘ ĐO THẾ

1.Mục tiêu:

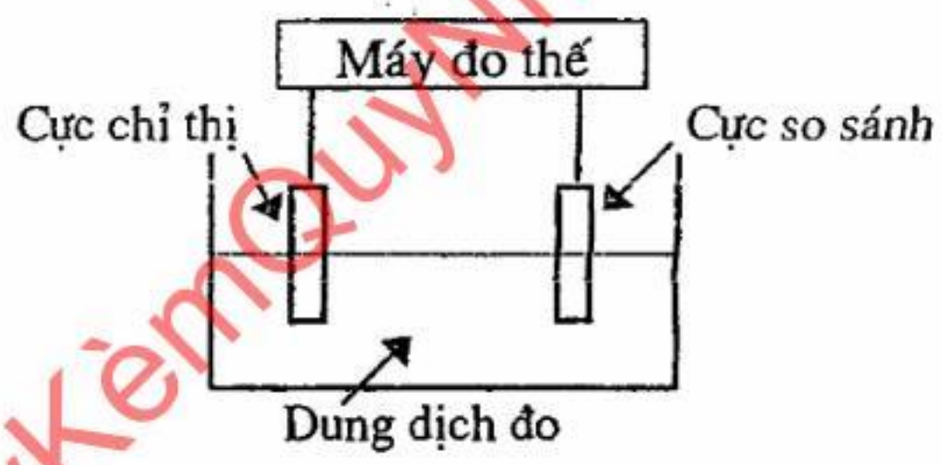
1, Trình bày được bản chất của phép đo pH bằng đo thế và phương pháp chuẩn độ đo thế.

2, Thực hành được động tác đo pH. Đo đạt sai không quá ±0,2 đơn vị pH.

3, Làm được phép chuẩn độ đo thế.

2.Bản chất của phương pháp:

Thực chất của phương pháp đo thế là đo suất điện động của một pin tạo bởi một điện cực có thể thay đổi phụ thuộc và nồng độ ion chất cần xác định (gọi là điện cực chỉ thị) và một điện cực có thể không thay đổi (gọi là điện cực so sánh), cả hai điện cực đều được nhúng vào dung dịch nghiên cứu:



$E = E_{chỉ\ thị} - E_{so\ sánh}$

Vì vậy nếu tìm được điện cực chỉ thị cho một ion (chất) nào đó, chúng ta có thể xác định được nồng độ của nó bằng phương pháp đo thế tuỳ theo hai kỹ thuật thực hiện sau:

*Tiến hành đo thế các dung dịch chuẩn và dung dịch cần xác định rồi từ đó suy ra nồng độ ion cần xác định theo phương pháp so sánh, đường chuẩn.. (như trong phương pháp đo quang phổ hay sắc ký): điển hình cho kỹ thuật này trong phân tích là đo pH, đo PM (M là ion nào đó).

* Tiến hành đo thế của dung dịch trong quá trình chuẩn độ, từ đó suy ra điểm tương đương để tính toán nồng độ dung dịch, gọi là phương pháp chuẩn độ đo thế.

3.Xác định pH của dung dịch bằng phương pháp đo thế:

Dùng điện cực chỉ thị là thuỷ tinh hay pt. Điện cực so sánh là calomen hay Ag/AgCl. Để cho gọn có thể dùng điện cực tổ hợp là điện cực kép gồm một điện cực chỉ thị và một điện cực so sánh (thường hay dùng thuỷ tinh + calomen; thuỷ tinh Ag/AgCl; kim loại quí + calomen).Khi nhúng các cực này vào dung dịch đo có PH trong khoảng $0 < PH < 12$ thì quan hệ giữa thế của cực chỉ thị và pH là tuyến tính chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình.

$$E = E^{\circ}_{H_2} + 2{,}303.\frac{RT}{F}\log a_{H^+}$$

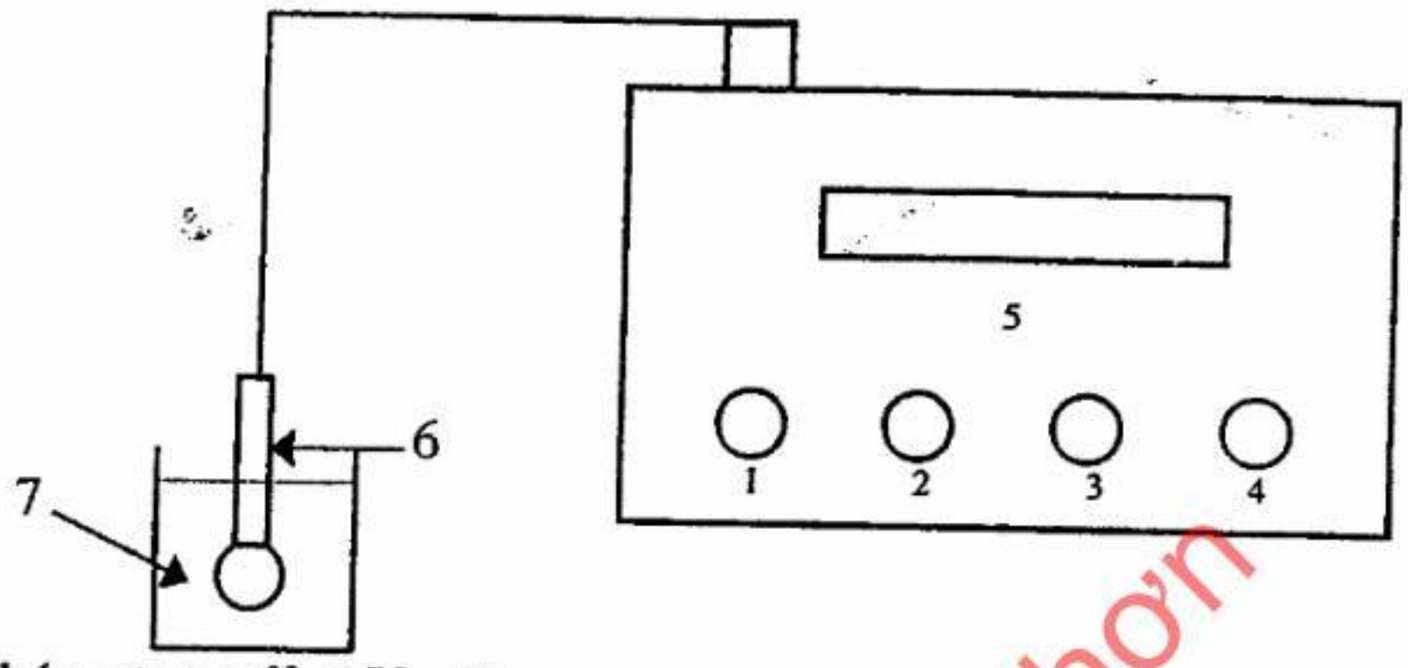
$$= E^{\circ}_{H_2} - 2{,}303.\frac{RT}{F}pH$$

(trong đó $E^{\circ}_{H2} \approx$ const, phụ nhiệt độ và bản chất mỗi điện cực; ở 25°C trị số $2{,}303.\frac{RT}{F} = 59{,}16$ mV

Vì vậy khi sử dụng máy đo thế (pH metre) có thể xác định được pH của dung dịch cần thử.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Những núm điều chỉnh chính của một máy đo thế (pH metre):



1: núm chọn chức năng: off, mV, pH.
2: Điều chỉnh nhiệt độ.
3: Điều chỉnh độ dốc (Slope).
4: Điều chỉnh thế bất đối xứng (Buffer hoặc AP).
5: Màn hình hiện số.
6: Điện cực tổ hợp.
7: Dung dịch cần đo.

4.1. Dụng cụ, hoá chất:

-Máy đo pH.
-Điện cực thuỷ tinh, calomen (hoặc điện cực tổ hợp).
-Cốc để dung dịch.
-Dung dịch đệm pH =7,0, pH = 4,0, pH =9
-Chỉ thị màu vạn năng.

4.2.Tiến hành:

-Để máy ở chế độ đo pH, điều chỉnh núm chỉ nhiệt độ cho phù hợp.
-Chuẩn máy với hai dung dịch đệm (pH =7 hoặc 6,85; pH =4 hoặc 4,01); nên chuẩn với 7,0 trước bằng núm Buffer hoặc AP, chuẩn với 4,0 dùng núm Slope. Làm đi làm lại nếu cần.
-Dùng giấy chỉ thị thử dung dịch cần đo xem pH ở khoảng nào. Lấy dung dịch đệm có pH gần pH dung dịch cần đo, nhúng điện cực vào, nối với máy, dùng núm Buffer hoặc AP điều chỉnh cho màn hình hiện giá trị pH của dung dịch đệm.
-Thay dung dịch đệm bằng dung dịch cần đo, màn hình sẽ chỉ trị số pH của dung dịch.

Chú ý: Mỗi khi thay dung dịch đo phải dùng bình phun nước cất rửa sạch cực, lau khô bằng giấy sạch mịn và mềm.

Yêu cầu đo pH của dung dịch không được sai quá +/_ 0,20 đơn vị pH.

5. Chuẩn độ acid H_3PO_4 bằng dung dịch NaOH theo phương pháp đo thế:

Cặp điện cực hay dùng là: Thuỷ tinh + calomen (hay Ag/AgCl) hoặc điện cực tổ hợp Thuỷ tinh - calomen, Thuỷ tinh - Ag/AgCl.

Phương trình của phản ứng định lượng là:

$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$ (1)

$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O$ (2)

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

$Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O$ (3)

Như vậy trong quá trình định lượng, pH của dung dịch liên tục thay đổi và tại các điểm tương (1),(2) có sự thay đổi đột ngột của pH (điểm tương (3) không rõ). Nếu ta ghi chép quan hệ giữa thể tích dung dịch (Vml) chuẩn NaOH cho vào dung dịch cần định lượng H_3PO_4 với điện thế E của dung dịch (hoặc PH) sau mỗi lần cho NaOH, rồi vẽ đồ thị ta sẽ được đường cong chuẩn độ. Từ đồ thị hoặc bảng theo dõi ta xác định được thể tích dung dịch chuẩn NaOH ở điểm tương đương. Từ đó tính được nồng độ của dung dịch H_3PO_4.

5.1.Dụng cụ, hoá chất:

-Máy đo thế.
-Máy khuấy từ.
-Que khuấy .
-Burret.
-Cốc đựng dung dịch.
-Điện cực: Thuỷ tinh +calomen (hay cực tổ hợp).
-Dung dịch NaOH 0,1N.
-Dung dịch cần định lượng (H_3PO_4)

5.2.Tiến hành:

Lấy chính xác $10^{ml}00$ H_3PO_4 cần định lượng cho vào cốc 250 ml đặt trên máy khuấy từ. Thêm que khuấy lắp điện cực và nối với máy (chú ý cực để cách đáy cốc khoảng 2cm để tránh que khuấy chạy làm vỡ cực). Thêm nước cất cho ngập điện cực. Đổ dung dịch NaOH 0,1N lên trên buret.

Bật máy đo ở chế độ đo thế EmV (hoặc đo pH cũng được). Ghi giá trị thế E ban đầu.

Bật máy khuấy từ, nhỏ NaOH 0,1N từ buret xuống, sau mỗi lần thêm 1ml NaOH 0,1N (ΔV = 1ml) tắt máy khuấy, ghi thế E. Theo dõi cho đến khi thấy có hai bước nhảy thế, ghi nhớ thể tích NaOH 0,1N tương ứng với lân cận 2 điểm này (điểm tương đương)

.

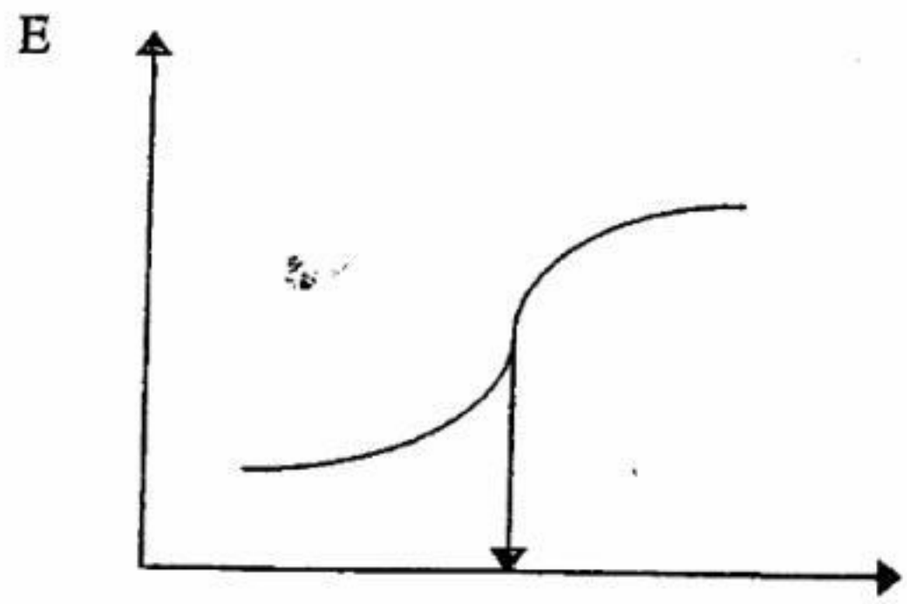
- Lắp lại động tác chuẩn độ trên, nhuwng với lưu ý rằng ở lân cận 2 điển tương dương thăm dò qua chuẩn độ trên, ta cho NaOH 0,1N xuống với ΔV =0,1ml lại tắt máy khuấy và ghi giá trị thế của dung dịch. Kết quả ghi vào bảng như sau:

V_{NaOH}(ml)	ΔV	E (mV)	ΔE	$\Delta^2 E$

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

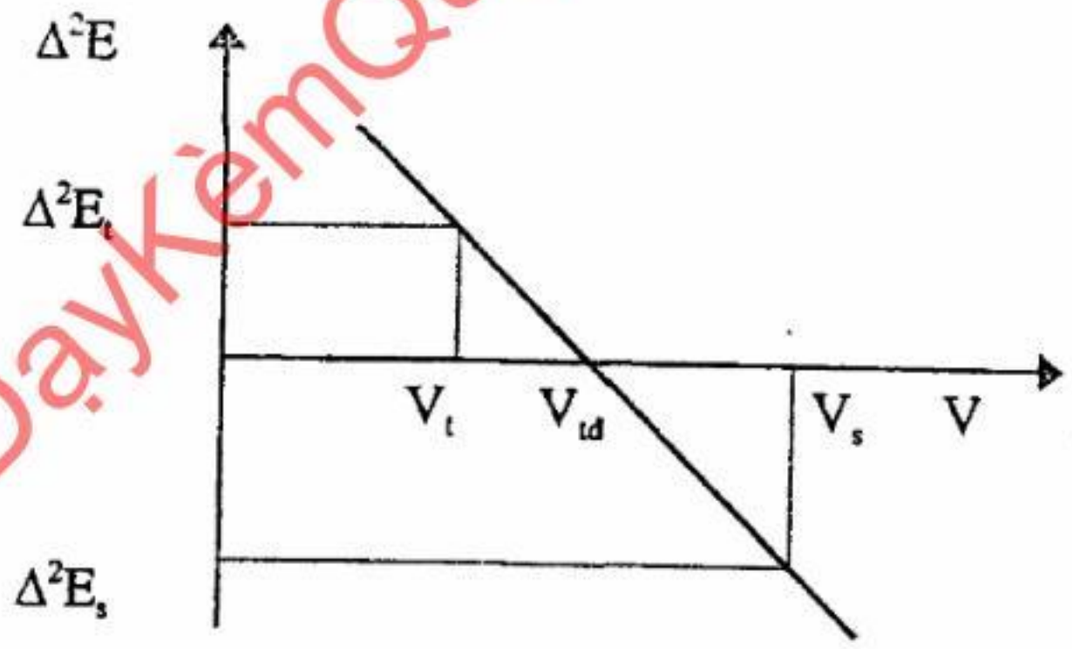
Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

-Vẽ đường cong chuẩn độ E =f (V_{NaOH}). **Đường cong** có dạng:



Điểm uốn của đường cong ứng với điểm kết thúc (điểm tương đương). Tại điểm uốn của đường cong thì đạo hàm bậc nhất cực đại, đạo hàm bậc 2 bằng không (đổi dấu), do đó:

$$V_{td} = V_t + \frac{\Delta V|\Delta^2 E_t|}{|\Delta^2 E_t| + |\Delta^2 E_s|}$$



(ở đây: V_t là thể tích dung dịch NaOH 0,1N ứng với giá trị Δ^2E đương liền kề với giá trị Δ^2E âm.

Δ^2E_t và Δ^2E là 2 giá trị Δ^2E dương, âm liền kề):

Từ thể tích V_{td}, tính nồng độ C_M của dung dịch H_3PO_4.

6.Câu hỏi lượng giá:

6.1.Hãy nêu nguyên tắc của phương pháp đo pH bằng đo thế.

6.2. Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ đo thế.

6.3.Trình bày cách tính kết quả của phương pháp chuẩn độ đo thế.

6.4. Muốn chuẩn độ NaOH bằng $AgNO_3$ theo phương pháp đo thế thì dùng điện cực nào? Có thể dùng điện cực Thuỷ tinh - calomen được không?

6.5. Thế nào là điện cực chỉ thị, cho thí dụ

6.6.Thế nào là điện cực so sánh. Cho thí dụ. Điện cực chỉ thị có thể dùng làm điện cực so sánh được không?

6.7.Điện cực bạc có thể dùng làm điện cực chỉ thị cho ion Cl^- được không? Vì sao.

6.8.Nếu định lượng hỗn hợp Cl^- và I^- bằng Ag^+ theo phương pháp chuẩn độ đo thế, ion nào sẽ định lượng trước, vì sao?

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 6.

PHƯƠNG PHÁP ĐO QUANG
Định lượng Fe^{3+} bằng phương pháp quang phổ hấp thụ Vis.

1.Mục tiêu:

1, Trình bày được nguyên tắc của phương pháp đo quang phổ hấp thụ ở vùng tử ngoại (UV) và khả kiến (VIS). Làm quuen và vận hành được: máy đo.

2, Thực hành chọn được bước sóng để đo mật độ quang của dung dịch.

3, Thực hiện được phép định lượng một chất bằng phương pháp đo quay theo phương pháp so sánh và phương pháp đường chuẩn.

2.Nguyên tắc của phương pháp đo quang phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến:

Dựa trên sự hấp thụ ánh sáng (bức xạ điện từ) của dung dịch chất nghiên cứu ở vùng tử ngoại (UV) và khả kiến (VIS). Định luật cơ bản về sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch là định luật Lambert-Beer:

$$D = K.C.l.$$

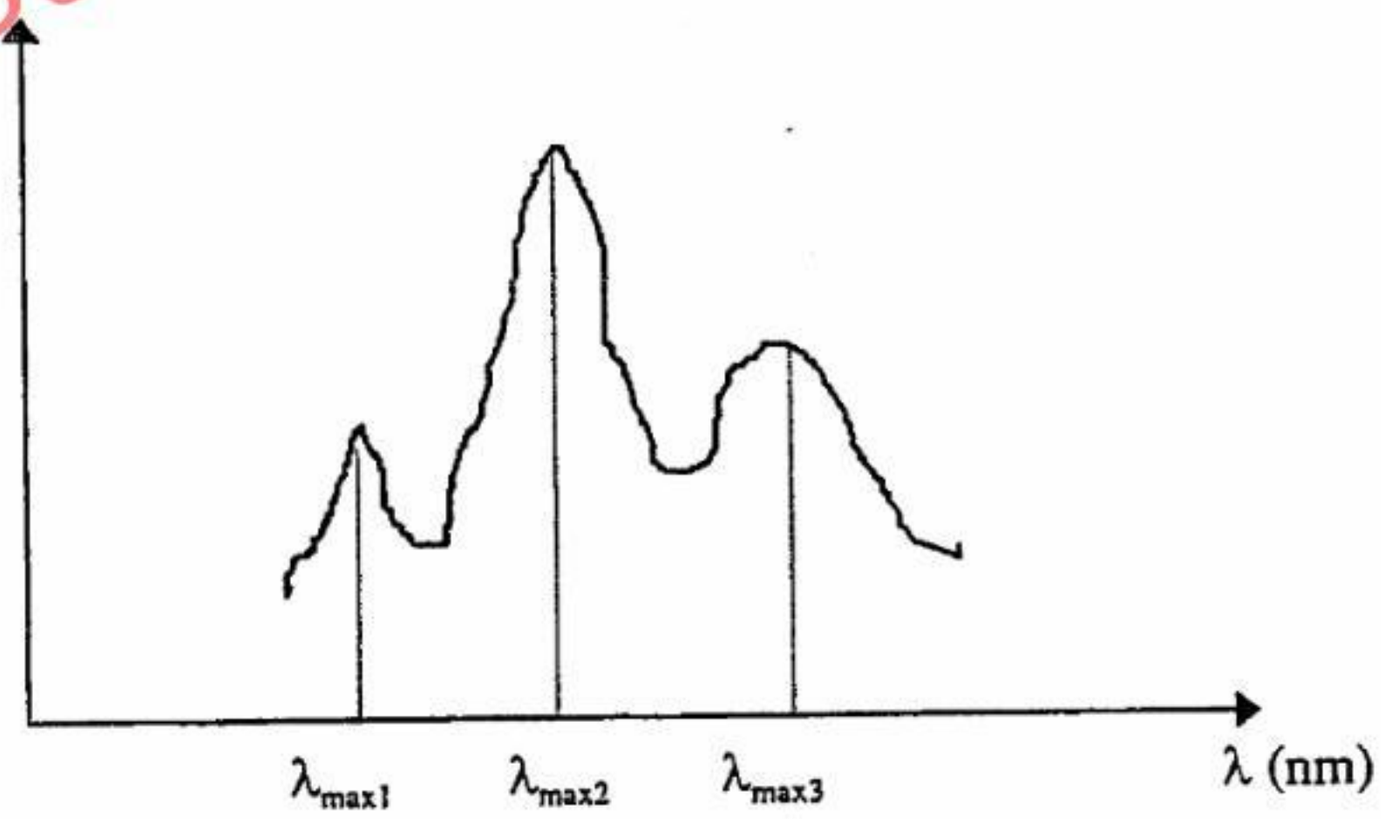
trong đó D là mật độ quang của dung dịch, K là hệ số hấp thụ, l là bề dày của lớp dung dịch (cm), C là nồng độ của dung dịch.

*Khi nồng độ C tính theo mol/l và bằng 1mol/l, l = 1cm ta có $D = K.C.l = K = \varepsilon_\lambda$ được gọi là hệ số hấp thụ phân tử, đặc trưng cho bản chất tan trong dung dịch chỉ phụ thuộc vào bước sóng ánh sáng đơn sắc.

* Khi nồng độ C tính theo phần trăm (kl/T^2) và bằng 1%, l = 1cm ta có $D = K.C.l = K = E^{1\%}_{1cm}$ được gọi là hệ số hấp thụ riêng hoặc hệ số tắt riêng.

Định luật Lambert-Beer chỉ đúng khi dùng bức xạ đơn sắc, do đó trong máy đo quang phổ hấp thụ UV-VIS cần phải dùng lăng kính hoặc cách tử để tạo ra bức xạ đơn sắc.

Đường biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ quang hay hệ số hấp thụ vào bước sóng của ánh sáng gọi là quang phổ hấp thụ của chất nghiên cứu, có dạng:



Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Cho ta biết chất đang nghiên cứu hấp thụ ưu tiên ánh sáng ở bước sóng nào. Dựa trên dạng quang phổ đặc biệt là các vị trí λ_{max} cho phép có thể định tính các chất, dựa trên định luật Lambert-Beer ta có thể định lượng các chất.

Để giảm sai số của phương pháp, nên chọn nồng độ và chiều dày của lớp dung dịch sao cho mật độ quang đo được ở trong khoảng 0,2-0,8 và càng gần trị số 0,43 càng tốt (đặc biệt với các máy chưa có bộ khuếch đại logarit hoặc chỉ thị hiện số).

3.Định lượng dung dịch Fe^{3+}bằng phương pháp đo quang:

3.1.Nguyên tắc:

Dựa trên phản ứng tạo phức màu đỏ giữa Fe^{3+} và CNS^- trong môi trường acid:

$$Fe^{3+} + 3\ CNS^- = Fe(CNS)_3$$

Phức này có khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng khả kiến, do đó có thể dùng phương pháp đo độ hấp thụ ở vùng khả kiến để định lượng Fe^{3+}

3.2.Dụng cụ hoá chất:

-Máy quang phổ UV-VIS (nếu không có thể dùng một máy đo quang kèm bộ kính lọc màu).

-Các pipet chính xác.

-Bình định mức 25ml (8 chiếc)

-Cốc thuỷ tinh.

-Ống so màu.

-Dung dịch $FeCl_3$ 0,01M (hoặc $Fe(NO_3)$ 0,01M).

-Dung dịch KCNS 0,1M.

-Dung dịch Fe^{3+} cần định lượng: dung dịch X để tiến hành theo phương pháp nhìn mắt, so sánh; dung dịch Y để tiến hành theo phương pháp đường chuẩn.

-Dung dịch HCl 10%.

3.3.Tiến hành:

3.3.1.Chuẩn bị dãy dung dịch theo bảng sau:

Bình 25ml / Thuốc thử	1	2	3	4	5	6	7	8
Dung dịch Fe^{3+} 0,01M(ml)	0	0.20	0.40	0,60	0,80	1,00	0,60	0,60
Dung dịch KCNS 0,1M(ml)	10	10	10	10	10	10	10	10
Dung dịch HCl 10% (ml)	1	1	1	1	1	1	1	1
Nước cất vừa đủ 25ml	25	25	25	25	25	25	25	25
D								

3.3.2.Chọn bước sóng (hoặc chọn kính lọc màu):

Dựa trên nguyên tắc các cặp tia sáng phụ nhau,cho nên với dung dịch đo có màu đỏ (ứng với bước sóng 630-760nm) sẽ đo một độ quang D ở màu vàng lục cam (ứng với bước sóng 450nm-570nm). Để chọn được bước sóng (hoặc kính lọc màu) thích hợp, ta làm như sau

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Lấy hai bình: Bình 2 và bình 3 chẳng hạn, đem đo mật độ quang của hai dung dịch này (mẫu trắng là bình 1) ở các bước sóng từ 450nm-570nm ở các điểm cách nhau 5 hoặc 10nm một. Tại mỗi điểm đo, với hai dung dịch ta được hai giá trị mật độ quang tương ứng D_1 và D_2. Tính $\Delta D = D_2 - D_1$ ở các điểm đo đó.Điểm đo ở bước sóng nào cho ΔD_{max} thì chính là bước sóng (hoặc kính lọc màu) thích hợp.

3.3.3. Phương pháp so màu bằng mắt:

Lấy 6 ống so màu (ống giống nhau), đánh số từ 1 đến 6. Đổ dung dịch từ các bình 2,3,4,5,6 vào các ống từ 1 đến 5 tương ứng. Ống 6 đổ dung dịch cần xác định ở bình thứ 7 vào. So sánh cường độ màu của ống số 6 xem gần bằng (hoặc bằng) màu ống nào (hay ở giữa hai ống nào). Từ đó tính được nồng độ của dung dịch Fe^{3+} .

3.3.4.Định lượng bằng phương pháp so sánh đo mật độ quang:

Đo mật độ quang D_X của dung dịch X (bình số 7) ở bước sóng thích hợp (chọn được ở trên); Đo mật độ quang của dung dịch có cường độ màu xấp xỉ như dung dịch X (trong dãy bình 2,3,4,5,6) được D_{Ch}. Ta tính cường độ C_X của dung dịch X:

$$C_x = \frac{D_x . C_{ch}}{D_{ch}}$$

3.3.5.Định lượng Fe^{3+} bằng phương pháp đường chuẩn:

Lập đường chuẩn đo mật độ quang D_1, D_2, D_3, D_4, D_5 của 5 bình 2,3,4,5,6 ở trên. Vẽ đồ thị sự phụ thuộc của D và nồng độ Fe^{3+} ($C Fe^{3+}$).

Đo mật độ quang D_y của dung dịch Y (bình số 8), dựa vào đường chuẩn đã vẽ, suy ra nồng độ C_y của Fe^{3+} trong dung dịch Y.

4.Câu hỏi lượng giá:

4.1.Trình bày nguyên tắc của phương pháp đo quang phổ hấp thụ UV-VIS.

4.2.So sánh ưu nhược điểm của 3 phương pháp: so màu bằng mắt, so sánh , đường chuẩn.

4.3.Nêu nguyên tắc và cách chọn bước sóng (hoặc kính lọc màu) trong phương pháp đo quang.

4.4.Vì sao khi đo mật độ quang D phải đối chiếu với dung dịch "không".

4.5.Để bảo vệ cavet và tế bào quang điện và để kết quả đo được chính xác, cần lưu ý gì trong khi thao tác.

4.6.Vùng đo mật độ quang tối ưu là gì? Khi nào có thể đo ở ngoài vùng đo tối ưu?.

4.7.Trình bày công thức tính kết quả ra nồng độ %(ve/T^2) của dung dịch Fe^{3+}.

4.8.Nếu dung dịch không tuân theo định luật Lamber-Beer có thể sử dụng phương pháp so sánh, đường chuẩn? Để xác định nồng độ các chất được không?.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Bài 7.

ĐỊNH LƯỢNG NÔVÔCAIN BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT ĐO QUANG

1.Mục tiêu:

1, Trình bày được nguyên tắc của phương pháp chiết cặp ion.
2, Thực hiện được động tác chiết giữa nước với một dung môi hưu cơ không trộn lẫn với nước.
3, Định lượng được một chất bằng phương pháp chiết đo quang.

2.Nguyên tắc của phương pháp chiết cặp ion:

Khi cho một ion tác dụng với một ion trái dấu sẽ có thể hình thành một cặp ion giống như một phân tử trung hoà điện và có thể chiết được bằng một dung môi hữu cơ ít gây phân ly:

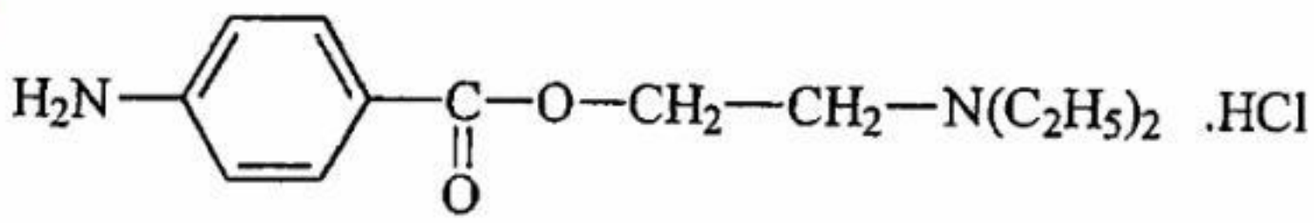
$$A^- + B^+ \Leftrightarrow A^- B^+ \text{ (cặp ion)}$$

Điều kiện để có thể chiết cặp ion được là ít nhất một trong hai ion tạo cặp phải có khối lượng lớn và kỵ nước. Mặt khác khi chiết phải cố gắng duy trì pH của tướng nước sao cho ngăn cản các ion tạo cặp chuyển sang dạng phân tử (bởi vì nếu một trong hai ion chuyển sang dạng phân tử thì không còn sự tạo cặp ion nữa). Đôi khi có thể làm tăng hiệu suất chiết cặp ion bằng cách thêm các chất điện ly (chất gây muối kết) vào dung dịch nước. Sẽ làm giảm khả năng hoà tan của nước, giảm bằng số điện môi của pha nước, làm cho sự tạo cặp ion được dễ dàng hơn.

Trong phân tích, ứng dụng việc chiết cặp ion để có thể định lượng được nhiều chất bằng cách cho ion cần định lượng tạo cặp với một ion trái dấu có màu, rồi chiết vào dung môi hưu cơ và đem so màu hoặc đo quang. Để đạt kết quả tốt cần chọn chất màu không tan vào dung môi chiết, dùng thừa chất màu và chọn pH thích hợp.

3.Định lượng Nôvôcain bằng phương pháp chiết đo quang:

Novocain: procain hydroclorid.



$(C_{13}H_{20}O_2N_2.HCl = 278,80)$.

Tên khoa học: Benzoic acid, 4-amino-2 (diethylamino) ethyl ester, monohydrochloride.

3.1.Nguyên tắc:

Nôvôcain một bazơ tổng hợp, có khả năng tạo cặp ion màu với một số chất acid (thí dụ màu azoin như heliantin, tropeolin OO..).Trong môi trường dung dịch đệm acetat (có PH = 4-5) novocain ở dưới dạng cation (B^+) và acid màu như heliantin ở dưới dạng anion (A^-) tạo thành cặp ion B^+A^- có màu chiết được vào clorofoc:

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

$$B^+ + A^- \Leftrightarrow B^+ A^-$$

B^+: dạng cation của ancaloit, base tổng hợp
A^-: dạng anion của màu acid
$B^+ A^-$: có màu, chiết vào clorofoc
Để định lượng, lấy lớp clorfoc đem đo mật độ quang ở bước sóng 420nm.

3.2.Dụng cụ, hoá chất:

-Binet.
-Pipet chính xác các loại.
-Bình gạn 50ml.
-Bình định mức 10ml.
-Các cốc thuỷ tinh.
-Phễu lọc.
-Giấy lọc.
-Ống nghiệm to.
-Dung dịch novocain chuẩn 1mg/ml (0,1%).
-Dung dịch tiêm novocain để định lượng (khi dùng phải tính pha loãng để có nồng dộ gần chuẩn).
-Dung dịch đệm acetat (pH = 4-5).
-Dung dịch heliantin 0,1%.
-Clorofoc.
-Máy đo quang phổ UV-VIS.

3.3.Tiến hành:

Cho vào 5 bình gạn các chất theo bảng sau:

Bình gạn / Dung dịch cho vào	S_0	S_1	S_2	X_1	X_2
Đệm acetat (ml)	3	3	3	3	3
Heliantin 0,1% (ml)	2	2	2	2	2
Nôvôcain chuẩn 1mg/ml (ml)	0	0,5	0,5	0	0
Dung dịch Nôvôcain định lượng đã pha loãng (ml)	0	0	0	0,5	0,5
Nước cất	5	4,5	4,5	4,5	4,5

Chiết các bình với $CHCl_3$ bằng cách lắc nhẹ 10 phút (làm 3 lần, mỗi lần 6 ml $CHCl_3$). Gộp dịch chiết $CHCl_3$ (3 lần) của từng bình gạn vào bình định mức 25ml tương ứng, thêm $CHCl_3$ voà từng bình cho đến vạnh,lắc đều.Lọc qua giấy lọc khô vào các ống nghiệm to tương ứng (sạch và khô). Đo mật độ quang D ở các dịch lọc(trong ống nghiệm)ở bước sóng 420nm với dung dịch so sánh là dịch chiết từ bình So.

Tính kết quả theo phương pháp so sánh:

$$C_x = C_{ch} \frac{\overline{D}_x}{\overline{D}_s}$$

C_x:nồng độ dung dịch novocain phải định lượng

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

C_{ch}:nồng độ dung dịch novocain chuẩn
D_x:Mật độ trung bình của X_1 và X_2
D_s:Mật độ trung bình của S_1 và S_2
Yêu cầu kết quả định lượng cao không quá 7%

4.Câu hỏi lượng giá:

4.1.Trình bày nguyên tắc của phương pháp chiết cặp ion
4.2.Nguyên tắc của phương pháp định lượng novocain bằng chiết đo quang
4.3.Khi chiết cặp ion giữa novocain và heliamtin,ion nào là ion có khối lượng lớn và kỵ nước
4.4.Có thể chiết cặp ion giữa novocain và heliamtin ở trong môi trường có pH<3 và pH>5 được không?tại sao.
4.5.Thiết lập công thức tính kết quả của phép định lượng (có chứng minh và giải thích)

Bài 8

ĐỊNH TÍNH MỘT CHẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ UV-VIS
Định lượng hỗn hợp hai chất bằng phương pháp đo quang.

1.Mục tiêu:

1. *Trình bày nguyên tắc định tính một chất và định lượng hai chất bằng phương pháp đo quang.*
2. *Tiến hành định tính được vitamin B_{12} bằng đo quang.*
3. *Định lượng được hỗn hợp clorapaphelnicol và naphazolin trong dung dịch thuốc nhỏ mũi cloramzolin.*

2.Định tính một chất bằng phương pháp quang phổ hấp thụ UV-VIS (Định tính vitamin B_{12}):

2.1.Dựa trên việc đo phổ hấp phụ tử ngoại và khả kiến của chất đó.Phổ hấp phụ là đồ thị biểu diễn giữa mật độ quang(độ hấp thụ)của dung dịch chất nghiên cứu vào bước sóng của tia sáng đơn sắc.Thiết lập phổ hấp thụ bằng cách đo mật độ quang của một dung dịch có nồng độ xác định với các bức xạ có độ dài sóng giảm hoặc tăng dần,sau đó vẽ đồ thị D- λ ta sẽ có một phổ hấp phụ của dung dịch chất nghiên cứu.Trên phổ hấp phụ sẽ nhận thấy các cực đại hấp thụ (ứng với bước sóng ở đó sự hấp thụ là cực đại) và các cực tiểu nếu có. Các chất khác nhau thường có phổ hấp thụ khác nhau. Do vậy thường dùng phổ hấp thụ để định tính các chất hoặc để thử tinh khiết các chất căn cứ vào dạng phổ, các cực đại và các cực tiểu hấp thụ, tỷ lệ cường độ hấp thụ của các cực đại hoặc của các cực tiểu hấp thụ.

Với vitamin B_{12}, dung dịch 0,0025% trong nước có 3 cực đại hấp thụ: ở 361 ±1nm và 550 ± 2nm, 278nm ± 1nm; Tỷ số độ hấp thụ ở 361nm với độ hấp thụ ở 278nm là 1,70 đến 1,90 , tỷ số độ hấp thụ ở 361nm với độ hấp thụ ở 550nm là 3,15 đến 3,45.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

2.2.Dụng cụ, hoá chất:

-Máy quang phổ UV-VIS.
-Các bình định mức 10,25,50,100ml.
-Các pipet chính xác.
-Cốc có mũ.
-Dung dịch tiêm B_{12}: 200, 500, 1000 µg/ml.

2.3.Tiến hành:

Pha loãng dung dịch tiêm vitamin B_{12} để có nồng độ khoảng 0,0025% (25Mg/ml). Đo độ hấp thụ của dung dịch ở các bước sóng từ 240nm đến 600nm, ghi kết quả vào bảng sau (dùng cuvet thạch anh có bề dày dung dịch so sánh là nước cất):

λ(nm)	D	λ(nm)	D	λ(nm)	D	λ(nm)	D
240		280		361		510	
250		281		362		520	
260		285		363		530	
265		295		364		535	
270		310		370		540	
273		330		390		542	
275		350		420		544	
276		355		450		545	
277		358		480		546	
278		359		490		547	
279		360		500		548	
						549	
						550	
						551	
						552	
						555	
						570	
						600	

Vẽ phổ hấp thụ của dung dịch vitamin B_{12} cần thử trên (Đường biểu diễn D-λ). Tìm ra các cực đại hấp thụ. Đối chiếu với lý thuyết để kết luận.

Ghi chú: *Để chắc chắn,song song làm một phép đo với dung dịch vitamin B_{12} chuẩn (0,0025%) ta được phổ chuẩn. Khi đó hai phổ phải có cùng hình dáng và các cực đại ở các bước sóng trùng nhau.

*Nếu có máy tự ghi phổ, không cần phải lập bảng vẽ tay, ta sẽ được một phổ do máy tự ghi, vẽ phổ.

* Để định lượng, hàm lượng vitamin B_{12} (tính theo mg/ml) được tính theo công thức:

$$\frac{D.n.10}{207}$$

trong đó: D: giá trị mật độ quang đo được của dung dịch vitamin B_{12} đang cần xác định (ở bước sóng 36nm).

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

207: Độ hấp thụ riêng ($E^{1\%}_{1cm}$) của vitamin B_{12} ở bước sóng 361nm.

n: hệ số pha loãng của dung dịch cần xác định.

3. Định lượng hỗn hợp 2 chất bằng phương pháp đo quang (định lượng đồng thời cloramphenicol và naphazolin trong dung dịch thuốc nhỏ mũi cloramphenicol):

Dung dịch cloramzolin gồm có:

Cloramphenicol	0,15g
Naphenicol	0,10g
Naphazolin	100ml

3.1.Nguyên tắc:

Trong một hỗn hợp gồm hai thành phần nếu đo mật độ quang ở hai bước sóng thì bằng tính toán cho phép. Xác định được hai thành phần đó. Đối với hỗn hợp cloramphenicol và naphazolin trong thuốc nhỏ mũi Naphazolin ta đo mật độ quang của dung dịch ở hai bước sóng: $\lambda_1 = 279nm$ và $\lambda_2 = 300nm$.

Dựa trên tính chất cộng tính của mật độ quang có:

$D_1 = E_1 . C_1 + E_1' . C_2$ (đo ở bước sóng λ_1)

$D_2 = E_2 . C_1 + E_2' . C_2$ (đo ở bước sóng λ_2)

Giải hệ phương trình trên được:

$$C_1 = \frac{D_1 E_2' - D_2 E_1'}{E_1 E_2' - E_2 E_1'}$$

$$C_2 = \frac{D_2 E_1' - D_1 E_2'}{E_1 E_2' - E_2 E_1'}$$

Trong đó C_1: nồng độ % của cloramphenicol của dung dịch đo.

C_2: nồng độ % của naphazolin của dung dịch đo.

E_1: $E^{1\%}_{1cm}$ của cloramphenicol ở $\lambda_1 = 279nm$

E_2: $E^{1\%}_{1cm}$ của cloramphenicol ở $\lambda_2 = 300nm$

E_1': $E^{1\%}_{1cm}$ của cloramphenicol ở $\lambda_1 = 279nm$

E_2': $E^{1\%}_{1cm}$ của cloramphenicol ở $\lambda_2 = 300nm$

(các giá trị E_1, E_2, E_1', E_2' xác định bằng thực nghiệm hoặc cho sẵn).

3.2.Dụng cụ, hoá chất:

-Máy quang phổ UV-VIS.
-Cân phân tích.
-Các bình định mức.
-Các pipet chính xác.
-Các cốc thuỷ tinh.
-Bột cloramphenicol chuẩn (99,8%).
-Bột naphazolin chuẩn (99,7%).

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

3.3.Thực hành:

- Pha từ bột chuẩn các dung dịch cloramphenicol 0,4%, naphazolin 0,2%. Pha loãng các dung dịch này 100lần sau đó đem đo D của từng dung dịch ở λ_1 = 279nm và λ_2 = 300nm. Từ đó xác định được E_1, E_2, E_1', E_2'.
- Pha loãng dung dịch cloramzolin 100 lần, đêm đo mật độ quang ở λ_1 = 279nm được D_1, ở λ_2 = 300nm được D_2. Từ đó tính nồng độ cloramphenicol và naphazolin trong dung dịch cloramzolin cần định lượng.

4.Câu hỏi lượng giá:

4.1.Nêu nguyên tắc định tính một chất bằng phương pháp đo quang phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến.

4.2.Giải thích công thức tính kết quả định lượng vitamin B_{12} bằng phương pháp đo quang.

4.3.Nêu nguyên tắc của phương pháp định lương đồng thời hai chất trong hỗn hợp bằng phương pháp đo quang.

4.4.Hãy nêu điều kiện để có thể định lượng trực tiếp một chất bằng cách đo mật độ quang của dung dịch chất đó ở một bước sóng thích hợp.

Bài 9.

ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐO QUANG THEO PHƯƠNG PHÁP THÊM

(Định lượng Berberin trong viên nén Berberin).

1.Mục tiêu:

1, Nêu được nguyên tắc của phương pháp thêm trong định lượng đo quang.

2, Làm được phép định lượng một chất trong hỗn hợp phức tạp bằng đo quang theo phương pháp thêm.

2.Xác định nồng độ dung dịch trong phương pháp đo quang theo phương pháp thêm:

Là phương pháp có cùng nguyên tắc với phương pháp so sánh, đòi hỏi dung dịch đo phải tuân theo định luật Lambe-Beer và hai dung dịch đo có nồng độ không nên khác nhau nhiều. Phương pháp được tiến hành bằng cách:

Đo D_x của dung dịch có nồng độ C_x cần xác định, sau đó tiến hành đo D_x' của dung dịch có nồng độ C_x cần xác định nhưng có thêm một lượng chất chuẩn ứng với nồng độ C_{Ch} thêm vào. Khi ấy ta có:

$$D_x = \varepsilon.l.\ C_x \qquad \text{và } D_x' = \varepsilon.l.(C_x + C_{Ch}).$$

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

(ở đây ε bằng nhau vì là cùng một chất, cùng bước sóng đo, l bằng nhau vì đo cùng một loại cuvet). Do đó:

$$\frac{D_x}{D'_x} = \frac{C_x}{C_x + C_{ch}} \Rightarrow C_x = C_{ch} \cdot \frac{D_x}{D'_x - D_x}$$

Phương pháp này thường được áp dụng khi dung dịch chất cần xác định có thành phần phức tạp, lúc đó sẽ loại trừ được một số yếu tố ảnh hưởng mà nhiều khi chưa biết được.

3.Định lượng Berberin trong viên nén Berberin:



Berberin hydroclorid $[C_{20}H_{18}NO_4]^+.Cl^-.2H_2O = 388,92$.

3.1.Nguyên tắc:

Dung dịch Berberin trong nước có cực đại hấp thụ ánh sáng ở bước sóng 263nm và 345nm, vì thế có thể áp dụng phương pháp đo quang để định lượng berberin. Nhưng vì trong viên nén, thành phần phức tạp, ngoài berberin còn có tá dược, do đó có thể dùng phương pháp thêm để khắc phục được một số yếu tố ảnh hưởng.

3.2.Dụng cụ, hoá chất:

-Máy quang phổ UV-VIS.
-Cân phân tích.
-Cối chày sứ.
-Các bình định mức.
-Các cốc thuỷ tinh.
-Giấy lọc băng xanh.
-Phễu lọc.
-Các pipet chính xác.
-Berberin hydroclorid dùng làm chuẩn.
-Mẫu viên nén berberin.

3.3.Tiến hành:

3.3.1.Pha dung dịch berberin 1% (dùng làm chuẩn): Cần chính xác trên cân phân tích một lượng cần thiết để pha (qua tính toán), hoà tan bằng nước nóng.

3.3.2.Định lượng Berberin trong viên nén:

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

-Cân chính xác 20 viên nén berberin cần định lượng. Tính khối lượng trung bình của một viên.Nghiền trong cối sứ thành bột mịn.

-Cân chính xác m gam một lượng bột viên (tương ứng với khoảng 0,10gam berberin) cho vào cốc có mỏ loại 100ml. Thêm 20ml nước sôi, khuấy kỹ. Để lắng nguội 15 phút, gạn chuyển dung dịch vào bình định mức 100ml. Phần còn lại thêm 30ml nước sôi và khuấy kỹ. Để lắng nguội 15 phút, gạn chuyển dung dịch vào tiếp ở bình định mức trên. Phần cặn lại thêm tiếp nước sôi, khuấy kỹ sau đó tập trung hết vào bình định mức mức 100ml trên, thêm nước đến vạch, lắc kỹ. Lọc qua giấy khô, bỏ 20ml nước lọc đầu.Lấy chính xác 100ml dịch lọc cho vào bình định mức 100ml khác, thêm nước đến vạch. Lắc kỹ.Đem đo mật độ quang ở bước sóng 263nm (hoặc 345nm) với dung dịch so sánh là nước được D_x.

-Song song tiến hành một thí nghiệm như trên nhưng sau khi cân chính xác mg bột viên, có thêm một lượng chính xác dung dịch berberin 1% làm chuẩn (tương ứng 0,02g berberin) vào trước khi hoà tan, các giai đoạn sau tiến hành tương tự. Kết quả đo mật độ quang được D_x'.

Từ D_x, D_x' và lượng berberin đã biết thêm vào, tính hàm lượng berberin trong một viên.

4.Câu hỏi lượng giá:

4.1.Cách xác định nồng độ dung dịch theo phương pháp thêm trong phương pháp đo quang.

4.2Thiết lập công thức tính kết quả ra số gam Berberin trong một viên berberin.

4.3.Nếu dung dịch chất cần xác định không tuân theo định luật Lambe-Beer, có thể áp dụng định lượng theo phương pháp thêm được không?

Bài 10.

ĐỊNH LƯỢNG RUTIN TRONG HOA HOÈ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT ĐO QUANG

1.Mục tiêu:

1, Biết vận dụng phương pháp chiết đo quang để xác định chất từ hỗn hợp phức tạp.

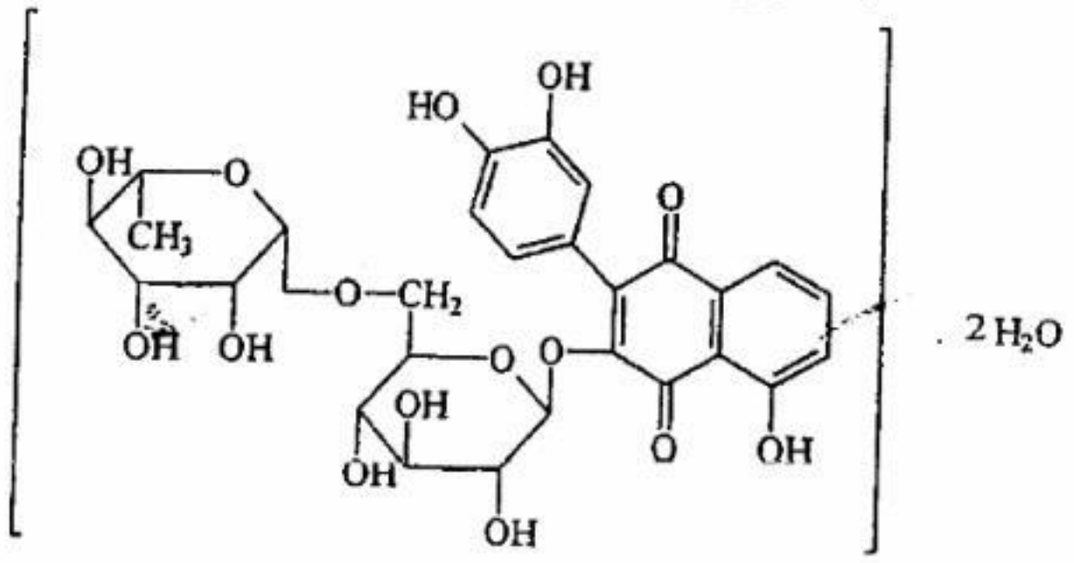
2, Nói và làm được kỹ thuất chiết sohxlet: chiết và định lượng được Rutin trong hoa hoè.

2.Chiết sohxlet:

Thực chất là sự chiết lặp (chiết nhiều lần) còn được gọi là chiết nhiều tầng nó cho ta hiệu suất chiết cao hơn, bởi vì sau một lần chiết, trong dung dịch còn lại một lượng chất tan đáng kể, cho nên cần phải thêm một lượng dung môi mới để chiết tiếp, muốn chiết triệt để phải chiết tiếp nhiều lần (chiết lặp). Trong phòng thí nghiệm có thể chiết lặp bằng cách chiết liên tục gọi là chiết sohxlet. Trong cách chiết này dịch chiết được đun sôi liên tục để thu hồi dung môi chiết B và cho dung môi thu hồi liên tục chảy vào chất A cần chiết. Phương pháp này cho phép tiết kiệm được dung môi B, nhưng cần lưu ý vì dịch chiết luôn bị đun nóng cho nên có thể làm chất cần xác định bị phân huỷ (do đó cần phải lưu ý: các chất dễ phân huỷ tìm điều kiện nhiệt độ hoặc phương pháp khác thích hợp). Tuỳ theo dung môi B nặng hay nhẹ mà có dụng cụ chiết khác nhau.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

3.Định lượng Rutin trong hoa hoè bằng phương pháp chiết đo quang:



Rutin: $C_{27}H_{30}O_{16}.3H_2O = 664,6$.

3.1.Nguyên tắc:

Rutin trong hoa hoè được chiết bằng methanol theo phương pháp chiết sohxlet. Dung dịch chiết thu được có khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng tử ngoại. Bởi vậy có thể xác định Rutin bằng phương pháp đo quang.

3.2.Dụng cụ, hoá chất:

-Bộ chiết sohxlet loại 50ml.
-Máy quang phổ UV-VIS.
-Cân phân tích.
-Nồi cach thuỷ.
-Bếp điện.
-Các bình định mức.
-Các pipet chính xác.
-Các cốc thuỷ tinh.
-Giấy lọc.
-Cối chày sứ.
-Cloroforin.
-Methanol.
-Rutin chuẩn.
-Natrihydroxyd (NaOH).
-Natrihydrocarbonat ($NaHCO_3$)
-Mẫu hoa hoè để chiết Rutin.

3.3Tiến hành:

3.3.1.Pha Rutin chuẩn 0,1% trong methanol. Pha 100ml.

3.3.2.Pha dung dịch kiềm: Trộn đồng thời thể tích dung dịch NaOH 0,1M và $NaHCO_3$ 0,1M (nếu không có dung dịch NaOH 0,1M và $NaHCO_3$ 0,1M phải tính toán để pha lấy).

3.3.3Chiết Rutin từ hoa hoè bằng methanol theo phương pháp chiết sohxlet:

-Cân chính xác khoảng 0,2 gam bột hoa hoè (hoa hoè đã được nghiền mịn bằng cối chày sứ), gói kỹ lại bằng giấy lọc. Cho gói bột hoa hoè vào bộ chiết sohxlet đã được lắp sẵn theo hình sau:

-Chiết loai tạp: Cho khoảng 40ml Cloroforin vào bình cầu và cho chiết loại bỏ tạp (mỡ, chất béo, dầu ..) của hoa hoè. Chiết đến khi hết tạp (khoảng 30 phút), thử bằng cách lấy giọt dịch chiết ở bầu bình chiết cho vào tờ giấy lọc, sấy khô,không có vết mờ xuất hiện. Đổ Cloroforin vào bình thu hồi. Thay bình cần khác.

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

-Chiết Rutin: Cho khoảng 40ml methanol vào bình cầu mới, cho chiết lấy Rutin. Chiết đến khi hết Rutin (45 phút), thử bằng cách lấy 1 giọt dịch chiết ở bầu bình chiết không cho phản ứng của Rutin. Chuyển dịch chiết vào bình định mức 50ml,tránh bình bằng methanol, gộp cả vào bình và thêm methanol cho đến vạch. Lắc đều.



Soxhlet

3.3.4.Tiến hành định lượng:

Pha các dung dịch vào các bình định mức 10ml theo bảng sau:

Bình 10ml00 / Dung dịch	1	2	3	4	5	6	7	8
Dung dịch Rutin chuẩn 0,1% (ml)	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	0	0	0
Dịch chiết Rutin từ hoa hoè (ml)	0	0	0	0	0	0,75	1,25	0
Dung dịch kiềm (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
Methanol vừa đủ	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00

Lắc đều các dung dịch. Để yên trong 30 phút. Sau đó đem đo mật độ quang của các dung dịch trên máy quang phổ UV-VIS ở bước sóng 420nm với dung dịch so sánh là bình số 8 được các giá trị mật độ quang $D_1,D_2,D_3,D_4,D_5,D_6,D_7$.

Vẽ đường chuẩn D-nồng độ Rutin theo 5 giá trị D_1,D_2,D_3,D_4,D_5.

Từ đồ thị chuẩn và D_6,D_7 xác định nồng độ của Rutin trong dịch chiết được từ hoa hoè.

-Ghi chú: Có thể định lượng Rutin trong hoa hoè bằng phương pháp thêm như bài 9.

4.Câu hỏi lượng giá:

4.1. Hãy trình bày về phương pháp chiết sohxlet.

4.2. Trình bày cách xác định nồng độ theo phương pháp đường chuẩn.

4.3. Hãy đưa ra một qui trình đã định lượng Rutin trong hoa hoè bằng phương pháp thêm.

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

Sưu tầm bởi GV. Nguyễn Thanh Tú # Google.com/+DạyKèmQuyNhơn

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	3
Phần I: Thực tập hoá phận tích 1	5
Bài 1: Dụng cụ và động tấc định lượng thể tích. Hiệu chỉnh dụng cụ trong đo thể tích.	5
Bài 2: Phương pháp khối lượng	9
Bài 3: Phương pháp acid-base	12
Bài 4: Phương pháp acid-base (tiếp)	14
Bài 5: Phương pháp acid-base (tiếp)	17
Bài6: Phương pháp định lượng bằng pemanganat.	20
Bài 7: Phương pháp định lượng bằng pemanganat (tiếp) Phương pháp định lượng bằng Nitrit	24
Bài 8: Phương pháp định lượng bằng iod	27
Bài 9: Phương pháp định lượng bằng iod (tiếp)	31
Bài 10: Phương pháp Bromat và brom	34
Bài 11: Phương pháp định lượng bằng bạc	37
Bài 12: Phương pháp định lượng bằng bạc (tiếp) Phương pháp đo đồng	40
Bài 13: Phương pháp complexom	44
Bài 14: Phương pháp complexom (tiếp) Phương pháp thuỷ ngân	47
Bài 15: Phương pháp chuẩn độ trong môi trường kiềm	50
Bài 16: Ôn tập và kiểm tra	53
Phần II: Một số bài tập và câu hỏi ôn tập dùng cho hoá phân tích 1	54
Phần III: Thực tập hoá phân tích 2	65
Bài 1: Sắc ký giấy	65
Bài 2: Sắc ký lớp mỏng và sắc ký trao đổi ion	68
Bài 3: Sắc ký khí	70
Bài 4: Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)	73
Bài 5: Đo PH và chuẩn độ đo thế	75
Bài 6: Phương pháp đo quang	79
Bài 7: Phương pháp chiết đo quang	82
Bài 8: Định tính một chất bằng phương pháp đo phổ UV-VIS Định lượng hỗn hợp hai chất bằng phương pháp đo quang	84
Bài 9: Định lượng bằng phương pháp đo quang theo phương pháp thêm	87
Bài 10: Định lượng Rutin trong hoa hoè bằng phương pháp chiết đo quang.	89

Google.com/+DạyKèmQuyNhơn