



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Chỉ dẫn (Bài 1)

- Bài thi gồm **10** trang đề thi và **1** trang phiếu trả lời.
- Thí sinh có thêm **15 phút** để đọc đề thi trước khi làm bài.
- Thí sinh có **2 giờ 15 phút** để hoàn thành **bài 1**.
- Không được làm thí nghiệm khi chưa có lệnh **START**. Khi nghe hiệu lệnh **STOP**, thí sinh phải dừng ngay thí nghiệm. Nếu không ngừng làm bài ngay trong vòng 5 phút sau khi nghe hiệu lệnh sẽ bị hủy bài thi. Sau khi nghe hiệu lệnh **STOP**, thí sinh ở tại vị trí làm việc của mình. Giám thị sẽ kiểm tra bàn thí nghiệm. Thí sinh phải **để lại** tại bàn thí nghiệm:
 - Bài thi / Phiếu trả lời (Tập tài liệu này)
- Thí sinh phải tuân thủ các nội quy về an toàn phòng thí nghiệm do IChO đề ra. Phải đeo **kính bảo hộ** trong **suốt thời gian** ở trong phòng thí nghiệm, nếu thí sinh muốn sử dụng kính riêng của mình thì cần có sự cho phép của ban tổ chức. Phải sử dụng quả bóp cao su khi lấy dung dịch vào Pipet. Thí sinh có thể dùng găng tay khi lấy hóa chất.
- Thí sinh sẽ bị **CẢNH CÁO MỘT LẦN** nếu vi phạm nội quy an toàn phòng thí nghiệm. Nếu vi phạm lần thứ hai, thí sinh sẽ bị đình chỉ thi và bị nhận điểm không cho toàn thể bài thi thực nghiệm.
- Khi thí sinh có bất kỳ câu hỏi nào liên quan đến bài thi hoặc khi muốn ra ngoài uống nước hoặc đi vệ sinh, hãy liên hệ ngay với giám thị.
- Thí sinh chỉ được phép làm việc trong phạm vi diện tích phòng thí nghiệm dành riêng cho mình.
- Chỉ dùng bút mực do ban tổ chức cung cấp, không được dùng bút chì để viết câu trả lời trên phiếu trả lời.
- Chỉ dùng máy tính do ban tổ chức cung cấp.
- Các kết quả phải được viết trên các phân quy định sẵn trên phiếu trả lời. Các kết quả viết sai vị trí sẽ không được chấm. Sử dụng mặt sau của phiếu trả lời nếu cần tính toán nháp.
- Bỏ các ống đựng hóa chất (Vial) cùng với phân hóa chất chưa sử dụng hết vào thùng chứa có dán nhãn "**Used Vials**".
- Đổ dung dịch thải vào bình chứa có dán nhãn "**Liquid Waste**".
- Bỏ ampule và các mảnh vỡ vào thùng chứa có dán nhãn "**Broken Glass Disposal**".
- **Các hoá chất và dụng cụ thí nghiệm thay thế sẽ được cung cấp khi có yêu cầu.** Ngoại trừ lần thay thế thứ nhất, bắt đầu từ lần thứ hai, mỗi lần thay thế dụng cụ hay hoá chất sẽ bị trừ **1 điểm** vào tổng số 40 điểm của toàn bài thực hành.
- Bản đề thi Tiếng Anh chính thức của đề thi này sẽ được cung cấp khi thí sinh yêu cầu đổi chiếu.

Hóa chất và dụng cụ (Bài 1)

Hóa chất (chữ in đậm tương ứng với nhãn ghi trên các chai đựng hóa chất)

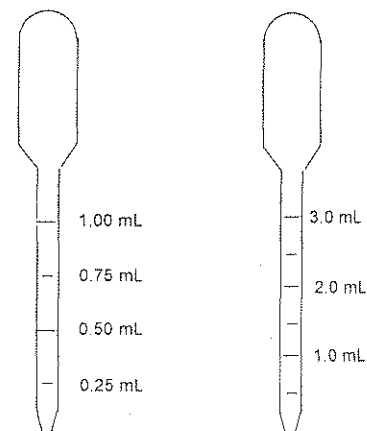
	Cảnh báo nguy hiểm ⁺	Cảnh báo an toàn phòng thí nghiệm ⁺
~2 M HCl, * dung dịch nước, đựng trong chai 50 mL.	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI ₃ , * dung dịch nước, đựng trong chai, dán nhãn "I ₂ ".		
Acetone, (CH ₃) ₂ CO, M = 58.08 g mol ⁻¹ , khối lượng riêng = 0.791 g mL ⁻¹ , 10.0 mL đựng trong chai nhỏ có nút vặn (vial)	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-d ₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 64.12 g mol ⁻¹ , khối lượng riêng = 0.872 g mL ⁻¹ , 3.0 mL đựng trong ampule	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺ Xem trang 3 về ý nghĩa của các cảnh báo nguy hiểm và an toàn phòng thí nghiệm

* Nồng độ mol chính xác được ghi trên nhãn chai, giá trị nồng độ ghi phía trước tên hóa chất

Dụng cụ - Kit #1

- Một chai thủy tinh chứa sẵn nước cất.
- 15 ống thủy tinh (vial) 20-mL có nắp vặn làm bằng Teflon
- 10 pipet nhựa 1-mL (xem hình minh họa bên phải).
- 10 pipet nhựa 3-mL (xem hình minh họa bên phải).
- 1 đồng hồ bấm giờ.



Cảnh báo nguy hiểm và an toàn phòng thí nghiệm

R11 Rất dễ cháy.

R34 Gây bỏng.

R36 Gây cay mắt.

R37 Gây tổn thương hệ hô hấp.

R66 Tiếp xúc nhiều có thể gây khô hoặc nẻ da.

R67 Hơi có thể gây òr đản và chóng mặt.

S9 Giữ bình chứa hóa chất ở nơi thoáng khí.

S16 Để xa nơi có tia lửa.

S26 Khi bị dính vào mắt , rửa mắt ngay với một lượng nước lớn, liên hệ ngay với bộ phận y tế.

S45 Trong trường hợp xảy ra tai nạn hay khi thí sinh cảm thấy không khỏe, phải đi khám ngay.
(cho bác sĩ xem nhãn chai hóa chất)

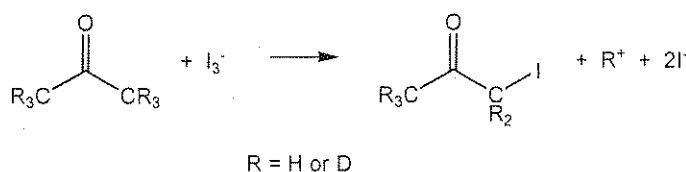
Bài 1**18% tổng số điểm**

a	b	c	d	e	f	g	Bài 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

Động học, hiệu ứng đồng vị và cơ chế phản ứng iot hóa acetone

Nghiên cứu cơ chế của các phản ứng hóa học có tầm quan trọng đặc biệt trong xúc tác học và tổng hợp hóa học. Một trong những công cụ hiệu quả để tìm hiểu cơ chế phản ứng là các nghiên cứu động học, vì sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào các điều kiện tiến hành phản ứng liên quan trực tiếp với cơ chế phản ứng. Công cụ thứ hai là nghiên cứu các phân tử đã bị thay thế đồng vị. Các đồng vị có khả năng phản ứng hầu như giống nhau nhưng có tốc độ phản ứng khác nhau, phụ thuộc vào khối lượng hạt nhân.

Trong bài này ta sẽ sử dụng cả nghiên cứu động học lẫn hiệu ứng đồng vị để cung cấp thông tin về phản ứng iot hóa acetone trong dung dịch nước đã axit hóa:



Định luật tốc độ của phản ứng có dạng:

$$\text{Rate} = k[\text{acetone}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

Trong đó k là hằng số tốc độ còn m , n , và p là các bậc phản ứng viết ở dạng các số nguyên mà ta cần xác định. Chúng ta sẽ so sánh khả năng phản ứng của acetone thường với acetone- d_6 (trong đó sáu nguyên tử ^1H đã bị thay thế bởi deuterium ^2H , D) để xác định hiệu ứng đồng vị ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) của phản ứng. Từ dữ kiện này ta đưa ra các nhận định về cơ chế của phản ứng.

Hãy đọc kỹ toàn bộ phần chỉ dẫn của bài này và kế hoạch làm việc trước khi bắt đầu thí nghiệm.

Quy trình thí nghiệm

Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ. Hãy ghi rõ nhiệt độ phòng thí nghiệm (hỏi giám thị).

°C

Hướng dẫn sử dụng đồng hồ bấm giờ

- (1) Ấn và giữ phím [MODE] cho đến khi xuất hiện tín hiệu **COUNT UP**.
- (2) Để bắt đầu tính thời gian hãy ấn phím [START/STOP].
- (3) Để ngừng tính thời gian hãy ấn lại phím [START/STOP].
- (4) Để xóa tín hiệu hiển thị hãy ấn phím [CLEAR].

Quy trình tổng quát

Ghi thể tích dung dịch axit clohidric, nước cất và kali triiodua (trên nhãn ghi là “I₂”) được lựa chọn để đưa vào bình phản ứng. Nồng độ đầu của các chất phản ứng nên chọn nằm trong khoảng ghi dưới đây. (Không cần làm thí nghiệm trong toàn khoảng nồng độ này, nhưng các nồng độ đầu được chọn không được nằm ngoài xa khoảng nồng độ đã cho):

[H⁺]: Giữa 0.2 và 1.0 M

[I₃⁻]: Giữa 0.0005 và 0.002 M

[acetone]: Giữa 0.5 và 1.5 M

Để khởi đầu phản ứng, hãy đưa thể tích acetone đã được chuẩn bị vào bình phản ứng chứa sẵn các chất phản ứng khác, nhanh chóng đậy nút bình, bấm đồng hồ tính giờ, lắc mạnh và nhanh rồi đặt bên ngoài phía sau bình phản ứng một tờ giấy trắng làm nền để quan sát sự thay đổi màu. Ghi các thể tích acetone đã sử dụng vào bảng (a). Khi tiến hành thí nghiệm không cầm hoặc đặt tay vào phía dưới của bình nơi bên trong có dung dịch. Diễn biến của phản ứng được theo dõi bằng mắt thường dựa vào sự biến mất màu vàng nâu của ion triiodua. Ghi thời gian cần thiết để dung dịch mất màu. Khi phản ứng kết thúc, để bình phản ứng sang một bên, giữ nguyên nắp đậy để tránh tiếp xúc với hơi độc của iodoacetone.

Thực hiện quá trình trên với các nồng độ chất phản ứng khác nhau. Ghi các giá trị nồng độ chất phản ứng vào bảng (c). *Lưu ý: chỉ thay đổi nồng độ của 1 chất phản ứng cho mỗi thí nghiệm tiếp sau.*

Name:

Code: VNM

Sau khi đo xong tốc độ phản ứng của acetone, hãy tiến hành khảo sát tốc độ phản ứng của acetone- d_6 . Lưu ý rằng thí sinh chỉ được cung cấp 3.0 mL acetone- d_6 vì đây là một hóa chất quý hiếm. Chính vì vậy, thí sinh sẽ bị trừ 1 điểm cho mỗi lần xin thêm acetone- d_6 . **Khi thí sinh cần sử dụng acetone- d_6 , hãy giơ tay yêu cầu, giám thị phòng thí nghiệm sẽ mở ống ampule hộ.** Phản ứng của các hợp chất thay thế deuterium thường xảy ra chậm hơn so với các phản ứng của các hợp chất tương ứng của hydro. Vì vậy, khi làm việc với $(CD_3)_2CO$, nên chọn cách chuẩn bị thí nghiệm sao cho phản ứng xảy ra đủ nhanh để đảm bảo thời gian làm bài.

Sau khi hoàn thành thực nghiệm thí sinh cần phải:

- Đổ hết nước cất và đặt chai chứa nước cất rỗng vào hộp có dán nhãn “Kit #1”;
- Đặt các pipet đã sử dụng và các ống thủy tinh nhỏ có nắp vặn (vial) đã sử dụng vào hộp chứa có ghi tên đặt phía dưới tủ hút.
- Bỏ các mảnh của ampule đã sử dụng vào hộp có dán nhãn “**Broken Glass Disposal**”

Thí sinh có thể dọn khu vực thí nghiệm sau khi có hiệu lệnh STOP.

Name:

Code: VNM

a. Ghi các kết quả thực nghiệm cho acetone, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, vào bảng sau. *Không cần dùng hết tất cả các hàng trong bảng.*

Thí nghiệm	Thể tích dung dịch HCl, mL	Thể tích H_2O , mL	Thể tích dung dịch I_3^- , mL	Thể tích $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, mL	Thời gian để I_3^- phản ứng hoàn toàn, s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. Ghi các kết quả thực nghiệm cho acetone- d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, vào bảng sau. *Không cần dùng hết tất cả các hàng trong bảng.*

Thí nghiệm	Thể tích dung dịch HCl, mL	Thể tích H_2O , mL	Thể tích dung dịch I_3^- , mL	Thể tích $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, mL	Thời gian để I_3^- phản ứng hoàn toàn, s
1d					
2d					
3d					
4d					

Name:

Code: VNM

c. Sử dụng các bảng sau để tính toán nồng độ và tốc độ trung bình của các phản ứng. Giả sử rằng thể tích của mỗi hỗn hợp bằng tổng thể tích của các dung dịch thành phần. **Không cần thiết phải sử dụng số liệu của tất cả các thí nghiệm để tính giá trị k (phần e và phần f). Chỉ cần chỉ rõ số liệu được sử dụng bằng cách đánh dấu vào ô tương ứng ở cột phía bên phải.**

 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$:

Thí nghiệm	Nồng độ đầu của $[\text{H}^+]$, M	Nồng độ đầu của $[\text{I}_3^-]$, M	Nồng độ đầu của $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$, M	Tốc độ tiêu thụ trung bình của I_3^- , M s^{-1}	Thí nghiệm dùng để tính giá trị của k_{H} ?	
					Có	Không
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$:

Thí nghiệm	Nồng độ đầu của $[\text{H}^+]$, M	Nồng độ đầu của $[\text{I}_3^-]$, M	Nồng độ đầu của $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, M	Tốc độ tiêu thụ trung bình của I_3^- , M s^{-1}	Thí nghiệm dùng để tính giá trị của k_{D} ?	
					Có	Không
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Name:

Code: VNM

d. Xác định bậc phản ứng viết bằng số nguyên theo acetone, triiodua, và ion H^+

$$\text{rate} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

$m =$

$n =$

$p =$

e. Tính giá trị hằng số tốc độ k_H cho phản ứng của $(CH_3)_2CO$ (acetone thường), nêu rõ đơn vị của hằng số tốc độ.

$k_H =$

f. Tính giá trị hằng số tốc độ k_D cho phản ứng của $(CD_3)_2CO$ (acetone- d_6), và giá trị k_H/k_D (hiệu ứng đồng vị của phản ứng)

$k_D =$

$k_H/k_D =$

Name:

Code: VNM

g. Từ các dữ kiện động học và hiệu ứng đồng vị, ta có thể rút ra một số kết luận nhất định về cơ chế phản ứng. Bảng dưới đây đưa ra một cơ chế hợp lý cho phản ứng iốt hóa acetone, trong đó một giai đoạn sơ cấp là giai đoạn quyết định tốc độ (viết tắt là R.D.S.), còn tất cả các giai đoạn trước giai đoạn này là quá trình thuận nghịch đạt được cân bằng nhanh.

Hãy đánh dấu (✓) vào ô thích hợp ở cột thứ nhất bên phải cột ghi các phản ứng sơ cấp, nếu định luật tốc độ xác định bằng thực nghiệm (phần d) chứng tỏ rằng giai đoạn sơ cấp này là giai đoạn quyết định tốc độ. Đánh dấu (X) nếu định luật tốc độ thực nghiệm không chứng tỏ rằng giai đoạn này là giai đoạn quyết định tốc độ.

Hãy đánh dấu (✓) vào ô thích hợp ở cột thứ hai bên phải cột ghi phản ứng sơ cấp, nếu hiệu ứng đồng vị xác định được bằng thực nghiệm (phần f) chứng tỏ rằng giai đoạn sơ cấp này là giai đoạn quyết định tốc độ. Đánh dấu (X) nếu hiệu ứng đồng vị thực nghiệm không chứng tỏ rằng giai đoạn này là giai đoạn quyết định tốc độ.

	Định luật tốc độ thực nghiệm có chứng tỏ rằng đây là giai đoạn quyết định tốc độ hay không?	Hiệu ứng đồng vị có chứng tỏ rằng đây là giai đoạn quyết định tốc độ hay không?
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + 2\text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

Chỉ dẫn (Bài 2)

- Bài số 2 gồm 13 trang kể cả Phiếu trả lời.
- Thí sinh có 15 phút để đọc hướng dẫn này trước khi làm thực nghiệm.
- Thí sinh có **2 giờ 45 phút** để hoàn thành bài thi **Thực hành số 2**. Khi hoạch định tiến hành công việc, nên lưu ý rằng để thực hiện một trong các bước phải cần 30 phút.
- Chỉ bắt đầu làm bài khi có hiệu lệnh **START**. Thí sinh phải dừng làm bài ngay khi có hiệu lệnh **STOP**. Sau 5 phút mà vẫn còn làm thì bài thi sẽ bị hủy. Sau khi có **hiệu lệnh STOP**, thí sinh **chờ tại chỗ của mình trong phòng thí nghiệm**. Giám thị sẽ kiểm tra chỗ làm việc. Những vật dụng sau đây cần phải **để lại trên bàn làm việc**:

Bài thi / Phiếu trả lời (Tập tài liệu này)

Một bản mỏng TLC để trong túi nilon zipper, có ghi số báo danh của thí sinh

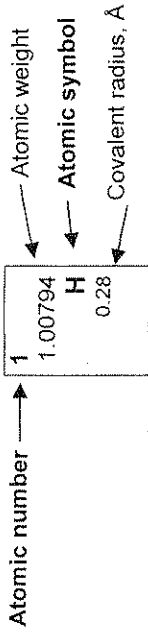
Lọ có nhãn "Product"

- Thí sinh phải tuân thủ các nội quy về an toàn phòng thí nghiệm do IChO đề ra. Phải đeo kính bảo hộ trong suốt thời gian ở trong phòng thí nghiệm, nếu thí sinh muốn sử dụng kính riêng của mình thì cần có sự cho phép của ban tổ chức. Phải sử dụng quả bóp cao su khi lấy dung dịch vào Pipet. Thí sinh có thể dùng găng tay khi lấy hóa chất.
- Thí sinh sẽ bị **CẢNH CÁO MỘT LẦN** nếu vi phạm nội quy an toàn phòng thí nghiệm. Nếu vi phạm lần thứ hai, thí sinh sẽ bị đình chỉ thi và bị nhận điểm không cho toàn thể bài thi thực nghiệm.
- Khi Thí sinh có bất kỳ câu hỏi nào liên quan đến bài thi hoặc khi muốn ra ngoài uống nước hoặc đi vệ sinh, hãy liên hệ ngay với giám thị.
- Thí sinh chỉ được phép làm việc trong phạm vi diện tích phòng thí nghiệm dành riêng cho mình.
- Chỉ dùng bút mực do ban tổ chức cung cấp, không được dùng bút chì để viết câu trả lời trên phiếu trả lời.
- Chỉ dùng máy tính do ban tổ chức cung cấp.
- Các kết quả phải được viết trên các phần quy định sẵn trên phiếu trả lời. Các kết quả viết sai vị trí sẽ không được chấm. Sử dụng mặt sau của phiếu trả lời nếu cần tính toán nháp.
- Cho các lọ đã dùng vào thùng có ghi nhãn "**Broken Glass Disposal**".
- Cho các dung dịch thải vào thùng có ghi nhãn "**Liquid Waste**".
- Các hóa chất và dụng cụ thí nghiệm sẽ được **cấp phát lại hoặc thay thế** mà không bị trừ điểm chỉ đối với sự cố tình cờ lần đầu. Nếu bị sự cố tiếp thì sẽ bị **trừ đi 1 điểm** trong số 40 điểm thực hành.
- Bản đề thi Tiếng Anh chính thức của đề thi này sẽ được cung cấp khi thí sinh yêu cầu đổi chiếu.

Name:

Code: VNM

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1.00794 H 0.28																	4.00260 He 1.40
2	6.941 Li	4 9.01218 Be															9 18.9984 F 0.64	10 20.1797 Ne 1.50
3	22.9898 Na	12 24.3050 Mg															17 35.4527 Cl 0.99	18 39.948 Ar 1.80
4	39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti	23 50.9415 V	24 51.9961 Cr	25 54.9381 Mn	26 55.845 Fe	27 58.9332 Co	28 58.6934 Ni	29 63.546 Cu	30 65.39 Zn	31 69.723 Ga	32 72.61 Ge	33 74.9216 As	34 78.96 Se	35 79.904 Br	36 83.80 Kr 1.90
5	85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr	41 92.9064 Nb	42 95.94 Mo	43 97.905 Tc	44 101.07 Ru	45 102.906 Rh	46 106.42 Pd	47 107.868 Ag	48 112.41 Cd	49 114.818 In	50 118.710 Sn	51 121.760 Sb	52 127.60 Te	53 126.904 I 1.33	54 131.29 Xe 2.10
6	132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf	73 180.948 Ta	74 183.84 W	75 186.207 Re	76 190.23 Os	77 192.217 Ir	78 195.08 Pt	79 196.967 Au	80 200.59 Hg	81 204.383 Tl	82 207.2 Pb	83 208.980 Bi	84 208.98 Po	85 209.99 At	86 222.02 Rn 2.20
7	(223.02) Fr	88 (226.03) Ra 2.25	89-103 Ac-Lr	104 (261.11) Rf	105 (262.11) Db	106 (263.12) Sg	107 (262.12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Uut	114 (289) Fl	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) Uuo
	57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 (144.91) Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72			
	89 (227.03) Ac 1.88	90 232.038 Th 1.80	91 231.036 Pa 1.56	92 238.029 U 1.38	93 (237.05) Np 1.55	94 (244.06) Pu 1.59	95 (243.06) Am 1.73	96 (247.07) Cm 1.74	97 (247.07) Bk 1.72	98 (251.08) Cf 1.99	99 (252.08) Es 2.03	100 (257.10) Fm 2.03	101 (258.10) Md 2.03	102 (259.1) No 2.03	103 (260.1) Lr			



Name:

Code: VNM

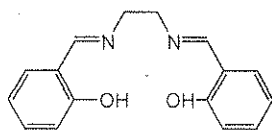
Hóa chất và Dụng cụ (Bài 2)

Hóa chất (chữ in đậm tương ứng với nhãn ghi trên các chai đựng hóa chất)

	Câu cảnh báo nguy hiểm ⁺	Câu giải thích độ an toàn ⁺
(salen)H₂ , ^a ~1.0 g ^b đựng trong lọ	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH₃)₂ 4H₂O , ~1.9 g ^b đựng trong lọ	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Lithium chloride solution , LiCl, dung dịch 1M trong ethanol, 12 mL trong chai	R11 R36/38	S9 S16 S26
Ethanol , 70 mL đựng trong chai	R11	S7 S16
Acetone, (CH₃)₂CO , 100 mL đựng trong chai	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)MnCl_x , ^c ~32 mL of a ~3.5 mg/mL ^b dung dịch đựng trong chai		
KI ₃ , ~0.010 M dung dịch trong nước, ^b 50 mL đựng trong chai, nhãn ghi "I ₂ ".		
Ascorbic Acid , ~0.030 M dung dịch trong nước, ^b 20 mL đựng trong chai		
1% Starch , dung dịch trong nước, 2 mL đựng trong chai		
Bản mỏng TLC-silica gel – 5 cm × 10 cm đựng trong túi nilon có khóa zipper		

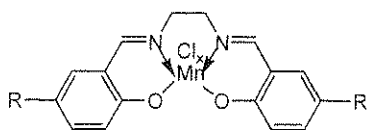
⁺ Xem trang 16 về định nghĩa về các câu giải thích độ an toàn và cảnh báo nguy hiểm.

^a (salen)H₂:



^b Các giá trị về khối lượng chính xác được ghi trên nhãn.

^c (salen*)MnCl_x (cả hai nhóm R đều giống nhau và có thể là H, hay COOH hay SO₃H):



Name:

Code: VNM

Thiết bị

Dùng chung: Cân

- Hai **giá đỡ** với **kẹp** đặt trong tủ hút ghi số báo danh của thí sinh
- Một **bếp đun - khuấy từ**
- Một thước **300 mm**
- Một **bút chì**

Bộ dụng cụ #2:

- Hai **binh nón Erlenmeyer 250 mL** (một dùng cho tổng hợp, một dùng cho kết tinh)
- Một **ống đong chia độ, 50 mL**
- Một **thanh khuấy từ** (dạng quả trứng) dài **20 mm**
- Một **phễu Hirsch**
- **Giấy lọc tròn** dùng cho phễu Hirsch và cho bình sắc kí TLC
- Một **binh hút 125 mL để lọc chân không**
- **Vòng cao su** nối vào bình lọc hút
- Một **chậu nhựa dùng đựng đá 0.5 L**
- Một **đũa thủy tinh**
- Hai pipet bằng nhựa 1 mL (xem hình bên phải)
- Một thìa bằng nhựa dùng lấy hóa chất (spatula)
- Một lọ không **4 mL** nhãn ghi "Product" để đựng sản phẩm phản ứng



Bộ dụng cụ #3:

- Ba **lọ nhỏ không (có nắp vặn)** (để đựng các dung dịch cho TLC)
- Mười **ống mao quản (capillary, 100 mm)** để chấm các vết lên bản TLC
- Một **mặt kính đồng hồ** (để đậy bình sắc kí TLC)
- Một **cốc 250 mL** dùng làm bình sắc kí TLC

Bộ dụng cụ #4:

- Một **burette 25 mL** đã được lắp sẵn và có thể dùng ngay được.
- Một **phễu nhựa bé**
- Bốn **binh nón Erlenmeyer 125 mL**
- Một **quả bóp cao su để lắp vào pipet.**
- Một **pipette dung tích 10 mL**
- Một **pipette dung tích 5 mL**

Name:

Code: VNM.

Cảnh báo nguy hiểm và an toàn phòng thí nghiệm

R11 Rất dễ cháy

R36/37/38 Gây kích thích mắt, hệ hô hấp và da

R62 Có thể gây nguy hiểm ảnh hưởng đến thụ thai

R63 Có thể gây nguy hiểm ảnh hưởng đến thai nhi

R66 Tiếp xúc nhiều lần có thể gây khô hoặc nề da

R67 Hơi có thể gây chóng mặt và hoa mắt

S7 Bảo quản bằng cách vặn nút chặt

S9 Keep container in a well-ventilated place

S16 Bảo quản bình chứa tránh xa nguồn đánh lửa

S26 Trong trường hợp bắn vào mắt, xuôi rửa ngay với nhiều nước và tư vấn bác sĩ.

S28A Sau khi bị bắn vào da, rửa ngay lập tức với nhiều nước.

S37 Mang găng tay.

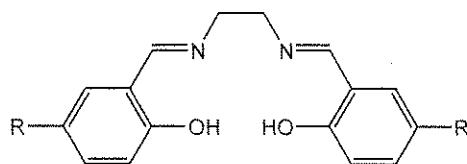
S37/39 Mang găng tay và đeo mặt nạ bảo vệ mắt và mặt.

S45 Trong trường hợp tai nạn hoặc thí sinh không được khỏe, tư vấn ngay bác sĩ.

Bài 2**22% tổng điểm****Tổng hợp phức chất salen mangan và xác định công thức của sản phẩm**

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Bài 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Các phức kim loại chuyển tiếp của các nguyên tố nhóm $3d$ điều chế từ phối tử bis(salicyliden)ethylenđiamin (salen) là những chất xúc tác hiệu quả cho nhiều loại phản ứng oxi-hóa khử dùng trong tổng hợp hữu cơ.



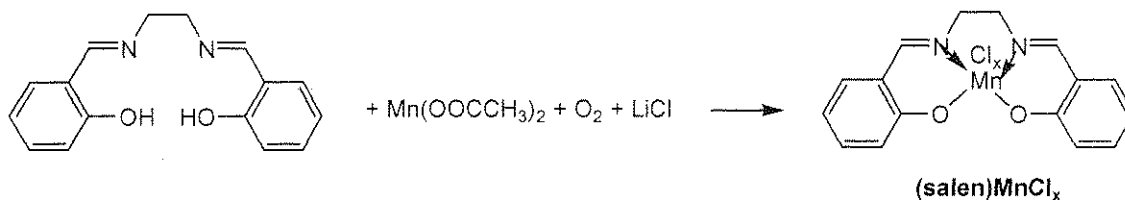
(salen) H_2 , R = H

(salen*) H_2 , R = H, COOH, or SO_3H

Khả năng của phối tử salen làm bền hóa các trạng thái oxi hóa cao hơn của các nguyên tố nhóm $3d$ có tầm quan trọng trong lĩnh vực hóa học này. Cụ thể, tùy theo điều kiện phản ứng điều chế phức chất mangan salen, có thể tạo ra các hợp chất của mangan có trạng thái hóa trị từ +2 đến +5. Ở bài thực hành này thí sinh phải điều chế một phức chất mangan salen bằng cách cho (salen) H_2 phản ứng với Mn(II) axetat trong ethanol khi có mặt của liti clorua. Ở điều kiện này, có thể thu được một phức chất có công thức (salen)MnCl $_x$, với $x = 0, 1, 2$, hoặc 3.

Thí sinh cần phải: i) xác định khối lượng của sản phẩm; ii) xác định độ tinh khiết của sản phẩm bằng cách sử dụng phương pháp sắc kí bản mỏng (TLC) và iii) xác định trạng thái oxi hóa của kim loại trong phức chất bằng cách sử dụng phương pháp chuẩn độ oxi hóa-khử với iot. Việc chuẩn độ oxi hóa khử được thực hiện với dung dịch (salen*)MnCl $_x$ do phòng thí nghiệm cung cấp, trong đó Mangan có cùng trạng thái oxi hóa như trong sản phẩm được tổng hợp ở trên, và nhóm thế R trên vòng benzene hoặc là H, COOH hay SO_3H .

Đọc toàn bộ mô tả qui trình thực nghiệm bài 2 và lập kế hoạch trước khi bắt đầu làm bài. Một số thao tác cần phải làm song song để có đủ thời gian hoàn thành bài này.

Quy trình:**A. Tổng hợp (salen)MnCl_x**

- 1) Lấy ra 2-3 tinh thể của (salen)H₂ cho vào một lọ nhỏ để sau này dùng cho chạy sắc kí lớp mỏng (TLC).
- 2) Cho mẫu (salen)H₂ đã được cân trước (~ 1.0 g) vào bình nón Erlenmeyer (dung tích 250 ml), đã có sẵn thanh khuấy từ. Pha chất này với 35 mL ethanol tuyệt đối.
- 3) Đặt bình nón trên bếp điện - khuấy từ. Vừa khuấy đều vừa đun nóng bình cho đến khi chất rắn tan hoàn toàn (thông thường, chất rắn hòa tan hoàn toàn khi ethanol gần sôi). Sau đó giảm nhiệt độ và duy trì hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của ethanol một ít. Không được đun sôi hỗn hợp, để sao cho cổ bình nón vẫn còn nguội. Nếu bình nóng quá không cầm được bằng tay thì dùng khăn giấy cuộn lại để giữ bình.
- 4) Lấy bình ra khỏi bếp điện và cho vào bình phản ứng chất Mn(OAc)₂.4H₂O (đã được cân trước ~ 1.9 g). Lúc này sẽ xuất hiện màu nâu tối. Đặt lại ngay bình phản ứng lên bếp điện; tiếp tục đun và khuấy trong 15 phút. Không được đun sôi hỗn hợp, để sao cho cổ bình nón vẫn còn nguội.
- 5) Lấy bình ra khỏi bếp điện và cho vào bình một dung dịch cho sẵn là LiCl 1M trong ethanol (12 ml, lượng dư). Đặt lại bình lên bếp điện; tiếp tục đun và khuấy trong 10 phút. Không được đun sôi hỗn hợp, để sao cho cổ bình nón vẫn còn nguội.
- 6) Sau đó lấy bình ra khỏi bếp điện và đặt vào chậu đá để kết tinh trong 30 phút. Cứ khoảng 5 phút/một lần, dùng đũa thủy tinh cọ xát nhẹ mặt trong của thành bình ở phần có chứa chất lỏng để thúc đẩy quá trình kết tinh của (salen)MnCl_x. Các tinh thể đầu tiên có thể xuất hiện ngay khi làm lạnh hoặc chỉ sau 10-15 phút.
- 7) Sử dụng đường dẫn chân không ở trong tủ hút (van chân không ứng với đường này có dán nhãn ghi "Vacuum") và phễu Hirsch nhỏ với bình hút để lọc chất rắn kết tinh tạo thành. Dùng pipet hút vài giọt axeton để rửa sản phẩm rắn (không tháo đường dẫn chân không ra khỏi bình hút), và để yên trên phễu lọc (lúc này vẫn để bơm hút hoạt động) trong khoảng 10-15 phút để làm khô sản phẩm.
- 8) Chuyển sản phẩm rắn vào lọ đã cân sẵn có nhãn ghi "Product"; sau đó cân và ghi lại khối lượng, m_p , vào ô vuông dưới đây. Đồng thời ghi lại khối lượng của các tác nhân sau đây đã được dùng trong tổng hợp: (salen)H₂, m_S và Mn(OOCCH₃)₂.4H₂O, m_{Mn} .
- 9) Cho lọ đựng sản phẩm vào túi nilon có khóa zipper.

Name:

Code: VNM

Khối lượng của lọ khi chưa có sản phẩm: _____ g

Khối lượng của lọ khi có sản phẩm khô: _____ g

Khối lượng của sản phẩm, m_p : _____ g

Khối lượng của (salen) H_2 ghi trên nhãn của lọ (viết lại khối lượng ghi trên nhãn), m_S :

_____ g

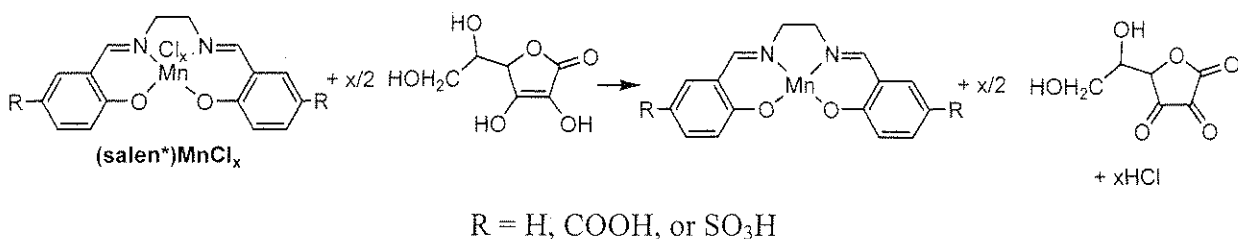
Khối lượng của $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ ghi trên nhãn của lọ (viết lại khối lượng ghi trên nhãn), m_{Mn} :

_____ g

Name:

Code: VNM

B. Phân tích mẫu (salen*)MnCl_x cho trước bằng phương pháp chuẩn độ thể tích



Cách sử dụng quả bóp

- 1) Gắn quả bóp vào pipet
- 2) Bóp chặt quả bóp cao su
- 3) Bóp nút có mũi tên hướng lên trên (up) để hút một ít dung dịch vào pipet.
- 4) Bóp nút có mũi tên hướng đi xuống (down) để xả dung dịch ra khỏi pipet vào bình định sẵn.

Lưu ý: các pipet và buret đã được chuẩn bị sẵn và có thể dùng được ngay.

- 1) Dùng pipet chia vạch để hút lấy chính xác 10.00 mL dung dịch chất (salen*)MnCl_x do phòng thí nghiệm cung cấp và chuyển vào bình nón Erlenmeyer 125 mL.
- 2) Cho thêm 5.00 mL dung dịch axit ascorbic vào bình đựng dung dịch ở trên, và khuấy đều. Để yên dung dịch trong 3-4 phút.
- 3) Để tránh cho axit ascorbic khỏi bị oxi hóa bởi O₂, không để lâu và chuẩn độ ngay lập tức với dung dịch KI₃, sử dụng 5 giọt tinh bột 1% làm chất chỉ thị. Tại điểm kết thúc chuẩn độ, dung dịch xuất hiện màu xanh hoặc xanh lục và không bị biến mất ít nhất trong 30 giây.
- 4) Nếu có đủ thời gian, hãy tiến hành chuẩn độ từ 1-2 lần để có tăng độ chính xác của phép đo. Ghi kết quả thí nghiệm chuẩn độ vào bảng dưới đây:

#	Thể tích ban đầu của dung dịch KI ₃ đọc được trên buret (mL)	Thể tích cuối của dung dịch KI ₃ đọc được trên buret (mL)	Thể tích dung dịch KI ₃ tiêu thụ (mL)
1			
2			
3			

Name:

Code: VNM

i. Ghi thể tích (chọn một giá trị hoặc lấy giá trị trung bình) của dung dịch KI_3 đã tiêu thụ theo mL, và dùng giá trị này để tính khối lượng mol của $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$:

Thể tích của dung dịch KI_3 được dùng trong các tính toán: _____ mL

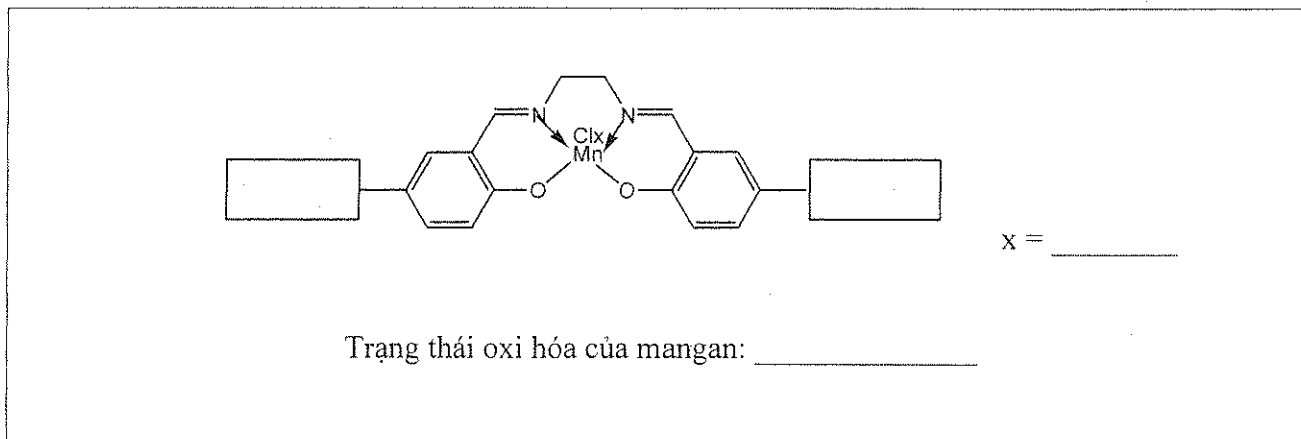
Nồng độ của $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ (ghi ở trên nhãn chai): _____ mg/mL

Nồng độ của axit ascorbic (ghi ở trên nhãn chai): _____ M

Name:

Code: VNM

ii. Từ các kết quả chuẩn độ và các số liệu ghi ở bảng dưới đây hãy suy ra giá trị x , trạng thái oxi hóa của mangan và cho biết nhóm thế nào ở trên phối tử salen ($R = H, COOH, SO_3H$). Điền các giá trị vào các chỗ còn thiếu dưới đây:



R	x	(Khối lượng mol theo lí thuyết) /x, g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

Name:

Code: VNM.

C. Phân tích sắc kí lớp mỏng (TLC) của (salen)MnCl_x

- 1) Cho một vài tinh thể của sản phẩm (salen)MnCl_x mà thí sinh đã điều chế vào một lọ nhỏ và dùng pipet nhựa để lấy ethanol tuyệt đối, rồi nhỏ một vài giọt ethanol để hòa tan các tinh thể này.
- 2) Lấy một lọ nhỏ khác để đựng một vài tinh thể của (salen)H₂ rồi hoà tan chúng với một vài giọt ethanol tuyệt đối.
- 3) Nếu cần, dùng kéo (có thể hỏi mượn giám thị) để cắt bản mỏng TLC sao cho nó có chiều cao phù hợp với bình sắc kí TLC.
- 4) Cuộn tờ giấy lọc tròn to lại, nếu cần thì cắt gọn bớt, rồi đặt dựng đứng sát thành bên trong của cốc thủy tinh sao cho phù gần hết chiều cao của thành cốc. Điều này cần thiết để cho bình sắc kí được bão hòa với hơi ethanol. Cho ethanol vào cốc để thấm ướt giấy lọc, và cho đến khi lớp dung môi đạt chiều cao (tính từ đáy) khoảng 3-4 mm. Lấy mặt kính đồng hồ để đậy cốc lại.
- 5) Đánh dấu vạch xuất phát.
- 6) Dùng ống mao quản để chấm hai dung dịch ở trên lên bản mỏng TLC.
- 7) Chạy sắc kí TLC trong cốc đã đậy mặt kính đồng hồ trong khoảng 10-15 phút.
- 8) Dùng bút chì để đánh dấu tuyến dung môi, cũng như các vệt có màu hiện trên bản mỏng.
- 9) Làm khô bản mỏng trong không khí và sau đó đặt bản mỏng vào túi nilon zipper.
- 10) Tính R_f của hai vệt chất (salen)H₂ và (salen)MnCl_x.

Name:

Code: VNM

i. Vẽ bản sắc ký mỏng vào phiếu trả lời.

ii. Xác định và ghi các giá trị R_f của $(\text{salen})\text{H}_2$ và $(\text{salen})\text{MnCl}_x$

$R_f, (\text{salen})\text{H}_2:$	_____
$R_f, (\text{salen})\text{MnCl}_x:$	_____

Sau khi hoàn tất phần thực nghiệm:

- Đổ chất thải lỏng vào bình chứa có dán nhãn **Liquid Waste**.
- Bỏ các lọ thủy tinh đã sử dụng vào hộp có dán nhãn **“Broken Glass Disposal”**
- Bỏ các dụng cụ thủy tinh đã sử dụng vào các hộp tương ứng có dán nhãn **“Kit #2”**, **“Kit #3”** and **“Kit #4”**.