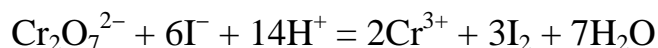
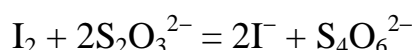


Десятый класс**(Автор: Тарасова И.В.)**

По результатам первого титрования рассчитывается точная концентрация раствора тиосульфата натрия. При стандартизации тиосульфата натрия на первой стадии дихромат калия реагирует с иодидом калия в кислой среде:



На второй стадии иод титруют тиосульфатом натрия:



Из стехиометрии данных реакций можно заключить, что на 1 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приходится 6 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$.

Поэтому расчет концентрации тиосульфата натрия проводят по формуле:

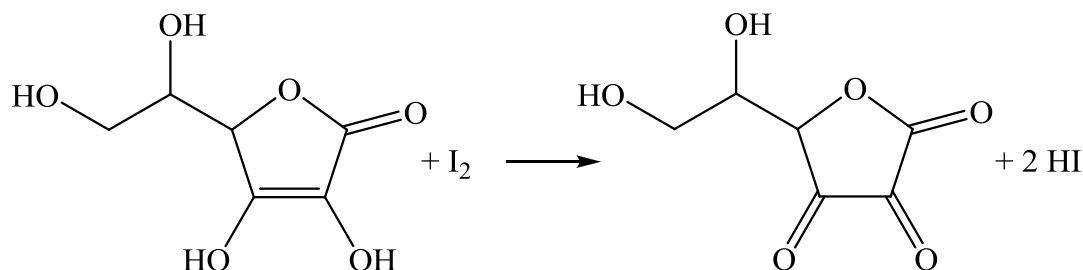
$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{6 \cdot C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

где $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – концентрация стандартного раствора дихромата калия, моль/л,

$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – объем раствора дихромата калия, взятый для титрования, мл,

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование аликвоты, мл.

Титрование по методу прямой иодометрии позволяет рассчитать массу аскорбиновой кислоты в выданном препарате. Реакция аскорбиновой кислоты с I_2 протекает в соотношении 1:1:



При этом нужно учесть, что количество вещества в мерной колбе относится к его количеству в аликвоте так же, как объем колбы относится к объему пипетки. Поэтому расчет проводят по формуле:

$$m(C_6H_8O_6) = \frac{C(I_2) \cdot V_1(I_2) \cdot M(C_6H_8O_6) \cdot V_K}{1000 \cdot V_n}$$

где $C(I_2)$ – концентрация стандартного раствора иода, моль/л,

$V_1(I_2)$ – объем стандартного раствора иода, затраченный на титрование аликвоты, мл,

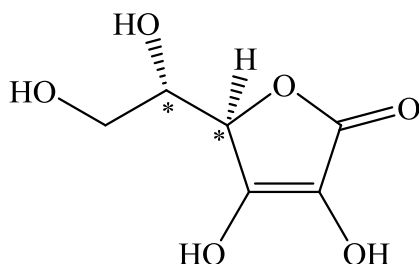
V_n – объем пипетки, мл,

V_K – объем мерной колбы с анализируемым раствором, мл,

$M(C_6H_8O_6)$ – молярная масса аскорбиновой кислоты, г/моль.

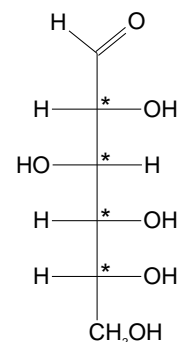
Ответы на теоретические вопросы

1. Структурные формулы с указанием хиральных центров:



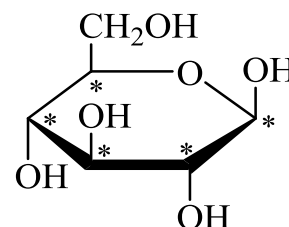
Аскорбиновая кислота

(γ -лактон 2,3-дегидро-*L*-гулоновой кислоты)



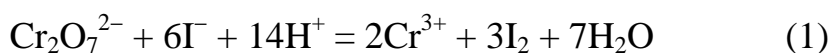
D-Глюкоза

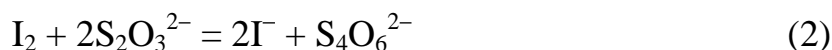
В структуре аскорбиновой кислоты есть два хиральных центра, а в структуре глюкозы – 4 хиральных центра. Поскольку для каждого хирального центра существует две возможных конфигурации, то существует 4 пространственных изомера аскорбиновой кислоты. Число хиральных центров в молекулы глюкозы будет равно 5 в случае ее циклической формы.



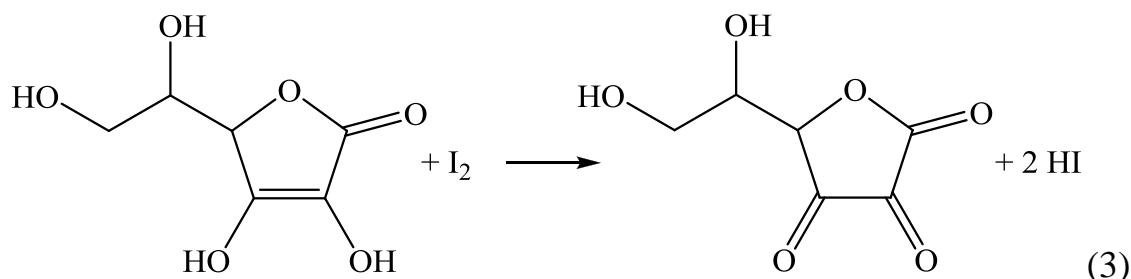
Медленное окисление глюкозы иодом связано с необходимостью раскрытия цикла при ее переходе в открытую форму, непосредственно подвергающуюся окислению.

2. При стандартизации раствора тиосульфата натрия протекают реакции:

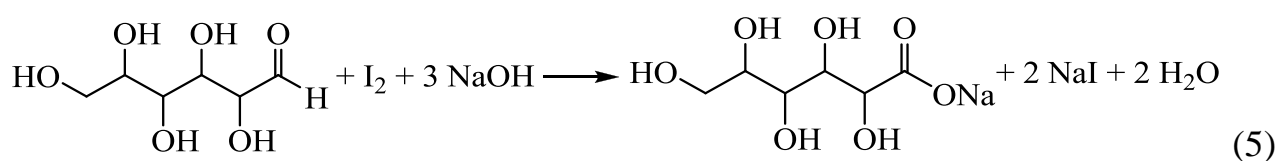
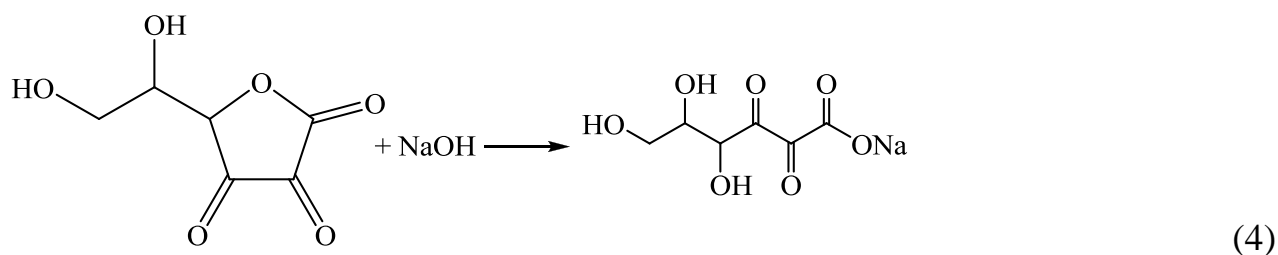




При прямом иодометрическом титровании протекает реакция окисления (3) аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой кислоты:



При обратном иодометрическом титровании в щелочной среде протекает окисление аскорбиновой кислоты по реакции (3) с последующим раскрытием лактонового цикла и образованием натриевой соли *L*-дикетогулоновой кислоты по реакции (4), а также окисление глюкозы до глюконовой кислоты в виде натриевой соли по реакции (5). Уравнения реакций без указания конфигурации хиральных центров:



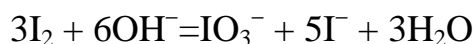
Избыток иода оттитровывается тиосульфатом натрия по уравнению (2).

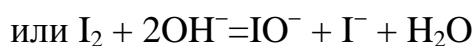
3. Титрование тиосульфатом натрия проводят в данном диапазоне pH, потому что только в этих условиях иод быстро и стехиометрично окисляет тиосульфат-ион по реакции (2).

В сильноокислой среде происходит разложение тиосульфата натрия:

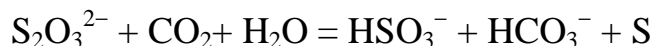


В щелочной среде начинает диспропорционировать иод по уравнению:

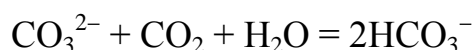




4. Тиосульфат натрия в растворе частично превращается в сульфит под действием угольной кислоты, которая образуется в растворе вследствие поглощения углекислого газа из воздуха:



Карбонат натрия выполняет роль стабилизатора, связывая поглощающийся углекислый газ и блокируя протекание этой реакции:



5. В присутствии большого избытка иода крахмал образует с ним крайне прочный комплекс, медленно разрушающийся в процессе титрования, поэтому во избежание данного негативного процесса крахмал добавляют в конце титрования, когда раствор изменяет окраску с бурой на соломенно-желтую.

Система оценивания

Экспериментальная работа участника оценивается, исходя из относительной погрешности ($\Delta x/x_{\text{ист}}$, %) определения концентрации тиосульфата натрия, масс аскорбиновой кислоты и глюкозы, где $x_{\text{ист}}$ – истинное значение концентрации тиосульфата натрия (1), истинная масса аскорбиновой кислоты (2), истинная масса глюкозы (3); Δx – разница между величиной, полученной участником, и истинным значением.

$\Delta x/x_{\text{ист}}$, %	Баллы	
	Определение концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Определение массы аскорбиновой кислоты
≤ 5	15	15
5 – 7	13	13
7 – 10	11	11
10 – 15	9	9
15 – 30	6	6
> 30	3	3

Теоретические вопросы

1	Верное указание хиральных центров в молекулах определяемых веществ	1×2 = 2 балла
	Расчет числа пространственных изомеров аскорбиновой кислоты	1 балл
	Указание случая, когда число хиральных центров в молекуле глюкозы отличается от отмеченного на формуле	1 балл
	Указание причины медленного окисления глюкозы иодом	2 балла
2	Уравнения реакций (1)–(5)	2×5 = 10 баллов
3	Указание процессов, протекающих в сильноокислой / сильнощелочной среде (уравнения реакций)	1×2 = 2 балла
4	Объяснение роли карбоната натрия	1 балл
5	Объяснение причины добавления крахмала в конце титрования	1 балл

Итого 50 баллов