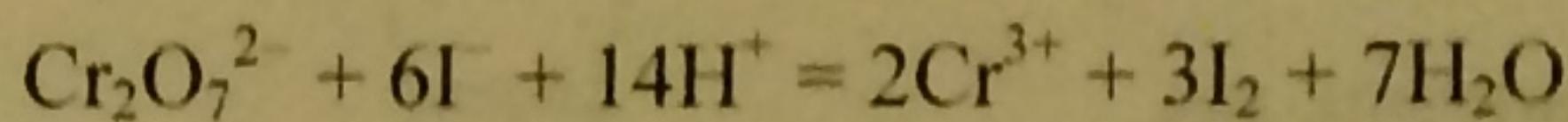


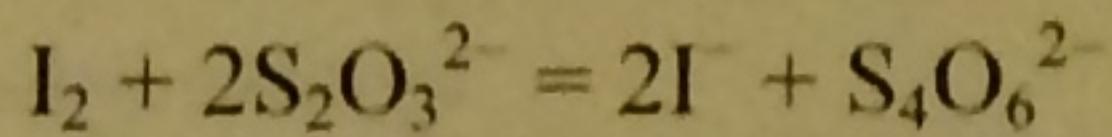
Десятый класс

(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:

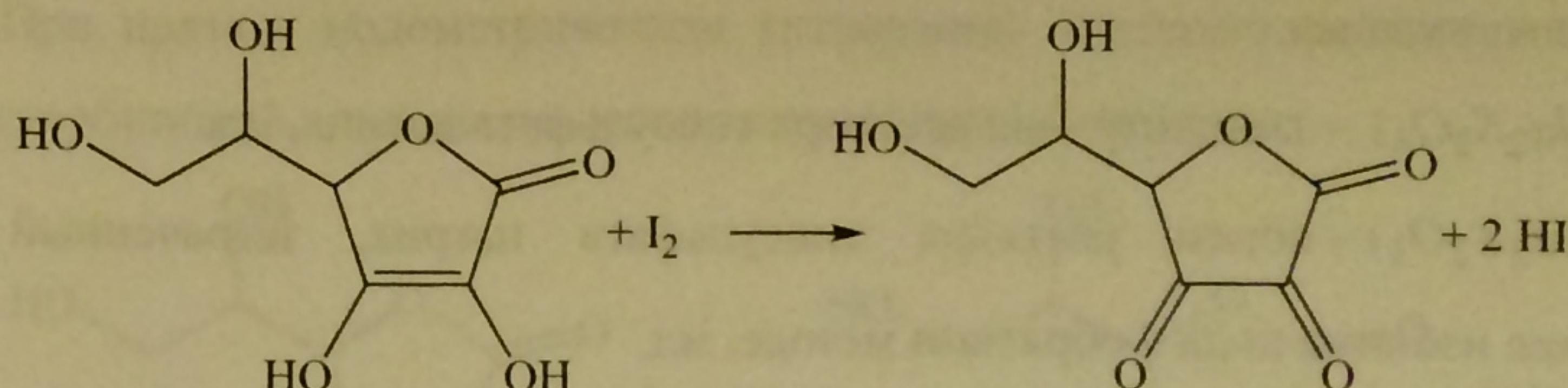
$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{6 \cdot C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

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 аликовты, 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 аликовте 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 аликовты, 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.

Титрование по методу обратной иодометрии позволяет рассчитать суммарное количество вещества аскорбиновой кислоты и глюкозы, а затем с учетом данных прямой иодометрии – массу глюкозы в выданном препарате. Расчеты проводят по формулам:

$$n(C_6H_8O_6) + n(C_6H_{12}O_6) = \frac{[C(I_2) \cdot V_2(I_2) - \frac{1}{2} \cdot C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)] \cdot V_K}{1000 \cdot V_n}$$

$$m(C_6H_{12}O_6) = \frac{[C(I_2) \cdot \{V_2(I_2) - V_1(I_2)\} - \frac{1}{2} \cdot C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)] \cdot V_K \cdot M(C_6H_{12}O_6)}{1000 \cdot V_n}$$

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

$V_1(I_2)$ – объем стандартного раствора иода, затраченный на титрование аликовты в прямом методе, мл,

$V_2(I_2)$ – объем стандартного раствора иода, добавленный к аликовте в обратном методе, мл,

$C(Na_2S_2O_3)$ – концентрация раствора тиосульфата натрия, мл,

$V(Na_2S_2O_3)$ – объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование избытка иода в обратном методе, мл,

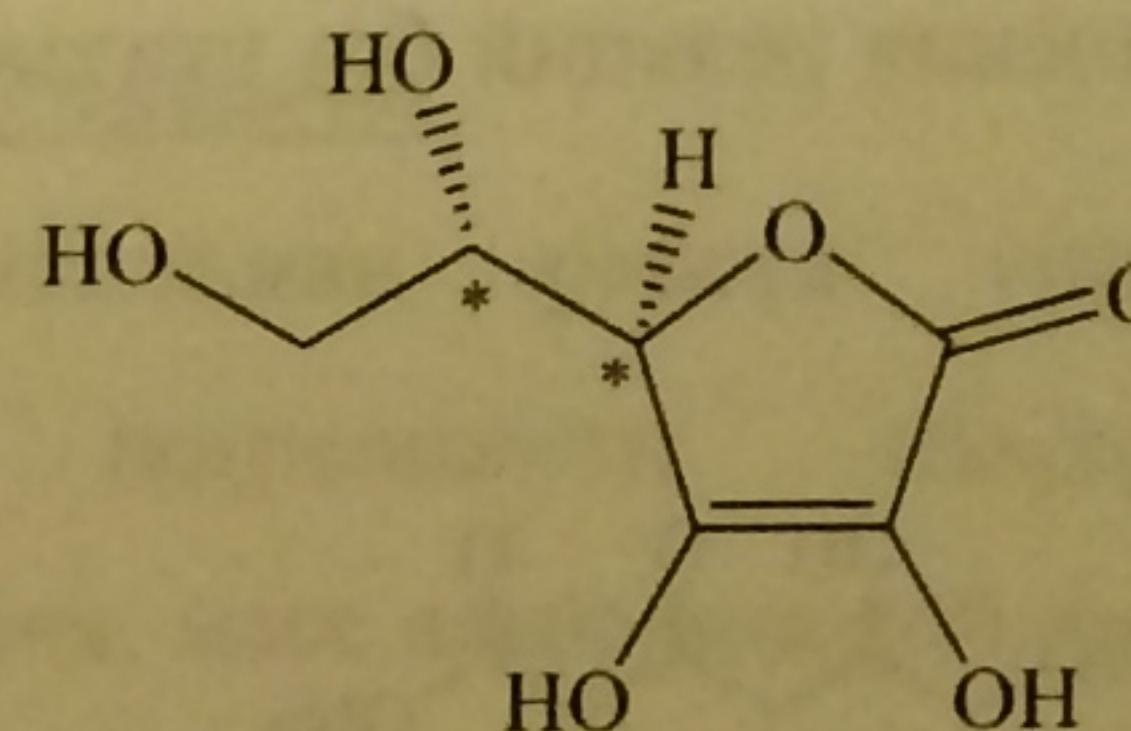
V_n – объем пипетки, мл,

V_K – объем мерной колбы с анализируемым раствором, мл,

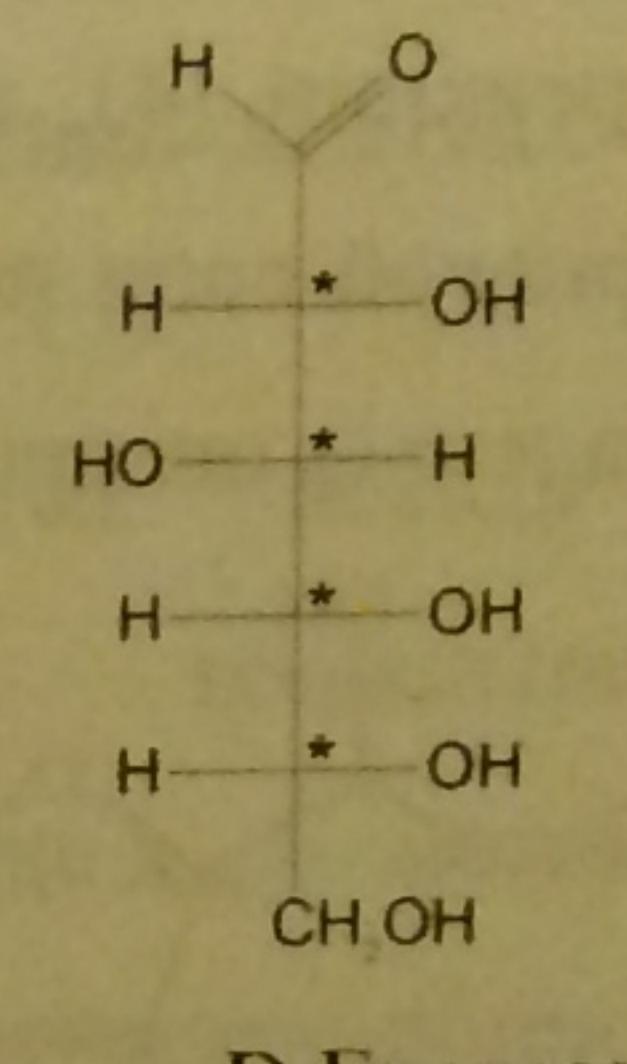
$M(C_6H_{12}O_6)$ – молярная масса глюкозы, г/моль.

Ответы на теоретические вопросы

1. Структурные формулы с указанием хиральных центров:



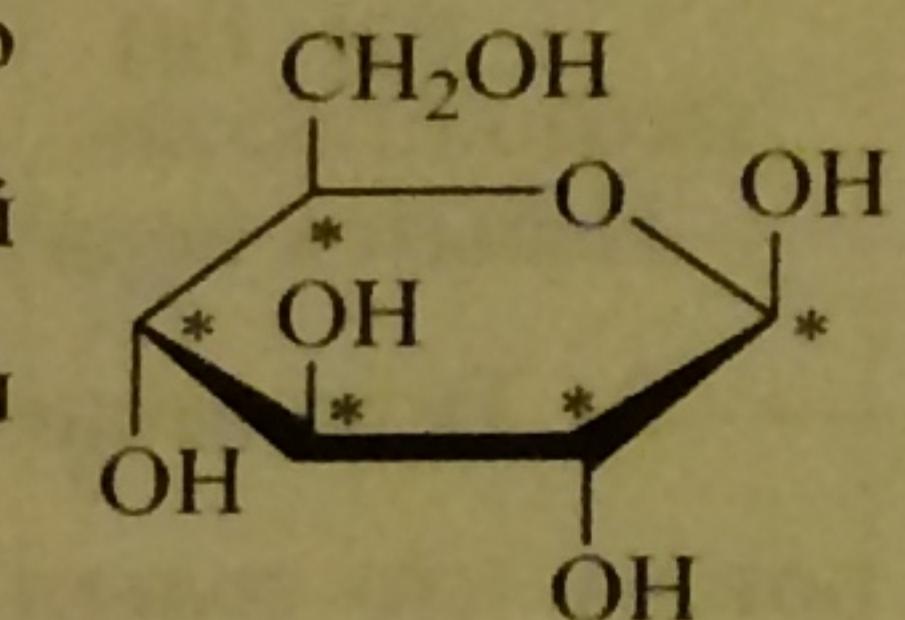
Аскорбиновая кислота



D-Глюкоза

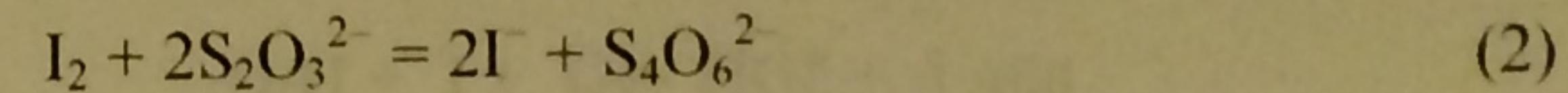
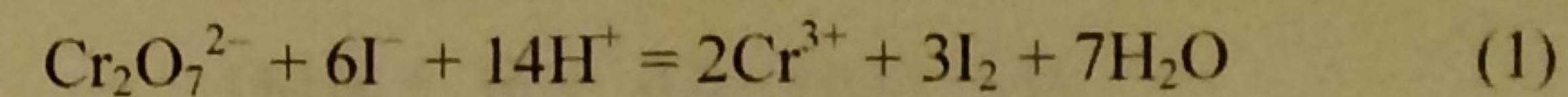
(γ-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты)

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 молекуле глюкозы будет равно 5 в случае ее циклической формы.



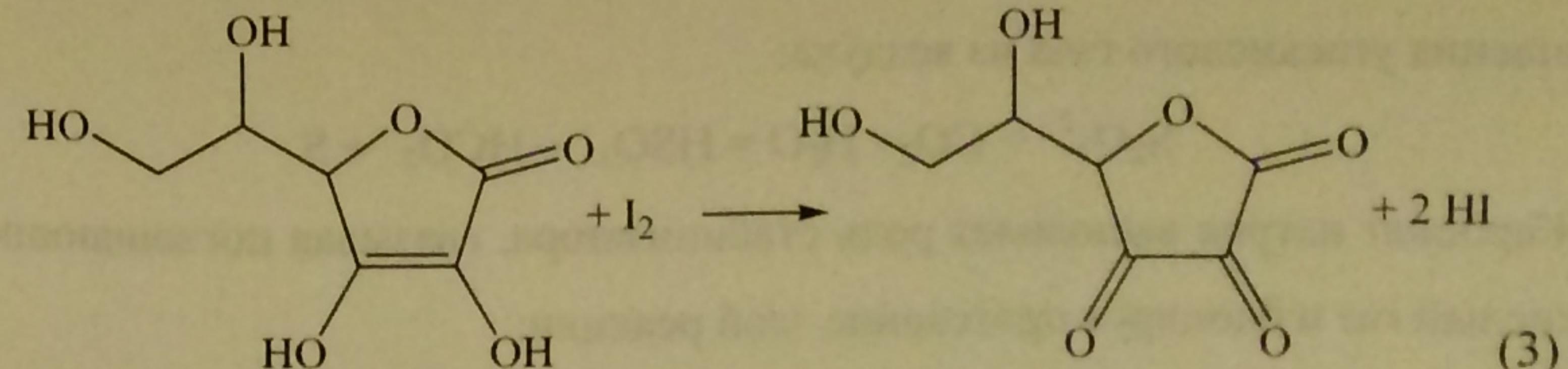
Медленное окисление глюкозы иодом связано с необходимостью раскрытия цикла при ее переходе в открытую форму, непосредственно подвергающуюся окислению.

2. При стандартизации раствора тиосульфата натрия протекают реакции:



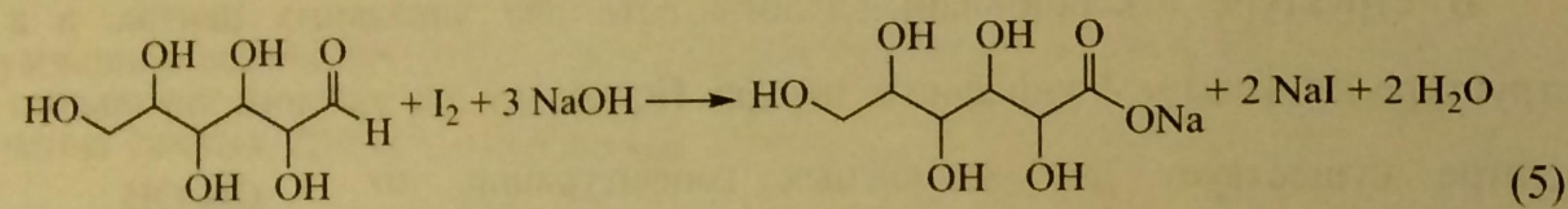
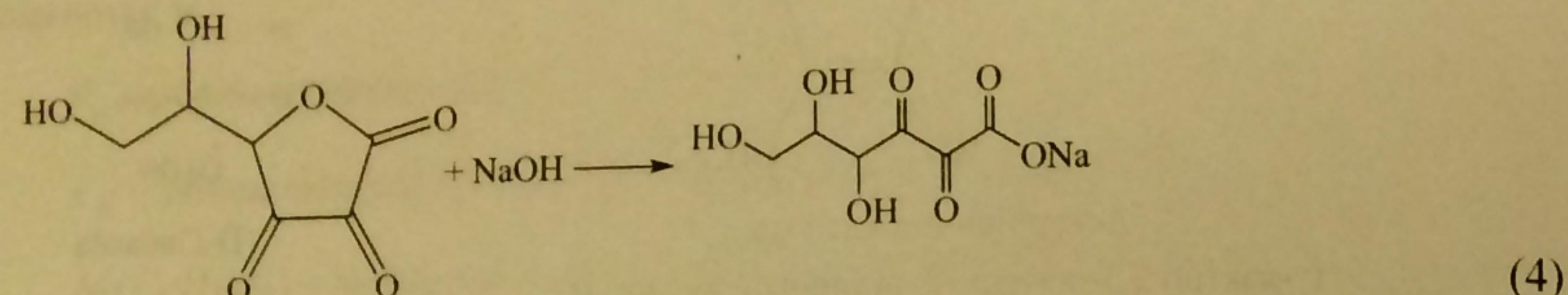
При прямом иодометрическом титровании протекает реакция окисления

(3) аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой кислоты:



При обратном иодометрическом титровании в щелочной среде протекает

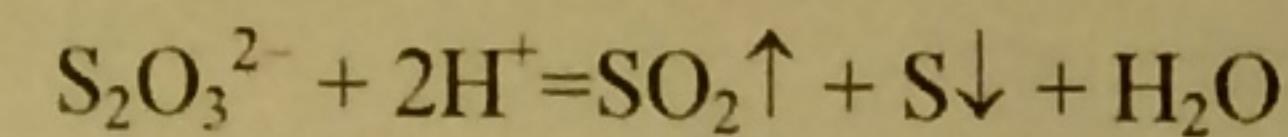
окисление аскорбиновой кислоты по реакции (3) с последующим раскрытием лактонового цикла и образованием натриевой соли L-дикетогулоновой кислоты по реакции (4), а также окисление глюкозы до глюконовой кислоты в виде натриевой соли по реакции (5). Уравнения реакций без указания конфигурации хиральных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



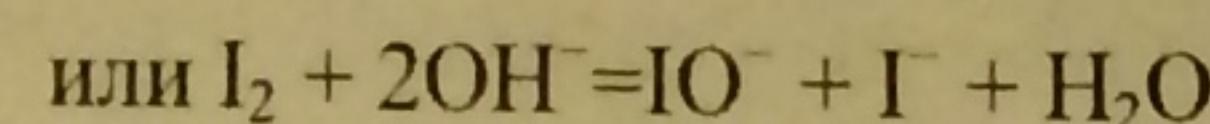
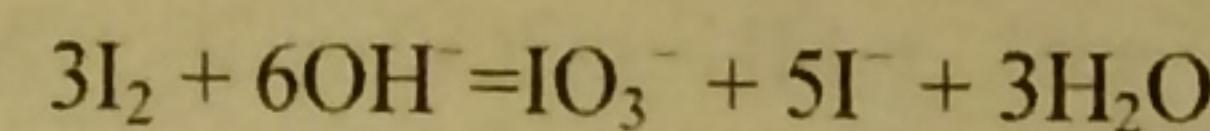
Избыток иода оттитровывается тиосульфатом натрия по уравнению (2).

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).

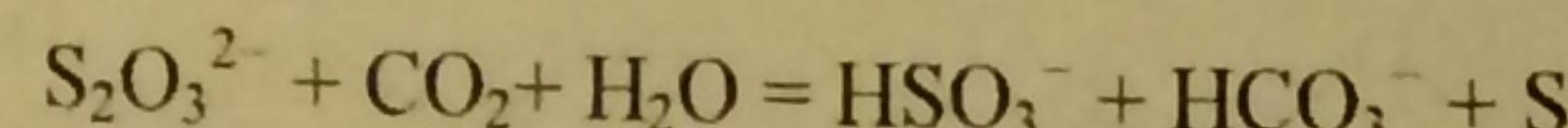
В сильнощелочной среде происходит разложение тиосульфата натрия:



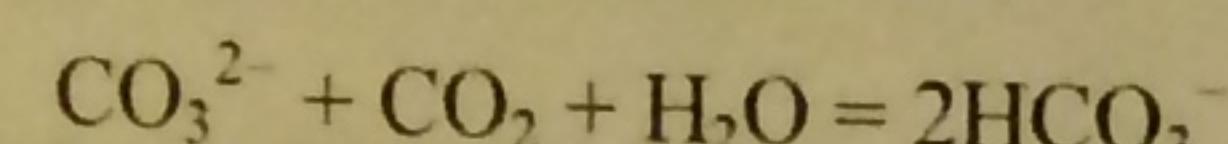
В щелочной среде начинает диспропорционировать иод по уравнению:



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	Определение массы глюкозы
≤ 5	10	10	10
5 – 7	9	9	9
7 – 10	8	8	8
10 – 15	6	6	6
15 – 30	4	4	4
> 30	2	2	2

Теоретические вопросы

1	Верное указание хиральных центров в молекулах определяемых веществ	$1 \times 2 = 2$ 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)	$2 \times 5 = 10$ баллов
3	Указание процессов, протекающих в сильнокислой / сильнощелочной среде (уравнения реакций)	$1 \times 2 = 2$ балла
4	Объяснение роли карбоната натрия	1 балл
5	Объяснение причины добавления крахмала в конце титрования	1 балл

Итого 50 баллов