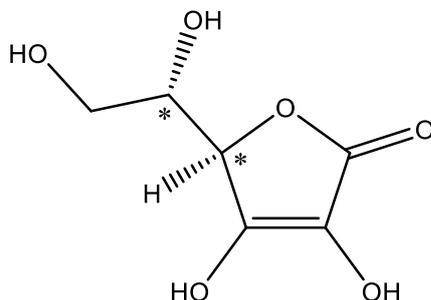
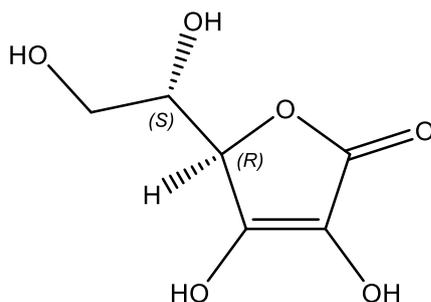


Решение (авторы: Филатова Е.А., Фурлетов А.А.)

1. Молекула аскорбиновой кислоты содержит в своем составе два хиральных центра (отмечены знаком * на структурной формуле).

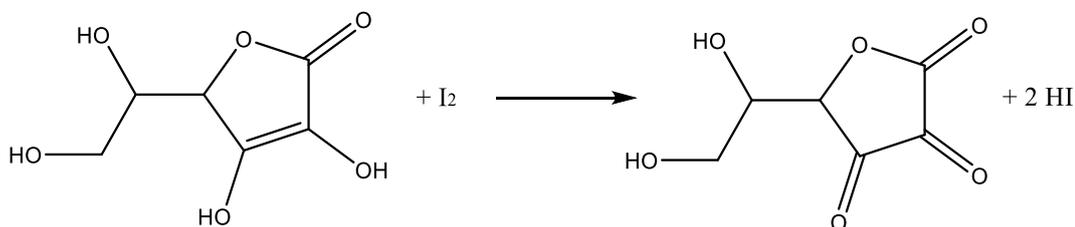


Поскольку для каждого хирального центра существует две возможных конфигурации, то всего существует четыре пространственных изомера аскорбиновой кислоты. Конфигурации хиральных центров аскорбиновой кислоты по R,S-номенклатуре представлены на рисунке ниже. Аскорбиновая кислота принадлежит к *L*-стереохимическому ряду (по сравнению с глицериновым альдегидом).

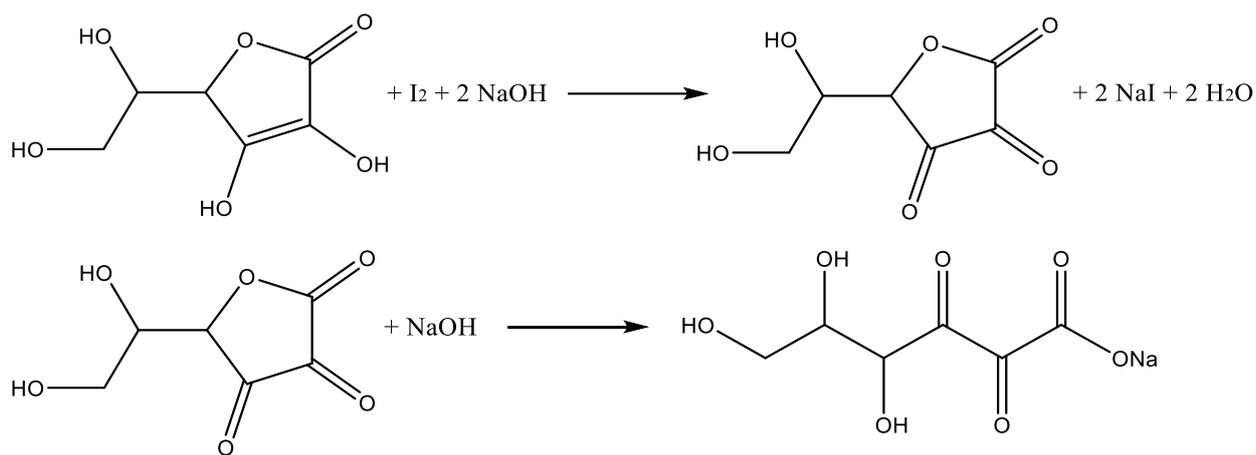


2. Аскорбиновая кислота является сильным антиоксидантом и легко вступает в реакции с различными окислителями (в том числе с иодом I_2).

В кислой среде протекает реакция окисления аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой кислоты:

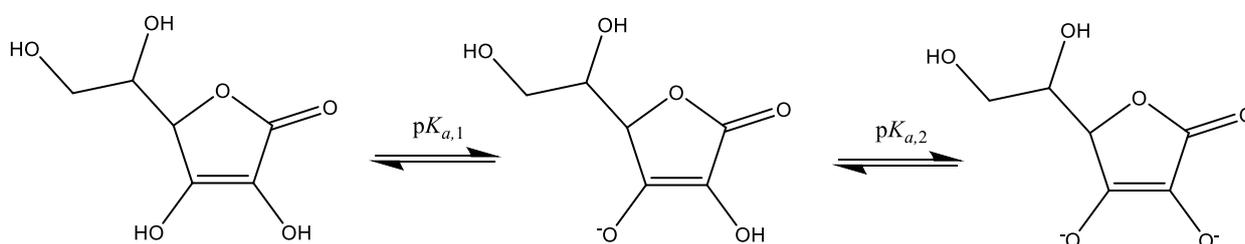


В щелочной среде протекает окисление аскорбиновой кислоты с последующим раскрытием лактонового цикла и образованием натриевой соли *L*-дикетогулоновой кислоты:

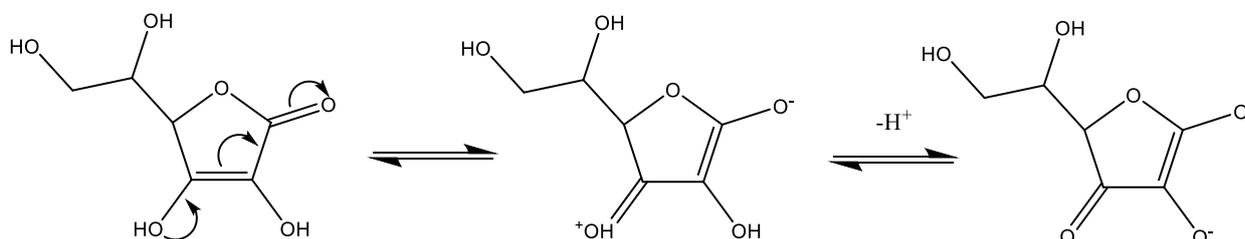


Допускается написание суммарного уравнения реакции.

3. Аскорбиновая кислота является слабой органической двухосновной кислотой:



Относительно высокое значение $K_{a,1}$ определяется диссоциацией 3-ОН, поскольку в образующемся анионе заряд делокализован по 1,3-дикарбонильной системе:



4. Избыток иодид-ионов в реакционной смеси создают для:

а) уменьшения летучести молекулярного иода (соответственно, и его потерь) за счет связывания I_2 в растворимое комплексное соединение состава $K[I_3]$;

б) снижения равновесного потенциала пары $I_3^-/3I^-$, что способствует более эффективному протеканию реакции окисления иодид-ионов.

5. Титрование иода раствором $Na_2S_2O_3$ проводят в слабокислой среде, потому что только в этих условиях иод быстро и стехиометрично окисляет тиосульфат-ион.

В сильнокислой среде происходит гидролиз крахмала, а также разложение тиосульфата натрия:



В щелочной среде происходит диспропорционирование иода:



6. В присутствии избытка иода крахмал образует с ним прочный адсорбционный комплекс, медленно разрушающийся в процессе титрования. Поэтому добавление крахмала в начале титрования может привести к тому, что результаты определения аскорбиновой кислоты окажутся заниженными.

Система оценивания

- | | |
|--|----------|
| 1. Количество хиральных центров (задание 1) | 1 балл |
| 2. Указание хиральных центров (задание 1) — 2 центра по 0.5 б | 1 балл |
| 3. Количество пространственных изомеров (задание 1) | 2 балла |
| 4. Определение R,S-конфигурации (задание 1) — 2 центра по 1 б | 2 балла |
| 5. Определение D,L-конфигурации (задание 1) | 2 балла |
| 6. Уравнения реакций (задание 2) — 2 уравнения по 2 б | 4 баллов |
| (в щелочной среде оценивается, если правильно раскрыт цикл) | |
| (если неверно уравнены или отсутствуют структурные формулы органических веществ — по 1 б). | |
| 7. Равновесия (задание 3) — 2 уравнения по 2 б | 4 балла |
| 8. Соотнесение OH-групп и $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ 3-OH с обоснованием (задание 3) | 4 балла |
| 9. Влияние избытка KI (задание 4) | 2 балла |
| (достаточно привести хотя бы один пункт решения) | |
| 10. Обоснование выбора pH (задание 5) | 1 балл |
| 11. Побочные процессы (задание 5) — 2 процесса по 2 б | 4 балла |
| 12. Уравнения реакций (задание 5) — 2 уравнения по 2 б | 4 балла |
| (если неверно уравнены — по 1 б) | |
| 13. Обоснование, почему крахмал добавляют в конце титрования | 1 балл |

14. Точность определения концентрации тиосульфата натрия оценивается, исходя из разницы (Δc , М) между величиной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которую рассчитал участник, и истинным значением, в соответствии с таблицей:

Определение концентрации тиосульфата натрия	
Δc , М	Баллы
≤ 0.001	8
0.001 – 0.002	7
0.002 – 0.003	6
0.003 – 0.004	5
0.004 – 0.005	4
> 0.005	3

15. Точность титрования оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который участник затратил на титрование, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:

Определение аскорбиновой кислоты			
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
≤ 0.2	30	0.5 – 0.6	12
0.2 – 0.3	25	0.6 – 0.7	8
0.3 – 0.4	20	0.7 – 0.8	4
0.4 – 0.5	16	≥ 0.8	0

16. Правильность расчета массы аскорбиновой кислоты в мерной колбе (оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования). 10 баллов

ИТОГО

80 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива или замена разбитой посуды, долив реактива или замена посуды производится со штрафом 4 балла.