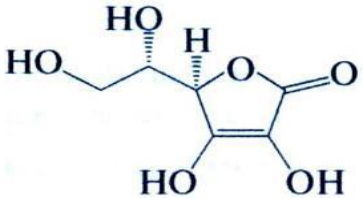
Задание экспериментального тура РХО–2024 для 10 класса
г. Павлодар

Определение содержания аскорбиновой кислоты (*АК*) в фармацевтическом препарате методом кислотно-основного титрования.

(Время для выполнения работы – 3 часа) **(всего 30 баллов)**

Аскорбиновая кислота (*витамин С*) хорошо растворима в воде (33,3 г в 100 мл воды).



Это двухосновная кислота с константами кислотности: $K_{a,1}$=6,8*10^{-5} и $K_{a,2}$=2,1*10^{-12}. Для определения содержания аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах с целью контроля их качества используются различные методы, одним из которых является кислотно-основное титрование с применением индикатора фенолфталеин (pT=9).

Реагенты и оборудование

Аскорбиновая кислота (*АК*), раствор фармацевтического препарата.
Раствор гидроксида натрия, *NaOH*.
Стандартный раствор щавелевой кислоты, C(1/2 $H_2C_2O_4$*$2H_2O$)
Индикатор фенолфталеин, 0.1 %-й раствор в 60%-м этаноле.
Колба мерная 100,0 мл; пипетка Мора на 10,00 или 15,00 мл; бюретка мерная на 20,00 или 25,00 мл; колбы конические для титрования 250-300 мл; воронка маленькая.

Основные этапы работы

1) Стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте.
2) Определение содержания аскорбиновой кислоты.

Выполнение работы

1. Стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте.

Для стандартизации раствора *NaOH* в качестве первичного стандарта используют раствор щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$*$2H_2O$, приготовленный из фиксанала. Константы кислотной диссоциации щавелевой кислоты: ($K_{a,1}$= 5,6*10^{-3} и $K_{a,2}$=5,9*10^{-5}).

Методика работы. Бюретку ополаскивают небольшим объемом (~5-10 мл) титранта NaOH. Затем бюретку заполняют стандартным раствором NaOH. Отбирают мерной пипеткой аликвотную часть стандартного раствора щавелевой кислоты и переносят в коническую колбу для титрования, добавляют ~20 мл дистиллированной воды, 1-2 капли фенолфталеина. Раствор титруют из бюретки раствором NaOH до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течении ~30 секунд.

Внимание! Вначале титрование проводят быстро, не допуская интенсивного перемешивания, а в конце титрования раствор титранта добавляют по одной капле.

Измеряют и записывают объем титранта (*V*, мл) в лист ответа. Титрование повторяют несколько раз до получения воспроизводимых результатов. Рассчитывают концентрацию раствора щѐлочи.

2. Определение аскорбиновой кислоты.

Методика работы. Задачу в мерной колбе объемом 100,0 мл, содержащей аскорбиновую кислоту, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В колбу для титрования емкостью 250-300 мл с помощью мерной пипетки вносят аликвотную часть раствора *АК* (задача), добавляют 1-2 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до бледно-розовой окраски, устойчивой в течении □30 с. Результат титрования (*V*, мл) записывают в лист ответа. Титрование повторяют несколько раз до получения воспроизводимых результатов.

По результатам титрования рассчитывают содержание *АК* (массу в граммах) в исходной задаче фармацевтического препарата.

Лист ответа

Задача № _____

Стандартизация раствора NaOH: $V_{мер.колб.}$= _____ ; $V_{пип.}$= _____ ; C($H_2C_2O_4$)= _____

Объемы *NaOH, мл* : V_1 = _____; V_2 = _____ ; V_3 = _____ ; Среднее: V= _____

Титрование аликвоты задачи АК: $V_{мер.колб.}$= _____ ; $V_{пип.}$= _____ ; C(*NaOH*) = _____

Объемы *NaOH, мл*: V_1 = _____; V_2 = _____ ; V_3 = _____ ; Среднее: V= _____

10 (5+5) баллов.

1. Приведите уравнения всех химических реакций (молекулярные, ионные), протекающие в ходе стандартизации титранта *NaOH* (а) и определения *АК* в задаче (б) в присутствии индикатора фенолфталеина (pT=9). Укажите факторы эквивалентности ($f_э$) веществ, участвующих в данных реакциях.

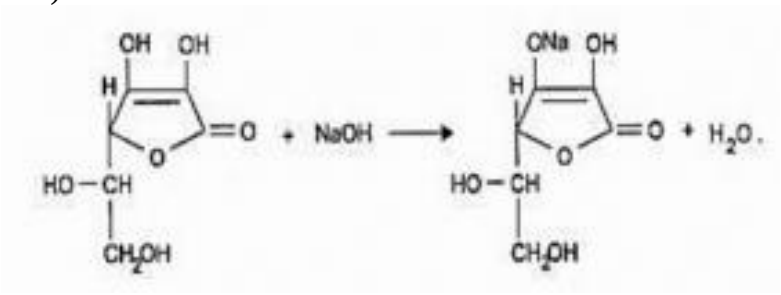
а)

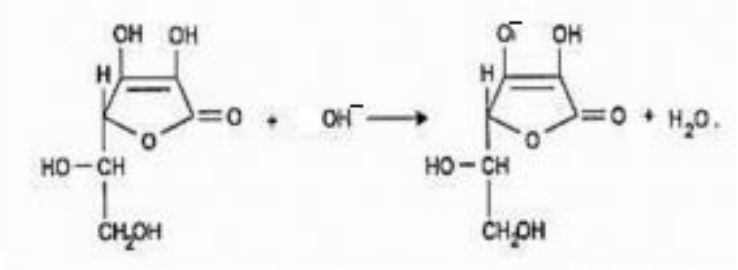
$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$ (мол.урав.)

$H_2C_2O_4 + 2OH^- = C_2O_4^{2-} + 2H_2O$ (ион.урав.)

$f_э^{щ.к.} = 1/2$; $f_э^{NaOH} = 1$.

б)





$f_э^{АК}$=1; $f_э^{NaOH}$ = 1.

4 б.
(2+2)

---

2. Каковы условия, при которых наблюдается скачок *pH* на кривой титрования многоосновных кислот? Почему двухосновную щавелевую кислоту нельзя оттитровать щелочью по первой ступени?

1) $\Delta pK_a \geq 4$; 2) $C_{кис} \cdot K_a \geq 10^{-8}$;

Для $H_2C_2O_4$: $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{5{,}6 \cdot 10^{-3}}{5{,}9 \cdot 10^{-5}} \approx 10^2 < 10^4$

$\Delta pK \approx 2 < 4$, поэтому щавелевую кислоту нельзя оттитровать щелоччью по 1-ступени.

2 б.

3. Приведите брутто формулу аскорбиновой кислоты. Почему ее нельзя оттитровать щелочью по второй ступени?

1) Брутто-формула *АК*: $C_6H_8O_6$

2) Для *АК*: а) $\frac{К_{а1}}{К_{а2}} = \frac{7\cdot10^{-5}}{2\cdot10^{-12}} \approx 3{,}5\cdot10^{7} > 10^{4}$,
но $С_{АК}\cdot К_{а2} = 0{,}1\cdot2\cdot10^{-12} = 2\cdot10^{-13} << 10^{-8}$,
т.е. $\Delta pK >> 4$, а $К_{а2} = 2\cdot10^{-12}$ очень маленькая, поэтому *АК* титруется только по 1-ступени.

2 б.

4. Укажите состав раствора и рассчитайте значения *pH* в точках эквивалентности при: стандартизации *NaOH* (а) и при титровании *АК* 0,1 М раствором *NaOH* (б). Обоснуйте выбор индикатора «фенолфталеин» (pT=9) для данных титровании.

Для $H_2C_2O_4$: $K_{a,1}$=5,6*10^{-3} и $K_{a,2}$=5,9*10^{-5}); *АК*: $K_{a,1}$=6,8*10^{-5} и $K_{a,2}$=2,1*10^{-12}

а) Для щавелевой кислоты в экв.точке титрования:

0,1М

$Na_2C_2O_4$: $C_2O_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow HC_2O_4^- + OH^-$

$[H^+]_{э.т.т.} = \frac{К_w}{\sqrt{К_в^{C_2O_4^{2-}} \cdot С_{C_2O_4^{2-}}}}$; $К_{в_1}^{C_2O_4^{2-}} = \frac{К_w}{К_{а2}} = \frac{10^{-14}}{6\cdot10^{-5}} = 1{,}7\cdot10^{-10}$;

$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{1{,}7\cdot10^{-10}\cdot10^{-1}}} = \frac{10^{-14}}{4\cdot10^{-6}} = 2{,}5\cdot10^{-9}$ М

$pH \approx 8{,}60 \approx (pT_{ф\text{-}ф} = 9)$

2 б.

б) Для *АК* в экв.точке титрования:

$[H^+] \approx \sqrt{K_{a1}\cdot K_{a2}} = \sqrt{7\cdot10^{-5}\cdot2\cdot10^{-12}} = \sqrt{1{,}4\cdot10^{-16}} = 1{,}2\cdot10^{-8}$М

$pH \approx 7{,}93 \approx 8$ $(pT_{ф\text{-}ф} = 9)$

Значения $pH_{э.т.}$ близки к показателю титрования индикатора «фенолфталеин» (pT=9).

2 б.

5. Какими другими химическими методами можно количественно определить аскорбиновую кислоту? Приведите соответствующие реакции.

1) Иодиметрия (титрант – I_2)

$C_6H_8O_6 + I_2 = C_6H_6O_6 + 2HI$

$(C_6H_8O_6 - 2e^- \rightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+$

$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-)$

2) Иодатометрия (титрант – KIO_3):

$3C_6H_8O_6 + KIO_3 = 3C_6H_6O_6 + KI + 3H_2O$

$2\,KIO_3 + 10KI + 12HCl = 6H_2O + 6I_2 + 12KCl$ (экв.т.т.)

2 б.

---

6. Расчет концентрации раствора *NaOH* (а) *и* содержания *АК* (в граммах) в исходной задаче (б):

а)

$С_э^{щ.к.}\cdot V_{al}^{щ.к.} = С_{NaOH}\cdot\bar{V}_{NaOH}$; $С_э^{щ.к.} = \frac{С_{NaOH}\cdot\bar{V}_{NaOH}}{V_{al}^{щ.к.}}$

2 б.

б)

$m(AK) = \frac{С_{NaOH}\cdot\bar{V}_{NaOH}\cdot M_э^{АК}\cdot V_{М.К.}}{1000\cdot V_{пип}}$;

$f_э^{AK}$=1; $M_э^{АК} = M_r^{AK}$

4 б.

Всего:

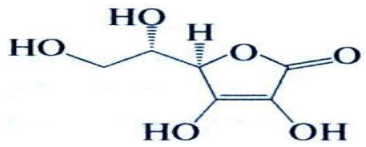
Члены жюри:

10 сыныпқа арналған РХО-2024 тәжрибелік турының тапсырмасы.
Павлодар қаласы.

Фармацевтикалық препараттағы аскорбин қышқылы (*АҚ*) мөлшерін қышқыл-негіздік титрлеу әдісімен анықтау

(Жұмысты орындау уақыты 3 сағат). ***Барлығы 30 балл***

Аскорбин қышқылы (С дәрумені) суда жақсы ериді (100 мл суда 33,3 г).



Бұл екі негізді қышқыл, оның қышқылдық константалары: $K_{a,1}$=6,8*10^{-5} , $K_{a,2}$ = 2,1*10^{-12}. Фармацевтикалық препараттардың сапасын бақылау мақсатында ондағы аскорбин қышқылының мөлшері әр түрлі әдістермен анықталады, солардың бірі - фенолфталеин индикаторы (pT=9) қатысуымен жүргізілетін қышқылды-негіздік титрлеу әдісі.

Реагенттер мен жабдықтар

Аскорбин қышқылы (*АҚ*), фармацевтикалық препарат ерітіндісі.
Натрий гидроксиді ерітіндісі, *NaOH*.
Қымыздық қышқылының стандартты ерітіндісі, С(1/2 $H_2C_2O_4$*2H_2O)
Фенолфталеин индикаторы, 60% этанолдағы 0,1% ерітіндісі.
Өлшеуіш колба 100,0 мл; пипетка 10,00 не 15,00 мл; бюретка 20,00 не 25,00 мл; титрлеуге арналған конусты колбалар 250-300 мл; құйғыш.

Жұмыстың негізгі кезеңдері

1) натрий гидроксиді ерітіндісін қымыздық қышқылы бойынша стандарттау;
2) есептегі аскорбин қышқылы мөлшерін анықтау;

Жұмысты орындау

1. ***Натрий гидроксиді ерітіндісін қымыздық қышқылы бойынша стандарттау.***

NaOH ерітіндісін стандарттау үшін бастапқы стандарт ретінде қымыздық қышқылының ($H_2C_2O_4$*2H_2O, фиксаналдан дайындалған) ерітіндісі қолданылады. Қымыздық қышқылының қышқылдық диссоциациялану константалары: $K_{a,1}$=5,6 *10^{-3} және $K_{a,2}$=5,9*10^{-5}.

Жұмыс әдістемесі. Бюретка титранттың аз мөлшерімен (~5-10 мл) бірнеше рет шайқалады. Содан кейін, бюретка стандартты NaOH ерітіндісімен толтырылады. Қымыздық қышқылының стандартты ерітіндісінің аликвотты бөлігі пипетка көмегімен титрлеуге арналған конустық колбаға көшіріледі. Оған □20 мл дистилденген су, 1-2 тамшы фенолфталеин индикаторы қосылады. Алынған ерітінді бюреткадан *NaOH* ерітіндісімен □30 секунд ішінде жойылмайтын бозғылт қызғылт түс пайда болғанға дейін титрленеді.

Назар аударыңыз! Бастапқыда ерітінді қарқынды араластырылмай, титрлеу тез жүргізіледі, ал титрлеудің соңында титрант ерітіндісі бір-бір тамшыдан қосылады.

Титрант көлемі (*V*, мл) өлшеніп, жауап парағына жазылады. Титрлеу жақсы қайталанылатын нәтижелер алынғанша бірнеше рет жүргізіледі. Сілті ерітіндісінің концентрациясы есептелінеді.

2. Аскорбин қышқылын анықтау.

Өлшеуіш колбадағы (100,0 мл) аскорбин қышқылының анализденетін ерітіндісі колба белгісіне дейін дистилденген сумен сұйылтылып, мұқият араластырылады. Есеп ерітіндісінің аликвотты бөлігі пипетка көмегімен титрлеуге арналған колбаға көшіріледі және оған 1-2 тамшы фенолфталеин индикаторы қосылады. Ерітінді бюреткадан *NaOH* ерітіндісімен □30 секунд ішінде жойылмайтын тұрақты бозғылт қызғылт түс пайда болғанша титрленеді. Титрант көлемі (*V*, мл) өлшеніп, жауап парағына жазылады. Титрлеу жақсы қайталанылатын нәтижелер алынғанша бірнеше рет жүргізіледі.

Титрлеу нәтижелері бойынша бастапқы фармацевтикалық препарат ерітіндісіндегі *АҚ-ның* массасы (граммен) есептелінеді.

Жауап беру парағы

Есеп № _____

NaOH ерітіндісін стандарттау: $V_{пип.}$ = _____ ; C(1/2 $H_2C_2O_4$*2H_2O) = _____

NaOH көлемі, мл: V_1 = _____; V_2 = _____ ; V_3 = _____ ; *Орташа: V*= _____

АҚ ерітіндісін титрлеу: $V_{өлш.колб.}$= _____ ; $V_{пип.}$= _____ ; C(*NaOH*) = _____

NaOH көлемі, мл: V_1 = _____; V_2 = _____ ; V_3 = _____ ; *Орташа: V*= _____

10 (5+5) балл

1. *NaOH* ерітіндісін стандарттау (а) және *АҚ* ерітіндісін фенолфталеин индикаторын қолданып титрлеу (б) барысында жүретін барлық химиялық реакциялардың теңдеулерін (молекулалық, иондық) келтіріңіз. Титрлеуге қатысатын заттардың эквиваленттік факторларын көрсетіңіз ($f_э$):

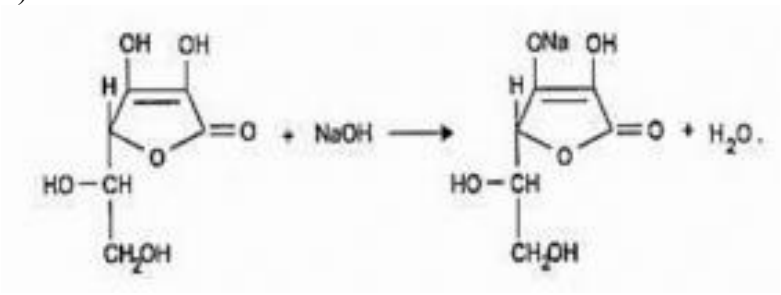
а)

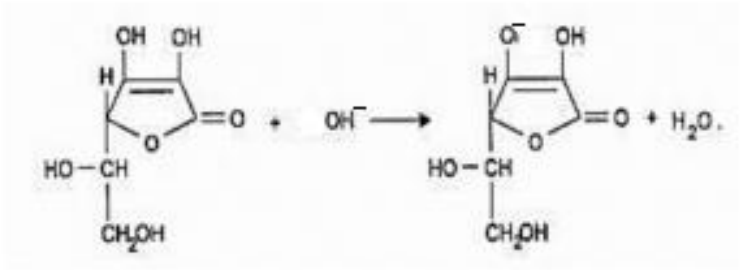
$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$ (мол.)

$H_2C_2O_4 + 2OH^- = C_2O_4^{2-} + 2H_2O$ (ион.)

$f_э^{к.к.} = 1/2$; $f_э^{NaOH} = 1$.

б)





$f_э^{АК}$=1; $f_э^{NaOH} = 1$.

4 б.
(2+2)

---

2. Көп негізді қышқылдардың титрлеу қисығында *pH* секірісі болатын жағдайлар қандай? Неліктен екі негізді қымыздық қышқылын бірінші саты бойынша сілтімен титрлеу мүмкін емес?

3) $\Delta pK_a \geq 4$; 2) $C_{қыш.} \cdot K_{a,n} \geq 10^{-8}$;

$H_2C_2O_4$ үшін: $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{5{,}6 \cdot 10^{-3}}{5{,}9 \cdot 10^{-5}} \approx 10^2 < 10^4$

$\Delta pK = 2 < 4$, сондықтан қымыздық қышқылын сілтімен 1-саты бойынша титрлеу мүмкін емес.

2 б.

3. Аскорбин қышқылының брутто формуласын келтіріңіз. Неліктен оны екінші саты бойынша сілтімен титрлеп анықтау мүмкін емес?

1) Брутто-формула *АҚ*: $C_6H_8O_6$

2) *АҚ* үшін: а) $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{7 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-12}} \approx 3{,}5 \cdot 10^7 > 10^4$,

бірақ $C_{АҚ} \cdot K_{a,2} = 0{,}1 \cdot 2 \cdot 10^{-12} = 2 \cdot 10^{-13} << 10^{-8}$,
яғни ΔpK>> 4, бірақ $K_{a,2} = 2 \cdot 10^{-12}$ өте кішкентай, сондықтан *АҚ* сілтімен тек 1-саты бойынша ғана титрленеді.

2 б.

4. *NaOH* ерітіндісін стандарттау (а) және *АҚ* ерітіндісін *NaOH* ерітіндісімен титрлеудің (б) эквиваленттік нүктелеріндегі ерітінді құрамын көрсетіңіз және *pH* мәндерін есептеңіз. Көрсетілген титрлеулер үшін "фенолфталеин" индикаторын (pT=9) таңдауды негіздеңіз.
$H_2C_2O_4$ үшін: $K_{a,1}$=5,6*10^{-3} және $K_{a,2}$=5,9*10^{-5}); *АҚ* үшін: $K_{a,1}$=6,8*10^{-5} және $K_{a,2}$=2,1*10^{-12}.

а) Қымыздық қышқылы үшін: т.э.н.-де :
0,1М
$Na_2C_2O_4$: $C_2O_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow HC_2O_4^- + OH^-$

$[H^+]_{э.т.т.} = \frac{K_w}{\sqrt{K_в^{C_2O_4^{2-}} \cdot C_{C_2O_4^{2-}}}}$; $K_{в_1}^{C_2O_4^{2-}} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{6 \cdot 10^{-5}} = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$;

$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}}} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-6}} = 2{,}5 \cdot 10^{-9}$ М

pH ≈ 8,60 ≈ ($pT_{ф\text{-}ф}$ = 9)

2 б.

б) *АҚ* үшін т.э.н.-де :
$[H^+] \approx \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{7 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-12}} = \sqrt{1{,}4 \cdot 10^{-16}} = 1{,}2 \cdot 10^{-8}$ М
pH ≈ 7,93 ≈ 8 ($pT_{ф\text{-}ф}$ = 9)
Яғни, $pH_{э.н.}$ мәндері фенолфталеин индикаторының титрлеу көрсеткішіне (pT=9) сәйкес.

2 б.

5. Аскорбин қышқылын сандық анықтау үшін тағы қандай химиялық әдістер қолданылады? Тиісті реакцияларды келтіріңіз.

1) Иодиметрия (титрант – I_2)
$C_6H_8O_6 + I_2 = C_6H_6O_6 + 2HI$
($C_6H_8O_6 - 2e^- \rightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+$
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$)
4) Иодатометрия (титрант – KIO_3):
$3C_6H_8O_6 + KIO_3 = 3C_6H_6O_6 + KI + 3H_2O$
$2\ KIO_3 + 10KI + 12HCl = 6H_2O + 6I_2 + 12KCl$ (э.н.)

2 б.

---

6. *NaOH* ерітіндісі концентрациясын (а) және берілген есептегі *АҚ* мөлшерін (*грамм*) (б) есептеу:

а)
$C_э^{қ.қ.} \cdot V_{al}^{қ.қ.} = C_{NaOH} \cdot \bar{V}_{NaOH}$; $C_э^{қ.қ.} = \frac{C_{NaOH} \cdot \bar{V}_{NaOH}}{V_{al}^{қ.қ.}}$

2 б.

б)
$m(АҚ) = \frac{C_{NaOH} \cdot \bar{V}_{NaOH} \cdot M_э^{АҚ} \cdot V_{Ө.К.}}{1000 \cdot V_{пип}}$;

$f_э^{АҚ}$=1; $M_э^{АҚ} = M_r^{АҚ}$

4 б.

Барлығы:
Жюри мүшелері: