

Задача №7

По щам!

Команда
«Карбораны»

Условие задачи

Существует мнение, что **в металлической посуде** вредно готовить и хранить **кислую еду**, например, капустные щи. В истории человечества встречались медные, оловянные, латунные, алюминиевые и чугунные кастрюли.

Какие **химические процессы** с участием указанных материалов могут протекать **при приготовлении и хранении щей?**

Как бы Вы предложили **проверить это экспериментально?**
Можно ли при этом для удобства эксперимента **заменить** щи какой-нибудь более **простой смесью?**

Цель: выявить, возможность химических процессов между металлами-материалами посуды и кислыми щами

Задачи:

- Определить, какие химические процессы с участием указанных материалов могут протекать при приготовлении и хранении щей
- Предложить более простую смесь, заменяющую щи
- Предложить экспериментальную методику проверки выявленных химических процессов

Ограничения

Состав материалов кастрюль определяется названием материала и не загрязнен дополнительными примесями:

1. Медь = чистая медь
2. Алюминий = чистый алюминий
3. Олово = чистое олово
4. Латунь = сплав соединений системы медь-цинк
5. Чугун = гетерофазная смесь железа и цементита

Классификация щей

- Полные (богатые)
- Зеленые
- Постные
- Рыбные
- Сборные
- Серые
- Суточные

Ограничения

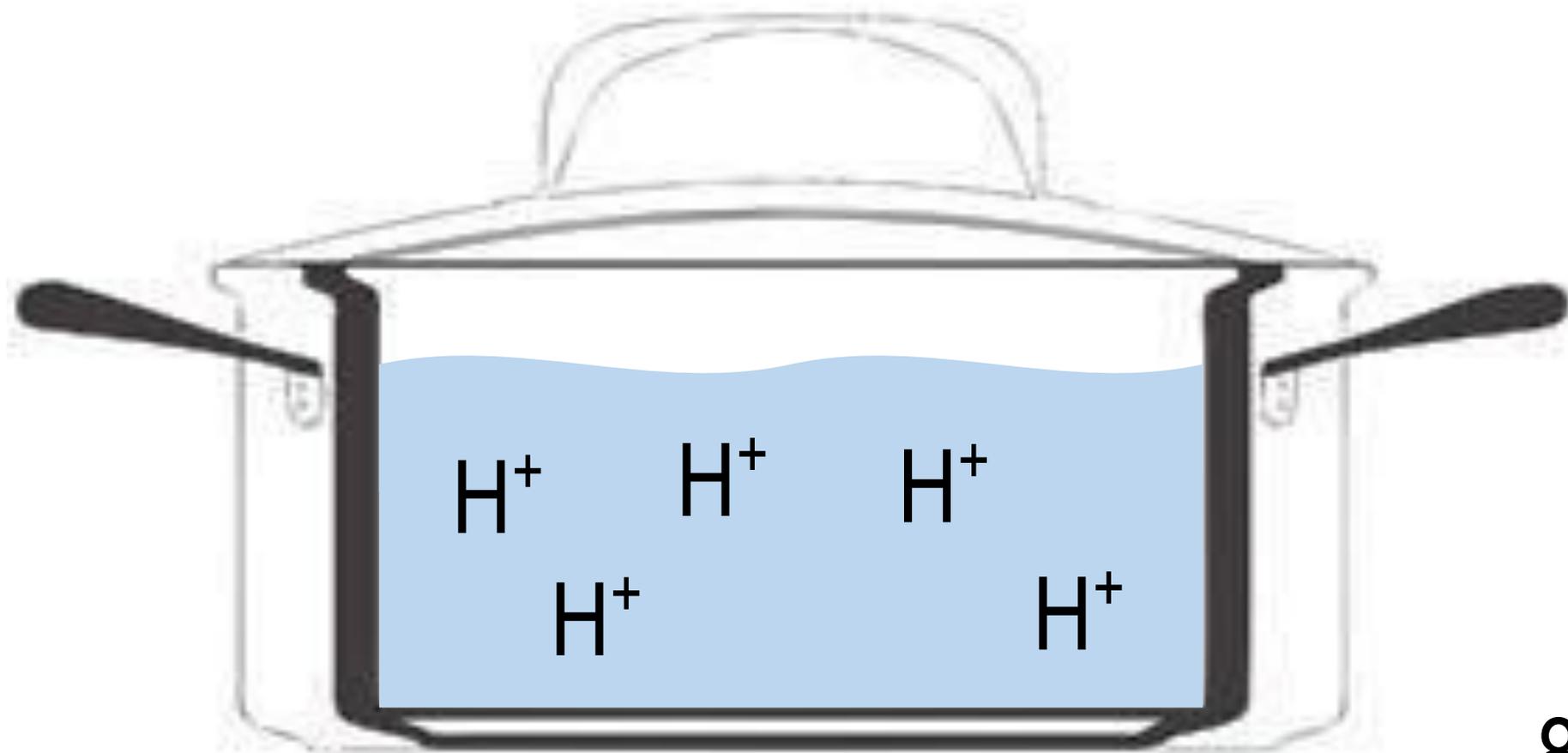
Щи — это заправочный многокомпонентный суп.

В полный набор продуктов для щей входят следующие компоненты:

- Капуста (свежая или квашеная) ↔ щавель/крапива/репа
- Мясо (реже рыба)
- Коренья (например, морковь, петрушка)
- Пряности (лук, сельдерей, чеснок, укроп, перец, лавровый лист)
- Кислая заправка (капустный рассол, сметана, яблоки)

Теоретическая
часть решения
задачи

Модельная смесь №1



Обоснование выбора модельной смеси

- Щи = гетерогенная смесь, состоящая из водной фазы и органосодержащих фаз и объектов.
- В водной и органосодержащей фазах и объектах присутствует множество кислот с разными $K_{\text{дис}}$.
- Распределение ионов H^+ между фазами и объектами управляется «коэффициентом распределения».
- **Мы выбираем водную фазу с р-ром кислот**, так как металлы могут переходить в щи в составе заряженных ионов и накапливаться в полярном растворителе.

Чем определяется рН модельной смеси?

$$K_a = \frac{[H_3O^+][X^-]}{[HX]}$$

$$[H_3O^+] = [X^-] + [A^-]$$

$$C_{HX} = [HX] + [X^-]$$

$$C_{HA} = [A^-]$$

[HX] – слабая к-та

[HA] – сильная к-та

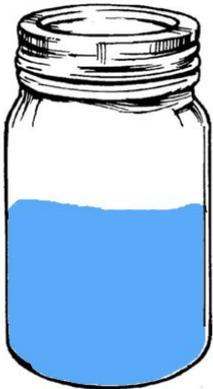
$$[H_3O^+] = \frac{C_{HA} + K_a}{2} + \sqrt{\frac{(C_{HA} - K_a)^2}{4} + K_a(C_{HA} + C_{HX})}$$

рН щей = рН модельной смеси.
Какой он?

Стандартные р-ры



рН=3



рН=4



рН=5



рН=6



Куда пропала часть кастрюли?

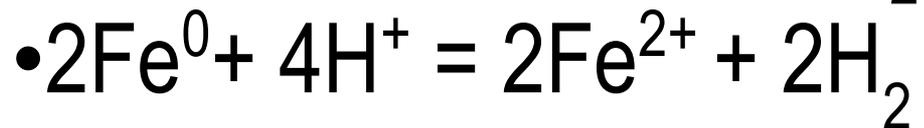
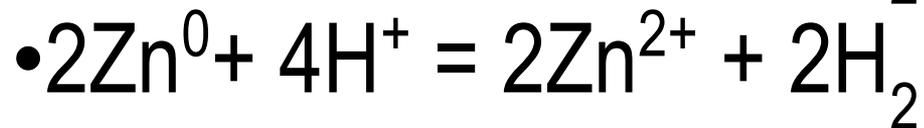
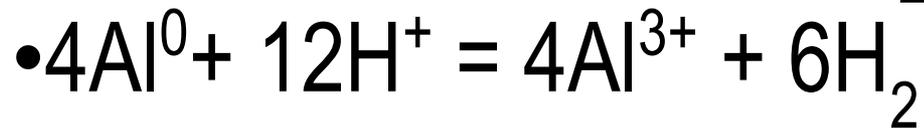
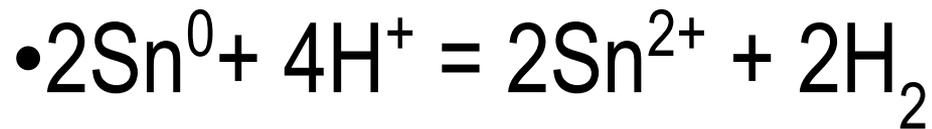
Процесс № 1. Окисление металла

(окислитель – кислород)

- $2\text{Cu}^0 + 4\text{H}^+ + \text{O}_{2(\text{p-p})} = 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Sn}^0 + 4\text{H}^+ + \text{O}_{2(\text{p-p})} = 2\text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Zn}^0 + 4\text{H}^+ + \text{O}_{2(\text{p-p})} = 2\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{Al}^0 + 12\text{H}^+ + 3\text{O}_{2(\text{p-p})} = 4\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{Fe}^0 + 12\text{H}^+ + 3\text{O}_{2(\text{p-p})} = 4\text{Fe}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{Fe}_3\text{C} + 12\text{H}^+ + 3\text{O}_{2(\text{p-p})} = 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{C} + 6\text{H}_2\text{O}$

Куда пропала часть кастрюли?

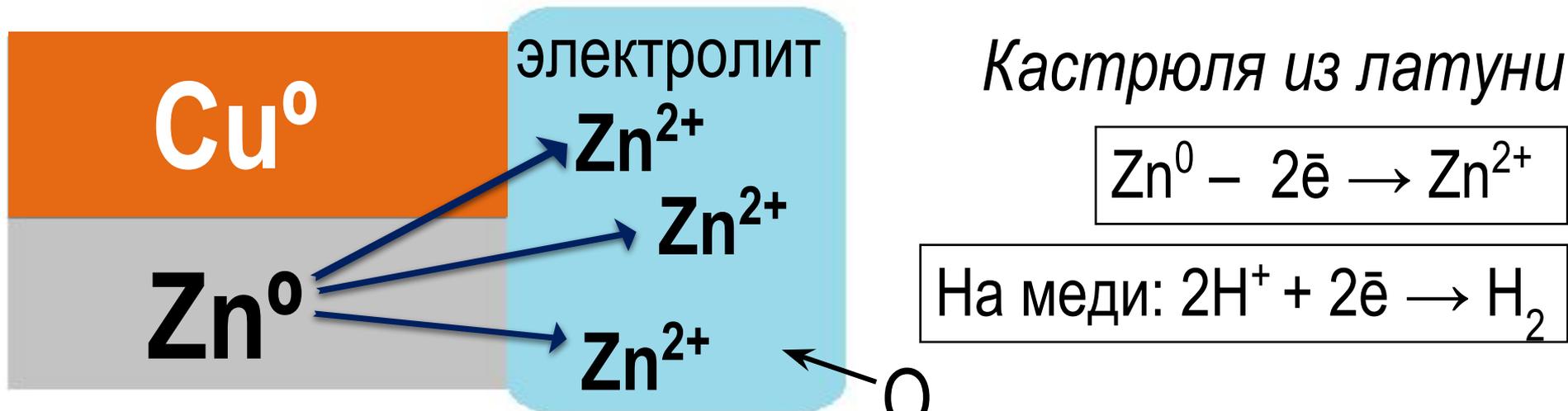
Процесс № 1. Окисление металла
(окислитель – катионы водорода)



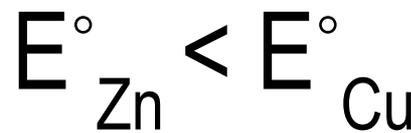
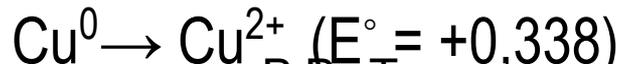
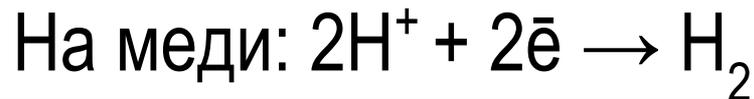
Куда пропала часть кастрюли?

Процесс №2.

Электрохимическая коррозия



Кастрюля из латуни



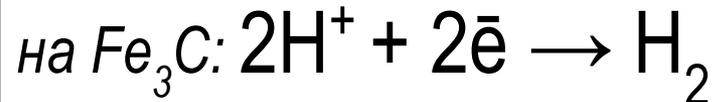
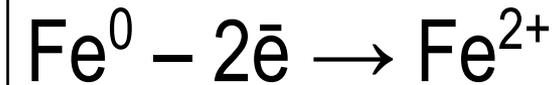
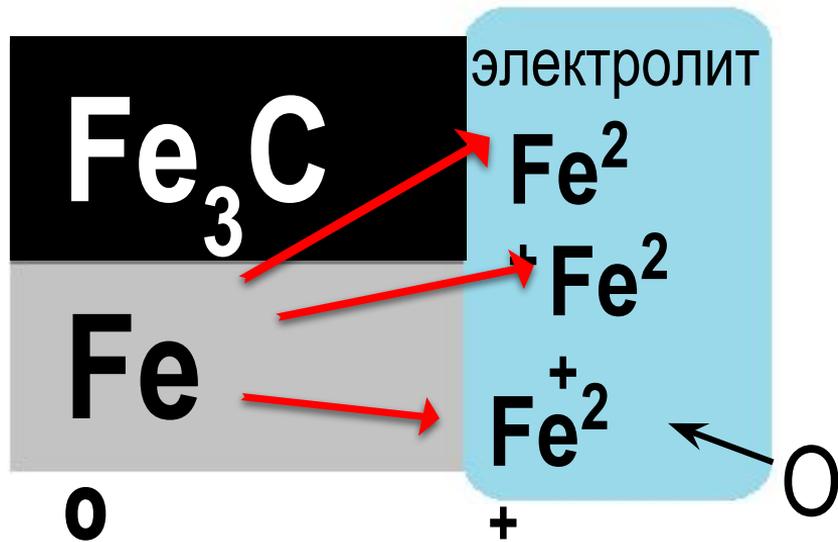
Скорчеллетти В.В., Теоретические основы коррозии металлов, Л.: Химия, 1973.- 264с.

Куда пропала часть кастрюли?

Процесс №2.

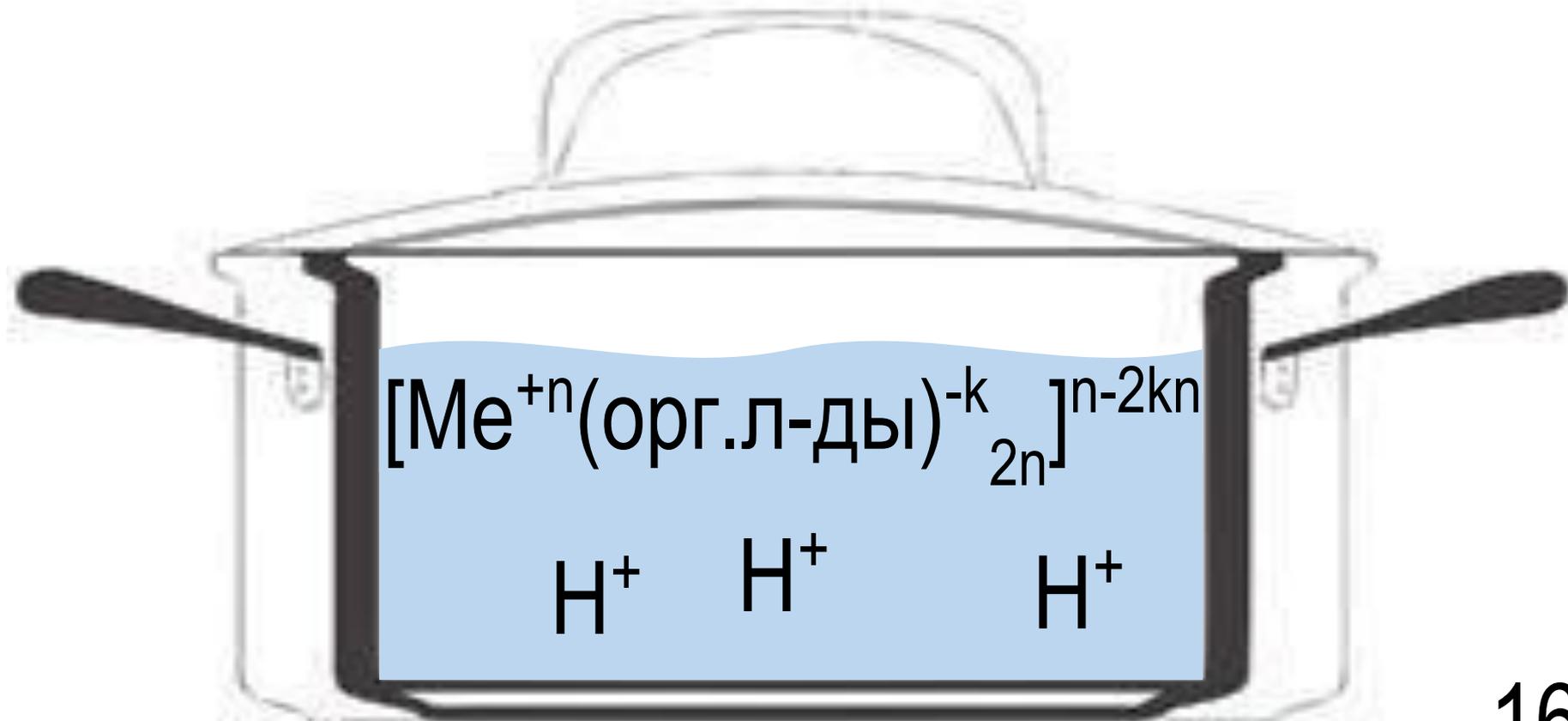
Электрохимическая коррозия

Кастрюля из чугуна



$$E^\circ_{Fe} < E^\circ_{Fe_3C}$$

Модельная смесь №2



Обоснование выбора модельной смеси

- Ионы металлов в водном растворе могут связываться координационные соединения – комплексы
- Мы выбираем водную фазу с р-ром кислот и органическими лигандами.
- Остальные аргументы такие же, как и при выборе модельной смеси №1

Органические лиганды



- аминокислоты

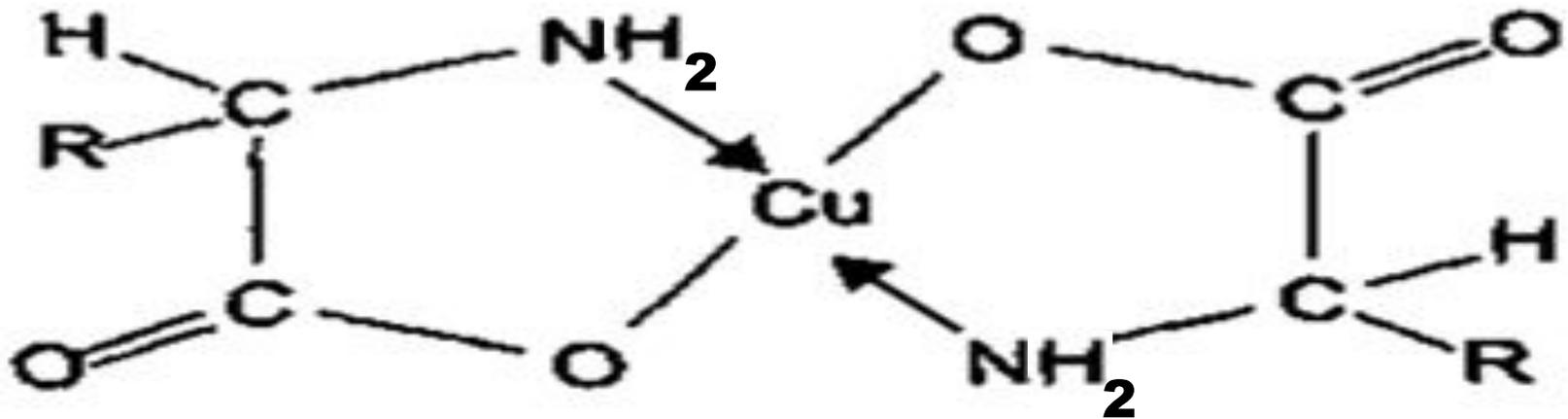


- аминокислоты
- оксалаты
- глицерин



- аминокислоты

Что происходит с аминокислотами



Методика экспериментальной проверки

Часть 1. Создание исследуемого раствора

- создать в стеклянной или эмалированной посуде модельную смесь фиксированного объёма с фиксированным $\text{pH} \in [3;6]$ с помощью летучей кислоты (создание модельной смеси №1)
- добавить в раствор избыточную концентрацию летучего или разлагающегося без твердых остатков вещества – источника одного из лигандов (создание модельной смеси №2)
- померить электропроводность раствора
- создать одинаковые модельные смеси для каждого материала
- поместить в каждую модельную смесь кусочек исследуемого материала определенной площади
- кипятить (и настаивать) систему с обратным холодильником, имитируя процесс варки (и хранения) щей, определенное время

Методика экспериментальной проверки

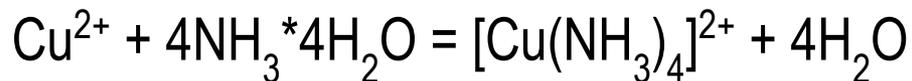
Часть 2. Исследование полученного раствора

- измерение электропроводности и сравнение с электропроводностью исходной модельной смеси (ожидаем уменьшение электропроводности из-за роста pH)
- концентрирование раствора под вакуумом и сравнение его цвета с цветом исходной модельной смеси (ожидаем изменение окраски раствора с прозрачного на цветной, так как координационные соединения часто цветные)
- Выпаривание раствора и прокаливание (ожидаем наличие твердого остатка, подтверждающего наличие ионов в модельном растворе)
- концентрирование растворов под вакуумом и проведение качественных реакций на соответствующие ионы металлов

Методика экспериментальной проверки

Часть 3. Справочный материал по качественным реакциям

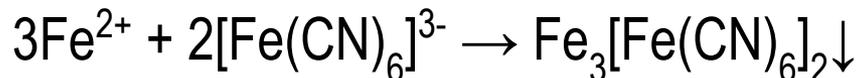
- на медь



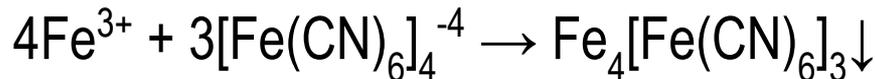
При добавлении раствора аммиака раствор приобретает ярко-синюю окраску

- на железо

Образование осадка синего цвета:



качественная реакция на соли железа (II) — с красной кровяной солью с образованием турнбулевой сини

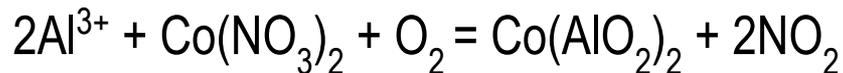


качественная реакция на соли железа (III) — с желтой кровяной солью с образованием берлинской лазури

Методика экспериментальной проверки

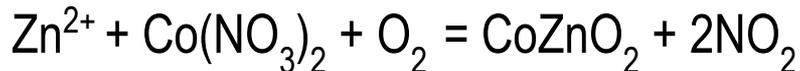
Часть 3. Справочный материал по качественным реакциям

- на алюминий



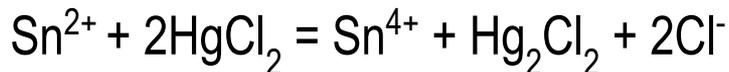
Образование Тенаровой сини - смешанного оксида алюминия и кобальта синего цвета при нагревании

- на цинк

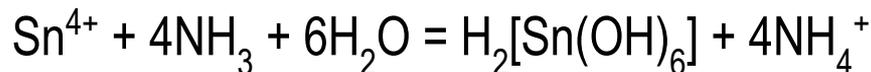


Образование зеленого осадка – смешанного оксида кобальта и цинка (Зелень Ринмана) при нагревании

- на олово



При гидролизе в присутствии аммиака растворов солей олова (IV) образуется белый осадок – α-оловянная кислота



Экспериментальная
часть решения
задачи

ЕЁ НЕТ! Почему?

Потому что она нецелесообразна!

- по данным модельным смесям сделать КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ выводы о протекающих в щаж процесса НЕ ВОЗМОЖНО, а качественные выводы не подвергаются сомнению
- конечный состав модельного раствора = $f(T, t, S \text{ поверхности металла, качества поверхности металла, } S \text{ поверхности границы раздела модельный р-р – воздух, источник лигандов})$
- бытовые соображения подтверждают, что расход материала кастрюли при многолетнем ее использовании не заметен

Выводы:

I. При приготовлении и хранении щей протекают следующие процессы:

1. окисление металла и переход его в жидкую фазу в следствие:

- электрохимической коррозии
- окисления кислородом воздуха
- окисления ионами H^+

2. Комплексообразование

Выводы:

- II. Предложены две модельные смеси
- III. Предложена методика экспериментальной проверки
- IV. Обоснована нецелесообразность проведения самого эксперимента

1. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Классификация аминокислот // Биологическая химия. — 3-е изд., перераб. и доп..-М.: Медицина, 1998. — 704 с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. — М.: Высшая школа, 2003. — 743 с.
3. Дятлова Н. М., Телкина В. Я, Попов К. И. – Комплексоны и комплексонаты металлов.-М.: Химия, 1988. — 544 с.
4. Залкин В.М.//Журнал физической химии. 1972.Т.46. №1.С.8-10.
5. Киселев Ю. М. – Химия координационных соединений. — М.: Интеграл-Пресс, 2008. — 728 с.
6. Ляликов Ю.С., Кличко Ю.А. Теоретические основы современного качественного анализа. М.: «Химия», 1978, 312с.
7. Михайлов В.А., Сорокина О.В., Савинкина Е.В., Давыдова М.Н.; под ред. Академика РАН А.Ю. Цивадзе. – Химическое равновесие. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 197с.
8. Похлебкин В.В. Большая кулинарная книга. М.:«Эксмо» - 2014, - 992с.
9. Скорчеллетти В.В., Теоретические основы коррозии металлов, Л.: Химия, 1973,– 264с.
0. Славгородская М.В., Имсырова А.Ф., Сячинова Н.В. – Аналитическая химия. Методические указания к лабораторным практическим занятиям по качественному химическому анализу. – ВСГУТУ, Улан-Удэ, 2002 г.
1. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Глава 3.5 Физико-химические свойства // Аминокислоты, пептиды, белки. — Москва:Мир, 1985. — С. 356—363.
2. Яцимирский К. Б., Крисс Е.Е., Гвяздовская В. Л. Константы устойчивости комплексов металлов с библигандами. -К.: Наук. мнение, 1979. -228 с.
3. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементарорганических соединений. СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. 1276 с.
4. Bale C.W., Pelton A.D.// Metall. Trans. 1983. V.14. N 1-4. P.77-83.
5. Clark J.B., Richter P.W. //igh Ptessure Science and Technology:Proc.7-th Int. AIRAPT Conf., Le Creusot. 1979, Oxford: Pergamon Press, 1980. V. 1. P 363-371

Спасибо за внимание!

Ограничения (дубль 2)

- Будем считать это (из условия) – выявленными химическими процессами, а не вредность приготовления и хранения пищи

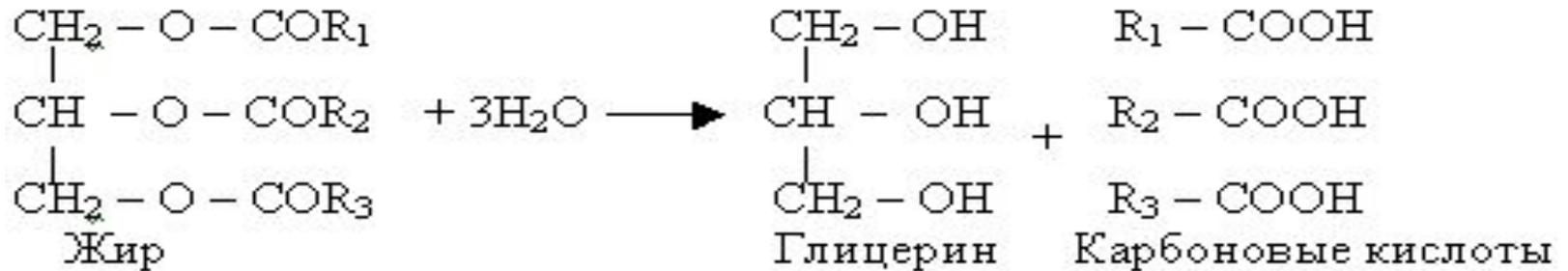
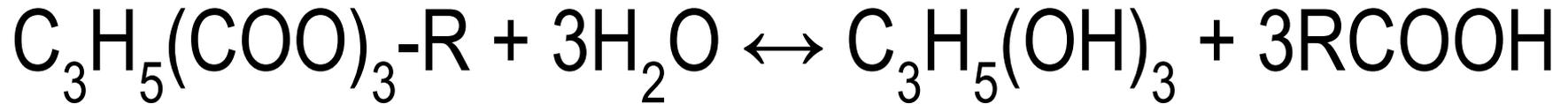
- пусть жидкость человек получает только из щей. В сутки необходимо потреблять 2 л.
- предположим, что количество металлов в щах = ПДК
- примем массу кастрюли, равной 500 г

Количество лет, за которые кастрюля полностью перейдет в раствор

- Алюминиевая: 1370
- Железная: 13700
- Медная: 685
- Оловянная: 343

- ПДК (алюминий) = 0,5 мг/л
- ПДК (железо) = 0,1 мг/л
- ПДК (медь) = 1 мг/л
- ПДК (олово) = 2 мг/л
- ПДК (цинк) = 1 мг/л

Гидролиз жиров



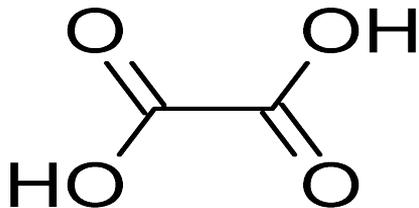
Кислоты щей

	$K_{\text{дис. (1 ступень)}}$	$K_{\text{дис. (2 ступень)}}$	Где содержится
Щавелевая	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	Щавель
Аскорбиновая	$7,94 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$	Петрушка
Сорбиновая	$1,62 \cdot 10^{-5}$		Квашеная капуста
Олеиновая	$1,5 \cdot 10^{-5}$		Свиной жир
Тартроновая	$5 \cdot 10^{-3}$		Капуста

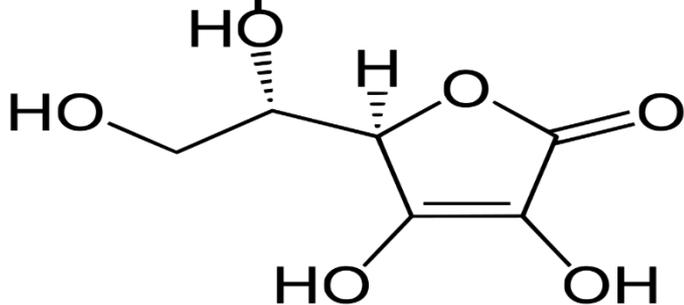
Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементарноорганических соединений. СПб.: АНО ЦПО «Мир» СПб., 2003. 1276 с.

Кислоты щей

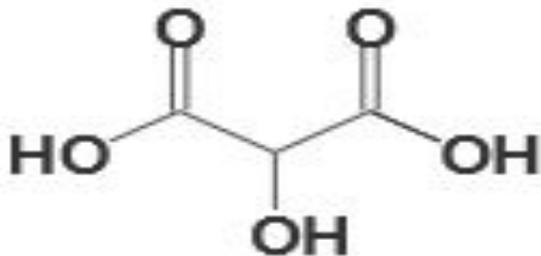
щавелевая



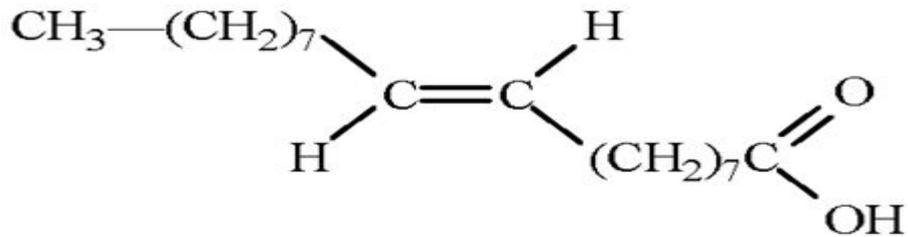
аскорбиновая



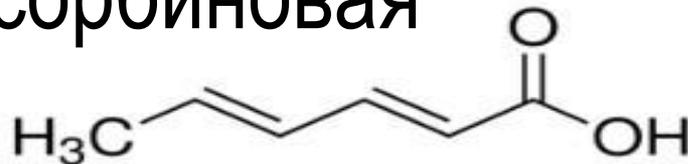
тарtratoвая



олеиновая



сорбиновая



КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ АМИНОКИСЛОТ

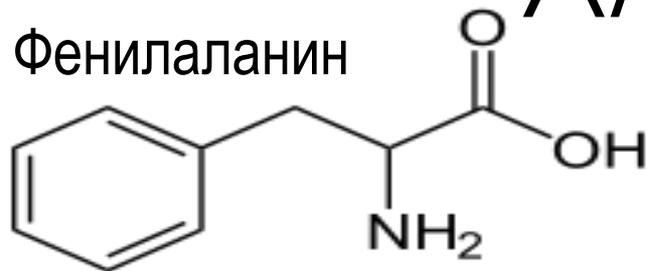
	$K_{\text{дис. (1 ступень)}}$	$K_{\text{дис. (2 ступень)}}$	$K_{\text{дис. (3 ступень)}}$
Фенилаланин	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-10}$	
Триптофан	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \cdot 10^{-10}$	
Гистедин	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-9}$
Аргинин	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,13 \cdot 10^{-10}$	$6,31 \cdot 10^{-14}$
Лизин	$6,31 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$5,23 \cdot 10^{-11}$
Треонин	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$7,59 \cdot 10^{-10}$	

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ АМИНОКИСЛОТ

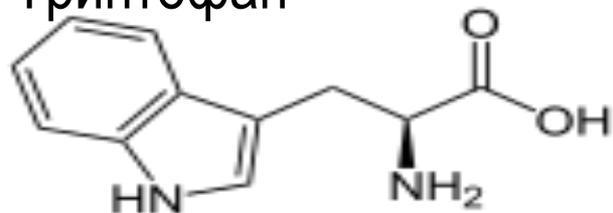
	$K_{\text{дис. (1 ступень)}}$	$K_{\text{дис. (2 ступень)}}$
Цистеин	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$4,68 \cdot 10^{-9}$
Валин	$4,79 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
Метионин	$5,25 \cdot 10^{-3}$	$6,17 \cdot 10^{-10}$
Пролин	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$
Глицин	$4,57 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-10}$
Глутамин	$6,76 \cdot 10^{-3}$	$7,41 \cdot 10^{-10}$
Глутаминовая к-та	$3,09 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-10}$

АМИНОКИСЛОТЫ

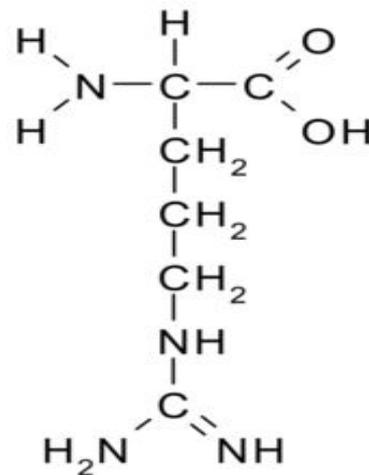
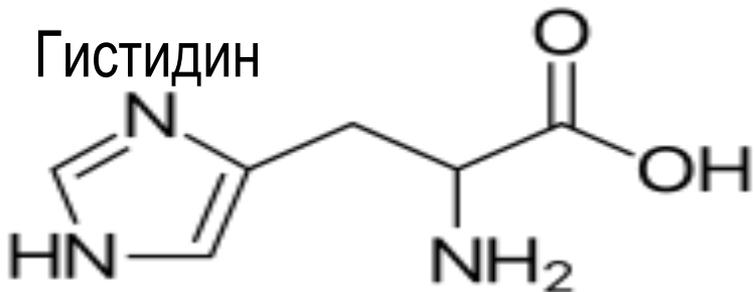
Фенилаланин



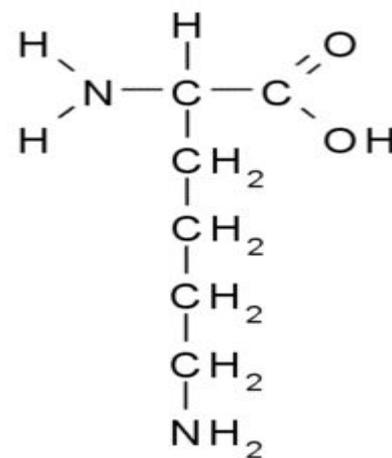
Триптофан



Гистидин



Аргинин



Лизин

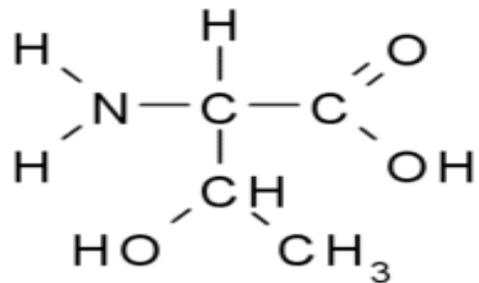
Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф.

Классификация аминокислот //

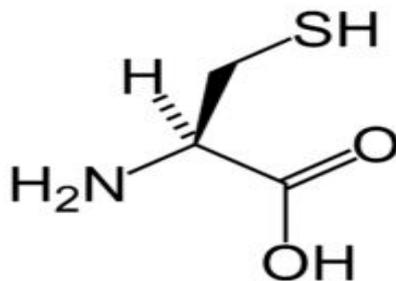
Биологическая химия. — 3-е изд., перераб.

и доп. — М.: Медицина, 1998. — 704 с.

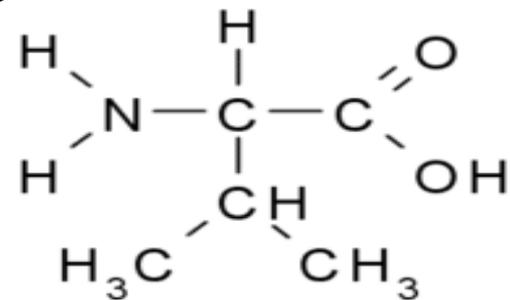
АМИНОКИСЛОТЫ



Треонин

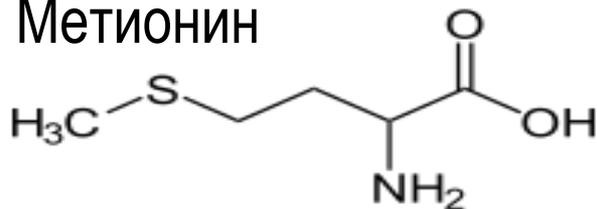


Цистеин

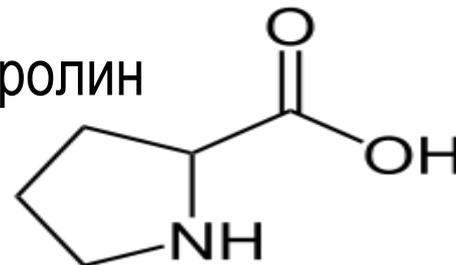


Валин

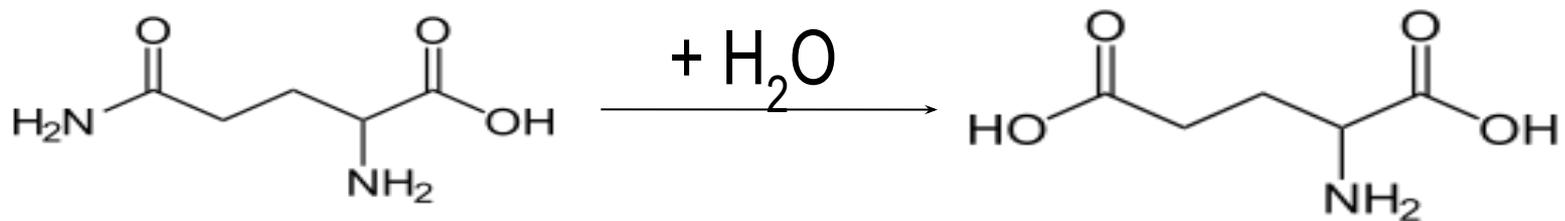
Метионин



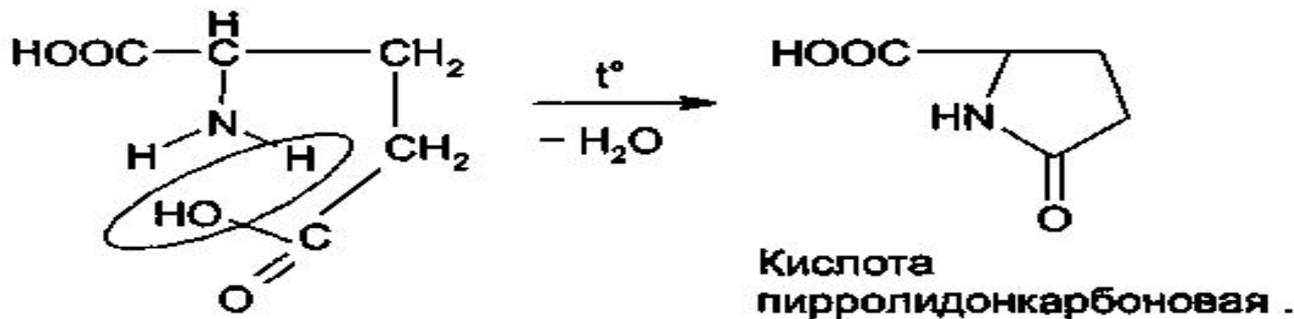
Пролин



Глутамин



Глутаминовая кислота



Глутаминовая кислота

Кислота
пирролидонкарбоновая .

Пространственное строение КОМПЛЕКСОВ

Координационное
число

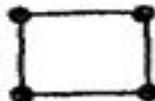
Геометрическая конфигурация

2



— линейная

4



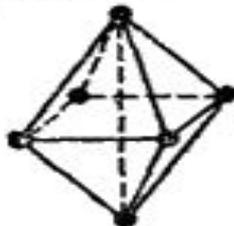
— плоская квадратная

4

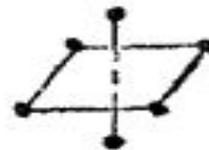


— тетраэдрическая

6



— октаэдрическая, схематиче-
ски изображаемая так:



Процесс №3. Образование координационных соединений

Координационные числа металлов:

- Al: 4; 6;
- Zn: 4; 6
- Sn: 4; 6;
- Cu: 2; 4; 6;
- Fe: 6

Диаграмма состояния Cu-Zn

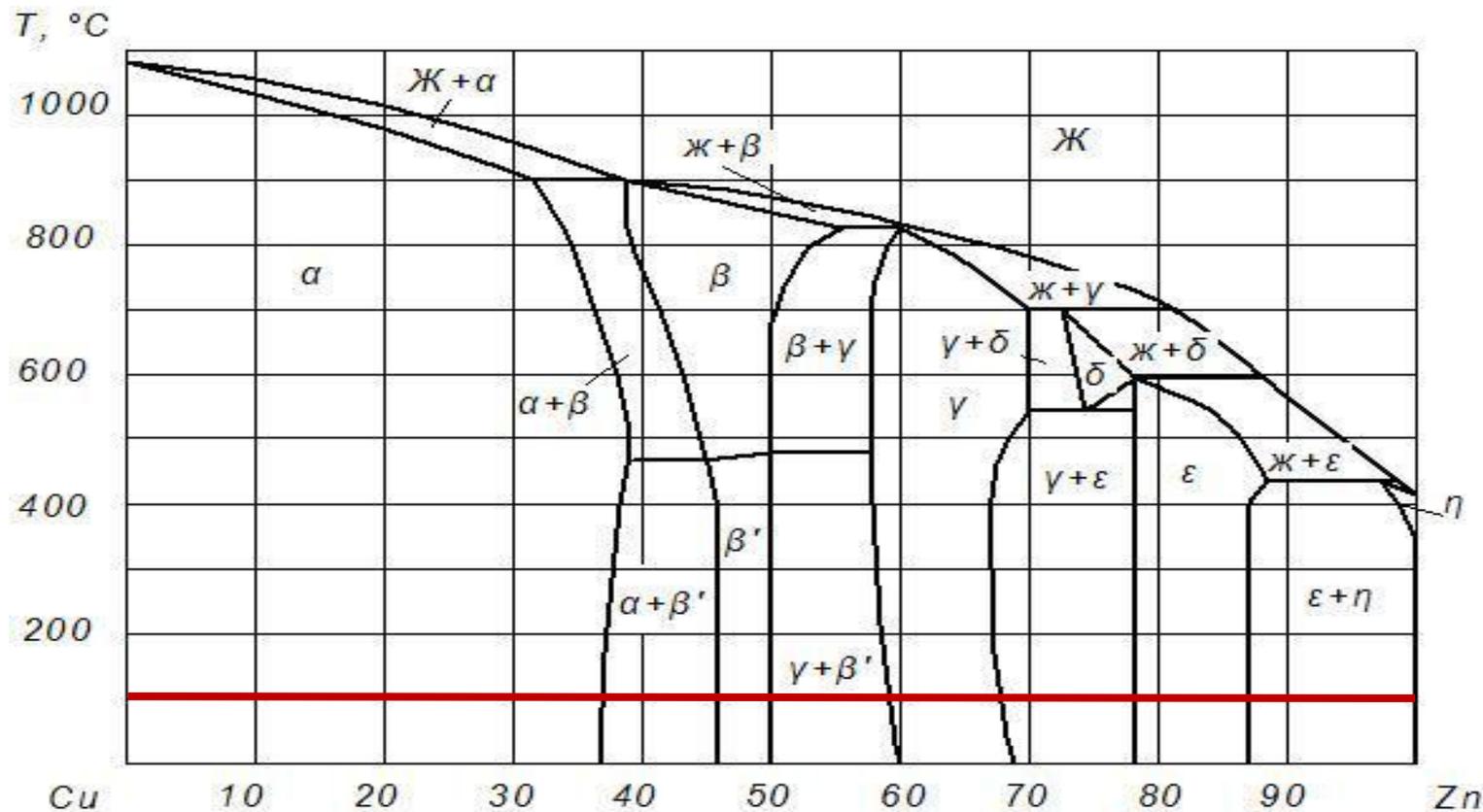


Диаграмма состояния Fe-Fe₃C

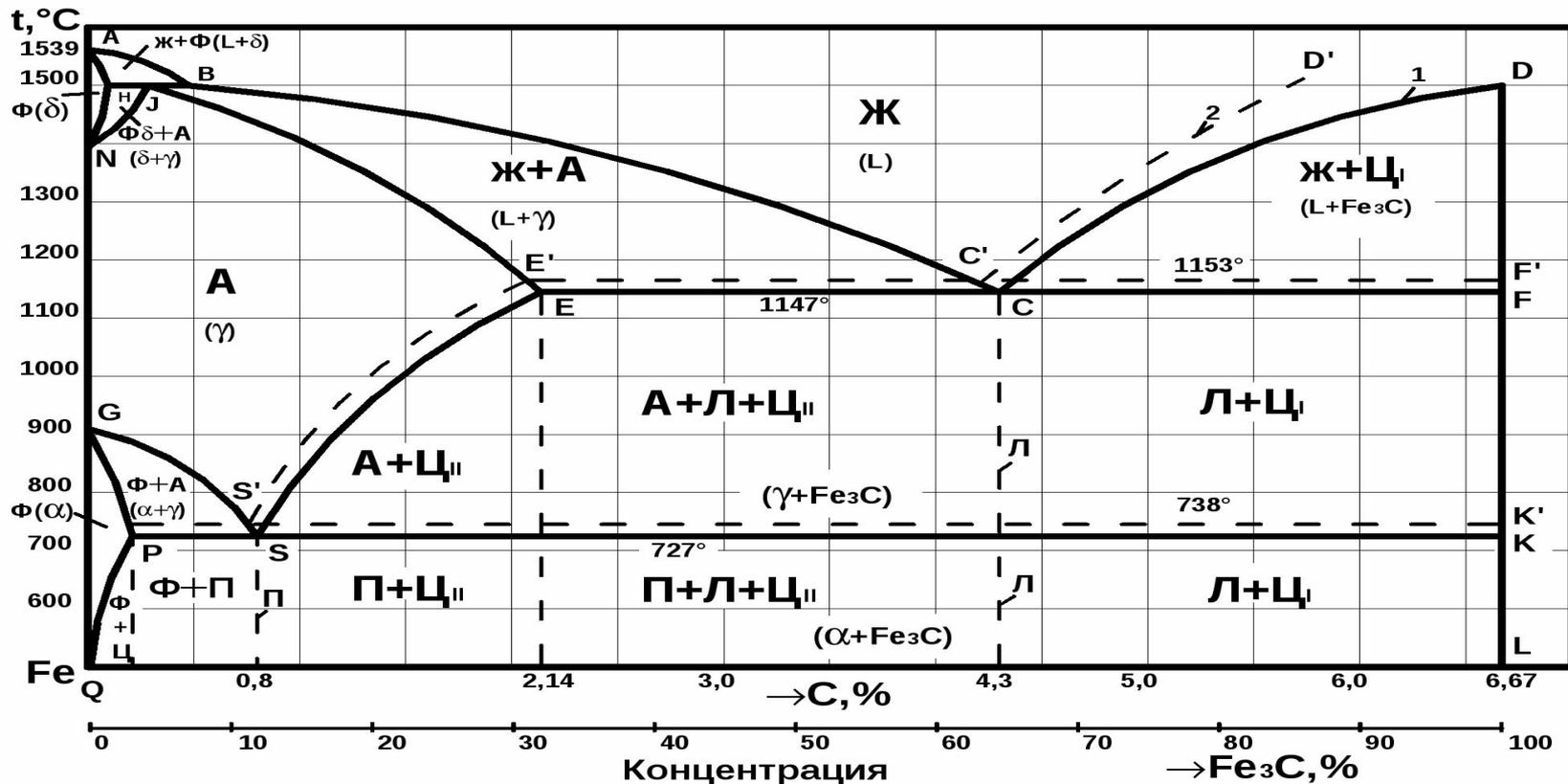


Диаграмма Пурбе для олова

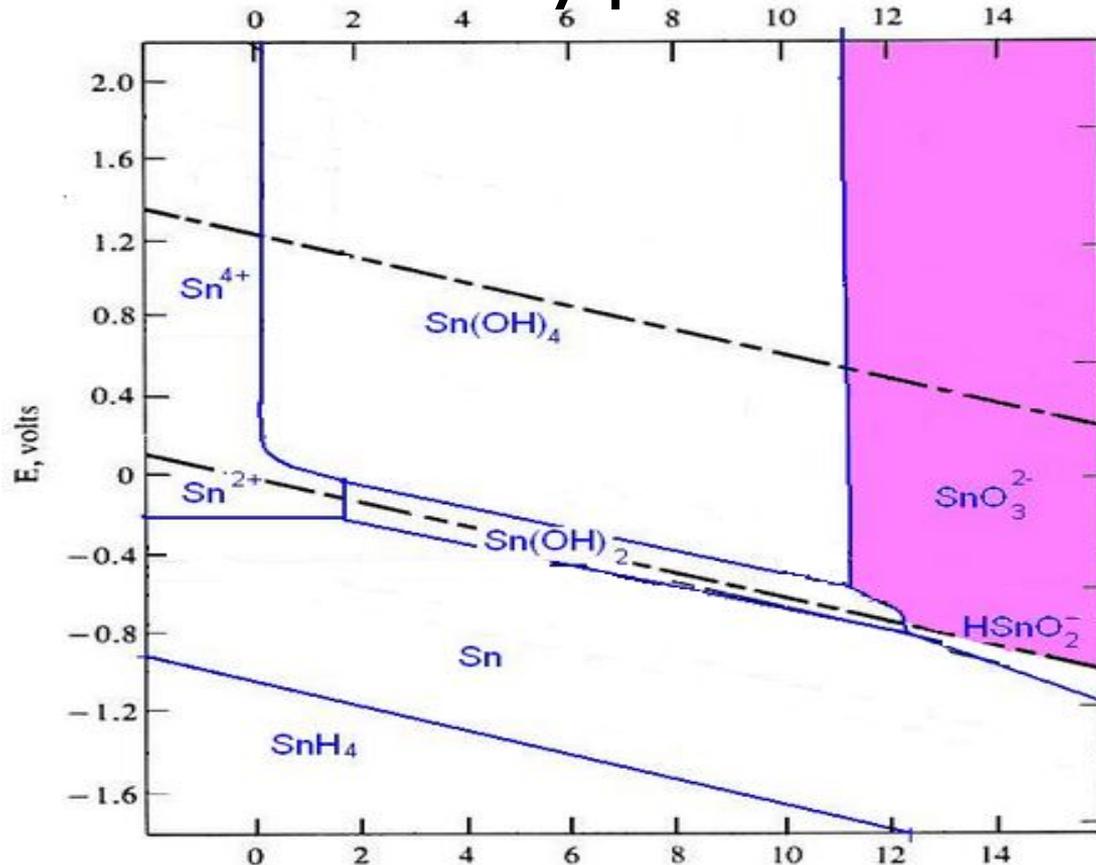


Диаграмма Пурбе для алюминия

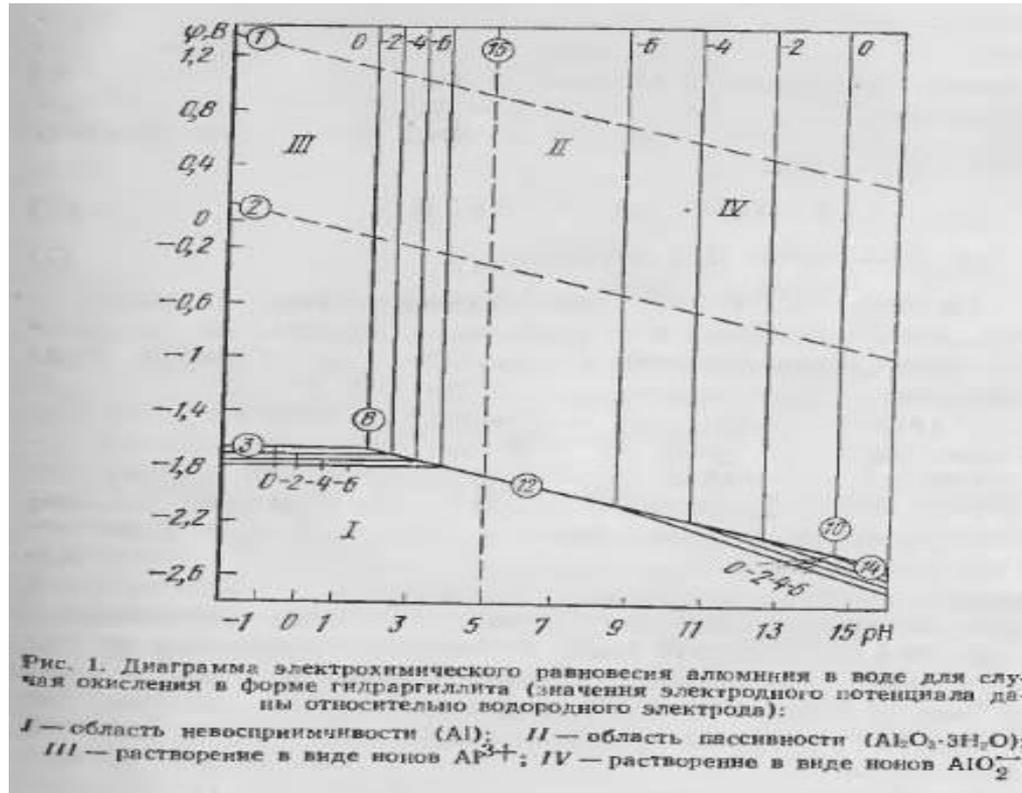


Диаграмма Пурбе для цинка

