

Химический турнир

Часть I. Домашнее задание

Задача 1

Изобретенные швейцарским исследователем М. Гретцелем фотоэлектрические ячейки – DSSC (Dye-sensitized solar cells) – перспективное направление в области солнечной энергетики. Классические ячейки Гретцеля устроены как «сэндвич»: стеклянная подложка, покрытая допированным фтором или индием оксидом олова (IV); полупроводник – оксид титана (IV), реже – оксид цинка; на его поверхности иммобилизуют краситель, часто – комплексные соединения рутения; далее располагается слой электролита-медиатора (например I_2/I_3^- или $[Co(bipy)_3]^{2+}/[Co(bipy)_3]^{3+}$ и второй электрод – стеклянная пластина, покрытая платиной (bipy – 2,2'-бипиридил).

Наиболее эффективные красители на основе комплексов рутения (II) – «N3» – $Ru(dcbipy)_2(NCS)_2$ и «Black Dye» дизамещенная тетрабутиламмонийная соль $Ru(tcterpy)(NCS)_2$, где dcbipy – 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновая кислота; Tcterpy – 2,2':6',2''-терпиридин-4,4',4''-трикарбоновая кислота.

Вопросы:

1. Расскажите о роли каждого из компонентов DSSC-ячейки (подложки, полупроводника, красителя, медиатора).
2. Объясните, почему солнечные батареи на основе дорогих комплексов платиновых металлов, в частности рутения, рассматриваются как дешевые конкуренты для традиционных кремниевых батарей.
3. Какова роль карбоксильных групп в составе полипиридиновых лигандов, образующих комплекс-краситель? Какие еще функциональные группы могут быть применены вместо карбоксильных?
4. Чем медиатор на основе комплексов кобальта лучше традиционного, на основе йода? Какие еще соединения могут быть применены в качестве медиаторов?

Задача 2

Природный газ – это смесь метана- более 90%, этана и пропана с примесью бутана. Компания Shell в Катаре получает топливо из газа (процесс GTL). Предложите технологическую цепочку получения масел по Фишеру-Тропшу из природного газа

Бензины оцениваются по показателю «октановое число» - это количество изооктана (его о.ч.=100) по сравнению с нормальным гептаном(его о.ч. =0) в эталонном топливе. Бензин АИ-93 имеет о.ч. 93 по исследовательскому методу.

Дизельное топливо оценивается по показателю «цетановое число» - количество цетана (его число равно 100) по сравнению с метилнафталином (его ц.ч. =0). Как правило ц.ч. ДТ 45-48. Сделайте вывод, какие вещества необходимо синтезировать из природного газа, чтобы получить «идеальное» топливо – бензин или дизельное топливо.

Приведите описание следующей схемы синтеза. Сначала из метана получают топлива, затем парафины и, наконец, масла так называемой группы 3+, состоящие в основном из изопарафиновых углеводородов, которые определяют главный показатель качества масел – индекс вязкости.

Напишите уравнения всех упомянутых реакций и укажите условия их протекания.

Ниже показана классификация масел.

Группа масел/ технология производства		Содержание, % масс.		Индекс вязкости
		серы	насыщенных соединений	
I /традиционная (селективная) очистка		> 0,03	≤ 90	80 - 120
II	/жесткое гидро-облагораживание и селективная очистка	≤ 0,03	≥ 90	80 -120
II+		≤ 0,03	≥ 90	110-119
III	/гидрокрекинг или гидроизомеризация	≤ 0,03	≥ 90	> 120
III+		≤ 0,03	>90	130-150
IV /(все типы поли-альфаолефинов)		≤ 0,03	>90	> 120 (130-150)
V /(Другие масла, не включенные в гр. I-IV)		≤ 0,03	>90	> 120 (>150)

Задача 3

Введение: Кислотные обработки терригенных коллекторов являются одним из самых сложных, но подчас жизненно необходимых способов обработки призабойной зоны скважин. Терригенные коллекторы состоят, главным образом, из песчаника, шпатов и глин.

При бурении скважин применяются буровые растворы, содержащие глины. Глины укрепляют стенки скважины с целью предотвращения их осыпания, снижают фильтрацию бурового раствора в продуктивные и водонасыщенные пласты, а также увеличивают вязкость и суспендирующую способность раствора для улучшения выноса выбуренной породы.

Несмотря на сниженную фильтрацию бурового раствора в пласт, в случае высокопроницаемых пластов, значительные количества бурового раствора могут проникать в призабойную зону пласта и значительно снижать её проницаемость для нефти. Для очистки призабойной зоны высокопроницаемых пластов от отфильтровавшихся из бурового раствора глин наиболее подходят кислотные агенты на основе плавиковой кислоты.

Чистую плавиковую кислоту не используют для этой цели ввиду ее высокой реакционной способности. Для успешного проведения обработки требуется селективно удалить глины, не нарушив структуру веществ, образующих терригенный пласт. Как правило, для удаления глин используются растворы содержащие от 0.5 до 6% плавиковой кислоты, наиболее часто используют 3% раствор HF. Образующаяся в ходе реакции гексафторкремниевая кислота может образовывать осадки натриевых и калиевых солей, для предотвращения этого в пласт предварительно закачиваются значительные объёмы солей аммония. Важным этапом подготовительной работы перед проведением кислотной обработки терригенного пласта также является удаление ионов кальция. Известно, что фторид ионы образуют с ионами кальция нерастворимый осадок. Как правило, для удаления из породы следов кальцита в призабойную зону пласта закачивают соляную кислоту.

При обработке заглинизированных участков пласта разбавленные растворы плавиковой кислоты применяют без дополнительной стабилизации. Фторид кремния, образующийся в ходе растворения глины, крайне неустойчив при повышении pH

(связанном с расходом плавиковой кислоты на растворение глин), и легко гидролизуется, засоряя поровое пространство породы. В меньшей степени это характерно и для фторида алюминия. Для предотвращения выпадения осадков вследствие гидролиза в растворы плавиковой кислоты добавляют соляную кислоту, которая практически не затрачивается в ходе реакции и таким образом предотвращает увеличение pH и последующий гидролиз фторидов алюминия и кремния.

Несмотря на свою эффективность в большинстве случаев, данный подход не может применяться в случае изначально высокого содержания глин в пласте, особенно если эти глины консолидируют частички песчаника. При обработке подобных пластов описанным выше способом плавиковая кислота растворяет все глины, независимо от того, расположены ли они во внутрипоровом пространстве или цементируют частицы породы. При растворении глин консолидирующих песчаник, порода дестабилизируется и может привести к коллапсу пласта и значительному снижению, вплоть до прекращения, добычи нефти.

Задача:

Необходимо провести матричную (кислотную) обработку высокопроницаемого коллектора, минералогические свойства которого обусловлены содержанием глинистых минералов (20% каолинита - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), полевых шпатов (30%, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) и песчаников (50% SiO_2). Кислотная система на основе смеси $\text{HCl}:\text{HF}$ не может быть использована в связи с высокой склонностью глин к миграции, а также по причине быстрой траты HF в околоствольном пространстве скважины. Более того, использование смеси $\text{HCl}:\text{HF}$ может вызвать осаждение продуктов реакции, тем самым уменьшая финальную проницаемость. Предложите варианты кислотных систем, которые могли бы быть использованы в данном случае.

Часть II. Очный этап

Задача 1

В промышленности этилен получают пиролизом. С помощью олигомеризации этилена получают масла 4 группы. В процессе каталитического крекинга получается большое количество пропилена. В связи с этим встает проблема дальнейшего получения продуктов с высокой добавленной стоимостью из пропилена

1. Можно ли из пропилена получить масла и к какой группе их можно отнести?

Предложите вариант получения масла из пропилена. Какими свойствами оно будет обладать?

2. Для получения чего в настоящее время в промышленности используется пропилен? Какие прочие продукты с высокой добавленной стоимостью можно получить из пропилена? Предложите технологическую цепочку получения таких продуктов.

3. Напишите все уравнения реакций и укажите условия их протекания.

Задача 2

В современном пищевом производстве к безопасности продукта предъявляются очень строгие требования. Для обеспечения микробиологической безопасности пищевых продуктов используют такой эффективный способ, как стерилизация. Основными процессными параметрами стерилизации являются температура и время выдержки. Однако определение корректного времени выдержки пищевых смесей является непростой задачей для сложных технологических процессов, поскольку важно не только получить микробиологически безопасный продукт, но и сохранить в нем все питательные вещества.

В случае если в качестве стерилизатора выступает система «нагреватель – трубопровод - охладитель», время выдержки определяется временем прохождения смеси

по термостатированному трубопроводу от нагревателя до охладителя. Для определения времени выдержки многокомпонентных смесей могут применяться различные физические, химические и физико-химические методы.

Предложите, на ваш взгляд, наиболее эффективные, экономически выгодные и безопасные (с точки зрения пищевой безопасности) методы определения времени выдержки для многокомпонентных пищевых систем, в состав которых входят природные злаки и протеиновые муки, животные и растительные жиры, витамины и минералы, при условии, что:

- компоненты смеси между собой не реагируют,
- в технологическом процессе происходит их идеальное перемешивание,
- компоненты смеси перемещаются по закрытым транспортным путям (трубопроводам).

Задача 3

Конец Бондианы

– Только наивные яйцеголовые грамотеи не догадываются, что наша Служба отслеживает проекты, подаваемые на конкурсы международных научных фондов. Полагаю, 007, Вы-то знаете об этом?

– Никогда не размышлял на эту тему, босс. Я обычно занимаюсь заданиями далёкими от науки.

– Увы, незанятых агентов сейчас у нас нет. Поэтому завтра же Вам предстоит вылететь в качестве эксперта фонда «Левенгук» в Россию. Там в Усть-Мочегонском Федеральном авиационно-пищевом университете группа физико-химиков разработала уникальный объёмный метаматериал. Ваша задача – добыть его образец. Запомните, 007, ключевые слова: невидимость, отрицательный коэффициент преломления, метаматериал.

Заполучить образец оказалось и проще и труднее, чем предполагал Бонд. На приёме, устроенном в честь эксперта, худой, долговязый, плохо выбритый и небрежно одетый русский специалист Сидоров, хотя и прилично говорил по-английски, никак не мог взять в толк довольно прозрачные намёки на огромный по местным меркам гонорар, который Бонд предлагал за образец материала. Джеймс уже отчаялся продолжать попытки сделки с русским, но после третьей бутылки водки зрочки Сидорова утратили фокусировку, взгляд его, прежде сосредоточенный, поплыл и он понёс какую-то ахинею о трудностях работы без современного хромато-масс-спектрометра и о том, что один раз интересный результат конечно можно получить на коленке, но нельзя же на ней работать постоянно.

– О-кей, профессор. Мы поможем Вам.

И простодушный Сидоров поверил обещанию Бонда договориться с фирмой Хьюлетт-Паккард о бесплатной рекламной поставке комплекта всех необходимых приборов в Усть-Мочегонск, а заодно обещанию надавить на главного редактора «Nature», чтобы тот публиковал российские статьи, которые будто бы англичане злонамеренно игнорируют.

– Но мне нужен образец вашего материала.

– Что же Вы раньше не сказали! Пожалуйста, берите.

– Вы идиот, 007. Русские обвели Вас вокруг пальца.

– Но я же сам видел, как кубик образца бесследно исчез, когда его погрузили в воду. Он стал невидимым.

– Этому опыту по крайней мере две тысячи лет. Вам должны были показывать его на уроке физики в школе.

– В нашем лицее не преподавали физику, сэр. Её вместе с химией и биологией заменили естествознанием. А все три ключевые слова совпадают: материал, невидимость и показатель преломления.

– Вы уволены, мистер Джеймс Бонд.

1. Что такое метаматериалы?
2. Согласно теоретическим предсказаниям свойствами объёмного метаматериала должна обладать дисперсная система, состоящая из сдвоенных наночастиц металлического серебра – шариков или палочек. Предложите способы получения спаренных наночастиц серебра диаметром 10 нм и/или сдвоенных серебряных нанопалочек (как знак равенства) длиной 20 нм, диаметром 4 нм.
3. А как получить нанопалочки серебра?

Часть III. Финал

Задача 1

Одним из наиболее часто используемых современных методов определения органических веществ является обращенно-фазная жидкостная хроматография. А наиболее часто используемый в этом варианте хроматографии элюент – это ацетонитрил. По всему миру ежегодно производится несколько десятков тысяч тонн ацетонитрила. Во второй половине 2008-го года хроматографисты по всему миру столкнулись с необъяснимым на первый взгляд явлением: крупнейшие поставщики химических реактивов начали задерживать поставки этого растворителя, а вскоре и вовсе отменять будущие заказы. В течение нескольких недель цена на «оставшийся» на рынке ацетонитрил взлетела более чем в 5 раз. Эти события в шутку окрестили «Великой ацетонитрильной засухой». Как выяснилось впоследствии, причин у этого явления было две: летние Олимпийские игры в Пекине и спад продаж на общемировом рынке автомобилей. Предложите химическую связь между этими причинами и следствием.

Ответ

Ацетонитрил в промышленности получают только как побочный продукт при производстве акрилонитрила, который, в свою очередь, является компонентом АБС-пластика (акрилонитрил-бутадиен-стирола). Основная область применения АБС – автомобильная промышленность: из него изготавливают крупные детали внутренней отделки машин. Меньше продаж новых автомобилей – меньше потребление АБС – меньше ацетонитрила. Вторая причина - в середине 2008-го года власти КНР распорядились закрыть целый ряд химических производств (в том числе, производящих акрилонитрил и АБС), для улучшения качества воздуха в Пекине на время проведения Олимпиады.

Задача 2

При электролизе раствора поваренной соли получены бесцветные устойчивые на воздухе кристаллы, которые при прокаливании теряют 45,07% своей массы. Это вещество использовали в следующем эксперименте. В изогнутую под прямым углом (Г-образную) стальную пластинку поместили маломощную электрическую лампу, сделав отверстие в одной из ее сторон. В химический стакан помещают полученные кристаллы, а затем нагревают его в термостате до 365°C. В образовавшийся расплав помещают стальную пластинку с лампой так, чтобы ее стеклянный баллон оказался внутри стакана и был обращен к его дну. После этого лампу подключают к источнику постоянного тока, соединив выступ на цоколе лампы с отрицательным полюсом, а стальную пластинку с положительным. Зажженную лампу держат в расплаве около часа, а затем прекращают опыт. Когда лампа остынет, ее промывают водой.

Какой состав имеют бесцветные кристаллы?

Опишите, что будет наблюдаться в ходе эксперимента.

Объясните наблюдаемые явления

Что изменится, если в исходном опыте вместо поваренной соли использовать хлорид калия, а все остальные операции проводить в тех же условиях?

Какое практическое значение может иметь данный эксперимент?

Ответы

1) кристаллы – хлорат натрия NaClO_3

2) Лампочка покрывается изнутри зеркалом из металлического натрия

3) При нагревании ионы натрия в стекле приобретают подвижность. Само стекло остается при этом совершенно твердым. Когда мы погрузили включенную лампочку в расплав хлората натрия, то стекло, из которого сделан баллончик, оказалось в электрическом поле: спираль - отрицательный полюс, расплав, который соприкасается с полоской жести, - положительный. Подвижные ионы натрия начали двигаться в стекле в сторону катода, т. е. по направлению к спирали. Иными словами, они перемещались к внутренней стенке баллона. На лампочке изнутри образовалось зеркало из металлического натрия.

Как же ионы превратились в металл? Раскаленные металлы (в том числе и те, из которых изготовлена спираль) испускают электроны. От спирали они попали на внутреннюю поверхность стекла и соединились там с ионами натрия. Так образовался металлический натрий.

4) ионы калия примерно в полтора раза больше ионов натрия, они не смогут войти в стекло. В хлорате калия лампа просто треснет.

5) Такой необычный электролиз через стекло иногда применяют для получения спектрально чистого натрия