

Образовательный центр «Сириус»

III Химическая образовательная программа

**Образовательный
центр «Сириус»**

**III Химическая
образовательная
программа**

1 августа –

24 августа

2018

Издание подготовлено
при поддержке
образовательного
центра «Сириус»

Главные редакторы:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин

Редакторы:

Юрий Андреев
Булат Курамшин

Дизайн-макет:

Святослав Сайко

Вёрстка:

Святослав Сайко

Иллюстрации:

Святослав Сайко

Фотографы:

Фото «Сириус»
Святослав Сайко
Фото instagram
#сочисhem

Авторы статей:

Максим Андреев
Александр Васильев
Андрей Дроздов
Павел Евдокимов
Вадим Ерёмин
Степан Калмыков
Артём Тихонов
Наталия Хлебцевич
Даниил Шикин
Полина Шутова
Дарья Яроменок

6 Мы в Сириусе

- 6 A 1.1 Интервью
- 11 A 2.1 Радиохимия
- 19 A 2.2 Сириус – это мы!
- 21 A 2.3 Статистика смены

23 Теория

- 23 B 1.1 Задачи 50-й Международной химической олимпиады
- 33 B 2.1 Задачи

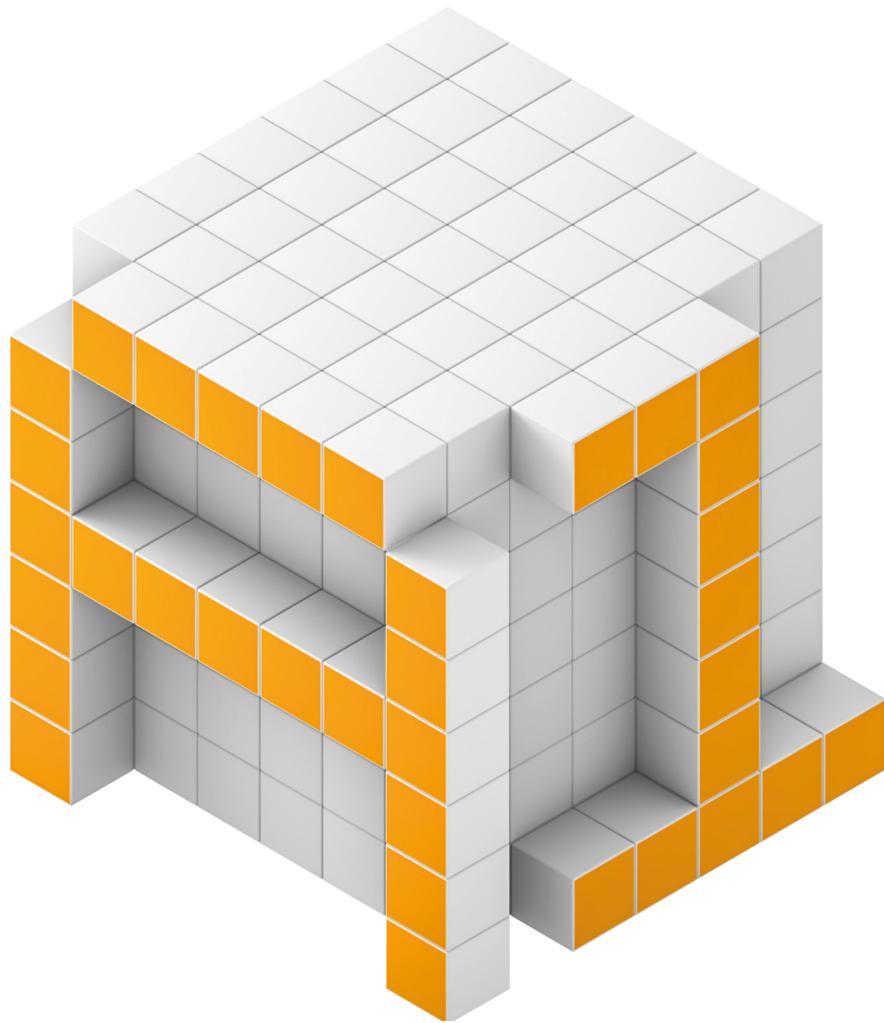
32 Практикум

- 34 C 1.1 Опыты

43 Керамика

- 43 D 1.1 Кристаллические глазури: прошлое и настоящее
- 50 D 1.2 Синтез кристаллических глазурей
- 59 D 2.1 Аддитивные технологии в материаловедении

64 Радиоактивность и строение атома на марках



А 1.1

Интервью

Андрей Анатольевич Дроздов, Руководитель III химической образовательной программы, доцент кафедры неорганической химии МГУ им. М. В. Ломоносова



Дроздов А. А.

Августовская химическая образовательная программа представлена в «Сириусе» 199 школьниками из 51 региона России и проводится при научно-методическом и кадровом сопровождении химфака МГУ и Центра педагогического мастерства Москвы.

Ключевой целью программы стала подготовка ребят к участию во Всероссийской олимпиаде школьников по химии, а также Международной Менделеевской олимпиаде. Вместе с тем молодые исследователи не только учатся отрабатывать методы и приемы решения олимпиадных задач, но и развивают проектное мышление, обретают новые навыки экспериментальной работы с веществами и материалами, реализуют межпредметные проекты в области химии и смежных с ней областей знаний.

Подробнее обо всем этом рассказывает один из руководителей образовательной программы Андрей Дроздов, доцент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, кандидат химических наук, автор школьных и вузовских учебников по химии, член методической комиссии Всероссийской олимпиады по химии.

– Андрей Анатольевич, расскажите об отборе на химическую программу – она проходила традиционно или были введены новые переменные?

– Отбор традиционный. Мы проводим две химические олимпиадные образовательные программы в год (в 2019 г планируем в апреле и августе), и на августовскую попадают самые сильные ребята. Дело в том, что апрель – это время заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии. Ее победители и призеры по условиям приема попадают на августовскую программу вне конкурса. Сейчас на смене таких ребят около 50-ти. Они объединены в два отряда, состоящие из учеников, окончивших девятый и десятый классы. Остальные участники – те старшекласники, которые не взяли призовых мест, но также заняли высокие позиции в турнирной таблице. К слову, конкурс серьезный – около пяти человек на место (то есть, порядка тысячи заявок на двести выделенных мест).

– Ребята учатся по какой-то усиленной программе?

– Да. Мы с В.В. Ереминым, которой вместе со мной руководит этой программой, много внимания уделяем отбору кадров. У нас работают опытные преподаватели из МГУ, СПбГУ, КФУ, готовые принять школьников с самыми высокими знаниями по химии. Конечно, заранее предсказать, кто из них сильнее и на какие разделы им следует ставить акцент, сложно. Поэтому педагоги определяют планку, на которую следует ориентировать ребят, при первой встрече с ними. То есть в свою очередь стараются отвечать запросам школьников. В преподавании участвуют и бывшие олимпиадники, трое из них в прошлом имеют золотые медали Международной олимпиады по химии.

– На что вы больше делаете упор – на теорию или эксперимент?

– У нас упор и на то, и на другое в равной степени. Но основные баллы по олимпиаде все же начисляются за теоретическую подготовку. Эксперимент играет важнейшую роль, поэтому мы им усиленно занимаемся, но ни в коем случае не жертвуя теоретической подготовкой. Вообще любой эксперимент должен быть обдуман, осмыслен. В нем важно все: и техника, и сама подготовка, и конечные выводы. Эксперимент без теории существовать не может.

– Расскажите о прикладной части образовательной программы – что стало ее особенностью?

– Действительно, у каждой образовательной программы есть своя уникальная специфика. Например, на самой первой, кроме стандартных разделов химии, мы ввели дополнительный: материаловедение (неорганика). На второй программе была биохимия. На этой мы ввели еще один очень интересный раздел – радиохимию. Под нее мы подбираем некоторые задачи практикума. Конечно, никаких опытов с радиоактивными веществами мы не проводим: практикум проходит на примере обычных веществ, стабильных, не обладающих радиоактивностью, но моделирующих некоторые процессы извлечения радионуклидов. По этим темам проходят профильные лекции, семинары. Это и есть внутренняя особенность программы, отличающая ее от предыдущих – вводить в изучаемый предмет новую область знаний.

– В каждую программу по химии вы вводите практико-ориентированные задачи. Насколько это важно для молодого химика?

– Самый важный вопрос для олимпиадника – где и как применить свои знания. Мы понимаем, что олимпиада – это соревнование, а соревнования хороши только в спорте. Да, ты доказал себе, что ты сильнее многих сверстников – а что с этим делать дальше? Если в спорте поставил рекорд и можешь им гордиться всю жизнь, то в науке надо постоянно совершенствоваться. Самое страшное, это когда олимпиадники только и умеют, что решать задачи. Конечно, у них есть возможность учить решать олимпиадные задачи других, но это не саморазвитие.

– И какие задачи ставите перед ними вы?



Ёремин Вадим Владимирович, руководитель III химической образовательной программы профессор МГУ им. М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук с участниками III химической смены

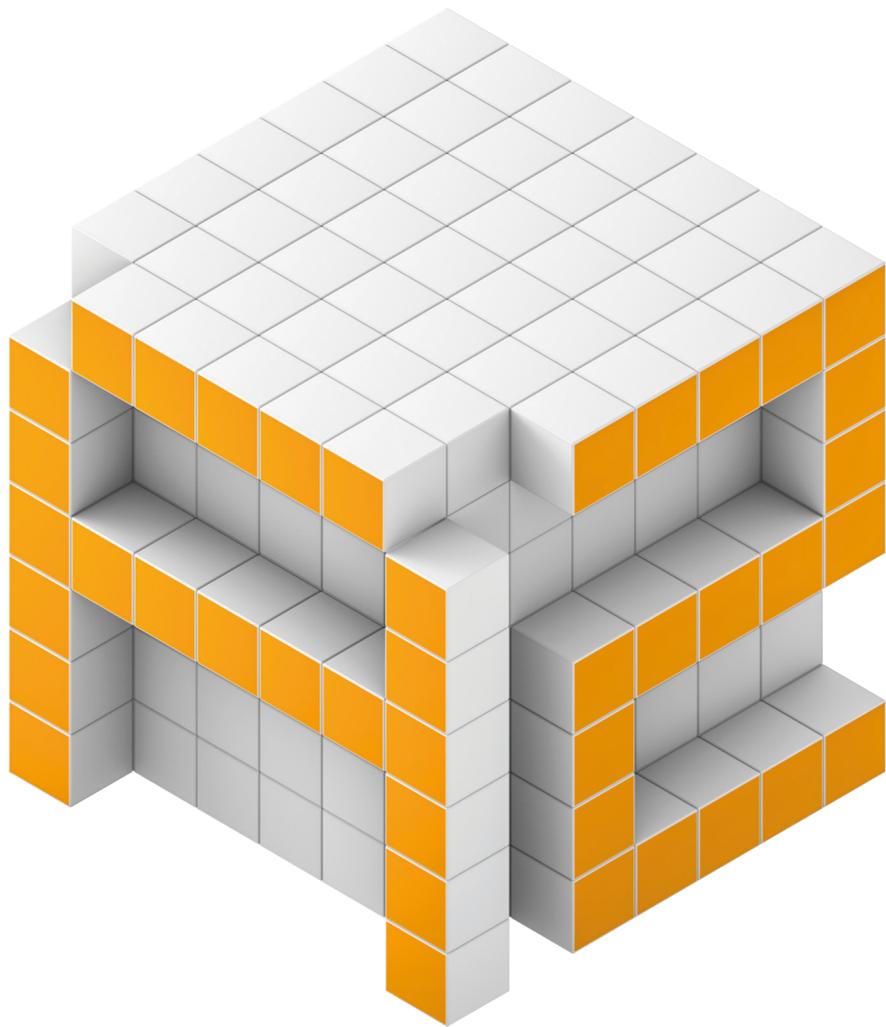
– Вы привлекаете промышленные организации к проведению практикума?

– Будет ли в конце образовательной программы проведена итоговая, оценочная работа со школьниками?

– Когда мы планировали, какие практико-ориентированные задачи подключить к учебному процессу, мы обратились к лаборатории керамики, созданной в Парке науки и искусства «Сириус» (заведующий лабораторией – Д. С. Виницкая). По сути, это современная материаловедческая лаборатория, обладающая оборудованием, позволяющим провести весь производственный цикл по созданию керамики (в том числе высокотемпературной и фарфора) – от заготовки сырья до обжига и декорирования изделия. На нашей смене ребята изготавливают предметы посуды из высокотемпературной керамической массы, покрытой кристаллической глазурью. Школьники участвуют во всех стадиях производства, пробуют себя в формовке изделий, их декорировании, обсуждают режимы обжига, подбирают красители, продумывают технологию. Здесь очень важны знания по химии. Наиболее интересны процессы направленной кристаллизации глазури, когда кристаллы растут в тонком стекловидном слое на поверхности изделия. И мне очень приятно, что желающих принять участие в этом процессе нашлось немало – юные химики охотно пришли в мастерскую. Большинство из них – ребята с большими олимпиадными достижениями.

– Мы традиционно сотрудничаем с кафедрой художественной керамики Московской художественно-промышленной академии имени С. Г. Строганова (заведующая кафедрой Е.А. Юдина). Тесные контакты связывают нас и с Императорским фарфоровым заводом – одним из старейших в Европе предприятий по производству художественных фарфоровых изделий, который расположен в Санкт-Петербурге. Это предприятие предоставляет нам сырье для производства фарфора. Также к нам на программу приглашена заведующая исследовательским отделом этого предприятия О.В. Куранова, которая провела цикл встреч со школьниками.

– Образовательные программы по химии всегда заканчиваются для ребят внутренней олимпиадой. Нам важно понимать, на каком уровне знаний они находятся после завершения обучения и на что им следует делать упор в дальнейшем. Поэтому проводится два тура - теоретический и практический. На закрытии образовательной программы школьники представляют свои практико-ориентированные работы. Сначала – научная часть, затем – демонстрация самих изделий. А их изготовление, надо сказать, целая наука: там и точение на круге и шликерное литье, и 3D-печать, потом несколько обжигов. То есть мы приходим к тому, что школьник не только применяет свои теоретические знания, но и осваивает профессию.



А 2.1

Радиохимия

Калмыков Степан Николаевич, и. о. декана Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, доктор химических наук, член-корреспондент РАН

Васильев Александр Николаевич, научный сотрудник
Института ядерных исследований РАН, кандидат химических наук

«Но даже среди них никто точно не знал, что такое счастье и в чём именно смысл... И они приняли рабочую гипотезу, что счастье в непрерывном познании неизвестного и смысл жизни в том же.»
А.Н. и Б.Н. Стругацкие

Радиохимия – наука молодая, ей всего около 120 лет, и в отличие от многих других наук, мы точно можем указать если не день, то месяц и год рождения радиохимии. Именно в 1896 году французским физиком Анри Беккерелем была открыта радиоактивность. Есть неправильное суждение о том, что радиоактивность была открыта случайно. На самом деле, этому предшествовал целый ряд важнейших открытий в науке – открытие катодных лучей (поток электронов) и X-лучей, которые сейчас называют рентгеновскими. Именно связь между рентгеновским излучением и флуоресценцией побудила Беккереля провести серию экспериментов с солями урана, в результате чего он обнаружил излучение, подобное рентгеновскому. Из экспериментов следовало, что излучение это не зависит от возбуждения солей урана светом и, что важно, не зависит от того, в какой химической форме находится уран. То есть, подобное излучение имеет не молекулярную природу, а атомную – интенсивность излучения зависела только от содержания урана. Вскоре было установлено, что соединения тория также излучают подобные лучи. Мария Кюри, которая со своим супругом Пьером Кюри сотрудничала с Анри Беккерелем в изучении этих лучей, назвала данное явление радиоактивностью. Ими были выделены из многих тонн отходов урановой руды первые ранее не известные радиоактивные элементы – радий и полоний, за

что в 1911 году Мария Кюри получила вторую Нобелевскую премию по химии (первую Нобелевскую премию она получила вместе с А. Беккерелем и П. Кюри за открытие радиоактивности). В 1899 году Э. Резерфорд установил, что излучение минералов урана состоит из двух компонент, которые он назвал альфа-лучами и бета-лучами. В 1900 году П. Виллард и А. Беккерель открыли гамма-лучи.

В результате работ супругов Кюри было выделено около 0,1 г радия-226, который является источником альфа-частиц (альфа-частицы, ядра атомов гелия, заряженные и состоят из двух протонов и двух нейтронов). Именно радий-226, выделенный супругами Кюри, был использован в знаменитом эксперименте Э. Резерфорда. Напомним, что он альфа-частицами облучал ультратонкую золотую фольгу и регистрировал редкие события их обратного рассеяния, что натолкнуло его на мысль, что атом состоит из очень небольшого по размерам положительно заряженного атомного ядра и электронов, движущихся вокруг этого ядра. Затем именно источники радия из лаборатории супругов Кюри использовали для осуществления первых ядерных реакций и получения новых искусственных ядер.

Интересно, что именно в те ранние годы впервые было отмечено биологическое действие излучения – однажды Беккерель взял у су-

пругов Кюри радиоактивное вещество в пробирке для демонстрации на лекции и положил ее в карман. На следующий день он обнаружил на теле под карманом покраснение кожи в форме пробирки. Узнав об этом, Пьер Кюри поставил на себе аналогичный эксперимент – в течение нескольких часов носил привязанную к предплечью пробирку с радием. В результате у него также появилось покраснение, перешедшее затем в трудно заживавшую язву.

В 1930 году произошло важнейшее открытие, которое в значительной степени стало предвестником второго этапа развития ядерных наук, – этапа, который связан с созданием ядерного оружия и ядерной энергетики. Это было открытие нейтрона. В. Боте и Г. Беккер облучив альфа-частицами бериллий, обнаружили новый вид высокопроникающего излучения, которое они в начале ошибочно приняли за гамма-лучи. Однако, Дж. Чедвик пришел к выводу, что это незаряженные частицы единичной массы, которые получили название нейтрона. Нейтрон стал важнейшим инструментом исследований в области ядерной физики и получения новых нуклидов. Именно облучив уран нейтронами (с альфа-частицами радия такая ядерная реакция невозможна из-за кулоновского отталкивания между положительно заряженным ядром и альфа-частицей), Энрико Ферми пытался получить новый трансурановый элемент, но фактически открыл деление ядер тяжелых элементов нейтронами. Продукты деления были выделены и идентифицированы в лаборатории Отто Гана в 1934 году. Было отмечено, что при делении тяжелых ядер выделяется огромная энергия и образуются 2-3 новых нейтрона. То есть при определенных условиях возможно поддерживать цепную реакцию деления. Именно с 1939 года начинаются активные работы по созданию ядерного оружия, – в 1942 году Ферми запустил первый ядерный реактор в Чикаго, а 6 и 9 августа атомные бомбы были сброшены на Хиросиму и Нагасаки. Именно ядерные технологии определили развитие человечества во второй половине 20 века. По-

мимо оружейных программ, многие страны стали развивать атомную энергетику. Например, во Франции доля атомной энергетики составляет до 77 %.

Промышленное освоение ядерной энергии началось с момента пуска в 1954 г. в СССР первой атомной электростанции мощностью 5 МВт (эл.). В 2013 г., по данным Международного агентства по атомной энергии (IAEA), в мире функционировало 434 ядерных энергоблока, расположенных в 30 странах мира и производящих 371,7 ГВт (эл.) электроэнергии. За последние три десятилетия Республика Беларусь стала второй новой страной, начавшей сооружение своей первой АЭС. Число строящихся реакторов в 2013 году (72) было рекордно высоким с 1989 года. Из них 48 реакторов находятся в Азии, и там же находятся 42 из последних 52 новых реакторов, подключенных к энергосетям с 2000 года. Согласно прогнозам того же агентства, к 2030 году рост в секторе ядерной энергетики составит от 17% (по пессимистическому сценарию) до 94% (по оптимистическому сценарию). В России к концу 2014 г. на десяти АЭС в эксплуатации находились 33 ядерных энергоблока с общей установленной электрической мощностью 23,6 ГВт, что составляет около 13% от всей производимой в стране электроэнергии.

Одним из факторов, негативно влияющих на дальнейшее развитие ядерной энергетики, является проблема обращения с радиоактивными отходами. В настоящее время существуют концепции открытого и замкнутого ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Согласно первой из них, принятой в США, Швеции, Финляндии, Швейцарии, отработавшее ядерное топливо не перерабатывают, а хранят в специальных хранилищах с возможностью переработки или окончательного геологического захоронения в будущем. В мире уже накоплено более 200 тыс. тонн отработавшего топлива, которое хранится до принятия окончательного решения о его судьбе; при этом ежегодно его количество увеличивается примерно на 8 тыс.

тонн. В большинстве других стран с развитой ядерной энергетикой: Франции, Великобритании, Японии и России (опытные заводы имеются в Китае и Индии), отработавшее топливо подвергают переработке с выделением урана и плутония в PUREX-процессе (Plutonium-Uranium Extraction). Основы этой технологии с использованием 30% ТБФ в углеводородных разбавителях были разработаны в США около 60 лет назад для переработки облученного природного урана в военных целях.

Важнейшей задачей современной радиохимии является разработка новых эффективных технологий переработки отработавшего ядерного топлива. Для решения этой задачи привлекаются лучшие умы в таких областях как квантовая химия, органическая химия, аналитическая химия, химическая технология и, главное, – радиохимия. Наряду с развитием ядерной энергетикой важнейшим направлением развития радиохимии стала ядерная медицина. В организм человека вводят вещество, содержащее в своей молекуле определенный радионуклид, – радиофармацевтический препарат (РФП). В соответствии со своей органотропностью, способностью селективно накапливаться в том или ином органе, молекула РФП отвечает за доставку радионуклида.

Радионуклиды используются для двух основных целей – диагностики и терапии. Идеальный диагностический радионуклид должен в результате распада испускать гамма-излучение с энергией в диапазоне 50-300 кэВ, удобной для его детектирования и визуализации распределения препарата в организме. Технеций-99m благодаря своим химическим и ядерно-физическим свойствам (в результате распада он испускает гамма-излучение с энергией 140 кэВ) является самым используемым диагностическим радионуклидом и широко применяется в радиометрии (определение концентрации РФП в органах и тканях), сцинтиграфии (получение двумерного изображения органа или ткани) и ее томографическом варианте – однофотонной эмиссионной компьютерной томографии (ОФЭКТ).

Еще один современный метод диагностики – позитронная эмиссионная томография (ПЭТ), основан на том, что испускаемый при λ^+ -распаде позитрон в результате аннигиляции с электроном образует 2 гамма-кванта, разлетающиеся под углом примерно 180°. Будучи одновременно детектированы противоположными детекторами в пределах временного окна, они обеспечивают точную локализацию аннигиляционного события, визуализацию нахождения РФП в организме и потому высокое разрешение получаемых 3-D моделей. Чаще всего используемый РФП для ПЭТ – 18-фтордезоксиглюкоза (18-ФДГ), представляет собой молекулу глюкозы, в которой одна гидроксильная группа замещена радионуклидом F-18. Являясь биологическим аналогом глюкозы, 18-ФДГ накапливается в клетках опухоли, которые гораздо интенсивнее остальных потребляют глюкозу, что и позволяет их визуализировать.

Другой пример диагностического радионуклида – рубидий-82. При введении в кровь в виде хлорида рубидий подобно калию накапливается в сердечной мышце, и ПЭТ-диагностика позволяет увидеть в 3-D, как работает сердце, как функционируют его отделы и клапаны.

Уникальность этих методов заключается в возможности визуализировать процессы метаболизма, увидеть функционирование исследуемого органа или ткани, а при совмещении со структурными данными, полученными, например, с помощью компьютерной томографии (КТ), получить всю необходимую для диагностики информацию.

Почти 90 лет тому назад, в 1927 году знаменитые французские радиологи К. Рего и А. Лакасань так описали желаемый противораковый препарат: «идеальный агент для терапии рака должен состоять из тяжелых элементов, испускающих излучения на молекулярные расстояния, и который должен вводиться в организм и селективно внедряться в протоплазму тех клеток, которые надлежит уничтожить».

Многие современные исследователи пришли к мысли, что радионуклиды, испускающие частицы с коротким пробегом и доставляемые в ядра раковых клеток-мишеней, в наибольшей степени соответствуют этому идеалу, так как их повреждающее действие распространяется на расстояния, соизмеримые с размерами молекул или клеток, что минимизирует поражение окружающих нормальных клеток и тканей. Радионуклиды, испускающие частицы с коротким пробегом и высоким значением линейной передачи энергии, считают особенно подходящими для целей лечения малых и диссеминированных опухолей. Вообще «оптимальными» радионуклидами для терапевтических целей стали считать изотопы с периодом полураспада, близким к характерному времени существования их носителей (например, антител или их меченых фрагментов) в раковых клетках, с коротким пробегом (до нескольких десятков клеточных диаметров) и хорошими возможностями для получения и присоединения к носителям.

К настоящему времени разрешено для лечения всего несколько радиофармпрепаратов. Это Zevalin® (Spectrum Pharmaceuticals, США) и Вехсар® (GlaxoSmithKline, США), представляющие собой моноклональные антитела к антигену CD20, меченные бета-излучателями Y-90 и I-131, соответственно, для лечения В-клеточной лимфомы. Недавно, в мае 2013 года, Food and Drug Administration в США дало разрешение для клинического применения Xofigo® (прежнее название Alpharadin; Algeta, Норвегия, затем Bayer, Германия), хлорида радия-223, для лечения костных метастазов у больных с устойчивым к кастрации раком предстательной железы. Это исключительный случай современного применения соли радионуклида без специальных средств доставки, поскольку он имеет выраженное сродство к костной ткани.

Многие препараты сейчас находятся на различных фазах клинических испытаний. Так, был показан терапевтический эффект пептидного препарата с Bi-213 (213Bi-DOTA-Substance P)

по отношению с глиобластоме и глиоме. Показано, что терапия с препаратом 213Bi-DOTA-Substance P позволяет значительно увеличить среднюю продолжительность жизни пациентов как с глиобластомой (исследование на 24 пациентах), так и глиомой (исследования на 6 пациентах) в сочетании с операционным лечением, химиотерапией и лучевой терапией. Наибольший терапевтический эффект достигается при нескольких последовательных процедурах.

Междисциплинарный характер радиохимии сочетается с глобальностью и важностью стоящих перед ней задач для развития человечества. Проблема получения дешевой энергии, вопросы безопасности, радиоэкологический мониторинг, диагностика и терапия большого числа заболеваний, химия тяжелых и сверхтяжелых элементов – вот неполный перечень направлений, которыми занимается радиохимия. Поэтому понятно, что для того, чтобы стать хорошим радиохимиком, нужно быть также специалистом не только в химии, но еще и знать физику, биологию, геологию, фармацевтику и т.д.

Мы желаем вам, дорогие школьники, чтобы знания и навыки, полученные вами в Сириусе, помогли вам на вашем пути, чтобы вы реализовались как первоклассные специалисты в выбранном вами направлении!



Центр «Сириус» для меня это
возможность узнать новое
в интересующей области,
обрести мотивацию заниматься
дальше, ну и конечно найти
новые знакомства и пообщаться
с очень классными людьми

Турун Дарья. Ставрополь.

За короткое время «Сириус»
стал для нас вторым домом

Филькина Анастасия. Пемза.

А 2.2

Сириус – это мы!



«Для меня «Сириус» это новые возможности и отчасти новые испытания. Тут передо мной встаёт много интересных задач, например, проведение экспериментов, которые невозможны в моей школе.»

Никонова Елизавета
Серпухов

Если в мире не останется химиков, произойдет полная стагнация культуры, развал мировой цивилизации. Без химии не будет биологии. Нет, физики химию не потянут!

Григорьев Александр
Воронежская область

«Самым ярким впечатлением от событий смены было посещение музея Теслы»

Галифулин Камиль
Татарстан

А 2.2

Статистика смены



А 2.3

4893 впечатления



Команда преподавателей 3 химической смены стала победителем интеллектуальной игры «Что? Где? Когда?». Поздравляем и гордимся!»



«Нрме химии в «Сириусе» мне также понравилась организация досуга. Тут просто замечательная библиотека»

Никонова Елизавета
Серпухов



«Больше всего мне запомнилось общение с прекрасными многогранными людьми, душевные разговоры, занятия спортом.»

Сотская Екатерина
Королёв

«Химия, как банка с серной кислотой. Если в нее залезть, поймёшь, что в ней нет дна :-))»

Бурганова Альбина.
Казань

А 2.3

Сириус – это мы!

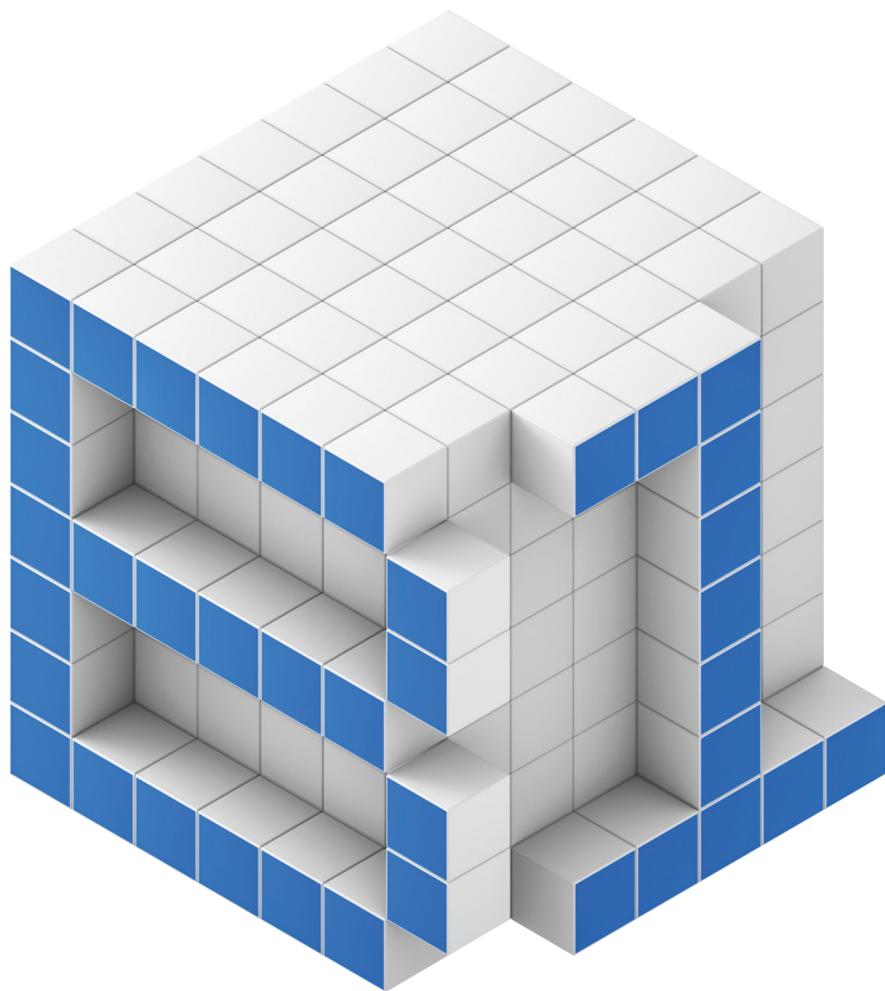


«Самые лучшие наши кураторы!
У нас они настоящие солнышки.»

Емельянова Лиза
Ижевск

«В «Сириус» я попала благодаря
везению и ботанию. Здесь я титро-
вала первый раз в жизни!!!. У меня
всё получилось, и я счастлива»

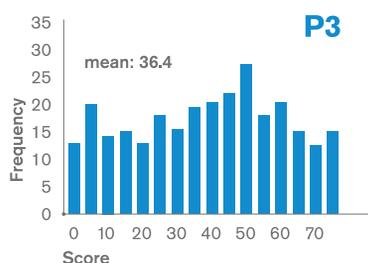
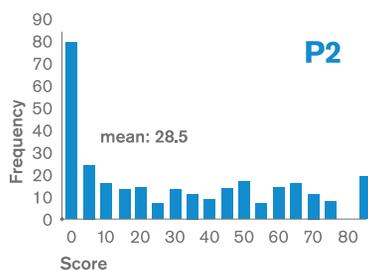
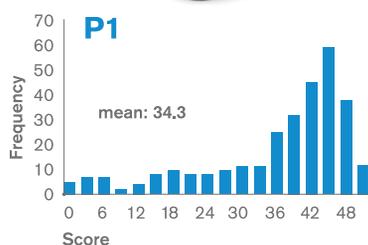
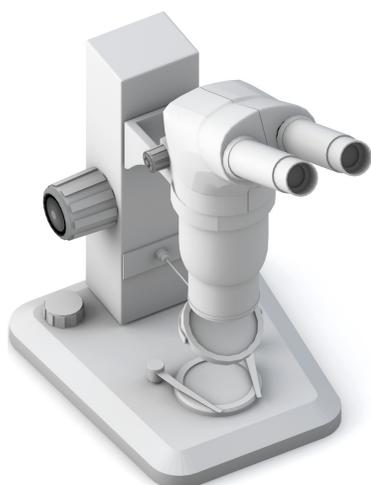
Сотская Екатерина
Королёв



В 1.1

Задачи 50-й Международной химической олимпиады

Ёремин Вадим Владимирович, руководитель III химической образовательной программы, профессор МГУ им. М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук



Олимпиадная жизнь не знает каникул. Едва успев завершить одну олимпиаду, пора начинать готовиться к другой. Наша августовская смена началась всего через три дня после завершения Международной химической олимпиады (МХО) – главного спортивного события в мире химии. Эта олимпиада оказалась очень интересной и необычной по многим параметрам. Во-первых, она была юбилейной, 50-й. И проводилась она точно в том же месте, что и самая первая олимпиада 50 лет назад. Но если тогда хозяйкой МХО была одна страна – Чехословакия, то теперь олимпиаду впервые в истории совместно провели две страны – Чехия и Словакия. Благодаря их сотрудничеству состоялась замечательная олимпиада, которая показала, что наука объединяет не только людей, но и страны. Впервые в истории число участников МХО достигло 300 человек (в самой первой их было всего 18), из которых 35 стали победителями, 65 серебряными, а 95 бронзовыми призерами. Спортивные результаты и успехи команды России уже известны, их можно найти на сайте <http://www.chem.msu.ru/rus/olimpiad/olimp50/>.

А здесь мы хотим поговорить про научную программу. Она оказалась довольно интересной и очень насыщенной. В экспериментальном туре участники проводили органический синтез, получая два разных продукта из 2-ацетонафтона, настраивали «химические часы», измеряя время хемилюминесцентной реакции, и определяли состав природной минеральной воды. На три задачи отводилось всего 5 часов, и для успешной работы требовалось очень тщательно спланировать последовательность действий.

Ключевой для определения победителей и призеров оказалась задача P2 про «химические часы», где точное определение времени реакции давало большое количество баллов тем, кому это удалось (на рисунке видно необычное распределение баллов за эту задачу).



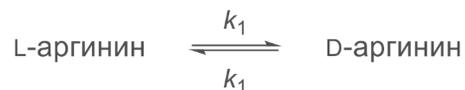
ность двухцепочечной ДНК, чем пара А–Т. Какова вероятность того, что значение T_m возрастет в результате случайной замены одной произвольной пары в додекануклеотиде на пару G–C?

Было установлено, что средний вклад в стандартную энергию Гиббса ассоциации двух индивидуальных цепей с образованием dsДНК составляет -6.07 кДж*моль $^{-1}$

1.5 Сколько пар оснований должно присутствовать в самом коротком олигонуклеотиде dsДНК, T_m которого превышает 330 К? В расчетах используйте при этой температуре T_m следующие значения констант равновесия ассоциации индивидуальных цепей ДНК с образованием dsДНК: $K_{nn} = 1.00 \times 10^6$ для непалиндромной dsДНК, $K_n = 1.00 \times 10^5$ для палиндромной dsДНК. Каким будет самый короткий олигонуклеотид: палиндромным или непалиндромным?

Задача 2. Репатриация останков в средние века

При обычных температурах рацемизация протекает медленно, поэтому ее можно использовать для определения возраста биологических объектов и, иногда, температурных условий их хранения. Аминокислоты с единственным хиральным центром, такие как L-аргинин, рацемизируются:



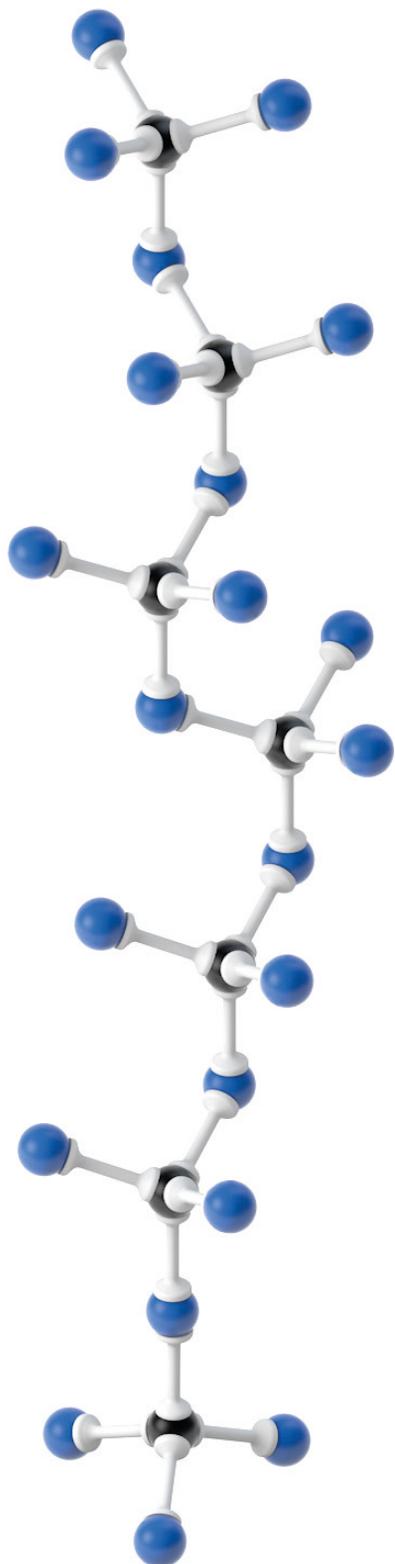
Зависимость концентраций от времени для этой кинетической схемы имеет вид:

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

где $[D]$ и $[L]$ – текущие концентрации D- и L-аргинина в момент времени t , k_1 – константа скорости, величина C не зависит от времени и определяется только начальными концентрациями.

Император Священной римской империи Лотарь II скончался во время своего похода на Сицилию в 1137 году. Чтобы облегчить репатриацию останков, его тело сразу же после смерти прокипятили в воде (373 К) в течение некоторого времени. Найдём это время. Известно, что константа скорости рацемизации аргинина в составе белка при 373 К и pH = 7 равна $k_1 = 5.10 \times 10^{-3}$ ч $^{-1}$. Для определения изомерного состава аргинина в костях Лотаря необходимо перевести аргинин в раствор. Для это-

В 1.1



го уже в наше время кости гидролизovali в сильноокислой среде в течение 4 часов при 383 К. Отношение концентраций оптических изомеров после гидролиза составило $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$. Тело жены Лотаря, Рихенцы, не кипятили после ее смерти. Ее кости гидролизovali в наше время с помощью такой же процедуры, как и кости Лотаря, после чего измерили отношение концентраций изомеров: $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$. (Учтите, что при кислотном гидролизе рацемизация происходит с константой скорости k_1' , отличной от k_1).

2.1 Сколько часов кипятили тело императора Священной римской империи Лотаря II в 1137 году? Указание. Естественной рацемизацией аргинина можно пренебречь.

Задача 3. Развитие электрического транспорта.

Современные средства передвижения работают на сгорании топлива, несмотря на то, что КПД двигателей внутреннего сгорания ограничен и обычно находится в диапазоне от 20 до 40%. Использование водородных топливных элементов может увеличить КПД двигателя в автомобилях будущего.

3.1 Электролизер с полимерной мембраной работает при напряжении 2.00 В и подключен к ветряной энергетической установке мощностью 10.0 МВт, работавшей с 10 вечера до 6 утра. В результате электролиза образовалось 1090 кг чистого водорода. Рассчитайте выход электролиза по току.

3.2 Рассчитайте массу водорода, которая необходима, чтобы преодолеть расстояние между Прагой и Братиславой (330 км) со средней скоростью 100 км/ч на электромобиле, оснащенном электродвигателем с номинальной выходной мощностью 310 кВт, работающем на уровне 15% от номинальной мощности. Примите, что КПД электрогенерации водородного топливного элемента равен 75%, а КПД самого электродвигателя – 95%. Энергия Гиббса реакции сгорания водорода равна $\Delta_r G = -226$ кДж*моль⁻¹.

Задача 5. Богемский гранат

Богемский гранат (пироп) – это знаменитый чешский кроваво-красный полудрагоценный камень. Химический состав природных гранатов выражается общей стехиометрической формулой $A_3B_2(SiO_4)_3$, где A^{II} – двухвалентный катион, B^{III} – трёхвалентный катион. Гранаты имеют кубическую решетку, элементарная ячейка которой содержит 8 формульных единиц. Структура включает 3 типа многогранников: катион A^{II} занимает додекаэ-

дрическое положение (он окружен восемью атомами O), катион V^{III} занимает октаэдрическое положение (он окружен шестью атомами O), и Si^{IV} окружен четырьмя атомами O, образующими тетраэдр. Самый распространённый гранат альмандин имеет формулу $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$. Параметр его кристаллической решетки $a = 11.50 \text{ \AA}$.

5.1 Рассчитайте теоретическую плотность альмандина.

Богемский гранат имеет состав $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$. Чистое соединение бесцветно, а цвет природных гранатов обусловлен хромофорами – катионами переходных металлов, замещающими исходные катионы вещества. Красный цвет богемского граната обусловлен следовыми количествами ионов Cr^{III} в октаэдрических положениях и ионов Fe^{II} в додекаэдрических положениях.

5.2 Укажите элемент(ы) 1-го ряда переходных металлов, чей(ьи) трехвалентный M^{III} катион(ы) при размещении в октаэдрическом положении являет(ют)ся диамагнитным(и) в низкоспиновой конфигурации и парамагнитным(и) в высокоспиновой конфигурации.

5.3 На рисунке ниже приведена диаграмма расщепления d-орбиталей в додекаэдрическом кристаллическом поле. Заполните ее электронами для хромофора $[Fe^{II}O_8]^{4-}$ для высокоспиновой и низкоспиновой конфигураций.

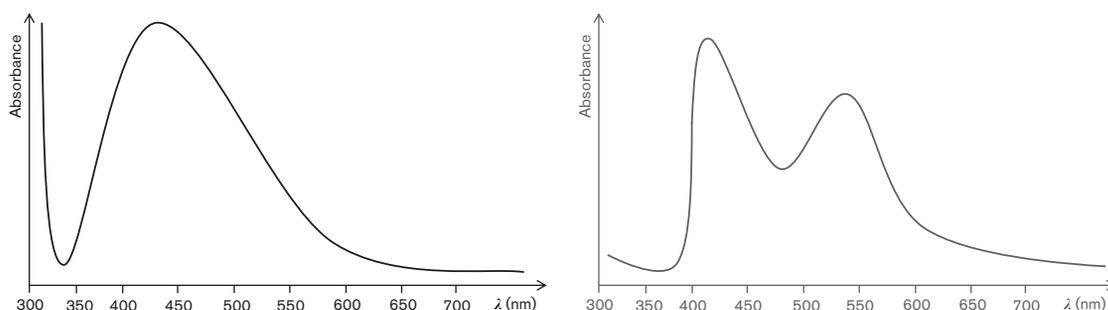
а) высокоспиновая

б) низкоспиновая

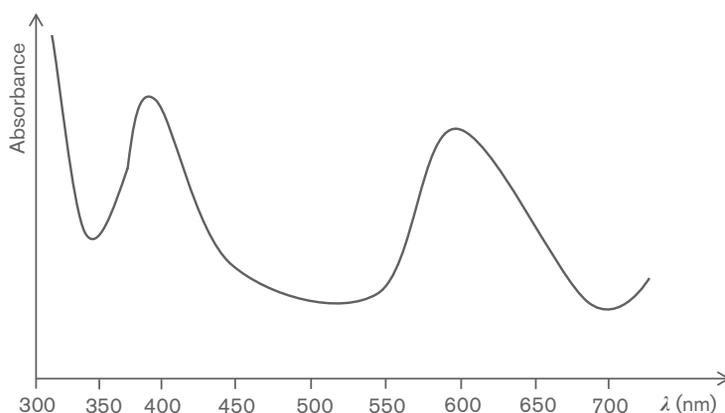
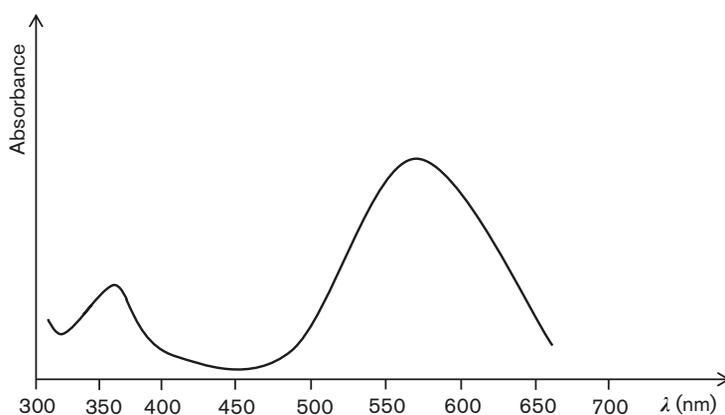


5.4 Считая, что $P > E_3$, укажите символ(ы) элемента(ов) 1-го ряда переходных металлов, чей(ьи) двухвалентный(е) катион(ы) M^{II} при размещении в додекаэдрическом положении являет(ют)ся диамагнитным(и) в низкоспиновой конфигурации и парамагнитным(и) в высокоспиновой конфигурации.

На рисунках ниже показаны упрощенные спектры поглощения четырех окрашенных минералов – красного богемского граната, зеленого уваровита, синего сапфира и желто-оранжевого цитрина.



В 1.1



5.5 Укажите букву для спектра каждого минерала.

Богемский гранат:

Сапфир:

Уваровит:

Цитрин:

5.6 Какую окраску будет иметь богемский гранат при освещении его монохроматическим светом из сине-зеленой области?

Красный

Синий

Желто-оранж.

Черный

Желтый

Сине-зеленый

Фиолетовый

Белый

Андрадит является еще одним минералом из группы гранатов. Его химическая формула $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$. Двойное замещение катионов – Ti^{IV} на место Fe^{III} в октаэдрическом положении и Fe^{III} на место Si^{IV} в тетраэдрическом положении – приводит к другому минералу – шорломиту. Его химический состав можно выразить формулой $\text{Ca}_3[\text{Fe},\text{Ti}]_2^{\text{окт}} 2([\text{Si},\text{Fe}]^{\text{тет}}\text{O}_4)_3$.

Окраска минерала обусловлена двумя хромофорами: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{окт}}$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{тет}}$. Центральные ионы обоих хромофоров имеют одинаковое число неспаренных электронов.

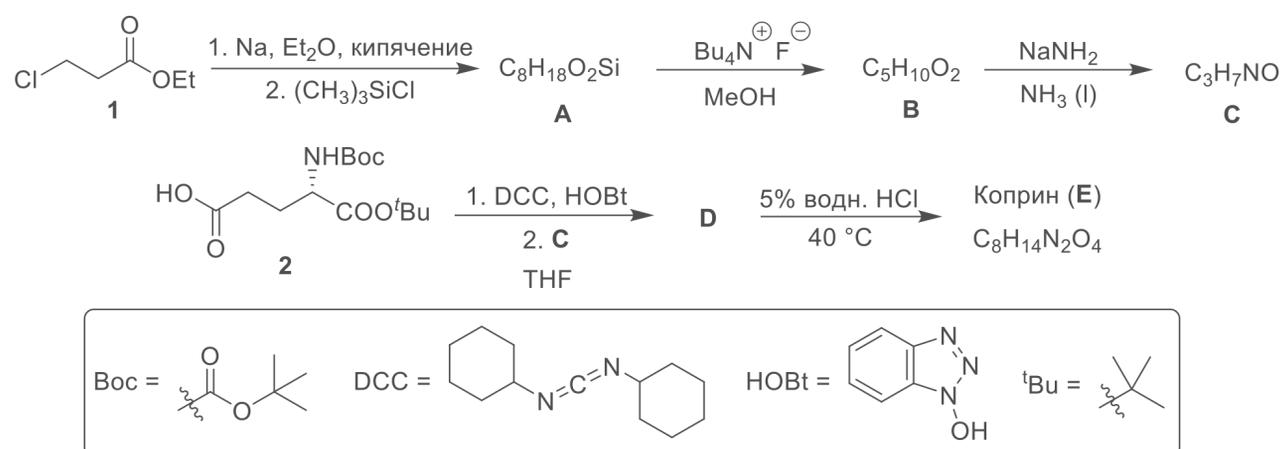
5.7 Изобразите диаграммы расщепления d-орбиталей для обоих хромофоров и заполните их электронами.

Тетраэдрическое поле вызывает меньшее расщепление, чем октаэдрическое ($\Delta_{\text{тетр}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{окт}}$). Однако, для иона Fe^{III} , энергия первого (малоинтенсивного) d–d перехода для октаэдрического хромофора меньше ($11\,000\text{ см}^{-1}$), чем для тетраэдрического ($22\,000\text{ см}^{-1}$).

5.8 Рассчитайте величину энергии спаривания (P) и величины расщеплений $\Delta_{\text{окт}}$ и $\Delta_{\text{тетр}}$. Считайте, что энергия спаривания по величине одинакова для обоих хромофоров.

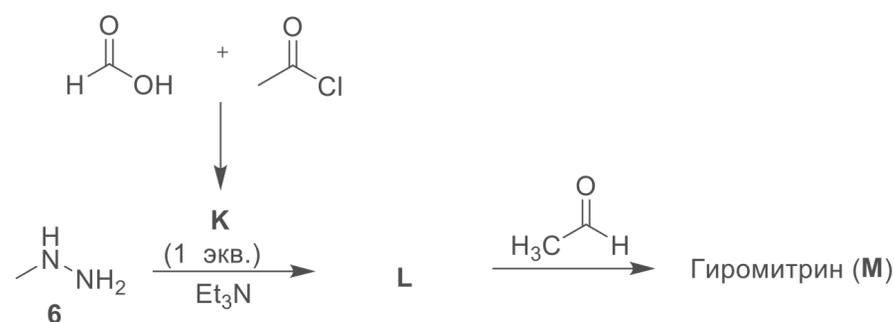
Задача 6. Грибочки

В Чехии и Словакии традиционно верят, что все грибы можно есть, но некоторые только один раз. Чернильный гриб (*Coprinopsis atramentaria*), считающийся деликатесом, содержит вещество, называемое коприн (E). Оно может быть легко синтезировано, исходя из этил-3-хлорпропионата (**1**):



Нарисуйте структуры соединений **A – E** с учетом стереохимии. Подсказка: в первой реакции, приводящей к соединению **A**, происходит образование и последующая циклизация металлорганического соединения.

Строчок обыкновенный (*Gyromitra esculenta*) – еще один интересный грибочек. Хотя раньше его и считали съедобным (*esculentus* означает «съедобный» в переводе с латинского), сейчас доказано, что этот гриб является ядовитым из-за содержащегося в нем Гиромитрина (M). Это соединение можно получить из метилгидразина (**6**):



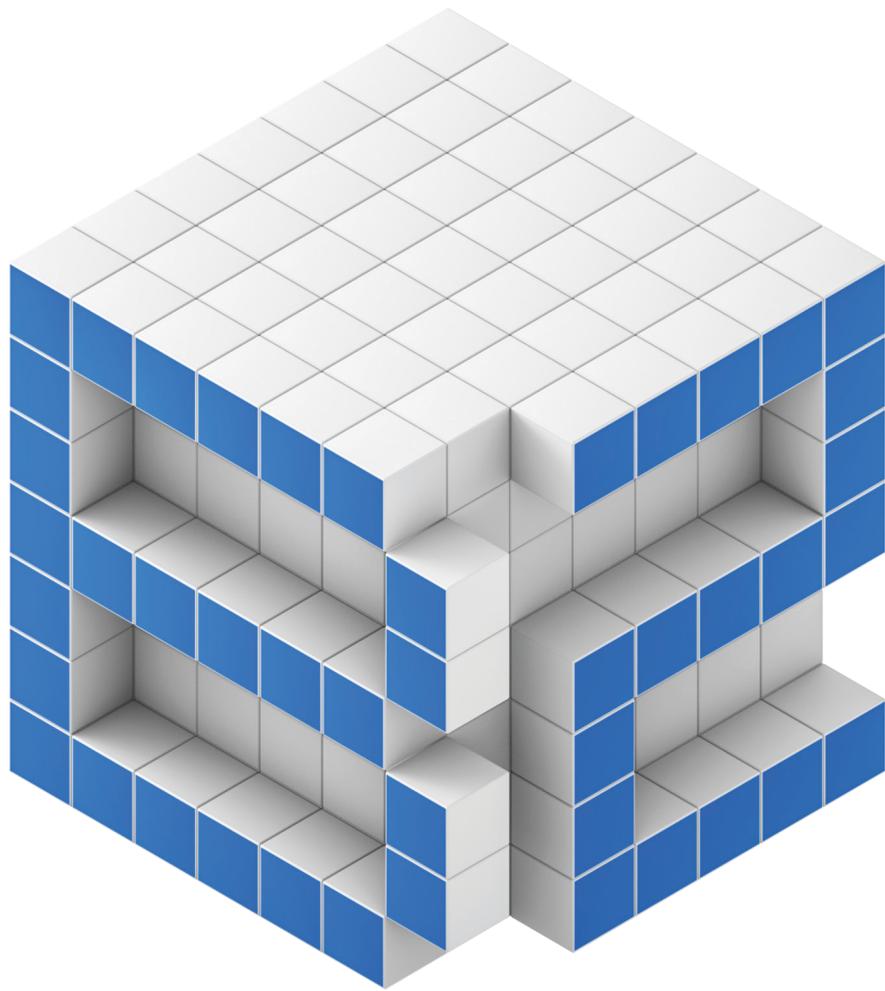
Нарисуйте структуры соединений **K–M**.

Здесь преподают такие педагоги,
которые открывают для меня всё
новое и новое в этой сложной науке.

Шамонина Алена. Саранск

В Сириусе мое решение связать свою
жизнь с химией только упрочилось.
Это уникальная возможность
определиться с выбором профессии,
поработать в лаборатории, узнать
о новых исследовательских проектах.

Шереметьев Александр. Крым



Б 2.1

Задачи

Тихонов Артём Витальевич, студент 3 курса Химического факультета МГУ, победитель Белорусской республиканской олимпиады школьников по химии

Цифровая цветометрия – перспективный метод количественного анализа окрашенных растворов, основанный на сканировании пропитанных определяемым веществом бумажек, электронной обработке полученных сканов с целью определения значения координаты цвета (чаще всего в палитре RGB или CMYK), которая зависит линейно от концентрации исследуемого вещества в некотором диапазоне.

Данный метод использовали для определения содержания Fe³⁺ в лекарственном средстве «Мальтофер» при помощи дополнительного реагента – сульфосалициловой кислоты в кислой среде. Одна таблетка исследуемого лекарственного средства содержит 100 мг полимальтозата гидроксид железа (III) в пересчёте на чистое железо.

Изначально была приготовлена серия градуировочных растворов для определения линейной зависимости координаты Red от концентрации железа. В мерной колбе на 100,0 мл приготовили растворы с содержанием железа 5,00, 8,00, 10,00, 12,00, 15,00 мг и избытком роданида аммония. Измеренные значения аналитического сигнала приведены в таблице ниже.

m(Fe), мг	5,00	8,00	10,00	12,00	15,00
Red	233,56	236,95	238,71	240,67	243,07

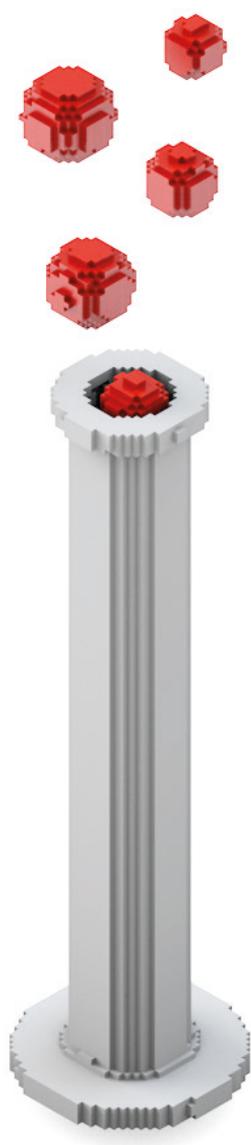
- а) Какую молярную концентрацию имеют приготовленные градуировочные растворы?
- б) Для чего в исследуемый раствор добавляют сульфосалициловую кислоту? Приведите уравнение протекающей в кислой среде реакции.
- в) Определите уравнение линейной зависимости значения координаты Red от молярной концентрации железа.
- г) Для анализа лекарственного средства взяли 10 таблеток и количественно перевели их в раствор в мерной колбе на 1000 мл. Для приготовления анализируемого по методике раствора использовали аликвоту 10,00 мл, при этом измененный аналитический сигнал составил 237,94 ед. Соответствует ли измеренное значение тому, что указано на упаковке, если максимально допустимое отклонение – 5 %?

Б 2.1

Задачи победителей конкурса

Отбор задач: Юрий Андреев, Булат Курамшин

Тимур Гусманов
Наука 6



Тяжелый металл **X** проявляет в соединениях преимущественно степени окисления от +3 до +6, желтеет на воздухе, потом темнеет, и является ковким и очень твердым. При действии на него водорода образуется черный порошок **Y**, действуя водой на который можно получить оксид **Z** черно-коричневого цвета. **Z** окисляется кислородом до **A** с содержанием кислорода (O)=13,14%. **Z** можно получить из **B** светло-зеленого цвета действием водотнимающего агента. При обработке **E** серной кислотой в спирте на свету образуется кристаллогидрат **C** зеленого цвета с содержанием $\omega(\text{H}_2\text{O})=25,09\%$, $\omega(\text{O})=44,6\%$, при добавлении щелочи к которому выпадает осадок **B**.

Из **E** можно получить **Ж**, пропуская H_2S при добавлении угля при 1400 К. Содержание в **Ж** $\omega(\text{S})=11,19\%$.

При окислении **B** кислородом образуется гидрат **З** желтого цвета с $\omega(\text{H}) = 1,24\%$, $\omega(\text{O})=24,84\%$, $\omega(\text{H}_2\text{O})=5,59\%$, добавление к которому NaOH приводит к **И** оранжевого цвета с содержанием $\omega(\text{X})=75,08\%$. **З** образуется при добавлении оксида **К** оранжевого цвета к воде. Содержание **X** в **B** равно $\omega(\text{X})=77,78\%$.

Металл **X** можно получить, действуя на фиолетовый фторид **M** и зеленый хлорид **Л** кальцием, в которых **X** проявляет степень окисления + 3 и +4 соответственно.

При восстановлении алюминием **Л** образуется гигроскопичный порошок **Н**, разлагающийся при нагревании на смесь хлоридов **О**, **П**, **Л**. Действуя на **Н** натрием можно получить соль **Р** бронзового цвета, обладающую проводниковыми свойствами с содержанием $\omega(\text{Na})=3,23\%$. Окисляясь кислородом **Н** образуется **Д** с содержанием $\omega(\text{O})=9,39\%$ и **Л**.

Расшифруйте все упомянутые в задаче соединения.
Напишите уравнения реакций.



Дудко Евгений. Наука 9.

Серый хамелеон

Минерал (вещество **A**, содержащее элемент **X**) растворяется в разбавленной серной кислоте с образованием бледно-розового раствора вещества **B** и осадка вещества **C** черного цвета (реакция **1**). Также минерал растворяется в концентрированном растворе кислоты **D**, кристаллизующейся из раствора в виде белого порошка с массовой долей кислорода 76,15%, с образованием фиолетово-красного раствора (реакция **2**). После нейтрализации избытка кислоты **D** карбонатом калия получается вещество **E** с $w(\text{X})=12,59\%$ (реакция **3**). При разбавлении раствора вещества **E** водой цвет раствора меняется с красного на желтый (вещество **F**, реакция **4**). При добавлении 70% этанола к раствору вещества **E** цвет раствора меняется на зеленый (вещество **G**, имеющее такой же качественный и количественный состав, что и **F**, реакция **5**).

Если реакцию **2** проводить в темноте и при охлаждении, то можно получить вещество **H** оливково-зеленого цвета ($w(\text{X})=20,50\%$, реакция **6**). Если к веществу **B** добавить избыток довольно токсичного вещества **I**, то цвет раствора изменится на насыщенный синий (вещество **J**, реакция **7**). Добавление к полученному раствору хлоридов различных металлов приведет к осадкам разных цветов: фиолетовый (вещество **K**, $w(\text{X})=16,07\%$), красно-коричневый (вещество **L**, $w(\text{X})=16,70\%$), желтый (вещество **M**, $w(\text{X})=16,25\%$), синий (вещество **P**, $w(\text{X})=11,31\%$). При хранении на воздухе раствор вещества **J** постепенно меняет цвет с синего на красный (вещество **O**, реакция **8**). Если к веществу **J** добавить порошкообразный алюминий и щелочь, а реакцию проводить в атмосфере водорода при -22°C , можно получить вещество **P** (бесцветные кристаллы, $w(\text{X})=13,51\%$), в котором элемент **X** проявляет необычную для него степень окисления (реакция **9**).

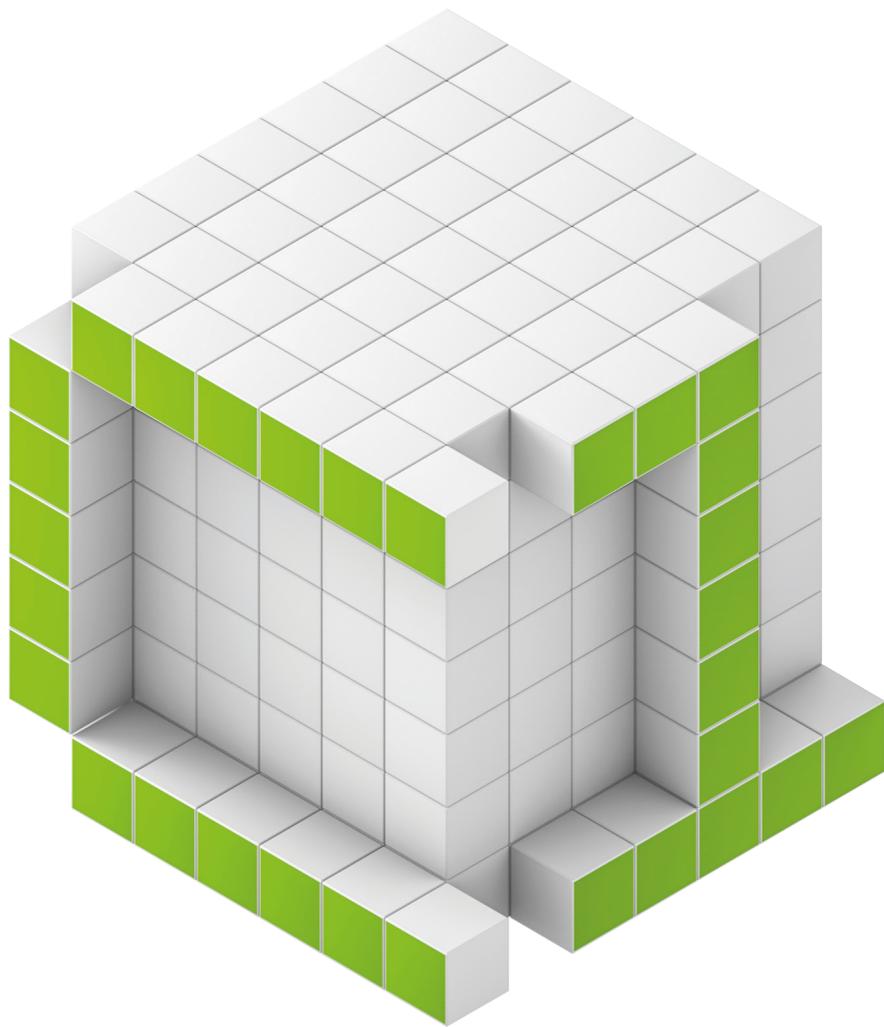
Определите элемент **X**, вещества **A-P** и напишите уравнения реакций **1-9**. Как называется минерал (вещество **A**)?

Химия – наглядная наука, наука о жизни. Чтобы увидеть эту науку во всей красе, нужно практиковаться, а не заниматься одной теорией.

Булгакова Нина. Магнитогорск.

Химия – страна чудес и превращений. Химия, наверное, самая интересная наука из всех. Всё, что нас окружает и есть химия: еда, которую мы едим, одежда, которую мы носим, мебель, на которой мы сидим.

Феокистов Матвей. Магнитогорск.

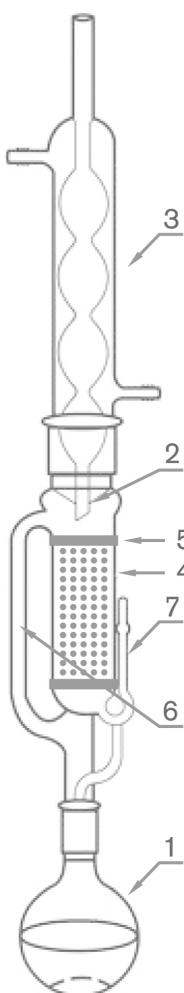


С 1.1

Практикум химической образовательной программы

Васильев Александр Николаевич, научный сотрудник Института ядерных исследований РАН, кандидат химических наук

Тихонов Артём Витальевич, студент 3 курса Химического факультета МГУ, победитель Белорусской республиканской олимпиады школьников по химии



Экстракция на аппарате Сокслета

Аппарат Сокслета: 1 – плоскодонная колба; 2 – экстрактор; 3 – шариковый обратный холодильник. Соберите прибор, изображенный на рисунке (аппарат Сокслета), поместив в экстрактор между слоями ваты или марли (4) измельченную твёрдую цедру (5). В колбу налейте 50 мл растворителя (этанол). Убедившись, что все соединения прибора хорошо притерты, нагревайте реакционную смесь на плитке.

При нагревании колбы пары растворителя поднимаются по широкой трубе (6) вверх и конденсируются в холодильнике. Образующийся пар-конденсат попадает в экстрактор. По мере подъема уровня растворителя в него переходят все большие количества экстрагируемых компонентов. После того, как уровень растворителя достигнет верхнего уровня сифона (7), он сливается через него обратно в колбу и процесс продолжается. Обычно экстракцию в аппарате Сокслета проводят в течение 12 – 24 часов, хотя иногда время экстракции может быть увеличено до нескольких суток.

После окончания экстракции растворитель с выделенными компонентами слейте из колбы в подходящую емкость и упарите до нужного объема.

С 1.1

Моделирование переработки отработанного ядерного топлива.



1. Экстракция

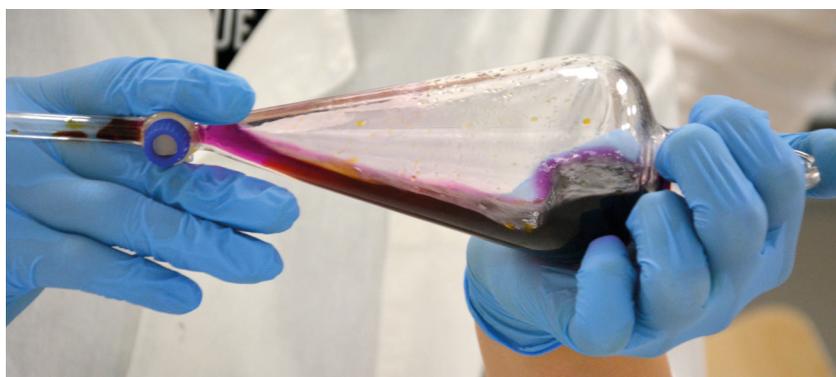
30 мл раствора иода в иодиде калия переносят в делительную воронку. К водному раствору добавляют равный объем гексана и перемешивают сосуд продольными движениями, придерживая пробку одной рукой, а кран другой, в течение 3-х минут. Периодически необходимо приоткрывать пробку для стравливания избыточного давления паров гексана. Довольно скоро бесцветный гексан становится насыщенно розово-фиолетовым, а концентрат светлеет, продолжая оставаться желтым. Если раствор иода оказался слишком концентрированным, и границу раздела фаз трудно разделить, предлагается добавить некоторый известный объем гексана или воды и снова перемешать. Желтый раствор сливают в заранее подготовленный стакан. Фиолетовый раствор гексана сливают во второй стакан и готовят к переносу на стадию реэкстракции.

2. Реэкстракция

Красновато-фиолетовый гексан помещают снова в делительную воронку и осторожно доливают к нему бесцветный водный раствор 0,1 М тиосульфата натрия. Смесь аккуратно перемешивают. Тиосульфат натрия восстанавливает иод до иодида и обесцвечивает оба слоя, и водный, и гексановый. Водный слой сливают в коническую колбу, чистый гексан помещают в стакан с надписью «экстрагент», в дальнейшем он снова будет использоваться для экстракции.

3. Осаждение

К бесцветному водному раствору добавляют бесцветный раствор нитрата свинца. В результате содержимое колбы мутнеет и осаждаются сначала белый осадок тиосульфата свинца, затем, в избытке осадителя и при охлаждении, желтый осадок иодида свинца («МОКС-топливо»). Осадок фильтруют на бумажном фильтре.





Количественное определение глюкозы с реактивом Бенедикта

Так как глюкоза является восстанавливающим углеводом, её количество возможно определить на основании окислительно-восстановительной реакции с реактивом Бенедикта, содержащем в своём составе ионы Cu^{2+} . Упрощенно, происходящие при определении процессы можно представить в виде реакции:

$$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Приготовление реактива Бенедикта

17,3 г цитрата натрия и 10 г безводного карбоната натрия необходимо растворить при нагревании, не доводя до кипения, в 50 мл дистиллированной воды. Добавить 10 мл 17,3% раствора сульфата меди, перемешать, количественно перенести в мерную колбу на 100,0 мл и довести до метки.



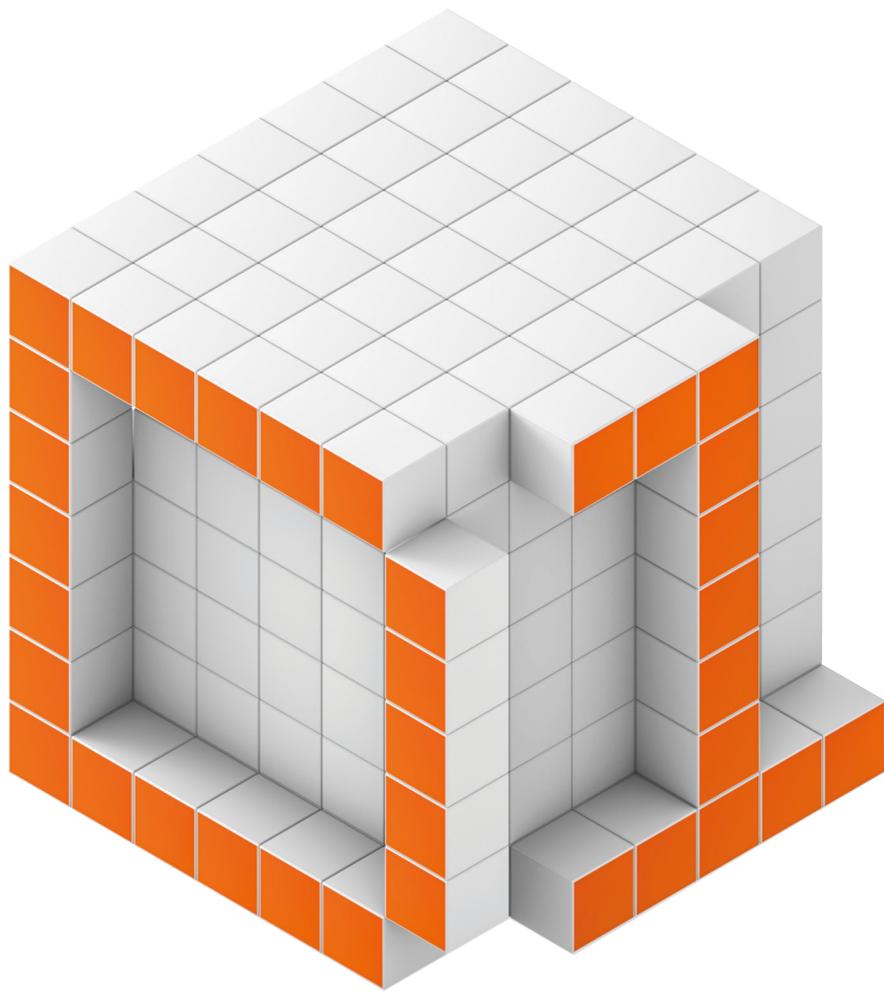
Количественное определение глюкозы

Разбавьте анализируемый раствор глюкозы в мерной колбе на 100,0 мл дистиллированной водой до метки, тщательно его перемешайте. Поместите аликвоту 10,00 мл приготовленного раствора глюкозы в химический стакан, добавьте туда же 100,0 мл раствора реактива Бенедикта. Поставьте колбу с реакционной смесью на плитку и нагрейте до кипения, не давая смеси бурно вскипать. Выдержите при слабом кипении в течение примерно 5 минут. После нагревания оставьте смесь на 10 минут до отделения осадка. Методом декантации слейте прозрачную жидкость над осадком, прибавьте к осадку 100 мл дистиллированной воды и перемешайте.



Подготовьте складчатый фильтр, предварительно подрезав под размер воронки. Взвесьте его на аналитических весах и его массу запишите в лабораторный журнал. Отфильтруйте реакционную смесь из химического стакана. Промойте осадок на фильтре двумя порциями 50 мл дистиллированной воды.

Поместите фильтр в сушильный шкаф, нагретый до 100-120 °С. Через 20 минут достаньте фильтр, дайте ему охладиться до комнатной температуры и взвесьте на весах. Запишите величину массы в лабораторный журнал. Поместите фильтр снова в сушильный шкаф на 20 минут, затем повторите операцию взвешивания. Продолжайте сушку до тех пор, пока масса фильтра не будет отличаться от предыдущего значения менее чем на 0,02 г. Рассчитайте массу глюкозы в анализируемом растворе.



D 1.1

Кристаллические глазури: прошлое и настоящее

Дроздов Андрей Анатольевич, руководитель III Химической образовательной программы, доцент кафедры неорганической химии МГУ им. М. В. Ломоносова, кандидат химических наук.

Хлебцевич Наталия Юрьевна, профессор кафедры керамики МГХПА им. С. Г. Строганова, член Международной академии керамики IAC

Шутова Полина, студентка 1 курса магистратуры МГХПА им. С. Г. Строганова

Яроменок Дарья, студентка 1 курса магистратуры МГХПА им. С. Г. Строганова



Ваза, Севр, ок. 1900 г.



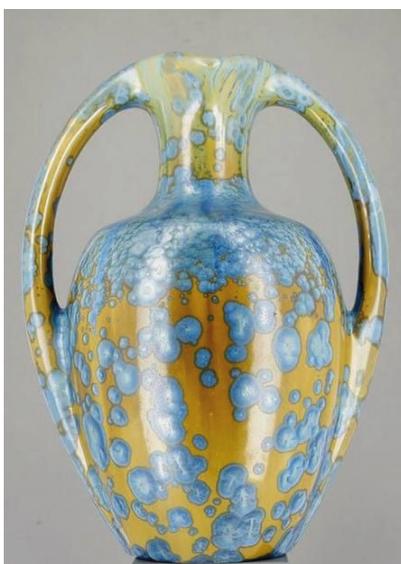
Ваза, Таксиль Доат, 1904 г.

Изготовление керамических изделий насчитывает 26 тысяч лет, однако история развития кристаллических глазури гораздо короче. Еще 150 лет назад керамисты практически не использовали кристаллические глазури. А если на их изделиях и получались кристаллы, то это было скорее случайностью и исключением из правил, чем осознанным опытом. Некоторые технологи вовсе считали кристаллы браком, нарушающим безупречность блеска глазури и работали над устранением этой «проблемы».

Мелкие, почти незаметные глазу кристаллы придают блеск и особую матовость, шелковистость знаменитым китайским селадонам, выходящим из некоторых печей сунского времени (960-1279 гг. н.э.). И в более поздние эпохи китайские керамисты не ставили перед собой целенаправленной задачи получения кристаллов в глазурном слое.

История возникновения кристаллических глазури в Европе начинается в 1885 году на Севрском Национальном фарфоровом заводе под Парижем. Два химика этого завода, Шарль Лот и Жорж Дютайи обнаружили, что глазури, содержащие значительные количества оксида цинка, при обжиге дают кристаллы, нарушающие однородность поверхности и приводящие к браку. В подготовленных ими публикациях указывалось, как этого можно избежать. Повышенное внимание к данной проблеме привело к ее переосмыслению: керамисты разобрались, что кристаллы на поверхности глазури — это скорее эффект, чем дефект. Неизвестно, какой завод здесь был первым. В 1880-х годах эксперименты с кристаллическими глазури ставили в Севре и Копенгагене. В Копенгагене вазы с кристаллическими глазури начали выпускать в начале 1890-х, рецепты глазури разрабатывал В. Энгельгардт. Аналогичное производство на севрской

D 1.1



Вазы. Керамика. Пьерфон, 1928 г.

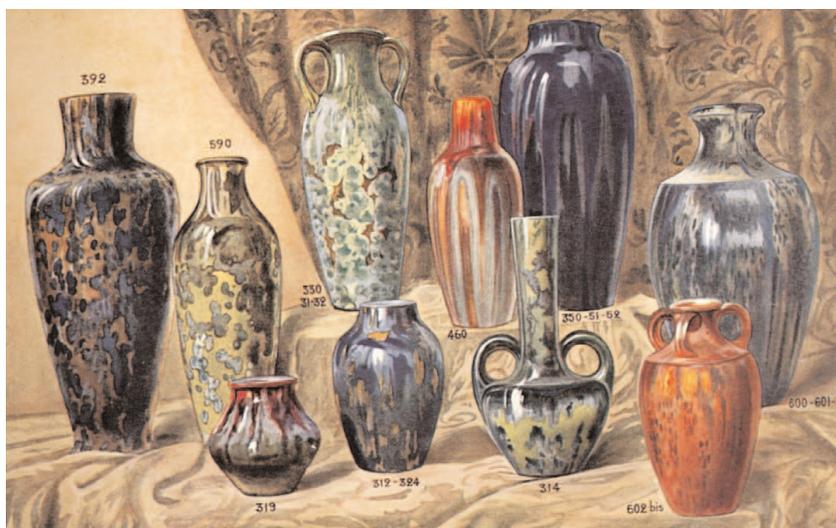
Создание кристаллических глазурей совпало с развитием в европейском искусстве стиля модерн. Стихийные узоры, образованные кристаллами на изделиях простых форм, стали привлекать к себе внимание дизайнеров. Кристаллические глазури с их тонкими градациями цвета, с асимметричными игольчатыми кристаллами, вырастающими из единого центра, полностью соответствовали эстетике модерна с его интересом к природе, к тонкой изящной форме.

мануфактуре было налажено с 1897 года. Примерно в это же время их стали выпускать и на Королевской фарфоровой мануфактуре в Берлине. На Императорском фарфоровом заводе опыты по их производству начал технолог К.Ф. Клевер в 1899 г, после завершения (1887 – 1889) работ по воссозданию китайских медных глазурей «flambe» и «sang de boeuf». В 1902 году к работе подключился технолог Е.Г. ван дер Беллен. Вазы, декорированные кристаллическими глазурями, завод выпускал до 1917 г.

Создание кристаллических глазурей завершило развитие европейской технологии эффектных глазурей, после воссоздания знаменитых китайских пламенеющих глазурей английским химиком Бернардом Муром.

Промышленное производство керамики и фарфора, декорированных кристаллическими глазурями, освоили несколько десятков предприятий в различных европейских странах.

На Севрской мануфактуре ведущим художником, работающим с кристаллическими глазурями, был знаменитый Таксиль Доат. Признанный мастер техники пат-сюр-пат, он около 1900 г обратился к созданию изделий обтекаемых форм, близких к сфере. В вазе, выполненной в 1904 г, декоративный эффект достигается нанесением на белый фарфор бесцветной глазури, на поверхности которой возникает кристаллическое кружево. Особенность этих глазурей как раз и заключается в непредсказуемости эффекта. Выходящее из печи изделие уникально и неповторимо. Поэтому массового серийного производства изделий с кристаллическими глазурями на севрской мануфактуре не было.



Вазы. Керамика. Пьерфон. Страница из каталога 1928 года.



Ваза. Каменная масса. Денбак.



Ваза. Королевская фарфоровая мануфактура. Копенгаген. 1893 г.

Некоторые керамические предприятия целиком посвятили себя работе с кристаллическими глазуриями. На них в качестве основы использовали не фарфор, а высокотемпературную керамику, которая при обжиге спекалась в череп с низким водопоглощением, напоминающим каменную массу.

Примером служит керамическая фабрика в Пьерфоне (Франция), которую основал в 1903 году граф Чарльз Анри Оливье Галле д'Аросс. В 1910 году ее владельцем становится Клемент Байард, создавший команду из мастеров-керамистов под руководством скульптора Эмиля Буйона. В 20-е и 30-е годы XX века в Пьерфоне было произведено большое количество керамических изделий, покрытых кристаллическими глазуриями. Керамисты Пьерфона любили создавать узор из синих, окрашенных кобальтом кристаллов на желто-коричневом фоне. Беря за основу стилистику позднего модерна, художники Пьерфона сознательно упрощали форму, делая ее более конструктивной. Это соответствовало наметившейся эволюции стиля в сторону ар-деко – направления, которое было провозглашено на Выставке декоративного искусства 1925 года, где керамика Пьерфона была удостоена серебряной медали.

Эффекты, близкие керамике Пьерфона, присутствуют и на изделиях фабрики Денбак (Denbac) во Вьерзоне, создаваемых под руководством керамиста Рене Денера (Rene Denert).

Разработкой составов потечных и кристаллических глазурий на керамике занимались и отдельные мастера. Среди них Пьер-Адриан Дальперэ (Pierre-Adrien Dalpayrat) в Бург-ля-Рен, получивший медаль на Всемирной выставке 1900 г в Париже. Братья Жозеф и Пьер Мужен (Joseph et Pierre Mougin, школа Нанси) с 1905 года экспериментировали с кристаллическими глазуриями на фаянсовой мануфактуре Люневилль-Сен Клемент (Лоррен). Альфред Реноле (Alfred Renoleau) из Ангулема использовал кристаллические глазури для декорирования изделий из известкового фаянса. Жильбер Метенье (Gilbert Metenier) из Ганна обратился к керамике в 1913 году. С 1928 по 1940 год в его мастерской, насчитывающей от 11 до 13 человек, выпускали керамические изделия, покрытые одновременно потечными и кристаллическими глазуриями, наносимыми на часть поверхности изделия одна поверх другой. Это приводило к интересным декоративным эффектам.

Наметившийся в конце 1910-х годов отход от стилистики модерна в сторону создания геометрических конструктивных форм, не требующих дробления поверхности декоративными эффектами,

D 1.1



Питер Илсли. Декоративные вазы.



Кэмпбел. Декоративная ваза.



Метью Хорн. Ваза.

привел к угасанию интереса к этой технике. Тем более, стоимость изготовления кристаллического продукта была слишком велика, а «капризное» поведение глазури, ее высокая текучесть, приводили к большому количеству брака. Упрощение форм изделий отвечало и задачам промышленного производства, заинтересованного в более простых и предсказуемых процессах глазурования. В 1930-е годы большинство крупных фарфоровых предприятий прекратило выпуск изделий с кристаллическими глазурями, а после Второй мировой войны их тиражное производство вообще прекратилось.

Эксперименты в области керамики велись не только крупными промышленниками. В конце XIX века возникает английское художественное движение викторианской эпохи, известное под названием «Искусства и ремёсла» (Arts & Crafts) участники которого занимались ручной выработкой предметов декоративно-прикладного искусства, стремясь к сближению искусства и ремесла. Движение, во главе которого стояли Уильям Моррис и Джон Рёскин, строилось на программе прерафаэлитов с их идеализацией самобытного творчества ремесленников средневековья, которое противопоставлялось бездушному, обезличенному машинному производству времён капитализма. В 1898 г в Англии Эдвард Тейлор, следующий философии Рёскина, основывает керамическую мастерскую, которую называет «Керамика Рёскина» (Rusken's pottery) из уважения к своему кумиру. В этой мастерской проводят эксперименты и с кристаллическими глазурями, наносимыми на высокотемпературную керамику. Примерно в эти же годы эксперименты с кристаллическими глазурями начинает ставить Аделаида Олсоп Робени из Нью-Йорка. Она берет за основу рецепты Севрской мануфактуры и составляет на их основе собственные. В издаваемом ей журнале обсуждались различные методы глазурования, публиковались рецепты глазури. Постепенно кристаллические глазури переходят в область студийного творчества. Индивидуальные мастера-керамисты в условиях собственной студии теперь выполняли почти все производственные процессы. Они сами составляли массу, придумывали и создавали изделие, сами глазуровали и обжигали в печах.

Студийная керамика в отличие от созданной на производстве требовательна к индивидуализации предмета, выражающему собственный творческий язык художника. Если производство стремится создать применимые в быту и успешные в продаже функциональные предметы, то студийные художники создают вещи, являющиеся скорее личным высказыванием и воплощением собственного представления о форме предмета и материале.



Сегодня кристаллическая глазурь выступает не только украшением гончарного сосуда, но и становится частью объекта современного искусства.

В проекте Линды Свонсон «Заражение» кристаллическая глазурь покрывает тела 1000 вылепленных вручную керамических слизней, являющихся частью масштабной инсталляции, созданной художницей на берегах Исторического Лачинского канала в секторе очистных сооружений. Использование таких дорогостоящих и трудоемких материалов для изображения, казалось бы, непривлекательных и вредоносных животных, здесь превращает их в драгоценные.



В 2016 году работу с кристаллическими глазурями возобновил Императорский фарфоровый завод в Санкт-Петербурге.

Многообразие творческих путей современных художников трудно охватить. Тем не менее мы можем рассмотреть несколько выразительных примеров использования ими кристаллической глазури.

Одним из художников, искавших собственный рецепт кристаллических глазурей, был Питер Илсли (Великобритания, 1932-2014). С 1989 года он полностью посвятил своё творчество выращиванию крупных кристаллов на теле гончарных сосудов. Свои фарфоровые изделия он покрывал цинковой глазурью, содержащей диоксид кремния и диоксид титана. Питер Илсли смог добиться эффектных крупных кристаллов диаметром до 10 см.

Начавший свою карьеру в 70-е Билл Кэмпбелл (США) в настоящее время имеет за плечами более чем сорокалетнюю карьеру. Он специализируется на создании фарфоровых изделий премиум-класса богато декорированных глазурями. Отличительной чертой стиля Кэмпбелла является умение органично соединять в одном изделии цветные потечные и кристаллические глазури, создавая ощущение живой, подвижной поверхности. На примере ваз мы видим, как динамичная пластика формы соединяется со свободными потеками глазури и хаотичными, непредсказуемо растущими на глазури кристаллами. Процесс создания изделия, по словам художника, целиком ориентирован на декорирование его поверхности.

Сложный режим обжига кристаллических глазурей, их непредсказуемость долгое время сковывали художников в отношении формы. Весь опыт использования кристаллических глазурей показывает, что для роста кристаллов наиболее подходят сосуды овоидной формы с высоким узким горлом, обеспечивающим плавное и равномерное стекание глазури во время обжига.

Интересное развитие привычной форме дал в своём творчестве Мэтью Хорн, утрируя пропорции до максимального контраста между туловом и горлышком. Такие сосуды уже перестают быть функциональными вазами, становясь авторским произведением художника.

Занятия керамикой были очень
интересные, дали много опыта
и новых полезных навыков.

Жаль было мало времени.

Хотелось бы продолжить!

Кондратьев Алексей. Москва.

Керамика?

Отлично, круто, потрясно!!!

Захаров Саша. Москва.

D 1.2

Синтез кристаллических глазурей

Дроздов Андрей Анатольевич, руководитель Химической образовательной программы, доцент кафедры неорганической химии МГУ им. М. В. Ломоносова, кандидат химических наук.

Максим Николаевич Андреев, педагог ГАОУ ДПО ЦПМ, аспирант ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова

Шикин Даниил Дмитриевич, студент Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

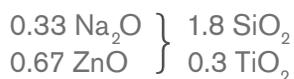
Глазурь, наносимая на поверхность керамических изделий, не только делает керамическую основу влагонепроницаемой, но и придает ей приятный внешний вид. Многие изделия из керамики глазуруют именно в декоративных целях. Глазури представляют собой стекла, которые тонкой пленкой растекаются по поверхности и прочно связываются с ней, формируя контактный слой. Если коэффициенты термического расширения основы и глазурного слоя различаются, со временем изделие покрывается сеткой мелких трещин (цек) или происходит отделение части глазури (отскок). Глазурь, как и все стекла, термодинамически нестабильна, то есть склонна к кристаллизации. Однако в силу высокой вязкости процесс кристаллизации глазури сильно затруднен. При введении в глазурь компонентов, способных вызывать кристаллизацию одной из фаз, в глазурном слое наблюдается фазовое разделение, вызванное образованием и ростом кристаллов. Из вязких силикатных расплавов хорошо кристаллизуется ортосиликат цинка Zn_2SiO_4 , виллемит. В зависимости от температуры и состава глазури (состав, в том числе регулирует и вязкость), он образует кристаллы разной формы. Легче всего получить сферолиты, состоящие из узких перьевидных кристаллов, формирующихся из центра сферы. Иногда рост происходит так, что сфера не замыкается, а весь «кристалл» представляет собой сросток из веерообразно расположенных перьев. При высоких температурах образуются отдельные перья.

Механизм кристаллизации при охлаждении расплава состоит из стадии образования центров нуклеации (СОЦ – скорость образования центров) и роста кристаллов (СРК – скорость роста кристаллов). Центры кристаллизации, служащие ядрами, на которых формируется кристалл, представляют собой микрочастицы с упорядоченной структурой, служащие зародышами новой фазы. Различают гомогенную и гетерогенную нуклеацию. При гомогенной нуклеации центры зарождаются во всем объеме стеклофазы в результате локальных флуктуаций состава и структуры. Гетерогенная нуклеация предполагает искусственное введение центров или их образование в стеклофазе в результате вторичных процессов, например, перекристаллизации (растворении и кристаллизации) специально вводимых добавок.

При незначительном переохлаждении (область I на рисунке в конце статьи) в силу высокой температуры и низкой вязкости расплав хорошо перемешивается. Локальные флуктуации состава, которые могли бы служить зародышами новой фазы, не образуются. Если в расплав при этой температуре внести уже сформировавшийся кристалл, он растворится. При понижении температуры начинают формироваться зародыши. Скорость их образования увеличивается с ростом переохлаждения ΔT и достигает максимума. Область II соответствует температурам, при которых преобладает образование центров, однако они плохо растут. Рост кристаллов (область IV - преобладает рост кристаллов)

начинается при большем переохлаждении, чем образование центров. Он тоже проходит через максимум, так как в области низких температур оба процесса тормозятся высокой вязкостью расплава. Это неудивительно, так как их движущей силой служит диффузия ионов в расплаве, которая зависит от температуры: $\ln D = \ln D_0 - E_A/RT$, где D – коэффициент диффузии, D_0 – предэкспоненциальный множитель, E_A – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Рост кристаллов прекращается в зоне V, которая соответствует переходу стекла из жидкого состояния в пластичное, стекломасса перестает течь под действием собственного веса. Это соответствует температуре размягчения стекла T_r . Область III, обозначенная на графике, представляет собой интервал температур, наиболее благоприятный для кристаллизации. В нем оба процесса – образование зародышей и их рост – протекают с высокими скоростями. При варке стекла расплав нужно быстро охлаждать в этом температурном интервале, иначе стекло закристаллизуется. Технологи, занимающиеся варкой сткол, называют его опасной зоной расстекловывания. При образовании кристаллических глазурей, наоборот, кристаллы необходимы. Исследование кристаллизации виллемитовых глазурей показали, что форма образующихся кристаллов зависит от условий их роста, прежде всего – температуры.

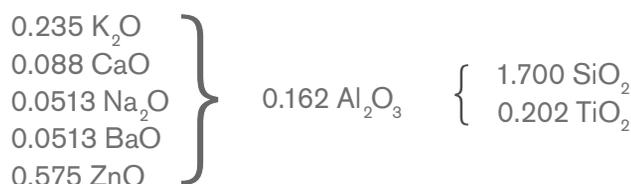
Одна из самых простых по составу кристаллических глазурей имеет состав, выражаемый формулой Зегера:



Эта глазурь представляет собой силикатное стекло, в котором ионы натрия выступают как модификаторы, а ионы цинка как стабилизаторы, упрочняющие структуру. Помимо этого, оксид цинка необходим и для образования виллемита. Рутил TiO_2 , входящий в состав большинства кристаллических глазурей, играет важную

роль в образовании центров нуклеации. В расплаве при высокой температуре рутил полностью переходит в стеклофазу, а при понижении температуры выделяется из нее в виде наночастиц, на которых происходит гетерогенное зародышеобразование кристаллов виллемита.

Введение в глазурь ионов магния, щелочноземельных металлов и алюминия приводит к упрочнению стеклофазы, уменьшает текучесть:

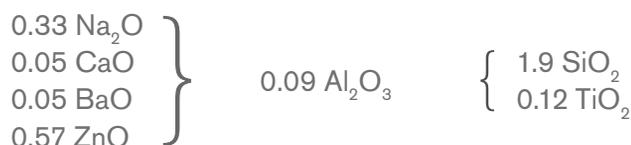


Фирмой Хорсс разработана и внедрена в производство глазурь S-0510, которая дополнительно содержит оксид лития:



Это понижает текучесть глазури и увеличивает температуру, при которой происходит фазовое разделение и кристаллизация.

Разработанными нами в центре Педагогического мастерства глазурь V5 имеет состав:



В процессе обжига в ней формируются кристаллы виллемита в виде асимметричных сферолитов. Стандартный режим обжига изделий с кристаллической глазурью предполагает (1) быстрый подъем температуры в печи до мак-

симальной (в наших экспериментах 1210 °С), (2) снижение температуры до 1200 °С; (3) дальнейшее понижение температуры до 1050 °С; (4) выдержка при температуре 1050 °С в течение нескольких часов; (5) охлаждение.

На первой стадии глазурь растекается по поверхности изделия и покрывает ее равномерным тонким слоем. На второй стадии образуются центры кристаллизации, которые претерпевают бурный рост при длительной выдержке в условиях возросшей вязкости (стадия 4). Чем дольше время выдержки, тем крупнее образующиеся кристаллы. Интересно, что после завершения всего цикла обжига рост кристаллов не может быть возобновлен, даже при повторном нагревании до исходной температуры изотермической выдержки. Нами были опробованы различные режимы обжига. Первая стадия разделялась на две: нагревание до 1000 °С и резкое поднятие температуры до 1210 °С. Таким образом можно избежать образования расплава в зоне III, что позволяет выращивать большие монокристаллы. Также было опробовано резкое понижение температуры на третьей стадии до 950 °С с последующим нагревом до 1050 °С, так называемая «заморозка зародышей», которая не привела к заметным изменениям формы и размера кристаллов.

Чистые, без примесей, кристаллы виллемита бесцветны, едва выделяются на белом фоне стекловидной глазури. В структуре виллемита присутствуют два типа тетраэдров $[ZnO_4]$, соединенные общими вершинами с кремнекислородными тетраэдрами $[SiO_4]$. Окраску кристаллам виллемита придают двухзарядные катионы металлов, которые замещают один из атомов цинка. Согласно правилу Гольдшмидта, полный изоморфизм (то есть полное замещение одного атома другим без изменения структуры) возможен лишь между атомами, ионные радиусы которых различаются на 10 – 15%. Частичное замещение возможно при отличии между ионными радиусами 15 – 30%. Кристаллографический радиус иона Zn^{2+} в тетраэ-

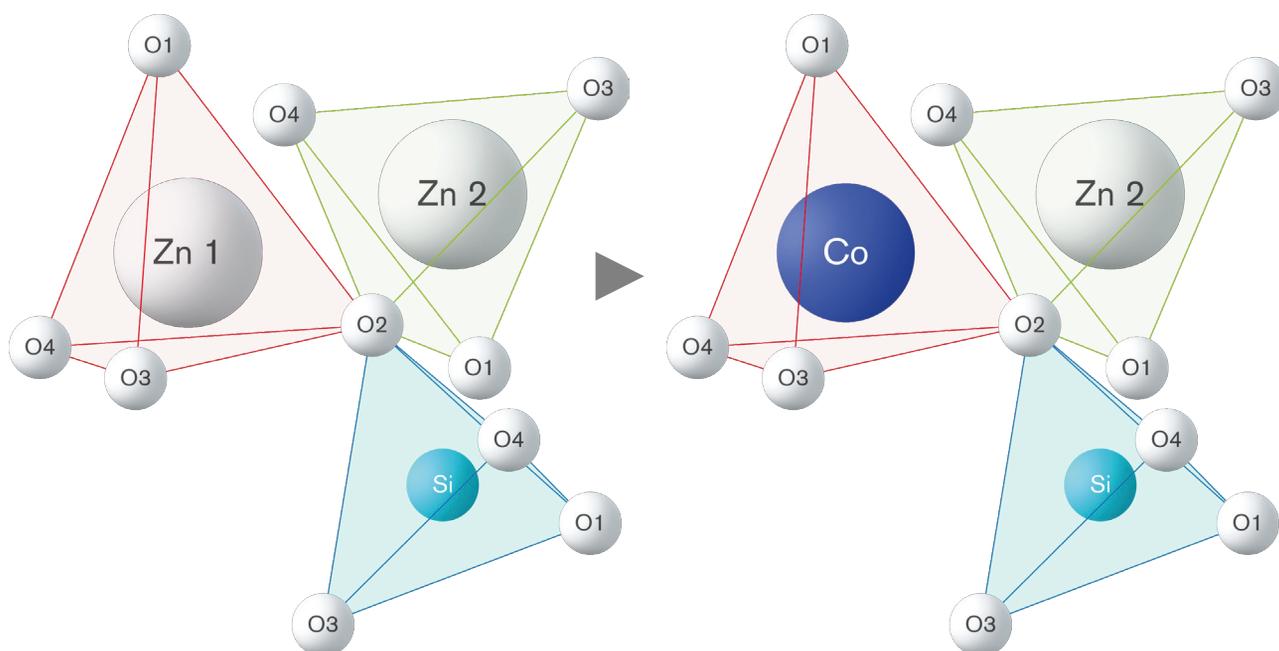
дрическом окружении равен 0,6 Å. Для ионов 3d-металлов эта величина составляет Mn^{2+} 0,60 Å; Fe^{2+} 0,64 Å; Ni^{2+} 0,55 Å; Co^{2+} 0,58 Å; Cu^{2+} 0,57 Å. По величине ионного радиуса цинку ближе всего кобальт, поэтому он наиболее легко замещает цинк, окрашивая кристаллы виллемита в интенсивный синий цвет. Изученные в ходе работы красители и их комбинации представлены на рисунке в конце статьи.

Железо в глазури может содержаться в двух степенях окисления: +2 и +3. Ионы Fe^{3+} концентрируются в стеклофазе, окрашивая глазурный слой в желтый цвет. Ионы Fe^{2+} способны замещать цинк в виллемите. Они окрашивают стеклофазу в ярко-синий или в зеленый цвет, возникающий при оптическом смешении желтого и синего. Однако получению глазури таких цветов препятствует высокая восстановительная активность железа (II). Для сохранения железа в этой степени окисления требуется восстановительная атмосфера. Традиционно ее создают путем проведения обжига в атмосфере угарного газа. Известный французский специалист по кристаллическим глазурям Дени Карати предложил использовать для этого оксид сурьмы Sb_2O_3 . Он доказал, что введение данного вещества в состав глазури приводит к образованию стеклофазы фиолетового цвета, вызванного восстановлением титана в рутиле до Ti^{3+} . Для сохранения железа в степени окисления +2 в составе глазури он предложил следующий прием. Поверхность изделия он покрыл свинцовой глазурью, богатой оксидом алюминия (он препятствует ее преждевременному растеканию) и оксидом FeO. Поверх нее он нанес щелочную цинковую глазурь, содержащую рутил, оксид бария и немного оксида алюминия. В качестве красителей в эту глазурь были добавлены оксиды меди и никеля. В процессе обжига ионы Fe^{2+} находящиеся во внутреннем глазурном слое, непосредственно не контактировали с кислородом воздуха и поэтому сохраняли свою степень окисления. Постепенно диффундируя во внешнюю глазурь, они окрашивали ее в синий цвет. Кристаллы при этом

окрасились в зеленый цвет из-за присутствия ионов меди (II) и никеля (II). В нашем случае было обнаружено, что окраска глазурного слоя зависит от материала основы. Шамотированная глина PRAI при высоком обжиге с кристаллической глазурью окрашивает глазурный слой в кремовый цвет, что может быть вызвано диффузией ионов железа, содержащегося в этой массе.

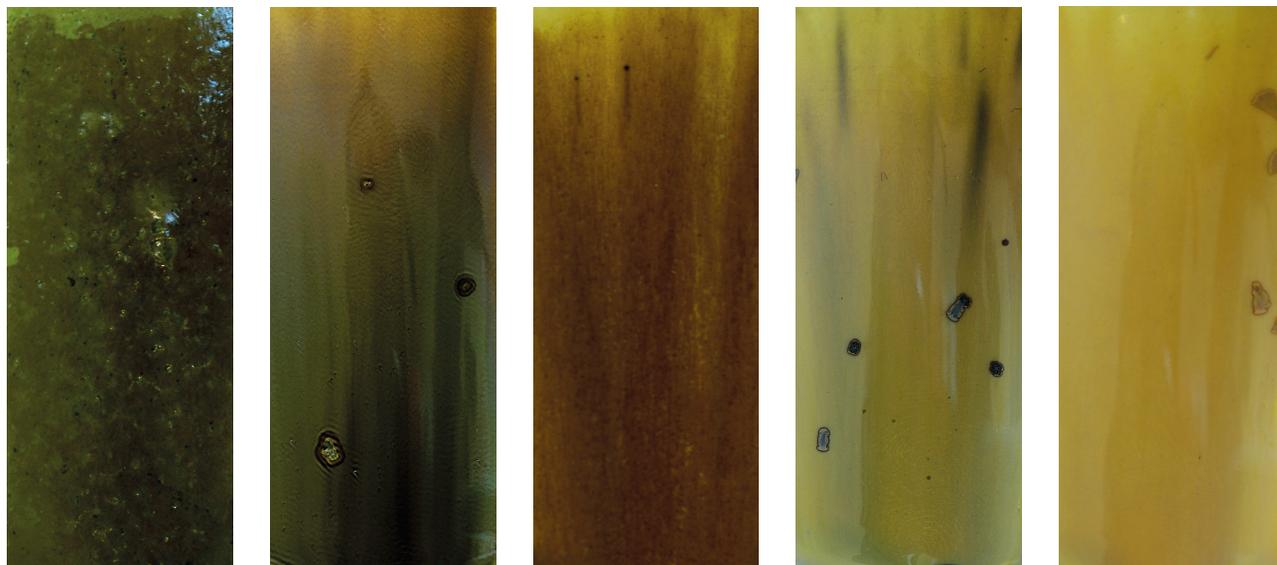
В отличие от PRAI, твердого и мягкого фарфора, на которых кристаллы растут лучше всего, на испанской белой глине PA и костяном фарфоре кристаллы виллемита практически не образуются. Более того, в режиме кристаллической глазури изделия из массы PA деформируются и спекаются, а при 1230 °C происходит полное размягчение массы. Было предпринято несколько попыток вырастить кристаллы на PA. Нанесение на изделия после утильного обжига керамических красок не привело к росту кристаллов. Покрытие изделий ангобами из PRAI и мягкого фарфора с последующим обжигом решает проблему с подавлением кристаллизации виллемита на изделиях из PA. Кристаллы хорошо образуются и на фаянсе, но глазурь не дает прочного контактного слоя, что приводит к отскоку. Интересным оказался опыт по внесению затравки из порошка оксида цинка на поверхность керамического изделия до его глазурования. Кристаллы начинают расти в тех местах, где находился оксид цинка. Также был проведен опыт по модифицированию бесцветной глазури S-0132 введением в нее оксида цинка в расчете 22% к массе сухой глазури. Модифицированная таким образом глазурь при обжиге в «кристаллическом» режиме дает крупные игольчатые кристаллы виллемита, образующие «звезды».

Изоморфное замещение цинка на кобальт в структуре виллемита

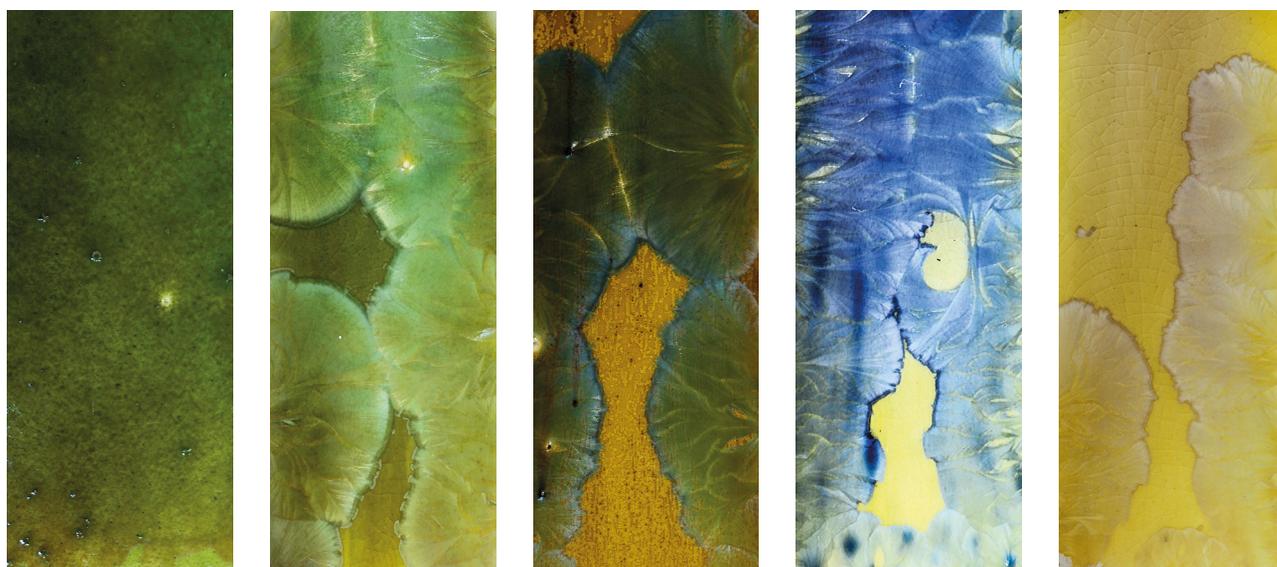


Пробники из массы **ТФФ** (твердый фарфор) с нанесенной после утильного обжига глазурью **S-0510** и **V5** с внесенными в них красителями

510



V5



Cr₂O₃ 1,5%,
CuO 1%

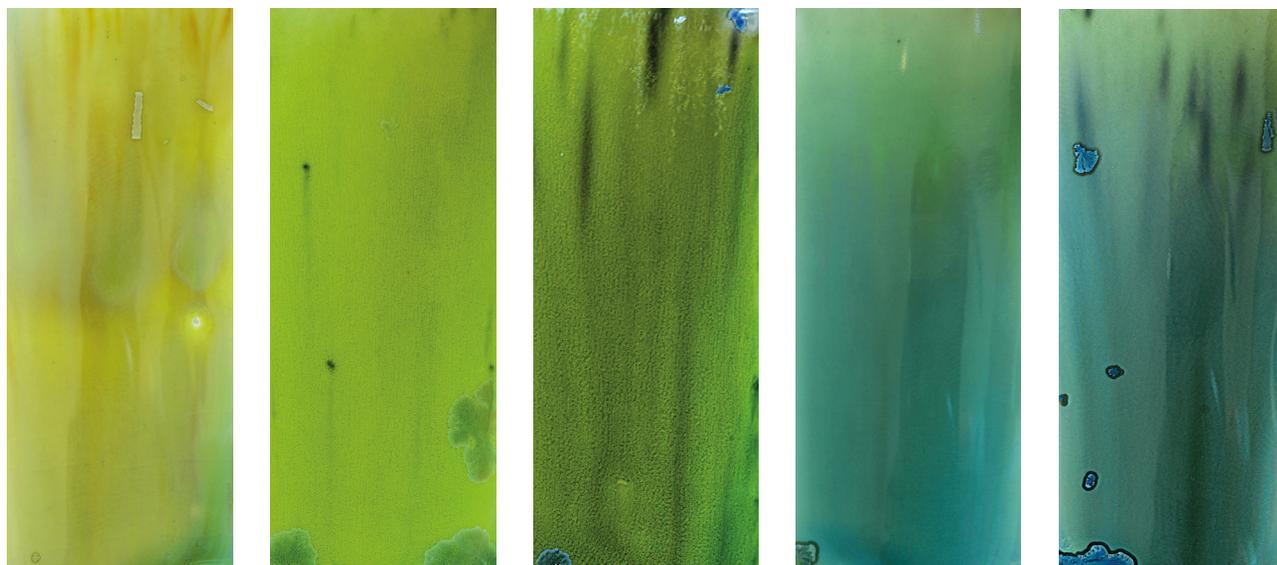
MnO₂ 1,5%,
CuO 2%

MnO₂ 1,5%,
NiO 1,5%

MnO₂ 1,5%,
CoO 0,2%

MnO₂ 1,5%

510



V5



Fe_2O_3 1,5%,
CuO 1%

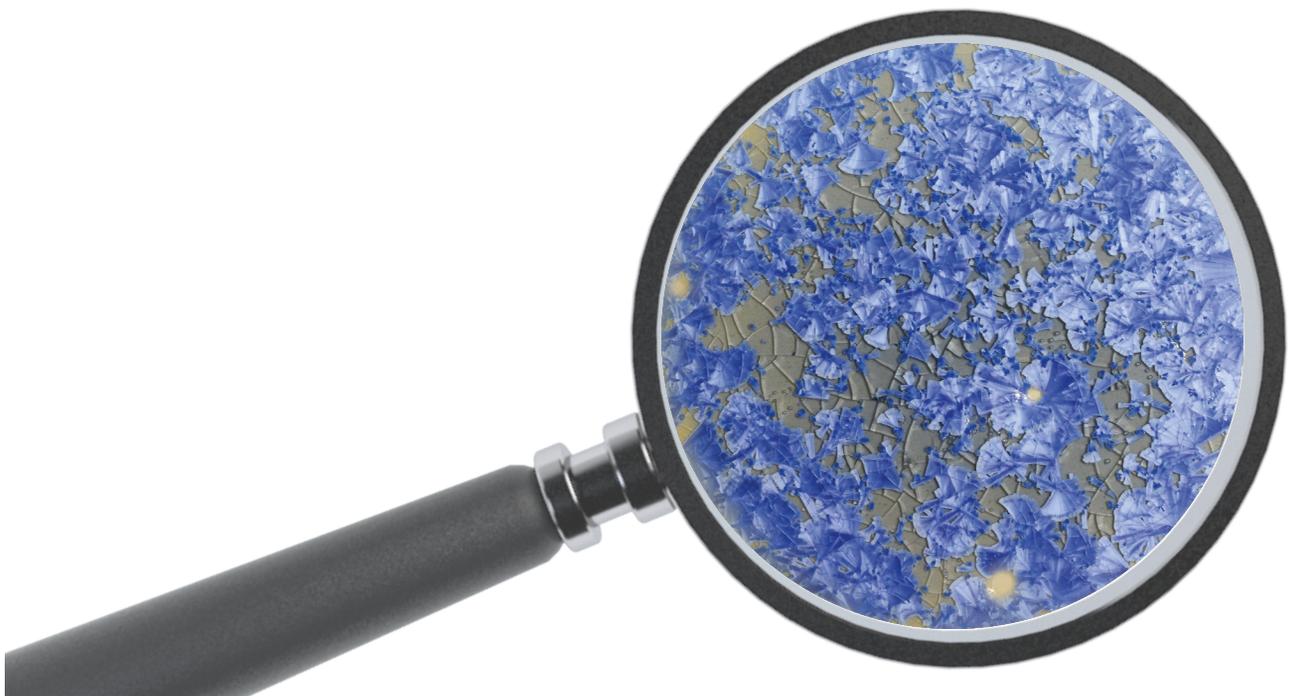
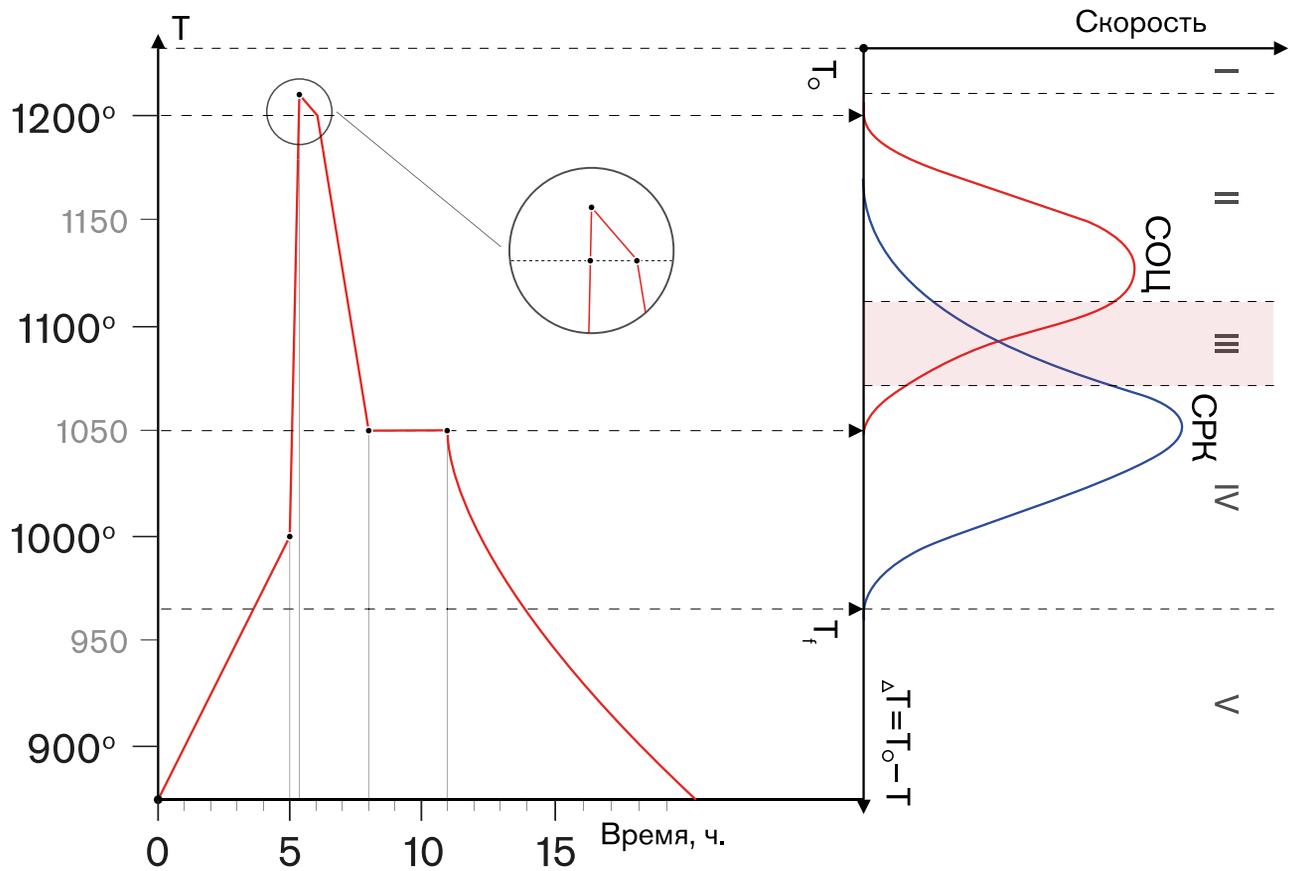
NiO 1,5%

NiO 1,5%,
CoO 0,2%

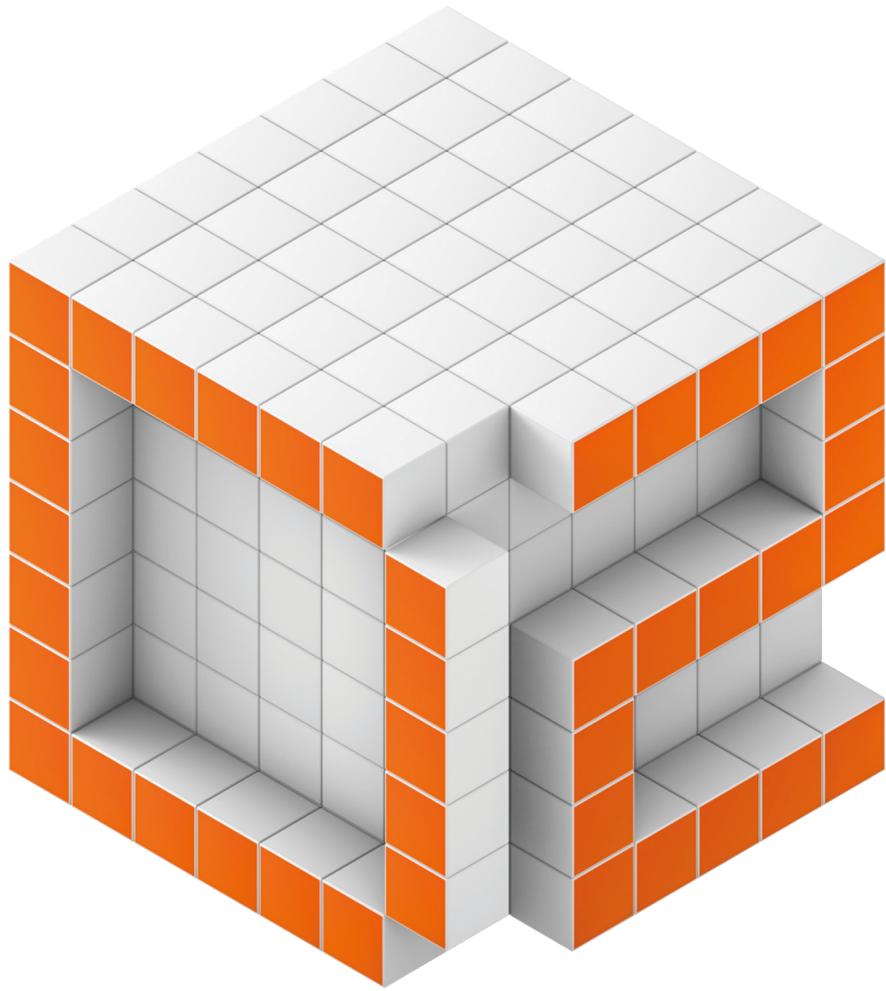
CuO 2%

CuO 2%,
CoO 0,2%

Зависимость скорости образования центров (СОЦ) и скорости роста кристаллов (СРК) от переохлаждения T и режим обжига пробников



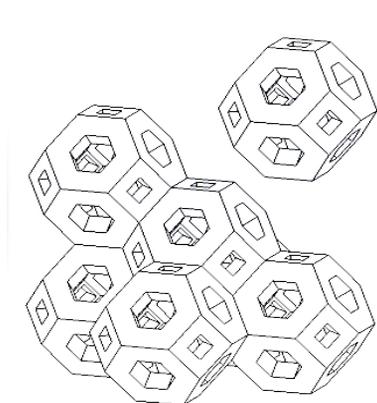




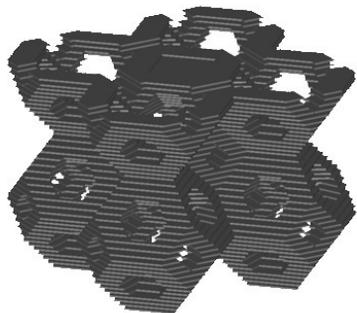
D 2.1

Аддитивные технологии в материаловедении

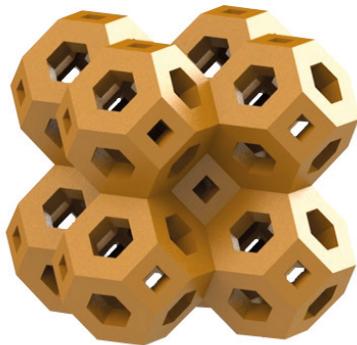
Евдокимов Павел Владимирович, кандидат химических наук, Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова.



Компьютерное
моделирование изделия



Послойное разбиение 3D-модели



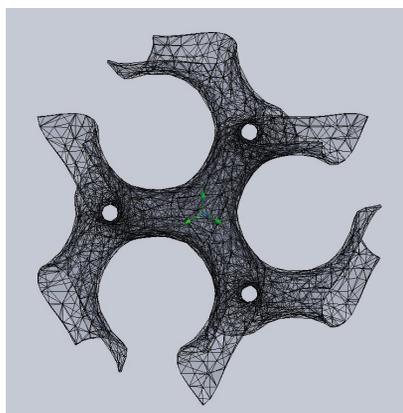
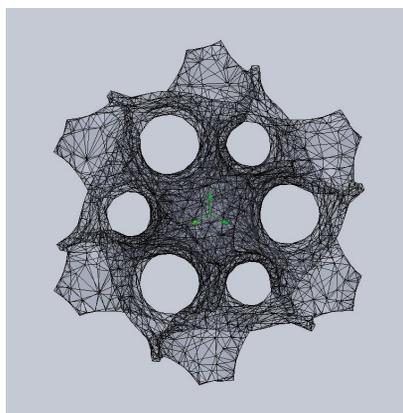
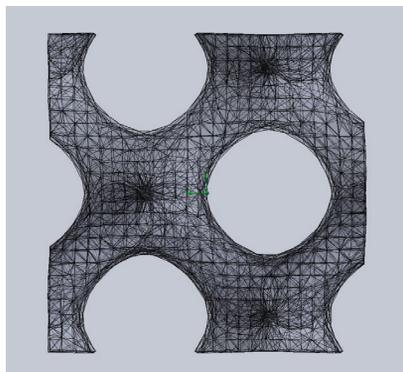
Макропористая
гидрогелевая конструкция

Сегодня мало кого можно удивить 3D-печатью. Кто-то читал про неё, кому-то попадались видеосюжеты о её возможностях, а многие уже видели как принтер работает вживую и даже успели сами на нем напечатать. Методы аддитивных технологий (как раз в это множество методов входит 3D-печать) уже сейчас широко применяются в различных сферах нашей жизни: искусство, медицина, микроэлектроника, машиностроение, автомобилестроение, аэрокосмическая промышленность и т.д.

3D-формование объемных материалов проводят послойно с использованием 5 основных типов устройств (принтеров), использующих 1) фотополимеризацию мономера под воздействием УФ-излучения – стереолитография (англ. SLA - stereolithography), 2) спекание различных порошков (полимер, металл, керамика) лазерным пучком – селективное лазерное спекание (англ. SLS – selective laser sintering), 3) термоэкструзия термопластичного полимера, который в свою очередь может быть наполнен дополнительным компонентом – термоэкструзионная печать (англ. FDM – fused deposition modeling), 4) физические или химические процессы «схватывания», протекающие при взаимодействии порошка и жидкости (например, гипс и вода) – это называют струйной печатью (3DP – three dimensional printing, именно после этой технологии закрепился термин «3D-печать»), 5) прямая аппликация суспензий (чернил)/робокастинг (англ. DIW – direct ink writing).

Каждый из Вас уже успел для себя отметить, что в данных методах создания трехмерных объектов используется огромное количество материалов, которые должны обладать порой совершенно противоположными свойствами в зависимости от выбранной технологии формования. Именно поэтому 3D-печать - это не только разработки в области машиностроения и программирования, но и практически во всех областях химии: неорганическая, органическая, коллоидная, физическая, высокомолекулярных соединений и т.д.

D 2.1



Стремительное развитие современной промышленности ставит задачу создания новых типов материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Благодаря своим уникальным свойствам техническая керамика (например, на основе оксида алюминия Al_2O_3 , оксида циркония ZrO_2 , нитрида кремния Si_3N_4 , карбида кремния SiC , нитрида бора BN , нитрида алюминия AlN и т.д.) считается одним из уникальных материалов современности. Материалы на основе такой керамики обладают высокой рабочей температурой, повышенной прочностью, износостойкостью и химической инертностью. Набор таких характеристик позволяет их использовать в качестве замены металлических изделий в зонах с экстремальными условиями, например, в газотурбинных двигателях. Благодаря своей легкости и химической инертности (помимо своих механических характеристик) материалы на их основе востребованы также и в медицине, например, в качестве имплантатов для замены позвоночных дисков.

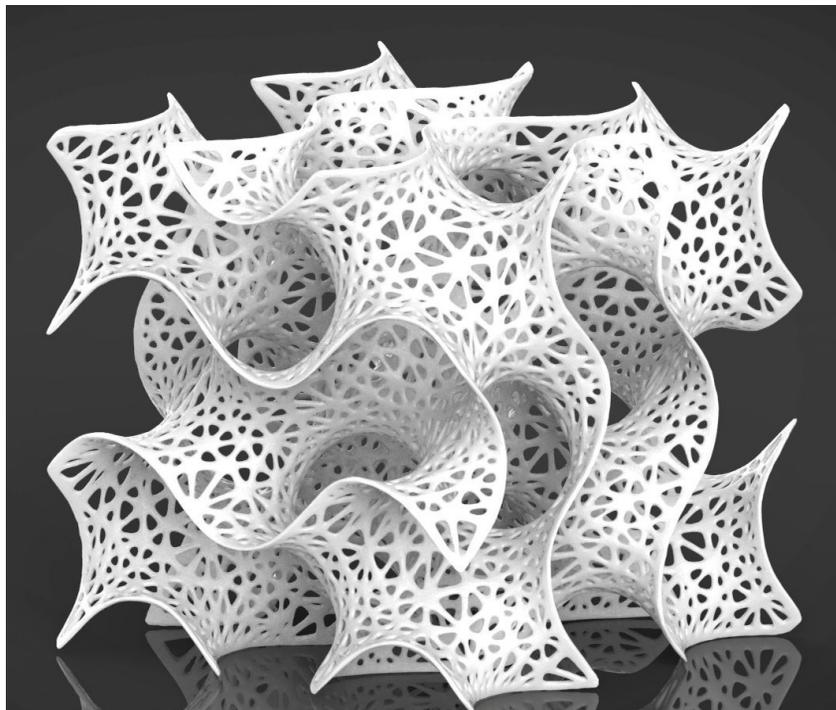
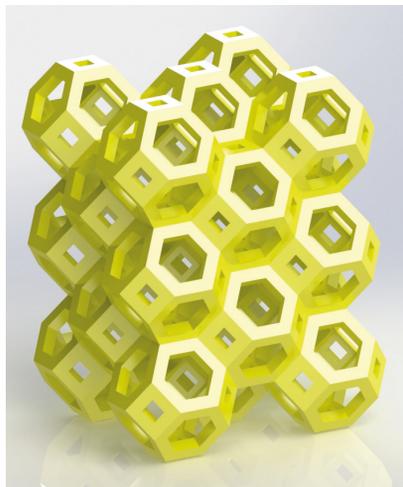
Использование 3D-принтеров позволяет создавать объекты не только сложной внешней формы, но и внутренней архитектуры изделия, тем самым раскрывая возможности для разработки новых методов и подходов как в производстве, так и в искусстве. Сегодня методы аддитивных технологий очень востребованы среди художников, которые открывают невероятные формы и способы заполнения пространства, создавая уникальные инсталляции, посуду, ювелирные украшения, обувь и предметы обихода.

Одним из важнейших направлений в области современного медицинского материаловедения является разработка индивидуальных биокерамических материалов для остеопластики (костных имплантатов), которые предназначены для замены или лечения поврежденной костной ткани отдельного пациента. В идеале такие имплантаты должны обладать контролируемой скоростью удаления из организма для возможности применения их в различных клинических случаях специально для каждого пациента. Для создания изделий индивидуальной формы как раз можно воспользоваться методами аддитивных технологий, создав по данным компьютерной томографии пациента имплантат необходимой формы для лечения поврежденных тканей. Подобные материалы должны не только иметь индивидуальную форму, но и обладать специальной архитектурой, которая будет обеспечивать хороший контакт с новообразованной костной тканью, в том числе служить каркасом для вновь образующихся кровяных сосудов, нервной системы и костной ткани, а также за счет своего химического состава



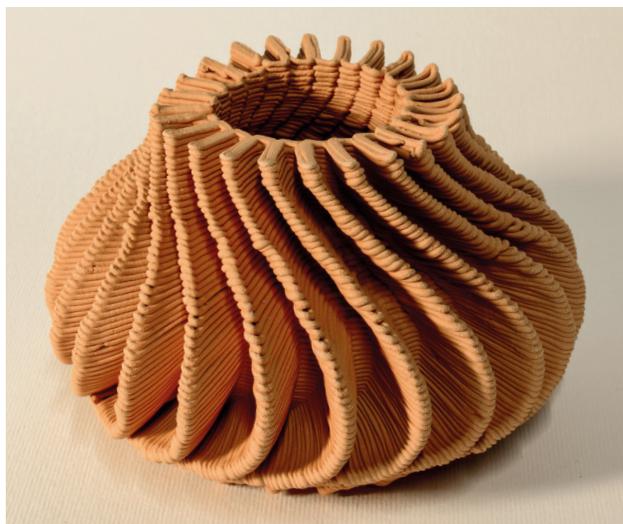
стимулировать рост новой костной ткани. В дальнейшем имплантат постепенно удаляется из организма по мере полного восстановления костного дефекта пациента.

Разработка новых материалов и систем на их основе для изготовления различных изделий с использованием 3D-печати в ближайшей перспективе, несомненно, будет актуальным направлением химии и материаловедения.



Метод экструдерной 3D-печати глиняной массой

Хлебцевич Наталия Юрьевна, профессор кафедры керамики МГХПА
им. С. Г. Строганова, член Международной академии керамики IAC

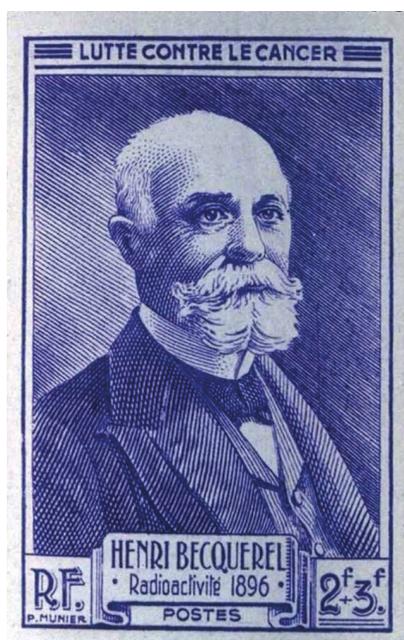


Образовательный Центр «Сириус» постоянно проявляет интерес к новейшим технологиям. Именно здесь, одними из первых в нашей стране, молодые учёные начали осваивать технологию 3D печати керамической массой. Сегодня лаборатория прототипирования во главе с Олегом Вартановым добилась успеха в этом новом и пока непривычном для традиционной керамики методе формования. Изделия, которые печатают школьники под руководством опытных мастеров, необычны по форме и фактуре поверхности. Метод экструдерной подачи материала определяет современный образ предмета, которое визуально отличается от хорошо нам знакомых гончарных изделий и позволяет использовать проекты моделей непосредственно из 3D редакторов. В рамках третьей химической образовательной программы перед школьниками была поставлена задача исследовать свойства существующих керамических масс и начать разработку новых, с улучшенными характеристиками для 3D печати. Была опробована не только печать красной глиной, но и другими массами, в том числе на основе фарфора, который производит крупнейшее в керамической отрасли предприятие Императорский фарфоровый завод в Санкт Петербурге. Можно надеяться, что освоение этой новой технологии позволит в дальнейшем внедрить метод 3d печати глиной в промышленное производство.



Радиоактивность и строение атома на марках

Ёремин Вадим Владимирович, руководитель III химической образовательной программы, профессор МГУ им. М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук



(1) Франция, 1946



(2) Швеция, 1963

В этой заметке мы продолжим, следуя традиции прошлых химических смен, изучать взаимосвязь химии и филателии. Почтовые марки, помимо своей художественной и иногда исторической ценности, интересны тем, что привлекают внимание к определенным темам и дают повод не только прикоснуться к ним, но и исследовать немного глубже. Одной из таких тем, имеющих несомненное значение для химии, является строение атома и ядерные реакции.

История вопроса началась в 1896 г., когда Анри Беккерель открыл явление естественной радиоактивности, случайно обнаружив, что урановый минерал испускает какие-то лучи даже в отсутствие солнечного света, в полной темноте. За это открытие 7 лет спустя он был удостоен Нобелевской премии по физике, разделив ее с супругами Марией и Пьером Кюри. Половина премии досталась Беккерелю как первооткрывателю, а другая половина – супругам, подробно исследовавшим это явление. В истории филателии первой открытию Беккереля отметила французская почта, выпустив марку (1) в честь 50-летия этого события. Все три нобелевских лауреата 1903 года изображены вместе на шведской марке (2), выпущенной в рамках знаменитой нобелевской серии, выходившей с 1961 по 1978 годы. Но наиболее подробный сюжет, связанный с Беккерелем, изображен на блоке африканской страны Габон (3), где вместе с портретом ученого приведены уравнения различных самопроизвольных ядерных реакций. Этот блок интересен и довольно редкой формой марок – верхняя треугольная, а нижняя трапециевидная. Африканские страны вообще довольно активны в филателии, потому что для многих из них продажа марок приносит существенную часть бюджета.

Пьер и Мария Кюри получили Нобелевскую премию 1903 года за «выдающиеся достижения в исследовании радиоактивности». Пытаясь понять природу радиоактивности, они изучали различ-



(3) Габон, 2014



(4) Польша, 1998



(5) Панама, 1945



(6) Малави, 2011

ные минералы урана и обнаружили, что минерал урановая смолка (уранинит), полученный из одного из месторождений в Чехии, в 4 раза более радиоактивен, чем сам уран. Предположив, что эта активность вызвана примесями посторонних веществ, Кюри смогли выделить эти примеси и открыли два новых элемента – полоний и радий. Чтобы получить одну десятую грамма хлорида радия им пришлось переработать целую тонну урановой руды! Эта история стала настолько знаменитой, что ее использовал в своем творчестве поэт Владимир Маяковский: «Поэзия – та же добыча радия, в грамм добыча, в год труды». Пьер и Мария Кюри изображены вместе на марках многих стран: Польши (4), Панамы (5), Малави (6), Малагасийской республики (7) и др. Последняя марка интересна тем, что на ней изображены не только сами ученые, но и фрагменты рабочей обстановки в лаборатории, а также записи в рабочем журнале. В отечественной, еще советской филателии супруги изображены по отдельности: Пьер Кюри в 1956 (8), а Мария Кюри – в 1987 году (9).

Пьер Кюри погиб в 1906 году в результате трагической случайности в возрасте всего 46 лет, а Мария Кюри продолжала активно работать. В 1910 году ей удалось получить металлический радий и окончательно доказать, что он является самостоятельным химическим элементом. А годом позже она получила еще одну Нобелевскую премию, на этот раз по химии, за «открытие элементов радия и полония, выделение радия и изучение природы и соединений этого замечательного элемента». Она – единственная женщина, получившая Нобелевскую премию дважды. Кроме нее такой чести удостоились всего три человека: Лайнус Полинг (премия по химии и премия мира), Джон Бардин (две премии по физике) и Фредерик Сангер (две премии по химии). Пожалуй, Мария Кюри – самая знаменитая женщина-ученый за всю историю человечества. 2011 год был объявлен Международным годом химии именно в честь Марии Кюри, в ознаменование 100-летия со дня присуждения ей Нобелевской премии по химии. (В этом же году исполнилось 300 лет со дня рождения М.В. Ломоносова, но этого ученого почитают в нашей стране, а в мире знают значительно меньше). Изображения Марии Кюри на марках бесчисленны и уступают по количеству только портретам Альберта Эйнштейна. Из всего этого изобилия мы приведем в качестве примера марки Франции (10), Испании (11) и блок (12) – совместный выпуск Польши и Швеции. Все они посвящены Международному году химии.

Завершая разговор о Пьере и Марии Кюри, приведем два высказывания, которые характеризуют их как ученых и как личностей. Пьер Кюри в своей Нобелевской лекции сказал: «Возникает вопрос, полезно ли для человечества проникновение в тайны При-



(7) Малагасийская республика, 1988



(8) СССР, 1956



(9) СССР, 1987

роды, ...не принесет ли оно вреда. Я – один из тех, кто верит..., что новые открытия принесут человечеству больше пользы, чем вреда». Мария Кюри писала: «В жизни ничего не нужно бояться, надо просто стараться понять.»

Наш следующий герой – выдающийся физик Эрнест Резерфорд, лауреат Нобелевской премии по химии 1908 года. Премию он получил за «исследования по распаду элементов и химии радиоактивных веществ», т.е., по сути, за исследования радиоактивности. Здесь ему принадлежит ряд замечательных результатов, давно вошедших в школьные учебники. Именно он первым установил природу радиоактивного излучения, выделив три его основных типа: α-, β- и γ-лучи, эта тройка изображена на полях блока (3). Кроме этого, Резерфорд доказал, что α-частицы – это ядра атома гелия, а также экспериментально обнаружил, что зависимость массы распадающегося элемента от времени имеет вид геометрической прогрессии, т.е., фактически, открыл закон радиоактивного распада:

$$m(t) = m(0) \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T_{1/2}}$$

Интересно, что свое самое выдающееся открытие – доказательство существования атомного ядра – Резерфорд сделал уже будучи Нобелевским лауреатом. Самые впечатляющие результаты опытов по рассеянию α-частиц золотой фольгой приведены на марке Новой Зеландии (13), а созданная на основе этих опытов теория рассеяния запечатлена на советской марке (14). Обе марки были выпущены в честь 100-летия со дня рождения Резерфорда. Свои главные работы Резерфорд сделал в Англии, поэтому его можно считать английским физиком (15), однако он родился и получил образование в Новой Зеландии, а в Англию приехал на стажировку только после окончания университета на родине. В Новой Зеландии Резерфорд – не просто национальный герой, он – один из символов этой страны. В серии из 26 марок «Новозеландский алфавит» ему отведена буква «R» (16).

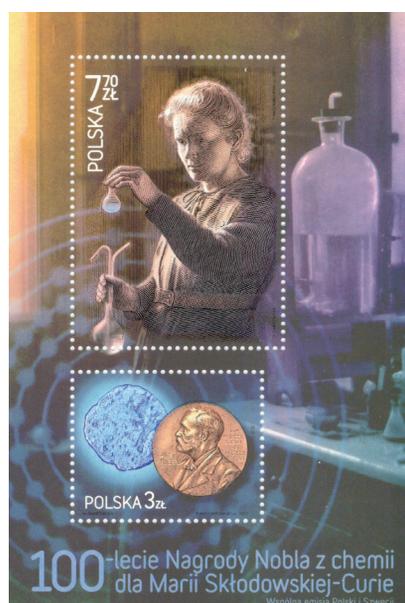
Резерфорд хорошо понимал важность своих работ. Он говорил: «когда мы поняли, как устроено ядро атома, мы открыли величайшую тайну природы ...за исключением жизни». Ему же принадлежит замечательный девиз, который подходит всем научным работникам: «У нас нет денег, поэтому мы должны думать» («We've got no money, so we've got to think»). Открытие и исследование радиоактивности многое прояснили в строении атома, но решающим для химии стало правильное описание электронных оболочек. Первый и важнейший



(10) Франция, 2011



(11) Испания, 2011



(10) Франция, 2011

шаг в этом направлении сделал другой выдающийся физик, датчанин Нильс Бор. В 1913 году он предложил модель атома водорода, в которой впервые для описания атома было использовано квантовое правило. Бор предложил квантовать момент импульса электрона $mVr = n\hbar$ и для нумерации орбит ввел квантовое число n , которое потом назвали главным. Модель Бора до сих пор используется для качественной оценки свойств элементов малых периодов. Юбилею этой модели посвящены марки Дании (17) и блок Мадагаскара (18). На полях последнего написаны точные выражения для радиуса и энергии электрона в водородоподобных атомах с зарядом ядра Z и изображен один из излучательных переходов в серии Бальмера.

Модель Бора хорошо известна химикам и физикам. Менее известен тот факт, что именно Нильс Бор на основе квантовой механики дал четкое физическое обоснование Периодическому закону, которое теперь вошло во все школьные учебники химии. Бор был не только замечательным физиком, но и выдающимся философом. Именно ему принадлежит высказывание: «По-настоящему глубокая истина – та, отрицание которой также является глубокой истиной.» И еще: «Некоторые вещи настолько серьезны, что над ними остается только шутить».

Мы видим, что решающий вклад в исследование радиоактивности и строения атома внесли ученые-физики. Они же синтезировали на различных ускорителях все 26 трансурановых элементов, фактически создав последнюю четверть периодической системы и расширив ее до 118 элемента. Последний был получен в количестве всего трех ядер (одно в 2002 и два в 2005 году) группой исследователей под руководством академика Юрия Оганесяна (19), чье имя и было присвоено этому элементу. Интересно, что это – всего второй случай в истории науки, когда новый элемент назван в честь живого ученого (впервые это произошло с американским физиком Гленом Сиборгом).

Кроме 118-го элемента, еще несколько новых элементов были открыты в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) в Дубне (Московская область). Этот институт сыграл настолько значительную роль в ядерной физике, что его юбилеи были отмечены многими странами, принимавшими участие в его работе. Это отражено на почтовых марках (20) – (22).

В заключение, расскажем об уникальном событии в хемофилии. Два месяца назад, впервые в истории филателии была выпущена официальная почтовая марка (23), посвященная химической олимпиаде. Это произошло в Словакии, где таким

Домашнее задание

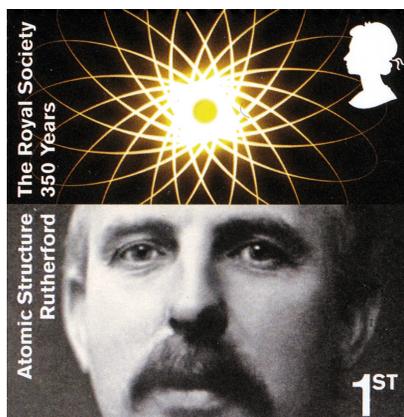
1. В честь Анри Беккереля названа единица измерения радиоактивности. 1 Беккерель (Бк) соответствует одному распаду в секунду. Какая еще единица измерения имеет такую же размерность? В честь кого она названа?

2. Какая реакция приведена в блоке (3) на марке, имеющей форму трапеции?

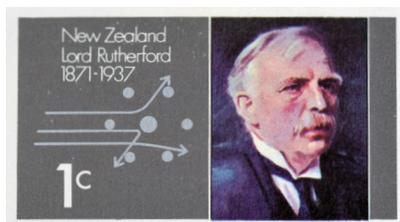
3. Напишите уравнение ядерной реакции, начало которой изображено на марке Армении (19). Какие ошибки есть на этой марке?

4. Какой процесс изображен на марке Чехии (22)?

5. К марке (22) был выпущен конверт (25), на котором показана электронная оболочка некоторого элемента. Какой это элемент и какое отношение он имеет к ОИЯИ?



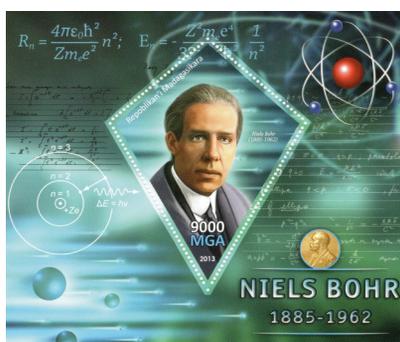
(15) Великобритания, 1971



(13) Новая Зеландия, 1971



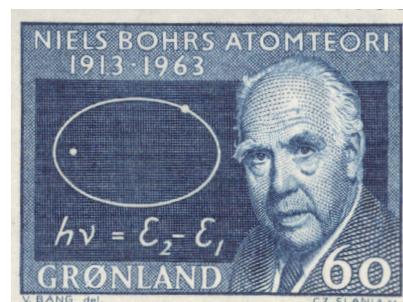
(16) Новая Зеландия, 2008



(18) Мадагаскар, 2013

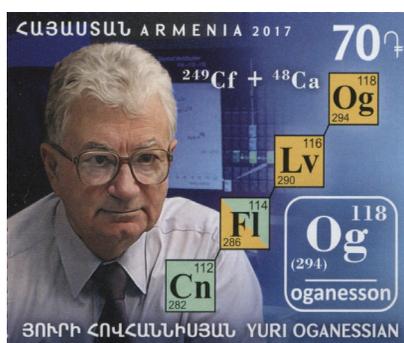


(14) СССР, 1971



(17) Дания, 1963

способом была увековечена юбилейная, 50-я Международная химическая олимпиада. Вы можете сами пофантазировать о том, что хотел сказать художник изображением на марке. Вместе с маркой был выпущен и картмаксимум (24) – так называют художественную открытку с наклеенной на нее маркой. На олимпиадном картмаксимуме нет ни одной химической ошибки!



(19) Армения, 2017



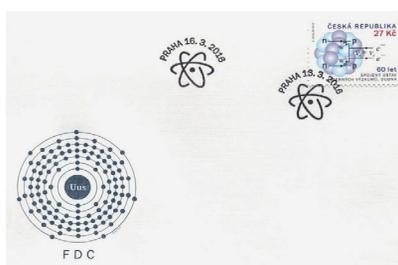
(21) Польша, 1976



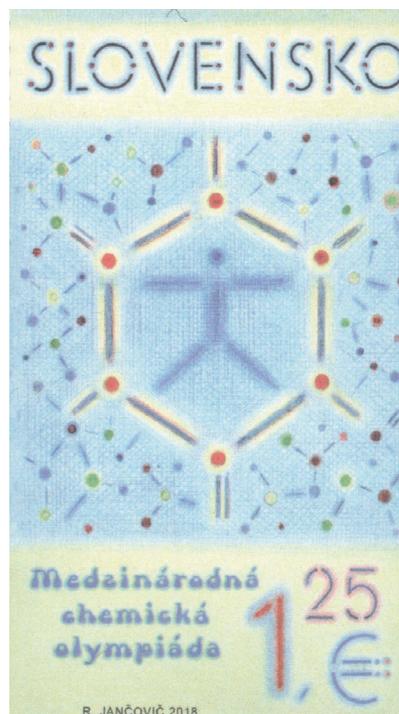
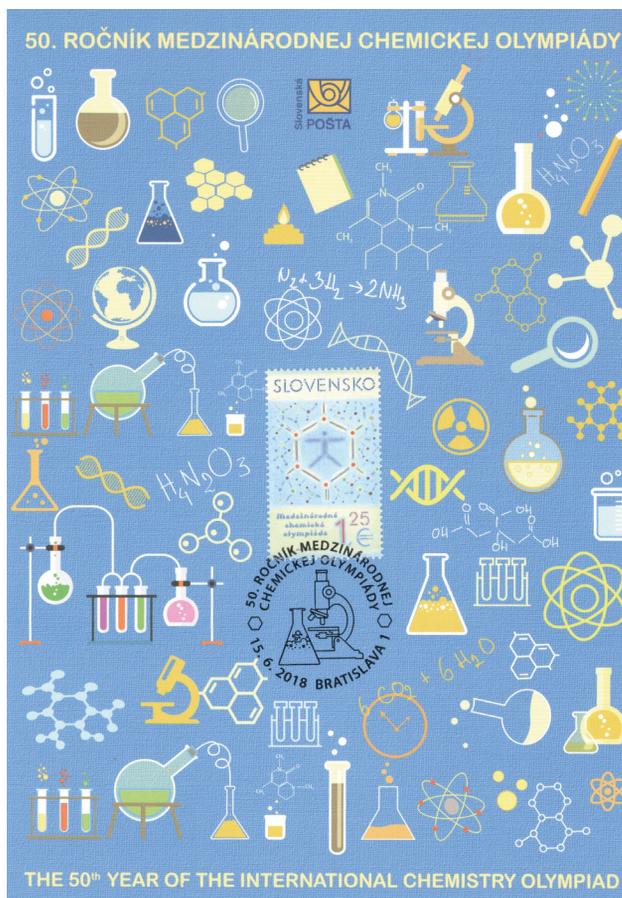
(20) СССР, 1976



(22) Чехия, 2016



(25) Чехия 2016, конверт первого дня



(24) Словакия, 2018, марка и картмаксимум

Ответы на задачи 50-й Международной химической олимпиады

1.1 $4^6 = 4096$.

1.2 0 (таких не бывает).

1.3 $4/12 = 1/3$.

1.5 7 пар для непалиндромного и 6 пар для палиндромного олигонуклеотида.

2.1
$$t = \frac{\ln\left(\frac{(1+0.090)(1-0.059)}{(1-0.090)(1+0.059)}\right)}{2 \cdot 5.1 \cdot 10^{-3}} = 6.11 \text{ ч.}$$

3.1 73.0%.

3.2 6.9 кг.

5.1 4.35 г/см^3 .

5.2 Co.

5.4 Cr, Zn.

5.5 Гранат – В, уваровит – С, сапфир – D, цитрин – А.

5.6 Черный.

5.8 $P = 11800 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{\text{окт}} = 22800 \text{ см}^{-1}$,

$\Delta_{\text{тетр}} = 10200 \text{ см}^{-1}$

Ответы на домашнее задание к статье Радиоактивность и строение атома на марках

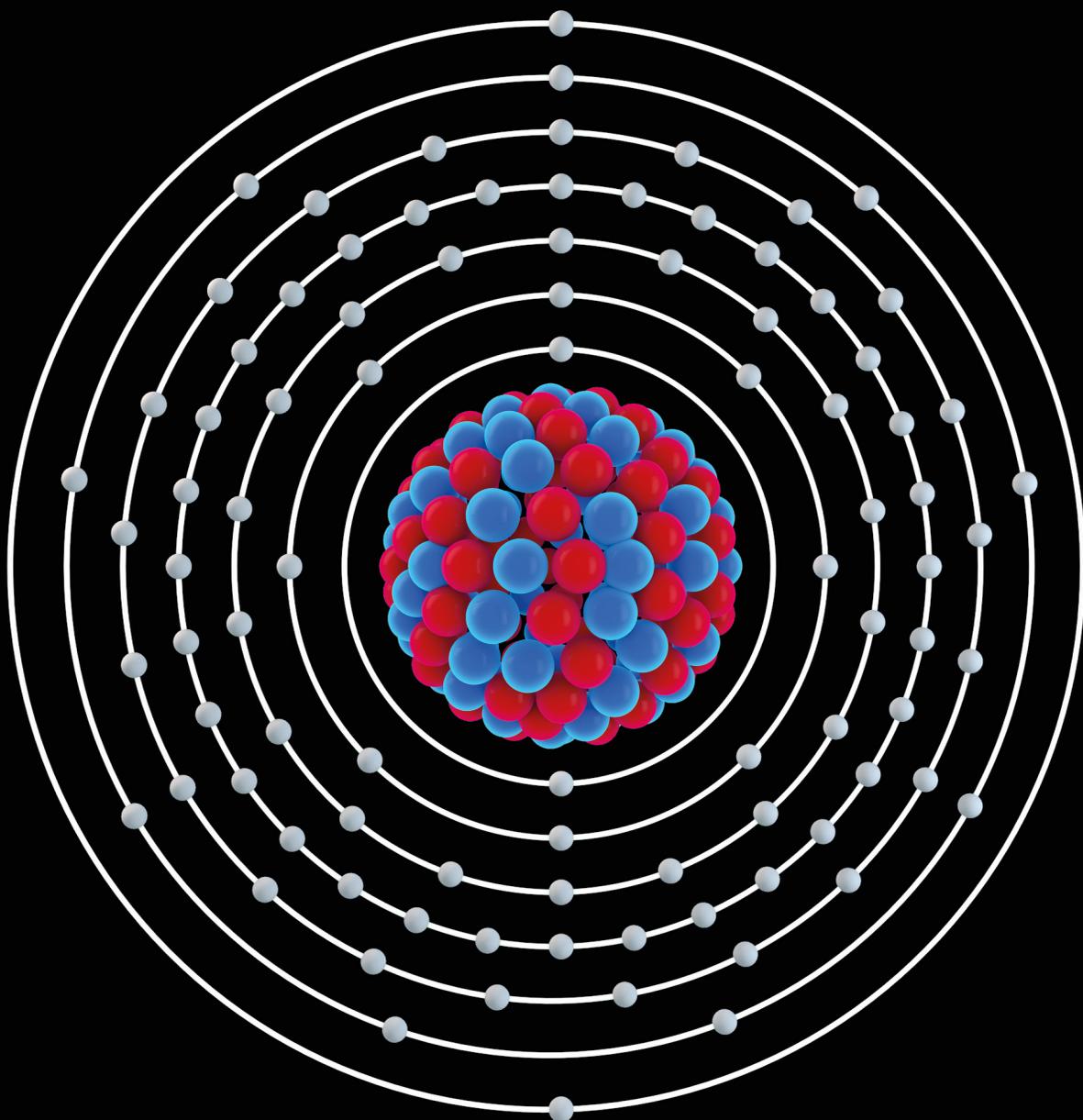
1. Герц. $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$. Названа в честь Генриха Герца, экспериментально доказавшего существование электромагнитных волн.



3. $^{249}\text{Cf} + ^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{294}\text{Og} + 3n$. Ошибки – в записи формул нуклидов: массовое число пишется слева сверху от символа элемента, а атомный номер – слева внизу.

4. β -распад нейтрона.

5. Элемент 117, раньше его называли «унунсептий» (Uus). Он был открыт в ОИЯИ при участии американских физиков.



В шутку и всерьез

На помещенный в анкету вопрос: «В чём отличие ядерной химии от ядрёной» участники смены дали более 200 ответов. Наиболее интересные мы приводим ниже.

В ядерной ты варишь, а в ядерной варят тебя.

Борисова Владислава. Липецк

Ядерная химия полезная, а ядреная приятная.

Еремин Вадим. Москва.

Последствия ядерной химии вы сразу почувствуете, а вот ядерной не факт!

Мустанимов Роберт. Казань

Ядерная химия приносит пользу, а ядреная веселье.

Кудинов Денис. Тамбов

Отличие в двух точках над буквой е. А вообще ядерная химия существует, а ядреная нет.

Кутузов Ярослав. Санкт-Петербург

Ядерная химия это химия элементарных частиц, а ядреная это химия спиртов.

Махов Евгений. Старая Русса

Ядреная химия это в колбасе.

Никитин Вячеслав. Северодвинск

