

Образовательный центр «Сириус»

VI Химическая образовательная программа

Тема номера:

Электрохимия

Селен

Образовательный
центр «Сириус»

VI Химическая
образовательная
программа
7 августа –
23 августа
2020

Издание подготовлено
при поддержке
образовательного
центра «Сириус»

Главные редакторы:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин

Редакторы:

Андрей Батюшев
Никита Чернов

Дизайн-макет и вёрстка:

Святослав Сайко

Фотографии:

Андрей Дроздов
Святослав Сайко
Елизавета Семёнова
Алексей Складчиков

Фото предоставлены авторами статей и участниками
VI химической образовательной программы

Авторы статей:

Максим Андреев
Андрей Батюшев
Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин
Сергей Каргов
Елизавета Семёнова
Никита Чернов
Наталия Хлебцевич

A 0.1 Содержание

7 Мы в Сириусе

- 7 A 1.1 Вступительное слово
- 13 A 2.1 Статистика смены
- 14 A 2.2 Сириус – это мы!
- 16 A 3.1 Конкурс фотографий

19 Теория

- 19 B 1.1 Международная Менделеевская олимпиада – 2020
- 26 B 1.2 Задачи
- 36 B 1.3 Задачи победителей конкурса
- 37 B 2.1 Ряд активности металлов

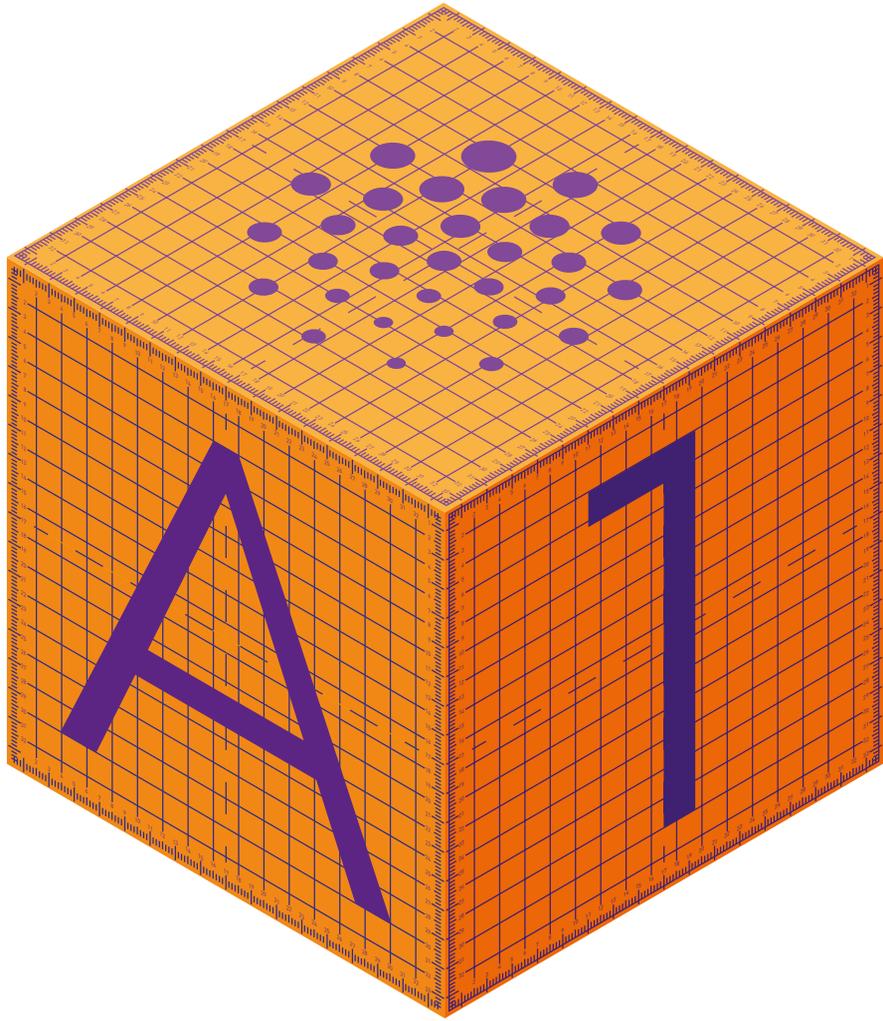
49 Практикум

- 49 C 1.1 Селен

57 Не только о химии

- 57 D 1.1 Цинк-сульфидные силикатные стекла
- 63 D 2.1 Фарфор. Производство и искусство

73 Электрохимия на почтовых марках



Вступительное слово

А 1.1

Дроздов Андрей Анатольевич, руководитель VI химической образовательной программы, доцент МГУ имени М. В. Ломоносова, кандидат химических наук

Ерёмин Вадим Владимирович, руководитель VI химической образовательной программы, профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук

Мы очень рады, что вопреки всем вирусам, бушующим в этом мире, наша встреча с вами состоялась. Эта встреча долго готовилась, и мы ее очень ждали. Наконец-то, мы с вами в «Сириусе»!!!! Образовательный центр «Сириус» благодаря введению беспрецедентных мер безопасности и контроля создал все необходимые условия для проведения запланированных теоретических и практических занятий в привычной для нас очной форме. И хотя в нашу жизнь здесь вошли некоторые новые слова и выражения, такие как «чистая зона», «пандемия», «термометрия», можно однозначно сказать, что эти 17 дней пролетели для всех нас незаметно.

С вами работал молодой коллектив педагогов, представляющих Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ГАОУ ДПО «Центр педагогического мастерства» и Московскую художественно-промышленную академию имени С.Г. Строганова. В наших рядах – победители Международной, Менделеевской и Всероссийской олимпиад по химии прошлых лет. А ведь подготовка к олимпиадам – наша главная цель. Поэтому в этом журнале, ставшем традиционным для химических образовательных программ, вы найдете материалы, рассказывающие об олимпиадной жизни в 2020 году.

Ваши практические занятия в «Сириусе» проходили в традиционной очной форме, но мы решили дополнить их виртуальным практикумом, посвященным химии селена. Изучению химии селена «вживую» препятствует высокая токсичность его соединений.

В качестве главной темы номера нами выбрана электрохимия, вызывающая у школьников, готовящихся к олимпиадам, множество вопросов. В этом журнале вы найдете и многие другие материалы, которые напомнят вам о днях, проведенных вместе с нами на гостеприимной сочинской земле. Журнал создавали не только педагоги, но и вы сами. Мы говорим огромное спасибо всем, кто откликнулся на призывы и принял участие в научных и творческих конкурсах. Работы победителей вы найдете здесь, на страницах журнала.

Желаем Вам радости от изучения химии и побед в химических олимпиадах!



СТВО

ия
ичникова

ия
на

36.5 °C

36.3 °C

36.3 °C

36.4 °C

36.6 °C

36.6 °C

36.4 °C

36.5 °C

36.6 °C

Термометрия – дело каждого!



°C

36.5 °C

36.4 °C

36.3 °C

36.6 °C

36.4 °C

36.5 °C

36.3 °C

36.4 °C

36.3 °C

36.4 °C



Сириус — это заветная и яркая звезда
на определенном отрезке моей жизни

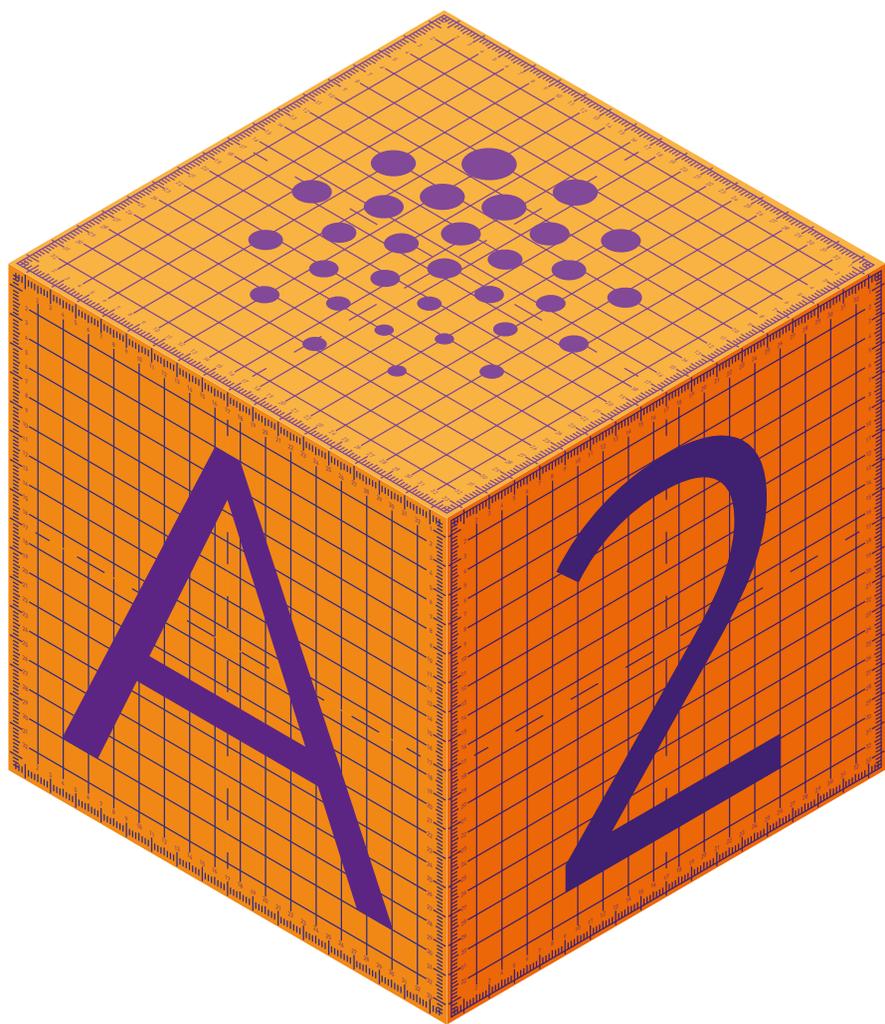
Леонова Мария, Ижевск

Приезжая в центр в четвёртый раз,
я убеждаюсь, что вселенная бесконечна.
Для меня Сириус - это огромное количество
интересных, умных, любознательных людей.
Благодаря именно им я совершенствуюсь
каждую смену.

Родина Любовь, Москва

Сириус - мой шанс узнать что-то
новое в любимых предметах и весело
провести время!

Мартыненко Егор, Саратов



А 2.1

Статистика смены

12634
фотографий
сделано



367
формул забыто



9856
новых друзей
встречено



16945
бутылок воды
выпито



1000000
задач решены



А 2.2

Сириус – это мы!



Столовая для меня — это почти священное место.

Анна Ксензова. Саратов

Что произойдет, если в мире не останется химиков? Вселенная схлопнется в точку сингулярности!

Екатерина Фирсова. Рыбинск



Химия — это красиво! Проведи любую реакцию и поймёшь.

Данила Амелин. Новомосковск

Если не хочешь, чтобы на физике к тебе применяли физическую силу, соглашайся на химию.

Данил Кругляев. Якутия

А 2.2

Сириус – это мы!



Мне кажется, я в жизни столько руки не мыла, Сириус меняет всё, от мировоззрения, до ежедневных привычек.

Кривцова Екатерина. Москва



Сириус
Образовательный центр



Сириус
Образовательный центр



Термометрия! Событие, отделяющее спокойную жизнь от путешествия в изолятор.

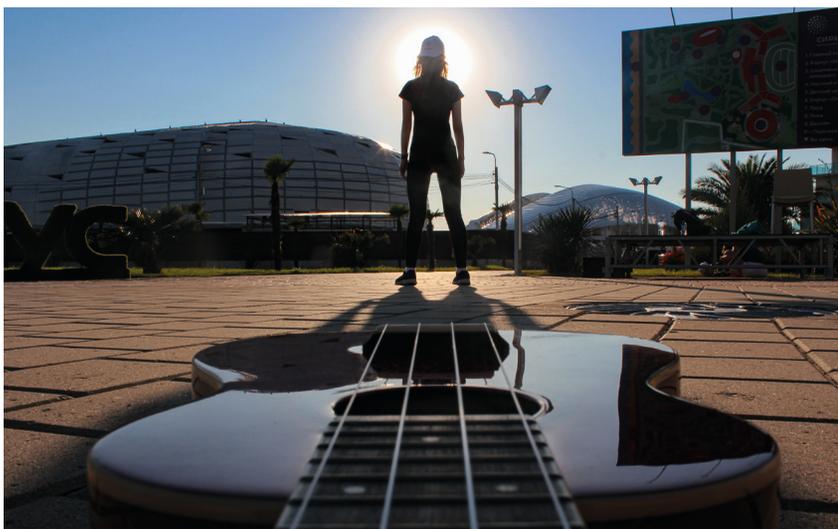
**Фирсова Екатерина.
Рыбинск**

А 3.1

Конкурс фотографий



Оля Куликова. Томск



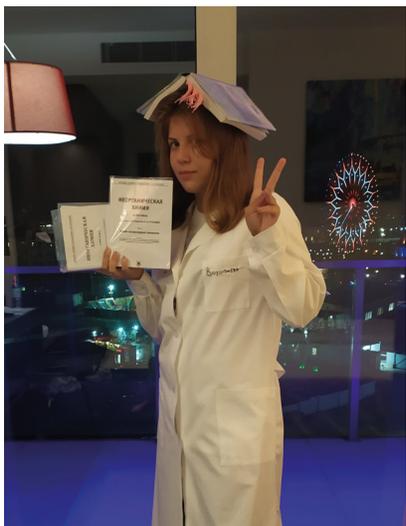
Любовь Родина. Москва. Татьяна Булатова. Вологда. Алиса Батюшева. Миасс.

Дорогие друзья!

В этом году редакция журнала смены объявила творческий конкурс! Мы получили много ваших отличных фотографий, сделанных в Сириусе в этом августе. Благодарим всех за участие и публикуем фотографии финалистов.



Любовь Родина. Москва. Татьяна Булатова. Вологда. Алиса Батюшева. Миасс.



Анжелика Воропаева. Магнитогорск



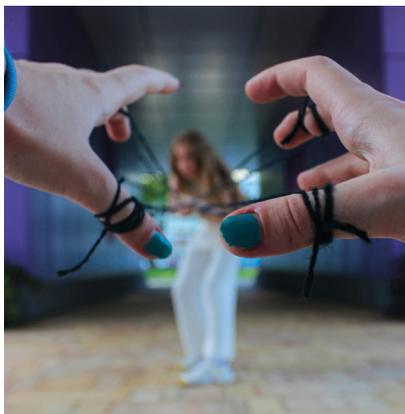
Команда Науки-6



Оля Куликова. Томск



Мария Леонова. Санкт-Петербург



Любовь Родина. Москва.
Татьяна Булатова. Вологда.
Алиса Батюшева. Миасс.



Сергей Лобов. Московская область



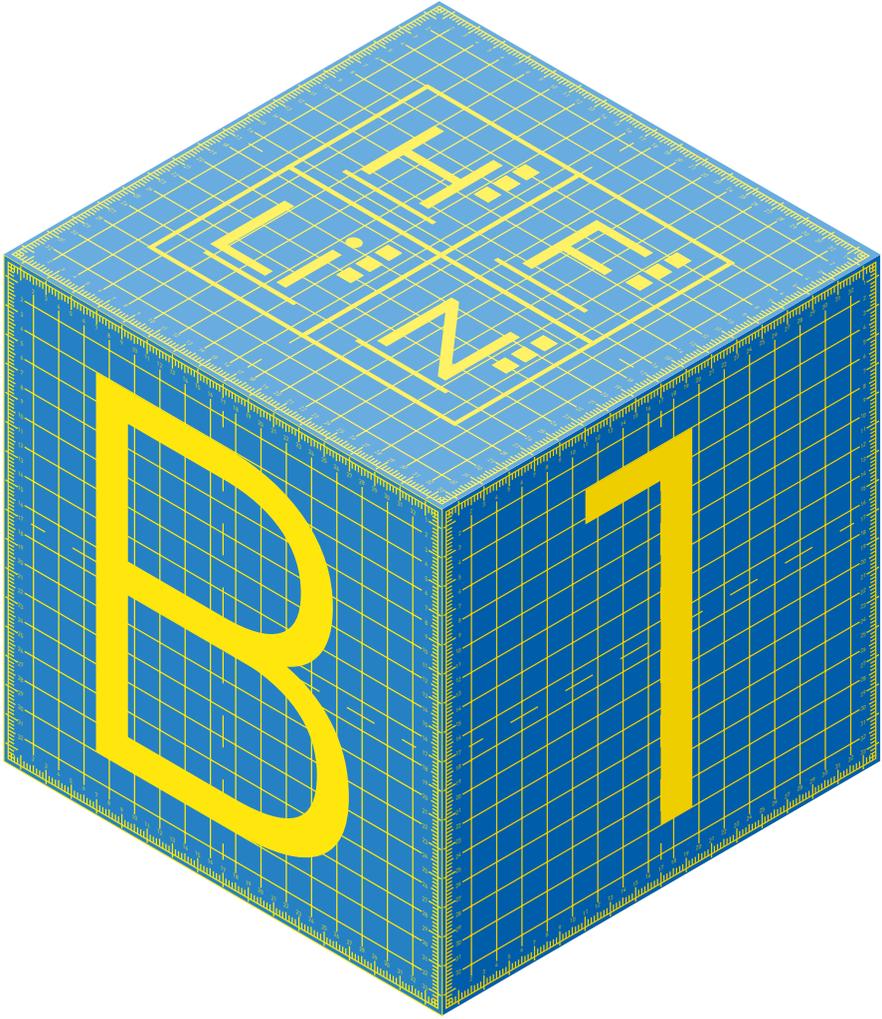
Виктория Парфенова.
Краснодарский край



Илья Юдин. Республика Татарстан



Елизавета Костерина.
Магнитогорск



В 1.1

Международная Менделеевская олимпиада – 2020

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

Совсем недавно, 18 июля 2020 г. завершилась очередная, 54-я Международная Менделеевская олимпиада (ММО). Это – одна из самых авторитетных химических олимпиад в мире. Хотя по числу участников она уступает Международной химической олимпиаде, но по уровню сложности и по творческому характеру заданий заметно ее превосходит.

Обычно ММО проходит в апреле-мае, однако в этом году в расписание вмешалась пандемия, и олимпиаду после долгих переговоров и переносов было решено провести в июле, всего за полторы недели до Международной олимпиады. Все мероприятия олимпиады – церемония открытия, оба теоретических тура, апелляции и церемония закрытия – проходили дистанционно, в режиме онлайн. Экспериментального тура в этом году не было.

В обязательном теоретическом туре участникам надо было за 5 часов решить 8 задач, равномерно распределенных по 4 разделам химии: неорганическая химия (полисульфиды и оксиды фосфора), физическая химия (квантовые точки и свинцовый аккумулятор), органическая химия (перегруппировка Коупа и терминальные алкины) и биохимия (биосинтез гормона и липосомы). Задачи оценивались равномерно, по 10 баллов за каждую; всего за 1-й тур можно было набрать 80 баллов.

В туре по выбору участникам было предложено 15 задач – по 3 в 5 разделах (добавилась аналитическая химия), все по 15 баллов. Оценивалось по одной лучшей задаче из каждого раздела, максимальная оценка за тур – 75 баллов.

У вас есть возможность решить по одной задаче из каждого тура. Обе, прямо или косвенно, связаны с основной темой нашей смены – электрохимией. Ответы – в конце журнала. Чтобы полнее ощутить себя участниками ММО, поставьте себе временные



В 1.1



рамки – 37,5 мин (включая оформление) на задачу 1-го тура и 60 мин на задачу 2-го тура. И заранее, до начала решения выпишите необходимые константы и уравнения – постоянную Фарадея, уравнение Нернста, связь между ЭДС, энергией Гиббса и константой равновесия.

Обязательный тур, задача 6 (авторы – Д.В.Кандаскалов, А.Я. Борщевский)

Свинцовый аккумулятор изобретён французским химиком Луи Гастоном Планте в 1859 г. В заряженном состоянии левый электрод аккумулятора (с более отрицательным потенциалом) состоит из металлического свинца, а правый – из оксида свинца PbO₂. Электролитом служит раствор серной кислоты (20-30 вес. %). При погружении в кислоту двух свинцовых пластин (незаряженное состояние) на электродах образуется тонкий слой PbSO₄ и раствор насыщается этой же солью. При заряде аккумулятора на его электроде, соединенном с положительным полюсом источника, свинец окисляется до PbO₂, а второй электрод превращается в чистый свинец. Концентрация серной кислоты при этом увеличивается.

1. Изобразите простейшую схему электрической цепи свинцового аккумулятора с указанием полярности электродов и поверхностей раздела (вертикальная черта).

Ниже приведены полуреакции 1 и 2, протекающие на электродах:

	Полуреакция	E° , В
1	$\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.359
2	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.682
3	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0.126

2. а) Напишите суммарную реакцию, выражающую конечные продукты химических превращений в аккумуляторе; б) Найдите стандартную ЭДС электрохимической ячейки; в) Рассчитайте стандартную энергию Гиббса суммарной реакции; г) Вычислите константу равновесия этой реакции при температуре 25°C.

На поверхности раздела Pb | электролит должно иметь место химическое взаимодействие с образованием PbSO₄.

3. Напишите соответствующее уравнение реакции.



На поверхности раздела $\text{PbO}_2 | \text{электролит}$ сначала образуется соль $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, но из-за её нестойкости, чрезвычайно малой растворимости и способности разлагаться с выделением кислорода поверхность электрода PbO_2 тоже оказывается покрытой тонким слоем PbSO_4 .

4. Напишите реакции: а) образования $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, б) разложения $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$.

В полностью заряженном аккумуляторе при 25°C концентрация ионов Pb^{2+} в растворе равна $0.93 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

5. Определите потенциал свинцового электрода $\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4$ в данном состоянии.

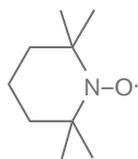
В некотором рабочем состоянии при 25°C электролит содержит 376 г H_2SO_4 на 1000 г воды. Коэффициент активности кислоты в таком растворе $\gamma(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.165$, а активность воды $a(\text{H}_2\text{O}) = 0.7$.

6. Рассчитайте ЭДС электрохимической ячейки аккумулятора с таким электролитом.

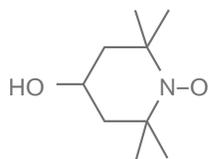


Тур по выбору, Физхимия-3 (автор – С.В.Кузин)

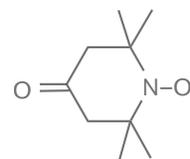
Нитроксильные радикалы – это стабильные радикалы, широко используемые в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в качестве меток и зондов. Однако, в кислых водных растворах они обратимо диспропорционируют посредством переноса одного электрона с образованием нерадикальных форм: катиона оксоаммонийной соли и производного гидроксиламина. Эти формы не детектируются методом ЭПР.



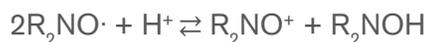
TEMPO



TEMPOL



TEMPONE



Раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ TEMPONE, подкислили соляной кислотой до pH 3.0 и герметизировали. При достижении равновесия, согласно данным ЭПР, количество радикала уменьшилось в 22.5 раза.



В 1.1



1. Рассчитайте константу равновесия.

При высоких значениях pH преобладает равновесие $2R_2NO\cdot \rightleftharpoons R_2NO^+ + R_2NO^-$

2. а) Рассчитайте константу этого равновесия; $pK_a(R_2NOH) = 8.0$. б) Какую долю от начальной концентрации составит равновесная концентрация радикала при высоких значениях pH?



3. а) Стандартный электродный потенциал пары $R_2NO^+ / R_2NO\cdot$ при 25°C равен 0.946 В. Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары $R_2NO\cdot / H^+ / R_2NOH$. б) Чему равен равновесный потенциал пары $R_2NO\cdot / H^+ / R_2NOH$ в условиях пункта 1?

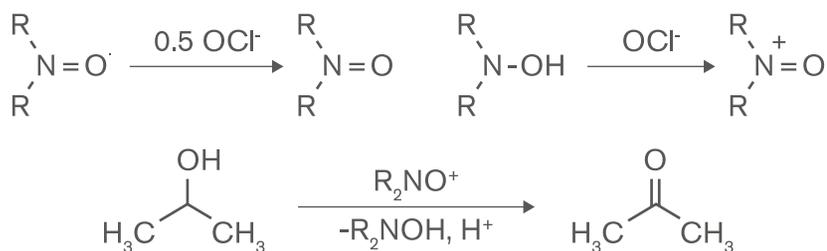


Производные гидроксиламина в кислой среде могут медленно окисляться кислородом воздуха до оксоаммонийных солей. 10 мл 0.025 М раствора TEMPOL-H выдерживали при pH 1.46 в течение двух суток, после чего нейтрализовали (до pH 8, изменением объёма пренебрегите). Из этого раствора отобрали пробу объёмом 7 мкл и обнаружили методом ЭПР присутствие нитроксильного радикала в количестве $1.69 \cdot 10^{16}$.

4. Рассчитайте среднюю скорость окисления TEMPOL-H кислородом воздуха.



Нитроксильные радикалы используются для окисления первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов соответственно:



5. Имеется 0.1 моль спирта, 3.725 г NaClO и 1.56 г TEMPO. Какое количество спирта будет окислено в этой системе?

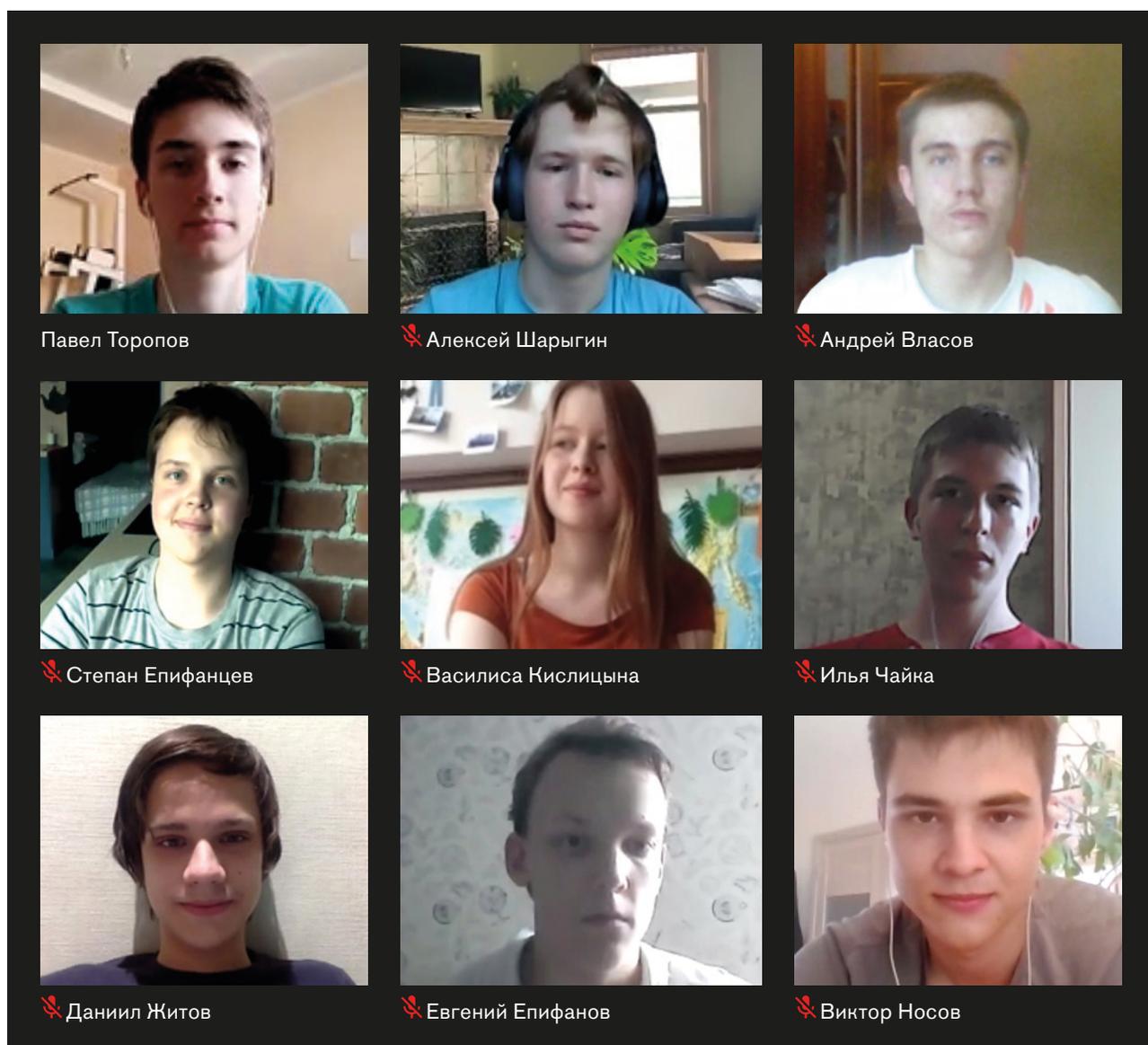


6. Иногда для ускорения окисления добавляют каталитическое количество NaBr. Предложите механизм, объясняющий его каталитическое действие.

7. Окисление бензильного спирта проводили с радикалом TEMPOL, но после окончания реакции и регенерации нитроксильного радикала исходный TEMPOL не был обнаружен. Предложите структуру нового радикала.

В заключение, о спортивных результатах ММО. Всего в соревновании приняли участие 130 школьников из 27 стран (для сравнения, в Международной олимпиаде неделю спустя участвовал 231 школьник из 60 стран). Золотые медали получили 13 участников – 8 из России, два из Украины, по одному из Узбекистана, Беларуси и Турции. Абсолютным победителем стал выпускник школы № 5 из г. Сатки Челябинской области Илья Чайка. Он набрал более 90% баллов и на 10 с лишним баллов опередил второго медалиста. За победу Илья был также удостоен Премии имени академика В.В.Лунина, который на протяжении последних 30 лет был идейным вдохновителем и главным организатором Менделеевских олимпиад. Эта премия в память о Валерии Васильевиче была вручена впервые, но теперь она станет традиционной. Следующая, 55-я Менделеевская олимпиада пройдет в 2021 г. в Будапеште.

Фото: команда России на дистанционных сборах при подготовке к ММО



Сириус — для меня место, в котором я хочу получить больше опыта в решении сложных задач, получить опыт в выполнении практических задач и познакомиться с новыми и очень умными людьми

Гайнуллин Искандер, Башкортостан

Если человеку кажется, что химия - это скучно, то он и сам скучный. На этих словах человек задумается о том, действительно ли он скучный, или я просто хочу его задеть. И тогда я скажу ему, что считать химию скучной ему позволяет именно химия. Именно скучная химия делает его таким, какой он есть. Что может быть интереснее химии? Без сомнения отвечу вам, что преподаватель химии.

Демидов Матвей, Москва

Подбор и редактирование задач:

Дроздов Андрей Анатольевич, руководитель VI химической образовательной программы, доцент МГУ имени М. В. Ломоносова, кандидат химических наук

Ерёмин Вадим Владимирович, руководитель VI химической образовательной программы, профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук

Задача 1. Химия дезинфекции (Захарова Т. М.)

Элемент **X** – важный компонент дезинфицирующих средств, в виде простого вещества иногда используется для очистки воды. В природной воде содержание активного элемента **X** не допускается, а в питьевой воде его предельно допустимая концентрация установлена, в пересчете на элемент, на уровне (0,3–0,5) мг/л.

1. Какой максимальный объем (н.у.) простого вещества **X**₂ можно растворить в кубометре воды, чтобы не превысить ПДК **X**? Элемент **X** при растворении в воде образует соединение **B**, которое, являясь сильным окислителем, представляет из себя важнейшую составляющую бактерицидной системы организма человека. Присутствие **B** приводит к деградации пептидной связи с образованием аминокислот. Кроме того, **B** может реагировать с аминогруппой аминокислот, при этом, в зависимости от соотношения реагентов, аминокислота может превратиться в два продукта.

2. Приведите формулу **B**. Напишите уравнения двух реакций **B** с одной и той же аминокислотой по вашему выбору (укажите ее название). Скорость реакции взаимодействия α-аминокислот с соединением **B** весьма значительна, константа скорости в среднем равна $1,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

3. Чему равен общий кинетический порядок реакции между α-аминокислотой и **B**?

Начальные концентрации α-аминокислоты и **B** равны, соответственно, $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Рассчитайте скорость реакции при $[\text{B}] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, считая реакцию элементарной.

4. Напишите уравнение реакции взаимодействия простого вещества **X**₂ с раствором гидроксида натрия. Укажите тривиальное название полученного раствора.

Элемент **X** входит в состав природного минерала каинита, который растворим в воде. Полученный раствор образует белые осадки при добавлении как хлорида бария, так и нитрата серебра. Каинит содержит 15,7% калия и 9,7% магния по массе.

5. Установите формулу каинита, приведите соответствующие расчеты и реакции.

Задача 2. «Любовь — лекарство для души и яд одновременно. (Ларионов В.И.)

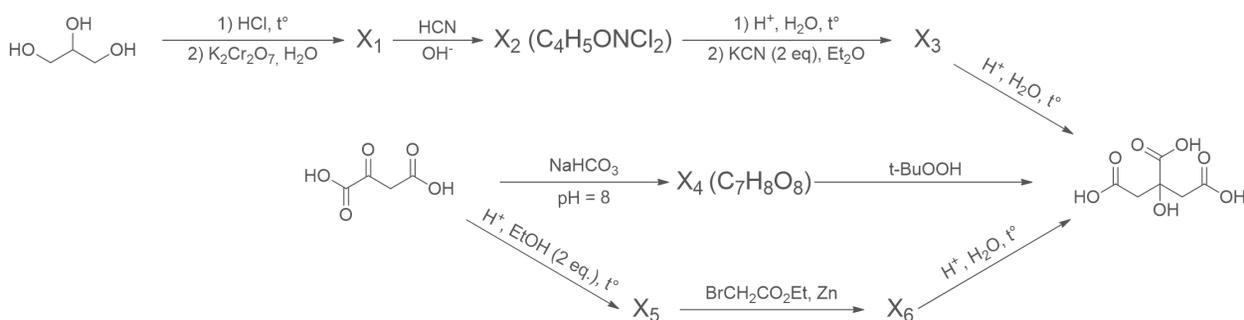
Соединения элемента **X** были известны человечеству с древних времен. В природе элемент **X** в основном встречается в виде двух минералов **A** и **B**, которые имеют одинаковый качественный состав. Причем содержание элемента **X** в соединении **A** – 70,1%, а в **B** – 61,0%. Также известно, что простое вещество, образованное элементом **X**, использовали в средние века при лечении зубов, чтобы облегчить боль пациента.

1. Определите элемент **X**, соединения **A** и **B**. Соединения **A** и **B** подтвердите расчетами. Как называются минералы **A** и **B**. Ниже представлена схема превращений веществ, содержащих в своем составе элемент **X**.

Задача 4. Лимонная кислота из сахара и глицерина (Овсянников Д.С.)

Лимонная кислота широко используется в косметике, в пищевых продуктах, в медицине. Неудивительно, что вопрос её промышленного производства стал актуальным ещё в XIX веке. С 1800-ых годов лимонную кислоту получали из лимонного сока, смешивая его с оксидом **A**, что приводило к образованию осадка **B** (реакция 1). Осадок обрабатывали кислотой **B**, которая давала осадок **Г** (реакция 2), а из надосадочной жидкости выделяли лимонную кислоту. Расшифруйте соединения **A-Г**, приведите уравнения реакций 1, 2. Известно, что массовая доля кислорода в **A** составляет 28.57%, а из 200 кг **B** можно получить до 154.2 кг безводной лимонной кислоты.

Постепенно необходимость лимонной кислоты в промышленности увеличивалась, и старые промышленные методы получения перестали справляться с необходимыми объёмами. Это заставило человечество искать новые методики её получения. Далее приведены некоторые подходы к лабораторному получению лимонной кислоты:



Расшифруйте соединения **X₁-X₆** и приведите их структурные формулы. Известно, что в соединении **X₂** два атома углерода эквивалентны, а **X₆** является интермедиатом, содержащим фрагмент -OZnBr.

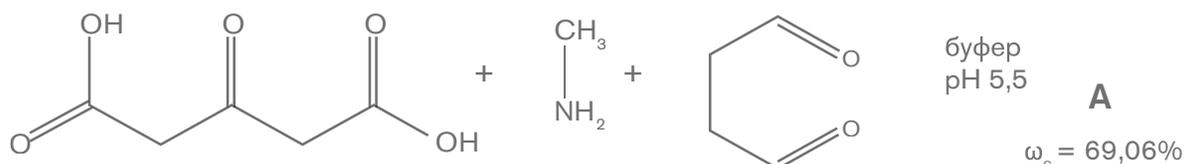
К сожалению, все вышеприведённые методики синтеза дорогие и трудномасштабируемые, а некоторые используемые реагенты ядовиты даже в следовых количествах. К счастью, удовлетворить растущую человеческую потребность в лимонной кислоте удалось с помощью биосинтеза. Для данного процесса используются плесневые грибы рода *Aspergillus*. В качестве субстратов используется высокоуглеводное сырьё: меласса, гидролизат кукурузы, кристаллическая сахароза и пр. Приведите структурную формулу циклической формы D-глюкозы, учитывая стереохимию соединения. Как называется анаэробный процесс, в ходе которого D-глюкоза расщепляется на две молекулы более низкомолекулярного соединения с выделением энергии? Назовите это соединение и приведите его структурную формулу.

Суммарное уравнение реакции (несколько упрощённо) биосинтеза, можно записать следующим образом: $2C_6H_{12}O_6 + 3O_2 = 4H_2O + 2C_6H_8O_7$. В соответствии с данным уравнением, выход биосинтеза составляет примерно 70%

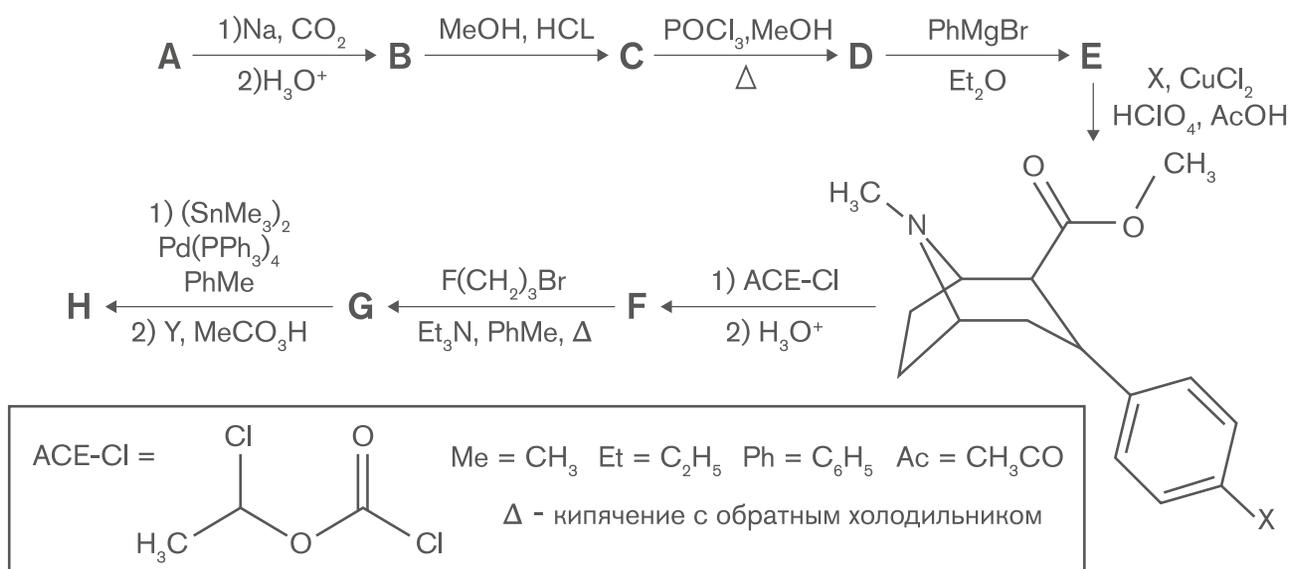
Оцените, какую массу лимонной кислоты можно получить из 200 кг сахарозы. Выход можно увеличить, если на определённой стадии производства предотвратить вступление лимонной кислоты в цикл Кребса. Как называется фермент, активность которого необходимо ингибировать для данной цели?

Задача 5. «Кое-что из нейромедицины» (Сиротин М.А.)

Реакция Робинсона-Шеффа – синтез **A** и его производных, циклоконденсация диальдегидов с ацетондикарбоновой кислотой и первичными аминами, протекающая по схеме:



Loflupan – группа препаратов, являющихся производными алкалоида, содержащегося в соке растений рода *Erythroxylum*, используемые для дифференциальной диагностики болезни Паркинсона. Ниже зашифрован синтез одного из этих препаратов.



Взаимодействие с ACE-Cl является модификацией реакции фон Брауна – метода деалкилирования аминов. **G** и **H** имеют одинаковые структурные формулы, но разные молярные массы. **X** – простое вещество элемента X', а **Y** – натриевая соль того же элемента, которая образуется при растворении простого вещества в растворе гидроксида натрия (1). При проведении осадительного титрования раствора **Y** было затрачено 13,5 мл 0,1 М раствора AgNO₃ (2). Образовавшийся желтый осадок высушили и прокалили (3), его масса уменьшилась на 0,1661 г.

Вопросы:

- 1) С помощью расчетов определите **X** и **Y**, напишите реакции 1-3.
- 2) Изобразите структурные формулы **A-H**. Объясните смысл последней реакции цепочки.
- 3) Каким образом **H** позволяет диагностировать болезнь Паркинсона?

Б 1.3 Задачи победителей конкурса

Подбор и редактирование задач:

Чернов Никита, преподаватель VI химической смены, студент ФБМФ МФТИ, золотой медалист IChO 2019, IMChO 2019, IJSO 2018, двукратный победитель заключительного этапа ВСоШ по химии

Михаил
Самойлов,
Наука 3

Химия монетных металлов

Металлы **X** и **Y** известны с глубокой древности. В природе они встречаются как в виде самородков, так и в составе минералов (так, **Y** в виде халькозина).

X - достаточно мягкий металл, его можно легко скатать в проволоку.

В сплаве с другим металлом **Z** он использовался в качестве материала для первых монет ещё в VII веке до нашей эры!



1. Определите металлы **X** и **Z** и напишите название их сплава.

Вещество **A**, содержащее в своём составе элемент **X**, имеет вид белых блестящих шелковистых игл или их сростков, при ударе взрывается (реакция 1). **A** имеет 2 изомера, которые между собой являются таутомерами.

2. Определите **A** и напишите уравнение реакции 1.

С помощью соединения на основе **X** можно осуществить получение интересного класса веществ; впервые это было сделано в 1859 году. Для начала **X** надо растворить в азотной кислоте с получением **B** (реакция 2), а затем добавить к раствору цианида натрия (реакция 3). При этом образуется промежуточное соединение **B**, нужное для дальнейшего синтеза. Далее **B** может реагировать с метилиодидом, последующая реакция с цианидом даст вещество **Г** и некоторое комплексное соединение.

3. Определите вещества **B**, **B** и **Г**, напишите уравнение реакций 2-3, а также нарисуйте резонансные структуры, описывающие вещество **Г**, если известно, что **B** и **Г** изомеры.

Элемент **Y** образует 3 оксида. Возьмём оксид в промежуточной степени окисления. Он амфотерен: кислотные свойства видны из реакции сплавления с NaOH (реакция 4), в которой образуется **E**. Основные же свойства следуют из реакции с серной кислотой с образованием **Ж** (реакция 5), которую, пожалуй, напишет любой восьмиклассник.

4. Напишите формулы трёх оксидов элемента **Y**, веществ **E** и **Ж**, а также уравнения реакций 4-5

Зелёный краситель **Д**, основанный на соединении металла **У**, имеет историческое значение. По некоторым данным, именно он стал причиной смерти Наполеона (впрочем, современные исследования это отрицают).

5. Установите состав **Д**, если известно, что массовая доля **У** в этом соединении 33.89%. Напишите тривиальное название этого красителя.

Сплав элементов **У** и **О**, называемый мельхиором, используется для чеканки монет. Им покрывали, например, монеты Российской Федерации номиналом 5 рублей до 2009 года и монеты номиналом 1 и 5 копеек. Элемент **О** обязан своему названию немецкой мифологии, а открыли его в 1751 году.

6. Назовите элемент **О** и еще один сплав, который используется в современных монетах РФ, если известно, что **О** в своей основной степени окисления склонен к образованию плоскоквадратных и тетраэдрических комплексов.

С веществом **Ж** можно осуществить интересную реакцию. При действии на него раствором фосфорноватистой кислоты получается красно-коричневый осадок **З** (реакция 6). Изменение массовой доли **У** при переходе из **Ж** в **З** составила 58.62%.

7. Определите вещество **З** и напишите уравнение реакции 6.

Искусственный Плавающий остров

В самом слове «остров» есть какая-то магическая притягательная сила. Живя на острове, теряешь связь с миром; остров — это самостоятельный мир. Агата Кристи

Мария
Леонова,
Наука 6



Одним из первых наиболее известных примеров плавающих искусственных островов, являются острова людей с озера Титикака, которые строят свои деревни на огромных плотках из сгруппированного камыша. Они первоначально создавали свои острова, чтобы предотвратить нападения агрессивных соседей. Искусственные плавающие тростниковые заросли прикрепляли к береговой линии или дну водоема, чтобы гарантировать, что система не уплывет в случае шторма или не создаст опасности.

Тем не менее, со временем началось коммерческое развитие плавающих островов. Один из таких остров был создан, чтобы имитировать природу и способствовать улучшению качества воды, в том числе сокращению фосфора.

Так, вещество **В** обеспечивает плавучесть в искусственных плавающих тростниках. СМИ также включают в состав платформы пенополиуритан, кокосовое волокно, коврики из полиэстера или переработанного ПЭТ, почву и песок.

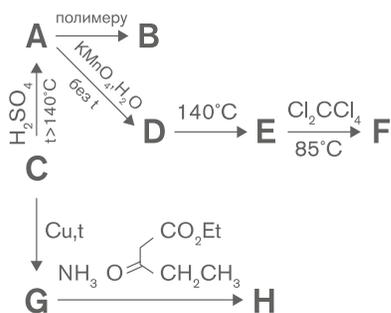
Про вещество **В** известно, что его получают реакцией полимеризации из соединения, которое в смеси с кислородом использовалось в медицине для наркоза вплоть до середины 1980-х годов в СССР и на ближнем Востоке.

В 1.3

Решите цепочку уравнений и найдите соединения **A-H**. Укажите область применения соединения **E** и возможный вариант его синтеза.

Дополнительно известно:

1. Реакция из **A** в **D** названа именем русского химика-органика, представителя Казанской химической школы.



Соединение **C** принадлежит к гигроскопичным веществам, поэтому при хранении в недостаточно эметичных емкостях происходит не только его исрение, но и поглощение влаги из воздуха. Также это единение имеет строение, близкое к строению во-
.

Массовая доля хлора в соединении **F** равна 75,417%.

Химическая радуга

С середины августа россияне будут получать по SMS уведомления от МЧС о возможном появлении в небе радуги. ИА "Панорама"

Ростислав
Шейбин,
Наука 7

Однажды химики Бюреткин и Пипеткин попросили художника Кисточкина нарисовать радугу, но Кисточкин все перепутал и, к тому же, зашифровал все цвета в виде химических реакций. Бюреткин и Пипеткин расстроились и начали плакать, из-за чего правая часть всех уравнений смылась!

Помоги юным химикам записать уравнения реакций и расположить полученные цвета растворов и осадков по порядку, как в радуге. Для этого тебе нужно разгадать вещества α - η , χ , $\chi\beta$, $\gamma\beta$. α находит применение в сельском хозяйстве как антисептик, фунгицид и удобрение, чаще применяется в составе бордосской жидкости против грибковых заболеваний. Массовая доля кислорода в нём равна 40%. β является хорошим полярным растворителем, при о. у. жидкость. Атомы $\chi\beta$ присоединены к атому $\gamma\beta$, образуя угол в $104,45^\circ$. Считается, что самое чистое β находится в Финляндии. γ – χ – катион вещества γ , название которого происходит от греческого $\chi\rho\acute{\omega}\mu\alpha$ – цвет, краска – из-за разнообразия окраски своих соединений. Массовая доля χ в γ составляет 26,53%. δ весьма ядовито. Его применяют в метеорологии для изготовления индикаторной бумаги, с помощью которой определяют атмосферную влажность. Массовая доля хлора в нём составляет 54,615%. ε в природе встречается в виде минерала хромита с $\omega(\text{Fe}) = 25\%$, $\omega(\text{Cr}) = 46,43\%$. ζ ядовито. В лабораторной практике используется как окислитель в ванадатометрии. $\omega(\text{V}) = 41,80\%$. η : вследствие реакции вещества η с перманганатом калия выпадает осадок коричневого цвета, который применяется как деполяризатор в сухих гальванических элементах. Благодаря своим сильным окислительным свойствам η нашёл широкое применение как отбеливатель, ракетное топливо, в качестве дезинфицирующего средства.

Ответь на вопросы и выполни задания:

- А) Изобрази структурную формулу вещества, раствор которого окрашен в красный цвет.
- Б) Запиши тривиальные названия двух продуктов реакции 1.
- В) Кратко поясни, в связи с чем в реакции 4 используется ацетон.
- Г) Изобрази структурную формулу вещества из реакции 7 (речь идёт о веществе, придающем окраску раствору).
- Д) По номенклатуре комплексных соединений назови вещество, которое придаёт голубую окраску раствору, и укажи условие, при котором окраска будет становиться синей.
- $2\alpha + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \dots + \dots + \dots$
 - $2\text{CrCl}_2 + 4\text{CH}_3\text{COONa} + 2\beta (\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3) = \dots + \dots$
 - $\gamma (\text{конц}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O} = \dots$
 - $\delta + 4\text{NH}_4\text{SCN}(\text{изб}) (\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3) = \dots + \dots$
 - $4\epsilon + 8\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{O}_2 (1200^\circ\text{C}) = \dots + \dots + \dots$
 - $10\zeta (\text{p-б}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{p-б}) = \dots + \dots + \dots$
 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\eta (\text{эфир}) = \dots + \dots + \dots$

Экспоненциальный электролиз. Олег Фурманюк, Наука 3

В новой продвинутой лаборатории начал работать экспериментатор Глюк. В период пандемии ему понадобилось срочно синтезировать перекись водорода, однако в лабораторию ещё не успели доставить химические реактивы и нормальное оборудование, кроме концентрированной серной кислоты и иодида калия. Тогда Глюк достал у своих друзей необычный электролизёр. Суть работы такого электролизера заключалась в том, что в начале электролиза сила тока была равна 1А, а потом повышалась таким образом, что каждую следующую секунду сила тока была в 1,1 раза больше (например: после первой секунды было 1,1А, а после третьей же секунды было уже 1,33А).

Затем Глюк охладил концентрированную кислоту, налил её в электролизёр и включил прибор в специальную розетку. Однако через некоторое время в лаборатории Глюка вылетели пробки. Из-за этого Глюк испугался и случайно рассыпал порошок в раствор с электролитом. После того, как свет в лаборатории включился, первый сканер показал, что на дне образовался осадок массой 0,249г (считать осадок полностью нерастворимым). Второй сканер показал, что перекиси водорода в растворе нет.

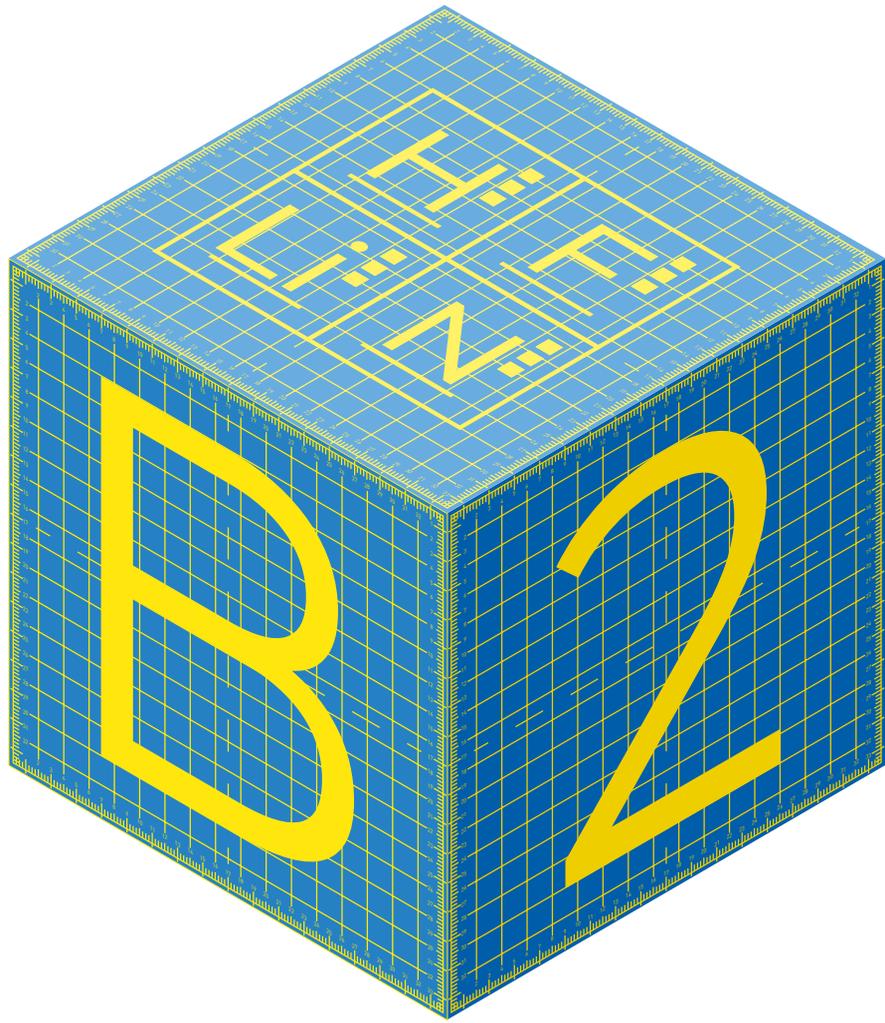
- 1) Известно, что за все время нахождения Глюка в лаборатории выделился только один газ. Что это за газ?
- 2) Сколько времени длился электролиз? Ответ выразите в общем виде. Численный ответ округлите до сотых.
- 3) Что послужило причиной вылета пробок?
- 4) Чему равен максимальный ток, протекающий через прибор? Ответ выразите в общем виде. Численный ответ округлите до целых.

Химия - это основа всей вселенной, как могут быть не интересны глубины космоса, реакции в основе такого удивительного механизма, как человек, или поражающие воображение изобретения человечества? Интереснее химии только её соединение с другими науками: физикой, информатикой, биологией и философией

Андрянов Роман, Казань

Многие думают, что химия это скучно, потому что не понимают всей её прелести. Химия — очень весёлая наука, в которой приветствуется креативное мышление и логика, что помогает тебе генерировать новые идеи, придумывать или изобретать что-то новое и необычное

Винник Екатерина, Красноярск



В 2.1 Ряд активности металлов

Каргов Сергей Игоревич, профессор Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, член ЦПМК Всероссийской олимпиады по химии.

В каждом школьном кабинете химии, помимо таблицы Менделеева и таблицы растворимости, на стене обязательно висит ещё одна таблица – ряд активности металлов. Его также называют рядом напряжений металлов. Обычно этот ряд выглядит так:

Li Rb Cs K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au.

Существуют и более «длинные» ряды активности, включающие в себя большее число металлов. Какая же активность имеется в виду? И какие напряжения?

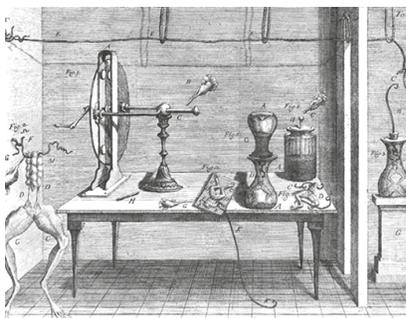
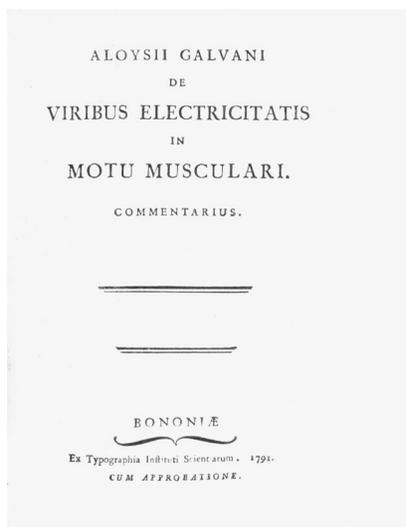
Короткий ответ на первый вопрос звучит так: ряд напряжений характеризует сравнительную активность металлов в окислительно-восстановительных реакциях в водных растворах. Для ответа на второй вопрос потребуется несколько больше времени. Да и ответ на первый вопрос нуждается в некоторых пояснениях.

Итак, будем разбираться по порядку. Начнём с истории. Кто же и когда составил ряд активности металлов? В некоторых учебниках по химии утверждается, что впервые это сделал русский учёный **Н. Н. Бекетов**¹. Действительно, Н. Н. Бекетов в течение многих лет исследовал эти явления и в 1865 году защитил диссертацию на тему «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими». Однако явление вытеснения одних металлов из растворов солей другими было известно задолго до работ Бекетова. Последовательность металлов в порядке изменения их активности была известна уже алхимикам (в пределах из-

¹ И. А. Леенсон. Ряд активности металлов Бекетова: миф или реальность? // Химия в школе, 2002, № 9, с. 90–96.



В 2.1



Л. Гальвани. «Трактат о силах электричества при мышечном движении»



Луиджи Гальвани. (1737–1798)

вестного тогда числа металлов). В дальнейшем, с открытием новых металлов в 18 и 19 веках этот ряд расширялся. В начале 19 века знаменитый шведский химик Й. Я. Берцелиус составил ряд активности, очень похожий на современный. В целом, как сказано выше, ряд напряжений характеризует сравнительную активность металлов в окислительно-восстановительных реакциях в водных растворах. Имеется в виду следующее.

1. Активность металлов в ряду возрастает справа налево. Металлы, стоящие в ряду активностей левее, вытесняют из растворов солей металлы, стоящие правее.
2. Металлы, стоящие в ряду правее водорода, при обычных условиях с водными растворами кислот-неокислителей не взаимодействуют. Металлы, стоящие в ряду левее водорода, вытесняют водород из водных растворов кислот-неокислителей, а самые активные металлы (слева до алюминия включительно) – и из воды.
3. Металлы, стоящие в ряду правее водорода, при электролизе водных растворов их солей выделяются на катоде. Металлы, стоящие в ряду левее водорода, выделяются на катоде вместе с водородом. Самые активные металлы (слева до алюминия включительно) выделить электролизом из водных растворов солей нельзя.

После открытия явления электролиза стала очевидной связь активности металлов с электрическими явлениями. Тем не менее, последовательность металлов в ряду оставалась чисто качественной и не имела теоретического обоснования. Теоретически обосновать последовательность металлов в ряду активности удалось только с развитием электрохимии. Снова обратимся к истории.

В 1792 г. итальянский учёный-физиолог **Л. Гальвани** опубликовал знаменитый теперь «Трактат о силах электричества при мышечном движении», в котором он описал результаты своих исследований, заложившие основы электрохимии. В частности, Гальвани обнаружил, что лапки препарированной лягушки дёргаются, если замкнуть цепь между нервом и мышцей металлической дугой. Гальвани объяснил наблюдаемые явления существованием «животного электричества». Итальянский учёный-физик А. Вольта, повторяя и модифицируя опыты Гальвани, пришёл к выводу, что при контакте двух разных металлов возникает электрическая разность потенциалов и что именно она является причиной подёргивания лапок лягушки. Используя в качестве «гальванометра» лапки лягушек (а также собственный язык), Вольта установил



Алессандро Вольты (1745–1827)

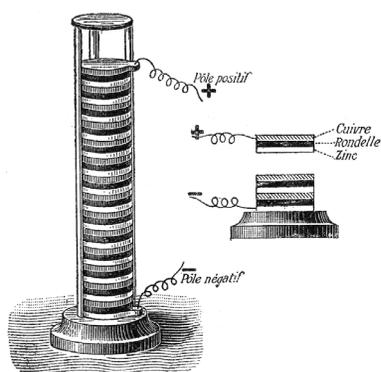
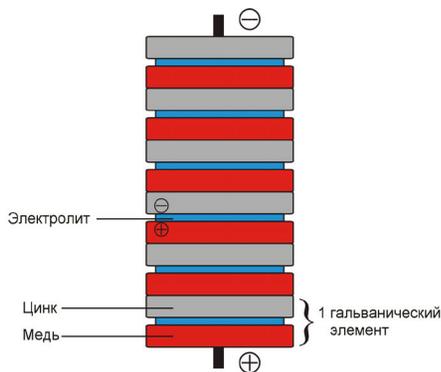


Fig. 283. — Pile de Volta.



Вольтов столб

следующий «ряд напряжений»: **Zn, Sn, Pb, Fe, Cu, Hg, Au, Ag, Pt**. Чем дальше друг от друга находились металлы в этом ряду, тем больше была разность потенциалов при их контакте.

Разность потенциалов, возникающая при контакте двух металлов, представляет собой один из случаев *межфазной разности потенциалов*. Давайте разберёмся, почему она возникает.

Пусть два куска разных металлов (например, меди и цинка) привели в контакт. Каждый металл можно считать состоящим из ионов металла и подвижных электронов. Диффузия в твёрдых телах происходит чрезвычайно медленно, поэтому ионы меди и цинка практически не перемещаются между фазами, однако электроны свободно переходят из одного металла в другой. В итоге устанавливается равновесие, при котором на меди образуется избыточный отрицательный заряд, а на цинке – положительный, что и приводит к возникновению разности потенциалов. Величина разности потенциалов, возникающей при контакте двух металлов, зависит от природы металлов и от температуры. Например, это явление используется в термопарах для измерения температуры.

Дальнейшие эксперименты Вольты привели его в 1800 г. к изобретению первой в мире электрической батареи – «вольтова столба». Однако при этом выяснилось, что для получения электричества недостаточно любой комбинации одних только металлов. Оказалось, что металлы необходимо разделять раствором соли или другого электролита. Причина этого была Вольте неизвестна. Теория работы созданного им гальванического элемента, согласно которой источником электродвижущей силы является химическое взаимодействие металлов с раствором, в который они погружены, была создана позже.

Разность потенциалов, возникающая при контакте металла и раствора, представляет собой ещё один вид межфазной разности потенциалов. Давайте разберёмся, почему она возникает в данном случае.

Пусть кусок цинка (цинковый электрод) погрузили в водный раствор его соли (например, сульфата цинка). Ионы Zn^{2+} могут переходить из металла в раствор в результате реакции:

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}(aq).$$

При этом электроны металла не могут переходить в раствор и остаются в металле. Одновременно может протекать и обратная реакция: $Zn^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Zn$.

В 2.1

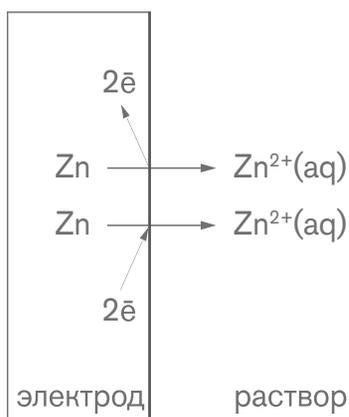


Рисунок 1

Если раствор соли очень разбавлен, то начальная скорость прямой реакции больше скорости обратной. В результате на цинковом электроде образуется избыток электронов, что приводит к уменьшению скорости прямой реакции и увеличению скорости обратной реакции. В итоге достигается равновесие, при котором между электродом и раствором устанавливается равновесная разность потенциалов (рис. 1).

Мы рассмотрели в качестве примера цинковый электрод, но описанные явления справедливы для любого металла. Иными словами, на границе раздела между металлом и раствором его соли при равновесии всегда существует разность потенциалов. Величина и знак этой разности потенциалов зависят от природы металла, от природы растворителя (растворителем может быть не обязательно вода), от температуры, давления и от концентрации ионов металла в растворе.



Важно отметить, что эту разность потенциалов между металлом и раствором невозможно измерить. Допустим, мы хотим измерить её с помощью вольтметра. Для этого мы присоединяем один провод вольтметра к электроду, а другой опускаем в раствор. Но когда провод попадает в раствор, между металлом провода и раствором возникает неизвестная разность потенциалов. В результате оказывается, что мы измеряем не разность потенциалов между электродом и раствором, а разность потенциалов между исследуемым электродом и вторым электродом, в который превращается провод вольтметра при погружении в раствор.

Таким образом, разность потенциалов между двумя разными фазами нельзя измерить, так как при присоединении проводов вольтметра всегда возникают дополнительные межфазные разности потенциалов. Можно измерить межфазную разность потенциалов только между фазами, имеющими одинаковый химический состав. В этом случае дополнительные межфазные разности потенциалов, возникающие при присоединении проводов, будут одинаковыми и компенсируют друг друга.

Поскольку абсолютное значение потенциала электрода определить невозможно, на практике измеряют разность потенциалов между исследуемым электродом и стандартным электродом сравнения. Для водных растворов в качестве такого электрода сравнения используют стандартный водородный электрод. Водородный электрод представляет собой платиновый электрод, покрытый мелкодисперсной платиной (платиновой чернью), находящийся в контакте с газообразным водородом и погружённый в раствор кислоты. Схематически водородный электрод

изображается следующим образом (вертикальными линиями обозначены границы между фазами): $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq})$. Водород адсорбируется на электроде, и на нём протекает обратимая реакция: $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{Pt}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}(\text{Pt})$.



Платина является катализатором в этой реакции, в результате чего в ней быстро устанавливается равновесие. Для *стандартного водородного электрода* давление газообразного водорода равно 1 бар, а концентрация (точнее, термодинамическая активность) ионов водорода в растворе равна единице. Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю.

Электродным потенциалом E электрода называется разность потенциалов между исследуемым электродом и стандартным водородным электродом. Эта разность потенциалов равна электродвижущей силе (ЭДС) гальванического элемента, составленного из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода. При схематическом изображении такого элемента водородный электрод записывают слева, а исследуемый электрод – справа: $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{M}^{z+} | \text{M} | \text{Pt}$.



Двойной вертикальной линией на схеме обозначен солевой мостик (см. ниже). Обратите внимание, что к металлу исследуемого электрода присоединён платиновый проводник, чтобы на концах элемента был один и тот же металл, поскольку, как отмечено выше, измерить разность потенциалов можно только между фазами, имеющими одинаковый химический состав.



Для работы такого гальванического элемента необходим контакт между двумя растворами. Однако на границе двух растворов, отличающихся составом или концентрацией, всегда возникает ещё один вид межфазной разности потенциалов – *диффузионный потенциал*. Он представляет собой дополнительную разность потенциалов, обусловленную разной скоростью диффузии катионов и анионов через границу. Диффузионный потенциал вносит погрешность при измерении разности потенциалов, поэтому его стремятся по возможности устранить. Для этого между растворами помещают *солевой мостик* – концентрированный раствор нейтральной соли, подвижности катиона и аниона которой приблизительно одинаковы (например, KCl , KNO_3 и др.). В результате одна граница между двумя растворами заменяется двумя границами (первый раствор – солевой мостик и солевой мостик – второй раствор), на каждой из которых диффузионный потенциал меньше, чем на первоначальной границе. Диффузионные потенциалы на этих границах обычно близки по величине и противоположны по знаку, поэтому общее значение диффузи-

В 2.1



онного потенциала резко уменьшается, и им часто можно пренебречь по сравнению с ошибкой эксперимента.

ЭДС гальванического элемента по определению равна разности потенциалов правого и левого электродов: $E = E_{\text{п}} - E_{\text{л}}$. Поэтому, поскольку потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю, ЭДС такого элемента численно равна потенциалу правого электрода: $E = E_{\text{п}} - 0 = E_{\text{п}}$.

Величина электродного потенциала электрода зависит от концентрации ионов металла в растворе. Эта зависимость описывается формулой Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{z+}},$$

где E° – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, n – число электронов в электродной реакции, F – постоянная Фарадея, T – абсолютная температура. $a_{\text{M}^{z+}}$ – термодинамическая активность ионов металла в растворе. В свою очередь, термодинамическая активность представляет собой произведение концентрации на коэффициент активности, который учитывает отклонения поведения раствора от идеального. Когда вы будете изучать физическую химию, вы узнаете, как выводится формула Нернста, а также подробнее узнаете о том, что такое термодинамическая активность. При 25 °С

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0257}{n} \ln a_{\text{M}^{z+}} = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \lg a_{\text{M}^{z+}}$$

Из формулы видно, что потенциал электрода равен стандартному потенциалу при единичной активности ионов металла в растворе, то есть при 1. Именно значения стандартных электродных потенциалов сводят в таблицы. Ниже представлены значения стандартных электродных потенциалов в водных растворах для некоторых металлов при 25 С. Обратите внимание, что все электродные реакции записываются как реакции восстановления.

Таким образом, ряд активности представляет собой последовательность металлов, расположенных по значениям стандартных электродных потенциалов. Отсюда и его второе название – ряд напряжений.

Стандартный электродный потенциал однозначно связан со стандартной $\Delta_f G^{\circ}$ протекающей на нём электродной реакции: $\Delta_f G^{\circ} = - nFE^{\circ}$.

Электродная реакция	$E^{\circ}, \text{В}$
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3.05
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2.93
$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	-2.92
$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	-2.92
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2.91
$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}$	-2.89
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2.87
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2.36
$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1.85
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1.66
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0.76
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0.74
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.44
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0.40
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0.28
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.25
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0.13
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0.34
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	+0.79
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0.80
$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0.85
$\text{Hg}^{2+} + e = \text{Hg}^+$	+0.91
$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	+0.99
$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	+1.20
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1.50
$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1.69

Поэтому, кроме непосредственного экспериментального измерения, стандартные электродные потенциалы можно рассчитать по этому уравнению, зная стандартные значения $\Delta_f G^\circ$ соответствующих реакций. Это особенно полезно для определения потенциалов электродов, которые не могут быть реализованы в электрохимических цепях на практике.

В качестве примера рассчитаем стандартные электродные потенциалы для медного и водородного электродов. Стандартные энергии Гиббса образования возьмём из таблицы стандартных термодинамических свойств. Для электродной реакции $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$:

$$\Delta G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{Cu}) - \Delta_f G^\circ(\text{Cu}^{2+}) = 0 - 65490 = -65490 \text{ Дж/моль.}$$

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{65490}{2 \cdot 96485} = 0.34 \text{ В}$$

Для электродной реакции $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$:

$$\Delta G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2) - 2\Delta_f G^\circ(\text{H}^+) = 0 - 0 = 0 \text{ Дж/моль.}$$

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{0}{2 \cdot 96485} = 0.0 \text{ В}$$

Таким образом, таблицы стандартных электродных потенциалов и стандартных термодинамических свойств согласованы между собой. Следовательно, ряд активности металлов не содержит новой термодинамической информации, а просто даёт наглядный способ её представления.

Как соотносятся активности металлов в периодической таблице Менделеева и в ряду напряжений? На первый взгляд, положение некоторых металлов в ряду активности и в Периодической системе Менделеева не соответствуют друг другу. Например, известно, что активность металлов в таблице Менделеева увеличивается в группах сверху вниз. Поэтому в группе щелочных металлов наиболее активным является цезий, а наименее активным – литий. В то же время, в ряду напряжений наиболее активным является литий, а наименее активным – натрий. Причина этого кажущегося несоответствия заключается в следующем.

Мерой активности металлов в периодической таблице является энергия ионизации их атомов, то есть энергия превращения изолированных атомов металла, находящегося в вакууме, в ионы. Энергия ионизации уменьшается с увеличением радиуса атомов металла.

С другой стороны, мерой активности металла в ряду напряжений является энергия превращения атома, находящегося в кристаллической решётке металла, в гидратированный ион в растворе. В свою очередь, эта энергия складывается из следующих трёх составляющих:

1. энергия разрушения кристаллической решётки металла и её разделения на изолированные атомы в вакууме,
2. энергия ионизации атомов с образованием ионов,
3. энергия гидратации образовавшихся ионов, причём в первом и втором процессах энергия затрачивается, а в третьем выделяется. Ион лития, имеющий самый маленький радиус (и, соответственно, самую большую плотность заряда), обладает самой большой энергией гидратации, которая компенсирует затраты энергии на ионизацию. В результате суммарная энергия превращения лития в гидратированный ион оказывается самой маленькой среди щелочных металлов, что и объясняет положение лития в ряду напряжений.

Кроме того, положение металлов в ряду активности может изменяться при переходе от воды к другим растворителям, поскольку энергия сольватации ионов металлов в разных растворителях может быть разной.

Например, в обычном ряду активности (для водных растворов) медь стоит правее водорода. Вместе с тем известно, что ион меди сильно сольватируется в некоторых органических растворителях (например, в ацетонитриле). В результате в таких растворителях медь располагается в ряду напряжений левее водорода и вытесняет его из растворов кислот.

Что можно почитать на эту тему? Подробно о теории гальванического элемента написано в нашем университетском учебнике: «Основы физической химии», в первом томе. Вопросы и задачи по этой теме находятся во втором томе. А задачи, адаптированные для школьников, интересующихся химией, можно найти в книге «Теоретическая и математическая химия для школьников» В. В. Еремина (§ 3.7 в 3-м издании).

Успехов в изучении электрохимии!



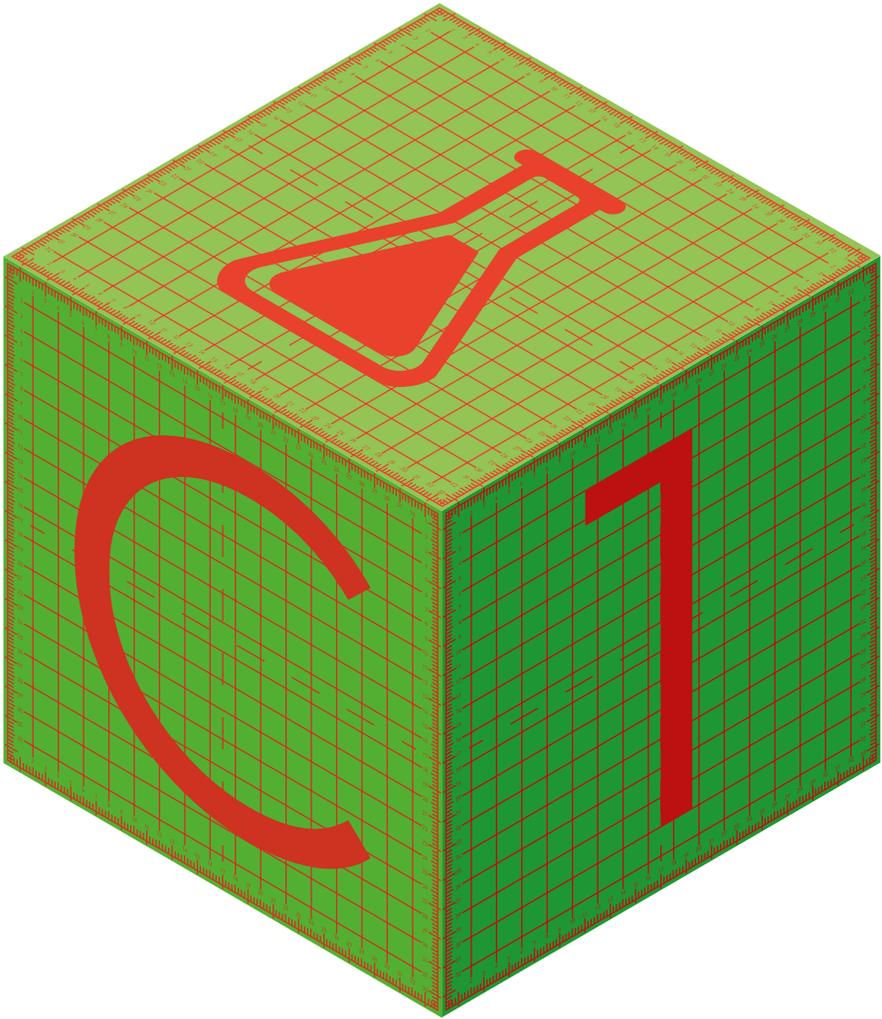
Химия - это интересно, как минимум, потому что ты узнаешь, как устроен мир, развиваешься разносторонне.

Ну и как без практикумов, на которых можно наблюдать за превращениями, изменениями цвета, красотой самой химии!

Кириллова Софья, Саранск

Как ни странно, я стала лучше понимать органическую химию. До смены я не понимала, как я буду заниматься на смене, не знала даже основ олимпиадной органики. Но пересилила свой страх, и эта часть химии приоткрыла мне завесу своей тайны и увлекла.

Родина Любовь, Москва



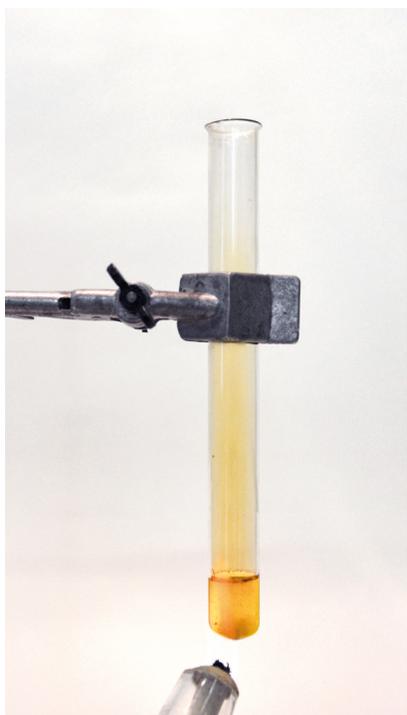
С 1.1

Практикум. Химия селена

Батюшев Андрей Эдуардович, преподаватель VI химической смены,
студент химического факультета МГУ им. Ломоносова



Серый селен

Инициирование реакции
растворения селена
в азотной кислоте

Селен (от греч. “луна”) был впервые выделен в 1817 году Й. Берцелиусом в сотрудничестве с Ю. Ганом. В твердом состоянии селен имеет несколько аллотропных форм. При комнатной температуре существуют все модификации селена, как циклические формы, образованные молекулами Se_n ($n = 6 - 12$), так и полимерные, построенные из бесконечных зигзагообразных цепей. Термодинамически наиболее устойчива кристаллическая фаза серого гексагонального селена, она образуется при нагревании всех остальных модификаций.

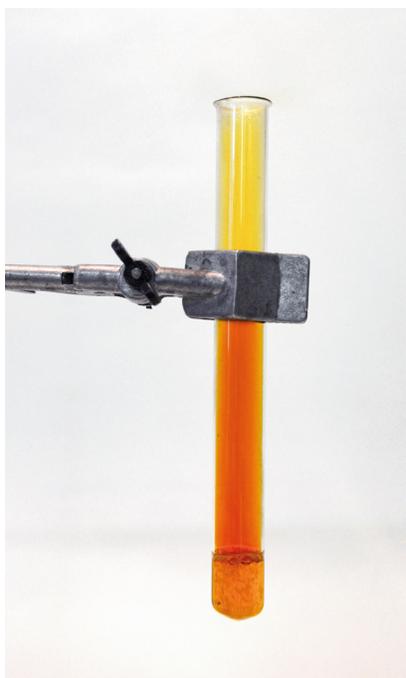
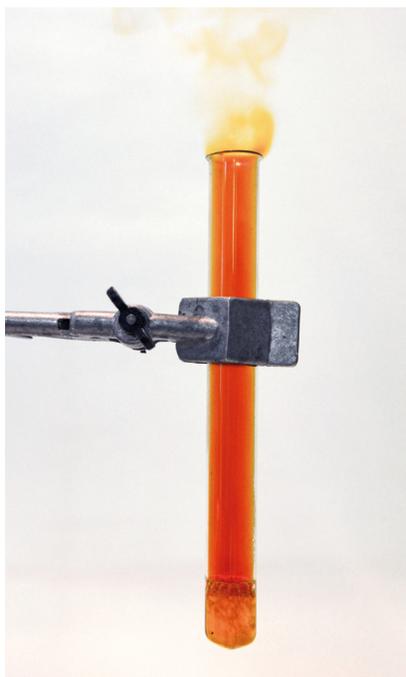
В периодической системе Д.И. Менделеева селен располагается между серой и теллуром и по своим химическим свойствам занимает промежуточное положение между ними.

В соединениях селен проявляет главным образом степени окисления -2 , $+4$, $+6$ (и 0 – для простого вещества), наиболее устойчивы соединения четырехвалентного селена.

Элементарный селен взаимодействует с водородом, кислородом, галогенами и серой, а также с большинством металлов с образованием селенидов. С водой кристаллический селен не взаимодействует даже при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как аморфный селен реагирует с ней при нагревании.

Химия селена в степени окисления -2 в основном представлена селеноводородом и селенидами металлов. H_2Se – ядовитый бесцветный газ с неприятным резким запахом. Раствор селенида водорода имеет слабоокислительную реакцию среды. Селенистый водород может быть получен гидролизом Al_2Se_3 , действием разбавленных минеральных кислот на $FeSe$ или реакцией газообразных Se и H_2 на поверхности катализатора. H_2Se горит на воздухе синим пламенем, образуя диоксид. Селениды металлов – кристаллические вещества, часто с металлическим блеском, обладающие полупроводниковыми свойствами. Большинство из них

С 1.1



Растворение селена
в азотной кислоте

получают либо путем пропускания H_2Se в растворы их солей, либо непосредственной реакцией между простыми веществами.

При растворении селена в концентрированной азотной кислоте и последующем выпаривании раствора образуется селенистый ангидрид SeO_2 – ядовитое белое твердое вещество, легко растворяющееся в воде. Пары SeO_2 окрашены в желто-зеленый цвет и имеют характерный резкий запах. Помимо этого, двуокись селена может быть получена путем взаимодействия простых веществ, однако, сгорание селена при нагревании в токе кислорода или воздуха происходит медленно, поэтому реакцию проводят в присутствии NO_2 , значительно увеличивающего скорость процесса. Селенистый ангидрид, являясь сильным окислителем, в реакциях восстанавливается до свободного селена. При растворении ангидрида в воде образуется селенистая кислота H_2SeO_3 , которая также может быть получена окислением элементарного селена кипящей азотной кислотой или царской водкой (при такой обработке получается лишь небольшое количество высшей кислоты H_2SeO_4).

Оксид селена (VI) – белое гигроскопичное вещество, которое разлагается при нагревании выше $165\text{ }^\circ\text{C}$. Селеновый ангидрид термодинамически неустойчив, а потому окисление селена до степени окисления +6 в значительной степени затруднено. SeO_3 не может быть получен прямым окислением селена или SeO_2 . Лучший способ получения трехоксида селена – обработка K_2SeO_4 с помощью SO_3 .

Безводная H_2SeO_4 представляет собой вязкую жидкость, которая кристаллизуется в виде бесцветных призматических или игольчатых кристаллов. Самый простой способ получения селеновой кислоты заключается в действии бромной воды на взвесь селенита серебра, помимо этого, H_2SeO_4 образуется при окислении селенистой кислоты перекисью водорода, перманганатом калия, хлорноватой кислотой и др. Селеновая кислота является сильным окислителем, причем окислительные свойства проявляют как концентрированные, так и разбавленные растворы. Соли оксокислот селена по свойствам похожи на соответствующие соединения серы.

Селен и его соединения широко применяются в полупроводниковой промышленности и электронике; в металлургии селен – добавка к сплавам, улучшающая их качество, а в органическом синтезе и в процессе переработки нефти – катализатор. Помимо этого, селен находит эффективное применение в стекольной промышленности: его используют для улучшения окраски стекла и в качестве пигмента.



Добавление гранул серого селена к азотной кислоте

Селен и его соединения – очень ядовитые вещества, действующие на различные органы. Незначительные количества селена и его производных вызывают разрушение дыхательных путей, насморк и головную боль. Особую опасность представляет H_2Se , ввиду своей летучести. Не следует допускать подкисления растворов, содержащих Se^{2-} ионы. Работать с соединениями селена нужно под тягой, в защитных перчатках и очках. После работы, следует тщательно вымыть посуду, а руки вымыть с мылом. Чтобы обезопасить учеников мы предлагаем познакомиться с химией селена с помощью фото опытов.

Опыт 1. Растворение селена в концентрированной азотной кислоте

В пробирку налейте 5 мл концентрированной азотной кислоты. Осторожно внесите несколько гранул чистого селена, подогрейте раствор до начала реакции. Наблюдается растворение селена и выделение бурых паров NO_2 . Для последующих опытов используйте полученный раствор.

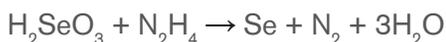


Разбавленные соляная и серная кислоты не действуют на селен.

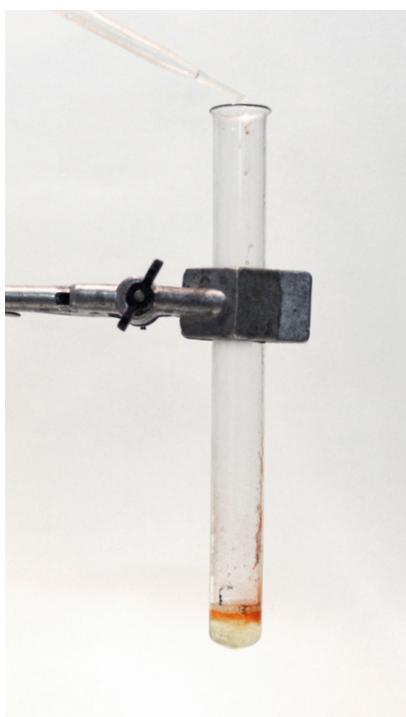
Опыт 2. Получение аморфного селена.

Аморфный селен осаждают действием восстановителей на водные растворы его соединений.

Часть раствора селенистой кислоты, полученного в **опыте 1**, перелейте в чистую пробирку. К полученному раствору по каплям добавляйте Na_2CO_3 для частичной нейтрализации. При перемешивании стеклянной палочкой добавьте несколько капель 10-ти % раствора гидразина до полного осаждения. При этом выпадает аморфный селен красного цвета:



Во избежание образования красных полиселенидов не следует добавлять восстановитель в избытке. При нагревании раствора образуется хлопьевидный серо-черный осадок. Также получить красный аморфный селен можно, используя в качестве восстановителя SO_2 , Fe, Zn, SnCl_2 и др. на холоду.



Восстановление селенистой кислоты гидразином

С 1.1



Получение красного аморфного селена

Кристаллы Rb₂[SeCl₆]**Опыт 3. Получение гексахлороселената (IV) рубидия**

К части раствора, полученного в **опыте 1**, добавьте избыток концентрированной соляной кислоты. В полученный раствор внесите немного твердого хлорида рубидия. Выпадает осадок, окрашенный в жёлтый цвет.



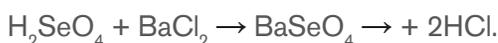
Гексахлороселенат (IV) рубидия представляет собой желтые кристаллы, очень чувствительные к действию влаги. Координационный полиэдр $[\text{SeCl}_6]^{2-}$ соответствует октаэдру, хотя формально эта частица содержит четырнадцать электронов.

Опыт 4. Получение селеновой кислоты и её свойства.

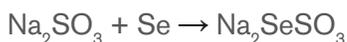
Добавьте несколько капель раствора KMnO_4 к части раствора, полученного в **опыте 1**. Наблюдается обесцвечивание перманганата калия:



К полученному раствору добавьте несколько капель раствора соли Ba^{2+} . Выпадает мелкокристаллический осадок селената бария:

**Опыт 5. Взаимодействие селена с Na_2SO_3 .**

Элементарный селен может растворяться при взаимодействии с сульфитом натрия с образованием селеносульфата:



Декантируйте раствор, полученный в **опыте 2**. Осадок промойте 2 раза 1 М HCl , затем 1 раз водой методом декантации. Поместите немного селена на дно чистой пробирки. Прилейте 5 мл 30 % слабощелочного раствора Na_2SO_3 . Наблюдается растворение селена.

Эта реакция используется при производстве для извлечения из шламов с маленьким содержанием селена. Далее по реакции с избытком 35 % H_2SO_4 выделяют селен. Селеносульфат натрия нашёл своё применение в фотографии для тонирования отпечатков от светло- до пурпурно-коричневых тонов.

С 1.1

Опыт 6. Получение селенида кадмия.

В пробирку **№1** налейте 3 мл 40 % раствора KOH и добавьте несколько капель раствора CdSO_4 . В пробирку **№2** поместите немного селена, полученного в **опыте 5**, прилейте 2-3 мл 40 % раствора KOH и нагрейте раствор для растворения. Несколько капель раствора из пробирки **№2** добавьте в пробирку **№1**. Выпадает красный осадок селенида кадмия.

В первой пробирке проходит реакция образования комплекса кадмия:



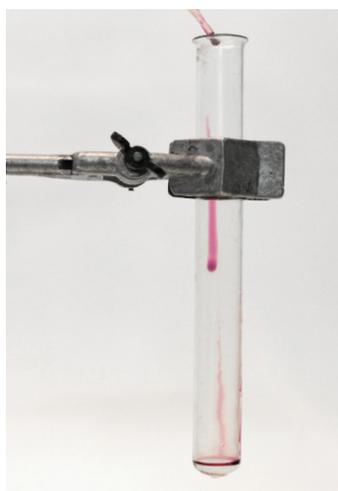
Во второй при нагревании в щелочной среде селен растворяется с образованием селенида и селенита:



Наконец, при сливании растворов образуется CdSe:



Селенид кадмия используется в качестве материала для производства фоторезисторов, фотодиодов, солнечных батарей. CdSe является компонентом пигмента сульфо-селенида кадмия. Такие красители отличаются стойкостью к нагреву, химическому воздействию и солнечному свету.



Обесцвечивание перманганата калия селеной кислотой



Кристаллы селената бария



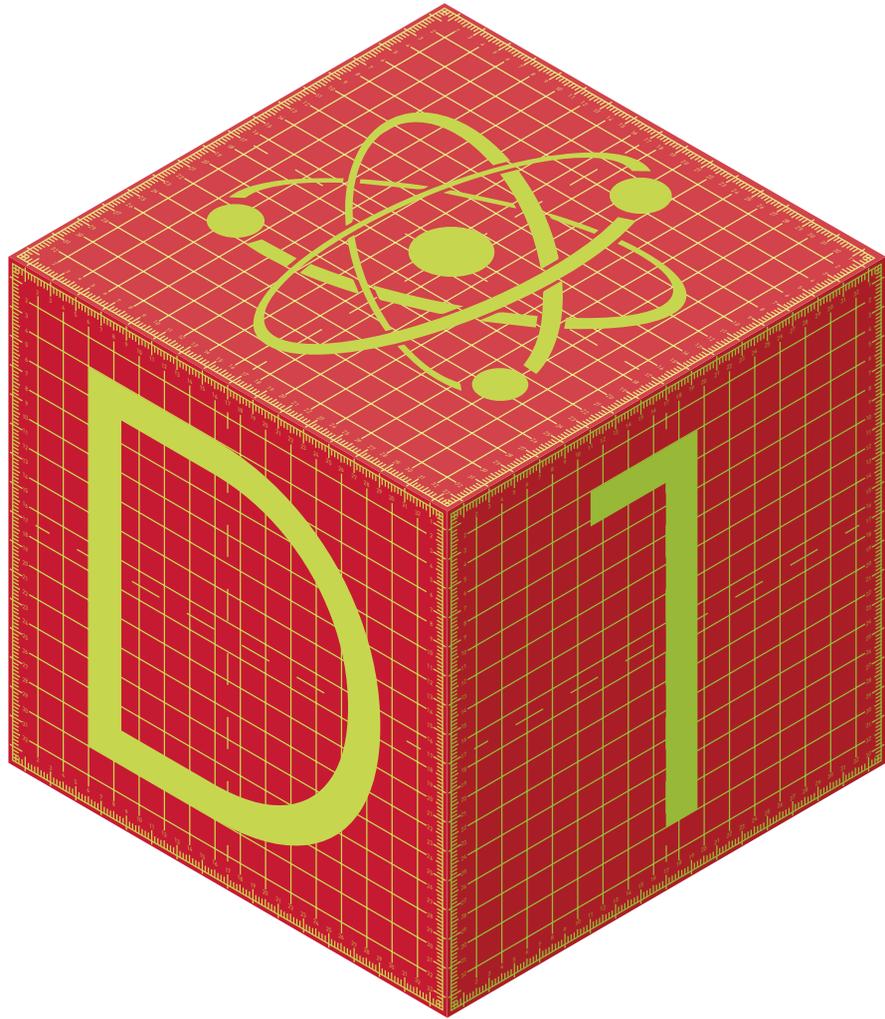
Осадок селенида кадмия

**Было потрясающе! Никогда не думала,
что химия может быть такой красивой!**

Мария Приставко, Москва

**Если в мире не останется химиков,
мы лишимся многих технологий —
благодаря химии, мы постоянно
открываем новые материалы
с полезными свойствами**

Мартыненко Егор, Саратов



D 1.1

Цинк-сульфидные силикатные стекла

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

Андреев Максим Николаевич, методист ГАОУ ДПО ЦПМ, кандидат химических наук



Вазочка, (форма Е. А. Яновская), выполненная из однослойного и трёхслойного сульфидного стекла. ЛЗХС, конец 1950-х

Цинк-сульфидными стеклами технологи называют силикатные стекла или стеклокерамические материалы, в которых в процессе вторичной термообработки при выработке изделия происходит кристаллизация сульфида цинка. Введение оксида цинка в стекла стали практиковать еще в XIX веке с целью усиления их блеска и повышения прочности. Полная замена оксида кальция в стекле на оксид цинка приводит к значительному повышению температуры размягчения. Однако первые цинк-сульфидные стекла были направленно получены лишь в 1952 г в результате экспериментов, проводимых на Ленинградском заводе художественного стекла (ЛЗХС) инженерами Е. И. Ивановой и А. А. Кирьёным. Суть их заключалась в варке стекла с введением в шихту оксида цинка и восстановителей, в качестве которых выступали сера и уголь. Введение угля обеспечивало частичное восстановление серы до сульфида. Содержащееся в стекле железа, являющееся неизбежной примесью в кварцевом песке даже самого высокого качества, в присутствии сульфидной серы вызывает интенсивное желто-коричневое окрашивание, вызванное полосой переноса заряда $Fe^{3+}-S^{2-}$. Именно поэтому все сульфидные стекла при варке вначале получают прозрачными и желто-коричневыми. При последующей термообработке, которую часто осуществляли в процессе выработки изделия, стекло теряло прозрачность, становясь сначала дымчатым, а затем полупрозрачным и наконец глухим, практически не пропускающим свет. Основное художественное средство здесь – именно цвет, его оттенки и переходы. Такое стекло редко подвергали обработке алмазным колесом и гравировке. При шлифовке и полировке оно легко крошится. Варьируя режим термообработки, удается достичь разных художественных эффектов, которые трудно предсказать заранее. Именно это ограничивает использование сульфидного стекла в производстве, где готовое изделие должно соответствовать определенному заранее заданному стандарту качества. Из рук стеклодувов и формовщиков изделия из сульфидного стекла всегда выходят уникальными и непо-

D 1.1

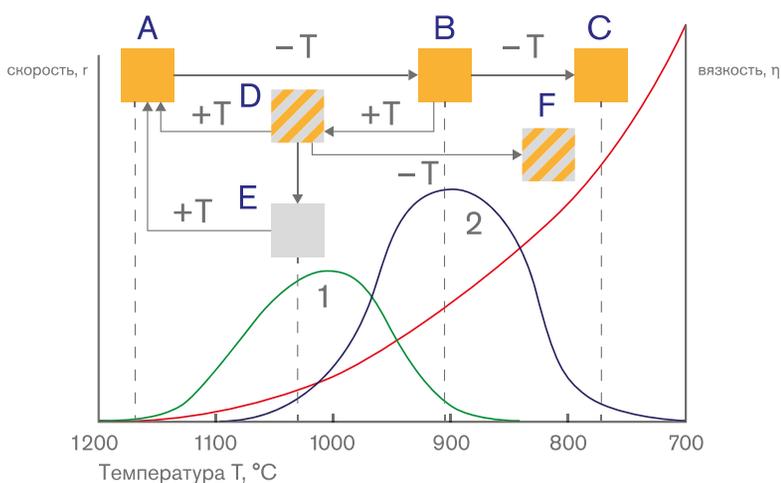


Фрагмент вазы.
Трёхслойный сульфид



вторичными. В 1958-м году изделия из сульфидного стекла были представлены на Всемирной выставке ЭКСПО-58 в Брюсселе, а двумя годами позже на международной выставке в Венеции, где западные журналисты назвали их «русским чудом» за необычный вид и интересные декоративные эффекты.

Если в процессе варки стекла и его выработки кристаллы сульфида цинка не выделились и стекло сохранило прозрачность, для его кристаллизации прибегают в вторичной термообработке. Этот процесс был подробно изучен для стекла состава 61.9% SiO₂, 7.47% B₂O₃, 10.58% ZnO, 11.55% Na₂O, 8.6% K₂O, в которое в процессе варки сверх 100% добавляли 1.76% серы и 0.58% графита. Варка стекла проводилась при 1400°C. Выработанные на чугунную плиту с ограничителями куски сваренного прозрачного желто-коричневого стекла подвергали нагреву в течение 1 часа при разных температурах. При 700°C никаких изменений не наблюдалось. При 800°C в стекле начинались изменения. Стекло светлело, становясь желтовато-зеленоватым, в нем стали появляться отдельные белые полосы и легкая опалесценция. Это объясняется образованием фазы сульфида цинка. Ослабление окраски стеклофазы свидетельствует об уменьшении в ней количества серы. Нагрев в температурном интервале 900 - 1150°C стекло становится белым непрозрачным за счет рассеяния света на выделившихся во всем его объеме кристаллах сульфида цинка. Если такое «молочное» стекло выдерживать в печи при температуре 1200°C, оно просветлится – вновь станет желто-коричневым и прозрачным (этому соответствует переход Е – А на рис). Это говорит о том, что кристаллизация сульфида цинка возможна лишь в определенном температурном интервале.



Кривые скорости роста кристаллов (1) и скорости образования центров кристаллизации (2) и различные режимы термической обработки сульфидного стекла



Ваза "Лунная". Е. А. Иванова.
ЛЗХС, конец 1950-х



Ваза в технике "неманской
нити". А. Федорков, завод Неман



Увеличение вводимых в стекломассу количеств угля и серы до 2% и 0.7% соответственно приводит к кристаллизации сульфида цинка в стекле уже в процессе варки. Такое стекло при выработке его на лист или в стальную бочку получается «полосатым».

Процессы, происходящие при вторичной термообработке сульфидного стекла, легко объяснить, рассматривая кинетику гетерогенного зародышеобразования. Она включает в себя два процесса: (1) образование зародыша, (2) его рост, приводящий к формированию кристалла. Температурная зависимости скорости зародышеобразования (кривая 2) имеет вид функции Гаусса, проходящей через максимум. При высокой температуре все образующиеся зародыши растворяются в расплаве. Постепенное охлаждение сначала приводит к экспоненциальному росту скорости их образования, который затем тормозится высокой вязкостью среды. Скорость роста кристаллов (кривая 1) также проходит перед максимумом. Она начинается левее, чем кривая 2, то есть при меньшем переохлаждении, так как кристаллу раствориться в среде сложнее, чем зародышу. Чтобы изготовить изделие из сульфидного стекла, мастер делает набор стекла из горшка на стеклодувную трубку и изготавливает «баночку» - полый эллипсоид из стекломассы. Чтобы добиться глушения стекла, то есть кристаллизации сульфида цинка, баночку выносят из печи, где она охлаждается (переход А – В на рисунке), а затем вновь разогревают в отдельной низкотемпературной печи («кукушке»). Без повторного разогрева кристаллизации не происходит (переход В – С). Чем дольше заготовка находится в «кукушке», тем более белым и матовым становится стекло. Варьируя температуру печи и время нахождения в ней заготовки, а также скорость вращения заготовки на трубке, выдувальщик создает изделия, которые отличаются друг от друга по степени заглуженности стекла и расположению зон кристаллизации. Если в «кукушке» разогреть только часть изделия, то именно она и станет белой, а остальное стекло сохранит желто-коричневый цвет и прозрачность. Делая повторный набор стекла на уже обработанную баночку, мастер создает многослойные сульфидные стекла и вырабатывает из них изделия.

Первые художественные изделия из сульфидного стекла были созданы Е.В. Яновской на Ленинградском заводе художественного стекла. Это небольшие вазы изящной формы с ажурным фестончатым краем. Некоторых изделия полностью выполнены из однородно глушеного в объеме полупрозрачного сульфидного стекла, что придает им сходство с алебастром. Другие из-

D 1.1



Ваза, сульфидно-цинковое стекло



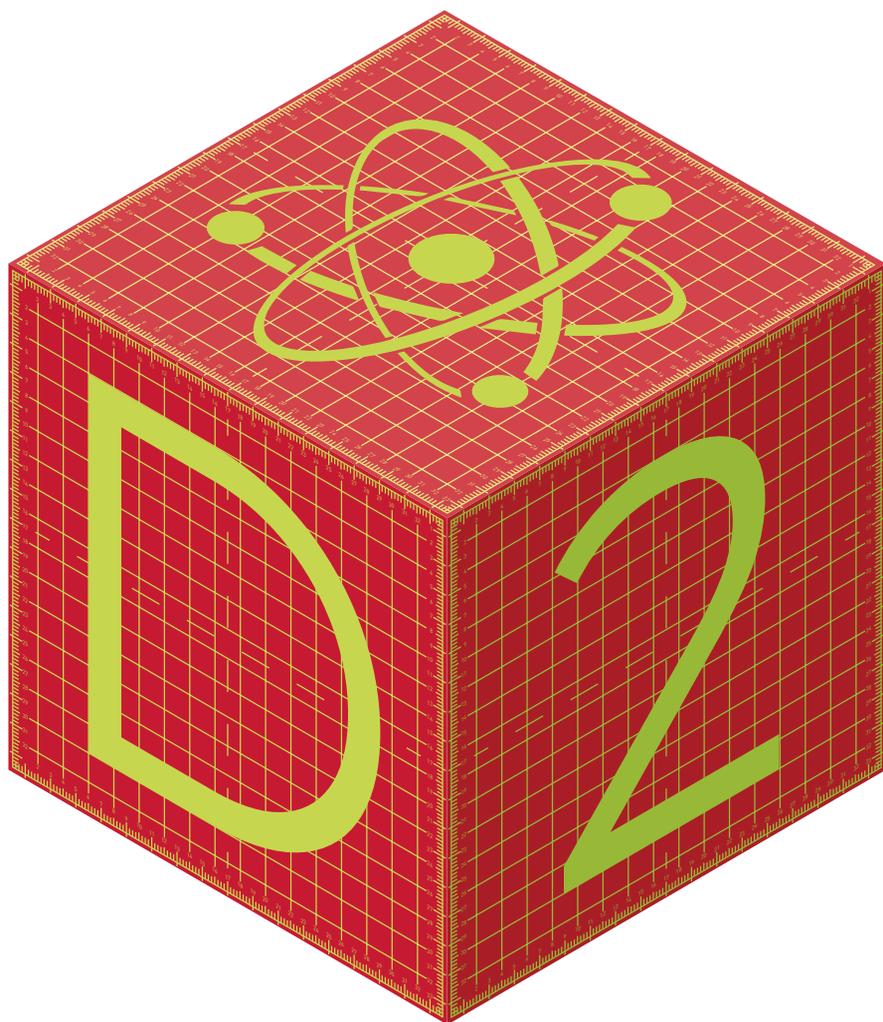
Фрагмент изделия из сульфидно-цинкового стекла найденный на месте завода "Красный май". 2020 год

деляя, выдутые в той же форме, имеют толстую стенку за счет нанесения дополнительных слоев стекла. На крае таких ваз легко заметить чередование слоев глушеного и прозрачного желто-коричневого сульфидного стекла. На ЛЗХС Е.В. Яновская создала и серию сульфидных ваз с различными цветовыми оттенками с декором, имитирующих венецианскую нить. В эти же годы Е.А. Иванова разработала на ЛЗХС прием выработки многослойных изделий, сочетающих в себе сульфид и обычное прозрачное стекло. Набирая на небольшую баночку из сульфидного стекла цветное прозрачное стекло, Иванова добилась получения изделий, в которых тончайший внутренний нацвет полностью глушеного сульфида придавал им эффект опаловости, мягких растушеванных пастельных тонов. Так появились знаменитые сульфидные опалы. Особенно эффектно такие стекла смотрятся на изделиях с внутренней рифленой поверхностью, получаемый при использовании приема тиходутного дутья в черновую проволочную форму. Еще одной разработкой Е.А. Ивановой стало дымчатое сульфидное стекло, получаемое нанесением поверх сульфидного слоя нитей или лент из свинцового хрустала. В местах нанесения на сульфидное стекло горячей хрустальной стекломассы белый сульфид цинка чернел, превращаясь в более устойчивый сульфид свинца. Это позволяло достигать новых художественных эффектов. Позднее данный прием будет привнесен Анатолием Федорковым в практику стекольного завода «Неман». Изделия, украшенные знаменитой «неманской нитью» выпускались большими тиражами.

В середине 1960-х годов ЛЗХС был переориентирован на производство бесцветного и цветного свинцового хрустала. Центром производства сульфидного стекла стал завод «Красный май», куда перешла на работу Е.А. Иванова. В работе этого предприятия интерес к сульфидному стеклу сохранялся до самых последних дней его существования (закрыто в 2002 г). В практике этого предприятия сульфидное стекло нередко использовали в сочетании с прозрачным цветным или молочным стеклом. Некоторое время сульфидное стекло варили на Дятковском хрустальном заводе и других предприятиях страны. В сульфидном стекле работали выдающиеся художники стекла: Виктор Шевченко, Анатолий Силко, Светлана Бескинская и др.



Панель из сульфидного стекла, полученная отливкой. Завод "Красный май"



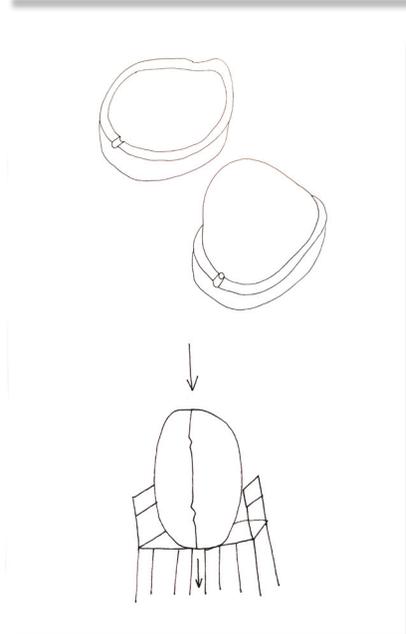
D 2.1

Фарфор. Производство и искусство

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

Семёнова Елизавета, выпускница магистратуры МГХПА им. С. Г. Строганова

сем
ш



Семёнова Елизавета. Зарисовки процесса шликерного литья

На практических занятиях в образовательном центре «Сириус» будущие химики знакомятся с различными технологиями, в которых их любимый предмет становится не просто точной наукой, но и практически значимым, необходимым для развития промышленности, знанием. Уже традиционно школьникам предлагается освоить основы технологии изготовления керамических изделий. Выбор этой специальности не случаен, ведь именно керамика представляет собой яркий пример синтеза науки, искусства и технологии.

Изучение технологии изготовления глазурей и эксперименты с кристаллическими глазурями, как наиболее сложными и интересными декоративными покрытиями в керамике неизменно привлекают внимание педагогов и школьников химических программ. Кристаллические глазури требуют повышенного внимания к составу массы, из которой изготовлено изделие. Самым благородным материалом в керамике, подходящим для декорирования кристаллическими глазурями, является фарфор.

Фарфор отличается от других керамических масс белизной черепка, что обусловлено большим содержанием каолина и полевого шпата в составе, а также особой программой обжига. Процентное соотношение главных компонентов варьируется, однако существует основная классификация: твердый, мягкий и костяной фарфор. Твердый фарфор (~50 % каолина, ~25 % кварца и ~25 % полевого шпата) используется для изготовления промышленной продукции, он наиболее прочный, требует высокого обжига от 1350°C и выше в зависимости от индивидуальных особенностей состава. Мягкий фарфор (25—40 % каолина, ~45 % кварца и ~30 % полевого шпата) менее прочен, требует меньшей температуры до 1300°C. Костяной фарфор самый изысканный. Изделия из него тонкие и пропускают свет. Такие уникальные свойства материалу придает особый состав, в который помимо прочего входит жженая кость. Одним из главных способов изготовления изделий, таких как посуда, скульптура, предметы интерьера является шликерное

D 2.1



Чашка производства фарфоровой мануфактуры Мейсен с ручной кистевой росписью надглазурными красителями



Пример использования надглазурных люстров при декорировании фарфора



Пробы надглазурных деколей

литье в гипсовую форму. Жидкая фарфоровая масса - шликер обычно желто-серого цвета, влажностью ~30-35% заливается в форму. Гипс поглощает воду из шликера и на внутренней поверхности формы набирается стенка. В зависимости от размера формы и вида фарфоровой массы необходимая толщина достигается за считанные минуты. Затем лишний шликер сливается. Отливка остается внутри формы на несколько часов, чтобы "окрепнуть", затем вытаскивается для доработки и сушки. На производствах для ускорения процесса изделия отправляют в сушильный шкаф, где поддерживается температура 60°C.

Дальше следует обжиг. Он нужен для придания изделию необходимых свойств. Процесс спекания в процессе обжига основной и самый важный физико-химический процесс в производстве керамического изделия, фарфоровый черепок необратимо становится водо- и газонепроницаемым, термостойким, приобретает механическую прочность, химическую стойкость. Этим свойствам также можно достичь однократным обжигом, но этот вариант редко используется в масштабных производствах, так как имеет ряд сложностей. Поэтому обычно обжигов два: утильный и политой. В утильном обжиге (800-1000°C) при нагревании до 400°C (со скоростью примерно 75-100°C/час) удаляется связанная вода, выгорают органические примеси. В интервале 500-600°C происходит окончательная дегидратация. Около 573°C происходит фазовый переход в кварце, изменяющий плотность. Выше 700°C начинается постепенное выгорание углерода. Изменяется кристаллическая решетка. Цвет изменяется от серого (сухое изделие) до бело-розового (утельное изделие). Химические процессы происходят в окислительной среде. Цикл обжига длится примерно 8-10 часов.

Теперь изделие готово к глазурованию. В производственных масштабах удобнее всего использовать метод окунания или поливы. Глазурь представляет собой водную суспензию. В процессе глазурования вода из раствора быстро впитывается в пористый черепок, а на поверхности изделия остается подсыхшее покрытие толщиной около миллиметра.

В политом обжиге происходит расплавление глазури, она распределяется по черепку и припекается к нему. Уплотняется масса, происходит усадка (10-17% в зависимости от состава), увеличивается механическая прочность черепка. Химические процессы протекают в восстановительной среде, что обеспечивает особый белоснежно-голубой оттенок изделия благодаря переходу окиси железа в закись. Стекловидная фаза образуется при температурах 1150-1170°C, при которых плавится полевоы шпат. Далее при температуре выше 1250°C черепок окончательно и необратимо спекается,



Семёнова Елизавета. Пример использования глянцагольда



Семёнова Елизавета. "Облако в штанах". Фарфор, дерево



Семёнова Елизавета. Скульптура "Тайник". Фарфор



происходят процессы перекристаллизации. Выдержка при максимальной температуре обеспечивает равномерный разлив глазури по поверхности и завершает реакции спекания.

Особую красоту и изящество приобретают изделия в процессе декорирования. При этом белизна и благородство фарфорового черепка ценятся настолько высоко, что декор обязан быть деликатным и не должен покрывать всю поверхность изделий. Самым распространенным методом декорирования фарфора является надглазурная роспись. Она может быть ручной или механизированной. В массовом производстве часто применяют печать изображения керамическими красками на специальной бумаге, а затем переводят его на обожженный, глазурированный фарфор. Такой способ называется деколированием. Еще один вид красителей это надглазурные люстры и глянцагольды. Эти краски содержат в своем составе соединения различных металлов, в том числе золота.

Охлаждение и нагревание предмета в процессе обжига также немаловажный процесс. Чрезмерно медленное или слишком быстрое неизменно приведет к дефектам, поэтому необходимо постепенное, технологически выверенное повышение и снижение температуры, предупреждающие возникновение термических и механических напряжений при переходе стекловидной фазы из вязкого состояния в хрупкое. Производство фарфоровых изделий наиболее сложное в керамике. Процесс изготовления предметов из него требует значительных знаний и навыков.

На базе образовательного центра «Сириус» школьники вместе с преподавателями из МГУ им. М. В. Ломоносова и МГХПА им. С. Г. Строганова с помощью современного оборудования осваивают все этапы фарфорового производства, от формования до декорирования, отслеживают программы обжига, совершенствуют составы масс и красителей. Таким образом, решая практико-ориентированные задачи химической образовательной программы, достаточно быстро реализуется возможность наблюдать весь технологический процесс создания фарфоровых изделий, от массозаготовки и до получения готового предмета.

Такой поэтапный процесс производства керамических изделий соответствует по смыслу деятельности художественной лаборатории крупного предприятия. Одним из этих производств является Дулевский фарфоровый завод. Он работает с 1832 года, и по сей день является одним из ведущих фарфоровых предприятий России. Дулевский фарфоровый завод расположен в городе Ликино-Дулево Московской области. В 2012 году был модернизирован, оснащен современными печами, автоматическими системами отливки,

D 2.1



Изделия Дулёвского фарфорового завода, выполненные методом шликерного литья

при этом сохраняя ориентацию на «Традиции. Качество. Современность». Жизнь завода представляет собой непрерывную круглосуточную работу (в несколько смен) в литьевом, глазуровочном, обжиговом и других цехах. На Дулевском заводе работают две тоннельные печи, одна запрограммирована на уфельный обжиг - 900С, другая на политой (с глазурью) - 1380С. Температура, режим обжигов, состав глазури и фарфоровой массы были определены в процессе длительной, вдумчивой и экспериментальной работе технологов и химиков производства. Труд этих людей очень важен для такого огромного предприятия, выпускающего тысячи изделий в сутки, так как нужно максимально сократить процент брака, минимизировать технологические изъяны: несоответствия КТР (коэффициента термического расширения) глазури и массы, плохого разлива глазури или недостаточного спекания черепка.

Обжиг — это важнейший этап производственного процесса. В огромные тоннельные печи с одного конца поступают вагонетки с холодными изделиями, постепенно нагреваясь, они проезжают «горячую зону» и выезжают с другого конца. Еще горячими (около 80С) рабочие в специальных варежках, защищающих руки, вытаскивают из вагонеток изделия и сразу же загружают новую партию на пустые полки. Фарфоровое производство является серийным. Очень редко размеренный процесс нарушается загрузкой чего-то необычного. Если такое происходит, то, скорее всего, это пробный обжиг новой разработки художественной лаборатории или работы студентов-практикантов МГХПА им. С. Г. Строганова.

Новые изделия нужны, чтобы поддерживать актуальность продукции и интерес покупателей. Свежая идея, поступившая от художника, облачается им в эскиз, утверждается руководством и художественным советом. Затем создается прототип, который, дорабатывается столько раз, сколько это необходимо. Заводские художники, занимающиеся предметным дизайном, должны ориентироваться на промышленные условия, предполагаемого покупателя и требования руководства, материалы, доступные для использования. Это и отличает «свободного художника» от художника завода. Работая на крупном предприятии, дизайнер может через свои изделия буквально «проникнуть в каждый дом», создав что-то универсальное, что понравится «всем», при этом имея в распоряжении десятилетиями отлаженную технологию производства. Однако, его положение очень замкнутое и подчиненное по сравнению с керамистами, так называемого студийного направления. Они работают в своих небольших мастерских и самостоятельно контролируют все технологические процессы. Это способствует развитию нетрадиционных технологий, открытию новых приемов и техник.



Семёнова Елизавета. Чайная пара. Изделия выполнены на летней практике, организованной МГХПА имени С. Г. Строганова. Дулевский фарфоровый завод

Художники студийного направления также применяют фарфор при создании своих произведений. Они ценят фарфор за его белизну, тонкость и прозрачность. В работах современные авторы используют не только метод шликерного литья, но и другие способы создания объемных изделий. Это и формование из пласта, и гончарный метод и 3D печать полужидкой фарфоровой массой.

Современный художник Дарья Суровцева выбрала фарфор как основной материал для создания чрезвычайно хрупких и ажурных объектов. Она сочетает в своих, как правило, биоморфных скульптурах такие материалы как фарфор и пластиглаз, достигая эффекта эфемерности достаточно крупных по размеру объемов. Художник применяет специальную технику шликерного литья без применения гипсовой формы. Шликер в этом случае наращивается послойно, подобно тому, как формируются сталактиты и сталагмиты в природе. Дарья Суровцева редко покрывает работы глазурью, оставляя фарфоровую поверхность матовой. Такой вид фарфора называют бисквитным. Бисквитная поверхность отличается благородной шелковистостью и напоминает мрамор.

Самые различные способы формования и их сочетания используют своих работах Пётр Голощанов и Оксана Симатова (группа «Крокодайл пауэр»). Рассуждая на тему сложной экологической ситуации на нашей планете, они фокусируются на проблемах загрязнения окружающей среды. Используя фарфор для своих изображающих отходы скульптур, они таким образом добиваются максимального контраста благородного белоснежного материала с заявленной темой, заостряя внимание зрителя на поставленной проблеме. Объекты художников собираются из множества неболь-



Печной цех Дулевского фарфорового завода

D 2.1

ших частей, отлитых в гипсовые формы и сформованных вручную. При декорировании они применяют надглазурные красители и препараты жидкого золота (глянцгольды). Золоченый фарфоровый мусор выглядит своего рода антимонументом обществу потребления, способному производить лишь отходы.

Елена Юдина в ряде своих инсталляций использует технику формования из пласта. Так, в её композиции "Делопроизводство", фарфоровые пласти, соединённые в стопки, изображают документы, которые люди производят в больших количествах с целью архивации. Глиняные или фарфоровые пласти обычно делают при помощи скалки или используют специальный станок, где между двумя вальцами прокатывается глиняный ком. Юдина использует необычные авторские приемы декорирования. Она, как пудрой, посыпают сухим фарфором глазурованную поверхность пласта, а затем словно пишет по этой поверхности, стирая часть порошка. Оставленный след напоминает надписи на пыли или снегу, усиливая образную составляющую произведения.

Несмотря на древнюю историю, фарфор по-прежнему остаётся одним из самых интересных и красивых материалов в художественной керамике. Его с удовольствием применяют дизайнеры и художники, создавая как тиражные функциональные предметы, так и образцы уникального искусства.



Елена Юдина. «Делопроизводство». 2018 г. Фрагмент инсталляции. Фарфор, формование из пласта



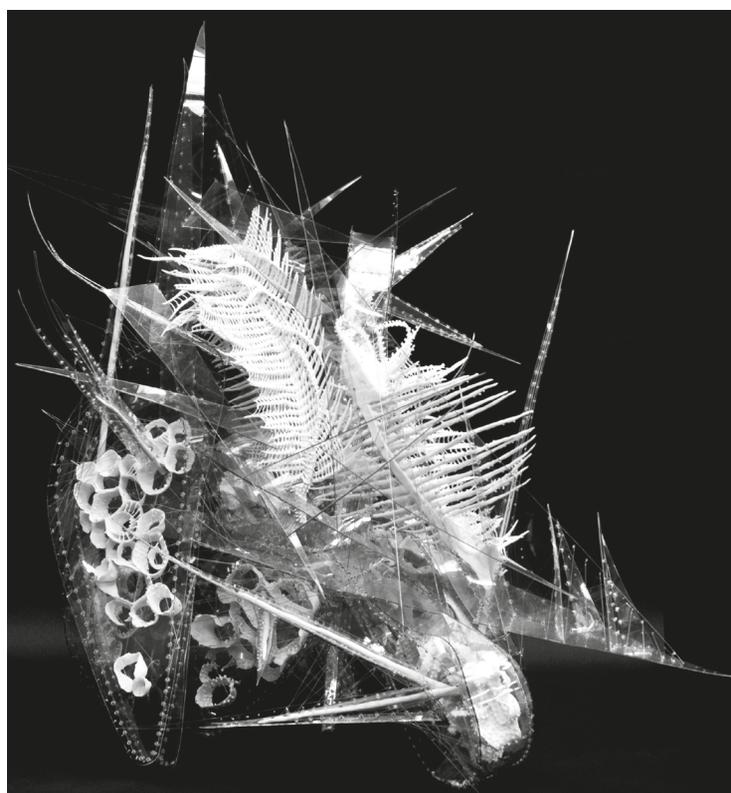
Григорий Капелян. «Перемещения». 2018 г.
Фарфор, надглазурная роспись



Наталья Хлебцевич. «Предварительно нанесённый красочный слой». 2018 г. Фарфор, надглазурная роспись



Пётр Голощапов и Оксана Симатова.
"Трешбарокко". 2020 г. Фарфор,
надглазурная роспись



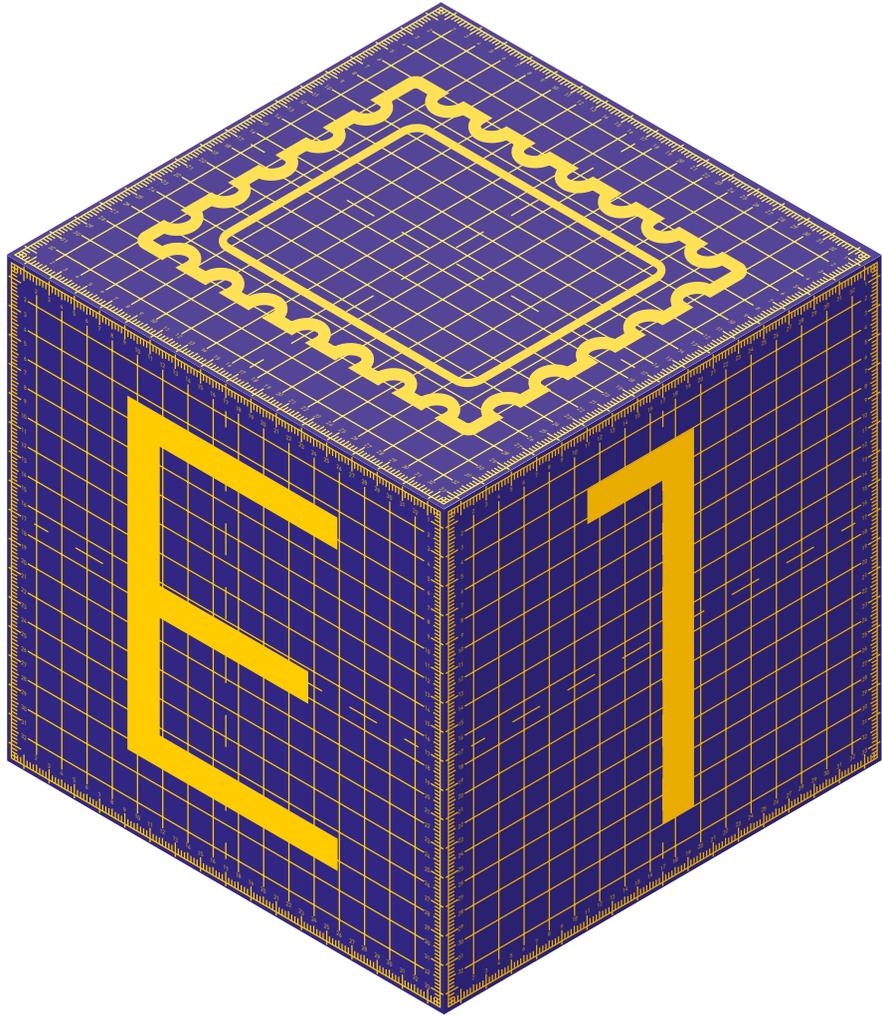
Дарья Суровцева. «Illuz». 2010 г. Фарфор, плексиглаз

Посмотри вокруг. Весь наш мир - химия.
Взаимодействие мельчайших частиц,
ансамбль невообразимой красоты,
превращение веществ, безумная красота
цвета... Разве то, что составляет всю
основу жизни, может быть скучным?

Никитин Кирилл, Россошь

Химия-наука отличная от других.
Она находится на стыке естественных
и гуманитарных наук. При изучении химии
в человеке развиваются воображение
и смекалка, что немаловажно
в современном мире.

Кривенко Анастасия, Красноярск



Е 1.1

Электрохимия на почтовых марках

Ерёмин Вадим Владимирович, руководитель VI химической образовательной программы, профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук



(1) Италия, 1927

Электрохимия – это, на первый взгляд, довольно специальный раздел химии. Однако, глубокая связь химии и электричества сыграла такую большую роль в истории науки, а в настоящее время источники электрической энергии оказывают такое влияние на жизнь общества, что это не могло не отразиться в филателии.

Хемофилателия обычно концентрируется вокруг двух основных тем: персоналии (выдающиеся ученые) и практические приложения. Из статьи профессора Каргова в этом журнале вы узнали о двух родоначальниках электрохимии – Луиджи Гальвани (1737-1798) и Алессандро Вольта (1745-1827). Первый обнаружил и объяснил влияние электричества на живые организмы, а второй создал первый в истории химический источник тока (гальванический элемент), который получил название «вольтова столба». Оба ученые – итальянцы, поэтому именно эта страна выпустила наибольшее количество марок, связанных с электрохимией. Интересно, что Италия стала одной из первых стран, посвятивших почтовые марки ученому. Самой первой была Франция (1923, Луи Пастер), затем – СССР (1925, Михаил Ломоносов) и Германия (1926, Готфрид Лейбниц – математик). А Италия в 1927 году выпустила серию из 4 марок, посвященную 100-летию со дня смерти А.Вольта (1). Эти марки относятся к числу стандартных и были напечатаны массовым тиражом. Более того, Италия в то время была колониальной державой (последней колонии она лишилась только в 1960 году), поэтому марки с Вольта имели хождение и в колониях. Для этого на них ставили соответствующие надпечатки с названием колонии (2), (3). Колониальные марки – более редкие и поэтому более ценные, чем стандартные итальянские.

Вольтов столб тоже попал на итальянские марки вслед за своим первооткрывателем. В честь 150-летия со дня его изобретения была выпущена серия из двух марок (4): на одной изображен сам Вольта, а на другой – его электрическая батарея.

Луиджи Гальвани появился в итальянской филателии немного позднее (5). Его портретом на серии из двух марок отметили Первый международный конгресс по электрорадиобиологии, который состоялся в Венеции в 1934 году. После этого Гальвани неоднократно фигурировал на марках различных стран, но всегда в сопровождении лягушки или своего электрического аппарата (6), (7).

Е 1.1



(2) Итальянское Сомали, 1927



(3) Итальянская Эритрея, 1927



(4) Италия, 1949

А наш отечественный классик, академик Петербургской АН Николай Николаевич Бекетов (1827-1911) отмечен в филателии лишь однажды, и не в нашей стране, а на Украине. В 2010 году в честь 125-летия Харьковского политехнического института был выпущен большой почтовый блок с портретами 11 знаменитых ученых, работавших в разное время в Харькове. Среди них был и Бекетов (8), который проработал в Харькове 28 лет, правда не в Политехе, а в Императорском университете. Именно там он провел свои важнейшие эксперименты, по итогам которых защитил докторскую диссертацию «Исследования над явлениями вытеснения одних металлов другими» (1865). В этой диссертации был предложен «вытеснительный ряд металлов», который во многом совпадает с рядом активности. Большой заслугой Бекетова стало экспериментальное изучение зависимости направления химической реакции от условий в которых находятся реагенты, в первую очередь, температуры и давления. В частности, он показал, что водород при больших давлениях может вытеснять некоторые металлы из растворов их солей. После избрания действительным членом Академии наук (1886) Бекетов переехал в столицу, Санкт-Петербург, где работал до конца своих дней. Среди прочего, он преподавал химию цесаревичу, будущему императору Николаю II.

Практические приложения электрохимии связаны с двумя противоположными процессами – производством электрического тока и его потреблением для реализации несамопроизвольных процессов. К последним относится электролиз растворов и расплавов. Пионером в применении электролиза в химии стал выдающийся английский химик Гэмфри Дэви (9), который за два года (1807, 1808) с помощью этого метода выделил в чистом виде шесть ранее неизвестных металлов: калий, натрий, барий, кальций, магний и стронций.

Революция в практическом применении электролиза произошла в 1886 году, когда практически одновременно и независимо друг от друга два химика – американец Чарльз Холл и француз Поль Эру – разработали промышленный способ получения алюминия, который позволил осуществлять крупномасштабное производство этого важнейшего металла. До этого алюминий стоил как серебро и считался полублагородным металлом. Процесс Холла-Эру состоит в растворении Al_2O_3 в расплавленном криолите и электролизе полученного расплава при температуре 940-980 °С. В 1986 году почта Франции отметила 100-летие этого открытия почтовой маркой (10), на которой изображены портрет Эру, схема электролизера и суммарное уравнение электролиза (с дробными коэффициентами!). Американцы свою часть



(4) Италия, 1949



(5) Италия, 1934

приоритета отметили по-иному: в 1997 году Американское химическое общество признало открытие Холла одним из национальных химических достояний.

В том же 1886 году произошло еще одно важное для химии событие – с помощью электролиза был впервые получен газообразный фтор. Его выделил французский химик Анри Муассан (1852-1907) с помощью электролиза раствора гидрофторида калия KHF_2 в жидком фтороводороде. Электролиз проводился при $-50\text{ }^\circ\text{C}$ с платино-иридиевыми электродами. Соль была необходима в качестве электролита, так как чистый фтороводород – плохой проводник электричества. Франция отметила своего ученого дважды – в 1986 году в честь 100-летия открытия фтора (11) и в 2006 году в ознаменование 100-летия присуждения Муассану Нобелевской премии по химии (12). Последнее событие интересно с двух точек зрения: во-первых, Муассан получил премию не только за фтор, но и за изобретение электрической печи; во-вторых, его конкурентом, и очень серьезным, был Дмитрий Иванович Менделеев, которому при голосовании не хватило всего одного голоса.

20-й век ознаменовался поиском и созданием новых источников энергии, среди которых немаловажная роль отводится химическим источникам тока – аккумуляторам и топливным элементам (13). Открытия в этой области позволили создать новые виды транспортных средств – электромобили (14) и автомобили на водородном топливе (15). Самая последняя Нобелевская премия по химии 2019 года была вручена трем ученым, изменившим наш мир с помощью литий-ионных аккумуляторов. Лауреаты еще не успели попасть на марки, хотя в ближайшем будущем африканские страны наверняка напечатают множество «фантиков» с этими учеными, чтобы пополнить свои бюджеты за счет продажи марок. Но сам аккумулятор этого типа на марке уже есть, (16). Рассмотрите внимательно корейскую марку 2019 года и объясните, что на ней изображено: где анод, а где катод, из чего они состоят, и что может быть электролитом?

В силу ограниченного объема, мы рассмотрели далеко не все приложения электрохимии, которые нашли свое отражение в филателии. Подумайте сами, какие важные темы, объединяющие химию и электричество, мы пропустили?



(6) Мальдивы, 2000



(7) Мозамбик, 2010



(8) Украина, 2010



(9) Коморы, 2009



(12) Франция, 2006



(10) Франция, 1986



(11) Франция, 1986



(14) Киргизия, 2015



(15) Киргизия, 2015



(16) Корея, 2019



(13) Япония, 2004

Домашнее задание

1. В каком году был изобретен вольтов столб? Ответьте, не используя дополнительных источников информации.
2. Используя электродные потенциалы, определите, какие металлы может вытеснять водород из растворов их солей? Какое давление для этого необходимо?
3. Что образуется при электролизе водного раствора хлорида магния?
4. Сколько килограммов алюминия можно получить при помощи процесса Холла-Эру за время, в течение которого масса угольного анода уменьшится на 1.50 кг?
5. В каком виде получается алюминий в процессе Холла-Эру – твердом, жидком или газообразном? Как его можно выделить из расплава?
6. Какое вещество образовалось на отрицательном электроде в опыте Муассана?
7. Какая неточность есть на марке (11)?

Ответы на домашнее задание к статье
"Электрохимия на почтовых марках".

1. $1949 - 150 = 1799$.
2. Серебро, медь и золото при обычном давлении.
3. На аноде – Cl_2 , на катоде – $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
4. 4.5 кг Al.
5. В жидком. Алюминий тяжелее расплава и оседает на дно.
6. H_2 .
7. На марке написано уравнение синтеза фтороводорода, а не его электролиза.

Ответы на домашнее задание к статье
"Международная олимпиада – 2020".

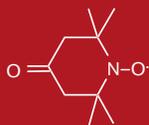
Обязательный тур, задача 6

1. – $\text{Pb}, \text{PbSO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2, \text{Pb} +$
2. а) $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
б) $E^\circ = 2.041 \text{ В}$
в) $\Delta G^\circ = -393.9 \text{ кДж/моль}$
г) $K = 1.01 \cdot 10^{69}$
3. $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$
4. а) $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
б) $\text{PbO}_2 + \text{Pb}(\text{SO}_4)_2 = 2\text{PbSO}_4 + \text{O}_2$
5. $E_{\text{Pb}} = -0.304 \text{ В}$
6. $E = 2.038 \text{ В}$

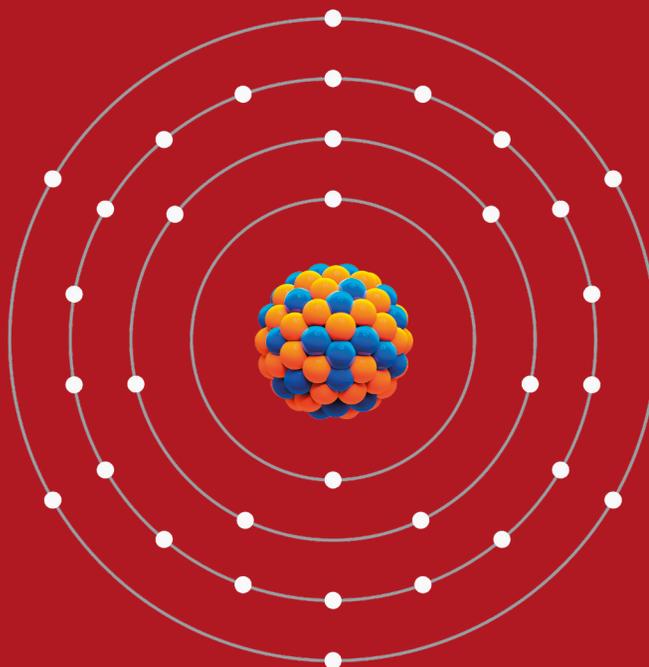
Ответы на домашнее задание к статье
"Международная олимпиада – 2020".

Тур по выбору, Физхимия-3

1. $K = 2.21 \cdot 10^5$
2. а) $K = 0.00221$
б) 0.914
3. а) $E^\circ = 1.262 \text{ В}$
б) $E = 1.01 \text{ В}$
4. $r = 1 \text{ мМ/сут}$
5. 0.05 моль спирта
6. $\text{OCl}^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{OBr}^- + \text{Cl}^-$; $\text{OBr}^- + \text{спирт} \rightarrow \text{Br}^- + \text{карбонил}$
- 7.



TEMPONE



Атом селена

В шутку и всерьез

«Как изменяется реактив, когда он попадает в чистую зону?»

Смотря какой. Безвредный никак не изменится, а ядовитый очистится и преисполнится

Жиров Александр. Анапа

Грустит конечно, с кем же ему вступать в контакт и взаимодействовать с кем-либо, если вокруг полная санитария...

Леонова Мария. Ижевск

Его чакры очистятся, а душа обретёт покой

Кривцова Екатерина. Москва

«Как связан ваш потенциал с потенциометром?»

Потенциально связаны

Приставко Маша. Москва

Предлогом с

Гончарова Инна. Воронеж

Он повышает моё напряжение на занятиях

Ксензова Анна. Саратов

