

Грядущий 2024 год является юбилейным для многих изобретений, связанных с индустрией освещения и источников света. Так, около 220 лет назад британский химик Гэмфри Дэви разработал дуговую лампу, 150 лет назад российский электротехник А.Н. Лодыгин получил патент на нитевую лампу, а чуть позднее, 145 лет назад, патент на новую нитевую лампу, которая затем была запущена в массовое производство в США, получил изобретатель и предприниматель Томас Эдисон. Также, 10 лет назад за открытие технологии изготовления дешёвого синего светодиода Нобелевскую премию по физике получили японские физики Исама Акасаки, Хироси Аmano и Сюдзи Накамура. Достижениям в этой индустрии, а также химии процессов и соединений, используемых в современном освещении, посвящается несколько задач I этапа 62-й Всесибирской открытой олимпиады школьников.

### Задание 1. «Огни большого города»

В большинстве современных городов уже сложно найти классическую лампу накаливания. С развитием технологий появились различные усовершенствованные виды ламп. 65 лет назад в массовое производство в СССР и США были запущены <...>ные лампы, которые выгодно отличались от ламп накаливания сроком службы, а также имели более сложную конструкцию. Для повышения срока службы в этой модели ламп использовали простые вещества **A** (бурая жидкость при н. у.) и **B** (твёрдое при н.у., возгоняется с образованием фиолетовых паров).



1. Объясните, чем отличается строение классической лампы накаливания от <...>ной лампы. Заполните пропуск в названии лампы, обозначенный <...>, зная, что в названии содержится указание на семейство элементов, которые образуют простые вещества **A** и **B**.

В отличие от классических ламп накаливания, в <...>ной лампе в небольших количествах присутствуют **A** или **B** в виде паров. Если поместить по 0,100 г этих веществ в закрытые вакуумированные сосуды объёмом 1,00 л и нагреть их до 100 °С, то они полностью испарятся и в сосудах установятся различные давления, которые приведены в таблице. Если же поместить 0,100 г **A** и 0,100 г **B** в один сосуд, то при нагревании они частично прореагируют [реакция 1], а общее давление в сосуде составит 3,16 кПа.

Вещество	A	B
Давление, кПа	1,94	1,22

2. Приведите формулы веществ **A** и **B**, ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнение реакции [1]. Установите состав пара (в мольных %), образующегося при нагревании смеси 0,100 г **A** и 0,100 г **B** до 100 °С в сосуде объёмом 1,00 л, если известно, что в этом паре полярных молекул в 3 раза больше, чем неполярных. Также известно, что 1 моль идеального газа при 100 °С в сосуде объёмом 1,00 л оказывает давление 3100 кПа.

Вещество **A** весьма реакционноспособное; например, оно весьма бурно реагирует с алюминием [2], железом [3], фосфором [4, 5], охотно растворяется как в холодном [6], так и в горячем [7] водном растворе гидроксида калия. Являясь довольно сильным окислителем, **A** реагирует с избытком водного раствора аммиака [8] с выделением бесцветного газа, а также взаимодействует с раствором гексагидроксохромата(III) цезия в присутствии гидроксида цезия при нагревании [9].

3. Напишите уравнения реакций [2–9], иллюстрирующих химические свойства **A**.

Хотя впервые вещество **B** было получено кипячением морских водорослей в концентрированной серной кислоте [10] (при этом выделяется газ с запахом тухлых яиц), сейчас его получают иначе. Например, в России основным сырьём для промышленного получения **B** являются буровые воды, образующиеся при промывке нефтяных скважин в ходе бурения. Для получения этого вещества можно использовать несколько способов. Первый способ заключается в пропускании небольшого избытка хлора через буровой раствор [11] с протеканием побочной реакции [12]. Второй способ основан на действии пероксида водорода на подкисленный серной кислотой буровой раствор [13]. Наконец, также известно применение озона в качестве окислителя для выделения **B** из щелочных [14] буровых вод. Получаемый в результате ре-

акции [14] раствор затем смешивают с подкисленной исходной буровой водой, в результате чего выделяется **B** [15].

4. Напишите уравнения реакций [10–15]. Источником **B** в водорослях и буровом растворе является бинарная (двухэлементная) соль **C**, в которой массовая доля тяжёлого элемента равна 84,67%. Напишите формулу **C**, ответ подтвердите расчётом.

5. За 2020 год в России было продано 72 млн <...>ных ламп. Какой объём буровой воды необходимо переработать для получения массы **B**, достаточной для использования в таком количестве этих ламп? Примите, что концентрация **C** в буровой воде равна 0,25 ммоль/л, а в одной лампочке содержится 11 мг **B**.

Добавление небольшого количества **A** (или **B**) в лампу приводит к многократному увеличению срока её службы за счёт т.н. транспортной реакции. Механизм разрушения нити накаливания следующий: нить накаливания, состоящая, к примеру, из вольфрама, при пропускании тока нагревается и светится. Вольфрам, нагретый до высокой температуры в условиях низкого давления, возгоняется с нити, а затем оседает на стенках лампы (что можно наблюдать на примере давно находящихся в эксплуатации классических ламп накаливания).

6. Дополните приведённые объяснения, показав, какой именно процесс приводит к увеличению срока службы лампы.

При наличии у стенок лампы паров **A**, а также следовых количеств кислорода, нагретых до определенной температуры, вольфрам обратимо реагирует с ними, образуя множество соединений, среди которых можно обнаружить вещества **D**, **E** и **F** (массовые доли вольфрама 31,51%, 35,38%, 48,94%, соответственно).

7. Определите формулы веществ **D–F**, ответ подтвердите расчётом. Изобразите пространственное строение молекул, образующих эти вещества, напишите названия образуемых этими молекулами геометрических фигур.

## Задание 2. «Холодный свет газов»

Газоразрядная лампа – осветительный прибор, принцип действия которого основан на свечении ионизированного газа. Фрэнсис Хоксби, член Лондонского королевского общества, продемонстрировал первую газоразрядную лампу ещё в 1705 году, однако первое коммерческое использование лампы такого типа было зарегистрировано почти 200 лет спустя, лишь в 1904 году. Обычно у обывателя газоразрядные лампы ассоциируются с лампами на основе инертных газов: многие из нас сталкивались в жизни с неоновым, а иногда и ксеноновым светом. Цветовая температура газоразрядных ламп обычно варьируется от 2200 до 20000 К и связана с мощностью излучения абсолютно черного тела по закону Стефана-Больцмана:  $W = \sigma \cdot T^4$ , где  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана равная  $5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>).

1. Укажите две области применения газоразрядных ламп, связанных с индустрией освещения. Что характеризует цветовая температура? Рассчитайте цветовую температуру солнечного излучения вблизи поверхности Солнца, если его мощность равна  $6,3 \cdot 10^7$  Вт/м<sup>2</sup>.

Однако не только инертные газы используют для производства газоразрядных ламп. Ниже представлены результаты экспериментов с бесцветными газами **A**, **B**, **C** и **D**, которые, в частности, используют в упомянутых лампах для создания оттенков свечения тлеющего разряда от светло-голубого до розового.

I: После пропускания разряда через смесь газов **A** и **B** [реакция 1] и последующего охлаждения полученной смеси образуется бурый газ [2], 1,00 л (25 °С, 100 кПа) которого полностью поглощается раствором натриевой щелочи с образованием солей 1 и 2 [3]. При этом масса раствора увеличивается на 3,14 г.

2. Напишите формулы веществ **A**, **B**, солей 1, 2 и уравнения реакций [1–3]. Известно, что массовое содержание натрия в соли 1 больше, чем в соли 2, а газ **A** легче, чем **B**.

3. Вычислите молярную массу бурого газа, полученного в условиях описанного эксперимента (25 °С, 100 кПа). Предположите качественный (формулы) и установите количественный (молярные доли) состав этого газа. Какой объём (условия те же) этого бурого газа нужно пропустить в 100 г 42,8 % раствора натриевой щелочи для того, чтобы щелочь прореагировала полностью?

II: При нагревании смеси газов **A** и **C** с катализатором образуется очень хорошо растворимый в воде газ **X** [4]. Его насыщенный при 25 °С водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет и содержит 30% вещества **X** (по массе).

4. Напишите формулы веществ **C**, **X** и уравнение реакции [4]. Сколько литров газа **X** можно растворить в 1 л воды при 25 °С?

III: При нагревании под давлением смеси газов X и D образуется твердое вещество [5], впервые полученное Фридрихом Вёлером в 1828 году нагреванием цианата аммония (NH<sub>4</sub>OCN). Если проводить реакцию X с D в присутствии паров воды при комнатной температуре [6], то образуется вещество, которое можно встретить в разрыхлителях теста.

IV: При пропускании газа D над раскаленным углем образуется бесцветный ядовитый газ Y [7], который реагирует с оксидом иода(V), снова давая газ D [8]. Этот же ядовитый газ Y можно обнаружить по его реакции с водным раствором хлорида палладия(II) [9]: в результате реакции раствор чернеет вследствие образования взвеси металлического палладия.

5. Напишите формулы веществ D, Y и уравнения реакций [5–9].

6. Оказывается, что реакция [5] протекает в две стадии: на первой образуется вещество M (массовая доля углерода 15,38%), которое разлагается на второй стадии с образованием продуктов реакции [5]. Укажите формулу вещества M. Рассчитайте удельный объём (в мл на 1 мг ядовитого газа) 0,0500 M раствора тиосульфата натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который затрачивается на взаимодействие с простым веществом - продуктом реакции [8] (в ходе последней реакции тиосульфат натрия превращается в тетрагидрат натрия Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>). Определите предельную допустимую концентрацию (ПДК, в мг/м<sup>3</sup>) ядовитого газа в воздухе, если в ходе реакции [9] с 660,5 литрами воздуха с ПДК ядовитого газа образуется 50,0 мг черного осадка.

Раньше в газоразрядных лампах было популярно использование паров металлов E и F. Они способны не только образовывать сплавы, но и реагировать друг с другом с образованием химических соединений, таких как желтые кристаллы G, которое образуется при нагревании эквимольных количеств E и F, или вещество с металлической проводимостью H. При нагревании в атмосфере кислорода эквимольной смеси G и H с четырехкратным количеством едкого натра образуется вещество I и газообразная вода, при этом привес массы сухого остатка составляет 3,461%. При горении смеси, как и при горении E, наблюдается желтое пламя.

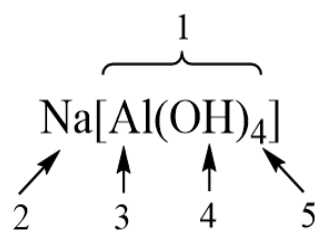
7. Напишите формулы веществ E – I. Какие из ламп (на основе E или F) требуют наличие люминофора?

### Задание 3. «Химия в квадратных скобках».

В 2023 году исполняется 100 лет со дня присуждения Нобелевской премии по химии А. Вернеру «В знак признания его работ о природе связей атомов в молекулах, которые позволяли по-новому взглянуть на результаты ранее проведенных исследований и открывали новые возможности для научно-исследовательской работы, особенно в области неорганической химии», а также 130 лет со дня опубликования его основополагающего труда «О конституции неорганических соединений», который поистине «дал импульс развитию неорганической химии». В этом труде изложен совершенно новый взгляд на строение химических веществ и представлена координационная теория, объясняющая строение и стереохимию многих комплексных соединений (комплексов). К настоящему моменту комплексные соединения используются в самых различных областях: от сельского хозяйства до медицины и космической отрасли. Среди наиболее распространённых комплексов выделяют аммиачные, гидратные, галогенидные, гидроксокомплексы и другие.



Для получения хорошо известной Вам комплексной соли Na[Al(OH)<sub>4</sub>] следует провести следующие реакции: к раствору хлорида алюминия добавить гидроксид натрия, что приведет к выпадению студенистого осадка [реакция 1], растворяющегося в избытке щелочи [2]. Если наоборот, к раствору гидроксида натрия прилить немного раствора хлорида алюминия, осадок не выпадет, а раствор останется прозрачным [3]. Кратко поясните, почему? Na[Al(OH)<sub>4</sub>] может легко взаимодействовать с избытками следующих веществ: соляная кислота [4], углекислый газ [5] и хлорид аммония [6]. При попытке же выделить Na[Al(OH)<sub>4</sub>] из раствора выпариванием он разлагается, отщепляя воду [7].



В аналитической химии образование окрашенных комплексных солей позволяет обнаруживать ионы металлов в растворе. Одними из наиболее высокочувствительных реакций для обнаружения ионов Fe<sup>3+</sup> (например, в растворе FeCl<sub>3</sub>) являются реакции с роданидом калия (KSCN) [8] или желтой кровяной солью (K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) [9] с образованием кроваво-красного окрашивания и синего осадка, соответственно.

1. Укажите номенклатурное название комплексной соли  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  и названия частей 1-5 из рисунка согласно современной теории строения комплексных соединений. Напишите уравнения описанных реакций [1]-[9].

Образование комплексных соединений может подтолкнуть к взаимодействию малореакционноспособные вещества, привести к растворению нерастворимых веществ или стабилизировать неустойчивые степени окисления. При этом для катионов с зарядом +1 характерно координационное число (КЧ) 2, двухзарядных – 4, реже 6, трехзарядных, как правило, 6.

2. Напишите уравнения реакций растворения малоактивного металла меди в концентрированной соляной кислоте в присутствии кислорода воздуха с образованием комплекса меди(II) [10], растворения нерастворимого в воде йода в растворе иодида калия [11], растворения осадка хлорида серебра в водном аммиаке [12] и взаимодействия сульфата марганца(II) с цианидом калия и перекисью водорода с образованием цианидного комплекса марганца(III) [13].

Для получения примечательных представителей комплексных соединений можно использовать следующую схему, выбрав в качестве исходного соединения металл **X**, а точнее его хлорид голубого цвета **A** ( $W_X = 45,38\%$ ). Известно, что в состав ядра атома этого металла входит нечетное число протонов. Вещество **A** во влажном воздухе постепенно меняет цвет на фиолетовый, после чего начинает краснеть, в итоге превращаясь в розовое вещество **B**, содержащее во внутренней сфере молекулы воды ( $W_X = 24,8\%$ ) [14].

Взаимодействие **A** с газообразным аммиаком приводит к светло-красным кристаллам соединения **C** [15], содержащего 30,6 % хлора по массе. При реакции **C** с нитратом серебра происходит выпадение двух эквивалентов (2 моля на 1 моль **C**) белого творожистого осадка [16]. Взаимодействие же **A** с водным раствором смеси концентрированного аммиака и хлорида аммония с последующим пропусканием сильного тока воздуха приводит к образованию соединения **D** с менее распространенной степенью окисления **X** [17]. При подкислении раствора соляной кислотой соединение **D** выпадает в осадок в виде красных кристаллов, содержащих 42,5 % хлора по массе.

3. Установите формулы веществ **X**, **A-D**, если известно, что для обеих степеней окисления **X** характерно КЧ 6. Назовите соединения **A-D** по химической номенклатуре. Напишите уравнения реакций [14]-[17]. К какому типу комплексных соединений можно отнести вещество **B**? Поясните по какому «механизму» образованы связи различных групп с катионом металла в веществе **B**?

При создании координационного учения А. Вернер на примере комплексов кобальта, хрома, железа внес пространственные представления в теорию строения комплексных соединений и установил у них наличие геометрической, а, позднее, и оптической изомерии (имеют одинаковый количественный состав, но разную структуру). По мнению А. Вернера, комплексные соединения с КЧ 6 должны иметь октаэдрическое строение (многогранник с восемью гранями и шестью вершинами), а с КЧ 4 – плоско-квадратное.

4. Так, для комплекса дихлородиамминмедь  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  существуют два геометрических изомера: цис- и транс-, причем последний был обнаружен в виде минерала Ammineite в природе. Изобразите пространственное строение этих изомеров.

Известны аналоги комплексов **C-D** состава  $\text{XCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (**E**) и  $\text{XCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  (**F**).

5. Напишите их координационные формулы и назовите их по номенклатуре комплексных соединений. Изобразите пространственное строение изомеров комплексов **E** и **F**, если известно, что для каждого них существует по два пространственных изомера.

#### Задание 4. «Фотохимия в органике»

Свет представляет собой электромагнитное излучение, несущее энергию, наименьшие части (кванты) которой переносятся *фотонами*. Эта энергия ( $E$ , Дж) связана с такой характеристикой излучения, как длина волны ( $\lambda$ , м):  $E = \frac{hc}{\lambda}$ , где  $h$  – постоянная Планка ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  ...),  $c$  – скорость света ( $3 \cdot 10^8$  м/с). Энергия излучения в виде фотонов может поглощаться молекулами вещества в различном виде: вещество может нагреваться, менять цвет, переизлучать фотоны с другой длиной волны и т.д.

1. Определите размерность постоянной Планка  $h$ , ответ обоснуйте. Укажите границы волнового диапазона (в нм) видимого света.

Если энергия фотона больше или равна энергии некоторой связи в молекуле, то поглощение такого фотона может привести к разрыву связи и распаду молекулы на составляющие радикалы. Простейшим примером такого распада является облучение простых веществ галогенов, в частности хлора и брома.

2. Рассчитайте максимальные длины волн фотонов, поглощение которых вызывает разрыв связей в молекулах  $\text{Cl}_2$  (энергия связи 239 кДж/моль) и  $\text{Br}_2$  (энергия связи 190 кДж/моль).

Облучение смеси хлора или брома с алканами светом ртутной лампы приводит к образованию галогенпроизводных. Хлорирование метана  $\text{CH}_4$  может приводить к образованию пяти продуктов.

3. Напишите формулы продуктов хлорирования метана, если известно, что два из них при н.у. являются газами, а остальные – жидкостями. Укажите, какие из продуктов являются газообразными и напишите уравнение реакции монохлорирования метана.

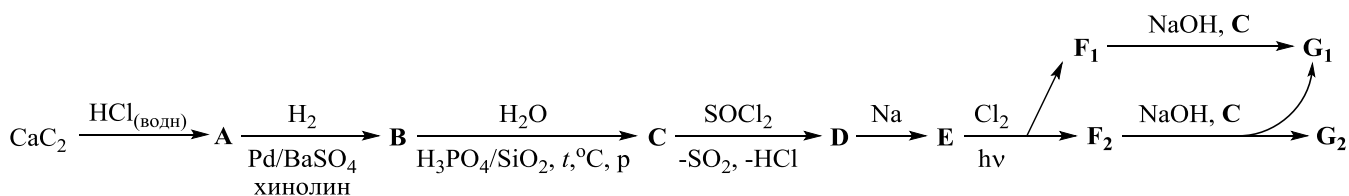
При моногалогенировании алканов сложного строения образуются смеси продуктов; их мольное соотношение задаётся соотношением скоростей  $r$  галогенирования по первичным ( $r_1$ ), вторичным ( $r_2$ ) и третичным ( $r_3$ ) положениям. По закону действующих масс,  $r_i = k_i \cdot c_{\text{алк}} \cdot N_i$ , где  $k_i$  – константа скорости галогенирования по  $i$ -му положению,  $c_{\text{алк}}$  – молярная концентрация алкана,  $N_i$  – количество атомов водорода в этом положении. При монохлорировании метилциклопентана на свету образуются органические продукты в мольном соотношении 3 : 15,2 : 15,2 : 5.

4. Изобразите структурные формулы монохлорпроизводных метилциклопентана без учета пространственных изомеров (энантиомеров и диастереомеров). Исходя из мольного соотношения органических продуктов рассчитайте соотношение констант скоростей  $k_1 : k_2 : k_3$ .

5. В результате монобromирования метилциклопентана также образуется смесь четырёх органических продуктов без учета пространственных изомеров (энантиомеров и диастереомеров). Качественно опишите мольный состав смеси продуктов (расставьте мольные доли продуктов в ряд по убыванию, используйте знаки  $>$  и  $\approx$ ).

6. Возможно ли со значительным выходом провести реакции при облучении между 2-метилбутаном и: а) фтором; б) иодом? Если да, то приведите структурные формулы основных углеродсодержащих продуктов этих реакций.

Одним из методов получения замещённых циклопропанов является облучение ультрафиолетом смеси diazometана  $\text{CH}_2\text{N}_2$  с алкеном. При облучении происходит распад  $\text{CH}_2\text{N}_2$  на крайне реакционноспособную частицу **X** и химически инертный газ **Y**. Частица **X** затем присоединяется к алкену по двойной связи с образованием целевого продукта. Из изомерных алкенов **G**<sub>1</sub> и **G**<sub>2</sub> (могут быть получены при выдерживании веществ **F**<sub>1</sub> и **F**<sub>2</sub> в растворе гидроксида натрия в веществе **C**, см. схему ниже) могут быть получены замещённые циклопропаны **H**<sub>1</sub> и **H**<sub>2</sub> соответственно.



7. Напишите формулы частицы **X** и химически инертного газа **Y**. Изобразите структурные формулы веществ **A** – **E**, **F**<sub>1</sub> – **H**<sub>1</sub> и **F**<sub>2</sub> – **H**<sub>2</sub>. Среди веществ на схеме выберите те, которые существуют в виде пространственных изомеров. Имейте в виду, что в реакции  $\text{F}_2 \rightarrow \text{G}_2$  вещество **G**<sub>1</sub> образуется в качестве побочного продукта.