

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** и **B**.



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.

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

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

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

Добавление небольшого количества **А** (или **В**) 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). При наличии у стенок лампы паров **А**, нагретых до определенной температуры, вольфрам реагирует с ними, образуя множество соединений, среди которых можно обнаружить вещество **Д** с массовым содержанием вольфрама 31,51%.

6. Дополните приведённые объяснения, показав, какой именно процесс приводит к увеличению срока службы лампы. Установите формулу **Д**, ответ подтвердите расчётом. Рассчитайте температуры сублимации и разложения вещества **Д** в стандартном состоянии, если стандартные энтальпии образования и энтропии равны:

$$\Delta_{\text{обр}}H^{\circ}(\mathbf{D}_{(\text{ТВ})}) = -311,71 \text{ кДж/моль}, S^{\circ}(\mathbf{D}_{(\text{ТВ})}) = 271,95 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \Delta_{\text{обр}}H^{\circ}(\mathbf{D}_{(\text{газ})}) = -199,16 \text{ кДж/моль}, S^{\circ}(\mathbf{D}_{(\text{газ})}) = 461,47 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; S^{\circ}(W_{(\text{ТВ})}) = 32,66 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

При сильном нагревании (на нити накаливания) **Д** разлагается с образованием металлического вольфрама и атомов неметалла; стандартная энтальпия и энтропия разложения **А** на атомы равны 111,86 кДж/моль и 175,02 Дж/(моль·К) соответственно.

Стандартная энергия Гиббса ΔG° рассчитывается по формуле $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$.

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 σ – постоянная Стефана-Больцмана равная $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4)$.

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 $6,3 \cdot 10^7 \text{ Вт/м}^2$.

Однако не только инертные газы используют для производства газоразрядных ламп. Ниже представлены результаты экспериментов с бесцветными газами **А**, **В**, **С** и **Д**, 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 **А** и **В** [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 **А**, **В**, солей 1, 2 и уравнения реакций [1–3]. Известно, что массовое содержание натрия в соли 1 больше, чем в соли 2, а газ **А** легче, чем **В**.

3. Вычислите молярную массу бурого газа, полученного в условиях описанного эксперимента (25 °С, 100 кПа). Предположите качественный (формулы) и установите количественный (мольные 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 **А** и **С** с катализатором образуется очень хорошо растворимый в воде газ **Х** [4]. Его насыщенный при 25 °С водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет и содержит 30% вещества **Х** (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_4OCN). 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.

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**, 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 М раствора тиосульфата натрия, который затрачивается на взаимодействие с продуктом реакции [8]. Определите предельную допустимую концентрацию (ПДК, в $\text{мг}/\text{м}^3$) 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.

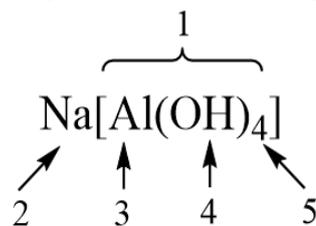
7. Напишите формулы веществ **E** – **I**. Какие из ламп (на основе **E** или **F**) требуют наличия люминофора?

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 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 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?* $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ может легко взаимодействовать с *избытками* следующих веществ: соляная кислота [4], углекислый газ [5] и хлорид аммония [6]. При попытке же выделить $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ из раствора выпариванием он разлагается [7].



В аналитической химии образование окрашенных комплексных солей позволяет обнаруживать ионы металлов в растворе. Одними из наиболее высокочувствительных реакций для обнаружения ионов Fe^{3+} (например, в растворе FeCl_3) являются реакции с роданидом калия (KSCN) [8] или желтой кровяной солью ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) [9] с образованием кроваво-красного окрашивания и синего осадка, соответственно.

Из органической химии примером качественной реакции может являться взаимодействие гидроксида меди(II) с этиленгликолем с формированием сине-фиолетового комплекса [10].

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]-[10]. Изобразите структурную формулу продукта реакции [10].

Динатриевая соль кислоты **Y** является весьма распространенным реагентом в аналитической химии и может взаимодействовать с различными ионами металлов в соотношении 1:1 с образованием комплексов. Реакция используется для извлечения ионов металла из их нерастворимых солей или для количественного определения методом комплексонометрии. Известно, что молярная масса этой соли меньше 350 г/моль и в ней содержится 13.7, 35.7, 4.2, 8.3 и 38.1% натрия, углерода, водорода, азота и кислорода по массе, соответственно. Молекула кислоты **Y** симметричная, содержит 4 карбоксильные группы и не содержит связи N-N.

2. Установите молекулярную и изобразите структурную формулу кислоты **Y**.

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.

3. Напишите уравнения реакций растворения малоактивного металла меди в концентрированной соляной кислоте в присутствии кислорода воздуха с образованием комплекса меди(II) [11], растворения нерастворимого в воде йода в растворе иодида калия [12], растворения осадка хлорида серебра в водном аммиаке [13] и взаимодействия сульфата марганца(II) с цианидом калия и перекисью водорода с образованием комплекса марганца(III) [14].

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** ($W_X = 24,8\%$) [15].

Взаимодействие **A** с газообразным аммиаком приводит к светло-красным кристаллам соединения **C** [16], содержащего 30,6 % хлора по массе. При реакции **C** с нитратом серебра происходит выпадение двух эквивалентов (два моля на один моль **C**) белого творожистого осадка [17]. 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** [18]. При подкислении раствора соляной кислотой соединение **D** выпадает в осадок в виде красных кристаллов, содержащих 42,5 % хлора по массе.

4. Установите формулы веществ **X**, **A-D**, если известно, что для **X** характерно КЧ 6. Назовите соединения **A-D** по химической номенклатуре. Напишите уравнения реакций [15]-[18]. 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.

5. 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**).

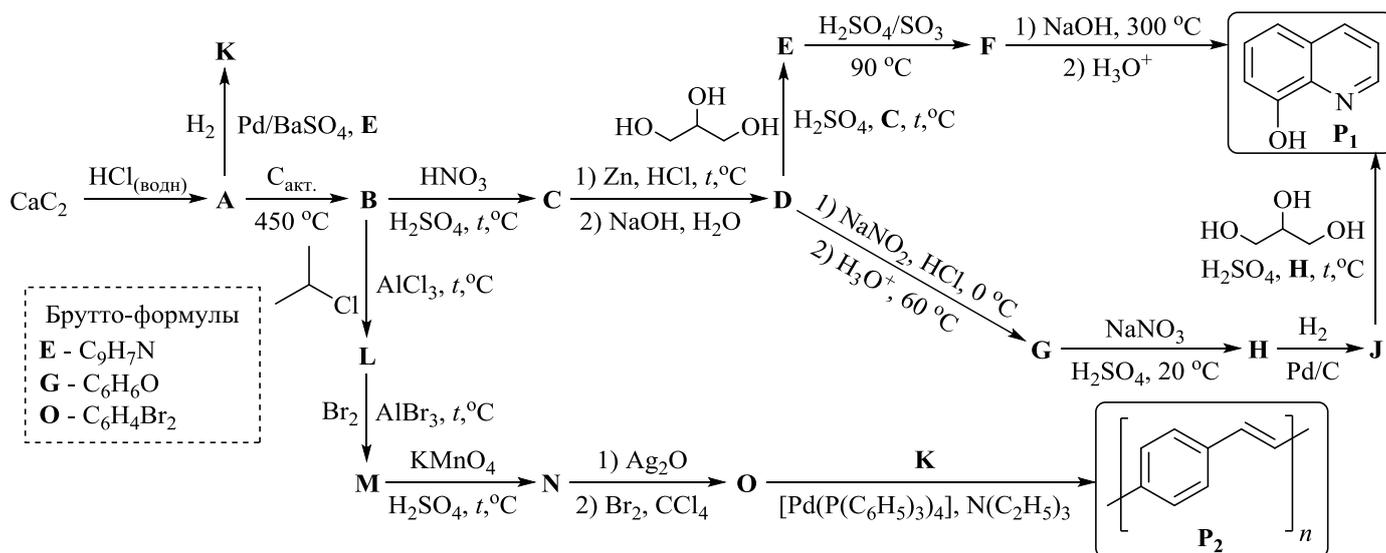
6. Напишите их координационные формулы и назовите их по номенклатуре комплексных соединений. Изобразите пространственное строение изомеров комплексов **E** и **F**, если известно, что для каждого них существует по два пространственных изомера.

Задание 4. «OLED – цветопередача в новом свете»

«Всё, что было много лет назад,
Сны цветные бережно хранят»
х/ф «Мэри Поппинс, до свидания!» (1984)

Светоизлучающие материалы не ограничиваются лишь соединениями неорганической природы. В последнее время набирают популярность изделия, в дисплеях которых используются органические светодиоды (*англ.* OLED – органический светоизлучающий диод). Создатели первого диодного устройства на основе органических молекул в 2014 году вошли в шорт-лист номинантов Нобелевской премии по химии.

Способностью к светоизлучению при подаче напряжения обладают разнообразные органические соединения. Среди них есть и небольшие молекулы (т.н. «микромолекулы» – SM-OLED) – как правило, это координационные соединения металлов с органическими лигандами. Первый диод на основе органических соединений был разработан учёными из компании Eastman Kodak в 1987 году; ими был использован комплекс алюминия с веществом **P₁**. Чуть позднее, в 1989 году, учёными Кембриджского университета был синтезирован первый светоизлучающий полимер **P₂**. С этого времени параллельно развивались два направления производства светодиодов: на основе SM-OLED и полимерных P-OLED. Далее представлена схема, по которой можно получить вещества **P₁** и **P₂**. В табличке слева внизу (обведена пунктирной линией) даны брутто-формулы некоторых из промежуточных соединений.



1. Изобразите структурные формулы веществ **A** – **O**. Имейте в виду, что в промышленности **L** используется для получения **G**, а в ходе реакции **G** → **H** образуется два изомерных продукта, из которых только **H** содержит внутримолекулярную водородную связь.

2. Напишите уравнение реакции **M** → **N**.

Для получения комплекса аниона **P₁** с алюминием, используемого в SM-OLED, достаточно смешать водные растворы хлорида алюминия и **P₁**; искомым комплекс состава [Al(C₉H₆NO)₃] при этом выпадает в осадок. Для проведения этой реакции взяли 50 мл 0,001 М раствора хлорида алюминия и смешали его с 0,725 г **P₁**. Выпавший осадок отфильтровали, а фильтрат собрали и сохранили. Произведение растворимости: $PP([Al(C_9H_6NO)_3]) = [Al^{3+}][C_9H_6NO^-]^3 = 5 \cdot 10^{-33}$. Вещество **P₁** является амфолитом (является одновременно кислотой и основанием), для него константы кислотности $K_a = 1,5 \cdot 10^{-10}$ и основности $K_b = 8,1 \cdot 10^{-10}$.

3. Изобразите структурную формулу комплекса Al(C₉H₆NO)₃, учитывая, что координационное число атома алюминия в этом комплексе равно 6. Рассчитайте молярную концентрацию ионов Al³⁺ в полученном фильтрате. Изменением объёма раствора в ходе реакций можно пренебречь.