

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. Порядковый номер элемента, образующего вещество **A**, может быть получен путём перестановки цифр, используемых для записи порядкового номера элемента, образующего вещество **B**. Сумма порядковых номеров упомянутых элементов равна 88. **A** и **B** могут реагировать друг с другом с образованием наилегчайшего из возможных продуктов [реакция 1].

2. Определите элементы, образующие вещества **A** и **B**, и приведите формулы этих веществ, ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнение реакции [1], укажите степени окисления элементов в продукте этой реакции.

Вещество **A** весьма реакционноспособное; например, оно весьма бурно реагирует с алюминием [2] и железом [3] с образованием солей трёхвалентных металлов, а также с фосфором: с образованием соединений трёх- [4] и пятивалентного фосфора [5]. Любопытные оксиды (образованные трёхатомными молекулами и имеющие одинаковый качественный состав) образуются в реакции **A** с оксидом ртути(II) [6] (образующийся оксид содержит чётное количество электронов в одной молекуле), а также **A** с озоном при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7] (образующийся оксид содержит нечётное количество электронов в одной молекуле).

3. Напишите уравнения реакций [2–7]. Как называются молекулы (а также другие частицы), содержащие нечётное количество электронов?

Хотя впервые вещество **B** было получено кипячением морских водорослей в концентрированной серной кислоте, 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. Один из них заключается в пропускании небольшого избытка хлора через буровой раствор [8] с протеканием побочной реакции [9] (в её ходе образуется трёхэлементная натриевая соль с массовой долей хлора 24,24%).

4. Напишите уравнения реакций [8, 9]. Источником **B** в буровом растворе является бинарная соль **C**, в которой массовая доля натрия равна 15,33%. 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 количества **B**, достаточного для использования в таком количестве <...>ных

ламп? Примите, что концентрация **C** в буровой воде равна 0.25 мкмоль/л ($1 \text{ ммоль} = 10^{-3} \text{ моль}$), а в одной лампочке содержится 11 мг В .

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). При наличии у стенок лампы паров **A**, нагретых до определенной температуры, вольфрам обратимо реагирует с ними, образуя множество соединений, среди которых можно обнаружить вещество **D** (массовая доля вольфрама $31,51\%$).

6. Дополните приведённые объяснения, показав, какой именно процесс приводит к увеличению срока службы лампы. Определите формулу вещества **D**.

В некоторых современных лампах вместо веществ **A** и **B** применяют сложные соединения. Вместо **A**, в частности, можно использовать трёхэлементные соединения **E** и **F** (массовая доля углерода $12,63$ и $6,90\%$ соответственно). Их можно получить путём взаимодействия метана CH_4 с **A** при облучении ультрафиолетом или нагревании.

7. Одним из источников метана является попутный нефтяной газ, получаемый при добыче нефти; мольное содержание CH_4 в нём равно 64% . Считая, что вещества **E** и **F** образуются в мольном соотношении $1 : 4$, рассчитайте минимальный объём попутного нефтяного газа (при н. у.), достаточного для производства 72 млн <...>ных ламп, содержащих 7 мг атомов элемента, образующего **A**. Считайте, что в лампе используются вещества **E** и **F** в том же соотношении, в котором они получаются.

Задание 2. «Холодный цвет 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 лишь в 1904 году. Обычно у обывателя газоразрядные лампы ассоциируются с лампами на основе инертных газов: многие 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 $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$.

1. Укажите две области применения газоразрядных ламп, связанных с индустрией освещения. Рассчитайте цветовую температуру солнечного излучения вблизи поверхности Солнца, если его мощность равна $6,3 \cdot 10^7 \text{ Вт}/\text{м}^2$.

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

I: После пропускания разряда через смесь газов **A** и **B** (масса одной молекулы **B** равна $5,32 \cdot 10^{-23} \text{ г}$) [реакция **1**] и последующего охлаждения полученной смеси образуется газообразное вещество **A₂** бурого цвета [2], молекула которого тяжелее молекулы газа **C** в 23 раза. Смесь газа **A₂** с газом **B** поглощается водой [3] с образованием раствора азотной кислоты. Довольно концентрированный раствор азотной кислоты можно получить взаимодействием 1200 г бурого газа с избытком газа **B** и 1 л воды.

II: При нагревании с железным катализатором смеси газов **A** и **C** образуется ещё один очень хорошо растворимый в воде газ **A₃** (массовая доля азота $82,35\%$) [4], при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ можно получить его насыщенный водный раствор с массовой долей **A₃** $42,8\%$.

Схемы реакций [1–4] (не уравнены, «...» обозначает одно неизвестное вещество):



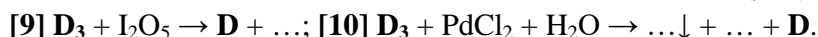
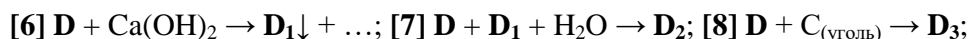
2. Напишите формулы веществ **A₁** – **A₃**, **A** – **C** и уравнения реакций [1–4]. Сколько литров газа **A₃** можно растворить в 1 л воды при н.у.? Рассчитайте массовую долю азотной кислоты в её концентрированном растворе, описанном в условии задачи. Выпадет ли осадок нитрата натрия из этого раствора при его полной нейтрализации твёрдым гидроксидом натрия [5] (напишите уравнение реакции)? Растворимость нитрата натрия в воде равна $91,6 \text{ г}/100 \text{ г}$ воды.

III: При пропускании газа **D** через раствор гашеной извести происходит выпадение белого осадка вещества **D₁** [6], который растворяется при дальнейшем пропускании газа **D** [7] с образованием раствора

кислой соли D_2 . Если пропустить 1 л газа D (н. у.) через избыток раствора гашеной извести, может выпасть до 4,46 г белого осадка вещества D_1 .

IV: При пропускании газа D над раскаленным углем [8] образуется бесцветный ядовитый газ D_3 , который реагирует с оксидом иода(V), снова давая газ D [9] – явным признаком этой реакции является выделение фиолетовых паров. Этот же ядовитый газ можно обнаружить по его реакции с водным раствором хлорида палладия(II) [10]: в результате реакции раствор чернеет вследствие образования взвеси металлического палладия.

Схемы реакций [6–10] (не уравнены, «...» обозначает одно неизвестное вещество):



3. Напишите формулы веществ D , D_1 – D_3 и уравнения реакций [6–10]. Определите предельную допустимую концентрацию (ПДК, в мг/м³) ядовитого газа в воздухе, если в ходе реакции [10] с 660,5 литрами воздуха с ПДК ядовитого газа образуется 50,0 мг черного осадка.

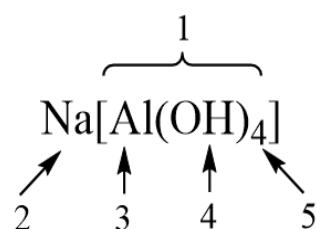
Раньше в газоразрядных лампах было популярно использование паров металлов E и F . Они способны не только образовывать сплавы, но и реагировать друг с другом с образованием химических соединений, таких как желтые кристаллы G , которое образуется при нагревании эквимольных (одинаковых по молям) количеств E и F , или вещество с металлической проводимостью H . При нагревании в атмосфере кислорода эквимольной (одинаковой по молям реагентов) смеси G и H с четырехкратным количеством едкого натра образуется вещество I (имеет в своем составе только кислород и два металла), при этом привес массы составляет 3,461%. При горении смеси, как и при горении E , наблюдается желтое пламя.

Схема реакции с кислородом и едким натром (не уравнена): $G + H + NaOH + O_2 \rightarrow I + H_2O \uparrow$.

4. Напишите формулы веществ E – I .

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 (лиганд NH_3 во внутренней сфере), гидратные (лиганд H_2O), галогенидные (лиганд галогенид-ион), гидроксокомплексы и другие.



Для получения известной комплексной соли $Na[Al(OH)_4]$ следует провести следующие реакции: к раствору хлорида алюминия добавить гидроксид натрия, что приведет к выпадению студенистого осадка гидроксида алюминия [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?* $Na[Al(OH)_4]$ может легко взаимодействовать с *избытками* следующих веществ: соляная кислота [4] (образуются соли металлов и вода), углекислый газ [5] и хлорид аммония [6] (в двух последних реакциях один из продуктов – студенистый осадок гидроксида алюминия). При попытке же выделить $Na[Al(OH)_4]$ 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^{3+} (например, в растворе $FeCl_3$) являются реакции с роданидом калия ($KSCN$) [8] или желтой кровяной солью ($K_4[Fe(CN)_6]$) [9] с образованием кроваво-красного окрашивания комплекса $K_3[Fe(SCN)_6]$ и синего осадка соли железа(II) и исходного комплексного аниона, соответственно. Еще один продукт в двух последних реакциях – хлорид калия.

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. Если Вы не знаете эти названия, сначала дочитайте задачу до конца. Напишите уравнения описанных реакций [1]-[9].

Образование комплексных соединений может подтолкнуть к взаимодействию мало реакционноспособные вещества, привести к растворению нерастворимых веществ или стабилизировать неустойчивые степени окисления. При этом для центральных атомов с зарядом +1 характерно координационное число (КЧ) 2, двухзарядных – 4, реже 6, трехзарядных, как правило, 6. Под КЧ подразумевают количество присоединенных молекул или ионов (т.е. лигандов) к иону металла-комплексобразователя (центральному атому). Галогенид-анионы обладают способностью присоединять молекулу свободного галогена с образованием тригалогенид-анионов.

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

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.

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

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 металл **X** получил свое название в честь горного духа кобольда. Вещество **A** во влажном воздухе постепенно меняет цвет на фиолетовый, после чего начинает краснеть, в конечном итоге превращаясь в розовое вещество **B**, содержащее во внутренней сфере молекулы воды ($W_X = 24,8\%$) [14].

Взаимодействие **A** с газообразным аммиаком приводит только к одному продукту – 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 хлорида серебра [16]. Взаимодействие же **A** с водным раствором смеси концентрированного аммиака и хлорида аммония с последующим пропусканием сильного тока воздуха (или кислорода) приводит к образованию воды и соединения **D** с пятью молекулами аммиака во внутренней сфере и с менее распространенной степенью окисления **X** (+3) [17]. Соединение **D** выпадает в осадок в виде красных кристаллов, содержащих 42,5 % хлора по массе. Отметим, что при реакции **D** с нитратом серебра (также, как и в случае с **C**) происходит выпадение двух эквивалентов (2 моля на 1 моль **D**) белого творожистого осадка [18].

4. 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]-[18]. К какому типу комплексных соединений можно отнести вещество **B**? Поясните по какому «механизму» образованы связи различных групп с катионом металла в веществе **B**?