

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**, 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], 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** способен реагировать 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, 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 [10] с протеканием побочной реакции [11] (в её ходе образуется соль с массовой долей кислорода 24,24%).

4. Напишите уравнения реакций [10, 11]. Источником **B** в буровом растворе является бинарная 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 количества **B**, достаточного для использования в таком количестве <...>ных

ламп? Примите, что концентрация **C** в буровой воде равна $0,25 \text{ мкмоль/л}$, 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 получают.

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 **A**, **B**, **C** (простые вещества) и **D**, которые, в частности, используют в упомянутых лампах для создания оттенков свечения тлеющего разряда от светлого до розового.

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 **A**₂ бурого цвета [2], молекула которого тяжелее молекулы газа **C** в 23 раза. Смесь газа **A**₂ 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 **A**₃ (массовая доля азота $82,35\%$) [4], при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ можно получить его насыщенный водный раствор с массовой долей **A**₃ $42,8\%$.

2. Учитывая, что единственным продуктом реакции [1] является вещество **A**₁, напишите формулы веществ **A**₁ – **A**₃, **A** – **C** и уравнения реакций [1–4]. Сколько литров газа **A**₃ 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 $91,6 \text{ г/100 г}$ воды.

III: При пропускании газа **D** через раствор гашеной извести происходит выпадение белого осадка вещества **D**₁ [6], который растворяется при дальнейшем пропускании газа **D** [7] с образованием раствора

вещества **D₂**. Если пропустить 1 л газа **D** (н. у.) через избыток раствора гашеной извести, может выпасть до 4,46 г белого осадка вещества **D₁**.

IV: При пропускании газа **D** над раскаленным углем [8] образуется бесцветный ядовитый газ **D₃**, 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.

3. Напишите формулы веществ **D**, **D₁** – **D₃** 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.

При нагревании под давлением смеси газов **A₃** и **D** образуется твердое вещество **D₄** [11], впервые полученное Фридрихом Вёлером в 1828 году нагреванием цианата аммония (NH₄OCN) – его работа помогла опровергнуть т.н. «теорию витализма», до того господствовавшую в химии. Если проводить реакцию **A₃** с **D** в присутствии паров воды, то образуется вещество **D₅**, которое можно встретить в разрыхлителях теста [12].

Нагревание смеси газов **C** и **D** с катализатором [13] может приводить к образованию метана (массовая доля углерода 75%). Смесь метана, **A₃** и **B** при сильном нагревании в присутствии платинового катализатора образует бесцветный крайне ядовитый газ **D₆** [14].

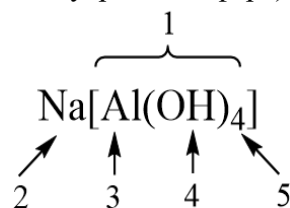
4. Напишите формулы веществ **D₄** – **D₆** и уравнения реакций [11–14]. Как Вы думаете, за счёт чего обеспечивается высокая температура при проведении реакции [14], если для этого не требуется подведение тепла извне?

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** (содержит только кислород и два металла) и выделяется вода, при этом привес массы в расчете на сухой остаток составляет 3,461%. При горении смеси, как и при горении **E**, наблюдается желтое пламя.

5. 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 NH₃ во внутренней сфере), гидратные (лиганд H₂O), галогенидные, 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 [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], углекислый газ [5] и хлорид аммония [6] (в двух последних реакциях один из продуктов – студенистый осадок). 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 ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) [9] с образованием кроваво-красного окрашивания роданидного комплекса и синего осадка железной соли исходного комплексного аниона, 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 мало реакционноспособные 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 с образованием единственного продукта [11], растворения осадка хлорида серебра в водном аммиаке [12] и взаимодействия сульфата марганца(II) с цианидом калия (KCN) и перекисью водорода с образованием цианидного комплекса марганца(III) [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 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. 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 обоих 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**?