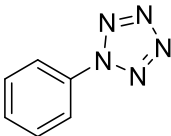
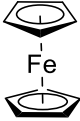


58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

Задача 1 (автор Трушков И.В.)

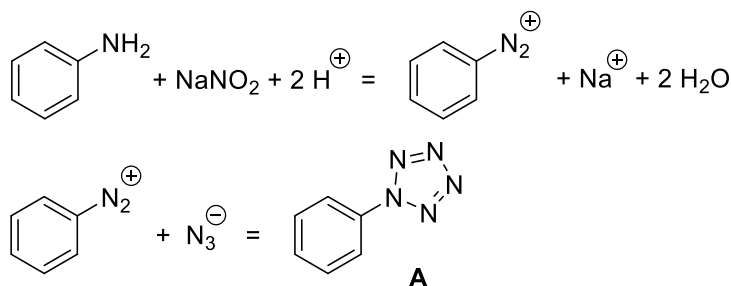
1. Из содержания цинка в соли $\text{Zn(Q)}(\text{NO}_3)$ рассчитаем молекулярную массу. $65.38 / 0.03859 = 169.42$ а.е.м. На Q приходится $169.42 - 65.38 - (14.01 + 48.00) = 42.03$ а.е.м. Тогда Q – это азид-ион, N_3^- . Этот вывод согласуется с тем, что $\text{Zn(Q)}(\text{NO}_3)$ образуется из $\text{Zn(X)}(\text{NO}_3)$ с выделением газа, а обе соли содержат одни и те же элементы. Тогда выделяющийся газ – азот (N_2) или его оксид, а X – анион, образованный только атомами азота или атомами азота и кислорода.

Вывод о структуре аниона X и кислоты HX можно сделать на основании двух фрагментов условия задачи. Во-первых, FeX_2 (B) изоэлектронен FeY_2 (C), молекуле, открытой в 1951 г. и положившей начало новой области химии. Это соединение имеет необычные для типичных неорганических соединений свойства и вошло в учебники как по неорганической, так и по органической химии. Сопоставив все эти факты, можно прийти к выводу, что FeY_2 (C) – ферроцен. Тогда FeX_2 (B) – его аналог, в котором вместо цикlopentadiенильного аниона присутствует пентазолатный анион, то есть анион, образованный пятью атомами азота, образующими ароматический шестиэлектронный цикл.

HX	D	E
HN_5	$\text{Zn}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)$	$\text{Zn}(\text{N}_3)(\text{NO}_3)$
A 	B 	C 

(По 1 баллу за молекулярные формулы HX, D, E и структуры A–C, всего **6 баллов**)

2. Цинковую соль по методу Хьюсена и Уги получали из *пара*-азидидина с использованием азидата натрия (NaQ). Соединение состава PhN_5 синтезировали из производного типа PhY, полученного из анилина, и азидата натрия. Вычитая из PhN_5 ион N_3^- , получаем, что $\text{PhY} = \text{PhN}_2^+$. То есть мы имеем дело с превращением анилина в соль диазония (принимается любое правильное уравнение, например, действием нитрита натрия в кислой среде) с последующим взаимодействием с азидом натрия при низких температурах (условия реакции не оцениваются).

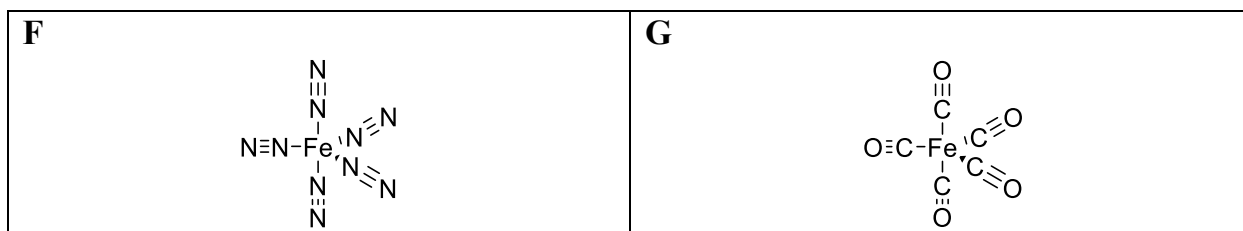


(по 0.5 балла за два уравнения или одно объединенное уравнение; всего **1 балл**)

3. Соединение B, как и изомерное соединение F, имеет состав FeN_{10} . Тогда единственный возможный вариант для F – $\text{Fe}(\text{N}_2)_5$ (это соединение было получено

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

криохимически, захватом атомов железа азотной матрицей). Его изоэлектронный аналог **G** – пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

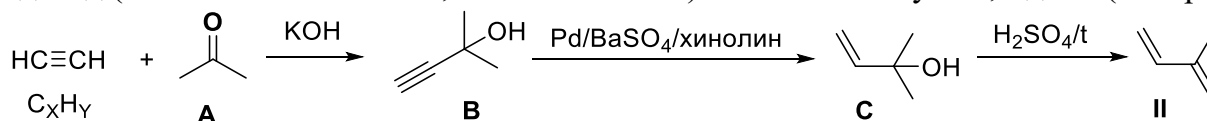


(по 1 баллу за структуры **F** и **G** по 1 баллу; всего **2 балла**)

4. Сделанный ранее вывод о молекулярной формуле и структуре **NX** можно подтвердить, проанализировав данные для соли **H**. Если предположить, что она содержит один атом хлора, ее молекулярная масса равна $35.453 / 0.0606 = 584.885$. Тогда в **G** содержится $584.885 \cdot 0.0431 = 25$ атомов H, $584.885 \cdot 0.08142 / 14.007 = 34$ атома N и $584.885 \cdot 0.0821 / 16 = 3$ атома O. Следовательно, одна молекула **H** содержит три катиона H_3O^+ . Остается еще 16 протонов. Это 4 катиона аммония. В сумме получаем 7 однозарядных катионов. Также присутствует 1 хлорид-ион. То есть остается 6 однозарядных анионов X (то, что анионы однозарядные, следует из состава **D** и **E**), на которые приходится $34 - 4 = 30$ атомов N. В результате мы подтверждаем, что X имеет молекулярную формулу N_5^- , а **NX** = HN_5 . **H** имеет состав $(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4(\text{N}_5)_6\text{Cl}$, его молекулярная формула – $\text{ClH}_{25}\text{N}_{34}\text{O}_3$.
(всего **1 балл**)

Задача 2 (автор Бахтин С.Г.)

1. C_xH_y , который дает осадок с аммиачным раствором оксида серебра – терминальный алкин. Поскольку в **B** содержится 5 атомов углерода, то алкином может быть ацетилен, пропин или бутин-1. Если C_xH_y – ацетилен, то **A** должно содержать 3 атома углерода, то есть это ацетон (пропаналь давал бы реакцию серебряного зеркала). Варианты с пропином и бутином также отпадают, поскольку тогда **A** представляло бы собой альдегид (этаналь или метаналь, соответственно). **II** – 2-метилбута-1,3-диен (изопрен).



(по 0.5 балла за структуру; всего **2.5 балла**)

2. Присоединение ацетилена к ацетону происходит в условиях основного катализа в присутствии KOH, который генерирует реакционноспособный ацетиленид-анион. LDA, являющийся очень сильным основанием, используют в стехиометрических, а не каталитических количествах; основности триэтиламина недостаточно для депротонирования ацетилена.

(всего **0.5 балла**)

3. Обозначим **I** как олигомер изопрена, то есть как $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$. $M = (12 \cdot 5 + 8) \cdot n = 272$; $n = 4$ (дитерпен) (0.25 балла), **I** – $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ (0.25 балла).

(всего **0.5 балла**)

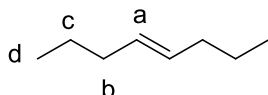
4. $n(\text{I}) = m/M = 16.32/272 = 0.06$ моль; $n(\text{H}_2) = pV/(RT) = 2.3 \cdot 2.764 / (0.082 \cdot 323) = 0.24$ моль; $n(\text{H}_2)/n(\text{I}) = 0.24 / 0.06 = 4$, т.е. одна молекула цембрена содержит

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

4 двойные связи. С другой стороны, молекулярная формула **I** говорит о том, что его формальная неопределенность ($n_{\text{ring}} + n_{\text{C}=\text{C}}$) равна 5; значит $n_{\text{ring}} = 1$.

(по 0.5 балла за количество двойных связей и количество циклов; всего **1 балл**)

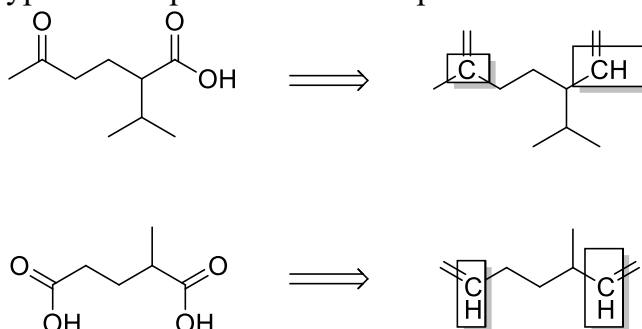
5. В спектре *транс*-4-октена сигнал с $\delta > 5$ м.д. с наименьшей интенсивностью отвечает двум олефиновым протонам (**a**). Сигналы **b** и **c** имеют одинаковую интенсивность и принадлежат протонам аллильного и гомоаллильного положений, соответственно (химический сдвиг сигнала **b** больше за счет того, что акцепторная $\text{C}=\text{C}$ связь расположена к этим протонам ближе). Самый интенсивный сигнал **d** дают протоны двух CH_3 групп.



Дигидроцембрен получается из цембрена присоединением двух атомов H, т.е. имеет брутто-формулу $\text{C}_{20}\text{H}_{34}$. Суммарная интенсивность сигналов в обоих спектрах (высота скачков интегральной кривой) совпадает с общим количеством протонов в каждом из соединений: 16 для *транс*-4-октена и 34 для **III**. Значит, количество атомов водорода в каждом сигнале равно высоте скачка кривой. Для *транс*-4-октена область δ около 5 м.д. обусловлена олефиновыми протонами; суммарная интенсивность этого диапазона для **III** составляет 4. Значит, $n_{\text{H-sp}^2} = 4\text{H}$; $n_{\text{H-sp}^3} = 34\text{H} - 4\text{H} = 30\text{H}$.

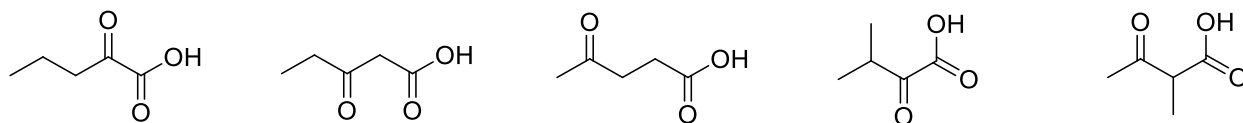
(по 0.25 балла за каждое отнесение и каждое количество атомов H; всего **1.5 балла**)

6. Рассмотрим структуры 2-изопропил-5-оксокапроновой и 2-метилгutarовой кислот.



Данные фрагменты этих соединений приносят в сумме три олефиновых протона в случае **III** (кетонная группа в результате озонлиза формируется из углерода $-\text{C}=\text{}$, а карбоксильная – из $-\text{CH}=\text{}$). В вопросе 5 мы установили, что молекула **III** имеет всего четыре олефиновых протона, значит, для **X** остается один олефиновый атом H. Поскольку углеродсодержащих продуктов, кроме указанных в условии, не получено, все двойные связи $\text{C}=\text{C}$ входят в состав цикла. Тогда **X** – кетокислота, содержащая $20 - 9 - 6 = 5$ атомов C; брутто-формула $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$.

Можно составить пять кетокислот такого состава:



Вторая и пятая кислоты неустойчивы и самопроизвольно декарбоксилируются, поэтому не могут быть получены в результате окислительного озонлиза. Из оставшихся вариантов первая и четвертая кетокислоты содержат кетонную группу в α -положении к карбоксильной; такой фрагмент образуется в результате озонлиза сопряженного диенового фрагмента, а в **III** его быть не может, поскольку реакция его

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

получения – это восстановление 1,3-диенов водородом в момент выделения (Li/NH_3). Тогда **X** – 4-оксопентановая (левулиновая) кислота.

(1.5 балла за молекулярную формулу **X** (0.5 балла, если верное количество атомов С при неверной молекулярной формуле), 2 балла за структуру **X**; всего **3.5 балла**)

7. В ходе восстановления **I** до **III** углеродный скелет не разрушается. Значит, размер цикла в цедре равен сумме расстояний (выраженных в количестве атомов) между атомами С, связанными с атомами О, для всех трех продуктов озонолиза **III** и составляет: 5 [2-изопропил-5-оксокапроновая кислота] + 5 [2-метилгутаговая кислота] + 4 [левулиновая кислота] = 14.

(всего **0.5 балла**)

Задача 3 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. Ввиду того, что округленные до целого атомные массы углерода, азота и кислорода делятся на два без остатка, их произведения на количество атомов – четные числа. Также заметим, что все числа ряда 3^m , где m – натуральное число или ноль, являются нечетными числами. Учтем, что ноль – тоже целое число, как и отрицательные числа, но последние дают дробные коэффициенты по значению меньше единицы.

Водород, имеющий нечетную относительную атомную массу, при ее перемножении на нечетное же число своих атомов, даст нечетное значение молярной массы. А сумма нескольких четных и одного нечетного числа всегда нечетная, что и требовалось доказать. Для соединения $\text{C}_k\text{H}_l\text{N}_m\text{O}_n$ справедливо следующее уравнение:

$$M(\text{X}) = 2 \cdot (6 \cdot k + 7 \cdot l + 8 \cdot m) + n, \text{ где } n \in \{1, 3, 9, 27 \dots\}$$

К рассмотрению принимаются любые разумные выкладки.

(всего **1 балл**)

2. Коэффициенты при атомах в молекуле **X** равны 1 (3^0), 3 или 9 (т.е. $m \leq 2$); количество атомов, равное 27 (3^3), даже если оно атрибутируется к водороду, для низкомолекулярного вещества, коим по определению является осмолит, смотрится явно избыточным.

От массового соотношения элементов перейдем к молярному: углерода (3 атома) в молекуле **X** в три раза больше азота (1 атом) – не забываем про виртуальное ограничение молекулярной массы (держим в уме формулы глицина и глицерина).

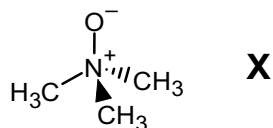
Обратим внимание, что молекулярная масса **X** соотносится с массами **X1** и **X2** как 5:3:2 соответственно. Тогда, ввиду целочисленности значения, молекулярная масса **X** должна быть кратна 5. Фрагмент C_3N имеет молекулярную массу 50 г/моль, а значит, оставшаяся часть молекулы, содержащая атомы Н и О, также должна иметь кратную пяти молярную массу. Перебор количества атомов водорода (1, 3 или 9) и числа атомов кислорода (1 или 3) приводит к единственному варианту – H_9O (25 г/моль). Отсюда молекулярная формула **X** – $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$.

Молекулярные массы газообразных веществ **X1** и **X2** составляют 45 и 30 г/моль, соответственно. Для **X2** из имеющегося набора элементов можно предложить формулы оксида азота(II) NO и формальдегида (CH_2O). Однако в случае NO формула газа **X1** будет C_3H_9 (мы имеем дело с уравнением реакции!), что невозможно. Отсюда **X2** имеет формулу CH_2O , а **X1** – $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ (диметиламин или этиламин).

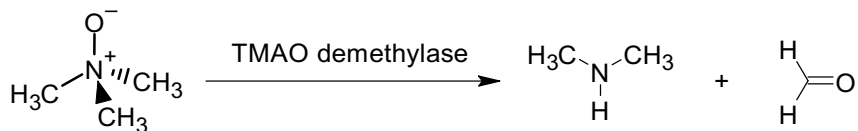
(**X**, **X1**, **X2**: по 0.75 балла за формулу; всего **2.25 балла**)

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

3. Единственная структурная формула состава C_3H_9NO , в которой все атомы углерода эквивалентны, соответствует формуле триметиламин-*N*-оксида (ТМАО):



Ферментативная деградация **X** приводит к образованию эквимольной смеси диметиламина и формальдегида:

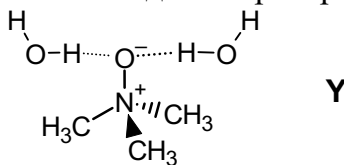


Интересно, что ТМАО, который образуется и в организме человека, рассматривается как независимый фактор развития сердечно-сосудистых катастроф.

(всего **1 балл**)

4. В молекуле **Y** соотношение атомов углерода и азота составляет те же 3:1. Если предположить, что формула **Y** содержит фрагмент C_6N_2 , то можно заметить, что на остаток молярной массы приходится всего 11 г/моль. Математически это соответствует 11 атомам водорода, что лишено химического смысла (кроме того, вещество **Y** должно содержать кислород). Тогда **Y** содержит группу атомов C_3N , а на остаток приходится 61 г/моль, что однозначно соответствует 3 атомам О и 13 атомам Н.

Избыточное содержание водорода можно списать только на кристаллизационную воду. Тогда молекулярная формула **Y** – $C_3H_9NO \cdot 2H_2O$. Иными словами, с учетом эквивалентности атомов углерода перед нами дигидрат триметиламин-*N*-оксида, производящийся промышленностью в виде лабораторного реактива.



В отличие от Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, водородная связь весьма чувствительна к направлению. Обычно валентная связь донора (О–Н) прямо смотрит на тот акцептор (атом кислорода), с которым образуется водородная связь. Собственно, именно за счет выстраивания подобной системы водородных связей ТМАО реализует функционал пьезолита.

(0.5 балла за молекулярную формулу **X**; 1 балл за структуру **X**; всего **1.5 балла**)

5. Из трех элементов, которые точно присутствуют в **Z** (смотри формулу акриловой кислоты), только водород имеет нечетную валентность. Поэтому вопрос можно переформулировать в более удобный формат: нам надо доказать, что четвертый, пока неизвестный элемент не может проявлять нечетную валентность.

Если N_H является нечетным числом, то все три различных множителя должны быть нечетными, и минимальное значение N_H составит $1 \cdot 3 \cdot 5 = 15$, что противоречит условию. Тогда N_H – число четное, и возможны три комбинации четырех различных чисел: {1; 2; 3; 6}, {1; 2; 4; 8} и {1; 2; 5; 10}.

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

Посмотрим на молекулярную формулу акриловой кислоты – $C_3H_4O_2$. Понятно, что вторая по величине цифра в любом квартете – число атомов углерода (их должно быть минимум 3). Тогда кислорода в составе **Z** должно быть в любом случае 2 атома (и оба уходят в состав акриловой кислоты!). Значит, искомый элемент (далее – **E**) представлен в **Z** в виде одного атома (формула **Z** – $(CH_2)_nO_2E$, где $n = 2, 3$ или 4), но при четном числе атомов водорода он не может проявлять нечетную валентность. Утверждение доказано. К рассмотрению будут приниматься любые разумные выкладки.

(всего **1.5 балла**)

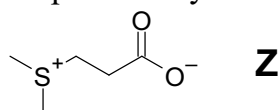
6. Z имеет одну из трех возможных формул: $C_3H_6O_2E$, $C_4H_8O_2E$ или $C_5H_{10}O_2E$. Определим возможные молекулярные формулы **Z1** путем вычитания формулы акриловой кислоты из всех трех молекулярных формул **Z** – это H_2E , CH_4E или C_2H_6E . С учетом четной валентности **E** и полученных формул логично предположить, что мы имеем дело с халькогеном. Подсчитаем относительные атомные массы **E** для вариантов **Z2**, содержащих один или два атома кислорода (большее количество не совместимо с эквивалентностью атомов O):

$N_{\text{атомов}}(O)$ в Z2	$A_r(E)$		
	H_2E	CH_4E	C_2H_6E
1	60	46	32
2	44	30	16

Отсюда **E** – сера, и молекулярные формулы **Z** – $C_5H_{10}O_2S$, **Z1** – C_2H_6S и **Z2** – C_2H_6SO . Так как **Z2** – высокосимметричная молекула, то структуры **Z1** (диметилсульфид) и **Z2** (диметилсульфоксид) таковы:



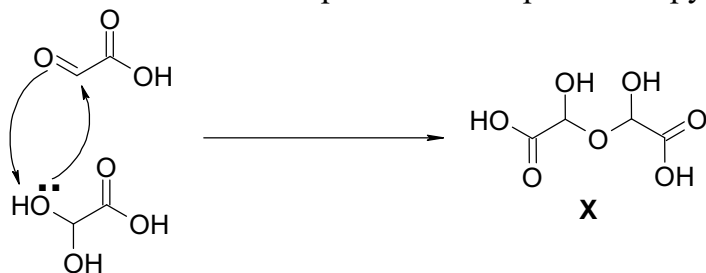
С учетом механизма деструкции осмолита, наличия схожих структурных мотивов с ТМАО (цвиттер-ион), а также понимания присутствия в биологических системах соединений наподобие S-аденозилметионина, содержащих ион сульфония, структура **Z** соответствует диметилсульфониопропионату:



(по 0.25 балла за молекулярные формулы **Z**, **Z1**, **Z2**; по 0.5 балла за структуры **Z1** и **Z2**; 1 балл за структуру **Z**; всего **2.75 балла**)

Задача 4 (авторы Илиевски Ф., Гладилин А.К.)

1. Полуацеталь образуется в результате реакции карбонильной и гидроксильной групп. Тогда единственно возможный вариант симметричной структуры **X**:



58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

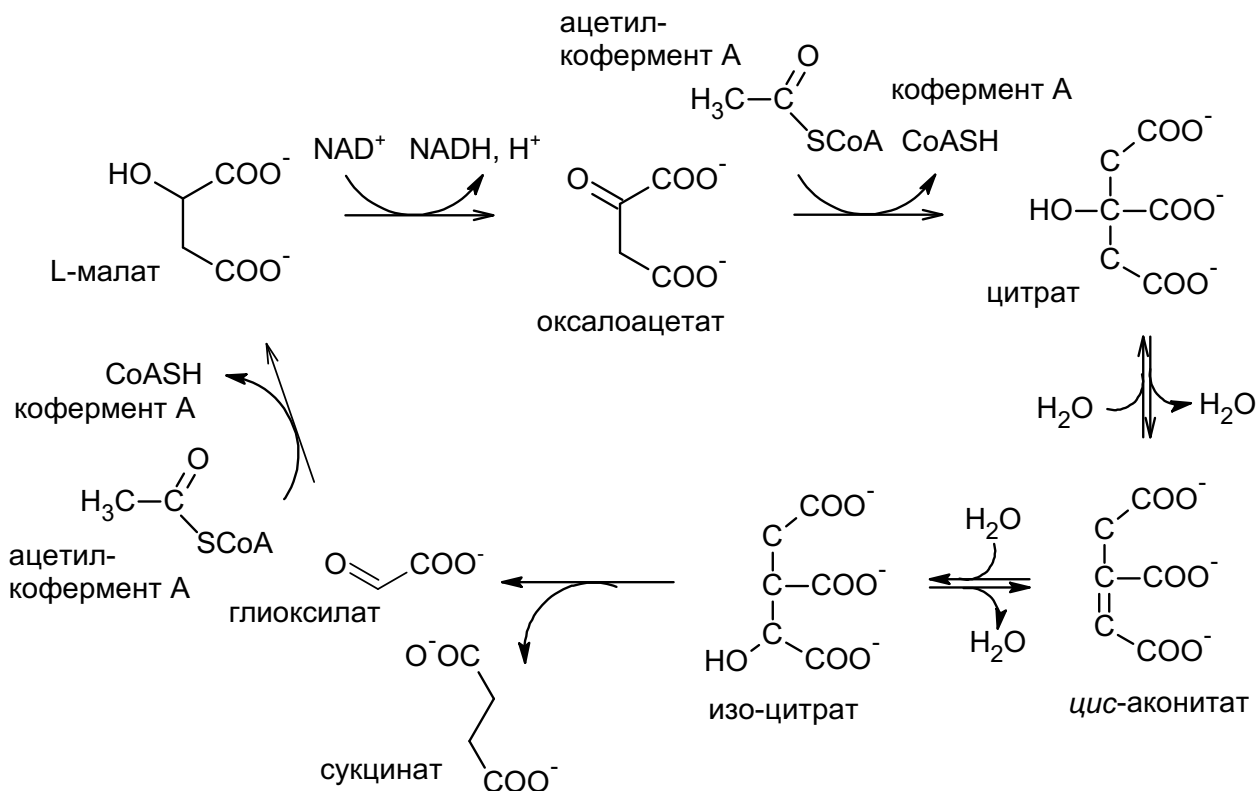
2. Существуют разные подходы к решению данной части задачи, один из которых описан ниже. Поскольку глиоксилат состоит из 3 элементов (С, Н и О), все метаболиты цикла имеют общую формулу $C_xH_yO_z$, а заряды присутствуют благодаря наличию карбоксилат-анионов.

Превращение **A1** → **A2** заключается в потере двух атомов Н, а количество атомов С и О при этом не изменяется. Тогда можно записать следующую систему уравнений:

$$\frac{12.01 \cdot n}{M(A1)} = 0.3637 \quad (1); \quad \frac{12.01 \cdot n}{M(A1) - 2.016} = 0.3694 \quad (2).$$

откуда $n = 4$, округленная до целого $M(A1)$ равна 132 г/моль, а молекулярные формулы **A1** и **A2** однозначно определяются: $C_4H_4O_5$ и $C_4H_2O_5$, соответственно. Тогда **Y** содержит остаток ацетила (2С ацила).

У **A1** появляется дополнительный заряд по сравнению с глиоксилатом, что может быть связано только с фрагментом, происходящим из **Y**. Тогда **Y** – ацетилкофермент А. **A2** и **A1** имеют одинаковый заряд, что может быть реализовано только при окислении гидроксильной группы до карбонильной. Тогда, **A2** – оксалоацетат, в результате последующей конденсации которого с еще одним ацетильным фрагментом образуется цитрат **A3**. Последний дает **A5** благодаря дегидратации/гидратации, что свидетельствует о том, что данные соединения – изомеры. Это подтверждается одинаковой массовой долей С в **A3** и **A5** (*изо*-цитрате). **A4** – аконитат. Хотя в реальном цикле задействован *цис*-изомер, принимаются *цис*- и *транс*-изомеры, так как условие задачи не позволяет сделать однозначный выбор изомера. Альдолаза регенерирует глиоксилат благодаря ретроальдольной конденсации, при этом также образуется сукцинат (**A6**). Значения массовых долей, приведенные в таблице, подтверждают выбор структур метаболитов.

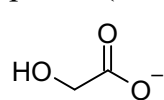


(по 0.5 балла за **A1–A6** и **Y**, всего **3.5 балла**)

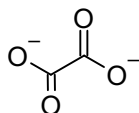
58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

3. $2\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{--SCoA} + \text{NAD}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{--COO}^-)_2 + 2\text{CoA--SH} + \text{NADH} + 3\text{H}^+$
(всего **0.5 балла**)

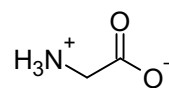
4. Мольное соотношение продуктов сгорания **X1**, **X2** и **X3** свидетельствует, что их неионизированные молекулярные формулы содержат фрагменты C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_5 , соответственно. Нечетное количество атомов Н в **X3** означает, что в структуре присутствует элемент с нечетной валентностью и в нечетном количестве. Существует два варианта биогенного элемента, отвечающего указанным выше условиям – азот и фосфор. Однако последний не подходит, поскольку входит в состав фосфоэфиров, заряженных при физиологических значениях pH. Тогда **X3** – глицин, аминокислота, существующая преимущественно в виде цвиттер-иона при pH около 7. Исходя из данных в таблице, молекулярные массы **X1** и **X2** составляют 76 и 90 г/моль, соответственно, а молекулярные формулы – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ (**X1**) и $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (**X2**). Структуры **X1**, **X2** и **X3** с учетом зарядов (по 0.5 балла за **X1–X3**, всего **1.5 балла**):



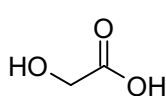
Гликолат
X1



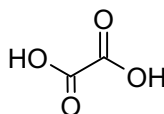
Оксалат
X2



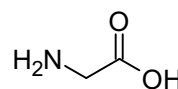
Глицин
X3



Гликолевая кислота



Щавелевая кислота

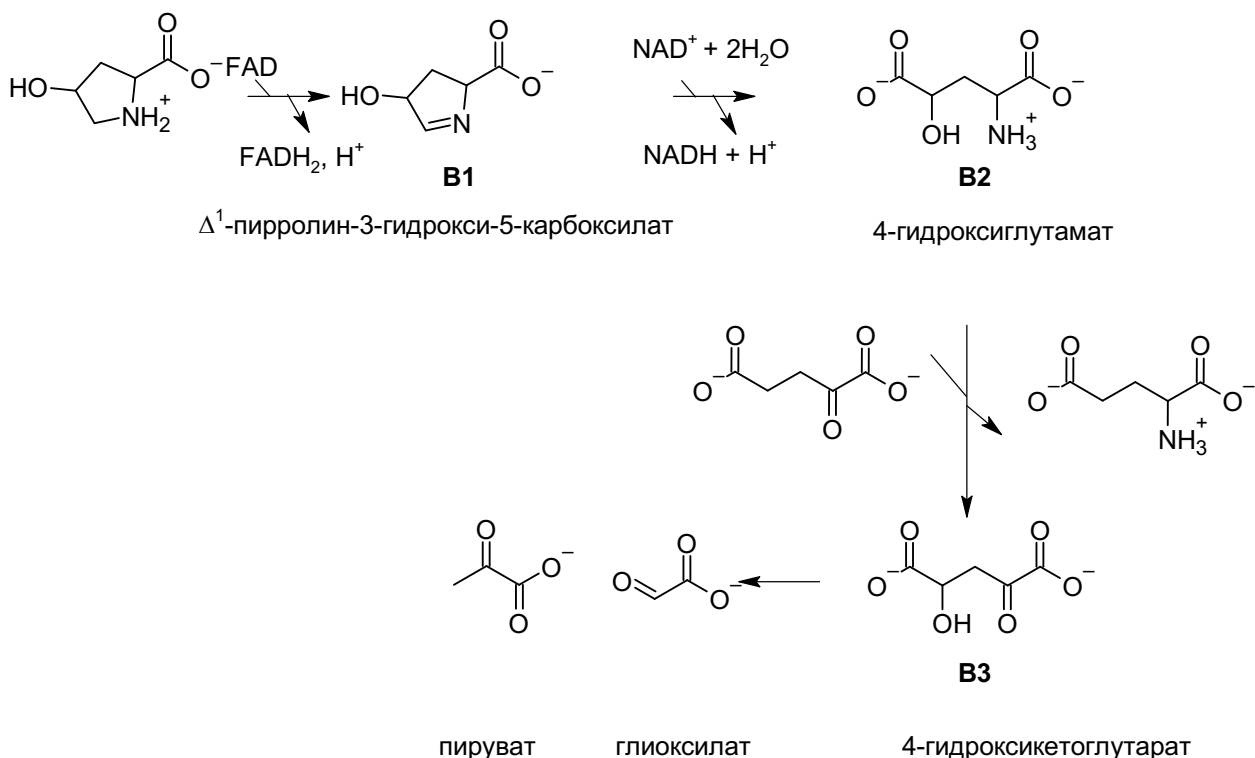


Глицин

5. **X1** → глиоксилат: оксидаза; глиоксилат → **X3**: трансаминаза
(по 0.5 балла за каждый фермент, всего **1 балл**)

6. **B3** претерпевает ретроальдольную конденсацию, причем только 4-гидроксикетоглутарат может дать приведенный набор продуктов. Следует отметить, что 4-ОН-группа, присутствующая в **B3**, происходит из 4-гидроксипролина. Превращение **B2** в **B3** представляет собой реакцию трансаминирования с α-кетоглутаратом, значит, **B2** – 4-гидроксиглутамат. **B2** образуется из **B1** в результате окисления при помощи NAD^+ с участием двух молекул воды. 4-Гидроксипролин окисляется до **B1** с сохранением ОН-группы, соответственно, окисление приводит к образованию двойной связи, положение которой можно определить из анализа продуктов последующего раскрытия кольца, приводящего 4-гидроксиглутамату.

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения



(по 0.5 балла за B1–B3, всего 1.5 балла)

7. Пируват является предшественником ацетил-СоА, который входит в глиоксилатный цикл, приводя к сукцинату и глиоксилату, см. ответ к схеме на рис. 1. (всего 1 балл)

Задача 5 (автор Карпушкин Е.А.)

1. Подставим известные данные в уравнение (все числовые значения переведены в Международную систему единиц):

$$1.093c_0 = c_0 e^{\frac{2 \cdot 0.45 \cdot V_m}{1 \cdot 10^{-7} \cdot 8.314 \cdot (25 + 273)}},$$

откуда получаем $V_m = 2.45 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

(всего 1 балл)

2. Зная плотность и молярный объем, рассчитаем молярную массу: $M = V_m \cdot d = 24.5 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot 3.18 \text{ г/см}^3 = 77.9 \text{ г/моль}$. Эта величина с учетом точности приведенных в условии данных соответствует фториду кальция, других разумных вариантов нет. Приведенная в условии величина $2.95 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ отвечает FeF_2 .

(по 1 баллу за расчет молярной массы и определение формулы, всего 2 балла)

3. Рассчитаем массу частицы с длиной ребра r нм с учетом плотности ($d = 3.18 \text{ г/см}^3$), $m_0 = (3.18 \cdot 10^{-21}) \cdot r^3 \text{ г}$, а затем число частиц $N = 10 \text{ г}/m_0$ (см. таблицу ниже). Средний размер частиц равен $r_{\text{av}} = \frac{\sum r_i N_i}{\sum N_i} = \frac{40 \cdot 4.91 \cdot 10^{16} + 60 \cdot 1.46 \cdot 10^{16} + 80 \cdot 0.61 \cdot 10^{16}}{4.91 \cdot 10^{16} + 1.46 \cdot 10^{16} + 0.61 \cdot 10^{16}} = 47.7 \text{ нм}$.

(всего 2 балла)

4. Повышение растворимости в зависимости от размера (c/c_0) рассчитаем, подставляя известные данные в уравнение Гиббса–Фрейндлиха–Оствальда. Абсолютные растворимости частиц каждого размера рассчитаем, выразив растворимость

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

макрофазы из произведения растворимости $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = c_0(2c_0)^2$ и $c_0 = \sqrt[3]{K_{sp}/4} = 1.96 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

(1 балл за c_0 , 1 балл за остальные расчеты; всего **2 балла**)

r , нм	m_0 , г	N , шт	c/c_0	c , моль/л
40	$2.04 \cdot 10^{-16}$	$4.91 \cdot 10^{16}$	1.25	$2.45 \cdot 10^{-4}$
60	$6.87 \cdot 10^{-16}$	$1.46 \cdot 10^{16}$	1.16	$2.27 \cdot 10^{-4}$
80	$16.3 \cdot 10^{-16}$	$0.61 \cdot 10^{16}$	1.12	$2.20 \cdot 10^{-4}$

5. Растворимость всех трех фракций выше 10^{-5} моль/л, поэтому они все могут участвовать в созревании. Однако разница в растворимости частиц размером 60 и 80 нм составляет лишь 3.5%, поэтому именно эти две фракции будут расти за счет растворения наиболее мелкой фракции, растворимость которой существенно выше.

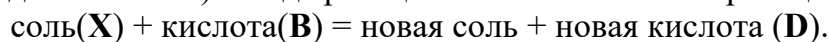
Масса растворяющейся фракции составляет 10 г; рассчитаем, в какой пропорции она будет распределена между растущими частицами. Площадь поверхности частицы с длиной ребра 60 нм равна $2.16 \cdot 10^{-14}$ м², а общая площадь поверхности таких частиц $1.46 \cdot 10^{16} \cdot 2.16 \cdot 10^{-14}$ м² = 314 м²; для частиц размером 80 нм общая площадь поверхности 236 м². Таким образом, на частицы с исходным размером 60 нм суммарно осадится $10 \cdot 314 / (314 + 236) = 5.7$ г вещества, а общий прирост массы частиц размером 80 нм составит $10 - 5.7 = 4.2$ г.

После окончания осаждения масса частиц размером 60 нм составит 15.7 г и, так как их количество не изменится ($N = 1.46 \cdot 10^{16}$), то масса каждой частицы будет равна $1.08 \cdot 10^{-15}$ г, а длина ребра 69.7 нм. Аналогично, для частиц с исходным размером 80 нм масса каждой частицы станет равна $2.33 \cdot 10^{-15}$ г, а длина ребра 90.1 нм. Средний размер частиц после созревания составит $r_{av} = \frac{69.7 \cdot 1.47 \cdot 10^{11} + 90.1 \cdot 0.62 \cdot 10^{11}}{1.47 \cdot 10^{11} + 0.62 \cdot 10^{11}} = 75.8$ нм.

(0.5 балла за выбор не растворяющихся фракций, 0.5 балла за учет разной площади поверхности, 2 балла за основные расчеты; всего **3 балла**)

Задача 6 (автор Хвалюк В.Н.)

1. Поскольку водный раствор **D** титруется щелочью, можно сделать вывод о его кислотной природе (с учетом бинарности это может быть, например, кислотный оксид или бескислородная кислота). Тогда реакция **X** и **B** может быть реакцией типа:



Найдем в рамках этой гипотезы решение, удовлетворяющее условию задачи. (Можно попытаться рассматривать гипотезу об образовании вместо кислоты (неустойчивой) ее кислотного оксида и воды.)

Поскольку в **B** по условию 65% кислорода по массе, то ее молярная масса $M(\mathbf{B})$ при разном числе атомов кислорода (x от 1 до 6) в молекуле будет равна $16x/0.65$:

Число атомов кислорода в молекуле B , x	1	2	3	4	5	6
Молярная масса, $M(\mathbf{B})$	25	49	74	98	123	148

При $x = 4$ имеем примерно 98 г/моль, что соответствует как минимум двум широко распространенным твердым при 0°C кислотам: H_2SO_4 , H_3PO_4 . Для выбора между ними воспользуемся данными по осмотическому давлению.

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

В растворе содержится примерно $(677 \text{ мг} / 98 \text{ г/моль}) = 6.9 \text{ ммоль}$ кислоты. Масса полученного раствора $(0.677 \text{ г} + 15.3 \text{ г}) = 16.0 \text{ г}$; с учетом разбавленности его объем будет равен примерно 16 см^3 . Тогда молярная концентрация кислоты в растворе примерно равна $(6.9 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 16 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3) = 0.43 \text{ моль/дм}^3$. Серная кислота сильная по первой ступени и слабая по второй, поэтому суммарная концентрация всех частиц (H^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-}) в растворе будет несколько больше $0.43 \cdot 2 = 0.86 \text{ М}$. Фосфорная кислота слабая и суммарная концентрация всех частиц (H_3PO_4 , H^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) в растворе будет несколько выше 0.43 М . Соответственно, осмотическое давление при 298 К в этих растворах будет примерно равно:

$$\pi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.86 \cdot 8.314 \cdot 298 = 2130 \text{ кПа};$$

$$\pi(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.43 \cdot 8.314 \cdot 298 = 1065 \text{ кПа}.$$

Сравнивая полученные значения с заданными в условии, видим, что **В** – H_3PO_4 .

Указанным в условии свойствам **Д** из широко распространенных веществ удовлетворяют HCl , HBr и HI (не подходят HF (жидкость) и H_2S (мало растворим в воде)). Из этого набора исключаем HI , поскольку хранение его насыщенного раствора на воздухе приводит к быстрому потемнению (из-за образования иода вследствие окисления кислородом воздуха). Для выбора между HCl и HBr воспользуемся результатами титрования.

В насыщенном растворе молярная концентрация HCl равна $0.418 \cdot 1202 \text{ г/дм}^3 / 36.5 \text{ г/моль} = 13.77 \text{ моль/дм}^3$. Для стандартизации щелочи ее разбавили в $250.0 \text{ см}^3 / 10.00 \text{ см}^3 = 25$ раз, поэтому молярная концентрация соляной кислоты, используемой для стандартизации, была равна $13.77 \text{ моль/дм}^3 / 25 = 0.551 \text{ моль/дм}^3$. Из равенства объемов при стандартизации (по 10.00 см^3) следует, что и молярная концентрация раствора щелочи также была равна 0.551 моль/дм^3 .

Из результатов титрования **Д** следует, что ее молярная концентрация в насыщенном при 20°C растворе равна $0.551 \cdot 26.13 = 14.4 \text{ моль/дм}^3$. Сравним эту величину с молярной концентрацией HCl в ее насыщенном растворе, которую мы рассчитали выше (13.77 моль/дм^3). Это меньше молярной концентрации в насыщенном растворе **Д**, то есть **Д** не может быть хлороводородом. Вещество **Д** – HBr , соль **Х** – бромид.

В эксперименте с реактором снижение давления практически до нуля может быть обусловлено протеканием реакции, приводящей к образованию продуктов в конденсированном (жидком или твердом) состоянии. В случае кислотно-основной реакции вещество **С** должно иметь основной характер. С учетом свойств для этого идеально подходит NH_3 (бинарное вещество, газ при 0°C и 100 кПа , очень хорошо растворимо в воде, реакция с HBr дает твердый продукт). Вещество **С** – NH_3 . Тогда соль **Х** – бромид аммония NH_4Br .

Для получения NH_3 из NH_4Br необходимо основание или основной оксид. Поскольку в **А** по условию 43% кислорода по массе, то его молярная масса $M(\text{А})$ при разном числе атомов кислорода (y от 1 до 6) в молекуле будет равна $16y/0.43$:

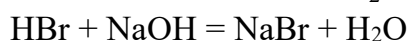
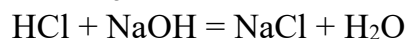
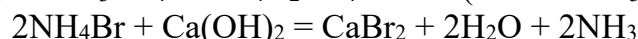
Число атомов кислорода в молекуле А , y	1	2	3	4	5	6
Молярная масса, $M(\text{А})$	37	74	111	149	186	223

При $y = 2$ имеем примерно 74 г/моль , что соответствует гидроксиду кальция. Вещество **А** – $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

(по 1 баллу за **А**, **В**, **С**, **Д**, **Х** (без расчетов по 0.2 балла за вещество); всего **5 баллов**)

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

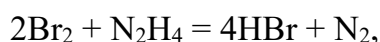
2. Протекали реакции:



(первая реакция – 1 балл, остальные по 0.5 балла; всего **3 балла**)

3. Известны разные способы получения небольших количеств HBr в лабораторных условиях. Удобным лабораторным способом получения HBr является восстановление брома подходящим восстановителем, в качестве которого можно использовать:

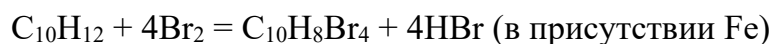
гидразин



красный фосфор

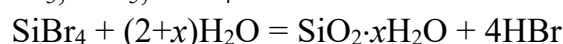


тетрагидронафталин



и другие вещества.

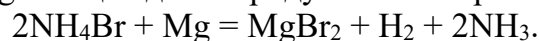
Небольшие количества HBr можно легко получить гидролизом бромидов некоторых неметаллов, например, PBr₃, PBr₅, SiBr₄.



Выбор метода зависит от количества продукта, требований к его чистоте, наличия и стоимости реагентов и других факторов (в качестве ответа принимается любой разумный и легко осуществимый в лабораторных условиях метод получения).

(всего **1 балл**)

4. Вследствие гидролиза по катиону среда водного раствора NH₄Br будет кислой. Магний в такой среде будет восстанавливать H⁺ с образованием водорода H₂, превращаясь в катион Mg²⁺. Еще одним продуктом этой реакции будет аммиак:



(всего **1 балл**)

Задача 7 (автор Хвалюк В.Н.)

$$1. \text{ Для } R = 5.00 \text{ а. е. } E_1 = 6.55 \exp(-2.10 \cdot 5.00) - 2.39 / (5.00)^6 = 2.74 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Для } R = 7.00 \text{ а. е. } E_1 = 6.55 \exp(-2.10 \cdot 7.00) - 2.39 / (7.00)^6 = -1.76 \cdot 10^{-5}.$$

Положительный знак E_1 в первом случае говорит о том, что на таком расстоянии (5.00 а. е.) между атомами преобладает отталкивание, а отрицательный знак E_1 во втором случае (7.00 а. е.) – что преобладает притяжение.

(по 1 баллу за каждый расчет; 0.5 балла снимается за ошибки при математических расчетах; всего **2 балла**).

2. Максимальная величина, на которую может понизиться энергия системы из двух атомов He за счет межмолекулярного взаимодействия, будет соответствовать минимальному значению E_1 .

Из полученных в пункте 1 величин следует, что минимальное значение энергии E_1 наблюдается при расстояниях больших 5.00 а. е. При этом минимум E_1 может быть на расстоянии больше 7.00 а. е. или в интервале 5.00 а. е. – 7.00 а. е. Чтобы прояснить

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

это, следует провести дополнительные расчеты при R как внутри этого диапазона, так и вне его. Проведем расчет для R , равного 6.00 а. е. и 8.00 а. е.

$$E_1(6.00) = 6.55 \exp(-2.10 \cdot 6.00) - 2.39 / (6.00)^6 = -2.91 \cdot 10^{-5}.$$

$$E_1(8.00) = 6.55 \exp(-2.10 \cdot 8.00) - 2.39 / (8.00)^6 = -0.879 \cdot 10^{-5}$$

Сравнивая полученные величины с данными из п. 1, делаем вывод, что минимум E_1 находится в диапазоне между 5.00 и 7.00 а. е. В качестве первого приближения берем середину этого диапазона ($R = 6.00$ а. е.). Тогда минимальное значение E_1 , равно $-2.91 \cdot 10^{-5}$ а. е., что составляет $-2.91 \cdot 10^{-5} \cdot 27.21 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19}$ Дж = $-1.27 \cdot 10^{-22}$ Дж. Чтобы еще сузить диапазон, следует провести расчеты для середин диапазонов 5–6 а. е. и 6–7 а. е. (5.50 а. е. и 6.50 а. е.). Поступая так последовательно нужное число раз, можно установить узкий диапазон R и получить значение E_1 с желаемой точностью. В этом и состоит суть метода последовательных приближений.

Минимальное значение E_1 можно определить чисто математически. Для этого следует взять первую производную от E_1 по R , приравнять полученное выражение к нулю и решить полученное уравнение численными методами. Точное значение, полученное таким образом, дает $R = 5.89$ а. е. и $E_1 = -2.94 \cdot 10^{-5}$ а. е., что соответствует $-1.28 \cdot 10^{-22}$ Дж. Знак минус означает, что энергия системы, состоящей из двух атомов гелия, максимально может понизиться на $1.28 \cdot 10^{-22}$ Дж.

(3 балла за расчет минимума E_1 ; 0.5 балла снимается за ошибки при математических расчетах; всего **3 балла**).

3. Если частицы заряжены, то к энергии E_1 добавляется кулоновская энергия E_2 :

$$E_3 = E_2 + E_1$$

Коэффициенты, определяющие энергию E_1 , зависят от электронного строения частиц. Ионы Li^+ и F^- изоэлектронны атому He и атому Ne, соответственно. Поэтому для расчета энергии межмолекулярного взаимодействия (E_1) между Li^+ и F^- мы воспользуемся коэффициентами для пары He–Ne, приведенными в условии. Длина связи в LiF равна 152 пм, что в атомных единицах составляет $R = 152/52.9 = 2.87$ а. е. Заряды Li^+ и F^- в атомных единицах равны +1 и –1, соответственно. Тогда энергия связи (E_3) между Li^+ и F^- в атомных единицах равна:

$$E_3 = E_2 + E_1 = \frac{(+1) \cdot (-1)}{2.87} + 33.0 \cdot \exp(-2.27 \cdot 2.87) - \frac{4.65}{(2.87)^6} = -0.308.$$

Это составляет $-0.308 \cdot 27.21 = -8.38$ эВ = $-8.38 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19}$ Дж = $-13.4 \cdot 10^{-19}$ Дж. Для превращения одной молекулы LiF в ионы Li^+ и F^- необходимо затратить $13.4 \cdot 10^{-19}$ Дж энергии.

(2 балла за расчет только кулоновской энергии; 1 балл за учет межмолекулярного взаимодействия между ионами; 0.5 балла снимается за ошибки при математических расчетах; всего **3 балла**).

4. Энергия связи (E_4) соответствует превращению молекулы в атомы:



Для превращения молекулы LiF в ионы Li^+ и F^- необходимо затратить 8.38 эВ (из п. 3). Превращение иона Li^+ в атом Li (присоединение электрона) сопровождается выделением 5.39 эВ (энергия ионизации), а превращение иона F^- в атом F (отрыв электрона) сопровождается поглощением 3.45 эВ (энергия сродства). Поэтому для превращения молекулы LiF в атомы лития и фтора необходимо затратить:

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

$E_4 = 8.38 - 5.39 + 3.45 = 6.44$ эВ или $6.44 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19} = 1.03 \cdot 10^{-18}$ Дж энергии. В расчете на 1 моль связей это составит $1.03 \cdot 10^{-18} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 620.3$ кДж/моль.

(2 балла за расчет молярной энергии связи; 0.5 балла снимается за ошибки при математических расчетах; всего **2 балла**).

Задача 8 (автор Швед А.М.)

1. Расшифрованные сигналы:

A	B	C	D	E	F
$^{14}\text{N}^+, ^{14}\text{N}_2^{2+}$	$^{16}\text{O}^+, ^{16}\text{O}_2^{2+}$	$^1\text{H}^{16}\text{O}^+$	$^1\text{H}_2^{16}\text{O}^+$	$^{40}\text{Ar}^{2+}$	$^{14}\text{N}_2^+$
G	H	I	J	K	L
$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$	$^{15}\text{N}_2^+$	$^{16}\text{O}_2^+$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	$^{40}\text{Ar}^+$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$

(По 0.25 балла за сигнал; всего **3 балла**)

2. Уравнения реакций:

1) дыхание человека (на примере глюкозы): $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

2) фотосинтез растения: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$

3) ржавление железа: $4\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{FeOOH}$ (принимаются и другие гидратированные оксиды железа)

4) горение октана: $2\text{C}_8\text{H}_{18} + 25\text{O}_2 = 16\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$

5) разложение перекиси водорода под действием дрожжей: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

(По 0.5 балла за реакцию; всего **2.5 балла**)

3. Найдём отношение между интенсивностями сигналов N_2 и Ar:

$$I(\text{N}_2)/I(\text{Ar}) = I(\text{O}_2)/I(\text{Ar}) : I(\text{O}_2)/I(\text{N}_2) = 14.4 : 0.214 = 67.3$$

Соотношение интенсивностей сигналов всех веществ, приведенное к интенсивности аргона, равно соотношению мольных долей веществ:

$$x(\text{N}_2) : x(\text{O}_2) : x(\text{Ar}) : x(\text{CO}_2) : x(\text{H}_2\text{O}) = 67.3 : 14.4 : 1 : 0.23 : 3.2$$

Сумма всех мольных долей равна 1 или 100%:

$$x(\text{N}_2) + x(\text{O}_2) + x(\text{Ar}) + x(\text{CO}_2) + x(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ (100\%)}$$

Мольные доли всех веществ:

$$x(\text{N}_2) = 67.3/86.13 = 0.781 \text{ (78.1\%)}$$

$$x(\text{O}_2) = 14.4/86.13 = 0.167 \text{ (16.7\%)}$$

$$x(\text{Ar}) = 1/86.13 = 0.0116 \text{ (1.16\%)}$$

$$x(\text{CO}_2) = 0.23/86.13 = 0.00267 \text{ (0.267\%)}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 3.2/86.13 = 0.0372 \text{ (3.72\%)}$$

(0.25 балла за ход решения, по 0.25 балла за мольную долю, всего **1.5 балла**)

4. Проанализируем изменение количеств газов в опытах:

1) 4 вдоха–выдоха человека: небольшое уменьшение количества O_2 , небольшое увеличение количества CO_2

2) фотосинтез растения (1 день): небольшое уменьшение количества CO_2 , небольшое увеличение количества O_2

3) ржавление железа (30 мин): небольшое уменьшение количества O_2

4) горение октана (5 мин): сильное уменьшение количества O_2 , сильное увеличение количества CO_2

5) разложение перекиси водорода под действием дрожжей (5 мин): сильное увеличение количества O_2

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Решения

Изменение количества H_2O служит менее надежным фактором, что видно по относительно мало отличающимся данным. Содержание воды зависит от условий эксперимента и связано с процессами конденсации и испарения.

Рассмотрим процентное изменение (Δ) количеств O_2 и CO_2 , которое можно рассчитать по формуле:

$$\Delta = \frac{I(\text{O}_2 \text{ или } \text{CO}_2/\text{Ar})_{\text{проба}} - I(\text{O}_2 \text{ или } \text{CO}_2/\text{Ar})_{\text{исх.}}}{I(\text{O}_2 \text{ или } \text{CO}_2/\text{Ar})_{\text{исх.}}} \cdot 100\%$$

Для расчета изменения содержания O_2 можно также использовать интенсивности относительно N_2 , представленные в таблице.

Получаемые значения:

Проба	$\Delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\Delta(\text{O}_2/\text{Ar})$	$\Delta(\text{CO}_2/\text{Ar})$
Образец I	-16%	-16%	52%
Образец II	821%	803%	1161%
Образец III	-15%	-19%	5204%
Образец IV	6%	12%	-100%
Образец V	-75%	-77%	15117%

В решении допускается использовать и непосредственное сравнение чисел между собой с использованием символов неравенств. Так, относительно исходного воздуха:

Проба	Количество O_2	Количество CO_2
Образец I	<	$\approx$
Образец II	$\gg$	>
Образец III	<	>
Образец IV	>	<
Образец V	<	$\gg$

Соотнесение, согласующееся с анализом реакций:

Образец I – 3) ржавление железа (30 мин)

Образец II – 5) разложение перекиси водорода под действием дрожжей (5 мин)

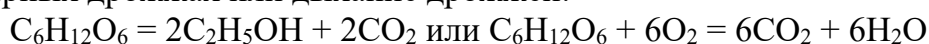
Образец III – 1) 4 вдоха–выдоха человека

Образец IV – 2) фотосинтез растения (1 день)

Образец V – 4) горение октана (5 мин)

(Полностью верное соотнесение – 2 балла, 3 соотнесения верно – 1.5 балла, 2 соотнесения верно – 1 балл, 1 соотнесение верно – 0.5 балла; 0.5 балла за подтверждение; всего **2.5 балла**)

5. Возможно ферментативное брожение в присутствии остатков сахаров в хлебопекарных дрожжах или дыхание дрожжей:



(всего **0.5 балла**)