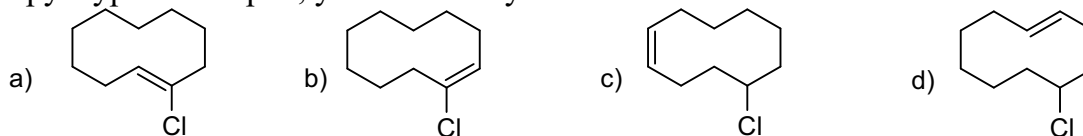


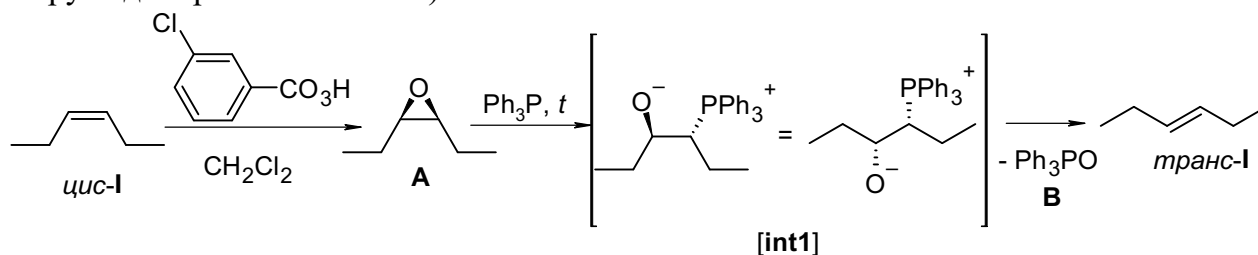
Задача I-1 (автор Бахтин С.Г.)

I-1.1 Структуры изомеров, указанных в условии:



(по 0.25 балла за структуру; всего **1 балл**)

I-1.2 Небольшое количество сигналов в спектре *цис*-I указывает на то, что исходный алкен симметричный. Тогда сигнал с относительной интенсивностью 1 принадлежит протону двойной связи $-\text{CH}=\text{}$; с учетом интенсивности двух оставшихся сигналов (2 : 3), также присутствуют CH_2 и CH_3 группы; таким образом, это *цис*-гексен-3. Первая стадия – эпоксидирование алкена с сохранением конфигурации двойной связи. Поскольку конечный продукт является изомером исходного алкена, то в ходе реакции с Ph_3P эпоксид **A** должен «избавиться» от кислорода: трифенилфосфин нуклеофильно атакует один из атомов углерода оксирана с тыловой стороны ($\text{S}_\text{N}2$) с образованием фосфониевого алкохолята, который отщепляет трифенилфосфиноксид, для чего группа Ph_3P и атом O должны находиться с одной стороны (это достигается за счет вращения вокруг одинарной связи $\text{C}-\text{C}$).



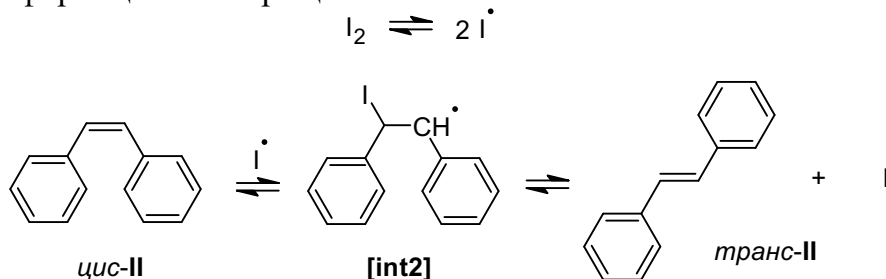
(по 0.25 баллов за *цис*-I, **A**, **B**, *транс*-I, 0.5 балла за [int1]; всего **1.5 балла**)

I-1.3 Для реакции $\text{цис-II} \rightleftharpoons \text{транс-II}$ $\Delta_\text{r}G = -15.5$ кДж/моль, откуда

$$K = e^{-\Delta_\text{r}G/RT} = e^{15500/8.314 \cdot 411} = 93.3.$$

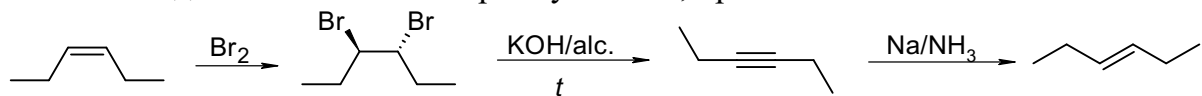
Пусть x – мольная доля *транс*-II; тогда $x / (1 - x) = 93.3$; $x = 0.989$ (98.9%), значит, доля *цис*-II равна 1.1%. С учетом мольной доли *транс*-II, исходное количество углеводорода II составляет $0.0356 / 0.989 = 0.0360$ моль; $M_\text{r}(\text{II}) = 6.48 / 0.0360 = 180$. II – C_nH_m ; $12n + m = 180$; поскольку n и m четные, возможен только вариант $n = 14$, $m = 12$. Если в углеводороде $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ выделить два атома углерода и водорода на фрагмент $\text{CH}=\text{CH}$, то остается $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$, что соответствует двум фенильным заместителям C_6H_5 . II – 1,2-дифенилэтилен (стильбен).

Каталитическое действие I_2 заключается в том, что атом иода присоединяется к $\text{C}=\text{C}$ связи, в результате чего образуется радикал и одинарная $\text{C}-\text{C}$ связь, вокруг которой возможно конформационное вращение:



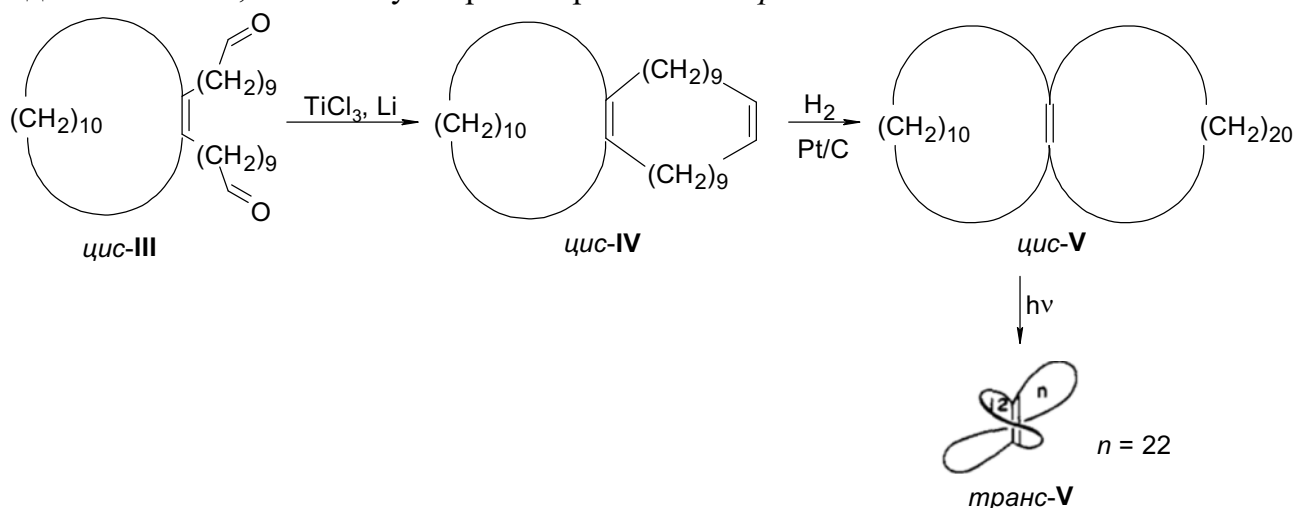
(по 0.5 балла за K , мольные доли стереоизомеров, $M_\text{r}(\text{II})$, молекулярную формулу II; по 0.25 балла за структуры стереоизомеров II; 0.5 балла за [int2]; всего **3.5 балла**)

I-1.4 Использование на одной из стадий *метода 3* изб. KOH/спирт/*t* указывает на то, что исходный *цис*-алкен превращали в алкин. Для получения из последнего *транс*-алкена необходимо восстановить тройную связь, применяя Na/NH₃:



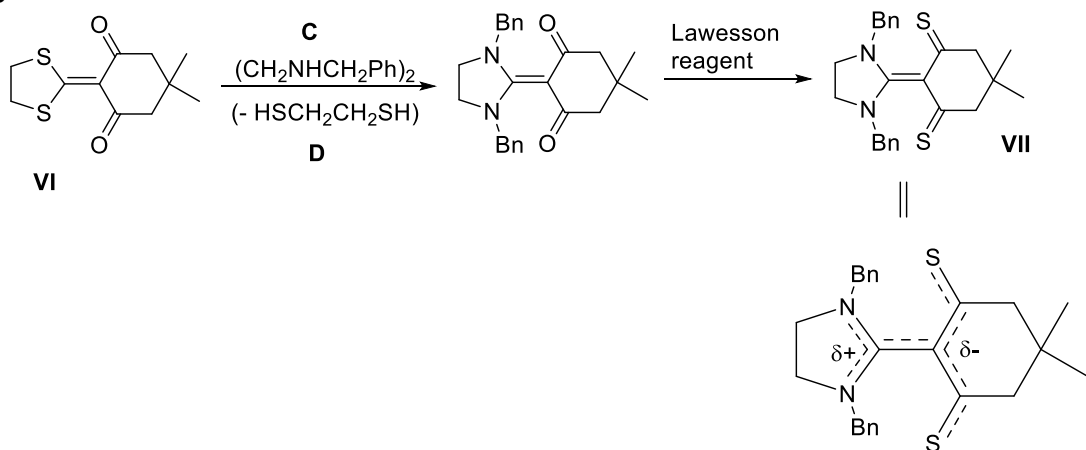
(всего **0.5 балла**)

I-1.5 При синтезе *транс*-V из *цис*-III не используются реакции, изменяющие общее количество атомов углерода. В *транс*-V один из циклов содержит 12 атомов углерода, остается $32 - 12 = 20$; с учетом того, что два атома C от двойной связи также принадлежат и второму циклу, то $n = 20 + 2 = 22$. Поскольку последние две стадии синтеза не затрагивают гетероатомы, а в *транс*-V их нет, то *цис*-IV не содержит атомов кислорода. Реакция его получения – это сочетание атомов углерода альдегидных групп с формированием между ними двойной связи. При гидрировании разрывается только одна C=C связь, поскольку вторая сохраняется в *транс*-V.



(по 0.25 балла за *n*, *цис*-III, *цис*-IV и *цис*-V; всего **1 балл**)

I-1.6, I-1.7 В приведенной структуре промежуточного соединения можно увидеть фрагмент вещества **C**, которое имеет состав C₁₆H₂₀N₂. Таким образом, это амин (CH₂NHCH₂Ph)₂. Если сложить брутто-формулы VI и C и вычесть брутто-формулу промежуточного соединения, то получится, что отщепляемое соединение **D** имеет состав C₂H₆S₂, что соответствует этан-1,2-дитиолу. Это также позволяет написать структуру исходного VI. Далее в синтезе реагент Лавессона заменяет атомы кислорода на серу.

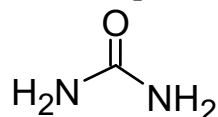


59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 3/18

Атомы серы тиокетонных групп в **VII** сопряжены через C=C связь с атомами азота, что придает связи частично одинарный характер (можно для **VII** также привести резонансные структуры вместо формулы с делокализованными связями).
(по 0.5 балла за **VI**, **C**, **D** и **VII**; 0.5 балла за электронные эффекты; всего **2.5 балла**)

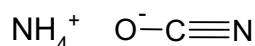
Задача I-2 (автор Хвалюк В.Н.)

I-2.1 В составе **A** сумма массовых долей углерода, азота и кислорода равна $(20.00 + 46.65 + 26.64) = 93.29\%$. Значит, в состав **A** входят другой(ие) элемент(ы), кроме C, N и O. Поскольку вещество органическое, разумным будет предположить, что недостающим элементов может быть водород. Тогда его массовая доля в **A** составляет $(100.00 - 93.29) = 6.71\%$. Такой состав соответствует формуле CH_4ON_2 – это мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Именно дату лабораторного синтеза Фридрихом Веллером мочевины принято считать началом бурного развития органической химии. Структура мочевины:



(всего **0.5 балла**)

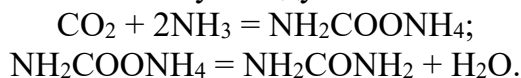
I-2.2 Мочевина была получена изомеризацией цианата аммония



при нагревании.

(всего **0.5 балла**)

I-2.3 В промышленности мочевины получают из аммиака и углекислого газа при высоких температуре и давлении. На первой стадии образуется карбамат аммония, который затем разлагается на мочевины и воду:



(по 0.25 балла за каждую реакцию; всего **0.5 балла**)

I-2.4 Из указанных веществ в водном растворе наиболее сильным основанием является аммиак, а наиболее слабым – мочевины:



(всего **1 балл**)

I-2.5 По аналогии с аммиаком, который при реакции с азотной кислотой образует соль состава $\text{NH}_3 \cdot \text{HNO}_3$, можно предположить, что мочевины, как основание, также образует соль, состав которой можно выразить формулой $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot x\text{HNO}_3$. Используя величину массовой доли азота в веществе **B**, можно установить, что $x = 1$. Вещество **B** – нитрат мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (или $\text{CH}_5\text{N}_3\text{O}_4$).

(расчеты 0.5 балла; всего **1 балл**)

I-2.6 Количество непоглощенного газа равно:

$$\frac{34.12 \cdot 100}{8.314 \cdot (273.15 + 20.0)} = 1.40 \text{ моль}$$

Из указанных в условии продуктов разложения в непоглощенном после колонки с NaOH остатке будет присутствовать только NH_3 . Тогда количество остальных газов в этом остатке равно:

$$(1.40 - n(\text{NH}_3)) = (1.40 - 0.78) = 0.62 \text{ моль},$$

а их масса равна:

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 4/18

$$(36.37 - 0.78 \cdot M(\text{NH}_3)) = (36.37 - 0.78 \cdot 17.03) = 23.09 \text{ г.}$$

Средняя молярная масса газовой смеси двух веществ равна:

$$\frac{23.09}{0.62} = 37.24 \text{ г/моль.}$$

В состав вещества **В** входят химические элементы С, N, H и O. Бинарными непоглощенными в колонке с NaOH (кроме NH₃) и газообразными при 20°C продуктами его распада, содержащие эти химические элементы, могут быть NO, N₂O и CO (образование газообразных углеводородов C_xH_y будем считать маловероятным). Из величины средней молярной массы смеси следует, что одним из ее компонентов должно быть вещество с молярной массой больше 37.24 г/моль. Это – N₂O, третьим компонентом может быть NO или CO.

Тогда для состава смеси возможны два варианта – (NH₃ + N₂O + NO) и (NH₃ + N₂O + CO). При контакте с воздухом изменять окраску будет только смесь (NH₃ + N₂O + NO) за счет превращения бесцветного NO в бурый NO₂.

Если в 0.62 моль смеси (N₂O + NO) содержится x моль NO, то количество N₂O равно $(0.62 - x)$ моль. Составим уравнение на массу этой смеси:

$$23.09 = 44.01 \cdot (0.62 - x) + 30.01x$$

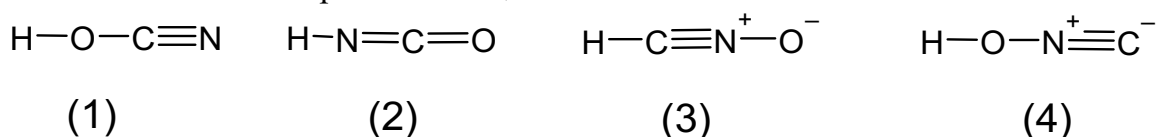
Решая его, получим $x = 0.30$ моль.

В непоглощенной после колонки с NaOH смеси содержится 0.78 моль NH₃, 0.30 моль NO и $(0.62 - 0.30) = 0.32$ моль N₂O. Объемные доли компонентов в смеси равны $\varphi(\text{NH}_3) = 0.78 / 1.40 = 55.7\%$, $\varphi(\text{N}_2\text{O}) = 0.32 / 1.40 = 22.9\%$, $\varphi(\text{NO}) = 0.30 / 1.40 = 21.4\%$. (по 0.75 балла за N₂O и NO, по 0.5 балла за объемную долю каждого из трех веществ; всего **3 балла**)

I-2.7 В состав 1 моль CO(NH₂)₂·HNO₃ входит 1 моль [C], 4 моль [O], 3 моль [N] и 5 моль [H]. В состав известных нам продуктов разложения входят:

	$n(\text{N})$, моль	$n(\text{H})$, моль	$n(\text{C})$, моль	$n(\text{O})$, моль
0.78 моль NH ₃	0.78	$3 \cdot 0.78$		
0.49 моль HNO ₃	0.49	0.49		$3 \cdot 0.49$
0.69 моль H ₂ O		$2 \cdot 0.69$		0.69
0.22 моль CO ₂			0.22	$2 \cdot 0.22$
0.32 моль N ₂ O	$2 \cdot 0.32$			0.32
0.30 моль NO	0.30			0.30
Итого	2.21	4.21	0.22	3.22

До исходных количеств каждого из химических элементов (1 моль [C], 4 моль [O], 3 моль [N] и 5 моль [H]) «не хватает» $(3 - 2.21) = 0.78$ моль [N], $(5 - 4.21) = 0.79$ моль [H], $(1 - 0.22) = 0.78$ моль [C] и $(4 - 3.22) = 0.78$ моль [O]. Можно сделать вывод, что последним продуктом разложения является вещество состава H_{0.79}O_{0.78}C_{0.78}N_{0.78} или HOCN. Известны 4 изомера этого вещества:



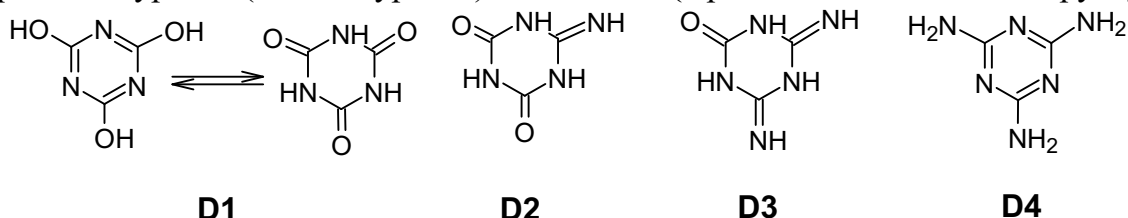
(1 балл за формулу HOCN, по 0.25 балла за структурную формулу каждого из четырех изомеров; всего **2 балла**)

I-2.8 В смеси присутствует изоциановая кислота (HNCO, структура 2).

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 5/18

(всего **0.5 балла**)

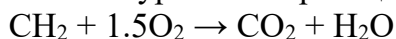
I-2.9 Поскольку среди продуктов разложения **B** присутствует HNO_3 , то можно предположить, что при ее отщеплении в качестве промежуточного продукта может образоваться мочевины, а вещества **D1–D4** могут быть продуктами термического разложения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Действительно, при термическом разложении мочевины могут образовываться разнообразные циклические структуры (**D1–D4**), наиболее известна из которых циануровая (изоциануровая) кислота **D1** (Принимается любая из структур):



(всего **1 балл**)

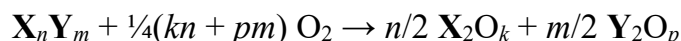
Задача I-3 (автор Гарифуллин Б.Н.)

I-3.1 Возьмем в качестве примера гомологическую разность в виде метиленовой группы $-\text{CH}_2-$ и запишем формальное уравнение реакции ее полного сгорания:



Сумма всех коэффициентов в этом уравнении составляет $1 + 1.5 + 1 + 1 = 4.5$, являясь шагом арифметической прогрессии.

В общем виде для произвольной бинарной гомологической разности X_nY_m можно записать следующее уравнение (где k и p – степени окисления элементов X и Y в их оксидах):

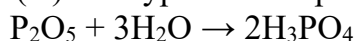


Шагом прогрессии в таком случае будет значение $1 + \frac{1}{4}(kn + pm) + \frac{1}{2}(n + m)$.

Образование веществ, не являющихся оксидами, в частности, молекулярного азота, запрещено оговоркой в условии про полное поглощение продуктов сгорания раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$; галогеноводороды или молекулярные галогены были заранее исключены из рассмотрения. К рассмотрению принимаются любые гомологические разности, представленные в общем виде и не противоречащие здравому смыслу.

(всего **1 балл**; 0.5 балла, если разобран частный случай)

I-3.2 Понятно, что среди продуктов сгорания органических веществ **X1–X5** присутствует вода, поглощающаяся во второй серии опытов широко известным осушителем – оксидом фосфора(V) – по уравнению реакции:



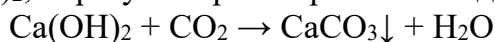
Однако – и это странно! – удаление воды из газовой смеси никак не изменяет разность масс надосадочных растворов по сравнению с первой серией опытов, в которой пар, конденсируясь, смешивается с водным же раствором гидроксида кальция, утяжеляя его. Это может быть только в том случае, если при сгорании эквимольных количеств исходных веществ образуется эквимольное же количество воды. Другими словами, количество атомов водорода в молекулах соединений **X1–X5** совпадает, т.е. искомое соотношение $N_{\text{H}}(\text{X1}) : N_{\text{H}}(\text{X2}) : N_{\text{H}}(\text{X3}) : N_{\text{H}}(\text{X4}) : N_{\text{H}}(\text{X5})$ выглядит как $1 : 1 : 1 : 1 : 1$.

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 6/18

Также необходимо заметить, что подобное соотношение числа атомов водорода никак не соотносится с привычной нам гомологической разностью в виде метиленовой группы (ступенчатое увеличение числа атомов водорода на два).

(всего **1.5 балла**; за любое другое соотношение – 0 баллов)

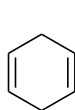
I-3.3 X1–X5 – органические соединения, содержащие в обязательном порядке углерод. Последний при полном сгорании образует углекислый газ, который, поглощаясь избытком раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образует нерастворимый в воде карбонат кальция:



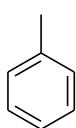
Рассчитаем соотношение количества атомов углерода в молекулах соединений **X1–X5** по аналогии с предыдущим вопросом:

$$N_{\text{H}}(\text{X1}) : N_{\text{H}}(\text{X2}) : N_{\text{H}}(\text{X3}) : N_{\text{H}}(\text{X4}) : N_{\text{H}}(\text{X5}) = 72.1 : 84.1 : 96.1 : 108.1 : 120.1 = \\ = 6 : 7 : 8 : 9 : 10.$$

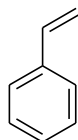
Заметим, что молекулы соединений **X1–X5** могут являться исключительно углеводородами, содержащими идентичное число атомов водорода. При этом нужно понимать, что даже небольшой прирост числа атомов водорода в молекулах соединений ряда C_9 – C_{10} , например, как в твердых при н.у. нафталине или азулене (C_{10}H_8), ассоциируется с увеличением температуры плавления:



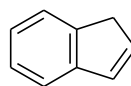
X1 (C_6H_8)



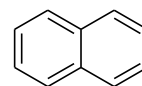
X2 (C_7H_8)



X3 (C_8H_8)



X4 (C_9H_8)

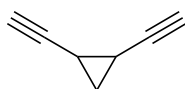


X5 (C_{10}H_8)

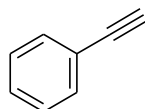
Отсюда следует, что оптимальной стратегией при решении данного вопроса будет презентация именно углеводородов с относительно небольшим числом атомов водорода. Возможные формулы **X1–X5** (для удобства автор выбрал число атомов водорода, равное шести):



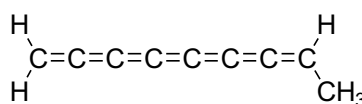
X1 (C_6H_6)



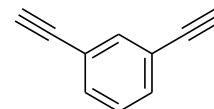
X2 (C_7H_6)



X3 (C_8H_6)



X4 (C_9H_6)

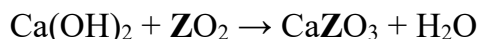


X5 (C_{10}H_6)

(по 0.5 балла за формулу; всего **2.5 балла**; штраф –0.25 балла за некорректное агрегатное состояние)

I-3.4 Принимая во внимание спектр биогенных элементов, на роль второго компонента осадка подходит только сульфит кальция (фторид кальция не подходит из-за указания в условии на отсутствие галогенов в **X1–X5**).

Заметим, что реакции оксидов углерода(IV) и серы(IV) с гидроксидом кальция можно описать общим уравнением:



Разница масс супернатантов для X_{i+1} и X_i , равная 8.4 г, формально соответствует массе оксида кальция CaO , переходящего из раствора в осадок. Тогда $n(\text{CaO}) = 8.4 / 56 = 0.15$ моль, что эквивалентно такому же количеству вещества CaZO_3 массой 18 г (разность между массами осадков близлежащих гомологов). Простой расчет ($M_r(\text{CaZO}_3) = 18 / 0.15 = 120$) показывает, что различия в массе осадков в ряду **X1–X5** обусловлены исключительно сульфитом кальция. Следовательно, молекулы веществ **X1–X5** содержат одно и то же число атомов углерода, отличаясь числом атомов серы. Тогда молекула соединения **X1**, являющегося стартовым в гомологическом ряду,

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 7/18

должна содержать один атом S. Отсюда состав осадка в опытах с этим соединением будет следующим: 90.2 г CaCO_3 и 18 г CaSO_3 , и искомое молярное соотношение составляет $n(\text{CaCO}_3) : n(\text{CaSO}_3) = n(\text{C}) : n(\text{S}) = 6 : 1$.

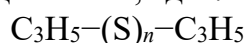
(расчет 0.75 балла, соотношение 0.75 балла; всего **1.5 балла**)

I-3.5 С учетом молярного соотношения углерода и серы, можем записать формулы всех пяти соединений: C_6SH_x (**X1**), $\text{C}_6\text{S}_2\text{H}_x$ (**X2**), $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}_x$ (**X3**), $\text{C}_6\text{S}_4\text{H}_x$ (**X4**), $\text{C}_6\text{S}_5\text{H}_x$ (**X5**), где $x \in \mathbb{N}$. Обратим внимание, что сумма чисел атомов углерода и водорода для всех соединений является константой. Из химических соображений $x : 2$, поэтому четные суммы попарного количества атомов (часть из которых точно принадлежит сере) по значению ≥ 12 дают только молекулы **X2** и **X4** (сумма атомов серы и углерода даже для соединения **X5** равна всего лишь 11). При этом x , выступая слагаемым в обеих суммах (12 и 16), может равняться только десяти. Отсюда молекулярные формулы:

C_6SH_{10} (**X1**), $\text{C}_6\text{S}_2\text{H}_{10}$ (**X2**), $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}_{10}$ (**X3**), $\text{C}_6\text{S}_4\text{H}_{10}$ (**X4**), $\text{C}_6\text{S}_5\text{H}_{10}$ (**X5**).

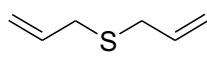
(по 0.2 балла за формулу; всего **1 балл**)

I-3.6 Так как число типов атомов углерода в молекулах **X1–X5** равно трем, что в два раза меньше общего числа атомов данного элемента, логично предложить обобщенную симметричную структуру следующего типа, где $n = 1–5$:

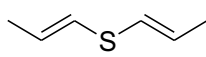


Гетероциклические структуры, исходя из оговорки в условии, мы не рассматриваем.

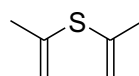
Варьируя строение заместителя C_3H_5 , можно получить четыре возможные структуры **X1** (без уточнения стереохимии):



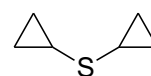
(1)



(2)

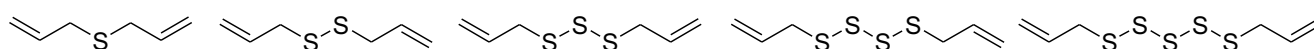
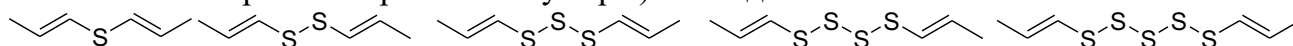


(3)



(4)

Молекула (4) не подходит по числу типов атомов углерода и водорода, структура (3) – из-за числа типов атомов водорода. Различить структуры (1) и (2) на основании данных условия мы не можем. Поэтому структурные формулы двух рядов полисульфонов (гомологическая разность равна атому серы) выглядят так:



X1

X2

X3

X4

X5

Вещества, образующие нижний ряд, вырабатываются растениями рода Лук, например, чесноком (лат. *Allium sativum*), характерный запах которого они во многом и определяют.

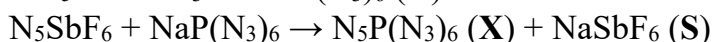
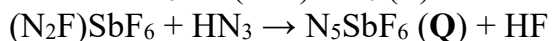
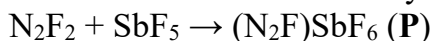
(по 0.5 балла за формулу; всего **2.5 балла**; штраф –0.5 балла за отсутствие второго ряда соединений)

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 8/18

Задача I-4 (автор Карпушкин Е.А.)

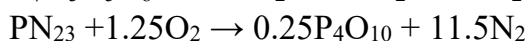
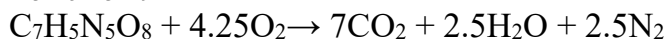
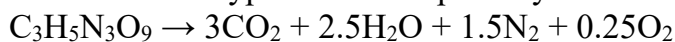
I-4.1 Исходя из схемы синтеза **X**, оно может содержать атомы N, P, Sb, F, Cl, Na. Натрий – единственный элемент из своей группы, галогены не дают разумных составов. С учетом взрывчатых свойств, а также того, что продукт сгорания, соответствующий элементу **B** – простое вещество (см. информацию в п. **I-4.6**), можно предположить, что **B** – азот. Состав **X** для **A** = P: PN_{23} . Для **A** = Sb разумного целочисленного состава нет. (по 0.5 балла за элемент; всего **1 балл**)

I-4.2 Схема описывает получение соли пентазения:



(по 0.25 балла за каждое соединение и уравнение, по 0.15 балла за брутто-формулы вместо структур; всего **2.25 балла**)

I-4.3 Запишем уравнения сгорания указанных веществ:



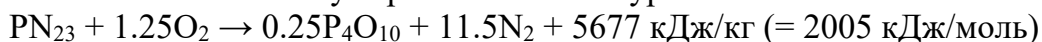
На 1 моль нитроглицерина (227.11 г) выделяется 0.25 моль O_2 (8 г), то есть 3.52 мас.%. Таким образом, $\Omega = +3.52\%$. Аналогично, $\Omega = -47.36\%$ для тетрила и -11.33% для **X**.

(за верные расчеты всего **1.25 балла**; штраф -0.25 балла за арифметическую ошибку или неверные коэффициенты в уравнении)

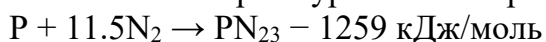
I-4.4 Прямая пропорциональность между указанными величинами означает, что $Q = a\Omega + b$. Из приведенных в условии и полученных в предыдущем пункте значений Ω , $a = 37.1$ кДж/(кг·%), $b = 6097$ кДж/кг. Тогда $Q(\text{X}) = 5677$ кДж/кг.

(всего **1 балл**)

I-4.5 Запишем систему термохимических уравнений:



Вычитая из второго уравнения первое, получим



Таким образом, $\Delta_f H(\text{X}) = 1259$ кДж/моль.

(всего **1 балл**)

I-4.6 При взрыве 35 г **X** образуется $35 / 353.2 \cdot 11.5 = 1.140$ моль газообразного продукта (азот) и расходуется $35 / 353.2 \cdot 1.25 = 0.124$ моль кислорода, поэтому из исходных $10^5 \cdot 0.01 / 8.314 / 263.15 = 0.457$ моль кислорода после реакции останется 0.333 моль, и общее количество газообразных веществ в смеси после взрыва составит 1.473 моль.

При взрыве 35 г **X** выделяется $35 \cdot 5677 / 1000 = 198.7$ кДж тепла. Нагревание смеси льда и газов до 0°C потребует $10 \cdot (1.473 \cdot 12.5 + 100 \cdot 2) / 1000 = 2.184$ кДж тепла, плавление льда – $100 \cdot 332 / 1000 = 33.2$ кДж, а нагревание смеси жидкой воды и газов до 100°C – $100 \cdot (1.48 \cdot 12.5 + 100 \cdot 4.2) / 1000 = 43.84$ кДж. В сумме эти теплоты дают 79.2 кДж, и оставшиеся $198.7 - 79.2 = 119.5$ кДж будут потрачены на частичное испарение воды; количество испарившейся воды составит $119.5 \cdot 1000 / 2256 = 53.0$ г (2.944 моль). Равновесная смесь будет содержать $2.944 + 1.473 = 4.42$ моль газов при

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 9/18

температуре 100°C. Таким образом, давление в сосуде объемом 10 л составит $4.42 \cdot 8.314 \cdot 373.15 / 0.01 = 1.4 \cdot 10^6$ Па.

(по 1 баллу за расчет количества газов, температуры (включая баланс по теплу) и давления; всего **3 балла**)

I-4.7 При расчете теплоты взрыва **X** рассматривалось его превращение в P_4O_{10} и N_2 . Однако в присутствии воды будет происходить гидратация оксида фосфора $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$ и диссоциация образующейся фосфорной кислоты, что приведет к изменению теплового эффекта процесса.

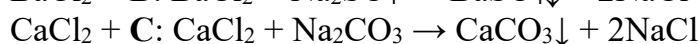
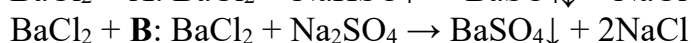
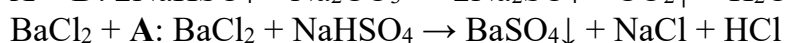
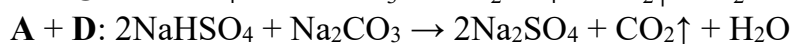
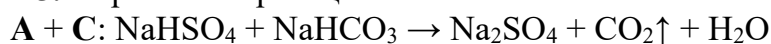
(принимается уравнение гидратации с диссоциацией кислоты; всего **0.5 балла**)

Задача I-5 (автор Швед А.М.)

I-5.1 **A** – $NaHSO_4$, **B** – Na_2SO_4 , **C** – $NaHCO_3$, **D** – Na_2CO_3 .

(по 0.5 балла за вещество; всего **2 балла**)

I-5.2 Уравнения реакций:



(по 0.2 балла за реакцию; всего **1 балл**)

I-5.3 Даже если состав анионов не был определён, всё равно можно рассчитать константы кислотности соответствующих кислот. Исходя из роста pH, соли имеют следующие формулы: **A** – $NaHX$, **B** – Na_2X , **C** – $NaHY$, **D** – Na_2Y .

Для средней соли **B** рассмотрим гидролиз только по первой ступени:

$$X^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HX^- + OH^-$$

$$K_{a,2}(H_2X) = \frac{[H^+][X^{2-}]}{[HX^-]} \approx \frac{[H^+](c - [OH^-])}{[OH^-]} \approx \frac{[H^+]^2 c}{K_w}$$

$$pK_{a,2}(H_2X) = 2pH - \lg c - pK_w = 2 \cdot 7.52 - \lg 0.1 - 14 = 2.04$$

Так как pH раствора близок к 7, можно дополнительно учесть автопротолиз воды. При этом получается чуть более точное значение константы кислотности:



$$[OH^-] = [H^+] + [HX^-] \Rightarrow [HX^-] = [OH^-] - [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]$$

$$K_{a,2}(H_2X) = \frac{[H^+][X^{2-}]}{[HX^-]} = \frac{[H^+](c - [HX^-])}{[HX^-]} \approx \frac{[H^+]c}{\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]} = \frac{[H^+]^2 c}{K_w - [H^+]^2}$$

$$pK_{a,2}(H_2X) = 2pH - \lg c + \lg (K_w - [H^+]^2) = 2.00$$

Аналогичный расчет для средней соли **D**:

$$pK_{a,2}(H_2Y) = 2pH - \lg c - pK_w = 2 \cdot 11.65 - \lg 0.1 - 14 = 10.3$$

Для раствора кислой соли **C** стоит обратить внимание на тот факт, что только его pH не изменяется при разбавлении. Это указывает на то, что **C** можно рассматривать как амфолит и что можно использовать соответствующую формулу для расчета pH, не зависящую от концентрации:

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 10/18

$$K_{a,1}(\text{H}_2\text{Y}) \cdot K_{a,2}(\text{H}_2\text{Y}) = \frac{[\text{H}^+][\text{HY}^-]}{[\text{H}_2\text{Y}]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^{2-}]}{[\text{HY}^-]} = [\text{H}^+]^2 \cdot \frac{[\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Y}]} \approx [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a,1}(\text{H}_2\text{Y}) \cdot K_{a,2}(\text{H}_2\text{Y})}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,1}(\text{H}_2\text{Y}) + \text{p}K_{a,2}(\text{H}_2\text{Y})}{2}$$

$$\text{p}K_{a,1}(\text{H}_2\text{Y}) = 2\text{pH} - \text{p}K_{a,2}(\text{H}_2\text{Y}) = 2 \cdot 8.34 - 10.3 = 6.38$$

Для раствора кислой соли **A** такое свойство не наблюдается. Это может означать, что кислота H_2X сильная по первой ступени. Соответственно, HX^- в растворе **A** практически не гидролизует, а проявляет свойства слабой кислоты:



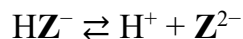
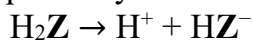
$$K_{a,2}(\text{H}_2\text{X}) = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^{2-}]}{[\text{HX}^-]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]}$$

$$\text{p}K_{a,2}(\text{H}_2\text{X}) = 2\text{pH} + \lg(c - [\text{H}^+]) = 2 \cdot 1.57 + \lg(0.100 - 10^{-1.57}) = 2.00$$

Получается тот же результат, что и ранее при использовании pH раствора **B**. Соответственно, предположение о том, что кислота H_2X сильная по первой ступени, было верным и достоверно оценить ее значение с использованием имеющихся данных, строго говоря, невозможно. Если состав солей был определен ранее в задаче, то этот вывод соотносится со свойствами серной кислоты H_2SO_4 .

(по 1 баллу за значение константы кислотности; всего **4 балла**)

I-5.4 Приведенные значения констант кислотности соответствуют кислоте, диссоциирующей полностью по первой ступени и частично по второй:



Материальный баланс с учетом исходной концентрации кислоты c :

$$c = [\text{HZ}^-] + [\text{Z}^{2-}]$$

Автопротолизом воды можно пренебречь, тогда общая концентрация H^+ равна сумме концентрации протонов, выделившихся на первой ступени ($[\text{H}^+]_1 = c$, так как полная диссоциация) и второй ступени ($[\text{H}^+]_2 = [\text{Z}^{2-}]$):

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2 = c + [\text{Z}^{2-}]$$

$$K_{a,2}(\text{H}_2\text{Z}) = \frac{[\text{H}^+][\text{Z}^{2-}]}{[\text{HZ}^-]} = \frac{[\text{H}^+][\text{Z}^{2-}]}{c - [\text{Z}^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] - c)}{2c - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 + (K_{a,2}(\text{H}_2\text{Z}) - c)[\text{H}^+] - 2K_{a,2}(\text{H}_2\text{Z})c = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{c - K_{a,2}(\text{H}_2\text{Z}) + \sqrt{(K_{a,2}(\text{H}_2\text{Z}) - c)^2 + 8K_{a,2}(\text{H}_2\text{Z})c}}{2} = 0.141 \text{ M}$$

Другой корень квадратного уравнения получается отрицательный. Соответственно,

$$\text{pH} = -\lg(0.141) = 0.85$$

(всего **1 балл**)

I-5.5 Определить кислоту **E** можно и по описанию, и по расчетам. Пусть одноосновная кислота **E** имеет состав HL . Чтобы образовать кислую соль, необходимо иметь несколько протонов, что возможно только в случае олигомеризации кислоты. Так, в случае димеризации возможно следующее уравнение реакции с аммиаком:



Исходя из масс прореагировавших веществ, определяем молекулярную массу HL :

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 11/18

$$M_r(\text{HL}) = \frac{120}{68} \cdot \frac{2}{3} \cdot 17.0 = 20.0$$

Это соответствует кислоте HF, для которой характерно образование межмолекулярных водородных связей, что объясняет существование аниона $[\text{HF}_2]^-$. Проверка массовой доли водорода в соли **G** подтверждает правильность решения и позволяет однозначно определить, что **E** – HF, **F** – NH_4F , а **G** – $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$.

(по 0.5 балла за вещество; всего **1.5 балла**)

I-5.6 При смешивании равных количеств слабого основания и слабой кислоты образуется раствор соли, обладающей свойствами амфолита. pH такого раствора (в данном случае, NH_4F) может быть рассчитан по формуле:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) + \text{p}K_a(\text{HF})}{2} = \frac{(14 - 4.79) + 3.17}{2} = 6.19$$

(всего **0.5 балла**)

Задача I-6 (автор Козлов М.И.)

«– На что мне безумцы? – сказала Алиса.

– Ничего не поделаешь, – возразил Кот. – Все мы здесь не в своем уме – и ты, и я.

– Откуда вы знаете, что я не в своем уме? – спросила Алиса.

– Конечно, не в своем, – ответил Кот. – Иначе как бы ты здесь оказалась?»

Льюис Кэрролл, «Алиса в Стране чудес»

I-6.1 Судя по массовым долям, соединение **E** содержит только **X** и Cl. Следовательно, **E** – хлорид **X** с общей формулой XCl_n . Таким образом, можно составить уравнение:

$$30.98 = \frac{100 \cdot n \cdot M(\text{Cl})}{M(\text{X}) + n \cdot M(\text{Cl})} = \frac{3545n}{M(\text{X}) + 35.45n}.$$

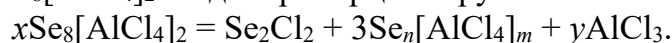
При $n = 1$ получаем $M(\text{X}) = 78.97$ г/моль, что соответствует селену. При $n = 2$ получается примерно 158 г/моль, что близко к массам гадолиния и тербия, однако, они не удовлетворяют имеющимся данным. Дальнейший перебор смысла не имеет, так как получаются массы больше 230 г/моль. Таким образом, **X** – Se, а соединение **E** – хлорид селена(II). Имеется указание, что **E** содержит связь Se–Se, следовательно, соединение **E** – Se_2Cl_2 . Из массовых долей можно вычислить состав **D** и **I**: в этих соединениях одинаковое количество атомов всех элементов. **D** – KSeCN , а в **I** имеется связь Se–Se, таким образом, **I** – Na_2Se_2 .

Судя по массовым долям, в **A** медь и селен находятся в мольном соотношении 1 : 2, а также имеется третий элемент, масса которого в расчете на один атом меди равна:

$$m = \frac{M(\text{Cu}) \cdot (100 - \omega_{\text{Cu}} - \omega_{\text{Se}})}{\omega_{\text{Cu}}} = 55.85 \text{ г/моль},$$

что соответствует железу. Таким образом, **A** – CuFeSe_2 , эскеборнит (минерал, селеновый аналог халькопирита). При его прокаливании селен перейдет в **B** – SeO_2 . В ходе реакции SeO_2 с NaOH образуется **C** – Na_2SeO_3 .

При образовании **G** один эквивалент Se_2Cl_2 реагирует с шестью эквивалентами Se, следовательно, **G** содержит цикл из восьми атомов селена. Хлорид алюминия выступает в качестве кислоты Льюиса, связывая атомы хлора в комплексный ион $[\text{AlCl}_4]^-$. Тогда, **G** – $\text{Se}_8[\text{AlCl}_4]_2$. **G** диспропорционирует на **E** и **3H** по уравнению:



Условие материального баланса по Se, Al и Cl приводит к следующим уравнениям:

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 12/18

$$\begin{cases} 8x = 2 + 3n \\ 2x = 3m + y \\ 8x = 2 + 12m + 3y \end{cases}$$

Из второго и третьего уравнений получаем, что $y = 2$. Таким образом:

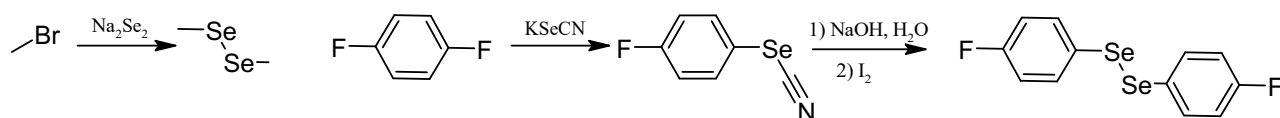
$$\begin{cases} n = \frac{8x - 2}{3} \\ m = \frac{2x - 2}{3} \end{cases}$$

При $x = 1$ получается $n = 2$ и $m = 0$, то есть соединение Se_2 , которое не содержит поликатиона, поэтому не удовлетворяет условию. При $x = 2$ и 3 получаются дробные n . При $x = 4$ получаются $n = 10$ и $m = 2$. Таким образом, **H** – $\text{Se}_{10}[\text{AlCl}_4]_2$.

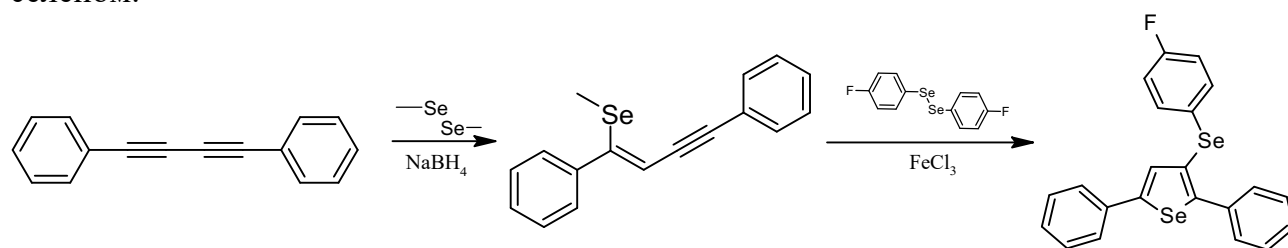
A – CuFeSe_2 ; **B** – SeO_2 ; **C** – Na_2SeO_3 ; **D** – KSeCN ; **E** – Se_2Cl_2 ; **G** – $\text{Se}_8[\text{AlCl}_4]_2$; **H** – $\text{Se}_{10}[\text{AlCl}_4]_2$; **I** – Na_2Se_2 .

(0.3 балла за определение **X**, по 0.35 балла за **G** и **H**, по 0.25 балла за остальные соединения, всего **2.5 балла**; за **X**, **A**, **D**, **E**, **G**, **H**, **I** без подтверждения расчетом – 0 баллов)

I-6.2 На первой стадии происходит нуклеофильное замещение брома на диселенид с образованием **L**; аналогично, при образовании **M** фтор нуклеофильно замещается на селеноцианид. **N** содержит два атома селена, следовательно при гидролизе и окислении **M** уходит цианид и образуется диселенидный мостик.



Гетероциклическое ароматическое соединение, содержащее селен – селенофен. Для его образования используют дифенилбутадиин. К первому атому нуклеофильно присоединяется метилселенид, образующийся при восстановлении диметилдиселенида. Затем под действием кислоты Льюиса арилселенид присоединяется к третьему атому, а образовавшийся карбокатион замыкает цикл с селеном.



(по 0.5 балла за структуру, всего **2.5 балла**; аналогичные структуры с серой оцениваются полным баллом, прочие гетероциклические соединения не оцениваются)

I-6.3 Так как **Y(N)** – серия конденсированных селеносодержащих гетероциклических соединений, **Y(1)** – селенофен, а **Y(2)** – селеноло[3,2-b]селенофен, соответственно, они содержат 6 и 10 π -электронов. Эти электроны займут нижние три орбитали в **Y(1)** ($n = 0$ и ± 1) и пять орбиталей в **Y(2)** ($n = 0, \pm 1$ и ± 2).

Таким образом, переход в первое возбужденное состояние в случае **Y(1)** соответствует переходу электрона с орбитали $n = 1$ на $n = 2$, а в случае **Y(2)** переходу $n = 2 \rightarrow n = 3$:

$$\Delta E(\mathbf{Y(1)}) = E_2(\mathbf{Y(1)}) - E_1(\mathbf{Y(1)}) = (q_e \cdot 4.989) \text{ Дж};$$

$$\Delta E(\mathbf{Y(2)}) = E_3(\mathbf{Y(2)}) - E_2(\mathbf{Y(2)}) = (q_e \cdot 4.106) \text{ Дж}.$$

В уравнениях выше заряд электрона необходим для перевода эВ в Дж.

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 13/18

Молекулу **Y(1)** можно считать окружностью, то есть эллипсом с равными полуосями. Молекула **Y(2)** является эллипсом с полуосями r_1 и r_2 :

$$S(\mathbf{Y(1)}) = 2\pi\sqrt{\frac{r_1^2 + r_1^2}{2}}; \quad S(\mathbf{Y(2)}) = 2\pi\sqrt{\frac{r_1^2 + r_2^2}{2}}.$$

Подставляя S в уравнение для уровней энергии «частицы на эллипсе», получаем:

$$\Delta E(\mathbf{Y(1)}) = E_2(\mathbf{Y(1)}) - E_1(\mathbf{Y(1)}) = \frac{h^2 2^2}{2m_e S(\mathbf{Y(1)})^2} - \frac{h^2 1^2}{2m_e S(\mathbf{Y(1)})^2} = (q_e \cdot 4.989) \text{ Дж};$$

$$\frac{3h^2}{2m_e(2\pi r_1)^2} = \frac{3h^2}{8\pi^2 m_e r_1^2} = (q_e \cdot 4.989) \text{ Дж}; \quad r_1 = \sqrt{\frac{3h^2}{8\pi^2 m_e q_e \cdot 4.989}} = 1.514 \text{ \AA}.$$

$$\Delta E(\mathbf{Y(2)}) = E_3(\mathbf{Y(2)}) - E_2(\mathbf{Y(2)}) = \frac{h^2 3^2}{2m_e S(\mathbf{Y(2)})^2} - \frac{h^2 2^2}{2m_e S(\mathbf{Y(2)})^2} = (q_e \cdot 4.106) \text{ Дж};$$

$$\frac{5h^2}{2m_e \cdot 2\pi^2 \cdot (r_1^2 + r_2^2)} = \frac{35}{4\pi^2 m_e (r_1^2 + r_2^2)} = (q_e \cdot 4.106) \text{ Дж};$$

$$r_2 = \sqrt{\frac{5h^2}{4\pi^2 m_e q_e \cdot 4.106} - \frac{3h^2}{8\pi^2 m_e q_e \cdot 4.989}} = 2.643 \text{ \AA}.$$

(по 0.5 балла за значение, всего **1 балл**)

I-6.4 Из условия известно, что r_N линейно зависит от N . Параметры этой зависимости можно найти на основании r_1 и r_2 : $r_N = (1.130N + 0.383) \text{ \AA}$.

Молекула **Y(N)** содержит $4N + 2$ электрона в π -системе. Они занимают $(2N + 1)$ орбиталей с $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N$, следовательно, переход в первое возбужденное состояние будет соответствовать переходу электрона с N -й орбитали на $(N + 1)$ -ю.

$$\Delta E(\mathbf{Y(N)}) = E_{N+1}(\mathbf{Y(N)}) - E_N(\mathbf{Y(N)}) = \frac{hc}{\lambda};$$

$$\frac{h^2(N+1)^2}{2m_e S(\mathbf{Y(N)})^2} - \frac{h^2 N^2}{2m_e S(\mathbf{Y(N)})^2} = \frac{h^2(2N+1)}{4\pi^2 m_e (r_1^2 + r_N^2)} = \frac{hc}{\lambda}.$$

Подставляя $\lambda = 380 \text{ нм}$, получаем $N = 2.95$, а при $\lambda = 780 \text{ нм}$ $N = 7.09$. Таким образом, $2.95 < N < 7.09$; то есть переход в первое возбужденное состояние будет попадать в видимую область для молекул **Y(N)**, содержащих от трех до семи циклов.

(0.2 балла за параметры зависимости r_N , по 0.4 балла за расчет для каждой длины волны, всего **1 балл**)

I-6.5 Протеиногенная аминокислота, содержащая селен – селеноцистеин (см. список в разделе справочной информации), она может быть **Z2** или **Z3**. Массовая доля селена в селеноцистеине составляет $\omega_{\text{Se}} = 46.99\%$. Следовательно, во второй аминокислоте массовая доля селена может составлять $\omega_{\text{Se}} = 46.99 - 6.72 = 40.27\%$ или $\omega_{\text{Se}} = 46.99 + 6.72 = 53.71\%$. Вероятно, в аминокислоту входит один атом селена, тогда масса второй аминокислоты может составлять 196.10 г/моль или 147.03 г/моль . Очевидно, что эта аминокислота содержит селен, а также общий для всех аминокислот фрагмент $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$, поэтому масса аминокислоты не может быть меньше 153.03 г/моль . Следовательно, масса 147.03 г/моль не подходит. Масса остальных фрагментов аминокислоты составляет $196.10 - 153.03 = 43.07 \text{ г/моль}$, что соответствует трем углеродам и семи водородом. Единственная аминокислота, которая содержит в боковой цепи три углерода, а также кислород или серу, которые могут быть заменены на селен – метионин (структурная схожесть метионина и селенометионина приводит к ошибочному включению остатков последнего в растущую полипептидную цепь). Следовательно, вторая аминокислота в паре **Z2** и **Z3** – это селенометионин. На схеме биосинтеза **Z2** не происходит метилирования и деметилирования, кроме того,

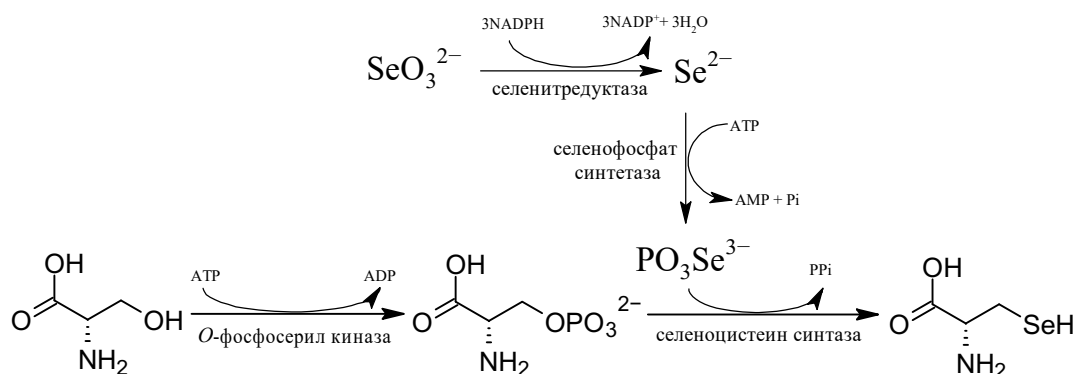
59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 14/18

нет ни одной стадии, где удаляют серу. Следовательно, **Z2** – это селеноцистеин, который получают из **Z1** – серина, а **Z3** – селенометионин.

(по 0.75 балла за соединение, всего **2.25 балла**)

I-6.6 Соединение **C** – Na_2SeO_3 . Его восстанавливают тремя эквивалентами NADPH, следовательно, селен получает шесть электронов и переходит в Se^{2-} (**V**). На следующей стадии АТФ переходит в АМР и фосфат. Еще один фосфор, очевидно, прореагировал с селеном, при этом образовался селенофосфат $\text{PO}_3\text{Se}^{3-}$ (**W**).

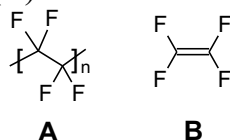
Аналогично, при образовании **U** АТФ теряет один фосфор, следовательно, он присоединился к серину и получился фосфосерин (**U**). Описанные процессы представлены на схеме ниже.



(по 0.25 балла за соединения **U**, **V**, **W**, всего **0.75 балла**)

Задача I-7 (автор Трушков И.В.)

I-7.1 Из условия задачи легко догадаться, что полимер **A**, применяемый как покрытие –тефлон (название ИЮПАК – поли(тетрафторэтилен)), образовавшийся при полимеризации тетрафторэтилена (**B**).



(по 0.5 балла за две структурные формулы; всего **1 балл**)

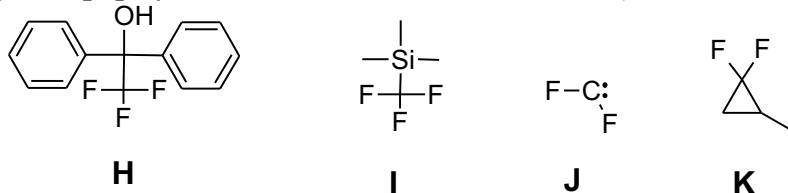
I-7.2 Разложение тетрафторэтилена с образованием простого вещества формально может приводить к образованию либо углерода, либо фтора. Однако фтор – самый активный элемент, который взаимодействует с ненасыщенными соединениями и даже с углеводородами, поэтому его образование при разложении тетрафторэтилена является невероятным. Таким образом, **D** – углерод. **C** содержит только углерод и фтор, причем содержание углерода в нем меньше, чем в C_2F_4 . Взрывное разложение не может приводить к образованию соединений с большей молекулярной массой по сравнению с разлагающимся соединением. Следовательно, **C** – тетрафторметан, CF_4 .

Промышленное получение тетрафторэтилена **B** основано на реакции хлороформа с HF (**E**), включающей замещение хлора на фтор. Очевидно, введение только одного атома фтора не позволит получить тетрафторэтилен пиролизом соединения CHFCl_2 . Следовательно, соединения **F** и **G** – CHF_3 и CHF_2Cl . Образование тетрафторэтилена при пиролизе CHF_3 сопровождается отщеплением HF . Значит, **G** – CHF_3 , а **F** – CHF_2Cl . (структурные формулы **C**, **E–G** – по 0.5 балла; всего **2 балла**).

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 15/18

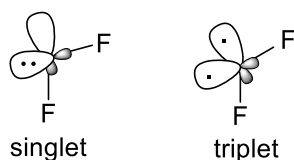
I-7.3 Депротонирование **G** дает анион CF_3^- , который выступает в качестве нуклеофила по отношению к присутствующим в реакционной среде электрофильным частицам. При атаке на бензофенон образуется продукт нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, после нейтрализации будет получен спирт, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{CF}_3$ (**H**). При взаимодействии с триметилхлорсиланом будет протекать реакция нуклеофильного замещения хлора на группу CF_3 с образованием $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ (**I**), известного как реагент Рупперта–Пракаша. Когда трифторметильный анион пытаются генерировать в виде литиевого или магниевого производного, происходит легкое отщепление галогенида соответствующего металла с образованием дифторкарбена, CF_2 (**J**), реакция которого с алкенами дает в качестве основного или единственного продукта соответствующий циклопропан.

(четыре структурные формулы по 0.5 балла, всего **2 балла**)

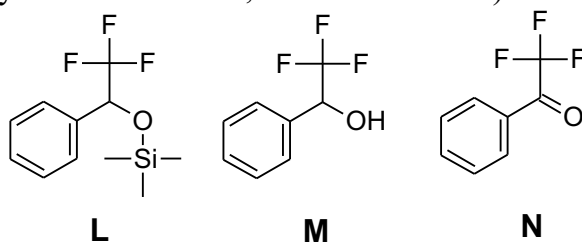


I-7.4 Независимо от ответа на предыдущий вопрос, из-за упоминания двух форм и одного валентного угла для каждой можно прийти к выводу, что **J** – карбен, а именно дифторкарбен. Известно, что для дифторкарбена синглетная форма стабильнее. Синглетная форма (одна орбиталь содержит два электрона, другая орбиталь пустая) имеет валентный угол примерно 105° ; триплетная форма (обе орбитали содержат по одному электрону с одинаковым спином) имеет валентный угол примерно 120° .

(синглетная и триплетная формы дифторкарбена по 0.5 балла, выбор более стабильной формы 0.5 балла, правильный выбор валентного угла – две формы по 0.25 балла; всего **2 балла**).

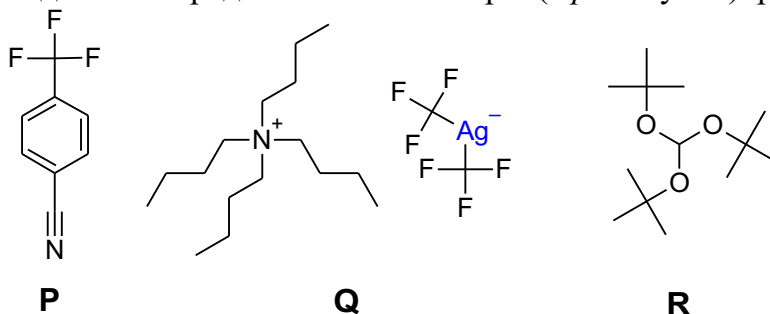


I-7.5 При действии фторида тетрабутиламмония реагент Рупперта–Пракаша (**I**) превращается в трифторметильный анион (его тетрабутиламмониевую соль). Как уже обсуждалось выше, он способен выступать в качестве нуклеофила. При взаимодействии с бензальдегидом образуется соответствующий алкоголят, который реагирует с триметилсилилфторидом с образованием силилового эфира, $\text{PhCH}(\text{OSiMe}_3)\text{CF}_3$. При обработке этого соединения разбавленной кислотой происходит удаление силильной группы и образуется вторичный спирт $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CF}_3$. Этот спирт получается также восстановлением соответствующего кетона боргидридом натрия, а этот кетон образуется при атаке трифторметильного аниона на метилбензоат. (три структурные формулы по 0.5 балла; всего **1.5 балла**).



59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 16/18

I-7.6 Для начала определим молекулярную массу **Q**. Оно содержит 22.09% серебра, значит, $M(\mathbf{Q}) = 107.87 / 0.2209 = 488.3 n_{\text{Ag}}$. Если **Q** содержит один атом серебра, на остальные атомы приходится $488.3 - 107.87 = 380.43$ г/моль. **Q** является солью. Учитывая условие задачи, можно предположить, что катионом в этой соли является тетрабутиламмоний, масса которого равна 242.47 г/моль. Таким образом, на остальные атомы приходится 138 г/моль. Поскольку **Q** было получено из фтороформа, можно предположить, что оно содержит фрагмент CF_3 (69 г/моль). Тогда можно сделать вывод, что **Q** содержит тетрабутиламмониевый катион, катион серебра и два трифторметильных аниона. Учитывая его солевую структуру, можно записать его формулу как $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]$. Его реакция с тетрафторборатом 4-цианофенилдиазония дает тот же продукт **P**, который образовывался из 4-бромобензонитрила. Этим продуктом является 4-(трифторметил)бензонитрил, $4\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$. При взаимодействии фтороформа с *трет*-бутилатом натрия образуется продукт, содержащий три типа атомов углерода и два типа атомов водорода. В *трет*-бутильной группе один тип атомов водорода и два типа атомов углерода. Можно предположить, что соединение **R** образуется при замещении одного или нескольких атомов фтора на *трет*-бутоксильную группу. Из массовой доли углерода приходим к выводу, что это соединение представляет собой трис(*трет*-бутил)ортоформат.



(три структурные формулы по 0.5 балла; всего **1.5 балла**).

Задача I-8 (автор Гарифуллин Б.Н.)

I-8.1 Запишем основное уравнение фармакокинетики первого порядка применительно к нашему случаю:

$$\ln \frac{0.1N_0}{N_0} = -\lambda t = -\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t$$

Решая относительно t , получаем значение времени, равное 33 дням.

(всего **0.75 балла**)

I-8.2 Заметим, что соотношение плотностей газообразных продуктов эквивалентно соотношению их молярных масс. Также обратим внимание на то, что два продукта ферментативной реакции в виде своих молярных масс являются членами арифметической прогрессии. Тогда приняв шаг прогрессии за d , а молярную массу **B3** за M , можем записать уравнение:

$$\frac{M + 2d}{M} = 1.12$$

Упрощая, получаем $M = 16.7d$. Округлив значения молярных масс с целью получения арифметической прогрессии, построенной из натуральных чисел, можно составить таблицу ($d \leq 2$, так как мы имеем дело с газообразными веществами):

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 17/18

d	$M(\mathbf{B1})$	$M(\mathbf{B2})$	$M(\mathbf{B3})$	$M(\mathbf{Z})$	$M(\mathbf{X})$	$M(\mathbf{A})$
1	44	19	17	18	20	60
2	85.5	37	33	35	39	116.5

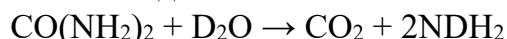
С учетом того, что в задаче описан биохимический (ферментативный) процесс, **B1** – CO₂, **B3** – NH₃, а соединение **A** соответствует мочеvine (т.е. выбираем шаг прогрессии, равный единице).

Исходя из предполагаемого набора реагентов и продуктов, перед нами гидролиз мочевины.

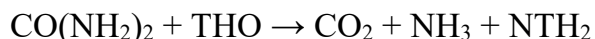
Единственное объяснение возникающих расхождений с привычной реакцией, а именно молярная масса воды, равная 20 г/моль, и наличие трех продуктов гидролиза вместо двух – необычный изотопный состав воды.

Меченую стабильным изотопом кислорода ¹⁸O воду исключаем по молярной массе углекислого газа.

Тогда **X** содержит тяжелые изотопы водорода и должно иметь одну из двух формул – D₂O или THO. Однако в случае дейтерированной воды в реакции гидролиза мочевины не может образовываться три продукта реакции в эквимольном соотношении: во-первых, процессами изотопного обмена можно пренебречь ввиду крайне высокой скорости ферментативного процесса, а во-вторых, механизм гидролиза мочевины тяжелой водой (с промежуточным образованием карбаминовой кислоты) подразумевает образование только одного изотополога аммиака:



Отсюда **X** – тритий-протиевая вода THO, которая при взаимодействии с карбамидом в присутствии уреазы дает эквимольную смесь углекислого газа, аммиака и его меченого тритием изотополога:



Заметим, что измерять содержание D₂O в источниках питьевой воды нет никакого резона, так как нет никаких природных или антропогенных механизмов значимого изменения пропорции изотопологов воды. В то же время техногенная тритиевая вода может присутствовать в поверхностных водоемах около предприятий ядерно-топливного цикла, что приводит к их радиоактивному загрязнению (содержание THO оценивается косвенно по активности самого трития).

Схожее с **X** по химическим свойствам вещество **Z**, имеющее молярную массу 18 г/моль, является обычной водой H₂O, интоксикация которой при избыточном употреблении хорошо описана.

Соединение **Y** обладает выраженной токсичностью, значит, оно должно содержать тритий, так как широко представленные на нашей планете тяжелая вода D₂O или ее изотопмер HDO – ожидаемо малотоксичные соединения ввиду значительного присутствия в питьевой воде и отсутствия радиоактивности. Тогда на роль **Y** претендуют как тритиевая вода T₂O, так и тритий-дейтериевая вода TDO, различия между которыми мы, исходя из условия, сделать не можем (для **Y** будут приниматься изотопологи воды, содержащие тритий и вторичные стабильные изотопы кислорода – ¹⁷O или ¹⁸O).

X	Y	Z	B1	B2	B3	A
THO	T ₂ O или TDO	H ₂ O	CO ₂	NTH ₂	NH ₃	CO(NH ₂) ₂

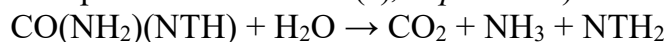
59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
I теоретический тур	Решения	стр. 18/18

(по 0.75 балла за молекулярные формулы **X**, **Z**, **A**, **B1–B3**, по 0.5 балла за две возможные формулы **Y**; всего **5.5 баллов**)

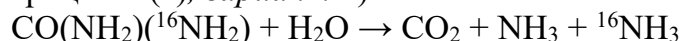
I-8.3 Тритий-протиевая вода ожидаемо смешивается с обычной водой в любом соотношении.

(всего **0.75 балла**)

I-8.4 Наиболее простая модификация расшифрованной выше реакции – использование в эксперименте меченой тритием мочевины (а), *вариант 1*):

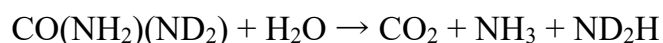


Теоретически можно предположить использование меченой изотопом ^{16}N мочевины в рамках следующего процесса (а), *вариант 2*):

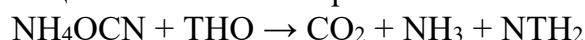


В то же время данный изотоп азота – крайне нестабильный (период полураспада ≈ 7 с), что воспрепятствует проведению эксперимента, подобного описанному в условии. Однако знать периоды полураспада изотопов азота участник не обязан, поэтому данный ответ также принимается в качестве верного.

Также можно предложить использование мочевины, меченой дейтерием (случай (а), *вариант 3*):

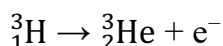


При разборе случая б) необходимо заметить, что если мы выбираем один реагент из пары $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{TNO}$, то другой обязан быть изомером оставшегося. Понятно, что необходимо рассмотреть изомеры мочевины. Изоцианат аммония крайне неустойчив, поэтому б) – это гидролиз цианата аммония при небольшом нагревании (60°C):

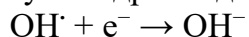


(по 1 баллу за а) и б); всего **2 балла**)

I-8.5 Коррозия металлов при их длительном контакте с тритий-протиевой водой обусловлена процессом радиолиза воды, который запускается радиоактивным распадом трития (последний содержит избыточное количество нейтронов и поэтому претерпевает β^- -распад):



Далее происходят реакции образования неустойчивых ионов воды (H_2O^+ и H_2O^-), их распада с образованием в том числе гидроксильного радикала, который, взаимодействуя с электроном, образует гидроксид-ион:



Повышение pH раствора обуславливает коррозию алюминия как амфотерного металла. Заметим, что D_2O , как и обычную воду, можно длительно хранить в алюминиевой таре без каких-либо последствий.

(всего **1 балл**)