

НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача II-1 (автор Гарифуллин Б.Н.)

II-1.1 Пять π -связей можно разнести на три небольшие молекулы тремя способами: $3 + 1 + 1$ (a), $3 + 2 + 0$ (b) или $2 + 2 + 1$ (c). Однако даже винилацетилен (три π -связи) имеет молекулярную массу сильно больше диапазона, заявленного в условии, поэтому в рассмотрении остается только вариант c. По две π -связи содержат ацетилен $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ и циановодород $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ с $M_r \leq 30$ а.е.м. (N_2 и CO образованы двумя атомами каждый, что не соответствует определению ПМ), тогда на третье соединение набора приходится одна π -связь и четыре атома. Под данные критерии формально подходят формальдегид H_2CO и диимид N_2H_2 (устойчивый в условиях протопланетного облака), каждый из которых принимается в качестве верного ответа.

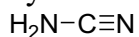
Запомним, какие функциональные группы могут входить в пребиотические молекулы. (по 0.5 балла за молекулярную формулу; всего **1.5 балла**)

II-1.2 Молекулярная формула цитозина – $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$. Так как на схеме представлены уравнения реакций, то можно легко найти сумму атомов в молекулах **X1** и **Y1**, подведя баланс по молекулам воды: $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3$.

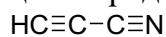
Обратим внимание, что обе ПМ относятся к категории простых, а значит, содержат не более пяти атомов углерода. Формула $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3$ подразумевает общее количество атомов, равное 10 ($4 + 3 + 3$), а значит, чтобы выполнялось условие, молекулы **X1** и **Y1** должны быть образованы ровно пятью атомами каждая (комбинации $6 + 4$, $7 + 3$ или $8 + 2$ невозможны, так как тогда одно из веществ будет попадать в категорию сложных ПМ). Также заметим, что с химической точки зрения в неионизированных молекулах четное число атомов азота должно сопровождаться четным числом атомов водорода, а нечетное – нечетным. Таким образом, возможны два набора молекулярных формул: $\text{CN}_2\text{H}_2 + \text{C}_3\text{NH}$ (1) и $\text{CN}_3\text{H} + \text{C}_3\text{H}_2$ (2). Здесь надо понимать, что молекулы, находящиеся в межзвездном газе, ничем не отличаются от земных собратьев и должны быть устойчивы к изомеризации и распаду (правда, при температуре, равной ~ 3 К). На основании этого исключаем вариант (2), который предполагает наличие, например, такой циклической структуры, содержащей *sp*-гибридизированный атом углерода:



Беря за основу первый набор молекул, нетрудно увидеть, что обе они должны содержать нитрильную группу и иметь следующий порядок связей между атомами:

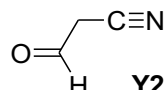
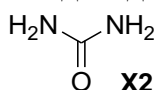


X1

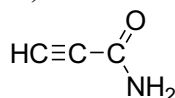


Y1

С учетом структуры самого цитозина формулы интермедиатов **X2** и **Y2** находятся однозначно (правильному соотнесению способствует сопоставление молекулярных масс карбамида и цианоацетальдегида):

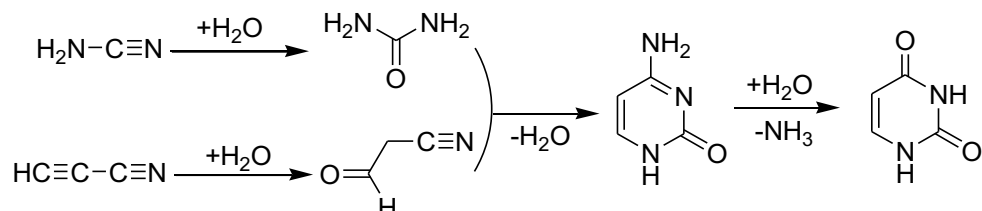


Заметим, что альтернативный продукт взаимодействия **Y1** с водой (по аналогии с синтезом карбамида) также может быть непосредственным предшественником цитозина (принимается как вариант **Y2**).



(по 1 баллу за молекулярную формулу; всего **4 балла**)

II-1.3 Исходя из посыла задачи, наиболее простой способ синтеза урацила из цианамиды, цианоацетилена и воды – промежуточное получение цитозина с последующим его гидролизом (еще один эквивалент воды!) до требуемого азотистого основания:



Реакция гидролиза цитозина с образованием урацила позже была поставлена живой материей на поток при эволюционном появлении соответствующего фермента – цитозиндезаминазы.

Обратите внимание, что при должном понимании ответ на вопрос можно получить без расшифровки структур стартовой схемы.

(всего **1 балл**)

II-1.4 В соответствии с уравнением реакции сумма молярных масс **Z1** и **Z2** равна молярной массе рибозы ($M_r = 150$). Тогда можно записать следующее математическое уравнение (не забываем, что мы оперируем натуральными числами):

$$a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_n \cdot k + a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_n \cdot m = 150$$

$$a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_n \cdot (k + m) = 2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 5$$

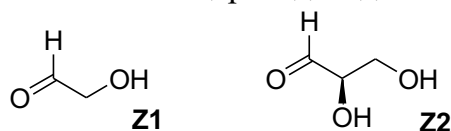
Хорошо видно, что $k + m = 5$, так как однозначными простыми множителями выступают числа 2, 3, 5 и 7, но только 5 и 7 можно представить как сумму двух других (здесь мы применили основную теорему арифметики).

Молярные массы **Z1** и **Z2** равны 60 и 90 г/моль, соответственно ($k = 2$, $m = 3$).

(всего **1.5 балла**)

II-1.5 Исходя из формулы рибозы ($C_5H_{10}O_5$) можно однозначно установить молекулярные формулы пребиотических молекул: $C_2H_4O_2$ (**Z1**) и $C_3H_6O_3$ (**Z2**). Иных формул для полученных ранее молярных масс и элементного состава предложить невозможно (заметим, что обе молекулы содержат более шести атомов каждая, соответствуя определению сложности, принятому в астробиологии).

С учетом идентичности функциональных групп – альдегидная и гидроксильные, структуры ациклических ПМ – диозы и триозы – устанавливаются однозначно, при этом *D*-рибоза, исходя из механизма синтеза пентозы (альдольная конденсация), должна образовываться именно из *D*-глицеральдегида:



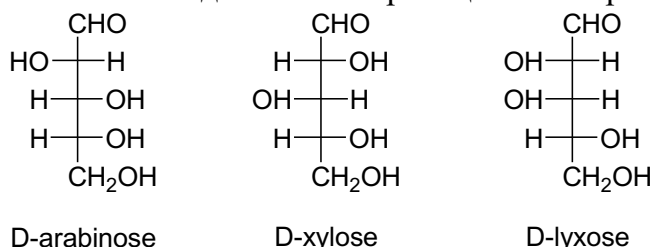
Гликоальдегид (**Z1**) и глицеральдегид (**Z2**) были обнаружены в молекулярных облаках, из которых формируются новые планетные системы, что является косвенным доказательством существования этих соединений на ранней Земле.

(по 0.75 балла за структурную формулу; всего **1.5 балла**; –0.25 балла штраф за некорректную стереоизомерию)

II-1.6 Заметим, что количество стереоцентров в любой альдопентозе равно трем, означая наличие восьми (2^3) возможных стереоизомеров. Именно такое количество соединений собственно бы и образовалось, если в реакцию ввести рацемическую смесь

двух стереоизомеров глицеральдегида (надо понимать, что в молекулярных облаках в космосе должны присутствовать оба изомера примерно в равном количестве).

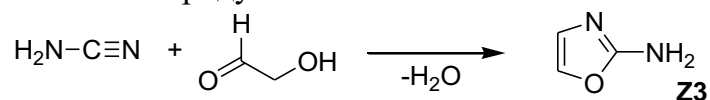
Но количество полученных изомеров ровно в два раза меньше, так как в разобранный эксперименте один из атомов углерода пентозы имеет заранее predetermined конфигурацию (еще раз проанализируйте процесс альдольной конденсации!). Структуры трех оставшихся D-альдопентоз в проекции Фишера представлены ниже:



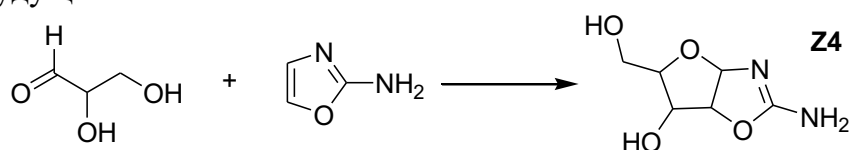
При этом разобранный нами механизм образования различных пентоз не подразумевает стереоселективности (особенно в условиях зарождающейся планеты), что означает отсутствие препятствий к наличию всех восьми стереоизомеров в живой природе, хотя и с разной степенью вовлеченности в биохимические процессы за счет сложных, не всегда понятных процессов химической эволюции.

(по 0.5 балла за каждую структуру моносахарида в любой проекции, 1 балл за выбор наличия веществ; всего **2.5 балла**)

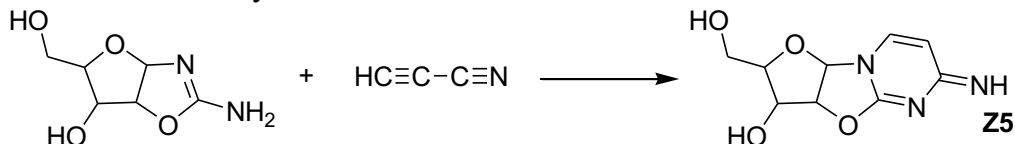
II-1.7 В реакции цианамид и гликоальдегида по аналогии с реакцией синтеза цитозина образуется моноциклический продукт – 2-аминооксазол:



Z3 должно прореагировать с глицеральдегидом с образованием бициклического продукта с не менее чем тремя гетероатомами. При этом, так как оба компонента для классического синтеза рибозы уже задействованы, должен сформироваться прообраз остатка углеводной части (содержащий четыре атома кислорода), связанный с фрагментом будущего азотистого основания:



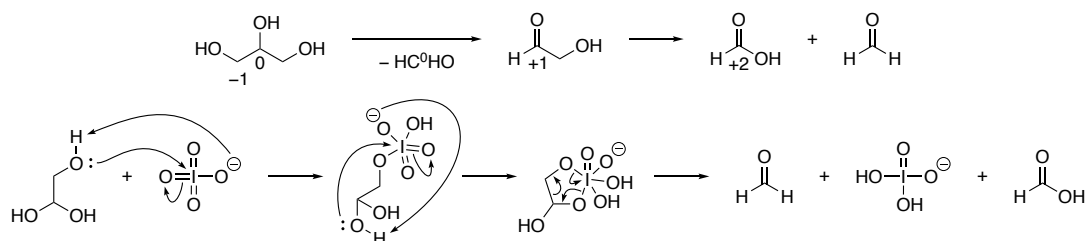
Z5 – трициклическое соединение с не менее чем четырьмя гетероатомами, которое уже должно содержать пиримидиновый фрагмент с заданной позицией экзоциклических групп цитозина, так как последняя стадия синтеза – формально присоединение фосфата к углеводной части молекулы:



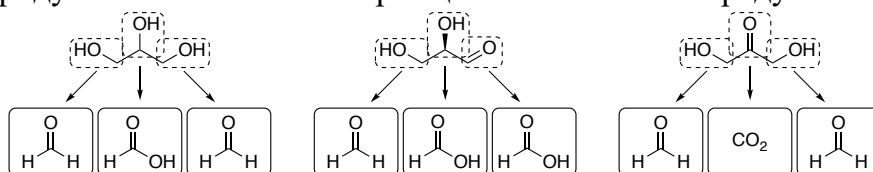
(по 1 баллу за структуры **Z3–Z5**; всего **3 балла**)

Задача II-2 (авторы Гришин Д.А., Ожималов И.Д.)

II-2.1 Из приведенного в условии механизма расщепления этиленгликоля можно сделать вывод, что фрагменты, содержащие первичные спиртовые группы, будут давать формальдегид в результате реакции Малапрада. Такая реакция окисления С–С связи эквимольным количеством метапериодата носит двухэлектронный характер (каждый углерод расщепляющейся связи повышает свою степень окисления на единицу). Если при расщеплении более сложного полиола образуются карбонильные соединения, то они могут подвергнуться дальнейшему расщеплению в избытке метапериодата. Такая реакция протекает, так как в водном растворе альдегиды и кетоны могут превратиться в геминальные диолы и расщепиться по Малапраду согласно следующей схеме:



Таким образом, глицерин, D-глицеральдегид и дигидроксиацетон будут давать следующие продукты окислительного расщепления по Малапраду:



(0.5 балла за 3 верных продукта окислительного расщепления, которые соответствуют выделенным фрагментам исходного субстрата; два верных продукта – 0.25 балла; меньше – 0 баллов; всего **1.5 балла**)

II-2.2 D подверглось частичному окислительному расщеплению вицинальных диолов, в процессе которого спиртовые группы трансформируются в альдегидные группы, а карбонильные группы – в карбоксильные. Заметим, что попарное комбинирование продуктов реакции в каждом случае однозначно с точки зрения получения единственного фрагмента (без стереоизомерии) – разрушаемая С–С связь мысленно восстанавливается только одним способом из-за неэквивалентности концевых групп молекул. Комбинирование по кето-группе невозможно, исходя из условия о неразветвленности **D**.

Общее количество комбинаций продуктов может быть вычислено с помощью формулы $C_k^n = \frac{n!}{k!(n-k)!}$, где n – количество элементов группы, k – количество элементов в комбинации:

$$C_2^6 = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

Однозначность получаемой химической структуры (фрагмента) говорит о том, что порядок выбора элементов в подмножество не важен; другими словами, не важно присоединяем ли мы мысленно продукт 1 к продукту 2 или наоборот.

Диол, расщепляющийся на два альдегида, может иметь любую конфигурацию хиральных центров, а значит для каждой комбинации продуктов есть 4 фрагмента. Во

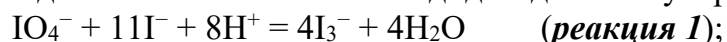
59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 5/44

фрагменте, получаемом комбинацией продуктов, один из которых содержит карбоксильную группу, присутствует только один хиральный центр, а значит, количество вариантов фрагментов будет 2 (таких комбинаций 5 из 15). Отсюда общее количество вариантов фрагментов соединения **D** будет $10 \cdot 4 + 5 \cdot 2 = 50$.

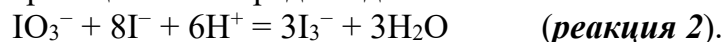
(1.5 балла за количество теоретически возможных неразветвленных фрагментов **D**; всего **1.5 балла**)

II-2.3 В результате полного окислительного расщепления **C** избытком метапериодата натрия образуется смесь муравьиной кислоты и формальдегида, а также иодат натрия. При добавлении к полученной смеси избытка сернокислого раствора иодида калия протекают следующие реакции:

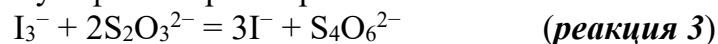
– избыток метапериодата восстанавливается иодидом до молекулярного иода



– образовавшийся в реакции Малапрада иодат восстанавливается иодидом



Окисление иода тиосульфатом при титровании:



Допускаются варианты написания реакций с I_2 вместо I_3^- и с H_2IO_4^- вместо IO_3^- .

(по 0.5 балла за каждое уравнение реакции; всего **1.5 балла**)

II-2.4 Количество тиосульфата, пошедшего на титрование, равно:

$$n = \frac{14.0}{1000} \text{ л} \cdot \left(0.0500 \frac{\text{моль}}{\text{л}}\right) = 7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Значит, количество образовавшегося в растворе комплекса молекулярного иода, в соответствии с уравнением *реакции 3*, равно $3.5 \cdot 10^{-4}$ моль. Исходное количество метапериодата натрия, добавленного к **C**, равно:

$$n = \frac{0.2139 \text{ г}}{213.89 \text{ г/моль}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Пусть количество метапериодата натрия, вступившего в реакцию полного окислительного расщепления **C**, равно x моль. Тогда количество оставшегося после реакции метапериодата равно $(1 \cdot 10^{-3} - x)$ моль, а в аликвоте – $0.1 \cdot (1 \cdot 10^{-3} - x)$ моль. Количество образовавшегося иодата равно x моль, в аликвоте – $0.1x$ моль.

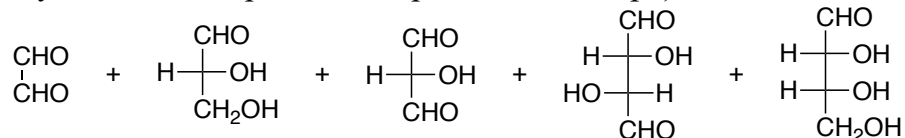
В соответствии с уравнением *реакции 1*, количество образующегося I_3^- в данной реакции равно $0.4 \cdot (1 \cdot 10^{-3} - x)$ моль. В соответствии с уравнением *реакции 2*, количество образующегося I_3^- в данной реакции равно $0.3x$ моль. Тогда суммарное количество I_3^- равно $4 \cdot 10^{-4} - 0.1x$ моль. Зная из результатов титрования, что количество образовавшегося молекулярного иода равно $3.5 \cdot 10^{-4}$ моль, вычисляем количество метапериодата, вступившего в реакцию: $x = 5 \cdot 10^{-4}$ моль.

Количества вещества **C** и метапериодата соотносятся как $1 \cdot 10^{-4} : 5 \cdot 10^{-4} = 1 : 5$. Зная, что метапериодат расщепляет одну связь C–C, логично предположить, что таких связей в веществе **C** было пять, а значит атомов углерода в молекуле **C** было шесть. Так как **C** и **D** являются изомерными соединениями, в **D** также шесть атомов углерода.

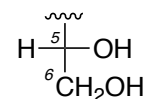
(по 0.25 балла за количество тиосульфата, пошедшего на титрование, количество комплекса молекулярного иода, исходное количество метапериодата натрия, добавленного к **C**, количество атомов углерода в **C** и **D**, 1.25 балла за количество метапериодата, вступившего в реакцию; всего **2.5 балла**)

II-2.5 Анализируя структуры представленных продуктов частичного расщепления **C**, можно предположить, что **C** – альдогексоза. Аналогично среди продуктов расщепления **D** присутствуют кетоны, а значит **D** – кетогексоза.

При частичном окислении **C** по Малапраду, исходя из условия, образуются следующие продукты (для удобства изображены в проекции Фишера):

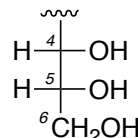


Первый по счету, глиоксаль, не несет информации о расположении заместителей у хиральных центров в **C**. Второй по счету, D-глицеральдегид, имеет в своем составе фрагмент CH₂OH, который является C6-участком молекулы вещества **C**. Значит структурную формулу в виде проекции Фишера **C** можно изобразить следующим образом (рисунок справа).

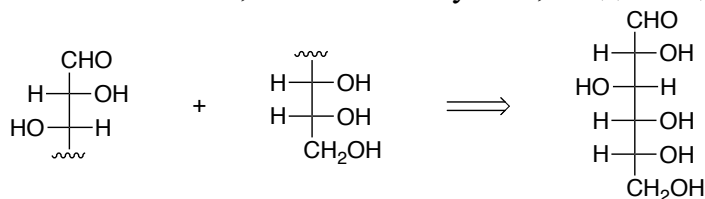


Третий по счету продукт мог образоваться либо из C1–C3 фрагмента альдогексозы, либо же из внутреннего фрагмента, а потому информации о расположении заместителей в пространстве у хирального атома углерода в **C** он не несет.

Пятый по счету продукт – D-эритроза. Аналогично рассуждениям относительно D-глицеральдегида можно понять, что фрагмент эритрозы образовался из терминального C2–C4 участка. Конфигурация C3 атома эритрозы совпадает с конфигурацией C2 атома в D-глицеральдегиде. Следовательно, структурную формулу в виде проекции Фишера **C** можно изобразить следующим образом (рисунок справа).

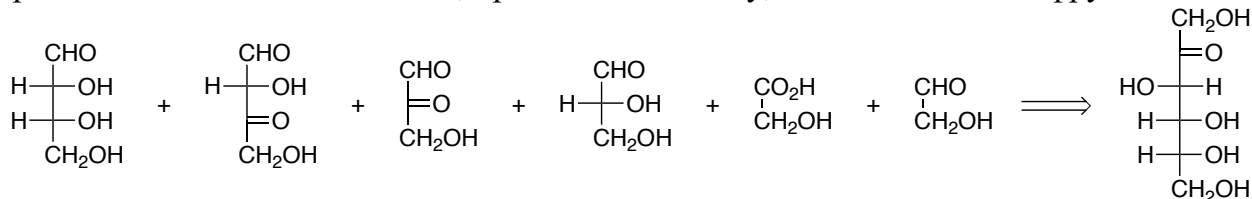


Анализируя структурную формулу четвертого по счету продукта, (2R,3R)-2,3-дигидроксисукциналдегида, можно предположить два случая: 1) углеродный скелет этого продукта соответствует C2–C5 части исходной гексозы; 2) одна из альдегидных групп присутствовала в исходной молекуле, что соответствует C1–C4 части. Первый вариант не подходит, так как конфигурация C3 атома углерода дигидроксисукциналдегида не соответствует полученной конфигурации C4 атома углерода исходной гексозы. Значит, **C** можно получить, соединив два фрагмента:



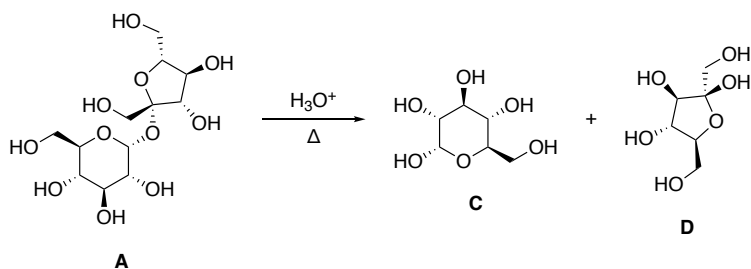
Таким образом мы приходим к тому, что **C** является D-глюкозой.

Применив аналогичный подход, приходим к выводу, что **D** является D-фруктозой.



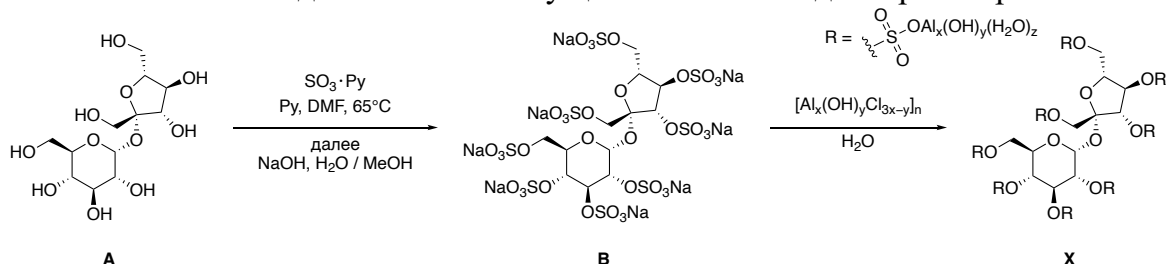
В условии сказано, что **A** в растворе существует в виде одного оптического изомера, в результате полного кислотного гидролиза которого образуются изомерные соединения **C** и **D** в эквимольном соотношении. Значит, вещества **C** и **D** соединены через гликозидную связь, в образовании которой участвуют сразу два аномерных центра, что делает невозможным процесс мутаротации. Это позволяет утверждать, что **A** является

сахарозой. Также сахароза действительно получается в промышленности из растительного сырья. Схема полного кислотного гидролиза сахарозы:



(по 1 баллу за верные структуры **A**, **C**, **D**; всего **3 балла**)

II-2.6 Исходным веществом в синтезе является сахароза. На первой стадии при действии комплекса SO_3 с пиридином происходит сульфирование всех гидроксильных групп сахарозы с последующей нейтрализацией кислотных групп. Обработка образовавшегося октасульфата сахарозы полигидроксидом алюминия приводит к образованию алюминиевых солей октасульфата сахарозы. Исходя из указания на способность сукральфата повышать pH путем нейтрализации соляной кислоты желудочного сока, можем предположить наличие в нем основных групп. В соответствии с приведенным в условии задачи синтезом сукральфата единственным подходящим вариантом будут гидроксильные группы. Также можно предположить наличие во внутренней координационной сфере алюминия молекул воды ввиду того, что заключительная стадия синтеза **X** осуществляется в водном растворе.



Для дальнейшего определения формулы препарата необходимо установить количественный состав, в частности соотношение количеств сульфатных групп, алюминия и гидроксид-анионов.

Вычислим количество алюминия в одном моле **X**. После растворения **X** в желудочном соке весь алюминий находился в форме Al^{3+} . Далее после титрования раствором KOH и повышения pH до 4.00, наблюдается выпадение осадка, при сжигании которого образуется 1.327 г оксида алюминия. Тогда количество осажденного алюминия составит:

$$n(\text{Al})_{\text{precip}} = 2 \frac{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 2 \cdot \frac{1.327}{101.95} = 2.603 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

Однако, при pH = 4 часть алюминия могла остаться в растворе в форме Al^{3+} . Для ее вычисления используем ПР.

$$\text{ПР} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \rightarrow [\text{Al}^{3+}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{2 \cdot 10^{-33}}{(10^{-10})^3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Общее количество алюминия:

$$n(\text{Al}) = n(\text{Al})_{\text{precip}} + [\text{Al}^{3+}] \cdot V_{\text{solution}} = 2.603 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-3} \cdot (0.973 + 0.0132) = 2.800 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

Тогда количество алюминия в структуре **X** составляет:

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 8/44

$$\frac{n(\text{Al}^{3+})}{n_{\text{X}}} = \frac{2.800 \cdot 10^{-2}}{1.7505 \cdot 10^{-3}} = 16$$

(по 0.25 балла за количество осажженного алюминия, значение равновесной концентрации катиона алюминия в растворе, суммарное количество алюминия и количество алюминия в структуре **X**; всего **1 балл**)

II-2.7 Анализируя результаты экспериментов с желудочным соком, рассчитаем количество гидроксид-анионов в структуре **X**. Повышение pH от 1.12 до 2.41 происходит за счет нейтрализации соляной кислоты OH-группами. Поскольку pH раствора превышает значение pK_b гидроксида алюминия более чем на 2, можно считать, что весь алюминий находится в форме Al^{3+} , а все гидроксид-анионы израсходовались на нейтрализацию. Тогда:

$$c(\text{OH}^-) = \Delta c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}_1} - 10^{-\text{pH}_2} = 10^{-1.12} - 10^{-2.41} = 0.07197 \text{ М}$$

Общее количество принятого **X** вычисляется следующим образом:

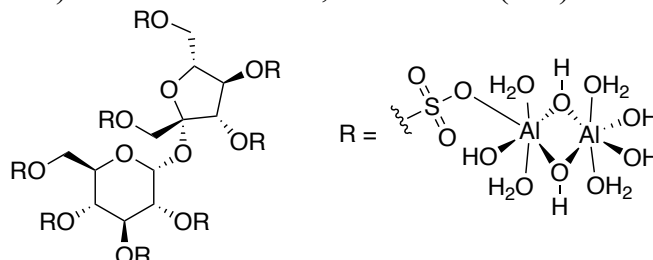
$$n_{\text{X}} = \frac{m_{\text{X}}}{M_{\text{X}}} = \frac{4.660}{2662.04} = 1.7505 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Тогда количество гидроксид-анионов в структуре **X** составляет:

$$\frac{c(\text{OH}^-) \cdot V_{\text{solution}}}{v_{\text{X}}} = \frac{0.07197 \cdot 0.973}{1.7505 \cdot 10^{-3}} = 40$$

(по 0.25 балла за значение $c(\text{OH}^-)$, количество принятого **X** и количество гидроксид-анионов в структуре **X**; всего **0.75 балла**)

II-2.8 Учитывая, что в структуре **X** есть 8 сульфатных групп, которые могут образовывать основные соли алюминия, можем установить соотношение атомов в заместителе R: $\text{SO}_3\text{Al}_2(\text{OH})_5$. Тогда брутто-формула **X** $\text{C}_{12}\text{H}_{54}\text{O}_{75}\text{S}_8\text{Al}_{16}$, а молярная масса 2086 г/моль. Остаток массы приходится на молекулы воды, количество которых составляет: $(2662 - 2086) / 18 = 32$. Значит, R – $\text{SO}_3\text{Al}_2(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а структура **X**:



(1.25 балла за брутто-формулу **X**, по 1 баллу за структуры **X** и **B**; всего **3.25 балла**)

Литература:

- 1) Oates, J. A., Wood, A. J. J., & McCarthy, D. M. (1991). Sucralfate. New England Journal of Medicine, 325(14), 1017–1025. doi:10.1056/nejm199110033251
- 2) Bogatko, S., & Geerlings, P. (2012). Factors influencing Al^{3+} -dimer speciation and stability from density functional theory calculations. Physical Chemistry Chemical Physics, 14(22), 8058. doi:10.1039/c2cp40885f

Задача II-3 (автор Ожималов И.Д.)

– Доктор, что-то я вечно сонная и уставшая. Что делать?

– Вам надо проверить гормоны!

Народная врачебная мудрость

II-3.1 Представленные в условии стероиды являются растворимыми в неполярных растворителях и хорошо ими экстрагируются, поскольку содержат крупный

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 9/44

алифатический остов. Однако наличие функциональных групп, таких, как гидроксильные и карбонильные, снижает растворимость стероидов в неполярных растворителях. Наличие заряженных фрагментов практически полностью препятствует экстракции.

а) В щелочной среде происходит ионизация кислотных групп стероидов. Среди представленных соединений ионизация возможна только при наличии фенольного фрагмента. Следовательно, в щелочных условиях невозможна количественная экстракция неполярным растворителем соединений **D, I, R**.

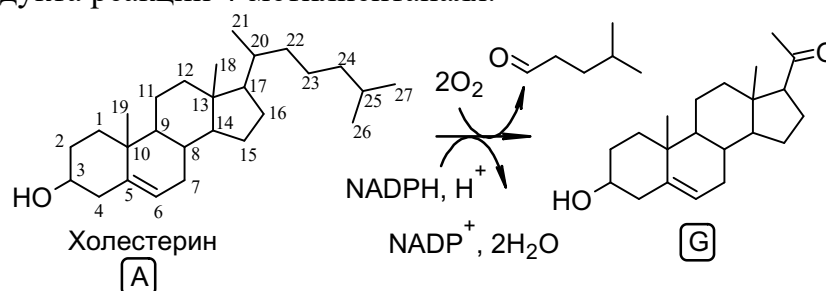
б) Через час после обработки гомогената аммиачным раствором оксида серебра происходит окисление альдегидных групп до карбоксильных. Эта реакция возможна только для соединения **B**. В результате ионизированными оказываются соединения **D, I, R** (феноляты) и **B** (карбоксилат), что говорит об их минимальной способности экстрагироваться в заданных условиях.

(за каждый верное вещество по 0.25 балла; всего **1.75 балла**).

II-3.2 На схеме представлено 18 метаболитов. Минимальное количество реакций, связывающих эти метаболиты в единую схему $18 - 1 = 17$. Согласно условию, общее количество реакций составляет $21 + 1 = 22$. Тогда есть дополнительно $22 - 17 = 5$ реакций, которые связывают представленные метаболиты. Поскольку более чем двумя реакциями один и тот же метаболит образоваться не может (указано в формулировке вопроса), то все 5 «дополнительных» реакций протекают с разными метаболитами. Значит, **5 метаболитов**, являются продуктами двух разных реакций одновременно.

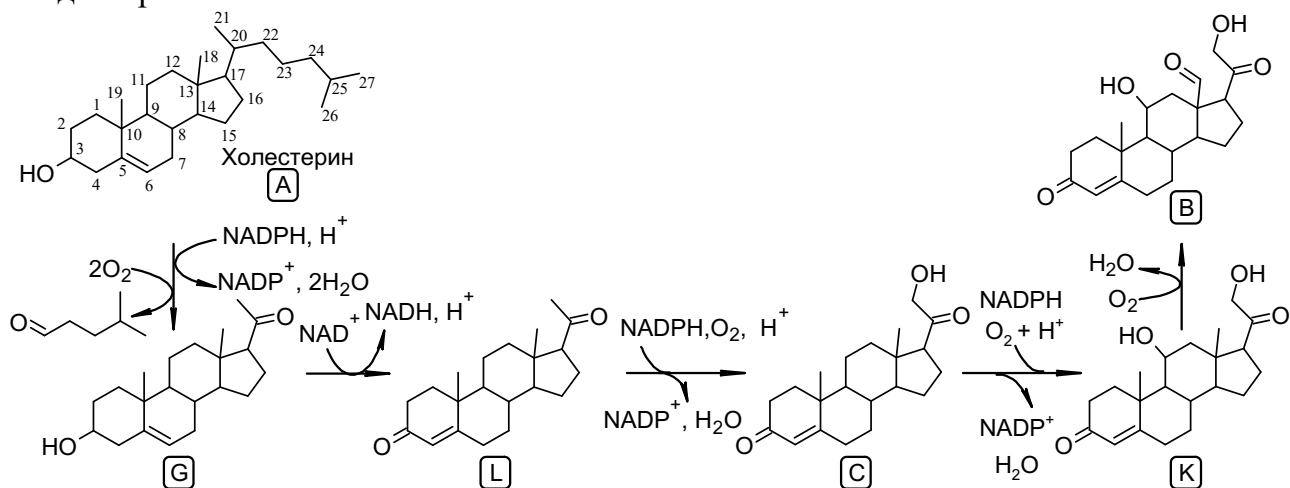
(всего **1 балл**)

II-3.3, II-3.4 Подойти к решению задачи возможно, проанализировав длину углеродного скелета различных метаболитов, выделенных из надпочечника. Молекула холестерина **A** является исходным веществом в стероидогенезе и участвует лишь в одной реакции. Анализируя углеродный скелет других выделенных стероидов, можно догадаться, что на первой стадии происходит расщепление алифатической цепочки холестерина с сохранением C20 и C21 (при расщеплении C–C связи между C17 и C18 невозможно достроить углеродный скелет, поскольку ферменты стероидогенеза являются оксидоредуктазами или гидролазами). Значит, расщепление холестерина приводит к образованию стероидов, содержащих 21 атом углерода. Возможные варианты – метаболиты **B, C, F, G, K, L, M, Q, R**. При проведении расщепления холестерина структура стероидного ядра должна оставаться неизменной (без появления дополнительных гидроксильных групп, что происходит в **F, M, P, Q**; без окисления C3 гидроксильной группы холестерина, что происходит в **B, C, K, L**, окисления C18 метильного заместителя, что происходит в **B**). Тогда единственным подходящим продуктом реакции является вещество **G**. Превращение $A \rightarrow G$ происходит, вероятно, по диоксигеназному механизму с образованием в качестве побочного продукта реакции 4-метилпентанала.

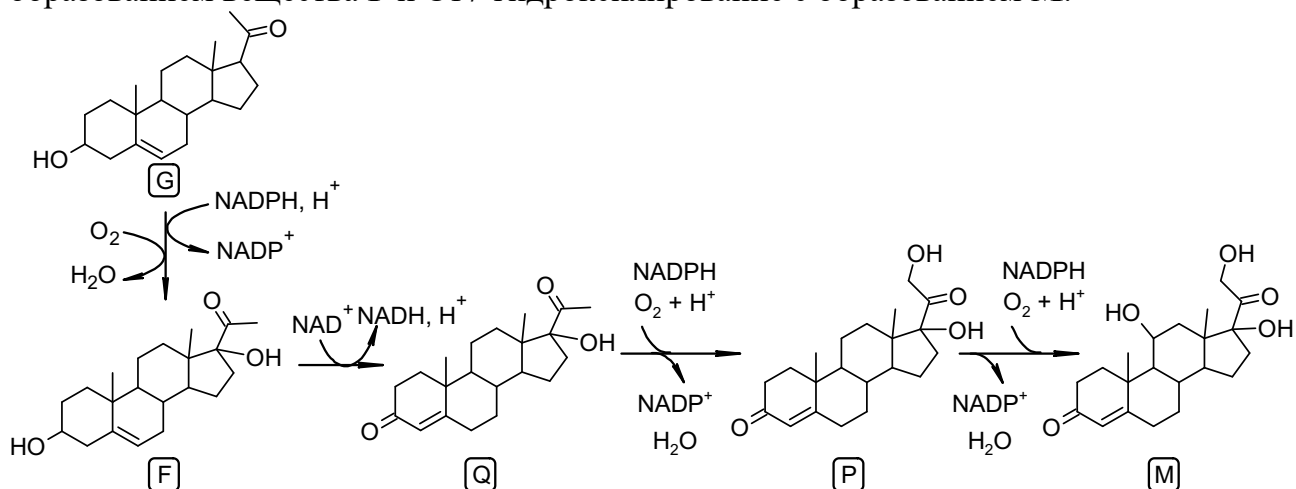


Дальнейший путь стероидогенеза имеет несколько направлений.

Первый вариант – проведение реакции окисления С3-гидроксильной группы с формированием α,β -ненасыщенного кетона при сохранении остальной части стероида. На роль продукта такой реакции подойдет вещество **L**. Реакция будет иметь дегидрогеназный характер. В дальнейшем вещество **L** может быть преобразовано в соединение **C** реакцией С21-гидроксилирования, которая носит монооксигеназный характер (эта реакция является не единственной для вещества **L**). Дальнейшее превращение вещества **C** будет единственным, поскольку 21-гидроксистероиды участвуют лишь в одной реакции согласно условию задачи. Вещество **C** может быть прогидроксилировано в положение 11 с образованием **K**. В дальнейшем вещество **K** в результате оксигеназного окисления С18 превращается в **B** – конечный продукт одной из ветвей стероидогенеза альдостерон. Возможно предположить, что вещество **C** может быть окислено до **P**, однако в таком случае будет невозможно образование альдостерона **B**.



Второй вариант для метаболизма **G** – проведение реакции С17-гидроксилирования с образованием вещества **F**. Дальнейший путь превращений аналогичен вышеописанной цепочке – окисление С3-гидроксила с формированием α,β -ненасыщенного кетона **Q** при сохранении остальной части стероида, далее С21-гидроксилирование с образованием вещества **P** и С17-гидроксилирование с образованием **M**.

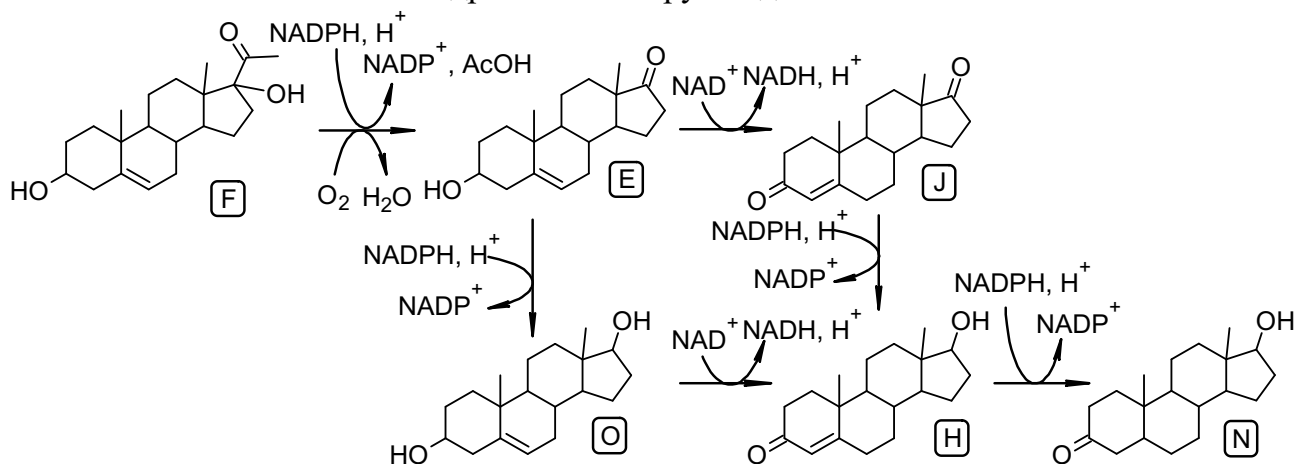


После описания метаболизма стероидов, содержащих 21 атом углерода, можно приступить к стероидам, содержащим 19 атомов углерода. Один из вариантов образования таких стероидов – расщепление С17–С20 связи в молекуле **F**. На роль

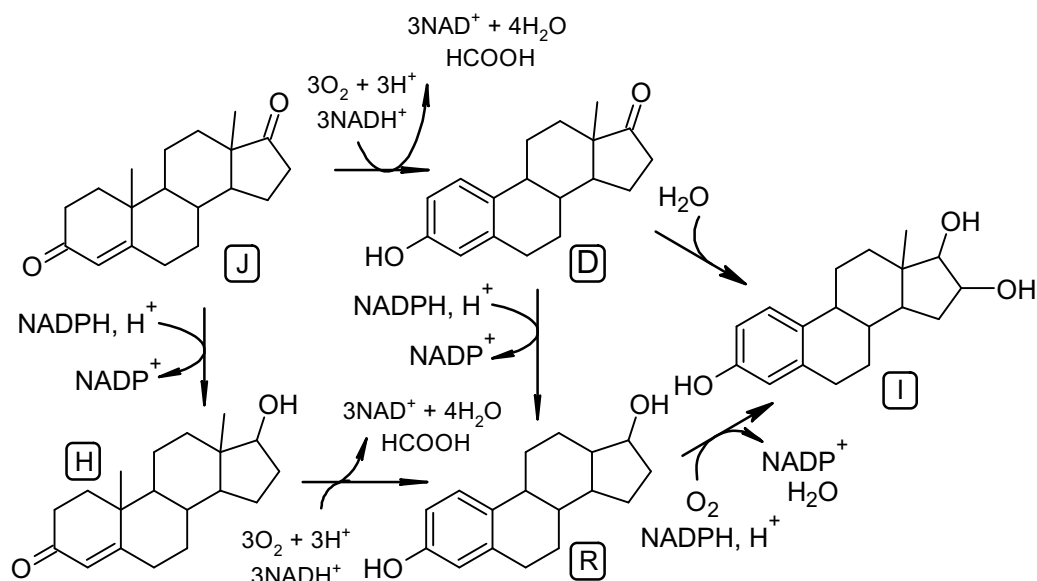
продуктов этой реакции можно предполагать два вещества – **Е** и **О**. Механизм такой реакции достаточно сложен и неочевиден, поэтому воспользуемся подсказкой о том, что метаболит **Е** образуется из холестерина в три стадии. Две стадии нам уже известны: $A \rightarrow G \rightarrow F$. Поскольку расщепление **F** до **О** приведет к появлению дополнительной стадии ($A \rightarrow G \rightarrow F \rightarrow O \rightarrow E$), делаем однозначный вывод о том, что продуктом расщепления **F** является **Е**. Далее для метаболита **Е** можно описать несколько вариантов превращений.

Первый – окисление С3-гидроксила с формированием α,β -ненасыщенного кетона **Ж**. Далее метаболит **Ж** может быть восстановлен с образованием С17-гидроксипроизводного **Н**, который также может быть восстановлен по С4–С5 кратной связи с образованием **Н**.

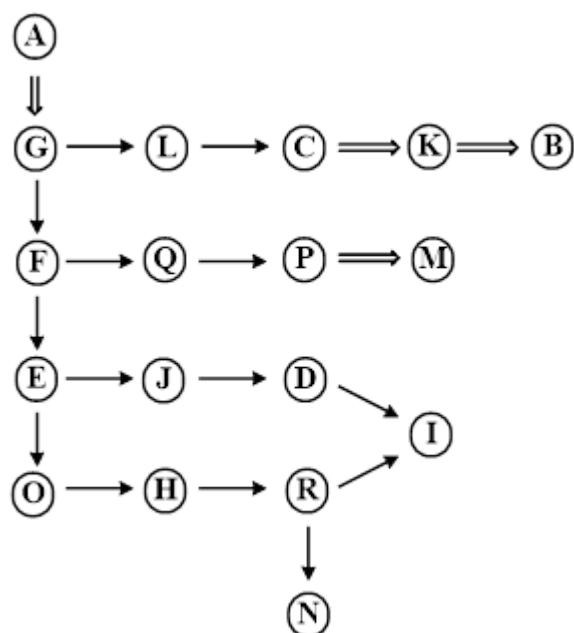
Другим направлением метаболизма **Е** будет реакция восстановления С17-карбонильной группы до гидроксильной с образованием **О**, который в дальнейшем может быть окислен по С3-гидроксильной группе до метаболита **Н**.



Незадействованными в стероидогенезе остаются метаболиты **D**, **I**, **R**, содержащие ароматическое кольцо. Логично предположить, что они образуются в результате окисления α,β -ненасыщенных кетонов. Однако, в ходе этого окисления происходит нетривиальное отщепление С19-метильной группы. Подобное отщепление может происходить путем последовательного окисления метильного заместителя до гидроксиметильного, затем формильного, а затем в ходе реакции элиминирования отщепится муравьиная кислота. Поскольку реакция абсолютно неочевидна и устанавливается по остаточному принципу, в качестве ответа принимаются любые логически обоснованные варианты. Соответственно, **R** может образоваться при окислении **Н**, а **D** при окислении **Ж**. Последний метаболит **I** формируется либо при С16-гидроксилировании **R**, либо при гидратации **D** (механизм такой реакции отличается от привычной в органической химии реакции гидратации поскольку носит характер изоэлектронного окисления и восстановления субстрата в активном центре фермента).

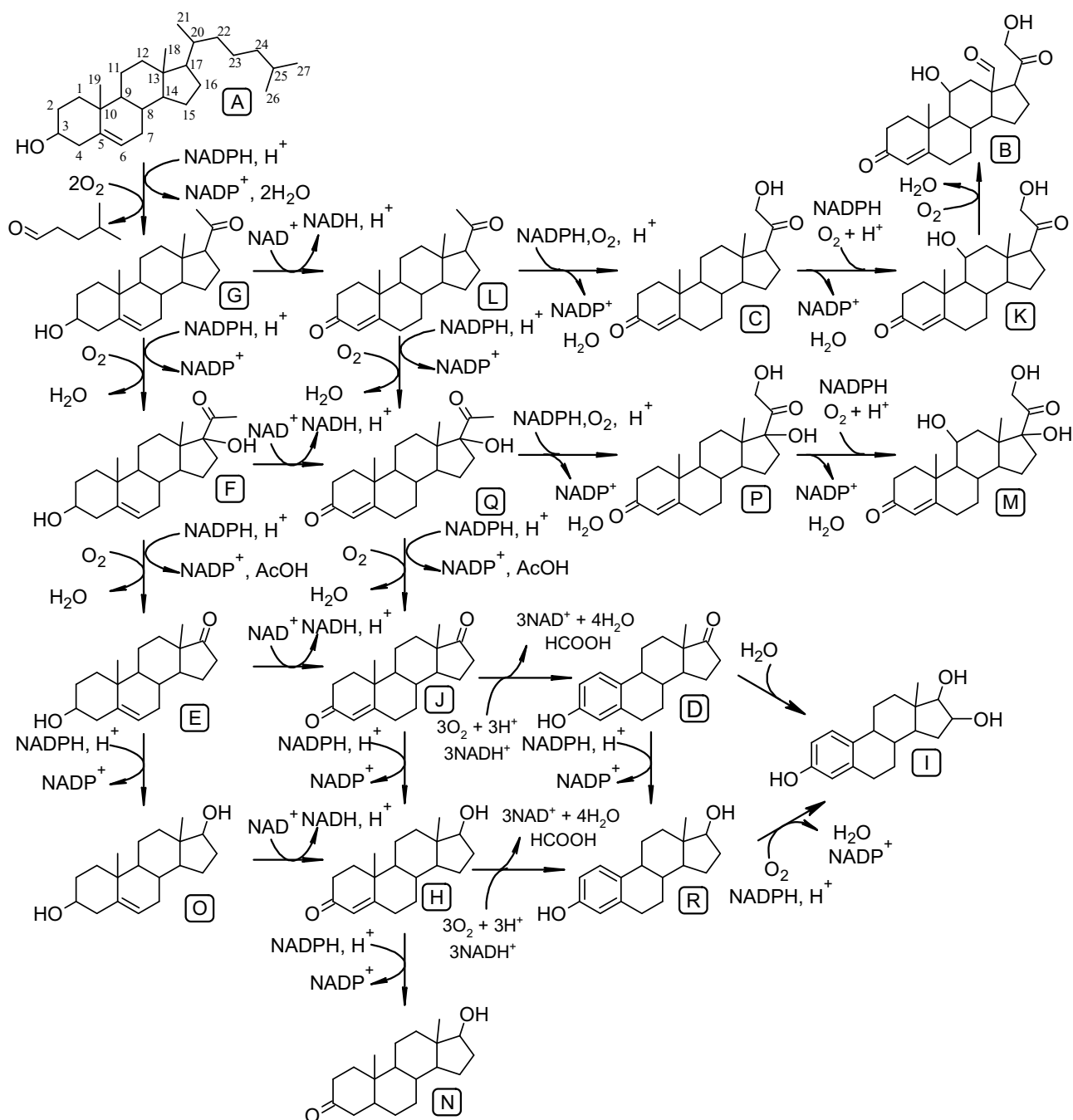


Все описанные превращения можно сгруппировать в следующую схему, содержащую 19 реакций из 22 (выделенные стрелки обозначают единственность реакции для данного реагента).



Недостающие три реакции – превращения метаболитов между цепочками стероидогенеза. Превращения $C \rightarrow P$ и $K \rightarrow M$ запрещены условием о единственности реакции для 21-гидроксистероидов. Остаются наиболее возможные переходы $L \rightarrow Q$ в процессе C17-гидроксилирования, $Q \rightarrow J$ в процессе C17–C20 расщепления, аналогичного реакции $F \rightarrow E$, и $D \rightarrow R$ в процессе окисления C17-гидроксильной группы.

Общая схема стероидогенеза со структурными формулами стероидов:

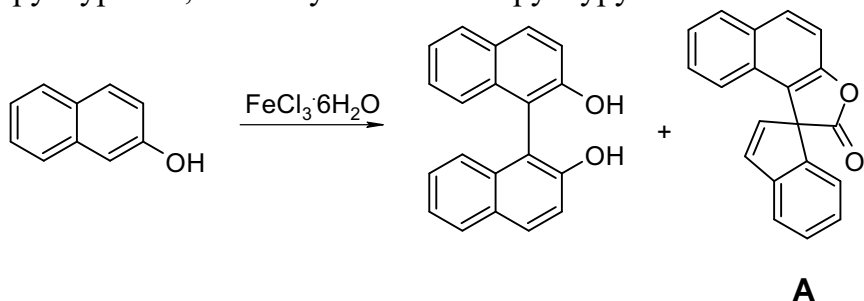


(II-3.3. за каждую схему реакции по 0.5 балла – по 0.3 балла за определенные метаболиты, по 0.2 балла за запись остальных веществ в реакции; всего **11 баллов**
 II-3.4. за полную схему стероидогенеза всего **1.25 балла**)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

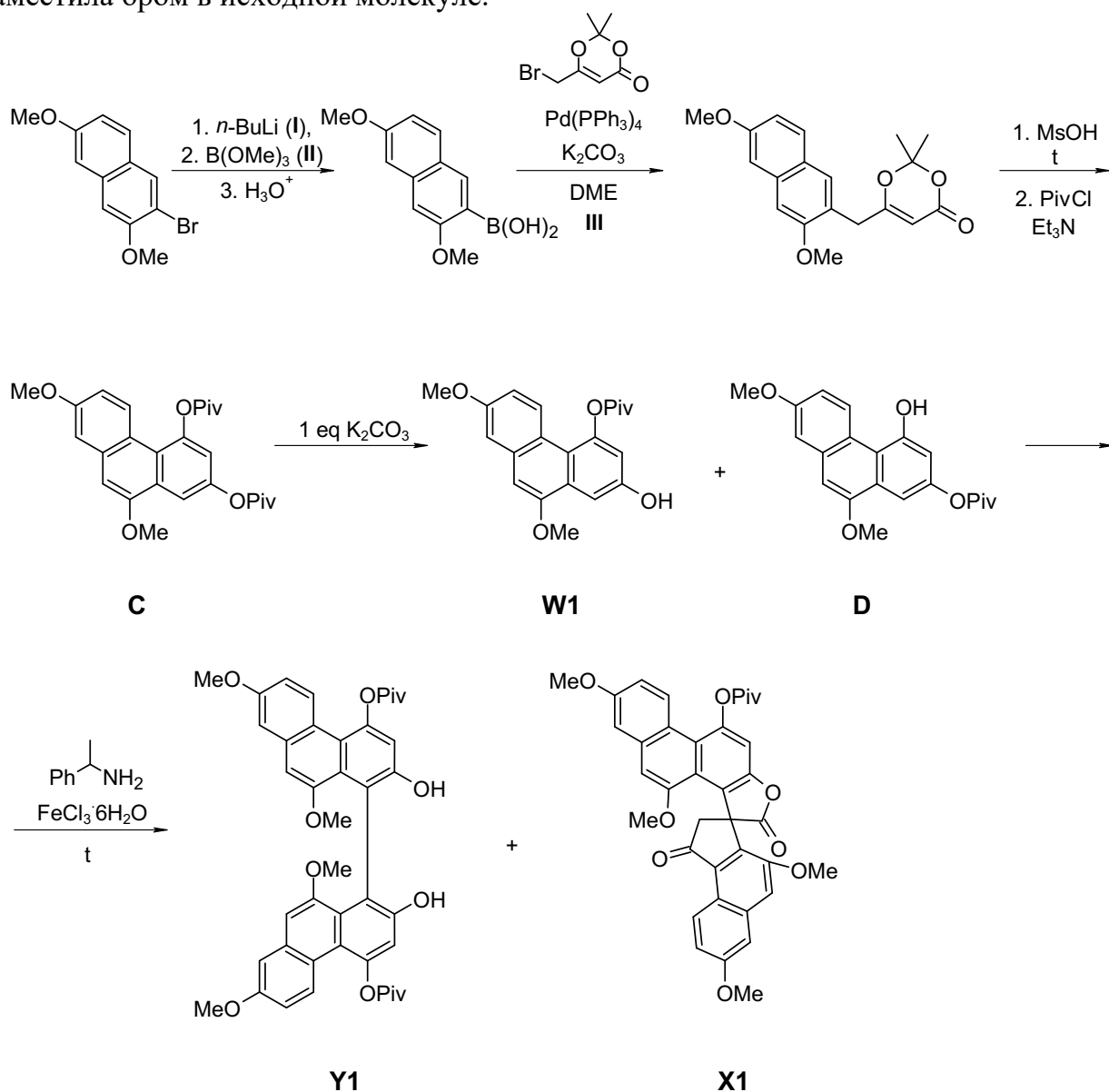
Задача II-4 (автор Зима А.)

II-4.1 По данным ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии соединение **A** содержит сложноэфирную группу. Исходя из его брутто-формулы, наличия спиро фрагмента и схожести со структурой **X**, можно установить структуру **A**.



(всего **0.5 балла**)

II-4.2 Исходное соединение отличается от ближайшего открытого на группу, которая заменила бром в исходной молекуле.



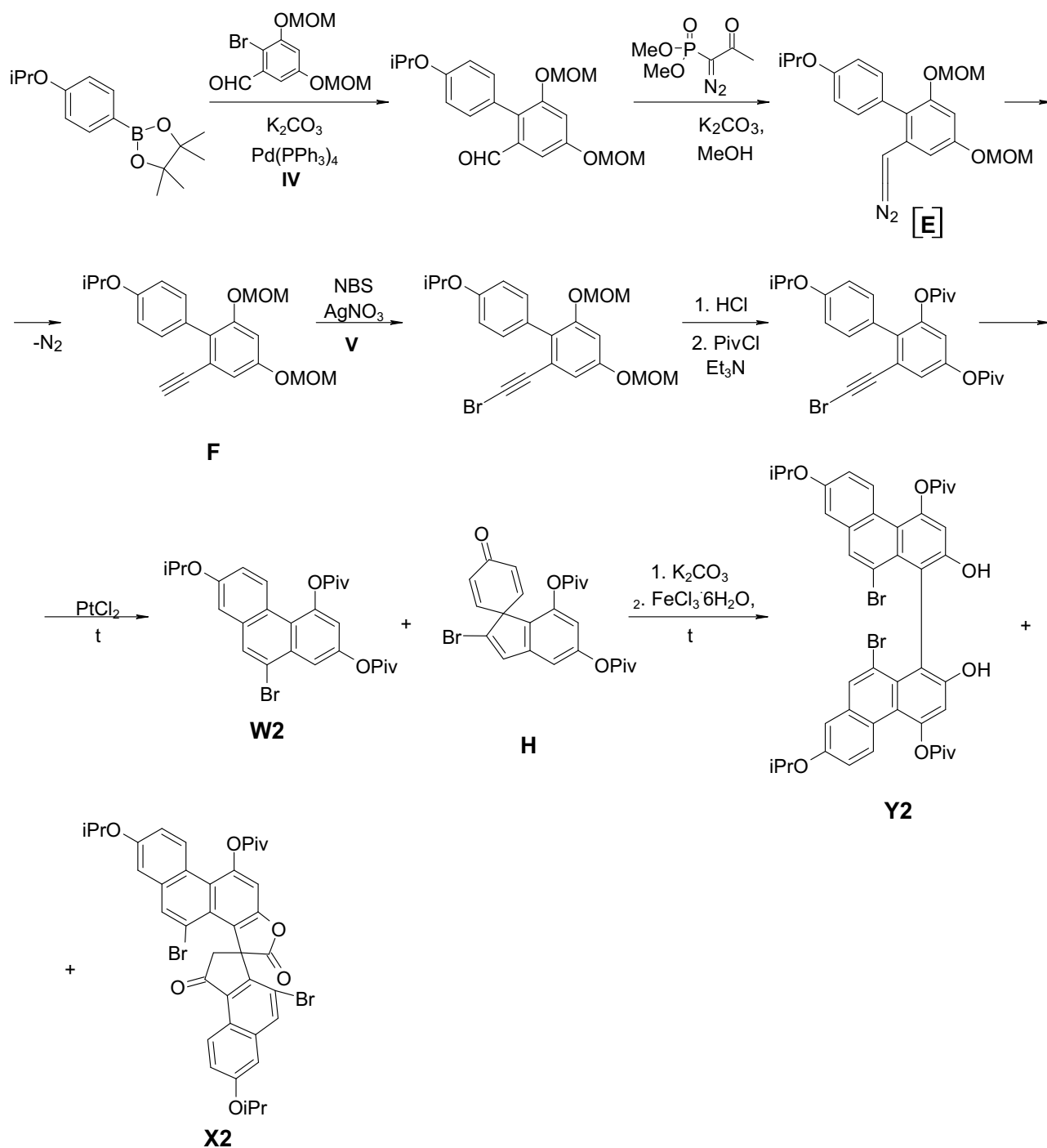
59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 15/44

Поэтому в качестве варианта условий проведения реакций можно предложить обработку *n*-BuLi (**I**) и B(OMe)₃ (**II**), затем гидролиз метильных групп в HCl, и сочетание Сузуки между полученной замещенной борной кислотой **B** и необходимым бромидом с Pd(PPh₃)₄ и K₂CO₃ (**III**). Полученное соединение путем последовательного снятия защитной группы и циклизации Фриделя–Крафтса в присутствии метансульфоновой кислоты дает ароматический предшественник продукта **C** со свободными гидроксильными группами. На второй стадии OH-группы защищают, в результате чего получается продукт **C**. Наличие трех ароматических колец в **C** можно подтвердить по приведенным данным ЯМР спектроскопии. Далее происходит гидролиз одной защитной группы, что приводит к получению преобладающего продукта **W1** (удаление менее стерически затрудненной пивалоильной группы) и побочного продукта **D**. Следующая стадия синтеза уже была упомянута в условии задачи как тандемная реакция, поэтому логично предположить, что вещество **Y1** представляет собой димер **W1**, а в спиросоединении **X1** **R1** = OPiv, **R2** = **R3** = OMe.

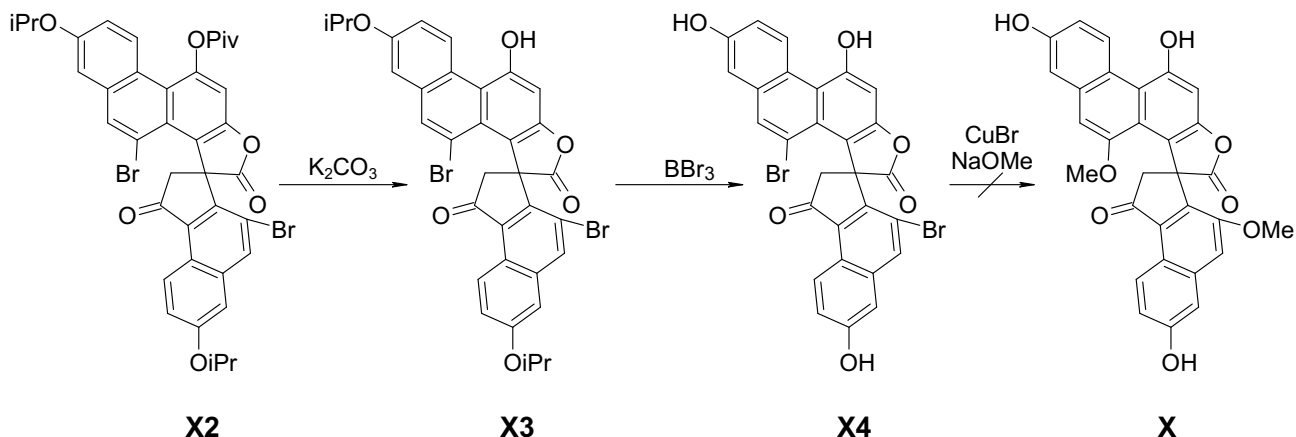
(**B–D**: по 1 баллу за каждую структуру; **W1**, **Y1**, **X1**: 0.5 балла за каждую структуру; **I–III**: по 0.5 балла за каждое условие; всего **6 баллов**)

II-4.3 Второе открытое соединение может быть синтезировано из первого путем сочетания Сузуки с необходимым бромидом, Pd(PPh₃)₄ и K₂CO₃ (**IV**). Далее его формильная группа может быть преобразована в терминальный ацетилен **F** с использованием реагента Охиры–Бестмана. Механизм этой реакции, как и сказано в условии, подобен реакции Виттига, и промежуточным продуктом **E** является диазоалкен, который при нагревании до комнатной температуры теряет молекулу азота, превращаясь сначала в карбен, а затем в ацетилен **F**. Концевая ацетиленовая группа может быть преобразована в бромацетилен с использованием условий NBS/AgNO₃ (**V**). Далее, две защитные группы MOM были заменены на пивалоильные группы с образованием соединения **G**. Поскольку известно, что **W2** структурно похоже на **W1**, то, по-видимому, оно также является производным фенантрена, а на стадии его образования происходит циклизация. Под действием соли переходного металла тройная связь активируется, в результате чего происходит *inco*-атака в активированное бензольное кольцо, что приводит к образованию спиросоединения **H**. Альтернативный путь включает в себя 1,2-миграцию бромиды и приводит к образованию вещества **W2**. Окончательное селективное снятие защиты с менее затрудненной пивалоильной группы с последующей димеризацией **W2** и уже известной перегруппировкой приводит к образованию соединений **Y2** и **X2**.

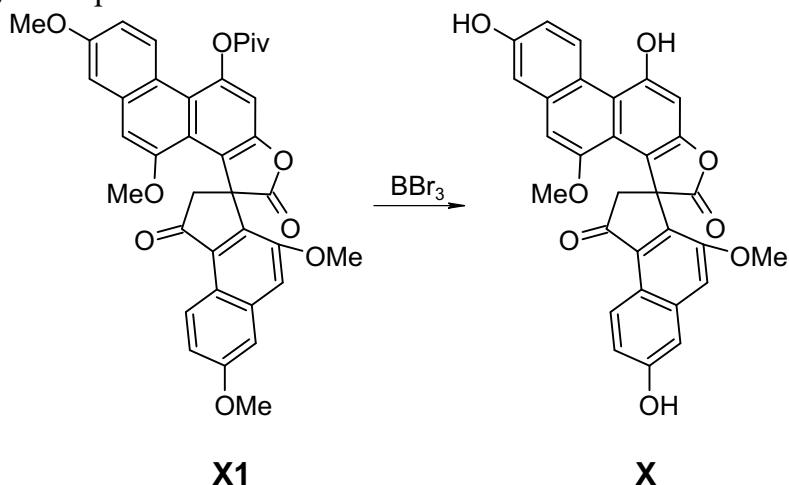
(**E–H**: по 1 баллу за каждую структуру; **W2**, **Y2**, **X2**: по 0.5 балла за каждую структуру; **VI** и **V**: по 0.5 балла за каждое условие; всего **6.5 баллов**)



II-4.4 Пивалоильная группа **X2** может быть мягко снята в условиях $K_2CO_3/MeOH$ с образованием соединения **X3**, а полученные две изопропиловые группы удаляются с помощью BBr_3 , что дает продукт **X4**.



Из второй части цепочки видно, что две стерически более доступные метильные группы, а также пивалоильная группа удаляются с использованием BBr_3 и образованием **X**, в то время как заместители **R3** остаются без изменений.



(**X3**, **X4** и **X**: по 0.5 балла за каждую структуру; всего **1.5 балла**)

II-4.5 Пути синтеза «а» и «б» отличаются подходом к замене заместителя **R3** в **X**. В «а» **R3** не вступает в реакции замещения, а в «б» замена **R3** является ключевой стадией процесса. Очевидно, что возможен только один из этих путей – вариант «а», поскольку заместитель **R3** стерически мало доступен (варианты с, d)

(0.25 балла за выбор пути синтеза, 0.25 балла за выбор обоих верных утверждений, штраф по -0.1 балла за каждый неправильный выбор; всего **0.5 балла**, минимум 0 баллов)

Задача II-5 (автор Коронатов А.)

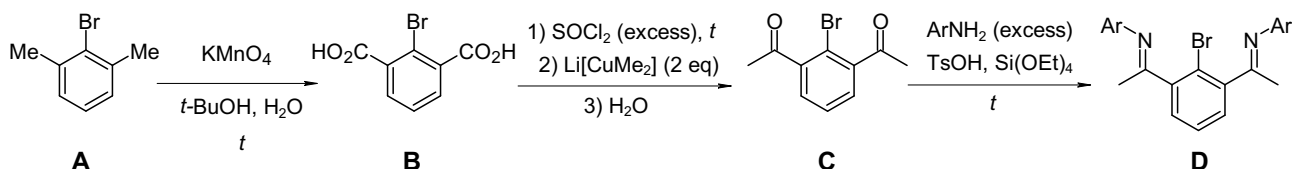
Согласно подсказкам, элементы **X** и **Y** отличаются числом протонов в ядрах ровно в 3.4 раза. Это означает, что количество протонов в **X** должно делиться на 5, то есть атомный номер **X** должен заканчиваться на 5 или 0. Анализ вариантов (см. таблицу) показывает, что для **X** наиболее тяжелый подходящий кандидат – цинк. Это позволяет непосредственно рассмотреть все возможности. Единственной парой элементов **X** и **Y** из одной группы являются **X** = P и **Y** = Sb.

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025								
II теоретический тур				Решения			стр. 18/44	

Атомный номер X	5	10	15	20	25	30	35	40
Атомный номер Y	17	34	51	68	85	102	119	136
Элемент X	B	Ne	P	Ca	Mn	Zn	Br	Zr
Элемент Y	Cl	Se	Sb	Ce	At	No	Hem	Hem

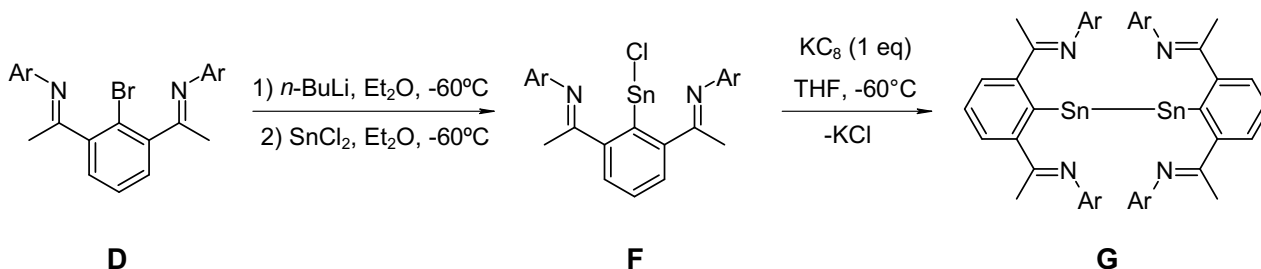
Для **W** есть только две возможности: разница с **Y** в один протон означает, что **W** = Sn или Te. Поскольку связь **W–W** гипотетически может быть тройной, отбрасываем Te, значит **W** = Sn. Галогениды P, Sb и Sn, стабильные при комнатной температуре и не соответствующие их высшей степени окисления: PCl_3 , SbCl_3 и SnCl_2 .

II-5.1 Соединение **D** получают реакцией амина с **C**, которое, очевидно, является карбонильным соединением ($\text{Si}(\text{OEt})_4$ – осушитель, TsOH – типичная кислота в синтезе иминов). Так как **D** – диимин, **C** – дикарбонильное соединение. Обработка SOCl_2 превращает кислородсодержащие группы в хлориды, а затем интермедиат обрабатывается органокупратом, мягким нуклеофилом. Из этого факта, а также пути синтеза **B** можно заключить, что **B** – дикарбоновая кислота. Поскольку **A** и **B** содержат одинаковое число углеродов, **A** – 1,3-диметилбензол с галогеном в положении 2; из элементного состава $n(\text{C}) : n(\text{Br}) = 8 : 1$. Таким образом, структуры **A–C** таковы:



(1 балл за каждую структуру, принимается калиевая соль **B**; всего 3 балла)

II-5.2 Формула WCl_n найдена выше. Реакция обмена галогена на металл ArLi с SnCl_2 быстрее, чем депротонирование любых протонов в **D**. Кроме того, **D** содержит Br, а **G** дает отрицательную пробу Бейльштейна, что также исключает депротонирование **D** *n*-бутиллитием. ArLi реагирует с хлоридом олова(II) с образованием продукта переметаллирования **F**, восстановление которого KC_8 приводит к образованию Sn–Sn связи, как указано в подсказках.

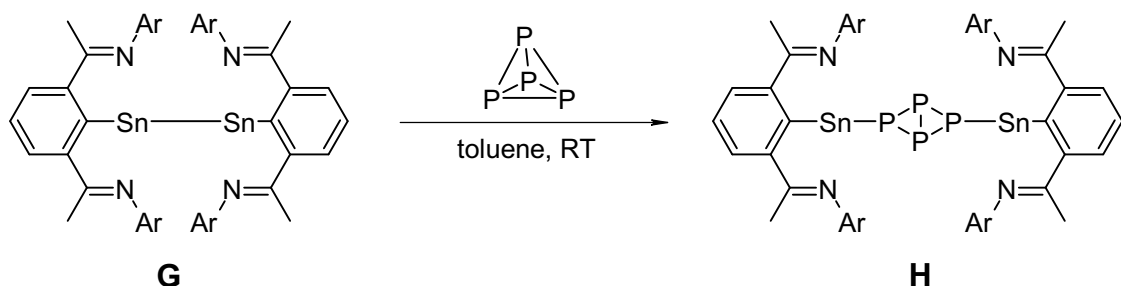


(1 балл за каждую формулу/структуру, принимается координация иминных атомов азота с оловом в **G**; всего 3 балла)

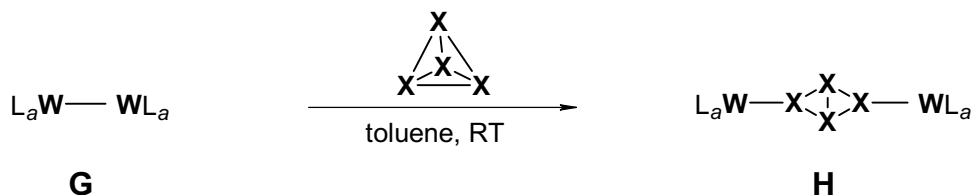
II-5.3 В **G** степень окисления Sn равна +1.

(всего 0.5 балла)

II-5.4 Элемент **X** был определен выше. Так как разрывается только одна P–P связь, структура **H** такова:



Следующий ответ также принимается:

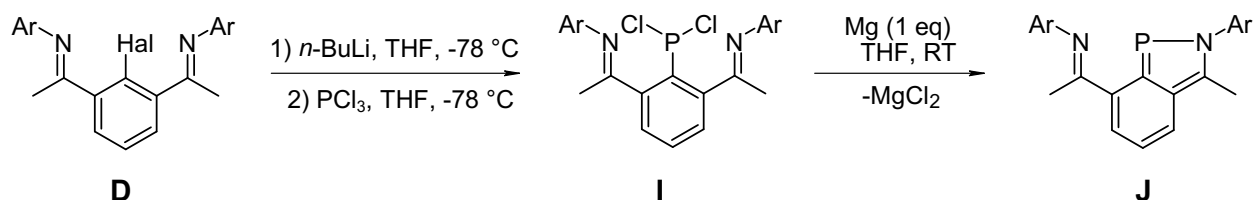


(1 балл за каждую формулу/структуру; всего **2 балла**)

II-5.5 Мультиплетность сигнала рассчитывается по формуле $2N \cdot s + 1$, где N – число ядер, s – спин ядра. Так как $s = \frac{1}{2}$ и каждый химически эквивалентный атом фосфора имеет два соседних атома фосфора, $2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 3$ и каждый из сигналов – триплет.

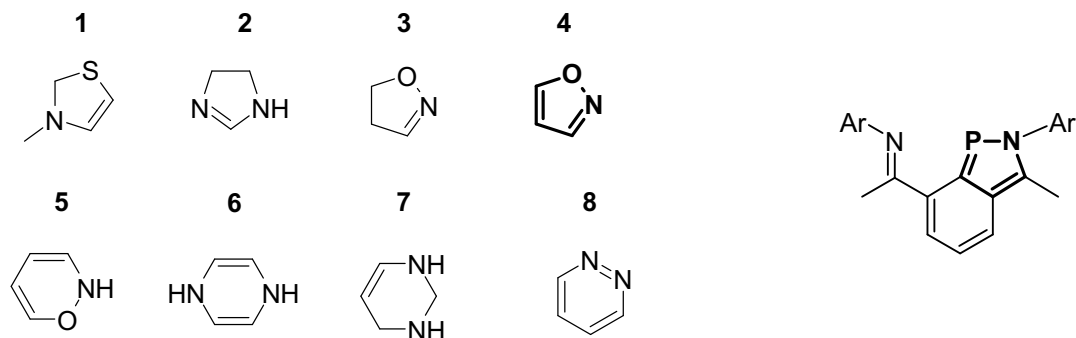
(0.5 балла за каждую правильную мультиплетность; всего **1 балл**)

II-5.6 Формула XCl_m была расшифрована выше. Синтез **I** аналогичен синтезу **F**, однако атом фосфора предпочитает образовывать не менее трех ковалентных связей (в отличие от Sb). Поэтому при восстановлении **I** образуется изофосфазол. Структура **J** ясна из представленной схемы реакции, дополнительные подсказки см. в пунктах **II-5.7** и **II-5.8**.



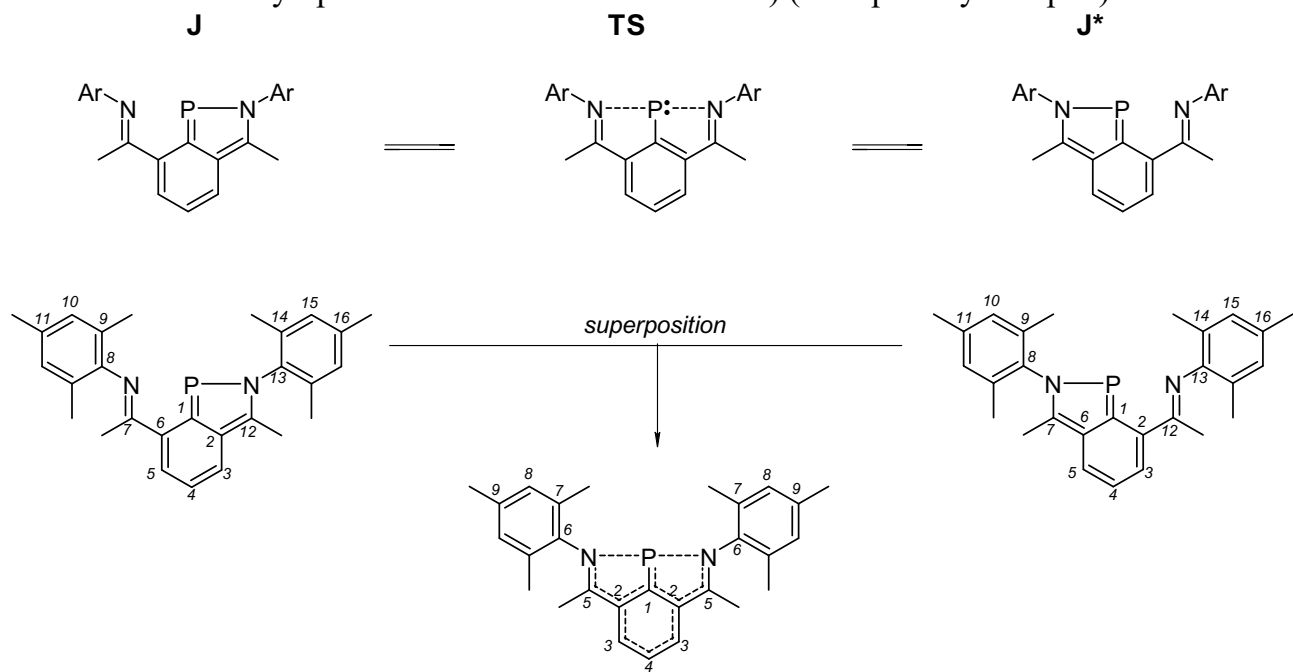
(1 балл за формулу/структуру; всего **3 балла**)

II-5.7 Лишь изоксазол 4 соответствует критериям, поскольку он имеет такое же соединение пяти атомов и столько же π -электронов в ароматической системе (две двойные связи и одна неподеленная электронная пара гетероатома), что и гетероцикл в **J**.



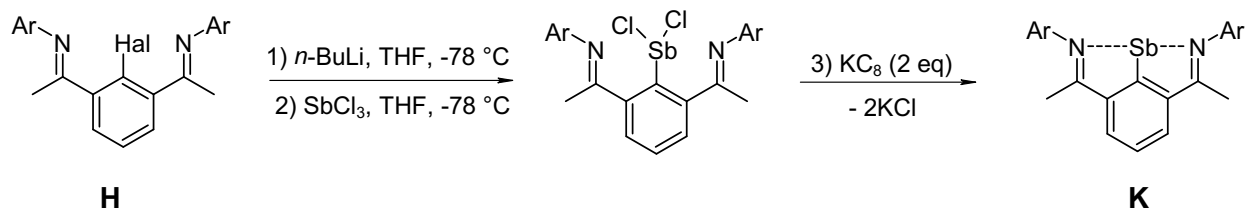
(всего **0.5 балла**)

II-5.8 Соединение **J** несимметрично. Тем не менее, быстрая таутомеризация через переходное состояние **TS** может преобразовать **J** в его таутомер **J***. Поскольку **J** и **J*** не различаются, их суперпозиция дает усредненную структуру, похожую на **TS**. В такой структуре лишь 9 различных атомов углерода дают сигналы в области выше 100 м.д. В низкотемпературном ^{13}C ЯМР спектре могут появиться все 16 различных сигналов. Поэтому правильным ответом является е) (быстрая таутомерия).



(всего 1 балл)

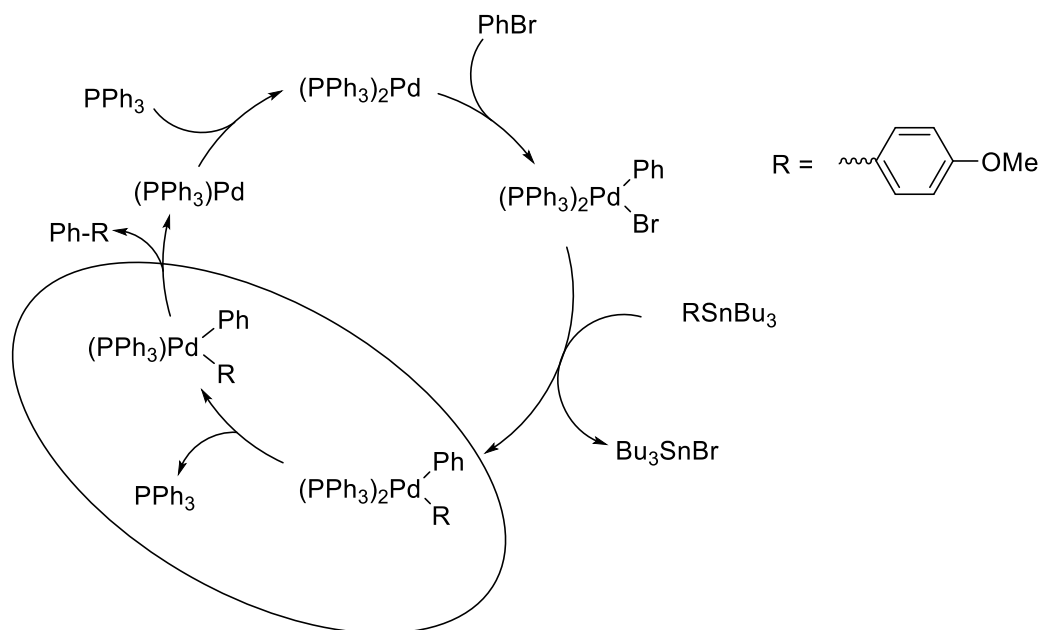
II-5.9 Формула YCl_k была расшифрована выше. Синтез **K** аналогичен синтезу **J** и **G**. Однако восстановление не приводит к образованию сурьмяного аналога изоксазола. Вместо этого образуется низковалентное соединение **K**, не изоструктурное по отношению к **J** (см. подсказки).



(0.25 балла за $\text{Y} = \text{Sb}$; 0.75 балла за структуру **K**; всего 1 балл)

Задача II-6 (автор Ромашов Л.В.)

II-6.1 Восстановительное элиминирование гораздо быстрее идет из комплексов с $\text{KCl} = 3$, поэтому стадии восстановительного элиминирования предшествует стадия потери лиганда, которая и замедляется при высокой концентрации свободного фосфина в реакционной смеси:



(общий механизм реакции Стилле, включающий окислительное присоединение, трансметаллирование и восстановительное элиминирование – 1 балл, стадия диссоциации фосфина 1 балл (варианты с диссоциацией фосфина перед окислительным присоединением или трансметаллированием оцениваются полным баллом); всего **2 балла**)

II-6.2 При слишком низкой концентрации фосфина Pd(0) не стабилизируется комплексообразованием и выпадает в виде простого вещества, поэтому вещество **Z** – металлический Pd.

(всего **1 балл**)

II-6.3 Чтобы комплекс был координационно ненасыщенным, необходимо, чтобы лиганды были достаточно объемными, что препятствовало бы образованию комплексов с высоким КЧ. Данному условию удовлетворяют лиганды **A**, **C** и **D**. Бидентатные лиганды dppf и dppe образуют устойчивые хелаты, не склонные к снижению КЧ. Триметилфосфит – достаточно компактный лиганд, которые легко образует комплексы с КЧ = 4.

(выбор трех лигандов без ошибок 1 балл, выбор двух лигандов без ошибок – 0.5 балла, иначе 0 баллов; всего **1 балл**)

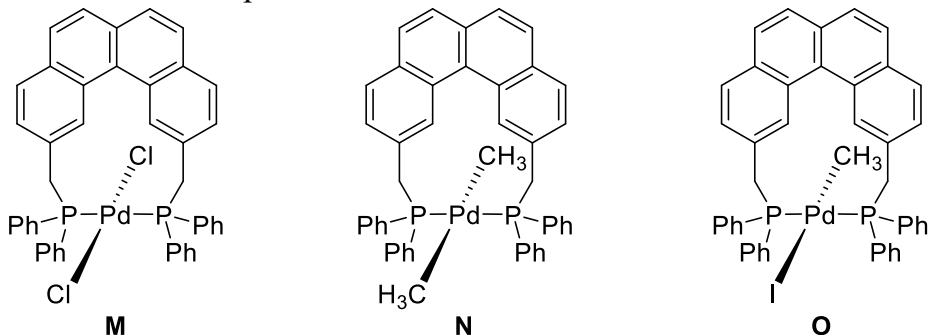
II-6.4 Механизм окислительного присоединения через нуклеофильное ароматическое замещение будет сильно чувствителен к электронным эффектам заместителей в ароматическом кольце, поэтому данному механизму соответствует наклонная прямая. Согласованный трехцентровой механизм, напротив, будет слабо восприимчив к электронным эффектам, поэтому ему соответствует практически горизонтальная прямая.

Заместитель	Согласованное трехцентровое присоединение	Нуклеофильное ароматическое замещение
p-OMe	■	□
m-CO ₂ Me	□	■
p-CN	□	■
m-Me	■	□

(по 0.25 балла за каждый механизм; всего **1 балл**)

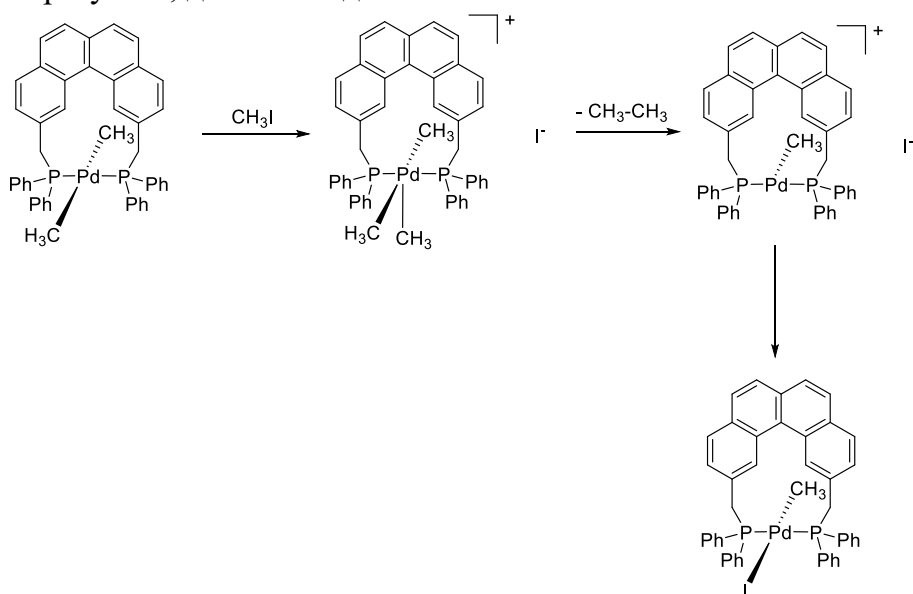
II-6.5 Однозначно невозможно определить механизм окислительного присоединения для $p\text{-Cl}$, так как соответствующая ему точка лежит на пересечении двух прямых.
(всего **0.5 балла**)

II-6.6 Приведенный лиганд в силу геометрических особенностей не может обеспечить *цис*-замещение палладия, а образует *транс*-комплекс, не способный вступать в восстановительное элиминирование.



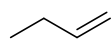
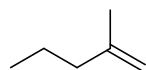
(по 1 баллу за каждую структуру; всего **3 балла**)

II-6.7 При взаимодействии комплекса **N** с метилиодидом образуется катионный комплекс с КЧ = 5, в котором метильная группа в апикальном положении находится в *цис*-конфигурации относительно двух других и, соответственно, может участвовать в восстановительном элиминировании. Поскольку после завершения реакции исходный комплекс не образуется, данная стадия не может быть каталитической.

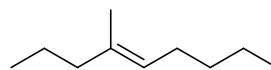


(верный механизм – 1 балл (механизм с образованием комплекса с КЧ = 6 – 0.5 балла), некаталитическая стадия – 0.5 балла; всего **1.5 балла**)

II-6.8 Основной проблемой проведения реакций кросс-сочетания с алифатическими субстратами является β -гидридное элиминирование, которое конкурирует со стадией восстановительного элиминирования и приводит к образованию алкенов, а не продуктов сочетания. Хелатирующие лиганды, такие как dppf , значительно сближают заместители на палладии, существенно ускоряя тем самым восстановительное элиминирование.



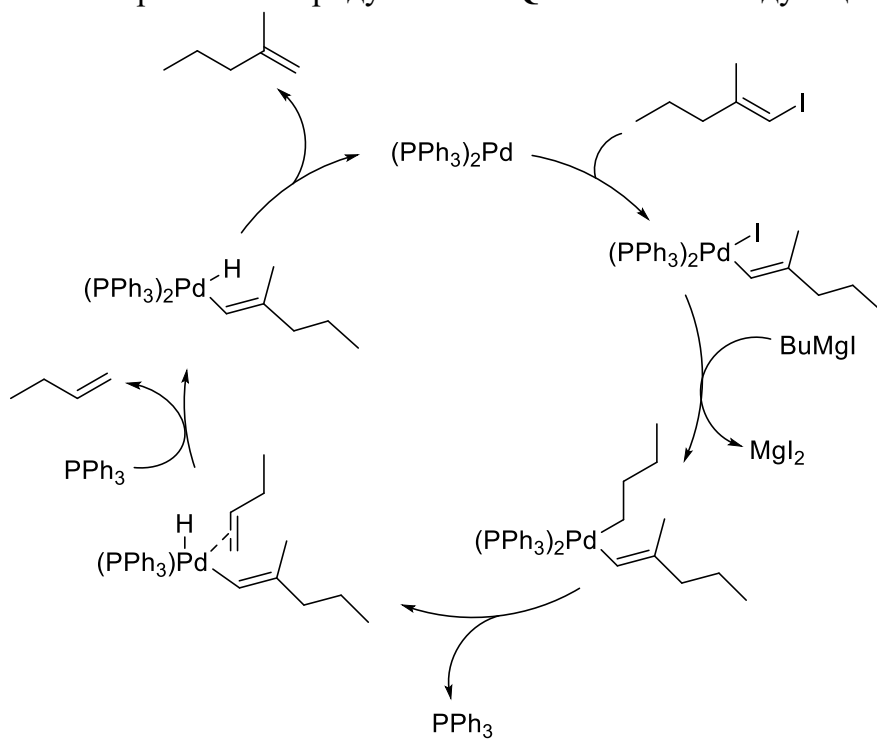
P + Q



R

(по 1 баллу за каждую структуру; всего **3 балла**)

II-6.9 Образование продуктов **P** и **Q** описывает следующий механизм:



(всего **2 балла**)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача II-7 (автор Козлов М.И.)

II-7.1 Статистическая сумма обеспечивает условие нормировки:

$$1 = \sum \rho(E_n) = \frac{1}{Q} \sum \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right), \quad Q = \sum \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

Подставив энергию колебательных уровней $E_n = h\nu n$, получим

$$Q_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right]^n.$$

Мы имеем сумму бесконечной геометрической прогрессии, а ее знаменатель q есть выражение в квадратных скобках, причем $q < 1$. Отсюда находим

$$Q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}.$$

(всего **3 балла**)

II-7.2 Вероятность того, что частица находится в нулевом колебательном состоянии:

$$\rho(E_0) = \frac{1}{Q_{\text{vib}}} = 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) = 0.999.$$

Решая полученное уравнение относительно температуры, получаем

$$T = \frac{h\nu}{3 \cdot \ln 10 \cdot k_B} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 2.9979 \cdot 10^{13}}{3 \cdot \ln 10 \cdot 1.381 \cdot 10^{-23}} = 624.68 \text{ K}.$$

(всего **2 балла**)

II-7.3 а) При данном выборе уровня отсчета энергии выражение для Q_{vib} имеет вид

$$Q_{\text{vib}} = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)},$$

откуда получаем

$$G_{\text{vib}} = -k_B T \ln Q_{\text{vib}} = -k_B T \ln \left[\frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \right].$$

б) Если пренебречь всеми колебательными уровнями кроме основного, то статистическая сумма включает только одно слагаемое:

$$Q_{\text{vib}} = \exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right).$$

Колебательный вклад в энергию Гиббса равен энергии основного состояния (половине колебательного кванта):

$$G_{\text{vib}} = -k_B T \ln Q_{\text{vib}} = -k_B T \ln \left[\exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \right] = \frac{h\nu}{2}.$$

(по 1 баллу за выражение, всего **2 балла**)

II-7.4 Электронный вклад включает в себя энергию кулоновского взаимодействия электронов и ядер, которое не зависит от их масс. Кинетическая энергия зависит от массы молекулы, поэтому при изотопном замещении она будет изменяться. Энергия

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 25/44

вращательных уровней обратно пропорциональна моменту инерции, который зависит от масс ядер, входящих в состав молекулы. Поэтому вращательный вклад изменяется при изотопном замещении. Межмолекулярные взаимодействия включают кулоновское и вандерваальсово взаимодействия, которые не зависят от масс ядер. Таким образом, верные ответы – б и с.

(+0.5 балла за каждый верный вариант, –0.5 за неверный; максимум **1 балл**, минимум 0 баллов)

II-7.5 Энтальпия и энтропия связаны с константой равновесия через энергию Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K_w = RT \cdot pK_w \cdot \ln 10.$$

Таким образом, зависимость $RT \cdot pK_w \cdot \ln 10$ от температуры должна быть линейной. С помощью метода наименьших квадратов можно подобрать ее параметры, которые равны ΔH и ΔS .

Для обычной воды $\Delta H = 55142$ Дж/моль, $\Delta S = -83.163$ Дж/(моль·К).

Для тяжелой воды $\Delta H = 56722$ Дж/моль, $\Delta S = -96.085$ Дж/(моль·К).

(по 0.5 балла за значение, всего **2 балла**)

II-7.6 Пользуясь рассчитанными значениями энтальпии и энтропии, можно найти энергию Гиббса и константу ионизации при нужной температуре. В нейтральной среде pH и pK_w отличаются в два раза:

$$pH = \frac{1}{2} pK_w = -\frac{1}{2} \lg e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{2RT} \lg e.$$

Подставляя численные значения, получаем pH = 6.03, pD = 6.47.

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

II-7.7 Сравнивая энтропии, полученные в **II-7.5**, несложно понять, что разность энергий Гиббса диссоциации для обычной и тяжелой воды зависит от температуры:

$$\Delta_r G(D_2O) - \Delta_r G(H_2O) = \Delta_r H(D_2O) - \Delta_r H(H_2O) - T[\Delta_r S(D_2O) - \Delta_r S(H_2O)].$$

Это вызвано тем, что в энергию Гиббса вносят вклад возбужденные колебательные уровни, что можно учесть с помощью более точного выражения, полученного в **II-7.3**. Однако температурная зависимость может также объясняться другими видами движения и межмолекулярным взаимодействием, которые в рамках данной задачи учесть невозможно. Таким образом, чтобы избавиться от всех ненужных вкладов в энергию, надо устремить температуру к нулю:

$$\Delta_r G(D_2O) - \Delta_r G(H_2O) = \Delta_r H(D_2O) - \Delta_r H(H_2O) = 1580 \text{ Дж/моль} = 132.1 \text{ см}^{-1}.$$

В этом случае все частицы находятся в основных состояниях, следовательно, их энергии стремятся к какому-то постоянному значению.

Для реакции $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$ изменение энергии Гиббса равно

$$\begin{aligned} \Delta_r G(H_2O) &= G(OH^-) + G(H_3O^+) - 2G(H_2O) = \\ &= G_0(OH^-) + G_0(H_3O^+) - 2G_0(H_2O) + G_{vib}(OH^-) + G_{vib}(H_3O^+) - \\ &\quad - 2G_{vib}(H_2O) = \Delta_r G_0(H_2O) + \frac{h\nu(OH^-)}{2} + \sum_{H_3O^+} \frac{h\nu}{2} - 2 \sum_{H_2O} \frac{h\nu}{2} = \\ &= \Delta_r G_0(H_2O) + \frac{h\nu(OH^-)}{2} - 1973.1 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Аналогично для тяжелой воды

$$\Delta_r G(D_2O) = \Delta_r G_0(D_2O) + \frac{h\nu(OD^-)}{2} - 1373.2 \text{ см}^{-1}.$$

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 26/44

Константы жесткости для OH^- и OD^- одинаковы, поэтому соответствующие частоты колебаний связаны друг с другом следующим образом:

$$\begin{aligned}\nu(\text{OD}^-) &= \nu(\text{OH}^-) \sqrt{\frac{\mu(\text{OH})}{\mu(\text{OD})}} = \nu(\text{OH}^-) \sqrt{\frac{m(\text{O})m(\text{H})[m(\text{O}) + m(\text{D})]}{m(\text{O})m(\text{D})[m(\text{O}) + m(\text{H})]}} = \\ &= \nu(\text{OH}^-) \sqrt{\frac{m(\text{H})[m(\text{O}) + m(\text{D})]}{m(\text{D})[m(\text{O}) + m(\text{H})]}}.\end{aligned}$$

Неколебательные вклады в энергию Гиббса при 0 К будут равны

$$\Delta_r G_0(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_r G_0(\text{D}_2\text{O})$$

поскольку они включают в себя кулоновскую энергию, не зависящую от масс изотопов, и кинетическую энергию поступательного и вращательного движений, которая при 0 К равна нулю. Таким образом:

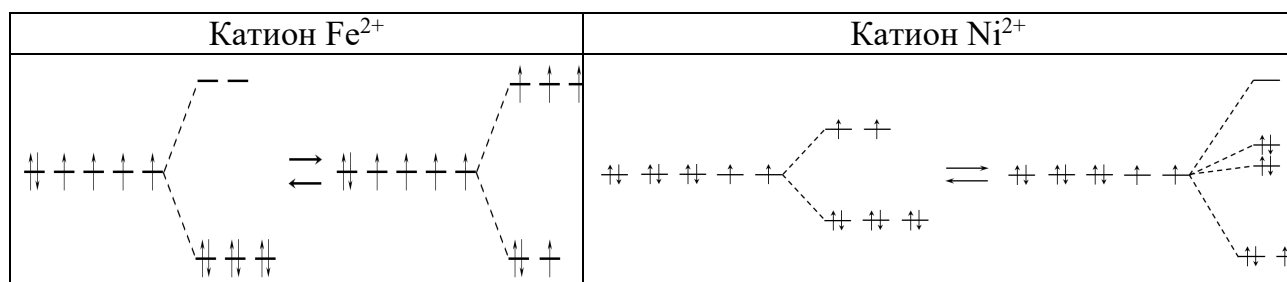
$$\begin{aligned}\Delta_r G(\text{D}_2\text{O}) &= \Delta_r G(\text{H}_2\text{O}) = 132.1 \text{ см}^{-1} = \\ &= \Delta_r G_0(\text{D}_2\text{O}) + \frac{h\nu(\text{OD}^-)}{2} - 1373.2 \text{ см}^{-1} - \left[\Delta_r G_0(\text{H}_2\text{O}) + \frac{h\nu(\text{OH}^-)}{2} - 1973.1 \text{ см}^{-1} \right] = \\ &= \frac{h\nu(\text{OH}^-)}{2} \left(\sqrt{\frac{m(\text{H})[m(\text{O}) + m(\text{D})]}{m(\text{D})[m(\text{O}) + m(\text{H})]}} - 1 \right) + 599.9 \text{ см}^{-1}.\end{aligned}$$

Решая полученное уравнение, получаем: $\nu(\text{OH}^-) = 3439.78 \text{ см}^{-1}$. Тогда частота колебаний дейтерированного иона $\nu(\text{OD}^-) = 2504.17 \text{ см}^{-1}$.

(2 балла за идею о том, что нужно устремить температуру к нулю, по 1 баллу за значение; всего **4 балла**)

Задача II-8 (автор Шварцман В.Е.)

II-8.1 При диссоциации октаэдрических комплексов $\text{M}(\text{A}_2)_3 \rightleftharpoons \text{M}(\text{A}_2)_2 + \text{A}_2$ образуются либо тетраэдрические $\text{Fe}(\text{A}_2)_2$, что характерно для d^6 -конфигурации Fe^{2+} , либо квадратные $\text{Ni}(\text{A}_2)_2$, что характерно для d^8 -конфигурации Ni^{2+} , комплексы, LFSE которых может быть как выше, так и ниже октаэдрических.



У $\text{Fe}(\text{A}_2)_3$ с электронной конфигурацией $d_{xy}^2 d_{yz}^2 d_{zx}^2$ энергия стабилизации полем лигандов ($\text{LFSE} = 6 \cdot (-4) = -24Dq$) больше, чем у $\text{Fe}(\text{A}_2)_2$ с электронной конфигурацией $d_{x^2-y^2}^2 d_{z^2}^1 d_{xy}^1 d_{yz}^1 d_{zx}^1$ ($\text{LFSE} = 3 \cdot (-2.67) + 3 \cdot (1.78) = -2.67 Dq$). Поэтому $\text{Fe}(\text{A}_2)_2$ лабильнее, чем $\text{Fe}(\text{A}_2)_3$, легче диссоциирует и $k_1 < k_2$. (1 балл)

У $\text{Ni}(\text{A}_2)_3$ с электронной конфигурацией $d_{xy}^2 d_{yz}^2 d_{zx}^2 d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2}^1$ энергия стабилизации полем лигандов $\text{LFSE} = 6 \cdot (-4) + 2 \cdot (6) = -12Dq$ меньше, чем у $\text{Ni}(\text{A}_2)_2$ с

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 27/44

конфигурацией $d_{yz}^2 d_{zx}^2 d_{z^2}^2 d_{xy}^2$ (LFSE = $4 \cdot (-5.14) + 2 \cdot (-4.28) + 2 \cdot (2.28) = -24.56Dq$). Поэтому $\text{Ni}(\text{A}_2)_3$ лабильнее, чем $\text{Ni}(\text{A}_2)_2$, легче диссоциирует и $k_1 > k_2$. (1 балл)
(всего 2 балла).

II-8.2 Электрофильные («любящие электроны») реагенты – частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне. Они присоединяются к A_2^{2-} (схема 2): H^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} (по 0.25 балла).

Нуклеофильные реагенты – частицы (анионы или молекулы), имеющие неподеленную пару электронов на внешнем электронном уровне. Они присоединяются к M^{2+} (схема 1): OH^- , CN^- (по 0.25 балла).

Выбор схемы 1 – 0.75 балла.

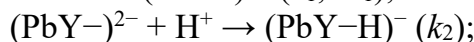
(всего 2 балла)

II-8.3 Механизм первого пути реакции $\text{PbY}^{2-} + \text{Zn}^{2+}$ включает три стадии:

разрыв связи $\text{Pb}-\text{OCO}$



протонирование



атака Zn^{2+}



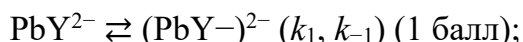
Скорость первого пути $\frac{dc_{\text{ZnY}^{2-}}}{d\tau} = k_3 \cdot c_{(\text{PbY-H})^-} \cdot c_{\text{Zn}^{2+}}$. Стационарное приближение для $(\text{PbY-H})^-$: $\frac{dc_{(\text{PbY-H})^-}}{d\tau} = 0$; скорость образования $(\text{PbY-H})^-$ равна скорости его распада: $k_3 \cdot c_{(\text{PbY-H})^-} \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} = k_2 \cdot c_{(\text{PbY})^{2-}} \cdot c_{\text{H}^+}$, после подстановки уравнение скорости примет вид $\frac{dc_{\text{ZnY}^{2-}}}{d\tau} = k_2 \cdot c_{(\text{PbY})^{2-}} \cdot c_{\text{H}^+}$. (1 балл)

Стационарное приближение для $(\text{PbY})^{2-}$: $\frac{dc_{(\text{PbY})^{2-}}}{d\tau} = 0$; скорость образования $(\text{PbY})^{2-}$ равна скорости его распада: $k_1 \cdot c_{\text{PbY}^{2-}} = k_2 \cdot c_{(\text{PbY})^{2-}} \cdot c_{\text{H}^+} + k_{-1} \cdot c_{(\text{PbY-H})^-}$, концентрация $c_{(\text{PbY})^{2-}} = \frac{k_1 \cdot c_{\text{PbY}^{2-}}}{k_2 \cdot c_{\text{H}^+} + k_{-1}}$, после подстановки $c_{(\text{PbY})^{2-}}$ в уравнение скорости имеем: $\frac{dc_{\text{ZnY}^{2-}}}{d\tau} = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot c_{\text{H}^+}}{k_2 \cdot c_{\text{H}^+} + k_{-1}} \cdot c_{\text{PbY}^{2-}}$. (1 балл)

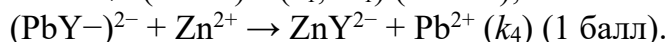
(всего 2 балла)

II-8.4 Если второй путь не зависит от $[\text{H}^+]$, а кинетическое уравнение $\frac{dc_{\text{ZnY}^{2-}}}{d\tau} = \frac{k_4 \cdot k_1 \cdot c_{\text{PbY}^{2-}} \cdot c_{\text{Zn}^{2+}}}{k_4 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} + k_{-1}}$, то можно предложить для него двухстадийный механизм:

разрыв связи $\text{Pb}-\text{OCO}$



атака Zn^{2+}



(всего 2 балла)

II-8.5 Чтобы вывести уравнение для расчета константы кислотной диссоциации $\text{NiHY}^- \rightleftharpoons \text{NiY}^{2-} + \text{H}^+$ ($\Delta G_a = -RT \ln K_a$), нужно воспользоваться константами образования комплексов никеля $\text{Ni}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{NiY}^{2-}$ ($\Delta G_1 = -RT \ln \beta_1$), $\text{Ni}^{2+} + \text{HY}^{3-} \rightleftharpoons \text{NiHY}^-$ ($\Delta G_2 = -RT \ln \beta_2$) и константой диссоциации лиганда $\text{HY}^{3-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Y}^{4-}$ ($\Delta G_4 = -RT \ln K_4$). По закону Гесса $\Delta G_a = \Delta G_1 - \Delta G_2 + \Delta G_4$; $-RT \ln K_a = -RT \ln \beta_1 + RT \ln \beta_2 - RT \ln K_4$; $\ln K_a = \ln(\beta_1 \cdot K_4 / \beta_2)$; $K_a = \beta_1 \cdot K_4 / \beta_2$ (1 балл).
 $K_a = 5.5 \cdot 10^{-11} \cdot 4.2 \cdot 10^{18} / 3.6 \cdot 10^{11} = 6.4 \cdot 10^{-4}$ (1 балл).

(всего 2 балла)

II-8.6 На первый взгляд в уравнение для k_{obs} не входит $[\text{H}^+]$, но в предложенное уравнение скорости $\frac{dc_{\text{ZnY}^{2-}}}{d\tau} = (k_5[\text{NiY}^{2-}] + k_6[\text{NiHY}^-])c_{\text{Zn}^{2+}}$ входят равновесные концентрации, зависящие от pH. Чтобы вывести уравнение для k_{obs} , зависящее только от K_a и $[\text{H}^+]$, достаточно уравнений для константы диссоциации и материального

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 28/44

баланса: $\text{NiHY}^- \rightleftharpoons \text{NiY}^{2-} + \text{H}^+$ ($K_a = [\text{NiY}^{2-}][\text{H}^+]/[\text{NiHY}^-]$, исходная $c_{\text{NiY}^{2-}} = [\text{NiY}^{2-}] + [\text{NiHY}^-]$).

Тогда $c_{\text{NiY}^{2-}} = [\text{NiY}^{2-}] + \frac{[\text{NiY}^{2-}][\text{H}^+]}{K_a}$; $[\text{NiY}^{2-}] = \frac{K_a c_{\text{NiY}^{2-}}}{K_a + [\text{H}^+]}$;

$[\text{NiHY}^-] = c_{\text{NiY}^{2-}} - [\text{NiY}^{2-}] = c_{\text{NiY}^{2-}} - \frac{K_a c_{\text{NiY}^{2-}}}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+] c_{\text{NiY}^{2-}}}{K_a + [\text{H}^+]}$.

После подстановки в $k_{\text{obs}} = k_5[\text{NiY}^{2-}] + k_6[\text{NiHY}^-]$ этих равновесных концентраций имеем $k_{\text{obs}} = \frac{k_5 K_a + k_6 [\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$, зависящую от pH (1 балл).

В уравнение $k_{\text{obs}} = \frac{k_5 K_a + k_6 [\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^]}$ можно подставить данные $k_{\text{obs}} = f(\text{pH})$, $K_a = 6.4 \cdot 10^{-4}$, получить систему из двух линейных уравнений и вычислить k_5 и k_6 .

Для $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ и $k_{\text{obs}} = 1.56 \cdot 10^{-6}$: $1.56 \cdot 10^{-6} = (6.4 \cdot 10^{-4} k_5 + 10^{-3} k_6) / (6.4 \cdot 10^{-4} + 10^{-3})$;

для $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ и $k_{\text{obs}} = 2.23 \cdot 10^{-6}$: $2.23 \cdot 10^{-6} = (6.4 \cdot 10^{-4} k_5 + 10^{-4} k_6) / (6.4 \cdot 10^{-4} + 10^{-4})$.

Решение системы этих двух уравнений дает $k_5 = 2.5 \cdot 10^{-6}$ и $k_6 = 10^{-6}$ (1 балл).

(всего 2 балла)

II-8.7 Для реакции $\text{NiY}^{2-} + \text{Me}^{2+}$ двухстадийный механизм включает:

образование интермедиата (ассоциат) $\text{NiY}^{2-} + \text{Me}^{2+} \rightleftharpoons \text{NiYMe} (K)$;

образование продукта реакции $\text{NiYMe} \rightarrow \text{MeY}^{2-} + \text{Ni}^{2+} (k)$.

Скорость реакции равна $\frac{dc_{\text{NiY}^{2-}}}{d\tau} = k[\text{NiYMe}]$, стационарное приближение: $\frac{d[\text{NiYMe}]}{d\tau} = 0$,

концентрация $[\text{NiYMe}] = K[\text{NiY}^{2-}][\text{Me}^{2+}]$, после подстановки скорость равна

$\frac{dc_{\text{NiY}^{2-}}}{d\tau} = kK[\text{NiY}^{2-}][\text{Me}^{2+}] = k_5[\text{NiY}^{2-}][\text{Me}^{2+}]$ (1 балл).

По уравнению $\lg k_5 = -12.35 + 1.01 \cdot \lg K$ можно найти $\lg K = (12.35 - \lg k_5) / 1.01 = (12.35 - \lg 2.5 \cdot 10^{-6}) / 1.01 = 6.68$ (1 балл). Тогда константа равновесия $K = 4.79 \cdot 10^6$, а константа скорости $k = k_5 / K = 2.5 \cdot 10^{-6} / 4.79 \cdot 10^6 = 5.22 \cdot 10^{-13}$ (1 балл).

(всего 3 балла)

Задача II-9 (автор Росляков С.Н.)

II-9.1 Для цилиндрической проволоки:

$$p = p_2 = \frac{\sigma}{r} = \frac{3 \frac{\text{МН}}{\text{см}}}{\frac{0.5}{2} \text{ мм}} = \frac{0.3 \frac{\text{Н}}{\text{м}}}{0.25 \cdot 10^{-3} \text{ м}} = 1200 \text{ Па} = 0.0118 \text{ атм.}$$

Для сферических наночастиц диаметром 15 нм:

$$p = p_1 = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2 \cdot 3 \frac{\text{МН}}{\text{см}}}{\frac{15}{2} \text{ нм}} = \frac{2 \cdot 0.3 \frac{\text{Н}}{\text{м}}}{7.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 8 \cdot 10^7 \text{ Па} = 790 \text{ атм.}$$

Видно, что избыточное поверхностное давление для наночастиц значительно превосходит избыточное давление для проволоки макроскопических размеров.

(по 0.5 балла за расчет, всего 1 балл)

II-9.2 При температуре T_{melt}^∞ плавится макрофаза. Так как $G_{\text{solid}}^\infty(T_{\text{melt}}^\infty) = G_{\text{liq}}(T_{\text{melt}}^\infty)$, то

$$H_{\text{solid}} - T_{\text{melt}}^\infty \cdot S_{\text{solid}} = H_{\text{liq}} - T_{\text{melt}}^\infty \cdot S_{\text{liq}}. \quad (1)$$

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 29/44

При температуре T_{melt} плавятся наночастицы:

$$G_{\text{solid}}(T_{\text{melt}}) = G_{\text{liq}}(T_{\text{melt}}).$$

Учтем вклад поверхностного натяжения в энергию Гиббса:

$$G_{\text{solid}}(T_{\text{melt}}) = G_{\text{solid}}^{\infty}(T_{\text{melt}}) + pV_{\text{m}} = G_{\text{solid}}^{\infty}(T_{\text{melt}}) + \frac{2\sigma V_{\text{m}}}{r}.$$

Таким образом:

$$\begin{aligned} G_{\text{solid}}^{\infty}(T_{\text{melt}}) + \frac{2\sigma V_{\text{m}}}{r} &= G_{\text{liq}}(T_{\text{melt}}). \\ H_{\text{solid}} - T_{\text{melt}} \cdot S_{\text{solid}} + \frac{2\sigma V_{\text{m}}}{r} &= H_{\text{liq}} - T_{\text{melt}} \cdot S_{\text{liq}} \end{aligned} \quad (2)$$

Вычитая из (2) уравнение (1) получаем

$$\begin{aligned} S_{\text{solid}} \cdot (T_{\text{melt}}^{\infty} - T_{\text{melt}}) + \frac{2\sigma V_{\text{m}}}{r} &= S_{\text{liq}} \cdot (T_{\text{melt}}^{\infty} - T_{\text{melt}}), \\ \frac{2\sigma V_{\text{m}}}{r} &= (T_{\text{melt}}^{\infty} - T_{\text{melt}}) \cdot (S_{\text{liq}} - S_{\text{solid}}) = (T_{\text{melt}}^{\infty} - T_{\text{melt}}) \cdot \Delta S_{\text{melt}}. \end{aligned}$$

Учитывая, что $\Delta S_{\text{melt}} = \Delta H_{\text{melt}}/T_{\text{melt}}^{\infty}$, получаем уравнение Гиббса–Томсона:

$$\begin{aligned} \frac{2\sigma V_{\text{m}}}{r} &= (T_{\text{melt}}^{\infty} - T_{\text{melt}}) \cdot \frac{\Delta H_{\text{melt}}}{T_{\text{melt}}^{\infty}}, \\ T_{\text{melt}}^{\infty} \cdot \frac{2\sigma V_{\text{m}}}{r} &= T_{\text{melt}}^{\infty} \cdot \Delta H_{\text{melt}} - T_{\text{melt}} \cdot \Delta H_{\text{melt}}, \\ T_{\text{melt}} &= T_{\text{melt}}^{\infty} \cdot \left(1 - \frac{2\sigma V_{\text{m}}}{r \Delta H_{\text{melt}}}\right). \end{aligned}$$

Таким образом, $a = 2\sigma V_{\text{m}}/\Delta H_{\text{melt}}$, $V_{\text{m}} = M_{\text{Au}}/\rho$, тогда

$$\begin{aligned} a &= \frac{2\sigma M_{\text{Au}}}{\Delta H_{\text{melt}} \rho}, \\ \rho &= \frac{2\sigma M_{\text{Au}}}{a \Delta H_{\text{melt}}} = \frac{2 \cdot 0.3 \frac{\text{Н}}{\text{м}} \cdot 197 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}}{12.55 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot 4.88 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 19300 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}. \end{aligned}$$

(выражение для a 2 балла, расчет плотности 1 балл; всего **3 балла**)

II-9.3 В соответствии с уравнением Гиббса–Томсона температура плавления наночастиц ниже, чем температура плавления макрофазы. Таким образом,

$$\begin{aligned} T_{\text{melt}}^{\infty} - T_{\text{melt}} &= 100, \\ T_{\text{melt}}^{\infty} - T_{\text{melt}}^{\infty} \cdot \left(1 - \frac{a}{r}\right) &= 100, \\ T_{\text{melt}}^{\infty} \cdot \frac{a}{r} &= 100 \rightarrow T_{\text{melt}}^{\infty} = \frac{100 r}{a} = \frac{100 \cdot 6.5 \cdot 10^{-9}}{4.88 \cdot 10^{-10}} = 1332 \text{ К}, \\ \Delta S_{\text{melt}} &= \frac{\Delta H_{\text{melt}}}{T_{\text{melt}}^{\infty}} = \frac{12.55 \cdot 10^3}{1332} = 9.42 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \end{aligned}$$

(всего **1.5 балла**)

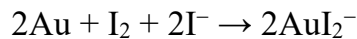
59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 30/44

$$\text{II-9.4 } E_{[\text{AuI}_2]^-/\text{Au}}^0 = E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 + 0.0592 \lg[\text{Au}^+] = E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 + 0.0592 \lg \frac{[\text{AuI}_2]^-}{\beta_{\text{AuI}_2^-} \cdot [\text{I}^-]^2},$$

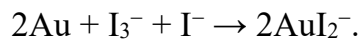
$$E_{[\text{AuI}_2]^-/\text{Au}}^0 = E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 + 0.0592 \lg \frac{1}{\beta_{\text{AuI}_2^-}} = 1.69 + 0.0592 \cdot \lg \frac{1}{5.6 \cdot 10^{18}} = 0.580 \text{ В.}$$

(всего **1.5 балла**)

II-9.5 Ионное уравнение реакции допускает две формы записи:



либо



Отдать предпочтение ни одной из форм нельзя, поскольку I_2 находится в растворе KI_3 (1 М) + KI (1 М) в форме I_2 и I_3^- в равных количествах и $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = E_{\text{I}_3^-/2\text{I}^-}^0$ ($\beta_{\text{I}_3^-} \approx 1$):

$$\begin{aligned} E_{\text{I}_3^-/2\text{I}^-}^0 &= E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{I}_2] = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{I}_3^-]}{\beta_{\text{I}_3^-} \cdot [\text{I}^-]} = \\ &= E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{1.1}, E_{\text{I}_3^-/2\text{I}^-}^0 = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0. \end{aligned}$$

Для нанопроволоки (цилиндра) поверхностное натяжение повышает энергию Гиббса твердой фазы в соответствии с уравнением:

$$G_{\text{solid}} = G_{\text{solid}}^\infty + \frac{\sigma V_{\text{m}}}{r}.$$

Таким образом, потенциал $E_{[\text{AuI}_2]^-/\text{Au(nano)}}^0$ становится меньше $E_{[\text{AuI}_2]^-/\text{Au}}^0$. Учитывая, что $\Delta G = -nFE$, уравнение зависимости стандартного электродного потенциала от радиуса проволоки принимает вид:

$$\begin{aligned} E_{[\text{AuI}_2]^-/\text{Au(nano)}}^0 &= E_{[\text{AuI}_2]^-/\text{Au}}^0 - \frac{\sigma V_{\text{m}}}{Fr} = E_{[\text{AuI}_2]^-/\text{Au}}^0 - \frac{\sigma M_{\text{Au}}}{Fr\rho} \\ &= 0.580 - \frac{0.55 \frac{\text{Н}}{\text{м}} \cdot 197 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}}{96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \cdot \frac{10}{2} \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot 19300 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}} = 0.568 \text{ В.} \end{aligned}$$

Для реакции растворения золотой нанопроволоки можно определить E_{r}^0 :

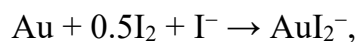
$$E_{\text{r}}^0 = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 - E_{[\text{AuI}_2]^-/\text{Au(nano)}}^0 = 0.536 - 0.568 = -0.032 \text{ В.}$$

Тогда для реакций, записанных выше,

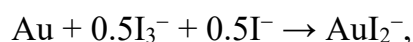
$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{r}}^0 = -2 \cdot 96485 \cdot (-0.032) = 6175 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \rightarrow K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{6175}{8.314 \cdot 298}\right) = 0.0827.$$

Если уравнение реакции записано в форме



либо



59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 31/44

то константа равновесия этого процесса

$$K_p' = \sqrt{K_p} = \sqrt{0.0827} = 0.288.$$

(уравнение реакции 1 балл, расчет потенциала и константы по 1 баллу; всего **3 балла**)

II-9.6 Удельная проводимость обратна удельному сопротивлению (это можно понять также из размерности соответствующих величин в условии, $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}]$ и $[\text{Ом} \cdot \text{м}]$):

$$\rho = \frac{1}{\sigma}.$$

$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	36.10	39.82	41.35	42.24	44.15	44.85
$d, \text{нм}$	40	60	80	100	140	180
$\rho, \text{Ом} \cdot \text{м}$	0.0277	0.0251	0.0242	0.0237	0.0227	0.0223

Видно, что при повышении толщины пленки ее удельное сопротивление понижается.

$$\rho = \rho_0 \cdot \left(1 + \frac{3l}{8d}\right) = \frac{3l\rho_0}{8} \cdot \frac{1}{d} + \rho_0.$$

Уравнение зависимости удельного сопротивления пленки от ее длины линейно в координатах $(\rho, 1/d)$. Определим параметры линейной зависимости:

$\rho, \text{Ом} \cdot \text{м}$	0.0277	0.0251	0.0242	0.0237	0.0227	0.0223
$1/d, 1/\text{м}$	$2.5 \cdot 10^7$	$1.67 \cdot 10^7$	$1.25 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$7.14 \cdot 10^6$	$5.56 \cdot 10^6$

Отсюда $\rho_0 = 0.0208 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $3l\rho_0/8 = 2.725 \cdot 10^{-10} \text{ Ом} \cdot \text{м}^2$. Тогда

$$l = \frac{2.725 \cdot 10^{-10} \cdot 8}{3\rho_0} = \frac{2.725 \cdot 10^{-10} \cdot 8}{3 \cdot 0.0208} = 3.50 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 35 \text{ нм}.$$

(вывод расчетного уравнения 1 балл, два значения по 1 баллу; всего **3 балла**)

II-9.7

$$\sigma_0 = \frac{1}{\rho_0} = 48.08 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}, \quad 3.50 \cdot 10^{-8} = 8.69 \cdot 10^5 \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{8\pi}} \cdot \frac{6.626 \cdot 10^{-34}}{(1.602 \cdot 10^{-19})^2 \sqrt[3]{n^2}} \cdot 48.08,$$

откуда $n = 5.92 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. В 1 м^3 содержится $N_{\text{Au}} = \frac{19300 \cdot 10^3}{197} = 6.022 \cdot 10^{23} = 5.9 \cdot 10^{28}$,

тогда $N_e = \frac{n}{N_{\text{Au}}} = \frac{5.92 \cdot 10^{28}}{5.9 \cdot 10^{28}} \approx 1$. Таким образом, на каждый атом золота приходится один электрон проводимости.

(всего **2 балла**)

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 32/44

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача II-10 (авторы Лиханов М., Карпова Е.В.)

II-10.1 Электропроводность прямо пропорциональна количеству ионов в растворе. Степень диссоциации NaCl , CaCl_2 в воде равна $\sim 100\%$, в спирте степень диссоциации NaCl значительно ниже, H_2SO_4 хорошо диссоциирует по первой ступени, но хуже по второй, $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ не диссоциирует на ионы. Таким образом, электропроводность растворов увеличивается в следующем ряду:

$[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2] < \text{NaCl}$ в этиловом спирте $< \text{NaCl}$ в воде $< \text{H}_2\text{SO}_4$ в воде $< \text{CaCl}_2$ в воде.
(всего **1 балл**)

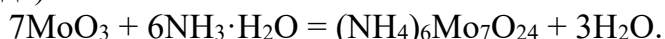
II-10.2 Каждый атом **M1** соседствует с шестью атомами другого элемента, при этом каждый такой атом делится между тремя атомами **M1**. Таким образом, на каждый атом **M1** приходится по два атома другого элемента. (всего **0.5 балла**)

II-10.3 Состав минерала **A** может быть записан как **M1Q₂**. Исходя из массовой доли металла, найдем, что $M(\text{M1}) = 3M(\text{Q})$. Подходят такие элементы как **Mo** и **S**. Это также не противоречит слоистому строению минерала MoS_2 . **A** – MoS_2 .

При обжиге в кислороде образуется высший оксид молибдена.

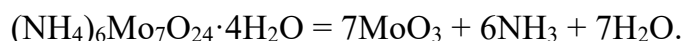


Поскольку минерал содержит примеси (чаще всего рения) далее полученный оксид растворяют в концентрированном растворе аммиака. Из-за не очень большого значения pH среды образуется гептамолибдат аммония (ортомолибдат образуется в сильнощелочной среде).

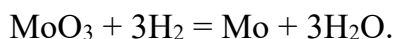


Из раствора затем кристаллизуется тетрагидрат. **C** – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

При термическом разложении гептамолибдата аммония вновь образуется оксид молибдена.

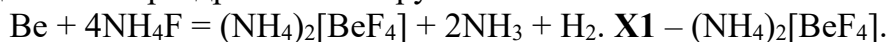


Восстановление MoO_3 водородом при нагревании приводит к получению чистого металлического молибдена.



(по 0.5 балла за вещества **A**, **B**, **C** и уравнения реакций; всего **3.5 балла**)

II-10.4 Приведенное описание соответствует металлу бериллию – легкий редкий металл, не взаимодействует с водой, но растворяется в растворе фторида аммония. **M2** – **Be**. В результате реакции образуется фторидный комплекс бериллия, в котором металл находится в тетраэдрическом окружении.



X2 – $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$ – имеет молярную массу 131 г/моль, что на 42 г/моль больше массового числа **Y**. 42 г/моль соответствует молярной массе фторида натрия NaF , тогда состав **Y** соответствует $\text{Na}[\text{BeF}_3]$. В состав вещества **Z**, очевидно, должен входить кремний. Тогда молярная масса **Z** может быть представлена как $M(\text{Si}) + 54 = 28 + 54$; $54 = M(\text{O}) + 2M(\text{F})$. Тогда состав **Z** – SiOF_2 .

Реакцию получения ортосиликата бериллия Be_2SiO_4 можно представить следующим образом.



(по 0.5 балла за **M2**, **Y**, **Z**; по 0.5 балла уравнения реакций; всего **2.5 балла**)

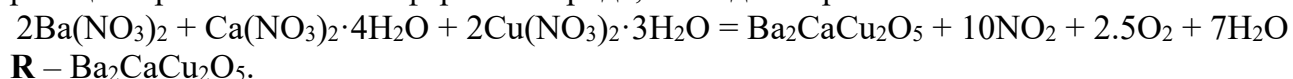
II-10.5 Согласно МОЭПВО (метод Гиллеспи) SiOF_2 имеет треугольное строение, к аналогичному ответу можно прийти, используя положения МВС. (**0.5 балла**)

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 33/44

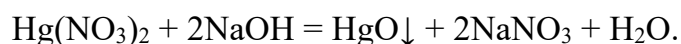
II-10.6 Соли **S1–S3** имеют одинаковый анион, содержащий азот. Предположим, что это нитраты. В соли **S1** соотношение массовых долей катиона и азота равно 4.9. Предположим состав **S1** как $\text{Me}(\text{NO}_3)_x$, тогда при соотношении металла и азота 1 : 2, молярная масса $M(\text{Me}) = 14.01 \cdot 2 \cdot 4.9 = 137.3$ г/моль, что соответствует бария, тогда **S1** – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Составы **S2** и **S3** могут быть записаны как $\text{Me}(\text{NO}_3)_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Исходя из имеющихся массовых долей получаем составы солей: **S2** – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **S3** – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

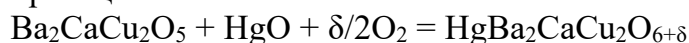
При спекании трех солей в соотношении 2 : 1 : 2 получаем сложный оксид, поскольку реакция протекает в атмосфере кислорода, то медь сохранит степень окисления +2.



Очевидно, что **T** – оксид, массовая доля металла 92.61% соответствует тяжелому элементу. При соотношении металла и кислорода 1 : 1 **T** – оксид ртути HgO . Действительно, оксид ртути(II) нельзя получить термическим разложением нитрата ртути(II), однако HgO выпадает в виде осадка при действии щелочи на раствор нитрата ртути(II):



Получение **N** протекает при повышенном давлении кислорода, поэтому логично предположить окисление меди до степени окисления +3. Окисление может быть частичным. Запишем реакцию:



Из массовой доли наиболее тяжелого катиона найдем δ .

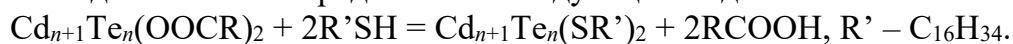
$$w(\text{Hg}) = 200.59 / (200.59 + 137.33 \cdot 2 + 40.08 + 63.55 \cdot 2 + 16 \cdot (6 + \delta)) = 0.2697.$$

Откуда $\delta = 0.34$. **N** – $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6.34}$.

(1 балл за проведенные расчеты, по 0.5 балла за вещества **S1**, **S2**, **S3**, **R**, **T**, **N** и уравнение реакции получения **R**; всего **4.5 балла**)

II-10.7 В структуре сфалерита слои металла и слои неметалла чередуются друг над другом, причем соотношение элементов в слоях равно 1 : 1, тогда состав одного слоя примем за Cd_1 или Te_1 . Поскольку наноллист сверху и снизу содержит слои из атомов кадмия, то брутто формулу наноллиста можно записать как $\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n$, где n – число слоев теллура в наноллисте. Кроме того, на каждый поверхностный атом кадмия приходится по одному остатку олеиновой кислоты, с учетом этого полный состав наноллиста можно представить следующим образом – $\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n(\text{OOCR})_2$, где **R** – $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$.

Реакцию лигандного обмена представим в следующем виде:



Составим уравнение для потери массы и найдем n .

$$(M(\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n(\text{OOCR})_2) - M(\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n(\text{SR}')_2)) / M(\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_n(\text{OOCR})_2) = 0.04148, n = 2.$$

Таким образом, наноллист имеет брутто-формулу Cd_3Te_2 , что соответствует одной элементарной ячейке сфалерита. Толщина наноллиста теллурида кадмия равна параметру элементарной ячейки 6.48 Å.

(по 1 баллу за уравнение обмена и расчет толщины наноллиста, всего **2 балла**).

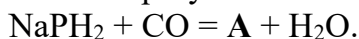
II-10.8 Особую опасность и токсичность для организма человека представляют соединения бериллия, ртути и кадмия (b, c, d).

(по 0.2 балла за верный выбор одного или двух вариантов, **0.5 балла** при верном выборе трех металлов, 0 баллов при выборе всех металлов)

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 34/44

Задача II-11 (автор Хвалюк В.Н.)

II-11.1 Если допустить, что **B** содержит только один атом натрия, то его молярная масса равна $22.99 / 0.4107 = 55.98$ г/моль. За вычетом массы натрия (22.99 г/моль) на анион остается $55.98 - 22.99 = 32.99$ г/моль. Если допустить, что в состав аниона входят неметаллы, то с учетом молярной массы это могли быть только комбинации из H, B, C, N, O, F, Si, P и S. Небольшой перебор позволяет найти приемлемую по массе комбинацию аниона и газа **C** – это PH_2 и PH_3 . Вещество **B** – NaPH_2 , вещество **C** – PH_3 . По условию при реакции NaPH_2 с CO образуется **A** и вода:

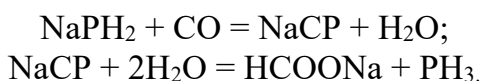


Тогда если состав **A** – NaCP , то анион **X** – CP^- , своеобразный аналог хорошо изученного цианид-иона CN^- , содержащий элемент-сосед по группе (азот и фосфор).

В предположении, что в **D** содержится только один атом натрия, приходим к его молярной массе $22.99 / 0.3380 = 68.02$ г/моль. За вычетом массы натрия получаем массу аниона $68.02 - 22.99 = 45.03$ г/моль, в его состав могут входить C, O и H (фосфор уходит с веществом **C**). Состав **D** – HCOONa .

(по 1 баллу за каждое вещество **A**, **B**, **C** и **D**, всего **4 балла**)

II-11.2 Протекали реакции:



(по 0.5 балла за каждую реакцию, всего **1 балл**)

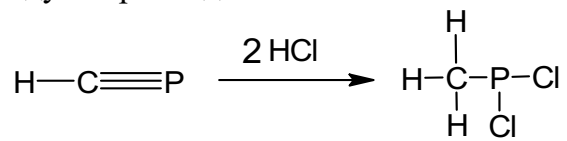
II-11.3 Молярные массы солей **E**, **F** соответственно равны $22.99 / 0.2805 = 81.96$ г/моль и $22.99 / 0.2737 = 84.00$ г/моль, что примерно на 16 г/моль и 18 г/моль больше молярной массы NaCP (65.97 г/моль). С учетом участвующих в реакции химических элементов, разумно предположить, что это «лишние» атом кислорода и молекула воды соответственно. Формулы: **E** – NaOCP и **F** – NaH_2OCP .

Анионы солей **E** и **F** имеют следующее строение:



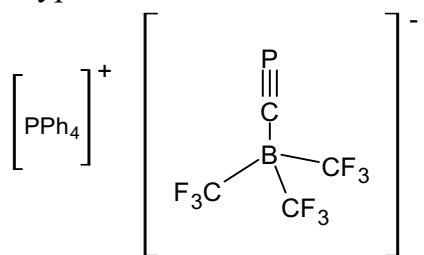
(по 0.5 балла за каждую формулу и каждую структуру, всего **2 балла**)

II-11.4 Вещество **G** – продукт присоединения 2 моль HCl по тройной связи в HCP :



(по 1 баллу за реакцию и структуру, всего **2 балла**)

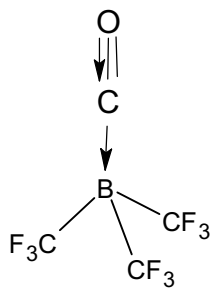
II-11.5 Состав **H** описан в условии – соль, состоящая из тетрафенилфосфониевого катиона (PPh_4^+) и аниона, представляющего собой аддукт $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ и **X** – $[\text{PPh}_4]^+[\text{B}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{CP}]^-$. Его структура:



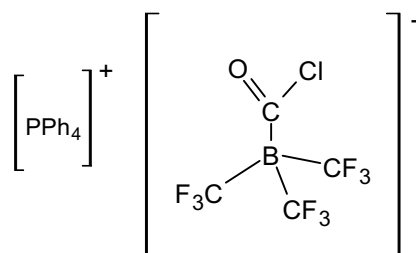
Если сравнить состав реагентов и состав конечного продукта, то можно заметить, что атом кислорода, который элиминируется с $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, должен был присутствовать

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 35/44

в **Н1**. Это же относится к атому углерода из аниона CP^- в составе **Н**. Тогда **Н1** это аддукт $\text{B}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{CO}$. Его структура:

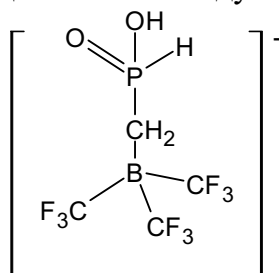


Промежуточный продукт **Н2** должен быть продуктом присоединения $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ к **Н1**. Структура **Н2**:



(по 1 баллу за каждое вещество **Н**, **Н1** и **Н2**, всего **3 балла**)

II-11.6 При $w(\text{K}) = 11.64\%$ молярная масса соли **Ж** должна быть равна $39.10 / 0.1164 = 335.91$ г/моль. Эта величина на 36.00 г/моль больше молярной массы ожидаемой соли $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{CP}]$, равной 299.91 г/моль. По условию синтез проводился «в присутствии влаги», из чего можно предположить, что такая разница связана с действием воды на предполагаемый продукт. Из атомов Н и О для добавочной массы 36 г/моль можно предположить разный состав: H_4O_2 , H_{20}O , H_{36} . Сколько-нибудь разумным представляется только первый вариант, поскольку для двух других необходимо образование значительного числа новых химических связей. Тогда состав **Ж** – $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_3 \cdot \text{CPH}_4\text{O}_2]$. Наиболее разумным будет предположение, что вода присоединяется по тройной связи $\text{C} \equiv \text{P}$ (аналогично присоединению HCl). Для традиционных валентностей (углерод – IV, фосфор – V) и исходя из особого сродства фосфора к кислороду, можно предположить следующую структуру аниона соли **Ж**:



(всего **3 балла**)

Задача II-12 (автор Эфендиев Р.А.)

II-12.1 $V_{\text{ячейки}} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta = 1040.377 \text{ \AA}^3$,

$M_r(\mathbf{A}) = N_A \cdot \rho \cdot V_{\text{ячейки}} / Z = 598.4 \text{ г/моль}$. Из условий можно получить только одну высокосимметричную структуру – $\mathbf{X}_8\mathbf{S}_{16}$. Остальные варианты не будут удовлетворять условиям задачи. Получаем $\mathbf{B}_8\mathbf{S}_{16}$, значит $\mathbf{X} = \mathbf{B}$, $\mathbf{A} = \mathbf{B}_8\mathbf{S}_{16}$. Прийти к верному ответу можно и при помощи перебора: в $\mathbf{A}$ входят 24 атома, можно составить уравнение: $598.4 = n \cdot A_r(\mathbf{X}) + (24 - n) \cdot 32$;

$A_r(\mathbf{X}) = \frac{598.4 - 32 \cdot (24 - n)}{n}$; при $n = 8$ получаем $\mathbf{X} = \mathbf{B}$.

Реакция 1: $8\mathbf{B}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_8 = 2\mathbf{B}_8\mathbf{S}_{16}$

(по 0.25 балла за $\mathbf{X}$ и $\mathbf{A}$, 0.75 балла за молярную массу, 0.75 балла за структуру, 0.25 балла за уравнение реакции 1; всего **2.25 балла**).

II-12.2 Из условия следует, что в каждом цикле $\mathbf{B}$ есть два атома $\mathbf{X}$, принадлежащих сразу двум циклам, тогда три остальных атома – $\mathbf{S}$. Значит, в каждый пятичленный цикл входят $2\mathbf{B}$, $\mathbf{S}^{2-}$ и $\mathbf{S}_2^{2-}$, а так как каждый $\mathbf{B}$ принадлежит сразу двум циклам, то формула аниона запишется как $[\mathbf{B}_2\mathbf{S}_3]^-$. Значит $\mathbf{B} = \mathbf{RbBS}_3$.

Структура $\mathbf{B}$ (без зарядов) приведена на рисунке.

В $\mathbf{C}$ в каждый третий цикл введен дополнительный атом $\mathbf{S}$ с образованием шестичленных циклов $-\mathbf{B}(\mathbf{S}_2)_2\mathbf{B}-$, формула которых запишется как $[\mathbf{B}_2\mathbf{S}_4]^-$. Значит, суммарная формула аниона $[\mathbf{B}_3\mathbf{S}_{10}]^{3-}$, $\mathbf{C} = \mathbf{Tl}_3\mathbf{B}_3\mathbf{S}_{10}$.

Реакция 2: $8\mathbf{Rb}_2\mathbf{S} + 5\mathbf{S}_8 + 16\mathbf{B} = 16\mathbf{RbBS}_3$

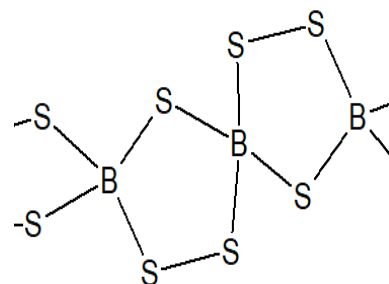
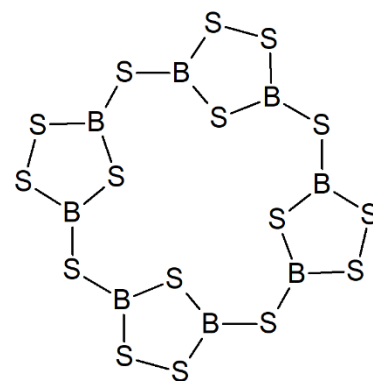
Реакция 3: $24\mathbf{Tl}_2\mathbf{S} + 17\mathbf{S}_8 + 48\mathbf{B} = 16\mathbf{Tl}_3\mathbf{B}_3\mathbf{S}_{10}$

(по 0.5 балла за $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$ и структуру аниона $\mathbf{B}$; по 0.25 балла за уравнения реакций 2 и 3; всего **2 балла**).

II-12.3 Можно легко подобрать $\mathbf{Y}$ и $\mathbf{Z}$ путем рассуждений, связанных с отношением $\frac{A_r(\mathbf{Z})}{A_r(\mathbf{X})} \approx A_r(\mathbf{Y})$. Самая большая масса у $\mathbf{Og}$, значит, верхняя граница по массе $\mathbf{Y}$ – 27 г/моль. Причем в случае $\mathbf{Al}$, $\mathbf{Mg}$ и $\mathbf{Na}$ масса $\mathbf{Z}$ соответствует массам очень тяжелых элементов, химия которых практически не исследована ввиду их высокой нестабильности, значит $\mathbf{Y}$ – элемент 2 периода. Отбрасываются также $\mathbf{H}$ (масса $\mathbf{Z}$ равна массе $\mathbf{B}$), $\mathbf{Li}$ и $\mathbf{Be}$ (уже входят в состав $\mathbf{D}$), $\mathbf{He}$ и $\mathbf{Ne}$ (благородные газы), $\mathbf{F}$ (нельзя придумать анион $\mathbf{F}$).

Реакция 4 представляет собой реакцию соединения, значит одно из бинарных веществ (или оба) содержит $\mathbf{Y}$. Соединение $\mathbf{Li}$ с $\mathbf{Y}$ легко гидролизует. Соединение $\mathbf{Li}$ с элементом 2-го периода, способное к гидролизу с образованием газообразного продукта, – это $\mathbf{Li}_3\mathbf{N}$, то есть $\mathbf{Y} = \mathbf{N}$. Прийти к $\mathbf{N}$ можно было и перебором возможных вариантов для $\mathbf{D}$. Единственным вариантом, подходящим под условие, является $\mathbf{Li}_3\mathbf{BN}_2$. Итак, $\mathbf{Y} = \mathbf{N}$, $\mathbf{D} = \mathbf{Li}_3\mathbf{BN}_2$, $\mathbf{F} = \mathbf{Li}_3\mathbf{N}$. Если от формулы $\mathbf{D}$ отнять $\mathbf{F}$, то получится $\mathbf{E} = \mathbf{BN}$. $M_r(\mathbf{D}) = 59.8 \text{ г/моль}$.

$\mathbf{Z} = \mathbf{Eu}$, в соединениях имеет степени окисления +2 (устойчивая конфигурация $4f^7$) и +3. Его масса чуть больше $A_r(\mathbf{Y}) \cdot A_r(\mathbf{X})$, что удовлетворяет условию задачи. $\mathbf{G}$, как и $\mathbf{F}$, при гидролизе дает $\mathbf{NH}_3$. Он имеет структуру $\mathbf{NaCl}$, значит $\mathbf{G} = \mathbf{EuN}$. Высший хлорид европия – $\mathbf{EuCl}_3$.



59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 37/44

Реакция 6 является окислительно-восстановительной, и из условий задачи легко понять, что меняется именно степень окисления Eu. **I** = $\text{Eu}_3\text{B}_3\text{N}_6$, что следует из соображений электронейтральности. **I** образуется в ходе окисления **H**, значит в **H** Eu находится в степени окисления +2, тогда **H** = $\text{Eu}_3\text{B}_2\text{N}_4$.

Образование **J** проще всего представить как $\text{Eu}_3\text{B}_3\text{N}_6 + n\text{Li} = \text{Li}_n\text{Eu}_3\text{B}_3\text{N}_6$, т. е. часть атомов Eu восстанавливается до степени окисления +2. Тогда максимальный заряд q (Кл) на 1 г **J** составляет $20.4918 \cdot 3600 / 1000 = 73.7705 = n \cdot F$. Значит, **J** = $\text{Li}_{0.44}\text{Eu}_3\text{B}_3\text{N}_6$, ($M(\text{J}) = 575.5$ г/моль; $\frac{n \cdot F}{M(\text{Eu}_3\text{B}_3\text{N}_6) + M(\text{Li}) \cdot n} = q$; $n = 0.44$).

(по 1 баллу за элементы **Y** и **Z**, по 0.75 балла за **D–J**, по 0.5 балла за молярные массы веществ **D** и **J**; всего **8.25 балла**)

II-12.4 В **реакциях 5** и **7** Eu проявляет свойства окислителя, переходя из степени окисления +3 в +2. Единственным восстановителем в этих системах является N, поэтому реакции сопровождаются выделением N_2 . Для уравнивания **реакции 7** в продуктах надо записать BN.

Реакция 4: $\text{Li}_3\text{N} + \text{BN} = \text{Li}_3\text{BN}_2$

Реакция 5: $6\text{EuN} + 4\text{BN} = 2\text{Eu}_3\text{B}_2\text{N}_4 + \text{N}_2$

Реакция 6: $6\text{Eu}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 9\text{Br}_2 = 4\text{Eu}_3\text{B}_3\text{N}_6 + 6\text{EuBr}_3$

Реакция 7: $472\text{Li}_3\text{BN}_2 + 450\text{EuCl}_3 = 150\text{Li}_{0.44}\text{Eu}_3\text{B}_3\text{N}_6 + 1350\text{LiCl} + 11\text{N}_2 + 22\text{BN}$

(по 0.25 балла за **реакции 4–6**, 0.75 балла за **реакцию 7**; всего **1.5 балла**).

II-12.5 $n(\text{LiC}_6) = m(\text{LiC}_6) / M(\text{LiC}_6) = 1 / 79 = 0.01266$ моль. Емкость: $C(\text{LiC}_6) = n \cdot F \cdot (1000 / 3600) = 339.5$ мА·ч/г. Максимальная емкость у LiC_6 больше (вариант 1).

(0.9 балла за расчет $C(\text{LiC}_6)$, 0.1 балла за выбор варианта; всего **1 балл**)

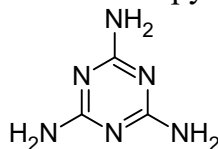
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача II-13 (авторы Ратова Д.-М.В., Швед А.М.)

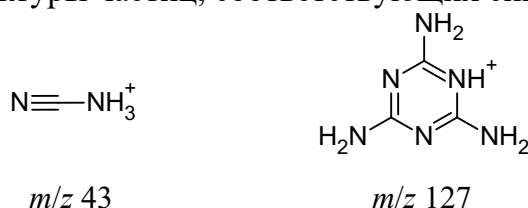
II-13.1 Так как вещество **A** – органическое и содержит аминогруппы, то в его состав входят, как минимум, С, Н и N. Анализируя масс-спектр, можно предположить, что ион m/z 127 – протонированный молекулярный ион $[M+H]^+$, т.к. ионизация электрораспылением – это мягкий метод ионизации. Тогда молекулярная масса **A** составляет 126. Сигнал m/z 43 соответствует 1/3 части **A** с дополнительным протоном вследствие ионизации. Это может указывать на то, что **A** – тример, что согласуется с наличием трех эквивалентных аминогрупп согласно условию.

Массовая доля 66.67% от 126 составляет $0.6667 \cdot 126 = 84$, что соответствует либо 7 атомам углерода, либо 6 атомам азота. Т. к. **A** – тример, а 7 не кратно 3, то **A** содержит 6 атомов азота. Оставшаяся масса $126 - 84 = 42$ соответствует 3 атомам углерода и 6 атомам водорода, тогда формула **A** – $(CH_2N_2)_3$ или $C_3H_6N_6$.

Так как **A** содержит три эквивалентные аминогруппы, его структура:

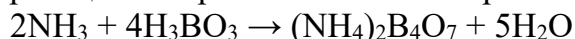


Это меламин. Тогда структуры частиц, соответствующих сигналам в масс-спектре:



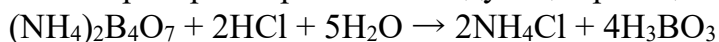
(1 балл за формулу **A**, по 1 баллу за структуры частиц; всего **3 балла**)

II-13.2 При нагревании белков и меламина с концентрированной серной кислотой азот переходит в аммониевую соль, которая при нагревании со щелочью выделяет газ **B** – NH_3 . Уравнение его реакции с борной кислотой с образованием тетрабората:



(1 балл за формулу **B**, 1 балл за уравнение реакции; всего **2 балла**)

II-13.3 При титровании тетрабората протекает следующая реакция:



Таким образом, количество HCl соответствует количеству азота в пробе:

$$n(N) = n(HCl) = 0.00715 \cdot 0.100 = 7.15 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

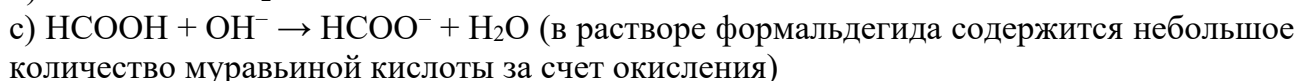
Тогда масса и массовая доля азота в пробе:

$$m(N) = 14.0 \cdot 7.15 \cdot 10^{-4} = 0.0100 \text{ г}$$

$$w(N) = 0.0100 / 2.00 \cdot 100\% = 0.500\%$$

(1 балл за уравнение реакции, 1 балл за расчеты; всего **2 балла**)

II-13.4 Уравнения реакций:



(1 балл за уравнение a), по 0.5 балла за уравнения b) и c); всего **2 балла**)

II-13.5 На второе титрование требуется $14.15 - 9.60 = 4.55$ мл раствора $NaOH$. Из этого количества 2.35 мл уходит на нейтрализацию муравьиной кислоты в растворе

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 39/44

формальдегида. Тогда только на титрование протонов, выделившихся в результате реакции аминогрупп с формальдегидом ушло $4.55 - 2.35 = 2.20$ мл раствора NaOH, т.е.:

$$n(\text{R-NH}_3^+) = n(\text{H}^+) = 0.00220 \cdot 0.100 = 2.20 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Количество азота в белке:

$$n(\text{N})_{\text{белок}} = 2.20 \cdot 10^{-4} / 0.047 = 4.68 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Количество **A** можно найти, исходя из результатов анализа №1 по методу Кьельдаля:

$$n(\text{A}) = (7.15 \cdot 10^{-4} \cdot 20.0 / 2.00 - 4.68 \cdot 10^{-3}) / 6 = 4.12 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Тогда масса и массовая доля **A**:

$$m(\text{A}) = 126 \cdot 4.12 \cdot 10^{-4} = 0.0519 \text{ г}$$

$$w(\text{A}) = 0.0519 / 20.0 \cdot 100\% = 0.26\%$$

Масса белка в исследуемой пробе:

$$m(\text{белок}) = 14.0 \cdot 4.68 \cdot 10^{-3} / 0.157 = 0.417 \text{ г}$$

Масса белка в стандартной пробе массой 20.0 г:

$$m(\text{белок})_{\text{ст.}} = 3.20 / 100.0 \cdot 20.0 = 0.640 \text{ г}$$

Соответственно, в исследуемой пробе содержится в $x = 0.640 / 0.417 = 1.53$ раза меньше белка по сравнению со стандартным значением.

Если для расчета было использовано альтернативное значение для массовой доли азота 1.00%, то общее количество азота в пробе массой 20.0 г составляет:

$$n(\text{N}) = 0.0100 \cdot 20.0 / 14.0 = 1.43 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

Соответственно, количество вещества **A**:

$$n(\text{A}) = (1.43 \cdot 10^{-2} - 4.68 \cdot 10^{-3}) / 6 = 1.60 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

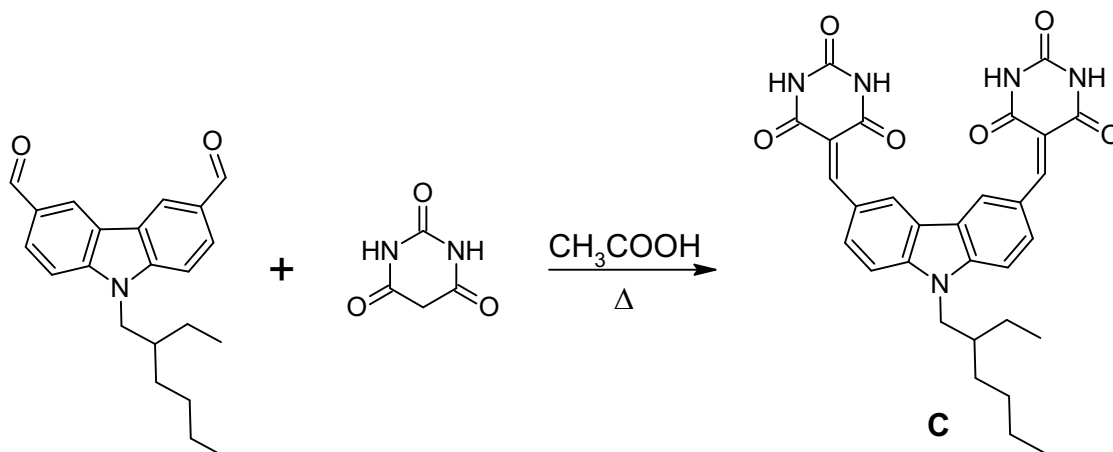
Тогда масса и массовая доля **A**:

$$m(\text{A}) = 126 \cdot 1.60 \cdot 10^{-3} = 0.202 \text{ г}$$

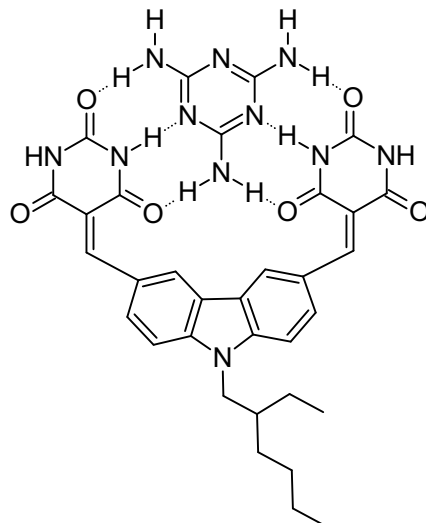
$$w(\text{A}) = 0.202 / 20.0 \cdot 100\% = 1.01\%$$

(1 балл за определение количества R-NH_3^+ , 1 балл за нахождение массовой доли **A**, 1 балл за нахождение x ; всего **3 балла**)

II-13.6 C образуется в результате конденсации альдегида и 1,3-дикарбонильного соединения:



Возможность образования 6 водородных связей с **A** подтверждает его структуру:



(1 балл за структуру С; всего 1 балл)

II-13.7 Пусть 200 мкл пробы молока содержит m мг А. При приготовлении *раствора 2* к этому количеству добавлено $500 \cdot 0.00200 = 1.00$ мг А. Интенсивность флуоресценции (за вычетом фона) прямо пропорциональна концентрации вещества. Так как разбавления для всех растворов одинаковы, можно составить следующее уравнение:

$$\frac{m}{m + 1.00} = \frac{I_1 - I_0}{I_2 - I_0} = \frac{3.46 - 2.72}{4.87 - 2.72} = \frac{0.74}{2.15}$$

Решая его, получаем $m = 0.525$ мг.

Тогда концентрация А согласно флуоресцентному анализу:

$$c(\text{А}) = 0.525 / 0.200 = 2.63 \text{ мг/мл}$$

(1 балл за составление уравнения, 1 балл за нахождение концентрации А; всего 2 балла)

Задача II-14 (автор Росляков С.Н.)

II-14.1 $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{c_{\text{PO}_4^{3-}}}$, следовательно $[\text{PO}_4^{3-}] = \alpha_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot c_{\text{PO}_4^{3-}}$

$$c_{\text{CePO}_4} = \frac{m_{\text{CePO}_4}}{M_{\text{CePO}_4} \cdot V} = \frac{28.82 \cdot 10^{-3}}{235 \cdot 1000} = 1.23 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = c_{\text{CePO}_4}$$

$$c_{\text{PO}_4^{3-}} = c_0^{\text{PO}_4^{3-}} + c_{\text{CePO}_4} = c_0^{\text{P}} + c_{\text{CePO}_4} = \frac{2 \cdot 10^{-6}}{31} + 1.23 \cdot 10^{-7} = 1.88 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

$$K_{\text{sp}}^{\text{monazite}} = [\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = [\text{Ce}^{3+}] \cdot \alpha_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot c_{\text{PO}_4^{3-}} =$$

$$= 1.23 \cdot 10^{-7} \cdot 1.88 \cdot 10^{-7} \cdot 2.34 \cdot 10^{-5} = 5.41 \cdot 10^{-19}$$

(всего 2 балла; штраф -0.5 балла за арифметические ошибки; отсутствие учета протонирования PO_4^{3-} или исходного минерального фосфора – 0 баллов)

II-14.2 Пусть растворилось s моль/л $\text{Ca}_{9.54}\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.13}(\text{PO}_4)_{4.8}(\text{CO}_3)_{1.4}\text{F}_{2.48}$, тогда:

$$c_0^{\text{Ca}^{2+}} = 9.54s, c_0^{\text{Na}^{+}} = 0.33s, c_0^{\text{Mg}^{2+}} = 0.13s, c_0^{\text{PO}_4^{3-}} = 4.8s, c_0^{\text{CO}_3^{2-}} = 1.4s, c_0^{\text{F}^{-}} = 2.48s$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \alpha_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot c_0^{\text{PO}_4^{3-}}, [\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot c_0^{\text{CO}_3^{2-}}, [\text{F}^{-}] = \alpha_{\text{F}^{-}} \cdot c_0^{\text{F}^{-}}$$

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 41/44

$$c_0^{\text{Ca}^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}], c_0^{\text{Na}^{+}} = [\text{Na}^{+}], c_0^{\text{Mg}^{2+}} = [\text{Mg}^{2+}]$$

Далее, используем известные равновесные концентрации и выражение для $K_{\text{sp}}^{\text{francolite}}$:

$$K_{\text{sp}}^{\text{francolite}} = [\text{Ca}^{2+}]^{9.54} [\text{Na}^{+}]^{0.33} [\text{Mg}^{2+}]^{0.13} [\text{PO}_4^{3-}]^{4.8} [\text{CO}_3^{2-}]^{1.4} [\text{F}^{-}]^{2.48}$$

$$K_{\text{sp}}^{\text{francolite}} = (9.54s)^{9.54} (0.33s)^{0.33} (0.13s)^{0.13} \times$$

$$\times (\alpha_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot 4.8s)^{4.8} (\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot 1.4s)^{1.4} (\alpha_{\text{F}^{-}} \cdot 2.48s)^{2.48}$$

(всего 2 балла)

II-14.3 а) Используя полученное в п. **II-14.2** выражение и необходимые молярные доли анионов при pH 7.46:

$$K_{\text{sp}}^{\text{francolite}} = (9.54x)^{9.54} (0.33x)^{0.33} (0.13x)^{0.13} (2.34 \cdot 10^{-5} \cdot 4.8x)^{4.8} \times$$

$$\times (1.25 \cdot 10^{-3} \cdot 1.4x)^{1.4} (1 \cdot 2.48x)^{2.48} = 1.7 \cdot 10^{-13} \cdot x^{18.68}$$

$$x = \sqrt[18.68]{\frac{K_{\text{sp}}^{\text{francolite}}}{1.7 \cdot 10^{-13}}} = \sqrt[18.68]{\frac{10^{-94.7}}{1.7 \cdot 10^{-13}}} = 4.11 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

$$S_{\text{francolite}} = x \cdot M_{\text{francolite}} = 4.11 \cdot 10^{-5} \cdot 980.23 = 0.0403 \frac{\text{г}}{\text{л}} = 40.3 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

$$S_{\text{P}} = S_{\text{francolite}} \cdot \omega_{\text{francolite}}^{\text{P}} = 40.3 \cdot \frac{31 \cdot 4.8}{980.23} = 6.12 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

б) При pH 3.83:

$$K_{\text{sp}}^{\text{francolite}} = (9.54x)^{9.54} (0.33x)^{0.33} (0.13x)^{0.13} (3.56 \cdot 10^{-12} \cdot 4.8x)^{4.8} \times$$

$$\times (9.52 \cdot 10^{-10} \cdot 1.4x)^{1.4} (0.817 \cdot 2.48x)^{2.48} = 5.28 \cdot 10^{-55} \cdot x^{18.68}$$

$$x = \sqrt[18.68]{\frac{K_{\text{sp}}^{\text{francolite}}}{5.28 \cdot 10^{-55}}} = \sqrt[18.68]{\frac{10^{-94.7}}{5.28 \cdot 10^{-55}}} = 6.64 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$S_{\text{francolite}} = x \cdot M_{\text{francolite}} = 6.64 \cdot 10^{-3} \cdot 980.23 = 6.51 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

$$S_{\text{P}} = S_{\text{francolite}} \cdot \omega_{\text{francolite}}^{\text{P}} = 6.51 \cdot \frac{31 \cdot 4.8}{980.23} = 0.988 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

Можно заметить, что растворимость минерала возросла почти в 160 раз по сравнению с растворимостью в воде со средой, близкой к нейтральной.

(по 1.5 балла за пункты (а) и (б), штраф по -0.5 балла за арифметические ошибки, штраф по -0.5 балла за неверно взятые молярные доли; всего 3 балла)

II-14.4 Для франколитов состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.83-0.57x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2.52-0.3x}$ можно получить следующие соотношения, основанные на материальном балансе:

$$c_0^{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{5.83-0.57x}{10} \cdot c_0^{\text{Ca}^{2+}}, c_0^{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{x}{10} \cdot c_0^{\text{Ca}^{2+}}, c_0^{\text{F}^{-}} = \frac{2.52-0.3x}{10} \cdot c_0^{\text{Ca}^{2+}}, c_0^{\text{Ca}^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{Откуда } [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{5.83-0.57x}{10} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{PO}_4^{3-}}, [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{x}{10} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}},$$

$$[\text{F}^{-}] = \frac{2.52-0.3x}{10} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{F}^{-}}.$$

Таким образом, мы можем рассчитать равновесные концентрации, необходимые для определения $K_{\text{sp}}^{\text{francolite}}$:

59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 42/44

x	0.25	0.5	1	1.25
$[\text{Ca}^{2+}]$, М	$4.60 \cdot 10^{-7}$	$9.05 \cdot 10^{-7}$	$1.72 \cdot 10^{-6}$	$2.75 \cdot 10^{-6}$
$[\text{PO}_4^{3-}]$, М	$1.07 \cdot 10^{-7}$	$2.06 \cdot 10^{-7}$	$3.71 \cdot 10^{-7}$	$5.80 \cdot 10^{-7}$
$[\text{CO}_3^{2-}]$, М	$1.10 \cdot 10^{-8}$	$4.35 \cdot 10^{-8}$	$1.65 \cdot 10^{-7}$	$3.30 \cdot 10^{-7}$
$[\text{F}^-]$, М	$1.12 \cdot 10^{-7}$	$2.15 \cdot 10^{-7}$	$3.82 \cdot 10^{-7}$	$5.90 \cdot 10^{-7}$
$K_{\text{sp}}^{\text{francolite}}$	$1.01 \cdot 10^{-122}$	$1.01 \cdot 10^{-117}$	$3.19 \cdot 10^{-113}$	$1.01 \cdot 10^{-109}$

Определим параметры линейной зависимости $\log_{10} K_{\text{sp}}^{\text{francolite}}$ от x :

x	0.25	0.5	1	1.25
$\log_{10} K_{\text{sp}}^{\text{francolite}}$	-122	-117	-112.5	-109

$$\log_{10} K_{\text{sp}}^{\text{francolite}} = -124.3 + 12.2x$$

Откуда $k = 12.2$, $K_{\text{sp}}^{\text{fluorapatite}} = 10^{-124.3} = 5.012 \cdot 10^{-125}$.

(верные выражения для расчета $[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{F}^-]$ по 0.5 балла, верные порядки значений $K_{\text{sp}}^{\text{francolite}}$ по 0.5 балла, коэффициенты k и $K_{\text{sp}}^{\text{fluorapatite}}$ по 1.25 балла; всего **6 баллов**)

II-14.5 Так как франколит имеет состав $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.4}(\text{CO}_3)_{0.75}\text{F}_{2.3}$, то для общего состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.83-0.57x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2.52-0.3x}$, $x = 0.75$ (коэффициент при CO_3^{2-}).

Для $x = 0.75$ имеем $\log_{10} K_{\text{sp}}^{\text{francolite}} = 12.2 \cdot 0.75 - 124.3 = -115.15$

$$K_{\text{sp}}^{\text{francolite}} = 10^{-115.15} = 7.08 \cdot 10^{-116}$$

(0.5 балла)

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}}^{\text{francolite}} &= [\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{PO}_4^{3-}]^{5.4} [\text{CO}_3^{2-}]^{0.75} [\text{F}^-]^{2.3} = \\ &= (10x)^{10} (5.4x \cdot \alpha_{\text{PO}_4^{3-}})^{5.4} (0.75x \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}})^{0.75} (2.3x \cdot \alpha_{\text{F}^-})^{2.3} = \\ &= (10x)^{10} (5.4x \cdot 3.56 \cdot 10^{-12})^{5.4} (0.75x \cdot 9.52 \cdot 10^{-10})^{0.75} (2.3x \cdot 0.817)^{2.3} = \\ &= 8.000 \cdot 10^{-55} x^{18.45} = 10^{-115.15} \end{aligned}$$

$$x = \sqrt[18.45]{\frac{10^{-115.15}}{8.000 \cdot 10^{-55}}} = \sqrt[18.45]{\frac{10^{-99}}{8.000 \cdot 10^{-55}} \cdot 10^{-16.15}} = 4.908 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

$$s_{\text{francolite}} = x \cdot M_{\text{francolite}} = 4.908 \cdot 10^{-4} \cdot 1002.32 = 0.4919 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

Рассчитаем объем воды, в котором способно раствориться 50 тонн минерала:

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{50 \cdot 10^6 \text{ г}}{0.4919 \text{ г/л}} = 1.016 \cdot 10^8 \text{ л} \\ t &= \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{год}}} = \frac{1.016 \cdot 10^8}{15 \cdot 10^6} = 6.77 \approx 7 \text{ лет} \end{aligned}$$

(1.5 балла; всего **2 балла**; штраф -0.5 балла за арифметические ошибки)

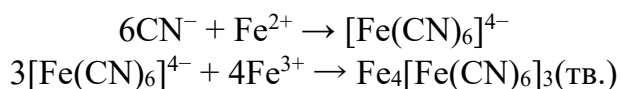
59-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2025		
II теоретический тур	Решения	стр. 43/44

Задача II-15 (автор Швед А.М.)

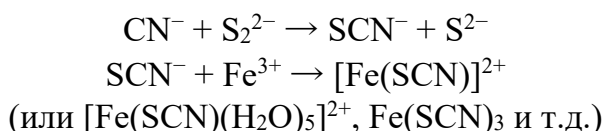
II-15.1 **A** – FeSO₄, **B** – Fe₂(SO₄)₃, **C** – (NH₄)₂S₂, **D** и **E** – CuSO₄ и (NH₄)₂S (в любом порядке)

Уравнения реакций:

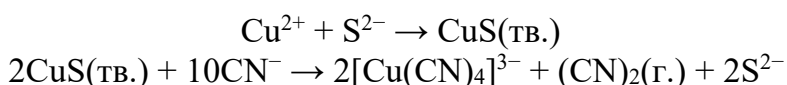
Опыт 1:



Опыт 2:



Опыт 3:



(по 0.5 балла за подбор реагента, по 0.5 балла за уравнение реакции; всего **5.5 баллов**)

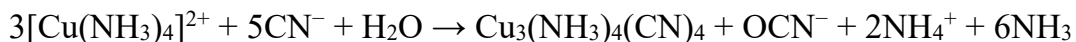
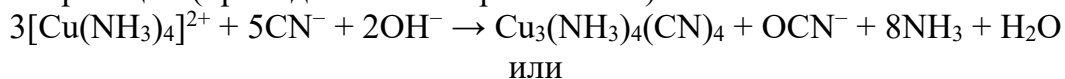
II-15.2 В одном ядре горького миндаля содержится $(44 / 1000) \cdot 3.2 = 0.14$ г амигдалина, т.е. $0.14 / (12.01 \cdot 20 + 1.008 \cdot 27 + 14.01 + 16.00 \cdot 11) = 3.1 \cdot 10^{-4}$ моль. Судя по тому, что молекула амигдалина содержит только один атом азота, можно сделать вывод, что она образует только одну молекулу HCN. Тогда на одно ядро горького миндаля приходится $3.1 \cdot 10^{-4}$ моль HCN, т.е. $3.1 \cdot 10^{-4} \cdot (1.008 + 12.01 + 14.01) \cdot 1000 = 8.4$ мг. В день человеку массой 65 кг допустимо употребить $0.6 \cdot 65 = 39$ мг HCN. Тогда максимальное количество ядер составляет $39 / 8.4 = 4.6$, т.е. $N = 4$ целых ядра.

(штраф –0.5 балла за ответ 4.6 или 5 вместо 4; всего **2 балла**)

II-15.3 При двухэлектронном окислении цианид-иона CN^- (степень окисления углерода +2) образуется цианат-ион OCN^- (ион **F**, степень окисления углерода +4). Этот же продукт окисления можно видеть и в реакции с нингидрином, приведенной далее в задаче.

Из описанной стехиометрии можно сделать вывод, что два из трех атомов Cu(II) восстанавливаются до Cu(I), тогда, учитывая, что **G** – нейтральный комплекс, содержащий равное количество лигандов NH₃ и CN[–], его формула $(\text{Cu}^{\text{II}})(\text{Cu}^{\text{I}})_2(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_4$, или $\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_4$.

Уравнение реакции (приводить его не требовалось):



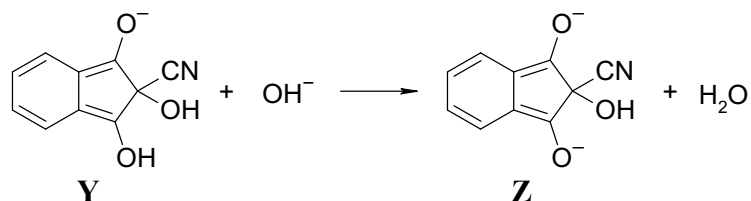
(1 балл за ион **F**, 1 балл за состав комплекса **G**; всего **2 балла**)

II-15.4 Среднее значение оптической плотности: $A = (0.277 + 0.265 + 0.274) / 3 = 0.272$. По закону Бугера–Ламберта–Бера: $c(\text{Y}) = A / (\varepsilon \cdot l) = 0.272 / (1.40 \cdot 10^5 \cdot 1) = 1.94 \cdot 10^{-6}$ М. Общий объем каждого образца после добавления нингидрина: $V = 1.50$ мл, тогда количество **Y**: $n(\text{Y}) = c(\text{Y}) \cdot V = 1.94 \cdot 10^{-6} \cdot 1.50 \cdot 10^{-3} = 2.91 \cdot 10^{-9}$ моль, а количество HCN согласно уравнению реакции: $n(\text{HCN}) = 2n(\text{Y}) = 2 \cdot 2.91 \cdot 10^{-9} = 5.82 \cdot 10^{-9}$ моль. Объем исходного раствора Na₂CO₃ в 40 раз больше объема отобранной аликвоты, тогда количество HCN в дыме от одной сигареты составляет: $n(\text{HCN})_{\text{дым}} = 40n(\text{HCN}) = 40 \cdot 5.82 \cdot 10^{-9} = 2.33 \cdot 10^{-7}$ моль, т.е. $m(\text{HCN})_{\text{дым}} = 2.33 \cdot 10^{-7} \cdot (1.008 + 12.01 + 14.01) = 6.3 \cdot 10^{-6}$ г = 6.3 мкг. По условию, через фильтр проходит только 10% HCN,

соответственно, общее количество HCN, производимое одной сигаретой:
 $m(\text{HCN})_0 = 6.3 / 0.10 = 63$ мкг.

(всего **3 балла**)

II-15.5 При добавлении NaOH к **Y** происходит депротонирование:



Переход окраски из желтой (**X**) в красную (**Y**) и затем в синюю (**Z**) соответствует следующим комплементарным цветам поглощенного света: фиолетовый (**X**), зеленый (**Y**), оранжевый (**Z**). В этом ряду длина волны увеличивается, соответственно, **I – X, II – Y, III – Z**. Другой способ провести соотнесение – заметить, что при переходе от **X** к **Y** увеличивается длина сопряженной системы, а депротонирование **Y** с образованием **Z** ведет к увеличению ее электронной плотности. Эти факторы ведут к уменьшению разницы между энергиями ВСМО и НЗМО, что отражается в увеличении длины волны поглощаемого света.
 (0.5 балла за структуру **Z**, 2 балла за верное соотнесение спектров; всего **2.5 балла**)

