

1. Анион соли **M** должен образовывать нерастворимый осадок с нитратом бария. Это может быть сульфат-, фосфат-, карбонат или силикат-анион. Однако наиболее вероятный вариант – сульфат, так как остальные анионы образуют малорастворимые соли с большинством металлов, а соль **M** по условию хорошо растворима в воде. Катион соли **M** должен образовывать нерастворимые соли с карбонат- и фторид-анионами, но не с сульфат-анионом. Согласно таблице растворимости таким условиям удовлетворяет Mg^{2+} (в меньшей степени – Zn^{2+}). Также подходят катионы Al^{3+} , который дает малорастворимый фторид, а при добавлении карбоната натрия образует осадок гидроксида. Катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} не подходят под условия задачи, поскольку соль **M** не окрашена. Катион Bi^{3+} подходит лишь с натяжкой, т.к. соли висмута быстро гидролизуются уже в нейтральных растворах. Кроме того, соли тяжелых металлов токсичны и вряд ли используются при производстве тофу. Таким образом, возможные формулы соли **M**: $MgSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

За одну правильную формулу – 4 балла. За еще одну формулу – 2 балла, за третий правильный ответ баллы уже не добавляются.

Максимум по задаче – 6 баллов

2. Запишем уравнение ферментативного расщепления глюкозы без доступа воздуха: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + ?$ Вычитая правую часть уравнения из левой, получаем C_2O_4 , т.е. две молекулы CO_2 . Таким образом, полное уравнение ферментативного расщепления выглядит так: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$. Под пищевой энергетической ценностью вещества подразумевается энергия, полученная при расщеплении этого вещества до CO_2 и H_2O . Для CO_2 эта величина, разумеется, равна нулю. Поэтому, энергию, которую получают микроорганизмы из 1 г глюкозы, равна разнице в энергетической ценности глюкозы и спирта с учетом количества моль: $3,9 \text{ ккал} - 2 \times (1 \text{ г} / 180 \text{ г/моль}) \times 46 \text{ г/моль} \times 7,1 \text{ ккал} = 0,271 \text{ ккал}$.

За уравнение реакции или указание второго продукта ферментативного расщепления CO_2 – 2 балла. За правильно составленный расчет и правильный с точностью $\pm 10\%$ численный ответ 270 калорий – 10 баллов. За правильно составленный расчет при неправильном численном ответе – 2 балла. За ответ без расчета – 0 баллов

Максимум по задаче – 12 баллов

3. Вначале определим соотношение количества атомов углерода и водорода в веществе **E*****: $(1,285 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль}) : 2 \times (0,4426 \text{ г} / 18 \text{ г/моль}) = 0,05737 : 0,04918 = 7 : 6$ (наименьшие

целые числа). Теперь проверим не содержало ли вещество E^{***} , кроме углерода и водорода, еще и кислород (других элементов E^{***} не содержит поскольку продуктами сгорания являются только CO_2 и H_2O). Для этого вычислим суммарную массу углерода и водорода входящих в E^{***} : $(1,285\text{л}/22,4\text{л/моль}) \times 12\text{г/моль} + 2 \times (0,4426\text{г}/18\text{г/моль}) \times 1\text{г/моль} = 0,7376\text{г}$. Значит образом, E^{***} содержит: $1,000\text{г} - 0,7376\text{г} = 0,2624\text{г}$ кислорода. Определим соотношение количества атомов углерода и кислорода в: $(1,285\text{л}/22,4\text{л/моль}) : (0,2624\text{г}/16\text{г/моль}) = 0,05737 : 0,01640 = 7 : 2$. Таким образом, состав вещества E^{***} – $C_7H_6O_2$. Обратим внимание, что это вещество содержит очень мало атомов водорода на 7 атомов углерода, т.е. является производным ненасыщенного углеводорода – алкена, алкина или ароматического соединения. Однако, с бромную воду E^{***} не обесцвечивает, и следовательно является производным бензола. Вычитая из состава $C_7H_6O_2$ формулу фенильного фрагмента C_6H_5 получаем CHO_2 , т.е. карбоксильную группу. Таким образом E^{***} – бензойная кислота C_6H_5COOH , при нагревании которой происходит декарбоксилирование и образуется токсичный бензол C_6H_6 . Другие варианты строения E^{***} (например, гидрокси-бензальдегид) не соответствуют условиям задачи, поскольку дают реакции с бромной водой и аммиачным раствором оксида серебра.

За расчет состава E^{***} $C_7H_6O_2$ – 10 баллов. За определение строения E^{***} C_6H_5COOH – 2 балла. За образование токсичного бензола из C_6H_5COOH – 2 балла.

Максимум по задаче – 14 баллов

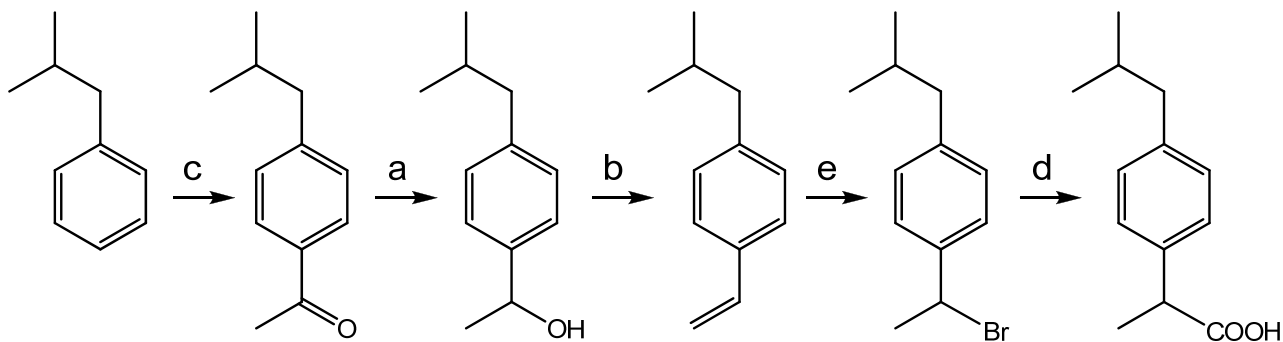
4. Разумно предположить, что красноватый металл – это медь, а второй продукт реакции, растворимый в кислоте и щелочи – амфотерный оксид ZnO или Al_2O_3 (соли и гидроксиды металлов, как правило, неустойчивы при $2500\text{ }^\circ\text{C}$). Поскольку в результате реакции масса смеси не изменилась, можно заключить что исходными веществами были черный оксид меди CuO (красный Cu_2O не подходит под условие задачи) и серый порошок металла – Al или Zn . Рассчитаем массу исходного CuO : $(6,510\text{г}/63,55\text{г/моль}) \times 79,5516\text{г/моль} = 8,149\text{ г}$. Тогда масса порошка металла: $10,00\text{ г} - 8,149\text{ г} = 1,851\text{ г}$. Такого количества цинка, очевидно, недостаточно для восстановления $8,149\text{ г}$ оксида меди (это можно проверить и расчетом, однако по приблизительной оценке масса исходного цинка должна быть близка к массе образовавшейся меди – Cu и Zn имеют очень близкие молярные массы и образуют оксиды с одинаковой стехиометрией CuO и ZnO). Поэтому предположим, что исходный порошок металла – алюминий. Тогда уравнение реакции выглядит так: $3CuO + 2Al = 3Cu + Al_2O_3$. Определим массу алюминия необходимого для получения $6,510\text{г}$ меди таким способом: $(6,510\text{г}/63,55\text{г/моль}) \times 2/3 \times 26,98\text{г/моль} = 1,842\text{ г}$, что

хорошо соответствует рассчитанной нами ранее массе порошка металла. Температура реакции не может превысить 2500 °С, поскольку в этих условиях начинается активное испарение металлов отнимающее избыток тепла (т.кип.(Al) = 2518 °С, т.кип.(Cu) = 2567 °С).

За указание, что красноватый металл – это медь – 2 балла. За догадку о втором компоненте реакции: ZnO или Al₂O₃ – 2 балла. За расчет количественного состава смеси: Al (1.850 г, 0,0686 моль), CuO (8.150 г, 0,102 моль) – 12 баллов. За указание, что температура не может превысить 2500 °С, поскольку это близко к температуре кипения алюминия или меди – 2 балла. За ответ без расчетов – 3 балла.

Максимум по задаче – 18 баллов

5. Расшифруем сначала строение исходного соединения C₁₀H₁₄. Вычитая из C₁₀H₁₄ фрагмент 1,2-замещенного пропана C₃H₆ получаем C₇H₈. Поскольку атомов водорода в C₇H₈ мало, логично предположить, что одним из заместителей является фенил C₆H₅, тогда другой заместитель – метил. Это соответствует названию – 1-фенил-2-метилпропан. Сходным образом попробуем определить строение конечного вещества C₁₃H₁₈O₂. Вычитая из его состава карбоксильную группу COOH, получаем фрагмент с формулой C₁₂H₁₇. Учитывая строение исходного соединения (которое можно также назвать фенилпропаном) заместитель 4-изоб....ф.... – это, вероятно, 4-изобутилфенил имеющий состав C₁₀H₁₃. Таким образом конечное вещество это, по-видимому, 2-(4-изобутилфенил)-пропановая кислота. Теперь расставим реагенты в цепочке превращений. Поскольку изобутилфенильный фрагмент не изменяется в процессе синтеза, необходимо на первой стадии ввести в молекулу изменяемый фрагмент. Это позволяет сделать ацилирование по Фриделю-Крафтсу (реагент «с»). Полученный кетон из всех приведенных реагентов легко взаимодействует только с H₂ в присутствии никелевого катализатора (реагент «а»). Далее образовавшийся спирт можно дегидратировать (реагент «b»), а алкен превратить в алкил бромид (реагент «e»). Образование реактива Гриньяра (реагент «d») и его реакция с CO₂ (реагент «f») завершают цепочку. Обезболивающее полученное по этой схеме носит название ибупрофен (торговая марка «нурофен»).



a) H₂, никелевый катализатор; (b) H₃PO₄ конц., нагревание; (c) CH₃COCl, AlCl₃, затем разделение смеси изомеров; (d) Mg в эфире; (e) HBr; (f) CO₂, затем HCl разб.

За правильные структуры начального и конечного вещества: 1-фенил-2-метил-пропан и 2-(4-изобутилфенил)-пропионовая кислота – по 4 балла. За каждую правильно написанную схему стадии – 1 балл (но не более 6 баллов, дубликаты и версии не оцениваются). За правильный порядок стадий в схеме: с,а,б,е,д,ф – 6 баллов.

Максимум по задаче – 20 баллов

6. Для начала определим молярную массу газа **Z** исходя из закона сохранения массы в реакции **X** и **Y**: $(0,794\text{г} + 0,539\text{г} - 1,00\text{г}) / (0,465\text{л} / 22,4\text{г/моль}) = 16,04\text{ г/моль}$. Такой молярной массой обладает единственный газ – метан. По условию задачи метан (**Z**) образуется в реакции **X** с водой. Поскольку из воды в молекулу **Z** мог попасть только водород, следовательно, углерод входит в состав **X**. А поскольку из 1 моль **X** образуется 3 моль **Z**, то в молекулу **X** входит 3 атома углерода. Теперь обратим внимание, что метан также образуется при реакции **X** и **Y**. Так как атомы углерода присутствуют в **X**, то вещество **Y** содержит, по-видимому, водород. То есть **Y** является гидридом элемента **B**. Молярная масса **Y** равна: $n \times 0,539\text{г} / (0,465\text{л} / 22,4\text{л/моль}) = n \times 26,96\text{ г/моль}$, где n – стехиометрическое соотношение между **Y** и **Z**. При $n = 1$ подходящих газообразных гидридов не существует (единственный возможный гидрид с такой молярной массой – MgH₂). При $n = 2$ молярная масса **Y** соответствует TiH₄ (на самом деле гидрид титана – очень неустойчивое соединение, зафиксированное лишь спектроскопическими методами, однако знать это школьник не обязан). При $n = 3$ молярная масса **Y** соответствует AsH₃. При $n = 4$ подходящих гидридов не существует. В принципе, возможны и более сложные стехиометрические соотношения между **Y** и **Z** (например $n = 2/3$), однако пока примем **Y** = TiH₄ или AsH₃ в качестве рабочей гипотезы. Если **Y** = TiH₄, то уравнение описанной в задаче реакции должно выглядеть так: $\mathbf{A}(\text{CH}_2)_2 + \text{TiH}_4 = \mathbf{ATi} + 2\text{CH}_4$. Тогда молярная масса **A** равна: $2 \times 0,794\text{г} / (0,465\text{л} / 22,4\text{л/моль}) - 2 \times 14\text{г/моль} = 48,50\text{ г/моль}$. Такой молярной массе не соответствует ни один элемент, а наиболее близок к ней сам Ti ($M = 47,90\text{ г/моль}$).

Однако даже с такой натяжкой гипотетическая реакция $Ti(CH_2)_2 + TiH_4 = 2Ti + 2CH_4$ не дает бинарного соединения **AB** (получается, что **A = B**). Рассмотрим второй вариант: $A(CH_3)_3 + AsH_3 = AAs + 3CH_4$. Тогда молярная масса **A** равна: $3 \times 0,794 \text{ г} / (0,465 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль}) - 3 \times 15 \text{ г/моль} = 69,75 \text{ г/моль}$. Такой массе хорошо соответствует галлий (который, кстати, имеет валентность равную трем). Таким образом ответ: **A = Ga**, **B = As**, **AB = GaAs**, **X = Ga(CH₃)₃**, **Y = AsH₃**, **Z = CH₄**. Следует отметить, что задача может быть решена и другими способами.

За определение **Z = CH₄** с помощью расчета молярной массы – 4 балла. За обоснованное предположение, что **X** – содержит углерод, а **Y** – это гидрид – по 4 балла. За определение **A = Ga** и **B = As** с помощью рассуждений и расчетов – по 9 баллов. За ответ без расчетов – 3 балла.

Максимум по задаче – 30 баллов

Всего максимум – **100 баллов**. За необычное решение задачи жюри имеет право увеличить оценку на **1 балл**.