

Оценка задач 11 класс 2016 год

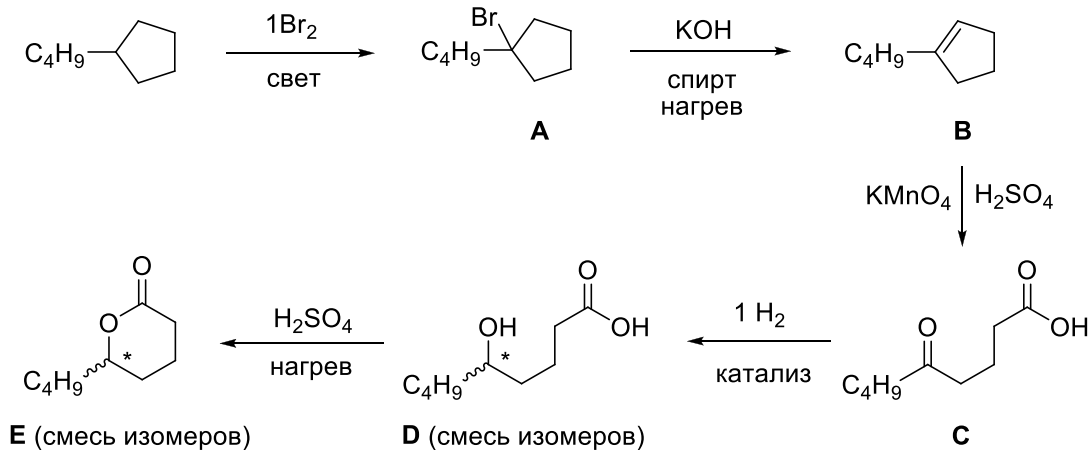
1. Каждое вещество в цепочке, кроме **E** – 2 балла (всего 8 баллов).
Вещество **E** – 4 балла.
Ответ о слабом запахе **E** (синтетический продукт представляет собой смесь энантиомеров, природный – один энантиомер) – 4 баллов.
Максимум по задаче: 16 баллов.
2. Вывод из сгорания, что **Y** = алмаз – 4 балла.
X = ZrO_2 (через расчет молярной массы и поиск среди оксидов металлов) – 12 баллов.
Неверный ответ **X** = Al_2O_3 – 4 балла.
Ответ без расчетов и четких комментариев – 3 балла.
Максимум по задаче: 16 баллов.
3. Расчет молярной массы **G** (123 г/моль) по массовой доле кислорода – 3 балла.
Определение формулы **G** ($C_6H_5NO_2$) – 3 балла.
G = 3- или 4-пиридинкарбоновая кислота – 4 балла.
F = 3- или 4-изопропилпиридин – 6 баллов, другой алкилпиридин – 3 балла.
Неверный ответ **F** = производное анилина, бензиламина или фенилэтиламин – 1 балл.
Максимум по задаче: 16 баллов.
4. Вывод, что тяжелая жидкость = ртуть – 2 балла.
Определение газа = CO_2 , через расчет молярной массы – 2 балла.
Определение осадка (с указанием строения - оксалат ртути) = $Hg(C_2O_4)$ – 6 баллов.
Соли, из которых получен осадок (любые бесцветные растворимые в воде) – 2 балла.
Вещество, разлагающееся на жидкость и газ (например, $Hg(N_3)_2$ или C_6H_5COOH) – 4 балла.
Ответ без расчетов и четких комментариев – 3 балла.
Максимум по задаче: 16 баллов.
5. Вывод, что цвета указывают на присутствие другого металла (не цинка) – 2 балла.
Расчет молярной массы пигмента **S** (≈ 181 г/моль) – 4 балла.
Вывод по цветам или подбору молярной массы формулы **S** ($ZnCrO_4$) – 10 баллов.
Ответ без расчетов и четких комментариев – 3 балла.
Максимум по задаче: 16 баллов.
6. Расчет простейшей формулы **M** = C_4O_3 исходя из массовой доли углерода – 2 балла.
Структурная формула **M** = ангидрид меллитовой кислоты – 10 баллов.
Формула **K** = соль меллитовой кислоты – 4 балла (неточный ответ **K** = меллитовая кислота – 3 балла).
Уравнение окисления графита в **K** (коэффициент перед C - 12, перед $KMnO_4$ - 18) – 4 балла.
Максимум по задаче: 20 баллов.

Максимум за все задачи: 100 баллов.

Решение задач

В тексте используется обозначение $M(A)$ – молярная масса вещества **A**.

1.



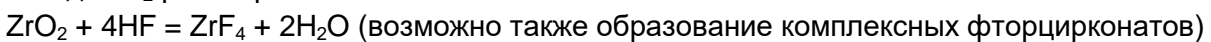
При восстановлении кетона **C** водородом спирт **D** образуется в виде смеси двух энантиомеров (асимметрический атом углерода отмечен на схеме звездочкой). Поэтому синтетический лактон **E**, в отличие от природного вещества, будет также представлять смесь энантиомеров, один из которых пахнет заметно слабее.

2. Подавляющее большинство драгоценных камней представляет собой оксиды, которые устойчивы к прокаливанию в токе кислорода. Редким исключением является алмаз, который устойчив к действию кислот, но сгорает в кислороде до углекислого газа: $C + O_2 = CO_2$

Таким образом, вещество **Y** – это алмаз, а **X** – вероятно, оксид металла (на это указывает растворимость в кислоте). Предположим, что 26% - это массовая доля кислорода и рассчитаем возможную молярную массу **X**:

$$M(X) = n \times 16 / 0.26 = n \times 61.5 \text{ г/моль, где } n - \text{число атомов кислорода O.}$$

При $n = 2$ получаем целую молярную массу $M(X) = 16 \times 2 / 0.26 = 123 \text{ г/ммоль}$. Тогда масса молярная металла равна: $123 - 16 \times 2 = 91 \text{ г/моль}$, что соответствует цирконию. Действительно, оксид ZrO_2 растворяется в плавиковой кислоте:



Из оксида циркония (IV) получают искусственный ювелирный камень фианит (назван в честь Физического института Академии наук, сокращенно ФИАН).

Ответ: **X** = фианит – ZrO_2 , **Y** = алмаз – C.

3. Вначале, рассчитаем возможную молярную массу **G** исходя из массовой доли кислорода:

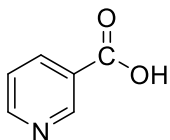
$$M(G) = n \times 16 / 0.26 = n \times 61.5 \text{ г/моль, где } n - \text{число атомов кислорода O.}$$

При $n = 2$ получаем целую молярную массу $M(G) = 16 \times 2 / 0.26 = 123 \text{ г/ммоль}$. Предполагать $n = 4$ и $M(G) = 246 \text{ г/ммоль}$ неразумно, поскольку молярная масса исходного вещества **F** всего 121 г/ммоль.

Нечетная молярная масса 123 г/ммоль указывает на наличие в молекуле **G** атома азота (это можно предположить и из присутствия атома азота в составе **F**). Вычитая из молярной массы **G** массу атома азота и двух атомов кислорода, получим $123 - 14 - 16 \times 2 = 77 \text{ г/моль}$, что соответствует фрагменту C_6H_5 (другие углеводородные фрагменты будут иметь слишком много атомов H). Итак, брутто-формула вещества **G** – $C_6H_5NO_2$.

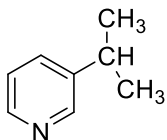
Далее заметим, что вещество **F** явно содержит кратные связи, поскольку число атомов водорода слишком мало. Однако оно не реагирует с бромной водой, что указывает на наличие в **F** ароматического кольца. Так как атом азота сохраняется в молекуле при окислении **F** перманганатом калия, следует предположить, что этот атом входит в ароматическое кольцо, т.е. вещества **F** и **G** являются производными пиридина. Окисление алкилпиридинов должно приводить к образованию пиридинкарбоновых кислот. В составе вещества **G** только два атома

кислорода, то есть одна карбоксильная группа, и, исходя из названия вещества **F**, она находится в третьем положении пиридинового кольца. Таким образом, вещество **G** – пиридин-3-карбоновая (никотиновая) кислота:



– никотиновая кислота (**G**).

Исходя из брутто-формулы $C_8H_{11}N$, в веществе **F** пиридиновое кольцо должно быть соединено с заместителем состава C_3H_7 , что соответствует 3-пропилпиридину и 3-изопропилпиридину. Однако при окислении 3-пропилпиридина, помимо никотиновой кислоты будет также образовываться уксусная кислота, а условия сказано, что никотиновая кислота единственный органический продукт окисления. Таким образом, вещество **F** – 3-изопропилпиридин (при окислении дает никотиновую кислоту и углекислый газ):



– 3-изопропилпиридин (**F**)

Ответ: **F** = 3-изопропилпиридин, **G** = никотиновая кислота.

4. Попробуем сначала определить формулу бесцветного газа по его молярной массе:

$$M(\text{газ}) = (1,00 - 0,695)/(0,155/22,4) = 44,0 \text{ г/моль}$$

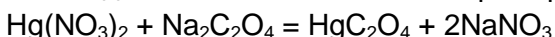
Газов с такой молярной массой немного – это CO_2 , N_2O , C_3H_8 и C_2H_4O . Из них хорошо подходит только CO_2 , поскольку остальные вряд ли могут затушить горящую спичку.

Количество моль тяжелой жидкости должно быть пропорционально количеству моль CO_2 . Исходя из этого, попробуем определить молярную массу жидкости (коэффициент пропорциональности обозначим за n):

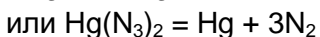
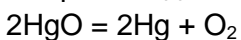
$$M(\text{жидкость}) = (n \times 0,695)/(0,155/22,4) = n \times 104,0 \text{ г/моль}$$

Если принять $n = 2$ эта молярная масса хорошо совпадает с молярной массой ртути, которая действительно представляет собой тяжелую жидкость.

Таким образом состав изначального осадка – HgC_2O_4 . Поскольку он был получен реакцией обмена, можно заключить, что это соль катиона Hg^{2+} и аниона щавелевой кислоты $C_2O_4^{2-}$. Такую соль можно получить из любых бесцветных и растворимых в воде солей, содержащих необходимые катион и анион. Например:



Для того, чтобы придумать вещество, разлагающееся на жидкость и газ, лучше сначала выбрать жидкость. Например, это может быть та же ртуть:



Ответ: осадок = оксалат ртути HgC_2O_4 , газ = CO_2 , жидкость = ртуть.

5. Соли цинка обычно бесцветны, поэтому ярко желтая окраска пигмента позволяет предположить присутствие в нём иона ещё одного металла, а возможная смена окраски на зеленую указывает на то, что второй металл – это хром, никель или медь.

Цинковые белила, которые используют в качестве исходного сырья, должны представлять собой простое, достаточно устойчивое и нерастворимое в воде соединение цинка. На эту роль хорошо подходит оксид ZnO и чуть хуже карбонат $ZnCO_3$. Альтернативы - ZnS вряд ли имеет чистый белый цвет (как и большинство сульфидов), $ZnSO_3$ слишком легко окисляется на воздухе с образованием растворимого в воде $ZnSO_4$, а $Zn_3(PO_4)_2$ плохо растворяется в кислотах (что требуется по условию задачи). Предположим самый простой вариант – ZnO .

Количество моль пигмента должно быть пропорционально количеству моль цинковых белил. Исходя из этого, попробуем определить молярную массу пигмента (коэффициент пропорциональности обозначим за n):

$$M(\text{пигмент}) = n \times 50,0 \text{ г} / (22,4 \text{ г} / 81,4 \text{ г/моль}) = n \times 181,7 \text{ г/моль}$$

Попробуем вычесть из этого значения молярную массу цинка и “второго” металла (Cr, Ni или Cu):

$$\text{Cr: } 181,7 - 65,4 - 52 = 64,3 \text{ г/моль}$$

$$\text{Ni: } 181,7 - 65,4 - 58,7 = 57,6 \text{ г/моль}$$

$$\text{Cu: } 181,7 - 65,4 - 63,6 = 52,7 \text{ г/моль}$$

Видно, что остаток, не содержащий металл, имеет сравнительно небольшую молярную массу. Следовательно, он не может состоять из «тяжелых» неорганических анионов (Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^-). Например, для соли содержащей ионы Zn^{2+} и Cr^{3+} требуется минимум 5 хлорид-анионов, которые будут иметь суммарную молярную массу $5 \times 35,5 = 177,5 \text{ г/моль}$.

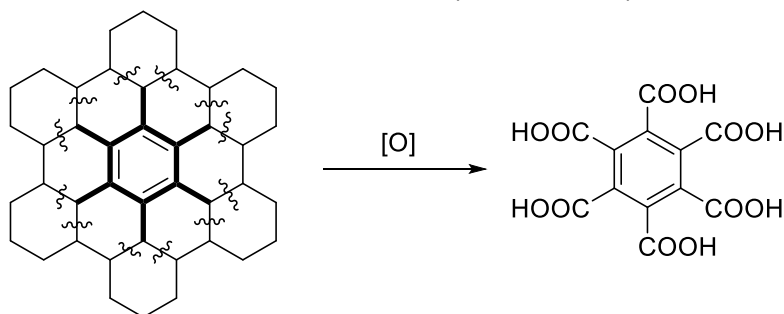
Поэтому один из немногих возможных вариантов остатка - атом кислорода. Тогда, под молярную массу пигмента лучше всего подходит соединение цинка и хрома ZnCrO_4 . Это соль катиона Zn^{2+} и CrO_4^{2-} ; как и широко распространенный хромат калия она окрашена в желтый цвет. С течением времени Cr(VI) восстанавливается до более устойчивого Cr(IV) и пигмент приобретает зеленый оттенок. Особенно легко это происходит в присутствии восстанавливающих органических веществ, например, эфиров непредельных жирных кислот, содержащихся в маслах.

Ответ: **S** = ZnCrO_4

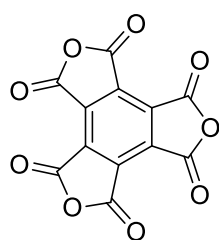
6. Поскольку вещество **M** – органическое, а также реагирует с раствором щелочи, давая продукт, идентичный продукту окисления графита – можно предположить, что второй элемент в составе **M** – это кислород (водород не подходит из-за низкой массовой доли углерода в веществе M). Исходя из этого выведем простейшую формулу вещества M (C_xO_y):

$$x : y = \frac{50}{M(\text{C})} : \frac{50}{M(\text{O})} = \frac{50}{12} : \frac{50}{16} = 4.1667 : 3.125 = 1.333 : 1 = 4 : 3$$

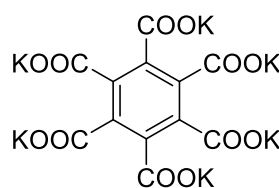
Так как листы графита можно рассматривать как полиароматическую систему, состоящую из большого количества конденсированных бензольных колец, можно предположить, что вещества **K** и **M** содержат бензольное ядро. Поскольку при окислении ароматических соединений образуются ароматические карбоновые кислоты, можно сделать вывод, что вещество **K** – производное бензолгексакарбоновой (меллитовой) кислоты:



Таким образом, вещество **M** – тоже некое производное меллитовой кислоты. Поскольку оно не содержит водорода, легко предположить, что это меллитовый ангидрид. Соотношение углерода и кислорода удовлетворяет условию задачи. Вещество **K**, которое образуется при растворении ангидрида в щелочи - соль меллитовой кислоты:



M (C_{12}O_9)



K

Уравнение реакции окисления графита: $12\text{C} + 18\text{KMnO}_4 + 24\text{KOH} = \text{C}_{12}\text{O}_{12}\text{K}_6 + 18\text{K}_2\text{MnO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$

Ответ: **М** = ангидрид меллитовой кислоты, **К** = соль меллитовой кислоты.