

РЕШЕНИЕ КОНКУРСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ МЕТОДОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ПЕРЕБОРА

Рыжова О.Н., Белевцова Е.А., Кузьменко Н.Е.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Среднестатистический выпускник средней школы, выбравший для продолжения обучения один из естественнонаучных факультетов университета, далеко не всегда отдает себе отчет в том, что кроме своего любимого предмета (химии, биологии или, например, географии), ради которого он и стремился в университет, ему придётся изучать разнообразные математические дисциплины, которые, в зависимости от факультета, могут занимать порядка четверти учебного времени. Для некоторых первокурсников это становится неприятным открытием, поскольку их математическая база оставляет желать лучшего.

Очевидно, что от школьной математической подготовки зависит многое – она оказывает заметное влияние не только на возможность поступления абитуриента в вуз, но и на успешность его последующего обучения. Недаром в конце прошлого века на естественнонаучных факультетах МГУ вступительный письменный экзамен по математике сдавали первым, и он считался профильным¹ [1]. Однако сейчас математические знания и навыки абитуриента-химика, физика или биолога проверяются только посредством ЕГЭ.

Единый государственный экзамен по математике, наряду с ЕГЭ по русскому языку, является обязательным, без успешной сдачи этих

¹ В 1960-х г.г. при поступлении на химический факультет МГУ абитуриенты сдавали даже два экзамена по математике – письменный и устный.

двух дисциплин школьник не может получить аттестат о среднем образовании. С 2015 г. ЕГЭ по математике стал двухуровневым, теперь российские выпускники могут сдавать его по выбору на базовом или профильном уровне. На базовом уровне математику сдают те, кому сертификат ЕГЭ не нужен для поступления в вуз, или же те, кто вообще не планирует получать высшее образование. Профильный экзамен по математике выбирают школьники, собирающиеся поступать в вузы, где требуют сертификат ЕГЭ именно этого уровня. К данной категории поступающих относятся и будущие учёные-естественники (а также медики), планирующие связать свою судьбу с МГУ.

Несмотря на то, что комплекты заданий ЕГЭ постепенно совершенствуются, из них «вычищаются» неоднозначные и даже просто некорректные вопросы, в комплектах минимизируется доля тестовых заданий, а сама процедура сдачи ЕГЭ становится всё менее уязвимой для махинаций (и всё более дорогостоящей для государства), позиция профессионалов-преподавателей высшей школы остается неизменной: корректно оценить уровень знаний и умений выпускника ЕГЭ не может. Именно поэтому в МГУ, СПбГУ и некоторых других ведущих вузах России проводится дополнительное вступительное испытание по предмету, профильному для конкретной специальности: на химический факультет – по химии, на биофак – по биологии и т. п.

В сложившейся ситуации, а именно в условиях отсутствия дополнительного вступительного испытания по математике, мы предлагаем использовать направленный контроль насыщенности конкурсных и олимпиадных заданий по химии элементами математики как ещё одну, дополнительную возможность оценить реальную математическую подготовленность наших потенциальных студентов [2]. Чтобы исследовать эту возможность, мы проанализировали очень большой массив заданий письменных вступительных экзаменов по химии и химических олимпиад для школьников, проводимых в МГУ имени М.В. Ломоносова более

четверти века, начиная с 1990 г. К настоящему моменту уже накоплено более двух с половиной тысяч опубликованных задач (см., например, [3 – 5]). Проведенные исследования позволили заключить, что, во-первых, насыщенность комплектов конкурсных испытаний и олимпиад элементами математики постоянно увеличивается (Рис.).

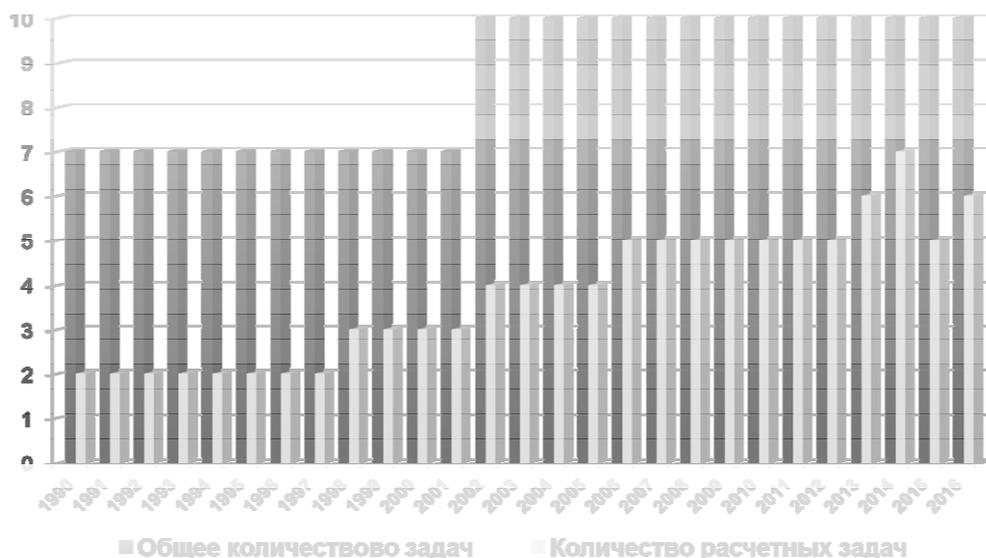


Рис. Динамика степени насыщенности расчётными задачами комплектов экзаменов и олимпиад (1990 – 2016 гг.).

Доля расчётных задач растёт: от 28,6% в 1990-1997 г.г. до 40-43% в 1998-2005 г.г., а в последнее время она достигла среднего значения 60%, т.е. в современном экзаменационном билете шесть заданий из десяти являются расчётными.

Кроме того, нами были выявлены математические операции, необходимые для решения конкурсных расчётных задач по химии. Математическая составляющая конкурсных химических задач оказалась достаточно разнообразной. Из всего массива задач мы выбрали задания, решение которых требует знания и уверенного владения определёнными математическими операциями (например, задачи с геометрическим содержанием [2], задачи, требующие решения квадратных уравнений [6], задачи с экспонентами и логарифмами, а также с неравенствами).

Работая с массивом задач, мы увидели, что кроме классификации по определенным математическим операциям, можно выделить и описать химические задачи, для решения которых возможно использовать какой-либо математический приём. В частности, нас заинтересовали расчётные химические задачи, которые можно решать методом последовательного перебора значений. Решение подавляющего большинства задач этого типа приводит к получению уравнения с двумя неизвестными. Задачи оказались довольно разнообразными с точки зрения их химического содержания: например, одной из неизвестных величин может быть валентность или степень окисления атома, число валентных электронов в атоме, или число атомов водорода в органическом соединении, способных заместиться на одновалентный металл, или же основность неизвестной органической кислоты. В общем, это неизвестное является небольшим натуральным числом, и именно его значения мы и должны будем последовательно перебирать ($n = 1, 2, 3, \dots$). Второе неизвестное – чаще всего, атомная масса искомого элемента (или же молярная масса вещества), M . Перебирая значения n и подставляя их в уравнение, ищем, когда получится имеющее физический смысл значение M .

В качестве примера ниже приведены две конкурсные задачи, посвящённые определению неизвестного элемента, которые удобно решать через составление уравнения с двумя неизвестными. Задачи относятся к разным темам (строение атома и электролиз), однако алгоритм решения у них абсолютно одинаковый.

В 13 см^3 металла содержится $12,03 \cdot 10^{23}$ валентных электронов (плотность металла равна $8,64 \text{ г/см}^3$). Определите неизвестный металл.

Решение. Рассчитаем массу образца металла и выразим его количество:

$$m(\text{Me}) = \rho \cdot V = 8,64 \cdot 13 = 112,32 \text{ (г)},$$
$$v(\text{Me}) = \frac{112,32}{M} \text{ (моль)},$$

где M – атомная масса металла.

Один моль металла содержит $6,02 \cdot 10^{23} \cdot n$ валентных электронов (n – число валентных электронов в одном атоме металла). Зная это, из условия задачи можно выразить количество металла:

$$\nu(\text{Me}) = \frac{12,03 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot n} = \frac{1,9983}{n} \text{ (моль)}.$$

Получаем
$$\frac{112,32}{M} = \frac{1,9983}{n},$$

или, после упрощения,
$$M = 56,207n.$$

Получилось уравнение с двумя неизвестными. Зная, что n – натуральное число, последовательным перебором при $n = 2$ определяем $M = 112,41$ г/моль. Эта атомная масса соответствует металлу кадмию.

Ответ: Cd.

При пропускании постоянного тока силой 6,4 А в течение 30 мин через расплав хлорида неизвестного металла на катоде выделилось 1,07 г. металла. Определите состав соли, которую подвергли электролизу.

Решение. Обозначим через M атомную массу металла и через n – его валентность в хлориде. При электролизе расплава MeCl_n на катоде происходит восстановление металла:



Запишем закон Фарадея и подставим все известные величины, не забыв перевести время в секунды:

$$m(\text{Me}) = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F},$$
$$1,07 = \frac{M \cdot 6,4 \cdot 30 \cdot 60}{n \cdot 96500} = \frac{0,1194 \cdot M}{n}.$$

После упрощения получаем $M = 8,96n$.

Последовательно перебирая значения n , при $n = 3$ получаем $M = 26,88$ г/моль – это алюминий, а неизвестная соль – хлорид алюминия AlCl_3 .

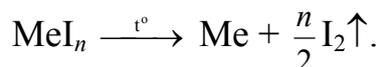
Ответ: AlCl_3 .

Для решения двух следующих задач, посвящённых, как и предыдущие, определению неизвестного элемента, необходимо записать уравнения химических реакций. Для того, чтобы получить

уравнение с двумя неизвестными, и применить метод перебора значений, нужно записать соотношение между количествами веществ, участвующих в реакции.

При разложении 0,197 г иодида металла до чистого металла и иода на нагретой до 1200°C вольфрамовой проволоке масса последней увеличилась на 0,03 г. Иодид какого металла был взят?

Решение. Запишем реакцию термического разложения иодида неизвестного металла:



По условию, количество иодида составляет:

$$\nu(\text{MeI}_n) = \frac{0,197}{M + 127n} \text{ (моль),}$$

а количество полученного металла равно

$$\nu(\text{Me}) = \frac{0,03}{M} \text{ (моль).}$$

В соответствии с уравнением реакции количества иодида и металла одинаковы:

$$\frac{0,197}{M + 127n} = \frac{0,03}{M}.$$

После упрощения получаем:

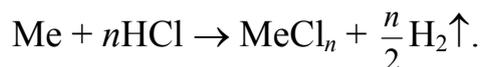
$$M = 22,814n.$$

Перебором значений при $n = 1$ находим $M = 22,814$ г/моль, металл – натрий; при $n = 4$ $M = 91,256$ г/моль, металл – цирконий. Более точное значение атомной массы получилось в случае циркония, кроме того, именно иодид циркония разлагается при сильном нагревании. Итак, искомый металл – цирконий, формула иодида ZrI_4 .

Ответ: Zr.

При восстановлении водородом 46,4 г оксида неизвестного металла образовалось 14,4 г воды. В ходе взаимодействия 33,6 г образовавшегося металла с избытком соляной кислоты выделилось 13,44 л водорода (при н. у.). Определите формулу оксида.

Решение. Начнем со второй реакции и определим металл. Запишем реакцию взаимодействия металла с соляной кислотой:



По условию, количество выделившегося водорода:

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{13,44}{22,4} = 0,6 \text{ (моль)};$$

а количество прореагировавшего металла:

$$\nu(\text{Me}) = \frac{m}{M} = \frac{33,6}{M} \text{ (моль)}.$$

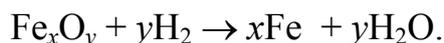
Количества водорода и металла связаны соотношением

$$0,6 = \frac{33,6}{M} \cdot \frac{n}{2},$$

упростив которое, получим

$$M = 28n.$$

Последовательно перебирая значения n , при $n = 2$ находим $M = 56$ г/моль, что соответствует железу. Уравнение реакции восстановления неизвестного оксида железа водородом:



Количество воды:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 14,4 / 18 = 0,8 \text{ (моль)},$$

столько же моль атомов кислорода содержится и в оксиде железа.

Масса и количество железа в оксиде составляют:

$$m(\text{Fe}) = 46,4 - 0,8 \cdot 16 = 33,6 \text{ (г)},$$

$$\nu(\text{Fe}) = 33,6 / 56 = 0,6 \text{ (моль)}.$$

Тогда $x : y = 0,6 : 0,8 = 3 : 4$, следовательно, оксид железа – Fe_3O_4 .

Ответ: Fe_3O_4 .

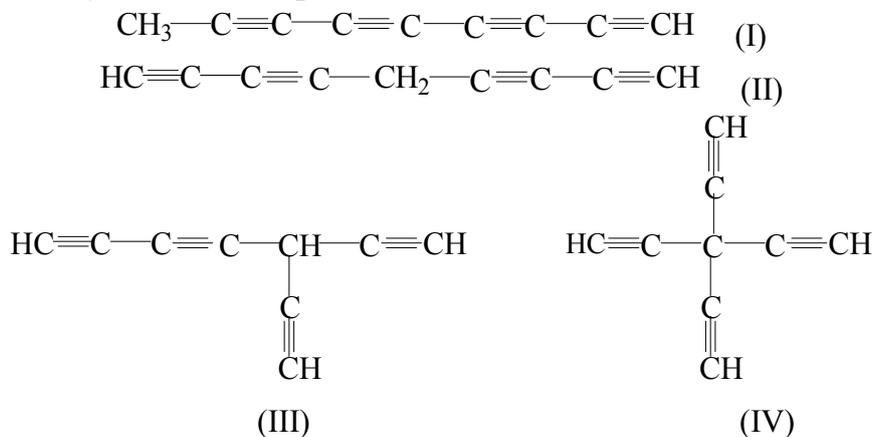
Может создаться впечатление, что всё разнообразие объектов в задачах рассматриваемого типа исчерпывается металлами, их солями и оксидами. Однако в 1997 г. на вступительном экзамене на химическом факультете была предложена следующая задача из области органической химии.

По данным элементного анализа, массовая доля углерода в неизвестном углеводороде X равна 96,43%. Этот углеводород обладает слабыми кислотными свойствами и способен образовать соль Y, в которой массовая доля металла составляет 46,00%. Определите структурные формулы веществ X и Y.

Решение. Пусть формула углеводорода **X** – C_xH_y . Установим его простейшую формулу:

$$x : y = \frac{96.43}{12} : \frac{3.57}{1} = 8.036 : 3.57 = 9 : 4.$$

Простейшая формула – C_9H_4 . Предположим, что простейшая формула соответствует истинной. По условию, этот углеводород содержит, по крайней мере, одну тройную связь на конце цепи, а всего тройных связей, в соответствии с формулой, должно быть четыре. При этом концевыми могут оказаться от одной до четырёх тройных связей. Возможные четыре варианта строения **X**, соответствующие разному числу концевых тройных связей:



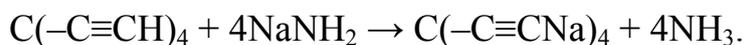
В зависимости от числа этинильных групп $\text{—C}\equiv\text{CH}$ в молекуле, на металл может заместиться от одного до четырёх атомов водорода, и общую формулу соли **Y** можно записать как $C_9H_{4-n}Me_n$, где n – число замещённых атомов водорода. Согласно этой формуле, массовую долю металла (атомную массу которого обозначим через M) можно выразить следующим образом:

$$\frac{n \cdot M}{9 \cdot 12 + (4 - n) + n \cdot M} = 0,46,$$

откуда

$$M = \frac{112 - n}{1,174n}.$$

Последовательным перебором получаем при $n = 4$ значение $M = 22,998$ г/моль, это натрий. Итак, искомый углеводород включает четыре этинильные группы и имеет структуру (IV). При действии амида натрия образуется соль:

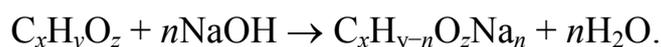


Ответ: X – C(-C≡CH)₄; Y – C(C≡CNa)₄.

В рассмотренной задаче через n было обозначено число концевых этильных групп в молекуле неизвестного углеводорода. А при решении следующей задачи, предложенной на заочном туре олимпиады «Покори Воробьевы горы!» в 2012 г., за n мы обозначим основность неизвестной кислоты.

В результате полной нейтрализации 27,6 г органической кислоты (содержит атомы трёх элементов, массовая доля кислорода составляет 34,78%) образовалось 36,4 г натриевой соли. Определите неизвестную кислоту.

Решение. Запишем реакцию нейтрализации неизвестной органической кислоты, имеющей брутто-формулу C_xH_yO_z и основность n :



Выразим молярные массы кислоты и образовавшейся соли:

$$M(\text{кислоты}) = 12x + y + 16z = M;$$

$$M(\text{соли}) = 12x + y - n + 16z + 23n = M + 22n.$$

Из условия задачи количества кислоты и соли составляют:

$$\nu(\text{кислоты}) = \frac{27,6}{M}, \quad \nu(\text{соли}) = \frac{36,4}{M + 22n} \text{ (моль)}.$$

В соответствии с уравнением реакции они равны, т. е.

$$\frac{27,6}{M} = \frac{36,4}{M + 22n}.$$

После упрощения получаем $M = 69n$.

Массовая доля кислорода в кислоте по условию:

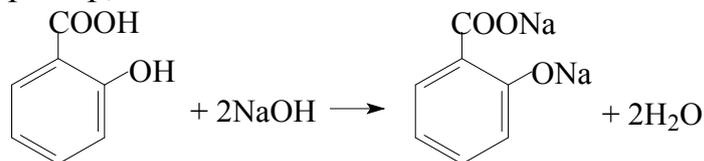
$$\omega(\text{O}) = \frac{16z}{M} = \frac{16z}{69n} = 0,3478,$$

откуда можно выразить $z = 1,5n$.

В этой задаче натуральными числами являются и n , и z . Значит, n может принимать только чётные значения. При $n = 2$ получаем $M = 138$ и $z = 3$. Тогда

$$M = 12x + y + 48 = 138,$$

откуда подбором находим значения $x = 7$, $y = 6$. Таким образом, формула кислоты – $C_7H_6O_3$, ей соответствуют гидроксibenзойные кислоты, например, салициловая:



Ответ: гидроксibenзойная кислота $C_7H_6O_3$.

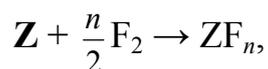
Следующая задача встретилась участникам очного тура олимпиады «Ломоносов» в 2014 г. Это комплексная задача, определение неизвестного элемента методом перебора является одним из элементов ее решения.

При взаимодействии двух простых веществ, одно из которых – светло-жёлтый газ с относительной плотностью по фтороводороду 1,9, получается светло-жёлтая жидкость. Массовая доля более тяжёлого элемента в полученном соединении равна 58,39%. Жидкое вещество активно взаимодействует с раствором гидроксида натрия. При электролизе полученного раствора с диафрагмой (продукты электролиза не взаимодействуют с раствором) масса продуктов, выделившихся на аноде до начала выделения кислорода, равна 1,72 г. Рассчитайте максимальную массу порции сульфита натрия, которая может быть окислена полученным в результате электролиза раствором.

Решение. Одно из реагирующих веществ определяем по его молярной массе:

$$M = D_{\text{HF}} \cdot M(\text{HF}) = 1,9 \cdot 20 = 38 \text{ (г/моль)}.$$

Это фтор (светло-желтый газ). Поскольку фтор – сильнейший из неорганических окислителей, то взаимодействующее с ним простое вещество является восстановителем (обозначим его как Z):



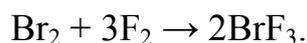
где n – степень окисления элемента Z . Предположим, что фтор в полученном веществе ZF_n является более лёгким элементом, а Z –

более тяжёлый элемент с атомной массой A (г/моль). В таком случае по условию задачи:

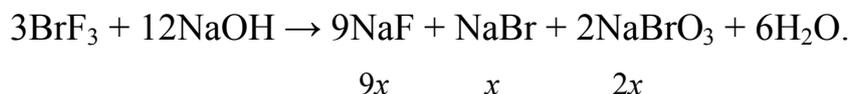
$$\omega(\mathbf{Z}) = \frac{A}{A + 19n} = 0,5839.$$

После упрощения получим $A = 26,66n$.

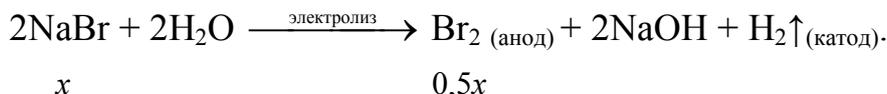
Перебор дает при $n = 3$ значение $A = 80,0$ г/моль, что соответствует брому. Тогда реакция взаимодействия двух простых веществ, приводящая к получению светло-жёлтой жидкости:



При взаимодействии BrF_3 со щелочью происходит реакция диспропорционирования Br^{3+} с образованием x моль NaBr , $9x$ моль NaF и $2x$ моль NaBrO_3 :



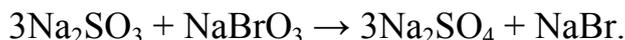
При электролизе полученного раствора на аноде будут окисляться только бромид-ионы (ионы F^- не окисляются):



По условию, масса выделившегося на аноде брома составляет

$$m(\text{Br}_2) = 0,5x \cdot 160 = 1,72 \text{ (г)},$$

откуда $x = 0,0215$ моль. Сульфит натрия будет окислен броматом натрия NaBrO_3 , которого в растворе содержится $2x = 2 \cdot 0,0215 = 0,043$ (моль):



Отсюда $\nu(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 3 \cdot 0,043 = 0,129$ (моль),

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,129 \cdot 126 = 16,25 \text{ (г)}.$$

Ответ: 16,25 г.

На примере разобранных задач, от самых простых до комплексных, в которых определение неизвестного элемента – только один из этапов решения, мы продемонстрировали способ решения, основанный на составлении уравнения с двумя неизвестными и переборе значений одного из них. Конечно, этот способ – не единственный. У многих читателей уже, вероятно, возникли аналогии с известным методом решения по методу эквивалентов.

Действительно, во многих пособиях и сборниках задач, например, в пособии Н.Н. Олейникова и Г.П. Муравьевой [7], для решения используется понятие «химический эквивалент». При этом сначала вводится само это понятие, затем подробно разъясняется, как рассчитывать эквиваленты основных классов химических соединений (оксидов, кислот, оснований и солей), и только потом на примерах демонстрируется, как при помощи эквивалентов определять неизвестные вещества. При этом в списке рассмотренных задач и задач для самостоятельного решения приведены задания, очень близкие к тем, которые мы рассмотрели выше. В пособии Н.Е. Кузьменко, В.В. Ерёмкина и В.А. Попкова [8], в котором приведены отобранные авторами университетские конкурсные задачи, решение проводится методом перебора. Очень интересно было проанализировать книгу И.В. Свитанько, В.В. Кисина и С.С. Чуранова [9], посвященную попыткам стандартизировать методы решения сложных химических задач уровня Всероссийской олимпиады. В ней химический эквивалент использовался при решении единственной задачи, а все задачи уровня рассматриваемых нами экзаменационных решаются методом перебора значений.

Понятие «химический эквивалент» не используется в курсе неорганической химии на первом курсе химического факультета ни при решении задач, ни в практикуме. Это понятие, однако, является базовым при изучении аналитической химии (например, в количественном анализе). Мы считаем, что решение задач на установление неизвестного вещества методом перебора значений может подготовить школьника к последующему применению метода эквивалентов, но специально вводить это понятие в школе или при подготовке к вступительным экзаменам не обязательно.

Мы всецело разделяем мнение авторов [10, 11] о том, что обучение разным способам решения химических задач очень полезно, это способствует развитию мышления, обеспечивает рост познавательной мотивации и помогает усвоению математических приемов. Однако всё же вводить новое понятие, которое не потребуется школьнику и

студенту на первом курсе, только ради решения определенного типа задач, считаем нерациональным.

В заключение, мы советуем школьникам, серьезно увлечённым химией, а также всем тем, кто планирует участвовать в химических олимпиадах или сдавать вступительные испытания по химии, обратить самое пристальное внимание на математическую подготовку. Помимо того, что она, безусловно, поможет преодолеть экзамен и поступить в выбранный вуз, хорошая школьная математическая база совершенно необходима для успешного освоения программы по химии, физике и математике на младших курсах. И в последующей профессиональной деятельности химика или биолога математика является полезным, а часто и необходимым инструментом для решения самых разнообразных научных проблем [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыжова О.Н., Кузьменко Н.Е., Белевцова Е.А. Математика на вступительных экзаменах и олимпиадах по химии // Естественнонаучное образование: вызовы и перспективы / Под ред. В.В. Лунина и Н.Е. Кузьменко. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2013, с. 141-151.

2. Кузьменко Н.Е., Рыжова О.Н., Белевцова Е.А. Математическая составляющая конкурсных химических задач // Химия в школе. – 2014, №6, с. 47-53.

3. Кузьменко Н.Е., Теренин В.И., Рыжова О.Н. и др. Химия: формулы успеха на вступительных экзаменах / Под ред. Н.Е. Кузьменко, В.И. Теренина. – М.: Изд-во Моск. ун-та : Наука, 2006. – 377 с.

4. Кузьменко Н.Е., Теренин В.И., Рыжова О.Н. и др. Вступительные экзамены и олимпиады по химии: опыт Московского университета / Под ред. Н.Е. Кузьменко, О.Н. Рыжовой, В.И. Теренина. – М.: Изд-во Моск. ун-та. 2012.

5. Кузьменко Н.Е., Ерёмин В.В., Чуранов С.С. Сборник конкурсных задач по химии. – М.: Экзамен, 2001.

6. Кузьменко Н.Е., Рыжова О.Н., Белевцова Е.А. Квадратные уравнения в конкурсных и олимпиадных задачах по химии // Химия в школе. – 2015, №4, с. 36-42.

7. Олейников Н.Н., Муравьёва Г.П. Химия. Алгоритмы решения задач. Тесты: учебное пособие / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ЛЕНАНД, 2016, с. 11.

8. Кузьменко Н.Е., Ерёмин В.В., Попков В.А. Химия для школьников старших классов и поступающих в вузы. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2008, с. 386.

9. Свитанько И.В., Кисин В.В., Чуранов С.С. Стандартные алгоритмы решения нестандартных химических задач.– М.: Химический ф-т МГУ; ВХК РАН; ФИЗМАТЛИТ, 2012, с. 89.

10. Дерябина Н.Е., Молчанова Г.Н. Нестандартные решения стандартных задач // Химия в школе. – 2016, №9, с. 25-32.

11. Дерябина Н.Е. Сравнительный анализ способов решения расчётных задач // Химия в школе. – 2016, №10, 32-38.

12. Ерёмин В.В. Теоретическая и математическая химия для школьников. Подготовка к химическим олимпиадам. – М.: МЦНМО, 2007. – 352 с.