

# СОСТАВЛЕНИЕ ЗАДАЧ ДЛЯ ОЛИМПИАД ВЫСОКОГО УРОВНЯ

**Ерёмин В.В.**

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

Цель данной заметки – рассказать об особенностях задач химических олимпиад высокого уровня, о том, какими они бывают и как их придумывают. Составление новой задачи – процесс творческий, а значит, глубоко индивидуальный, но, в то же время, есть несколько общих правил, которые обязательно должны выполняться, для того чтобы задача считалась хорошей и правильно «работала», то есть выполняла то, для чего предназначена.

Олимпиада – это научное состязание, поэтому любая олимпиадная задача имеет цель выявить победителей – тех, кто лучше понимает предмет и умеет это показать в своих решениях. Участник олимпиады – это субъект применения задачи. В процессе олимпиады появляется локальная образовательная система – «задача + тот, кто её решает». С этим связано первое важное правило:

## **Правило 1. Задача должна быть адекватной,**

адекватной субъекту, то есть среднему уровню знаний и подготовки конкретных школьников, участвующих в данной олимпиаде. Представим себе, что на финальный этап современной Всероссийской олимпиады школьников (ВСОШ) попала очень простая задача (примеры подобных задач приведены в Приложении 1). Её решат почти все, многие обрадуются, но задача не даст никакой информации, потому

что у всех будут высокие баллы. На финальном этапе ВсОШ такого не бывает, а вот противоположная крайность, хотя и очень редко, но имеет место. Встречаются задачи, которые никто не может решить, а максимальный балл за решение не превышает 50%. И в таком случае жюри олимпиады опять не получает информации, в результате хороший материал расходуется вхолостую.

И слишком простые, и слишком сложные задачи оказываются неадекватными. При этом слово «неадекватная» совсем не означает «плохая». Задача может быть химически грамотная, умная, очень интересная, но при этом полностью не соответствующая своей аудитории, своим субъектам.

Поэтому первое, что делает разумный автор задачи, – оценивает примерный уровень знаний учащихся и непременно учитывает время, отведенное на решение. Оно бывает разным: на обязательном туре финального этапа ВсОШ – 1 час на задачу, на туре по выбору – час с четвертью, а вот на Менделеевской (сокр. ММО) и Международной (МХО) олимпиадах – всего от 30 до 40 минут.

Для оценки содержательного уровня знаний используют научную программу олимпиады, если она имеется. Так, на МХО за полгода до олимпиады анонсируют темы повышенной сложности, по которым необходима специальная подготовка, и предлагают около 30 подготовительных задач по этим темам. Например, на предстоящей в июле 54-й МХО в Китае в качестве таких тем анонсированы теория кристаллического поля, соотношение между термодинамическими и электрохимическими параметрами химических реакций, стереохимия,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия, перициклические реакции. Иногда для полной ясности добавляют темы, которых точно не будет в задачах олимпиады.

Программа ВсОШ также существует, она была написана ещё в начале 2000-х гг., но от неё реальной пользы довольно мало, потому что она очень объёмна и затрагивает многие темы, которые изучают в высшей школе. А у ММО программа вообще отсутствует, здесь ав-

торы имеют право развиваться без тематических ограничений, ориентируясь только на свои вкусы и собственный опыт.

Следующий этап – самый интересный, это выбор идеи задачи. В основе может быть необычный по структуре или свойствам химический объект, неожиданный факт, любопытная и малоизвестная закономерность, исключение из правил. Для олимпиады высокого уровня неизменно является

**Правило 2. Задача должна быть интересной.**

Интересной прежде всего для самого автора. Авторы хороших задач по органической и неорганической химии перерабатывают огромное количество информации в поисках необычных веществ и реакций. Здесь уместна аналогия с поэзией, о которой написал Владимир Маяковский:

Поэзия –  
та же добыча радия.  
В грамм добыча,  
в год труды.  
Изводишь  
единого слова ради  
тысячи тонн  
словесной руды.

Сотни и тысячи рядовых веществ изучают авторы задач, чтобы предложить детям и их учителям самое «вкусное», красивое и интересное в химии.

В физической химии ситуация несколько иная. Там идея задачи может быть основана на более глубоком, чем принято в учебниках и пособиях, понимании хорошо известных законов, теорий и правил. Приведу в качестве примера несколько физико-химических «парадоксов», часть из которых была реализована в задачах ВсОШ и МХО, а остальные ещё ждут своего часа.

1) «Нарушение» принципа Ле Шателье.

В примитивной трактовке принципа Ле Шателье добавление реагента к равновесной смеси приводит к смещению равновесия

в направлении прямой реакции. Однако, это не всегда так: если в равновесную смесь азота, водорода и аммиака



содержащую больше 50 мол.% азота, добавить ещё азота при постоянном давлении, то равновесие сместится не вправо, а влево, то есть в сторону разложения аммиака. Это легко доказать, посчитав энергию Гиббса по уравнению изотермы реакции. А вот при постоянном объёме результат добавления любого из трёх веществ будет соответствовать традиционному пониманию принципа Ле Шателье.

### 2) Влияние химических реакций на период полураспада.

Принято считать, что период полураспада радиоактивных ядер нельзя изменить с помощью химических реакций, так как изменение электронной оболочки атома не влияет на состояние ядер. Однако, это не всегда верно для К-захвата электрона. В 2006 году было обнаружено, что период полураспада ядер  ${}^7\text{Be}$  зависит от химического окружения ядер: разница значений в окружении металлических Ir и Pt и в среде изолятора  $\text{Li}_2\text{O}$  оказалась значимой, от 0,5% до 1%.

Можно задать себе вопрос, а от чего вообще зависит период полураспада? Ответ окажется интересным: ни от чего. Так, в отличие от констант скорости химических реакций 1-го порядка, константы скорости ядерных реакций не зависят от температуры. На школьном уровне это можно объяснить тем, что энергия активации слишком велика и «не чувствует» влияния температуры.

### 3) Атомарный углекислый газ.

Классический школьный пример по химической связи сравнивает строение близких по составу оксидов неметаллов IVA-группы,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Первый имеет молекулярное строение и поэтому является газом при обычных условиях, а второй состоит из атомов Si и O, связанных прочными ковалентными связями Si–O в алмазоподобную кристаллическую структуру. Однако, оказалось, что углекислый газ может иметь атомное, а не молекулярное строение даже при комнатной температуре – для этого достаточно подвергнуть его давлению выше 400 тыс. атм. При таком давлении  $\text{CO}_2$  переходит в аморфную

фазу, в которой, по данным ИК, имеются одинарные связи С–О, а молекулы  $\text{CO}_2$  отсутствуют.

После того, как идея найдена, наступает время её оформить, то есть сконструировать «тело» самой задачи. Интересную идею надо правильно подать, облечь её в подходящую форму. Этому помогает правило для авторов:

### **Правило 3. Надо задавать вопросы самому себе.**

Это помогает поставить себя на место ребёнка и сделать задачу адекватной. Например, в задачах по физхимии традиционными являются два вопроса: «Как это зависит от ...?» и «Что будет, если ...?». Если изменить давление, понизить температуру, заменить ион натрия на ион калия и даже изменить законы природы (на МХО были и такие задачи). Мысленный эксперимент – один из важнейших этапов построения задачи.

Иногда ответы на вопросы самому себе бывают неверными. Это как раз очень хорошо, это говорит о том, что вопрос поставлен правильно и требует не быстрого и поверхностного ответа, а более глубокого рассмотрения. Задачи с ложными решениями, лежащими на поверхности, – одни из самых красивых в химических олимпиадах. Другое дело, что на поиск правильного решения ребёнку может не хватить времени, и красоту задачи он оценит только после олимпиады.

Вопросы в задаче подобны элементарным стадиям в сложном механизме – они могут быть последовательными или параллельными. В первом случае ответ, полученный на любом этапе, используется в дальнейших вопросах. Для авторов задачи это рискованно, потому что есть опасность столкнуться с «двойным наказанием», когда ошибка ребенка на ранних стадиях решения распространяется на все последующие ответы и в плохом случае может привести к бессмысленным результатам даже при правильных действиях. А оценку за эти бессмысленные результаты придётся ставить максимальную, иначе получится «двойное наказание» – настоящий бич для физхимиков (в органике и неорганике оно встречается очень редко) и средство манипуляции авторами со стороны детей на апелляциях.

Чтобы избежать двойного наказания, вопросы надо распараллеливать, то есть делать ответы на них независимыми от предыдущих вопросов. Это очень трудная задача для авторов, потому что для этого приходится освещать предлагаемую идею с разных сторон, например, рассматривать энергетические, временные, пространственные аспекты. Но именно такие «разветвлённые» задачи оказываются самыми содержательными и составляют золотой фонд олимпиадного движения.

Наконец, задача сконструирована, идея проработана, вопросы готовы. Остается выбрать уровень сложности. Для этого, во-первых, вспоминаем правило 1. А, во-вторых, пытаемся смоделировать распределение участников олимпиады по баллам. Задача составлена очень хорошо и правильно с методической точки зрения, если выполняется **правило «20–80»**.

**Правило 4. 20% баллов за задачу должно набирать более 80% участников, а 80% баллов – менее 20% участников.**

В этом правиле можно использовать и другие числа, например, «10–90». Но суть от этого не изменится: в задаче обязательно должны быть как «утешительные» вопросы для всех, так и «дискриминирующие» вопросы, предназначенные только для определения победителей. Если рассматривать итоговое распределение участников олимпиады по баллам, то в идеале оно должно быть близким к гауссову со средним значением в 50–60% баллов. В качестве примера приведём статистику решения одной из задач на МХО-2013 в Москве (рис. 1). В этой задаче реакция Меервейна-Шмидта-Понндорфа-Верлея, используемая для получения спиртов из карбонильных соединений, рассматривалась с точки зрения термодинамики, кинетики, катализа и стереохимии. Задача была так хорошо составлена, что больше 20% баллов за задачу набрали 86% участников, а больше 80% баллов – всего 11% участников. Средняя оценка за задачу находится как раз в области 50–60% баллов. Эта задача заслуживает того, чтобы быть представленной в Приложении 2. Заодно, сравнив Приложения 1 и 2, вы сможете судить о том, как изменились Международные олимпиады по

химии за 45 лет. Ответов мы не приводим, уверены, что вам доставит удовольствие решить задачу самостоятельно.

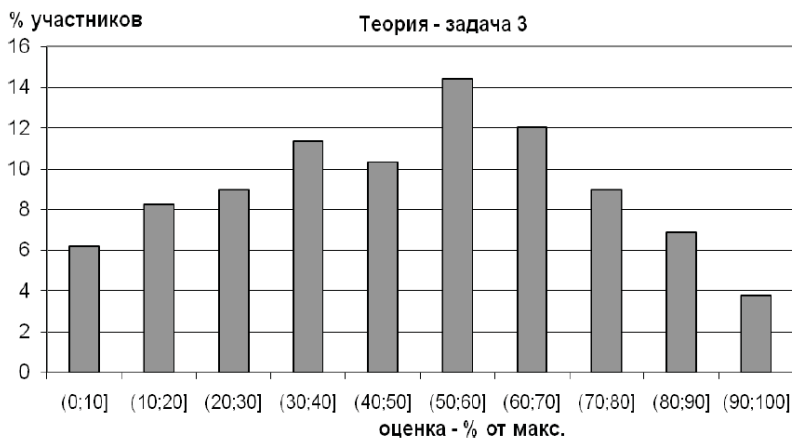


Рис. 1. Распределение участников МХО-2013 по баллам за теоретическую задачу 3

А вот следующая задача на этой же олимпиаде МХО-2013 представляет пример не очень удачной композиции. Задача под названием «Простой неорганический эксперимент» представляла собой классическую «угадайку», основанную на определении состава продуктов взаимодействия нитрата серебра с тиосульфатом натрия. Задача – очень интересная, написанная в духе старой советской школы олимпиадной композиции. Вся количественная информация, необходимая для нахождения формул веществ, была дана, но, к сожалению, ей мало кто сумел воспользоваться. Несмотря на название, задача оказалась исключительно сложной для участников и чрезмерно дискриминирующей. Гауссова кривая расположилась почти полностью в левой части графика, а больше половины баллов набрало менее 15 человек из 291 (рис. 2). Внимательный читатель может увидеть, что на рисунке 2 кривая не нормирована – сумма высот столбиков оказывается меньше 100%. Но на графике показаны результаты только тех участников, кто решал задачу. А остальные за неё вообще не брались. Вот таким сложным оказался «Простой эксперимент».

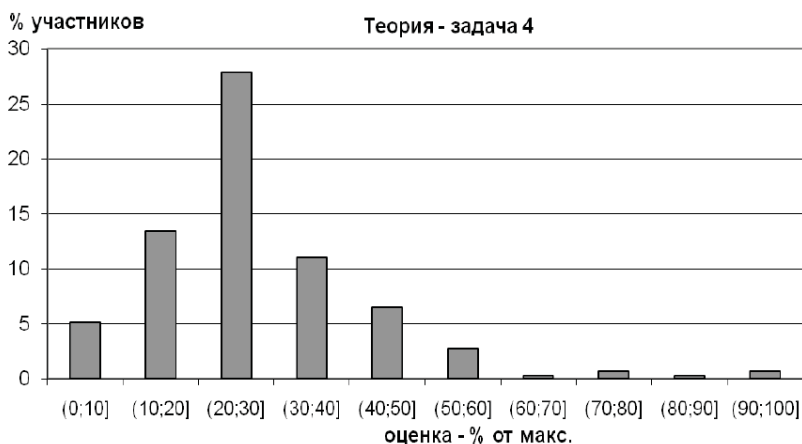


Рис. 2. Распределение участников МХО-2013 по баллам за теоретическую задачу 4

Подводя итог, сформулируем в кратком виде общие правила, которым должна удовлетворять любая задача химической олимпиады высокого уровня.

1) Задача должна быть адекватной уровню подготовки участников олимпиады, а количество вопросов в ней должно соответствовать времени, отведённому на решение.

2) Задача должна быть интересной, она должна побуждать участников раскрыть свои интеллектуальные способности. Надо, чтобы после решения задачи дети увидели новые грани своей любимой науки и стали умнее.

3) В задаче должны быть представлены все уровни сложности – от самого простого, утешительного, до самого сложного, дискриминирующего. Хорошо составленная методически задача приводит к гауссову распределению участников олимпиады по баллам и удовлетворяет правилу «20–80».

Любой разумный автор олимпиадных задач должен учитывать эти правила и творчески, по мере своих способностей, применять их.



**Приложение 1. Задачи теоретического тура первой Международной химической олимпиады (МХО-1968, Прага)**

**Задача 1.** Смесь водорода и хлора, содержащуюся в закрытом сосуде при постоянной температуре, облучили рассеянным светом. Через некоторое время содержание хлора уменьшилось на 20% по сравнению с исходной смесью, а полученная смесь имела следующий состав: 60 об.% хлора, 10 об. % водорода и 30 об. % хлороводорода.

- 1.1. Каков состав исходной газовой смеси?
- 1.2. Как получают хлор, водород и хлороводород?

**Задача 2.** Запишите уравнения следующих реакций:

- 2.1. Окисление хлорида хрома(III) бромом в щелочной среде (KOH).
- 2.2. Окисление нитрита калия перманганатом калия в кислой среде ( $H_2SO_4$ ).
- 2.3. Действие хлора на охлажденную известковую воду ( $Ca(OH)_2$ ).

**Задача 3.** Газ, выходящий из доменной печи, имеет следующий состав:

12,0 об.% $CO_2$	28,0 об.% $CO$	3,0 об.% $H_2$
0,6 об.% $CH_4$	0,2 об.% $C_2H_4$	56,2 об.% $N_2$

3.1. Сколько кубометров воздуха, содержащего 20 об.% кислорода, которое необходимо для сжигания  $200\text{ м}^3$  вышеуказанного газа. Воздух берётся с 20%-м избытком.

3.2. Определить состав газовой смеси (в объёмных %) после сгорания.

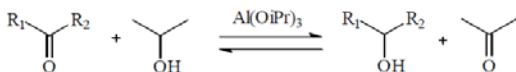
Объёмы всех газов измерены при одних и тех же условиях.

**Задача 4.** Для нейтрализации 0,19 г одноосновной органической кислоты требуется  $31,7\text{ см}^3$  0,1 н раствора NaOH. Плотность паров кислоты по водороду равна 30.

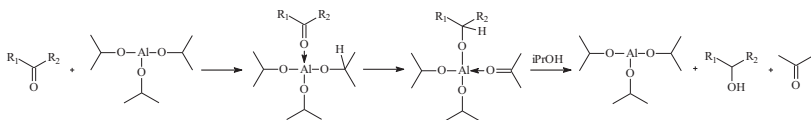
- 4.1. Запишите название и структурную формулу кислоты.

## Приложение 2. Лучшая, по мнению автора, задача теоретического тура МХО-2013

**Задача 5. Реакция Меервейна-Шмидта-Понндорфа-Верлея.** Реакция Меервейна-Шмидта-Понндорфа-Верлея (реакция МШПВ) используется для получения спиртов из карбонильных соединений. В этой реакции происходит восстановление карбонильных соединений низкомолекулярными спиртами в присутствии алкоксидов алюминия или других металлов:



Механизм реакции включает координацию карбонильного соединения алкоксидом алюминия, перенос гидрид-иона во внутренней сфере комплекса и последующее трансалкоксилирование. Ниже схематически представлен механизм этой реакции:



Реакция МШПВ является обратимой, и для сдвига равновесия в сторону продуктов реакции необходим небольшой избыток восстановителя. В некоторых случаях (например, при восстановлении ароматических альдегидов и кетонов) константа равновесия настолько велика, что обратной реакцией можно пренебречь. В таблице приведены стандартные энтропии, стандартные энтальпии образования жидких веществ при 298 К и их температуры кипения при давлении 1 бар:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/моль/К	$t_{\text{кип}}$ , °С
Ацетон	-248,4	200,4	56
Изопропанол	-318,1	180,6	82
Циклогексанон	-271,2	229,0	156
Циклогексанол	-348,2	203,4	161

1а. Рассчитайте минимальное массовое отношение изопропанол: циклогексанон, которое необходимо для достижения выхода 99% циклогексанола при 298 К. Примите, что: а) в реакционной смеси

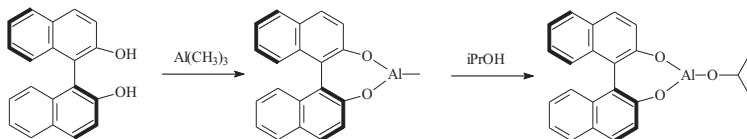
устанавливается равновесие, б) в начальный момент времени в реакционной смеси отсутствуют продукты реакции.

16. Укажите (с помощью галочки в нужной клетке) приемлемый(ые) способ(ы) увеличить выход циклогексанола.

Увеличение температуры смеси до 50 °С при кипячении с обратным холодильником	
Увеличение температуры до 60 °С с отгонкой ацетона	
Добавление этанола к реакционной смеси	
Добавление уксусного альдегида к реакционной смеси	

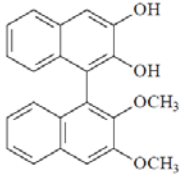
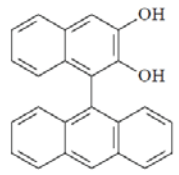
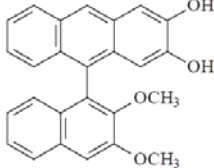
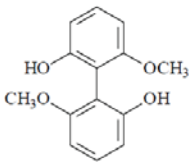
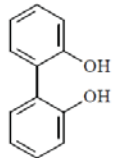
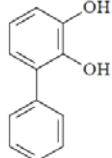
2. Часто лимитирующей стадией в реакции МШПВ является либо перенос гидрид-иона, либо алкоголиз алкоксида после переноса гидрид-иона. На основании приведённого выше механизма для каждого из этих случаев определите, как зависит скорость реакции от концентраций карбонильного соединения, изопропанола и катализатора. Для этих двух случаев определите также порядки реакций по реагентам и катализатору. Считайте, что все стадии до лимитирующей являются быстрыми и обратимыми. В случае необходимости используйте квазиравновесное приближение. Для краткости используйте следующие обозначения: **A** – карбонильное соединение, **B** – изопропанол, **C** – катализатор. Для обозначения интермедиатов можете использовать любые сокращения.

Реакция МШПВ может быть использована для получения хиральных спиртов, для этого следует использовать хиральный катализатор. Например, Campbell с сотрудниками использовал катализатор на основе хирального 2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафтила (BINOL), который синтезируется в ходе реакции из бинафтола и триметилалюминия:



Хиральность BINOL обусловлена пространственным затруднением вращения вокруг C–C связи. Достаточно устойчивый при комнатной температуре BINOL при нагревании может рацемизоваться.

3. Укажите, какие из приведённых ниже фенолов могут существовать при комнатной температуре в виде пары стабильных энантиомеров и, следовательно, могут быть использованы для получения хирального катализатора.

Вещество	Может быть использовано	Вещество	Может быть использовано
			
			
			

4. Энантиомерный избыток (обозначается *ee*), характеризует энантиомерную чистоту образца вещества. Величина его равна отношению разности молярных концентраций энантиомеров *R* и *S* к сумме этих концентраций:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Энантиомерный избыток чистого *R* изомера равен 1 (или 100 %), для рацемата *ee* = 0. При использовании энантиомерно чистого (BINOL)Al(OiPr) в качестве катализатора восстановления  $\alpha$ -бромацетофенона величина *ee* продукта реакции равна 81%. Чему равна величина *ee* продукта этой реакции в том случае, если величина *ee* катализатора равна 50%? Выведите формулу, необходимую для расчёта, и найдите значение *ee*.