

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ПО ХИМИИ ДЛЯ ОЛИМПИАД ВЫСШЕГО УРОВНЯ

Гладилин А.К.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

В уже далеком 2009 году автор этих строк опубликовал статью в сборнике «Современные тенденции в химическом образовании: фундаментальность и качество» на тему «Науки о живом в химических олимпиадах: как составить интересную и решаемую задачу?» В первой части был обозначен вопрос: что такое идеальная олимпиадная задача? В основном, предложенные ответы касаются задач теоретических, однако некоторые соображения применимы и к задачам практическим. Перечислим основные требования к «идеальной» задаче:

1) задача должна быть дискриминирующей, то есть позволять по результатам её решения достоверно выделить несколько групп участников в соответствии с уровнем их знаний и умений;

2) определённые части задачи должны быть доступны всем участникам, но большинство школьников должно набрать средний балл, и только 10–20% самых сильных олимпийцев должны добираться до 80–100% баллов;

3) олимпиадная задача должна дискриминировать участников по их способности мыслить творчески, проявлять креативность, а не по количеству реакций и веществ, которые им удалось «уложить в голову»;

4) задача должна быть посвящена одной теме, одному интересному объекту (или группе объектов), одному интересному научному факту, а вот рассмотрение должно быть всесторонним; кроме того, олимпиадные задачи должны обогащать представления школьников о передовых достижениях науки;

5) различные части задачи не должны быть взаимозависимы, не должны быть построены по принципу «всё или ничего», когда неудача в ответе на первый вопрос не оставляет шансов справиться с последующими;

6) в олимпиадных задачах не должно быть двойного наказания; иными словами, школьник, например, неправильно установивший фрагмент структуры соединения, но правильно написавший уравнения реакций при ответе на последующие вопросы (реакции с неправильной структурой!) должен получить нулевые баллы за структуру и полные баллы за реакции, несмотря на то что с чисто формальной точки зрения уравнения написаны неправильно.

Все сказанное абсолютно актуально по отношению к теоретическим задачам и по сей день. А вот задачи экспериментальные претерпели больше изменений за последние годы, поскольку и в России, и во многих других странах материально-техническая база существенно улучшилась во многих школах, а в сравнительно недавно открытых образовательных центрах она была сформирована с нуля на высоком уровне. Это не всегда способствует созданию креативных задач, но безусловно расширяет спектр лабораторных приёмов и методов, которые могут быть задействованы в задачах. Ниже мы рассмотрим специфику составления экспериментальных задач и проведения практического тура олимпиады в целом.

Особенности дизайна экспериментальных олимпиадных задач. Экспериментальная задача существенно сложнее в подготовке, чем теоретическая, требует длительной отработки и привлечения значительного количества тестируемых, а иногда и специализированной посуды, и не самых легкодоступных реактивов. Более того, она должна быть именно задачей и, проверяя навыки практической работы участников, не превращаться в пропись с рутинными операциями.

Существует, в значительной степени, ошибочное мнение, что достойную экспериментальную задачу можно создать только при наличии дорогостоящего оборудования и специализированной химической посуды. Это не совсем так. Наличие эксклюзивных позиций

не гарантирует, что задача будет хороша. А сбалансированные и интересные задачи можно создавать и в «пробирочном» режиме. Примером могут служить две последовательные Международные химические олимпиады школьников (МХО). Первая из них в 2015 году проходила в филиале МГУ в г. Баку, где были созданы выдающиеся материально-технические условия. Комплект экспериментального тура включал три задачи, две из которых были весьма нетрадиционными. Первая была посвящена исследованию влияния катализатора на процесс бромирования 3-метилтиофена. Участникам было предложено провести сложный органический синтез, используя прибор, представленный на рис. 1, после чего осуществить перегонку под вакуумом с помощью прибора 2 и определить чистоту продукта рефрактометрически. В данном эксперимента школьники смогли почувствовать себя настоящими химиками-органиками, хотя синтез многим ребятам дался нелегко.

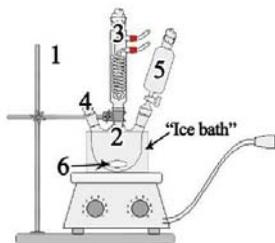


Рис. 1. Прибор для синтеза бром-производного

3-метилтиофена:

- 1 – лабораторный штатив;
- 2 – трёхгорлая колба;
- 3 – обратный холодильник;
- 4 – пробка; 5 – капельная воронка; 6 – магнитный якорёк для перемешивания

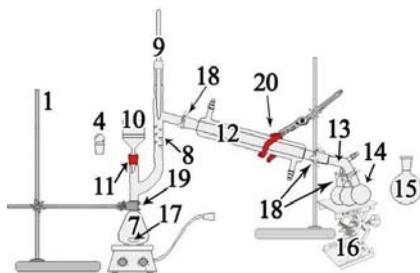


Рис. 2. Прибор для вакуумной перегонки:

- 1 – штатив; 4 – пробка; 7 – грушевидная колба для перегонки; 8 – адаптер Кляйзена; 9 – термометр; 10 – пористый фильтр; 11 – резиновый уплотнитель; 12 – холодильник; 13 – паук; 14 – приёмники на 10 мл; 15 – приёмник на 50 мл; 16 – подвижный столик; 17 – магнитный якорёк для перемешивания; 18 – клипсы; 19, 20 – лапки штативов

Ещё одна задача Бакинской МХО была посвящена физической химии – разделу, который не так часто задействован на практических турах школьных олимпиад. Участникам было предложено провести количественный анализ диклофенака при помощи кинетического метода, для чего им было необходимо собрать термостатируемую ячейку с датчиком оптической плотности при фиксированной длине волны (рис. 3), снять экспериментальные зависимости (рис. 4), после чего при помощи компьютерной программы обработать данные, построить калибровочную зависимость и определить концентрацию анализируемого вещества в пробе. Фактически, школьники провели полноценное аналитическое исследование, используя современные методы.

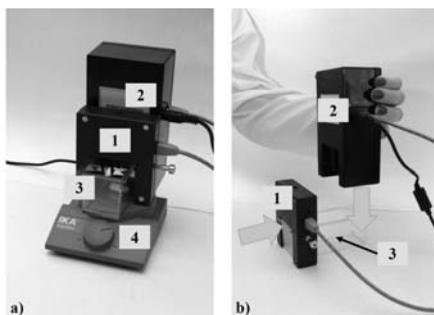


Рис. 3. Термостатируемая ячейка для кинетических измерений: 1 – фотометрический датчик; 2 – термостат с адаптером; 3 – ячейка; 4 – магнитная мешалка

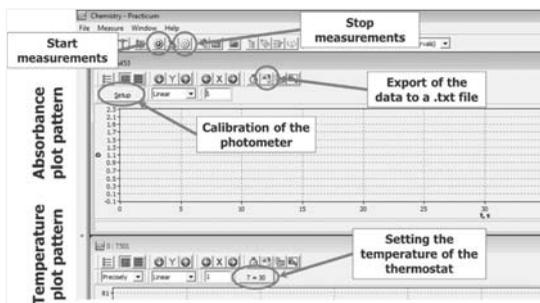


Рис. 4. Программное обеспечение для количественного определения диклофенака

В 2016 году МХО принимал Тбилиси, причём Грузия очень выручила мировое химическое сообщество, поскольку перед этим несколько стран последовательно сначала согласились, а потом отказались от проведения олимпиады. Решение было принято за 4 месяца до олимпиады (обычно страны готовятся 3-4 года), соответственно, очень мало времени оставалось на подготовку экспериментального тура, да и база в принимающем университете была не самой передовой. В связи с этим было решено сконцентрироваться на различных аспектах аналитической химии, в том числе на качественном анализе органических соединений. Для исследования были выбраны душистые вещества, ответственные за ароматы цитрусовых, хвойных, грибов, розы и многие другие (рис. 5) – всего 12 соединений. А вот выдано участникам было только 8 образцов, при этом их структуры были в числе всех двенадцати анонсированных. Также в комплекте были описаны тесты на различные функциональные группы. Проведя эти аналитические процедуры, школьники должны были раскрыть содержимое выданных пробирок. Из последующих бесед с участниками МХО 2016 года мы узнали, что им очень понравилась задача, они получили истинное исследовательское удовольствие от поиска и установления структур, хотя это была фактически лишь пробирочная химия.

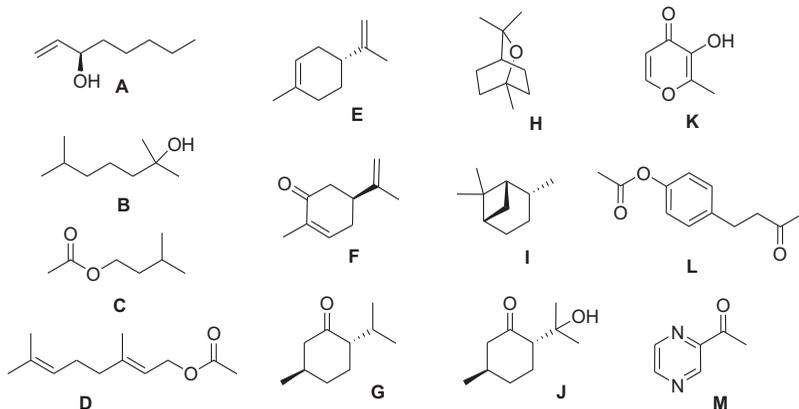


Рис. 5. Структуры душистых веществ

На разных олимпиадах требования к навыкам участников различны. Следует подчеркнуть, что на МХО за полгода до олимпиады публикуется комплект подготовительных заданий, в том числе и практических, а также анонсируются нетривиальные практические навыки и приёмы, которыми должны овладеть участники, готовясь к соревнованию. К числу таких приёмов можно отнести вакуумную перегонку, комплексонометрическое титрование, колоночную хроматографию, спектрофотометрию, экстракцию и другие. На Международной Менделеевской химической олимпиаде (ММХО) и Олимпиаде Мегаполисов (ОМ) анонсов тем нет, соответственно, задачи традиционно включают лабораторные приёмы среднего уровня сложности, к числу которых отнесём кислотно-основное титрование, базовые синтетические операции, тонкослойную хроматографию, определение температуры плавления органического вещества в капилляре, фильтрование и высушивание осадка под вакуумом, перекристаллизацию. Следует подчеркнуть, что при сравнительной простоте методов по существу задачи зачастую оказываются весьма нетривиальными.

Очень важным аспектом является сбалансированность комплекта, ведь обычно в нём присутствует более одной задачи. В экспериментальном туре должны быть представлены задачи из разных областей. В идеале надо оставлять участникам свободу выбора последовательности выполнения задач, если только это возможно с точки зрения материально-технического обеспечения (в лабораториях есть необходимое количество тяг, магнитных мешалок, электронагревателей, рефрактометров и т. п.).

Практически всегда залогом успеха на олимпиаде становится фактор рационального использования времени. Часто участники могут спланировать свои действия таким образом, что во время длительного кипячения реакционной смеси или выдерживания системы для созревания осадка они, не дожидаясь окончания процесса, приступают к выполнению другой задачи комплекта, например: титруют выданные образцы, стандартизуют растворы, осуществляют измерения, необходимые для расчёта кинетических констант и порядка реакции, от-

вечают на теоретические вопросы. Примером задачи, способ выполнения которой выбирали сами участники, может служить разделение смеси трёх аминокислот при помощи колоночной анионообменной хроматографии (МХО 2007 года, Москва). Участники проводили хроматографическое разделение, собирая в пробирки фракции, из которых отбирали аликвоты и периодически определяли наличие аминокислоты (неспецифически) по изменению окраски в лунках 96-луночного планшета после добавления специального красящего реагента. При этом школьники должны были сами определить, как часто надо проводить анализ в планшете (после каждого отбора фракции или группировать их в некотором количестве). Наиболее успешными оказались те участники, которые имели представление о протекании ионообменного процесса в колонке и сумели нащупать правильное построение эксперимента.

Очень важными аспектами являются воспроизводимость методик и точный расчёт времени авторами. Задачи создают профессиональные химики, которые иногда переоценивают возможности школьников – ведь далеко не у всех ребят есть в школах практикумы надлежащего уровня. Соответственно, комплект надо многократно воспроизводить, приглашая тестируемых различного экспертного уровня – от высококвалифицированных специалистов (получение так называемых эталонных значений выходов и концентраций) до студентов смежных факультетов, у которых нет масштабного химического практикума. Так, во время подготовки к МХО 2007 года (Москва) научный комитет олимпиады привлекал к тестированию задач студентов физического, исторического и механико-математического факультетов МГУ.

Основной задачей олимпиады, как известно, является ранжирование участников по их уровню химических знаний и навыков. Экспериментальный тур не является исключением, вот почему организаторы олимпиад так любят включать в комплект титрование, которое приводит к количественным результатам, легко трансформируемым в баллы. Задачи из других областей химии существенно сложнее

с точки зрения однозначности оценивания. В случае синтетических работ, будь то органических или неорганических, крайне актуальна чистота продукта, которая может быть снижена из-за наличия примесей и/или растворителя, что не позволяет однозначно оценить выход. Удаление остаточного растворителя – относительно легко решаемая задача. Продукты, синтезированные участниками, досушиваются до постоянной массы и взвешиваются организаторами, после чего начисляются баллы за выход. С присутствием примесей ситуация менее однозначная. Иногда для достоверности оценивания требуется определить температуру плавления продукта, чаще авторы задач прибегают к тонкослойной хроматографии, поскольку она более доступна с точки зрения наличия посуды и оборудования. Показателен пример МХО 2015 года (Баку), когда все синтезированные участниками продукты бромзамещённых метилтиофенов были проанализированы методом ЯМР-спектроскопии, а спектры представлены руководителям команд на арбитраже.

В идеале синтетические задачи должны сопровождаться интересными эффектами (выпадение или растворение осадка, помутнение или просветление реакционной смеси, изменение её цвета) и приводить к интенсивно окрашенным кристаллическим продуктам с хорошим выходом. В качестве примера можно привести ярко-оранжевый озазон мальтозы (ММО 2006 года в Ереване) и 2,4-динитрофенилгидразоны (МХО 2013 года в Москве).

Довольно часто авторы экспериментальных задач прибегают к изучению кинетики химических реакций. В целом, это привлекательные исследования, поскольку, как и титрование, приводят к численным значениям и ответам, однако нельзя забывать про «подводные камни», связанные с температурными зависимостями констант скорости. Обычно олимпиады проводятся в нескольких лабораториях, условия в которых могут быть существенно различны. Более того, рабочие места в одной лаборатории могут отличаться, а это приводит к неравным условиям участников и невозможности получения точных результатов. Решение заключается в использовании термостатов, что

весьма затратно, либо предварительном снятии подробных температурных зависимостей, например, с шагом 0,1 °С и использовании термометров на каждом рабочем месте.

Выбор и формулировка теоретических вопросов экспериментальных задач – отдельное искусство, где авторам предоставляется возможность в полной мере проявить изобретательность, ведь такие вопросы должны служить проверке понимания участниками глубинных закономерностей процессов, протекающих при проведении эксперимента, но не превращаться в дополнительную теоретическую задачу.

Эпоха дистанционных олимпиад. Период свирепствования новой коронавирусной инфекции COVID-19 и повсеместного или локального локдауна, закрытых границ и дистанционного образования сформулировал новые вызовы организаторам и авторам заданий. И если с теоретическими турами переход в онлайн режим оказался сравнительно безболезненным (понадобились лишь разработка протоколов прокторинга и выбор IT платформ), то с экспериментальными турами всё оказалось гораздо сложнее. Так, МХО и ММХО полностью отказались от их проведения, оставив только состязание в решении теоретических задач. Но некоторые олимпиады практический тур сохранили, и ниже мы рассмотрим, к каким же приёмам пришлось при этом прибегнуть жюри.

Первое, что приходит в голову, когда задумываешься о дистанционном экспериментальном туре, это выдача образцов для анализа, а также ключевых реактивов и/или посуды. Именно по этому пути пошла олимпиада «Учитель школы большого города», организуемая Департаментом образования города Москвы. Так, в 2020 году задание состояло в качественном и количественном анализе апатита. Участники подготовили большую часть реактивов и посуды самостоятельно по заблаговременно полученному списку, однако организаторы послали соревнующимся, которые выполняли задание в своих школах,

навески для анализа, а также относительно редкие реактивы: персульфат аммония, раствор индикатора дифениламина и дихромат калия.

Задачу или доставку образцов относительно легко организовать, когда все участники находятся в одном и том же городе или регионе. Если же это международная олимпиада, например, ОМ, то организаторам приходится обходиться только самыми распространенными посудой и реактивами, причём доступными и с надлежащим качеством в разных частях света. Естественно, такой перечень невозможно обеспечить в одночасье, его необходимо рассылать заблаговременно. Но тогда возникает проблема преждевременного раскрытия химических реакций, лежащих в основе экспериментального тура. Решение, найденное организаторами ОМ, заключалось в распространении избыточного списка, из которого в самом туре использовалось от половины до 2/3 наименований. В качестве примера ниже приведён список (табл. 1, 2), разосланный жюри ОМ в 2021 году, а галочками обозначены позиции, которые были реально задействованы. Видно, что большая часть анонсированной посуды была реально необходима, в то же время реактивы предложены в существенном избытке, что сделало маловероятным достоверные предположения о сути задачи.

Таблица 1

Перечень посуды и оборудования для экспериментального тура
Олимпиады Мегполисов в 2021 году

Посуда и оборудование		Использовано на туре
Халат лабораторный	1 шт.	√
Очки защитные или корректирующие	1 шт.	√
Перчатки	1 пара	√
Магнитная мешалка с нагревом	1 шт.	√
Якорёк для перемешивания	1 шт.	√
Напальчники для обращения с горячими предметами	1 пара	√
Термометр (от 0 до +100 °С)	1 шт.	√
Весы с точностью до 0,001 г	1 шт. на 2 участников	√

Посуда и оборудование		Использовано на туре
Для взвешивания реактивов: калька или пластмассовые ёмкости или часовое стекло	10 шт.	√
Штатив лабораторный с кольцом (под воронку) и лапками	1 шт.	√
Штатив лабораторный с держателем для бюретки	1 шт.	√
Пипетатор или трёхходовая груша	1 шт.	√
Стакан химический на 10 мл	1 шт.	
Стакан химический на 100 мл	4 шт.	√
Воронка стеклянная (диаметр 8–10 см)	3 шт.	√
Воронка для сыпучих веществ (диаметр 5–7 см)	1 шт.	√
Воронка (диаметр 15 см)	1 шт.	√
Стеклянная палочка	5 шт.	√
Бюретка на 25 мл	1 шт.	√
Пипетка градуированная или пипетка Мора на 10 мл	3 шт.	√
Пипетка градуированная на 2, 5 или 10 мл	1 шт.	
Стакан маленький под бюретку	1 шт.	√
Воронка для заполнения бюретки	1 шт.	√
Ёмкость на 500 мл	1 шт.	√
Мерный цилиндр на 10 мл	5 шт.	√
Мерный цилиндр 25 мл	1 шт.	√
Мерный цилиндр на 100 мл	3 шт.	√
Мерный цилиндр на 500 мл	1 шт.	√
Колба коническая на 250 мл	2 шт.	√
Колба коническая на 250 мл с пробкой	2 шт.	√
Колба мерная на 100 мл	3 шт.	√
Колба мерная на 500 мл	2 шт.	
Колба мерная на 1000 мл	1 шт.	√
Часовое стекло (для накрывания конической колбы) или воронка по диаметру горла колбы	4 шт.	√
Чашка Петри	2 шт.	
Бумажные фильтры (по диаметру воронки)	10 шт.	√
Фильтровальная бумага	10 шт.	√
Пластмассовый шпатель	1 шт.	√

Посуда и оборудование		Использовано на туре
Шпатель маленький для индикатора	1 шт.	
Ложечки или шпатели для взвешивания веществ	10 шт.	√
Вата	2-3 кусочка	
Пипетка для отбора жидкости (например, пипетка Пастера)	5 шт.	√
Ступка с пестиком	1 шт.	√
Промывалка с дистиллированной водой	1 шт.	√
Ёмкость для льда	1 шт.	

Таблица 2

Перечень реактивов для экспериментального тура
Олимпиады Мегаполисов в 2021 году

Реактивы		Использовано на туре
Белильная известь	30 г	√
Карбонат калия	100 г	
Гидрокарбонат калия	100 г	√
Бура	20 г	
Раствор перекиси водорода (30–35%)	20 мл	
Гидроксид натрия	40 г	√
Хлорид натрия технический для охлаждающей смеси	100г	
Лёд	1 кг	
Бромид калия	30 г	√
Смесь мурексида, флуорексона или кальциона с хлоридом натрия (1:100)	1 г	
ЭДТА стандартный раствор 0,05 М	500 мл	
НСl стандартный раствор 0,1 М	500 мл	
Фенолфталеин 1%-раствор	1 мл	
Иода стандартный раствор, 0,05 М	500 мл	√
Серная кислота 1М	100 мл	
Соляная кислота концентрированная	150 мл	√
Иодид калия	30 г	√
Крахмал	5 г	√
Тиосульфат натрия	40 г	√
Дистиллированная вода	5л	√

Ещё одно ноу-хау – фотографирование участниками исходных веществ и продуктов синтеза прямо на весах с указанием массы. Это позволяет жюри не только быть уверенными в достоверности данных о выходе, но и оценить внешний вид, а иногда и чистоту вещества. Особенно информативен данный подход, если продукт синтеза окрашен.

Интересное развитие получил экспериментальный тур на ОМ в 2021 году. Задача, список реактивов для которой представлен выше, состояла из двух частей. В первой участники синтезировали хлорат калия из белильной извести и гидрокарбоната калия, а во второй стандартизовали раствор тиосульфата натрия, после чего титровали ион хлората в продукте синтеза, фактически определяет его чистоту. Руководители команд были заранее оповещены, что сразу же по окончании тура потребуется помощь квалифицированного химика, которого надо заблаговременно найти. По окончании работы школьников во все команды-участницы была отправлена методика эксперимента для экспертов, которые не полностью повторили работу школьников, а только воспроизвели стандартизацию раствора тиосульфата, после чего проанализировали не продукт реакции, а концентрацию действующего вещества, гипохлорита кальция, в белильной извести. Таким образом жюри выявило реальное количество исходного вещества и смогло оценить выход продукта синтеза, а также правомерность результата титрования, проведенного участниками олимпиады.

Подготовка и проведение практического тура требует существенных усилий, особенно в дистанционном формате. Но нет ничего невозможного, и у жюри появляется шанс в полной мере проявить креативность, которую они так ждут от участников.