

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Химический факультет

Универсиада «Ломоносов»

Заключительный этап

2025-2026 учебный год

«ХИМИЯ»

Задания, решения и критерии оценивания

11 апреля 2026

Задание №1. Калий-аргоновое датирование (30 баллов)

Известны два основных пути распада нуклида ^{40}K : β^- -распад с превращением в ^{40}Ca с постоянной распада $\lambda_{\beta^-} = 4.95 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$ (89% случаев) и электронный захват с образованием ^{40}Ar с постоянной распада $\lambda_{\text{EC}} = 0.58 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$ (11% случаев). Образовавшееся ядро аргона находится в возбужденном состоянии и испускает γ -квант с энергией 1.46 МэВ.

1. Напишите уравнения упомянутых ядерных реакций. Приведите схему распада ^{40}K .

При β^- -распаде нуклида ^{40}K образуется ядро ^{40}Ca , электрон и антинейтрино:
 $^{40}_{19}\text{K} \rightarrow ^{40}_{20}\text{Ca} + e_{-1}^0 + \bar{\nu}_e$. (2 балла)

При электронном захвате ядро ^{40}K захватывает внутренний электрон, образуя нейтрино и ядро $^{40}\text{Ar}^*$ в возбужденном состоянии, с последующим испусканием γ -кванта:
 $^{40}_{19}\text{K} + e_{-1}^0 \rightarrow ^{40}_{18}\text{Ar} + \nu_e + \gamma$ (2 балла)

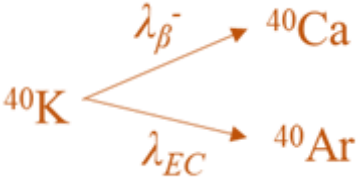
Схема распада ^{40}K с учетом данных из условия показана на рис. (3 балла)
 (-1 балл в случае отсутствия Ar^*)



Распад ^{40}K лежит в основе калий-аргонового метода – одного из методов определения возраста древних горных пород. При этом для определения возраста породы измеряют отношение содержаний изотопа ^{40}K и продукта распада ^{40}Ar .

2. Получите выражение для определения возраста породы, учтя, что распад ^{40}K описывается параллельной кинетической схемой. В конечное выражение должны входить только постоянные распада и отношение текущих концентраций ^{40}K и ^{40}Ar . Начальное содержание ^{40}Ar примите равным нулю.

По условию, распад ^{40}K подчиняется кинетике параллельных реакций первого порядка:



Отношение суммы концентраций ^{40}Ar к сумме концентраций ^{40}Ar и ^{40}Ca составляет

$$\frac{C_{^{40}\text{Ar}}}{C_{^{40}\text{Ar}} + C_{^{40}\text{Ca}}} = \frac{\lambda_{\text{EC}}}{\lambda_{\text{EC}} + \lambda_{\beta^-}} \quad (1)$$

Отсюда выражаем сумму $C_{^{40}\text{Ar}} + C_{^{40}\text{Ca}}$:

$$C_{^{40}\text{Ar}} + C_{^{40}\text{Ca}} = \frac{\lambda_{\text{EC}} + \lambda_{\beta^-}}{\lambda_{\text{EC}}} C_{^{40}\text{Ar}} \quad (2)$$

С другой стороны, эту же сумму $C_{^{40}\text{Ar}} + C_{^{40}\text{Ca}}$ можно выразить из уравнения для расходования ^{40}K и уравнения материального баланса:

$$C_{^{40}\text{K}} = C_{0,^{40}\text{K}} e^{-(\lambda_{\text{EC}} + \lambda_{\beta^-})t} \quad (3)$$

$$C_{0,^{40}\text{K}} = C_{^{40}\text{K}} + C_{^{40}\text{Ar}} + C_{^{40}\text{Ca}} \quad (4)$$

Здесь $C_{0,^{40}\text{K}}$ – концентрация изотопа ^{40}K в момент образования минерала. Из уравнений (3) и (4) имеем:

$$C_{^{40}\text{Ar}} + C_{^{40}\text{Ca}} = \left(C_{^{40}\text{K}} e^{(\lambda_{\text{EC}} + \lambda_{\beta^-})t} - 1 \right) \quad (5)$$

Приравнивая правые части уравнений (2) и (5), получаем:

$$\frac{\lambda_{\text{EC}} + \lambda_{\beta^-}}{\lambda_{\text{EC}}} C_{^{40}\text{Ar}} = \left(C_{^{40}\text{K}} e^{(\lambda_{\text{EC}} + \lambda_{\beta^-})t} - 1 \right) \quad (6)$$

Решая уравнение (6) относительно t , получаем:

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{EC}} + \lambda_{\beta^-}} \ln \left[\frac{\lambda_{\text{EC}} + \lambda_{\beta^-}}{\lambda_{\text{EC}}} \frac{C_{^{40}\text{Ar}}}{C_{^{40}\text{K}}} + 1 \right]$$

(8 баллов)

3. В геохимической лаборатории был исследован образец магматической вулканической породы – риолита. Установлено, что концентрация радиогенного аргона в образце составляет 48.5 нг/г, а концентрация радиоактивного калия – 0.28 мг/г. Определите возраст риолита.

Возраст риолита:

$$t = \frac{1}{0.58 \cdot 10^{-10} \text{год}^{-1} + 4.95 \cdot 10^{-10} \text{год}^{-1}} \ln \left[\frac{0.58 \cdot 10^{-10} \text{год}^{-1} + 4.95 \cdot 10^{-10} \text{год}^{-1}}{0.58 \cdot 10^{-10} \text{год}^{-1}} \frac{48.5 \cdot 10^{-9} \text{г/г}}{0.28 \cdot 10^{-3} \text{г/г}} + 1 \right] =$$

$$= 2.98 \cdot 10^6 \text{ лет} \approx 3 \text{ млн. лет}$$

(5 баллов)

4. Почему для датирования используют соотношение $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$, а не $^{40}\text{Ca}/^{40}\text{Ar}$?

Изотоп ^{40}Ca — самый распространенный изотоп кальция в природе и один из наиболее распространенных изотопов в земной коре. Отличить ^{40}Ca , который образовался в результате распада ^{40}K , от ^{40}Ca , изначально присутствовавшего в породе, практически невозможно.

(4 балла)

5. Можно ли использовать метод калий-аргонового датирования для установления возраста относительно «молодых» пород (младше 100 000 лет)? Ответ подтвердите расчетами.

Так как период полураспада $t_{1/2}$ нуклида ^{40}K составляет

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda_{\text{EC}} + \lambda_{\beta^-}} = \frac{0.693}{5.53 \cdot 10^{-10}} = 1.25 \cdot 10^9 \text{ лет,}$$

то за 100 000 лет распадается доля нуклида ^{40}K , равная

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - e^{-\frac{t}{t_{1/2}}} = 1 - e^{-\frac{10^5}{1.25 \cdot 10^9}} \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ (или 0.008\%).}$$

Поэтому содержание накопленного за это время ^{40}Ar будет настолько мало, что его невозможно точно измерить. Следовательно, К-Аг метод плохо подходит для датирования «молодых» пород. **(6 баллов)**

Задание №2. Стабилизация неустойчивости (40 баллов)

В химии переходных металлов нередко можно встретить понятия «устойчивые» и «неустойчивые» степени окисления для того или иного элемента. Неустойчивые формы, как правило, получают в специальных условиях.

1. Отметьте наиболее благоприятные условия для получения приведенных металлов в указанной степени окисления.

Среда	V(+2)	Cr(+2)	Mn(+5)	Fe(+6)	Ni(+3)
Кислая	+ (1 балл)	+ (1 балл)			
Щелочная			+ (1 балл)	+ (1 балл)	+ (1 балл)

Один из способов стабилизации неустойчивых степеней окисления является комплексообразование. Например, Co в степени окисления +3 проявляет сильные окислительные свойства, о чем свидетельствует значение $E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.92 \text{ В}$. Однако, связывание кобальта в аммиачный комплекс значительно понижает стандартный потенциал.

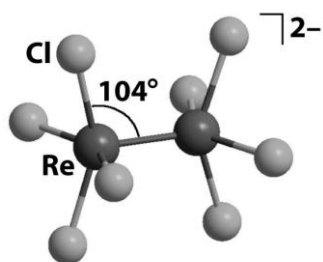
2. Рассчитайте значение $E^0([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$, если $\lg \beta_6([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 4.39$, $\lg \beta_6([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 35.21$.

$$E^0([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) - 0.059 \cdot (\lg \beta_6([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) - \lg \beta_6([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})) = 1.92 - 0.059 \cdot 35.21 + 0.059 \cdot 4.39 = 0.102 \text{ В}$$

(8 баллов)

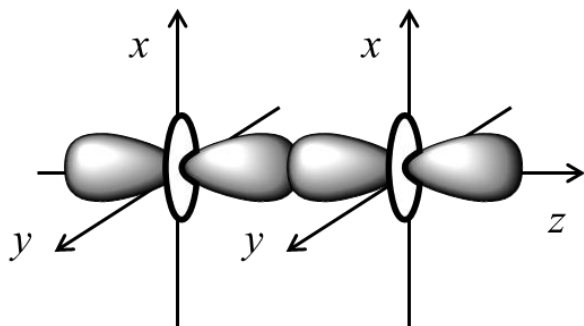
Низкие степени окисления многих 4d- и 5d-металлов стабилизируются в кластерах – соединениях со связями металл-металл. Так, при восстановлении перрената калия фосфорноватистой кислотой (H_3PO_2) получается синий комплекс **X** ($\omega(\text{Re}) = 0.507$), в котором присутствует четверная связь Re-Re. Кластерный фрагмент оказывается крайне устойчивым и сохраняется в разнообразных превращениях.

3. Напишите уравнение получения **X**, изобразите строение комплексного иона в **X**.

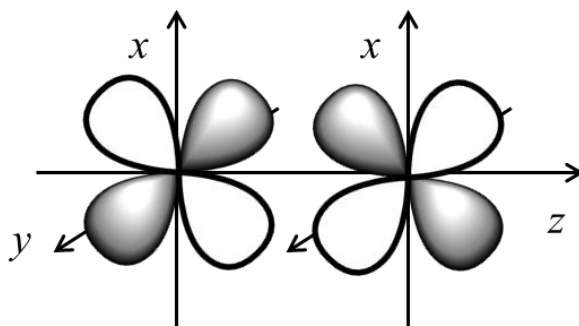


(2 балла)

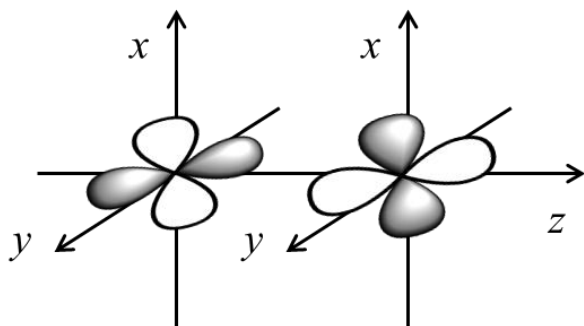
4. Изобразите перекрывание *d*-орбиталей двух атомов рения в **X**, которые обеспечивают четырехкратную связь. Назовите эти орбитали и тип связи для каждого перекрывания. Атомы рения находятся в началах координат. (по 2 балла, всего 8 баллов)



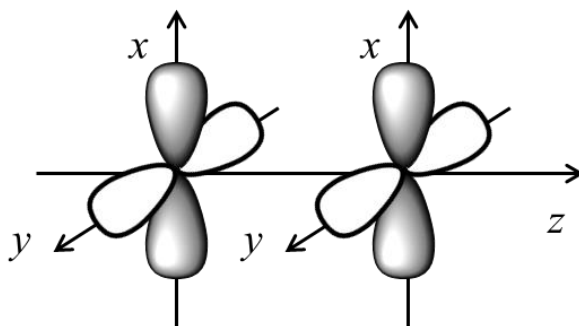
Орбитали: d_z^2 Тип связи: σ



Орбитали: d_{xz} Тип связи: π



Орбитали: d_{yz} Тип связи: π



Орбитали: $d_{x^2-y^2}$ Тип связи: δ

Еще один способ получения в стабильном состоянии соединений металлов в нестабильной степени окисления – это выделение из раствора в виде осадка. При добавлении к раствору хлорида металла **M(+3)** гидроксида калия и брома можно получить красно-вишневый раствор вещества **Y**. **Y** легко окисляет соляную кислоту с выделением хлора, а при кипячении раствора **Y** образуется бурый осадок **Q** и выделяется газ **R**. Добавление к раствору **Y** хлорида бария приводит к выпадению осадка **S**, способного к длительному хранению.

5. Определите неизвестные вещества и напишите уравнения реакций.

Получение **Y**:



Взаимодействие **Y** с **HCl**:



Кипячение раствора **Y**:



Взаимодействие **Y** с **BaCl₂**:



Многие степени окисления неустойчивы именно в водных растворах, поэтому для их получения следует проводить реакции в неводных средах или в твердой фазе. Так, при взаимодействии **TiO₂** с металлическим титаном в вакууме при 1000°C образуется оксид **TiO** со структурой типа **NaCl**. Ближайшее расстояние $r(\text{Ti-O}) = 2.09 \text{ \AA}$.

6. Напишите реакцию взаимодействия **TiO** с раствором соляной кислоты.



7. Рассчитайте плотность **TiO**.

$$a = 2 \cdot 2.09 = 4.18 \text{ \AA} \text{ (2 балла)}, Z(\text{TiO}) = 4 \text{ (2 балл)}.$$

$$d = Z \cdot M(\text{TiO}) / (N_A \cdot a^3) = 5.81 \text{ г/см}^3 \text{ (1 балл)}$$

