

**Задача 1** (02.00.15\_Кинетика и катализ). Приготовление нанесенного металлического катализатора осуществляют методом пропитки, который заключается в пропитке пор носителя раствором несорбирующейся соли металла с последующей сушкой, прокаливанием и восстановлением.

Оказалось, что катализатор с содержанием металла 4% по массе, полученный однократной пропиткой, имеет бимодальное распределение частиц металла по размерам, причём половина его массы сосредоточена на периферии зерен носителя в виде очень грубых частиц, а другая половина распределена равномерно внутри зёрен носителя в высокодисперсной форме.

Определить минимальное число этапов нанесения ("пропиток") для получения катализатора с содержанием металла 8% по массе и мономодальным распределением его частиц по размерам. Изменением объёма пор при последовательном нанесении металла пренебречь.

**Задача 1** (02.00.04\_Физическая химия)

Определите основные термы атома F и иона F<sup>-</sup> в предположении *слабого* спин-орбитального взаимодействия (модель LS-связи).

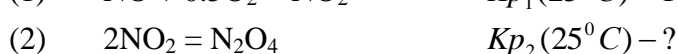
Какая частица в газовой фазе (атом F или ион F<sup>-</sup>) имеет большее значение энтропии при температуре 298 K? Кратко **аргументируйте** свой ответ.

Для справки: электронная конфигурация атома фтора: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>.

**Задача 2.** В реактор, работающий при постоянных T = 25° C и P = 1 атм, введена газовая смесь, состоящая из 0.2 моль NO и 0.8 моль O<sub>2</sub>. В процессе установления состояния равновесия в системе было зафиксировано **выделение** 22.3 кДж тепла. Полагая возможность протекания реакций (1) и (2), определите:

а) Состав равновесной газовой смеси (в мольн. %)

б) Константу равновесия K<sub>p</sub> стадии (2) при T = 25° C



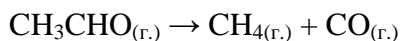
Для справок:

|                                       | NO    | O <sub>2</sub> | NO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|---------------------------------------|-------|----------------|-----------------|-------------------------------|
| $\Delta_f \bar{H}_{298}^0$ , кДж/моль | 90.37 | 0              | 33.89           | 9.37                          |

Газы считать идеальными.

**Задача 3**

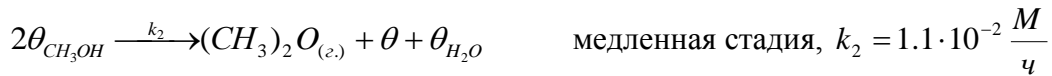
Пиролиз ацетальдегида в реакторе постоянного объёма протекает согласно уравнению реакции:



В таблице приведены величины начальной скорости образования метана (W<sub>0</sub>(CH<sub>4</sub>)) при различных значениях начального давления ацетальдегида в реакторе (P<sub>0</sub>(CH<sub>3</sub>CHO)) и температуры (T) реактора. Определите наблюдаемый **порядок реакции** по ацетальдегиду и наблюдаемую **энергию активации** реакции.

| P <sub>0</sub> (CH <sub>3</sub> CHO), торр | W <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> ) · 10 <sup>10</sup> , $\frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ |            |
|--|---|------------|
|  | T = 480 °C  | T = 520 °C |
| 100  | 4,75  | 22,0       |
| 150  | 8,73  | 40,5       |
| 200  | 13,4  | 62,3       |

Задача 4. В 1971 году Джонсоном и Гейтсом был предложен механизм каталитического газофазного превращения метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) в диметиловый эфир ( $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ) на  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Брутто-процесс ( $\text{CH}_3\text{OH}_{(г.)} \rightarrow 0.5(\text{CH}_3)_2\text{O}_{(г.)} + 0.5\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$ ) включает в себя три стадии:



Оцените время контакта, необходимое для 40% конверсии метанола в реакторе идеального вытеснения при  $T = 330^\circ\text{C}$ , если известны значения приведенной константы скорости второй стадии и констант равновесия (указаны на схеме). На вход реактора подаётся чистый метанол с давлением  $P_0 = 1$  атм.

Задача 5. Образование гидрокарбонат-ионов в водном растворе щелочи протекает согласно схеме:

1.  $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$  (медленная необратимая стадия, константа скорости  $k_1$ )
2.  $2\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  (равновесная стадия, константа равновесия  $K_2$ )

Полагая, что  $[\text{CO}_2] \ll [\text{OH}^-]$ , получите зависимость концентрации гидрокарбонат-иона ( $\text{HCO}_3^-$ ) от времени для интервала, в котором выполняются соотношения:  $[\text{CO}_2] \gg [\text{HCO}_3^-]$  и  $[\text{CO}_2] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$ .

## Решения

### Задача 1 (02.00.15 Кинетика и катализ). Решение (Симонов П.А.):

Согласно теории Фенелона–Неймарка, в ходе сушки мелкие частицы получаются при кристаллизации насыщенного раствора в тупиковых порах (остальной раствор выносится на периферию зёрен, где образуются крупные частицы).

Для 4%-ного катализатора требуется 0.04167 г металла на 1 г носителя.

Для 8%-го катализатора нужно 0.08696 г металла на 1 г носителя.

За один раз можно нанести в высокодисперсной форме  $0.04167 \cdot 2 = 0.020835$  г. Следовательно, для приготовления 8%-го катализатора понадобится наносить  $0.08696 : 0.020835 = 4.174$  раз. Поскольку число пропиток выражается целым числом, то нужно округлить вверх – до 5.

### Задача 1 (02.00.04 Физическая химия)

#### Решение:

В отсутствие спин-орбитального взаимодействия термы атома имеют вид  $^{2S+1}L$ , где  $S$  – суммарное значение спина, а  $L$  – суммарное значение орбитального момента.

В случае  $LS$ -связи (слабое спин-орбитальное взаимодействие) термы атома  $^{2S+1}L$  расщепляются на мультиплеты:  $^{2S+1}L_J$ , где  $J$  – полный момент, являющийся суммой  $L$  и  $S$ .

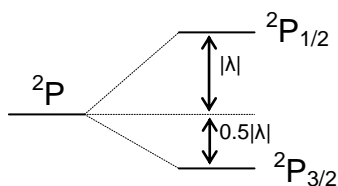
Атом фтора имеет конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Без учета спин-орбитального взаимодействия термы этой конфигурации совпадают с термами конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Единственным возможным термом такой конфигурации является терм со значениями  $L = 1$  и  $S = 1/2$ , т.е. терм  $^2P$ . Кратность вырождения этого терма равна шести ( $W = (2S+1)(2L+1) = 2 \cdot 3 = 6$ ).

Слабое спин-орбитальное взаимодействие приводит к появлению полного магнитного момента  $J = L + S$ . В рассматриваемом случае возможны два значения  $J = 3/2$  и  $J = 1/2$  и, как следствие два мультиплета:  $^2P_{3/2}$  ( $W = 4$ ) и  $^2P_{1/2}$  ( $W = 2$ ).

Энергия терма со значениями  $J$ ,  $L$  и  $S$  равна:

$$E = \frac{\lambda}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

Конфигурация  $2p^5$  заполнена **более**, чем на половину, поэтому константа  $\lambda < 0$ . Таким образом, состояние с более **низким** значением суммарного момента  $J = 1/2$  будет иметь **большую** энергию:



Ион фтора имеет конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Единственным термом для такой конфигурации (оболочка заполнена полностью!) является терм  $^1S_0$  со значениями  $J = 0$ ,  $L = 0$  и  $S = 0$ . Кратность вырождения этого терма равна 1.

Энтропия атома фтора, безусловно, выше, так как четырехкратное вырождение основного терма ( $^2P_{3/2}$ ) в четыре раза увеличивает число его микростояний.

#### Оценивние решения:

1. Основной терм атома фтора – 5 баллов (2 балла за учет электронного отталкивания и 3 балла за учет LS - взаимодействия).
2. Основной терма иона фтора – 2 балла.
3. верное заключение об энтропии – 3 балла.

### Задача 2. Решение.

а) Тепловой эффект реакции (1):  $\Delta_r \bar{H}_{298}^0(1) = -56.48 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ; тепловой эффект реакции (2):

$$\Delta_r \bar{H}_{298}^0(2) = -171.37 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Вклад в суммарное тепловыделение должны давать обе реакции. Первая реакция имеет очень высокое значение константы равновесия ( $Kp_1(25^0\text{C}) = 1.3 \cdot 10^6 \gg 1$ ) и, следовательно, протекает практически полностью. Так как кислород взят в большом избытке, то практически весь NO (0.2 моль) израсходуется. Вклад реакции (1) в общее тепловыделение составляет:

$$\Delta_r H_{298}(1) = \Delta_r H_{298}^0(1) = \Delta_r \bar{H}_{298}^0(1) \cdot \xi = -56.48 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot 0.2 \text{ моль} = -11.3 \text{ кДж}$$

(первое равенство справедливо для модели идеального газа). Значит, при количественном протекании реакции (1) выделится 11.3 кДж тепла.

Оставшиеся 11 кДж выделяются в ходе реакции (2). При её количественном протекании (образование 0.1 моль димера  $\text{N}_2\text{O}_4$  из 0.2 моль  $\text{NO}_2$ ) должно выделиться 17.1 кДж тепла. Такое заметное различие указывает на образование

$$\frac{11 \text{ кДж}}{17.1 \text{ кДж}} \cdot 0.1 \text{ моль} = 0.064 \text{ моль димера } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ из } 0.128 \text{ моль } \text{NO}_2. \text{ Непрореагировавшими}$$

останутся 0.072 моль  $\text{NO}_2$ .

Состав равновесной смеси:

|                 | NO            | O <sub>2</sub> | NO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Σ     |
|-----------------|---------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------|
| <i>n</i> , моль | ничтожно мало | 0.7            | 0.072           | 0.064                         | 0.836 |
| <i>X</i>        | ничтожно мало | 0.837          | 0.086           | 0.077                         | 1     |

Оценку содержания NO в системе (мольная доля NO ни в коем случае не может быть равна нулю!!!) можно сделать из выражения для константы равновесия:

$$Kp_1 = \frac{\bar{P}_{\text{NO}_2}}{\bar{P}_{\text{NO}} \bar{P}_{\text{O}_2}^{0.5}} = \frac{1}{\bar{P}_{\Sigma}^{0.5}} \cdot \frac{\bar{X}_{\text{NO}_2}}{\bar{X}_{\text{NO}} \bar{X}_{\text{O}_2}^{0.5}} \Rightarrow \bar{X}_{\text{NO}} = \frac{1}{\bar{P}_{\Sigma}^{0.5}} \cdot \frac{\bar{X}_{\text{NO}_2}}{Kp_1 \bar{X}_{\text{O}_2}^{0.5}} \Rightarrow \bar{X}_{\text{NO}} = \frac{1}{1} \cdot \frac{0.072}{1.3 \cdot 10^6 \cdot 0.837} = 6.6 \cdot 10^{-8}$$

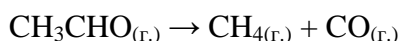
$$\text{б) } Kp_2 = \frac{\bar{P}_{\text{N}_2\text{O}_4}}{\bar{P}_{\text{NO}_2}^2} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\bar{X}_{\text{N}_2\text{O}_4}}{\bar{X}_{\text{NO}_2}^2} \Rightarrow Kp_2(25^0\text{C}) = \frac{0.077}{0.086^2} = 10.4$$

### Оценивание решения:

1. Расчёт стандартных энтальпий – 2 балла (по 1 за каждую реакцию)
  2. Вывод о количественном протекании первой стадии – 1 балл.
  3. Расчёт тепловыделения первой стадии – 1 балл.
  4. Определение глубины протекания второй стадии и расчёт состава равновесной газовой смеси – 4 балла.
  5. Расчёт константы равновесия стадии (2) – 2 балла.
- Итого – 10 баллов.

### Задача 3

Пиролиз ацетальдегида в реакторе постоянного объёма протекает согласно уравнению реакции:



В таблице приведены величины начальной скорости образования метана ( $W_0(\text{CH}_4)$ ) при различных значениях начального давления ацетальдегида в реакторе ( $P_0(\text{CH}_3\text{CHO})$ ) и температуры ( $T$ ) реактора. Определите наблюдаемый **порядок реакции** по ацетальдегиду и наблюдаемую **энергию активации** реакции.

| $P_0(\text{CH}_3\text{CHO})$ , торр | $W_0(\text{CH}_4) \cdot 10^{10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ |                                  |
|-------------------------------------|--|----------------------------------|
|                                     | $T = 480 \text{ }^\circ\text{C}$   | $T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| 100                                 | 4,75   | 22,0                             |
| 150                                 | 8,73   | 40,5                             |
| 200                                 | 13,4   | 62,3                             |

Решение

$$P_0(\text{CH}_3\text{CHO}) \equiv P_0$$

$$W_0(\text{CH}_4) = k_{\text{eff}} \cdot C_0^n = k_{\text{eff}} \cdot \frac{P_0^n}{(RT)^n} \Rightarrow \ln \left[ \frac{W_0(\text{CH}_4)}{W_0^*(\text{CH}_4)} \right] = n \ln \left[ \frac{P_0}{P_0^*} \right] \Rightarrow n = \frac{\ln \left[ \frac{W_0(\text{CH}_4)}{W_0^*(\text{CH}_4)} \right]}{\ln \left[ \frac{P_0}{P_0^*} \right]}$$

$T = 480 \text{ }^\circ\text{C}$ :

|  | 100 торр,<br>$4.75 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ | 150 торр,<br>$8.73 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ | 200 торр,<br>$13.4 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ |
|--|--|--|--|
| 100 торр,<br>$4.75 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ | X  | $n = 1.50$   | $n = 1.50$   |
| 150 торр,<br>$8.73 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ | $n = 1.50$   | X  | $n = 1.49$   |
| 200 торр,<br>$13.4 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ | $n = 1.50$   | $n = 1.49$   | X  |

$T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ :

|  | 100 торр,<br>$22.0 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ | 150 торр,<br>$40.5 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ | 200 торр,<br>$62.3 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ |
|--|--|--|--|
| 100 торр,<br>$22.0 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ | X  | $n = 1.51$   | $n = 1.50$   |
| 150 торр,<br>$40.5 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ | $n = 1.51$   | X  | $n = 1.50$   |
| 200 торр,<br>$62.3 \cdot 10^{-10}, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ | $n = 1.50$   | $n = 1.50$   | X  |

При одинаковых начальных давлениях и разных температурах:

$$\frac{W_0(CH_4)(T_1)}{W_0(CH_4)(T_2)} = \frac{k_{eff}(T_1) \frac{P_0^n}{(RT_1)^n}}{k_{eff}(T_2) \frac{P_0^n}{(RT_2)^n}} = \frac{k_{eff}(T_1) \frac{P_0^n}{(RT_1)^n}}{k_{eff}(T_2) \frac{P_0^n}{(RT_2)^n}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^n \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

Сокращать можно предэкспоненциальные множители, выраженные через концентрации (в данном случае,  $k_0$  выражен в  $\left(\frac{см^3}{моль}\right)^{0.5} c^{-1}$ ). При переводе размерностей к давлению необходимо учитывать температуру!

$P_0 = 100$  торр:

$$\frac{4.75}{22.0} = \left(\frac{520 + 273}{480 + 273}\right)^{1.5} \exp\left(-\frac{E_a}{8.31}\left(\frac{1}{480 + 273} - \frac{1}{520 + 273}\right)\right)$$

$$\exp(E_a \cdot 8.06 \cdot 10^{-6}) = 5.01 \Rightarrow E_a = 199.9 \frac{кДж}{моль}$$

Если ошибочно не учесть множитель  $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^n$ , то получится  $E_a = 184.5 \frac{кДж}{моль}$

$P_0 = 150$  торр:

$$\frac{8.73}{40.5} = \left(\frac{520 + 273}{480 + 273}\right)^{1.5} \exp\left(-\frac{E_a}{8.31}\left(\frac{1}{480 + 273} - \frac{1}{520 + 273}\right)\right)$$

$$\exp(E_a \cdot 8.06 \cdot 10^{-6}) = 5.01 \Rightarrow E_a = 199.9 \frac{кДж}{моль}$$

Если ошибочно не учесть множитель  $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^n$ , то получится  $E_a = 184.7 \frac{кДж}{моль}$

$P_0 = 150$  торр:

$$\frac{13.4}{62.3} = \left(\frac{520 + 273}{480 + 273}\right)^{1.5} \exp\left(-\frac{E_a}{8.31}\left(\frac{1}{480 + 273} - \frac{1}{520 + 273}\right)\right)$$

$$\exp(E_a \cdot 8.06 \cdot 10^{-6}) = 5.02 \Rightarrow E_a = 200.2 \frac{кДж}{моль}$$

Если ошибочно не учесть множитель  $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^n$ , то получится  $E_a = 184.9 \frac{кДж}{моль}$

#### Задача 4. Решение (Лысиков А.И.):

Для данного механизма справедливо определять скорость по самой медленной стадии, которая согласно смехе определяется константой скорости  $k_s$ :

$$W_r = k_s \theta_{CH_3OH}^2$$

Тогда попробуем оценить степени заполнения поверхностей, исходя из условия равновесия для первой и последней стадий:

$\theta_{CH_3OH} + \theta + \theta_{H_2O} = 1$ , т.к. остальные степени заполнения участвуют в быстрых стадиях и их доли не вносят значимого вклада в мат.баланс.

Из равновесий можем получить:

$$K_M = \frac{\theta_{CH_3OH}}{[CH_3OH]\theta}$$

$$K_W = \frac{\theta_{H_2O}}{[H_2O]\theta}$$

что при подстановки в мат.баланс позволит выразить степени заполнения:

$$\theta = \frac{1}{(1 + K_M[CH_3OH] + K_W[H_2O])}$$

Тогда стационарная скорость накопления эфира должна описываться выражением:

$$W_r = \frac{k_s(K_M[CH_3OH])^2}{(1 + K_M[CH_3OH] + K_W[H_2O])^2}$$

Далее возможны несколько вариантов продолжения решения.

1) Сразу составляем дифф. уравнение на реактор для расходования метанола:

Естественно из брутто-реакции следует, что объем в ходе процесса не меняется, а материальный баланс позволяет связать концентрации метанола и воды через степень превращения:

$$[CH_3OH] = (1 - \alpha)C_0$$

$$[H_2O] = \frac{\alpha}{2}C_0, \text{ где } C_0 = \frac{p_0}{RT} = \frac{101325}{8,314 * (330 + 273,15) * 1000} = 0,02021 \text{ M}$$

Тогда можно легко получить:

$$W_r = \frac{k_s(K_M C_0)^2 (1 - \alpha)^2}{(1 + \frac{K_W C_0}{2} + C_0(K_M - \frac{K_W}{2})(1 - \alpha))^2}$$

$$Vp = U_0 C_0 \int_0^\alpha \frac{\left[ -\left(1 + \frac{K_W C_0}{2}\right)^2 - 2C_0\left(1 + \frac{K_W C_0}{2}\right)\left(K_M - \frac{K_W}{2}\right)(1 - \alpha) - C_0^2\left(K_M - \frac{K_W}{2}\right)^2(1 - \alpha)^2 \right]}{2k_s(K_M C_0)^2(1 - \alpha)^2} d(1 - \alpha)$$

Естественно интеграл суммы разбивает на сумму интегралов и в явном виде выражаем время контакта:

$$\tau = \frac{Vp}{U_0} = \frac{\left(1 + \frac{K_W C_0}{2}\right)^2}{2k_s K_M^2 C_0} \cdot \left(\frac{1}{1 - \alpha} - 1\right) + \frac{2\left(1 + \frac{K_W C_0}{2}\right)\left(K_M - \frac{K_W}{2}\right)}{2k_s K_M^2} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) + \frac{C_0\left(K_M - \frac{K_W}{2}\right)^2}{2k_s K_M^2} \cdot \frac{\alpha}{2}$$

Подставляя степень превращения 0,4 получим, что время контакта 0,403 ч или 24,2 мин.

2) Другой вариант заключается в приближение, что даже для 40% конверсии в стационарной скорости можно пренебречь вкладом от воды и от единицы  $(1 + K_W[H_2O] \ll K_M[CH_3OH])$  даже при 40% конверсии это грубое приближение! Даже порядка нет!, тогда стационарная скорость будет иметь псевдонулевой порядок:

$$W_r \approx k_s$$

Откуда:

$$U_0 C_0 \int \frac{d(1 - \alpha)}{-2k_s} = \int dVp,$$

$$\text{что даст ответ: } \tau_0 = \frac{C_0 \alpha}{2k_s} = 0,37 \text{ ч.}$$

Задача 5. Решение.

Условия  $[CO_2] \gg [HCO_3^-]$  и  $[CO_2] \gg [CO_3^{2-}]$  ясно указывают на то, то речь идет о **начальном** этапе реакции  $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$ .

Гидрокарбонат медленно образуется на стадии (1) с начальной скоростью:

$$r_0 = k_1[OH^-][CO_2]$$

Если бы второй стадии не было, то зависимость  $[HCO_3^-]$  от  $t$  имела бы вид:

$$[HCO_3^-](t) = k_1[OH^-][CO_2] \cdot t$$

Из-за наличия второй стадии часть гидрокарбоната превращается в карбонат, поэтому

$$[OH^-][CO_2] \cdot t = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

По условию стадия  $2HCO_3^- \leftrightarrow CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O$  является равновесной, поэтому нетрудно найти взаимосвязь концентраций карбонат и гидрокарбонат-ионов (активность воды в растворе можно принять равной 1):

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][CO_2]}{[HCO_3^-]^2} \Rightarrow \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]^2} = \frac{K_2}{[CO_2]} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_2[HCO_3^-]^2}{[CO_2]}$$

$$\Rightarrow k_1[OH^-][CO_2] \cdot t = [HCO_3^-] + 2 \frac{K_2[HCO_3^-]^2}{[CO_2]}$$

$$\Rightarrow [HCO_3^-]^2 + \frac{[CO_2]}{2K_2}[HCO_3^-] - \frac{k_1[CO_2]^2}{2K_2}[OH^-] \cdot t$$

$$[HCO_3^-] = -\frac{[CO_2]}{4K_2} + \sqrt{\frac{[CO_2]^2}{16K_2^2} + \frac{k_1[CO_2]^2}{2K_2}[OH^-] \cdot t} = \frac{[CO_2]}{4K_2} (\sqrt{1 + 8k_1K_2[OH^-] \cdot t} - 1)$$

Итоговое выражение:

$$[HCO_3^-](t) = \frac{[CO_2]}{4K_2} (\sqrt{1 + 8k_1K_2[OH^-] \cdot t} - 1)$$

Оценивание решения:

1. Вывод о том, что речь идет о начальном этапе реакции – 1 балл.
2. Верная запись выражения для скорости реакции и константы равновесия – 1 + 1 = 2 балла.
3. Материальный баланс – 1 балл.
4. Получение квадратного уравнения на концентрацию гидрокарбонат-ионов (или аналогичное ему) – 2 балла.
5. Решение уравнения и получение итогового выражения – 4 балла.