

## Решение

В основе решения – квазистационарное приближение по В.

1. Кинетическая кривая для В начинается в нуле, заканчивается в 0 и имеет один максимум.

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - (k_{-1} + k_3)[B] \approx 0$$
$$[B] \approx \frac{k_1}{k_{-1} + k_3} [A]$$

2. Равновесие  $C = D$  устанавливается очень долго, поэтому в ходе реакции его можно не учитывать, тогда:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$
$$\frac{d[D]}{dt} = k_3[B] \approx \frac{k_1 k_3}{k_{-1} + k_3} [A]$$
$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_2(k_{-1} + k_3)}{k_1 k_3}$$

3. Реакции  $A \rightarrow C$  и  $B \rightarrow D$  – необратимые, поэтому в равновесной смеси есть только вещества С и D. При равновесии:

$$k_4[C]_{\infty} = k_{-4}[D]_{\infty}$$
$$[C]_{\infty} + [D]_{\infty} = a \quad (\text{материальный баланс}),$$

откуда

$$[C]_{\infty} = \frac{k_{-4}a}{k_4 + k_{-4}}, \quad [D]_{\infty} = \frac{k_4a}{k_4 + k_{-4}}$$

4. Реакции  $A \rightarrow C$  и  $B \rightarrow D$  – необратимые, поэтому у реагентов энергия Гиббса выше, чем у продуктов. В каждой паре энергия Гиббса меньше у того вещества, которое более устойчиво и которого больше в равновесной смеси.

При равновесии:

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A] > [A],$$

поэтому наибольшей энергией Гиббса обладает реагент А.

$$[D] = \frac{k_4}{k_{-4}} [C] > [C],$$

поэтому наименьшей энергией Гиббса обладает продукт D.

5. Запишем кинетическое уравнение для вещества А в квазистационарном по В приближении:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] - k_{-1}[B] = (k_1 + k_2)[A] - k_{-1} \frac{k_1}{k_{-1} + k_3} [A] = \left( k_2 + \frac{k_1 k_3}{k_{-1} + k_3} \right) [A]$$

Период полураспада A:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2 + \frac{k_1 k_3}{k_{-1} + k_3}}$$

## Решение

1. Можно использовать закон Архимеда: тело, погруженное в жидкость, вытесняет ее объем, равный объему самого тела. Главное, чтобы а) вещество не растворилось и не реагировало с этой жидкостью и б) в кристалликах вещества не было пустот.

(0.8 балла)

2. Неорганические электролиты: соли, кислоты и щелочи.

(0.8 балла)

3. Самая интенсивная линия в спектре излучения соответствует длине волны 589 нм – это граница зеленого и желтого цвета. По приведенным данным точно установить цвет нельзя (нужно учитывать относительную интенсивность других полос в спектре), поэтому принимаются ответы от голубого до оранжевого.

(0.8 балла)

4. Дополним таблицу, пользуясь основным уравнением криоскопии и определением моляльности

Навеска X (в граммах) на 100 г воды	0.50	1.0	1.5	2.0
Температура замерзания раствора, °C	-0.59	-1.19	-1.79	-2.38
Моляльность $m = -\Delta T_{\text{зам}} / K_{\text{крио}}$	0.32	0.64	0.96	1.28
Кажущаяся молярная масса $M = 10 \cdot \text{масса навески} / \text{моляльность}$	15.6	15.6	15.6	15.6

Как видно, кажущаяся молярная масса от концентрации не зависит.

(0.8 балла)

5. Электродный потенциал в растворе X относительно СВЭ равен  $0.222 + 0.732 = 0.954$  В. Это говорит о том, что раствор обладает выраженными окислительными свойствами (для сравнения – стандартный потенциал пары  $\text{Br}^-/\text{Br}_{2(\text{ж})}$  равен +1.06 В).

(0.8 балла)

6. Ход рассуждений может быть таким:

а) У X высокая температура плавления и довольно высокая плотность. Видимо, это неорганическое вещество.

б) Вещество бесцветно, поэтому в его составе, скорее всего, нет d-металлов.

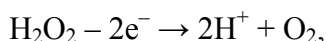
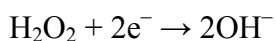
в) Вещество **X** в растворе диссоциирует. Во-первых, на это указывает повышение поверхностного натяжения, а во-вторых – слишком низкая кажущаяся молярная масса. Поскольку кажущаяся молярная масса не зависит от концентрации, это сильный электролит.

г) Вещество окрашивает пламя, причем самая интенсивная полоса, при 589 нм, приходится на середину видимой области. Значит в его составе нет элементов, окрашивающих пламя в красный, синий и фиолетовый цвета (литий, индий и некоторые другие).

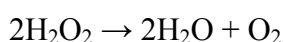
д) Раствор **X** обладает окислительными свойствами, и при его электролизе выделяется кислород (плотность по воздуху 1.1) в количестве  $0.42 \cdot 96485 / 22.4 / 3600 = 0.5$  моль на каждый моль затраченных электронов. То есть, для образования одной молекулы кислорода нужно два электрона. Интересно, что при этом на катоде не происходит выделения водорода – значит, на катоде восстанавливается не вода, а **X**, и при этом не происходит видимых изменений.

е) Контакт раствора **X** с платиной также приводит к выделению кислорода. Можно заподозрить, что платина является катализатором разложения вещества **X**.

Вероятно, в растворе **X** присутствует перекись водорода, которая при электролизе вступает в следующие полуреакции:



а при контакте с платиной разлагается:



Тогда **X** – а) пероксид или гидропероксид металла, причем, судя по растворимости в воде, щелочного или щелочноземельного б) пероксиокислота (содержащая элемент, окрашивающий пламя) или ее соль. Сделаем перебор по количеству образующихся при растворении **X** частиц:

Кол-во частиц	Реакция при растворении	Молярная масса	Вещество
2	$\text{HOOA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OOA}^-$	31.2	-
3	$\text{MOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$ $\text{HOOA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OA}^- + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{MOOA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^+ + \text{OA}^- + \text{H}_2\text{O}_2$	46.8	-
4	$\text{MO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{M}(\text{AOOA}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OA}^-$	62.4	-

5	$\text{M}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{M}(\text{OOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	78.0	$\text{Na}_2\text{O}_2$
---	--	------	-------------------------

Хотя в таблице приведены не все возможные варианты реакции при растворении, вероятно, X – пероксид натрия.

(4 балла)