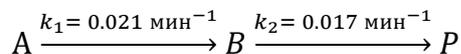


## Кандидатский экзамен по специальности

15 апреля 2025 – 256мех.

**Задача 1 (10 баллов).** Кинетические закономерности протекания реакции окисления абиетиновой кислоты (А) кислородом при  $T = 333 \text{ К}$  описываются представленной ниже схемой, состоящей из двух последовательных реакций псевдопервого порядка:



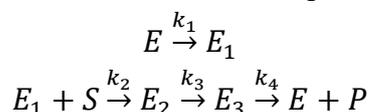
Определите время полупревращения А и концентрации всех компонентов реакционной смеси ( $[A]$ ,  $[B]$  и  $[P]$ ) в этот момент времени, если в начальный момент времени в реакционном объеме присутствует только вещество А с концентрацией  $0.1 \text{ М}$ .

**Дополнительно (2 балла):** можно ли применять для решения этой задачи метод квазистационарных концентраций? Ответ обоснуйте.

**Задача 2 (10 баллов).** В ходе изучения кинетики пероксидазного окисления каталазой Е ароматических аминов – орто-дианизида (о-ДА), 3,5,3',5'-тетраметилбензидина (ТМБ) и 5-аминосалициловой кислоты (АСК) – были получены следующие данные:

Субстрат (S)	$K_M, \text{ М}$	$W_{max}/[E]_0, \text{ с}^{-1}$
о-ДА	$1.3 \cdot 10^{-5}$	4.10
ТМБ	$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.91
АСК	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.24

Известно, что в условиях эксперимента каталитическая реакция протекает в соответствии со следующей схемой (1 стадия - активация перекисью водорода при постоянной концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , описывается кинетикой псевдопервого порядка):



Константу скорости какой стадии (первой, второй, третьей или четвертой) можно оценить из полученных выше экспериментальных данных, если  $W_{max}$  – максимальная скорость образования Р? С помощью каких вычислений это можно осуществить?

**Дополнительно (2 балла):** В качестве меры оценки эффективности каталитического действия ферментов часто используют отношение  $(W_{max}/[E]_0)/K_M$ . Если это соотношение превышает  $10^4 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ , то каталитическое действие считается эффективным. Является ли в соответствии с этим критерием пероксидазное окисление каждого из субстратов эффективным? Для какого субстрата достигается наибольшая эффективность?

**Задача 3 (10 баллов).** В таблице представлены данные о равновесном содержании изомеров гексана над катализатором Pd/цеолит при  $400 \text{ К}$  и  $600 \text{ К}$ , а также термодинамические характеристики индивидуальных веществ. Предполагая, что для обоих изомеров теплоемкость  $C_p$  в температурном интервале  $298\text{--}600 \text{ К}$  описывается формулой  $C_p = a + b \cdot T$ , определите коэффициенты  $a$ ,  $b$  для 3-метилпентана.

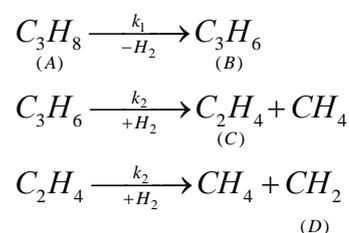
Вещество	мольн. % ( $T=400 \text{ К}$ )	мольн. % ( $T=600 \text{ К}$ )	$\Delta_f H^\circ_{298}$ (кДж/моль)	$S^\circ_{298}$ (Дж/моль·К)	$\Delta_f G^\circ_{298}$ (кДж/моль)	$a$ (Дж/моль·К)	$b$ (Дж/моль·К <sup>2</sup> )
н-Гексан	34,3	45,3	-167,19	388,4	-0,32	41,86	0,34
3-метилпентан (ЗМР)	65,7	54,7	-171,6	382,88	-3,08	?	?

**Дополнительно (2 балла):** можно или нельзя применить полученное уравнение  $C_p = a+b \cdot T$  в области температур ниже 298? Ответ аргументируйте.

**Задача 4 (10 баллов).** Для приготовления 1 грамма нанесенного катализатора с 5 % содержанием Ni по массе аспирант выбрал способ deposition-precipitation. В качестве осадителя было решено использовать карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В результате, к суспензии навески носителя в 20 мл 0,2 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  постепенно добавили 20 мл раствора нитрата никеля. Определить какую навеску 6-водного нитрата никеля необходимо взять для получения катализатора с заданным количеством никеля (концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе должна быть меньше  $10^{-7}$  М) и какой осадок формируется на поверхности носителя, если известны, что  $K_L(\text{NiCO}_3) = 1,3 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_L(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-15}$ ,  $K_{a1}(\text{CO}_{2\text{aq}}) = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a2}(\text{HCO}_3^-) = 4,8 \cdot 10^{-11}$ . (ответ пояснить).  $M_r(\text{Ni}) = 58,7$  г/моль,  $M_r(\text{C}) = 12$  г/моль,  $M_r(\text{O}) = 16$  г/моль,  $M_r(\text{N}) = 14$  г/моль,  $M_r(\text{H}) = 1$  г/моль.

**Дополнительно (2 балла):** Насколько изменится глубина осаждения никеля, если вместо карбоната натрия в качестве осадителя использовать гидрокарбонат натрия?

**Задача 5 (10 баллов).** Крекинг чистого пропана в присутствии  $\text{Ni}^0/\text{H-ZSM-5}$  катализатора при давлении более 20 бар, начальном соотношении  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8 \geq 20$  и температуре 280-340 °С может протекать по следующей цепочке превращений, предложенной Макговерном (см. справа).



Найдите уравнения кинетической кривой для пропилена (B) и этилена (C) в замкнутом объеме, если вначале был только пропан.

**Дополнительно (2 балла):** оцените соотношение констант скоростей  $k_2/k_1$ , если известно, что максимальная концентрация этилена (C) при 328 °С и давлении водорода 24 бар в замкнутом объеме должна достигаться за время  $t_{\text{max}} = \frac{5.5e}{k_2 - k_1}$ .

**Дополнительно+ (2 балла):** справедливо ли использование каких-либо приближений при полученном соотношении констант скоростей?

**Решения: Задача 1.** Это обычная схема из последовательных реакций, которую можно найти в любом задачнике или справочнике по хим. кинетике. Если не получается, то можно определить из общего решения Эйлера, например:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}(t) = A_1 \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{k_1}{k_2 - k_1} \end{pmatrix} e^{-k_1 t} + A_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-k_2 t}$$

Из начальных условий следует, что  $A_1 = [A]_0$ ,  $A_2 = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0$ .

Для продукта получаем уравнение согласно мат. балансу:  $[P](t) = [A]_0 - [A](t) - [B](t)$

Поскольку нас интересует время полупревращения А, то сразу может найти это время и

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} = 0,05M, \tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_1} = 33 \text{ мин.}$$

определить концентрацию А:  $[B](\tau_{1/2}) = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau_{1/2}} - e^{-k_2 \tau_{1/2}}) = 0,37[A]_0 = 0,037M$

$$[P](\tau_{1/2}) = [A]_0 - \frac{[A]_0}{2} - 0,37[A]_0 = 0,13[A]_0 = 0,013M$$

**Ответ:**  $\tau_{1/2} = 33 \text{ мин}$ ,  $[A] = 0,05M$ ,  $[B] = 0,037M$ ,  $[P] = 0,013M$ .

**Дополнительно:** Очевидно, что при таком соотношении констант скоростей КСК не применим, поскольку не выполняется условие применимости:

$$\tau_A = \frac{[A]_0}{k_1 [A]_0} = \frac{1}{0,021} \text{ мин} \gg \tau_B = \frac{[B]_0}{k_2 [B]_0} = \frac{1}{0,017} \text{ мин.}$$

При этом данное условие не то что не соответствует предельному переходу, оно буквально не выполняется!

**Задача 2.** Применим к интермедиатам  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  метод квазистационарных концентраций.

$$\frac{d[E_3]}{dt} = k_3[E_2] - k_4[E_3] = 0, [E_3] = \frac{k_3[E_2]}{k_4}.$$

$$\frac{d[E_2]}{dt} = k_2[E_1][S] - k_3[E_2] = 0, [E_2] = \frac{k_2[E_1][S]}{k_4}.$$

$$\frac{d[E_1]}{dt} = k_1[E] - k_2[E_1][S] = 0, [E_1] = \frac{k_1[E]}{k_2[S]}.$$

Уравнение массобаланса катализатора:

$$[E]_0 = [E] + [E_1] + [E_2] + [E_3] = [E] \left( 1 + \frac{k_1}{k_2[S]} + \frac{k_1}{k_3} + \frac{k_1}{k_4} \right), \text{ откуда}$$

$$[E] = \frac{k_2[S]k_3k_4[E]_0}{k_2[S]k_3k_4 + k_1k_3k_4 + k_1k_2[S]k_4 + k_1k_2[S]k_3}$$

$$[E_1] = \frac{k_1k_3k_4[E]_0}{k_2[S]k_3k_4 + k_1k_3k_4 + k_1k_2[S]k_4 + k_1k_2[S]k_3}$$

$$[E_2] = \frac{k_1 k_2 [S] k_4 [E]_0}{k_2 [S] k_3 k_4 + k_1 k_3 k_4 + k_1 k_2 [S] k_4 + k_1 k_2 [S] k_3}$$

$$[E_3] = \frac{k_1 k_2 [S] k_3 [E]_0}{k_2 [S] k_3 k_4 + k_1 k_3 k_4 + k_1 k_2 [S] k_4 + k_1 k_2 [S] k_3}$$

$$W = k_4 [E_3] = \frac{k_1 k_2 [S] k_3 k_4 [E]_0}{k_2 [S] k_3 k_4 + k_1 k_3 k_4 + k_1 k_2 [S] k_4 + k_1 k_2 [S] k_3}$$

Скорость ферментативной реакции необходимо представить в виде уравнения Михаэлиса-Ментен  $W = \frac{W_{max}[S]}{[S] + K_M}$ .

$$W = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 [E]_0 [S]}{k_1 k_3 k_4 + k_2 [S] (k_3 k_4 + k_1 k_4 + k_1 k_3)}$$

$$W = \frac{k_1 k_3 k_4 [E]_0 [S]}{k_1 k_3 k_4 / k_2 (k_3 k_4 + k_1 k_4 + k_1 k_3) + [S]}$$

$$W_{max} = \frac{k_1 k_3 k_4 [E]_0}{k_3 k_4 + k_1 k_4 + k_1 k_3}$$

$$\frac{W_{max}}{[E]_0} = \frac{k_1 k_3 k_4}{k_3 k_4 + k_1 k_4 + k_1 k_3}$$

$$K_M = \frac{k_1 k_3 k_4}{k_2 (k_3 k_4 + k_1 k_4 + k_1 k_3)}$$

**Ответ:** Видно, что две величины, измеряемые в ходе эксперимента, различаются наличием множителя  $k_2$ . Таким образом, из экспериментальных данных можно вычислить константу скорости второй стадии, для этого нужно  $W_{max}/[E]_0$  разделить на  $K_M$ .

**Дополнительно:**

Субстрат	$K_M, M$	$W_{max}/[E]_0, c^{-1}$	$(W_{max}/[E]_0)/K_M, M^{-1} c^{-1}$
о-ДА	$1.3 \cdot 10^{-5}$	4.10	315385
ТМБ	$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.91	7000
АСК	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.24	100

Окисление является эффективным только в случае орто-дианизида (о-ДА). Максимальная эффективность достигается в случае того же субстрата.

**Задача 3.** Рассматриваем равновесие н-Гексан  $\leftrightarrow$  3МР

$$K_P = \frac{P_{3MP}}{P_{n-hexane}} = \frac{X_{3MP}}{X_{n-hexane}}$$

$$K_P(400K) = 1,92 \quad K_P(600K) = 1,21$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \int \Delta_r C_p dT = \Delta_r H_{298}^0 + \int (\Delta_r a + \Delta_r b T) dT \\ &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r a (T - 298.15) + \frac{\Delta_r b}{2} (T^2 - 298.15^2) \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_{400}^0 = -4410 + 102\Delta_r a + 35550\Delta_r b$$

$$\Delta_r H_{600}^0 = -4410 + 302\Delta_r a + 135600\Delta_r b$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int \frac{\Delta_r C_p}{T} dT = \Delta_r S_{298}^0 + \int \left( \frac{\Delta_r a}{T} + \Delta_r b \right) dT$$

$$= \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r a \ln \left( \frac{T}{298.15} \right) + \Delta_r b (T - 298.15)$$

$$\Delta_r S_{400}^0 = -5,52 + 0,294\Delta_r a + 102\Delta_r b$$

$$\Delta_r S_{600}^0 = -5,52 + 0,699\Delta_r a + 302\Delta_r b$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0 = -RT \ln K_p$$

$$\Delta_r G_{400}^0 = -2202 - 15,6\Delta_r a - 5250\Delta_r b = -R400 \ln(1,92) = -2168$$

$$\Delta_r G_{600}^0 = -1098 - 117,4\Delta_r a - 45600\Delta_r b = -R600 \ln(1,21) = -950,4$$

$$\begin{cases} 15,6\Delta_r a + 5250\Delta_r b = -34 \\ 117,4\Delta_r a + 45600\Delta_r b = -147,6 \end{cases}$$

$$\Delta_r a = -9,91$$

$$\Delta_r b = 0,018$$

$$a = \Delta_r a + 41,86 = 31,95$$

$$b = \Delta_r b + 0,34 = 0,36$$

**Ответ:**  $a = 31,95$  (Дж/(моль·К)),  $b = 0,36$  (Дж/(моль·К<sup>2</sup>))

$\Delta_r G_{298}^0$  из условия не пригодились

Табличные данные взяты с адаптацией из Равдель, Краткий справочник физ-хим величин (для н-гексана) <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C96140&Mask=FFF> (для ЗМР)

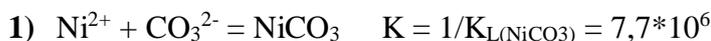
**Дополнительно:** В области низких температур уравнение  $C_p = a + b \cdot T$  применить нельзя, поскольку оно не предсказывает стремление теплоемкости к нулю при 0 К.

**Задача 4.** Рассчитаем количество моль никеля, которое должно быть нанесено на 1 г катализатора:

$$v(\text{Ni}) = m(\text{Ni})/M_r(\text{Ni}) = 0,05/58,7 = 8,52 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

В 20 мл 0,2 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> содержится  $4 \cdot 10^{-3}$  моль карбоната натрия.

Возможные реакции осаждения:



При добавлении к взвеси носителя в карбонате натрия раствора нитрата никеля происходит разбавление исходного раствора и выпадение осадка. При чем возможно выпадение как карбоната никеля ( $K_L = 1,3 \cdot 10^{-7}$ ), так и гидроксида никеля ( $K_L = 2 \cdot 10^{-15}$ ). Исходя из констант реакции осаждения, выпадение гидроксида предпочтительнее. Необходимо оценить pH раствора карбоната натрия или концентрацию OH<sup>-</sup> групп.



$K_h = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}] \implies [\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}$  До разбавления и добавления нитрата никеля концентрация карбонат-иона можно принять примерно равной исходной  $\sim 0,2$ М, тогда  $[\text{OH}^-] = \sqrt{2,08 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 0,645 \cdot 10^{-2}$ . При разбавлении в два раза  $[\text{OH}^-] = 0,456 \cdot 10^{-2}$ М, а если предположить, что карбонат израсходуется на осаждение нужного количества никеля

$([\text{CO}_3^{2-}] = 0,0787 \text{ M})$   $[\text{OH}^-] = 0,405 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Таким образом можно сделать вывод, что порядок концентрации гидроксид ионов одинаковый.

После добавления всего раствора соли никеля максимально возможная концентрация катионов никеля определяется из констант растворимости карбоната и гидроксида никеля:  $[\text{Ni}^{2+}] = K_L/[\text{CO}_3^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-7}/0,0787 = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  и  $[\text{Ni}^{2+}] = K_L/[\text{OH}^-]^2 = 2 \cdot 10^{-15}/(0,405 \cdot 10^{-2})^2 = 1,22 \cdot 10^{-10} \text{ M} \implies$  Можно сделать вывод, что в данных условиях выпадает только гидроксид никеля (как более труднорастворимый осадок), осаждение осадка будет количественным.

Или

$$M_r(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 58,7 + 14 \cdot 2 + 16 \cdot 12 + 1 \cdot 12 = 290,7 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 8,52 \cdot 10^{-4} \cdot 290,7 = 0,2477 \text{ г}$$

б) Рассмотрим осаждение гидрокарбонатом:



Исходя из констант равновесия можно сделать вывод, что в случае осаждением гидрокарбонатом, осаждение гидроксида никеля предпочтительнее.

**Ответ:** нужно нитрата 0,25 г и на поверхности осадка будет гидроксид никеля.

**Дополнительно:** Рассмотрим осаждение гидрокарбонатом:



Исходя из констант равновесия можно сделать вывод, что в случае осаждением гидрокарбонатом, осаждение гидроксида никеля предпочтительнее.

**Задача 5.** Решение частично повторяет первую задачу для первых 2х компонентов:

$$A(t) = A_0 e^{-k_1 t}$$

$$B(t) = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

А вот для следующих необходимо решать систему кинетических уравнений. Есть минимум 4 подхода к решению. Приведу 2 наиболее простых и не самых очевидных варианта:

1. Упрощенный метод Эйлера, который заключается в выделении основных компонентов, являющихся реагентами и выделении их эффективных констант скоростей расходования. Для нашей схемы таких компонентов четыре: пропан (А), пропилен (В), этилен (С) и метилен (D). Для простоты я их переобозначил. Несложно понять, что для нашей системы для трех реакций из 4х будет одинаковый корень (Зды вырожденный), поэтому общее решение следует ожидать в виде, где коэффициенты должны увеличиваться по каскаду (верхние недиагональные элементы = 0):

$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} (t) = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \\ d_1 \end{pmatrix} e^{-k_1 t} + \begin{pmatrix} 0 + 0t + 0t^2 \\ b_1 + 0t + 0t^2 \\ c_2 + c_3 t + 0t^2 \\ d_2 + d_3 t + d_4 t^2 \end{pmatrix} e^{-k_2 t}$$

Для первых двух мы уже знаем решения. Для следующего решение получается следующего вида (вернем  $c_4$  коэффициент, чтобы убедиться, что он =0):

$$C(t) = c_1 e^{-k_1 t} + (c_2 + c_3 t + c_4 t^2) e^{-k_2 t}$$

Из начальных условий знаем, что:

$$C(0) = 0 = c_1 + c_2 + 0c_3 + 0c_4, c_1 = -c_2$$

Аналогично запишем для начальной скорости и производной по начальной скорости:

$$\frac{dC}{dt}(0) = k_2 B(0) - k_2 C(0) = 0 - 0 = 0 = -k_1 c_1 - k_2 c_2 + c_3, c_3 = (k_1 - k_2) c_1$$

$$\frac{d^2 C}{dt^2}(0) = k_2 \frac{dB}{dt}(0) - k_2 \frac{dC}{dt}(0) = k_2 (k_1 A(0) - k_2 B(0)) - k_2 (k_2 B(0) - k_2 C(0)) = k_2 k_1 A(0) = k_1^2 c_1 + k_2^2 c_2 - 2k_2 c_3 + 2c_4$$

Для коэффициента  $c_4$  можно получить значение 0 при взятии следующей производной, но для опытных ребят этого не требуется.

Тогда, подставив все через  $c_1$  можно получить уравнение кин.кривой:

$$k_2 k_1 A_0 = k_1^2 c_1 - k_2^2 c_1 - 2k_2 (k_1 - k_2) c_1 = k_1^2 c_1 + k_2^2 c_1 - 2k_2 k_1 c_1 = (k_1 - k_2)^2 c_1$$

$$c_1 = \frac{k_2 k_1 A_0}{(k_1 - k_2)^2}$$

$$C(t) = \frac{k_2 k_1 A_0}{(k_1 - k_2)^2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) - \frac{k_1 k_2 A_0 t}{(k_1 - k_2)} e^{-k_2 t}$$

2. Другой вариант просто решить неоднородное уравнение, которое в этом случае несильно сложное:

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B - k_2 C$$

Решаем вначале однородное, а после подставляем вместо константы интегрирования функцию:

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 C, C(t) = c_1(t) e^{-k_2 t}$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dc_1}{dt} e^{-k_2 t} - k_2 c_1(t) e^{-k_2 t} = k_2 B(t) - k_2 C(t)$$

Правые части одинаковые в равенствах, значит, и левые тоже равные и из их равенства находим функцию  $c_1$ :

$$\frac{dc_1}{dt} e^{-k_2 t} = k_2 B(t) = \frac{k_1 k_2 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{k_1 k_2 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-(k_1 - k_2)t} - 1)$$

$$c_1 = \frac{k_1 k_2 A_0}{(k_2 - k_1)^2} e^{-(k_1 - k_2)t} - \frac{k_1 k_2 A_0}{k_2 - k_1} t + c_2$$

Константу  $c_2$  можно найти, если составить уравнение для  $C(t)$  и использовать начальные условия:

$$C(t) = \left( \frac{k_1 k_2 A_0}{(k_2 - k_1)^2} e^{-(k_1 - k_2)t} + \frac{k_1 k_2 A_0}{k_1 - k_2} t + c_2 \right) e^{-k_2 t}$$

$$C(0) = 0 = \frac{k_1 k_2 A_0}{(k_2 - k_1)^2} + \frac{k_1 k_2 A_0}{k_1 - k_2} \cdot 0 + c_2, c_2 = -\frac{k_1 k_2 A_0}{(k_2 - k_1)^2}$$

$$C(t) = \frac{k_1 k_2 A_0}{(k_2 - k_1)^2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + \frac{k_1 k_2 A_0}{k_1 - k_2} t e^{-k_2 t}$$

Любое решение верное. К другим вариантам относятся – общее решение Эйлера для вырожденных корней или общее решение Эйлера для невырожденных корней с последующим применением правила Лопиталья при переходе к вырождению.

Для справки и тренировки приведу решение для D(t), хоть этого и не требуется. Кто захочет, пусть тренируется в решении уравнений:

$$D(t) = \frac{k_1 k_2^2 A_0}{(k_1 - k_2)^3} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) - \frac{k_1 k_2^2 A_0}{(k_1 - k_2)^2} t e^{-k_2 t} + \frac{k_1 k_2^2 A_0}{2(k_1 - k_2)} t^2 e^{-k_2 t}$$

**Ответ:**  $B(t) = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), C(t) = \frac{k_1 k_2 A_0}{(k_2 - k_1)^2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + \frac{k_1 k_2 A_0}{k_1 - k_2} t e^{-k_2 t},$

$$D(t) = \frac{k_1 k_2^2 A_0}{(k_1 - k_2)^3} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) - \frac{k_1 k_2^2 A_0}{(k_1 - k_2)^2} t e^{-k_2 t} + \frac{k_1 k_2^2 A_0}{2(k_1 - k_2)} t^2 e^{-k_2 t}$$

**Дополнительно:** Для ответа на вопрос нужно получить выражение для времени достижения максимальной концентрации C. Условие на экстремум:

$$\frac{dC}{dt} = 0 = k_2 B - k_2 C = k_2 \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) - k_2 \left[ \frac{k_1 k_2 A_0}{(k_2 - k_1)^2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + \frac{k_1 k_2 A_0}{k_1 - k_2} t e^{-k_2 t} \right] =$$

$$k_1 k_2 A_0 \frac{(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{(k_2 - k_1)^2} (k_2 - k_1 - k_2) - \frac{k_1 k_2^2 A_0}{k_1 - k_2} t e^{-k_2 t} = 0$$

$$k_2 t e^{-k_2 t} = k_1 \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}$$

$$\frac{k_2}{k_1} t (k_2 - k_1) = e^{-(k_1 - k_2)t} - 1$$

Дальше упрощать нет смысла. Лучше сразу подставить условие на время достижения максимума:

$$\frac{k_2}{k_1} \frac{5.5e}{k_2 - k_1} (k_2 - k_1) = e^{-(k_1 - k_2) \frac{5.5e}{k_2 - k_1}} - 1$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{5.5e} - 1}{5.5e} = 2.08 \cdot 10^5$$

**Дополнительно +:** При таком соотношении констант для компонента B точно выполняется КСК приближение после достижения его максимальной концентрации, поскольку его характерное время расщедования существенно меньше времени расщедования A:

$$\frac{[A]_0}{k_1 [A]_0} = \frac{1}{k_1} \gg \frac{[B]_0}{k_2 [B]_0} = \frac{1}{k_2}$$

Другой способ проверки заключается в получении приближенного кин. уравнения для В после достижения его максимальной концентрации:

$$B(t) = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \stackrel{\substack{\text{если} \\ k_2 t \gg 1 \\ k_2 \gg k_1}}{=} \frac{k_1 A_0}{k_2} (e^{-k_1 t} - 0) = \frac{k_1}{k_2} A(t)$$

Что в точности соответствует стационарной концентрации В(t) в КСК приближении.