



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE TÂRGOVIȘTE, 19-24 aprilie 2017 Ediția a LI-a

Barem de evaluare și de notare Proba teoretică Clasa a XII –a

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiectul I (20 puncte)

1 D; 2 B; 3 B; 4 C; 5 C; 6 D; 7 E; 8 A; 9 B; 10 B.

Fiecare raspuns corect primește 2 puncte

Subiectul al II-lea (25 puncte)

A.

A.1)

$$[CO_2(aq)] = K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} = 1,701 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad | \quad 1 \text{ p}$$

A.2) 3 p distribuite astfel:

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{a1} \cdot [CO_2(aq)]}{[H_3O^+]} \quad , \quad [HCO_3^-] = \frac{[H_3O^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{a2}} \quad | \quad 2.5 \text{ p}$$

$$[HCO_3^-]^2 = \frac{K_{a1} \cdot [CO_2(aq)] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{a2}} \quad | \quad 2.5 \text{ p}$$

$$K_3 = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]^2}{[CO_2(aq)]} = \frac{K_{a1} \cdot K_{s(CaCO_3)}}{K_{a2}}$$

$$K_3 = 3,46 \cdot 10^{-5} \quad | \quad 0.5 \text{ p}$$

A.3) 3 p distribuite astfel:

$$K_3 = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]^2}{[CO_2(aq)]}, [HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$$

2 p

$$[Ca^{2+}] = \left(\frac{K_3 \cdot [CO_2(aq)]}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$[Ca^{2+}] = 0,528 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}, c_{Ca^{2+}} = 21,1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$$

1 p

A.4) 5 p distribuite astfel:

$$\Delta_r G_6^0 = \frac{\Delta_r G_4^0 + \Delta_r G_5^0}{2}, \ln K_6 = \ln (K_4 \cdot K_5)^{\frac{1}{2}}, K_6 = (K_4 \cdot K_5)^{\frac{1}{2}}$$

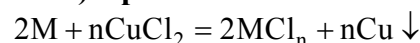
$$K_4 = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_w^2}, K_5 = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

3 p

$$K_6 = \frac{K_{a1}}{K_w} = 4,31 \cdot 10^7, \text{ Toată cantitatea de ioni } OH^- \text{ va fi transformată în ioni } HCO_3^-$$

$$[Ca^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} > 0,528 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow CaCO_3 \text{ va precipita}$$

2 p

B.**B.1.a) 7 p distribuite astfel:**

$$\frac{2A(g) M}{a \text{ g}} = \frac{n \cdot 135 \text{ g } CuCl_2}{10,8 \text{ g}} = \frac{n \cdot 64 \text{ g } Cu}{b \text{ g}}$$

$$b = 5,12 \text{ g } Cu \text{ depus}$$

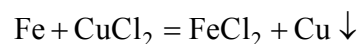
$$m_{i(pl.)} = m(g) \text{ si } m_{f(pl.)} = (m - a + b)g$$

3 p

$$\Delta m = m_{f(pl.)} - m_{i(pl.)} = 0,64 \text{ g} = -a + 5,12 \Rightarrow a = 4,48 \text{ g } M \text{ "dizolvat"}$$

$$A = \frac{n \cdot 135 \cdot a}{2 \cdot 10,8} = 28n$$

$$\text{Pentru } n = 2 \Rightarrow A = 56 \Rightarrow \text{metalul } M \text{ este Fe}$$



1 p

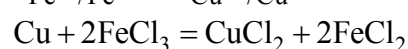
Fe prezintă două cloruri stabile $FeCl_2$ și $FeCl_3$

În al doilea experiment: $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 > \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe}^0$ si $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 > \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe}^0 \Rightarrow$ pe plăcuța de cupru nu se depune Fe

$$3 \cdot \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe}^0 = 1 \cdot \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 2 \cdot \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe}^0 \Rightarrow \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,772 \text{ V}$$

3 p

$\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 > \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 \Rightarrow$ soluția conține $FeCl_3$ și ecuația reacției care are loc este:



B.1.b)

$$\frac{64\text{g Cu}}{x \text{ g}} = \frac{2 \cdot 162,5\text{g FeCl}_3}{9,75\text{g}} \Rightarrow x = 1,92\text{g Cu reacționat}$$

$$m_{f(\text{pl.})} = m_{i(\text{pl.})} - m_{\text{Cu (react)}} = 10 - 1,92 = 8,08\text{g}$$

1 p

B.2) 5 p distribuite astfel:

Se observă că pentru cele două semireacții valoarea potențialului standard de reducere este aceeași, ceea ce înseamnă că sensul reacției globale va depinde puternic de condițiile externe.

$$(1) \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \varepsilon_{(+)} = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{4} \lg(p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4)$$

1 p

$$(2) \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \quad \varepsilon_{(-)} = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

1 p

Din ecuațiile (1) și (2) rezultă ecuația reacției de oxidare a ionilor Mn^{2+} :



1 p

$$E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} \cdot [\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4}$$

După un timp îndelungat, în starea de echilibru chimic, $E = 0$

$$\Rightarrow \frac{p_{\text{O}_2} \cdot [\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^4} = 1 \Rightarrow [\text{Mn}^{2+}] = \sqrt{\frac{[\text{H}^+]^4}{p_{\text{O}_2}}} = 2,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

1 p

$$p_{\text{O}_2} = \frac{21}{100} \cdot 1 = 0,21 \text{ atm}$$

$$\% \text{Mn}^{2+}(\text{oxidat}) = \frac{[\text{Mn}^{2+}]_0 - [\text{Mn}^{2+}]_{\text{ech.}}}{[\text{Mn}^{2+}]_0} \cdot 100 = 78,2\%$$

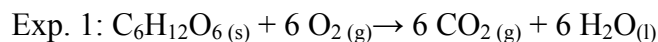
1 p

Subiectul al III-lea**(25 puncte)****a)**

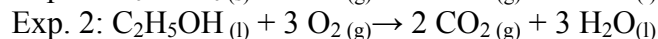
1 p

b) 4 p distribuite astfel:

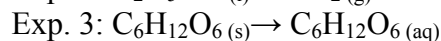
Exp. 1 și 2: întrucât $T_{\text{final}} = 25^\circ\text{C}$, rezulta $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ în urma combustiei:



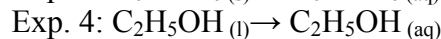
1 p



1 p



1 p



1 p

c) 11 p distribuite astfel:

Exp. 1 și 2 - masa de reactant e neglijabilă față de masa calorimetrului, așadar căldura de combustie e absorbită numai de acesta. Exp. 1 servește la determinarea constantei calorimetrului. Combustia are loc la volum constant (bombă calorimetrică etanșă), așadar se determină variația energiei interne:

3 p

$$H = U + PV \quad \left| \Rightarrow \Delta H = \Delta U + V\Delta P \right. \quad \left| \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T \right. , \text{ unde } \Delta n \text{ se referă la}$$

$$V = \text{const.} \quad \left| \text{dar } V\Delta P = \Delta n \cdot R \cdot T \right. \quad \left| \text{variația numărului de moli de gaz}$$

Exp. 1:

Pentru reacția: $C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 6 H_2O(l)$, 6 moli de $CO_2(g)$ se formează și 6 moli de $O_2(g)$ reacționează, așadar $\Delta n = 6 - 6 = 0$ de unde $\Delta H = \Delta U$

0.5
p

0,144 g glucoză reprezintă $\frac{0.144g}{180g/mol} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ moli}$

$$Q = C \cdot \Delta T \Rightarrow C = \frac{Q}{\Delta T}$$

$$Q = -\Delta H_{combustie} \cdot (nr. \text{ moli})$$

$$C = \frac{-\Delta H_{combustie} \cdot (nr. \text{ moli})}{\Delta T}$$

1 p

$$C = \frac{2815.8 \cdot 10^3 J \cdot mol^{-1} \cdot 8 \cdot 10^{-4} mol}{(25.00 - 22.75)K} = 1001.2 J \cdot K^{-1}$$

0.5
p

Exp. 2:

$Q = C \cdot \Delta T = 1001.2 J \cdot K^{-1} \cdot (25 - 21.59)K = 3414.1 J$ absorbiți de calorimetru, reprezentând căldura degajată la combustia a 0,115 g etanol sau $\frac{0.115g}{46g/mol} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$,

în consecință:

$$\Delta U = -\frac{Q}{nr. \text{ moli}} = -\frac{3414.1 J}{2.5 \cdot 10^{-3} \text{ moli}} = -1365640 J \cdot mol^{-1} = -1365.64 kJ \cdot mol^{-1}$$

1 p

Pentru reacția: $C_2H_5OH(l) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(l)$

$2CO_2(g)$ se formează și $3O_2(g)$ reacționează, așadar $\Delta n = 2 - 3 = -1$ de unde:

$$\Delta H = \Delta U + (-1) \cdot R \cdot T = \Delta U - R \cdot T$$

$$\Delta H = -1365640 J \cdot mol^{-1} - 8.31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot (273 + 25)K =$$

$$= -1368116.4 J \cdot mol^{-1} = -1368.1 kJ/mol$$

1 p

Exp. 3 și 4: nu se degajă gaz, $\Delta n = 0$, $\Rightarrow \Delta H = \Delta U$

Exp. 3:

18 g glucoză reprezintă $\frac{18g}{180g/mol} = 0.1 \text{ moli}$ ce vor degaja

$$Q = -\Delta H_{dizolvare} \cdot (nr. \text{ moli}) = 10.7 \cdot 10^3 J \cdot mol^{-1} \cdot 0.1 mol = 1070 J$$

Această cantitate de căldură va fi preluată de calorimetru și de soluție:

$$Q = (C + m_{soluție} \cdot c_{H_2O}) \cdot \Delta T = [C + (m_{glucoză} + m_{H_2O}) \cdot c_{H_2O}] \cdot \Delta T \Rightarrow$$

$$\frac{Q}{\Delta T} = C + (m_{glucoză} + m_{H_2O}) \cdot c_{H_2O} \text{ de unde } C = \frac{Q}{\Delta T} - (m_{glucoză} + m_{H_2O}) \cdot c_{H_2O}$$

1.5
p

$$C = \frac{1070 J}{(25 - 23)K} - (18g + 82g) \cdot 4.18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} = 117 J \cdot K^{-1}$$

0.5
p

Exp. 4:

$m = V \cdot \rho = 5.83 cm^3 \cdot 0.789 g \cdot cm^{-3} = 4.6 g$ etanol, ce reprezintă $\frac{4.6g}{46g/mol} = 0.1 \text{ moli}$

$$Q = (C + m_{soluție} \cdot c_{H_2O}) \cdot \Delta T = [C + (m_{etanol} + m_{H_2O}) \cdot c_{H_2O}] \cdot \Delta T$$

$$Q = [117 J \cdot K^{-1} + (4.6g + 95.4g) \cdot 4.18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}] \cdot (25 - 16.68)K = 4451.2 J$$

Această cantitate de căldură preluată de calorimetru și de soluție a fost degajată la dizolvarea a 0.1 moli etanol; în consecință:

1.5
p

$$\Delta H_{dizolvare} = \frac{-Q}{nr. \text{ moli}} = -4451.2 \frac{J}{0.1 \text{ moli}} = -44512 J \cdot mol^{-1} = -44.5 kJ \cdot mol^{-1}$$

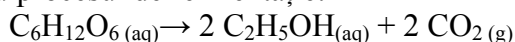
0.5
p

d) 3 p distribuite astfel:

Avem reacțiile:



Conform legii lui Hess, pentru procesul de fermentație:



$$\Delta H_{\text{fermentație glucoză}} = \Delta H_{\text{combustie glucoză}} - \Delta H_{\text{dizolvare glucoză}} - 2 \cdot \Delta H_{\text{combustie etanol}} + 2 \cdot \Delta H_{\text{dizolvare etanol}}$$

$$\Delta H_{\text{fermentație glucoză}} = -2815.8 kJ \cdot mol^{-1} + 10.7 kJ \cdot mol^{-1} + 2 \cdot 1368.1 kJ \cdot mol^{-1} - 2 \cdot 44.5 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{fermentație glucoză}} = -157.9 kJ \cdot mol^{-1}$$

1.5
p

1 p

0.5
p

e) 6 p distribuite astfel:

O creștere zilnică de 2.7% etanol în volume înseamnă $\frac{2.7}{100} \cdot 250 m^3 = 6.75 m^3$ etanol, sau $m = V \cdot \rho = 6.75 m^3 \cdot 0.789 \cdot 10^3 kg \cdot m^{-3} = 5325.75 kg$ etanol, așadar

$$\frac{5325.75 \cdot 10^3 g}{46 g \cdot mol^{-1}} = 115777.17 \text{ moli formați în 24 de ore.}$$

$$\text{Într-o secundă se vor forma } \frac{115777.17 \text{ moli}}{24 \cdot 3600 s} = 1.34 \text{ mol} \cdot s^{-1} \text{ etanol.}$$

Întrucât dintr-un mol de glucoză se obțin doi moli de etanol, se vor degaja:

$$1.34 \text{ mol} \cdot s^{-1} \cdot \frac{\Delta H_{\text{fermentație glucoză}}}{2} = 1.34 \text{ mol} \cdot s^{-1} \cdot \frac{-157.9 kJ \cdot mol^{-1}}{2} = -105.8 kJ \cdot s^{-1}$$

ce trebuie să preluăm de circuitul de apă de răcire (apa iese la aceeași temperatură cu cea din tancul de fermentație, 30°C):

$$Q = m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta T \Rightarrow m_{H_2O} = \frac{Q}{c_{H_2O} \cdot \Delta T} = \frac{105.8 \cdot 10^3 J \cdot s^{-1}}{4.18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} \cdot (30-18)K} = 2109.25 g \cdot s^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{debitul de apă necesar pentru răcire este } 2.11 kg \cdot s^{-1}$$

1 p

1 p

2 p

2 p

Subiectul al IV-lea**(30 puncte)****a) 9 p distribuite astfel:**

Experimentul 1: conform stoechiometriei reacției pentru a consuma tot hidrogenul (10 mmHg) este nevoie de o cantitate dublă de NO (20 mmHg). NO se găsește în exces foarte mare, așadar cantitatea acestuia este cvasi-constantă în cursul reacției.

$$v_r = \frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_3 \cdot p_{NO}^2 \cdot p_{H_2}; p_{NO} \approx \text{const.}; k_{1 \text{ aparent}} = k_3 \cdot p_{NO}^2 \text{ de unde}$$

$$v_r = \frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_{1 \text{ aparent}} \cdot p_{H_2}$$

Are loc degenerarea de ordin de reacție de la 3 la 1.

Experimentul 2: același raționament ca la experimentul 1.

2 p

Pentru o reacție de ordinul întâi timpul de înjumătățire nu depinde de cantitatea inițială de reactant => la experimentul 2 va fi același timp de înjumătățire ca la experimentul 1 => $(t_{1/2})_{(exp.2)} = 19.2 \text{ s}$.

2 p

Experimentele 3 și 4: exces mare de H_2 :

$$v_r = \frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_3 \cdot p_{NO}^2 \cdot p_{H_2}; p_{H_2} \approx const.; k_2 \text{ aparent} = k_3 \cdot p_{H_2} \text{ de unde}$$

$$v_r = \frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_2 \text{ aparent} \cdot p_{NO}^2$$

2 p

Are loc degenerarea de ordin de reacție de la 3 la 2, așadar timpul de înjumătățire va depinde de cantitatea inițială de reactant.

Pentru o reacție de ordinul doi: $2 \cdot k_2 \cdot t = \left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_A^0}\right)$ în care $p_A = \frac{p_A^0}{2}$ pentru $t = t_{1/2}$ de

2 p

$$\text{unde } 2 \cdot k_2 \cdot t_{1/2} = \left(\frac{2}{p_A^0} - \frac{1}{p_A^0}\right) = \frac{1}{p_A^0} \text{ sau } t_{1/2} = \frac{1}{2 \cdot k_2 \cdot p_A^0} = (2 \cdot k_2)^{-1} \cdot (p_A^0)^{-1}$$

Această ultimă relație se exprimă pentru experimentele 3 și 4 sub formă de raport:

$$\frac{(t_{1/2})_{(exp.3)}}{(t_{1/2})_{(exp.4)}} = \frac{(p_A^0)_{(exp.4)}}{(p_A^0)_{(exp.3)}} \text{ de unde } \frac{830s}{(t_{1/2})_{(exp.4)}} = \frac{20mmHg}{10mmHg} \Rightarrow (t_{1/2})_{(exp.4)} = 415s.$$

1 p

b) 5 p distribuite astfel:

În experimentele 1 și 2 prin degenerare de ordin de reacție se ajunge la un proces de ordinul întâi pentru care $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$.

2 p

În acest caz, $k_1 \text{ aparent} = k_3 \cdot p_{NO}^2$ joacă rolul unei constante de viteză de ordinul întâi, așadar $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 \text{ aparent}} = \frac{\ln 2}{k_3 \cdot p_{NO}^2}$, de unde

3 p

$$k_3 = \frac{\ln 2}{t_{1/2} \cdot p_{NO}^2} = \frac{0.693}{19.2s \cdot (600mmHg)^2} = 10^{-7} s^{-1} \cdot mmHg^{-2}$$

c) 6 p distribuite astfel:

$$k_{T_1} = A \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T_1}} \quad \Rightarrow \quad \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = e^{\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \text{ sau } \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \text{ de unde } Ea = R \cdot \frac{\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad 1 \text{ p}$$

Pentru 820°C (1093 K) avem $k_3 = 10^{-7} s^{-1} \cdot mmHg^{-2}$

Din experimentul 5, identic ca la punctul b) se calculează la 840°C (1113 K) valoarea $k_3 = 1.925 \cdot 10^{-7} s^{-1} \cdot mmHg^{-2}$

1 p

valori cu care

$$Ea = R \cdot \frac{\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = 8.31J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot \frac{\ln \frac{10^{-7} s^{-1} \cdot mmHg^{-2}}{1.925 \cdot 10^{-7} s^{-1} \cdot mmHg^{-2}}}{\frac{1}{1113K} - \frac{1}{1093K}} = 331038.5J \cdot mol^{-1} \text{ sau } \approx 331kJ \cdot mol^{-1} \quad 2 \text{ p}$$

sau $\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R \cdot T}$ de unde

$$\ln A = \ln k + \frac{Ea}{R \cdot T} = \ln 10^{-7} + \frac{331038.5J \cdot mol^{-1}}{8.31J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 1093K} = 20.33; \quad 1 \text{ p}$$

$$A = e^{\ln A} = e^{20.33} = 6.7 \cdot 10^8 s^{-1} \cdot mmHg^{-2}$$

Precizare: în relația Arrhenius exponențială e adimensională așadar factorul preexponențial păstrează unitatea de măsură a constantei de viteză.

1 p

d) 10 p distribuite astfel:

Reactanții sunt în proporții stoechiometrice, așadar în orice moment al reacției $p_{NO} = 2 \cdot p_{H_2}$
 $\Rightarrow v_r = \frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_3 \cdot p_{NO}^2 \cdot p_{H_2} = k_3 \cdot (2 \cdot p_{H_2})^2 \cdot p_{H_2} = 4 \cdot k_3 \cdot p_{H_2}^3 = k_{3 \text{ aparent}} \cdot p_{H_2}^3$ unde

2 p

$$k_{3 \text{ aparent}} = 4 \cdot k_3$$

simplificând astfel d.p.d.v. cinetic $A + 2B \rightarrow \text{Produși}$ la $3A \rightarrow \text{Produși}$

Stoechiometria reacției chimice este 1:1 $H_2:N_2O$ așadar

$$v_r = \frac{dp_{N_2O}}{dt} = -\frac{dp_{H_2}}{dt} = k_{3 \text{ aparent}} \cdot p_{H_2}^3$$

1 p

$\Leftrightarrow \int \frac{dp_{H_2}}{p_{H_2}^3} = -k_{3 \text{ aparent}} \int dt$ sau $\int p_{H_2}^{-3} dp_{H_2} = -k_{3 \text{ aparent}} \int dt$, relație în care integrala

din membrul stâng este $\int p_{H_2}^{-3} dp_{H_2} = \frac{p_{H_2}^{(-3+1)}}{-3+1} = \frac{p_{H_2}^{(-2)}}{-2} = -\frac{1}{2 \cdot p_{H_2}^2}$ așadar:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{2 \cdot p_{H_2}^2} &= -k_{3 \text{ aparent}} \cdot t + \text{Const}_f \\ \text{la } t = 0, p &= p^0 \Rightarrow -\frac{1}{2 \cdot (p_{H_2}^0)^2} = \text{Const}_f \end{aligned} \right| \Rightarrow -\frac{1}{2 \cdot p_{H_2}^2} = -k_{3 \text{ aparent}} \cdot t - \frac{1}{2 \cdot (p_{H_2}^0)^2} \Leftrightarrow$$

6 p

$$\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{p_{H_2}^2} - \frac{1}{(p_{H_2}^0)^2} \right) = k_{3 \text{ aparent}} \cdot t \Leftrightarrow \frac{1}{p_{H_2}^2} - \frac{1}{(p_{H_2}^0)^2} = 2 \cdot k_{3 \text{ aparent}} \cdot t$$

dar $p_{H_2} = \frac{1}{2} \cdot p_{H_2}^0$ pt. $t = t_{1/2}$ de unde: $\frac{1}{\frac{1}{4}(p_{H_2}^0)^2} - \frac{1}{(p_{H_2}^0)^2} = 2 \cdot k_{3 \text{ aparent}} \cdot t_{1/2}$ sau

$$\frac{4}{(p_{H_2}^0)^2} - \frac{1}{(p_{H_2}^0)^2} = \frac{3}{(p_{H_2}^0)^2} = 2 \cdot k_{3 \text{ aparent}} \cdot t_{1/2}, \text{ relație din care:}$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2 \cdot k_{3 \text{ aparent}} \cdot (p_{H_2}^0)^2} \text{ dar } k_{3 \text{ aparent}} = 4 \cdot k_3, \text{ în consecință:}$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2 \cdot 4 \cdot k_3 \cdot (p_{H_2}^0)^2} = \frac{3}{8 \cdot 10^{-7} s^{-1} \cdot mmHg^{-2} \cdot (10 mmHg)^2} = 3.75 \cdot 10^4 s$$

1 p