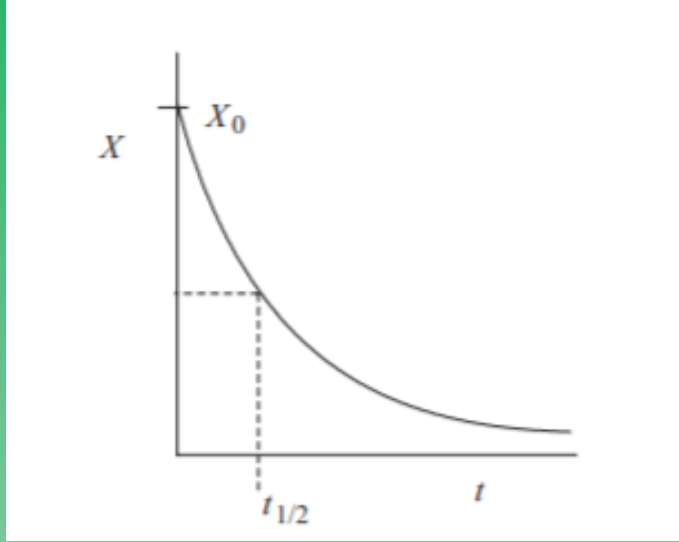


Birinci dereceden bir tepkimenin yarılanma süresi aşağıdaki grafikte, zamanla reaksiyona giren X maddesinin derişiminin ölçülmesi ile elde edilen grafik yardımıyla da kolayca hesaplanabilmektedir.



Birinci dereceden bir tepkimede reaksiyona giren X maddesinin derişiminin zamanla değişimi

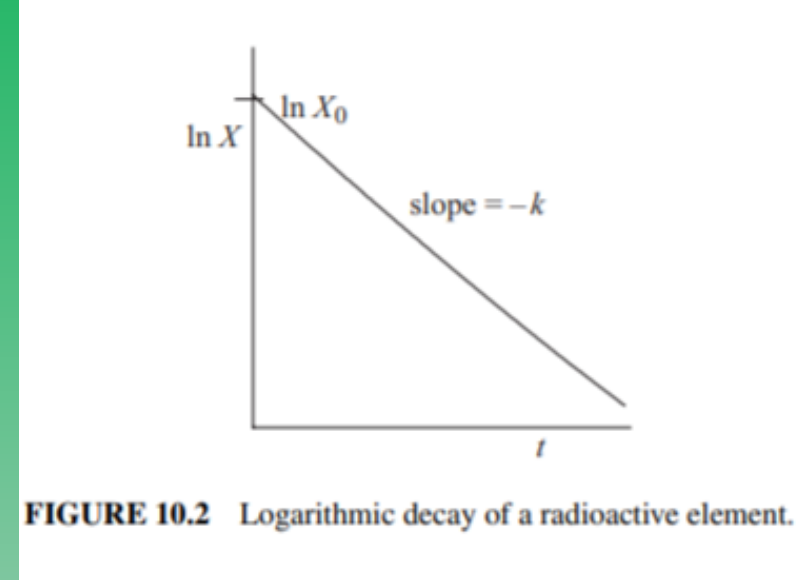


FIGURE 10.2 Logarithmic decay of a radioactive element.

Birinci dereceden yürüyen bir tepkimenin integre edilmiş hız ifadesine göre çizilen deneysel sonuçların, eğimi negatif olan bir doğru verdiği yukarıdaki grafikten görülmektedir. Bu grafik kullanılarak birinci dereceden bir tepkimenin hız sabiti de eğimden kolayca hesaplanabilir.

İkinci derece reaksiyonlar

A + B → Ürünler şeklinde iki farklı çıkış maddesi kullanarak ve derişimlerinin eşit alınması ile ilerleyen ikinci dereceden bir tepkimenin hız eşitliği

$$r = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = k_{AB}$$

$$-\frac{dA}{dt} = k_{AB} = kA^2$$

Hız eşitliği yeniden, integrali alınabilecek şekilde düzenlendiği zaman

$$\frac{dA}{A^2} = -k dt$$

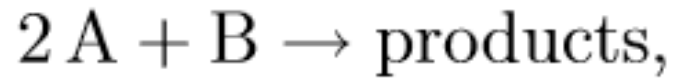
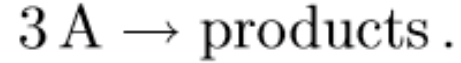
$$\int \frac{1}{A^2} dA = -k \int dt$$

$$-\frac{1}{A} = -kt + C$$

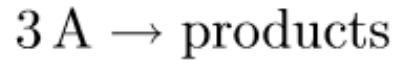
$$\frac{1}{A} = kt + \frac{1}{A_0}$$

Üçüncü derece reaksiyonlar

Üçüncü dereceden yürüyen tepkime türleri aşağıdaki gibidir.



$aA + bB + cC \rightarrow$ Ürünler şeklinde farklı çıkış maddeleri kullanarak ve derişimlerinin eşit alınması ile ilerleyen üçüncü dereceden bir tepkimenin hız eşitliği



Üçüncü dereceden yürüyen, yukarıda verilen reaksiyon tipinde bir tepkimenin hız eşitliği

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_A c_A^3$$

Şeklinde yazılan hız eşitliği integrali alınacak şekilde düzenlenir ve integrali alınırsa

$$k\tau = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A0}^2} \right)$$

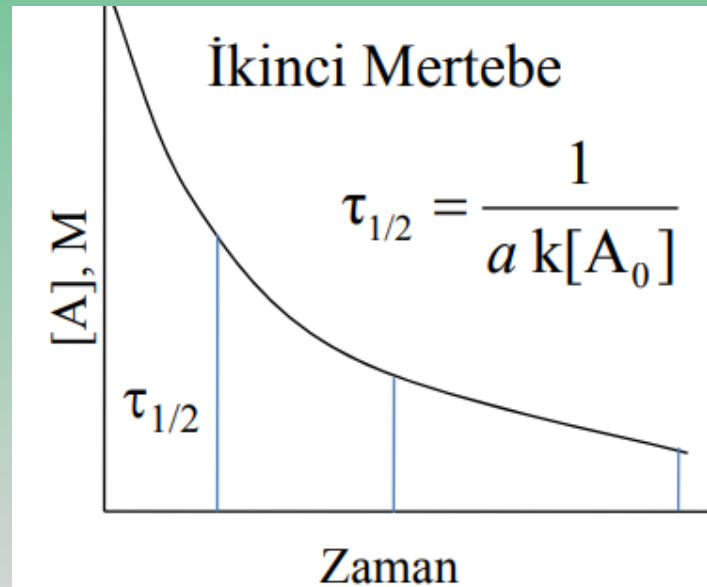
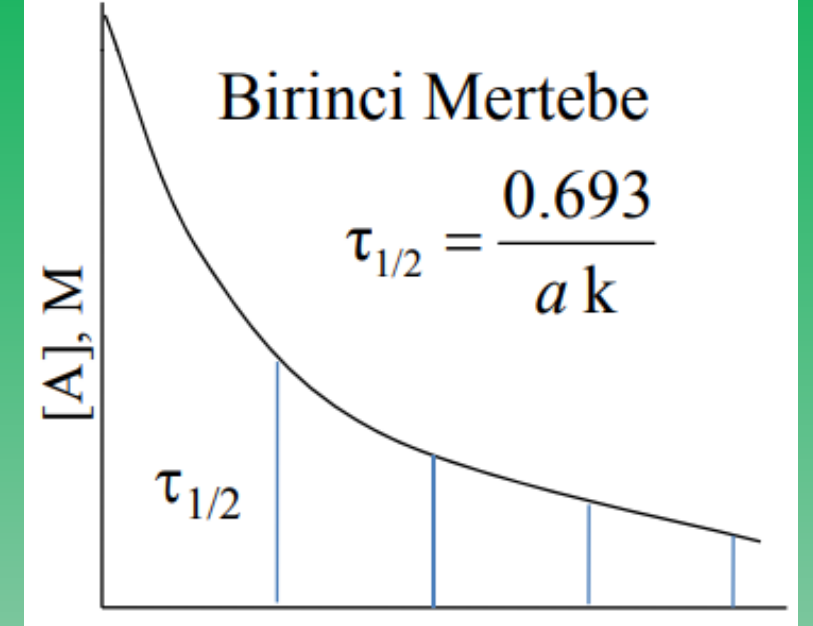
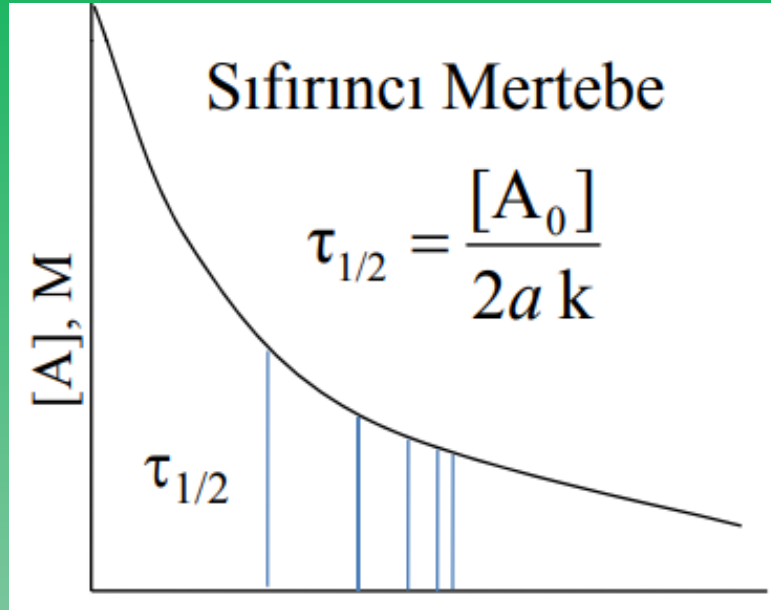
Eşitliğinde c_A derişimi çekildiğinde

$$c_A = \frac{c_{A0}}{\sqrt{1 + 2c_{A0}^2 k\tau}}$$

Bu eşitlikler kullanılarak üçüncü dereceden bir reaksiyon için yarılanma süresini veren eşitlik ise aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi hesaplanır

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k c_{A0}^2}$$

Yarılanma sürelerinin değişimine bakıldığında,



Hız Eşitliklerinin Deneysel Tayin Yöntemleri

Diferansiyel Yöntem

Yalnızca bir tür reaksiyona giren maddenin kullanıldığı reaksiyonlarda



$$r = kc_A^n,$$

$$n = \frac{\ln r_1/r_2}{\ln c_{A,1}/c_{A,2}}, \quad k = \frac{r_1}{(c_{A,1})^n}.$$

Integral yöntem

Zamana bağılı olarak reaktanların konsantrasyonlarının değerlerini içeren bir veri tablosu oluşturulur. Şimdiye kadar verilen kinetik eşitlikler tek tek seçilerek ve integral alınmış formlarında tablodaki bu veriler kullanılarak hız sabitleri hesaplanır. Her bir kinetik eşitlikte hız sabitinin değerinin değişmediği durum belirlenerek, tepkime derecesine karar verilerek hız sabiti de hesaplanmış olur.

Yarılanma Süresi Yöntemi

Bu yöntem genellikle, reaksiyona girenin tek tür olduğu reaksiyon durumunda uygulanabilir bir yöntemdir. İlk veriler, reaktantın en az iki farklı başlangıç konsantrasyonu için reaksiyon yarı ömürlerinin hesabına dayalıdır. Reaksiyon yarı ömrü başlangıç konsantrasyonuna bağlı değilse, reaksiyon birinci derecedir.

$$n = 1 - \frac{\ln \left[\left(\tau_{1/2} \right)_1 / \left(\tau_{1/2} \right)_2 \right]}{\ln \left[\left(c_{A0} \right)_1 / \left(c_{A0} \right)_2 \right]}$$

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1) \left(c_{A0} \right)_1^{n-1} \left(\tau_{1/2} \right)_1}$$