



دانشگاه پیام نور

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

دانشکده علوم - گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

اندازه گیری مقادیر ناچیز سریم(IV) به روش سینتیکی

اسپکتروفتوometری در نمونه های آب

استاد راهنما:

دکتر حسین توللی

استاد مشاور:

دکتر الهام اسراری

نگارش:

محمد عقیل عامری سیاهویی

۱۳۸۷ آذرماه

الله رب العالمين



دانشگاه پیام نور

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

دانشکده علوم - گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

اندازه گیری مقادیر ناچیز سریم(IV) به روش سینتیکی

اسپکتروفتوometری در نمونه های آب

استاد راهنما:

دکتر حسین توللی

استاد مشاور:

دکتر الهام اسراری

نگارش:

محمد عقیل عامری سیاهویی

۱۳۸۷ آذرماه



بسمه تعالی

تصویب پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان

اندازه گیری مقادیر ناچیز سریم(IV) به روش سینتیکی اسپکتروفتومتری در نمونه های آب

که توسط محمد عقیل عامری سیاهویی در مرکز شیراز تهیه و به هیات داوران ارائه گردیده است مورد تایید می باشد.

تاریخ دفاع: ۱۳۸۷/۹/۳۰ نمره: ۱۸/۹ درجه ارزشیابی: عالی

اعضای هیات داوران:

نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبه علمی	امضاء
۱ - دکتر حسین توللی	استاد راهنما	استادیار دانشگاه پیام نور	
۲ - دکتر الهام اسراری	استاد مشاور	استادیار دانشگاه پیام نور	
۳ - دکتر حبیب الله خواجه شریفی	استاد داور	استادیار دانشگاه یاسوج	
۴ - دکتر فرهاد زارع	نماینده تحصیلات تکمیلی	استادیار دانشگاه پیام نور	

تعدیم:

مادر مہربانم کہ معنای فداکاریست

مدرد سوزم کہ اسوہ ہی شگلی پاپت
پ

ہمسسر عزیزم کہ بے حق انگلیزہ حرکتم و مشوق تلاشم بود.

پاسکنزاری

در اینجا بر خود لازم می بینم از زحمات بی شائبه و بی دینغ استاد

عزیزم جناب آقا دکتر حسین توللی صیغه نشانه سکر کنم که اگر نبود

راهنمایی های ارزنده ایشان، این کار تا این اندازه از پس این

حقیر بر نمی آمد. امیدوارم همچون این دوره ای که گذشت در

آینده نیز افتخار ساکردی ایشان را داشته باشم. بی تردید اخلاق و

مش این بزرگوار را چراغ فرار اه خویش قرار خواهم داد.

چکیده

در این پایان نامه از معرف نایل بلو^۱ برای اندازه گیری سریم(IV)، به روش اندازه گیری سرعت واکنش (زمان ثابت)، استفاده شده است.

معرف نایل بلو بوسیله پریدات اکسید و بی رنگ می شود که این واکنش در حضور سریم(IV) می تواند با سرعت بالاتری انجام شود و این افزایش سرعت با غلظت سریم(IV) رابطه مستقیم دارد. طی این واکنش سریم(IV) در محدوده $0.05-0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ حد تشخیص $0.022 \mu\text{g ml}^{-1}$ و RSD برابر با $0.05-0.47$ و 0.022 بترتیب برای $0.05 \mu\text{g ml}^{-1}$ مورد اندازه گیری قرار گرفت. سرعت واکنش از طریق کاهش جذب نایل بلو در طول موج 636 نانومتر بوسیله اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شد. اثر پارامترهای مختلف نظیر pH، غلظت نایل بلو، غلظت اکسید کننده، دما و قدرت یونی روی سرعت واکنش مطالعه و بهینه گردید. درجه واکنش برای سریم(IV)، نایل بلو و پریدات به ترتیب برابر 0.600 و 0.535 و 0.543 تعیین شد. این روش برای اندازه گیری سریم(IV) در نمونه های مختلف آب استفاده شد و نتایج قابل قبولی ارائه داد.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱	-۱-۱-روش های سینتیکی و کاربرد آنها در شیمی تجزیه
۳	-۱-۱-۱-برخی اصطلاحات در سینتیک شیمیابی
۳	-۱-۱-۱-۱-سرعت واکنش
۳	-۱-۱-۱-۲-قانون سرعت
۳	-۱-۱-۱-۳-مکانیسم واکنش
۳	-۱-۱-۱-۴-زمان بی نهایت
۴	-۱-۱-۱-۵-واکنش های همگن و ناهمگن
۴	-۱-۱-۱-۶-نیمه عمر
۴	-۱-۱-۲-اندازه گیری سرعت واکنش
۵	-۱-۱-۲-۱-سرعت واکنش و معادله سینتیکی
۶	-۱-۱-۳-روش های اندازه گیری سرعت واکنش
۶	-۱-۱-۳-۱-روش های دیفرانسیلی
۷	-۱-۱-۳-۱-۱-روش سرعت اولیه
۸	-۱-۱-۳-۱-۲-روش های انتگرالی
۸	-۱-۱-۲-۳-۱-۱-روش زمان ثابت
۹	-۱-۱-۲-۳-۱-۱-۱-روش زمان متغیر
۱۰	-۱-۱-۴-تعیین سینتیکی یک گونه منفرد
۱۱	-۱-۱-۵-فعال کننده ها
۱۳	-۱-۱-۵-۱-مزیت استفاده از فعال کننده ها

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱۳.....	۱-۱-۶-مانع کننده ها
۱۴.....	۱-۱-سریم
۱۴.....	۱-۲-۱-تاریخچه
۱۴.....	۱-۲-۲-منابع
۱۵.....	۱-۲-۳-ایزوتوب ها و خواص
۱۶.....	۱-۲-۴-کاربرد سریم
۱۶.....	۱-۴-۱-کاربرد مربوط به استخراج و ذوب فلزات
۱۶.....	۱-۴-۲-کاربردهای سرامیک و شیشه
۱۷.....	۱-۴-۳-کاربردهای شیمیایی و کاتالیتیکی
۱۷.....	۱-۵-اثرات سریم بر روی سلامتی
۱۷.....	۱-۶-اثرات زیست محیطی سریم
۱۷.....	۱-۳-معرف ها: ساختار مولکولی

فصل دوم: مروری بر کارهای انجام شده قبلی

۱۹.....	۲-۱-مروری بر تحقیقات انجام شده قبلی جهت اندازه گیری سریم(IV)
---------	--

فصل سوم: آزمایش ها و نتایج

۲۸.....	۳-۱-تهیه معرف های مورد نیاز
۲۸.....	۳-۲-دستگاهوری

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۳-۳-۱- تعیین سینتیکی اسپکتروفوتومتری سریم (IV) عنوان افزایش دهنده سرعت واکنش اکسیداسیون نایل بلو توسط پریدات ۳۰
۳-۳-۲- طیف جذب نایل بلو ۳۰
۳-۳-۳- کاهش جذب نایل بلو در حضور اکسید کننده و کاتالیزr ۳۱
۳-۴- بررسی اثر عوامل تاثیرگذار بر روی سرعت واکنش ۳۱
۳-۴-۱- بررسی اثر زمان بر کاهش جذب نایل بلو در حضور سریم (IV) ۳۲
۳-۴-۲- اثر pH بر روی سرعت واکنش ۳۴
۳-۴-۳- بررسی اثر حجم بافر بر روی سرعت واکنش ۳۵
۳-۴-۴- اثر غلظت نایل بلو بر روی سرعت واکنش ۳۷
۳-۴-۵- اثر غلظت پریدات بر روی سرعت واکنش ۳۸
۳-۴-۶- اثر دما بر روی سرعت واکنش ۳۹
۳-۴-۷- اثر قدرت یونی بر روی سرعت واکنش ۴۱
۳-۵- روش کار پیشنهادی و منحنی کالیبراسیون ۴۲
۳-۶- تکرارپذیری نتایج ۴۵
۳-۷- حد تشخیص ۴۶
۳-۸- بررسی مزاحمت ها ۴۷
۳-۹- تعیین درجه واکنش نسبت به سریم (IV)، پریدات و نایل بلو ۴۷
۳-۹-۱- تعیین درجه واکنش نسبت به سریم (IV) ۴۸
۳-۹-۲- تعیین درجه واکنش نسبت به پریدات ۴۹
۳-۹-۳- تعیین درجه واکنش نسبت به نایل بلو ۵۰

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱۰-۳	-کاربرد.....	۵۱
۱۰-۳	-۱- اندازه گیری سریم(IV) در نمونه های آب.....	۵۱
۱۰-۳	-۲- اندازه گیری سریم(IV) در نمونه سنتزی.....	۵۲
۱۱-۳	-۱- بحث و نتیجه گیری	۵۴
۱۱-۳	-۲- مقایسه روش پیشنهادی با چند روش دیگر.....	۵۵
	مراجع	۵۶

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: خواص فیزیکی سریم.....	۱۵
جدول ۳-۱: تغییرات جذب نایل بلو در حضور ۰/۰ ۱۵ و ۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر سریم(IV).....	۳۲
جدول ۲-۳: اثر pH بر روی سرعت واکنش.....	۳۴
جدول ۳-۳: اثر حجم محلول بافر بر روی سرعت واکنش.....	۳۶
جدول ۴-۳: اثر غلظت نایل بلو بر روی سرعت واکنش.....	۳۷
جدول ۵-۳: اثر غلظت پریدات بر روی سرعت واکنش.....	۳۹
جدول ۶-۳: اثر دما بر روی سرعت واکنش.....	۴۰
جدول ۷-۳: اثر قدرت یونی بر روی سرعت واکنش.....	۴۲
جدول ۸-۳: داده های منحنی کالیبراسیون.....	۴۳
جدول ۹-۳: داده های مربوط به تعیین تکرارپذیری.....	۴۵
جدول ۱۰-۳: حد تشخیص.....	۴۶
جدول ۱۱-۳: تأثیر برخی کاتیون ها و آنیون ها بر روی سرعت واکنش.....	۴۷
جدول ۱۲-۳: داده های نسبت تغییرات سرعت واکنش به غلظت سریم.....	۴۸
جدول ۱۳-۳: داده های نسبت تغییرات سرعت واکنش به غلظت پریدات.....	۴۹
جدول ۱۴-۳: داده های نسبت تغییرات سرعت واکنش به غلظت نایل بلو.....	۵۰
جدول ۱۵-۳: ترکیب نمونه سنتز شده برای اندازه گیری سریم(IV).....	۵۲
جدول ۱۶-۳: داده های اندازه گیری سریم(IV) در نمونه سنتزی.....	۵۲
جدول ۱۷-۳: داده های اندازه گیری سریم(IV) در نمونه های آب.....	۵۳
جدول ۱۸-۳: مقایسه روش پیشنهادی با چند روش دیگر.....	۵۵

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: تغییرات غلظت آنالیت [A] و محصول [P] بر حسب زمان	۲
شکل ۱-۲: روش سرعت اولیه	۸
شکل ۱-۳: روش زمان ثابت	۹
شکل ۱-۴: روش زمان متغیر	۱۰
شکل ۱-۵: تغییرات سرعت واکنش کاتالیز شده بصورت تابعی از غلظت اصلاح کننده	
	۱۱
شکل ۱-۶: ساختار مولکولی نایل بلو A	۱۸
شکل ۱-۳: طیف جذبی نایل بلو	۳۰
شکل ۲-۳: کاهش جذب نایل بلو در حضور سریم (IV)	۳۱
شکل ۳-۳: تغییرات جذب نایل بلو در nm ۶۳۶ در حضور ۱۰٪، ۱۵٪ و ۳۰٪ میکروگرم بر میلی لیتر سریم (IV)	
شکل ۴-۳: اثر pH بر روی سرعت واکنش	۳۵
شکل ۵-۳: اثر حجم محلول بافر بر روی سرعت واکنش	۳۶
شکل ۶-۳: اثر غلظت نایل بلو بر روی سرعت واکنش	۳۸
شکل ۷-۳: اثر غلظت پریدات بر روی سرعت واکنش	۳۹
شکل ۸-۳: اثر دما بر روی سرعت واکنش	۴۱
شکل ۹-۳: منحنی کالیبراسیون	۴۴
شکل ۱۰-۳: نسبت تغییرات سرعت واکنش به غلظت سریم (IV)	۴۹
شکل ۱۱-۳: نسبت تغییرات سرعت واکنش به غلظت پریدات	۵۰
شکل ۱۲-۳: نسبت تغییرات سرعت واکنش به غلظت نایل بلو	۵۱

فصل اول

مقدمه

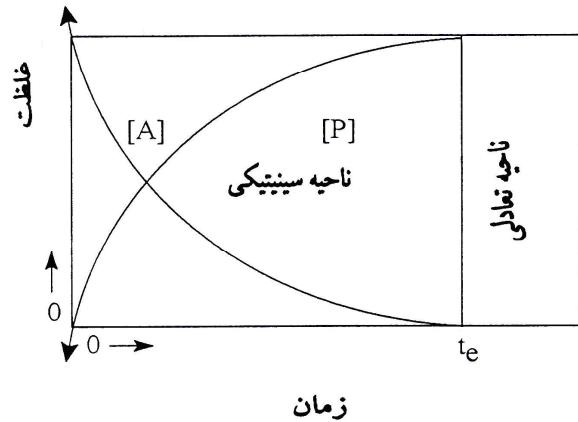
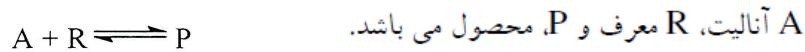
۱-۱- روش های سینتیکی و کاربرد آنها در شیمی تجزیه

سینتیک شیمیایی را بطور گستردگی می توان به عنوان علم مطالعه سیستم هایی که ترکیب شیمیایی و یا توزیع انرژی آنها با زمان تغییر می کند تعریف کرد. بدین ترتیب سینتیک شیمیایی به عنوان مکمل ترمودینامیک، یعنی مطالعه سیستم های در حال تعادل است. در روش های ترمودینامیکی شرایط واکنش چنان انتخاب می گردد که فقط واکنش گونه مورد نظر از نظر ترمودینامیکی امکانپذیر باشد و دیگر اجزاء نمونه نتوانند در واکنش شرکت نماید اما در روش های سینتیکی اطلاعات تجزیه ای با توجه به سرعت و یا تغییر سرعت واکنش حاصل می شود[۱].

استفاده از روش های سینتیکی در شیمی تجزیه از حدود ۸۰ سال پیش شروع شده و تا کنون نیز ادامه دارد. روش های سینتیکی تجزیه از نظر اصولی با روش های ترمودینامیکی اختلاف دارند. در روش های سینتیکی اندازه گیری ها در شرایط دینامیکی انجام می شود که غلظت واکنش دهنده ها و محصولات دائم در حال تغییر است. در این روش ها سرعت بوجود آمدن محصولات یا از بین رفتن واکنش دهنده ها پارامترهای تجزیه ای مناسبی هستند. در روش های ترمودینامیکی اندازه گیری ها در سیستم هایی انجام می شود که بسمت تعادل پیش می رود و غلظت ها ثابت است[۱].

تفاوت بین این دو روش در شکل(۱-۱) نشان داده شده است که پیشرفت واکنش(۱) را با گذشت زمان نشان می دهد. در روش های سینتیکی، اندازه گیری در محدوده زمانی صفر تا t_0 (زمان تعادل) که غلظت معرف و محصولات پیوسته تغییر می کند انجام می شود. در زمان t_0 پس از آنکه غلظت معرف و محصولات ثابت می شود، می توان از اندازه گیری های ترمودینامیکی استفاده کرد. در روش های سینتیکی، برای اندازه گیری یک گونه در یک مخلوط، معرف ها و شرایطی را بکار می برنند که باعث اختلاف در واکنش آنالیت و دیگر گونه ها شود.

در روش های ترمودینامیکی شرایط تعادلی سیستم، طوری انتخاب می گردد که شرایط برای همه واکنش دهنده ها، غیر از گونه مورد نظر نامطلوب گردد[۲].



شکل(۱-۱): تغییرات غلظت آنالیت[A] و محصول[P] بر حسب زمان

روش های سینتیکی مزایای متعددی نسبت به روش های ترمودینامیکی دارند. بعنوان مثال، شرایط تعادلی برای واکنش هایی که در آن خصوصیات گونه های واکنش دهنده به هم نزدیک است تفاوت چندانی با هم ندارند. بنابراین از تفاوت در شرایط تعادلی نمی توان برای اندازه گیری این اجزاء در مخلوط استفاده کرد. اما زمانی که این ترکیبات با یک واکنشگر یکسان وارد واکنش شوند، اطلاعات سینتیکی مربوط به این گونه ها تا حدی که بتوان آنها را به طور همزمان تعیین مقدار نمود، با هم تفاوت دارند[۳].

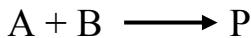
مزیت دیگر روش های سینتیکی این است که در واکنش هایی که در حین پیشرفت در واکنش های جانبی دیگری شرکت می کنند و یا واکنش هایی که کمی نیستند نمی توان از روش های تعادلی یا ترمودینامیکی برای تجزیه کمی استفاده نمود، در حالی که روش های سینتیکی در چنین مواردی به راحتی به کار گرفته می شوند.

روش های سینتیکی تجزیه ای دارای حساسیت بالا و گزینش پذیری مناسب بوده و برای تعیین مقادیر بسیار کم مورد استفاده قرار می گیرند.

۱-۱-۱- برخی اصطلاحات در سینتیک شیمیایی

۱-۱-۱-۱- سرعت واکنش

سرعت واکنش شیمیایی عبارت است از کمیتی که چگونگی تغییرات غلظت مواد اولیه و یا محصولات را بر حسب زمان بیان می کند. مثلا در واکنش زیر:



سرعت واکنش را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\text{Rate} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} \quad (1-1)$$

علامت منفی از بین رفتن مواد اولیه و علامت مثبت تولید محصولات را بر حسب زمان نشان می دهد.

۱-۱-۱-۲- قانون سرعت

معادله ای که سرعت واکنش را به غلظت مواد واکنش دهنده، محصولات و یا حد واسط ها ارتباط می دهد، به نام قانون سرعت واکنش معروف است. این معادله را به صورت تجربی تعیین می کنند.

۱-۱-۱-۳- مکانیسم واکنش

مکانیسم واکنش به مجموعه معادلات شیمیایی که بیان کننده مراحل مختلف تبدیل واکنش دهنده ها به محصولات هستند، گفته می شود. مکانیسم پیشنهادی برای یک واکنش باید از نظر شیمیایی قابل قبول بوده و با قانون سرعت نیز مطابقت داشته باشد.

۱-۱-۱-۴- زمان بی نهایت

منظور از زمان بی نهایت زمانی است که در آن واکنش به طور عملی کامل شده است. (مثلا ۹۹/۹٪ از واکنش انجام گرفته است). بنابراین موقعی که غلظت مواد تشکیل دهنده واکنش ثابت مانده باشد، می توان گفت به زمان بی نهایت رسیده ایم.

۱-۱-۵- واکنش های همگن و ناهمگن

در واکنش های همگن فقط یک فاز وجود دارد و سیستم واکنش تماماً دارای ساختمانی یکنواخت می باشد در حالی که در واکنش های ناهمگن، تماماً یکنواخت نبوده و در مرز بین دو فاز انجام می شود.

۱-۱-۶- نیمه عمر

نیمه عمر زمان مورد نیاز برای انجام ۵۰٪ از واکنش است. به عبارت دیگر زمان نیمه عمر یک واکنش عبارت است از زمانی که غلظت یکی از مواد اولیه مثلاً، جسم A به نصف مقدار اولیه خود یعنی $\frac{A_0}{2}$ برسد. برای پیدا کردن $\frac{t_1}{2}$ در معادله سرعت به جای A، $\frac{A_0}{2}$ قرار می دهیم.

نکته ای که باید به آن دقت شود این است که زمان نیمه عمر یک واکنش درجه اول مستقل از مواد اولیه است.

۱-۲- اندازه گیری سرعت واکنش

همه واکنش های شیمیایی با سرعت معین انجام می گیرند و سرعت واکنش به شرایطی نظیر دما، فشار، غلظت گونه های واکنش دهنده و حضور کاتالیزورها و کند کننده ها بستگی دارد. برای اندازه گیری غلظت یک گونه به روش های سینتیکی در اکثر موارد باید سرعت واکنش را اندازه گیری نمود. برای اندازه گیری سرعت واکنش باید غلظت یکی از واکنشگرها و یا محصولات را با زمان دنبال نمود. روش های تجزیه فیزیکی و شیمیایی را می توان برای دنبال کردن غلظت واکنشگرها و یا محصولات به صورت تابعی از زمان مورد استفاده قرار داد. اگر برای این کار از روش های شیمیایی استفاده شود، واکنش باید کند باشد. در روش های فیزیکی تغییر در بعضی از خصوصیات فیزیکی محلول، که به طور مستقیم با غلظت محصولات و یا واکنش دهنده ها در ارتباط است، با گذشت زمان اندازه گیری می شود. یک واکنش شیمیایی ممکن است کند یا سریع باشد^[۴]. در بیشتر موارد، سرعت واکنش های شیمیایی کند در محلول را می توان بوسیله روش های ساده مطالعه نمود. واکنش با افزودن و مخلوط

کردن واکنشگرها در یک ظرف شروع می شود و پیشرفت واکنش با اندازه گیری یک خاصیت فیزیکی محلول نظری جذب، ضریب شکست و غیره در زمان های مشخص دنبال می شود. واکنش های سریع را می توان با سرد کردن سریع، تغییر دادن pH، افزایش ماده ای که با یکی از واکنش دهنده ها ترکیب شود و یا افزایش یک بازدارنده یا ماده دیگری که مزاحم فعالیت کاتالیزور شود، متوقف کرد. بعد از متوقف کردن واکنش اندازه گیری های شیمیایی یا فیزیکی را در فرصت بیشتری می توان انجام داد.

۱-۲-۱- سرعت واکنش و معادله سینتیکی

تعیین یکی از گونه های داده شده بوسیله یک روش سینتیکی، بر اساس اندازه گیری مستقیم یا غیر مستقیم سرعت واکنش آن گونه است، که شامل اندازه گیری تغییر غلظت واکنشگرها یا محصولات به عنوان تابعی از زمان می شود. پس سرعت واکنش به عنوان تعداد مول های مواد مصرف شده یا تشکیل شده در واحد حجم، در واحد زمان تعریف می شود. واکنش زیر را در نظر بگیرید:



در اینجا غلظت هر کدام از مواد را بصورت $[A]$ ، $[B]$ و $[P]$ نمایش می دهیم. سرعت این واکنش را می توان به کمک سرعت تغییر غلظت هر کدام از این مواد بیان کرد. بنابراین سرعت تشکیل محصول $\frac{d[P]}{dt}$ و سرعت مصرف مواد اولیه برابر با $-\frac{d[A]}{dt}$ - خواهد بود. در این واکنش داریم:

$$Rate = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (3-1)$$

$$Rate = K[A]^n[B]^m \quad (4-1)$$

که در آن K ثابت سرعت، n و m به ترتیب درجه واکنش نسبت به A و B می باشد. مجموع n و m را به عنوان درجه کلی واکنش می شناسند. درجه واکنش یک پارامتر تجربی است که می تواند یک عدد صحیح یا

کسری باشد. اگر مقدار زیاد یکی از واکنشگرها (مثلا B) در واکنش(۱-۲) مورد استفاده قرار گیرد به طوری که از تغییرات در غلظت آن صرفنظر شود، پارامتر $[B]$ می تواند در ثابت K ادغام شود و واکنش را می توان بعنوان شبیه درجه اول نسبت به A و یا شبیه درجه صفر نسبت به B درنظر گرفت:

$$\frac{d[P]}{dt} = K'[A] = d[P] \quad (5-1)$$

معادله سرعت مربوط به واکنش کاتالیتیکی مقابله را در نظر بگیرید:



$$V = \frac{d[P]}{dt} = K([A]_0 - [P])[C]_0 + K_1([A]_0 - [P]) \quad (7-1)$$

بسته به اینکه واکنشگر A یا محصول P عمل کننده باشد، $[A]_0$ غلظت اولیه A و $[P]$ غلظت محصول تشکیل شده، K و K_1 ثابت های سرعت واکنش های کاتالیز شده و کاتالیز نشده هستند.

۱-۳-۱-۱- روشهای اندازه گیری سرعت واکنش

به طورکلی دو روش متفاوت برای آنالیز گونه ها با استفاده از روشهای سینتیکی وجود دارد:

الف) روشهای دیفرانسیلی ب) روشهای انتگرالی

۱-۳-۱-۱- روشهای دیفرانسیلی

برای یک درجه واکنش جزئی n ، سرعت اولیه $(\tan \alpha)$ با غلظت، طبق رابطه زیر مناسب است:

$$\text{Rate} = \tan \alpha = \frac{d[A]}{dt} = K_A [A]^n \quad (8-1)$$

در اینجا A گونه ای است که درجه جزئی واکنش برای آن تعیین می کنند و K_A ثابت سرعت شبیه درجه n برای آن گونه است، اگر از رابطه (۸-۱) لگاریتم بگیریم:

$$\log(\tan \alpha) = \log K_A + n \log [A] \quad (9-1)$$