

REAKSİYON TİPLERİ VE DERECELERİ

Reaksiyon Kinetiği

- Reaksiyonların oluşum mekanizması
- **Reaksiyon hızı**

Net reaksiyon

- Reaksiyonun oluşumu izlenirken, çoğu zaman başlangıç ve son ürünle ilgilenilir.
- Ara ürünler çoğu zaman önemsizdir. Çünkü hızla oluşur ve hızla kaybolurlar, bu nedenle ölçülmeleri çoğu kez olanaksızdır.
- Bununla birlikte HMF gibi ara ürünler ölçülebildikleri için ve reaksiyonun oluşum mekanizması hakkında bilgi verdikleri için önemlidirler.

Gıda biliminde reaksiyon kinetiğinden yararlanılan alanlar

- Gıda bileşenlerinin parçalanması
- Gıdalarda yeni bileşiklerin oluşumu
- Mikroorganizmaların inaktivasyonu
- Enzimlerin inaktivasyonu

Kimya ile Gıda Mühendisliğinin Reaksiyon Kinetiğini kullanmadaki temel farkı

- Kimya mühendisleri reaksiyonun daha verimli olması için çaba sarf ederler.
- Gıda mühendisleri ise, reaksiyon hızını yavaşlatmak için çalışırlar, yani kaliteyi korumayı hedeflerler.

Reaksiyon Tipleri


- “monomoleküler reaksiyonlar”
(unimoleküler reaksiyonlar)
- “bimoleküler reaksiyonlar”

Monomoleküler reaksiyonlar

- Monomoleküler reaksiyon, sadece belli bir tip molekülün değişmeye uğraması demektir.
- örneğin bir gıdadaki bir bileşim ögesini oluşturan moleküller parçalanıp diğer bir bileşik haline dönüşür.
- Parçalanmaya gerek kalmadan birbirinin aynı olan bu moleküllerde yeni bir düzenleme sonucunda yeni bir bileşik ortaya çıkabilir.
- Bu benzer moleküller kendi aralarında birleşip bir kompleks meydana getirirler.

Reaksiyon Hızı

- Reaksiyon hızı, reaksiyona giren maddelerin miktarının zamanla azalması ya da reaksiyon sonunda oluşan ürünlerden herhangi birinin zamanla artması olarak tanımlanmaktadır.
- Diğer bir ifade ile, reaksiyon hızı; reaktan veya ürünlerin herhangi birinin miktarında birim zamanda oluşan değişimdir.



Reaksiyon hızı = $\frac{\text{Harcanan "A" miktarı}}{\text{Zaman aralığı}}$ (Hız, "–")

Reaksiyon hızı = $\frac{\text{Oluşan "C" miktarı}}{\text{Zaman aralığı}}$ (Hız, "+")

Örnek 1 : Mg'un HCl ile reaksiyonundan NK'da (0°C ve 1 atm basınç altında) 448 cm³ H₂ gazı toplanması için 20 s geçmektedir. Bu reaksiyonun hızını, oluşan H₂ gazına göre mol s⁻¹ birimiyle hesaplayınız.



- Reaksiyon hızlarını karşılaştırabilmek için, birim zamanda birim hacimde değişen mol sayısı; yani, konsantrasyon değişimini esas almak gerekmektedir. Bu durumda reaksiyon hızı, birim zamanda madde konsantrasyonundaki değişim olarak tanımlanmaktadır.

$$V = \frac{\text{Madde kons.'daki değişim}}{\text{Zaman aralığı}}$$

Örnek 2 : $2A \rightarrow 2B + C$ reaksiyonu için hız eşitliklerini oluşturunuz.

Çözüm:


A ve B maddeleri için hız eşitlikleri aşağıda verilmiştir.

$$V = \frac{\text{A'nın konsantrasyonundaki azalma}}{\text{Zaman aralığı}} ; (\text{hızın işareti “-”})$$

$$V = \frac{\text{B'nin konsantrasyonundaki artma}}{\text{Zaman aralığı}} ; (\text{hızın işareti “+”})$$

Kimyasal Reaksiyonların Hızlarının Belirlenmesi

- Reaksiyon hızının belirlenmesinde en kolay yol, reaktan ya da ürünlerden bir tanesinin seçilerek belli bir zaman aralığında konsantrasyondaki değişimin belirlenmesidir.
- Bu amaçla, belli zaman aralıklarında örnek alınarak seçilen maddenin konsantrasyonu belirlenmektedir.



■ Reaksiyon hızı =
$$\frac{t_2 \text{ kons.} - t_1 \text{ kons.}}{t_2 - t_1}$$

$$V = \frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$

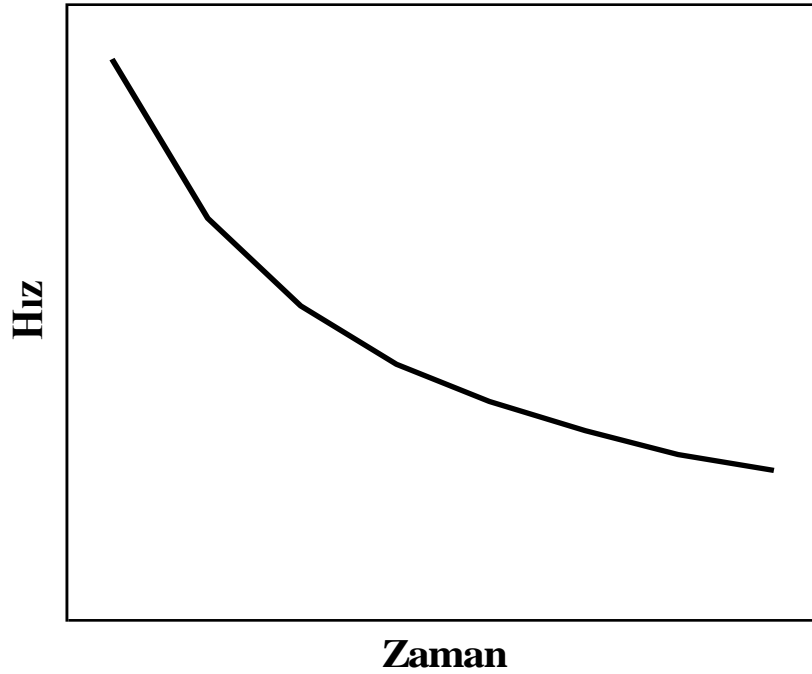
Zaman aralığını seçilmesi

- Zaman aralığı reaksiyonların hızına göre seçilmelidir.
- Hızlı gelişen reaksiyonlarda küçük zaman birimleri,
- Yavaş gelişen reaksiyonlarda ise büyük zaman birimleri seçilmelidir.
- Örneğin, **enzimatik reaksiyonlarda saniye**; antosiyaninlerin parçalanmasında sıcaklığa bağlı olarak dak., h ve hatta gün, **karotenoidlerin parçalanmasında yine sıcaklığa bağlı olarak h, gün ve hatta hafta birimleri seçilmelidir.**

Başlangıçta reaktan konsantrasyonu yüksek olduğu için hız büyük olmaktadır.

Zamanla reaktan konsantrasyonu azalacağından hız gittikçe küçülmektedir.

Hız-zaman grafiği



Gıdalarda gelişen reaksiyonlarda kullanılan konsantrasyon birimleri

- ppm
- mg/100 mL,
- mg/L, mg/kg (ppm)
- $\mu\text{g/L}$, $\mu\text{g/kg}$ (ppb)

Gıdalarda gelişen reaksiyonlarda kullanılan zaman birimleri

- saniye,
- dakika,
- saat ,
- gün

Reaksiyon hızının birimi

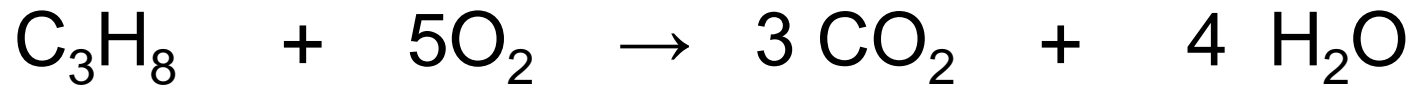
$$\frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{L s}} = \text{mol}/(\text{L s})$$

veya,

$$\frac{\text{mg/L}}{\text{s}} = \frac{\text{mg}}{\text{L s}} = \text{mg}/(\text{L s})$$

Reaksiyon hızı ve reaksiyon katsayıları

Reaksiyon hızı, reaktan ya da ürünlerin herhangi birine göre biliniyorsa, reaksiyonun dengelenmiş denklemindeki katsayılar kullanılarak istenilen reaktan ya da ürün cinsinden kolaylıkla hesaplanabilmektedir.



Bu reaksiyonda belli bir zaman aralığında 1 mol propana karşı 5 mol oksijen reaksiyona girmek zorundadır.

Bu nedenle, bu reaksiyonda oksijen, propana göre 5 kat daha hızlı reaksiyona girmek zorundadır.

Benzer şekilde, propanın reaksiyona girmesine göre, CO_2 3 kat, H_2O ise 4 kat daha hızlı oluşmak zorundadır.

Örnek 3: Belli bir zaman aralığında bütan konsantrasyonu $0.20 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak azalıyorsa, aynı zaman diliminde reaksiyon hızını O_2 , CO_2 ve H_2O 'ya göre ifade ediniz.

Eğer sonuç doğru ise, reaktanların harcanma ya da ürünlerin oluşum hızlarının birbirine oranı ile bunların dengelenmiş reaksiyon denklemindeki katsayılarının birbirine oranı aynı olmak zorundadır.

Reaksiyon hızının zamana bağlı olarak değişimi

Herhangi bir kimyasal reaksiyonun hızı, reaksiyon süresince reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir.

Örnek 5 : Hidrojen iyodürün (HI) 508°C'deki parçalanma reaksiyonuna ilişkin veriler çizelgede verilmiştir. Bu verileri aritmetik skalalı grafiğe aktararak, 100'üncü s'deki reaksiyon hızını HI'e göre hesaplayınız.



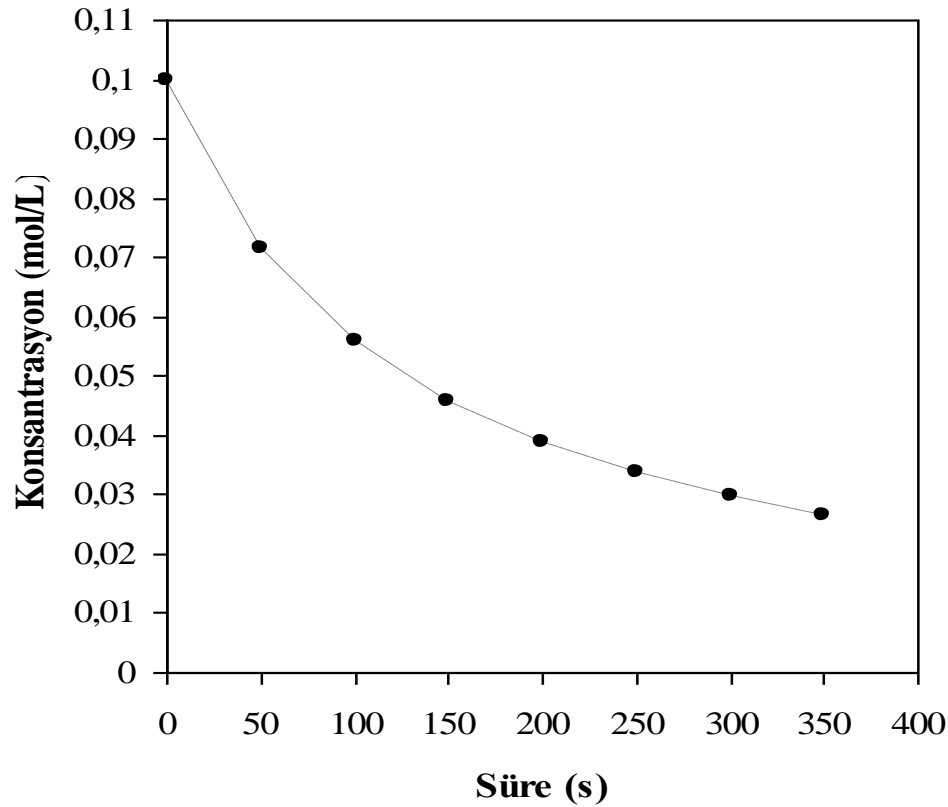
Çizelge 508°C'de HI'nın parçalanma reaksiyonuna ilişkin veriler

Süre (s)	Konsantrasyon (mol L ⁻¹)
0	0.1000
50	0.0716
100	0.0558
150	0.0457
200	0.0387
250	0.0336
300	0.0296
350	0.0265

Çözüm:

Bu veriler aritmetik skalalı bir grafiğe aktarılır.

508°C'de HI'nın parçalanmasının zamana göre değişimi

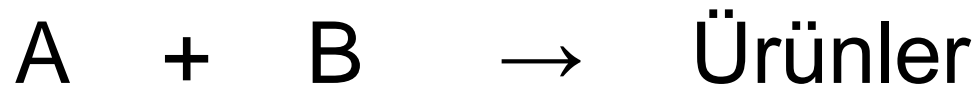


- Şekil incelendiğinde, HI kons'unun ilk 50 s'de hızlı bir şekilde azaldığı, yani reaksiyon hızının yüksek olduğu görülmektedir.
- Buna karşın, 300–350 s'ler arasında HI kons'daki değişim son derece azdır. Bu da, zamanla HI'nın parçalanma hızının yavaşladığını göstermektedir.
- Kurvenin dikliği reaksiyon hızını yansıtmaktadır ve kurvenin dikliği arttıkça reaksiyon hızı da artmaktadır.

- Reaksiyon hızı, herhangi bir zaman dilimi için kurveye çizilecek teğetin eğiminden hesaplanabilir.
- Eğim; konsantrasyondaki değişimin zamandaki değişime oranıdır.
- 100'üncü saniyedeki HI'nın parçalanma hızı, 100'üncü saniyeden eğriye çizilen dikmenin kesişme noktasından çizilen teğetin eğiminden hesaplanır.

Konsantrasyon ve hız arasındaki ilişki

Kimyasal bir reaksiyonun hızı, aşağıda verilen bağıntıya göre hesaplanmaktadır:



$$\text{Hız} \propto [A]^m [B]^n$$

- Tek fazda (yani sıvı veya gaz fazında) gerçekleşen homojen reaksiyonlarda hız, çözültide bulunan reaktanların konsantrasyonu ile orantılıdır.
- Reaktan konsantrasyonlarının üstleri (eksponentleri), deneysel olarak bulunmak zorundadır.

Hız yasası

- Bağlıntıdaki orantı yerine, eşitlik işareti koymak için orantı sabiti eklenir ve bu sayede bağıntı, bir eşitlik olarak ifade edilebilmektedir.

$$\text{Hız} = k [A]^m [B]^n$$

- Reaksiyon hızını tanımlayan bu tip eşitliklere “hız yasası” veya “hız eşitliği” denilmektedir.
- Tırnak içindeki değer, bir reaktanın 1 L’indeki mol sayısı olarak konsantrasyonu ifade etmektedir.
- Orantı sabiti “k” ya “özel hız sabiti” denilmektedir.
- **“k” değeri sadece sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir.**

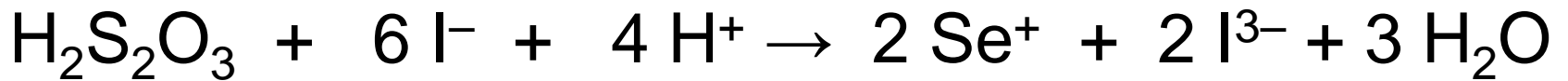
- Hız eşitliğindeki her bir reaktanın üstü (eksponenti), o reaktana göre “reaksiyon derecesi” (order of the reaction) olarak ifade edilir.
- Örneğin, azot pentaoksidin (N_2O_5), azot dioksit ve oksijene parçalanma reaksiyonuna ilişkin hız denklemi aşağıda verilmiştir.



$$\text{Hız} = k [\text{N}_2\text{O}_5]^1$$

- Bu reaksiyonda N_2O_5 'in ekponenti 1'dir ve bu nedenle de bu reaksiyon “birinci dereceden” bir reaksiyondur.
- Reaksiyon derecesini hesaplamanın en önemli nedeni, aynı reaksiyon derecesine sahip reaksiyonlara aynı matematiksel işlemlerin uygulanmasıdır.

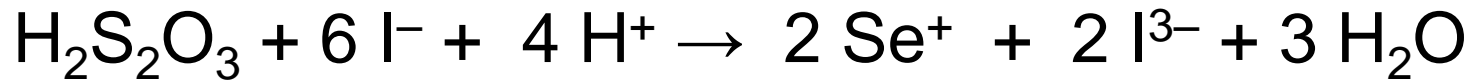
- Hız eşitliği aşağıda verilen reaksiyon için de oluşturulmuştur.



$$\text{Hız} = k [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]^1 [\text{I}^-]^3 [\text{H}^+]^2$$

- Bu reaksiyonda, reaksiyon derecesi $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'e göre 1.; I^- 'a göre 3. ve H^+ 'e göre ise, 2. derecedendir.
- Tüm reaksiyonun derecesi (overall order of a reaction) ise; hız yasasındaki tüm ekponentlerin toplamına eşittir (**bu reaksiyondaki reaktanların parçalanmasına göre 6'dır**).

Örnek 6 : Aşağıda verilen reaksiyonun hızını hesaplayınız.



Veriler:

- Deneysel olarak hesaplanan reaktanların eksponentleri aşağıda verilmiştir.

$$[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 1$$

$$[\text{I}^-] = 3$$

$$[\text{H}^+] = 2$$

- Bu reaksiyona ilişkin k değeri 0°C 'de $k = 5.0 \times 10^5 \text{ L}^5 \text{ mol}^{-5} \text{ s}^{-1}$ 'dir. k değeri verilirken, mutlaka hangi sıcaklıkta elde edildiği de verilmelidir. Çünkü k değeri, sıcaklıkla değişmektedir.

- 0°C 'de reaktanların konsantrasyonları ise, aşağıda verilmiştir.

$$[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{I}^-] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Çözüm :

- Bu reaksiyona ilişkin hız denklemi, eksponentler göz önüne alınarak aşağıda verildiği şekilde oluşturulur ve veriler yerine konularak reaksiyon hızı hesaplanır.

$$\text{Hız} = k [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]^1 [\text{I}^-]^3 [\text{H}^+]^2$$

Konsantrasyon ve zaman arasındaki ilişki

- Hız yasası, reaksiyon hızının reaktanların konsantrasyonları ile nasıl değiştiğini göstermektedir.
- Ancak, reaksiyonun hızı dışında herhangi bir anda reaktanların ya da ürünlerin konsantrasyonunun belirlenmesi gerekebilir.

- Konsantrasyon ve zaman arasındaki ilişki, matematiksel yöntemle “hız yasası denklemi”nden türetilebilmektedir.
- Bu amaçla aşağıda verilen diferansiyel eşitlik kullanılır.

$$- \frac{dA}{dt} = k [A]^n$$

- “–” işaret, A' nın kons'unun zamana göre azaldığını göstermektedir.

Burada:

dA

— : A'nın t 'ye göre türevidir. Küçük zaman aralıklarında A'nın kons'unun zamana karşı değişimini ifade etmekte,

k : reaksiyon hız sabiti,

$[A]$: t zamanında ortamda bulunan A'nın konsantrasyonu,

n : reaksiyon derecesi.