


Hız Yasasındaki Üslerin (Eksponentlerin) Belirlenmesi


- Hız yasasındaki reaktan veya ürünlerin konsantrasyonlarının üsleri (eksponentleri), deneysel olarak belirlenmek zorundadır.
- Genellikle yapılan bir hata, söz konusu reaksiyonun dengelenmiş denklemindeki katsayıların, hız denkleminde eksponent olarak yer aldığı şeklindeki düşüncedir.

- 
- Reaktanların eksponentlerini belirlemek için, deneyde her şey sabit tutulurken, reaktanlardan birinin konsantrasyonu sistematik olarak artırılır.
 - Bu sırada, reaktanlardan bir diğerinin azalışı veya artışı saptanıp kaydedilir.

- Reaksiyon hızı için genel denklem ise, aşağıda verilen eşitlikle gösterilebilir.

$$\text{Hız} = k [A]^n \times [B]^m \times \dots$$

- Burada (n), A'nın o reaksiyona özgü kuvveti, (m) ise, B'nin o reaksiyona özgü kuvvetidir.

- 
- (n) ve (m) eksponentleri, 1'den küçük bir kesir, hatta negatif olabilir.
 - Negatif eksponentler, ters orantıyı tanımlar.

- **Örnek 7** : Hidrojen ve azot oksit arasında 800°C 'de yapılmış tipik bir deney sonucu Tablo 3'de gösterilmiştir. Bu reaksiyona ilişkin hız denklemini oluşturup, reaktanların eksponentlerini bulunuz.

Bu reaksiyonda, konsantrasyondaki değişim, gaz karışımının basıncındaki değişimle ifade edilmiştir. Reaksiyon ilerledikçe NO ve H_2 'den oluşan bu gaz karışımının basıncındaki değişimin izlenmesiyle, bu reaksiyon kinetiği incelenebilmektedir.

Tablo 3 Askorbik asit kons.'u ile absorbands farkı arasındaki ilişki

Deney No	Başlangıç molar kons. x 10 ³		Baş. hızı (torr dak ⁻¹)
	[NO]	[H ₂]	
I	6.00	1.00	20
II	6.00	2.00	40
III	6.00	3.00	60
IV	1.00	6.00	3
V	2.00	6.00	12
VI	3.00	6.00	27

- "Başlangıç molar konsantrasyon $\times 10^3$ " ifadesi tabloya konan değer, gerçek molar konsantrasyonunun 10^3 ile çarpılmasıyla elde edilen değer demektir.
- Buna göre deney I'de NO'nun konsantrasyonu 6.00×10^{-3} M ve H₂'nin konsantrasyonu ise, 1.00×10^{-3} M'dir.

Çözüm

- Reaksiyon süresince, reaktanlar devamlı kullanıldığından kons'ları ve buna bağlı olarak reaksiyon hızı düzenli bir şekilde değişmektedir.
- Tabloda verilen kons. ve hızlar, kons'da çok az değişimin olduğu reaksiyonun hemen başlangıcına ait değerlerdir.

- İlk üç deneyde, başlangıç NO kons'u sabit, H₂ kons'u ise her defa farklı olarak artırılmıştır.
- Son üç deneyde ise, başlangıç H₂ kons'u aynı, NO kons'u ise farklı tutulmuştur.

- I. ve II. deney verileri NO kons'u sabit tutulurken, H_2 kons'u ikiye katlanarak artırılmış, bunun sonucunda reaksiyon hızı ikiye katlanmıştır.
- I. ve III. deney sonuçları, H_2 kons'unun 3 misli artışıyla, reaksiyon hızının 3 misli arttığını göstermektedir.
- Bu sonuçlara göre, reaksiyon hızının H_2 kons'u ile doğru orantılı olduğu anlaşılmaktadır.

- IV ve V nolu deney sonuçları ise, H_2 'in başlangıç kons'u sabit tutulurken, NO kons'unun 2 misli artırılması ile reaksiyon hızının 4 misli arttığını;
- Aynı şekilde, IV ve VI nolu deney sonuçları NO kons.'u 3 misli artırılırken reaksiyonun 9 misli yükseldiğini göstermektedir.
- Buna göre, reaksiyon hızının NO kons.'unun karesiyle orantılı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

■ Sayısal olarak reaksiyon hızının “[H₂] x [NO]²” değeriyle orantılı olduğu şeklinde ifade edilebilir. Bu reaksiyona ilişkin hız denklemini aşağıda verildiği şekilde ifade edilebilir.

■ Reaksiyon hızı = $k [H_2] \times [NO]^2$

- **“Örnek 8 :** A ve B reaktanları arasındaki reaksiyona ilişkin konsantrasyon-hız verileri Tablo 3.3’de verilmiştir. Bu reaksiyona ilişkin hız denklemini oluşturup, reaktanların eksponentlerini bulunuz. Ayrıca, bu reaksiyona ilişkin “k” hız sabitini de hesaplayınız.

Tablo 3.3 A ve B arasındaki reaksiyona ilişkin kons. verileri

Deney No	Başlangıç molar kons. (mol L ⁻¹)		Başlangıç ürün ol. hızı
	[A]	[B]	(mol L ⁻¹ s ⁻¹)
I	0.10	0.10	0.20
II	0.20	0.10	0.40
III	0.30	0.10	0.60
IV	0.30	0.20	2.40
V	0.30	0.30	5.40

Çözüm:

- İlk üç deneyde, başlangıç B kons'u sabit, A kons'u ise her defa 0.10 birim olarak artırılmıştır. Son üç deneyde ise, başlangıç H_2 kons'u aynı, NO kons.'u ise farklı tutulmuştur.
- I. ve II. deney verileri B kons.'u sabit tutulurken, A kons.'u ikiye katlanarak artırılmış, bunun sonucunda reaksiyon hızı ikiye katlanmıştır.
- I. ve III. deney sonuçları, A kons.unun 3 misli artışıyla, reaksiyon hızının 3 misli arttığını göstermektedir. Bu sonuçlara göre, reaksiyon hızının A kons.'u ile doğru orantılı olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre A'nın eksponenti 1 olmalıdır.

- Buna karşın, III, IV ve V nolu deney sonuçları ise, A'nın başlangıç kons.'u sabit tutulurken, B'nin kons.'u önce 2 katına, daha sonra da 3 katına çıkmaktadır.
- Reaksiyon hız değerlerinden de anlaşılacağı üzere, B'nin kons.'unun reaksiyon hızı üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır.
- B'nin kons.'u 2 misli artırıldığında, reaksiyon hızı 4 misli; B'nin kons.'u 3 kat artırıldığında ise, reaksiyon hızı 9 misli artmaktadır.
- Buna göre, B'nin kons.'unun reaksiyon hızını bu şekilde etkilemesi ancak eksponentinin 2 olması ile mümkündür.

- Sayısal olarak reaksiyon hızının $[A]^1$ x $[B]^2$ değeriyle orantılı olduğu şeklinde ifade edilebilir.

$$\text{Reaksiyon hızı} = k [A]^1 \times [B]^2$$

- “k” değerini hesaplamak için, Tablo 3.3’de verilen herhangi bir konsantrasyon-hız verisini, yukarıda oluşturulan hız denkleminde yerine koymak yeterlidir.

$$2.40 \frac{\text{mol}}{\text{L s}} = k \frac{0.30 \text{ mol}}{\text{L}} \left(\frac{0.20 \text{ mol}}{\text{L}} \right)^2$$

$$k = 200 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Reaksiyon Derecesi

- Gıdalarda gelişen reaksiyonları izlenerek, kalitedeki değişmelerin incelenmesinde en uygun yöntem, elde edilen deneysel verilerin uygun bir matematiksel modelle tanımlanmasıdır.
- Bu amaçla, elde edilen deneysel veriler bir “reaksiyon derecesine” (reaction order) uydurulup yorumlanmaktadır.
- “Reaksiyon derecesi” kavramı deneysel verilerin değerlendirilmesine yarayan matematiksel bir kavramdır. Reaksiyonun gerçekleşme mekanizması hakkında herhangi bir bilgi vermemektedir.

- Farklı reaksiyon derecelerini tanımlayan çeşitli matematiksel modellerin tümünün temelini “genel hız yasası” oluşturmaktadır.
- Bu yasaya göre, bir reaksiyon sonucu ortamdaki bir bileşiğin miktarının azalması; veya artışı aşağıdaki eşitliklerle tanımlanmaktadır.

azalma (kayıp) :

$$V = - \frac{d C}{d t} = k_n C^n$$

artma (oluşma) :

$$V = + \frac{d C}{d t} = k_n C^n$$

Burada:

dC/dt : Birim zamanda konsantrasyondaki azalma (veya artma) ya da “konsantrasyonun zamana göre değişim hızı”,

C : Parçalanan (kaybolan) veya oluşan bileşiğin konsantrasyonu,

V : Söz konusu bileşiğin parçalanma veya oluşum reak'unun hızı,

k : Reaksiyonun hız sabiti,

n : Reaksiyon derecesi (diğer ifadeyle “ reaksiyon mertebesi”)

Konsantrasyon birimi

- Bileşikse; g/L, mg/100 g, mmol/L
- Mikroorganizmaların ölümü veya çoğalması ise; “..... adet spor/mL” veya “..... adet hücre/g”

- Gıdaların gerek işlenmesi gerekse depolanması süresince kalitesinde oluşan bir olumsuzluğu incelemek ve yorumlayabilmek için, öncelikle söz konusu reaksiyonun “derecesini” saptamak gerekmektedir.
- Böylece o reaksiyonu tanımlamaya uygun matematiksel modelin oluşturulması gerçekleştirilebilmektedir.

- Reaksiyonların dereceleri sıfırdan başlayarak (n)'e kadar değişebilmektedir.
- Bununla birlikte, gıdalarda oluşan reaksiyonların derecesi çok sınırlı sayıdadır. **Nitekim gıdalarda kalite kaybına neden olan reaksiyonların çok az bir kısmı sıfırinci, çoğunluğu ise, birinci derece kinetik modele uymaktadır.**
- Gıdalarda sadece çok sınırlı sayıda ikinci derece reaksiyondan bahsedilmektedir.

- Diğer taraftan bazı parçalanma reaksiyonlarının derecesi tam sayı değil, kesirli olabilmektedir.
- Örneğin, ısıtma işlemi sırasında bezelyelerin renginin bozulmasına neden olan olayda reaksiyon derecesi $n=1.31$ olarak saptandığı belirtilmektedir.

Sıfıncı Derece ($n = 0$) Reaksiyonlar

- Eğer ($A \rightarrow B$) reaksiyonunun hızı, reaksiyona giren ya da oluşan ürünlerden birisinin konsantrasyonunun sıfıncı kuvvetine bağlı ise, bu tip reaksiyonlara “sıfıncı dereceden reaksiyon” denilmektedir.

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 [C]^0 \Rightarrow [C]^0 = 1 \Rightarrow -\frac{dC}{dt} = k_0$$

$$\int_{C_0}^C dC = -k_0 \int_{t_0}^t dt \quad t_0 = 0 \text{ ise,}$$

$$C = -k_0 t + C_0$$

$$C = -k_0 t + C_0 \quad (\text{parçalanma})$$

$$C = k_0 t + C_0 \quad (\text{oluşum})$$

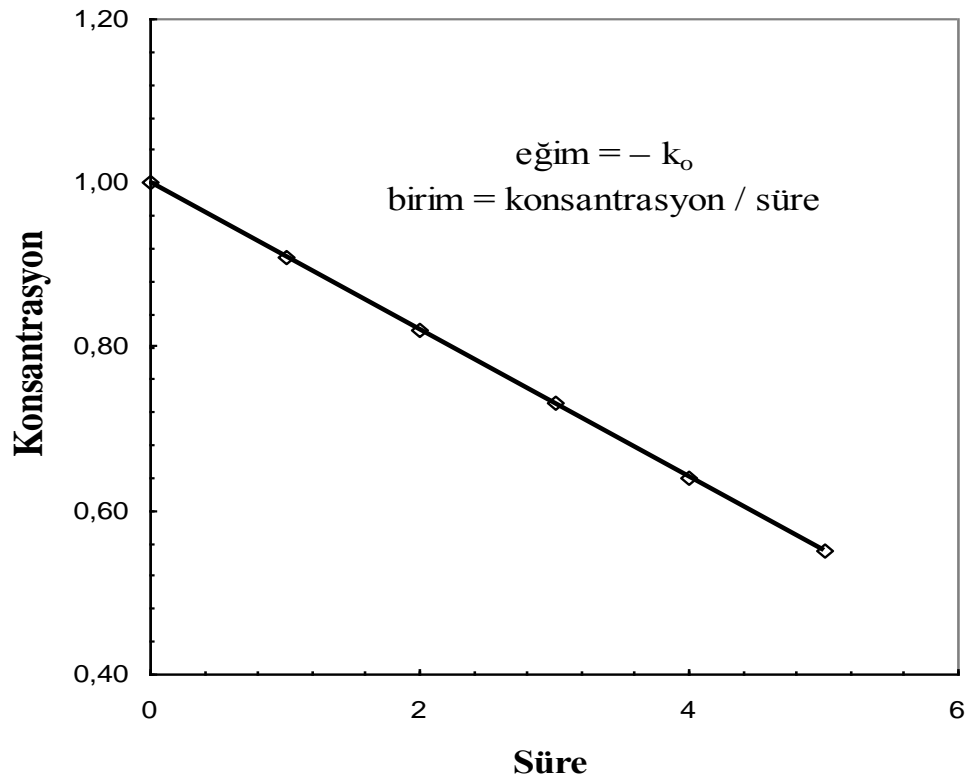
C : Reaktanın (t) süre sonundaki kons.,

C_0 : Reaktanın başlangıç ($t=0$) kons.,

k_0 : Sıfıncı derece reaksiyon hız sabiti,
{(konsantrasyon) (süre)⁻¹}

t : süre.

Sıfırncı derece reaksiyona ilişkin eğrinin linear koordinat sisteminde gösterilişi



- Sıfırıncı derece reaksiyonların hızı, reaktan konsantrasyonuna bağlı değildir.
- Bu tip reaksiyonlarda, birim zamanda **hep aynı** yani **eşit miktarda** madde parçalanmakta ya da oluşmaktadır.

- **Sıfırinci derece reaksiyonlarda, oluşan ürün miktarı, reaktan miktarına göre çok küçüktür. Yani, reaktan kons., oluşan ürün kons.'una göre o kadar büyüktür ki, reaktan kons.'unun değişmeden kaldığı varsayılır.**
- **Buna bağlı olarak sıfırinci derece reaksiyonlarda; reaksiyon hızının, reaktan kons.'undan bağımsız olduğu sonucuna ulaşılır.**

- **Örneğin**, portakal suyunda 95°C'de ısıtma sırasında askorbik asidin parçalanmasına ilişkin reaksiyon hız sabiti $-0.76 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ olarak saptanmışsa;
- öncelikle reaksiyon hız sabitinin biriminden yola çıkılarak portakal suyunda 95°C'de ısıtma süresince askorbik asidin parçalanma reaksiyonunun sıfıncı dereceye göre gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır.
- Hız sabiti yorumlandığında, 95°C'de portakal suyunun 1 L'sinde bulunan askorbik asitten her h'te eşit olarak 0.76 mg kayıp gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

- Askorbik asit konsantrasyonu ne olursa olsun, parçalanma hızı sabittir ve reaksiyon süresince portakal suyundan birim zamanda (h) **hep aynı miktarda** askorbik asit uzaklaşmaktadır.
- Yeterli süre geçince de askorbik asidin tamamen parçalanıp konsantrasyonunun sıfıra eriştiği sonucuna varılmaktadır.

Hidroksimetilfurfural (HMF)

- Esmerleşme reaksiyonlarında oluşan bir ara üründür.
- Renksiz olup, esmerleşme reak.'larının ileriki aşamalarında polimerize olarak, esmer renkli pigmentlerin oluşumuna neden olması nedeniyle önemli bir bileşiktir.
- Gıda ürünlerinde önem taşımakta olup, gerek ısıtma işlemi gerekse depolama koşulları hakkında bilgi verir.

Örnek 9

Yapılan bir çalışmada, başlangıç HMF konsantrasyonu 0.6 mg/100 g olan şeftali reçeli, 30°C'de depolanmış ve depolanma süresince ürünlerdeki HMF oluşumu izlenmiştir. Depolanma süresince HMF oluşumuna ilişkin reaksiyon hız sabiti 2.928 mg/(100 g ay) saptandığına göre, 30°C'de 5 günlük depolama sonunda ürünlerdeki HMF düzeyini belirleyiniz.

Çözüm

- Reaksiyon hız sabitlerinin birimi “ $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1} \text{ ay}^{-1}$ ” şeklinde olduğundan, şeftali reçelinde HMF oluşumunun sıfırinci derece kinetik modele uyduğu anlaşılmaktadır.
- Sıfırinci derece reaksiyonlarda, birim zamanda **hep aynı miktarda** madde parçalanmakta ya da oluşmaktadır. Bu durumda, şeftali reçelinin 100 gramında her ay eşit olarak 2.928 mg HMF oluştuğu anlaşılmaktadır.

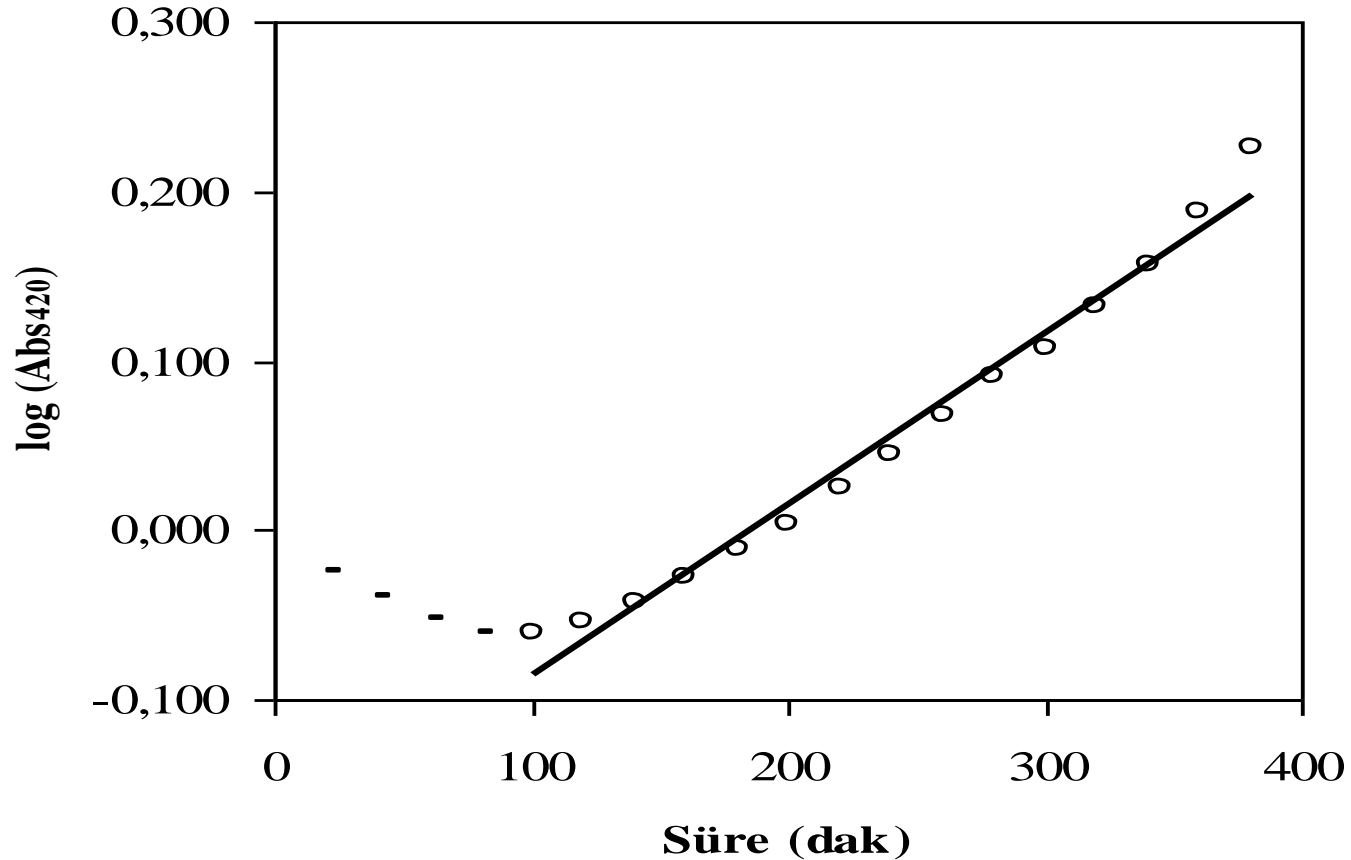
Maillard reaksiyonu

- Sıfıncı derece reaksiyonun tipik örneği olarak, gıdalarda Maillard reaksiyonu sonucu meydana gelen esmer renk oluşumu gösterilmektedir.
- Maillard reaksiyonu kinetiği, literatürde çoğu kez farklı kinetik hesaplamalar ile açıklanmaya çalışılmıştır.

- “Buna karşın, oldukça stabil olan, Maillard reaksiyon ürünlerinin oluşum kinetiği ise, çoğunlukla sıfırıncı derece kinetik modelle açıklanmaktadır.
- Maillard reaksiyonunun belirleyicisi olarak kullanılan **HMF oluşumunun (ara ürün)** kinetiği sıklıkla çalışılmış ve genellikle sıfırıncı derece kinetikle açıklanmıştır.

- Renk oluşumu, genellikle belli bir lag (gecikme) periyodunu takiben, sıfırinci derece kinetik modele uygun olarak gelişmektedir.
- Gecikme periyodu, melanoidinlerin son ürün olmaları nedeniyle, oluşmalarının zaman almasından kaynaklanmaktadır.
- Bu periyodun uzunluğu deneysel koşullara, özellikle uygulanan sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Kan portakalı suyunun 90°C'de ısıtılması sırasında Abs₄₂₀ değerinin değişimi



- Şekil'de, kan portakalı suyunun 90°C'de ısıtılması sırasında 420 nm'de absorbanans değerlerinin ölçümü ile izlenen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu gösterilmiştir.
- Ancak, söz konusu örnekte esmerleşme reaksiyonunun, bir lag (gecikme) periyodunu takiben, birinci derece kinetik modele uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır (Kırca 2001).

Örnek 10: Peynir altı suyu tozunun, 35°C'de depolanması süresince optik yoğunluk (absorbans) değerleri belirlenerek enzimatik olmayan esmerleşme düzeyi incelenmiştir. Depolama boyunca elde edilen veriler Tablo'da verilmiştir. Buna göre,

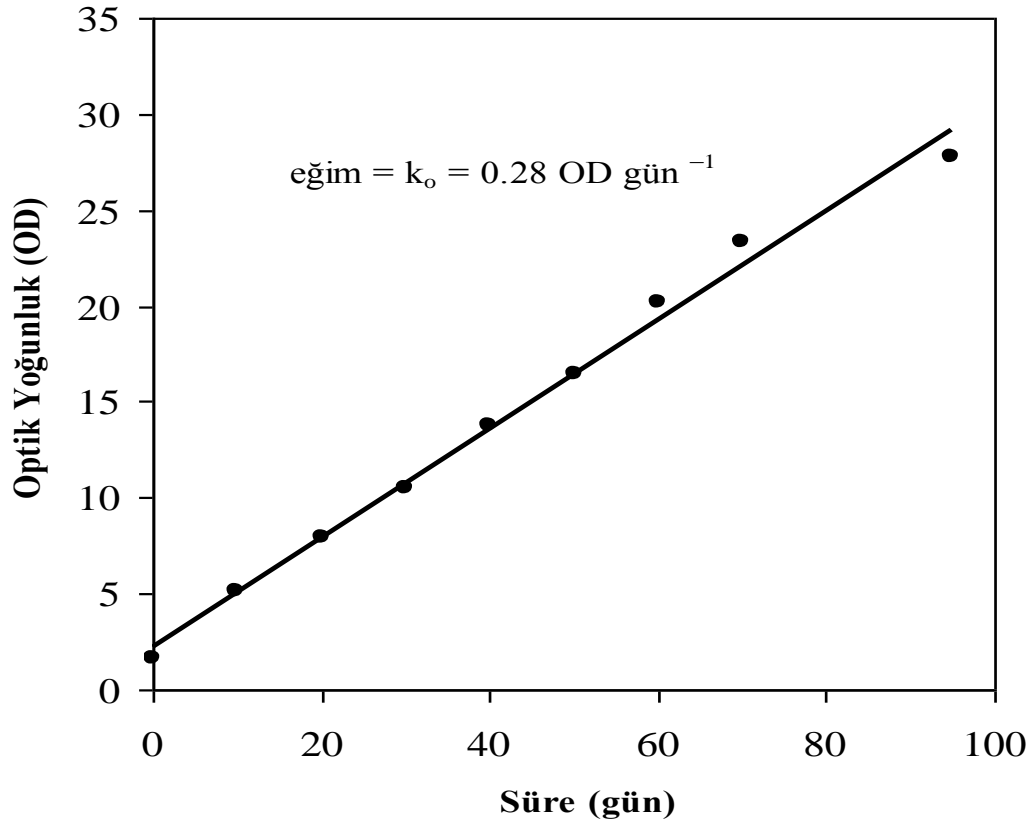
a) Peynir altı suyu tozunda esmerleşmenin hangi kinetik modele uyduğunu,

b) Esmerleşme reaksiyonun hız sabitini belirleyiniz.

Peynir altı suyu tozunun 35°C'de depolanması süresince oluşan esmerleşmeye ilişkin veriler

Süre (gün)	Optik Yoğunluk
0	1.65
10	5.10
20	7.90
30	10.55
40	13.75
50	16.40
60	20.15
70	23.30
95	27.75

Peynir altı suyu tozunun 35°C'de depolanması süresince oluşan esmerleşmedeki değişim



Tablo 3.5 Peynir altı suyu tozunda depolanma boyunca enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonuna ilişkin deneysel verilerin en küçük kareler metoduyla regresyon analizi

X (süre)	Y (OD)	X^2	Y^2	XY
0	1.65	0	2.723	0
10	5.10	100	26.010	51
$\Sigma X =$ 375	$\Sigma Y =$ 126.55	$\Sigma X^2 =$ 23025	$\Sigma Y^2 =$ 2379.45	$\Sigma XY =$ 7371.8