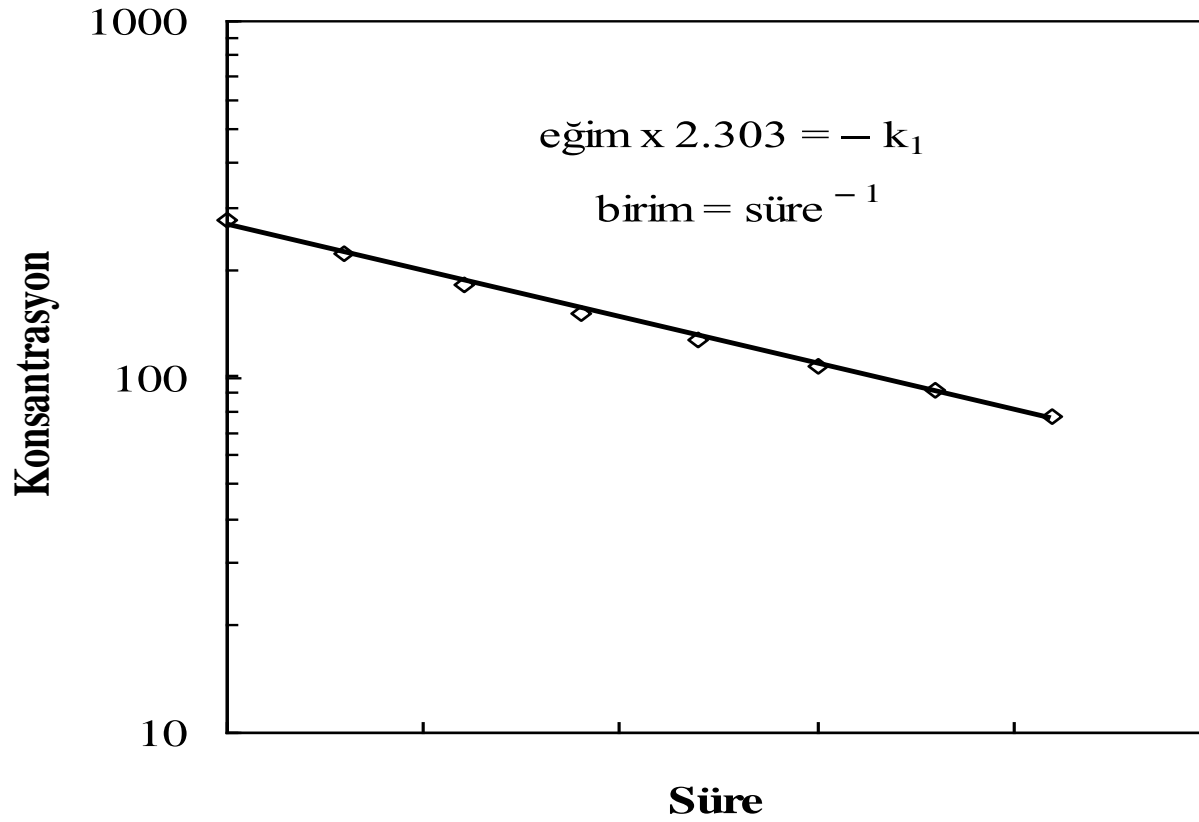


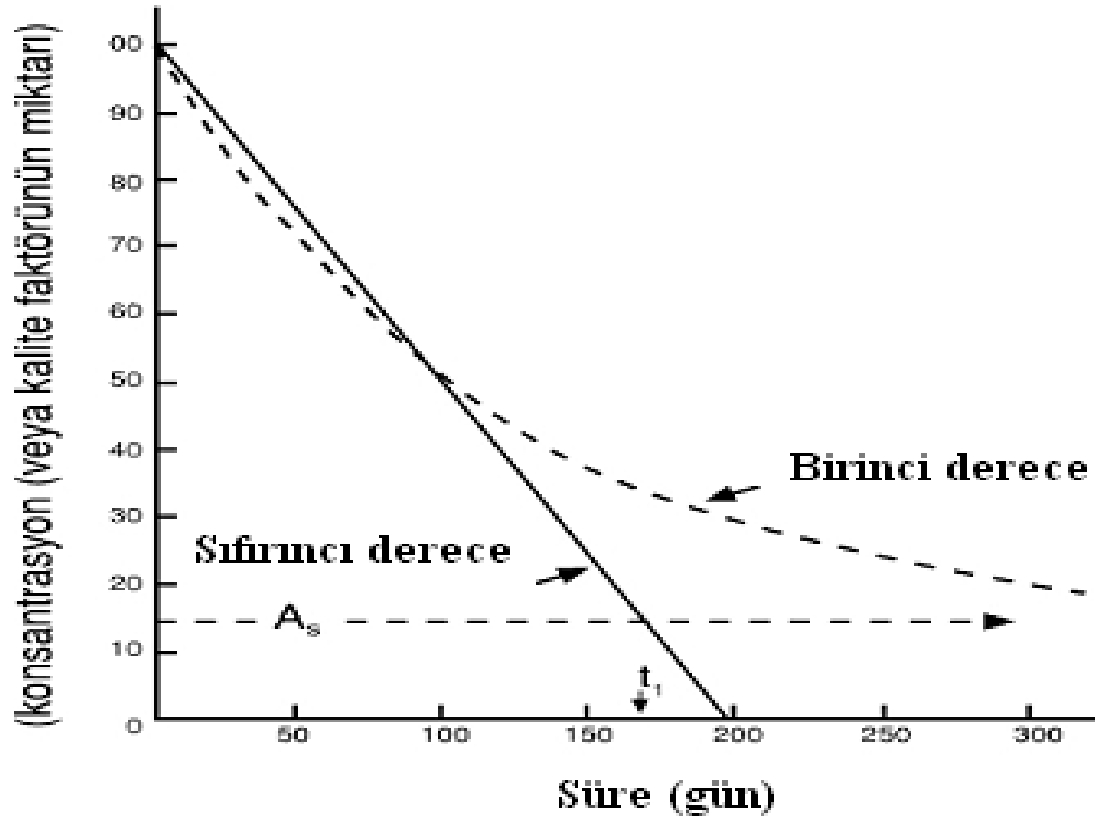
Birinci derece ($n=1$) reaksiyonlar

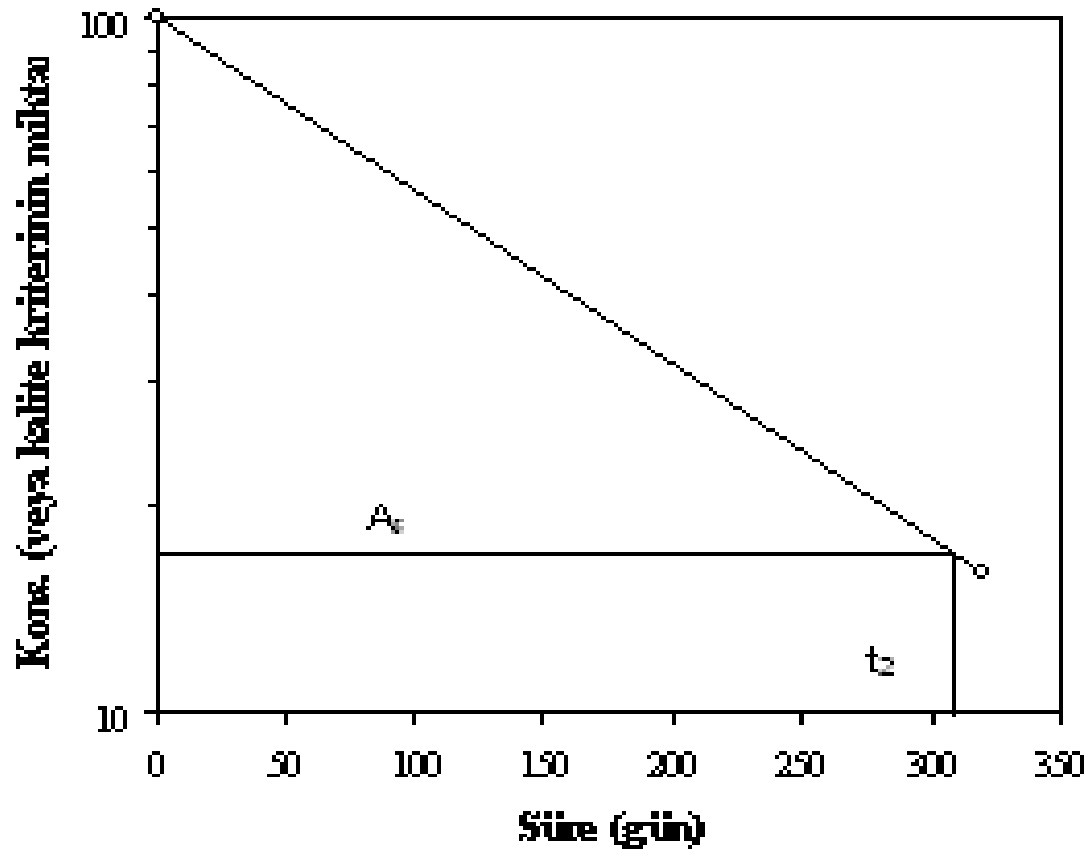
- Eğer ($A \rightarrow B$) reaksiyonunun hızı, reaksiyona giren ya da oluşan ürünlerden birisinin konsantrasyonunun **birinci** kuvvetine bağlı ise, bu tip reaksiyonlara “birinci dereceden reaksiyon” denilmektedir.

Birinci derece ($n=1$) reaksiyonlar

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







- Birçok araştırıcının, bu tür regresyon analizinden yararlanarak, inceledikleri reaksiyonun sıfırncı dereceye mi? yoksa birinci dereceye mi? uyduğuna karar verdikleri görölmektedir.
- Bařka bir ifadeyle, elde edilmiş veriler, önce hem sıfırncı hem de birinci derece kinetik modele göre değerlendirilmekte ve sonra bunlardan hangisinde R^2 , 1'e daha yakınsa, reaksiyonun o dereceye uyduğu sonucuna varılmaktadır.

Sıfırıncı derece reaksiyonların özelliği

- Sıfırıncı derece reaksiyonların hızı, reaktan konsantrasyonuna bağlı değildir.
- **Örnek:** vücuttan etil alkolün uzaklaştırılması

Kandaki etil alkol konsantrasyonuna bağlı olmaksızın, vücuttan birim zamanda hep **aynı miktarda** etil alkol uzaklaşmaktadır.

Birinci derece reaksiyonların özelliği

- Birinci derece reaksiyonlarda ise, birim zamanda hep **aynı oranda** madde uzaklaşmaktadır. Yani, herhangi bir Δt anında mevcut reaktanın belli bir oranının (**miktarının** değil) kaybı için gerekli süre, reaksiyon boyunca aynıdır.
- Birinci derece reaksiyonlarda hız, reaktan konsantrasyonu ile orantılı olarak değişmektedir.

Birinci derece reaksiyon örneđi

- vişne suyu antosiyaninlerinin 9.3 mmol L^{-1} H_2O_2 bulunan ortamda 20°C 'de, $k_1 = -0.00286 \text{ dak}^{-1}$ hız sabitesiyle parçalandığı saptanmıştır.
- Bunun anlamı; belirtilen koşullarda vişne antosiyaninlerinin her dakika, bir önceki dakikadan geri kalmış olan miktarının %0.286'sinin parçalanmakta olduğudur.
- Örneğin, ortamda 100 mg/L antosiyanin varsa, 1 dakikada: $100 \times 0.00286 = 0.286 \text{ mg}$ antosiyanin parçalanmakta, geriye $100 - 0.286 = 99.714 \text{ mg/L}$ antosiyanin kalmakta, bunu izleyen ikinci dakikada ise $99.714 \times 0.00286 = 0.2852 \text{ mg}$ antosiyanin parçalanmaktadır.

Örnek 13 : Kara havuç ve kan portakalı sularının 80°C 'de ısıtılması süresince antosiyaninlerin parçalanmasına ilişkin reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0.069 ve 0.1932 h^{-1} olarak saptanmıştır. Buna göre,

- Kara havuç ve kan portakalı suyundaki antosiyaninlerin ısı stabilitelerini kıyaslayınız.
- Her iki meyve suyunda da başlangıçta 100 mg/L antosiyanin varsa, 80°C 'de 2 h ısıtma sonunda meyve suyunda kalan antosiyanin miktarlarını hesaplayınız.

Örnek 14 : Aşağıda verilen hız sabitlerini yorumlayınız.

- $k_{95^{\circ}\text{C}} = -0.76 \text{ mg L}^{-1} \text{ dak}^{-1}$ (portakal suyunda askorbik asidin parçalanması)
- $k_{40^{\circ}\text{C}} = -2.3 \text{ dak}^{-1}$ (nar suyunda, 0.5 ppm H_2O_2 eşliğinde antosiyaninlerin parçalanması)

Örnek 15 : Başlangıç konsantrasyonu 100 mg L^{-1} olan bir bileşik için verilen hız sabitlerini ($k = -20 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ve $k = -0.2 \text{ h}^{-1}$) göz önüne alarak, 5 saat sonunda bu bileşiğin ne kadarının parçalanmadan kaldığını hesaplayınız

Örnek 16 : Sakaroz (pancar şekeri, çay şekeri), asit veya enzim etkisiyle hidrolitik olarak parçalanmakta ve sonuçta eşit sayıda glukoz ve fruktoz molekülleri oluşmaktadır. Sakarozun bu şekilde glukoz ve fruktoza parçalanma olayına “inversiyon” ve oluşan glukoz ve fruktoz karışımına da “invert şeker” denmektedir. Bu reaksiyonun 35°C 'deki hız sabiti, hidrojen iyon konsantrasyonu 0.1 M iken $6.2 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ 'dir. Başlangıç sakaroz konsantrasyonu 0.4 M olduğuna göre,

- 2 saat sonundaki sakaroz konsantrasyonunu,
- Sakaroz konsantrasyonunun 0.3 M 'a düşmesi için geçen süreyi dakika olarak hesaplayınız.

Gıdalarda meydana gelen birinci derece reaksiyonlar

- Vitamin kayıpları,
- Pigmentlerin parçalanması,
- Mikroorganizmaların ölümü ve çoğalması

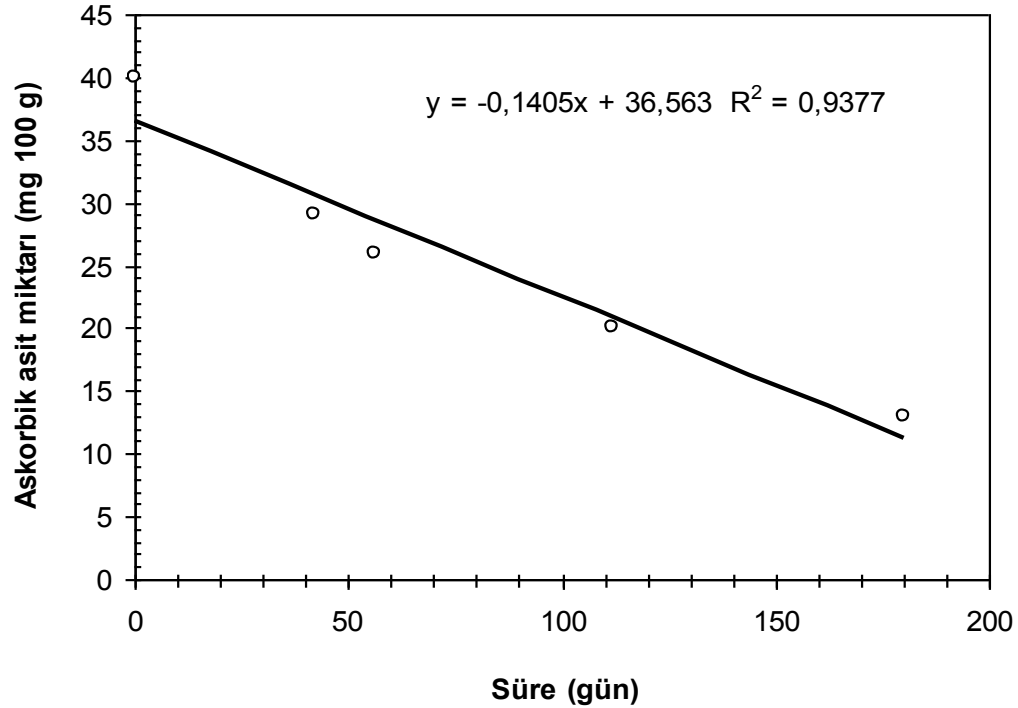
Örnek 17 : -6.7°C (20°F) sıcaklıkta 180 gün süreyle depolanan dondurulmuş ıspanaklarda, askorbik asidin depolanma stabilitesi incelenmiştir. ıspanakların -6.7°C 'de depolanması süresince, farklı depolama sürelerinde saptanmış askorbik asit miktarları Tablo 3.11'de verilmiştir. Bu verilere göre;

- Dondurulmuş ıspanaklarda askorbik asit parçalanmasının hangi kinetik modele uyduğunu,
- Bu reaksiyonun hız sabitini belirleyiniz.

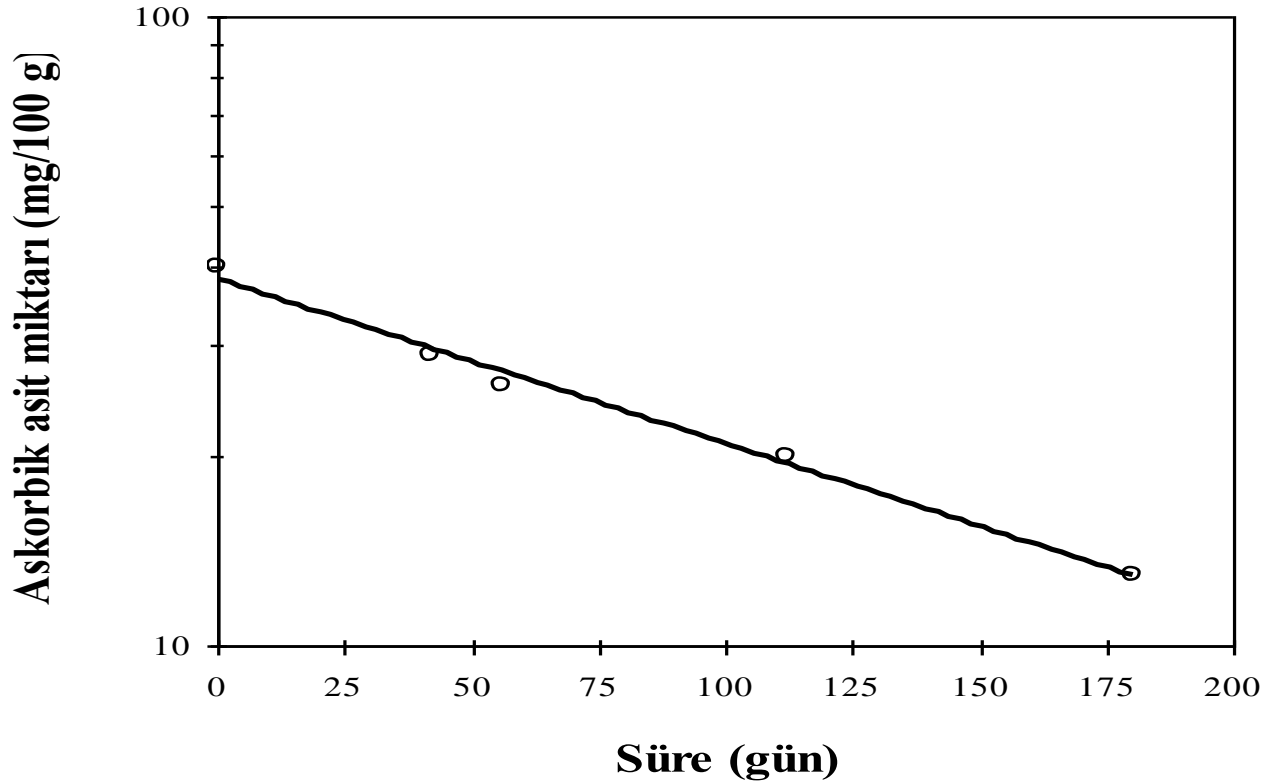
a) Reaksiyon derecesi (n):

- Veriler linear bir koordinat sistemine aktarılır ve oluşan eğri incelenir.

Verilerin linear koordinat sistemine aktarılması



Verilerin yarı-log koordinat sistemine aktarılması



Reaksiyonu tanımlayan eşitlik

$$\log y = -0.00262 t + 1.5832, \quad R^2 = 0.9868$$

Reaksiyon derecesi

Sıfırıncı derece için $R^2 = 0.9377$

Birinci derece için $R^2 = 0.9868$

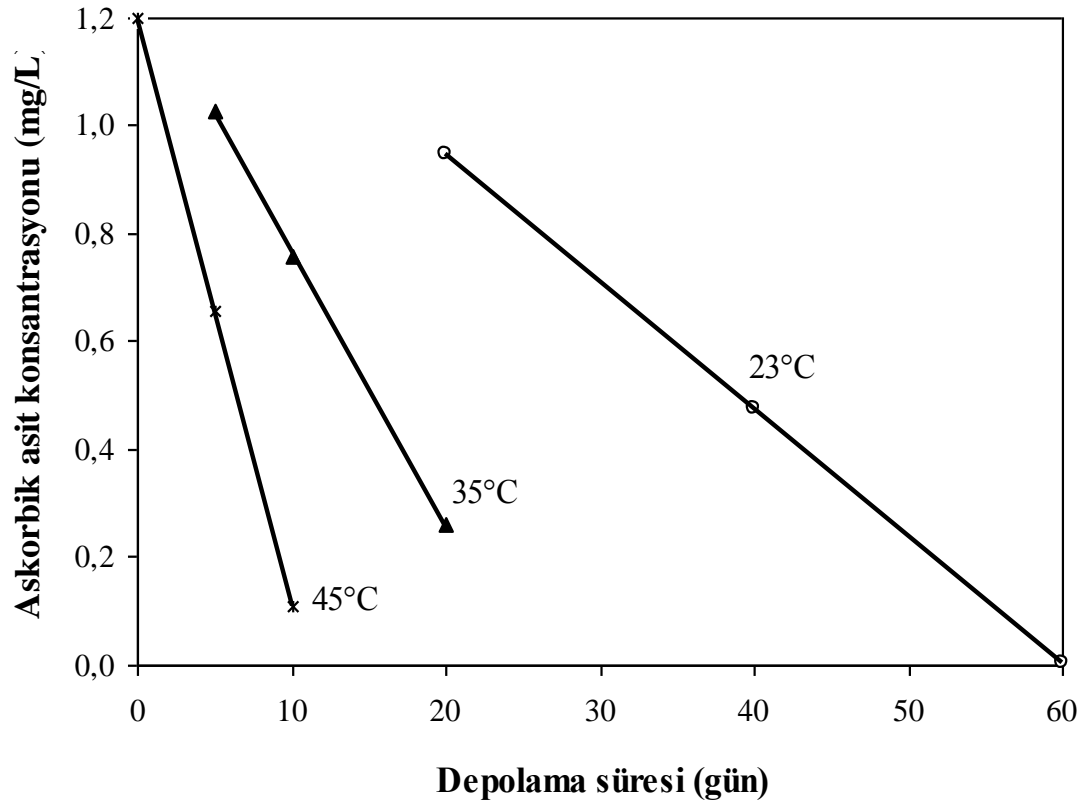
Buna göre -6.7°C sıcaklıkta 180 gün süreyle depolanan dondurulmuş ıspanaklarda, askorbik asidin kaybı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır.

- **Örnek 5:** Portakal sularının çeşitli sıcaklıklarda depolanması sırasında askorbik asit degradasyonunun (parçalanmasının) incelendiği bir çalışmada (Nielsen et al. 1993), 3 farklı sıcaklıkta depolanan portakal sularında farklı sürelerde askorbik asit miktarları saptanmıştır. Sonuçlar Tablo 5’de verilmiştir. Askorbik asidin parçalanmasına ilişkin eğim, y-kesen, korelasyon katsayısı ve determinasyon katsayısı değerlerini “en küçük kareler yöntemiyle” doğrusal regresyon analizi uygulayarak saptayınız. Ayrıca, elde ettiğiniz eşitliği kullanarak “regresyon eğrisini” çiziniz. (Ödev)

Tablo 7 Farklı sıcaklıklarda depolanan portakal sularındaki askorbik asidin parçalanmasına ilişkin deneysel verilerin “en küçük kareler” yöntemiyle regresyon analizi ile değerlendirilmesi ile hesaplanan katsayılar

| Sıcaklık (°C) | Eğim (a) (birim?) | y-kesen, b (birim?) | r | R ² |
|---------------|-------------------|---------------------|--------|----------------|
| 23 | -0.0236 | 1.4200 | 1 | 1 |
| 35 | -0.0510 | 1.2775 | 0.9997 | 0.9995 |
| 45 | -0.1091 | 1.2002 | 1 | 1 |

Şekil 5 Farklı sıcaklıklarda depolanan portakal sularındaki askorbik asidin parçalanmasına ilişkin regresyon eğrileri



- **Örnek 6** : 50°C'de desülfirizasyon işlemi uygulanan kuru kayısılarda enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları sonucunda oluşan esmer renkli pigment oluşumu 420 nm dalga boyunda absorban değerlerinin ölçülmesiyle belirlenmiştir (Tablo 8). Bu reaksiyona ilişkin eğim, y-kesen ve determinasyon katsayısı değerlerini “en küçük kareler” yöntemiyle doğrusal regresyon analizi uygulayarak saptayınız. Ayrıca, elde ettiğiniz eşitliği kullanarak “doğrusal eğriyi” çiziniz.

a = 0.00077 (birim?)

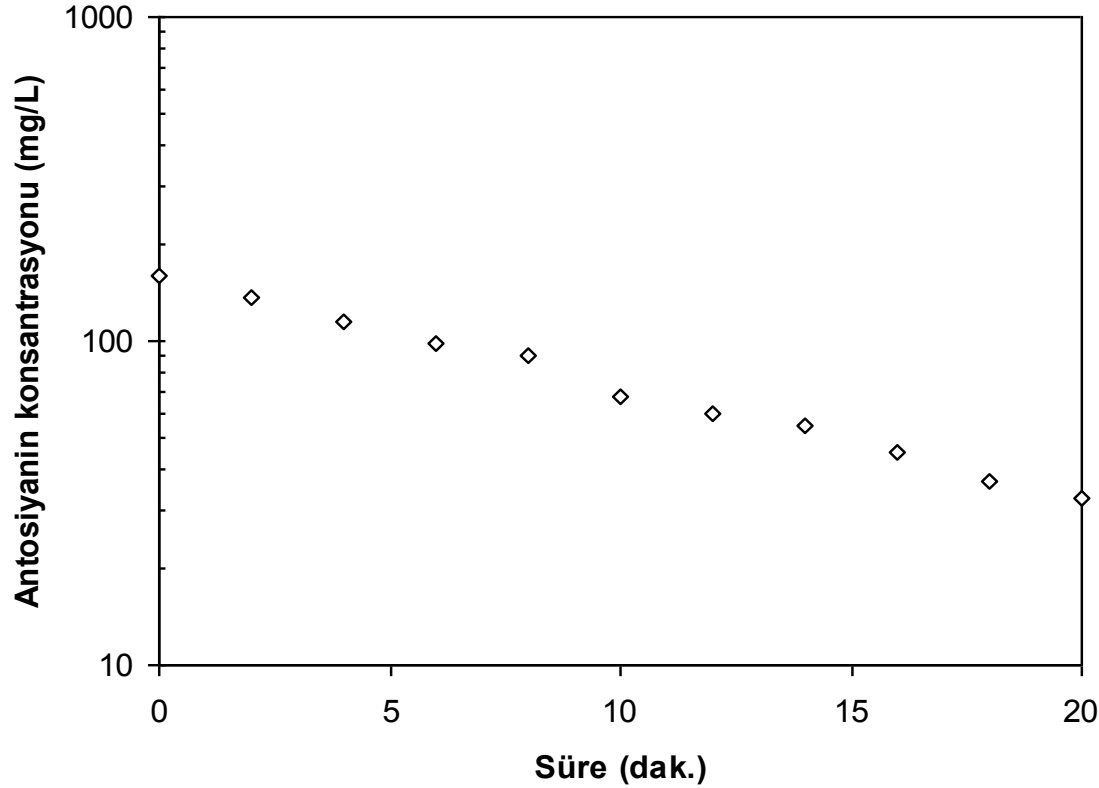
b = 0.1405 (birim?)

r = 0.996

R² = 0.993

- **Örnek 13** : 160 mg/L düzeyinde antosiyanin içeren bir vişne suyu 80°C'de sabit sıcaklıkta ısıtılması süresince, belli aralıklarla antosiyanin kaybı izlenmiş ve deney sonuçları Tablo 11'de gösterilmiştir. Bu verileri yarı-logaritmik skalalı bir grafik kağıdına aktardıktan sonra, birimleri ile birlikte eğim ve y-kesen değerleri ile determinasyon katsayısını hesaplayınız.

Şekil 10 80°C'de ısıtılan vişne suyunda antosiyanin kaybı



Şekil 11 80°C'de ısıtılan vişne suyunda antosiyanin kaybına ilişkin regresyon eğrisi

