

- **Örnek 14** : Bölünme süresi (g) (generation time) m.o.'ların çoğalma hızının bir göstergesidir. Ortamdaki canlı m.o.'ların sayısının (N), zamana (t) göre değişimi aşağıdaki eksponansiyel (üssel) eşitlikle tanımlanmaktadır.

$$N = N_0 [2]^{t/g}$$

$N_0$  : Başlangıçtaki m.o. sayısı,

$N$  : t süre sonundaki m.o. sayısı,

$t$  : Süre,

$G$  : Bölünme süresi.

**Örnek :** Renk ve acılık, kurutulmuş soğan ve sarımsakların kalitesini etkileyen en önemli kriterlerdir. Kurutulmuş soğanlarda, acılık kaybı tiolsülfinat konsantrasyonundaki değişikliğin izlenmesiyle belirlenmektedir. “Amerikan Kurutulmuş Soğan ve Sarımsak Birliğine (ADOGA)” göre, soğan ürünlerinde tiolsülfinat konsantrasyonunun minimum “5  $\mu\text{mol/g}$ ” düzeyinde olması öngörülmektedir. Yapılan bir çalışmada, kurutulmuş soğan dilimlerinin ( $a_w = 0.332$ ),  $20^\circ\text{C}$ 'de depolanması süresince tiolsülfinat kaybı izlenmiş ve bu reaksiyona ilişkin hız sabiti “ $2.24 \times 10^{-4} \text{ g} / \mu\text{mol gün}$ ” olarak saptanmıştır. Soğan dilimlerinin başlangıçta  $13 \mu\text{mol/g}$  düzeyinde tiolsülfinat içermesi durumunda,

- a) 6 aylık depolanma sonunda soğan dilimlerindeki tiolsülfinat konsantrasyonunu,
- b) tiolsülfinat konsantrasyonunun kabul edilebilir acılık düzeyine kadar depolanabileceği süreyi hesaplayınız.

**Örnek :** Askorbik asitçe zenginleştirilmiş bebek mamalarında yapılan bir çalışmada, 20°C'de depolama süresince bebek mamalarındaki askorbik asit kaybı izlenmiş ve reaksiyon hızının, askorbik asidin konsantrasyonunun karesiyle orantılı olduğu saptanmıştır. 20°C'de 5 aylık depolama sonunda, bebek mamasında bulunan askorbik asit konsantrasyonunun 15 mg/100 g'dan 8.4 mg/100 g'a düştüğü belirlendiğine göre;

- a) askorbik asidin parçalanmasına ilişkin reaksiyon hız sabitini birimiyle birlikte hesaplayınız.
- a) 20°C'de 1 yıl depolama sonunda üründeki askorbik asit konsantrasyonunu hesaplayınız.

# Kinetik hesaplamalarda kullanılan diğer katsayılar

- “yarı ömür süresi” ( $t_{1/2}$  değeri),
- “desimal azalma süresi” (D değeri),
- “aktivasyon enerjisi” ( $E_a$ ),
- “z değeri”
- “ $Q_{10}$  değeri”

# Yarı ömür süresi ( $t_{1/2}$ veya $t_{0.5}$ )

- Değişime uğrayan bileşiğin veya herhangi bir kalite faktörünün konsantrasyonunun %50'ye indiği süre

- Örneğin kan portakalı suyunun 90°C'de ısıtılmasında, birinci derece reaksiyon kinetik modele uygun bir şekilde parçalanan antosiyaninlerle ilgili olarak reaksiyon hızı;  $k = 0.0076 \text{ dak}^{-1}$  veya  $t_{1/2} = 1.5 \text{ h}$  olmak üzere iki farklı şekilde ifade edilmiş olsun

- Yarı ömür süresi daha çok birinci derece parçalanma kinetik modelde kullanılmaktadır.
- Çünkü, birinci derece reaksiyonlarda, yarı ömür süresi başlangıç konsantrasyonuna bağlı değildir.
- Bu tip reaksiyonlarda, herhangi bir  $t$  anında ortamda bulunan reaktanın belli bir oranının kaybı için gerekli süre, reaksiyon boyunca değişmeden kalır.

# Birinci derece reaksiyonlar için $t_{1/2}$ değerinin hesaplanması

- **Örnek 1:** 40°C'de 6 h süreyle depolanan portakal suyunda askorbik asit konsantrasyonunu hesaplayarak,  $t_{1/2}$  değerini belirleyiniz ( $k = -0.20 \text{ h}^{-1}$  ve  $C_0 = 200 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Hesaplama önce eşitlik kullanmadan, hız sabitini kullanarak basit bir yol izleyiniz. Sonra eşitlik kullanark hesaplama yapınız ve her iki sonucu irdeleyiniz.




# Sıfırıncı derece reaksiyonlar için $t_{1/2}$ değerinin hesaplanması

- Sıfırıncı derece kinetik modeller için yarı ömür süresi anlamlı olmadığından pek fazla kullanılmamaktadır. Çünkü bu tip reaksiyonlarda, belli bir zaman diliminde hep aynı miktarda reaktan parçalanmakta veya ürün oluşmaktadır.
- Örneğin;  $k_0 = -20 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$   
 $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$

# İkinci derece reaksiyonlar için $t_{1/2}$ değerinin hesaplanması

- İkinci derece kinetik modeller için de yarı ömür süresi anlamlı olmadığından pek fazla kullanılmamaktadır. Bununla birlikte, gerekirse bu reaksiyonlar için yarı ömür süresi aşağıda verilen eşitlikle hesaplanabilmektedir.

- İkinci derece reaksiyonlar için yarı ömür süresi başlangıç reaktan konsantrasyonuna bağlıdır. Bu durum, aşağıda verilen hidrojen iyodür (HI) gazının parçalanma reaksiyonunda gösterilmiştir.
- $2\text{HI (g)} \rightarrow \text{H}_2 \text{(g)} + \text{I}_2 \text{(g)}$

- 
- HI'nın parçalanma reaksiyonuna ilişkin veriler Tablo 3.14'te verilmiştir.

# D değeri

- Sabit sıcaklıkta ısıtılan bir ortamdaki bir m.o popülasyonunun %90'ının ölmesi için geçen süre
- Daha çok m.o.'lar için kullanılmakla birlikte, enzimlerin inaktivasyonu ve kalite kriterlerinin parçalanması ya da stabilitesinin gösterilmesi için de kullanılmaktadır.

# Reaksiyon hızı veya stabilite ile ilgili parametreler

- $k$
- $t_{1/2}$
- D değeri

- **Örnek 1** : Hidrojen peroksidin ( $9.3 \text{ mmol L}^{-1}$ )  $20^\circ\text{C}$ 'de depolanan nar sularındaki antosiyaninler üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada (Özkan *et al.* 2002), antosiyaninlerin parçalanmasına ilişkin yarı ömür süresi 3 h olarak saptanmıştır.
  - a) 12 h sonunda, ortamda bulunan antosiyaninlerin parçalanma oranını, “%” ve “kısım” olarak hesaplayınız.
  - b) Başlangıç antosiyanin miktarı  $350 \text{ mg/L}$  ise, 12 h sonunda kalan antosiyanin miktarını **kısım, % ve hız eşitliğini** kullanarak hesaplayınız

- **Örnek 2 :** 508°C'de HI'ün hidrojen ve iyot gazlarına parçalanmasına ilişkin reaksiyon hız sabiti  $0.079 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. HI'ün başlangıç konsantrasyonu  $0.050 \text{ M}$  ise, bu maddenin 508°C'de parçalanmasına ilişkin yarı ömür süresini hesaplayınız.



- **Örnek 3 :** Sakarozun asit etkisiyle hidrolizasyonuna ilişkin reaksiyon hız sabiti  $k=6.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Buna göre;
- a) Bu reaksiyona ilişkin yarı ömür süresini “dakika” olarak hesaplayınız.
- b) Sakarozun  $\frac{3}{4}$ 'lük kısmının reaksiyona girmesi için geçen süreyi hesaplayınız. Sakarozun başlangıç konsantrasyonu  $0.4 \text{ M}$ 'dir.

- **Örnek 4 :** Vişne suyundaki antosiyaninlerin parçalanması üzerine hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ve askorbik asidin etkisi  $20^{\circ}C$ 'de belirlenmiştir (Özkan 2002). Antosiyaninlerin parçalanmasına ilişkin yarı ömür süreleri Tablo 4.5 verilmiştir. Tablodaki verilere göre, hidrojen peroksit ve askorbik asidin antosiyaninler üzerine etkisini kısaca yorumlayınız.

- **Örnek 5 :** Kurutulmuş orta nemli elma dilimlerinin içerdiği askorbik asit üzerine, depolama sıcaklığı ile su aktivitesinin ( $a_w$ ) etkisi incelenmiştir (Singh and Lund, 1986). Askorbik asidin parçalanmasına ilişkin reaksiyon hız sabitleri Tablo 4.6'da verilmiştir. Yarı ömür sürelerini hesaplayarak, bu bileşenin parçalanması üzerine depolama sıcaklığı ile  $a_w$  değerlerinin etkisini kısaca irdeleyiniz.

- **Örnek 6** : Bezelye püresinde klorofil degradasyonunun incelendiği bir çalışmada, farklı sıcaklık ve pH değerlerinde klorofil a ve klorofil b degradasyon reaksiyonunun birinci derece kinetik modele göre gerçekleştiği belirlenmiştir (Ryan-Stoneham and Tong, 2000). 80°–100°C ve pH 5.5–6.8 aralığında saptanan  $t_{1/2}$  değerleri Tablo 4.7’de verilmiştir.

## ■ Tablo 4.7'deki verilere göre aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

- Sıcaklığın yükselmesiyle, klorofil a ve b' nin parçalanma hızının ne yönde değiştiğini irdeyeyiniz.
- pH'nın yükselmesiyle, klorofil a ve b' nin parçalanma hızının ne yönde değiştiğini irdeyeyiniz.
- Aynı sıcaklık ve pH koşullarında, klorofil a' nın parçalanma hızı ile klorofil b'nin parçalanma hızlarını kıyaslayınız.
- 80 °C ve pH 6.8' de, klorofil a' nın  $\frac{3}{4}$ ' lük kısmının reaksiyona girmesi için için geçen süreyi hesaplayınız.

- **Örnek 7** : 80°C sabit sıcaklıkta ısıtılan vişne suyunda, antosiyaninlerin parçalanmasına ait reaksiyon hız sabiti  $-0.0803 \text{ h}^{-1}$  olarak saptanmıştır (Cemeroğlu *et al.* 1994). Buna göre,
  - a) Antosiyaninlerin ısı yolla parçalanma reaksiyonuna ait yarı ömür süresini
  - b) “D” değerini hesaplayınız.

- **Örnek 8:** 4°, 20° ve 37°C sıcaklıklarda depolanan siyah havuç suyu konsantrisinde (64°Bx) antosiyaninlerin parçalanmasına ilişkin hız sabitleri Tablo 4.8 verilmiştir (Kırca *et al.*, 2007). Bu verileri kullanarak:
  - a) D değerlerini,
  - b)  $t_{1/2}$  değerlerini hafta olarak hesaplayınız.

- **Örnek 9** : Farklı ısıtma yöntemleri kullanılarak,  $50^{\circ}$ – $90^{\circ}$ C’lerde ısıtma işlemi uygulanan portakal suyunda askorbik asit degradasyonu izlenmiş ve reaksiyonun birinci derece kinetik modele göre gerçekleştiği belirlenmiştir (Vikram *et al.*, 2005). Portakal suyunda  $50^{\circ}$ – $90^{\circ}$ C’lerde saptanan D değerleri Tablo 3.26’da verilmiştir. Bu verilere göre aşağıdaki soruları yanıtlayınız.
  - Isıtmada uygulanan yöntemler dikkate alınarak ısıtma sıcaklığı ile askorbik asidin parçalanma hızı arasındaki ilişkiyi irdeleyiniz.
  - Uygulanan ısıtma yöntemleri ile askorbik asidin parçalanma hızı ilişkisini irdeleyiniz.
  - Askorbik asidin  $90^{\circ}$ C’de %75’inin parçalanması için geçen süreleri hesaplayınız.



- **Örnek 10** : İçinde 5'er mL steril süt bulunan tüplere aseptik koşullarda *Clostridium sporogenes* sporlarından 2000'er adet inoküle edilmiştir. 5 farklı sıcaklığa arz edilen 150 tüpten, her bir sıcaklıkta periyodik olarak 5'er adet tüp alınmış ve tüplerdeki canlı spor sayıları belirlenmiştir. Sayımların ortalaması alınmış ve mikroorganizma konsantrasyonları ısıtma süresine karşı yarı-log grafiğe aktarılıp, bu eğrilerden D değerleri hesaplanmıştır. Bu mikroorganizma sporlarının farklı sıcaklıklarda saptanan D değerleri Tablo 3.27'de verilmiştir. Termal direnç eğrisini çizerek, bu mikroorganizma sporunun z değerini “°C” birimiyle hesaplayınız.

# Çarpışma Teorisi (Collision theory)

- Bu teori, kimyasal bir reaksiyonun oluşumu için reaksiyona giren atom ya da molekül çarpışması gerektiği temel koşulunu içermektedir.
- Ancak, parçacıkların çarpışması her zaman reaksiyonun olacağını göstermez.

- Bir reaksiyonun oluşumu için parçacıkların “etkili” bir şekilde çarpışması gerekmektedir.
- Etkili çarpışmadan kasıt, çarpışma sonunda ürün oluşmasıdır.
- Çarpışma teorisi, reaksiyon hızının reaktan molekülleri arasındaki “etkili” çarpışmaların sayısı ile orantılı olduğunu göstermektedir.
- Etkili çarpışma sayısını artıran her faktör, reaksiyon hızının da artmasına neden olmaktadır.

- Oda sıcaklığında, 1 atm basınç altında, bir gazın “çarpışma sıklığı” (collision frequency) “ $10^{30}$  çarpışma/mL s” dir.
- $10^{18}$  çarpışmadan, yani milyar kere milyar, sadece bir tanesi “etkili” çarpışma olup reaksiyonun oluşmasını sağlamaktadır.

# Etkili çarpışmanın iki koşulu vardır

- Çarpışma sırasında moleküllerin uygun konfigürasyonda olması gerekir.
- Çarpışan moleküllerin toplam enerji düzeyleri  $E_a$  değerine eşit ya da daha fazla olmalıdır.

# Toplam çarpışma sıklığı ( $z$ )

- 1 mL reaksiyon karışımında bulunan reaktan partikülleri arasında 1 s'de gerçekleşen çarpışma sayısıdır.

# Etkin çarpışma sıklığı

- Etkin çarpışma sıklığını artıran her faktör reaksiyon hızını da artırır.
- Bu da, uygun konfigürasyondaki moleküllerin oranı ile  $E_a$  değerine eşit ya da büyük moleküllerin oranına bağlıdır.

# Reaksiyon hızı

- Reaksiyon hızı, toplam çarpışma sıklığı ile uygun konfigürasyondaki çarpışma oranı ( $P$ ) ve  $E_a$  değerine eşit ya da büyük çarpışmaların oranı ( $f$ ) ile orantılıdır.



# Çarpışma sıklığı ya da sayısına etki eden faktörler

- Konsantrasyon
- Sıcaklık