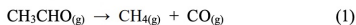


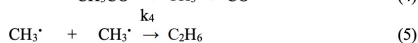
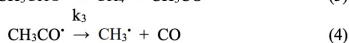
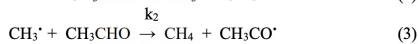
Øving 5

1

Den termisk spaltningen av acetaldehyd:



kan antas å foregå etter følgende fri-radikal kjede mekanisme:



Radikalet $\text{CHO}\cdot$ vil selvfølgelig også reagere videre, men for enkelthets skyld sees det bort fra dette i første omgang.

a)

Hvilke forbindelser er kjedebærere i den foreslåtte mekanismen, likn. (2)-(5) ovenfor?

Kjedebærere er $\text{CH}_3\cdot$ og $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$

b)

Hvilke betegnelser brukes for hvert trinn i mekanismen, likn. (2)-(5) ovenfor?

(2): Initiatering - Danner frie radikaler

(3) og (4): Propagering - Mengden frie radikaler er konstant

(5): Terminering - De frie radikalene/kjedebærerene blir brukt opp

c)

Vis hvordan hastighetslikningen for dekomponeringen av acetaldehyd, reaksjon (1), kan utledes basert på den foreslåtte mekanismen, likn. (2)-(5) ovenfor.

Bruker PSSH på kjedebærerene, rx (2)-(5) antas å være elementære.

$$r_{\text{CH}_3\cdot} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\text{CH}_3\text{CO}\cdot] - k_4 [\text{CH}_3\cdot]^2 = 0$$

$$r_{\text{CH}_3\text{CO}\cdot} = k_2 [\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_3\text{CO}\cdot] = 0$$

$$\text{Combining: } r_{\text{CH}_3\cdot} = r_{\text{CH}_3\text{CO}\cdot} = 0$$

$$k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\text{CH}_3\text{CO}\cdot] - k_4 [\text{CH}_3\cdot]^2 = k_2 [\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_3\text{CO}\cdot]$$

$$k_4 [\text{CH}_3\cdot]^2 = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

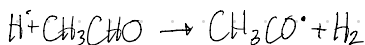
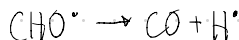
$$\rightarrow [\text{CH}_3\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [\text{CH}_3\text{CHO}]}$$

Roden for dekomponering av acetaldehyd er gitt ved

$$-r_{CH_3CHO} = k_1[CH_3CHO] + k_2[CH_3^{\bullet}][CH_3CHO] \quad , \text{ setter inn resultatet fra PSSH}$$

$$\underline{-r_{CH_3CHO} = k_1[CH_3CHO] + k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}}$$

d) [Foreslå 2 reaksjoner i tillegg til reaksjonene (2)-(5) i mekanismen ovenfor for å kunne ta hensyn til at $CHO^{\bullet}$ også må reagere videre? (Tips: Ved dekomponering av acetaldehyd dannes det alltid litt H_2).] [Spørsmål d) er egentlig utenfor pensum!]



2

Enzymet catalase kan benyttes til å øke hastigheten for dekomponering av hydrogenperoksid til vann og oksygen. Følgende verdier ble oppnådd for konsentrasjonen av hydrogenperoksid som funksjon av tiden i en reaksjonsblanding med pH på 6,76 ved 30 °C:

t (min)	0	10	20	50	100
$C_{H_2O_2}$ (mol/l)	0,02	0,01775	0,0158	0,0106	0,005

- Bestem parametrene V_{max} og K_m i Michaelis-Menten likningen.
- Hva vil substratkonsentrasjonen bli etter 20 min dersom den totale enzymkonsentrasjonen tredobles?

a) Michaelis-Menten likningen: $r_p = -r_s = \frac{V_{max} \cdot [S]}{K_m + [S]}$

Antar batchreaktor, da er

$$-r_s = -\frac{dN_s}{V dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{const.} \\ \text{Volume}}}{=} -\frac{dC_s}{dt} = \frac{V_{max} C_s}{K_m + C_s}$$

$$-\int_{C_0}^C \frac{K_m}{V_{max}} \cdot \frac{1}{C_s} + \frac{1}{V_{max}} dC_s = \int_0^t dt$$

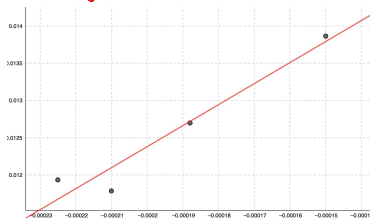
$$-\int_{C_0}^C \frac{K_m}{C_s} + 1 dC_s = \int_0^t V_{max} dt$$

$$-(K_m \ln(\frac{C_0}{C_s}) + C_s - C_0) = V_{max} \cdot t$$

$$\underbrace{\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C_s}}_y = \underbrace{\frac{V_{max}}{K_m}}_{\text{konstant}} + \underbrace{\frac{1}{K_m}}_a \cdot \underbrace{\frac{C_s - C_0}{t}}_x$$

t (min)	C_s (mol/L)	$(1/t) \cdot \ln(C_0/C_s)$	$(C_s - C_0)/t$
0	0,02	N/A	N/A
10	0,01775	0,011934676	-0,000225
20	0,0158	0,011786117	-0,00021
50	0,0106	0,012697565	-0,000188
100	0,005	0,013862944	-0,00015

Plotter y som en funksjon av x:



Med likning: $y = \underbrace{28,20777}_a x + \underbrace{0,01802}_b$

$$\frac{1}{K_m} = a \Rightarrow K_m = \frac{1}{a} = 0,035 \text{ mol/L}$$

$$\frac{V_{max}}{K_m} = b \Rightarrow V_{max} = K_m \cdot b = \frac{b}{a} = \frac{0,01802}{28,20777} = 6,39 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$$

b) Har at $V_{\max} = k_{\text{cat}} \cdot [E]$

$\Rightarrow$ tredobling av $[E]$ gir $V'_{\max} = 3 \cdot V_{\max} = 19,16 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$

$\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_{s0}}{C_s} = \frac{V_{\max}}{K_m} + \frac{1}{K_m} \cdot \frac{C_s - C_{s0}}{t}$ kan omformes til:

$K_m \ln \frac{C_{s0}}{C_s} + C_{s0} - C_s = V_{\max} \cdot t$, setter inn kjente verdier:

$0,035 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \ln \left(\frac{0,02}{C_s} \right) + 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - C_s = 19,16 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}} : 20 \text{ min}$

Løser ved prøv og feil i python:

$0,035 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \ln \left(\frac{0,02 \text{ mol/L}}{C_s} \right) - C_s - 0,01832 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0$

$\Rightarrow C_s = \underline{\underline{0,0092 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}}$

Pythonkode

```
import numpy as np
a = 28.2077732799864
b = 0.0180214776964
Km = 1 / a
Vmax = 3 * b / a

t = 20
Cs0 = 0.02

def equation(Cs):
    return (Km * np.log(Cs0 / Cs) + Cs0 - Cs) - (Vmax * t)

x = np.linspace(0.001, 0.02, 1000)
y = equation(x)
y = list(y)

valids = []
for element in y:
    if element > 0:
        valids.append(element)
minimalerror = min(valids)

index = y.index(minimalerror)
print(x[index])
```