

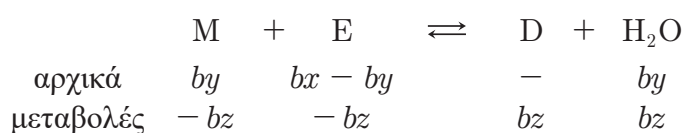
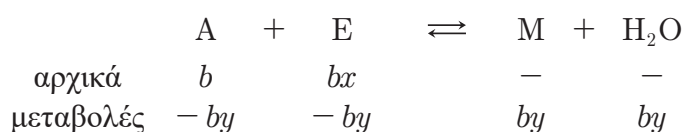
Εστεροποίηση ενός δικαρθοξυλικού οξέος

Ένα δικαρθοξυλικό οξύ (A) αναμιγνύεται με αιθανόλη (E) με μοριακή αναλογία $1:x$ ($x > 1$) παρουσία καταλύτη. Το σύστημα φτάνει σε ισορροπία. Η σταθερά ισορροπίας (K_1) για το σχηματισμό του μονοεστέρα (M) από το οξύ και την αιθανόλη και η σταθερά ισορροπίας (K_2) για το σχηματισμό του διεστέρα (D) από τον μονοεστέρα και την αιθανόλη είναι ίσες: $K_1 = K_2 = 20$.

1. Για ποια τιμή του x η απόδοση του μονοεστέρα είναι μέγιστη;
2. Να βρεθεί η μέγιστη απόδοση.
3. Να απαντήσετε στα ερωτήματα 1 και 2 για τυχαίες K_1 και K_2 .

Λύση:

Έστω b και bx οι ποσότητες (σε mol) του δικαρθοξυλικού οξέος και της αιθανόλης αντίστοιχα.



Σύμφωνα με τα παραπάνω οι συγκεντρώσεις ισορροπίας είναι:

$$[\text{A}] = \frac{b - by}{V}, \quad [\text{E}] = \frac{bx - by - bz}{V}, \quad [\text{M}] = \frac{by - bz}{V}, \quad [\text{D}] = \frac{bz}{V}, \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{by + bz}{V}$$

Οι νόμοι της χημικής ισορροπίας δίνονται από τις σχέσεις:

$$K_1 = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{A}] \cdot [\text{E}]} = \frac{\left(\frac{by - bz}{V}\right) \cdot \left(\frac{by + bz}{V}\right)}{\left(\frac{b - by}{V}\right) \cdot \left(\frac{bx - by - bz}{V}\right)}$$

$$K_1 = \frac{(y - z) \cdot (y + z)}{(1 - y) \cdot (x - y - z)} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{D}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{M}] \cdot [\text{E}]} = \frac{\left(\frac{bz}{V}\right) \cdot \left(\frac{by + bz}{V}\right)}{\left(\frac{by - bz}{V}\right) \cdot \left(\frac{bx - by - bz}{V}\right)}$$

$$K_2 = \frac{z \cdot (y + z)}{(y - z) \cdot (x - y - z)} \quad (2)$$

Ο συντελεστής απόδοσης είναι: $a = \frac{\pi.\pi.(\text{M})}{\theta.\pi.(\text{M})} = \frac{by - bz}{b}$ άρα

$$a = y - z \quad (3)$$

$$\text{Έστω } \frac{K_2}{K_1} = \lambda \quad (4)$$

Διαιρώντας τις σχέσεις (1) και (2) κατά μέλη προκύπτει:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{(1-y) \cdot z}{(y-z)^2} \text{ η οποία λόγω των (3) και (4) γίνεται:}$$

$$\lambda = \frac{(1-y) \cdot (y-a)}{a^2}$$

$$y^2 - (1+a)y + (a + a^2\lambda) = 0 \quad (5)$$

Η (5) είναι εξίσωση δευτέρου βαθμού ως προς y και για να έχει πραγματικές ρίζες πρέπει:

$$\Delta \geq 0$$

$$(1+a)^2 - 4(a + a^2\lambda) \geq 0$$

$$1 + 2a + a^2 - 4a - 4a^2\lambda \geq 0$$

$$(1-a)^2 \geq 4a^2\lambda$$

$$1-a \geq 2a\sqrt{\lambda}$$

$$1 \geq a + 2a\sqrt{\lambda}$$

$$\frac{1}{1 + 2\sqrt{\lambda}} \geq a$$

και λόγω της (4) προκύπτει:

$$a \leq \frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}} \quad (6)$$

Η μέγιστη τιμή του a που προκύπτει από την (6) είναι:

$$a_1 = \frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}} \quad (7)$$

Για να είναι η a_1 η ζητούμενη a_{\max} πρέπει να πληρεί τις προϋποθέσεις του προβλήματος, δηλαδή:

$$a_1 \in (0,1), \quad x > 1, \quad y \in (a_1,1), \quad z \in (0,y)$$

Από την (7) προκύπτει άμεσα ότι $a_1 \in (0,1)$.

Για $a = a_1$ η διακρίνουσα της (5) μηδενίζεται και προκύπτει:

$$y = \frac{1 + a_1}{2} \quad (8)$$

Από την (8) προκύπτει άμεσα ότι $y \in (a_1,1)$.

Από τις (3) και (8) προκύπτει:

$$z = \frac{1 - a_1}{2} \quad (9)$$

Από τις (8) και (9) προκύπτει ότι $z \in (0,y)$.

Από την (1) λόγω των (3), (8) και (9) έχουμε:

$$K_1 = \frac{a_1 \cdot 1}{\left(1 - \frac{1 + a_1}{2}\right) \cdot (x - 1)}$$

$$\begin{aligned} x &= 1 + \frac{2a_1}{K_1 - a_1 K_1} = \\ &= 1 + \frac{2}{\frac{K_1}{a_1} - K_1} \end{aligned}$$

και με αντικατάσταση του a_1 από την (7) προκύπτει:

$$\begin{aligned} x &= 1 + \frac{2}{\frac{K_1}{\frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}}} - K_1} \\ x &= 1 + \frac{1}{\sqrt{K_1 \cdot K_2}} \quad (10) \end{aligned}$$

Από την (10) προκύπτει άμεσα ότι $x > 1$.

Επομένως πληρούνται όλες οι προϋποθέσεις άρα η a_1 είναι η a_{\max} :

$$a_{\max} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}} \quad (11)$$

Απαντήσεις στα ερωτήματα.

1. $x = 1,05$

2. $a_{\max} = \frac{1}{3}$

3. $x = 1 + \frac{1}{\sqrt{K_1 \cdot K_2}}$ και $a_{\max} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}}$

Λατζώνης Πολυνίκης

Χημικός

polyneices@gmail.com

<http://chemistrytopics.96.lt>