Εστεροποίηση ενός δικαρβοξυλικού οξέος

Ένα δικαρβοξυλικό 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 δικαρβοξυλικού οξέος και της αιθανόλης αντίστοιχα.

	A	+	E	$\rightleftharpoons$	M	+	H_2O
αρχικά	b		bx		–		–
μεταβολές	$-by$		$-by$		by		by

	M	+	E	$\rightleftharpoons$	D	+	H_2O
αρχικά	by		$bx-by$		–		by
μεταβολές	$-bz$		$-bz$		bz		bz

Σύμφωνα με τα παραπάνω οι συγκεντρώσεις ισορροπίας είναι:

$$[A] = \frac{b-by}{V}, \quad [E] = \frac{bx-by-bz}{V}, \quad [M] = \frac{by-bz}{V}, \quad [D] = \frac{bz}{V}, \quad [H_2O] = \frac{by+bz}{V}$$

Οι νόμοι της χημικής ισορροπίας δίνονται από τις σχέσεις:

$$K_1 = \frac{[M]\cdot[H_2O]}{[A]\cdot[E]} = \frac{\left(\frac{by-bz}{V}\right)\cdot\left(\frac{by+bz}{V}\right)}{\left(\frac{b-by}{V}\right)\cdot\left(\frac{bx-by-bz}{V}\right)}$$

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

$$K_2 = \frac{[D]\cdot[H_2O]}{[M]\cdot[E]} = \frac{\left(\frac{bz}{V}\right)\cdot\left(\frac{by+bz}{V}\right)}{\left(\frac{by-bz}{V}\right)\cdot\left(\frac{bx-by-bz}{V}\right)}$$

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

Ο συντελεστής απόδοσης είναι: $a = \dfrac{\text{π.π.(M)}}{\text{θ.π.(M)}} = \dfrac{by-bz}{b}$ άρα

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

Έστω $\dfrac{K_2}{K_1} = \lambda \qquad (4)$

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
\Delta &\geq 0 \\
(1+a)^2 - 4(a + a^2\lambda) &\geq 0 \\
1 + 2a + a^2 - 4a - 4a^2\lambda &\geq 0 \\
(1-a)^2 &\geq 4a^2\lambda \\
1 - a &\geq 2a\sqrt{\lambda} \\
1 &\geq a + 2a\sqrt{\lambda} \\
\frac{1}{1+2\sqrt{\lambda}} &\geq a
\end{aligned}$$

και λόγω της (4) προκύπτει:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Από τις (3) και (8) προκύπτει:

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

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

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

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

$$x = 1 + \frac{2a_1}{K_1 - a_1 K_1} =$$

$$= 1 + \frac{2}{\dfrac{K_1}{a_1} - K_1}$$

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

$$x = 1 + \frac{2}{\dfrac{K_1}{\dfrac{1}{1 + 2\sqrt{\dfrac{K_2}{K_1}}}} - K_1}$$

$$x = 1 + \frac{1}{\sqrt{K_1 \cdot K_2}} \qquad (10)$$

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

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

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

Απαντήσεις στα ερωτήματα.

1. $x = 1{,}05$

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

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

Λατζώνης Πολυνίκης
Χημικός
polyneices@gmail.com
http://chemistrytopics.96.lt