

Задача 11-5

Способы поглощения углекислого газа

Многих (но не всех) людей на Земле беспокоит растущее содержание углекислого газа в атмосфере. Чтобы с этим бороться, надо или сокращать эмиссию, или поглощать избыток. Рассмотрим второй способ.

1. Десятки миллиардов тонн CO_2 ежегодно поглощаются мировым океаном. Концентрация газа в воде прямо пропорциональна его парциальному давлению. В настоящее время мольная доля CO_2 атмосфере составляет 400 м. д. (миллионных долей). Как и на сколько изменится pH мирового океана, если эта доля увеличится до 500 м. д.? Считайте, что содержащиеся в морской воде соли не влияют на равновесие диссоциации угольной кислоты.

Подсказка. Для ответа на этот вопрос значение константы кислотности не требуется.

2. а) Хорошими адсорбентами углекислого газа служат цеолиты – природные или синтетические алюмосиликаты натрия и кальция. В одном из цеолитов – равное число атомов натрия и алюминия, кальция нет, а содержание диоксида кремния равно 61,7 % по массе. Установите формулу цеолита, если дополнительно известно, что он не содержит воды.

б) Часть ионов натрия в цеолите заместили ионами кальция, при этом масса изменилась на 1,12 %. Увеличилась или уменьшилась масса? Сколько процентов ионов натрия заместилось?

Указание. В расчетах используйте целые относительные атомные массы.

3. Зависимость количества адсорбированного газа $n_{\text{адс}}$ от давления газа P хорошо описывается уравнением Ленгмюра:

$$n_{\text{адс}} = n_{\text{max}} \frac{KP}{1 + KP},$$

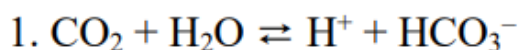
где K – константа равновесия между веществом в газовой фазе и адсорбированным веществом, а n_{max} – предельное количество вещества, которое может поглотить данный адсорбент. Один грамм синтетического цеолита поглощает 2,4 ммоль при давлении 10 кПа и 3,6 ммоль при давлении 30 кПа. Сколько килограммов цеолита минимально необходимо для поглощения 1 кг CO_2 ?

4. Адсорбция всегда сопровождается выделением теплоты. Как зависят от температуры свойства цеолита:

- а) скорость адсорбции газа;
- б) количество адсорбированного газа при фиксированном давлении;
- в) предельное количество адсорбированного газа?

Обязательно дайте объяснение в каждом случае, можно кратко. Считайте, что структура цеолита при нагревании не изменяется, а уравнение Ленгмюра справедливо при любых обстоятельствах.

Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В.В.)



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C(\text{CO}_2)}.$$

Равновесная концентрация CO_2 в водном растворе практически равна исходной, потому что угольная кислота – очень слабый электролит. Исходная концентрация пропорциональна давлению CO_2 . А давление, по закону Дальтона, пропорционально мольной доле $x(\text{CO}_2)$. Отсюда следует, что

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1}C(\text{CO}_2)} \sim \sqrt{P(\text{CO}_2)} \sim \sqrt{x(\text{CO}_2)},$$

$$\frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = \sqrt{\frac{x_2(\text{CO}_2)}{x_1(\text{CO}_2)}} = \sqrt{\frac{5}{4}},$$

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \lg \frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = \lg \sqrt{\frac{4}{5}} = \frac{1}{2} \lg \frac{4}{5} = -0.048 \approx -0.05.$$

pH уменьшится всего на 0,05, однако в глобальном масштабе даже такое небольшое изменение кислотности может привести к серьезным изменениям в природных экосистемах.

2. а) Запишем формулу цеолита, выделив в явном виде диоксид кремния: $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{O}_{2x}(\text{SiO}_2)_y$. Составим пропорцию для массовых долей:

$$xM(\text{NaAlO}_2) \sim 38,3 \%$$

$$yM(\text{SiO}_2) \sim 61,7 \%$$

$$y/x = 61,7 \cdot 82 / (38,3 \cdot 60) = 2,20 = 11/5.$$

Формула цеолита: $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$, или $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2$.

б) Возьмем 1 моль $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$ массой 1070 г и заместим x моль ионов Na^+ на $x/2$ моль ионов Ca^{2+} , получим цеолит массой $1070 \cdot 0,9888 = 1058$ г.

$$1070 - 23x + 40 \cdot x/2 = 1058,$$

$$x = 4.$$

Заместилось 4/5, или 80 % ионов Na^+ .

3. Составим систему двух уравнений для адсорбции CO_2 при разных давлениях:

$$\begin{cases} 2.4 = n_{\max} \frac{10K}{1+10K} \\ 3.6 = n_{\max} \frac{30K}{1+30K} \end{cases}$$

Решая систему (например, поделив второе уравнение на первое), находим:
 $K = 0,1 \text{ кПа}^{-1}$, $n_{\max} = 4,8 \text{ ммоль/г цеолита} = 4,8 \text{ моль } \text{CO}_2/\text{кг цеолита}$.

Минимальная масса соответствует максимальному насыщению цеолита углекислым газом при большом давлении последнего. Расчет – через n_{\max} .

$$m(\text{цеолита на 1 кг } \text{CO}_2) = 1000 / (44 \cdot 4,8) = 4,7 \text{ кг.}$$

4. а) Скорость любого процесса, в том числе и адсорбции, увеличивается с ростом температуры (исключения очень редки). Если бы структура менялась при нагревании, как, например, происходит с белками, скорость могла бы уменьшаться, но, по условию, этого не происходит.

б) Адсорбция идет с выделением теплоты, поэтому константа равновесия адсорбции K уменьшается с ростом температуры и, следовательно, уменьшается количество адсорбированного газа $n_{\text{адс}}$ ($KP/(1+KP)$ – убывающая функция K при $P = \text{const}$).

в) При большом давлении, $P \gg 1/K$, $n_{\text{адс}} \rightarrow n_{\max}$, которое не зависит от K и, следовательно, не зависит от температуры.

Ответ.

1. pH уменьшится на 0,05.

2. а) $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$; б) 80 %.

3. 4,7 кг цеолита.

4. а) увеличится; б) уменьшится; в) не изменится.

Система оценивания:

1.	Связь pH с концентрацией – 1 балл Утверждение, что pH уменьшается – 1 балл Расчет отношения концентраций $[H^+]$ – 1 балл Значение ΔpH – 2 балла	5 баллов
2.	а) Общая формула цеолита, отражающая равенство Na и Al, а также электронейтральность цеолита – 1 балл Уравнение для массовой доли SiO_2 – 1 балл Правильная формула цеолита – 1 балл. б) Правильный ответ – 2 балла.	5 баллов
3.	Система уравнений – 2 балла Расчет n_{max} – 2 балла Расчет массы – 1 балл (Если масса рассчитана по адсорбции не при максимальном давлении, а при любом другом, например, 10 кПа или 30 кПа – 2 балла из 5)	5 баллов
4.	а) 1 балл с обоснованием, 0 баллов без обоснования б) 2 балла с обоснованием, 0 баллов без обоснования (из них 1 балл – за уменьшение K при нагревании) в) 2 балла с обоснованием, 0 баллов без обоснования (из них 1 балл – за идею о том, что n_{max} не зависит от K)	5 баллов
	ИТОГО: 20 баллов	