

Краевой конкурс творческих работ учащихся  
«Прикладные и фундаментальные вопросы математики»

Прикладные вопросы математики

**Получение и исследование свойств  
малорастворимых соединений магния**

Кивилёв Евгений Владимирович,

11 кл., МБОУ «Лицей №1» г. Перми,

Бахирева Ольга Ивановна,

к.х.н., доцент,

Леонтьева Галина Васильевна,

д.х.н., профессор

Пермь. 2012.

# Содержание

Содержание.....	2
Введение.....	3
Литературный обзор.....	5
Магний, его характеристика. Положение в периодической системе.....	5
1.1 Нахождение в природе.....	5
1.2 Физические свойства.....	5
1.3 Химические свойства.....	7
1.4 Малорастворимые соединения магния, их свойства и получение.....	8
II. Термодинамическое обоснование.....	10
Термодинамическая оценка возможности протекания реакции.....	10
2.1 Уравнение реакции.....	10
2.2 Таблицы данных.....	10
2.3 Расчёты.....	11
2.4 Расчёты свободной энергии Гиббса.....	12
III. Экспериментальная часть.....	13
3.1 Проведение эксперимента.....	13
а.3.2 Наблюдения.....	14
53.IV. Выводы.....	15
56. Список литературы.....	16

## **Введение.**

В настоящее время многие страны мира, в том числе и Россия, переживают экологический кризис.

Главная причина этого кризиса - несовершенство технологий, так как основная часть технологических процессов сложилась в условиях полного пренебрежения к окружающей среде.

Многие существующие в настоящее время технологические процессы привели к росту числа токсичных веществ, поступающих в окружающую среду. Атмосфера загрязняется промышленными выбросами, содержащими оксиды серы, азота, углерода, углеводороды, частицы пыли. В реки и водоемы попадают нефть и отходы нефтепродуктов, вещества органического и минерального происхождения, в почву - шлаки, промышленные отходы, кислоты, соединения тяжелых металлов и др.

Выбросы промышленных предприятий, энергетических систем и транспорта в атмосферу, водоемы и недра, достигли таких размеров, что в ряде районов земного шара уровни загрязнений значительно превышают допустимые санитарные нормы.

Особую опасность представляет загрязнение водного бассейна, так как вода используется для питья.

Расход чистой воды на Земле составляет 40 % ресурсов устойчивой части речных стоков. При сохранении существующих темпов загрязнения водных бассейнов и все увеличивающемся водопотреблении к концу XX века мировые ресурсы чистых пресных вод могут оказаться исчерпанными. Вода, покрывающая 70 % поверхности Земли, становится одним из дефицитных природных продуктов.

Главная причина истощения водных ресурсов - сброс неочищенных промышленных и сельскохозяйственных стоков в общие источники чистой воды. Сброс делает непригодным к потреблению в тысячу раз большее количество воды, чем безвозвратное промышленное её использование.

Современный уровень техники и технологии очистки сточных вод обеспечивает получение воды практически любой степени чистоты.

К сожалению, до сих пор чистая вода рассматривалась как природный дар, не имеющий цены. В настоящее время во многих экономически развитых странах установлена цена на воду из природных источников, что, несомненно, будет способствовать внедрению систем оборотного водоснабжения. А для этого необходимо провести очистку сточных вод от вредных и токсичных компонентов до уровня предельно допустимых концентраций. Требования к предельно допустимым концентрациям (ПДК) вредных веществ, поступавших в водные объекты со сточными водами, являются очень жесткими, особенно в странах ЕС. Перечень допустимых концентраций вредных веществ в воде рыбохозяйственных водных объектов включает 275 наименований. В частности, для ионов меди  $Cu$  установлена ПДК в размере 0,001 мг/л, для ионов кобальта  $Co^{2+}$  - 1,0 мг/л, для ионов  $F^-$  - 0,05 мг/л

Поскольку большинство нормируемых вредных веществ поступает в водные объекты со сточными водами предприятий различных отраслей промышленности - химической, нефтехимической, цветной и черной металлургии, а также со сточными водами сельского хозяйства, то перед всеми отраслями народного хозяйства стоит сложная и важная задача: не допускать загрязнения и истощения природных водных ресурсов.

Решение этой задачи обеспечивается организацией глубокой очистки сточных вод, исключением из технологии производства особо вредных реагентов и материалов, переводом предприятий на замкнутые бессточные схемы водоснабжения (с сокращением и прекращением в дальнейшем потребления свежей природной воды), прекращением сброса сточных вод в водоемы.

В зависимости от происхождения, состава сточные воды подразделяются на три вида: производственные, бытовые, атмосферные (дождевые, талые).

Сточные воды представляют собой сложные гетерогенные (неоднородные) смеси, содержащие примеси органического и минерального происхождения, которые находятся в растворенном и нерастворенном состоянии.

Состав сточных вод определяется химическим анализом. Степень их загрязнения оценивается концентрацией примесей в единице объема. Состав производственных сточных вод колеблется в значительных пределах, что вызывает необходимость выбора наиболее эффективного метода очистки.

В сравнении с использованием других методов применение метода ионного обмена для очистки промышленных сточных вод имеет ряд преимуществ:

1. С помощью его можно достичь любой глубины очистки.

2. В отличие, например, от широко используемых хлорирования и известкования ионный обмен принадлежит к "безреагентным" методам, т.е. в результате очистки может быть значительно снижен общий солевой состав сточных вод.

3. Метод обеспечивает утилизации (извлечение) компонентов, от которых проводится очистка. В ряде случаев ценность извлекаемых компонентов, например золота, серебра, палладия, компенсирует расходы на очистку.

Традиционными ионообменными материалами, которые нашли практическое применение в процессах очистки, являются органические ионообменные смолы, активированные угли, алюмосиликатные сорбенты. Дополнительные возможности использования ионообменных методов в промышленности открываются в связи с использованием неорганических сорбентов. В качестве основы для их получения применяют нерастворимые в воде оксиды и Гидроксиды, фосфаты, сульфиды и некоторые другие неорганические соединения, в том числе производственные отходы.

По сравнению с ионообменными смолами неорганические сорбенты обладают более высокой избирательностью к ионам извлекаемого элемента, а также повышенной термической и радиационной устойчивостью. Кроме того, они имеют, как правило, сравнительно низкую стоимость.

В сточных водах промышленных предприятий могут содержаться ценные компоненты: ионы золота, серебра, меди, цинка, палладия, магния и другие, а также токсичные компоненты, которые являются канцерогенным веществом. Предельно допустимая концентрация магния для объектов санитарно-бытового водопользования составляет  $50.0^5$  (В странах ЕС). Учитывая, что его содержание в сточных водах во много раз

превышает ПДК, следует предусмотреть глубокую очистку воды перед её сбросом в водоем.

## Литературный обзор.

### Магний, его характеристика. Положение в периодической системе.

Магний(Mg) — элемент главной подгруппы второй группы, третьего периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 12, атомная масса которого равна 24,312 г/моль

Общая характеристика: Простое вещество магний— лёгкий, ковкий металл серебристо-белого цвета. Средне распространён в природе. При горении выделяется большое количество света и тепла. Магний относится к s-элементам, так как на его внешнем слое 2 электрона, его электронная формула:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . При этом валентность магния, в нормальном состоянии, равна 0, а в возбуждённом 2. Во всех соединениях магний проявляет валентность равную 2.

### 1.1 Нахождение в природе

Кларк магния 19 кг/т. Это распространённый элемент земной коры. Большие количества магния находятся в морской воде.

Магнезиальные соли встречаются в больших количествах в солевых отложениях самосадочных озёр. Месторождения ископаемых солей карналлита осадочного происхождения известны во многих странах. Доломит также является важным магниевым сырьём. Месторождения доломита широко распространены, запасы их огромны. Они ассоциируют с карбонатными толщами и большинство из них имеет докембрийский или пермский возраст.

Главными видами нахождения магнезиального сырья являются:

1. морская вода — (Mg 0,12-0,13 %),
2. кизерит —  $MgSO_4 \cdot H_2O$  (Mg 17,6 %),
3. магнезит —  $MgCO_3$  (Mg 28,7 %),
4. доломит —  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  (Mg 13,1 %),
5. брусит —  $Mg(OH)_2$  (Mg 41,6 %)
6. карналлит —  $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$  (Mg 8,7 %).

## Типы месторождений

- Ископаемые минеральные отложения (магнезиальные и калийно-магнезиальные соли)
- Морская вода
- Рассолы
- Природные карбонаты (доломит и магнезит)

## 1.2 Физические свойства

Магний - серебристо-белый блестящий металл, сравнительно мягкий и пластичный, хороший проводник тепла и электричества. Почти в 5 раз легче меди; в 4,5 раза легче железа.

Плавится магний при температуре  $651^{\circ}\text{C}$ , но в обычных условиях расплавить его довольно трудно: нагретый на воздухе до  $550^{\circ}\text{C}$  он вспыхивает и мгновенно сгорает ослепительно ярким пламенем. Полоску магниевой фольги легко поджечь обыкновенной спичкой, а в атмосфере хлора магний самовозгорается даже при комнатной температуре. При горении магния выделяется большое количество ультрафиолетовых лучей и тепла - чтобы нагреть стакан ледяной воды до кипения, нужно сжечь всего 4 г магния.

Магний относится к s-элементам, так как на его внешнем слое 2 электрона, его электронная формула:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . При этом валентность магния, в нормальном состоянии, равна 0, а в возбуждённом 2. Во всех соединениях магний проявляет валентность равную 2.

В тесной связи со строением электронных оболочек атома магния находится его реакционная способность. Из-за наличия на внешней оболочке только двух электронов атом магния склонен легко отдавать их для получения устойчивой восьмиэлектронной конфигурации; поэтому *магний в химическом отношении очень активен.*

На воздухе магний окисляется, но образующаяся при этом окисная пленка предохраняет металл от дальнейшего окисления. В разбавленных кислотах магний растворяется уже на холоде. Во фтористоводородной кислоте нерастворим вследствие



образования пленки из труднорастворимого в воде фторида  $MgF_2$ ; в концентрированной серной кислоте почти нерастворим.

*Магний легко растворяется при действии растворов солей аммония. Растворы щелочей на него не действуют.*

Магниевые вспышки применяют в фотографии, в изготовлении осветительных ракет.

- Температура кипения магния =  $1107^{\circ}C$ .
- Плотность =  $1,74 \text{ г/см}^3$ ,
- Радиус атома =  $1,60 \text{ нм}$ .

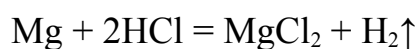
### 1.3 Химические свойства

Химические свойства магния довольно своеобразны. Он легко отнимает кислород и хлор у большинства элементов, не боится едких щелочей, соды, керосина, бензина и минеральных масел. С холодной водой магний почти не взаимодействует, но при нагревании разлагает ее с выделением водорода. В этом отношении он занимает промежуточное положение между бериллием, который вообще с водой не реагирует и кальцием, который легко с ней взаимодействующим. Особенно интенсивно идет реакция с раскалённым магнием и водой:

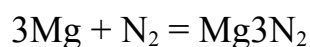
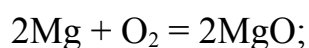


В электрохимическом ряду напряжений магний стоит значительно левее водорода и активно реагирует с разбавленными кислотами с образованием солей. Щёлочи на магний не действуют.

При взаимодействии магния с сильными кислотами выделяется газообразный водород:



При нагревании на воздухе магний сгорает, с образованием оксида, также с азотом может образовываться небольшое количество нитрида:



Магний реагирует с водой, образуя осадок гидроокиси. Он значительно корродирует в морской воде и 3% растворе хлористого натрия. Кроме щелочей магний устойчив по отношению к спиртам (кроме метилового), керосину, бензину, фреону и минеральным маслам. Он является энергичным восстановителем и вытесняет менее активные металлы из их соединений.

## 1.4 Малорастворимые соединения магния, их свойства и получение.

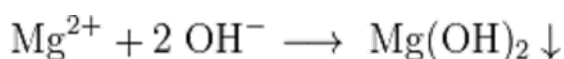
Задача моего исследования изучить способы получения и свойства малорастворимых соединения магния, с целью их практического применения.

### Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ .

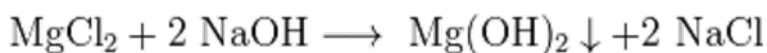
Встречается в природе в виде белого волокнистого вещества, называемого бруситом. Бесцветные тригональные кристаллы со слоистой решеткой. Плотность равна 2,38 г/см<sup>3</sup>. Слабое основание. Растворяется в разбавленных кислотах и солях аммония. Малорастворим в воде. Обезвоживается при нагревании. В промышленности извлекается из морской воды путем осаждения известковым или доломитовым молоком.

Магний получают взаимодействием растворимых солей магния со щелочами:

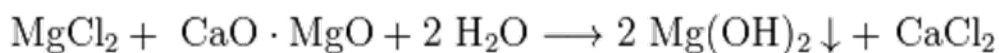
В общем виде:



Примеры:



Взаимодействие раствора хлорида магния с обожжённым доломитом:

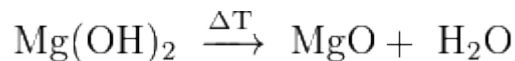


Взаимодействие металлического магния с парами воды:

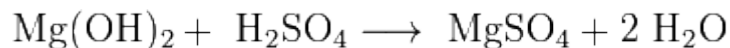
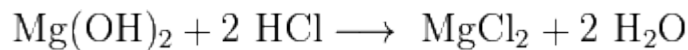


### Химические свойства $Mg(OH)_2$ :

1. Разложение при нагревании до 350 °С:



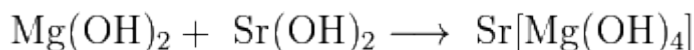
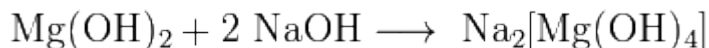
2. Взаимодействие с кислотами с образованием соли и воды (*реакция нейтрализации*):



3. Взаимодействие с кислотными оксидами с образованием соли и воды:



4. Взаимодействие с горячими концентрированными растворами щелочей с образованием гидроксомагnezатов:



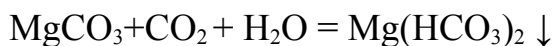
Произведение растворимости:  $6,0 \cdot 10^{-10}$

### **Карбонат магния $\text{MgCO}_3$ .**

Бесцветные тригональные диамагнитные кристаллы с плотностью  $3,4 \text{ г/см}^3$ .

Малорастворим в холодной воде. В горячей воде переходит в основные карбонаты. Растворяется в кислотах. Разлагается при нагревании. Получают обработкой хлорида или сульфата магния карбонатом натрия или кальция в избытке углекислого газа. В промышленности можно получить из природных минералов магнезита и доломита. Применяется для изготовления огнеупорных кирпичей, в производстве цемента Сореля, в качестве наполнителя для линолеума, резины, бумаги.

При пропускании углекислого газа через водную взвесь карбоната магния происходит его растворение, благодаря образованию кислой соли (гидрокарбоната):



Произведение растворимости:  $2,1 \cdot 10^{-5}$

### **Фторид магния $\text{MgF}_2$ .**

Бесцветные диамагнитные тетраэдрические кристаллы. Решетка рутила,  $t_{\text{пл}}=1396^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}}=2260^\circ\text{C}$ , плотность равна  $3,13 \text{ г/см}^3$ . Малорастворимый в воде и ацетоне, растворяется в растворах фторидов и сульфатов щелочных металлов.

Можно получить, сжигая магний в атмосфере фтора или действуя плавиковой кислотой на оксид магния. Применяется для защиты металлов от коррозии и изготовления матового стекла и керамики.

Произведение растворимости:  $6,5 \cdot 10^{-9}$

### **Оксалат магния $\text{MgC}_2\text{O}_4$**

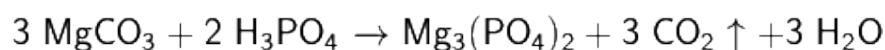
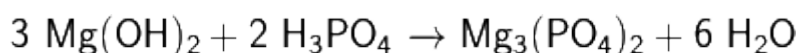
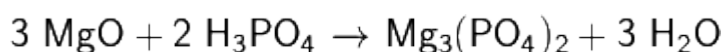
Труднорастворимое соединение. В растворах оксалатов щелочных металлов или аммония оксалат магния образует комплексный ион  $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ .

Произведение растворимости:  $8,5 \cdot 10^{-5}$

### **Ортофосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$**

неорганическое соединение, соль магния и ортофосфорной кислоты. Бесцветные кристаллы. Образует несколько кристаллогидратов.

Получается действием разбавленной ортофосфорной кислоты на оксид магния, его гидроксид или карбонат можно получить кристаллогидраты фосфата магния:



## II. Термодинамическое обоснование

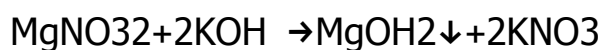
### Термодинамическая оценка возможности протекания реакции

Химическая термодинамика позволяет прогнозировать возможность протекания реакции, и если она возможна, то при каких условиях.

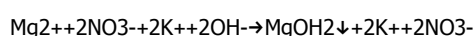
Рассмотрим на примере образование нерастворимого  $Mg(OH)_2$ :

#### 2.1 Уравнение реакции

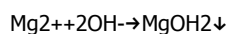
Запишем уравнение реакции получения  $Mg(OH)_2$ ↓



Полное ионное уравнение:



Сокращённое ионное уравнение:



#### 2.2 Таблицы данных

Занесём данные энтальпии и энтропии образования веществ в таблицы:

Таблица 1

	Энтальпия
$\Delta H_f^{2980}(Mg^{2+})$	-461,96 кДж/моль
$\Delta H_f^{2980}(OH^-)$	-220,94 кДж/моль
$\Delta H_f^{2980}(Mg(OH)_2)$	-924,66 кДж/моль

Таблица 2

	Энтропия
$S_f^{2980}(Mg^{2+})$	-456,01 Дж/моль*К
$S_f^{2980}(OH^-)$	-10,54 Дж/моль*К
$S_f^{2980}(Mg(OH)_2)$	63,14 Дж/моль *К

#### 2.3 Расчёты

Рассчитаем изменения Энтальпии ( $\Delta H_f^{2980}$ ) данной нам химической реакции.

Она находится по формуле:  $\Delta H_{р.} = \Delta H_f^{2980}(\text{прод.}) - \Delta H_f^{2980}(\text{исх. в-в})$

Из сокращённого ионного уравнения и 1 таблицы данных следует, что изменения энтальпии химической реакций равна:

$$-924,66 - (-461,96 + 2 * (-220,94)) = -924,66 - (-903,84) = -20,82 \text{ кДж/моль.}$$

Отсюда Q реакций равна **20.82**, т.к.  $Q = -\Delta H$ . В окружающую среду выделяется 20,82 кДж теплоты.

Вывод: Идёт экзотермическая реакция.

Рассчитаем изменение Энтропии химической реакции.

Изменение Энтропии находится по формуле:  $\Delta S_{x.p.} = \sum \Delta S_{f298}(\text{прод.}) - \sum \Delta S_{f298}(\text{исх. в} \cdot \nu)$

$$\Delta S_{x.p.} = S_{f298}(\text{Mg}(\text{OH})_2) - (S_{f298}(\text{Mg}^{2+}) + 2 * S_{f298}(\text{OH}^-)) = 63,14 - (-456,01 + 2 * (-10,54)) = 63,14 + 477,09 = \mathbf{540.23 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}}$$

Вывод: Беспорядок в системе увеличился.

#### 2.4 Расчёты свободной энергии Гиббса

Расчёты энергии Гиббса проводим по формуле:  $\Delta H_{x.p.} - T * \Delta S_{x.p.} = \Delta G$

$$T_{x.p.} = \frac{\Delta H_{x.p.}}{\Delta S_{x.p.}}$$

$$\Delta G_{298} = -20820 - 298 * 540.23 = -181808,54 \text{ К}$$

$$\Delta G_{308} = -20820 - 308 * 540.23 = -187210,84 \text{ К}$$

Вывод:  $\Delta G < 0$ . Реакция идёт в любом диапазоне температур.

### III. Экспериментальная часть.

На практике малорастворимые соединения магния применяются для очистки воды ионообменным методом. Рассмотрим на примере  $Mg_3(PO_4)_2$

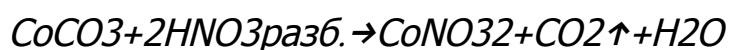
Задача моего эксперимента состоит в том, чтобы очистить растворы, содержащие ионы  $Co^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ , пропустив их через ионообменник.

В качестве ионообменника используется неорганический катионит марки ТМФ(катионообменник), полученный из отходов производства, состав его по основным компонентам выражается формулой:  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$

#### 3.1 Проведение эксперимента

В две ионообменные колонки, в которых 25 г катионита марки ТМФ, поочередно заливаются растворы  $Co(NO_3)_2$  и  $CuSO_4$  концентрации 0,01М.

Раствор  $Co(NO_3)_2$  получают из реакции:

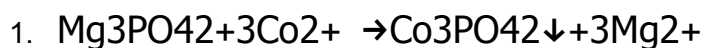


Раствор  $CuSO_4$  получают из реакции:

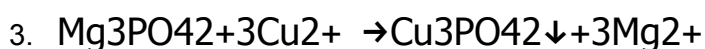


Пропускание растворов провожу со скоростью 1-2 капли в секунду.

Поглощение ионов  $Co^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  протекает согласно уравнениям:



2. твёрдый раствор твёрдый раствор



4. твёрдый раствор твёрдый раствор

5. Отбираем 2 пробы из каждой колонки по 25 мл.

6. Для того, чтобы рассчитать количество поглощённых ионов(A) и динамическую объёмную ёмкость(ДОЕ), данные занесём в таблицу:

7. **Таблица 3: Для ионов  $Co^{2+}$**

8. Номер пробы	9. V пробы, мл	10. C исх., мг/л	11. C пробы., мг/л	12. A, мг	13. ДОЕ, мг/г
14. 1	15. 25	16. 600	17. 0,00121	18. 14,999	19. 1,2



20. 2                    21. 25                    22.                    23. 0,0484                    24. 14,998                    25.

26.

27. **Таблица 4: Для ионов  $\text{Cu}^{2+}$**

28. Номер пробы	29. V пробы, мл	30. C исх., мг/л	31. C пробы., мг/л	32. A, мг	33. ДОЕ, мг/г
34. 1	35. 25	36. 600	37. $251,7 \cdot 10^{-4}$	38. 15	39. 1,18
40. 2	41. 25	42.	43. $252,8 \cdot 10^{-4}$	44. 14,999	45.

46. ДОЕ и A рассчитывали по формуле:

47.  $\text{ДОЕ} = A_2 + A_1 m$ , где m – количество катионита в колонке

48.  $A = (C_{\text{исх}} - C_{\text{пробы}}) V_{\text{пробы}} / 1000$

49. Расчёт ДОЕ была проведена, поскольку она является одной из главных характеристик для неорганических ионообменников.

### **а. 3.2 Наблюдения**

50. Для того чтобы определить наличие ионов  $\text{Co}^{2+}$  наносим на фильтровальную бумагу 1-2 капли раствора из каждой пробы и добавляем 1 каплю индикатора нитрозо-R-соли жёлтого цвета.

1. В первой пробе окраска индикатора не меняется, то есть в растворе ионов  $\text{Co}^{2+}$  не содержится, либо их очень мало.
2. Во второй пробе наблюдается оранжевая окраска, это свидетельствует о наличии ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

51. Для того чтобы определить наличие ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в обе пробы добавляем щёлочь NaOH.

1. В первой пробе выпадение осадка не наблюдается, это говорит о том, что в растворе есть очень незначительное количество ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , либо их нет.
2. Во второй пробе наблюдается выпадение осадка синего цвета  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , который получился по реакции:  $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$  - это свидетельствует о наличии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

52. Отсюда следует, что по мере протекания реакции ионы в растворах более полно заместились, то есть их концентрация постепенно уменьшалась, а после того, как

реакция замещения ионов  $\text{Co}^{2+}$  на ионы  $\text{Mg}^{2+}$  прошла до конца, она пошла в обратном направлении.

## 53. IV. Выводы

54. Исходя из проведённых опытов, можно сделать вывод о том, что используя ионообменный метод, в частности катионит марки ТМФ, можно достичь любой глубины очистки. Кроме того, пользуясь этим методом, можно извлекать и другие ионы, например:  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и т.д.

55. При этом, даже если ионы не полностью заместятся, и в результате получится смесь соединений, то их можно будет использовать в качестве неорганического удобрения в сельском хозяйстве.

## 56. Список литературы.

57. Михайленко Я.И. «Курс общей и неорганической химии» 1966 г. стр. 252-253
58. Балезин С.А., Разумовский Г.С «Практикум по неорганической химии»(1 часть) 1991 г., стр. 66-67,69, 76-77, 79.
59. Вольхин В.В., Томчук Т.К., Черанева Л.Г., Соколова М.М. «Химические процессы в экологии», Перм. Гос. Техн. Ун-т. 1995 г. 14 стр.
60. «Википедия», Web:
61. <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B0%D0%B3%D0%BD%D0%B8%D0%B9>
- 62.