

定量审视中学化学中有关海水的系列问题

江苏省张家港市崇真中学 215631 韩竹海

苏教版化学1(必修)专题2的标题是从海水中获得的化学物质,涉及从海水中获取NaCl,从海水中提取Mg等知识内容。学生从中认识了Cl、Br、I三种非金属和Na、Mg两种金属,并学习了氧化还原反应和离子反应两个基本概念。海水作为实实在在的物质,教师有必要引导学生从定量的角度审视海水,从而激发部分学生开发利用海洋资源的志趣。下面,笔者谈谈在这方面的一些思考,供大家参考。

1. 海水有哪些物质? 各物质有多少?

海水的化学成分比较复杂,有水和溶解于水中的物质包括气体,迄今已发现这些混合物中所含的化学元素达80多种。每升海水超过100 mg的元素称为常量元素,最主要的常量元素有Cl、Na、Mg、S、Ca、K、Br、C、Sr、B和F共11种,约占化学元素总含量的99.8%~99.9%,因而也称主要元素,其他的元素含量很低,称作微量元素,有些极低的又称痕量元素,如金、银、镉等。尽管有些元素的含量很低,但是,由于海水的总量很多,因此,某些元素的总储量并不低,如海水中碘的总储量达 8×10^{10} t,可见,浩瀚的大海是一个巨大的藏宝地。溶解于海水中的化学元素绝大多数是以盐类离子的形式存在的,海水中几种主要离子的浓度(g/kg)见表1:

表1 海水中几种主要离子的浓度 g/kg

离子	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
浓度	10.62	0.38	0.4	1.28	19.10	2.66

海水中的盐以氯化钠最多,占88.6%,硫酸盐占10.8%。海水的主要盐分的质量(以每kg海水计)及含量见表2。

海水中溶解的气体主要有N₂、O₂和CO₂,它们的溶解度分别是(0℃、mL/L):11、5、46。另外,还有极少量的稀有气体,在一些缺氧的海盆中还出现大气中没有的H₂S。

表2 海水的主要盐分的质量及含量

盐分	质量/g	百分比/%
NaCl	27.2	77.7
MgCl ₂	3.8	10.9
MgSO ₄	1.7	4.9
CaSO ₄	1.2	3.6
K ₂ SO ₄	0.9	2.5
CaCO ₃	0.1	0.3
MgBr ₂ 及其他	0.1	0.3
总计	35.0	100.0

2. 海水晒盐得到粗盐,粗盐中有哪些杂质?

若取1 kg海水蒸发,由表2可知,1 kg海水中CaSO₄的质量是1.2 g,已知CaSO₄的溶解度是0.15(见表3),估算一下可知,当蒸发掉200 g水的时候,CaSO₄即达到了饱和状态,继续蒸发,CaSO₄就会结晶析出,而NaCl要等到水蒸发得只剩下76 g左右的时候才会析出。由此可见,海水蒸发不可能得到精盐,不可避免的含有MgCl₂、CaCl₂、MgSO₄、CaSO₄等杂质,也就是通常称之为的粗盐。粗盐易潮解也就是其中含有MgCl₂、CaCl₂引起的。

表3 几种盐的溶解度(10℃) g/100g

盐	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	MgSO ₄	CaSO ₄
溶解度	36	25.0	32.9	15.0	0.15

3. 粗盐提纯中的钡试剂可以选用Ba(OH)₂吗?

粗盐提纯即除去Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻三种杂质离子的过程,为了保证每种杂质离子被除尽,加入的沉淀剂(Na₂CO₃、NaOH、BaCl₂)须过量,又为了把沉淀剂带进来的新的杂质离子除去,还要考虑沉淀剂的加入顺序,所以,BaCl₂一定要在Na₂CO₃之前加入,至于NaOH的加入顺序则没有要求,故3种沉淀剂的加入有3种顺序,而不是6种。三步得到的沉淀可以最后一起过滤除去。有学生提出不妨将NaOH、BaCl₂二合一,即选用Ba(OH)₂

以一顶两,起到一举两得的功效,一起将 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 两种离子除去。乍一看,没有什么问题,多数教师包括一些教学参考书上也认同这种作法。这样做究竟好不好呢?

还是假设取 1 kg 海水将水完全蒸发,由表 1 知道,得到的固体中 Mg^{2+} 1.28 g、 SO_4^{2-} 2.66 g,计算可得, Mg^{2+} 0.0533 mol、 SO_4^{2-} 0.0277 mol,如果选用 NaOH、 $BaCl_2$ 作为沉淀剂,消耗的 NaOH、 $BaCl_2$ 分别是 0.1066 mol、0.0277 mol,而用 $Ba(OH)_2$ 作为沉淀剂需消耗 0.0533 mol,但是, SO_4^{2-} 只需要消耗 Ba^{2+} 0.0277 mol,有 0.0256 mol Ba^{2+} 剩余,那么,后续就要增加消耗 0.0256 mol 的 Na_2CO_3 。可见,选用 $Ba(OH)_2$ 作为沉淀剂并没有讨巧。假如粗盐中 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 物质的量相等,那么选用 $Ba(OH)_2$ 作为沉淀剂可以同时将它们除尽,无需过多增加 Na_2CO_3 的用量。当然,这其中也涉及原料的价格因素,所以,实际生产中没有采用 $Ba(OH)_2$ 来替代 NaOH 和 $BaCl_2$ 。

4. 从海水中提取镁,如何确定每一步的工艺?

海水中镁的总储量约为 $1.8 \times 10^{15} t$,目前世界上生产的镁超过 60% 来自于海洋中。海水中镁均以离子形式存在,储量大、浓度小,那么如何将 Mg^{2+} 从海水中分离出来? 或者说转化为哪种沉淀再分离呢?

表 4 镁的几种化合物在水中的溶解度(室温) g/100 g

物质	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$MgCO_3$	$Mg(OH)_2$
溶解度	54	33	0.011	0.0029

从表 4 可以看出, $Mg(OH)_2$ 的溶解度很小,因此沉淀更完全而且沉淀的颗粒更大,过滤分离也更完全。那么是不是直接向海水中加碱呢? 加什么碱呢? 由表 1 知道海水中 Mg^{2+} 浓度约为 1.29 g/L,又知工业苦卤的浓度约为 56 g/L,因而,可以配制 0.05 mol/L、2.0 mol/L 的 $MgCl_2$ 模拟海水和苦卤。可以完成表 5 中 2 组实验。

实验 1 直接往模拟海水中加沉淀剂,肉眼看不到白色沉淀,所以,不能直接往海水中加沉淀剂,应将海水先浓缩以提高海水中 Mg^{2+} 的浓度。实验 1 和实验 2 中往模拟卤水中加碱,均产生明显的沉淀,考虑到 $Ca(OH)_2$ 价格便宜(见表 6)而且 $Ca(OH)_2$ 可以由海边的贝壳中制得,故选择

$Ca(OH)_2$ 作为沉淀剂,为了使得沉淀充分,加入石灰乳沉淀效果更好。

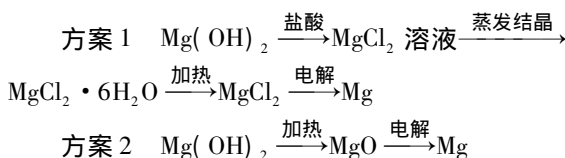
表 5

实验过程	实验现象	结论(或化学方程式)
1. 在 A、B 两支试管中分别加入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} MgCl_2$ 溶液(模拟海水)和 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} MgCl_2$ 溶液(模拟卤水)各 1 mL,分别滴入 NaOH 溶液,振荡,观察现象。		
2. 在 A、B 两支试管各加入 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} MgCl_2$ 溶液 1 mL,分别滴入 $Ca(OH)_2$ 溶液、 $Ca(OH)_2$ 悬浊液(石灰乳),振荡,观察现象。		

表 6 几种碱的市场价格 元/t

试剂	KOH	NaOH	$Ca(OH)_2$
价格	5238	2305	1200

由 $Mg(OH)_2 \rightarrow \dots \rightarrow Mg$ 的转化,学生经过讨论形成 2 套方案:



从学生设计的方案中可以看出,学生知道活泼金属单质的制备采用电解法,那么,工业生产中为什么不电解 MgO 呢? 事实上方案 2 的步骤少,要简便多了。因为电解的前提是电离,固体加热到熔融状态才可以电离, MgO 的熔点比 $MgCl_2$ 高得多(见表 7),所以,实际生产中为了降低电解的难度,还是宁愿步骤繁一点,采用方案 1。

表 7 几种镁的化合物的熔点 $^{\circ}C$

物质	$MgCl_2$	MgO	$MgSO_4$	$Mg(OH)_2$
熔点	714	2800	1327	$280^{\circ}C$ 时分解

当学生自觉地引用数据来“说理”,进行研究性的学习,真正的学习也就发生了,化学作为一门基础性的自然学科承担着这样的学习使命!

(收稿日期: 2014 - 12 - 10)