Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ $HCl—H_2O$ — ТБФ — ТОЛУОЛ

Л. В. Шихеева, Т. А. Кошелева

Влияние температуры на распределение вещества в процессах экстракции рассматривалось неоднократно. Распределение координационно-сольватированных соединений обычно ставят в бóльшую зависимость от температуры, чем распределение гидрато-сольватов.*

Нами исследовано влияние температуры на распределение соляной кислоты между водой и 0,5 *мол/л* раствором трибутилфосфата (ТБФ) в толуоле при изменении температуры от 7 до 60° С. Для приготовления органических растворов использован толуол, очищенный от тиофена, очищенный и перегнанный ТБФ. Водная фаза анализировалась титрованием раствором щелочи. Органическая фаза реэкстрагировалась, и количество соляной кислоты определялось потенциометрическим титрованием раствором $AgNO_3$.

Соляная кислота экстрагируется растворами ТБФ, согласно уравнению

$$H^+ + Cl^- + 3H_2O + \text{ТБФ} \rightleftarrows HCl(H_2O)_3\text{ТБФ}. \qquad (1)$$

Константа равновесия

$$K = \frac{C_{HCl_{орг}}\,\gamma_{HCl_{орг}}}{\left(C_{HCl_{водн}}\,\gamma_{HCl_{водн}}\right)^2 a^3_{H_2O} C_{ТБФ}\,\gamma_{ТБФ}}, \qquad (2)$$

* Адамский Н. М. и др. Влияние температуры на экстракцию азотной кислоты трибутилфосфатом. Радиохимия, т. 2, вып. 1, 1960.

где $C_{HCl_{орг}}$ и $C_{HCl_{водн}}$ — концентрация HCl в органической и водной фазах, соответственно; $\gamma_{HCl_{водн}}$ и $\gamma_{HCl_{орг}}$ — коэффициенты активности HCl в водной и органической фазах; $C_{ТБФ}$ и $\gamma_{ТБФ}$ — концентрация и коэффициент активности ТБФ; a_{H_2O} — активность воды.

После преобразования уравнения (2) получим

$$C_{HCl_{орг}} = K\frac{\gamma_{ТБФ}}{\gamma_{HCl_{орг}}}(C_{HCl_{водн}}\gamma_{\pm})^2 a^3_{H_2O}C_{ТБФ}, \qquad (3)$$

логарифмируя которое, придем к

$$\lg C_{HCl_{орг}} = \lg K\frac{\gamma_{ТБФ}}{\gamma_{HCl_{орг}}} + \lg (C_{HCl_{водн}}\gamma_{\pm})^2 a^3_{H_2O}C_{ТБФ}. \qquad (4)$$

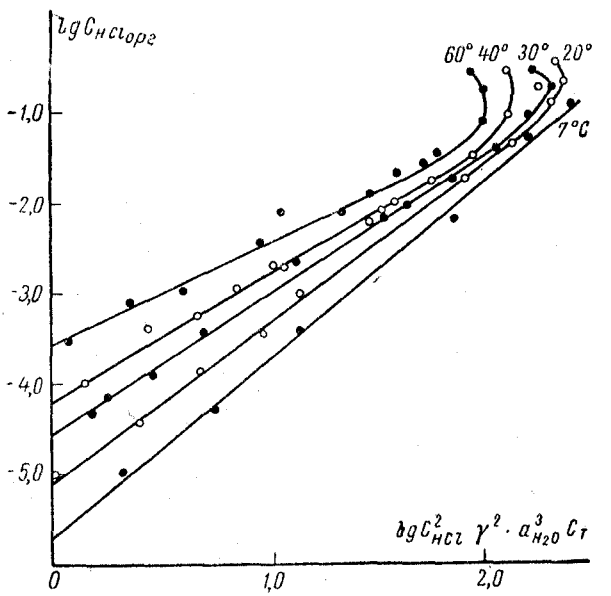


Рис. 1. Зависимость $\lg C_{HCl_{орг}}$ от $\lg C^2_{HCl}\gamma^2 a^3_{H_2O}C_{ТБФ}$

В пределах активности соляной кислоты до 35—40 единиц логарифмическая зависимость (рис. 1) носит линейный характер. Если в качестве стандартного состояния ТБФ и сольвата

в органической фазе принять бесконечно разбавленный раствор в данном разбавителе, то $\frac{\gamma_{\text{ТБФ}}}{\gamma_{\text{HCl}_{\text{орг}}}} = 1$. Это позволяет вычислить константу равновесия, по величине которой можно оценить изменение свободной энергии ΔZ в процессе экстракции соляной кислоты. Зависимость $\lg K$ от величины, обратной температуре (рис. 2), позволяет оценить тепловой эффект ΔH

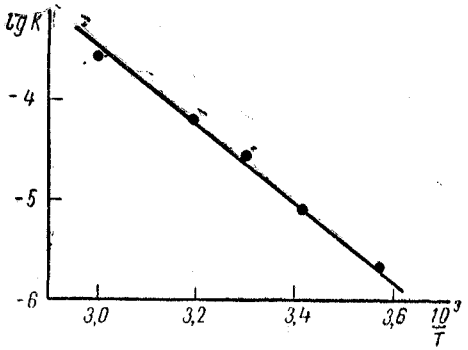


Рис. 2. Зависимость $\lg K$ от величины, обратной абсолютной температуре

процесса экстракции. По величинам ΔZ и ΔH вычислено изменение энтропии ΔS системы в процессе экстракции соляной кислоты:

T °K	K	ΔZ, ккал	ΔH, ккал	$-\Delta S$, кал/град
280	$2{,}0\cdot10^{-6}$	7,30	3,0	15,3
293	$7{,}8\cdot10^{-6}$	6,85	3,0	13,1
303	$2{,}7\cdot10^{-5}$	6,32	3,0	11,0
313	$6{,}3\cdot10^{-5}$	6,01	3,0	9,6
333	$2{,}7\cdot10^{-4}$	5,45	3,0	7,05