مطالعه ترمودینامیکی سیستمهای
نیترات لیتیم ـ برمیدپتاسیم و نیترات پتاسیم ـ برمیدلیتیم به روش کریومتری

دکتر حسین آقائی
گروه آموزشی شیمی ـ دانشکده علوم ـ دانشگاه تربیت معلم

چکیده

درمطالعه خواص ترمودینامیکی محیط های یونی مذاب ازروشهای مختلفی استفاده می‌شود. کریومتری یکی ازروشهای نسبتاً ساده‌ای است که از دیرباز برای مطالعه خواص ترمودینامیکی نمکهای مذاب ومخلوط آنها به کار رفته است. بااستفاده ازاین روش دماهای آغاز به انجماد و دماهای وابسته به دیگراثرهای گرمائی مخلوطها (محلولها)ی مذاب «نیترات لیتیم ـ برمیدپتاسیم» و«نیترات پتاسیم ـ برمیدلیتیم» درغلظتهای مختلف اندازه‌گیری شده است. به کمک نتایج حاصل از آنها دیاگرام تعادل فازدوسیستم یادشده راترسیم کرده و درباره رفتار ترمودینامیکی مخلوطهای مذاب یادشده به بحث پرداخته‌ایم.

مقدمه

سیستمهای «نیترات لیتیم ـ برمیدپتاسیم» و«نیترات پتاسیم ـ برمیدلیتیم» دوسیستم دوتائی مانند[1] اند که درمطالعه سیستم متقابل Li^+, K^+, NO_3^-, Br^- موردتوجه قرارمیگیرند. درمطالعه هرسیستم متقابل، دست کم بایستی چهارسیستم دوتائی بایون مشترك ودوسیستم دوتائی مانند موردبررسی قرارگیرند. چهارسیستم دوتائی بایون‌مشترك که درارتباط باسیستم یادشده‌اند عبارتند از:

$LiNO_3 - KNO_3$ $LiNO_3 - LiBr$

$LiBr - KBr$ $KNO_3 - KBr$

دوسیستم دوتائی مانند وابسته به سیستم متقابل بالا، همان دوسیستمی‌اند که مورد مطالعه‌ما می‌باشند که درمورد آنها اندازه‌گیریهای کریومتری لازم را به‌عمل آورده و دیاگرام تعادل فاز آن دو درحد اطلاعات تجربی به‌دست آمده ترسیم کرده‌ایم.

مطالعه دیاگرام تعادل فاز درمورد چهارسیستم بایون مشترك بالا، ازطرف محققان مختلفی صورت گرفته است. مطالعات جدیدی که دراین خصوص صورت گرفته است مطابق مرجع‌های ۱ـ الی ـ۴ است.

1- quasibinary System
2- reciprocal System

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

روش تجربی

برای اندازه‌گیری دمای شروع به‌انجماد محلولهای مـذاب در غلظتهای مختلف و دمای وابسته به‌دیگر اثرهای مبادله‌کننده گرما ، نخست‌مخلوط دونمك را دریك لـوله آزمایش‌قطور ازجنس پیرکس ریخته‌وسپس آن‌رادرداخل کوره الکتریکی که به‌دستگاه تنظیم‌دما مجهزاست ، قرارمی‌دهیم. این‌مخلوط راباسرعت منظم گرم کرده تابه‌صورت مذاب کامل‌درآید . سپس‌سردشدن مخلوط را باقطع کردن‌سیستم گرم‌کننده ، زیرنظرمی‌گیریم. مخلوط مذاب بـه‌کمك‌یك به‌هم‌زن شیشه‌ای به‌طورخودکار مرتب به‌هم‌زده مـی‌شود تا دما درتمام نقاط مخلوط مذاب‌تقریباً یکسان بماندوازپدیده تاخیردرانجماد نیز جلوگیری نماید . دماوتغییر آن به‌کمك ترموکوپل ۰/۰۱۳ : Pt – Pt,Rh که‌به‌یك پتانسیومتردقیق ازنوع $AOIP - P_{12}$ متصل‌است ، تعیین مـی‌شود . دقت پتانسیومتر به‌کاررفته درحدود $۱۰^{-۳}$ میلـی‌ولت است. به کمك مجموعه مذکور ویك ثبات خودکار می‌توان دمارا بادقت درحدود ۰/۱°C اندازه‌گرفت.

میزان خالصی نمکها

نیتراتهای به‌کاررفته ازکارخانه Merk آلمان‌بوده است . میزان خالصی آنها بالاتـراز ۰/۰۹۹ است. بـرخی ناخالصیهای آنیونی‌ازقبیل Cl^-، SO_4^{2-}، IO_3^- وغیره‌به‌مقدار بسیارکم بـاآنها همراه بوده است . مقدار بسیار کمی از کاتیونهای سرب، آهن، کلسیم‌وسدیم نیزدرنیتراتها موجود بوده است

برمیدهای به کاررفته نیزاز کارخانه Merk آلمان بوده است. میزان خالصی آنهافـوق‌العاده بـالااست وبه حدود۰/۰۹۹/۹ می‌رسد .

خطاهای اندازه‌گیری

درتعیین دمای شروع به انجماد مخلوطهای مذاب و دماهای بعدی خطاهای مختلفی دخالت می‌کند.

الف ـ خطای وابسته به‌توزین‌نمو
آن‌درمقابل‌خطاهای دیگرصرفنظر کرد، برا
از ترازوی بادقت ۰/۰۰۱ گرم استفاده شد
ب ـ خطای اندازه‌گیری نیروی م
به‌دست‌آمده ازترموکوپل. این‌خطا درحد
است . خطای مذکور دقت اندازه‌گیری
کاهش‌می‌دهد.
ج ـ خطائی که به‌تعیین نقطه‌برخور
منحنی‌دما ـ زمان باشیبهای مختلف مربو
نظرخطائی درحدود ۰/۱°C درکارمی‌آید
د ـ آبگیربودن برخی از نمکها
نیزباعث بروزخطائی درتعیین دما می‌شو
آن دشوار است.

درهـرحال تکرار پذیری دماهای
غالباً درحدود ۰/۲°C ± بوده است. در
پدیده تأخیر درانجماد شدیـدتر بوده اس
نمکهای به‌کاررفته مزاحمت ایجادکرده ا
دماهای تعیین‌شده به ۰/۵°G ± رسیده ا
باوجود این LUMSDEN (۵) نش
هرگاه خطای مربوط به‌تعیین دماهای‌شر
حدود ۱°C باشد ، خطای پتانسیل شیمیائی
روی دماهای مذکور تعیین می‌شود ، در
کالری خواهد بود. چنین‌خطائی ازخطای
گیریهای کالریمتری کمتر است .

نتایج تجربی

الف ـ سیستم «نیترات لیتیم ـ بر
نتایج تجربی* بـدست‌آمده ا
شروع به‌انجماد ودماهای بعدی برای این

* بخش تجربی این کاردرآزمایشگاه ش
دانشگاه Provence مارسی درفرانسه مرکز le
انجام گرفته است.

Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12

۱ وشکل ۱ ارائه شده است. (جدولها وشکلها در آخر مقاله آمده است)

در دیاگرام تعادل فازی که برای سیستم یادشده بر اساس آنها رسم شده است (شکل ۱) ، نقطه اتکتیکی با مختصات $X_{KBr} = ۰/۲۱۴$ و $t = ۲۱۷/۶^{\circ}C$ وجود دارد. دراین نقطه سه فاز محلول مذاب ، نیترات لیتیم جامد و برمیدپتاسیم جامد باهم درحال تعادلند. چون سیستم «نیترات لیتیم ـ برمیدپتاسیم» از سیستم «نیترات پتاسیم برمیدلیتیم» پایدارتر است(۶)، تشکیل یکی از نمکهای مربوط به سیستم ناپایدارتر درجریان انجماد محلول بعید به نظر می‌رسد .

ازروی دماهای شروع به انجماد مطابق باجدول ۱ ، پتانسیل شیمیائی افزونی نیترات لیتیم ($\mu^{xs}LiNO_3$) را در غلظتهای موردنظر ($۱/۰۰۰ > X_{LiNO3} > ۰/۸۷۶$) حساب کرده ونتایج آنرادرجدول ۲وشکل۲ ارائه کرده‌ایم .برای محاسبه از معادله SCHRODER VAN LAAR (۷) کمک گرفته‌ایم . این معادله بشرح زیراست .

$$\ln a_{LiNO3} = \frac{\Delta H^{\circ}_{fus}}{R}\left(\frac{۱}{T_{fus}} - \frac{۱}{T}\right) + \frac{\Delta C_p}{R}\left(\frac{T_{fus}}{T} - ۱ - \ln\frac{T_{fus}}{T}\right)$$

درحالی که

$\Delta C_p = C_p LiNO_3(l) - C_p\ liNO_3(s) = ۰/۲۹ \times ۱۰^{-۲}$ $kcal\,mol^{-۱}k^{-۱}$

با قراردادن مقادیر $\Delta H^{\circ}_{fus} = ۶/۲۶ \pm ۰/۲۵\ kcal\,mol^{-۱}$ و $T_{fus} = ۵۲۵/۲K$ (۸) در رابطه بالا به‌دست می‌آید:

$$\ln a_{LiNO3} = ۵/۸۶ - \frac{۳۰۸۰}{T} + ۰/۲۴۷\left(\frac{۵۲۵/۲}{T} - ۱ - \ln\frac{۵۲۵/۲}{T}\right)$$

آن وسپس پتانسیل شیمیائی افزونی آن را درغلظت ودمای لیکیدوس نتیجه گرفت .

$$\gamma_{LiNO_3} = \frac{a_{LiNO_3}}{x_{LiNO3}}$$

$$\mu^{xs}_{LiNO_3} = RT\ln\gamma_{LiNO_3}$$

ب ـ سیستم «نیترات پتاسیم ـ برمیدلیتیم»

نتایج حاصل از اندازه‌گیریهای T − X برای این سیستم درجدول ۳ وشکل ۳ ارائه شده است. همانطورکه ازشکل پیداست، ساختار دیاگرام تعادل فاز دراین سیستم پیچیده‌تر ازقبل است. به‌نظر می‌رسد که دراین سیستم اخیر، جسم مرکبی به‌فرمول $(KNO_3)_3\ (LiBr)_2$ ، تشکیل میشود که دمای ذوب آن درحدود ۴۲۵°c است.

ساختار لیکیدوس در این حالت شبیه آنهائی است که برای سیستمهای نیترات سدیم ـ برمیدلیتیم،(۲)ونیترات لیتیم ـ کلریدپتاسیم، (۹) گزارش شده است.

تجزیه گرمائی درموردمخلوطهای مختلفی ازنیترات پتاسیم ـ برمیدلیتیم به‌طور نسبتاً کاملی صورت گرفته‌است. منحنیهای دما ـ زمان به‌دست آمده درشکل ۴ ترسیم شده است.منحنی شماره I مربوط به مخلوطهائی است که غلظت نیترات پتاسیم درآنها بالا است. دراین منحنی دوشکست و یك موقعیت افقی دیده می‌شود. شکستها ناشی ازپیدایش فازجدیداست وحالت افقی ازوجودیك نقطه بی‌تغییرنظیریك اتکتیك سه‌تائی خبر می‌دهد.

منحنی II ازشکل ۴،ازمخلوطی به‌دست آمده‌است که کسر مولی نیترات پتاسیم وبرمیدلیتیم درآن باهم مساوی است. درآن یك شکست ویك حالت افقی دیده می‌شود . شکست مربوط به‌نقطه لیکیدوس مورد نظر است و حالت افقی که دردمای ۲۱۶°c پیش می‌آید،خیلی به‌دمای اتکتیك مشاهده‌شده درسیستم «نیترات لیتیم ـ برمیدپتاسم»(۲۱۷/۶°c) نزدیك است.

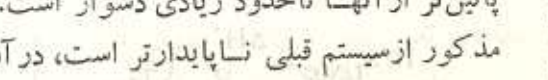
منحنی III ازشکل ۴ به‌مخلوطهائی مربوط است که غلظت برمیدلیتیم درآنها بالا بوده است. دراین منحنی دو

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

شکست ویك حالت افقی دیده مـی‌شود. توضیح آن مانند منحنی شماره I است.

نتیجه گیری

سیستم دوتائی مانند نیترات‌لیتیم- بـرمیدپتاسیم از نقطه نظر محتوای انرژی ازسیستم دوتائی مـانند نیترات پتاسیم- برمیدلیتیم پایدارتر است (۶). تغییر انـرژی آزاد گیبس استاندارد وابسته به‌واکنش جابه‌جائی:



$$LiNO_3(I) + KBr(I) \rightleftarrows KNO_3(I) + LiBr(I)$$

ازرابطه زیر به‌دست می آید ،

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = ۳/۸۹ + ۰/۵۶ \times ۱۰^{-۲} T_{Kcal}$$

همانطور که ازتساوی بالاپیدا است ، علامت ΔG° با دماتغییرنخواهد کرد . از همین‌نظر، می‌توان سیستم‌متقابل Li^+, K^+, NO_3^-, Br^- را در ردیف سیستمهای متقابـل برگشت ناپذیرقرار دارد (۱۰).

می‌توان تغییرانرژی وابسته به‌واکنش‌جابجائی بالا رابه‌کمك اندازه‌های‌یونی‌وعکس‌العمل آنهابرهم‌تاحدودی توضیح داد. شعاع‌یونهای نیترات وبرمیدتقریباً باهم‌مساوی است . $r_{NO3^-} = ۱/۹۳^\circ A$ و $r_{Br^-} = ۱/۹۵^\circ A$ اما شعاع کاتیونهای Li^+ و K^+ ازهم متفاوت است . $r_{Li^+} = ۰/۶۰^\circ A$ و $r_{K^+} = ۱/۳۳^\circ A$. سهم‌بیشتری ازتغییر انرژی بالا ، زاییده چگونگی عکس‌العمل میان یـونهای Li^+ و No_3^- است . یون کـوچك Li^+ بـه‌آسانی بـه NO_3^- نزدیك می‌شود وازهمین نظرزوج‌یونی Li^+، NO_3^- ازنظر محتوای انرژی اززوج K^+، NO_3^- دروضع‌مساعد تری‌است . بااین‌همه‌بایستی توجه داشت که انرژی‌پتانسیل یك سه‌تائی Li^+ ،NO_3^- ،K^+ از متوسط انرژی پتانسیل سه‌تائیهای Li^+ و No_3^- ، Li^+ و K^+ ، NO_3^- ، K^+ کمتر است(۱۱).

توضیح کامل این‌تغییر انرژی به‌سادگی آنچه راکه گفتیم نیست برای آن‌بایست از ...

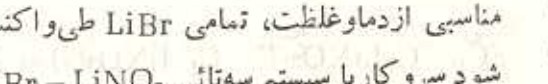
نظیر کولمبی، قطبش پذیری ، لاندن ودافعه‌های حاصل در فاصله‌های‌بسیار کم‌مورد توجه قرار گیرند.

به‌هرصورت می‌توان انتظار داشت که محلول مذاب شامل‌نیترات لیتیم‌وبرمید پتاسیم‌رفتار غیرایده‌آل داشته‌باشد ونسبت‌به‌حالت ایده‌آل انحراف‌مثبت از خـودنشان‌دهـد . پتانسیلهای افزونی محاسبه‌شده‌بـرای $LiNO_3$ درغلظتها و دماهای لیکیدوس گواهی بردرستی این‌نظراند .

$$\mu^{Xs}_{LiNO3} = \mu^{real}_{LiNO3} - \mu^{Ideal}_{LiNO3} = RT\ln\gamma_{LiNO3}$$

در جدول ۲ وشکل ۲ نتایج حاصل از محاسبه بالا جمع آوری‌شده‌است.درستون آخرجدول۲ مقادیرپتانسیلهای افزونی که‌به‌کمك‌مدل‌نظری‌یونهای‌محصور(۱۲)،تخمین‌زده شده‌اند، ذکر گردیده است . سازگـاری میان آن و نتایج تجربی‌نسبتاً خوب است.

توضیح رفتار ترمودینامیکـی سیستم دوتائـی مانند نیترات پتاسیم - برمیدلیتیم درنقاط لیکیدوس و دردماهای پائین‌تر از آنهـا تاحدود زیادی دشوار است. چون سیستم مذکور ازسیستم قبلی نـاپایدارتر است، درآن ممکن‌است واکنش‌جابجائی



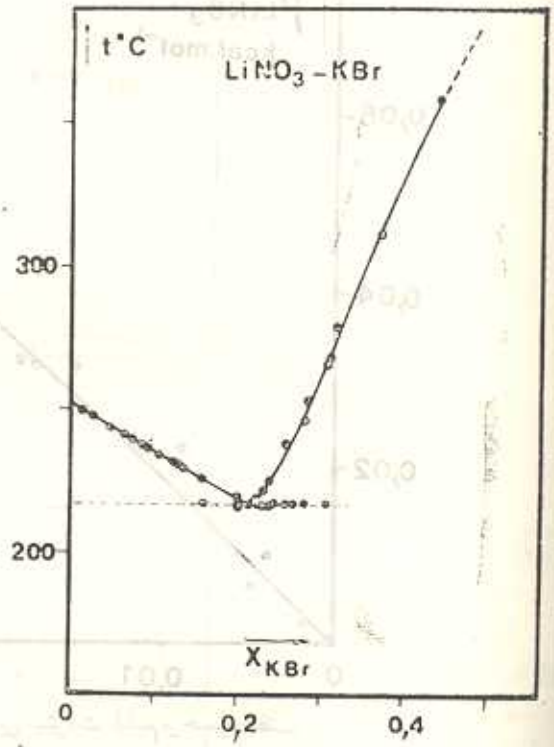
$$KNO_3 + LiBr \rightarrow KBr + LiNO_3$$

دردمای مناسب صورت گیرد . هـرگاه در شرایط مناسبی ازدماوغلظت، تمامی LiBr طی‌واکنش‌بالامصرف شود سروکاربا سیستم سه‌تائی $KNO_3 - KBr - LiNO_3$ خواهدبود. برعکس، اگرتمامی KNO_3 درواکنش‌بالامصرف شود، درآنصورت‌سیستم‌سه‌تائی $LiBr - KBr - LiNO_3$ رادرپیش‌روخواهیم‌داشت.درموقعی که‌تمامی KNO_3 و LiBr در واکنش بـالا مصرف شوند ، بـاسیستم دوتـائی مانند $LiNO_3 - KBr$ روبرو خواهیم بود. این نتیجه‌گیریها بـه منحنیهای دمـا-زمان که درشکل ۴نشان داده‌شده، سازگاری کامل دارد. توضیحات لازم دراین باره ، در معرفی نتایج

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

N°	Nombre de moles de LiBr . 10^2	X_{LiBr}	$T_{liquidus}$
		0,0	606,9
1	0,601	0,0154	602,5
2	1,002	0,0282	599
3	1,721	0,0427	595,2
4	2,211	0,0542	598
5	2,460	0,0606	603
6	3,738	0,0968	619
7	4,989	0,1207	620
8	6,920	0,1669	651
9	7,999	0,1717	655
10	10,685	0,2273	668
11	11,589	0,2485	683
12	23,292	0,2505	685
13	23,865	0,2560	685
14	15,207	0,2826	693
15	23,292	0,2993	695
16	23,865	0,3081	695
17	17,962	0,3308	694
18	23,865	0,3429	696
19	23,865	0,3791	698
20	23,292	0,4004	698
21	30,438	0,4069	693
22	23,865	0,4496	685
23	37,398	0,4886	681
24	23,292	0,5019	676
25	23,865	0,5252	664
26	30,438	0,5560	647
27	30,438	0,6474	586
28	37,398	0,6827	570
29	37,398	0,7028	535
30	37,398	0,7108	543
31	30,438	0,7307	570
32	30,438	0,8246	675
33	37,398	0,8504	702

جدول ۱ دماهای شروع به انجماد مخلوطهای شامل نیترات لیتیم برمیدپتاسیم برحسب غلظت برمیدپتاسیم

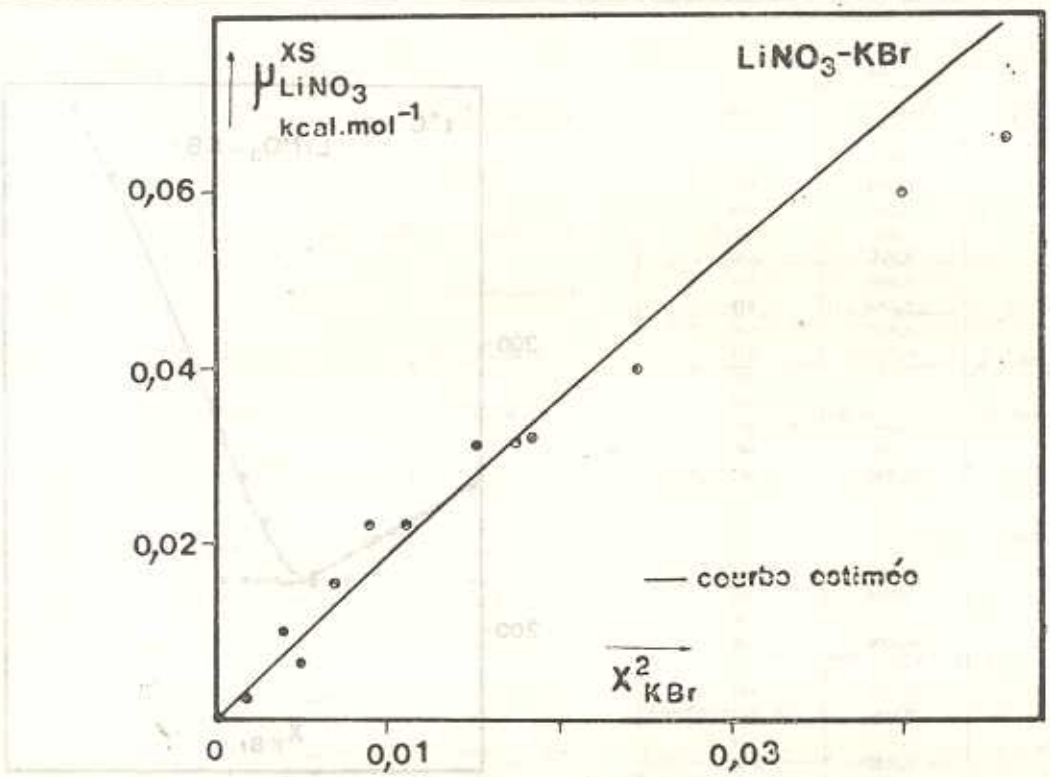


شکل ۱ نمودار تغییر دمای شروع به انجماد برحسب غلظت در سیستم نیترات لیتیم ـ برمیدپتاسیم

N°	X^2_{KBr} 10^4	10^3 Rln f_{LiNO_3} kcal.mol.$^{-1}$	
		expérimentale	estimée "I.E."
1	1,5	-	0,35
2	22	3	4,5
3	41	8	8,7
4	51	5	10,7
5	70	13	14,5
6	89	21	18,2
7	114	21	22,8
8	150	25	30,5
9	176	30	34
10	194	30	35,3
11	242	37	45,1
12	304	57	58,7
13	400	62	78,2

جدول ۲ پتانسیل شیمیائی افزونی نیترات لیتیم در مخلوطهای شامل نیترات لیتیم و برمیدپتاسیم بصورت مذاب در دمای آزمایش

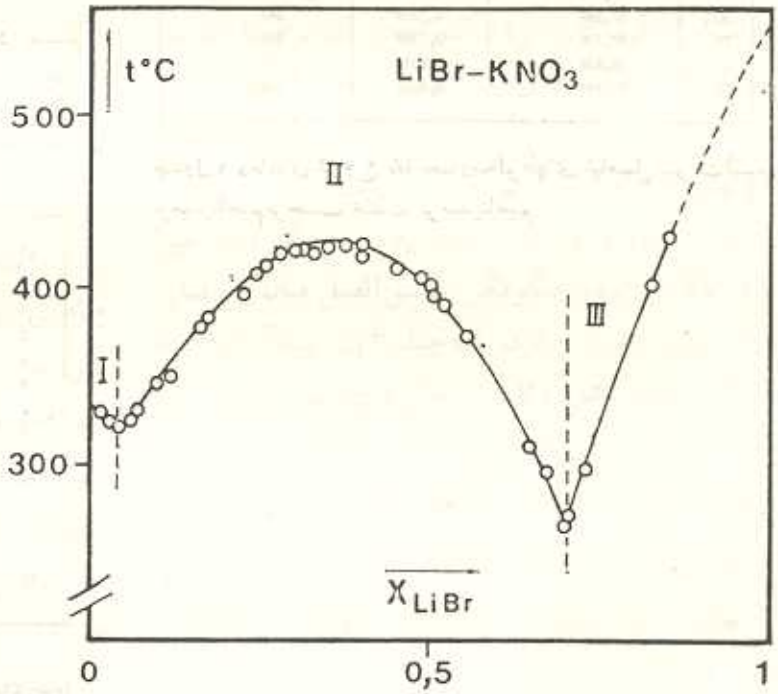
[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۲ــتغییرپتانسیل شیمیائی‌افزونی نیترات لیتیم برحسب‌غلظت

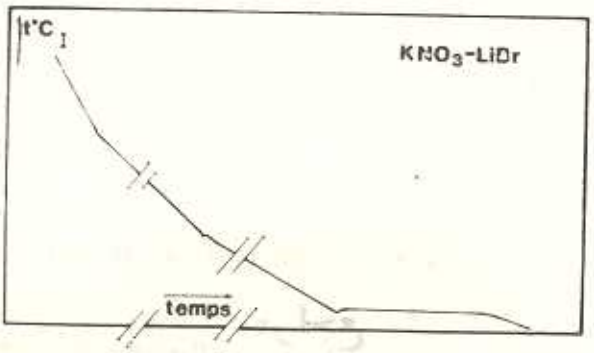
N°	Nombre de moles de KBr . 10^3	X_{KBr}	$T_{liquidus}$
1		0,0	525,2
2	6,977	0,0124	523,0
3	11,919	0,0248	520,6
4	15,371	0,0270	520,3
5	26,455	0,0470	517,2
6	37,915	0,0640	514,5
7	36,816	0,0714	512,8
8	50,794	0,0840	511,2
9	50,082	0,0944	509,9
10	57,146	0,1067	507,6
11	68,573	0,1249	504,9
12	65,313	0,1326	503,5
13	75,083	0,1356	502,9
14	88,595	0,1557	499,7
15	119,078	0,1886	493,0
16	101,689	0,2142	490,5
17	131,310	0,2146	490,4
18	109,879	0,2258	492
19	130,460	0,229	496
20	133,404	0,2379	498
21	130,794	0,2517	512
22	125,431	0,2673	526
23	145,984	0,2795	570
24	189,441	0,3071	541
25	174,233	0,3162	555
26	252,08	0,371	585
27	331,94	0,4372	632

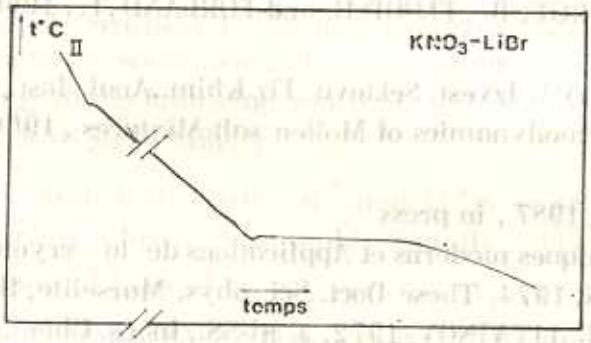
جدول۳ دماهای شروع به‌انجمد مخلوطهای شامل نیتر
پتاسیم‌ــبرمیدلیتیم برحسب غلظت برمیدلیتیم

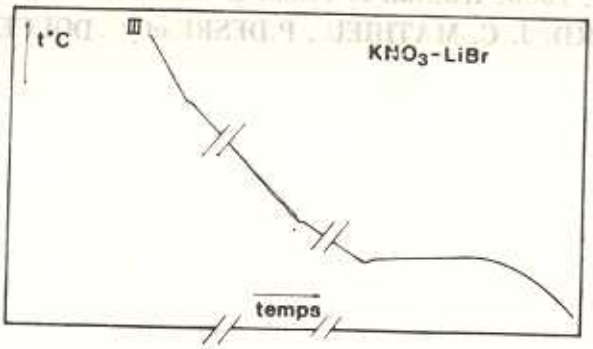


شکل ۳ نمودار تغییر دمای شروع به‌انجماد برحسب غلظت
درسیستم نیترات پتاسیم‌ــ برمیدلیتیم

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]







شکل۴ منحنیهای دما ـ زمان درغلظتهای برای سیستم نیترات پتاسیم برمیدلیتیم

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

مراجع

ALLET ,J. Chem. Thermodynamics , 1972 ,1, 105

. OPARINA & N.S. DOMBROVSKAyA , J. RUSS. Inorg , Chem., 1961, 6, 1198

KRUST, E., BJORGE, B. , FLOOD,H. and FORLAND ,T., 1960 , Ann. N.y . Acad . Sci.,

NyANKOVSKAyA, Izvest. Sektova. Fiz.Khim.,Anal. Inst. S.S.S.R., 1652,21,259-261

UMSDEN, Thermodynamics of Molten salt Mixtures , 1966 , Academic press, London

AIE. HOSSEIN, 1987 , in press

OUCET, Techniques moderns et Applications de la . cryometrie, Dunod, Paris (1959)

AIE . HOSSEIN, 1974, These Doct. Sci. phys, Marseille, 10, Juillet, 1974

yasov & G. yU.,LITVINOV, 1972, J. RUSS., Inorg. Chem., 17, 607

LTON BLANDER, 1969, in Molten Salts, Edited by GLEB MAMANTOV , Marcel

HAIE HOSSEIN, 1985, Iranian J. Chem & chemical Engineering, 3,4–13

GAUNE–ESCARD, J. C. MATHIEU , P.DESRE et y . DOUCET, 1973 , ,J . chim. Phys.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

Equilibrium Phase Diagrams of two Quasibinary Systems «$LiNO_3$–KBr» and «KNO_3–LiBr»

Hossein Aghai,
Department of Chemistry, Teacher Training University, Tehran–Iran

Abstract

The freezing points of the quasibinary mixtures: «KNO_3–LiBr» and «$LiNO_3$–KBr» each with various compositions were determined. Using these results we obtained the equilibrium phase diagrams for these systems, by which some thermodynamics properties were concluded. The change in Gibbs free energy of the following reaction

$$LiNO_3(1) + KBr(1) \rightarrow KNO_3(1) + LiBr(1)$$

shows that the reciprocal system Br^-, NO_3^-, K^+, and Li^+ is an irreversible system, and the quasibinary system «$LiNO_3$–KBr» is more stable than the other one. However, one can expect that a molten mixture of $LiNo_3$–KBr noticeably shows a non–ideal behavior with a positive deviation. The calculated excess chemical potentials of $LiNO_3$ are in agreement with this kind of behavior.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]