

مطالعه ترمودینامیکی سیستمهای

نیترات لیتیم - برمید پتاسیم و نیترات پتاسیم - برمید لیتیم به روش کریومتری

دکتر حسین آقایی

گروه آموزشی شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم

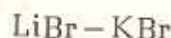
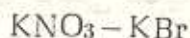
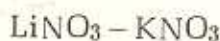
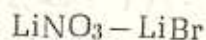
چکیده

در مطالعه خواص ترمودینامیکی محیط های یونی مذاب از روشهای مختلفی استفاده می شود. کریومتری یکی از روشهای نسبتاً ساده ای است که از دیرباز برای مطالعه خواص ترمودینامیکی نمکهای مذاب و مخلوط آنها به کار رفته است. با استفاده از این روش دماهای آغاز به انجماد و دماهای وابسته به دیگر اثرهای گرمایی مخلوطها (محلولا) ی مذاب «نیترات لیتیم - برمید پتاسیم» و «نیترات پتاسیم - برمید لیتیم» در غلظتهای مختلف اندازه گیری شده است. به کمک نتایج حاصل از آنها دیاگرام تعادل فاز دو سیستم یاد شده را ترسیم کرده و درباره رفتار ترمودینامیکی مخلوطهای مذاب یاد شده به بحث پرداخته ایم.

مقدمه

سیستمهای «نیترات لیتیم - برمید پتاسیم» و «نیترات پتاسیم - برمید لیتیم» دو سیستم دوتائی مانند اند که در مطالعه سیستم متقابل Li^+, K^+, NO_3^-, Br^- مورد توجه قرار میگیرند. در مطالعه هر سیستم متقابل، دست کم بایستی چهار سیستم

دوتائی بایون مشترک و دو سیستم دوتائی مانند مورد بررسی قرار گیرند. چهار سیستم دوتائی بایون مشترک که در ارتباط با سیستم یاد شده اند عبارتند از:



دو سیستم دوتائی مانند وابسته به سیستم متقابل بالا، همان دو سیستمی اند که مورد مطالعه ما می باشند که در مورد آنها اندازه گیریهای کریومتری لازم را به عمل آورده و دیاگرام تعادل فاز آن دو در حد اطلاعات تجربی به دست آمده ترسیم کرده ایم.

مطالعه دیاگرام تعادل فاز در مورد چهار سیستم بایون مشترک بالا، از طرف محققان مختلفی صورت گرفته است. مطالعات جدیدی که در این خصوص صورت گرفته است مطابق مرجع های ۱- الی ۴ است.

1- quasibinary System

2- reciprocal System

روش تجربی

الف - خطای وابسته به توزین نمونه
آن در مقابل خطاهای دیگر صرف نظر کرد، برای
از ترازی بادقت ۰/۰۰۱ گرم استفاده شد.
ب - خطای اندازه گیری نیروی
به دست آمده از ترمو کوپل. این خطا در حد
است. خطای مذکور دقت اندازه گیری
کاهش می دهد.

ج - خطائی که به تعیین نقطه برخورد
منحنی دما - زمان باشیبه های مختلف مربوط
نظر خطائی در حدود $0/1^{\circ}\text{C}$ در کار می آید
د - آبگیر بودن برخی از نمکها
نیز باعث بروز خطائی در تعیین دما می شود
آن دشوار است.

در هر حال تکرار پذیری دماهای
غالباً در حدود $0/2^{\circ}\text{C} \pm$ بوده است. در
پدیده تأخیر در انجماد شدیدتر بوده است
نمکهای به کار رفته مزاحمت ایجاد کرده است
دماهای تعیین شده به $0/5^{\circ}\text{C} \pm$ رسیده است
با وجود این LUMSDEN (۵) نشان

هرگاه خطای مربوط به تعیین دماهای
حدود 1°C باشد، خطای پتانسیل شیب
روی دماهای مذکور تعیین می شود،
کالری خواهد بود. چنین خطائی از خطای
گیریهای کالری متری کمتر است.

نتایج تجربی

الف - سیستم «نترات لیتیم»
نتایج تجربی* بدست آمده
شروع به انجماد و دماهای بعدی برای

* بخش تجربی این کار در آزمایشگاه
دانشگاه Provence مارسه در فرانسه مرکز
انجام گرفته است.

برای اندازه گیری دمای شروع به انجماد محلولهای
مذاب در غلظتهای مختلف و دمای وابسته به دیگر اثرهای
مبادله کننده گرما، نخست مخلوط دونمک را در یک لوله
آزمایش قطور از جنس پیرکس ریخته و سپس آن را در داخل کوره
الکتریکی که به دستگاه تنظیم دما مجهز است، قرار می دهیم.
این مخلوط را با سرعت منظم گرم کرده تا به صورت مذاب
کامل در آید. سپس سرد شدن مخلوط را با قطع کردن سیستم
گرم کننده، زیر نظر می گیریم. مخلوط مذاب به کمک یک
به هم زن شیشه ای به طور خودکار مرتب به هم زده می شود تا
دما در تمام نقاط مخلوط مذاب تقریباً یکسان بماند و از پدیده
تأخیر در انجماد نیز جلوگیری نماید. دما و تغییر آن به کمک
ترمو کوپل $0/013^{\circ}\text{C}$ Pt - Pt, Rh که به یک پتانسیومتر دقیق
از نوع AOIP - P₁₂ متصل است، تعیین می شود. دقت
پتانسیومتر به کار رفته در حدود 10^{-3} میلی ولت است. به
کمک مجموعه مذکور و یک ثبات خودکار می توان دما را
بادقت در حدود $0/1^{\circ}\text{C}$ اندازه گرفت.

میزان خالصی نمکها

نیتراهای به کار رفته از کارخانه Merk آلمان بوده
است. میزان خالصی آنها بالاتر از ۰/۹۹ است. برخی
ناخالصیهای آنیونی از قبیل Cl^- ، SO_4^{2-} ، IO_3^- و غیره به مقدار
بسیار کم با آنها همراه بوده است. مقدار بسیار کمی از
کاتیونهای سرب، آهن، کلسیم و سدیم نیز در نیتراها موجود
بوده است.

برمیدهای به کار رفته نیز از کارخانه Merk آلمان
بوده است. میزان خالصی آنها فوق العاده بالاست و به
حدود ۰/۹۹/۹۹ می رسد.

خطاهای اندازه گیری

در تعیین دمای شروع به انجماد محلولهای مذاب و
دماهای بعدی خطاهای مختلفی دخالت می کند.

۱ و شکل ۱ ارائه شده است. (جدولها و شکلها در آخر مقاله آمده است)

در دیاگرام تعادل فازی که برای سیستم یادشده بر اساس آنها رسم شده است (شکل ۱)، نقطه اتکیتیکی با مختصات $X_{KBr} = 0.214$ و $t = 217.6^\circ C$ وجود دارد.

در این نقطه سد فاز محلول مذاب، نیترات لیتیم جامد و برمیدپتاسیم جامد باهم در حال تعادلند. چون سیستم «نیترات لیتیم - برمیدپتاسیم» از سیستم «نیترات پتاسیم - برمید لیتیم» پایدارتر است (۶)، تشکیل یکی از نمکهای مربوط به سیستم ناپایدارتر در جریان انجماد محلول بعید به نظر می‌رسد.

از روی دماهای شروع به انجماد مطابق با جدول ۱، پتانسیل شیمیایی افزونی نیترات لیتیم ($\mu^{xs}LiNO_3$) را در غلظتهای مورد نظر ($0.876 < X_{LiNO_3} < 1.00$) حساب کرده و نتایج آن را در جدول ۲ و شکل ۲ ارائه کرده‌ایم. برای محاسبه از معادله SCHRODER VAN LAAR (۷) کمک گرفته‌ایم. این معادله بشرح زیر است.

$$\ln a_{LiNO_3} = \frac{\Delta H^*_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_{fus}}{T} - 1 - \ln \frac{T_{fus}}{T} \right)$$

در حالی که

$$\Delta C_p = C_p LiNO_3(l) - C_p LiNO_3(s) = 0.29 \times 10^{-2} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H^*_{fus} = 6.26 \pm 0.25 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$T_{fus} = 525.2 K \text{ (۸) در رابطه بالا به دست می‌آید:}$$

$$\ln a_{LiNO_3} = 5.86 - \frac{3.08}{T} + 0.247 \left(\frac{525.2}{T} - 1 - \ln \frac{525.2}{T} \right)$$

$$\gamma_{LiNO_3} = \frac{a_{LiNO_3}}{X_{LiNO_3}}$$

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

ب- سیستم «نیترات پتاسیم - برمید لیتیم»

نتایج حاصل از اندازه‌گیریهای T-X برای این سیستم در جدول ۳ و شکل ۳ ارائه شده است. همانطور که از شکل پیداست، ساختار دیاگرام تعادل فاز در این سیستم پیچیده‌تر از قبل است. به نظر می‌رسد که در این سیستم اخیر، جسم مرکبی به فرمول $(LiBr)_2(KNO_3)_3$ تشکیل میشود که دمای ذوب آن در حدود $425^\circ C$ است.

ساختار لیکیدوس در این حالت شبیه آنهایی است که برای سیستمهای نیترات سدیم - برمید لیتیم، (۲) و نیترات لیتیم - کلرید پتاسیم، (۹) گزارش شده است.

تجزیه گرمائی در مورد مخلوطهای مختلفی از نیترات پتاسیم - برمید لیتیم به‌طور نسبتاً کاملی صورت گرفته است. منحنیهای دما - زمان به دست آمده در شکل ۴ ترسیم شده است. منحنی شماره ۱ مربوط به مخلوطهایی است که غلظت نیترات پتاسیم در آنها بالا است. در این منحنی دوشکست و یک موقعیت افقی دیده می‌شود. شکستها ناشی از پیدایش فاز جدید است و حالت افقی از وجود یک نقطه بی‌تغییر نظیر یک اتکتیک سه‌فازی خبر می‌دهد.

منحنی II از شکل ۴، از مخلوطی به دست آمده است که کسر مولی نیترات پتاسیم و برمید لیتیم در آن باهم مساوی است. در آن یک شکست و یک حالت افقی دیده می‌شود. شکست مربوط به نقطه لیکیدوس مورد نظر است و حالت افقی که در دمای $216^\circ C$ پیش می‌آید، خیلی به دمای اتکتیک مشاهده شده در سیستم «نیترات لیتیم - برمید پتاسیم» ($217.6^\circ C$) نزدیک است.

منحنی III از شکل ۴ به مخلوطهایی مربوط است که غلظت برمید لیتیم در آنها بالا بوده است. در این منحنی دو

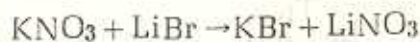
نظیر کولمبی، قطبش پذیری، لاندن و دافعه‌های حاصل در فاصله‌های بسیار کم مورد توجه قرار گیرند.

به هر صورت می‌توان انتظار داشت که محلول مذاب شامل نیترات لیتیم و برمید پتاسیم رفتار غیر ایده آل داشته باشد و نسبت به حالت ایده آل انحراف مثبت از خود نشان دهد. پتانسیل‌های افزونی محاسبه شده برای LiNO_3 در غلظت‌ها و دماهای لیکیدوس گواهی بر درستی این نظراند.

$$\mu_{\text{LiNO}_3}^{\text{xs}} = \mu_{\text{LiNO}_3}^{\text{real}} - \mu_{\text{LiNO}_3}^{\text{ideal}} = RT \ln \gamma_{\text{LiNO}_3}$$

در جدول ۲ و شکل ۲ نتایج حاصل از محاسبه بالا جمع آوری شده است. در ستون آخر جدول ۲ مقادیر پتانسیل‌های افزونی که به کمک مدل نظری یونهای محصور (۱۲)، تخمین زده شده‌اند، ذکر گردیده است. سازگاری میان آن و نتایج تجربی نسبتاً خوب است.

توضیح رفتار ترمودینامیکی سیستم دوتائی مانند نیترات پتاسیم - برمید لیتیم در نقاط لیکیدوس و در دماهای پائین‌تر از آنها تا حدود زیادی دشوار است. چون سیستم مذکور از سیستم قبلی ناپایدارتر است، در آن ممکن است واکنش جابجائی

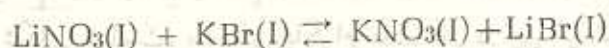


در دمای مناسب صورت گیرد. هرگاه در شرایط مناسبی از دما و غلظت، تمامی LiBr طی واکنش بالا مصرف شود سروکار با سیستم سه‌تائی $\text{KNO}_3 - \text{KBr} - \text{LiNO}_3$ خواهد بود. برعکس، اگر تمامی KNO_3 در واکنش بالا مصرف شود، در آن صورت سیستم سه‌تائی $\text{LiBr} - \text{KBr} - \text{LiNO}_3$ را در پیش رو خواهیم داشت. در موقعی که تمامی KNO_3 و LiBr در واکنش بالا مصرف شوند، با سیستم دوتائی مانند $\text{LiNO}_3 - \text{KBr}$ روبرو خواهیم بود. این نتیجه‌گیریها به منحنیهای دما-زمان که در شکل ۴ نشان داده شده، سازگاری کامل دارد. توضیحات لازم در این باره، در معرفی نتایج

شکست و یک حالت افقی دیده می‌شود. توضیح آن مانند منحنی شماره I است.

نتیجه‌گیری

سیستم دوتائی مانند نیترات لیتیم - برمید پتاسیم از نقطه نظر محتوای انرژی از سیستم دوتائی مانند نیترات پتاسیم - برمید لیتیم پایدارتر است (۶). تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد وابسته به واکنش جابجائی:



از رابطه زیر به دست می‌آید،

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 3/89 + 0/56 \times 10^{-3} T \text{ Kcal}$$

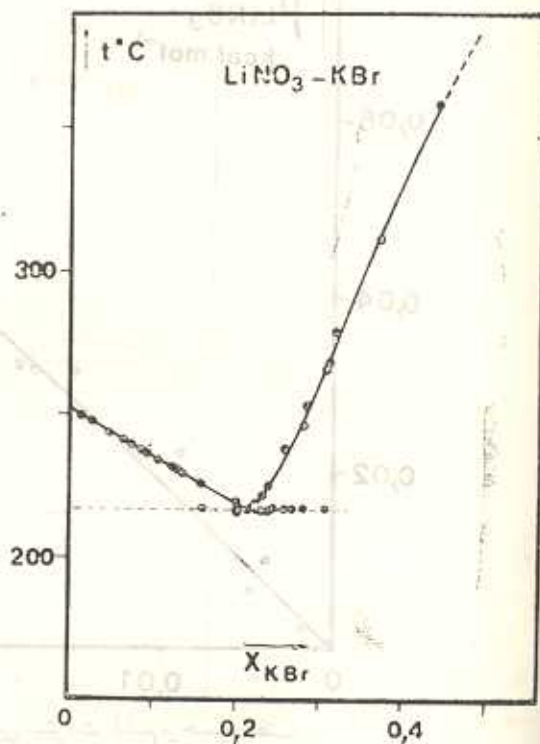
همانطور که از تساوی بالا پیداست، علامت ΔG° با دما تغییر نخواهد کرد. از همین نظر، می‌توان سیستم متقابل $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$ را در ردیف سیستمهای متقابل برگشت ناپذیر قرار دارد (۱۰).

می‌توان تغییر انرژی وابسته به واکنش جابجائی بالا را به کمک اندازه‌های یونی و عکس العمل آنها بر هم تاحدودی توضیح داد. شعاع یونهای نیترات و برمید تقریباً با هم مساوی است. $r_{\text{Br}^-} = 1/95 \text{ \AA}$ و $r_{\text{NO}_3^-} = 1/93 \text{ \AA}$. اما شعاع کاتیونهای Li^+ و K^+ از هم متفاوت است.

$r_{\text{K}^+} = 1/33 \text{ \AA}$ و $r_{\text{Li}^+} = 0/60 \text{ \AA}$ سهم بیشتری از تغییر انرژی بالا، زائیده چگونگی عکس العمل میان یونهای Li^+ و NO_3^- است. یون کوچک Li^+ به آسانی به NO_3^- نزدیک می‌شود و از همین نظر زوج یونی $\text{Li}^+, \text{NO}_3^-$ از نظر محتوای انرژی از زوج $\text{K}^+, \text{NO}_3^-$ در وضع مساعدتری است. با این همه بایستی توجه داشت که انرژی پتانسیل یک سه‌تائی $\text{Li}^+, \text{NO}_3^-, \text{K}^+$ از متوسط انرژی پتانسیل سه‌تائیهای Li^+ و NO_3^- ، Li^+ و K^+ ، K^+ و NO_3^- کمتر است (۱۱).

توضیح کامل این تغییر انرژی به سادگی آنچه را که

N°	Nombre de moles de LiBr . 10 ²	X _{LiBr}	T _{liquides}
		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	0,0636	603
6	3,738	0,0968	619
7	4,989	0,1207	620
8	6,920	0,1649	651
9	7,999	0,1717	655
10	10,683	0,2273	668
11	11,589	0,2485	683
12	23,292	0,2505	685
13	23,865	0,2560	685
14	15,302	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	0,7507	570
32	30,438	0,8246	675
33	37,398	0,8504	702

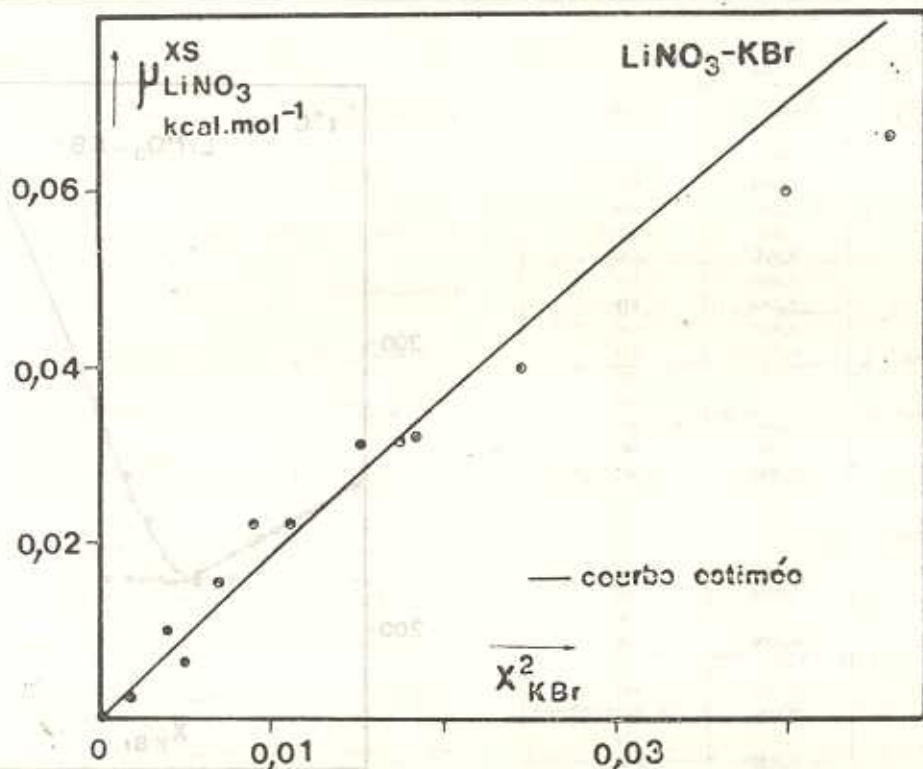


شکل ۱ نمودار تغییر دمای شروع به انجماد بر حسب غلظت در سیستم نیترات لیتیم - برمید پتاسیم

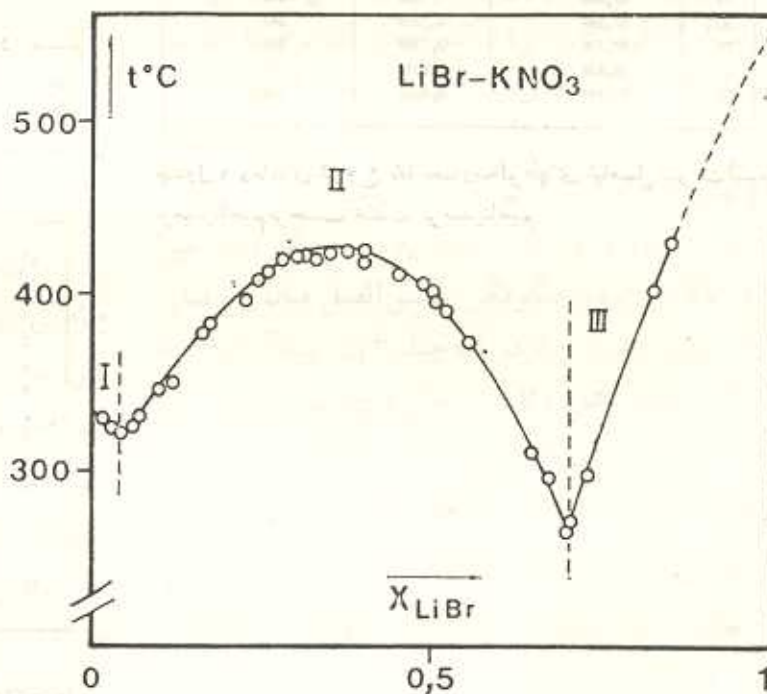
جدول ۱ دماهای شروع به انجماد مخلوطهای شامل نیترات لیتیم برمید پتاسیم بر حسب غلظت برمید پتاسیم

N°	X _{KBr} 10 ⁴	10 ⁴ Rln γ_{LiNO_3} kcal.mol. ⁻¹	
		expérimentale	estimée "I.E."
1	1,5	-	0,35
2	22	5	4,5
3	41	8	8,7
4	51	9	10,7
5	70	13	14,5
6	89	21	18,2
7	114	25	22,8
8	150	26	30,5
9	176	30	34
10	184	30	35,3
11	242	37	45,1
12	304	67	68,7
13	409	94	78,2

جدول ۲ پتانسیل شیمیایی افزونی نیترات لیتیم در مخلوطهای شامل نیترات لیتیم و برمید پتاسیم به صورت مذاب در دمای آزمایش



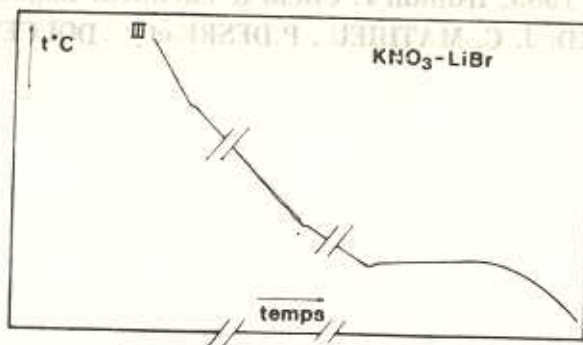
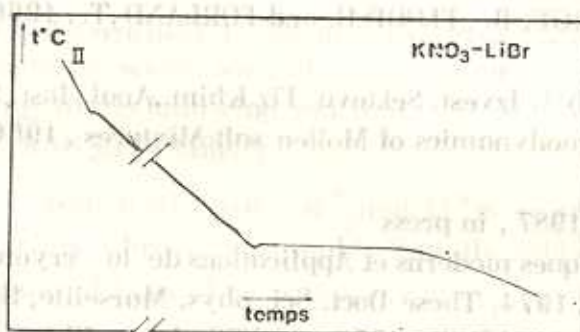
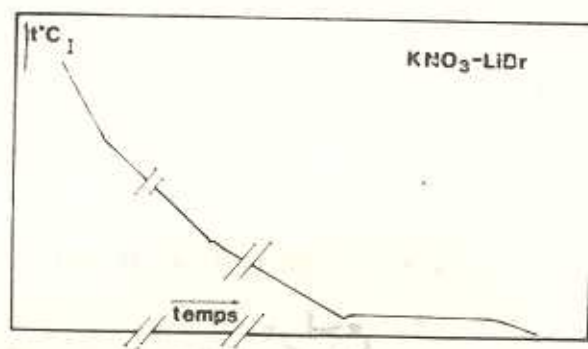
شکل ۲- تغییر پتانسیل شیمیایی افزودنی نیترات لیتیم بر حسب غلظت



شکل ۳ نمودار تغییر دمای شروع به انجام بر حسب غلظت در سیستم نیترات پتاسیم- برمید لیتیم

جدول ۳ دماهای شروع به انجام مخلوطهای شامل نیت پتاسیم- برمید لیتیم بر حسب غلظت برمید لیتیم

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	56,816	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	0,1986	493,0
16	107,689	0,2142	490,5
17	131,310	0,2146	490,4
18	109,879	0,2258	492
19	150,460	0,229	495
20	133,404	0,2379	498
21	130,794	0,2577	512
22	125,451	0,2673	526
23	145,982	0,2795	570
24	189,441	0,3071	541
25	174,253	0,3162	555
26	252,08	0,371	585
27	331,94	0,4372	652



شکل ۴ منحنیهای دما - زمان در غلظتهای برای سیستم نیترات پتاسیم برمیدلیم



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., 1952, 21, 259-261

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

HAIE. HOSSEIN, 1987, in press

DOUCET, Techniques modernes et Applications de la cryometrie, Dunod, Paris (1959)

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

YASOV & G. YULITVINOVA, 1972, J. RUSS., Inorg. Chem., 17, 607

BLTON 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.



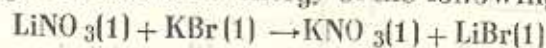
Equilibrium Phase Diagrams of two Quasibinary Systems «LiNO₃-KBr» and «KNO₃-LiBr»

Hossein Aghai,

Department of Chemistry, Teacher Training University, Tehran-Iran

Abstract

The freezing points of the quasibinary mixtures: «KNO₃-LiBr» and «LiNO₃-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



shows that the reciprocal system Br^- , NO_3^- , K^+ , and Li^+ is an irreversible system, and the quasibinary system «LiNO₃-KBr» is more stable than the other one. However, one can expect that a molten mixture of LiNO₃-KBr noticeably shows a non-ideal behavior with a positive deviation. The calculated excess chemical potentials of LiNO₃ are in agreement with this kind of behavior.