

مطالعه ترمودینامیکی سیستمهای

نیترات لیتیم - برمیدپتاسیم و نیترات پتاسیم - برمیدلیتیم 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 - برمیدپتاسیم» و «نیترات پتاسیم - برمیدلیتیم» در غلظتهای مختلف اندازه گیری شده است. به کمک نتایج حاصل از آنها دیاگرام تعادل فاز دو سیستم یادشده را ترسیم کرده و درباره رفتار ترمودینامیکی مخلوطهای مذاب یادشده به بحث پرداخته ایم.

مقدمه

سیستمهای «نیترات لیتیم - برمیدپتاسیم» و «نیترات پتاسیم - برمیدلیتیم» 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 یادشده 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

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 طرز 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 ترموکوپل Pt-Pt,Rh : ۰/۰۱۳ که به یک پتانسیومتر دقیق از نوع AOIP - P₁₂ متصل است، تعیین می شود. دقت پتانسیومتر به کار رفته در حدود ۱۰^{-۲} میلی ولت است. به کمک مجموعه مذکور و یک ثابت خودکار می توان دما را با دقت در حدود ۰/۱°C اندازه گرفت.

میزان خالصی نمکها

نیتراتهای به کار رفته از کارخانه Merk آلمان بوده است. میزان خالصی آنها بالاتر از ۰/۰۹۹ 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 نیتراتها موجود بوده است.

برمیدهای به کار رفته نیز از کارخانه Merk آلمان بوده است. میزان خالصی آنها فوق العاده بالا است و به حدود ۰/۰۹۹/۹۵ می رسد.

خطاهای اندازه گیری

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

الف - خطای وابسته به توزین نمونه آن در مقابل خطاهای دیگر صرف نظر کرد، برای از ترازی با دقت ۰/۰۰۱ گرم استفاده شد. ب - خطای اندازه گیری نیروی دما به دست آمده از ترموکوپل. این خطا در حدود ۰/۱°C است. خطای مذکور دقت اندازه گیری کاهش می دهد.

ج - خطائی که به تعیین نقطه برخورد منحنی دما - زمان ناشیهای مختلف مربوط به نظر خطائی در حدود ۰/۱°C در کار می آید. د - آنگیز 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 $\pm 0.2^\circ C$ بوده است. در پدیده تأخیر در انجماد شدیدتر بوده است. نمکهای به کار رفته مزاحمت ایجاد کرده است. دماهای تعیین شده به $\pm 0.5^\circ G$ رسیده است. با وجود این LUMSDEN (۵) نشان

هرگاه خطای مربوط به تعیین دماهای شری حدود $1^\circ C$ باشد، خطای پتانسیل شیشه ای روی دماهای مذکور تعیین می شود، در کالری خواهد بود. چنین خطائی از خطای گیریهای کالری متری کمتر است.

نتایج تجربی

الف - سیستم «نیترات لیتیم - برومید» نتایج تجربی* به دست آمده شروع به انجماد و دماهای بعدی برای

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

آن و سپس بتانسیل شیمیائی افزونی آن را در غلظت و دمای لیکیدوس نتیجه گرفت .

$$\gamma_{\text{LiNO}_3} = \frac{a_{\text{LiNO}_3}}{X_{\text{LiNO}_3}}$$

$$\mu^{\text{xs}}_{\text{LiNO}_3} = RT \ln \gamma_{\text{LiNO}_3}$$

ب- سیستم «نیترات پتاسیم- برمیدلیتیم»

نتایج حاصل از اندازه گیریهای 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 پیچیده تر از قبل است. به نظر می رسد که در این سیستم اخیر، جسم مرکبی به فرمول $(\text{LiBr})_2(\text{KNO}_3)_3$ تشکیل میشود که دمای ذوب آن در حدود 425°C است.

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

تجزیه گرمائی در مورد مخلوطهای مختلفی از نیترات پتاسیم- برمیدلیتیم به طور 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 می شود. شکستها ناشی از پیدایش فاز جدید است و حالت افقی از وجود یک نقطه بی تغییر نظیر یک اتکتیک سه ذائی خبر می دهد.

منحنی II از شکل ۴، از مخلوطی به دست آمده است که کسر مولی نیترات پتاسیم و برمیدلیتیم در آن با هم مساوی است. در آن یک شکست و یک حالت افقی دیده می شود. شکست مربوط به نقطه لیکیدوس مورد نظر است و حالت افقی که در دمای 216°C پیش می آید، خیلی به دمای اتکتیک مشاهده شده در سیستم «نیترات لیتیم- برمیدپتاسیم» ($217/6^\circ\text{C}$) نزدیک است.

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

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

در دیاگرام تعادل فازی که برای سیستم یاد شده بر اساس آنها رسم شده است (شکل ۱)، نقطه اتکتیکی با مختصات $X_{\text{KBr}} = 0/214$ و $t = 217/6^\circ\text{C}$ وجود دارد. در این نقطه سه فاز محلول مذاب، نیترات لیتیم جامد و برمیدپتاسیم جامد با هم در حال تعادلند. چون سیستم «نیترات لیتیم- برمیدپتاسیم» از سیستم «نیترات پتاسیم- برمیدلیتیم» پایدارتر است (۶)، تشکیل یکی از نمکهای مربوط به سیستم ناپایدارتر در جریان انجماد محلول بعید به نظر می رسد.

از روی دماهای شروع به انجماد مطابق با جدول ۱، بتانسیل شیمیائی افزونی نیترات لیتیم ($\mu^{\text{xs}}_{\text{LiNO}_3}$) را در غلظتهای مورد نظر ($0/876 < X_{\text{LiNO}_3} < 1/000$) حساب کرده و نتایج آن را در جدول ۲ و شکل ۲ ارائه کرده ایم. برای محاسبه از معادله SCHRODER VAN LAAR (۷) کمک گرفته ایم. این معادله بشرح زیر است.

$$\ln a_{\text{LiNO}_3} = \frac{\Delta H^*_{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_{\text{fus}}}{T} - 1 - \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T} \right)$$

در حالی که

$$\Delta C_p = C_p \text{LiNO}_3(l) - C_p \text{LiNO}_3(s) = 0/29 \times 10^{-2} \text{ kcal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

با قراردادن مقادیر $\Delta H^*_{\text{fus}} = 6/26 \pm 0/25 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$T_{\text{fus}} = 525/2 \text{ K}$$

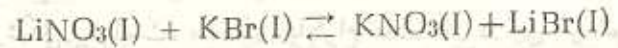
(۸) در رابطه بالا به دست می آید:

$$\ln a_{\text{LiNO}_3} = 5/86 - \frac{3080}{T} + 0/247 \left(\frac{525/2}{T} - 1 - \ln \frac{525/2}{T} \right)$$

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

نتیجه گیری

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



از رابطه زیر به دست می آید،

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

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

می توان تغییر انرژی وابسته به واکنش جابه جایی بالا را به کمک اندازه های 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 K^+ و Li^+ 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، زاینده چگونگی عکس العمل میان یونهای Li^+ و NO_3^- است. یون کوچک Li^+ به آسانی به NO_3^- نزدیک می شود 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 سه تائی $\text{K}^+, \text{NO}_3^-, \text{Li}^+$ از متوسط انرژی پتانسیل سه تائیهای $\text{Li}^+, \text{NO}_3^-, \text{K}^+$ و $\text{Li}^+, \text{NO}_3^-, \text{Li}^+$ کمتر است (۱۱).

توضیح کامل این تغییر انرژی به سادگی آنچه را که

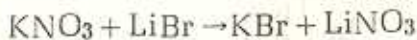
نظیر کولمبی، قطبش پذیری، لاندن و دفاعه های حاصل در فاصله های بسیار کم مورد توجه قرار گیرند.

به هر صورت می توان 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 بردستی این نظر اند.

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

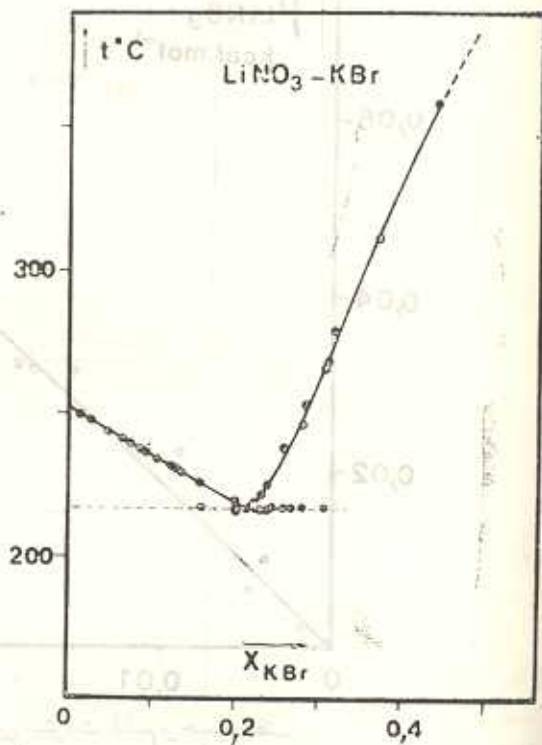
در جدول ۲ و شکل ۲ نتایج حاصل از محاسبه بالا جمع آوری شده است. در ستون آخر جدول ۲ مقادیر پتانسیلهای افزونی که به کمک مدل نظری یونهای محصور (۱۲)، تخمین زده شده اند، ذکر گردیده است. سازگاری میان آن و نتایج تجربی نسبتاً خوب است.

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



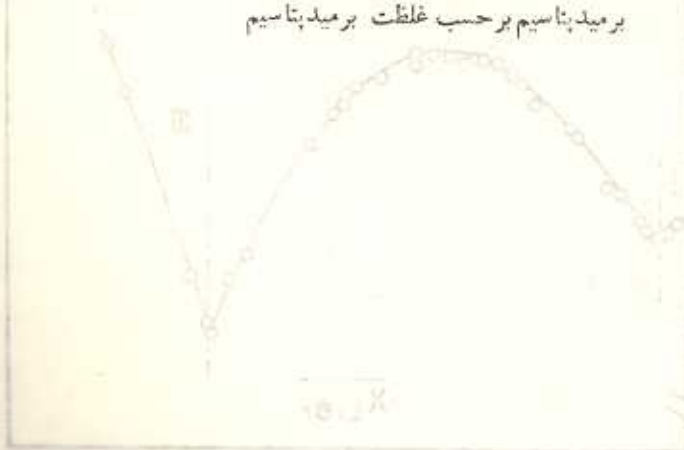
در دمای مناسب صورت گیرد. هرگاه در شرایط مناسبی از دما و غلظت، تمامی LiBr طی واکنش بالا مصرف شود سروکار با سیستم سه تائی $\text{KNO}_3 - \text{KBr} - \text{LiNO}_3$ خواهد بود. برعکس، اگر تمامی KNO_3 در واکنش بالا مصرف شود، در آن صورت سیستم سه تائی $\text{Br}^- - \text{KBr} - \text{LiNO}_3$ را در پیش رو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

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	0,0636	603
6	3,738	0,0968	619
7	4,989	0,1207	629
8	6,920	0,1699	651
9	7,999	0,1717	655
10	10,680	0,2273	668
11	11,589	0,2485	683
12	13,292	0,3305	685
13	15,865	0,2560	685
14	15,202	0,3826	693
15	15,292	0,2993	695
16	15,805	0,3081	695
17	17,362	0,3308	694
18	15,805	0,3129	696
19	15,805	0,3791	698
20	15,292	0,4004	698
21	30,438	0,4069	693
22	15,805	0,4496	685
23	37,308	0,4886	681
24	15,292	0,5019	676
25	15,805	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



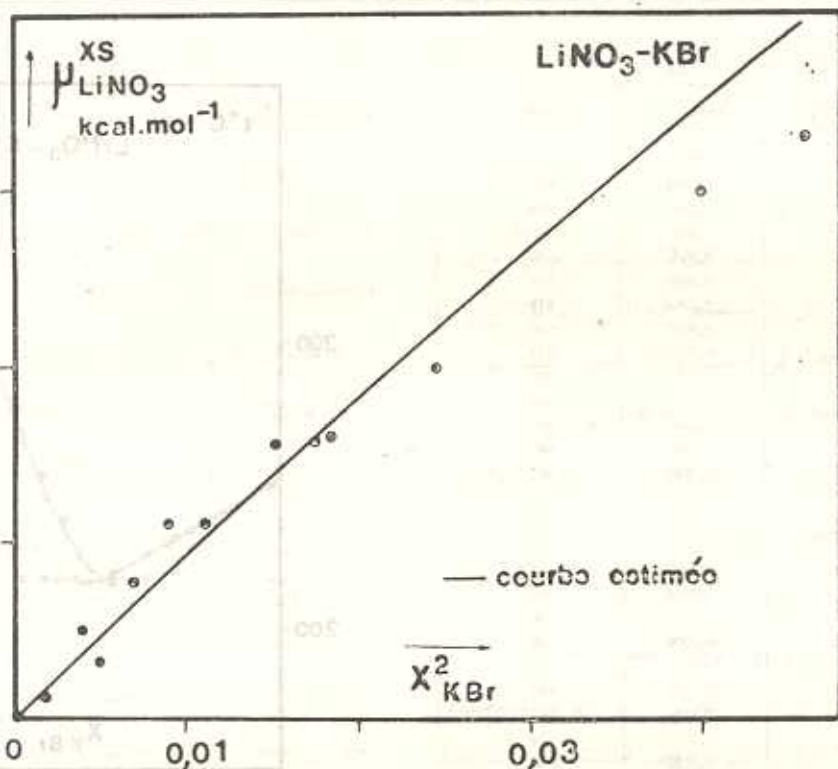
شکل ۱ نمودار تغییر دمای شروع به انجماد بر حسب غلظت در سیستم نیترات لیتیم - برمید پتاسیم

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



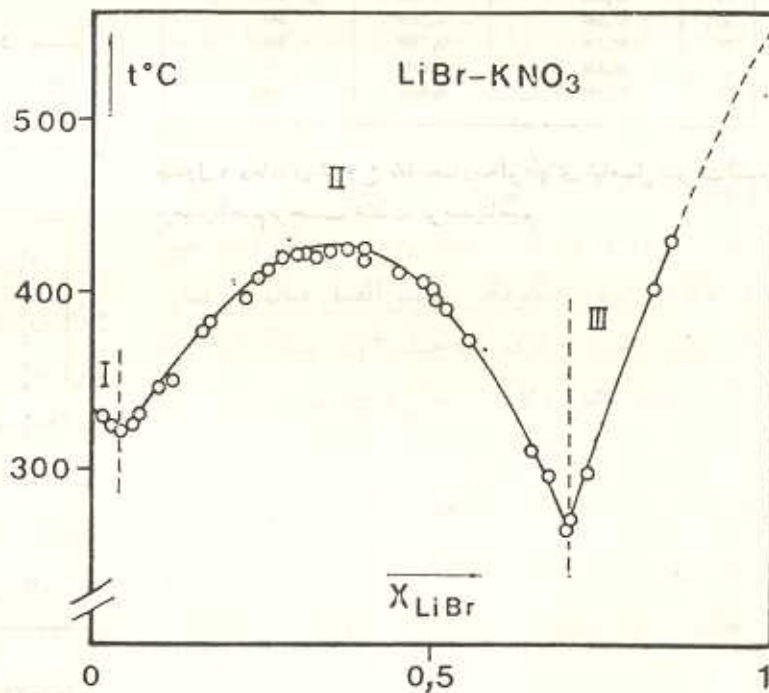
N°	X _{KBr} · 10 ⁴	10 ⁴ H _f in kcal.mol. ⁻¹	
		expérimentalo	estímado "I.L."
1	1,5	-	0,35
2	22	3	4,5
3	41	8	8,7
4	51	9	10,7
5	70	15	14,5
6	89	21	18,2
7	114	21	22,4
8	150	25	30,5
9	176	30	34
10	194	30	35,3
11	242	37	45,1
12	304	57	48,7
13	409	94	78,2

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



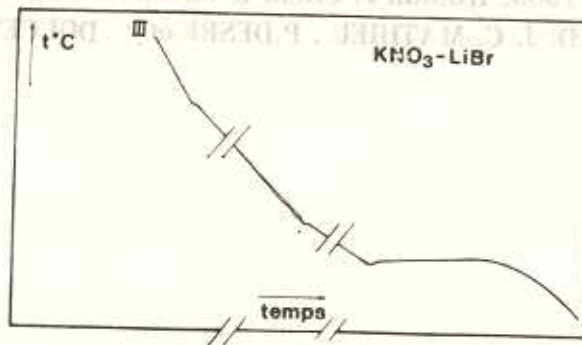
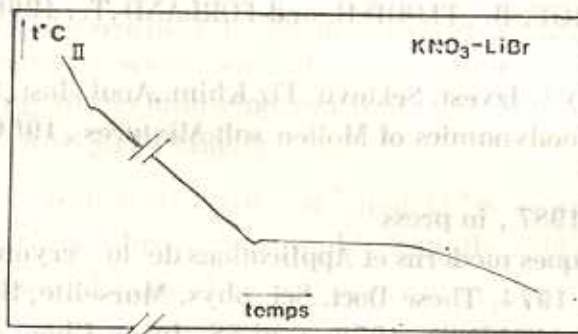
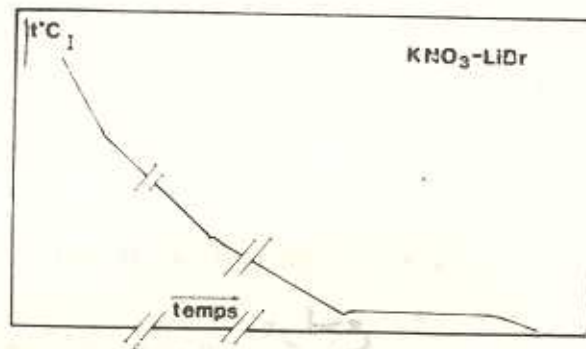
شکل ۲- تغییرات نسبی شیمیائی از زونی نیترات لیتیم بر حسب غلظت

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	26,433	0,0470	517,2
6	37,915	0,0610	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	0,1336	502,9
14	88,595	0,1557	499,7
15	119,078	0,1086	493,0
16	101,689	0,2142	490,3
17	131,310	0,2146	490,4
18	109,879	0,2238	492
19	130,460	0,229	495
20	133,404	0,2379	498
21	130,794	0,2577	512
22	125,431	0,2673	526
23	145,981	0,2795	570
24	189,441	0,3071	541
25	174,233	0,3162	555
26	252,08	0,371	585
27	331,94	0,4374	652



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

جدول ۳ دماهای شروع به انجامد مخلوطهای شامل نیترات پتاسیم- برمید لیتیم بر حسب غلظت برمید لیتیم



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



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. YULITVINOV, 1972, J. RUSS., Inorg. Chem., 17, 607

MILTON 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.



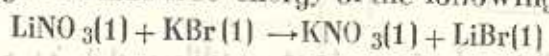
Equilibrium Phase Diagrams of two Quasibinary Systems «LiNO₃-KBr» and «KNO₃-LiBr»

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⁻, NO₃⁻, 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.