مطالعه ترمودینامیکی سیستمهای
نیترات لیتیم ـ برمیدپتاسیم و نیترات‌پتاسیم ـ برمیدلیتیم به‌روش کریومتری

دکترحسین آقائی
گروه‌آموزشی شیمی ـ دانشکده علوم ـ دانشگاه تربیت‌معلم

چکیده

درمطالعه خواص ترمودینامیکی محیط های یونی مذاب ازروشهای مختلفی‌استفاده می‌شود. کریومتری‌یکی ازروشهای نسبتاً ساده‌ای است‌که از دیرباز برای‌مطالعه خواص ترمودینامیکی نمکهای مذاب ومخلوط آنها به‌کار رفته است. بااستفاده‌ازاین روش دماهای آغاز به‌انجماد و دماهای‌وابسته به‌دیگراثرهای‌گرمائی مخلوطها(محلولها)ی مذاب «نیترات لیتیم ـ برمیدپتاسیم» و«نیترات پتاسیم ـ برمیدلیتیم» درغلظتهای مختلف اندازه‌گیری شده است. به کمک‌نتایج حاصل‌ازآنها دیاگرام‌تعادل فازدوسیستم یادشده راترسیم کرده و درباره رفتار ترمودینامیکی مخلوطهای مذاب یادشده به‌بحث پرداخته‌ایم .

مقدمه

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

$LiNO_3 - LiBr$ $LiNO_3 - KNO_3$

$KNO_3 - KBr$ $LiBr - KBr$

دوسیستم دوتائی مانند وابسته به سیستم متقابل‌بالا ، همان دوسیستمی‌اندکه مورد مطالعه‌ما می‌باشندکه 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 مشترك‌بالا ، ازطرف محققان مختلفی صورت‌گرفته است . مطالعات جدیدی که دراین خصوص صورت گرفته است مطابق مرجع‌های ۱ـ الی ـ۴ است .

1- quasibinary System
2- reciprocal System

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]

روش تجربی

برای اندازه‌گیری دمای شروع به‌انجماد محلولهای مذاب در غلظتهای مختلف و دمای وابسته به‌دیگر اثرهای مبادله‌کننده گرما ، نخست‌مخلوط دونمك را دریك لوله آزمایش‌قطور ازجنس‌پیرکس‌ریخته‌وسپس آن‌رادرداخل کوره الکتریکی که به‌دستگاه تنظیم‌دما مجهز است ، قرارمی‌دهیم. این‌مخلوط راباسرعت منظم گرم کرده تابه‌صورت مذاب کامل‌درآید . سپس‌سردشدن مخلوط را باقطع کردن‌سیستم گرم‌کننده ، زیرنظرمی‌گیریم. مخلوط مذاب بـه کمك‌یك به‌هم‌زن شیشه‌ای به‌طورخودکار مرتب به‌هم‌زده می‌شود 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 می‌شود . دقت پتانسیومتر به‌کاررفته درحدود 10^{-3} میلی‌ولت 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 به‌کاررفته نیزاز کارخانه Merk آلمان بوده است. میزان خالصی آنهافـوق‌العاده بـالااست وبه حدود۹/۰۹۹/۰ 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 اس
دماهای تعیین‌شده به ۰/۵°C ± رسیده ا

باوجود این LUMSDEN (۵) نش
هرگاه خطای مربوط به‌تعیین دماهای شر
حدود ۱°C باشد ، خطای پتانسیل شیم
روی دماهای مذکور تعیین می‌شود ،
کالری خواهد بود. چنین‌خطائی ازخط
گیریهای کالریمتری کمتر است .

نتایج تجربی

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

* بخش‌تجربی‌این‌کاردر آزمایشگاه
دانشگاهProvence مارسی‌درفرانسه مرکز
انجام‌گرفته است.

Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01

۱ وشکل ۱ ارائه شده است. (جدولها وشکلهادرآخرمقاله آمده است)

دردیاگرام تعادل فازی که برای سیستم یادشده بـر اساس آنهارسم شده است (شکل ۱) ، نقطه اتکتیکی بـا مختصات $X_{KBr} = ۰/۲۱۴$ و $t = ۲۱۷/۶^{\circ}C$ وجود دارد. دراین نقطه سه‌فاز محلول مذاب ، نیترات لیتیم جـامد و برمیدپتاسیم جامد باهم‌درحال تعادلند. چون‌سیستم«نیترات لیتیم ـ برمیدپتاسیم» از سیستم «نیترات پتاسیم برمیدلیتیم» پایدارتراست(۶)، تشکیل یکی‌ازنمکهای مربوط به‌سیستم ناپایدارتر درجریان انجماد محلول‌بعیدبه‌نظر می‌رسد .

ازروی دماهای شروع به‌انجماد مطابق باجدول ۱ ، پتانسیل شیمیائی افزونی نیترات لیتیم ($\mu^{xs}LiNO_3$) را در غلظتهای موردنظر ($۰/۸۷۶ < X_{LiNO3} < ۱/۰۰۰$)حساب کرده ونتایج آنرادرجدول ۲وشکل۲ ارائه کرده‌ایم .برای محاسبه از معادلـه SCHRODER VAN LAAR (۷) کمک‌گرفته‌ایم . 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

$\Delta C_p = C_pLiNO_3(l) - C_p\ liNO_3(s) = ۰/۲۹ \times ۱۰^{-۳}$ $kcal\,mol^{-۱}k^{-۱}$

باقراردادن‌مقادیر $\Delta H^{\circ}_{fus} = ۶/۲۶ \pm ۰/۲۵\ kcal\,mol^{-۱}$ و $T_{fus} = ۵۲۵/۲K$ (۸)، دررابطه‌بالا به‌دست‌می‌آید:

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

آن وسپس‌پتانسیل شیمیائی افزونی آن را درغلظت ودمای لیکیدوس نتیجه‌گرفت .

$$\gamma_{LiNO_3} = \frac{a_{LiNO\,3}}{x_{LiNO3}}$$

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

ب ـ سیستم «نیترات پتاسیم ـ برمیدلیتیم»

نتایج حاصل از اندازه‌گیریهای $T-X$ برای‌ایـن سیستم درجدول ۳ وشکل ۳ ارائه شده است. همانطورکه ازشکل پید است، ساختار دیاگرام تعادل فاز دراین سیستم پیچیده‌ترازقبل است. به‌نظر می‌رسد که دراین‌سیستم‌اخیر، جسم‌مرکبی‌به‌فرمول $(KNO_3)_3\ (LiBr)_2$ ، تشکیل میشود که دمای ذوب آن درحدود$۴۲۵^{\circ}c$ است.

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

تجزیه گرمائی درموردمخلوطهای مختلفی‌ازنیترات پتاسیم ـ برمیدلیتیم به‌طور نسبتاً کاملی صورت گرفته‌است. منحنیهای دما ـ زمان به‌دست‌آمده درشکل ۴ تـرسیم شده است.منحنی شماره I مربوط‌به مخلوطهائی است که‌غلظت نیترات پتاسیم درآنها بالا است. دراین منحنی دوشکست و یك موقعیت‌افقی دیده می‌شود. شکستها ناشی ازپیدایش وازجدیداست‌وحالت افقی‌ازوجودیك نقطه بی‌تغییرنظیریك اتکتیك سه‌تائی خبر می‌دهد.

منحنی II ازشکل ۴،ازمخلوطی به‌دست‌آمده‌است که‌کسر مولی نیترات پتاسیم‌وبرمیدلیتیم درآن باهم‌مساوی است. درآن یك شکست ویك حالت افقی دیده می‌شود. شکست مربوط به‌نقطه لیکیدوس مورد نظر است و حالت افقی که دردمای $۲۱۶^{\circ}c$ پیش‌می‌آید،خیلی به‌دمای اتکتیك مشاهده‌شده‌درسیستم«نیترات‌لیتیم ـ برمیدپتاسم»($۲۱۷/۶^{\circ}C$) نزدیك است.

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

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]

شکست ویك حالت افقی دیده می‌شود. توضیح آن مانند منحنی شماره ۱ است.

نتیجه‌گیری

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

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

ازرابطه زیر به‌دست می‌آید،

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

همانطور که ازتساوی بالا پیدا است، علامت ΔG° با دما تغییر نخواهد کرد. از همین نظر، می‌توان سیستم متقابل Li^+, K^+, NO_3^-, Br^- را در ردیف سیستمهای متقابل برگشت ناپذیر قرار دارد (۱۰).

می‌توان تغییر انرژی وابسته به‌واکنش جابجائی بالا را به‌کمك اندازه‌های یونی وعکس العمل آنها برهم تاحدودی توضیح داد. شعاع یونهای نیترات و برمید تقریباً باهم مساوی است. $r_{NO_3^-} = ۱/۹۳^\circ A$ و $r_{Br^-} = ۱/۹۵^\circ A$ اما شعاع کاتیونهای Li^+ و K^+ ازهم متفاوت است.

$r_{Li^+} = ۰/۶۰^\circ A$ و $r_{K^+} = ۱/۳۳^\circ A$. سهم بیشتری ازتغییر انرژی بالا، زاییده چگونگی عکس العمل میان یونهای Li^+ و No_3^- است. یون کوچك Li^+ به‌آسانی به NO_3^- نزدیك می‌شود وازهمین نظرزوج یونی Li^+, NO_3^- ازنظر محتوای انرژی اززوج K^+, NO_3^- دروضع مساعد تری‌است. بااین‌همه‌بایستی توجه داشت که انرژی پتانسیل یك سه‌تائی K^+, NO_3^-, Li^+ از متوسط انرژی پتانسیل سه‌تائیهای Li^+, No_3^- و K^+, NO_3^-, K^+ و L_i^+, No_3^- کمتر است (۱۱).

توضیح کامل این تغییر انرژی به‌سادگی آنچه راکه

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

به‌هرصورت می‌توان انتظار داشت که محلول مذاب شامل نیترات لیتیم و برمید پتاسیم رفتار غیر ایده‌آل داشته‌باشد ونسبت به‌حالت ایده‌آل انحراف مثبت از خود نشان دهد. پتانسیلهای افزونی محاسبه‌شده برای $Li NO_3$ درغلظتها و دماهای لیکیدوس گواهی بردرستی این نظراند.

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

در جدول ۲ وشکل ۲ نتایج حاصل از محاسبه بالا جمع آوری شده‌است. درستون آخر جدول ۲ مقادیر پتانسیلهای افزونی که به‌کمك 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 - برمیدلیتیم درنقاط لیکیدوس و دردماهای پائین‌تر از آنها تاحدود زیادی دشوار است. چون سیستم مذکور ازسیستم قبلی ناپایدارتر است، درآن ممکن است واکنش جابجائی

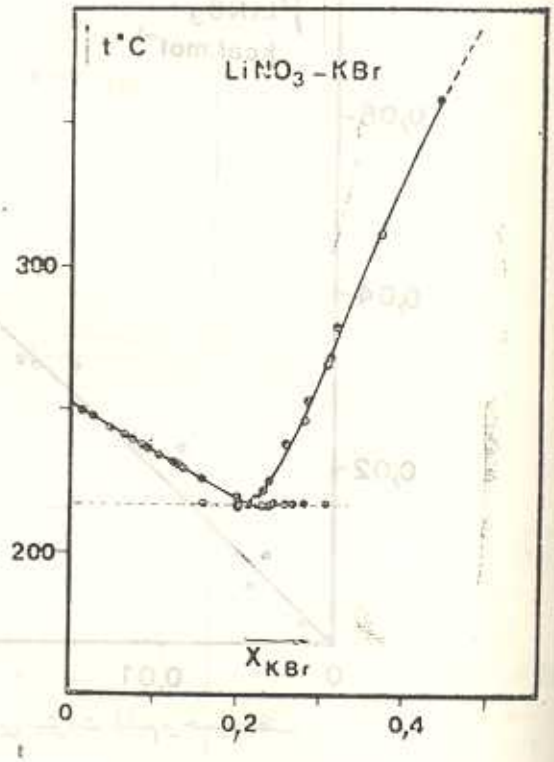
$$KNO_3 + LiBr \rightarrow KBr + LiNO_3$$

دردمای مناسب صورت گیرد. هرگاه در شرایط مناسبی ازدماوغلظت، تمامی $LiBr$ طی‌واکنش بالا مصرف شود سروکار با سیستم سه‌تائی $NO_3 - KBr - LiNO_3$ خواهدبود. برعکس، اگر تمامی KNO_3 درواکنش بالا مصرف شود، درآنصورت سیستم سه‌تائی $iBr - KBr - LiNO_3$ رادرپیش روخواهیم داشت. درموقعی که تمامی KNO_3 و iBr در واکنش بالا مصرف شوند، باسیستم دوتائی مانند $LiNO_3 - KBr$ روبرو خواهیم بود. این نتیجه‌گیریها با منحنیهای دما-زمان که درشکل ۴ نشان داده‌شده، سازگاری کامل دارد. توضیحات لازم دراین باره، در معرفی نتایج

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]

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	620
8	6,920	0,1649	651
9	7,999	0,1717	655
10	10,685	0,2275	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	37,396	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

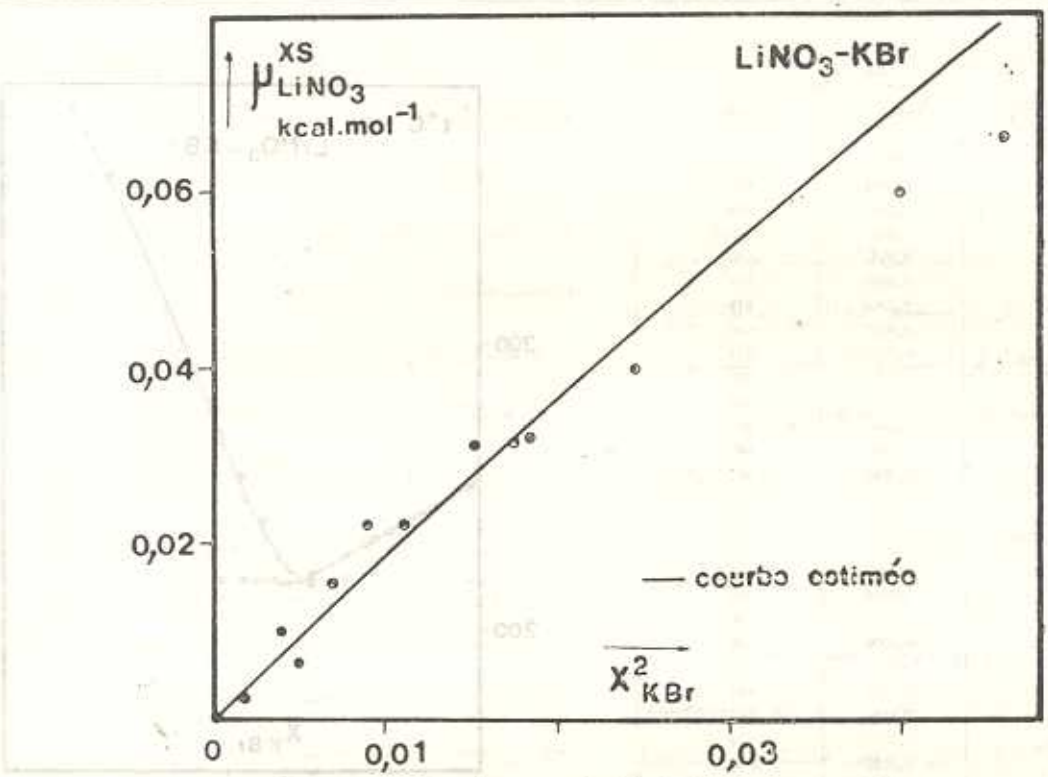


شکل ۱ نمودار تغییر دمای شروع به انجماد برحسب غلظت در سیستم نیترات لیتیم ـ برمیدپتاسیم

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	60,7
13	400	62	78,2

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

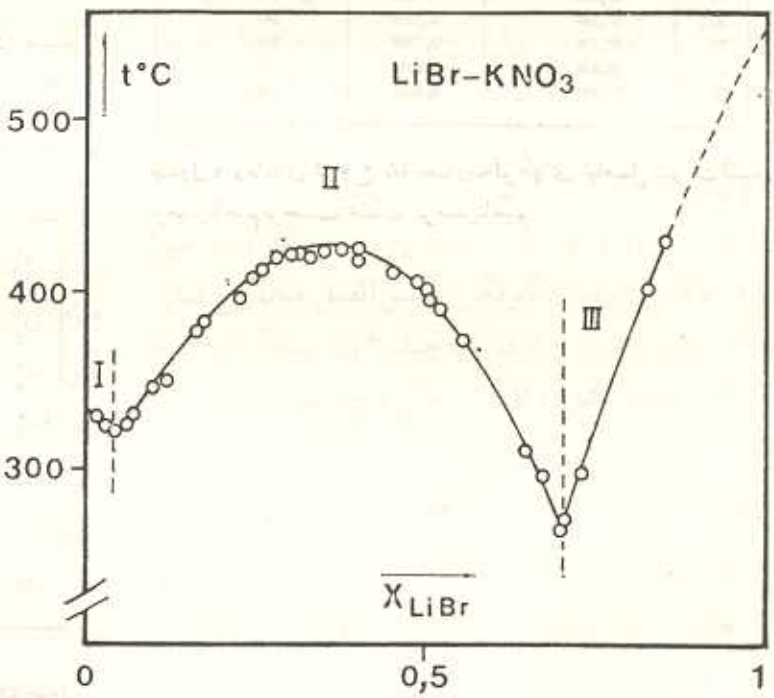
[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]



شکل ۲ــ تغییر پتانسیل شیمیائی افزونی نیترات لیتیم برحسب غلظت

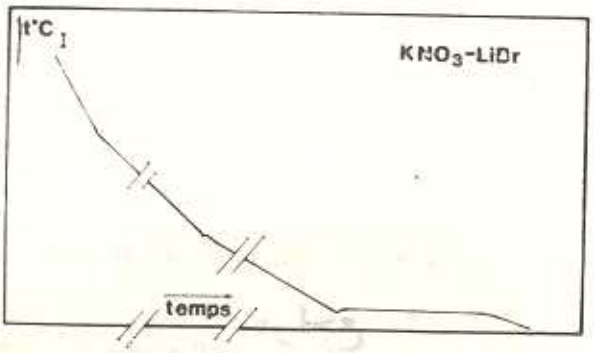
N°	Nombre de moles de KBr . 10^3	X_{KBr}	$T_{liquidus}$
1		0,0	525,2
2	6,977	0,0124	523,0
3	11,919	0,0248	520,6
4	15,371	0,0270	520,3
5	26,455	0,0470	517,2
6	37,915	0,0610	514,5
7	36,816	0,0714	512,8
8	50,794	0,0840	511,2
9	50,082	0,0944	509,9
10	57,136	0,1067	507,6
11	68,573	0,1249	504,9
12	65,313	0,1326	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	145,983	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	652

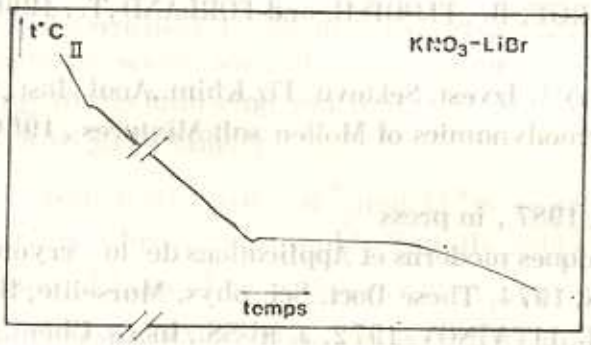
جدول۳ دماهای شروع به‌انجمد مخلوطهای شامل نیتر
پتاسیم–برمیدلیتیم برحسب غلظت برمیدلیتیم

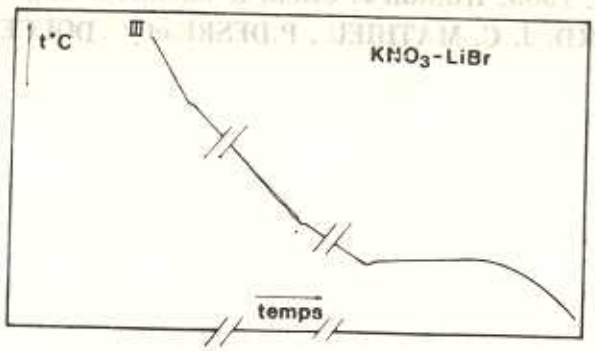


شکل ۳ نمودار تغییر دمای شروع به‌انجماد برحسب غلظت درسیستم نیترات پتاسیم– برمیدلیتیم

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]







شکل۴ منحنیهای دما ـ زمان درغلظهای برای سیستم نیترات پتاسیم برمیدلیتیم

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]



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
k
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 jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]

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

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

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 jsci.khu.ac.ir on 2026-11-01]