

## مطالعه ترمودینامیکی سیستمهای

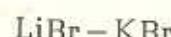
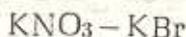
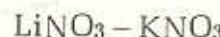
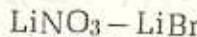
نیترات لیتیم - بر مید پتاسیم و نیترات پتاسیم - بر مید لیتیم به روش کربیومتری

دکتر حسین آقائی

گروه آموزشی شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم

چکیده

دو تائی بايون مشترک دوسیستم دو تائی مانند مورد بررسی قرار گیرند. چهار سیستم دو تائی بايون مشترک که در ارتباط با سیستم یاد شده اند عبارتند از:



دو سیستم دو تائی مانند وابسته به سیستم متقابل بالا، همان دوسیستمی اند که مورد مطالعه‌ها می‌باشد که در مورد آنها اندازه‌گیری‌های کربیومتری لازم را به عمل آورده و دیاگرام تعادل فاز آن دو درحد اطلاعات تجربی به دست آمده ترسیم کرده‌ایم.

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

در مطالعه خواص ترمودینامیکی محیط‌های یونی مذاب از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود. کربیومتری یکی از روش‌های نسبتاً ساده‌ای است که از دیر باز 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 گرمائی محلول‌ها (محلول‌ها)ی مذاب «نیترات لیتیم - بر مید پتاسیم» و «نیترات پتاسیم - بر مید لیتیم» در غلظتهاي مختلف اندازه گيری شده است. به كمك نتایج حاصل از آنها دیاگرام تعادل فاز دوسیستم یاد شده را ترسیم کرده و درباره رفتار ترمودینامیکی محلول‌های مذاب یاد شده به بحث پرداخته ایم.

مقدمه

سیستمهای «نیترات لیتیم - بر مید پتاسیم» و «نیترات پتاسیم - بر مید لیتیم» دوسیستم دو تائی مانند اند که در مطالعه سیستم متقابل  $\text{Li}^+, \text{NO}_3^-$ ,  $\text{Er}^+$ ,  $\text{K}^+$  مورد توجه قرار گیرند. در مطالعه هر سیستم متقابل، دست کم بایستی چهار سیستم

1- quasibinary System

2- reciprocal System

### روش تجربی

الف

- خطای وابسته به توزیع نمود

آندر مقابله خطاها دیگر صرفنظر کرد، بر از ترازوی بادقت  $0.001^{\circ}\text{C}$  گرم استفاده شد.

ب - خطای اندازه گیری نیروی م بدست آمده از ترموموکوپل. این خطا در حد است. خطای مذکور دقت اندازه گیری کاهاش می دهد.

ج - خطای که به تعیین نقطه برخور منحنی دما - زمان باشیهای مختلف مربوط نظرخطائی در حدود  $1^{\circ}\text{C}$  در کارمن آید. د - آبگیر بودن برخی از نمکها نیز باعث بروز خطای در تعیین دما می شوند. آن دشوار است.

در هر حال تکرار پذیری دماهای غالباً در حدود  $2^{\circ}\text{C} \pm 0.01^{\circ}\text{C}$  بوده است. در پذیره تأخیر در انجماد شدیدتر بوده اندماهای به کار رفته مزاحمت ایجاد کرده اند. دماهای تعیین شده به  $5^{\circ}\text{C} \pm 0.01^{\circ}\text{C}$  رسیده اند. با وجود این LUMSDEN (۵) نش

هرگاه خطای هر بروط به تعیین دماهای شهر حدود  $1^{\circ}\text{C}$  باشد، خطای پتانسیل شیمیائی روی دماهای مذکور تعیین می شود، در کالری خواهد بود. چنین خطای از خصوصیات گیریهای کالریمتری کمتر است.

### نتایج تجربی

الف - سیستم «نیترات لیتیم - برومیک» نتایج تجربی<sup>\*</sup> بدست آمده اند. شروع به انجماد دماهای بعدی برای

برای اندازه گیری دمای شروع به انجماد محلولهای مذاب در غلظتها مختلف و دمای وابسته به دیگر اثرهای مبادله کننده گرما، نخست محلول دونمک را در یک لوله آزمایش قطوار از جنس پیر کس ریخته و سپس آن را در داخل کوره الکتریکی که بدستگاه تنظیم دما مجهز است، قرار می دهیم.

این محلول را با سرعت منظم گرم کرده تا به صورت مذاب کامل در آید. سپس سردشدن محلول را باقطع کردن سیستم گرم کننده، زیر نظر می گیریم. محلول مذاب به کمک یک به هم زن شیشه ای به طرز خودکار مرتب به هم زده می شود تا دما در تمام نقاط محلول مذاب تقریباً یکسان بماند و از پذیره تاخیر در انجماد نیز جلو گیری نماید. دما و تغییر آن به کمک ترموموکوپل  $0.01^{\circ}\text{C}$  : Pt - Pt, Rh که به یک پتانسیوم تردیق از نوع  $\text{P}_{12} - \text{AOIP}$  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 دمای را بدقت در حدود  $1^{\circ}\text{C}$  اندازه گرفت.

### میزان خالصی نمکها

نیتراتهای به کار رفته از کارخانه Merk آلمان بوده است. میزان خالصی آنها بالاتر از  $0.99^{\circ}\text{C}$  است. برخی ناخالصیهای آنیونی از قبیل  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{IO}_3^-$  وغیره 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.

برهیدهای به کار رفته نیاز کارخانه Merk آلمان بوده است. میزان خالصی آنها فوق العاده بالاست و به حدود  $0.99^{\circ}\text{C}$  می رسد.

### خطاهای اندازه گیری

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

\* بخش تجربی این کاردر آزمایشگاه ش

دانشگاه Provence مارسی در فرانسه می کرد

انجام گرفته است.

آن وسیس پتانسیل شیمیائی افزونی آن را در غلظت و دمای لیکیدوس نتیجه گرفت.

$$\gamma_{\text{LiNO}_3} = \frac{\text{alLiNO}_3}{\text{xLiNO}_3}$$

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

ب- سیستم «نیترات پتاسیم- بر مید لیتیم» نتایج حاصل از اندازه گیریهای X-T برای این سیستم در جدول ۳ و شکل ۳ ارائه شده است. همانطور که از شکل بید است، ساختار دیاگرام تعادل فاز در این سیستم پیچیده‌تر از قبل است. به نظر می‌رسد که در این سیستم اخیر، جسم مرکبی بدفرمول  $(\text{LiBr})_2(\text{KNO}_3)_3$  تشکیل می‌شود که دمای ذوب آن در حدود ۴۲۵°C است.

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

تجزیه گرمائی در مورد مخلوطهای مختلفی از نیترات پتاسیم- بر مید لیتیم به طور تسبیح کاملی صورت گرفته است. منحنیهای دما- زمان به دست آمده در شکل ۴ ترسیم شده است. منحنی شماره ۱ مربوطه مخلوطهایی است که غلظت نیترات پتاسیم در آنها بالا است. در این منحنی دوشکست و یک موقعیت افقی دیده می‌شود. شکستهای ناشی از پیدایش فاز جدید است و حالت افقی از وجودیک نقطه بین تغییر نظریه یک انتکتیک سه‌تائی خبر می‌دهد.

منحنی II از شکل ۴، از مخلوطی به دست آمده است که کسر مرکزی نیترات پتاسیم و بر مید 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 ۲۱۶°C پیش می‌آید، خیلی به دمای انتکتیک مشاهده شده در سیستم «نیترات لیتیم- بر مید پتاسیم» (۲۱۷/۶°C) نزدیک است.

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

اوشکل ۱ ارائه شده است. (جدولها و شکلهای آنرا مقاله آمده است)

در دیاگرام تعادل فازی که برای سیستم یادشده بر اساس آنها سم شده است (شکل ۱)، نقطه انتکتیکی با مختصات  $X_{\text{KBr}} = ۰/۲۱۴$  و  $T = ۲۱۷/۶^\circ\text{C}$  وجود دارد. در این نقطه سه فاز محلول مذاب، نیترات لیتیم جامد و بر مید پتاسیم جامد باهم در حال تعادلند. چون سیستم «نیترات لیتیم- بر مید پتاسیم» از سیستم «نیترات پتاسیم بر مید لیتیم» پایدارتر است (۶)، تشکیل یکی از نمکهای مربوط به سیستم نایپایدارتر در جریان انجماد محلول بعید به نظر می‌رسد. از روی دمایی شروع به انجماد مطابق با جدول ۱، پتانسیل شیمیائی افزونی نیترات لیتیم ( $\mu^{\text{ss}}_{\text{LiNO}_3}$ ) را در غلظتها موردنظر ( $۰/۸۷۶ < X_{\text{LiNO}_3} < ۰/۱۰۰$ ) حساب کرده و نتایج آنرا در جدول ۲ و شکل ۲ ارائه کرده‌ایم. برای محاسبه از معادله SCHRODER VAN LAAR کمک گرفته‌ایم. این معادله بشرح زیراست.

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

$$\left( \frac{T_{\text{fus}}}{T} - 1 - \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T} \right)$$

در حالی که

$$\Delta C_p = C_p \text{LiNO}_3(l) - C_p \text{LiNO}_3(s) = ۰/۴۹ \times ۱۰^{-۳} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H^{\text{fus}} = ۶/۲۶ \pm ۰/۲۵ \text{ kcal mol}^{-1}$$

و فرادادن مقادیر  $T_{\text{fus}}$  در رابطه بالا بدست می‌آید:

$$\ln a_{\text{LiNO}_3} = ۵/۸۶ - \frac{۳۰۸۰}{T} +$$

$$\cdot ۰/۴۴۷ \left( \frac{۵۲۵/۲}{T} - 1 - \ln \frac{۵۲۵/۲}{T} \right)$$

از دمای فعال نتایج استخراج شده توان خصوصیات

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

### نتیجه‌گیری

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



از رابطه زیر به دست می‌آید،

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = ۳/۸۹ + ۰/۰۵۶ \times ۱۰^{-۰} \text{ کال}$$

همانطور که از تساوی بالا پیدا است، علامت  $\Delta G^\circ$  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 جابجایی بالا را به کمک اندازه‌های بونی و عکس العمل آنها برهم تاحدودی توضیح داد. شاعر نهایی نیترات و برمید تقریباً باهم مساوی است.  $r_{\text{Br}}^- = ۱/۹۵ \text{ Å}$  و  $r_{\text{NO}_3^-} = ۱/۹۵ \text{ Å}$  اما شاعر کاتیونهای  $\text{Li}^+$  و  $\text{K}^+$  از هم متفاوت است.

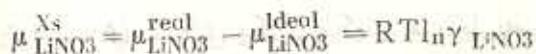
$\text{Li}^+ = ۱/۲۳ \text{ Å}$  و  $\text{K}^+ = ۱/۶ \text{ Å}$ . سهمی‌شتری از تغییر انرژی بالا، زایده چگونگی عکس العمل میان یونهای  $\text{Li}^+$  و  $\text{NO}_3^-$  است. یون کوچک  $\text{Li}^+$  به آسانی به  $\text{NO}_3^-$  نزدیک می‌شود و از همین نظر زوج یونی  $\text{Li}^+ : \text{NO}_3^-$  از نظر محتوای انرژی از زوج  $\text{K}^+ : \text{NO}_3^-$  دروضع مساعد تری است. با این‌همه بایستی توجه داشت که انرژی پتانسیل یک سه‌تائی  $\text{Li}^+, \text{NO}_3^-$ ،  $\text{K}^+$  از متوسط انرژی پتانسیل سه‌تائیهای  $\text{Li}^+, \text{NO}_3^-$ ،  $\text{K}^+$  و  $\text{L}_1^+$  کمتر است (۱۱).

توضیح کامل این تغییر انرژی به سادگی آنچه را که

نظری کو لمبی، قطبش پذیری، لاندن و دافعه‌های حاصل در فاصله‌های بسیار کم مورد توجه قرار گیرند.

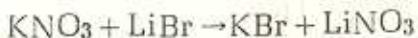
به هر صورت می‌توان انتظار داشت که محلول مذاب

شامل نیترات لیتیم و برمید پتانسیم رفتار غیر ایده آل داشته باشد و نسبت به حالت ایده آل انحراف مثبت از خودنشان دهد. پتانسیلهای افروزی محاسبه شده برای  $\text{LiNO}_3$  در غلظتها و دماهای لیکیدوس گواهی بردرستی این نظر اند.



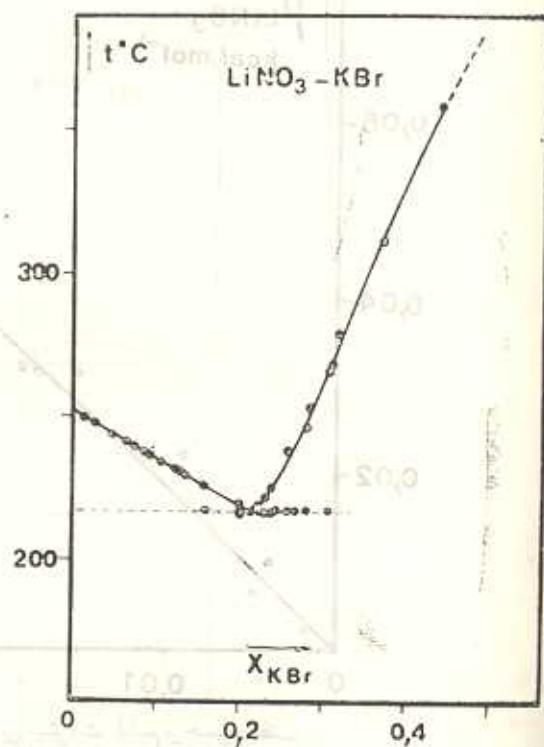
در جدول ۲ و شکل ۲ نتایج حاصل از محاسبه بالا جمع آوری شده است. درستون آخر جدول ۲ مقادیر پتانسیلهای افزونی که به کمک مدل نظری یونهای مخصوص (۱۲)، تخمین زده شده اند، ذکر گردیده است. سازگاری میان آن و نتایج تجربی نسبتاً خوب است.

توضیح رفتار ترمودینامیکی سیستم دوتائی مانند نیترات پتانسیم - 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 جابجایی



در دمای مناسب صورت گیرد. هرگاه در شرایط مناسبی از دما و غلظت، تمامی  $\text{LiBr}$  طی واکنش بالامصرف شود سروکار با سیستم سه‌تائی  $\text{KNO}_3 - \text{KBr} - \text{LiNO}_3$  خواهد بود. بر عکس، اگر تمامی  $\text{KNO}_3$  در واکنش بالامصرف شود، در آنصورت سیستم سه‌تائی  $\text{KBr} - \text{LiNO}_3 - \text{Br}$  را در پیش رو خواهیم داشت. در موقعی که تمامی  $\text{KNO}_3$  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 <sup>-2</sup>	X <sub>LiBr</sub>	T <sub>liquides</sub>
1	0,601	0,0154	606,9
2	1,002	0,0282	599
3	1,721	0,0427	595,2
4	2,211	0,0542	598
5	2,460	0,0656	603
6	3,738	0,0908	619
7	4,589	0,1207	620
8	6,920	0,1649	651
9	7,999	0,1717	655
10	10,585	0,2275	668
11	11,589	0,2485	683
12	23,292	0,3505	685
13	23,865	0,2560	685
14	15,202	0,1826	693
15	23,292	0,2993	695
16	23,865	0,3084	695
17	17,162	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	0,5580	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

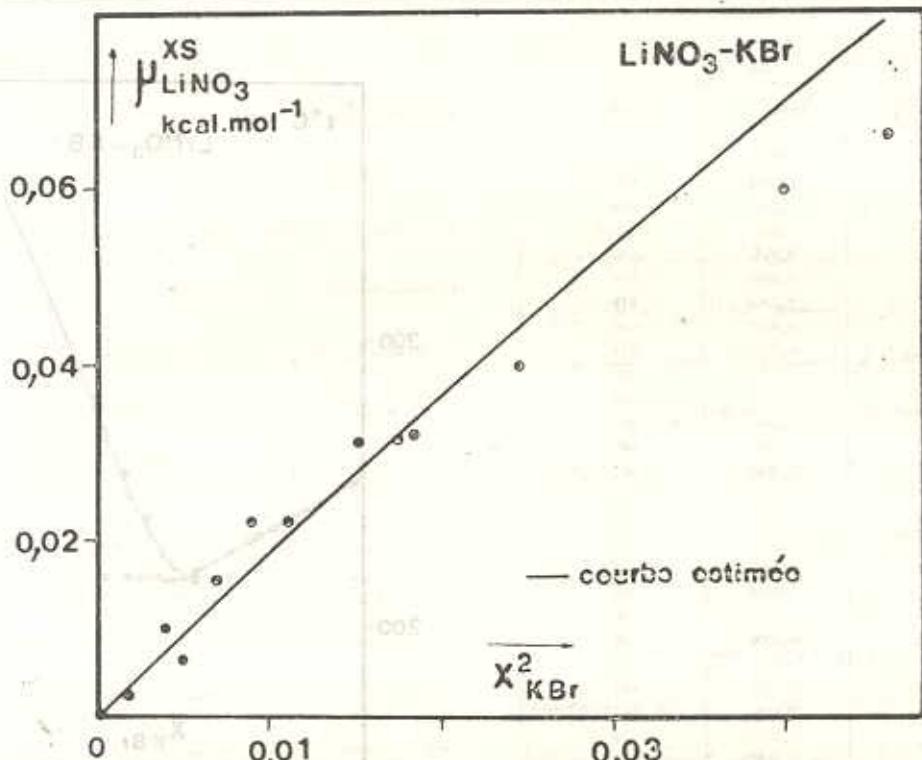


شکل ۱ نمودار تغیر دمای شروع بهانجمند بر حسب غلظت در سیستم نیترات لیتیم-بر میدپتانیم

جدول ۱ دمای شروع بهانجمند مخلوطهای شامل نیترات لیتیم بر میدپتانیم بر حسب غلظت بر میدپتانیم

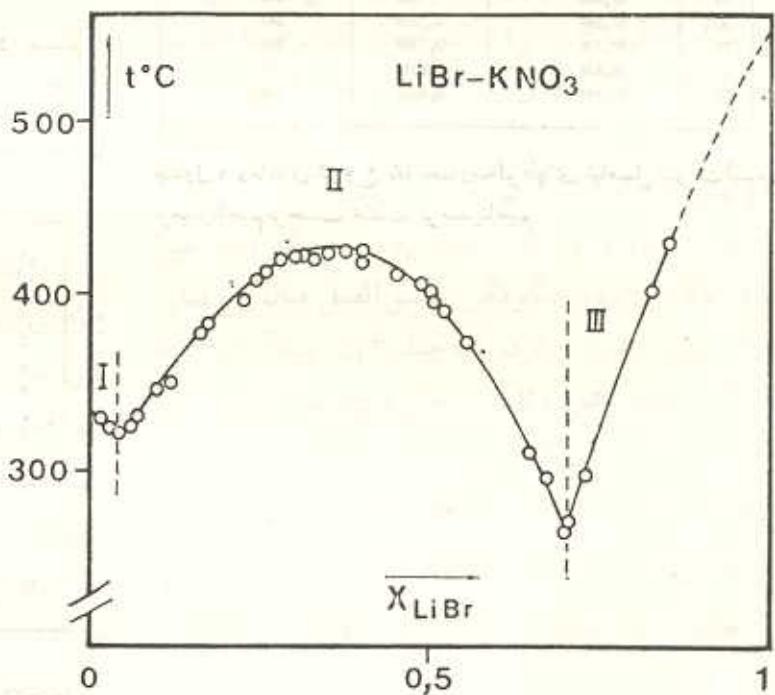
N°	$X_{\text{KBr}} \cdot 10^4$	$10^3 \text{ RTm} / \text{mol} \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	
		experimetal	estimate "I.E."
1	1,5	*	0,35
2	22	3	4,5
3	41	8	8,7
4	51	5	10,7
5	70	15	14,1
6	89	21	18,2
7	114	21	22,8
8	150	29	30,5
9	176	30	34
10	184	30	35,3
11	242	37	49,1
12	304	57	68,7
13	450	69	78,7

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

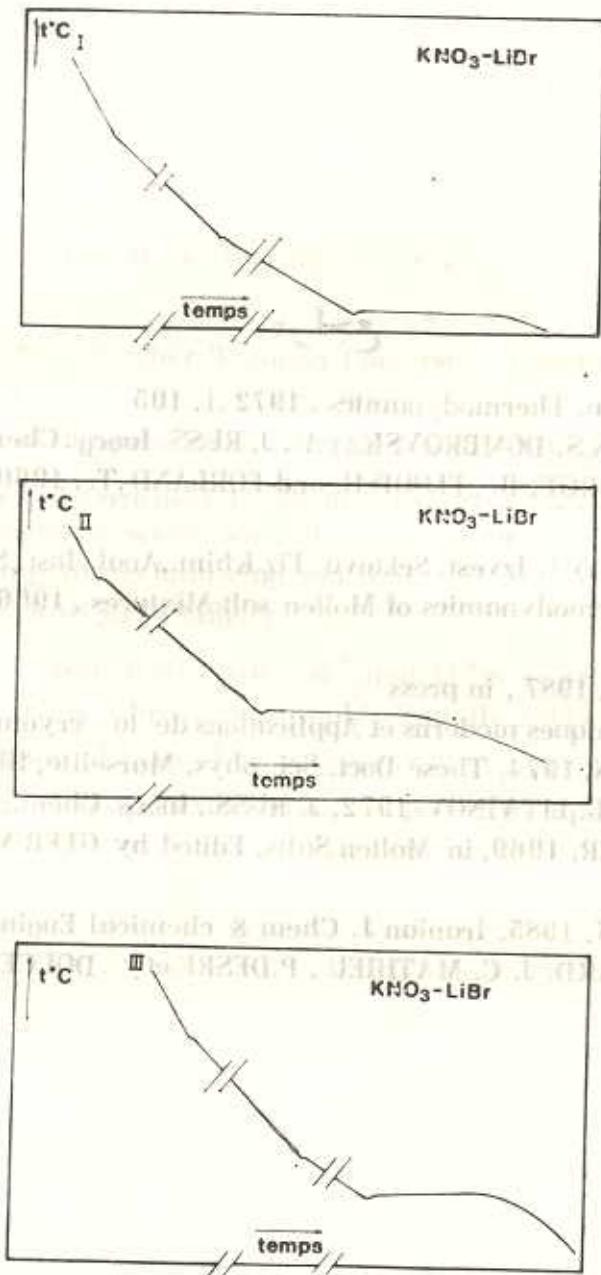


شکل ۲- تغییر پتانسیل شیمیائی ازرو نیترات لیتیم بر حسب غلظت

N°	Nombre de moles de KBr . 10 <sup>-3</sup>	X <sub>KBr</sub>	T <sub>liquides</sub>
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	517,3
6	27,915	0,0610	514,5
7	36,816	0,0714	512,8
8	50,794	0,0840	511,2
9	50,082	0,0844	509,9
10	57,116	0,1067	507,6
11	68,573	0,1249	504,9
12	65,313	0,1326	503,5
13	75,083	0,1536	502,9
14	88,593	0,1557	499,7
15	119,078	0,1986	493,0
16	107,689	0,2142	490,5
17	131,310	0,2116	480,4
18	109,879	0,2258	492
19	130,460	0,229	495
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	652



شکل ۳-نمودار تغییر دمای شروع پداجماد بر حسب غلظت در سیستم نیترات پتانسیم - بر مید لیتیم



شکل ۴ منحنیهای دما - زمان در غلظهای برای سیستم نیترات پتاسیم بر مید لیتیم



### 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.R., 1652,21,259-261

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. 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.

Equilibrium Phase Diagrams of two Quasibinary Systems  $\text{LiNO}_3\text{-KBr}$  and  $\text{KNO}_3\text{-LiBr}$ 

Hossein Aghai,

Department of Chemistry, Teacher Training University, Tehran-Iran

## Abstract

The freezing points of the quasibinary mixtures:  $\text{KNO}_3\text{-LiBr}$  and  $\text{LiNO}_3\text{-KBr}$  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  $\text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{K}^+$ , and  $\text{Li}^+$  is an irreversible system, and the quasibinary system  $\text{LiNO}_3\text{-KBr}$  is more stable than the other one. However, one can expect that a molten mixture of  $\text{LiNO}_3\text{-KBr}$  noticeably shows a non-ideal behavior with a positive deviation. The calculated excess chemical potentials of  $\text{LiNO}_3$  are in agreement with this kind of behavior.