مطالعهٔ ترمودینامیکی مخلوط نمکهای مذاب

حسین آقائی
گروه شیمی ـ دانشگاه تربیت معلم

دیرزمانی است که توجه عدهٔ زیادی از پژوهندگان و محققان صرف مطالعهٔ خواص ترمودینامیکی مذابهای یونی و مخلوط آنها شده و از این راه اطلاعات بسیار ارزنده‌ای در خصوص ساختمان و صفات اینگونه مذابها و مخلوط آنها بدست آمده است. هرسال حاصل زحمات وکوششهای این دسته از پژوهشگران به‌صورت صدها مقالهٔ تحقیقی و ده‌ها کتاب علمی منتشرمی‌شود و در اختیار علاقمندان قرار می‌گیرد. البته پژوهشهای‌اولیه با مطالعهٔ مذابهای یونی خالص آغاز شد و سپس به بررسی خواص مخلوط آنها توجه‌گردید.

روشهای تحقیق در نمکهای مذاب بسیار متنوع است. معمولترین آنها عبارت است از: روشهای کالریمتری (Calorimetric methods)، کریوسکوپی و آنالیز گرمائی (Cryoscopic method and Thermalanalysis)، دیفراکسیون اشعه x (x-ray diffraction)، دیفراکسیون الکترونی (Electron diffraction)، استفاده‌از اشعهٔ‌لایزر (Laser action)، وروشهای الکتروشیمیائی (Electrochemical methods) در بین این روشها، دو روش‌کالریمتری و آنالیزگرمائی بیشتر به‌کار رفته است.

مخلوط مذابهای یونی به سیستمهای‌گوناگونی تقسیم می‌شود که در بین آنها سیستمهای بایون مشترك وسیستمهای متقابل یا رسیپرك (Reciprocal molten salt mixtures) مشهورتر است. سیستمهای بایون مشترك شامل دو یا چند کاتیون و یك‌آنیون و یا دو یا چند

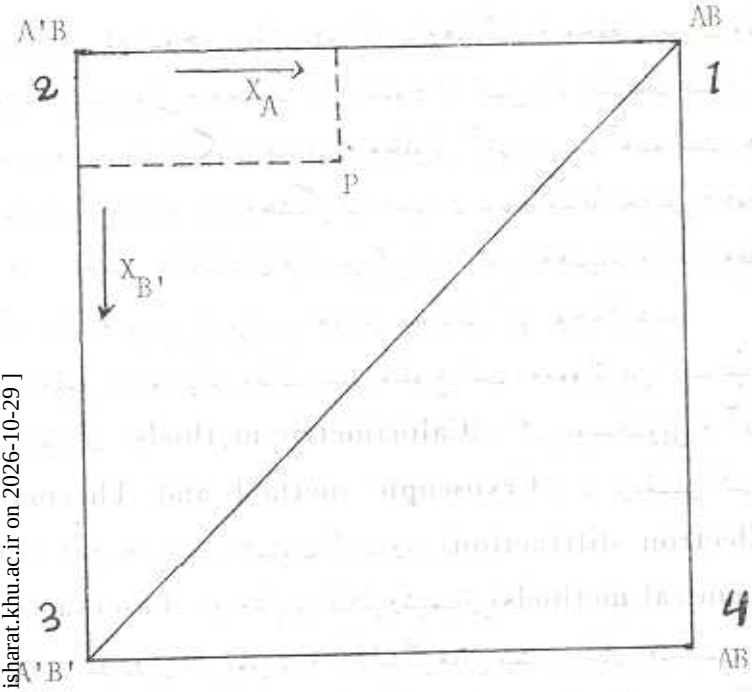
[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

دو آنیون)می‌باشدو ساده‌ترین‌صورت آن‌مانند $(\overset{+}{A} + \overset{+}{A'} + \overset{-}{B} + \overset{-}{B'})$ اس
چنین سیستمی، چهار ترکیب یونی AB ، $A'B'$ ، AB' و $A'B$ شرکت دارد
ترکیب مطابق شکل(۱) درنمایش سیستم رسیپرك بکارمی‌رود. هردوترکیبی که درض
مربع واقع است، یك سیستم دوتائی بایون مشترك را معرفی می‌نماید؛ در حالی
واقع در دوطرف هرقطرمخلوطهای رسیپرك را بوجود می‌آورد. در ضمن واکنش

$$AB + A'B' \rightarrow AB' + A'B$$

یکی از خاصه‌های بسیار ممتاز اینگونه مذابها می‌باشد.

در حالت‌کلی‌برای تشکیل یك مخلوط رسیپرك لازم است‌که سه ترکیب از
یاد شده، درحالت مذاب درهم حل‌گردند. اما درحالت خاصی‌که مورد نظرما است



(شکل ۱)

AB در $A'B'$ یا $A'B$ در AB' نیزمخلوط رسیپرك تشکیل‌می‌گردد. هرگاه
در تشکیل مخلوط رسیپرك شرکت نماید، برای‌آن خواهیم داشت:

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

$$X_A \quad X_B \quad X_{AB}$$

$$X_{A'} = X_{B'} = X_{A'B'}$$

درحالی‌که Xi مول جزئی شرکت‌کننده (i) را در مخلوط مذاب می‌رساند. چنانچه در تشکیل مخلوط ، ترکیبهای AB′ و A′B به‌کار رودبرای آن خواهیم داشت :

$$X_{A'} = X_B = X_{A'B}$$

$$X_A = X_{B'} = X_{A\ B'}$$

در حالت کلی هر مخلوط رسیپرك توسط نقطه‌ای از سطح مربع مشخص می‌گردد. اما کلیه مخلوطهائی‌که از AB و A′B′ و یا از AB′ و A′B پدید می‌آیند ، برروی اقطار مربع جای می‌گیرند .

پیش بینی خواص ترمودینامیکی مذابهای رسیپرك از روی صفات سیستمهای دونائی شرکت‌کننده، یکی ازمسایل بسیار جالب نظری است.کوششهای‌اولیه دراین‌باره توسط Flood و همکارانش صورت‌گرفت (۱ و۲) . آنان در پی‌ریزی روابط‌ترمودینامیکی مذابهای رسیپرك، توزیع یونهارا در مخلوط ، کاملا اتفاقی فرض‌کرده و از آنجا برای آنتروپی مولی تشکیل مخلوطهائی از نوع AB − A′B′ بدست آوردند :

$$\Delta S = -R\left[X_A \operatorname{Log} X_A + X_{A'} \operatorname{Log} X_{A'} + X_B \operatorname{Log} X_B + X_{B'} \operatorname{Log} X_{B'}\right]$$

درمورد آنتالپی مولی تشکیل مخلوط (ΔH) ، پس از یك سلسله استدلال بدست می‌آید ، (۳)

$$\Delta H = X_{AB}\, X_{A'B'}\left[\Delta H^{o} + X_{AB}(\lambda_A+\lambda_B) + X_{A'B'}(\lambda_{A'}+\lambda_{B'})\right] \qquad (۱)$$

ΔH° آنتالپی واکنش مشخصهٔ

$$AB + A'B' \rightarrow AB' + A'B : \Delta H^{\circ}$$

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

محلولهای بسیار رقیق نشان می‌دهد .

در ضمن آنتالپی آزاد مولی تشکیل محلول (ΔG) بآسانی از روی ΔH محاسبه است .

پیش بینی‌هائی که برپایهٔ رابطهٔ (۱) بعمل می‌آید با خواص عده‌ای از مذابها سازگار است ، اما درحالتی که عکس‌العمل بین یونها شدید بوده ودرنتیجه توزیع ی نمی‌باشد ، دیگر نمی‌توان از آن درپیش بینیهای نظری استفاده‌کرد. از همین‌رو der طبق روش کاملا متفاوتی وتحت‌نام (Conformal Ionic Solutions) ، صفا محلولهای یونی را موردمطالعهٔ مجدد قرارداد و از آنجا برای آنتالپی‌مولی تشک بدست می‌آید ،

$$= X_A X_{B'} \Delta H_o + X_A \Delta H_{14} + X_{A'} \Delta H_{23} + X_B \Delta H_{12} + X_{B'} \Delta H_{34}$$

$$- X_A X_{A'} X_B X_{B'} \ (\Delta H_o)^2 / 2zRT \qquad (۲)$$

به‌عنوان‌مثال $\Delta H_{۱-۴}$ آنتالپی‌مولی‌تشکیل سیستم دوتائی $AB - AB'$ را ضمناً جملهٔ آخر درطرف دوم رابطه ، به توزیع غیراتفاقی یونها در مخلوط مذاب می‌گردد .

مدل آماری یونهای محصور (Modele statistique en ions entoures) نیز برای توجیه خواص ترمودینامیکی مخلوطهای رسیپرك بسیار مناسب است . در ابتدا به‌تشریح انرژی پتانسیل یونها درمذاب خالص ودرمخلوط پرداخته می‌شود و محاسبهٔ تابع توزیع محلول (Ω) مبادرت‌می‌گردد. ازروی‌رابطهٔ‌اساسی $G = -kt\ln\Omega$ آزاد تشکیل محلول($\Delta' G$) بدست می‌آید.

$$\Delta' G = -\frac{RT}{\mathcal{N}} \left[\mathrm{Log}\ \Omega - n_A\ \mathrm{Log}\ \Omega_{AB} - (n_B - n_A)\ \mathrm{Log}\ \Omega_{A'B} - n_{B'}\ \mathrm{Log}\ \Omega_{A'B'} \right]$$

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

آنتالپی تشکیل محلول $\Delta'H$ از روی رابطهٔ Gibbs-Helmholtz نتیجه می‌گردد.

$$\Delta'H = \frac{\partial(\Delta'G/T)}{\partial\ (1/T)}$$

ازآنجا آنتروپی تشکیل محلول برابر می‌شود با :

$$\Delta'S = \frac{\Delta'H-\Delta'G}{T}$$

در شرایطی که توزیع یونها درمحلول اتفاقی فرض گردد ، برای آنتالپی مولی تشکیل محلول بدست می‌آید:

$$\Delta H = X_A\ \Delta H_{14} + X_{A'}\ \Delta H_{23} + X_B\ \Delta H_{12} + X_{B'}\ \Delta H_{34} + X_A\ X_{B'}\ \Delta H_o \quad :(۳)$$

درصورتی‌که در توزیع یونها نوعی نظم برقرار باشد، نتیجه می‌شود،

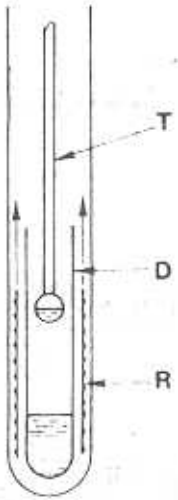
$$\Delta H = (\Delta H)_{des.} - X_A\ X_{A'}\ X_B\ X_{B'}\ \frac{(\Delta H_o)^2}{2z'RT} \quad (۴)$$

مطالعهٔ کالریمتری مذاب رسیپرک $Na^+,\ K^+//NO_3^-,\ Br^-$

روش تجربی : دستگاه مورد استفاده ازنوع میکروکالریمتر Calvet است که شرح آن دربسیاری ازنشریه‌های علمی آمده است (۷و۸). برای انجام آزمایش، طبق‌شکل(۲)، یکی از نمکهارا درآمپولی ازجنس Pyrex با جدار بسیار نازك قرار داده ونمك دیگررا دریك لولهٔ کوچك (D) جای می‌دهند. آمپولرا به‌یك‌حامل (T) جوش داده وآنرا در فاصلهٔ مناسبی در بالای نمك‌دوم ودرداخل لولهٔ (D) نگهمیدارند. سپس حامل وآمپول و لولهٔ آزمایش را در محفظهٔ دیگری که ازجنس Pyrex است قرارداده وآنرا درمخزن‌کالریمتر داخل می‌کنند. برای برقراری تعادل دمائی سه‌تاپنج ساعت وقت لازم است. پس‌ازآن حامل (T) را به طرف

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

دو نمك درهم حل می‌شوند. اثر گرمائی حاصل از انحلال دو نمك دریکدیگر، به یك



شکل (۲)

منتقل شده و پیکی که سطح آن بامقدار گرمای مبادله شده متناسب است، پدیدار می‌گردد. با اندازه‌گیری سطح پیك و تعیین ضریب تبدیل آن به گرما $\left(\frac{p}{g}\right)$، به آسانی مقدار گرمای مبادله‌شده محاسبه می‌شود.

برای تعیین $\left(\frac{p}{g}\right)$ قطعه‌های کوچك و توزین‌شدهٔ طلارا ازدمای محیط به داخل کالریمتر رها می‌کنند و از روی سطح پیك حاصل و با توجه به تغییر آنتالپی طلاکه قابل محاسبه است، مقدار $\frac{p}{g}$ را بدست می‌آورند. به‌علاوه برای اطمینان بیشتر، ازروش نیز برای تعیین $\frac{p}{g}$ کمك گرفته می‌شود. دراین‌روش مقدار الکتریستهٔ معینی را مشخص (R) عبورداده وازروی سطح پیك حاصل ضریب $\frac{p}{g}$ را محاسبه می‌کنند.

درستی میکروکالریمتر به‌کار رفته، ازطریق اجرای پاره‌ای آزمایشهای شناخ بررسی قرارگرفته است (۹). ضمناً برای آگاهی ازمیزان گرمای حاصل ازشکسته آزمایشهائی به‌شرح فوق وباآمپولهای خالی صورت‌گرفته است و نتایج حاصل که اثر مذکور ناچیز وقابل اغماض می‌باشد.

درجهٔ خلوص نمکهای به‌کاررفته: نیتراتهای به‌کار رفته از نوع محصولات (Pour analyse) وبادرجهٔ خلوص ۹۹/۹۹٪ بوده‌است وبرمورها از نوع (Suprapur) وبادرجهٔ خلوص فوق‌العاده زیاد. این نمکها قبل از استفاده، برای مدت یك تا د اتوی ۱۵۰ c° خشك شده و خنثی بودن آنها، قبل و بعد از آزمایش موردبررسی قرار

خطای موجود درنتایج تجربی: درمحاسبهٔ آنتالپی، خطاهای مختلفی دخ مهمترین آنها عبارت‌است از:

[Downloaded from isharat.khrac.ir on 2026-10-29]

ـ خطای مربوط به‌گرمای ویژه (C_p) وعوامل مؤثر درتعیین ($\frac{p}{g}$)

ـ خطای مربوط به‌توزین نمونه‌ها واثرهای حرارتی مزاحم

بطورکلی می‌توان انتظار داشت‌که خطای کلی‌نتایج تجربی‌درحدود ۵٪باشد(۹)

نتایج تجربی: به‌منظور مطالعهٔ مذاب ($Na^+ + k^+ + NO_3^- + Br^-$)، از یک‌طرف سیستمهای دوتائی با یون‌مشترك را مورد نظر قرار داده‌ایم و از طرف دیگر به سیستمهای **«نیترات‌سدیم‌ـبرمورپتاسیم‌ـونیترات‌پتاسیم‌ـبرمورسدیم»** که‌تشکیل‌دهندهٔ مذابهای‌رسیپرك هستند، توجه نموده‌ایم. درهرمورد، دونوع اندازه‌گیری آنتالپی به‌عمل آمده است. یکی در محلولهای رقیق ودیگری درمحلولهای غلیظ.

دردمای تجربی (۷۲۳ k) نیتراتهای به‌کار رفته به‌صورت مذابند، درحالی که برمورها به‌حالت جامد. ازاین‌رو ازحل‌شدن برمور درنیترات دردمای آزمایش، دو پدیدهٔ متفاوت رخ می‌دهد؛ یکی ذوب برمور دردمائی پائین‌ترازدمای ذوب عادی‌آن، دیگری انحلال برمورمایع درحال تأخیر درانجماد، درنیترات مذاب. اثر اول باداشتن آنتالپی ذوب وتصحیح‌آن تا دمای تجربی قابل محاسبه است. بنابراین ازروی نتایج تجربی، به‌آسانی می‌توان سهم گرمائی اثر دوم‌را بدست‌آورد.

۱ـ سیستمهای دوتائی بایون مشترك

الف: سیستم‌نیترات‌سدیم ـ نیترات‌پتاسیم: ازبیست اندازه‌گیری مستقل درمحلولهای‌بسیار رقیق بدست‌آمده‌است (۹).

$$\left[\Delta\bar{H}^{\infty}_{(NaNO_3)}\right]_{(KNO_3)} = -0,43 \pm 0,03 \quad kcal.mol^{-1}$$

$$\left[\Delta\bar{H}^{\infty}_{(KNO_3)}\right]_{(NaNO_3)} = -0,49 \pm 0,03 \quad kcal.mol^{-1}$$

با توجه‌به‌دومقدار بالا، برای‌آنتالپی‌مولی تشکیل محلول درهرغلظتی می‌توان‌داشت(۹).

$$\Delta H = X_{NaNO_3}\, X_{KNO_3}\, (-0,43 - 0,06\, X_{NaNO_3})\ kcal.\ mol^{-1}$$

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

$$\left.\overline{H}^{\infty}_{<NaBr>}\right]_{(NaNO_3)} = 6,10 \pm 0,09 \text{ kcal. mol.}^{-1}$$

پس ازکم‌کردن سهم آنتالپی ذوب برمور سدیم دردمای ۷۲۳°k (۱۰).

$$\left.\overline{H}^{\infty}_{(NaBr)}\right]^{723\ K}_{(NaNO_3)} = 0,36 \text{ kcal. mol.}^{-1}$$

چون اندازه‌گیری آنتالپی‌مولی جزئی نیترات سدیم دربرمور سدیم، درمحل
رقیق ممکن نیست (دردمائی‌که برمور ذوب می‌شود، نیترات تجزیه می‌گردد)، ازا
مورد مطالعه‌را بطور تقریب مانند یک‌محلول با قاعده (Regular Solution)
و ازآنجا:

$$\Delta H = 0,36 X_{NaBr} X_{NaNO_3} \quad \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ج- سیستم‌برمور پتاسیم- نیترات‌پتاسیم: درنتیجهٔ ده آزمایش جداگانه و طبق
بالا بدست‌آمده است.

$$\Delta H = 0,26 X_{KBr} X_{KNO_3} \quad \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

د- سیستم برمور پتاسیم- برمورسدیم: در مورد این سیستم از نتایج رفرا
گرفته‌ایم.

$$\Delta H = X_{NaBr}\ X_{KBr}\ (-0,53 - 0,03\ X_{NaBr})\ \text{kcal. mol}^{-1}$$

II- سیستمهای تشکیل دهندهٔ مذاب رسیپرک

۱- سیستم نیترات‌سدیم -برمورپتاسیم: براساس یازده سنجش کالریمتری
بسیار رقیق نسبت به‌برمور، بدست‌آمده است،

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

$$\left[\Delta H_{<KBr>}\right]_{(NaNO_3)} = 6{,}16 \pm 0{,}19 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

پس ازکم‌کردن آنتالپی ذوب برمور پتاسیم دردمای آزمایش(۱۰).

$$\left[\Delta \bar{H}^{\infty}_{(KBr)}\right]_{(NaNO_3)} = A = 0{,}93 \quad \text{kcal.mol.}^{-1}$$

آنتالپی مولی تشکیل اینگونه محلولها، با فرض اتفاقی بودن توزیع یونها، می‌تواند برطبق رابطهٔ زیر بیان‌گردد(۹).

$$\Delta H = X_{KBr}\,(1 - X_{KBr})(A + BX_{KBr})$$

درحالی‌که :

$$(\Delta \bar{H}^{\infty}_{NaNO_3} - \Delta \bar{H}^{\infty}_{KBr}) = B \qquad , \qquad A = \Delta \bar{H}^{\infty}_{(KBr)}$$

تعیین تجربی آنتالپی مولی جزئی اختلافی نیترات سدیم دربرمور پتاسیم در محلول بسیار رقیق نسبت به‌نیترات سدیم، امکان‌پذیر نیست؛ زیرا دردمائی که برمور ذوب می‌شود نیترات تجزیه می‌گردد. ازاین‌رو برای آگاهی ازمقدار (B) به‌روش غیرمستقیم عمل‌گردیده است. دراین روش ازتغییر تابع ($\Delta H / X_{KBr}$) نسبت به X_{KBr} کمک‌گرفته می‌شود. درحالت حد ($X_{\overrightarrow{KBr}}^{\circ}$) وبطور تقریب می‌توان نوشت،(۹)

$$\frac{\Delta\,(\Delta H/X_{KBr})}{\Delta\, X_{KBr}} = B - A$$

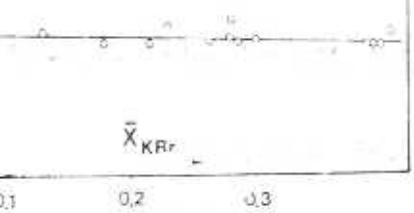
شکل(۳) نتایج تجربی حاصل ازرقیق شدن محلول نیترات‌سدیم وبرمور پتاسیم، توسط مذاب نیترات سدیم نشان می‌دهد. دراین‌شکل داریم:

$$\bar{X}_{KBr} = \frac{1}{2}\left(X^{initial}_{KBr} + X^{final}_{KBr}\right)$$

$$\Delta(\Delta H/X_{KBr}) = \left(\frac{\Delta H}{X}\right)^{final} - \left(\frac{\Delta H}{X}\right)^{initial}$$

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

$$F = -\Delta(\Delta H/X_{KBr}) / \Delta X_{KBr}$$

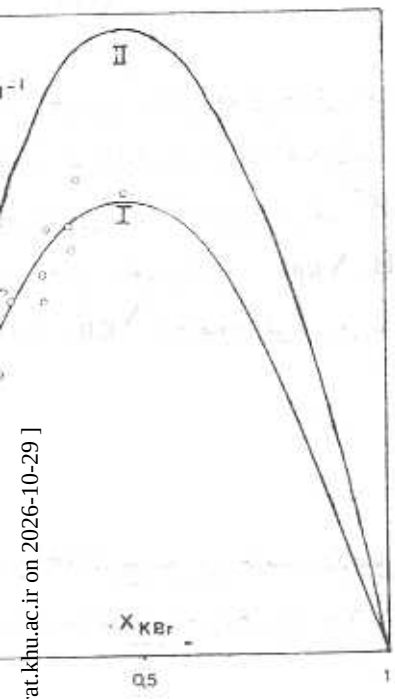


شکل (۳)

با توجه به‌مقدار F درحالت حد (۱/۲۸ — کیلوکالری برمول)، برای ضریب
۰/۳۵ — کیلوکالری برمول بدست می‌آید.

ازآنجا عبارت آنتالپی‌مولی تشکیل درهرغلظتی برابر خواهدشد با :

$$\Delta H = X_{KBr}\, X_{NaNO_3}\, (0{,}93 - 0{,}35\, X_{KBr})\ \ \mathrm{kcal.mol^{-1}}$$



شکل (۴)

o ومنحنی (I) نتایج تجربی ومنحنی (II) نظری برپایهٔ رابطهٔ (۲)

براساس رابطهٔ‌عددی‌بالا، مقدارآنتالپی درتمام‌غلظتها حساب‌گردیده‌است ومنحنی (I) ازشکل(۴)نمودار آنست. بطوری‌که ملاحظه می‌شود، این منحنی بانتایج حاصل ازاندازه‌گیری مستقیم آنتالپی تشکیل (۵) کاملا سازگار می‌باشد.

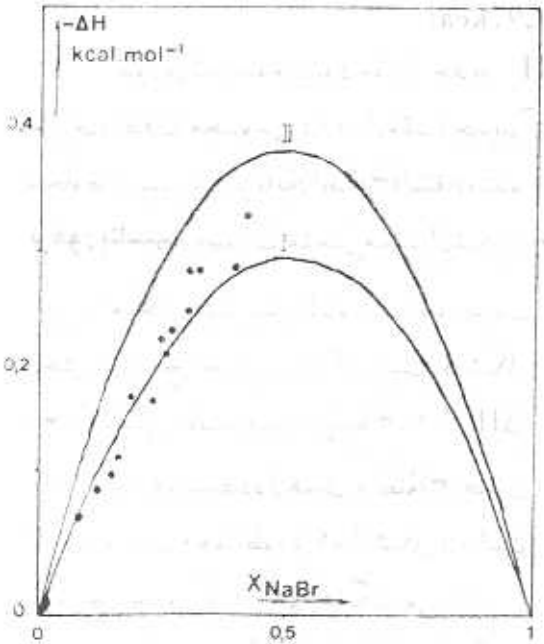
منحنی (II) از شکل (۴) براساس پیش‌بینی واز طریق قراردادن نتایج تجربی مربوط به‌سیستمهای دوتائی ومقدار آنتالپی واکنش مشخصهٔ سیستم (۱/۳ کیلوکالری)(۹) دررابطهٔ (۳) بدست آمده است . همانطوری که ملاحظه‌می‌شود، این منحنی‌بانتایج‌تجربی چندان هم آهنك نبوده و در بارهٔ آن بحث خواهیم‌کرد.

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

گوناگون کالریمتری بدست آمده است :

$$\Delta H = X_{NaBr}\ X_{KNO_3}\ (-1,05 - 0,26\ X_{NaBr})\ kcal.mol.^{-1}$$

منحنی (I) از شکل (۵)، تغییر ΔH را برحسب X_{NaBr} و بر پایهٔ رابطهٔ عددی بالا نشان می‌دهد این منحنی بخوبی با نتایج حاصل از اندازه‌گیری مستقیم آنتالپی تشکیل (o) سازگار است. در اینجا هم مانند حالت قبل، منحنی بدست آمده از رابطهٔ (۳) و معلومات مربوط به سیستمهای دوتائی و مقدار ΔH_o با نتایج تجربی سازگار نمی‌باشد.



شکل (۵)
o و منحنی (I) نتایج تجربی
منحنی (II) پیش‌بینی نظری بر پایهٔ رابطهٔ (۳)

III ـ تجزیه و تحلیل نتایج تجربی

بطوری‌که ملاحظه شد، پیش بینیهای نظری آنتالپی بر پایهٔ رابطهٔ (۳) با نتایج تجربی حاصل در مورد سیستمهای نیترات سدیم ـ برمور پتاسیم و نیترات پتاسیم ـ برمور سدیم سازگار نبود و میان آنها اختلاف قابل ملاحظه‌ای وجود داشت. در قدم اول، ممکن است که اختلاف مذکور را زاییدهٔ توزیع غیر اتفاقی یونها در مخلوط دانست و برای بحساب آوردن آن، جملهٔ $-X_A X_{A'} X_B X_{B'} (\Delta H_o)/2ZRT$ را بر طبق رابطهٔ (۴)، در پیش‌بینی آنتالپیهای تشکیل مخلوط وارد ساخت. اما بطوری‌که محاسبه نشان می‌دهد، تأثیر این جمله در نتایج کلی، بسیار ضعیف بوده و در حدود ۳٪ می‌باشد. پس با رعایت آن نیز نمی‌توان اختلاف موجود را از میان برداشت بنابراین اختلاف مذکور منطقاً می‌تواند به خطای موجود در مقدار ΔH_o مربوط گردد. زیرا جملهٔ اخیر تنها مقداری است که از راه محاسبه بدست آمده است و در تعیین

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]

این جهت می‌توان انتظار داشت که مقدار ΔH_0 با خطای قابل ملاحظه‌ای همراه باشد. بر
این خطا، سعی گردیده است که مقدار ΔH_0 به‌طور مستقیم و از روی نتایج تجربی مربوط به آ
مولی تشکیل محلولهای رسیپرک در غلظتهای مساوی محاسبه گردد(۹). بر اساس آن بدست

$$\Delta H_0 = 0{,}97 kcal$$

بطوری که دیده می‌شود مقدار جدید ΔH_0 (۰٫۹۷ کیلوکالری) با مقدار قبلی آن (
کالری) تفاوت محسوسی دارد. از مقدار جدید آنتالپی، برای پیش‌بینی مجدد آنتالپیهای
مخلوط رسیپرک و بر پایهٔ رابطهٔ (۳) استفاده شده و نتایج حاصل از آن در مورد سیستم **نیترات**
برمور پتاسیم، به‌صورت منحنی ممتد از شکل (۶) در آمده است. همانطوری که ملاحظه

شکل (۶)

○ نتایج تجربی
– منحنی پیش‌بینی‌شده با $\Delta H^\circ = ۰٫۹۷$ ک
– منحنی پیش‌بینی شده با $\Delta H^\circ = ۱٫۳$ ک

این بار منحنی پیش‌بینی شده، به نحو رضایت بخشی با نتایج تجربی سازگار است. در شکل (۶)، منحنی نقطه چین بر پایهٔ $\Delta H_0 = ۱٫۳$ کیلوکالری و با استفاده از همان رابطهٔ (۳) حاصل گردیده است و همانطوری که از شکل پیداست با نتایج تجربی (○) هم‌آهنگ نمی‌باشد.

به عنوان خلاصهٔ این بحث می‌توان گفت که در پیش‌بینی آنتالپی تشکیل مخلوطهای رسیپرک، دو نکته واجد اهمیت است؛ یکی توجه به چگونگی توزیع یونها در محلول مذاب و دیگری تعیین دقیق آنتالپی واکنش مشخصه (ΔH_0)، در شرایط آزمایش. تأثیر عامل آخری گاهی اوقات به حدی است که نتایج پیش‌بینی شده را بکلی دگرگون می‌سازد. برای مثال این مسئله در مطالعهٔ سیستم

$$Na^+ + K^+ + NO_3^- + OH^-$$

نیز کمال اهمیت را داشته است (۱۲).

از این رو به‌نظر میرسد که رعایت این مطلب، در مورد اغلب مذابهای رسیپرک لازم می‌با

[Downloaded from ishar.at.khu.ac.ir on 2026-10-29]

رفرانسها

1- H. Flood, T. Forland & K. Grjotheim
Z. Anorg. Allgem. Chem., (1954), 276, 289

2- T. Forland
Norg. Tek. Vitenskapsakad., (1957), Ser. 2, n°4.

3- H. Aghaï
these Doct. Spécialité, Marseille, 26 Juin, 1973

4- M. Blander & S.J. Yosim
J. chem. phys., (1963),39, 2610.

5- M. Gaune-Escard, J. C. Mathieu, P. Desre et Y. Doucet
J. Chim. Phys., (1973), 6, 1003.

6- M. Gaune-Escard et...
J. Chim. Phys., (1973), 7-8, 1033

7- E. Calvet,H. Prat
Microcalorimétrie, Masson, Paris, 1955

8- E. Calvet,
Récents Progrès en microcalorimétrie,
Dunod,Paris, 1958

9- H.Aghaï
Thèse. Doct. D' etat Marseille, 10, Juillet, 1974

10-O. J.kleppa, S. V. Meschel
J. Phys. Chem., (1963) 67,668.

11-M. Gaune-Escard
Thèse, Marseille, 1972

12-H. Aghaï, J. P. Bros, And M. Gaune-Escard
J. Chem. Thermodynamics, (1976), 8, 331-338

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-29]