

## **الفصل الثالث**

---

**الخصائص الكمية  
للحالات الطورية**

في الفصل السابق جرى بحث الحالات الطورية لنظام المركبات الهيدروكربونية ، أما في الفصل الحالي فقد حلت المعالجة الكمية لمثل هذه الأنظمة ووضحت طرق حساب حالتها الطورية .

من الواضح أن الأطوار السائلية والغازية والمزيج المكون من طورين أو أكثر من المركبات الهيدروكربونية تعتبر في الواقع محاليل ، لذا من الضروري بحث قوانين حالة المحاليل المفترضة والتي يطلق عليها بالمحاليل المثلية ، حيث تشكل معاجتها المعالجة الكمية للغازات . كذلك في هذا الفصل ستجرى توضيحات لحالة المحاليل الحقيقة ودرجة انزياحها عن المحاليل المثلية .

## I - المحاليل

يطلق اسم محلول على المزيج المتجانس المكون من مادتين أو أكثر والذي له نفس التركيب الكيميائي ونفس الصفات الفيزيائية . مثلاً لمثل هذه المحاليل يعتبر المزيج الغازي ، حيث أن هذه الغازات تختلط كليةً مع بعضها .

كذلك يطلق اسم محلول على المزيج المتكون من الكحول والماء والتي تعتبر من النظم الوحيد الطور المتجانس . أما من الناحية الثانية فإن المركبات الهيدروكربونية السائلية والماء لا تشكل محاليلًا وذلك لأن هذين السائلين لا ينحل أحدهم الآخر ولا يعطيان في النتيجة نظاماً ثائياً الطور متجانس ، حيث كلما كانت الصفات الكيميائية للمادتين قريبة من بعضها كان التوقع أكبر لتشكل المحاليل .

إن مزيج المركبات الهيدروكربونية فضلاً عن صفاتيه الكيميائية المتشابهة يشكل دائمًا محاليلًا ممتزجة عند أي نسبة منه . فإذا كان محلول مكوناً من كمية غير كبيرة من أحد المركبات ومن كمية كبيرة من المركبة الثانية فإن المركبة الأولى تعتبر مادة محللة والمركبة الثانية مادة محللة .

لتعيين تركيب المحلول يمكن استخدام النسبة المولية والجزئية والنسبة الوزنية والجزئية والنسبة الحجمية والجزئية . إن قانون أفوكاردو لا ينطبق على السوائل لذلك فإن الحجوم المتساوية للسوائل المختلفة لا تحتوي على نفس العدد من الجزيئات وبالتالي فإن النسبة المولية والحجمية في المحاليل المثالية لا تعتبر متكافئة ، كما سنوضحه لدى أمثلة الغازات المثالية .

لتحويل النسبة المولية إلى النسبة الوزنية فإن الإجراء الواجب اتباعه يشبه الإجراء اللاحق الذي سنوضحه لدى الغازات ، حيث وبحساب النسبة الحجمية للمحلول السائل اعتمادا على النسبة المولية أو الوزنية يجب معرفة كثافة المركبات المنفردة .

### 1 - المحاليل المثالية :

في المحاليل المثالية لا توجد قوى تجاذب بين جزيئاتها ، لذا ففي المحاليل المثالية المكونة من جزيئات المواد  $A$  و  $B$  فإن قوى التجاذب بين جزيئات المادة  $A$  والمادة  $B$  تبقى نفسها متساوية لقوى التجاذب بين جزيئين من جزيئات المادة  $A$  أو بين جزيئين من المادة  $B$  . لذلك ولدى خلط مركبات المحلول المثالي سوف لا ينتج عن ذلك حرارة ، كذلك يمكننا القول أن الحجم الكلي للمحلول المثالي يساوي مجموع حجوم المركبات المشكّل منها أو بالأحرى :

$$V = \sum V_i$$

حيث أن :

$$V_i - \text{حجم } (i) \text{ مركبة} .$$

إذا حسب المعدل الوسطي لصفات المركبات السائلية بطريقة ما ، فإنه لمن الممكن حساب بقية الصفات الفيزيائية للمحلول المثالي بالشكل التالي :

$$D_p = \frac{\sum V_i \cdot D_i}{\sum V_i}$$

حيث أن :

- كثافة المركبات  $i$  المنفردة .

في الطبيعة لا يوجد محلول مثالي ، ولكن إذا كانت المركبات تقريرياً مشابهة فإن محلول يقترب من حالة محلول المثالي . من هنا يمكننا التوقع أن كثيراً من أمزجة المركبات الهيدروكربونية تعتبر ذات أهمية كبيرة بالنسبة للمهندس البترولي ، حيث توافق تقريرياً حال محلول المثالي عند درجة الحرارة الطبيعية والضغط المنخفض .

### ١-١-١-١ - مرونة بخار محلول السائل المثالي :

باستخدام قانون راول يمكن حساب مرونة بخار محلول المثالي . هذا القانون يمكن تعبيره بالشكل التالي :

إن الضغوط الجزئية لمركبات محلول المثالي المنفردة والتي هي على شكل بخار تساوي حاصل ضرب الكسر المولى لنفس المركبة السائلية الطور بمرونة بخارها ، كما يعبر هذا القانون رياضياً بالشكل التالي :

$$P_A = X_A \cdot P_A^0$$

حيث أن :

$P_A$  - الضغط الجزئي للمركب  $A$  والتي تكون بطور غازي .

$X_A$  - الكسر المولى للمركب  $A$  في محلول السائل .

$P_A^0$  - مرونة البخار للمركب المنفردة  $A$  .

كذلك فإن قانون راول يطبق على مركبة من مركبات محلول المثالى :

$$P_i = X_i \cdot P_i^{\circ} \quad (1-3)$$

حيث أن :

i - تمثل المركبات  $i$  التي تشكل المزيج .

وبالتالى ولدى معرفة مرونة البخار لكل مركبة للمحلول ذات التركيز المعروف عند درجة حرارة معينة يمكن حساب ضغطه الجزئي عندما يكون على شكل بخار .  
الضغط الكلى والذى يبقى تحت تأثيره البخار يساوى مجموع الضغوط الجزئية لمركباته أو بالأحرى :

$$P_m = \sum X_i \cdot P_i^{\circ} \quad (2-3)$$

حيث أن :

$P_m$  - الضغط الكلى . ( الضغط المطلق )

الضغط الكلى هو مرونة بخار محلول ، كذلك فإن الضغط الكلى يوافق أيضاً ضغط الإشباع ( ضغط نقاط التبخر ) ، لأنه إذا طبق عدد لا نهائى من الزيادات الصغيرة على الضغط فسيتحول البخار إلى سائل . إذا افترض اعتبار كمية قليلة جداً من البخار والتي توافق نقاط التشبع غازاً مثالياً فإنه يمكن تطبيق قانون دالتون حول الضغوط الجزئية .

عندئذ :

$$P_i = Y_i \cdot P_m \quad \text{أو} \quad Y_i = \frac{P_i}{P_m} \quad (3-3)$$

حيث أن :

$P_i$  - الضغط الجزئي لعدد  $i$  من المركبات الموجودة في الحالة الغازية .

$Y_i$  - الكسر المولى لعدد  $i$  من المركبات الموجودة في الحالة الغازية .

$P_m$  - الضغط الكلي .

وهكذا يمكننا وبالتالي حساب ضغط التسرب ( ضغط نقاط التبخر ) المحلول باستخدام المعادلة ( 3 - 2 ) وحساب تركيب البخار عند نقطة التبخر باستخدام المعادلة ( 3 - 3 ) .

مثال :

احسب لمحلول مكون من مركبتين ضغط وتركيب البخار عند نقطة التبخر ( التسرب ) لدرجة الحرارة - 17,8 درجة مئوية ، حيث أن الكسر المولى للبروبان يساوي 0,5 والكسر المولى للبوتان يساوي 0,5 .

كرر هذا الحساب أيضاً لمحلول مكون من مركبتين ، حيث أن الكسر المولى للبروبان يساوي 0,25 والكسر المولى للبوتان يساوي 0,75 ، مرونة البخار للبروبان والبوتان على انفراد عند درجة حرارة ( - 17,8 ) تساوي على التسلسل 2.6 و 0.5 at 0.5 ( انظر الجداول الملحق رقم 3 و 4 ) .

للمحلول ذي الكسر المولى للبروبان والبوتان 0,5 فإن كل حساب سيأخذ الشكل

التالي :

المركبات	$P_i^o$	$X_i$	$P_i = X_i \cdot P_i^o$	$Y_i = P_i / P_m$
$C_3H_8$	2.6	0.5	1.3	0.840
$C_4H_{10}$	0.5	0.5	0.25	0.160
$P_m = 1.55 \text{ at}$				

الضغط الكلي لنقاط التسبيح لهذا المحلول يساوي  $1.55 \text{ at}$  عند درجة الحرارة  $-17.8$  درجة مئوية . الكسر المولي للبروبان في البخار عند نقاط التسبيح يساوي  $0.840$  ، والكسر المولي للبوتان في البخار عند نقاط التسبيح يساوي  $0.160$  وبنفس الطريقة سنجري الحساب للمحلول ذي الكسر المولي للبروبان  $0.25$  والكسر المولي للبوتان  $0.75$  بالشكل التالي :

المركبات	$P_i^\circ$	$X_i$	$P_i = X_i \cdot P_i^\circ$	$Y_i = P_i / P_m$
$C_3H_8$	2.6	0.25	0.650	0.635
$C_4H_{10}$	0.5	0.75	0.375	0.365
$P_m = 1.025 \text{ at}$				

الضغط الكلي لنقاط التسبيح عند درجة الحرارة  $-17.8$  درجة مئوية سيساوي  $1.025 \text{ at}$  . الكسر المولي للبروبان والبوتان في البخار عند نقاط التسبيح يساوي على التسلسل  $0.635$  و  $0.365$  .

وهكذا يجب توضيح العلاقة بين القيم المحسوبة في المثال السابق والمنجز الطوري  $(P - C)$  ( الضغط - التركيب ) لنظام البروبان والبوتان الموضح بالشكل رقم ( 56 ) .

تم حساب النقاط  $A, B, C, D$  في المثال السابق .

النقطة  $A$  عينت عند الضغط الكلي والمساوي  $1.55 \text{ at}$  ، المحسوب لنقط التبخر للمحلول ذي الكسر المولي للبروبان  $0.5$  .

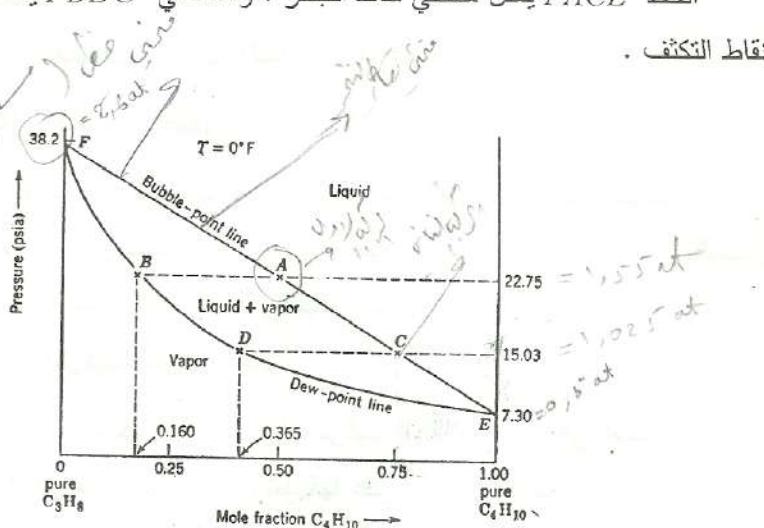
النقطة  $B$  توضح تركيب البخار في نقطة الإشباع .

النقط  $C, D$  توضح على التسلسل نقطة الإشباع وتركيب البخار عند نقاط

التبخر للمحلول ذي الكسر المولى للبوتان 0.75 .

النقطة  $E$  توضح مرونة البخار للبوتان المنفرد والبروبان المنفرد عند درجة الحرارة - 17.8 درجة مئوية .

الخط  $FACE$  يمثل منحني نقاط التبخر ، والمنحني  $FBDC$  يمثل منحني نقاط التكثف .



شكل رقم ( 56 ) المنحني الطوري (  $P - C$  ) لنظام بروبان - بوتان عند درجة الحرارة - 17.8 المرسوم لحالة محلول المثالى .

1 - منحني نقاط التبخر ، 2 - منحني نقاط التكثف .

ما ذكر يتبيّن أنه لأى نظام مثالى يمكن بهذا الشكل حساب المنحني الطوري (  $P - C$  ) والذى يوضح الخصائص الكمية لحالة الطورية .

ذلك يتبيّن أنه لمحلول شائي مثالى أن منحني نقاط التبخر يعتبر تابعا خطيا للتراكيب . هذا ينبعق مباشرة من قانون راول ، حيث في مثل هذه الحالة يعطى ضغط نقاط التبخر (  $BPP$  ) بالعلاقة التالية :

$$\begin{aligned}
 &= X_1 P_1^o + (1 - X_1) P_2^o \\
 &= X_1 P_1^o + P_2^o - X_1 P_2^o \\
 &= X_1 (P_1^o - P_2^o) + P_2^o \\
 BPP &= X_1 \cdot P_1^o + X_2 \cdot P_2^o
 \end{aligned}$$

للنظام الثاني  $X_2 = I - X_1$  عندئذ فالمعادلة ستأخذ الشكل التالي :

$$BPP = X_1 (P_1^o - P_2^o) + P_2^o$$

وتعتبر خطية بالنسبة للتركيب  $X_1$ .

### ١-٢-١-٢- حساب تركيب السائل والبخار للنظام الثنائي المركبة في المجال الثنائي الطور :

لدى تخفيض الضغط ، بحيث يصبح أقل من ضغط نقط التبخر سيتشكل في النظام كميات أكبر من البخار والتي ستكون غنية بالمركبات الأقل تطايرًا . وبالتالي لنظام الواقع في المجال الثنائي الطور سيكون تركيب السائل والبخار مختلفاً وأيّاً منهم لا يساوي التركيب الحدي لنظام .

في هذا البند سنبحث طريقة حساب تركيب السائل والبخار في المجال الثنائي الطور ، حيث أن هذه الطريقة يمكن تطبيقها على الأنظمة الثنائية فقط .

إذا كانت  $X_1$  و  $X_2$  تمثل الكسر المولى لمركبين في الطور السائل عند الضغط  $P_m$  ، حيث وحسب قانون راول نحصل على المعادلة التالية :

$$X_1 P_1^o + X_2 P_2^o = P_m \quad (4-3)$$

كذلك يجب التأكيد على قيم  $X_1$  ،  $X_2$  الموضحة في المعادلة ( 4 - 3 ) تمثل تركيب السائل ، حيث أن أي تركيب لهذه المركبات سوف لا يساوي التركيب الحدي لنظام ، لذلك لنظام الثنائي المركبة :

$$X_1 + X_2 = I \Rightarrow X_2 = I - X_1$$

وهكذا يمكننا في المعادلة ( 3 - 4 ) تعويض قيمة  $X_2$  وبالتالي الحصول على :

$$X_1 P_1^\circ + (1 - X_1) P_2^\circ = P_m \quad (5-3)$$

بحل المعادلة ( 5 - 3 ) بالنسبة لقيمة  $X_1$  نحصل على :

$$X_1 = \frac{P_m - P_2^\circ}{P_1^\circ - P_2^\circ}$$

أما إذا عوضنا في المعادلة ( 4 - 3 ) قيمة  $X_1$  سنحصل على المعادلة التالية بالنسبة لقيمة  $X_2$  :

$$X_2 = \frac{P_m - P_1^\circ}{P_2^\circ - P_1^\circ} = 1 - X_1 \dots (6-3)$$

إذا طبقنا قانون دالتون على البخار سنحصل على :

$$y_1 = \frac{P_1}{P_m} = \frac{X_1 P_1^\circ}{P_m} \dots (7-3)$$

$$y_2 = \frac{P_2}{P_m} = \frac{X_2 P_2^\circ}{P_m} = 1 - Y_1 \dots (8-3)$$

وهكذا فإن المعادلات ( 5 - 3 ) - ( 8 - 3 ) يمكن استخدامها لحساب تركيب السائل والبخار في المجال الثنائي الطور عند الضغط  $P_m$  للنظام الثنائي .

مثال :

بافتراض أن المحلول مثالي ، احسب تركيب السائل والبخار عند درجة الحرارة 82.2 درجة مئوية والضغط المطلق 6,46 at للنظام الذي يتكون من 1 مول  $n$ -بوتان و 1 مول  $n$ -بنتان . مرونة البخار المطلقة للمركبات المنفردة عند درجة الحرارة 82.2 درجة مئوية ستكون للبوتان  $P_{C4H10}^\circ = 10.88$  at وللبنتان بالمركبية  $P_{C5H12}^\circ = 3.67$  at . إذا رمزاً للبوتان بالمركبية رقم 1 وللبنتان بالمركبية رقم 2 فإن الكسر المولي للبوتان ( $C_4H_{10}$ ) في السائل يحسب من المعادلة ( 5-3 )

بالشكل التالي :

$$X_{C5H10} = \frac{P_m - P_{C5H12}}{P_{C4H10} - P_{C5H12}} = \frac{6.46 - 3.67}{10.88 - 3.67} = 0.39$$

لحساب الكسر المولى للبنتان ( $C_5H_{12}$ ) في السائل يمكن استخدام المعادلة ( 6 - 3 ) ، ولكن وبما أن :  $X_{C4H10} + X_{C5H12} = 1$  فمن الواضح أن :

$$X_{C5H12} = 1 - X_{C4H10} = 1 - 0.39 = 0.61$$

الكسر المولى للبنتان في البخار يحسب من المعادلة ( 7 - 3 ) :

$$Y_{C4H10} = \frac{X_{C4H10} \cdot P_{C4H10}}{P_m} = \frac{0.39 \cdot 10.88}{6.46} = 0.66$$

الكسر المولى للبنتان ( $C_5H_{12}$ ) في البخار يحسب بالشكل التالي :

$$Y_{C5H12} = 1 - Y_{C4H10} = 1 - 0.66 = 0.34$$

في المعادلات ( 5 - 3 ) - ( 8 - 3 ) لا يوجد تركيب حدي للنظام . إن تركيب السائل والبخار في المجال ثانوي الطور تعين فقط بدرجة الحرارة والضغط ، حيث وضحت بدقة في الفصل السابق . كذلك يجب التتويه إلى أن تركيب السائل والبخار موضح على المنحني الطوري ( $P - C$ ) بالنقطة النهائية لخط الأفقى المار من خلال المجال الثنائى الطور .

### ١ - ٣ - الطريقة المقترحة لحساب ضغط نقاط التبخر في النظام الثنائى المركبة المثالى :

إن قانون راول يمكن استخدامه مباشرة لحساب ضغط نقاط التبخر للمحلول المثالى ، ولكن سنبحث طريقة أخرى للحساب والتي يمكن تطبيقها على النظام الثنائى المركبة . المعادلات ( 5 - 3 ) - ( 8 - 3 ) يمكن تطبيقها على المجال الثنائى