

$$Y_{C4H10} = \frac{X_{C4H10} \cdot P^{\circ}_{C4H10}}{P_m} = \frac{0.5 \cdot 10.88}{7.275} = 0.747$$

$$Y_{C5H12} = 1 - 0.747 = 0.253$$

١-٤-١-١ حساب ضغط نقاط التكثف للنظام الثنائي المركبة :

في الواقع يتكون كل النظام عند نقاط التكثف من البخار ، بعد إهمال كمية قليلة جداً من السائل ، حيث عند مثل هذه الشروط فإن تركيب البخار سيكون مساوياً التركيب الحراري للنظام حسب المعادلة (3 - 3) :

$$Y_1 = \frac{X_1 \cdot P_1^{\circ}}{P_m}$$

إذا كان الكسر المولى للمركب (1) في السائل X_1 معروفاً ، حيث يمكن تعويض قيمتها في المعادلة (3 - 7) وبالتالي حلها بالنسبة لضغط نقاط التكثف P_m . ولكن قيمة X_1 غير معروفة مباشرة ولكن وباستخدام المعادلة (3 - 5) يتم الحصول عليها بالشكل التالي :

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

بتعويض المعادلة (3 - 5) في المعادلة (3 - 7) نحصل على :

$$Y_1 = \frac{[(P_m - P_2^{\circ}) / (P_1^{\circ} - P_2^{\circ})] P_1^{\circ}}{P_m} \dots (9-3)$$

من المعادلة (9 - 3) يتم الحصول على ضغط نقاط التكثف P_m . بعد الحصول على القيمة P_m يمكن استخدام المعادلات (3 - 3) و (6 - 3) لحساب تركيب الكمية القليلة جداً من السائل في نقاط التكثف .

مثال :

اعتماداً على النظام الموضح في المثال السابق احسب ضغط نقاط التكثف وتركيب السائل عند نقاط التكثف لدرجة الحرارة 82.2 درجة مئوية . بما أن تركيب النظام الحدي وتركيب البخار متساويان عند نقاط التكثف فإن الكسر المولاي لكل مركبة في الطور الغازي يساوي 0.5 وبعد التعويض في المعادلة (3 - 9) نحصل على :

$$Y_{C4H10} = \frac{[(P_m - P_{C5H12}) / (P_{C4H10}^{\circ} - P_{C5H12}^{\circ})] P_{C4H10}^{\circ}}{P_m}$$

$$0,5 = \frac{[(P_m - 3,67) / (10,88 - 3,67)] 10,88}{P_m}$$

بحل المعادلة نحصل على ضغط نقاط التكثف عند درجة الحرارة 82.2 درجة مئوية $DPP = P_m = 5,5 \text{ kg/cm}^2$ (ضغط نقاط التكثف) .

$$X_{C4H10} = \frac{P_m - P_{C5H12}^{\circ}}{P_{C4H10}^{\circ} - P_{C5H12}^{\circ}} = \frac{5,5 - 3,67}{10,88 - 3,67} = 0,25$$

ومنه :

$$X_{C5H12} = 1 - 0,25 = 0,75$$

وبهذا الشكل للنظام الذي بحث بالأمثلة الثلاث السابقة والمكون من 1 مول n - بوتان وواحد مول n - بنزان عند درجة الحرارة 82.2 درجة مئوية تم الحصول على القيم التالية :

1 - الضغط المطلق لنقط التبخر (7,275 at)

2 - تركيب البخار عند نقاط التبخر $Y_{C5H12} = 0,253$, $Y_{C4H10} = 0,747$

3 - تركيب السائل والبخار عند الضغط المطلق at 6,46

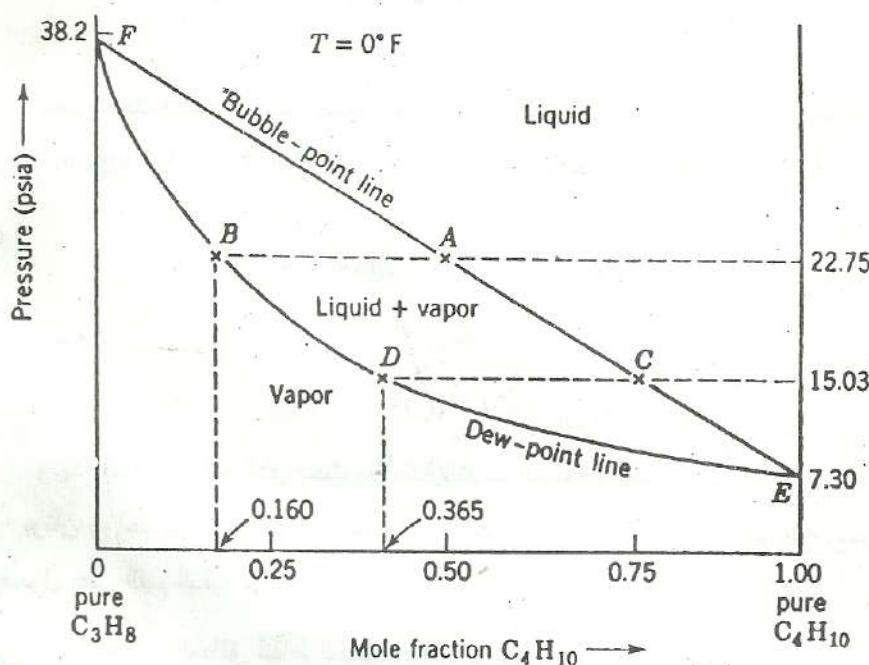
$$(X_{C4H10} = 0,39 ; X_{C5H12} = 0,61 ; Y_{C4H10} = 0,66 ; Y_{C5H12} = 0,34)$$

٤ - الضغط المطلق لنقط التكثف (5,5 at)

٥ - تركيب السائل عند نقاط التكثف . $X_{C5H12} = 0,75 , X_{C4H10} = 0,25$

الشكل رقم (57) يوضح المنحني الطوري ($P - C$) الذي مثّل عليه كل القيم المذكورة سابقاً ، كذلك عبر تركيب لنظام على المنحني بالكسر المولى للبوتان . عدا عن ذلك للنظام في المجال ثانوي الطور وحسب الطريقة المبينة في الفصل السابق يمكن حساب الكمية الموجودة من السائل في البخار فمثلاً عند الضغط المطلق

$$6,46 \text{ at}$$



شكل رقم (57) حساب المنحني الطوري لنظام n -بوتان و n -بنتان

١ - منحني نقاط التبخر ، ٢ - منحني نقاط التكثف

$$\frac{\text{مول سائل}}{\text{الكمية الكلية للمولات}} = \frac{n_l}{n} = \frac{BC}{AC} = \frac{0,66 - 0,5}{0,66 - 0,039} = 0,6$$

وبما أن n في n_l و n_v 0,8 و 1,2 فـ :

باستخدام المعادلة (3 - 11) من الجزء الأول يمكن حساب الوزن الجزيئي الظاهري للسائل والبخار وزن السائل والبخار يساوي حاصل ضرب الوزن الجزيئي الظاهري بعدد المولات ، وهذا يعني أن :

$$\text{وزن السائل} = A_{Mol} \cdot n_l$$

$$\text{وزن البخار} = A_{Mvv} \cdot n_v$$

I-1-5 - حساب النظام الثنائي المركبة وما فوق للمحلول المثالي :

بحسب الضغط وتركيب البخار في نقاط التبخر للمحلول المثالي المكون من مركبين أو أكثر بطريقة لا تختلف عن الطريقة السابقة . إذا طبق قانون راول فإنه يمكن حساب الضغوط الجزئية لكل مركبة في الحالة الغازية ، حيث أن مجموع الضغوط الجزئية يساوي ضغط نقاط التبخر ويعبّر رياضياً بالشكل التالي :

$$BPP = \sum X_i \cdot P_i^o$$

حيث أن :

X_i - الكسر المولي لـ i مركبة في السائل .

P_i^o - مرونة بخار المركبات i المنفردة .

إذا طبق قانون دالتون في الحالة الغازية فإن الكسر المولي لكل مركبة يعبر

$$Y_i = \frac{P_i}{P_m} = \frac{X_i \cdot P_i^o}{BPP}$$

بالشكل التالي :

في تحليل المركبات

نحو علم الكيمياء

يعتبر حساب تركيب السائل والبخار في النظام الكثير المركبة أصعب وخاصة عند الضغط الذي يحدث في النظام تبخر جزئي ، ولكن السائل والبخار يمثلان كمية معينة . في مثل هذه الحالة يمكن إجراء الحساب بالشكل التالي :

١١ - الكمية الكلية للمولات في النظام .

n_i - عدد مولات السائل .

n_v - عدد مولات الغاز (البخار) .

Z_i - الكسر المولي لـ i مركبة في النظام .

X_i - الكسر المولي لـ i مركبة في السائل .

Y_i - الكسر المولي لـ i مركبة في الغاز .

عندئذ فإن :

$Z_i \cdot n$ - عدد مولات i مركبة في النظام .

$X_i \cdot n_l$ - عدد مولات i مركبة في السائل .

$Y_i \cdot n_v$ - عدد مولات i مركبة في الغاز .

اعتمادا على التوازن المادي للمركبات نحصل على :

$$Z_i \cdot n = X_i \cdot n_l + Y_i \cdot n_v \quad (10-3)$$

بتطبيق قانون راول وقانون دالتون على i مركبة نحصل على :

$$Y_i = \frac{P_i}{P_m} = \frac{X_i \cdot P^{\circ}}{P_m} \quad (11-3)$$

نعرض قيمة Y_i من المعادلة (11 - 3) في المعادلة (10 - 3) نحصل على :

$$X_i = \frac{Z_i n}{n_l + \frac{P_i}{P_m} n_r} \iff Z_i n = X_i n_l + \frac{P_i}{P_m} X_i n_r$$

وبما أن : $\sum X_i = I$ فان :

$$\sum X_i = \sum \frac{Z_i n}{n_l + \frac{P_i}{P_m} n_r} = I \quad (12-3)$$

إذا حسبت قيمة Z_i من المعادلة (11-3) وعوضت في المعادلة (10-3) يمكن الحصول على قيمة Y_i وبالتالي :

$$\sum Y_i = \sum \frac{Z_i n}{n_r + n_l + \frac{P_m}{P_i} n_r} = I \quad (13-3)$$

تعتبر المعادلات (12-3) و (13-3) متكافئة ، ويمكن استخدام أي منها لحساب تراكيب النظام الثنائي والنظام الكثير المركبة . تحل عادة هذه المعادلات بطريقة الاختيار التدريجي للقيم غير المعروفة ، حيث ولتسهيل الحساب تؤخذ كأسس القيمة I مول من المادة المدرستة . في مثل هذه الحالة :

$$I = n_l + n_r \quad \text{أو} \quad n = I$$

بعد استخدام المعادلات (12-3) و (13-3) تجمع القيم المحصل علىها ، فإذا كان المجموع مساوياً الواحد فهذا يعني أن الاختيار كان جيداً ، أما إذا لم يكن المجموع مساوياً الواحد ، فإنه لمن الضروري اختيار قيم أخرى للعناصر n_l و n_r وإعادة الحساب من جديد .

مثلاً :

يحتوي النظام على 25% من جزيئات البروبان و 30% من جزيئات البنتان

و 45 % من جزيئات الهبتان عند درجة الحرارة 65.5 درجة مئوية . باعتبار أن حالة محلول مثالية ، احسب تركيب السائل والبخار عند الضغط المطلق 1,36 kg cm^2

نعتبر أن $n = 1$ ونفترض أن $n_1 = 0,45$ عندئذ فإن $n_2 = 0,55$ من المعادلة
 (12 - 3) نجري الحسابات التالية :

المركبات	Z_i	P_i°	$\frac{P_i^\circ}{P_m} = \frac{P_i^\circ}{1,36}$	$X_i = \frac{Z_i}{0,45 + 0,55 \left(\frac{P_i^\circ}{1,36} \right) 0,55}$
1	2	3	4	5
C_3H_8	0.25	23.46	17.25	0.025
C_5H_{12}	0.30	2.49	1.83	0.207
C_7H_{16}	0.45	0.34	0.25	0.766
				$X_i = 0.998$

في العمود الخامس أعطي تركيب هذا السائل ، حيث أن $\sum X_i$ تساوي تقريباً الواحد . أما إذا كان المجموع في العمود الخامس غير مساوياً الواحد ، فإنه يصبح من الضروري اختيار قيمة أخرى للعنصر n_1 . باستخدام المعادلة (12 - 3) وبالتعويض فيها $n = 1$ ، $n_1 = 0,45$ ، $n_2 = 0,55$ نعين تركيب البخار . ولكن من الأسهل تطبيق المعادلة (3 - 4) مباشرة .

بما أنه عينت لكل مركبة قيمة X_i فإنه من الممكن حساب قيم Y_i وهذا يتم حساب تركيب البخار على الشكل التالي :

X_i	$Y_i = \frac{X_i \cdot P_i}{P_m}$
0,025	$17,25 \cdot 0,025 = 0,431$
0,207	$1,83 \cdot 0,207 = 0,379$
0,766	$0,25 \cdot 0,766 = 0,191$

يُستعمل مثل هذا الحساب للحصول على تخمين عن وضعية السائل والغاز في الفوائل لفصل الغاز عن النفط لدى اعتبار أن حالة محلول مثاليه .

يعرف السائل المذاب به الغاز الداخل إلى الفاصل بالنفط المنتج ، حيث تتم عملية فصل الغاز عن النفط ، وبالتالي تشكل الأطوار السائلية والغازية ، حيث يمكن تعين الكمية النسبية وتركيب كل طور لدى اعتبار محلول مثاليًا فيما إذا كان معروفاً لدينا التركيب الحراري للنظام ومرنة بخار المركبات المنفردة عند درجة حرارة معينة ، حيث يتم حسابها عند أي درجة حرارة باستخدام معادلة كلزيوس - كلابرون (CLAZEUS - CLAPARON) .

1 - 2 - المحاليل الحقيقة وحساب ثابت التوازن :

إذا لم يكن محلول مثاليًا لا يمكن تطبيق قانون راول و دالتون عليه ، حيث يجب إدخال تصحيحات تجريبية على المعادلة المخصوصة عليها . تعطى العلاقة بين الكسور المولية للمركبة المعروفة في الطور السائل والغازى للمحلول المثالي

$$Y_i = \frac{P_i^o}{P_m} \cdot X_i \quad \text{بالعلاقة التالية :}$$

أما للمحلول الحقيقي فإن هذه المعادلة ستأخذ الشكل التالي :

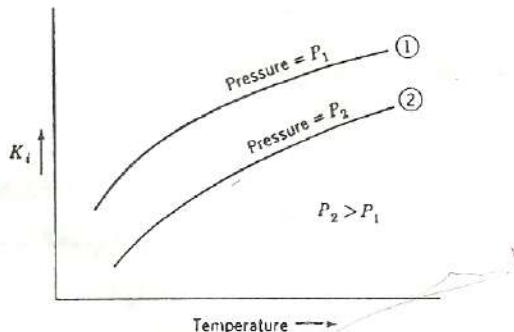
$$Y_i = K_i \cdot X_i$$

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i}$$

الآن

حيث أن : K_i - ثابت تم الحصول عليه مخبرياً ويسمى ثابت التوازن .

تتعلق قيمة K_i للمحلول المثالي بدرجة الحرارة والضغط وتساوي نسبة مرتبطة بخار المركبة المنفردة إلى الضغط الكلي في النظام . كذلك يعتبر K_i للمحلول الحقيقي تابعاً للضغط والحرارة ، حيث تزداد ثوابت التوازن بازدياد درجة الحرارة ~~أنا~~ الضغط . الشكل رقم (58) يوضح علاقة ثابت التوازن بالضغط والحرارة الأشكال رقم (59 - 68) توضح منحنيات ثوابت التوازن لمركبات كثيرة من الهيدروكربونات .



شكل رقم (58) علاقة ثابت التوازن بالضغط والحرارة

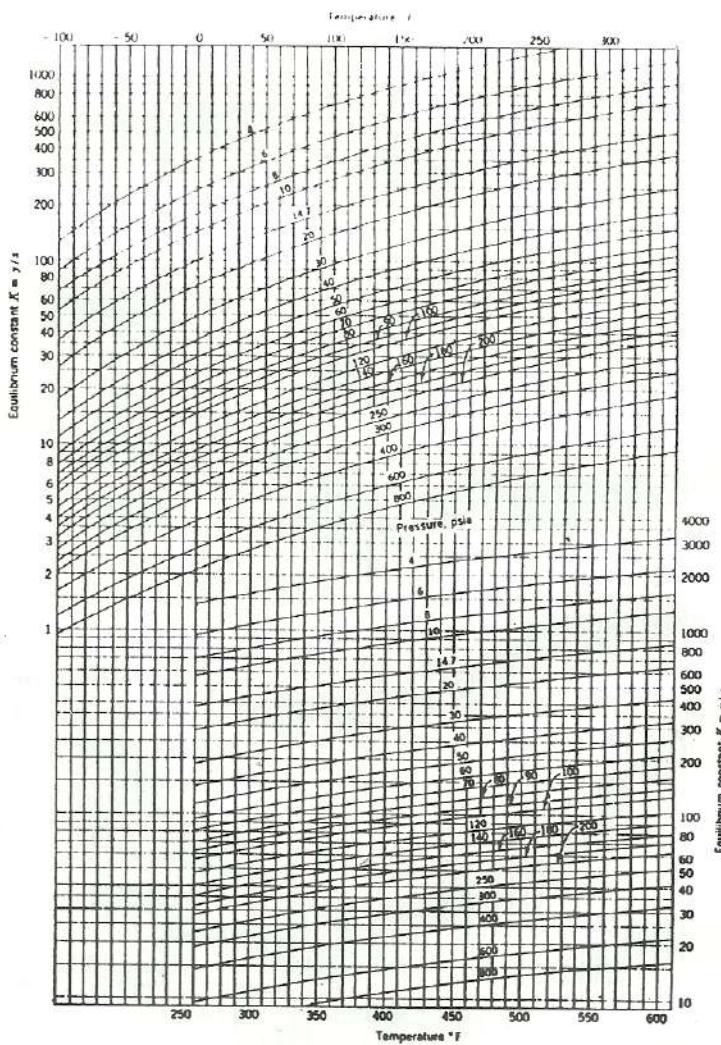
مثال :

اختر على المنحني الموافق لثوابت التوازن لمركب n - بوتان عند درجة الحرارة 100°F و 25 psia و 100°F و 400 psia . عند هذه الثوابت فيما إذا كان محلول المحتوي على n - بوتان مثاليّاً .

من الشكل رقم (63) وبعد الاستمداد نحصل على K_i عند درجة الحرارة 100°F والضغط المطلق 25 psia $K_i = 2.1$ ، والضغط المطلق 400 psia عند درجة الحرارة 100°F يكون ثابت التوازن مساوياً 0.25 . بما أن مرتبة البخار المطلق عند درجة الحرارة 100°F تساوي 52.2 psia فإن قيمة

الثابت للمحلول المثالي ستكون :

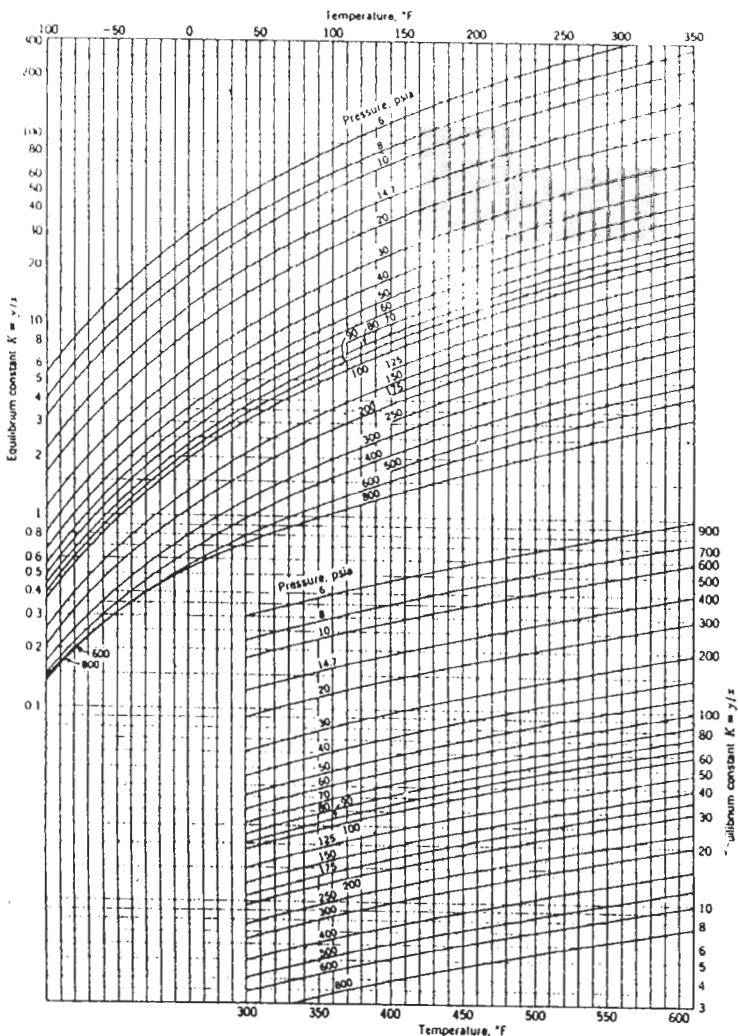
$$K_p(25 \text{ psia}) = \frac{P_e^{\circ}}{P_m} = \frac{522}{25} = 2.09$$



شكل رقم (59) ثابت التوازن للميثان

$$K_1 = \frac{52.2}{400} = 0.13$$

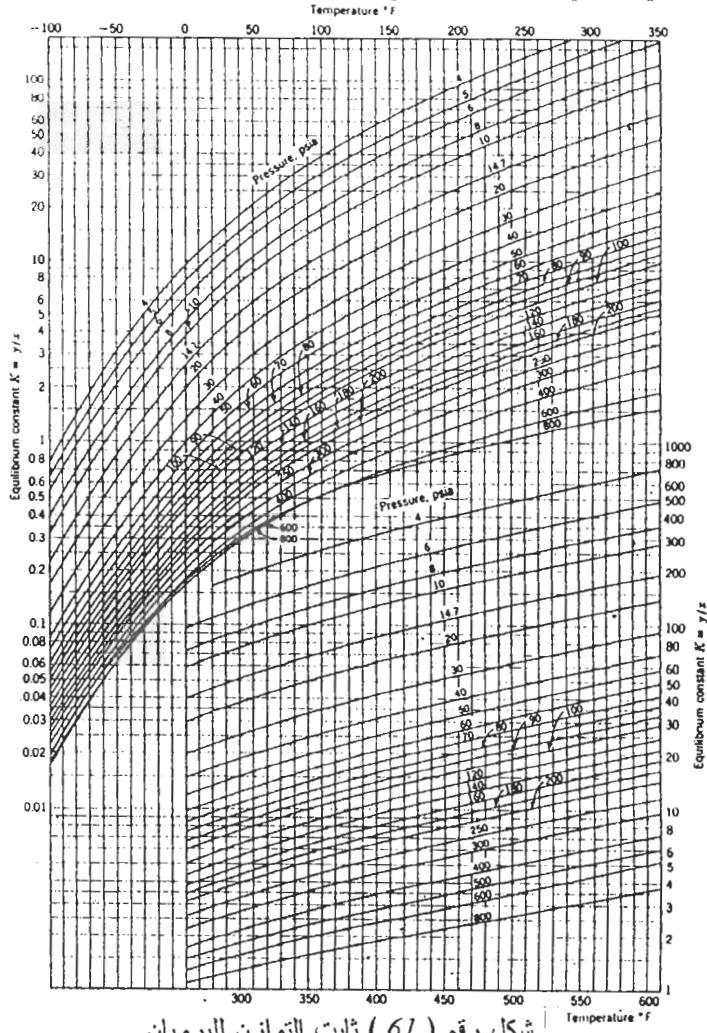
توضّح هذه المعلومات أنّ البوتان عند درجة الحرارة 100°C والضغط المطلق 400 psia يوجد في وضعية مركبة محلول المثالي . ولكن عند الضغط المطلق 400 psia فإنّ محلول لا يعتبر مثاليًا وذلك لتعلقه بسلوكيّة البوتان .



شكل رقم (60) ثابت التوازن للبّوتان

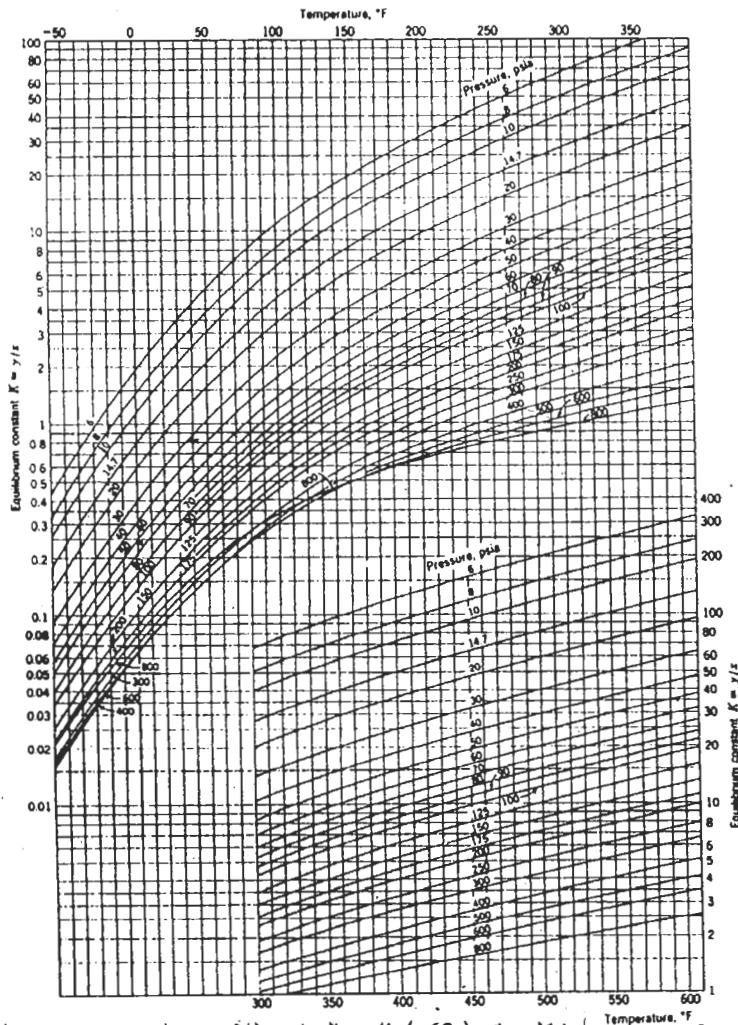
تم الحصول على قيم ثابت التوازن مخبريا ، وبما أن : $K = \frac{Y}{X}$ فإن قيمة

ثابت التوازن للمركب A تساوي نسبة الكسر المولي لهذه المركبة المكونة من بخار إلى الكسر المولي لها في السائل . وبالتالي لتعيين ثابت التوازن عند درجة حرارة

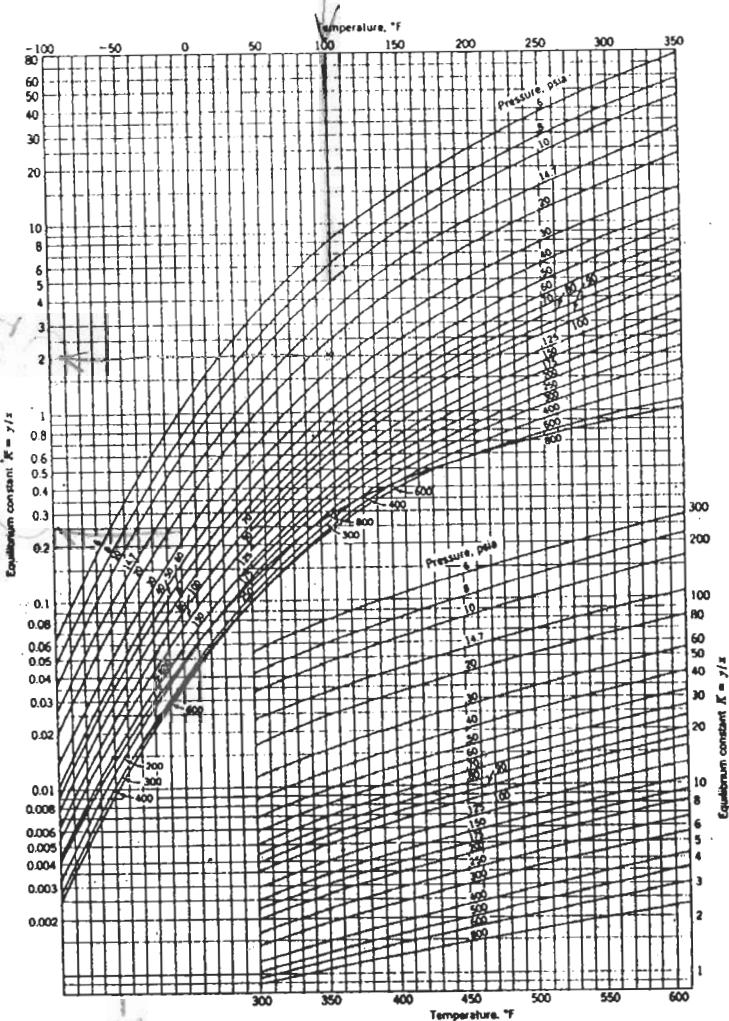


شكل رقم (61) ثابت التوازن للبروبان

وضغط معروفيـن فإن الطور السائلـي والغازـي لمزيـج المركـبات الهـيدـرـوكـربـونـيـة يـجزـءـ ويـعـوضـ كل طـور إـلـى تـقـطـيرـ ، حيثـ يتمـ تعـبـينـ الكـسـرـ المـولـيـ لـكـلـ مـرـكـبةـ فـيـ السـائـلـ وـالـغـازـ وـمـنـ ثـمـ يـحـسـبـ لـكـلـ مـرـكـبةـ قـيـمةـ Kـ عـنـ درـجـةـ الـحرـارـةـ وـالـضـغـطـ التـيـ تـمـتـ عـمـلـيـةـ الفـصـلـ . تـكـرـرـ هـذـهـ الـعـمـلـيـةـ عـدـدـ مـرـاتـ حـرـارـةـ مـخـلـفـةـ وـضـغـطـ

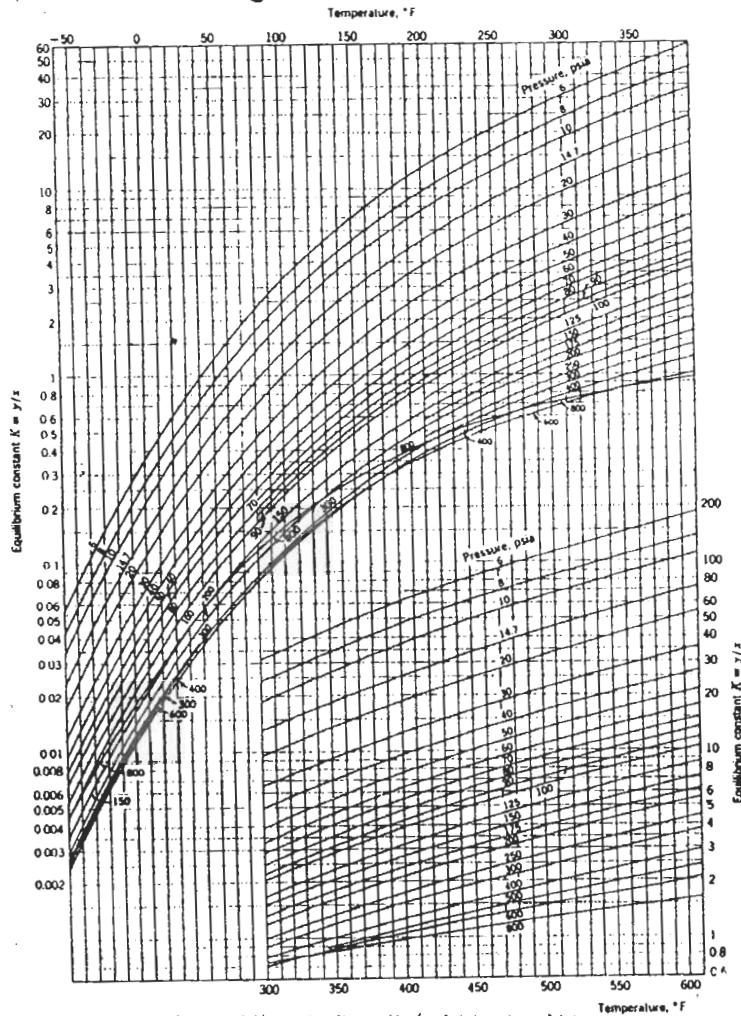


مختلف ومن ثم يرسم منحني ثابت التوازن K بالعلاقة مع الحرارة والضغط . لقد تم الاتفاق على حساب قيمة K للمركب المعروفة مع عدم اعتبار صفات المركبات الأخرى التي تشغّل محلوله . إذا كان محلول مثالي ، فإن مثل هذا الافتراض مبرهن .



شكل رقم (63) ثابت التوازن للمركب n - بوتان

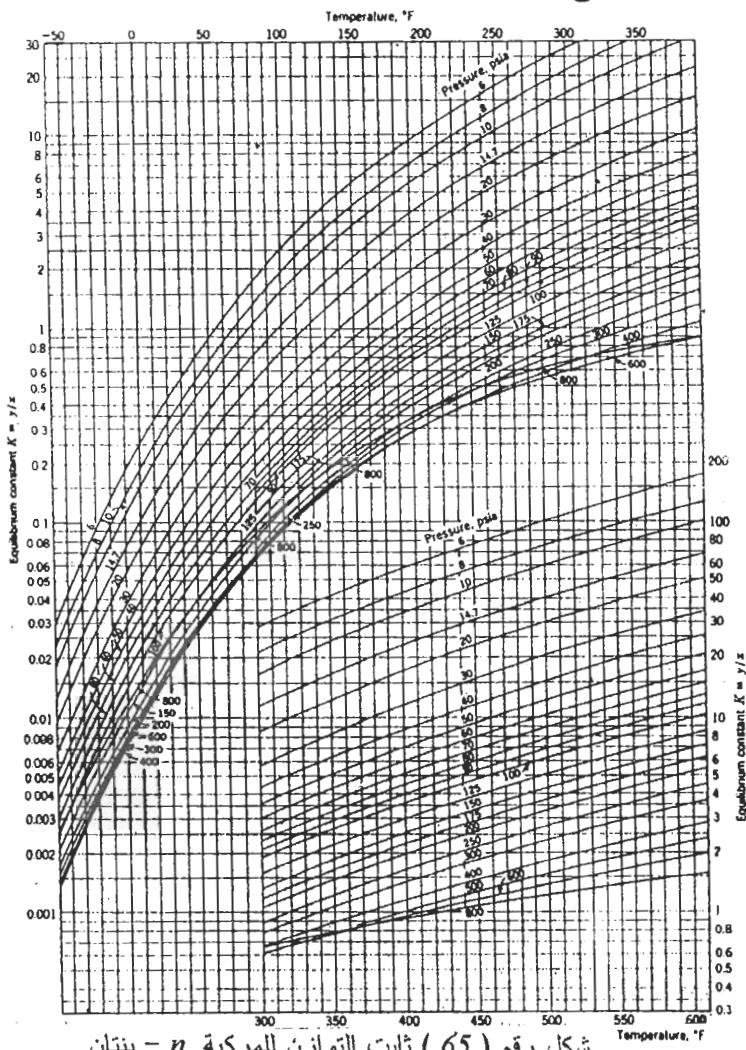
للمحاليل الحقيقة تم تحديد علاقة الزيادة في قيمة K بازدياد الضغط بالنسبة إلى التركيب الحدي للنظام . إن الحد الأعظمي للضغط المطلق كما هو مبين بالأشكال (59 - 68) اعتبر مساوياً 800 psia ، ولكن هناك مراجع علمية توضح منحنيات بيانية لثوابت التوازن عند ضغوط مرتفعة ، حيث يصبح ضرورياً استخدام هذه



شكل رقم (64) ثابت التوازن للايزوبنتان

الثوابت عند نفس الأنظمة التي رسمت لها هذه المنحنيات .

نتيجة للأبحاث تم التوصل إلى أن ثوابت التوازن الموضحة بالأشكال (59 - 68) دقيقة جدا ضمن مجال الضغط الأعظمي ، بحيث يقع النظام المدروس بعيدا عن المجال الحرج .



شكل رقم (65) ثابت التوازن للمركبة n - بنتان

مثال :

إن طريقة حساب تراكيب السائل والبخار باستخدام ثابت التوازن هي قريبة جداً من الطريقة المذكورة سابقاً للمحاليل المثالية . ولكن بدلاً من استخدام مرونة البخار والضغط الكلي تستخدم مباشرة قيمة k . كذلك يمكن توضيح أن المعادلات (5 - 3) و (8 - 3) بعد تعويض قيمة ثابت التوازن ستأخذ الأشكال التالية :

$$X_1 = \frac{I - K_2}{K_1 - K_2} \quad (14 - 3)$$

$$X_2 = I - X_1 = \frac{I - K_1}{K_2 - K_1} \quad (15 - 3)$$

$$Y_1 = K_1 \cdot X_1 \quad (16 - 3)$$

$$Y_2 = I - Y_1 = K_2 \cdot X_2$$

هذه المعادلات يمكن استخدامها لحساب التراكيب السائلية والغازية للمحلول الحقيقي الثاني .

مثال :

نظام شائي المركبة يتكون من I مول n - بوتان وواحد مول من n - بنتان . احسب ترکیب السائل والبخار عند درجة الحرارة 180°F والضغط المطلق 95 . يعتبر محلول حقيقياً . psia

من الأشكال الموقعة تقرأ قيمة ثابت التوازن K

$$\cdot K_{C4H10} = 1,5 \quad ; \quad K_{C5H12} = 0,62$$

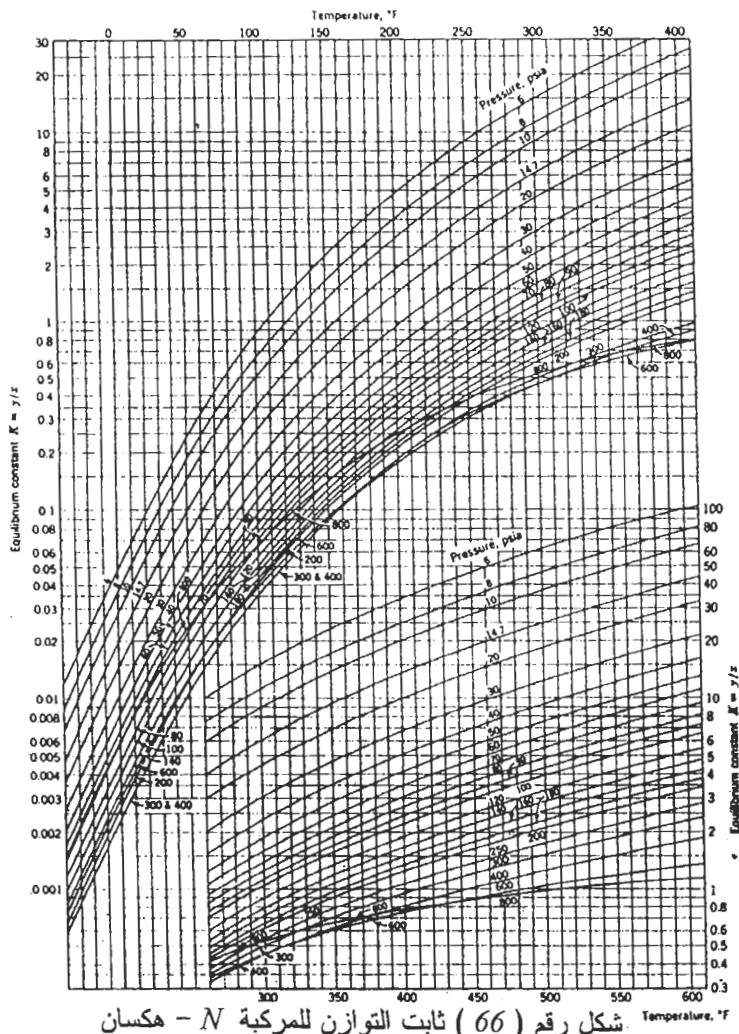
بتعويض قيمة K في المعادلات (2 - 14) و (17 - 2) نحصل على :

$$X_{C4H10} = \frac{1 - K_{C5H12}}{K_{C4H10} - K_{C5H12}} = \frac{1 - 0.62}{1.5 - 0.62} = 0.431$$

$$X_{C5H12} = 1 - X_{C4H10} = 1 - 0.431 = 0.569$$

$$Y_{C4H10} = K_{C4H10} \cdot X_{C4H10} = 1.5 \cdot 0.431 = 0.647$$

$$Y_{C5H12} = 1 - Y_{C4H10} = 0.353$$

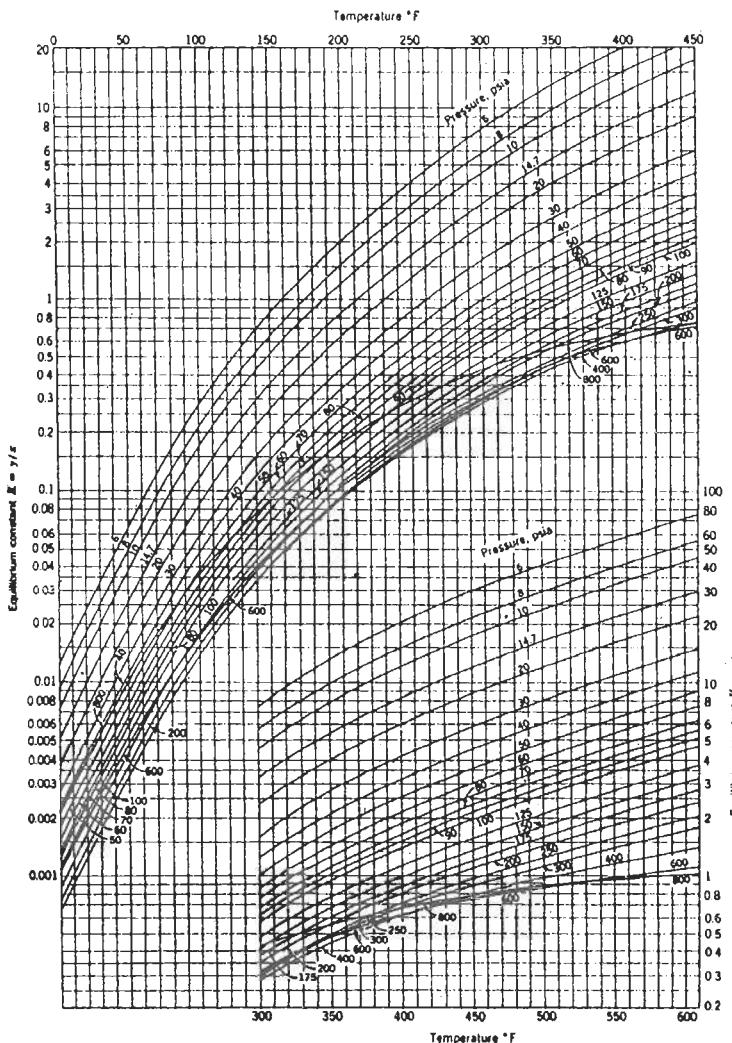


شكل رقم (66) ثابت التوازن للمركب N - هكسان

للنظام كثير المركبة فإن المعادلات (3 - 12) و (13 - 3) بعد إدخال ثابت التوازن ستأخذ الشكل التالي :

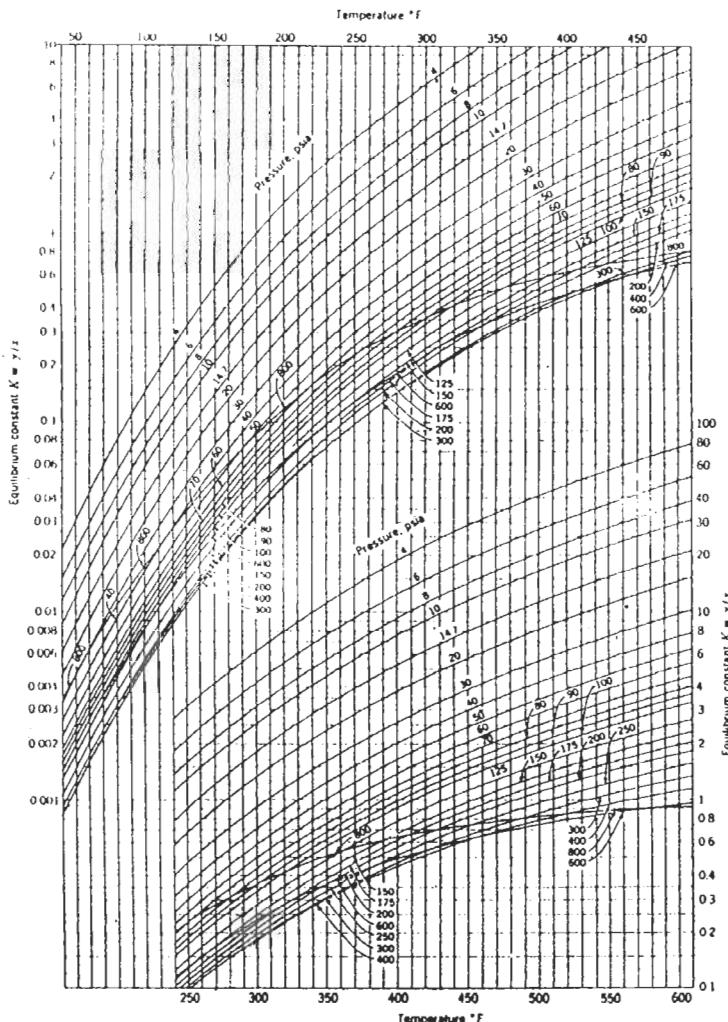
$$\sum X_i = \sum \frac{Z_i \cdot n}{n_i + K_i \cdot n_v} \quad (18 - 3)$$

$$\sum Y_i = \sum \frac{Z_i \cdot n}{n_v + \frac{n}{K_i}} = 1$$



شكل رقم (67) ثابت التوازن للمركب n - هيبيان

بواسطة هذه المعادلات وذلك باستخدام طريقة الاختيار المتالي غير المعروفة يمكن حساب تركيب السائل والبخار للنظام كثير المركبة الحقيقي أو بالأحرى تستخدم نفس الطريقة التي استخدمت لحل المعادلات (12 - 3) و (13 - 3) .



شكل رقم (68) ثابت التوازن للمركب n - أوكتان

مثال :

لدينا نظام الهيدروكربونات ذو التركيب التالي :

احسب تركيب السائل والبخار ، فيما اذا جرت عملية الفصل عند الضغط المطلق $13.6 \text{ كغ}/\text{سم}^2$ ودرجة الحرارة 37.8°C درجة مئوية . اعتبرت حالة محلول حقيقي وأن : $n_1 = 0.23$ ، $n_2 = 0.77$ ، $n_3 = 1$ حقيقى

للحساب استخدمت المعادلة $(3 - 3/8)$

المركبات	الكسر المولى	المركبات	الكسر المولى
CH_4	0.15	$n - C_4H_{10}$	0.15
C_2H_6	0.05	$n - C_5H_{12}$	0.25
C_3H_8	0.25	$n - C_6H_{14}$	0.10
$i - C_4H_{10}$	0.05		