الحسابات:

يمكن حساب الكثافة البخارية لسائل متطاير من المعلومات التالية:

وزن القنينة + السائل = W_1

وزن القنينة فارغة = W_2

وزن السائل = $W_1 - W_2$

الضغط الجوي = P (تؤخذ من قراءة الباروميتر)

درجة الحرارة = T C°

ضغط بخار الماء = f mm

حجم الهواء الرطب المتجمع = v cc

عليه سيكون حجم الهواء الجاف في الظروف القياسية (v) والذي هو نفسه حجم بخار السائل المتطاير.

$$V = \frac{v \times 273 \times (p - f)}{(273 + T) \times 760} C.C.$$

وزن (V) من الهيدروجين في الظروف القياسية هو:

= (0.0009 ×V) gm

$$\text{الكثافة البخارية} = \frac{(W_1 - W_2)}{0.0009 \times V}$$

$$\text{الوزن الجزيئي} = \frac{2(W_1 - W_2)}{0.0009 \times V}$$

مثال: عند تبخير 0.1696 gm من الاسيتون ازاحت 69 /cc من الهواء المقاس في درجة 15 C° وضغط 755 mm فاذا كان ضغط بخار الماء عند نفس الدرجة الحرارية 12.7 mm احسب الكثافة البخارية للأسيتون:

حجم الهواء الجاف المزاح (V) هو:

$$V = \frac{69.1 \times 273 \times (755 - 12.7)}{760 \times 288} cc$$

= 63.98 CC

والذي هو نفسه حجم 0.1696 gm من الاسيتون في الظروف القياسية وزن 63.98 cc من الهيدروجين

= 63.98 ×0.0009 gm

= 0.0576 gm

الكثافة البخارية للأسيتون = $\frac{0.1696}{0.0576}$ = 29.45

الوزن الجزيئي للأسيتون= 2 ×29.45 = 58.9

٢- طريقة دوماس DUMAS METHOD:

تتم حسب الخطوات التالية:

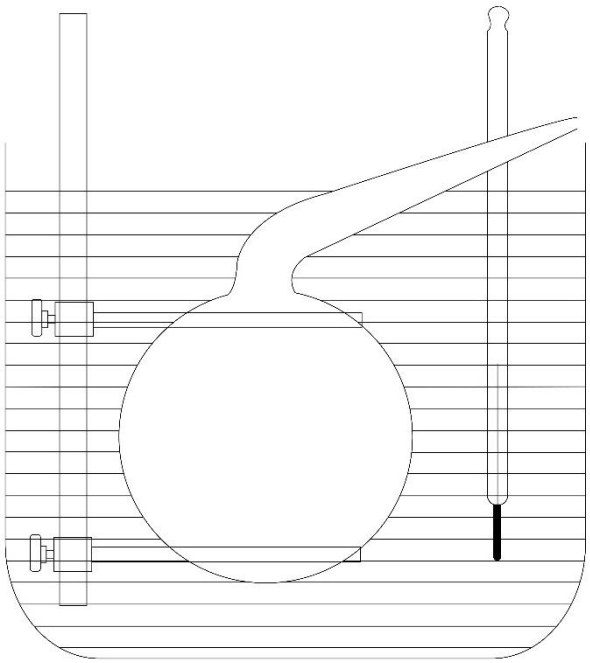
١- ادخال (5-10) سم^3 من النموذج السائل الى القنينة (BULB) المبينة في الشكل (5-2) ادناه.

٢- توضع القنينة في حمام بدرجة حرارة ثابتة بحيث تكون درجة غليانه أكثر من درجة غليان السائل النموذج بعشر درجات مئوية.

٣- تسد أطراف نهاية القنينة بعد عملية التبخر عن طريق شعلة خاصة.

٤- تسحب القنينة خارجا وتبرد وتوزن وهذا الوزن يساوي وزن القنينة والابخرة التي تملا القنينة بدرجة حرارة الحمام مع قراءة الضغط البارومتري.

٥- تملا القنينة بالهواء الجاف وتجفف وتوزن بعد ملئها بالماء.



شكل (5-2) جهاز طريقة دوماس.

الحسابات:

وزن القنينة في الهواء = ω_1 gm

وزن القنينة مملوءة بالسائل = ω_2 gm

وزن القنينة مملوءة بالماء = ω_3 gm

وزن الماء = $(w_3 - w_1)$ gm

إذن حجم الماء والذي هو نفسه حجم القنينة = $(\omega_2 - \omega_1)$ cc على اعتبار ان كثافة الماء 1 gm / cc عليه سيكون حجم هواء القنينة في الظروف القياسية.

$$= \frac{(\omega_2 - \omega_1) \times 273 \times P}{(273 + T) \times 760}$$

بما ان كثافة الهواء في الظروف القياسية هي 0.01293 mg/cc

وزن الهواء في القنينة في درجة T c° وضغط p mm هو:

$$= \frac{(\omega_3 - \omega_1) \times \mathrm{p}}{(273 + T) \times 760} \times 0.01293 \text{ gm}$$

وزن القنينة الخالية من الهواء (W) هو:

$$W = \omega 1 - [\frac{(\omega_3 - \omega_1) \times 273 \times P}{(273 + T) \times 760} \times 0.0293] \text{ gm}$$

إذن وزن البخار في القنينة عند درجة T C° وضغط P mm هو:

$$= (\omega_2 - W) \text{ gms}$$

بما ان حجم البخار عند درجة T C° و ضغط P mm هو نفسه حجم القنينة أي $(\omega_2 - \omega_1)$ cc

إذن حجم البخار في الظروف القياسية (n) هو:

$$n = \frac{(\omega_3 - \omega_1) \times 273 \times P}{(273 + t) \times 760} \; cc$$

ولكن n cc من الهيدروجين في الظروف القياسية تزن:

$$= 0.0009 \times n \text{ gm}$$

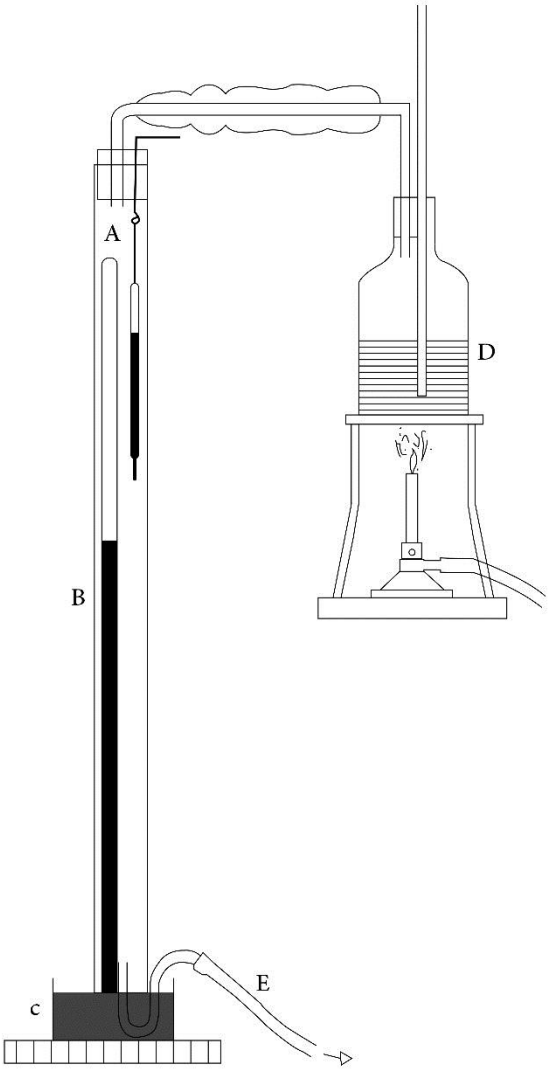
$$\text{الكثافة البخارية} = \frac{\omega_2 - W}{0.0009 \times n}$$

$$\text{الوزن الجزيئي} = \frac{2(\omega_2 - W)}{0.0009 \times n}$$

٣- طريقة هوفمان HOFMANINS METHOD:

تستعمل للمواد التي تنحل في درجة الغليان تحت الضغط الجوي وللتغلب على المشكلة يتم التبخير باستخدام ضغط واطئ (فراغي VACUUM) فوق عمود من الزئبق كما مبين في الشكل (3-5)

والطريقة حسب الخطوات الاتية:



Vapor density apparatus (Hofmann)

شكل (3-5) جهاز طريقة هوفمان.

١- توضع المادة المراد تعيين كثافتها البخارية في قنينة بها سدادة وتدخل الى الاسطوانة المدرجة A والحاوية على عمود من الزئبق قائم على حوض مملوء بالزئبق C.

٢- وتكون درجة حرارة الانبوب A اعلى من درجة غليان السائل النموذج بعشر درجات مئوية عن طريق تسخين سائل (مثل الماء) موضوع في القنينة D.

٣- يتبخر السائل في القنينة D وتخرج الابخرة خلال الانبوب E.

٤- وحال دخول القنينة التي فيها السائل النموذج المراد تعيين كثافته البخارية الى الانبوب البارومتري A، ترتفع الى الاعلى نتيجة انخفاض الضغط (ORRICCLLIAN VAC) ويتبخر السائل النموذج ويستمر

خروج الابخرة حتى يكون مستوى عمود الزئبق ثابتا ويحل وكذلك يسجل الفرق في القراءات لمستوى الزئبق في العمود الزئبقي في البداية والنهاية لعملية التبخر.

الحسابات:

وزن السائل = وزن البخار = gms

القراءة الابتدائية لمستوى الزئبق في الانبوب البارومتري = h_1 mm

القراءة النهائية لمستوى الزئبق في الانبوب البارومتري = h_2 mm

ضغط البخار = $(h_1 - h_2)$ mm

درجة الحرارة = t C°

حجم البخار = v cc

حجم البخار في الظروف القياسية

$$= \frac{v \times 273 \times (h_1 - h_2)}{(273 + T) \times 760}$$

وزن نفس الحجم من الهيدروجين عند الظروف القياسية (w')

$$`\omega = \frac{v \times 273 \times (h_1 - h_2)}{(273 + t) \times 760} \times 0.0009 \text{ gms}$$

الكثافة البخارية= $\frac{\omega}{`\omega}$

الوزن الجزيئي= $\frac{2\omega}{`\omega}$

اما المواد الصلبة و السائلة غير القابلة للتبخر فيتم تعيين الوزن الجزيئي لها بقياس درجة الغليان او الانخفاض بدرجة الانجماد :

الاجهزة المستخدمة لهذا الغرض :

١- جهاز كوترل COTTERELL APPARATUS:

يقيس درجة ارتفاع درجة الغليان.

٢- جهاز بكمان ECKMANN'S METHOD:

يقيس انخفاض درجة الانجماد.

كما يتم تعيين الوزن الجزيئي بعد تعيين اللزوجة وابسط الاجهزة المستعملة هو جهاز اوستوالد W.OSTWALD

ملاحظة: للتفاصيل يمكن الرجوع الى الكتب الاتية:

1- INTERMEDIATE CHEMISTRY AND PHYSICS BY / FREDRICK SCOTT
2- THE ELEMENTS OF PHYSICAL CHEMISTRY BY / S.GLASSTONE

٦- الشد السطحي SURFACE TENSION:

الشد السطحي خاصية معينة من خواص السوائل تظهر بسبب كون الجزيئات الموجودة على سطح السائل معرضة لقوى غير متساوية أي ان محصلة القوى المؤثرة عليها تكون ذات قوة معينة واتجاه معين في حين تكون الجزيئات الموجودة داخل السائل معرضة لقوى جذب متساوية من جميع الجزيئات المحيطة بها ولذلك تكون محصلة القوى المؤثرة عليها مساوية لصفر. ويعتبر الشد السطحي للنفط الخام والمشتقات النفطية من الخصائص المهمة لأنه يعتمد على التركيب الكيميائي من ناحية وعلى الوزن الجزيئي من ناحية اخرى ويكون الشد السطحي للمشتق النفطي قليلا حين ترتفع فيه نسبة الهيدروكاربونات الاروماتية في حين يقل حين ترتفع نسبة الهيدروكاربونات البارافينية وتشغل الهيدروكاربونات النفثينية مكانا وسطا.

قياس الشد السطحي بالداين / سم وفي النظام العالمي نيوتن لكل متر وفيما يأتي قيمة الشد السطحي لبعض المشتقات النفطية.

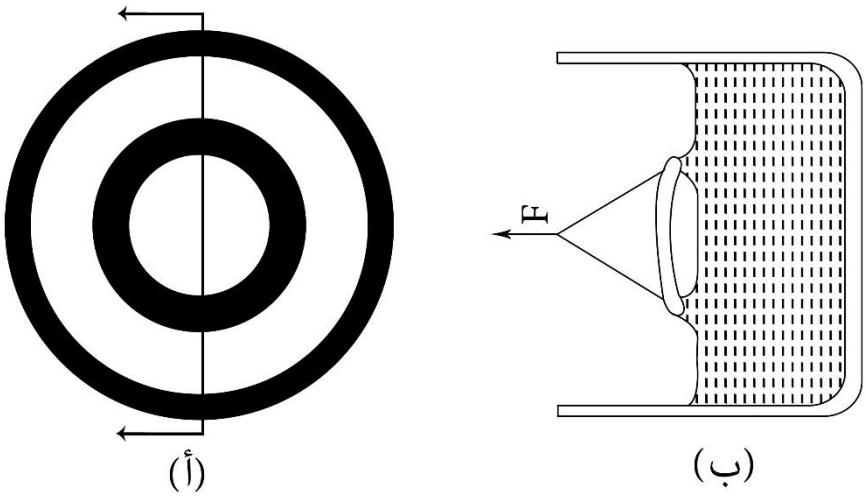
النفثا الخفيفة	20 داين / سم
الكازولين	26 داين / سم
الكيروسين	30 داين / سم
زيوت التزييت	32-34 داين / سم

ويقل الشد السطحي للمنتجات النفطية بارتفاع الضغط المسلط عليها وبزيادة درجة الحرارة ويساوي صفر بدرجة الحرارة المطلقة وتنخفض قيمته بزيادة المركبات غير الهيدروكربونية الموجودة في المنتوج النفطي وخاصة الاملاح والحوامض حيث ان لقيمته علاقة بظاهرة الرغوة وطبيعة الفقاعات.

اما اهم الطرق الشائعة في قياس الشد السطحي فهي:

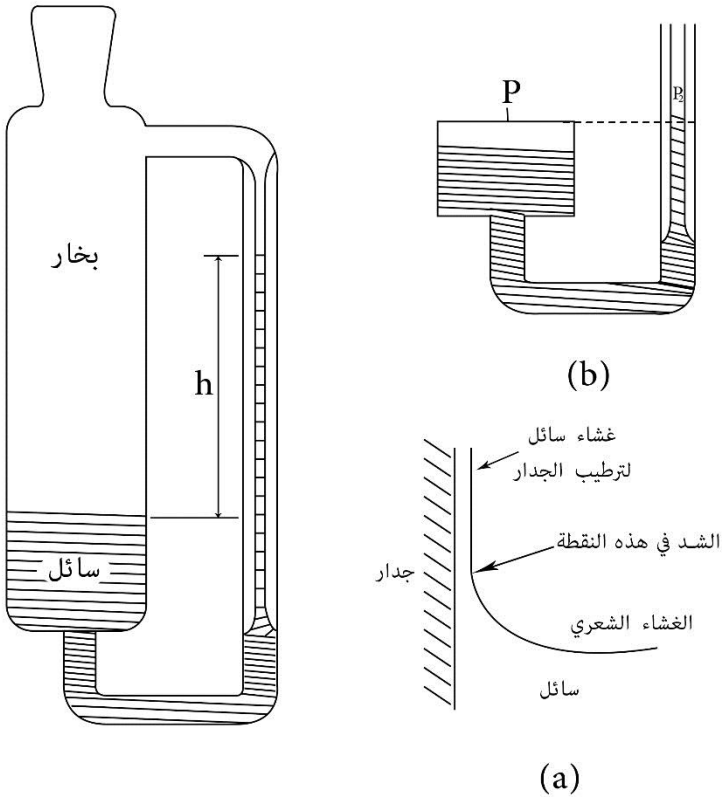
أ- طريقة الحلقة RING METHOD:

وتعتمد هذه الطريقة على مقدار العزم اللازم لرفع الحلقة من سطح السائل والشد السطحي القوة اللازمة لكسر الغشاء الرقيق مقسومة على مضاعف المحيط للحلقة كما مبين في الشكل (4-5) في ادناه:



شكل (5-4) قياس الشد السطحي بطريقة الحلقة.

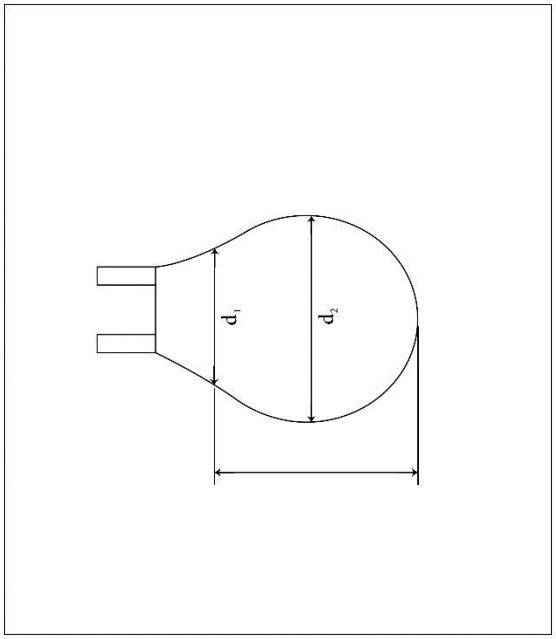
ب- طريقة الخاصية الشعرية CAPILLARY METHOD كما مبين بالشكل (5-5):



شكل (5-5) قياس الشد السطحي بطريقة الخاصية الشعرية.

د- طريقة قياس ارتفاع الجزء المتدلي PENDANT DROP METHOD:

كما مبين بالشكل (5-6):



شكل (5-6) قياس الشد السطحي بطريقة قياس ارتفاع الجزء المتدلي.

يحسب الشد السطحي للطرق اعلاه حسب معادلات رياضية تجريبية لا يسع ذكرها هنا.

٧- التقطير المختبري للنفط الخام:

التقطير هو عملية تجزئة النفط الخام او مشتقاته الى قطفات معينة استنادا الى درجة غليان كل منها ويؤدي هذا الفحص الى معرفة درجة الغليان الاولية ودرجة الغليان النهائية لمكونات المشتق النفطي.

تعاريف ومصطلحات عامة:

١- درجة الغليان الابتدائية INITIAL BOILING POINT (I.B.P):

هي قراءة المحرار في لحظة سقوط اول قطرة من السائل المتكثف من الجزء السفلي من انبوب التكثيف.

٢- درجة الغليان النهائية FINAL BOILING POINT OR END POINT (F.B.P):

هي اعلى درجة حرارة يسجلها المحرار خلال الفحص وهذا يحدث عادة بعد تبخر جميع السائل من أسفل الدورق، تبخر 95% من الـ 100 سم مكعب الذي يجرى عليه الفحص.

٣- درجة الجفاف DRY POINT:

هي قراءة المحرار في لحظة تبخر اخر قطرة من السائل من اوطأ نقطة في الدورق وتهمل أي قطرات او طبقة خفيفة من السائل فوق وجوانب الدورق او المحرار.

٤- درجة التحلل DECOMPOSITION POINT:

هي قراءة المحرار عند ظهور اول علامات التحلل الحراري للسائل في الدورق ومن مميزات التحلل الحراري ظهور الابخرة وقراءات المحرار المفرطة التي تبين انخفاض في درجة الحرارة حين اعاقة ضبط المسخن.

ومن هذا التقطير تسجل النسب المئوية الاتية:

- **النسبة المئوية للمسترد PERCENT RECOVERED:**

حجم السائل المتكثف بالمليمترات (سم^{٣}) في الاسطوانة المدرجة ويرتبط عادة بقياس المحرار في نفس الوقت.

- **النسبة المئوية للاسترداد PERCENT RECOVERY:**

هو الحد الاعلى للمسترد.

- **النسبة المئوية للمسترد الكلي PERCENT TOTAL RECOVERY:**

هو مجموع الاسترداد بالمئة والمقبض في الدورق.

- **السنبة المئوية للمفقود PERCENT LOSS:**

هي (100) ناقصا المسترد الكلي بالمئة.

- **النسبة المئوية للمتبقي PERCENT RESIDUE:**

هي المسترد الكلي بالمئة ناقصا الاسترداد بالمئة او هي حجم المتبقي بالملمترات (سم^{٣}) إذا تم قياسه مباشرة.

- **النسبة المئوية للمتبخر PERCENT EVAPORATED:**

هي مجموع المسترد بالمئة والمفقود بالمئة.

- ويلي بعض الطرق المتبعة بالتقطير:

١- الطريقة المختبرية

ASTM : D-2822/67
IP : 123/68

تستعمل هذه الطريقة لوقود السيارات ووقود الطائرات التوربينية والصفوة البيضاء والصفوة الخاصة والنفط الابيض وزيت الغاز وزيت الوقود المقطر والمنتجات النفطية الثقيلة.

يقطر (100) سم^3 من النموذج تحت ظروف محددة مسبقا وتلاحظ قراءة المحرار وحجم السائل المكثف وتحسب نتائج الفحص من تلك القراءات.

طريقة العمل: راجع الشكل (5-8)والشكل (5-9)

يسخن الدورق ومحتوياته بحيث لا يتجاوز ما بين بدء التسخين ونقطة الغليان الـ5-10 درجات وتلاحظ نقطة الغليان الابتدائية ومباشرة تحرك الاسطوانة المدرجة ليلامس سطحها الداخلي نهاية انبوب التكثيف ويضبط التسخين ليكون معدل التكثيف وتجمع السائل داخل الاسطوانة منتظما وضمن حدود 4-5 سم مكعب لكل دقيقة وتعاد عملية التقطير إذا لم تكن موافقة للشروط السابق ذكرها.

يتم خلال الفترة بين نقطة الغليان الابتدائية ونهاية عملية التقطير ملاحظة وتدوين كافة المعلومات الضرورية وكذلك الحجوم داخل الاسطوانة الى أقرب نصف مللتر وكافة قراءات المحرار الى أقرب نصف درجة مئوية.

ملاحظات:

- يتم التسخين اما كهربائيا او باستعمال المسخن الغازي
- يرسم خط بياني بين حجم السائل المتكثف على محور السينات ودرجة الحرارة المصححة على محور الصادات ثم تحدد النقاط ويوصل ما بينها لينتج الخط البياني الذي يستفاد منه في تحديد نوع المادة.
- لا يصلح النموذج لأجراء الفحص في حالة احتوائه على الماء وإذا كانت درجة الغليان الابتدائية اقل من 66 درجة مئوية فيجفف النموذج باستعمال مواد مجففة ككبريتات الصوديوم، ويتم بعدها عزل النموذج من المواد المجففة.