

تأثير درجة الحرارة والضغط على ثابت هنري

فاطمة سعيد أحمد الشقشاق¹ ، جميلة مصطفى عبدالرزاق الشقمان²
كلية التقنية الهندسية / جنزور^{2,1}
fshaqsh13@gmail.com¹ , eng.jamila77@gmail.com²

المخلص

إن ثابت هنري هو الدرجة التي تقاس ذوبانية غاز في سائل حيث أن الغازات التي تنوب في السائل توجد في أنظمة مفتوحة أحيانا لذلك فإن لدرجة الحرارة تأثير على هذه الذائبية كذوبان الغازات في البحار والمحيطات مثلا، وقد توجد في أنظمة مغلقة كاسطوانات الغوص التي يستخدمها الغطاسون للتنفس عند الغطس فعند ذوبان الغاز الموجود في الاسطوانة في دم الإنسان فإن هذه الذائبية تتأثر بالضغط؛ ولأن هذين العاملين يؤثران على ذائبية الغازات أي هذا الثابت تحديداً لذلك سعينا في هذه الورقة البحثية للتوصل إلى نتائج عامة بدراسة نتائج سابقة لذائبية بعض الغازات وتم مقارنة هذه القيم على أساس انخفاضها وازديادها مع الضغط ودرجة الحرارة من خلال رسم علاقة بين الضغط ودرجة الحرارة وثابت هنري لمجموعة من المواد التي تنوب في الماء، حيث يتغير الثابت تغيرا طرديا مع الضغط وعكسيا مع درجة الحرارة، ولكن هذا التأثير يختلف من غاز إلى آخر؛ لأن المؤثرات الأخرى قد تعاكس تأثير الذائبية وقد تعززه.

الكلمات الاستدلالية: ثابت هنري - درجة الحرارة - الضغط - الغاز - الذائبية

1. المقدمة .

يُعتبر قانون هنري الكيميائي هو أحد القوانين الخاصة بالغازات وقد وُضع من قبل العالم وليام هنري عام 1803م، وصاغ هذا القانون بعد إجرائه العديد من التجارب في أوائل القرن التاسع عشر والتي تختص بكمية الغازات التي تمتصها المياه، حيث كان القانون هو الوصف النهائي لهذه التجارب كما قدم مساهمات أخرى كأبحاث خاصة بتحليل الغازات، وغاز المناجم، وغاز الإضاءة، وتكوين حمض الهيدروكلوريك وأمونياك، والقوى التطهيرية للحرارة، كما أنشأ كتاباً باسم عناصر الكيمياء التجريبية وقد لاقى انتشاراً كبيراً في العالم .

وبما أن قانون هنري يصف ذائبية الغازات في السوائل نتطرق أولاً لمعرفة محاليل الغازات في السوائل ، لا تختلف محاليل الغازات في السوائل عن المحاليل السائلة الأخرى من حيث الطبيعة أو الخواص وتكون عادة تراكيز الغازات في هذه المحاليل غير كبيرة كما أن المحاليل هنا محاليل مخففة باستثناء بعض الحالات التي تكون الذوبانية فيها كبيرة جداً نظرا للتأثير الكيميائي المتبادل بين الغاز المذاب والمذيب [1] ، مثال ذلك ذوبان ثاني أكسيد الكربون في الماء ليكون حمض الكربونيك.

ويؤدي عادة التركيز الضئيل في المحلول إلى اختلاف خواصه اختلافا ضئيلا نسبيا عن خواص المذيب النقي ومع ذلك فإن ذوبان الغازات في السوائل يرافقه في الحالة العامة وبنسبة قليلة تغير في حجم المحلول .

1.1 تعريف قانون هنري :

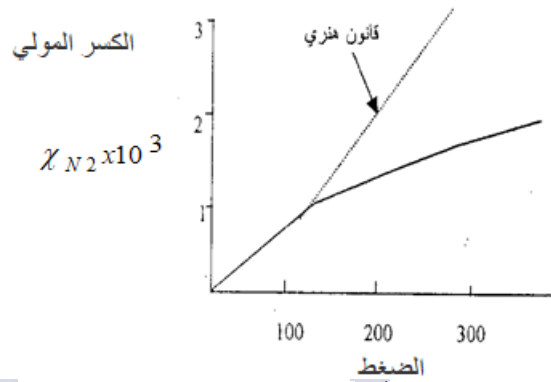
تتعلق ذوبانية الغازات إلى حد كبير بنوع كل من الغاز والمذيب ودرجة الحرارة والضغط ، ويعبر قانون هنري عن تأثير الضغط باستثناء مجال الضغوط العالية: (في أي درجة حرارية ثابتة تتناسب ذوبانية الغاز في المذيب تناسباً طردياً مع ضغط هذا الغاز فوق المحلول) [2] .

يمكن التعبير رياضياً عن هذا القانون كالاتي :

$$C_i = K_i p_i \dots\dots\dots (1)$$

حيث يمكن التعبير عن C_i بالكسر المولي (x_i) للغاز المذاب في المحلول و (p_i) الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول شريطة كون المحلول مخفف جداً .

ويوضح الشكل التالي مثال على قانون هنري العلاقة بين الكسر المولي لغاز النيتروجين (x_{N_2}) المذاب في الماء عند درجة (25°C) مع الضغط الجزئي فوق المحلول [1].



شكل (1): قانون هنري [1]

يتضح من الشكل السابق أن المنحنى يتبع قانون هنري بصورة جيدة عند الضغوط التي لا تتجاوز 100 atm أما في الضغوط التي تتجاوز 100 atm يزداد الانحراف عن خط قانون هنري (الخط المتقطع) وذلك بسبب انحراف سلوك الغاز عن سلوك الغاز المثالي. ولتوضيح قانون هنري نمثل عنه من واقع الحياة اليومية ، فالمشروبات الغازية تتمثل في هذا القانون ، حيث أن المشروبات تحتوي على ثاني أكسيد الكربون مذاب بداخلها فعند إغلاق العبوة بإحكام يبقى الغاز مذاب أما إذا تركنا العبوة مفتوحة فإن ثاني أكسيد الكربون يصبح في حالة توازن مع الجو وبذلك تتناقص ذائبية الغاز في السائل. وبعد التعرّيج على الذائبية وتم التعرف على ماهية قانون هنري ننتقل للتعرف على ثابت هنري المعني بالدراسة .

1.2 تعريف ثابت قانون هنري (HLC):

ثابت هنري هو الثابت الذي يحدد ذائبية الغازات في السوائل فالغازات تختلف عن بعضها البعض من حيث التركيب، ومن حيث ذائبيتها في المذيب، ومن ناحية اختلاف المذيب ويرمز له (K_H)، ويمكن التعبير عنه رياضياً بأشكال عديدة تختلف باختلاف وحدات التركيز { (P/x) ، (C/P) ، (P/C) }.

وثابت هنري ليس له وحدة (unit less) أو المعامل النسبي (partial coefficient) عندما يتم التعبير عنه بنسبة تركيز المركب الكيميائي في الطور الغازي إلى تركيزه في الطور السائل عند الإتران

ويرمز له بالرمز K^{CC} أو H ، وإذا كان ذو قيمة عالية نسبياً لمركب ما فإنه يميل أكثر للهروب من الطور السائل إلى الهواء الجوي وبالتالي فإنها خاصة فيزيائية للتنبؤ بسلوك وانتشار المركب في البيئة.

فلكل غاز قيمة ثابت هنري معينة عند درجة حرارة وضغط ثابتين وحسب الوحدة يمكن الحصول على هذه القيم من مراجع مختلفة لاستخدامها في التخصصات الكيميائية الفيزيائية أو البيئية مع مراعاة معاملات التحويل بين وحدات HLC المستخرجة من الجداول.

وتختلف أيضاً HLC باختلاف المذيبات ، على سبيل المثال قيمة الثابت لغاز النيتروجين في الماء عند درجة حرارة (25°C) تساوي

والواحد في ضغوط ودرجات حرارة معينة [3] .
بينما في اكسيد الإيثيلين تساوي (2209 atm) عند نفس الدرجة , وكذلك يتغير HLC بالنسبة للغاز

ويوضح الجدول التالي كيف تختلف الغازات في الذائبية وهذه قيم (K_i) لبعض الغازات في الماء عند $(25C^\circ)$.

الغاز	$K \times 10^4$ (atm)	K (atm.M ⁻¹)
H ₂	7.28	1311
He	1.47	2649
Ar	3.68	662
N ₂	8.95	1610
O ₂	4.30	773
Co ₂	0.14	29.3
H ₂ S	41.83	10.1

جدول (1): قيم ثابت هنري لمجموعة من الغازات [1]

وهناك انحرافات واضحة عن قانون هنري في مجال الضغوط العادية في الحالات ذات الذوبانية الكبيرة ، فمثلا" إن أهم وظائف الدم هي نقل الأوكسجين من الرئتين إلى خلايا الجسم ونقل ثاني أكسيد الكربون من خلايا الجسم إلى الرئتين وإن قابلية الدم على إذابة كمية كبيرة من الأوكسجين يعود إلى التفاعل الكيميائي الذي يحدث بين الأوكسجين وهيموجلوبين الدم وعلى هذا الأساس لا يمكن استنتاج كمية الغاز المذاب باستخدام قانون هنري.

بينما ذوبانية الأوكسجين في بلازما الدم يكون مقاربا" لذوبانية الأوكسجين في الماء (عندها يمكن تطبيق قانون هنري) وهكذا بالنسبة لثاني أكسيد الكربون.

ويطبق قانون هنري على نحو أفضل عندما يكون الضغط منخفضا" والتركيز قليلا" فهو يطبق على الغازات القليلة الذوبان على مدى لا بأس به من درجات الحرارة وإلى عدة ضغوط جوية أما الغازات ذات الذوبانية المعتدلة فإنها تظهر شذوذ واضح.

إن هذا الازدياد ليس متناسبا دوماً مع الضغط ، ففي مجال الضغوط العالية مثل N₂ لا يؤدي ارتفاع الضغط في جميع الحالات إلى ازدياد الذوبانية؛ لأن الغازات التي تتبع قانون الغاز المثالي قليلة .

وهذا هو الهدف من البحث (ما هي هذه الحالات ولماذا؟).

يعبر عن ذوبانية الغازات في الغالب بـ (معامل الامتصاص α) والذي يمثل حجم الغاز المذاب في وحدة حجم واحدة من المذيب عند درجة حرارة صفر مئوي وضغط مقداره 1 جو [1] .

إن ذوبانية غاز الأوكسجين في الماء مهمة جداً للأحياء المائية وحيث إن التلوث البيئي يتسبب في رفع درجة حرارة الماء في البحيرات والأنهار وبدوره يقلل ذوبانية غاز الأوكسجين في الماء وهذا قد يؤدي إلى قتل الأسماك والأحياء المائية الأخرى [4] .

ومن السهل تفسير ذلك إذا اعتبرنا التوازن بين الغاز والمحلل كالتوازن بين المحلول والبخار أو العلاقة بين الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول ودرجة الحرارة .

1.3 الثيرموديناميك والذائبية :

أثناء ذوبان الغاز في بعض الأنظمة تنبعث حرارة وينخفض الحجم كما هو الحال عند تكثيف البخار ولذلك فارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى ازدياد ضغط الغاز فوق المحلول وتقل عندئذ ذوبانية الغاز، إلا أنه في محلول غاز الهيدروجين في الماء عند ضغط عال مثلاً لا يرافق ذوبان الغاز فيها انبعاث الحرارة وإنما يرافقه امتصاص حرارة وفي هذه الحالة يجب أن يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى ازدياد ذوبانية الغاز [1] .
لا يمكن إيجاد علاقة عامة تحدد ذوبانية الغازات في المحاليل من إجراء أية مقارنة لذوبانية مختلفة للغازات تحت نفس الظروف، فلو تمت مقارنة ذوبانية الغازات غير القطبية في مذيبات غير قطبية لوجد أن الغازات السهلة الانضغاط في الحالة النقية تكون أكثر قابلية على الذوبان ويلاحظ أن الغازات ذات الجزيئات القطبية تذوب في المذيبات القطبية بصورة أفضل منها في المذيبات غير القطبية وذلك عند تساوي الظروف الأخرى ، وأيضاً يصعب مقارنة الغازات من حيث كونها ثقيلة وخفيفة في الذائبية .

4.1 أهداف البحث :

تكمن أهمية البحث في معرفة تأثير الضغط ودرجة الحرارة على ذائبية الغازات في السوائل تتضح أهميته في الضبط والتحكم في هذه الذائبية ، فبالتحكم يمكننا التقليل من هذه الذائبية عند الحاجة للتقليل والزيادة عند الحاجة للزيادة ، فمثلاً المشروبات الغازية من المفضل زيادة ذائبية ، أكسيد الكربون والحاجة لتقليل ذوبانه في البحار والمحيطات لما يسببه من حامضيتها .

فبالإضافة إلى أهداف البحث تتلخص في النقاط التالية:

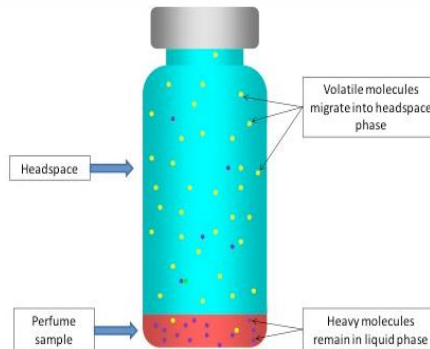
- التوصل إلى نتائج توضح الذائبية وفق قانون هنري .
 - معرفة كيفية تأثير الضغط ودرجة الحرارة على ثابت هنري .
 - معرفة العوامل الأخرى التي تؤثر على ثابت هنري .
- واقصر هذا البحث على دراسة ثابت هنري من خلال بعض العوامل المؤثرة فيه .

5.1 الدراسات السابقة :

أجريت دراسات تخص موضوع ثابت هنري حيث قام Allan H . Harvey عام 2003 بقياس ثابت هنري لذوبان مجموعة من الغازات في الماء والماء الثقيل في درجات حرارة عالية وكانت النتائج أن الذائبية كانت أفضل للغازات التي ذابت في الماء عند درجات الحرارة (300 ، 400 ، 500 ، 600) ، وأيضاً قام Pinar Omur سنة 2004 بتعيين ثابت هنري للملوثات العطرية وتأثير هذه الملوثات على الحياة البشرية .

2. طرق قياس ثابت هنري :

يتم عادة قياس هذا الثابت في نظام مغلق أي عبوة محكمة الإغلاق ؛ لأن النظام المغلق يوفر مساحة فوق سطح المحلول تعرف ب (Head Space) وهو مصطلح يطلق على الفراغ الذي يحتوي بخار في حالة السائل النقي أو الغاز في حالة المحلول ، والشكل التالي يوضح شكل (Head Space) [5] .



شكل (2): شكل الفراغ العلوي [5]

في سنة 1960 م استخدم مصطلح (Head Space) في مقال علمي للباحث Stahl حيث لم يكن هناك تعبير محدد في اللغة الإنجليزية للمصطلح وكان التعبير السابق لها هو (Aerometric) من قبل هارجر وديفيس ، والتي ترجمت من الألمانية إلى الإنجليزية لتكون (Space analytical procedure) [5].

يتم قياس ثابت هنري اعتماداً على تحليل كمي للغاز الموجود في (Head Space) ويتم ذلك باستخلاص الغاز من هذا السطح وتحليله بواسطة تقنيات معينة. أول استخدام تقنية لاستخلاص الغاز الموجود في السطح سنة 1939 م وذلك لتعيين الكحول في سوائل الجسم (الدم والبول) وفي سنة 1958 م استخدمت لتعيين إذا ما كانت الأطعمة طازجة أم لا ، وكذلك استخدمت للقياسات الكيميائية الفيزيائية للمحاليل المائية [5]. ويستخدم الفراغ العلوي (headspace) لاستخلاص الأبخرة المتصاعدة من المركبات العضوية مثل التلوين والبنزين و ترائ كلوروايثان في المذيبات مثل الماء والتي يمكن اكتشافها بأخذ عينات من المياه الموجودة في البيئة. وهناك نهجين يتم استخدامهم في المعمل لقياس (HCL):

(أ) المنهجية الساكنة (Static approach) :

تستخدم لقياس ثابت هنري للمركبات ذات الضغط الجزئي العالي والدائبية العالية نسبياً في الماء وتجرى في الأنظمة المغلقة شرط حدوث إنزنان كيميائي في (الطور الغازي/ الطور السائل) للمركب الكيميائي (gas/liquid) وتتضمن طريقة (Headspace) والطرق الثيرموديناميكية وتقنيات نسب التغير في الطور.

(ب) المنهجية المتحركة (Dynamic approach) :

تعتمد على قياس سرعة فقد المركب من الطور السائل بحيث يتم تجريد بخاره بمرور غاز حامل مثل الهيليوم (He) ولا يشترط أن يتم حدوث إنزنان كيميائي للمركب في الطور الغازي و الطور السائل. وفي سنة 1958 م استخدمت تقنية الاستخلاص مع كروماتوجرافيا الغاز وفي سنة 1967 م صمم أول جهاز آلي لتقنية كروماتوجرافيا الغاز (Head Space) للاستخدامات التجارية [5] ، وبذلك كانت أهم تقنية لأخذ العينات.

2.1 تقنية كروماتوجرافيا الغاز للفراغ العلوي (Head Space gas chromatography):

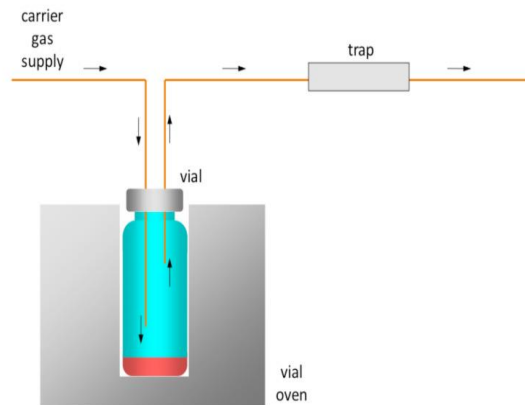
هو تقنية لفصل وتحليل كل الأبخرة الموجودة في الفراغ العلوي ، حيث تؤخذ وتحقق العينة المراد فصلها وتحليلها . إن الأبخرة أو الغازات التي قد توجد في السطح العلوي قد تكون موجودة مباشرة وخاصة في حالة المركبات العضوية المتطايرة أو قد تستخرج بتسخين العينة لجعلها تتبخر بالكامل [6] .
أهم التقنيات المستخدمة لاستخلاص الغاز من الفراغ العلوي باستخدام كروماتوجرافيا الغاز هما :

2.1.1 تقنية كروماتوجرافيا الغاز الساكنة للفراغ العلوي (Static Head Space gas Chromatography):

يتم فيها استخلاص كل الغاز في الفراغ العلوي في نظام مغلق يشترط فيه حدوث إتران كيميائي عند درجة الحرارة المراد القياس عندها وبعد أن يتم الاتزان يتم استخلاص الغاز ويتم معرفة تركيز الغاز من خلال معرفة معامل التوزيع ، وهو النسبة بين تركيز الغاز بين الطورين ، ومن خلال معرفة معامل الفاعلية (activity coefficient) وهو قيمة تصحيح مرتبطة بتركيز المذاب في المذيب ويتم الحصول على تركيز الغاز من خلال تعيينه بواسطة كروماتوجرافيا الغاز [7]. عمليا تسخن القارورة المحتوية على العينة وهي عملية مرتبطة بالوقت ويحدث الإتران الكيميائي عندما يكون تركيز الطور الغازي C_g والطور السائل C_L للمادة المعنية بالدراسة لا يتغير مع الزمن وينقل الغاز في الفراغ العلوي إلى عمود كروماتوجرافيا الغاز ليتم تحليله حيث تظهر النتائج على هيئة قمم مرتبطة بالغاز وتكون درجة الحرارة وكروماتوجرافيا (مساحة القمم) ذات علاقة بالخواص الكيميائية الفيزيائية.
كما يمكن تحليل العينات (SHS) باستخدام جهاز لقياس المقاومة ومن ثم نستطيع تعيين (HLC).

2.1.2 تقنية كروماتوجرافيا الغاز المتحركة للفراغ العلوي (Dynamic Head Space gas Chromatography):

في هذا النوع لا يتم إحداث توازن حيث تحدث في (Open flow system) ويكون استخلاص الغاز من الفراغ العلوي بشكل دوري (مستمر)، ويتم نقله إلى جهاز كروماتوجرافيا الغاز بواسطة غاز ناقل كالهليوم . وتستخدم هذه الطريقة في المواد التي يكون لها معامل توزيع كبير أو معامل توزيع غير معروف ، أي أنها لها قابلية للتواجد في الطور السائل أكثر منه في الطور الغازي مثل المركبات العضوية الأوكسجينية في المحاليل المائية والتي يكون فيها $(10^3 < K_H)$ [6] والشكل التالي يوضح هذه الطريقة :



شكل (3): تقنية كروماتوجرافيا الغاز المتحركة [5]

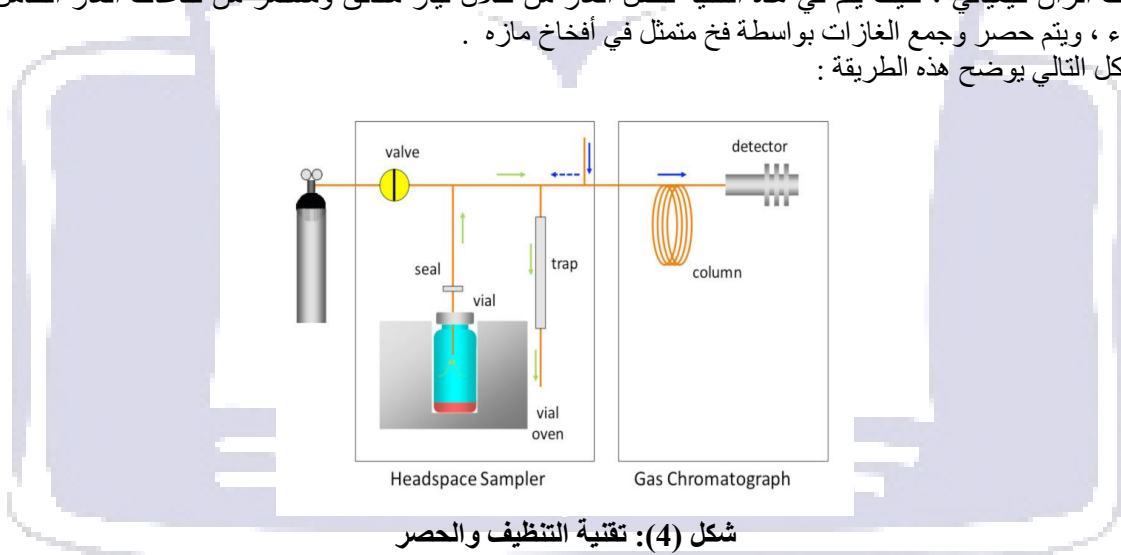
حيث تسخن القارورة المحتوية على العينة وبإمرار الغاز الناقل يستخلص الغاز في الفراغ العلوي و ينقل إلي الأفخاخ (trap) لتبرد هناك ومن ثم تنقل إلى عمود كروماتوجرافيا الغاز بواسطة الغاز الناقل . وتوجد تقنية أخرى تستخدم في كروماتوجرافيا الغاز المتحركة للفراغ العلوي تدعى تقنية التنظيف والحصر.

2.2 طريقة تعيين التركيز بقياس المقاومة :

وهي طريقة لتعيين HLC (Henry's Low Constant) في الأنظمة المغلقة حيث يتم تحليل العينة بقياس المقاومة ، وتعتمد هذه الطريقة على حقن نسب مختلفة من أحجام مكافئة لنفس تركيز المحلول في قنينة محكمة الإغلاق ، ويعين HLC بواسطة تعيين التركيز المتزن للفراغ العلوي في القنينة على مدى من أحجام المحلول ، وإن تركيز الفراغ العلوي عند الاتزان في القنينة محكمة الإغلاق ويتم القياس بواسطة مجس إلكتروني ، حيث يتحسس الغاز في الفراغ العلوي ويتم قراءته على صورة مقاومة ويتم ذلك عن طريق توصيل المجس بجهاز لقياس المقاومة الكهربائية [8] .

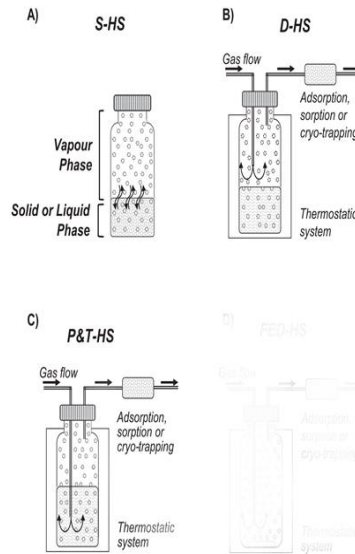
2.3 تقنية التنظيف والحصر (P& T) (Purge and Trap) :

تستخدم هذه التقنية عادة لفصل الملوثات المتطايرة من عينات الأغذية والبيئة (مثل المياه) ، وعند تحليل العينات لا يشترط حدوث اتزان كيميائي ، حيث يتم في هذه التقنية فصل الغاز من خلال تيار متدفق ومستمر من فقاعات الغاز الخامل أو الهواء ، ويتم حصر وجمع الغازات بواسطة فخ متمثل في أفخاخ مازة . والشكل التالي يوضح هذه الطريقة :



شكل (4): تقنية التنظيف والحصر

تستخدم هذه التقنية عادة لفصل الملوثات المتطايرة و المركبات غير قطبية والتراكيز المنخفضة منها، حيث يتم في هذه التقنية فصل الغاز من خلال تيار متدفق ومستمر تحت ضغط معين من فقاعات الغاز الخامل أو الهواء من النموذج السائل ، بعد عملية التسخين يتم حصر وجمع الغازات بواسطة فخ متمثل في أفخاخ مازة وهي عبارة عن بوليمر أو كربون منشط أو سليكا جل حيث تسخن هناك لدرجة حرارة أعلى من المستخدمة أثناء عملية الامتزاز ليتم تصاعد كل أبخرة المواد المتطايرة الممتزة ونقلها بواسطة الغاز الخامل إلى عمود كروماتوجرافيا الغاز (عملية التنظيف) [5]. و يوضح الشكل التالي تباين التقنيات في آلية سحب الغاز من العينة



شكل (5): تباين التقنيات في آلية سحب الغاز من العينة
(a) التقنية الساكنة (b) التقنية المتحركة (c) تقنية التنظيف والحصر

2.4 استخراج التراكيز المستخدمة في حساب ثابت هنري :

بعد معرفة الطرق التي يتم الحصول فيها على التركيز الموجود في الفراغ العلوي والذي يستخدم في حساب ثابت هنري و قد يكون بدون وحدة أي يعبر عنه كنسبة أو قد يكون له وحدة . إذا اعتمدنا طريقة الفراغ العلوي الساكنة المعتمدة على كروماتوجرافيا الغاز في تعيين التركيز ؛ فإن الشرط في هذه العملية هو حدوث الاتزان ومن ثم نستطيع التعبير عن ذلك كالتالي:

$$V_1 C_0 = V_L C_L + V_g C_g \quad \dots\dots\dots (2)$$

حيث أن

C_0 هي التركيز الابتدائي للعينة المراد دراستها ب (mol \ L) .
 V_L ، V_g يمثلان حجم الفراغ العلوي وكذلك حجم النموذج السائل على التوالي ب (dm^3) .
 C_L ، C_g التركيز المولاري للمادة في الطورين ب (mol \ L) .
حيث يرتبطان بالمعادلة التالية :

$$H = C_L / C_g \quad \dots\dots\dots (3)$$

حيث أن H تمثل معامل التوزيع ، أو (ثابت هنري معدوم الوحدة) وبإعادة ترتيب المعادلة الأولى نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{1}{C_g} = \frac{H}{C_0} + \frac{1}{C_0} \frac{V_g}{V_L} \quad \dots\dots\dots (4)$$

حيث يتم إيجاد C_g من النتائج المتحصل عليها من الكروماتوجرافيا ، حيث تعطى النتائج على هيئة حزمة في جهاز إلكتروني ، وتتناسب مساحة هذه الحزمة طردياً مع تركيز C_g [7] ، ومن ترتيب المعادلة أعلاه نحصل على :

$$\frac{1}{A} = \frac{RfH}{C_0} + \frac{Rf}{C_0} \frac{V_g}{V_L} \quad \dots\dots\dots (5)$$

مساحة القمم تحسب حسب الشكل المتحصل عليه من نتائج الكروماتوجرافيا .
 Rf يمثل استجابة الجهاز ، ويتم رسم علاقة بين مقلوب المساحة لقيم GC مقابل $\frac{Vg}{VL}$.
 ويمكن تعيين C_0 من خلال الميل ونحصل على H (ثابت هنري) من قسمة الميل على التقاطع [5] .
 المعادلة المستخدمة لتعيين التركيز باستخدام المقاومة:

$$\frac{niT}{R^*} = \left[\frac{RT}{K_H} - 1 \right] \frac{V_S}{K} + \frac{V_T}{K} \dots\dots\dots(6)$$

حيث:

niT تمثل عدد المولات الكلية للعينة في النظام

R^* تمثل المقاومة (ohm)

R الثابت العام للغازات بوحدة ($K^0 \cdot atm \cdot L / mol$)

K تمثل معامل استجابة الجهاز

T درجة الحرارة بوحدة K^0

V_S و V_T تمثل حجم المحلول والحجم الكلي للنظام بوحدة L على التوالي

K_H ثابت هنري بوحدة ($L \cdot atm / mol$)

يتم رسم العلاقة بين $\frac{niT}{R^*}$ مقابل V_S ، وينتج خط مستقيم ميله يساوي $\left[\frac{RT}{K_H} - 1 \right]$ والتقاطع $\frac{V_T}{K}$ ويتم حساب معامل استجابة الجهاز من التقاطع وقيمة V_T والحصول على قيمة K_H بمعلومية الميل ومعامل استجابة الجهاز [8].

2.5 تطبيقات وظواهر ثابت هنري :

لقد سبق القول أن هذا الثابت يقيس ذائبية غاز في سائل ، أي أنه يفسر ظاهرة فيزيائية ؛ ولذلك فإن أي غاز يذوب في سائل موجود في أي نظام في واقع الحياة ، فهو يخضع لقانون هنري ومن ثم فهو يخضع لثابت هنري .
 إن ذائبية الأكسجين في الدم هو ظاهرة طبيعية لقانون هنري ، فعند دخول الأكسجين إلى القصبة الهوائية بفعل قوة الاستنشاق ويصل إلى الحويصلات الهوائية التي تكون مجوفة حيث يكون فيها الضغط عالي فتزداد الذائبية لذلك فإن الذائبية تتناسب مع الضغط الجزئي للأكسجين وبذلك فهي تتبع قانون هنري [9] .
 وكذلك الغواصون عند استخدامهم لاسطوانات الغوص (جهاز التنفس تحت الماء) ، فياستطاعتهم التنفس في الأعماق ، حيث هذه الاسطوانات تكون محتوية على غازي الهليوم والأكسجين وجود الهليوم لدفع الأكسجين فيذوب الأكسجين وفقا لقانون هنري [10] .

وكان يستخدم الأكسجين والنيروجين ولكن وجد أن النيروجين يذوب بنسبة قليلة مما يسبب ضمور في العضلات لذلك استعاض عنه بالهليوم .
 وكما ذكرنا سابقا أيضا المشروبات الغازية تخضع لقانون هنري .
 وكذلك حمض البحار يكون أحد أسباب حمضها هو ذوبان ثاني أسيد الكربون [11].

2.6 العوامل المؤثرة على ذائبية الغاز في سائل :

2.6.1 تأثير طبيعة المذاب والمذيب :

إن الذوبانية تعتمد على تشابه المذاب مع المذيب ، فمثلاً تذوب الغازات القطبية في السوائل القطبية ، بينما لا تذوب في السوائل غير القطبية ، ومثال ذلك: CO ، O_2 ، N_2 تكون هذه الغازات قليلة الذوبان في الماء ؛ لأنها غازات غير قطبية ، والماء مذيب قطبي ، أما إذا تم إذابة هذه الغازات في مذيب غير قطبي ؛ فإنها تذوب بكمية أكبر ، بينما تكون ذائبية غاز H_2S ، NH_3 ، SO_2 في الماء كبيرة [12] ، والسبب في ذلك أن المواد الذائبة والمذيب مواد قطبية .

2.6.2 تأثير وجود مذاب في محلول غازي :

يُعدّ تأثير وجود مذاب أحد أهم العوامل المؤثرة على ذوبانية الغازات في محاليل الغازات في السوائل . إن ذوبانية الغاز في سائل تقل بنسبة واضحة عند وجود مذاب في هذا السائل وخاصة في محاليل الغازات في الماء عندما يكون المذاب إلكتروليتي وتُعرف هذه الخاصية (Salting out) [12] ، وتختلف هذه الخاصية من ملح إلى آخر . مثلاً : لو كان ملحاً معيناً له القدرة على خفض ذوبان الأكسجين في الماء بنسبة 80% فإن هذا الملح يستطيع خفض ذوبان النيتروجين في الماء بنفس النسبة، ويمكن تفسير هذه الخاصية بافتراض أن الملح المذاب في الماء يحدث له خاصية تسمى (Hydration) ، حيث تتجمع جزيئات الماء حول الأيونات وبذلك تفقد هذه الجزيئات قدرتها على إذابة الغاز .

2.6.3 الوزن الجزيئي :

تزداد الذوبانية مع زيادة الوزن الجزيئي للغازات أحادية الذرة فتكون ذائبية الكربون أكثر من ذائبية غاز الأرجون ، وكذلك بالنسبة للغازات متعددة الذرة [12] .

2.6.4 الأس الهيدروجيني :

يؤثر هذا العامل بدرجة كبيرة على الغازات التي تتواجد في صورة أحماض عند إذابتها في الماء ، ومثال ذلك ذوبان غاز ثاني أكسيد الكربون في الماء ، وكذلك يحدث أمر مشابه في غازات مثل ثاني أكسيد الكبريت والأمونيا [12] .

2.6.5 إمرار غاز على محلول (غاز في سائل) :

أحياناً تستغل هذه الخاصية في طرد غاز بإمرار غاز آخر عليه ، فعند إمرار تيار من أحد الغازات في محلول غاز آخر في سائل فإن فقاعات الغاز المارة في المحلول تمثل نوعاً من الفراغ بالنسبة للغاز الذائب ، ولهذا فإن هذه الفقاعات سوف تمتلئ ببعض جزيئات الغاز الذائب في المحلول حتى يصبح ضغطه مساوي لضغطه الجزئي في خليط من الغازات [12] . وعند خروج هذه الفقاعات من سطح السائل على الهواء تحمل معها هذا القدر من الغاز الذائب الذي يخرج من المحلول باستمرار مع خروج الفقاعات ، وإذا استمر تدفق خروج هذه الغازات على السطح قد يتم التخلص من الغاز الأصلي الذائب تماماً . ويحدث أمر مماثل عند إمرار غاز في الماء فيصبح وكأننا نتعامل مع محلول من بخار الماء ؛ لأن جزء من بخار الماء سيدخل إلى فقاعات الغاز المارة في الماء وعند خروجها يخرج معها هذا البخار إلى الهواء .

2.6.6 الكثافة :

ترتبط الكثافة بالضغط فكما زاد الضغط زاد عدد جزيئات الغاز المصطدمة بجدار الإناء وفق القانون الآتي [12] :

$$d = \frac{P \cdot MWT}{RT}$$

ومن قانون هنري يتضح أن الذائبية تزداد بازدياد الضغط ، وتقل بازدياد درجة الحرارة .

2.6.7 الضغط :

إن ذوبانية الغازات في السوائل تتناسب تناسباً طردياً مع ضغط الغاز فوق السائل ، وهذا ما يفسر صدور صوت عند فتح زجاجة المشروبات الغازية ؛ والسبب في ذلك أن ضغط الغاز بالداخل يساوي عدة ضغوط ، وعند فتح الزجاجة ينخفض الضغط داخلها

(أي ضغط واحد جو) فيندفع الغاز بشدة إلى الخارج محدثاً ذلك الصوت ، وكذلك يستفاد من هذا العامل في استخراج الغاز الطبيعي من حقول النفط حيث أن النفط بجوف الأرض يكون تحت ضغط مرتفع ، وهذا يعني أن ذائبية الغاز في

البتروول عالية جداً ، وعندما يستخرج البتروول يقل الضغط ليصل إلى ضغط واحد جو فيندفع الغاز الطبيعي إلى الخارج . [12]

2.6.8 درجة الحرارة :

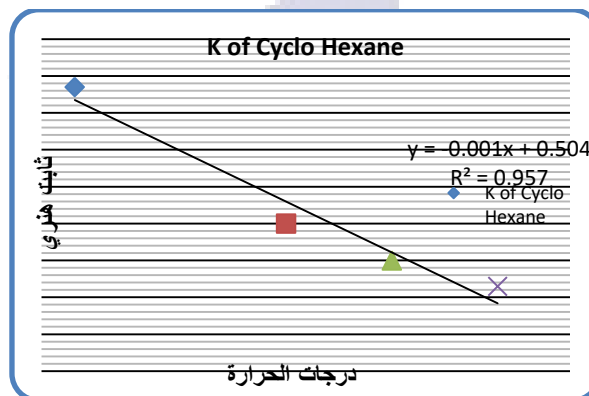
بالنسبة لمحاليل الغازات في السوائل تكون دائماً طاردة للحرارة وذلك لأن الغازات لا تحتاج طاقة لفصل جزيئاتها عن بعضها البعض قبل الإذابة ، والتأثير الحراري ينشأ من عملية التذابوب الحاصلة عند ذوبان الغاز ، ويتنبأ مبدأ لوشاتليه بأن ارتفاع درجة الحرارة يفضل التغيير الماص للحرارة وهذا ما يحدث للغاز عندما يترك المحلول [12] .
فذلك نتوقع أن تصبح الغازات أقل ذائبية بارتفاع درجة حرارة السائل ، ويجب أن تكون ذوبانية الغازات في السوائل ضعيفة أو متوسطة ، ويمكن طرد أغلب الغازات كلياً من المحلول بالتسخين عند نقطة الغليان ، وعلى سبيل المثال عندما يبدأ الماء في الغليان تظهر فقاعات دقيقة على سطح الإناء قبل بدا الغليان ، وتحتوي هذه الفقاعات على الهواء الذي تم طرده من المحلول عندما يسخن الماء.

3. النتائج والمناقشة .

تم أخذ الجداول التالية من الدراسات السابقة وتم تحليلها للحصول على النتائج باستخدام (Microsoft Excel) برسم علاقة بين ثابت هنري ودرجة الحرارة ، وبين ثابت هنري والضغط .
الجدول التالي ثابت هنري لبعض المواد العضوية المقاس عند درجات حرارية مختلفة وضغط ثابت .

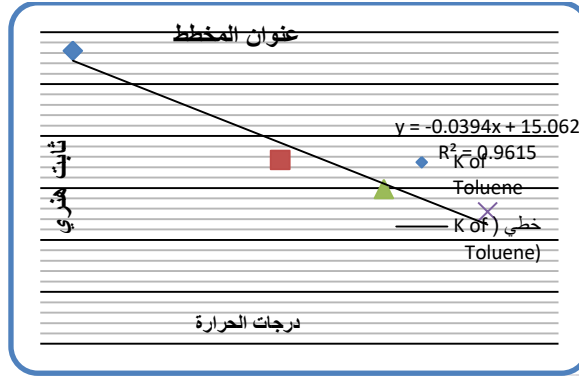
T/K	K of Dioxane	K of Benzene	K of Hexane	K of Toluene	K of Cyclo Hexane
313.15	1618	2.9	0.14	2.82	0.077
333.15	642	2.27	0.043	1.77	0.04
343.15	412	1.71	0.012	1.49	0.03
353.15	288	1.66	-	1.27	0.023

جدول (2): ثابت هنري معدوم الوحدة [5]



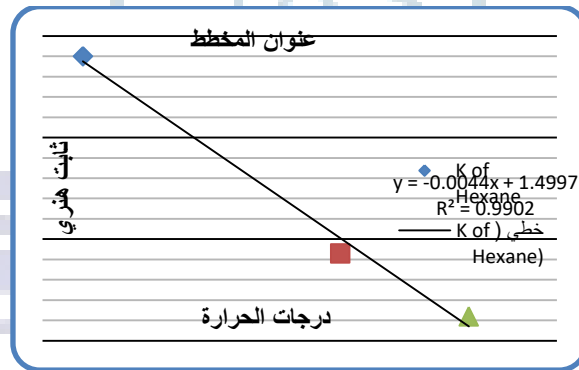
شكل (6): ثابت هنري للهكسان الحلقي

العلاقة أعلاه توضح كيف يقل ثابت هنري للهكسان الحلقي بازياد درجة الحرارة.



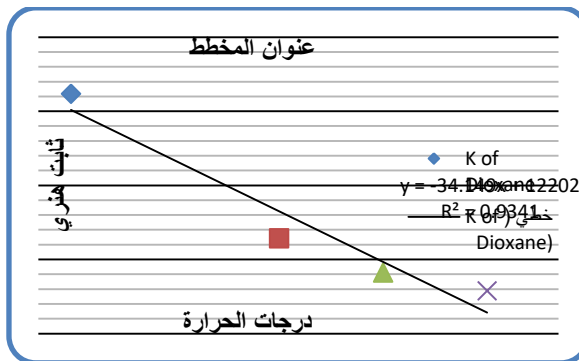
شكل (7): ثابت هنري للتولوين

نلاحظ في التلوين أيضا يقل الثابت بازدياد درجة الحرارة .



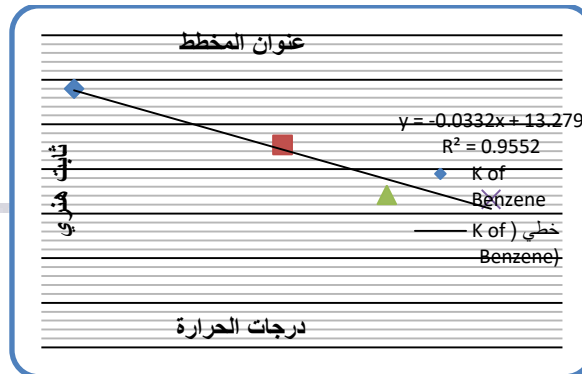
شكل (8): ثابت هنري للهكسان

أيضا للهكسان العادي يقل الثابت بازدياد درجة الحرارة .



شكل (9): ثابت هنري للديوكسان

وأيضاً للديوكسان يقل الثابت بازدياد درجات الحرارة .



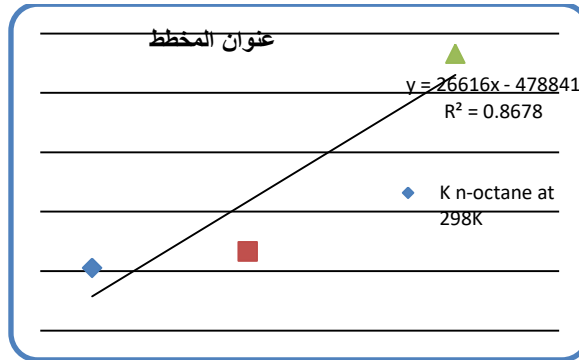
شكل (10): ثابت هنري للبنزين

وكذلك الحال في البنزين .
لاحظنا نقصان الثابت عند ازدياد درجة الحرارة هذا في حالة المواد العضوية .
بما أن المواد السابقة مواد عضوية ؛ فإن للقطبية تأثير على ذائبية هذه المواد ، ونلاحظ من الجدول 1.5 إن للديوكسان أكبر قيم HLC ؛ وذلك لأنه أكثر المواد قطبية والماء قطبي ، أما المواد الأخرى فهي غير قطبية ، لأنها مواد هيدروكربونية ، ولكن في مثل هذه المواد يحدث ما يسمى بالقطبية اللحظية لذلك تذوب في الماء بنسبة ضئيلة ، ويكون ترتيبها في الذائبية البنزين ، ثم التلوين ، ثم السيكلوهكسان ، والهكسان .
يكون الترتيب أعلاه بسبب أن الأنظمة الأروماتية تعتبر أكثر قطبية إذا ما قورن بين المواد الهيدروكربونية بسبب تسطح هذه الأنظمة فيسهل حدوث تأثير الحث المسبب للقطبية ، ثم يلي ذلك التلوين لكونها تحتوي على تفرع ، أما بالنسبة للسايكلو هكسان ؛ لأنه حلقي .

p/Mpa	lnK of n-octane	K n-octane	p/Mpa	ln K of CH4	K
0.1	9.6	14764.78157	0.1	8.28	3944.194
10	10.21	27173.56759	10	8.43	4582.5
40	12.02	166042.6563	40	8.88	7186.791
80	14.42	1830317.487	80	9.49	13226.8

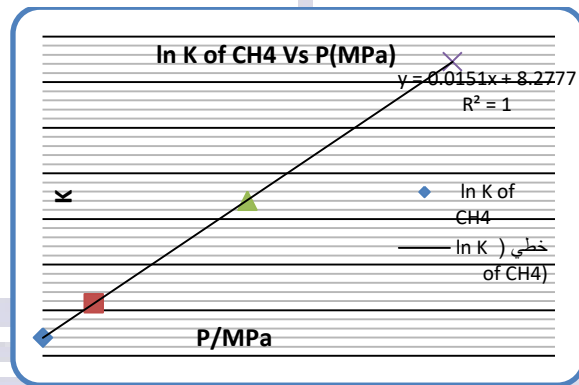
جدول (3): ثابت هنري لبعض المواد عند ضغوط مختلفة [13]

هذا الجدول يوضح ثابت هنري مقاس عند ضغوط مختلفة ودرجة حرارة ثابتة .



شكل (11): ثابت هنري للأوكتان

نلاحظ أن الثابت يزداد بازدياد الضغط ، يكون ذوبان الأوكتان بشكل غير منتظم ، لأنه ذو سلسلة هيدروكربونية طويلة وكلما زاد طول السلسلة كلما قلت الذائبية .

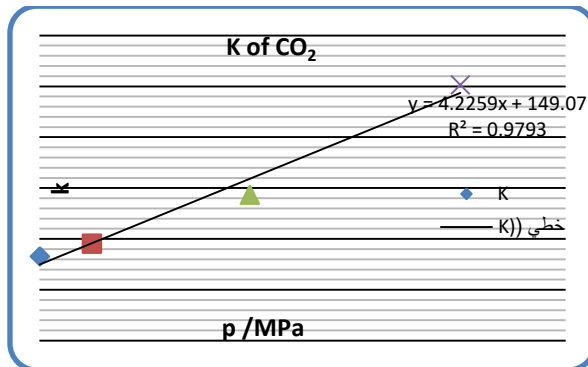


شكل (12): ثابت هنري للميثان

نلاحظ أن الثابت في الميثان يزداد بشكل منتظم مع الضغط .

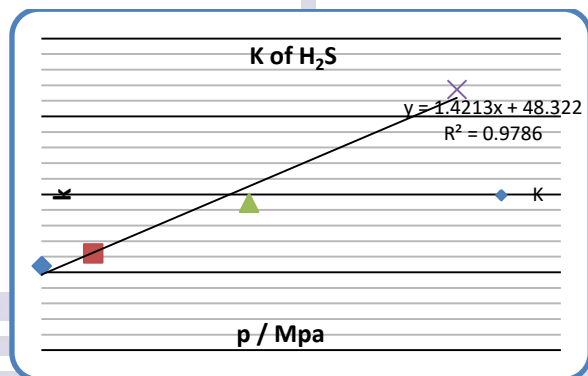
p/Mpa	Ln K of CO ₂	K	Ln K of H ₂ S	K
0.1	5.11	165.6704	3.99	54.05489
10	5.25	190.5663	4.13	62.17792
40	5.66	287.1486	4.55	94.63241
80	6.22	502.7032	5.12	167.3354

جدول (4): ثابت هنري عند ضغوط مختلفة [14]



شكل (13): ثابت هنري لثاني أكسيد الكربون

نلاحظ ازدياد الثابت بازدياد الضغط بالنسبة لثاني أكسيد الكربون ، وبالرغم من أنه غير قطبي ، إلا أنه يزداد بانتظام مع الضغط ، وذلك بسبب التأثير الكيميائي الناشئ لأن جزء منه يكون حمض الكربونيك .



شكل (14): ثابت هنري لكبريتيد الهيدروجين

نلاحظ ازدياد الثابت بازدياد الضغط .
يكون ازدياد ذوبان كبريتيد الهيدروجين منتظماً ؛ وذلك بسبب تأثير القطبية .

4. الاستنتاجات

- إن العلاقة بين الضغط وثابت هنري طردية ، وبين الثابت ودرجة الحرارة عكسية لذلك تم التركيز في هذا البحث على تتبع هذه العلاقات من خلال نتائج عملية ، وكيف يسير هذا التأثير ويختلف من غاز لآخر وما توصل إليه هذا البحث أن :
- وجود تأثيرات أخرى قد تعزز تأثير الضغط ودرجة الحرارة أو تضعفه ، ومن هذه التأثيرات عدم تشابه المذيب والمذاب ، وهذا عامل يضعف تأثير الضغط لذلك نحتاج لضغط أعلى .
 - أما إذا تشابه المذيب مع المذاب ؛ فإن هذا يعزز تأثير الضغط
 - وجود تأثيرات كيميائية ، مثل ذوبان مادة تكوّن روابط كيميائية مع المذيب ، وهذا يعزز تأثير الضغط (أي أننا نحتاج إلى ضغط منخفض للإذابة) .

5. التوصيات

نظرا لأهمية ما يقدمه هذا البحث من خلفية علمية نظرية مستندة على دراسات سابقة ، نوصي بأن يكون هذا البحث مرجعية لدراسات عملية مستقبلية من حيث ذوبانية الغازات في الماء وتواجدها في الهواء الجوي لدراسة مدى التلوث البيئي بالأخص مخلفات الحروب .

6. المراجع

المراجع العربية

- [1] د. ليلى محمد نجيب/ د. محمود شاكر سعيد ، "الكيمياء الفيزيائية" ، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر جامعة الموصل ، العراق ، 1990.
- [2] د. يمن السيد سليمان الأتاسي ، "كيمياء المحاليل المائية" ، منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا ، 2011.

المراجع الأجنبية

- [3] J.D.Olson,1977,chem.Eng.Data, 22.326.The estimated experimental.
- [4] Solubility of Gases in Water. Retrieved November 15, 2011, from http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html .
- [5] Andrew Tipler, An Introduction To Headspace Sampling in Gas Chromatography Fundamentals And Theory, Human Health, PerkinElmer, Inc., 2013-2014.
- [6] Shan-Hu Lee, Souptik Mukherjee, Brittany Brewer,Raphael Ryan, Huan Yu, And Mahinda Gangoda§ , Pubs.Acs.Org/Jchemeduc , A Laboratory Experiment To Measure Henry's Law Constants Of Volatile Organic Compounds With A Bubble Column And A Gas Chromatography Flame Ionization Detector (Gc-Fid).
- [7] Anne Jurek , Automated Determination of Dissolved Gases in Water By Headspace Calibration of Mixed Gases , Agilent Technologies.
- [8] Carbyn .Z., (1999), The Determination Of Hydrogen Cyanida . Perth , Westren Austalia : Murdoch University .
- [9] Daniel Saddawi-Konefka and Ben Bryner Dissolved Oxygen in the Blood <http://www.umich.edu/~projbnb/cvr/o2.html>
- [10] Prof. Shapley Web-L23 , Dissolved Oxygen And Carbon Dioxide .
- [11] " Air-Water Gas Transfer" B. Jahne and E.C. Monahan (Ed.) AEON Verlag , (1995).
- [12] Http : // Hrsbstaff . Ednet Ns . Ca / Be Notion /Chemiz /Solutions /Notes /Factors Rate Disoblinging .Pdf .
- [13] Rolf Sander Air Chemistry Department Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry , (April 8, 1999) <http://www.mpchmainz.mpg.de/~sander/res/henry.html> .
- [14] Vladimir Majer a,*, Josef Sedlbauerb,**, Gaetan Bergina journal homepage: www.elsevier.com/locate/fluid Henry's law constant and related coefficients for aqueous hydrocarbons,CO2 and H2S over a wide range of temperature and pressure 6 August 2008 .