المحاضرة الخامسة

مصادر الشحنة في معادن الطين Charge Source on clay minerals

التربة تحتوي على كميات متفاوته من الغرويات العضوية والمعدنية تساهم في تكوين مواقع التبادل للكتيونات والانيونات ، ويمكن تقسيم الشحنات الى :-

١ - **الشحنات الدائمة :** The permanent charge

وهي الشحنات التي تكونت اثناء تكوين او تجوية المعادن وتكون موزعه توزيعا منتظما ، وهذه الشحنة ثابته في مدى درجة تفاعل (pH) بين 2.5- 10حيث ان pH الاقل من 2.5 يؤدي الى تكسر معادن الطين او زيادة فرصة تكسر الحواف مما يؤدي الى زيادة كمية الشحنة السالبة ، وتنشا الشحنة الدائمة نتيجة ل :

أ - **الاواصر المكسورة Broken bones :** عند تكسر المعدن الى حبيبات صغيرة فان الاواصر الموجوده على حواف المعدن تصبح اواصر غير مشبعه حيث يتم توازنها على طريق امدصاص ايونات موجبة من المحلول الخارجي ، وتميل هذه الاواصر المكسورة الى التواجد حول وحدات السيليكا والالمنيوم ، ويزداد عدد الاواصر المكسورة وبالتالي السعة التبادلية (الشحنة السالبة) الناشئة عنها بعد تحطم حبيبات الطين . كذلك تؤدي التشوهات التي تحدث في الهيكل البنائي لمعادن الطين الى زيادة الاواصر المكسورة وبالتالي تزداد السعة التبادلية كلما قلة درجة التبلور وازداد التشوه البلوري . تعتبر الاواصر المكسورة المصدر الاساسي للسعة التبادلية لمعدن الكاؤولينايت والهالوسايت ، وبنفس الوقت مصدرا هاما للسعة التبادلية في معادن الاليت والكلورايت ، اما في معادن السمكتايت والفيرميكولايت فان الاواصر المكسورة تساهم بمقدار قليل 20% تقريبا من مصدر السعة التبادلية .

ب - **الاحلال المتماثل Isomorphous substitution :** ويقصد به اكتساب البلورات شحنات سالبة عندما يحل ايون موجب منخفض التكافؤ محل ايون مرتفع التكافؤ في التركيب البلوري، مثال على ذلك احلال المغنيسيوم محل جزء من الالمنيوم في طبقة الاوكتاهيدرا في المونتموريلونايت ، ان هذا النقص في الشحنة لايتركز في نقطة محددة في المعدن بل يتوزع على سطح المعدن . ان جميع السليكات الطبقية عدا الكاؤولنايت تحمل شحنات دائمة ومصدر هذه الشحنات هو استبدال ايون السليكون او الالمنيوم في طبقة التتراهيدرا او الاوكتاهيدرا بايون موجب ذو شحنة اقل ،ففي مواقع الاوكتاهيدرا تكون الشحنة السالبة بعيدة عن السطح وتتم موازنة الشحنات عادة عن طريق امدصاص ايونات من الخارج مما يكسب المعدن القدرة على تبادل الايونات ، والمعروف ان الاحلال المتماثل يعتبر مسؤولا عن 80% على الاقل من السعة التبادلية لمعادن المايكا والفيرميكيولايت والسمكتايت .

ت - **العيوب البلورية crystal defects :** عندما لا تكون الظروف مناسبة ولا الزمن كافيا لحدوث التبلور المثالي للبلورات ينشا عن ذلك وجود فراغات في البلورة ترجع الى نقص عدد الايونات السالبة او الموجبة، فاذا كان النقص في عدد الايونات الموجبة اكبر من النقص في عدد الايونات السالبة المكونة للبلورة ادى ذلك الى اكتساب جسم

البلورة شحنات سالبة ، وتتعادل هذه الشحنات عن طريق جذب ايونات خارجية الىالبلورة ، وهذه الطريقة يمكن ان تؤدي الى اكتساب البلورات شحنات موجبة ايضا ان توفرت الظروف المناسبة لذلك .

2- الشحنة المعتمدة على درجة التفاعل: Soil – PH dependent charge

تنشا هذه الشحنات نتيجة لتاين مجموعة الكربوكسيل المرتبطة بالسليكون وذلك اذا حدث كسر في تتراهيدرا سليكا ويمكن تمثيلها بالمعادلة التالية :

$$Si - OH + H_2O \rightarrow Si --- O^- + H_3O^+$$

ومثل هذا النوع من الشحنات تكون مركزة عند الحواف والزوايا التي يحدث عندها الكسر ، وتزداد كمية الشحنة المتكونة بهذه الطريقة مع زيادة السطح النوعي للمعادن . كما ان مصدر هذه الشحنات هو المجاميع الفعالة مثل مجموعة الكاربوكسيل التي تتاين في حدود pH 3 -- 5 ، ومجموعة الفينولات التي تتاين بعد ارتفاع pH الوسط الى اكثر من 7 . وبهذا تزداد الشحنة السالبة مع ارتفاع pH الوسط ، اي تزداد السعة التبادلية الكتيونية مع ارتفاع pH الوسط .

ان المجاميع الفعالة في السطوح تسلك سلوك الحوامض الضعيفة وتحدد من خلال معيار التاين (α ionization parameter) ، بالاضافة الى اعتماد الشحنة على درجة التفاعل للمحلول فان الفارق الاخر لهذا النوع من الشحنات عن الشحنة الدائمة هو انها تتركز في موقع واحد وقد تحتوي على شحنات مغايرة في مواقع اخرى على نفس السطح ، والفارق الاخر والمهم جدا هو ان المواقع ذات الشحنة المتغيرة يمكن ان تتفاعل كيميائيا مع الايونات في المحلول وبالنتيجة يمكن الاحتفاظ بهذه الايونات من خلال قوى التجاذب الكهربائية او الاصرة الكيميائية .

الشحنات السطحية يمكن تقديرها مختبريا بواسطة الديلزة (electrophoresis) ويتم فيها تعريض معلق من الغرويات الى جهد كهربائي بين قطبين ، ويقاس اتجاه وسرعة هجرة الدقائق في المجال الكهربائي ، والشكل التالي يبين سرعة الهجرة migration velocity لدقائق السليكا والالومينا في محاليل تختلف في درجة التفاعل . ففي درجة التفاعل الواطئة تكون شحنة الدقائق موجبة ، وفي درجة التفاعل العالية تكون شحنة الدقائق سالبة ، النقطة التي يكون فيها صافي الشحنة هو صفر تسمى (zero point of charge (zpc ، عندما يتغير صافي الشحنة من الموجب الى السالب تكون الدقائق في حالة تسمى عكس الشحنة (reversal charge) ، ان كل من الشحنة وعكس الشحنة يعتمد على قوة الحامض لمجاميع الاوكسجين والهيدروكسيد والتي تعتمد بدورها على الايون الموجب المرتبط (سليكون او المنيوم او غيرهما). يختلف كل من الالومينا والسليكا في (zpc) بمقدار سبعة وحدات pH .

3- الشحنة الموجبة المتوقفة على درجة تفاعل التربة : The PH – dependent Positive Charge

من الممكن ان تكتسب الحبيبات الغروية بالتربة شحنات موجبة تاتي نتيجة لتاين المجاميع الفعالة ، واكثر المجاميع اهمية بهذا المجال هو الكاربوكسيل والهيدروكسيل والفينول والاحماض الامينية ويمكن ايضاح ذلك من خلال الشكل التالي الذي يوضح التغير في السعة التبادلية للايونات الموجبة CEC( ) في عدة ترب والكاربون العضوي مع درجة التفاعل :

كيمياء الطور السائلSolution phase Chemistry

يمثل الطور السائل او محلول التربة وسط للتفاعلات الكيميائية ويمد النبات واحياء التربة بالماء والمغذيات ويعرضها (اي النبات واحياء التربة) الى الجهود الازموزية وينقل العناصر خلال التربة . وهو في حالة اتزان مع الطور الصلب بشكل عام وهواء التربة والظروف البيئية من حرارة ورطوبة وتبخر . وبالرغم من حقيقة ان محلول التربة متواجد في الجزء المسامي للتربة الا انه يسلك سلوك اي سائل اخر . يستخدم التركيز للتعبير عن محلول التربة في الحسابات الكيميائية مثل حسابات الذوبانية. ان الطرق التحليلية تقدر التركيز الكلي للعنصر ، بينما واقع الحال هو وجود العنصر في صور ايونية متعددة في محلول التربة مثال على ذلك الزنك يوجد بصيغ متعددة وهي ايون ثنائي الشحنة او ايون مزدوج $ZnSO_4^{\ o}$ او $ZnOH^+$ او $ZnHPO_4$. وهذا يعني سلوك هذه المحاليل كمحاليل غير مثالية ، ويمكن تعديل السلوك غير المثالي بواسطة استخدام الفعالية بدلا من التركيز ، ويمكن التعبير عن الفعالية بالمعادلة :

$$a = cf$$

حيث : a = فعالية الايون ، c = التركيز ، f = معامل الفعالية

الفعالية الايونية هي عبارة عن الكمية الفعالة او النشطة من الايونات التي تمتلك جهدا كيميائيا كبيرا ، بعبارة اخرى ان الفعالية لها علاقة بالطاقة الكيميائية للاملاح والايونات . وقد تكون الفعالية في المحاليل المخففة بشكل مطلق مساوية للتركيز وعندئذ معامل الفعالية يساوي واحد . اما في المحاليل غير المخففة (الحقيقية) فان تركيز اي ايون مقاسا بوحدة مول / لتر غالبا ما يكون اعلى من الفعالية المقاسة بوحدة مول / لتر ، حيث ان التركيز يمثل الكمية الذائبة الكلية من الايون في محلول التربة .

حساب معامل الفعالية :

يتوقف معامل الفعالية في المحاليل المخففة على مقدار التجاذب بين الايونات المختلفة الشحنة والمتمثل بالقوة الايونية للمحلول . العلاقة الكمية بين معامل الفعالية والقوة الايونية تاخذ صيغ عديدة وهي :

١-) Limiting law of Debye – Huckel in dilute solutions (DH)
قانون التحديد)

- $-\text{Log } f = A\ Z^{+}\ Z^{-}\sqrt{(I)}$
-
- حيث :A= 0.509 في $25C^{o}$ ، Z = شحنة الايون ، I = القوة الايونية (mol / L)
- ان صيغة قانون التحديد DH تكون ذات فائدة في المحاليل المخففة جدا ذات قوة ايونية اقل من 10^{-23} mol L^{-1} بسبب الافتراض بان الايونات عبارة عن نقاط مشحونة ولم تاخذ ينظر الاعتبار التداخل بين الايونات نفسها .

- لكن عند العمل مع المحاليل المركزة وجد ان هناك دور كبير للتداخل بين الايونات اي ان هناك دور كبير للفضاء الايوني ، لذلك طورت هذه المعادلة الى الصيغة الممتدة (Extended DH formulation) :

$$-\log f = A\ Z\ i^{2}\sqrt{I} / 1+ B\ d\ i\ \sqrt{I}$$

حيث : B =ثابت قيمته 0.328 في $25C^{o}$ ، di = نصف قطر الايون (A^{o}) ، الجدول التالي يبين قيم di لايونات مختلفة التكافؤ لحساب معامل الفعالية .

توجد طرق اخرى ومنها معادلة Davies الواسعة الاستخدام في مجال علوم التربة لحساب معامل الفعالية للمحاليل :

$$-\log f = A\ Z\ i^{2}\ \ [\sqrt{I} / 1+ \sqrt{I}\ - 0.31\ ]$$

ان اهمية معادلة Davies هو استخدامها في المحاليل ذات القوة الايونية العالية نسبيا ($0.2I>0.5$)(mol / L)

القوة الايونية : لحساب معامل الفعالية لابد من معرفة القوة الايونية للمحلول ، وهي عبارة عن مقياس لقوة المجال الكهربائي التي يتعرض له الايون في المحلول ، ويحسب من المعادلة :

$$I = 0.5 \sum CiZ\ i^{2}$$

Example 1: Calculate Ionic strength (I) for the 0.01 M KCL

$\sum = 0.5\ I\ (0.01 * 1^{2} 0.01 * 1^{2} +) = 0.01\ mol \setminus L$

Example 2: Calculate Ionic strength (I) for the 0.01 M $CaCl_2$

$\sum = 0.5\ I\ \ (0.01 * 2^{2}\ + 2 * 0.01 * 1^{2}\ ) = 0.03\ mol \setminus L$

يلاحظ من المثالين ان التركيز متساوي للمحلولين الا ان القوة الايونية لكلوريد الكالسيوم هي اكثر ثلاث مرات من محلول كلوريد الصوديوم وهذا ينعكس بدوره على الفعالية .

Example 3 : calculate ionic strength (I) for the following single salts : 0.01 M Nacl , 0.02 M $CaCl_2$, 0.01 M Na_2SO_4 , 0.01 M $AlCl_3$.

*I (Nacl) = 0.01 * $(1)^2$ + 0.01 *$(1)^2$ / 2 = 0.01 I ($Cacl_2$) = 0.02 * $(2)^2$ + 0.02 *2$(-1)^2$ / 2 = 0.06I (Na_2SO_4) = 0.01 *2 $(1)^2$ + 0.01 *$(-2)^2$ / 2 = 0.03*

*I ($Al Cl_3$) = 0.01 * $(3)^2$ + 0.01 *3$(-1)^2$ / 2 = 0.06*

كلما زادت شدة المجال الكهربائي كلما اصبح الايون اقل فعالية في المحلول ، وبصورة عامة تدفع زيادة القوة الايونية لمحلول التربة الايونات المختلفة الشحنة للتداخل ببعضها مما يؤدي الى انخفاض الفعالية الكيميائية . فاذا كان المحلول *مخفف جدا هذا يعني ان الايونات متباعدة وقوة المجال الكهربائي ستكون صغيرة الى حد ستكون مهملة وتحت هذه الظروف فان معامل الفعالية يساوي = 1 والفعالية تساوي التركيز ، وهذا يصح لكل الايونات حتى التي يكون تركيزها قليل جدا في محلول التربة مثل Zn^{+2} اذا وجد في خليط من الاملاح المعدنية العالية التركيز سيكون له نفس معامل فعالية Mg^{+2} ، ولكن Mg^{+2} تركيزه اعلى 1000–10000 مرة اكثر من Zn^{+2} .*

معظم المختبرات تقوم بتحليل التركيز الكلي لعنصر معين مما يعني في هذه الحالة حساب فعالية الايونات بالمعادلات ، في حالات اخرى يمكن استخدام قطب pH الزجاجي او قطب ايوني نوعي Specific ion electrode لتقدير فعالية الايونات.

Example 4 : Calculate the single activity coefficient by Extended Debye - Huckel equation for Na^+ (80 meq / L) .

تحويل المليمكافئ الى المليمول يقسم على عدد التكافؤ لعنصر الصوديوم +1

$[Na^+]$ = (80 meq / L) / 1 = 80 m mol / L = 0. 08 mol /L

$I = 0.5 \sum CiZ\, i^2 = 0.08*(1)^2 / 2 = 0.04$ mol /L Log f Na^+ = $-AZ^2\sqrt{I} / 1+ Bdi\sqrt{I}$ ==➔ (di- Na) = 4 , A = 0.509 , B=0.329

*Log f Na^+ = 0.509 * 1 * √ 0.04/ 1+0.329* 4 * √ 0.04 = 0.1018/ -1.2632 = 0.0805*

=➔ f Na^+ = 0.8306

-

Home work - 1 : Calculate the ionic strength (I) of the following mixed salt solution , 0.1 M NaCl + 0.2 M $CaCl_2$ + 0.3 M Na_2SO_4 .

Home work- 2 : Calculate the ionic strength (I) of the $CaCl_2$ solution , when EC value of this solution (4 dS/m) .

Home work - 3 : Calculate the ionic strength (I) of the following mixed salt solution as in table :

Ion	meq / L
Na^{+}	80
K^{+}	0.9
Cl^{-}	124
Mg^{+2}	116
Ca^{+2}	36
CO_3^{-2}	3
SO_4^{-2}	88
HCO_3^{-1}	7

Home work - 4 : Calculate the ionic strength (I) of the following mixed salt solution as in table and calculate of single activity coefficient by Davies equation .

Ion	mol L^{-1}
Na^{+}	$3.09 * 10^{-3}$
K^{+}	$0.2* 10^{-3}$
NH_4^{+}	$0.54* 10^{-3}$
Mg^{+2}	$6.04* 10^{-3}$
Ca^{+2}	$10.00* 10^{-3}$
Mn^{+2}	$0.25* 10^{-3}$
SO_4^{-2}	$2.04* 10^{-3}$
HCO_3^{-1}	$0.22* 10^{-3}$
NO_3^{-1}	$31.43* 10^{-3}$
CL^{-1}	$3.13* 10^{-3}$

Home work - 5 : Calculate the single activity coefficient by ExtendedDebye - Huckel equation for this concentration of ions :

Ca^{+2} = 36 meq / L , Mg^{+2} = 116 meq / L , SO_4^{-2} = 88meq / L , Na^{+} = 80 meq / L.

حاصل الفعالية الايونية : Ion Activity Product (IAP)

في المحاليل الالكتروليتية وعند اضافة املاح مختلفة ستتغير فعالية الايونات ويمكن حساب حاصل الفعالية الايونية حتى اذا لم يحصل الترسيب . الشكل (1) يوضح تطبيق حاصل الفعالية الايونية على محلول NaCl اضيف اليه $AgNO_3$ ، وفي الشكل يلاحظ حاصل الفعالية الايونية لكلوريد الفضة وفعالية كل من الفضة والكلوريد في المخطط بعلاقتها مع فعالية الفضة والتي تقدر من اضافة نترات الفضة . عند ترسيب كلوريد الفضة لتخفيض Ag ، يضاف نترات فضة اكثر للوصول الى مستوى ثابت لحاصل الفعالية الايونية في المخطط .

شكل (1)

التنويع الايوني Ion Speciation :

من الاسباب التي تجعل استعمال قيم التركيز لوحده غير كافيا هو وجود انواع ايونية ion species بشكل مزدوج ايوني او معقد ايوني والايونات المكتسبة للبروتون protolytic والمخلبيات ومعقدات بوليمريه polymeric complexes ، والجدول (3) يوضح انواع ايونية متعددة للعناصر ، ان قابلية ذوبان مكونات التربة تحدد تركيزها وفعاليتها في محلول التربة ، والجدول (4 و 5) يبين ثوابت الذوبان solubility constants لمعادن التربة . ويمكن ربط العلاقة بين ايونات الطور السائل والطور الصلب . وهذا موضح في شكل (2) الذي يوضح معقدات الكالسيوم في محلول التربة ، هذا المخطط يبين العلاقة بين فعالية الايونات وصفات التربة وغالبا ما تكون درجة التفاعل .

جدول 3

شكل 2

جدول 4

جدول 5