

Advanced Soil Chemistry (4)

Lecture 4

Prof. Dr. Hayfaa Al-Tameemi

معادلات التبادل الايوني

Ion Exchange Equations

حاول العديد من الباحثين وصف تفاعلات التبادل الايوني بين الطورين الصلب والسائل من خلال عدد من المعادلات الكيميائية والنماذج الرياضية ومنها:-

اولاً : معادلات فعل الكتلة Mass Action Equations

((١) لقد اقترح Ganssen(1913) معادلة للتبادل الكتيوني معتمدة على قانون فعل الكتلة. واستطاع Kerr(1928) تطبيق هذه المعادلة مبينا حدوث التفاعل التبادلي بصورة عكسية Reversible بين الايونات المتشابهة او مختلفة الشحنة منجذبة على الطور الصلب وذائبة في محلول التربة الخارجي. ويمكن وصف التفاعل بالاتي:-



$$K_r = \frac{[\text{Na}_x]^2[\text{Ca}_x^{+2}]}{[\text{Na}_x^+]^2[\text{Ca}_x]} \quad (2) \text{ Kerr Equation}$$

$$\text{Na}_x / \sqrt{\text{Ca}_x} = K_r \text{Na}_x^+ / \sqrt{\text{Ca}_x^{+2}} \quad \text{Or Kerr equation}$$

Where :-

Na_x, Ca_x تركيز الايونات المنجذبة على السطح بوحدة (مول/كغم)

$\text{Na}_x^+, \text{Ca}_x^{+2}$ تركيز الايونات الذائبة في المحلول بوحدة (مول/ لتر)

Kr ثابت التبادل الايوني او ثابت كير او ما يسمى Ion exchange constant

ثابت الافضلية Selectivity constant or performance constant

2. معادلة فانسلو (Vanselow(1932)

أختبر Vanselow(1932) معادلة Kerr وقدرة ثابت التبادل الايوني(ثابت الاختيارية)

في تفسير تفاعلات التبادل الايوني في الترب المختلفة الخصائص .أذ توصل الى ضرورة عدم اعتماد كمية الايونات المتبادلة في المعادلة المقترحة . أذ أستخدم الكسر المولاري

Molar Fraction للأيونات المتبادلة .موكدا تطابق معادلته مع معادلة كير عند حدوث تفاعل

التبادل الايوني بين ايونات متشابهة التكافؤ وتصبح الصيغة ادناه عند حدوث التفاعل في النظام

الايوني المختلف التكافؤ مثل(Na-Ca)

$$K_v = [Ca^{+2}]^{1/2} M_{Na_x} / [Na^+] M_{Ca_x}$$

Where:-

[] تركيز الايونات الموجبة الذائبة في محلول التربة (مول/لتر)

M عبارة عن الكسر المولي للأيونات المتبادلة

ثابت فانسلو او ثابت الاختيارية او ثابت الافضلية Vanselow selectivity constant Kv

ثانياً: المعادلات الترموديناميكية Thermodynamic Equations

أقترح Argersinger et al(1950) صيغة علاقة ترموديناميكية لوصف تفاعل التبادل الأيوني

على سطوح غرويات التربة والمعادن الطينية. وقد طور Gains & Thomas(1953)

هذه العلاقة لتأخذ صيغتها النهائية بعد اعتماد الكسر المكافئ Equivalent Fraction

للأيونات المتبادلة للتعبير عن الكمية الفعالة للأيونات المتبادلة

وفقاً إلى ذلك فإن المعادلة التالية تصنف تفاعلات النظام (Na-Ca) باعتماد صيغة

Gaines & Thomas

$$K_c = \frac{a_{Na}(Ca^{+2})}{a_{Ca}(Na^+)}$$

Where;-

فعالية الأيونات الموجبة الذائبة في محلول التربة بوحدة (مول/لتر) ()

النشاط الأيوني للأيونات المتبادلة والتي يمكن حسابها من العلاقة التالية: a:

$$a = fN$$

where:-

f: activity coefficient معامل الفعالية للأيونات المتبادلة

N: Equivalent fraction الكسر المكافئ للأيونات المتبادلة

ثالثاً: معادلة دونان Donnan Equation

أقترح (1911) Donnan معادلة أوازن كيميائي للأيونات المتشابهة والمختلفة التكافؤ على جانبي

غشاء نصف منفذ semi-permeable membrane عندما يحتوي احد جانبي الغشاء على مادة

غروية لا يمكن انتقالها عبر الغشاء الذي يسمح وبحرية الى حركة الأيونات بين الجانبين وصولاً الى حالة التوازن الكيميائي .

وقد بين (1977) Dixon & Weed إمكانية تطبيق نظام دونان عند توفر الشروط التالية:-

1. عند تساوي تراكيز الايونات بين الجانبين الطورين Phases

2. اختلاف الضغط الازموزي بين الجانبين Osmotic pressure

3. تباين الجهد الكهربائي بين الجانبين Electric potential

عند محاولة تطبيق نظام دونان على معدن طيني مشبع بأيون الصوديوم للتوازن مع محلول كلوريد الصوديوم معلوم التركيز بدأت ايونات الصوديوم بالانتقال عبر الغشاء الوهمي بين وصولا الى حالة التوازن. أي السعي لتساوي الجهد الكيميائي $\text{Chemical potential}$ الطورين لملاح كلوريد الصوديوم على جانبي الغشاء اي ان :-

$$(G_{\text{NaCl}})_c = (G_{\text{NaCl}})_i \quad ((\text{Donnan Equation}))$$

G: Molar free energy الطاقة الحرة المولارية للأنواع القابلة للانتشار

C,L : تمثل الطور السائل والصلب التي تحتوي على الغروي

رابعاً: المعادلات الحركية Kinetic Equations

على الرغم من إمكانية النظر إلى معادلة Gapon(1933) بأنها تتفق مع الأسس العلمية

المعتمدة في معادلات قانون فعل الكتلة وبالأخص في نظام تبادل الأيونات المتشابهة التكافؤ وان أهمية هذه المعادلة وشيوع استعمالها في وصف تفاعلات التبادل الأيوني في الترب تطبيق النظرية الحركية في تفسير السلوك العكسي في تفاعل التبادل الأيوني بين الطور الصلب والطور الصلب .

المعادلة التالية تصف نظام تبادل ايوني (أحادي - تنائي)

$$C_{\text{ads}}^{+} / C_{\text{ads}}^{+2} = K_G [C^{+}] / [C^{+2}]$$

C_{ads}^{+} , C_{ads}^{+2} : الأيونات الأحادية والتنائية المتبادلة (مول/كغم تربة)

$[C^{+}]$ و $[C^{+2}]$: تركيز الأيونات الأحادية والتنائية في المحلول (مول/لتر)

K_G : Gapon constant ثابت كايون

وقد أستعمل مختبر الملوحة الامريكي هذه المعادلة في نظام Ca-Na بالترب باعتبار تركيز

الايونات الذائبة في المحلول بوحدة ملي مكافئ/لتر وايونات المغنسيوم مشابهة الى ايون

الكالسيوم لتكون المعادلة وفق الاتي:-

$$\text{Na}_x / \text{CEC} - \text{Na}_x = K_G \text{Na}^+_i / \sqrt{\text{Ca}^{+2}_i} \quad \text{Gapon equation}$$

وقد أطلق مختبر الملوحة الامريكي $\text{Na}_x / \text{CEC} - \text{Na}_x$ او $(\text{Na}_x / \text{Na}_x + \text{Ca}_x)$ بنسبة الصوديوم

المتبادلة ESR Exchangeable Sodium Ratio

$$\text{ESR} = \text{Na}_i / \sqrt{\text{Ca}_i + \text{Mg}_i} / 2$$

SAR: Sodium Adsorption Ratio

$$\text{ESR} = K_G \text{SAR}$$