الفصل الثالث

الغرويات وكيمياء الأراضي

Colloids and Soil Chemistry

يمكن تقسيم التفاعلات الكيماوية طبقا للحالة الطبيعية التي توجد عليها المواد الداخلة في التفاعل إلى عدة أقسام وهي:

- التفاعل بين صور غازية مثل إتحاد الأيدروجين مع النيتروجين لتكوين الآمونيا.
- التفاعل بين صورة غازية وصورة سائلة مثل إتحاد ثاني أكسيد الكربون مع الماء لتكوين حمض الكربونيك.
- التفاعل بين الصور السائلة مثل إتحاد محلول من الصودا الكاوية مع محلول من حامض الأيدروكلوريك لتكوين كلوريد الصوديوم والماء.

التفاعل بين الصورة السائلة والصورة الصلبة مثل تفاعل الماء مع كلوريد الحديديك لتكون حامض الأيدروكلوريك وأيدروكسيد الحديديك.

تمثل الصورة الصلبة مضافا إليها الصورة السائلة الجزء الأعظم من الأراضي ولذا فإن التفاعلات التي تتم بين هاتين الصورتين هي أكثر التفاعلات الكيماوية الأرضية أهمية، كما أنها تحدد إلى حد كبير الخواص المورفولوجية والكيماوية للأرض.

والتفاعلات الكيماوية التي يشترك فيها الجزء الصلب من الأرض تتم أساسا باشتراك المسطحات الأيونية أو الذرية الخارجية لحبيبات هذا الجزء مع مواد التفاعل الأخرى. وكلما قل حجم الحبيبات الأرضية كلما زاد سطحها الخارجي وبالتالي كلما تعرضت كمية أكبر من أيونات أو ذرات هذه الحبيبات لوسط التفاعل. وفرع الكيمياء الذي يختص بدراسة التفاعلات التي تحدث على سطوح الحبيبات يعرف بكيمياء السطوح surface chemistry أو كيمياء الغرويات Colloidal chemistry نظرا لأن تفاعلات السطوح تكون أوضح ما تكون عندما تقع أحجام الحبيبات في المجال الغروي.

ووحدة السطوح في الكيمياء الغروية هي "كمية السطح التي يملكها اجم من المادة" وهي ما تعرف بالسطح النوعي Specific Surface Area. وبالرجوع إلى الوحدات الأولية للمادة المعدنية الأرضية فإنه يتضح أن السطح النوعي للطين أكبر كثيرا جدا من السطح لنوعي لكل من السلت والرمل، و بالتالي فإن القدرة التفاعلية للأراضي المعدنية تتركز في محتواها من الطين.

الطبيعة العامة للغرويات

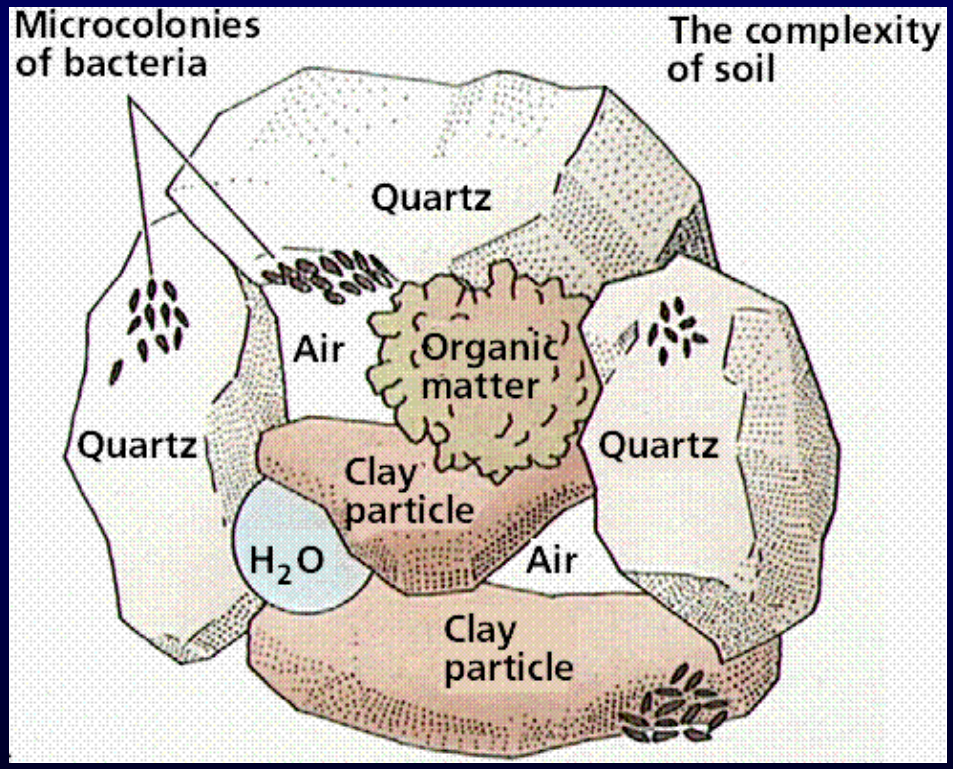
إذا وضعت بعض البللورات الصغيرة من السكر في الماء فإنه يلاحظ بعد فترة وجيزة اختفاء البلورات حيث تتحلل إلى جزيئات تذوب في الماء ويتكون ما يعرف بالمحلول الحقيقي وإذا وضعت بعض بللورات كلوريد الصوديوم في الماء فإنها تتحلل إلى أيونات الكلوريد وأيونات الصوديوم ويتكون محلول كلوريد الصوديوم. وعلى هذا فإن المحاليل الحقيقية عبارة عن مادة توجد على صورة جزيئات أو أيونات منتشرة انتشارا منتظما في مادة أخرى تعرف بالمذيب ويتكون مركب جديد ذو طور واحد يتميز بخواص محددة. وإذا وضعت بعض حبيبات السلت في الماء فإنه يلاحظ أن السلت لا يتفكك إلى مكوناته الأولية كما هو الحال في السكر أو كلوريد الصوديوم بل يتكون نظام مكون من طورين هما السلت والماء ويحتفظ كل طور بخواصه المميزة، ويعرف هذا النظام بالمعلق Suspension ، وهو نظام غير ثابت إذ أن الحبيبات المنتشرة تترسب بعد مضي بعض الوقت ويمكن فصل مكوناته بعد فترة قصيرة بإستعمال الوسائل المناسبة.

الغرويات الأرضية

تقسم الغرويات الأرضية إلى:

غرويات عضوية هي الأحماض الدبالية.

غرويات معدنية هي الأكاسيد السداسية ومعادن الطين.



شكل يوضح مكان وجود الغرويات الأرضية بالتربة

الصفات العامة للغرويات الأرضية:

الأحماض الدبالية: الحبيبة تتكون في معظمها من ميسيل تحمل شحنة كهربائية سالبة ويحيط بها غشاء يحوى على شحنات موجبة مكافئة ، كما أنها غرويات عكسية بمعنى أنه يمكن تحويلها من الحالة الغروية إلى معلق وبالعكس. إلا أن التفاصيل الدقيق المترتبة على هذه الصفات وخصوصا فيما يتعلق بميكانيكية سلوكها الكيماوي في الأراضي ليست معروفة تماما نظرا لعدم معرفة الوحدات البنائية من جهة وارتباطها الوثيق بالغرويات المعدنية من جهة أخرى.

غرويات الأكاسيد السداسية:

وهي تشمل أيدروكسيدات الحديد والألومنيوم أو أكاسيدها المتأدرتة. ويكثر وجود هذه المواد على حالة منفردة في الأفق (A) من أراضي اللاتيريت وأفق (B) من أرض البودزول، وفيما عدا ذلك فقد توجد على شكل أغشية تحيط بالحبيبات الأرضية السليكاتية. وتتكون حبيبات هذه الغرويات من ميسيل يكون الجزء الأعظم من الحبيبة ويحمل شحنة موجبة بينما يوجد الجزء المكمل للحبيبة على صورة غشاء من شحنات سالبة مكافئة. وتتميز غرويات الأكاسيد السداسية بعدم عكسيتها بمعنى أنها لا يمكن أن تتواجد على الحالة الغروية بعد ترسيبها من المحلول.

معادن الطين:

فقط اهتمت الدراسات الأولى بالطبيعة الكيماوية للطين وعرف بأنه المادة المشتقة غالبا من الفلدسبارات والسليكات المشابهة التي لها القدرة على الإتحاد بكميات كبيرة نسبيا من الماء لتكون نظام جيلاتيني يستطيع ربط حبيبات الأرض ببعضها. ولقد اتخذ الحد الأقصى لأقطار حبيبات الطين عند ٠,٠٠٢ ملليمتر (٢ميكرون) في عمليات التحليل الميكانيكي. والأسس التي بني عليها هذا الحد تتعلق باختلاف سلوك الحبيبات الأرضية على جانبي هذا الحد وخصوصا فيما يتعلق بكمية الماء الشعري وإظهار الحركة البراونية والأصل الوراثي للحبيبات. فحبيبات الطين تحتفظ بكمية كبيرة من الماء الشعري وتظهر الحركة البراونية تحت الألتراميكروسكوب كما يندر وجود المعادن الأولية بها.

التمييز بين الطين والطين الغروي

لما كان الحد الأقصى لأقطار حبيبات الطين يقع خارج نطاق المجال الغروي فقد أجريت عدة محاولات للتمييز بين الطين والطين الغروي. وتميل بعض الآراء إلى إعتبار الطين الذي تقل أقطار حبيباته عن ١ميكرون طينا غرويا حيث وجد أن هذه النقطة تمثل نقطة الانكسار أو التحول في المنحنى الذي يربط بين حجم الحبيبات والصفات الطبيعية والكيماوية التي تؤدي إلى وجودها على حالة معلقة أو حالة غروية. ويجب أن نتذكر أن هذا الحد أكبر كثيرا من الحد المعترف به في كيمياء الغرويات وهو ٠,١ ميكرون ، إلا أن هذا التناقض ينتهي إذا علمنا أن لحبيبات الطين نوعين من السطوح، الأول هو السطح الخارجي External surface الذي يمثل سطح الحبيبات كمحصلة لقطرها، والثاني هو السطح الداخلي Internal surface وهو السطح المحصور بين الوحدات البنائية المتراصة التي تكون في مجموعها حبيبة الطين. وعلى ذلك فإن السطح النوعي الكلى لمعادن الطين أكبر كثيرا من السطح النوعي النظري الذي يمكن تقديره حسابيا بمعرفة قطر الحبيبات.

الإدمصاص Adsorption

يمكن تعريف الادمصاص Adsorption بأنه الظاهرة التي يستتبعها أن يكون تركيز مكون من مكونات النظام الغروي محصلة للمسافة ن سطح حبيبات المادة الغروية في النظام.

ويمكن توضيح هذه الظاهرة بإذابة كمية قليلة من صبغة أزرق الميثيلين في الماء حيث يتكون محلول أزرق اللون، فإذا أضيف إلى هذا المحلول اهم من الفحم النباتي النشط مع الرج بعض الوقت فإنه يلاحظ عند ترشيح المعلق أن الراشح عديم اللون، وعند غسيل الفحم النباتي على ورقة الترشيح بكمية قليلة من الكحول فإنه يلاحظ تلون الكحول بعد مروره على الفحم النباتي باللون الأزرق دليلا على انتقال الصبغة إليه. ومن هذه التجربة فإنه يمكن القول أن قوى التجاذب بين جزيئات الصبغة وسطح الفحم النباتي أكبر من قوى التجاذب بين جزيئات الصبغة وجزيئات الماء وأقل من قوى التجاذب بين جزيئات الصبغة وجزيئات الكحول.

التفرقة بين الادمصاص Adsorption والامتصاص Absorption

ففي الادمصاص تتوزع الجزيئات أو الأيونات المدمصة توزيعا متجانسا على السطح بعكس الحال في الإمتصاص الذي لا يحدث فيه هذا التوزيع المتجانس، وبالإضافة إلى ذلك فإن الجزيئات أو الأيونات تتراكم على السطح المدمص أي أن تفاعلها مع الحبيبات سواء كان تفاعلاً طبيعيا أو كيماويا لا يتعدى الطبقة أو الطبقات الأيونية الخارجية للحبيبات بعكس الحال في الامتصاص حيث تخترق الجزيئات أو الايونات المدمصة الطبقات السطحية وتتفاعل طبيعيا أو كيماويا مع مكوناتها بالقدر الذي تتفاعل به مع مكونات الطبقات الداخلية.

نظريات الإدمصاص

تشترك النظريات الثلاثة التي قدمت لتفسير أسباب حدوث الادمصاص وهي النظرية الجهدية Potential theory والنظرية الكيماوية Chemical theory والنظرية الكهربائية Electrical theory في الخط الأساسي التي تنطلق منه وتختلف في التفاصيل التى تلى هذا الخط وينص الخط الأساسي على أن خواص الأنظمة الغروية تتحدد بكمية السطح النوعي للحبيبات، فكلما زاد السطح النوعى كلما زادت أهمية الدور الذى يقوم به في تحديد درجة ثبات النظام الغروي لأنه يحدد قدرته على الدخول في التفاعلات.

النظرية الجهدية Potential theory

تفترض هذه النظرية وجود قوى تجاذبية على سطح الحبيبات الغروية تؤدي إلى نشوء جهد ادمصاصي يمتد من سطح الحبيبات إلى مسافة محدودة خلال النظام. ويعرف جهد الادمصاص بمقدار الشغل اللازم بذله لنقل جزيئ أو أيون معين من نقطة معينة على سطح الادمصاص إلى نقطة أخرى خارج حقل الادمصاص. وطبقا لهذه النظرية فإن الجزيئات أو الأيونات المدمصة تتراكم على شكل عدة طبقات تتزاحم فيها الجزيئات أو الأيونات كلما اقتربت من السطح.

النظرية الكيماوية Chemical theory

تفترض هذه النظرية أن الادمصاص هو تفاعل كيماوي يحدث على سطح الحبيبات الغروية بين أيونات سطح الحبيبة والجزيء أو الأيون المدمص. والمركب الناتج من التفاعل له حاصل إذابة أقل من أي مركب آخر يحتمل تكوينه.

وفي الادمصاص الأيوني تأتي قاعدة Fajan and Paneth التي تنص على أن " تدمص الحبيبات الغروية التي لها بناء بللوري أيونا معينا من الوسط إذا كان هناك إحتمال لأن يكون المركب الناتج من الادمصاص عسير الذوبان أو ضعيف التأين". ولتوضيح صحة هذه القاعدة فإنه يلاحظ أن الحبيبات الغروية ليوديد الفضة تدمص أيونات اليوديد أو الفضة من الوسط لأن المركب الناتج في كل من الحالتين عسير الذوبان، وعلى العكس فإن أيونات البوتاسيوم أو النيترات لا تدمص على أيونات يوديد الفضة لأن حالة الادمصاص الفرضي هي يوديد البوتاسيوم ونيترات الفضة.

النظرية الكهربية Electrical theory

تفترض هذه النظرية أن الحبيبة الغروية عبارة (من الوجهة الكهربائية) عن جسم مستمر وموصل، وعلى ذلك فإذا اقترب منه جسم قطبي يتجاذب معه كهربائيا نتيجة لتفاعل بين الشحنات المضادة على كل من سطح الادمصاص والجزيئ أو الأيون المدمص. وتقسم القوى الكهربية الإدمصاصية إلى نوعين حسب طول المسافة التى تحتفظ فيها بقدرتها التفاعلية:

القوى التي تعمل في مجال قصير وتشمل الروابط الكيماوية والروابط الأيدروجينية.

القوى التي تعمل في مجال طويل وتشمل القوى الإلكتروستاتيكية والجزء القطبي من قوى فانديرفالز.

ومن البديهي تختلف كمية وقوة الإدمصاص وترتيب الجزيئات أو الأيونات المدمصة على السطح بإختلاف طبيعة القوى المسئولة عن الإدمصاص.

أنواع الادمصاص

يمكن أن ينظر إلى عمليات الإدمصاص من عدة وجهات نظر كالآتي:

الإدمصاص الغير قطبي Apolar adsorption: وهو الذي لا يتبعه تغير في الشحنة الكلية لسطح الادمصاص عند انتهاء العملية كما هو الحال في ادمصاص الماء.

تفاعل التبادل Exchange adsorption: التي تتضمن إحلال بعض أيونات الوسط محل بعض الأيونات الموجودة على سطح الحبيبات بحيث يتوفر التكافؤ في التفاعل.

الإدمصاص القطبي Polar adsorption: مثل إدمصاص أحد شقي الكتروليت على سطح الحبيبة الغروية مما ينتج عنه تغير طبيعة أو كمية الشحنات على السطح كما هو الحال عند ادمصاص أيونات اليود على سطح حبيبة من يوديد الفضة. ويصل هذا النوع من الإدمصاص إلى مرحلة الإتزان بسرعة لأن الشحنة التي تتراكم على السطح في المراحل الأولى من الإدمصاص تميل إلى إحداث تنافر الكتروستاتيكي يوقف توالي الإدمصاص بعد فترة قصيرة نسبيا.

الأيونات لا تدمص على السطوح الغروية بقوى متساوية، بل أنها تختلف فيما بينها باختلاف الحجم والتكافؤ. ومن التجارب العديدة على مواد التبادل المفتوحة كالزيوليت فإن الكاتيونات الشائعة توضع بالترتيب التالي طبقا لقوة ادمصاصها: الأيدروجين > الباريوم > الاسترنشيوم > الكالسيوم > المغنسيوم > الربيديوم > البوتاسيوم > الصوديوم > الليثيوم، أما الأنيونات فإنها تأخذ الترتيب التالي: الأيدروكسيل > الثيوسيانات > اليوديد > البروميد > الكلوريد > الكبريتات.

الخواص الكهربائية للغرويات

الأنظمة الغروية متعادلة كهربائيا حيث أن كل شحنة موجودة على الميسيل تقابلها شحنة مضادة تحملها الأيونات المقابلة Counter ions، أي ان الأنظمة الغروية تشابه محاليل الإلكتروليتات التي تحمل أيوناتها شحنات كهربائية متكافئة وموزعة بالتساوي على الكاتيونات والأنيونات. وقد تكون حبيبات الميسيل سالبة التكهرب أو موجبة التكهرب، إلا أنه كقاعدة عامة فإن جميع الحبيبات في نفس الوسط تحمل نفس النوع من الشحنة. وإذا كانت الميسيل تحمل شحنة موجبة كما هو الحال في غرويات الأكاسيد السداسية فإن الأيونات المقابلة تحمل شحنة سالبة، أما إذا كانت الميسيل تحمل شحنة سالبة كما هو الحال في معادن الطين فإن الأيونات المقابلة تحمل شحنة موجبة. وعليه فإنه يتكون ما يعرف بالطبقة الكهربية المزدوجة.

الطبقة الكهربائية المزدوجة Electric Double Layers

ينتج عن التجاذب الإلكتروستاتيكي بين الشحنات المضادة إحاطة حبيبات الميسيل بغشاء من الأيونات المقابلة التي تترتب بحيث يتكون في النهاية ما يطلق عليه الطبقة الكهربائية المزدوجة Electric double layers التي تتكون من طبقتين من الشحنات هما:

الشحنة الداخلية لحبيبات الميسيل ، وهي ثابتة الكمية ثابتة الموقع.

الشحنة الخارجية فهي تتبع الأيونات المقابلة وهي ثابتة الكمية إلا أنها غير ثابتة الموقع حيث يتحدد بنوع الأيون، فكلما قل حجم الكاتيون كلما اقترب من سطح الحبيبة وبالتالي كلما قل سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة والعكس بالعكس.

والطريقة المعتادة لتعيين نوع الشحنة الكهربائية التي تحملها الميسيل هي ملاحظة حركتها في حقل كهربائي. فإذا وضع قطبين يتصلان بدائرة كهربائية ذات جهد مناسب في محلول غروي من أيدروكسيد الحديد مثلا فإنه يمكن الإستعانة بالألتراميكروسكوب لمشاهدة تحرك حبيبات الميسيل تجاه القطب السالب، أما في المحلول الغروي لمعادن الطين فإن الميسيل تتحرك تجاه القطب الموجب . ويطلق على تحرك الحبيبات الغروية في الحقل الكهربائي ظاهرة الإلكتروفوريسيس Electrophoresis. ولقد أدت دراسة هذه الحركة إلى فهم طبيعة الطبقة الكهربائية المزدوجة تفهما كاملا.

ترسيب الغرويات

تتحرك الحبيبات في المحاليل الغروية حركة دائمة، ولذا فمن المتوقع أن تقودها هذه الحركة إلى التصادم مع بعضها مهيأة الفرصة لتكوين حبيبات أكبر يتعدى حجمها الحد الأقصى للحالة الغروية مما يسبب ترسيبها وينفصل المحلول الغروي إلى مكوناته ولكن هذا لا يحدث نظرا للأتي:

إحاطة الحبيبات الغروية بأغشية أيونية متشابهة الشحنات تسبب تنافرها.

حبيبات الغرويات تكون محاطة بغشاء من جزيئات وسط الانتشار تعمل كوسائد تحول التصادم المحتمل بين الحبيبات إلى تصادم مرن لا يستتبعه تجمع الحبيبات.

غير أن تقليل الشحنات على سطح الحبيبات الغروية بحيث ينعدم وجود فرق للجهد في الطبقة الكهربائية المزدوجة يسبب انعدام قوى التنافر عند اصطدام الحبيبات وبالتالي تجمعها ثم ترسيبها.

وتؤدي إضافة الإلكتروليتات بكميات مناسبة إلى تجميع الغرويات وترسيبها. وقد وجد أن كفاءة هذا التجمع في المحلول الغروي الواحد تتناسب تناسبا طرديا مع تركيز الإلكتروليت وقوة إدمصاص أحد أيوناته على سطح الحبيبات. وتختلف الغرويات عن بعضها البعض في الاستجابة لإضافة كميات ثابتة من الأملاح الإلكتروليتية، وعموما فإن الغرويات الغير محبة أكثر حساسية لإضافة الإلكتروليتات من الغرويات المحبة.

أسئلة على الفصل الثالث

١) كيف يمكن تقسيم التفاعلات الكيماوية طبقا للحالة الطبيعية التي توجد عليها المواد الداخلة في التفاعل؟
٢) كلما قل حجم الحبيبات الأرضية كلما زاد سطحها الخارجي. وضح صحة هذه العبارة مع التعليل؟
٣) عرف بالسطح النوعي Specific Surface Area وما علاقة السطح النوعي بحجم حبيبات التربة؟
٤) كيف تميز النظام الغروي عن المواد المكونة للمحاليل والمواد المكونة للمعلقات؟
٥) كيف تميز الطين الغروي عن الطين وما هي أنواع السطوح المميزة لمعادن الطين ؟
٦) عرف الإدمصاص Adsorption مع ذكر مثال يوضح هذه الظاهرة؟
٧) ما الفرق بين كل من الإدمصاص Adsorption والإمتصاص Absorption؟
٨) وضح بالشرح النظريات التي قدمت لتفسير أسباب حدوث الإدمصاص؟
٩) ما هي أنواع الإدمصاص؟
١٠) أذكر ما تعرفه عن الخواص الكهربية للغرويات و الطبقة الكهربية المزدوجة؟
١١) ما هي العوامل التي تؤدي على ترسيب الغروي؟