الفصل السابع

التداخل بين محلول التربة وسطح الطور الصلب

Solid phase surface soil solution interaction

من المعرف أن التربة عبارة عن مجموعة من المكونات هي: الطور الصلب الذي يمثل حوالي ٥٠٪ (و يشمل مواد معدنية وأخري عضوية) و الطور السائل والطور الغازي والتي تمثلان معا ٥٠٪. والتداخل بين هذه المكونات قوي. وقد يكون التداخل بين الطورين الصلب والسائل ظاهرة شائعة. كما أن السطح الفاصل بين الطور الصلب والطور السائل يمتلك خواص معينة نظرا لوجود حقل كهربائي في طبقة السائل القريبة من السطوح الصلبة.

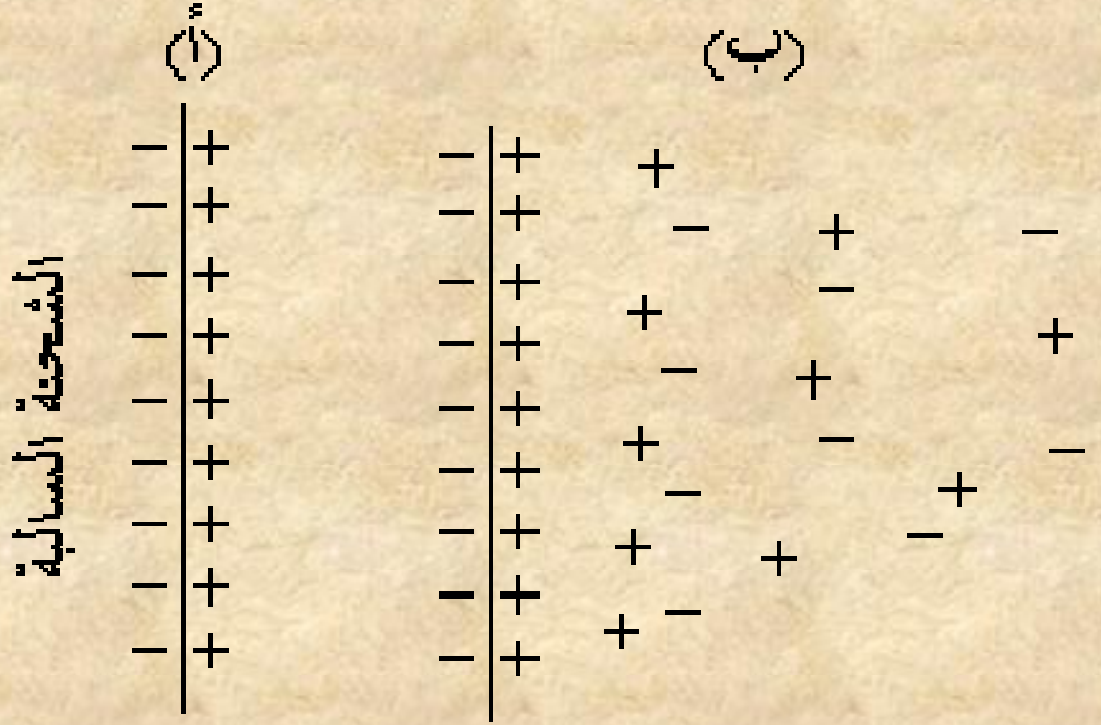
الحقل الكهربائي هو نتيجة وجود الشحنات الكهربائية على أسطح غرويات التربة والأيونات المضادة المنجذبة إلى تلك الغرويات لمعادلة الشحنة. لهذا فإن دراسة طبيعة التداخل ستساهم في فهم المشاكل المعقدة المرتبطة بعلاقة التربة مع النبات. حيث أن النبات وامتصاصه للمغذيات يتأثر بشكل أو بآخر بتركيب محلول التربة الذي هو بدوره مرتبط بطبيعة السطح الفاصل بين الطورين الصلب والسائل وكثافة الحقل الكهربائي القريبة من السطوح الصلبة.وقد أوضحنا في الفصول السابقة مصادر الشحنة على أسطح الغرويات و بشكل عام فإن الشحنة السالبة في التربة تنقسم إلى قسمين رئيسيين الأولى تسمى الشحنة الدائمة Permanent Charge والأخرى تسمى بالشحنة المعتمدة على pH التربة Soil-pH Dependent Charge.

وتنشأ الشحنة الدائمة نتيجة عملية الإحلال المتماثل في معادن الطين وتكون موزعة توزيع منتظم. أما الشحنة المتوقفة على درجة تفاعل التربة فهي متغيرة وتنشأ نتيجة لتأين مجموعة الـ OH المرتبطة بالسيليكون وذلك إذا حدث كسر في تتراهيدرا السليكا أو تنشأ نتيجة لتأين المجاميع الكربوكسيلية والفينولية الداخلة في تركيب المادة العضوية.

الصفات الخاصة بسطح الانفصال بين الطور الصلب والطور السائل

لما كان النظام المكون من غرويات التربة ذو سطح مشحون بشحنات كهربائية فإن طبقة السائل المحيطة به تحتوي على كمية متكافئة من الأيونات المضادة بالشحنة. ويطلق على الأيونات التي لها شحنة مخالفة لشحنة سطح الغروي اسم الأيونات المضادة. والنظام المكون من غرويات لها سطح عليه شحنات كهربائية والمحاطة بطبقات من السائل لها شحنة مخالفة لشحنة السطح يسمى بالطبقة الكهربائية المزدوجة Electric Double Layer.

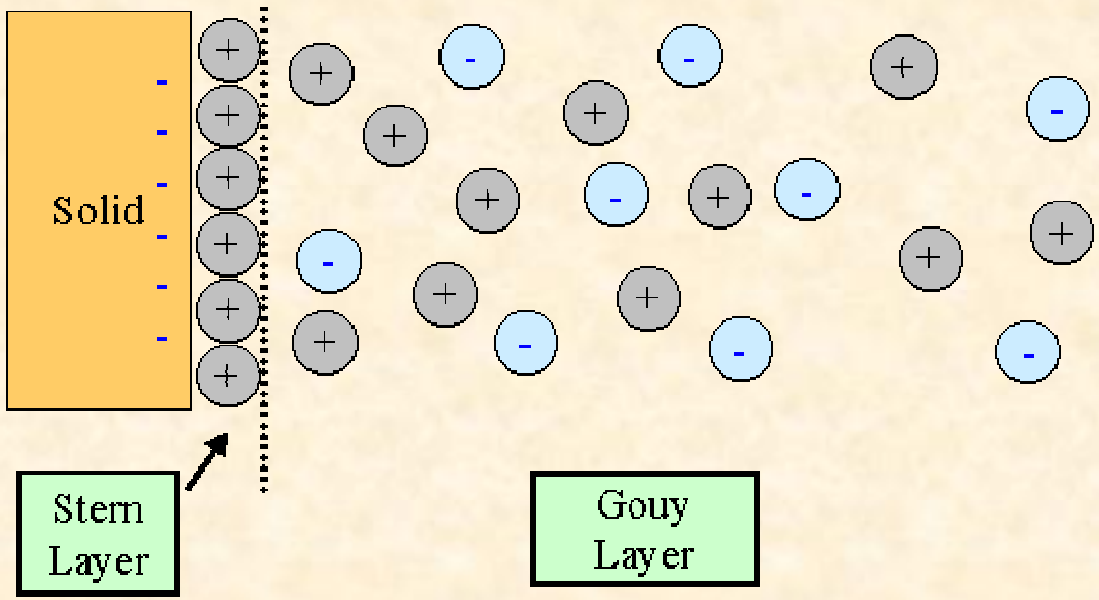
وتمتاز الأيونات المضادة ليس فقط بانجذابها إلى السطح (كما بالشكل التالي) بل بمقدرتها على الحركة بحرية خلال الطور السائل تحت تأثير الطاقة الحركية أو الحرارية. هذا يعني أن الأيونات المضادة تسير في اتجاهين هما:
انجذابها إلى السطح بواسطة المجال الكهربائي (حالة الانجذاب).



شكل : يوضح (أ) حالة الإنجذاب للأيونات المضادة (ب) حالة الإنتشار للأيونات المضادة

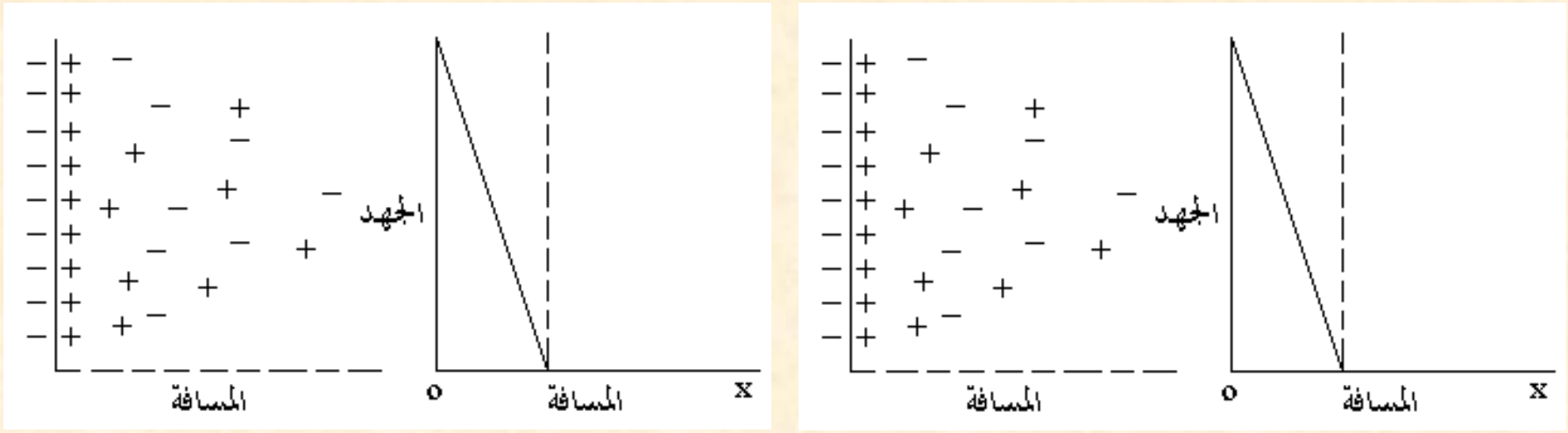
إذن لا بد أن تكون هنالك حالة توازن بين الإتجاهين تحددها طبيعة الشحنة السالبة المنتشرة على السطح وخصائص الطور السائل وتجدر الإشارة هنا إلي أن مدى الطبقة الكهربية المزدوجة محدود. وأنه لا يشتمل فقط على الأيونات المضادة بل على تجمع من الأيونات المصاحبة كما هو موضح بالشكل التالي.

Double Layer



عموما فإن الطبقة الكهربائية المزدوجة تتكون من شحنات سالبة (شحنات الحبيبة الغروية) وكمية متكافئة من الأيونات المضادة المتجمعة على سطح الحبيبة وتكون هذه الأيونات محاطة بجزيئات الماء وعلى ذلك يمكن اعتبارها مكونة لمحلول يسمى غالبا بالمحلول الداخلي Inner Solution وذلك للتمييز بينه وبين المحلول الخارجي المحتوي على الإليكتروليتات الحرة والمسمى Outer Solution.

وفى سنه ١٨٧٩ قدم هيلمولتز Helmholtz تصورا لهذه الطبقة على أنها مكونه من طبقه داخليه سالبه الشحنة وأخرى خارجية موجبه الشحنة تقريبا موازية لها وموزعه في شبه خط مستقيم وذلك كما في الشكل التالي وعليه فن الجهد الكهربائي ψ سينخفض كلما اتجهنا بعيدا عن سطح الحبيبة ويحدث له انخفاض مفاجئ كما هو مبين بنفس الشكل.



شكل: يوضح تصور Helmholtz للطبقة الكهربائية المزدوجة

كما أن العالم جوي Gouy قد قدم نظرية أخرى سنة ١٩١٠ وكذلك العالم Chapman قدم نظريته الخاصة سنة ١٩١٣ وكلا النظريتين متشابهتان. وفيهما يكون تركيز الكاتيونات حول سطح الحبيبة مرتفع جدا ثم ينخفض جدا في المحلول البعيد عن السطح وبالتالي فإنها تميل إلى الإنتشار Diffusion بعيدا عن السطح نتيجة لهذا الفرق في التركيز. كذلك فإن هذه الطبقة المنتشرة ليست فقط عبارة عن زيادة من الشحنات الموجبة في المجال القريب بل في الوقت نفسه هنالك نقص في الشحنات السالبة في المجال القريب من السطح وذلك نظرا لتشابه الشحنة السالبة مع شحنة الحبيبة. ويتناقص الجهد الكهربائي تناقصا أسيا exponentially بزيادة المسافة عن سطح الحبيبة. وأن القوى العاملة بين الأيونات والسطح هي قوى إلكتروستاتيكية فقط أي قوى كولومب Coulombic forces.

ولابد من الإشارة أن إفتراضات نظرية Gouy-Chapman التي تأكد الآتي:

أن سطح الغروي مستوي Planar وممتد إلى ما لا نهاية بمعنى أن لا تأثير للحواف والأركان.

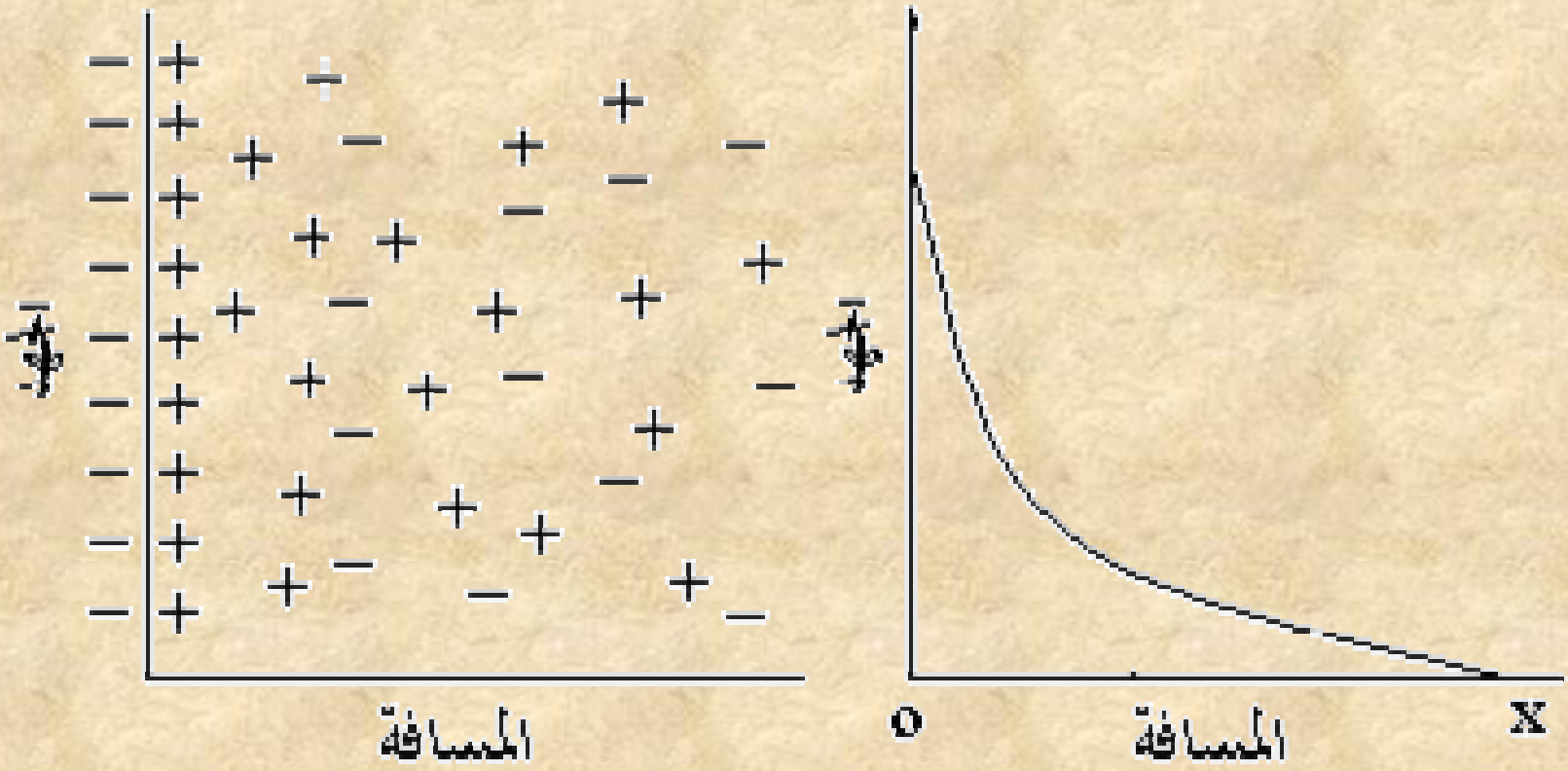
تتوزع الشحنة الداخلية الإلكتروستاتيكية توزيع منتظم ومستمر.

أن الغروي منغمس في محلول متجانس في ثابت العزل الكهربائي. أي أن قيمة ثابت العزل الكهربائي لا تتأثر بعيدا عن السطح.

الايونات المصاحبة والأيونات المضادة تعامل على أنها نقط من الشحنات.

أن تركيز الأيونات في الطبقة الكهربائية المزدوجة يتبع معادلة Boltzman بينما توزيع الجهد الكهربائي في الطبقة يتبع معادلة Polsson-Boltzman.

ويمكن تشبيه توزيع الشحنة الكهربائية وكذلك توزيع الجهد طبقا لنظرية Gouy في الشكل التالي:



شكل : يوضح توزيع الشحنة والجهد تبعا لنظرية Gouy.

العوامل التي يتوقف عليها
سمك الطبقة المنتشرة (الطبقة الحارجية)
من الطبقة الكهربائية المزدوجة

تركيز محلول الاتزان (المحلول الخارجي)

حيث يقل سمك هذه الطبق بازدياد تركيز محلول الاتزان، بمعنى أن الطبقة الكهربائية المزدوجة تكون منضغطة وسمكها أقل في التركيز المرتفع من التركيز المنخفض. أي أن الجهد السطحي Surface potential يقل مع زيادة تركيز الإليكتروليت. أما تأثير تركيز الإليكتروليت على شحنة السطح وجهد السطح فإنه يتوقف على نوع الطبقة الكهربائية المزدوجة. فإن كان تركيز الإليكتروليت يحتوي على أيونات محددة فإن الجهد السطحي لا يتأثر بغير الأيونات المحددة للجهد ويبقى ثابتا طالما أن فعالية الأيون المحدد للجهد ثابت بينما تزداد الشحنة السطحية عند زيادة فعالية هذا الأيون. وتبقى الشحنة السطحية ثابتة أي لا تتأثر بزيادة التركيز عندما يكون مصدر الشحنة هو الإحلال المتماثل.

تكافؤ الأيون المضاد

يتأثر سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة (الطبقة الخارجية) بتكافؤ الأيون المضاد. حيث أن زيادة التكافؤ تؤدي إلى تقليل سمك الطبقة الخارجية. ويرجع تفسير ذلك إلى أن زيادة شحنة الأيون المضاد يؤدي إلى إنجذاب أقوى وبذلك يقل سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة. ويبين الجدول التالي سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة عند تركيزات مختلفة من أيونات مختلفة التكافؤ.

سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة (بالأنجستروم)التركيز (مول/لتر)أيون أحادية التكافؤأيونات ثنائية التكافؤ
٠,٠١١٠٠٠٥٠٠١١٠٠٥٠١٠٠١٠٥

سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة (بالأنجستروم)		
التركيز (مول/لتر)	أيون أحادية التكافؤ	أيونات ثنائية التكافؤ
٠.٠١	١٠٠٠	٥٠٠
١	١٠٠	٥٠
١٠٠	١٠	٥

ثابت العزل الكهربائي Dielectric constant

يعرف ثابت العزل الكهربائي بأنه مقياس لمدى انفصال الشحنة في جزء المادة وخاصة المواد القطبية Polar substances **والعلاقة بين ثابت العزل الكهربائي وسمك الطبقة الكهربائية المزدوجة طردية أي يزداد السمك بازدياد هذا الثابت وينخفض بانخفاضه.**

بعض التطبيقات العملية لنظرية الطبقة الكهربائية المزدوجة

التداخل بين حبيبات التربة (التجميع Flocculation والتشتت Dispersion) غالبا ما تكون حبيبات غرويات التربة في الظروف الإعتيادية في حالة تجمع على هيئة حبيبات مركبة Aggregates كبيرة الحجم وأن هذه الحبيبات المركبة تترسب إلى قاع الإناء الموجودة به. كذلك يكون حجم الفراغات أو المسام الموجودة بين هذه الحبيبات المركبة أكبر من حجمها عندما كانت حبيبات منفصلة عن بعضها. ولهذه الظاهرة أهمية علمية كبرى في الأراضي الزراعية. إذ أن تكوين مثل هذه الحبيبات المركبة مع كبر حجم المسام بينها يؤدي بالتالي إلى سهولة حركة الماء والهواء والجذور بالتربة أي أنه يحسن من نفاذية التربة Permeability.

وتشتمل قوى التجمع على قوى ذات طبيعة إليكتروستاتيكية ترتبط بها الشحنات السالبة الموجودة على حبيبة الغروي والشحنات الموجبة على سطح حبيبة أخرى. وكذلك على قوى (فانديرفالس) التي تعمل بين ذرات وجزيئات المواد المختلفة. ولما كانت الحبيبات الغروية تحتوي كل منها على ملايين الذرات فإن فرصة عمل قوى فانديرفالس لها تأثير كبير نسبيا كما أنها تمتد إلى مسافات غير قصيرة. وأن هذه القوة لا تتأثر بتركيز الأملاح الموجودة في النظام.

وبناء على ما تقدم فإنه كلما قل سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة كلما أمكن للحبيبات أن تقترب من بعضها أكثر ومن ثم أمكن حدوث التجمع. ولتسهيل عملية التجمع لا بد من استخدام جميع العوامل التي تؤدي إلى خفض امتداد وشدة قوة التنافر بين الحبيبات والتي سبق أن أشرنا إليها:

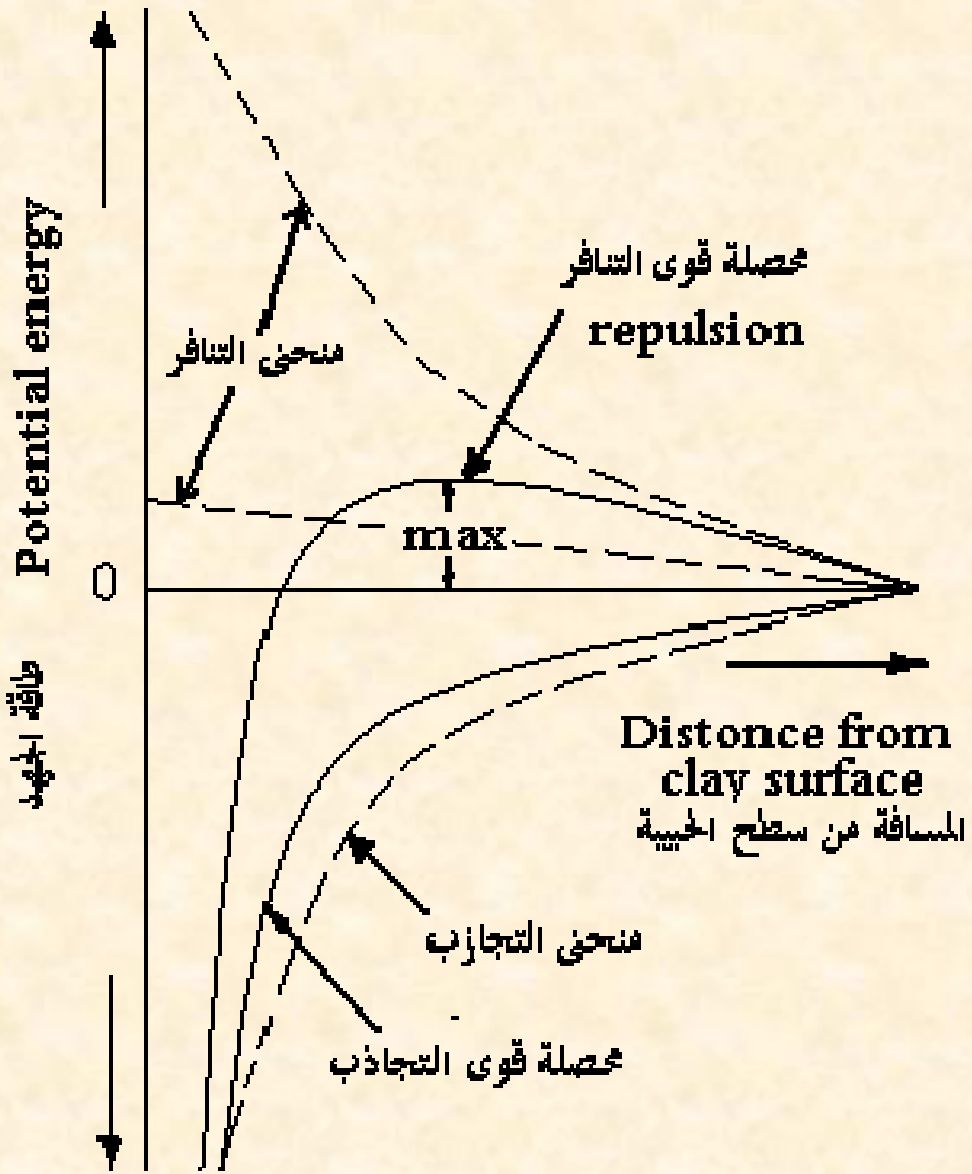
زيادة تركيز الأملاح: الذي يخفض بشدة امتداد حقل التنافر.

زيادة التكافؤ للأيون المضاد: يؤدي إلى زيادة فرصة التجمع فلذا إضافة الجبس كملح يحتوي على أيون الكالسيوم الثنائي إلى الأراضي الصودية الحاوية على كمية عالية من أيون الصوديوم يساهم في تجمع حبيبات الطين في حبيبة مركبة وتتحسن نفاذية التربة وبذلك تستعمل كمادة محسنة لغرض استصلاح الأراضي الصودية.

ومن مميزات تجمع معلقات الطين أن الحبيبات المتجمعة يمكن أن تتفرق مرة أخرى إذا أزيلت الأملاح التي أدت إلى التجمع أي أن العملية عكسية. ويقاس التجمع للمعلقات بكمية الملح اللازمة لجعل كل أو جزء من المعلق رائقا بعد زمن معين. وكلما زاد التركيز كانت المدة اللازمة للتجمع أقل. كما أن صفات الحبيبات المتجمعة يتوقف على الملح المستخدم وعندما يكون الملح المستخدم مرتفع التكافؤ والتركيز ينتج عن ذلك حبيبات متجمعة هشة وذات كثافة منخفضة لاحتوائها على فراغات كثيرة نظرا لحدوث التجمع بطريق سريعة بينما إذا كان الملح المستخدم تكافؤه منخفض والتركيز المستخدم غير مرتفع نسبيا تكون الحبيبة المتجمعة ذات كثافة عالية عند الجفاف وصلبة والسبب في ذلك هو إمكان حدوث الترتيب الهندسي المؤدي إلى وجود التصاق سطحي كبير بين الحبيبات نتيجة وجود حقل تنافر كهربائي مختلف ذو شدة غير قليلة تساعد على ترتيب الحبيبات بطريقة مقابلة لبعضها.

التوازن بين قوى التجاذب والتنافر بين الحبيبات الغروية للتربة

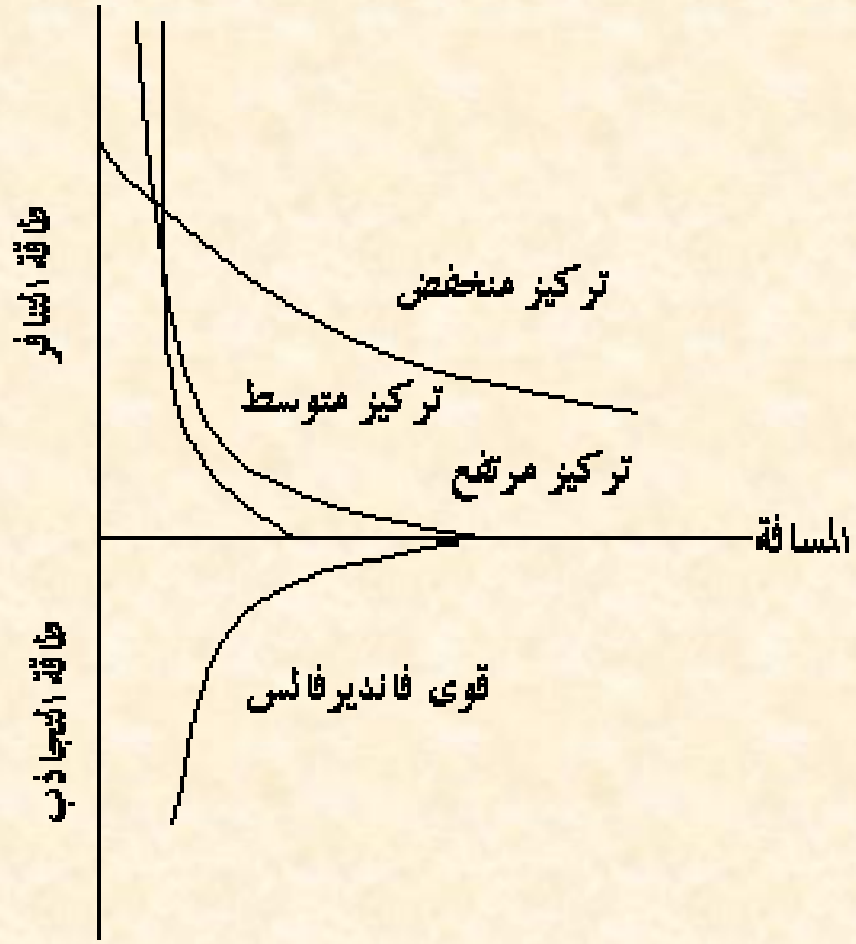
عند تحضير معلق من الطين في الماء فإن الحبيبات ستكون منتشرة في الماء. وعندما تقترب حبيبتان من بعضهما نتيجة الحركة البراونية في المعلق يمكن أن يحدث تداخل بين الطبقات المزدوجة. وهذا قد يؤدي إلى توزيع جديد للأيونات في النظام وأيضا إلى زيادة الطاقة الحرة أي أن هنالك شغلا لا بد من بذله لنقل الحبيبة من مسافة بعيدة جدا إلى نقطة قريبة من حبيبة أخرى وهذا الشغل هو ما يعرف باسم جهد التنافر Repulsion Potential عند كل نقطة وهي كمية يمكن حسابها فعند رسمها نحصل على منحنى يعرف باسم منحنى الجهد Potential Curve الذي سيوضح بأن جهد التنافر يتناقص لوغاريتميا تقريبا مع ازدياد المسافة كما هو موضح بالشكل التالي:



شكل: (أ) يبين جهد التنافر ومحصلة قوى التجاذب والتنافر (Greenland and Hayer 1978)

ويمكن من خلال الشكل حساب محصلة قوى التجاذب Net attraction force والتنافر Net repulsion force جبريا عند أي نقطة (مسافة) على اعتبار أن قوى التجاذب موجبة والتنافر سالبة. فإذا سادت قوة التنافر على جزء من المسافة بين الحبيبات نتيجة لزيادة قوة التجاذب يعني هذا وجود تجاذب دائم على جميع المسافات إلا على مسافات صغيرة جدا. وعند اقتراب الحبيبات يمكن أن ترتبط مع بعضها ويعرف هذا باسم التجمع السريع rapid flocculation. والوصول إلى أقصى حالة تنافر maximum repulsion يؤدي إلى الوصول إلى حالة تفرق ثابتة بين الحبيبات Stable dispersion.

و لتفسير تأثير تركيز المحاليل الإلكتروليتية على عملية التجمع. كما يوضحها الشكل التالي:



شكل: يبين تأثير التركيز على قوى التجاذب والتنافر

ويبين الشكل أن زيادة التركيز تؤدي إلى تقليل مدى أو مسافة التنافر للحبيبات. أي أن وجود تركيز مرتفع من الإليكتروليت يؤدى إلى وجود تجاذب دائم على جميع المسافات إلا على مسافات صغيرة جدا. أو قد لا يكون لتلك المسافات أي وجود أحيانا. إذن عند اقتراب الحبيبات يمكن أن ترتبط مع بعضها تحت نطاق التجمع السريع.

أما إذا سادت قوى التنافر على جزء من المسافة بين الحبيبات كما هو الحال في وجود تركيز منخفض أو متوسط من الإلكتروليت فإن معدل التجمع يقل نتيجة حدوث التنافر ويعرف هذا باسم التجمع البطيء.

ظاهرة الانتفاخ Swelling ونظرية الطبقة الكهربائية المزدوجة

عند محاولة الترطيب التدريجي لعينة تربة غنية بمعدن المونتموريلونيت وصولاً إلى حالة التوازن مع بخار الماء فإن الطين يبدأ بالتمدد نتيجة لقابلية المعدن على السماح لطبقات من جزيئات الماء للدخول بين طبقات المعدن. وقد يؤدي هذا الأمر إلى زيادة حجم الطين في هذه المرحلة زيادة قد تصل إلى أضعاف الحجم الأصلي عند الجفاف. كما لوحظ أن تشبع معدن المونتموريلونيت بالكالسيوم أو المغنسيوم يصاحبه إحاطة لهذه الأيونات بجزيئات الماء التي تؤدي إلى زيادة في البعد البللوري من ١٠أنجستروم إلى ١٥أنجستروم.

أما أيون الصوديوم والبوتاسيوم فإن سلوكهما سيكون مشابها للكالسيوم و المغنسيوم تحت ظروف رطوبة منخفضة. ولكن قد لا يسلك البوتاسيوم هذا السلوك عند ظروف الرطوبة العالية. وإن زيادة الرطوبة قد تؤدي إلى زيادة تمدد المعدن عند التشبع بالصوديوم إلى أكثر من ١٥أنجستروم أي قد يصل البعد البلوري إلى ١٩أنجستروم أو أكثر. والسبب في التمدد والإنتفاخ يرجع إلى طاقة تأدرت المعدن.

الإدمصاص السالب Negative adsorption

لقد أوضحنا أن سطح غرويات التربة غالبا ما يكون مشحونا بشحنة سالبة تعمل على طرد الأيونات السالبة بينما تحاول هذه الشحنة على جذب الأيونات المضادة. أي أن تركيز الأيونات المضادة يزداد كلما اقتربنا من السطح ويقل كلما ابتعدنا عنه في حين تسلك الأيونات السالبة عكس ذلك

وظاهرة تجمع الأيونات السالبة في طبقة الانتشار للطبقة الكهربائية المزدوجة يطلق عليها اسم الإدمصاص السالب. وقد لوحظ أنه إذا شبع طين بأيونات مختلفة في توازن مع أيوناتها السالبة أو أملاحها على هيئة كلوريد فإنه يلاحظ أن الإدمصاص السالب يتناقص تبعا للتسلسل $Na>K>Ca>Ba$. كذلك لو أن عينة من طين المونتموريلونيت قد شبعت بأيون الصوديوم مثلا وفي حالة توازن مع أملاح صوديوم مختلفة فإنه يلاحظ أن $Cl^-=NO_3^-<SO_4=<Fe(CN)_6^{-4}$ أي أن الإدمصاص السالب متساوي في حالتي كلوريد الصوديوم ونترات الصوديوم إلا أنه أقل من الإدمصاص السالب في حالة كبريتات الصوديوم.

ويتأثر الإدمصاص السالب بنوع الطين وكذلك كميته وبالسعة التبادلية. حيث يقل الإدمصاص السالب بإزدياد تركيز الأملاح وبارتفاع رقم الـ pH ولكن بزيادة السعة التبادلية فإن الإدمصاص السالب يزداد. وتؤثر مساحة السطح النوعي للطين على الإدمصاص السالب الذي يزداد بزيادتها.

أسئلة على الفصل السابع

١. وضح أهمية دراسة طبيعة التداخل بين محلول التربة وسطح الطور الصلب بها؟
٢. عرف الطبقة الكهربية المزدوجة Electric Double Layer؟
٣. ما هي أنواع الحركة التي تتميز بها الأيونات المضادة حول السطح الغروي؟
٤. وضح رؤية هيلمولتز Helmoholtz في تفسير ظاهرة الطبقة الكهربية المزدوجة؟
٥. ما هي رؤية جوي Gouy لتفسير ظاهرة الطبقة الكهربية المزدوجة؟
٦. ما هي العوامل التي يتوقف عليها سمك الطبقة الخارجية (المنتشرة) من الطبقة الكهربية المزدوجة؟
٧. وضح العلاقة بين تكافؤ الأيون المضاد وسمك الطبقة الكهربية المزدوجة؟
٨. وضح كيف تتم عملية التجمع Flocculation و التشتت Dispersion لحبيبات الغروي بالتربة في ضوء نظرية الطبقة الكهربية المزدوجة؟
٩. إشرح تفصيليا حالة التوازن بين قوي التجاذب والتنافر بين حبيبات الغروي بالتربة؟
١٠. وضح العلاقة بين ظاهرة الإنتفاخ Swelling للغروي في ضوء نظرية الطبقة الكهربائية المزدوجة؟