التبادل الكاتيوني Cation Exchange

يتم التبادل الايوني على سطوح المواد الحاملة لشحنة كهربائية بحيث ان الاجسام ذات الشحنة تجتذب الى سطحها ايونات ذات شحنة مخالفه لشحنتها ومكافئه لها تماما وتسمى هذه الايونات بالايونات المتبادلة exchange ions .

بمعنى ان الجسم السالب الشحنه يجذب الى سطحه كاتيون (ايونات موجبة) بالقدر الذي يعادل شحنته السالبة ، وان الجسم الذي يحمل شحنة موجبة يجذب الى سطحه انيونات (ايونات سالبة) تعادل شحنته الموجبة. وكما يلي

$$\left.\right] \quad + \quad NH_4Cl \longrightarrow \left.\right] \quad + \quad 2MgCl_2$$

ويمكن تمثيل تفاعل التبادل الايوني ايضا بالمخطط التالي

$$Soil\text{-}A \; + B^{+} \leftrightarrows \; Soil\text{-}B + A^{+}$$

حيث ان السهم يشير الى ان التفاعل هو من نوع التفاعلات العكسية ويخضع الى حالة الاتزان Equilibrium وحسب الظروف المحيطة بالتفاعل. تتميز الاجزاء الغروية في الطين او المادة العضوية بانها تمتلك اسطحا عالية المساحه السطحية بالنسبة الى وحدة الكتلة وان اسطحها نشطة من الناحية الكيميائية. وكذلك فان معظمها يحمل شحنة كهربائية هذه الشحنة قد تكون شحنة دائمية permanent charge او شحنة كهربائية تتوقف على رقم الـ pH وتدعى pH dependent charge .الاولى تنشأ نتيجة لعملية الاحلال المتماثل في المعادن وتكون عادةا موزعه توزيعا منتظما. اما الشحنة المتوقفة على رقم الـ pH فهي غير ثابته متغيره الصفة وتنشأ نتيجة لتاين مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بالسيليكون ويمكن ملاحظتها ايضا في الحواف او الاركان التي يحدث عندها الانفصام او الكسر. اما المادة العضوية والتي تنشأ الشحنة عليها تكون نتيجة لتاين مجموعة الكاربوكسيل والهيدروكسيل او الهيدروكسيل الفينولية وهذه ايضا شحنة من النوع المتغير مع درجة الحموضة. تحمل تفاعلات التبادل اللايوني اهمية كبيرة جدا في تحديد الصفات الكيميائية والفيزيائيه للتربة من جهه وفي تغذية النبات من جهة اخرى.

السعة التبادلية الكاتيونية Cation exchange capacity

سميت بالكاتيونات المتبادله وذلك لانه بالامكان استبدالها بكتيونات اخرى وحسب اسس التبادل الكاتيوني. ويطلق على مجموعة الكاتيونات المنبادلة في وحدة وزنية معينة من التربة او المعدن بسعة التبادل الكاتيوني او السعة التبادلية الكاتيونية Cation Exchange Capacity ويرمز

لها (CEC) والوحدة المستخدمة للتعبير عنها هي مليمكافئ \ 100 غم تربه. وتعتبر السعة التبادلية الكاتيونية قيمة وصفية مهمة للتربة حيث تعتبر دالة لعدد من الخواص والظروف المختلفة لها. وتعكس هذه الصفة مدى قابلية التربة على الاحتفاظ بالعناصر الغذائية ومدى تجهيزها للنبات اي بعبارة اخرى تعكس لنا الاحتياطي الغذائي للنبات في التربة وتختلف الترب من ناحية قيمة السعة التبادلية الكاتيونية وبشكل عام تتراوح من 10– 180مليمكافئ\100غرام تربة. تعتمد قيمة السعة التبادلية الكاتيونية على عدد من العوامل من أهمها ما يلي:

1– نسجة التربة Soil texture

لقد سبق ان اشرنا ان غرويات التربة التي تتصف باقطار اقل من 2 مايكرون تعتبر هي المسؤلة عن امتزاز الكاتيونات وتشارك بشكل فعال في تفاعلات التبادل الكاتيوني الجارية في التربة. ولما كانت مفصولات الطين وجزء من مفصولات الغرين تقع ضمن هذا الحد لذلك نتوقع ان قيمة السعة التبادلية الكاتيونية تعتمد على النسبة المئوية لهذة المفصولات بعبارة اخرى ان هذه القيمة تعتمد على التحليل الحجمي لدقائق التربة. وبشكل عام يمكن القول انه كلما زادت نسبة الطين في التربة كلما زادت قيمة السعة التبادلية الكاتيونية لها.

2– نوع الغرويات المعدنية Type of mineral colloids

ان دور الطين في تحديد قيمة السعة التبادلية الكاتيونية يرتبط بنوع المعدن الطيني حيث تختلف هذه المعادن في قيمة السعة التبادلية الكاتيونية وحسب الجدول التالي:

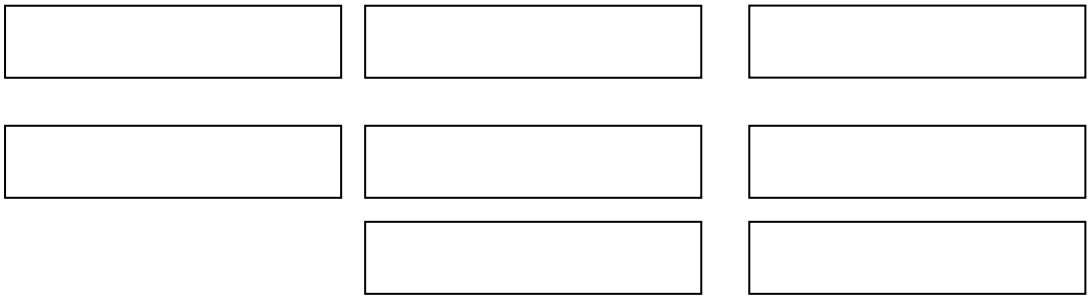
المعدن Mineral	السعة التبادلية الكاتيونية مليمكافئ\100غم تربة
الكاؤلينايت	3- 15
الالايت	10-30
المونتمورلينايت	50-180

ويعزى سبب الاختلاف في قيمة CEC لهذة المعادن الى اختلاف المساحة السطحية لها وطبيعة توزيع الشحنة الكهربائية على سطوح هذة المعادن. والجدول التالي يبين المساحة السطحية لهذة المعادن.

المعدنMineral	المسحة السطحية م ^{2} \غرام
الكاؤلينايت	15
الالايت	80
المونتمورلينايت	800

والمخطط التالي يوضح طبيعة توزيع الشحنة الكهربائية على سطوح هذة المعادن (الشكل 1)

الشكل (1) مخطط يوضح توزيع الكاتيونات المتبادلة على سطح بعض معادن الطين



المونتمورولينايت الالايت الكاؤلينايت

أن هذة المعلومات تشير الى ان CEC لمعدن المونتمورولينايت اعلى من CEC لمعدن الكاؤلينايت. وبالطبع فأن تواجد معدن المونتمورولينايت بنسبة عالية في التربة يكسبها سعة تبادلية كايتونية عالية مقارنة بالتربة التي يتواجد فيها معدن الكاؤلينايت بنسبة عالية لذلك فأن قيمة CEC لاتعتمد على النسبة المئوية للطين في التربة وانما تعتمد ايضا على نوع المعادن الداخلة في تركيب الطين ولقد وجد ان سحق وطحن معادن الطين يزيد من المساحة السطحية لها وبالتالي يزيد من قيمة السعة التبادلية الكايتونية لها.

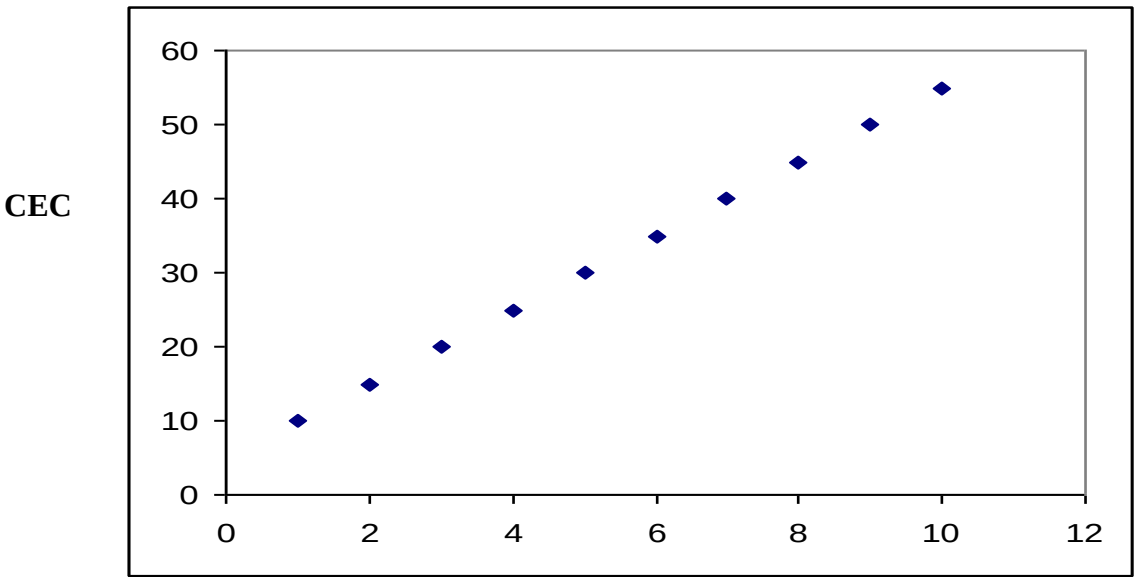
وحسب الجدول التالي

جدول / السعة التبادلية الكايتونية لمعادن الطين المختلفة وحسب درجة الطحن.

المعدن	السعة التبادلية الكاتيونية مليمكافئ \100 غم تربة		
	حجم الدقائق 0.15	بعد الطحن لمدة 72 ساعة	الزيادة في CEC بعد الطحن %
الكاؤلينايت	8	70.4	880
المونتمورولينايت	126	238	189
الالايت	10.5	76	742

3- المادة العضوية Organic matter

لقد سبق الاشارة الى ان الغرويات العضوية تحمل الشحنة السالبة على سطوحها وذلك بسبب تحلل جذور المجاميع الوظيفية المتواجدة في حوامض الهيوميك والفولفيك مثل مجموعة الكاربوكسيل والفينول هيدروكسيل والكاربونيل. كما وتتميز هذة الغرويات الاخرى بأنها تمتتز الكاتيونات فقط وذلك بسبب وجود الشحنة السالبة فقط على سطوحها. ومن مميزات الغرويات العضوية ايضا هي ان السعة التبادلية الكايتونية لها عالية نسبيا بالمقارنة مع الغرويات اللاعضوية حيث تتراوح السعة التبادلية لها من 100-300 ملي مكافئ \ 100 غم . وتوجد علاقة طردية بين قيمة السعة التبادلية الكايتونية والنسبة المئوية للمادة العضوية وكما في الشكل.



النسبة المئوية للمادة العضوية

4- درجة التفاعل PH

ان الجزء الاكبر من الشحنات السالبة الموجودة على سطوح معظم الغرويات المعدنية والعضوية يعتمد على درجة تفاعل الوسط. وتبعا لذلك فان كمية الكاتيونات المتبادلة او بعبارة اخرى CEC هي الاخرى تعتمد على درجة التفاعل. لذلك تعتبر درجة التفاعل احد العوامل الرئيسة المحددة لقيمة CEC ويختلف تاثير درجة التفاعل على قيمة الـ CEC باختلاف المعادن. والجدول التالي يبين تاثير درجة التفاعل على قيمة السعة التبادلية الكاتيونية لكل من معدني الكاؤلينايت والمونتموروليناية.

المعدن	السعة التبادلية الكاتيونية مليمكافئ\ 100غم	
	درجة التفاعل pH 7	درجة التفاعل pH 8.5
الكاولينايت	8.2	13.1
المونتمورلينايت	28.4	33.5

حيث يظهر من الجدول ان CEC للمعادن تزداد مع زيادة درجة تفاعل الوسط. اما بالنسبة لـ CEC الغرويات العضوية فهي الاخرى تتاثر بدرجة التفاعل وتزداد بزيادتها.

حساب الـ CEC

مثال: لو فرضنا ان تربة تحتوي على 15% طين مونتمورلينايت و 10%كلورايت و 3% ماده عضوية فما هو مدى قابلية التربة على مسك الايونات الموجبة اذا علمت ان الـ CEC للمونتمورلينايت والكلورايت والمادة العضوية هي 80، 30، 200 مليمكاقئ \100 غم.

الحل

CEC للتربة = CEC للطين X نسبة الطين + CEC للمادة العضويةX نسبة المادة العضوية

= CEC للمونتمورلينايت X نسبته + CEC للكلورايتX نسبتة +CEC للمادة العضوية X نسبتها

= 0.01 X (3 X200+ 10 X30+ 15 X80)

= 21 ملي مكافئ\ 100 غم تربة

معادلات التبادل الايوني

تقسم هذه المعادلات الى معادلات طبيعية ومعادلات كيميائية. ان المعادلات التي تصف توزيع الايونات بيت الطور الصلب والسائل من نظام التربة والطور الممتز تسمى معادلات تبادل ايوني. وهذه تقسم بدورها الى قسمين، القسم الاول تصف عملية التبادل الايوني كعملية طبيعية، والقسم الثاني يصفها بالعملية الكيميائية.

1- **المعادلات الطبيعية**

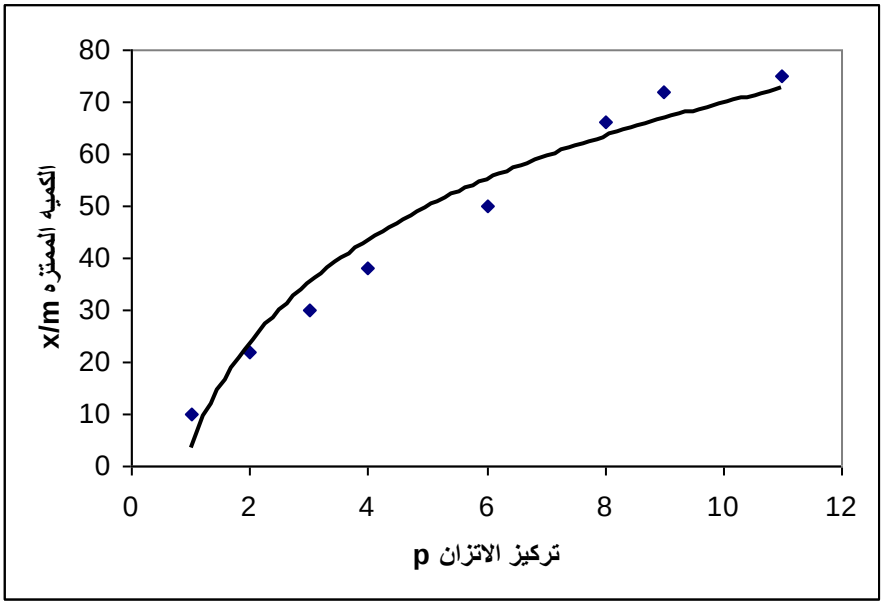
هذا النوع من المعادلات تصف التبادل الايوني عملية مشابهه لامتزاز الغازات على سطوح الصلبه ومن هذه المعادلات:

1- معادلة فرندلخ Frenndlich

وهذه المعادله توضح العلاقه بين تركيز التوازن وبين الكميه الممتزه

$$x/m = kp^{1/n}$$

حيث ان x/m كمية الكاتيون الممتزه في وزن معين من التربه

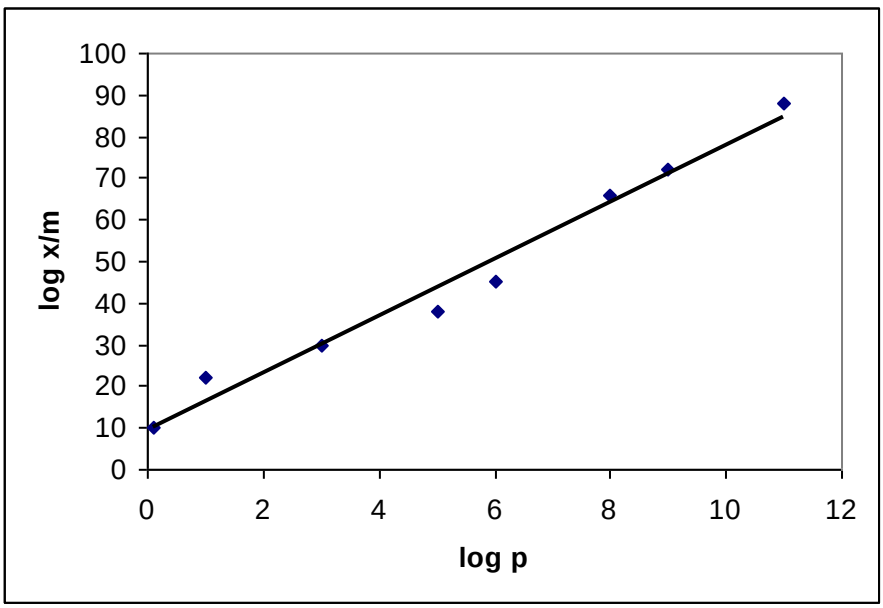


p كمية الكاتيون المتبقي في المحلول بعد الامتزاز اي كمية الكاتيون في المحلول عند حالة الاتزان K, n ثوابت

وعند اخذ اللوغاريتم للمعادلة تصبح بالشكل التالي:

$$\text{Log } x/m = \log k + 1/n \log p$$

وهذه المعادلة معادلة خط مستقيم بوضع Log x/m على المحور الصادي و log p على المحور السيني و log p القاطع على المحور الصادي وميله هو 1/n.



2- **المعادلات الكيميائية**

وتستخدم عادة مثل هذه المعادلات والمبنية على قانون فعل الكتلة لوصف جميع التفاعلات الكيميائية ومن هذه المعادلات

ا- معادلة كير Kerr

تفترض هذه المعادلة بان توزيع الكاتيونات المتبادلة يكون بشكل طبقة احادية على سطح الغروي والتفاعل يحدث بيت الكاتيونات المتشابهه في الشحنه حيث تكون كما يلي:

$$KX + Na^{+} \leftrightarrows NaX + K^{+}$$

حيث يرمز X للكاتيون عندما يكون في الحالة المتبادلة ومعادلة كير لهذا التفاعل تكون

$$\mathbf{K_1 = \frac{(NaX)\,(K^{+})}{(KX)\,(Na^{+})}}$$

حيث ان K ثابت وتشير الاقواس الى فعالية الكاتيونات

وفي حالة الكاتيونات الثنائية الشحنة

$$CaX + Mg^{++} \leftrightarrows MgX + Ca^{++}$$

وتكون معادلة كير كما يلي:

$$\mathbf{K_2 = \frac{(MgX)\,(Ca^{++})}{(CaX)\,(Mg^{++})}}$$

ب- معادلة كابون Gapon

هذه المعادلة تصف التبادل الكاتيوني في الترب خاصة بين الكاتيونات المختلفة الشحنة مثل التبادل الذي يجري بين الصوديوم والكالسيوم وتكون المعادلة كما يلي:

$$\frac{NaX}{CaX} = K_G \frac{(Na)}{(Ca)^{1/2}}$$

مثال: اذا كان تركيز كلوريد الكالسيوم 0.02 مول /لتر وتركيز الصوديوم 0.02 مول/ لتر وكان ثابت كابون 0.4 KG . احسب نسبة الكايتونات المتبادلة

$$\frac{NaX}{CaX} = K_G \frac{(Na)}{(Ca)^{1/2}}$$

$$\frac{NaX}{CaX} = 0.4 \frac{0.02}{0.02^{1/2}}$$

$$= \frac{0.008}{0.14}$$

$$= 0.057$$

لقد طورت معادلة كابون Gapon وذلك من اجل تطبيقها على التبادل الذي يجري بين الكايتونات الرئيسية الثلاث وهي الكالسيوم ،المغنيسيوم ، والصوديوم

واخذت الشكل التالي

$$\frac{NaX}{CaX + MgX} = K \frac{(Na)}{(Ca+Mg)^{1/2}}$$

او بالشكل التالي

$$\frac{NaX}{CEC-NaX} = K_G \frac{(Na)}{(Ca+Mg)^{1/2}}$$

وعند التعبيرعن تركيز الكاتيونات في المحلول بالمليمكافئ/لتر تصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$\frac{NaX}{CEC-NaX} = K_G \frac{(Na)}{\frac{(Ca+Mg)^{1/2}}{2}}$$

اطلق على $\frac{NaX}{CEC-NaX}$ نسبة الصوديوم المتبادل (**ESR**) Exchangeable Sodium ratio وأطلق على $\frac{(Na)}{\frac{(Ca+Mg)^{1/2}}{2}}$ نسبه امتزاز الصوديوم Sodium Adsorption Ratio (**SAR**)

$ESR = K_G\ SAR$