التجربة الخامسة/ الأمتزاز **Adsorption**

عملية الأمتزاز هي ظاهرة فيزيوكيميائية تنتج من تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات والتي تسمى بالمادة الممتزة **(Adsorabate)** على سطح مادة اخرى تسمى السطح المازز **(Adsorbent)** ، ويصحب الأمتزاز عادة بنقصان في الأنتروبي والطاقة الحرة للسطح الذي يحد الامتزاز لأن الجزيئات الممتزة تصبح مقيدة بارتباطها بذرات السطح وبذلك تفقد بعض درجات حريتها مقارنة مع حالتها قبل الامتزاز فضلاً عن نقصان في الانثالبي بموجب العلاقة التي تربط الكميات المذكورة انفاً عند درجة حرارية معينة $\Delta G = \Delta H + \Delta S$

يعد الكاربون غير البلوري وهو مادة كاربونية غير البلوري وهو مادة كاربونية مسامة التركيب لها القابلية على امتزاز مختلف أنواع الجزيئات القطبية وغير القطبية وتعود قابلية الكاربون المنشط على امتزاز هذا الكم من الجزيئات الى التنوع الكبير في شكل وحجم المسامات ويؤدي هذا الى تعدد تطبيقاته واستخداماته مثل امتزاز الغازات وقصر الألوان ويكون بهيئة مسحوق حبيبي بأنواع مختلفة ، لقد اجريت عدد من الدراسات لقابلية امتزاز الحوامض العضوية في محاليلها المائية لعدد كبير من الباحثين. ان عملية الأمتزاز ظاهرة معقدة جداً في حالة كون المادة المازة مستقطبة والمذيب غير مستقطب والأكثر من ذلك ان المادة القليلة الذوبان في المذيب تمتز على المادة المازة بصورة أكبر مع وجود تدخلات ومؤثرات تؤثر على كل من المادة المازة والممتزة فضلاً عن تأثير الطبقة البينية بين المذرب والمادة المازة اضافة الى طبيعة المنطقة البينية.

لذا يمكن تعريف الأمتزاز بأنه ظاهرة ارتباط مادة بشكل ذرات أو جزيئات أو أيونات والتي تسمى بالمادة الممتزة **(Adsorabate)** على سطح مادة سائلة أو صلبة يسمى السطح المازز **(Adsorbent)**

يعتمد السلوك الكيميائي لأي عنصر غذائي في التربة على عوامل كثيرة منها ما يتعلق بالعنصر ومنها ما يرتبط بمحتوى التربة من الأيونات الأخرى التي تؤثر في سلوك ذلك العنصر وتعتبر ايونات الكالسيوم والمغنسيوم والصوديوم هي الأكثر تأثيراً في جاهزية الفسفور وبشكل مباشر من خلال التفاعل مع ذلك العنصر وتحوله الى صيغة غير جاهزة للامتصاص من قبل النبات ويمكن ان يكون لها تأثير غير مباشر من خلال التأثير في صفات التربة كارتفاع الأس الهيدروجيني والترسيب على شكل معادن الكاربونات عند زيادة تركيزها في وسط التوازن. وتؤثر نوع الأملاح الموجودة في محلول التربة في فعالية وطلقة الأيونات أو ما يسمى بجهد الأيون ومن خلال القوة الأيونية فالمستويات العالية من الأملاح تؤثر وبدرجة عالية في جاهزية الفسفور

وللقوة الأيونية[1] أهمية كبرى في حسابات فعالية تلك الأيونات. وتتباين فعالية الأملاح في ذلك التأثير على جاهزية الفسفور اعتمادا على نوع الأيون الموجب في التركيب الملحي، كما يؤثر سلوك هذه الأيونات بعضها على البعض الأخر فقد وجد عدد من الحالات الاتية

- ان المغنسيوم في وسط توازن التربة قد ثبط من تكوين كاربونات الكالسيوم وقلل من فعاليتها في التربة من خلال التأثير في كمية وطبيعة التركيب المعدني المتكون
- انخفاض مركبات **Ca –P** مع وجود ايون الصوديوم.
- انخفاض في كمية الفسفور المحجوز في التربة نتيجة اضافة ملح كلوريد الصوديوم وقد عزى ذلك الى تأثير املاح الصوديوم في زيادة ذوبان معادن الكاربونات واطلاق الفسفور الممتز.
- زيادة تركيز الفسفور في محلول التربة مع زيادة قيم الـ**SAR**

ولغرض وصف الأمتزاز كمياً فقد استعملت عدة معادلا ت فيزيوكيميائية استندت الى اسس ومفاهيم تجريبية لوصف امتزاز الحديد في أنظمة التربة المختلفة واستخدمت ثوابت تلك المعادلات للتنبؤ بجاهزية الحديد والفسفور والكروم وقدرة التربة الأمدادية بهذه العناصر وكذلك امكانية النبات استخلاص هذه العناصر من التربة وهذه المعادلات هي

معادلة لانغموير **Langmuir equation**

تتميز هذه المعادلة عن المعادلات الأخرى بكونها تعبر عن أقصى حد للامتزاز بإشباع تام للطبقة الاحادية من العنصر قيد الدراسة على جميع مواقع السطح الماز **absorbed surface** والامتزاز يكون بطاقة ثابتة لمواقع التبادل على السطح الماز (سطوح الغرويات الفعالة كيميائياً) كما انها تصف الامتزاز بكفاءة عالية في التراكيز الواطئة لعناصر الكادميوم والرصاص والزنك

تفترض علاقة لانغموير **The Langmuir Relation** أنه يوجد في السطح الصلب (الذي يقوم بالامتزاز) عدد محدد من المواقع التي يستطيع كل منها التفاعل مع جزئ من المحلول (الجزيء الذي يمتز) والأرتباط به. وتعتبر جميع تلك المواقع متكافئة، وعندما تشغل جميعها لا يمكن ان يحصل أي أمتزاز اضافي أي ان الامتزاز يقتصر على التغطية الأحادية

---

(1) يمكن حساب القوة الأيونية من خلال المعادلة الأتية: $I = 0.5 \sum mi\ zi^2$

اذ ان **mi** تركيز الأيونات في محلول التربة **zi** شحنة الأيون.

الطبقة والطريقة الأخرى للتعبير عن ذلك تصل الى القيمة العظمى $C_{sm}$ التي يمكن امتزازها عندما تشغل جميع المواقع.

العلاقة الرياضية لمعادلة لانغموير هي:

$$\frac{bC_{sm}}{1+C_{aq}b} = \frac{C_s}{C_{aq}} \qquad (1)$$

$C_s$= هي الكمية التي يمتزها الجسيم الصلب أو الغرويات أو الراسب مقدرة بـ **mol.g$^{-1}$**

$C_{aq}$ =هو تركيز المحلول المائي في حالة التوازن مقدراً بـ**mol.L$^{-1}$**

**b**= هو ثابت الارتباط مقدرا بـ **L.mol$^{-1}$** وهو يعتمد على الطبيعتين الفيزيائية والكيميائية للمادة الصلبة

$C_{sm}$= هي الكمية العظمى التي يمكن امتزازها مقدرة بـ **mol.g$^{-1}$** وهي تعتمد على طبيعة المادة الصلبة وعلى تركيز المواقع السطحية (لاحظ أنه يمكن اختيار أي واحدة للكتلة أو الكمية للاستعمال في $C_s$ و $C_{aq}$ على ان تكون متماثلتين للمادة الصلبة والمحلول.

وتعطى نسبة المواقع النشطة **θ** التي تشغلها المادة الممتزة في ظروف معينة بالعلاقة:

$$\theta = \frac{C_s}{C_{sm}} = \frac{bC_{aq}}{1+bC_{aq}} \qquad (2)$$

وبعد ترتيب العلاقة اعلاه نحصل على علاقة مفيدة هي:

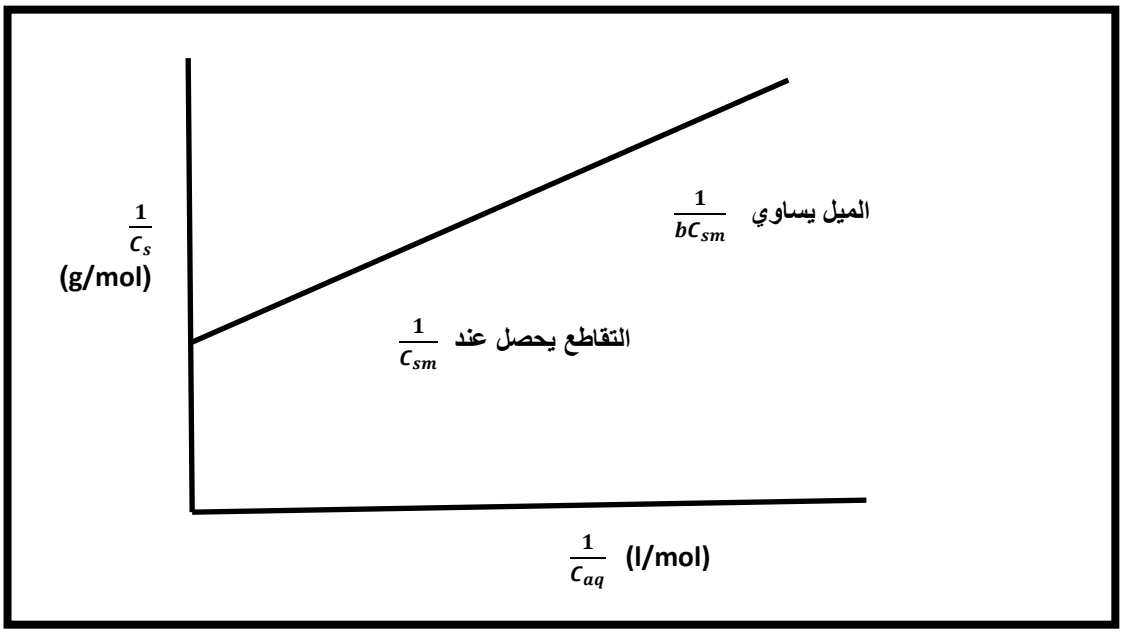
$$C_s = \frac{bC_{aq}C_{sm}}{1+bC_{aq}} \qquad (3)$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1+bC_{aq}}{bC_{aq}C_{sm}} \qquad (4)$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{bC_{aq}C_{sm}} + \frac{bC_{aq}}{bC_{aq}C_{sm}} \qquad (5)$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{bC_{aq}C_{sm}} + \frac{1}{C_{sm}} \qquad (6)$$

حين رسم العلاقة الاخيرة بيانيا ينتج منحني خطي يمكن استعماله للحصول على قيم $C_{sm}$ و **b**




صيغة خطية لعلاقة لانغيور يمكن تحديد قيمتي $C_{sm}$ و **b** من قيمتي الميل والتقاطع مع المحور الشاقولي

يعتبر مثالنا على الفوسفور الموجود في الماء تطبيقاً ذا سلوك لانغوري في عمليات الامتزاز فقد جرى التعبير عن امتزاز الفوسفات من قبل المادة الرسوبية غالبا بواسطة علاقة لانغيور.

مثال/ وفي المختبر جرت موازنة عينتين من مادة رسوبية واحدة بتركيزين مختلفين للأورثوفوسفات في الماء ثم جرى تحديد التركيزين في حالة التوازن في المحلول وعلى المادة الصلبة ويتضمن الجدول الأتي قيم التركيزين في حالة التوازن؟ جد الكمية العظمى التي يمكن امتزازها مقدرة بـ **$mol.g^{-1}$**

الجدول (1) قيم تركيز الفوسفور في الماء والمادة الراسبة في حالة التوازن.

| العينات | تركيز الفوسفور | | | |
|---|---|---|---|---|
| | في الماء | | في الراسب | |
| | $C_{aq}$ | | $C_s$ | |
| | **$(ng.mL^{-1})$** | **$mol.L^{-1}$** | **$(ng.mL^{-1})$** | **$mol.L^{-1}$** |
| العينة الأولى | **12** | **$4.0\times10^{-7}$** | **6.2** | **$2.0\times10^{-7}$** |
| العينة الثاني | **4** | **$1.3\times10^{-7}$** | **3.1** | **$1.0\times10^{-7}$** |

باستعمال بيانات الجدول (1) والعلاقة (6) مع وحدات القائمة على المول للعينة الأولى (1) ينتج

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{bC_{aq}C_{sm}} + \frac{1}{C_{sm}}$$

$$\frac{1}{2\times10^{-7}} = \frac{1}{C_{sm}} + \frac{1}{4\times10^{-7}bC_{sm}}$$

نوحد المقامات

$$\frac{1}{2\times10^{-7}} = \frac{\boxed{4\times10^{-7}b}}{4\times10^{-7}bC_{sm}} + \frac{\boxed{1}}{4\times10^{-7}bC_{sm}}$$

بضرب طرفي المعادلة في $(2\times10^{-7})$

$$\frac{1}{2\times10^{-7}} = \frac{4\times10^{-7}b+1}{4\times10^{-7}bC_{sm}}$$

$$\frac{1}{1} = \frac{4\times10^{-7}b+1}{2bC_{sm}}$$

بقسمة طرفي المعادلة على $\boxed{4\times10^{-7}}$

$$2bC_{sm} = 4\times10^{-7}b + 1$$

$$5\times10^{6}C_{sm}b = b + 2.5\times10^{6} \qquad \textbf{(i)}$$

وفيما يخص العينة 2:

$$\frac{1}{1\times10^{-7}} = \frac{1}{C_{sm}} + \frac{1}{1.3\times10^{-7}bC_{sm}}$$

نوحد المقامات

$$\frac{1}{1\times10^{-7}} = \frac{\boxed{1.3\times10^{-7}b}}{1.3\times10^{-7}bC_{sm}} + \frac{\boxed{1}}{1.3\times10^{-7}bC_{sm}}$$

بضرب طرفي المعادلة في $1\times10^{-7}$

$$\frac{1}{1\times10^{-7}} = \frac{1.3\times10^{-7}b+1}{1.3\times10^{-7}bC_{sm}}$$

$$\frac{1}{1} = \frac{1.3\times10^{-7}b+1}{1.3bC_{sm}}$$

بقسمة طرفي المعادلة على $\boxed{1.3\times10^{-7}}$

$$1.3bC_{sm} = 1.3\times10^{-7}b + 1$$

$$1.3bC_{sm} = 1.3\times10^{-7}b + 1$$

$$10^{7}bC_{sm} = b + 7.7\times10^{6} \qquad \textbf{(ii)}$$

بضرب العلاقة **(i)** بـ 2 وطرح العلاقة **(ii)** منها

$$5\times10^{6}C_{sm}b = b + 2.5\times10^{6} \qquad \textbf{(i)}\times2$$

$$1\times10^{7}bC_{sm} = b + 7.7\times10^{6}$$

---

$$1\times10^{7}C_{sm}b = 2b + 5\times10^{6}$$

$$1\times10^{7}bC_{sm} = b + 7.7\times10^{6}$$

بالطرح----------

ينتج:

$$0 = b - 2.7\times10^{6}$$

$$b = 2.7\times10^{6}\ \text{l mol}^{-1}$$

وبتعويض هذه القيمة في العلاقة (6) ينتج:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{bC_{aq}C_{sm}} + \frac{1}{C_{sm}}$$

$$\frac{1}{2.0\times10^{-7}} = \frac{1}{2.7\times10^{6}\times4.0\times10^{-7}C_{sm}} + \frac{1}{C_{sm}}$$

$$\frac{1}{2.0\times10-7} = \frac{1}{1.08C_{sm}} + \frac{1}{C_{sm}}$$

$$\frac{1}{2.0\times10^{-7}} = \frac{1}{1.08C_{sm}} + \frac{1.08}{1.08C_{sm}}$$

$$\frac{1}{2.0\times10^{-7}} = \frac{2.08}{1.08C_{sm}}$$

$$C_{sm} = 3.8 \times 10^{-7} mol^{-1} \, (\mu g.g^{-1})$$

هذا هو التركيز الأعظم للفوسفات المتوقع أن يمتز على سطح المادة الرئيسة وهو يعبر عن مقدرة الراسب على ازالة الفوسفات من المحلول. لكن مع ان علاقة لانغموير تمكن من اجراء توقعات من هذا النوع فانها لا تشير الى عمليات أو آليات عملية الإزالة.

الملخص تصف علاقة لانغيور الامتزاز بدلالة عدد الجزيئات المحلول التي تحتل عدداً محدداً من المواقع على سطح غرويات المادة الصلبة.

معادلة فرندلخ **Ferundlich Equation** تعد معادلة فرندلخ من المعادلات الفيزيوكيميائية المستعملة في وصف امتزاز العناصر الغذائية كالفسفور والزنك والنحاس والمنغنيز والحديد والبورون وهي من المعادلات التجريبية اذ تستند اساساً الى موديل الأمتزاز الذي يشير الى انخفاض قوة الربط **Binding Strength** كلما زاد امتزاز العنصر أو زيادة تغطية مواقع الأمتزاز الفعالة واشارت عدد من البحوث الى ملائمة هذه المعادلة في وصف امتزاز الحديد بكلا مصدريه المعدني والمخلبي في الترب الكلسية.