

تأثير درجة الحرارة على امتزاز وتحرر البوتاسيوم بالتربة

احمد حيدر الزبيدي
جامعة بغداد / كلية الزراعةمحمد علي جمال العبيدي
جامعة الموصل / كلية الزراعة والغابات

الخلاصة

تمت دراسة امتزاز البوتاسيوم في تربة كلسية من شمال العراق عند ثلاث درجات حرارية (٢٧٨ و ٢٩٨ و ٣١٨) درجة مطلقة باستخدام تقنيات الازاحة الممتزجة فقد اشارت النتائج الى ان هناك تأثير عالي المعنوية لدرجة الحرارة على حركيات وثرموديناميكية امتزاز البوتاسيوم وتحرر البوتاسيوم الممتز وحالة الاتزان بينهما، فقد بلغ معامل سرعة الامتزاز حسب معادلة الرتبة الاولى عند درجة حرارة ٢٧٨ مطلقة (١٠×١٩^{-٢} دقيقة^{-١}) وازداد الى (١٠×١٩^{-٢} دقيقة^{-١}) عند درجة ٣١٨ مطلقة في حين بلغ معامل سرعة تحرر البوتاسيوم الممتز (١٠×٥.٢^{-٢} دقيقة^{-١}) عند درجة ٢٧٨ مطلقة ارتفع الى (١٠×٧.٢^{-٢} دقيقة^{-١}) عند درجة حرارة ٣١٨ مطلقة. كما بينت النتائج ان طاقة التنشيط لعملية امتزاز البوتاسيوم هي اقل من طاقة التنشيط لعملية تحرر البوتاسيوم وان عملية الانتشار هي التي تتحكم في تفاعلات الامتزاز والتحرر وحالة الاتزان الديناميكي بينهما وكانت قيم الطاقة الحرة سالبة وانخفضت قيمها مع زيادة درجة الحرارة المطلقة معبرة عن تلقائية التفاعل. كما ان جميع القيم السالبة للعمليات الثلاث تدل على ان التفاعل من النوع الباعث للحرارة وان زيادة درجة الحرارة ادى ايضا الى احداث انخفاض في درجة عشوائية التفاعل.

المقدمة

ان جاهزية وحركة البوتاسيوم بالتربة وامتصاصه من قبل النبات تتاثر بدرجة الحرارة (Nelson, 1982) وان تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات معروف منذ زمن طويل، وبشكل عام ان سرعة التفاعل في للمحاليل النقية يمكن ان تتضاعف عند زيادة درجة التفاعل عشرة درجات كلفن ولقد عبر ارينوس Arrhenius عن العلاقة بين سرعة التفاعل ودرجة التفاعل بالصيغة الرياضية التالية (Sparks, 1989)

$$\text{LnK} = (\text{LnA}) - \frac{E}{RT} \dots \dots \dots (1)$$

حيث إن :

K = ثابت سرعة التفاعل
T = درجة الحرارة المطلقة
R = ثابت الغازاتA = ثابت او ما يطلق ثابت التكرار
E = طاقة التنشيط

لقد قام Huang وآخرون (1968) بالتحري عن تأثير درجة الحرارة على سرعة تحرر البوتاسيوم من المعادن الحاملة للبوتاسيوم (البايوتايت والفليكوبايوتايت والمسكوفائيت والمايكروكلارين) ولقد اشارت النتائج ان زيادة عشرة درجات كلفن خلال فترة التفاعل قد ضاعفت معامل سرعة التفاعل مرتين - ثلاث مرات، فقد زادت سرعة تحرر البوتاسيوم في معدن البايوتايت مثلاً من (١٠×٤^{-٢}) الى (١٠×٣.٠٩^{-٢} ساعة^{-١}) ووجد Burn Barber (1961) ان زيادة درجة الحرارة سببت زيادة سرعة تحرر البوتاسيوم غير المتبادل باتجاه البوتاسيوم المتبادل فيترب انديانا في الولايات المتحدة الامريكية وبين Jardian و Sparks (1984) ان لدرجة الحرارة تأثير على حركيات امتزاز وعكس البوتاسيوم في تربة ماتابيك Matapeak وباستخدام تقنيات الازاحة الممتزجة حيث سببت زيادة درجة الحرارة زيادة كل من معامل سرعة الامتزاز (Ka) ومعامل سرعة الامتزاز (Kd) ويتوافق مع نظرية Arrhenius وقد استخدم الباحثان مدخل الحركيات (Kinetics approach) لحساب بعض المعايير الثرموديناميكية كطاقات التنشيط الخاصة بامتزاز البوتاسيوم Eaa. وعكس الامتزاز Ead في التربة المدروسة.

وقد جرت بحوث مماثلة حول تأثير درجات الحرارة على امتزاز وعكس امتزاز الفوسفور (Griffin و Jurinak، ١٩٧٤ والسليفاني والزيبيدي ١٩٩٧) وبالنظر لتذبذب درجات الحرارة الكبير خلال فصول السنة المختلفة وخلال النهار أيضا في الظروف العراقية، يصبح من الضروري دراسة تأثير درجات المختلفة على امتزاز وعكس امتزاز البوتاسيوم بالتربة وهذا هو احد اهداف البحث بالإضافة الى المعايير الترموديناميكية الخاصة بامتزاز وعكس امتزاز في تربة عراقية.

مواد البحث وطرقه

تم اختيار عينة تربة من شمال العراق ضمن منطقة اربيل مصنفة ضمن تربة Chromoxrrert والمذكورة خصائصها الكيميائية والفيزيائية والمعدنية (الجدول -١) حيث قدرت مفضولات التربة الثلاث بطريقة الماصة الدولية والتحليل المعني حسب ما ورد في Klute (١٩٨٦) بينما قدرت جمع الخصائص الكيميائية حسب ما ورد في Page واخرون (١٩٨٢). ولغرض دراسة حركيات امتزاز البوتاسيوم ثم التخلص اولا من البوتاسيوم المتبادل الاصيل عن طريق تشبع التربة بالكالسيوم باستخدام تقنيات الازاحة الممتزجة لمحلول ٠.٥ مولار كلوريد الكالسيوم للامتزاز الهادئ مع التربة خلال عمود تربة وبمعدل ١ مل. دقيقة^١ احين الوصول الى حالة الاتزان بعدها تم غسل التربة بالماء المقطر للتخلص من الكلوريد (Sparks و Cracksi، ١٩٨٥) بعدها سح بمحلول ٠.٠١ مولار كلوريد البوتاسيوم بالمرور الهادئ خلال التربة بسرعة ١ مل. دقيقة^١ حسب Jardin و Sparks (١٩٨٤) احين الوصول الى حالة الاتزان حيث تم استلام ملتر من الراشح مع تسجيل الوقت اللازم لهذا الحجم.

ولغرض دراسة عملية تحرر البوتاسيوم الممتاز فقد تم معاملة التربة المشبعة بالبوتاسيوم بـ ٠.١ مولار كلوريد الكالسيوم بالمرور الهادئ للامتزا البطيء وبسرعة ١ مل. دقيقة^١ ، حيث تم استلام دفعات رواشح اتزان ١٠ مل مع تسجيل الوقت اللازم لهذا الحجم لحين اختفاء البوتاسيوم من المحلول.

الجدول (١) بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية والمعدنية لموقع اربيل

الصفة	القياس	مفضولات التربة غم/كغم ^{-١}
ملوحة التربة ديبي سيمنز م ^{-١}	٠.٦	١١٦
درجة تفاعل التربة	٨.١	٥٠.٦
السعة التبادلية للايونات الموجبة سنتي مول. كغم ^{-١}	٨.٢	٣٧٨
المادة العضوية غم.كغم ^{-١}	١٥.٠	SL
معادن الكربونات غم.كغم ^{-١}	٣٦١	معادن الطين
البوتاسيوم الذائب مائيا سنتي مول. لتر ^{-١}	٠.٠١٣	سمكتايت %
البوتاسيوم المتبادل بكلوريد الكالسيوم سنتي مول. لتر ^{-١}	٠.١٤	ايلاييت %
البوتاسيوم المتبادل بكلوريد الامونيوم سنتي مول. لتر ^{-١}	٠.٥٦	كاوولينات %
البوتاسيوم غير المتبادل سنتي مول. لتر ^{-١}	٠.٦٦	كلورايت %
البوتاسيوم المعدني سنتي مول. لتر ^{-١}	٢٦	تصنيف التربة
البوتاسيوم الكلي سنتي مول. لتر ^{-١}	٢٦.٨	

المدخل النظري :

يمكن وصف عمليتي امتزاز البوتاسيوم وتحرر الممتاز منه وفق المعادلة الاتية :



فاذا عبرنا عن كمية البوتاسيوم الممتازة عند الزمن t بمصالح C_t وعن كمية البوتاسيوم الممتازة عند الزمن C_0 عندها يمكن حساب معامل سرعة امتزاز البوتاسيوم (K_A) حسب معادلة الرتبة الاولى وفق ما اشار اليه Sparks، ١٩٨٦ وكالاتي :

$$\text{Log} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) = K_A \cdot t \dots \dots \dots (3)$$

مجلة زراعة الرافيدين (ISSN 1815-316X) المجلد (٣٣) العدد (٤) ٢٠٠٥

اما اذا عبرنا عن كمية ما يتحرر من بوتاسيوم ممتاز عند الزمن t بالرمز C_t وعن البوتاسيوم المتحرر عند الزمن صفر C_0 ومن خلال معادلة الرتبة الاولى يمكن حساب معامل سرعة تحرر البوتاسيوم الممتاز وكالاتي :

$$\text{Log} C_t / C_0 = kd \cdot t \dots \dots \dots (4)$$

علما بان قيمة التراكيز للبوتاسيوم الممتاز او المتحرر وعند الزمن صفر يمكن حسابها وفق التقريب الذي وضعه Sammai و Chanal (١٩٨٦) وكالاتي :

$$1 / C_t = 1 / C_0 + b/t \dots \dots \dots (5)$$

وباخذ قيمة القاطع للعلاقة الخطية رقم (٥) يمكن ايجاد C_0 وبعد حساب كل من معامل سرعة الامتزاز K_A ومعامل سرعة تحرر البوتاسيوم الممتاز يمكن حساب ثابت الاتزان الديناميكي حسب (Sparks، ١٩٨٦).

$$K_{eq} = \frac{K_A}{kd} \dots \dots \dots (6)$$

طاقة التنشيط لعمليات الامتزاز (E_{aa}) والمتحرر E_{ad} وحالة الاتزان الديناميكي E_{aeq} يمكن حسابها من انحدار علاقة الخط المستقيم بين $\ln K$ كدالة لمقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/t$ حسب معادلة ارينوس Denbigh (١٩٨١).

$$\ln K_A = \ln a - E_a / RT \dots \dots \dots (7)$$

$$\ln K_r = \ln a - E_a / RT \dots \dots \dots (8)$$

حيث E_a ، E_d يعبران عن طاقة التنشيط لتفاعلي الامتزاز والتحرر، على التوالي اما طاقة التنشيط لحالة الاتزان الديناميكي E_{aeq} فيمكن حسابها كالاتي :

$$E_{aeq} = \frac{d \ln K_A}{dT} - \frac{d \ln K_d}{dT} = \ln k_{eq} / dT \dots \dots \dots (9)$$

حيث R تعبر عن ثابت الغازات و T درجة الحرارة المطلقة كلفن. الطاقة الحرة ΔG يمكن حسابها لعمليات الامتزاز وتحرر الممتاز وحالة الاتزان الديناميكي بينهما كالاتي:

$$\Delta G_a = - R T \ln K_A \dots \dots \dots (10)$$

$$\Delta G_d = - R T \ln K_d \dots \dots \dots (11)$$

$$\Delta G_{eq} = R T \ln K_{eq} \dots \dots \dots (12)$$

حرارة التفاعل (Enthalpy) تم حسابها حسب المعادلة الاتية للحالات الثلاث :

$$\Delta H^0 = E_{aa} - E_{ad} \dots \dots \dots (13)$$

التغيير في عشوائية التفاعل ΔS فقد تم حسابه لعمليات الامتزاز وعكسه وحالة الاتزان الديناميكي حسب قانون الديناميك الحراري الثالث وكالاتي :

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0) / T \dots \dots \dots (14)$$

النتائج والمناقشة

١-منحنيات امتزاز البوتاسيوم : يوضح الشكل (١) العلاقة بين الكمية التجميعية للبوتاسيوم الممتاز كدالة لزمن التفاعل عند درجات حرارة مختلفة ويظهر من الشكل ان القيم التجميعية للبوتاسيوم الممتاز من قبل التربة ازدادت زيادة طردية مع الزمن. ويوضح الشكل ايضا ان عملية امتزاز البوتاسيوم تاترت بدرجة كبيرة بتغير درجة الحرارة. حيث ازدادت الكمية التجميعية للبوتاسيوم الممتاز من ٥٠ الى ١٢٠ مليمول. كغم^{-١} بارتفاع درجة الحرارة من ٢٧٨ الى ٣١٨ درجة حرارة مطلقة عند الزمن

١٠٠ دقيقة وعند اعادة رسم العلاقة بين قيم الامتزاز كدالة لزمان التفاعل حسب معادلة الرتبة الاولى (الشكل ٢) حسب sparks (١٩٩٢) بان عملية امتزاز البوتاسيوم تخضع لتفاعل الانتشار من نوع الرتبة الاولى ادى الى كشف مسار التفاعل Pathway reaction للبوتاسيوم الممتاز الذي يتضح فيه وجود اكثر من عملية امتزاز واحدة ترتبط مع وجود البوتاسيوم على مواقع لسطح المعادن الطينية في التربة. وهذا يتفق مع ما اشار اليه Mengel (١٩٨٥) الى ان طاقة ربط (KG) بوتاسيوم السطوح (P) تبلغ ١.٢ (مليمول.لتر^{-١}) في حين

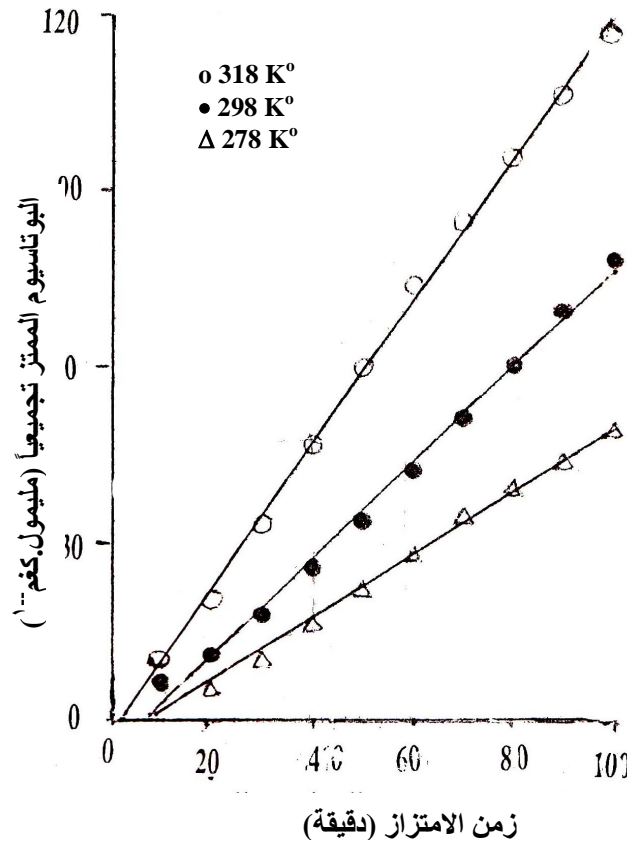
المجلد (٣٣) العدد (٤)

(ISSN 1815-316X)

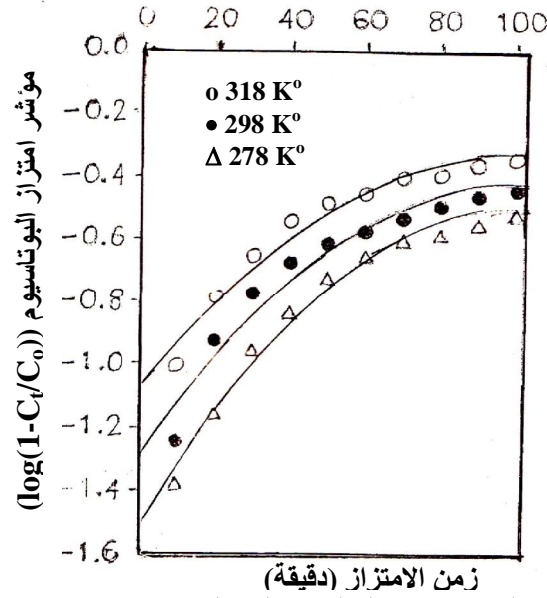
مجلة زراعة الرافدين

٢٠٠٥

تزداد الى ١٠٢ (مليمول.لتر^{-١}) لبوتاسيوم الحواف (e) وتصبح بطاقة ربط لانتهائية من وحدات (مليمول.لتر^{-١}) للبوتاسيوم المثبت وهذا يقودنا الى الاستنتا بوجود اكثر من مرحلة امتزاز واحدة. وهذا يتفق مع ما حصل عليه Sparks و Ogwada (١٩٨٦) في دراستهما لتربتي Downer sand و loam, Chester loam حيث اكد على وجود ثلاث مواقع متخصصة تختلف في قوة ارتباطها مع البوتاسيوم على سطح معدن الايلايت.



الشكل (١) منحنيات امتزاز البوتاسيوم كدالة لزمان التفاعل عند ثلاث درجات حرارة مختلفة



الشكل (٢) منحنيات امتزاز البوتاسيوم كدالة لزمن التفاعل عند ثلاث درجات حرارة مختلفة حسب معادلة الرتبة الاولى

المجلد (٣٣) العدد (٤)

(ISSN 1815-316X)

مجلة زراعة الرفادين

٢٠٠٥

٢-معامل سرعة امتزاز البوتاسيوم : يبين الجدول (٢) بان معامل سرعة امتزاز البوتاسيوم المحسوبة بواسطة معادلة الرتبة الاولى بلغ 11×10^{-1} دقيقة^{-١} عند درجة حرارة ٢٧٨ مطلقه وان زيادة درجة الحرارة الى ٣١٨ درجة مطلقه ادى الى زيادة معامل الامتزاز الى 19×10^{-1} دقيقة^{-١} ان التأثير الواضح لدرجات الحرارة على معامل سرعة الامتزاز يؤكد حقيقة الافتراض القائل بان عملية الامتزاز لا تتضمن تفاعلا امتزازيا سطحيا فحسب بل تتضمن عمليات ابطا وهذا ما اكده Barrow (١٩٨٣) اذ بين بان تفاعل العديد من الايونات مع مكونات التربة يتضمن تفاعلا امتزازيا في البداية وغالبا ما يستكمل هذا التفاعل خلال دقائق (Strauss و Brummenr، ١٩٨٩) كما بين Ogwada و Sparks (١٩٨٦) بان حركيات الامتزاز السريعة تعزى الى المواقع الخارجية بينما تعزى حركيات الامتزاز المنخفضة السرعة الى المواقع الداخلية للمعادن الطينية في حين تعزى حركيات الامتزاز المتوسطة السرعة لمواقع الحواف الداخلية.

الجدول (٢) قيم معامل سرعة امتزاز البوتاسيوم عند درجات حرارية مختلفة

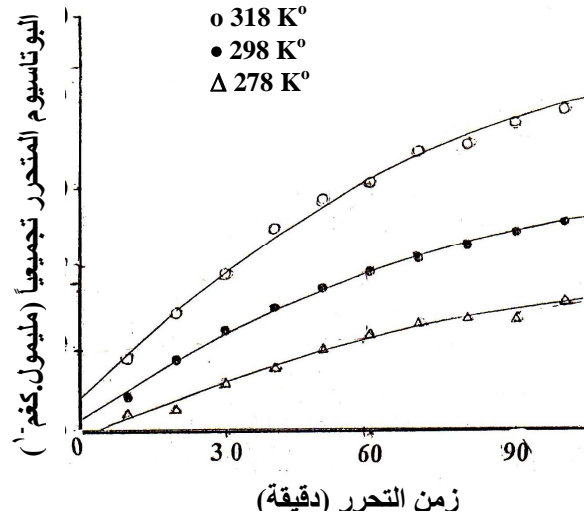
معامل سرعة الامتزاز دقيقة ^{-١} 10×10^{-1}	درجة الحرارة (درجة مطلقه)
١١.٢	٢٧٨
١٦.٠	٢٩٨
١٩	٣١٨

معامل سرعة الامتزاز حيث بلغ معامل الارتباط الاحصائي $(r) = 0.999$ ** وبمعادلة انحدار بسيط يمكن وصفها بمعامل سرعة الامتزاز $-0.22 + 44.277(T)$ (درجة الحرارة المطلقة T)

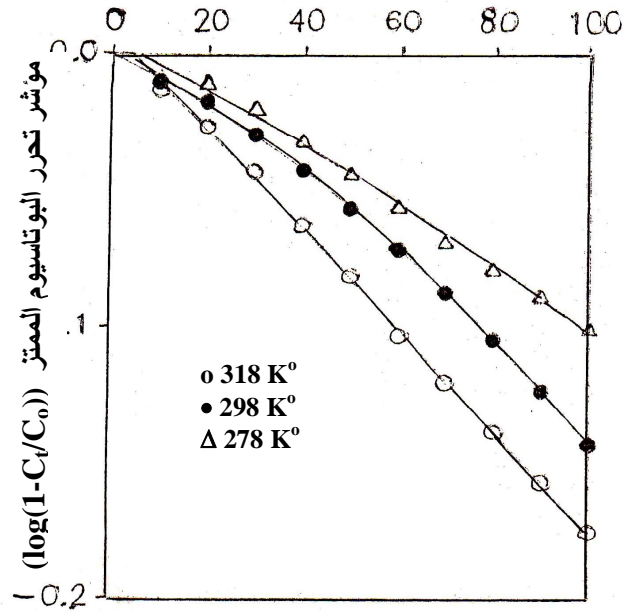
منحنيات عكس الامتزاز : يوضح الشكل (٣) العلاقة بين الكمية التجميعية للبوتاسيوم المتحرر مع الزمن وبين شكل العلاقة وجود اكثر من مرحلة تحرر واحدة. حيث كانت بالبداية تشكل خط مستقيم تقريبا ثم اصبحت بشكل منحنى يميل الى الثبوتية في المراحل الاخيرة من زمن الامتزاز. كما ان قيم البوتاسيوم المتحرر خلال زمن التفاعل ازدادت زيادة طردية مع الزمن ودرجة الحرارة حيث ادت زيادة درجة الحرارة الى زيادة الكمية التجميعية الكلية للبوتاسيوم المتحرر من ١٧ الى ٤٣ مليمول. كغم^{-١} وذلك بارتفاع درجة الحرارة من ٢٧٨ الى ٣١٨ درجة مطلقه. وعند اعادة قيم البوتاسيوم المتحرر مع الزمن حسب معادلة الرتبة الاولى (Sparks، ١٩٩٢) وكما موضح في الشكل (٤) حيث

ظهر بان مسار عملية التحرر للبوتاسيوم الممتاز لا يخضع لمسار واحد وانما وجود اكثر من مسار، وقد يعود السبب الى ان معادن التربة امتزت البوتاسيوم باكثر من مرحلة امتزازية واحدة مما يجعلها تتحرر بسررر مختلفة، وبالتالي يمكن وصف عملية التحرر باكثر من معامل سرعة واحد. فقد بين Arocena واخرون (١٩٩٣) بان امتزاز البوتاسيوم على اسطح الطين يؤدي الى مسكه في الفجوات الداخلية بفعل قوى كولومب بطاقة ربط اعلى من طاقة التادرت مما يجعلها تتحرر بدرجات متفاوتة الى المحلول.

٣-معامل سرعة تحرر البوتاسيوم الممتاز : يتضح من نتائج القيم المعروضة في الجدول (٢) ان معامل سرعة تحرر البوتاسيوم بلغ ٥.٢×١٠^{-٣} دقيقة^{-١} عند درجة حرارة ٢٧٨ مطلقا وازداد الى ٧.٢×١٠^{-٣} دقيقة^{-١} بزيادة درجة الحرارة الى ٣١٨ درجة مطلقا وان هذه الزيادة في قيم معامل سرعة التحرر كانت متوقعة حسب نظرية برونشند لسرعة التفاعل والتي تصفها معادلة ارينوس، وذلك بسبب زيادة طاقة التنشيط لعملية التفاعل الكيميائي Sparks (١٩٩٢). كما يتضح من الجدول (٣) ان قيم معامل سرعة امتزاز البوتاسيوم (Ka) اكبر من قيم معامل سرعة تحرره (Kd) وسبب ذلك يرجع الى ان طاقة التنشيط اللازمة لعملية تحرر البوتاسيوم الممتاز اعلى من طاقة التنشيط لعملية الامتزاز. لقد ارتبطت قيم معامل سرعة تحرر البوتاسيوم معنويا $٠.٩٩٩ \times **$ مع درجة الحرارة المطلقة والتي يمكن وصفها بالعلاقة التالية معامل سرعة التحرر $Kd = ٨.٧٧ + ٠.٥٥$ (درجة الحرارة المطلقة T).



الشكل (٣) منحنيات تحرر البوتاسيوم الممتز كدالة لزمان التفاعل عند ثلاث درجات حرارة



الشكل (٤) منحنيات تحرر البوتاسيوم الممتز كدالة لزمان التفاعل عند ثلاث درجات حرارة مختلفة حسب معادلة الرتبة الاولى

الجدول (٣) قيم معامل سرعة تحرر البوتاسيوم الممتز عند درجات حرارية مختلفة

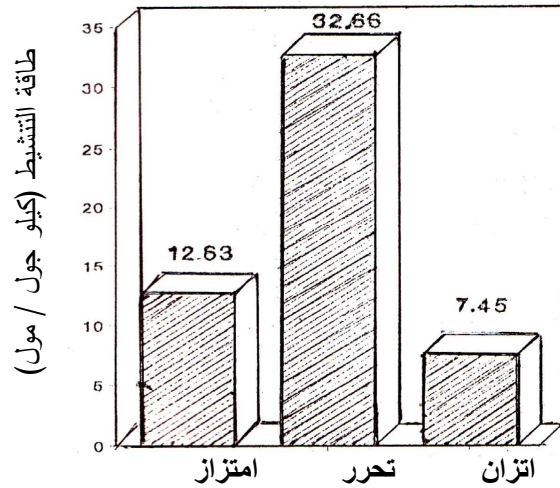
درجة الحرارة مطلقة كلفن	معامل سرعة التحرر kd دقيقة $\times 10^{-1}$
٢٧٨	٥.٢
٢٩٨	٦.٠
٣١٨	٧.٢

المعايير الترموديناميكية وفق اساس الحركيات الكيميائية

طاقة التنشيط : يتضح من الشكل (٥) ان طاقة التنشيط التي تعبر عن حجم القوة اللازمة للتغلب على عملية الامتزاز والتحرر (Sparks و Jardine ، ١٩٨١) وان طاقة التنشيط لعملية الامتزاز هي اقل من طاقة التنشيط لعملية تحرر البوتاسيوم. ويعود سبب ذلك الى خضوع البوتاسيوم المضاف الى التربة الى ظاهرة التثبيت من قبل معادن الاطيان السائدة فيها ومسكه بقوى اليكتروستاتيكية التي تعيق تحرره من مواقع الامتزاز والتثبيت (Goulding ، ١٩٧٨ و Robert و اخرون ، ١٩٩٠) مما يجعله يحتا الى طاقة تنشيط اكبر لكسر طاقة الربط مع مواقع الامتزاز والتثبيت كي يتحرر الى طور التربة السائل.

ان ازدياد درجة الحرارة من ٢٧٨ الى ٣١٨ درجة حرارة مطلقة، ادت الى ازدياد كل من معامل سرعة تفاعل الامتزاز، وتحرر البوتاسيوم الممتز. وان هذه الزيادة مع قيم معامل السرعة لتفاعلي الامتزاز والتحرر كانت متوقعة حسب نظرية برونشيدت الموصوفة في معادلة ارينوس، بسبب زيادة طاقة التنشيط لعملية التفاعل الكيميائي (Sparks ، ١٩٨٦ و ١٩٩٢). لقد لاحظ Spark و Ogwada (١٩٨٦) ان زيادة درجة الحرارة ادت الى زيادة سرعة التفاعل وان حجم هذا التأثير في حركيات التفاعل ينسجم مع عملية الانتشار.

وبالرجوع الى ما اشار اليه Sparks (١٩٩٢) الذي اعتبر قيمة طاقة التنشيط الاقل من ٤٢ كيلو. جول مول^{-١} تدل على ان عمليات الانتشار هي المسيطرة على التفاعل. وان القيم الاعلى من ذلك تسيطر عليها عمليات التفاعل الكيميائي. وبناء على ما اشرنا اليه اعلاه فانه يمكننا ان نستنتج ان عملية الانتشار هي التي تتحكم في تفاعلات الامتزاز للبوتاسيوم وتحرره، والاتزان الديناميكي للتربة المدروسة (الشكل ٥).



الشكل (٥) قيم طاقة التنشيط لعمليات وعكس امتزاز البوتاسيوم وحالة الاتزان الديناميكي لهما

الطاقة الحرة : ΔG يوضح الجدول (٤) قيم الطاقة الحرة لعمليات الامتزاز وعكس الامتزاز (التحرر) والاتزان الديناميكي في التربة المدروسة ويظهر ان جميع قيم الطاقة الحرة كانت سالبة وانخفضت قيمها مع زيادة درجة الحرارة المطلقة. لقد اشار Roy و اخرون (١٩٨٩) الى ان الطاقة الحرة هي مقياس لفعالية الايون في المحلول مقارنة مع فعاليته عند الحالة القياسية قبل الاتزان. وان اعلى امتزاز للتفاعل في النظام يعطي قيم طاقة حرة منخفضة، كما ان القيم السالبة تدل على تلقائية التفاعل في النظام والنقصان في الطاقة الحرة ويدل على انخفاض فعالية نظام الامتزاز كما تشير النتائج الى عملية التححرر كانت اكثر تلقائيا من عمليتي الامتزاز والاتزان الديناميكي.

التغير في حرارة التفاعل الانثالي (ΔH) : يمثل تغير الانثالي الحرارة المنطقة او الممتصة خلال عمليات الامتزاز او التححرر او الاتزان الديناميكي اذ تعتبر دالة لتغيرات الطاقة التي يرافقها تكوين او كسر الاواصر الكيميائية.

وتشير قيم الانثالي المعروضة في الجدول (٤) الى ان القيم السالبة تدل على ان العمليات السائدة في تحديد تغيرات العشوائية النهائية للتفاعل. وان امتزاز الايونات الاحادية وازاحة الايونات

الثنائية من سطح التبادل سيؤدي الى نقصان في عشوائية النظام، الامر الذي يؤدي الى يكون للايونات الاحادية فرص

المجلد (٣٣) العدد (٤)

(ISSN 1815-316X)

مجلة زراعة الرافدين

٢٠٠٥

قليلة من اجل ترتيب وضعها من جديد بالكمية المعطاة على سطح التبادل مقارنة بالايونات الثنائية (Ogwada و Sparks ١٩٨٦ و Stehoumer واخرون، ١٩٩٣) وان القيم السالبة لانتروبي التفاعل تشير الى ان عملية التبادل البوتاسيوم والايونات الموجبة الثنائية الاخرى ينتج عنه ظروف اكثر لترتيب الجزيئات. ولما كانت قيم الانتروبي لعملية التحرر اعلى من قيم الانتروبي لعملية الامتزاز عليه فان انتروبي الطور الصلب سوف يقل بعكس الحالة عندما تكون قيم الانتروبي موجبة عالية (Deist و Talibudeen، ١٩٦٧). لذلك فان البوتاسيوم يكون اقل تحررا من الطور الصلب الى المحلول، مما سيكون له الاثر في خفض كمية البوتاسيوم المتحررة من الطور الصلب للتربة.

ان زيادة درجة الحرارة (الجدول ٥) ادى الى احداث انخفاض في قيم الانتروبي وان القيم السالبة يمكن ان تفترض وجود عملية خلط كبيرة للايون مع الطبقات البلورية للمعادن الطينية وقبل حصول هذه العملية يتم ازالة الطبقة المائية التي تستهلك الطاقة لازالة جزيئات الماء من الايونات المتأدرة. وقد فسر Goulding (١٩٨٦) القيم السالبة للانتروبي الى حالة اعادة ترتيب الطبقات الممتدة في معادن اليليت، التي تزيد من تدهم البناء المعدني بسبب الامتزاز. كذلك يمكن ان تعزى الاختيارية العالية لامتزاز وتثبيت البوتاسيوم الى تدهم الطبقات مع بعض الاعادة لترتيب البناء البلوري للمعدن، يعقبه سحب ماء اغلفة الايونات، واخيرا يستنتج من نتائج هذه الدراسة ان كلا من عمليات الامتزاز وتحرر البوتاسيوم وحالة الاتزان الديناميكي بينها عمليات تلقائية وان عملية التحرر هي اكثر تلقائية من بقية العمليات الاخرى كما ان نوع التفاعل المسيطر على هذه العمليات الثلاث يخضع لعمليات الانتشار.

الجدول (٤) المعايير الترموديناميكية عند درجات حرارة مختلفة

نوع التفاعل	درجة الحرارة المطلقة	الطاقة الحرة	الانتالبي	الانتروبي
		كيلو جول. مول ^{-١}	جول. مول ^{-١} كلفن ^{-١}	
الامتزاز	٢٧٨	٤٢.١٠-	٢٨.٥٥-	٤٨.٧٤-
	٢٩٨	٤٢.٨٣-	٣٠.٦١-	٤١.٠-
	٣١٨	٤٣.١٠-	٣١.٦٧-	٣٢.٨٠-
التحرر	٢٧٨	٤٩.٩٠-	٧٣.٦٧-	٨٥.٥-
	٢٩٨	٥٢.١٠-	٧٩.١٩-	٩٠.٩٤-
	٣١٨	٥٣.٦٠-	٨٤.٢٧-	٩٦.٤٤-
الاتزان الديناميكي	٢٧٨	١٣.٩٢-	١٦.٨٥-	١٠.٥٣-
	٢٩٨	١٤.٤٢-	١٨.٠٦-	١١.٤٠-
	٣١٨	١٥.٣٧-	١٩.٢٧-	١٢.٢٦-

الجدول (٥) العلاقة بين المعايير الترموديناميكية ودرجة حرارة التفاعل

نوع التفاعل	معامل الارتباط	معادلة الانحدار الخطي
امتزاز	*٠.٩٧-	$\Delta G = 35.2226 - 0.0250T$
	٠.٩٢-	$\Delta H = 73.925 - 0.3625T$
	*٠.٩٩	$\Delta S = -159.3288 + 0.3975T$
تحرر	**٠.٩٩-	$\Delta G = 24.3016 - 0.0925T$
	**٠.٩٩-	$\Delta H = 3.0166 - 0.2750T$
	**٠.٩٩-	$\Delta S = 9.475 - 0.2720T$
اتزان ديناميكي	**٠.٩٩-	$\Delta G = 3.909 - 0.0358 T \Delta$

$\Delta H=0.220-0.0060T$	**١.٠-	
$\Delta S=4.1937-0.0515T$	**٠.٩٩-	

المجلد (٣٣) العدد (٤)

(ISSN 1815-316X)

مجلة زراعة الرافدين

٢٠٠٥

EFFECT OF TEMPERATURE ON POTASSIUM ADSORPTION- DESORPTION IN SOME IRAQ SOILS

M.A.Alobidi

A.Al-Zubaidi

College of Agric. And Forsty

College of agric., Univ. o

Baghdad Univ. of Mosul, Iraq

Abstract

This work was conducted to study potassium-adsorption-desorption in isotherm calcareous soil of Northern Iraq at three different levels of temperature 278, 298, 318 K, from the obtained data, The adsorption-desorption curves had been constructed according to first order reaction, The results showed that the increase of temperature from 278 to 318 K caused an increase in the rate of coefficient adsorption ($11 \times 10^{-3} - 18.10^{-3} \text{ min}^{-1}$) and rate coefficient of desorption from 5.2×10^{-3} to $7.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. The result also showed activation energy adsorption process is less than E_a of desorption, and of processes were control by diffusion process, free energy were negative and decreased with temperature increases.

المصادر

- السليفاني، سعيد اسماعيل، احمد حيدر الزبيدي (١٩٩٧). تأثير درجة الحرارة على امتزاز الاورثو والبايروفوسفات في بعض الترب العراقية. مجلة العلوم الزراعية ٢٨ (٢): ٢٨-٢١.
- Arocena, J.M.S. Pauluk, and m.J.udas (1993). Sericites in feldspars as source of 2:1 phyllosilicates in selected sandy soils. Soil Sci.Soc.Am.J.57:1634-1640.
- Barrow, N.J.(1983).A discussion of the methods for measuring the rate of reaction between soil and phosphate. Fert,Res.40:51-59.
- Burns,A.F. and S.F.Barber (1961) effect of temperature and moisture on exchangeable potassium. Soil sci.Soc.Amer. Proc., 25:349-355.
- Cracksi, T.H. and D.L.Sparks (1985). A modified missible displacement technique for investigating adsorption-desorption kinetics in soils. Soil.Sci.Soc.Am.J.49: 1114-1116.
- Denbigh, K.G. (1981). The Principles of Chemical Equilibrium. Cambridge. England.
- Diest, J. and O. Talibdeen (1967). Ion exchange in soils from the ion pair k-Ca, K-Rb and K-Na.J.Soil.Sci.18 : 125-137.
- Goulding, K.W.T. (1986).Thermodynamics applied to potassium exchange in aluminosilicate minerals and soils. He 13th. Int.Congr Soil.Sci.PP : 1114-1123.

- Goulding, K.W.T.(1987). Potassium fixation and release. In Methodology in soil research. Proc. 20th. Collog. Int. potash Inst : 125-142.
- Griffin, R.A. and J.Jurinak (1973) Estimation at activity of natural aquatie system and soil extracts-Soil . Sci. 116:26-30.

المجلد (٣٣) العدد (٤)

(ISSN 1815-316X)

مجلة زراعة الرافدين

٢٠٠٥

- Huang, P.M., L.S.Crossan and D.A.Rennie (1968). Chemical dynamics of K-release from potassium mineral comen in soil. International Congress. Soil. Sci.Trans. 9th. 2. 705.
- Klute.A.(1986).Method soil analysis part (1) 2nd monograph.
- Mengel, M.H. (1985). Dynamic and availability of major nutrients in soil. Adv.Soil.Sci.2:65-115.
- Nelson, W.L.(1982). Interaction of potassium with moisture and temperature potash. Review, Subject 16(1): 1-11.
- Ogwada, R.A., and D.L.Sparks (1986). Acritical avaluation on the use of Kinetics for determining thermodynamecs of ion exchange in soils. Soil.Sci.Soc.Am.J.50: 300-305.
- Page, A.T., R.H. Miler, and D.R.Kenny (1982). Methods of Soil Analysis, part(2) Agronomy 9, Madison, WI.
- Robert, M.J.Guyot, and M.Hervio (1990) Soil mineralogy and potassium dynamic. Potash Review. No 1 sub.5.
- Roy, W.R., J.H.Hasset, and R.A.Griffin (1998). Quasii thermodynamic basis of competitive adsorption coefficient for anionic mixtures in soils. J.Soil.Sci.40:9-15.
- Sammami, A.D.S.Chahal(1986). Potassium release in alluvial soil. J.Indian Soil Sci.34:757-761.
- Sparks, D.L.(1986) Potassium release from inter layers. Int.Cong.Soil Sci.13th (Bern, Swit 3 erland) P.83.
- Sparks, D.L. (1992) Kinetics of Soil Chemical Processes. Academic Press Inc. (England).
- Sparks.D.L. and P.N. Jardine (1981). Thermodynamics of potassium exchange in soil using akinetics approach. Soil. Sci. Soc. Am.J., 45:1094-1099.
- Sparks D.L. and P.N. Jardine (1984) Comparison of Kiaetics equations to describe potassium-calcium exchange in pure and in mixed system. Soil. Sci. 138:115-122.

Stehouwer, R.C, S.J.Traine and J.W.Johnson (1993). Potassium adsorption and exchange selectivity with anhydrous ammoniac fertilizer bond. Soil.Sci.Soc.Am.J.57:346-350.

Strauss, C.R.and G.W. Brummer (1989). Einfluss der Kristallinität von Geokit und Phosphatdesorption, Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft.