Theory of Electric Double layer

Lecture 2 المحاضرة الثانية

أ.د.هيفاء جاسم حسين Prof.Dr.Hayfaa J.Hussein

قسم علوم التربة والموارد المائية/كلية الزراعة

جامعة البصرة

Department of Soil Science and Water Resources

College of Agriculture

University of Basrah

الأهداف Objectives

١. التعرف على مصدر الشحنات على سطوح الترب
٢. التفاعلات التي تحصل على السطوح وعلاقتها مع محلول التربة
٣. قابلية الترب على مسك العناصر المغذية وتحررها
٤. قابلية الترب على مسك الماء
٥. تفاعل التربة مع المواد العضوية بمختلف أنواعها
٦. أخرى

Theory of Electric Double Layer(EDL)
نظرية الطبقة الكهربائية المزدوجة

خصائص السطح الفاصل بين محلول التربة والطور الصلب

Properties of the liquid layer adjacent to the solid phase

بسبب الشحنة السالبة على سطوح غرويات الترب المعدنية مما تجذب اليها ايونات مضادة لها في الشحنة ومكافئة لها في العدد.

وهذه الايونات ترتبط معها بواسطة قوى اليكتروستاتيكية وقوى كولمب او قوى فاندرفال او قوى ايونية او هيدروجينية او خليط منها .

من ميزات هذه الايونات المضادة انها محاطة بجزيئات ماء مكونة محلول يطلق عليه المحلول الداخلي Inner solution or Micellar solution

اما المحلول الخارجي والذي يحوي على الكتروليتات او ايونات حرة يطلق عليه Intermicellar solution or Outer solution

طبقة الانتشار المزدوجة والطبقة الكهربائية المزدوجة

بسبب وجود الشحنة السالبة على سطوح غرويات التربة مما تجذب اليها ايونات موجبة يطلق عليها بالأيونات الممتزة

ويطلق على كل من الشحنة السالبة على سطح التربة والايونات المضادة في المحلول بالطبقة الكهربائية المزدوجة

Electric Double layer

- The negative surface and the distributed charge in the adjacent phase are together termed the "**diffuse double layer**"

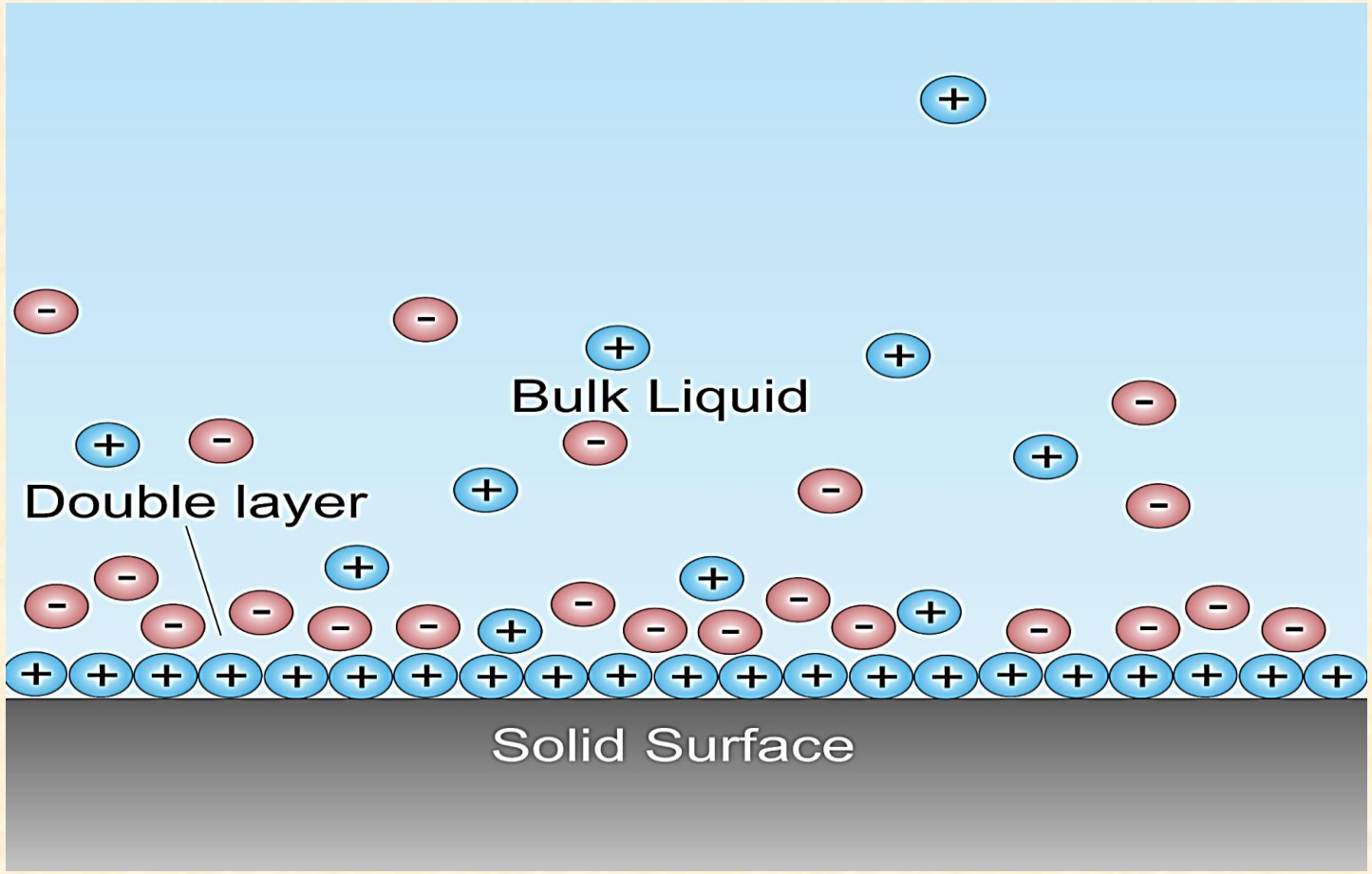
Diffuse Double layer(DDL)
طبقة الانتشار المزدوجة

Diffuse Double Layers

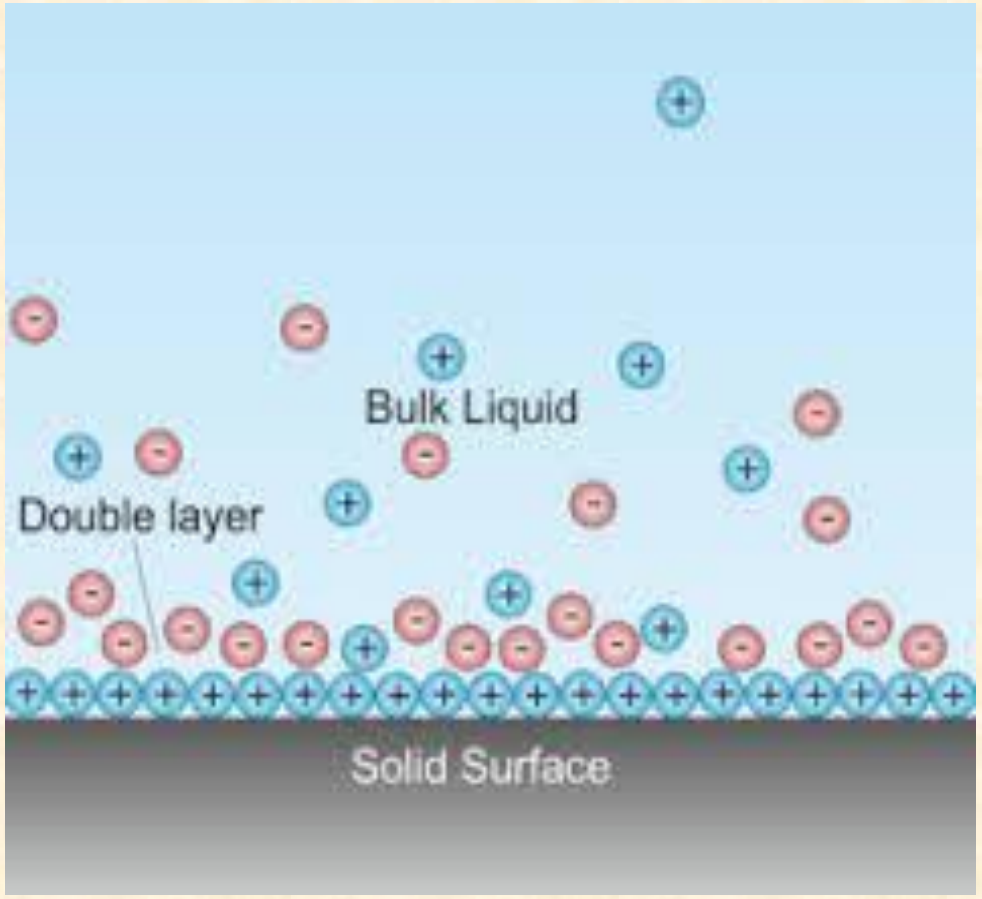
The surface of a clay particle, being negatively charged, attracts positive ions.

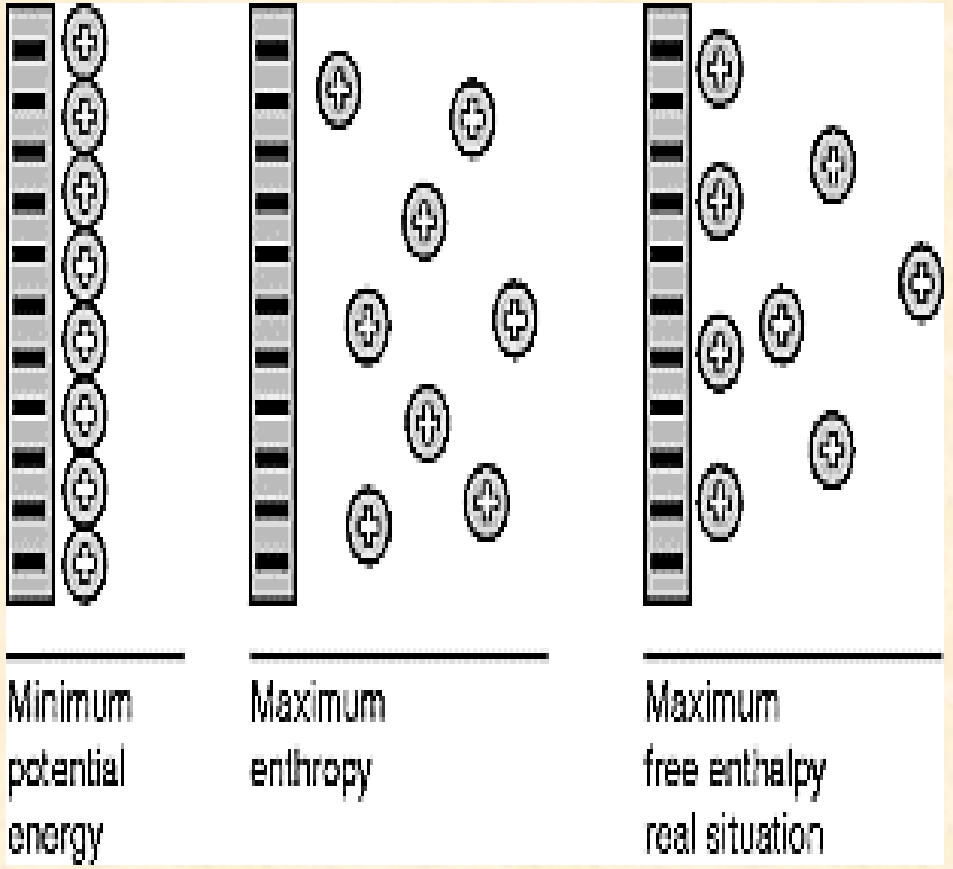
This region of attracted positive ions in solution and the negatively charged surface of the clay is termed the ‘diffuse

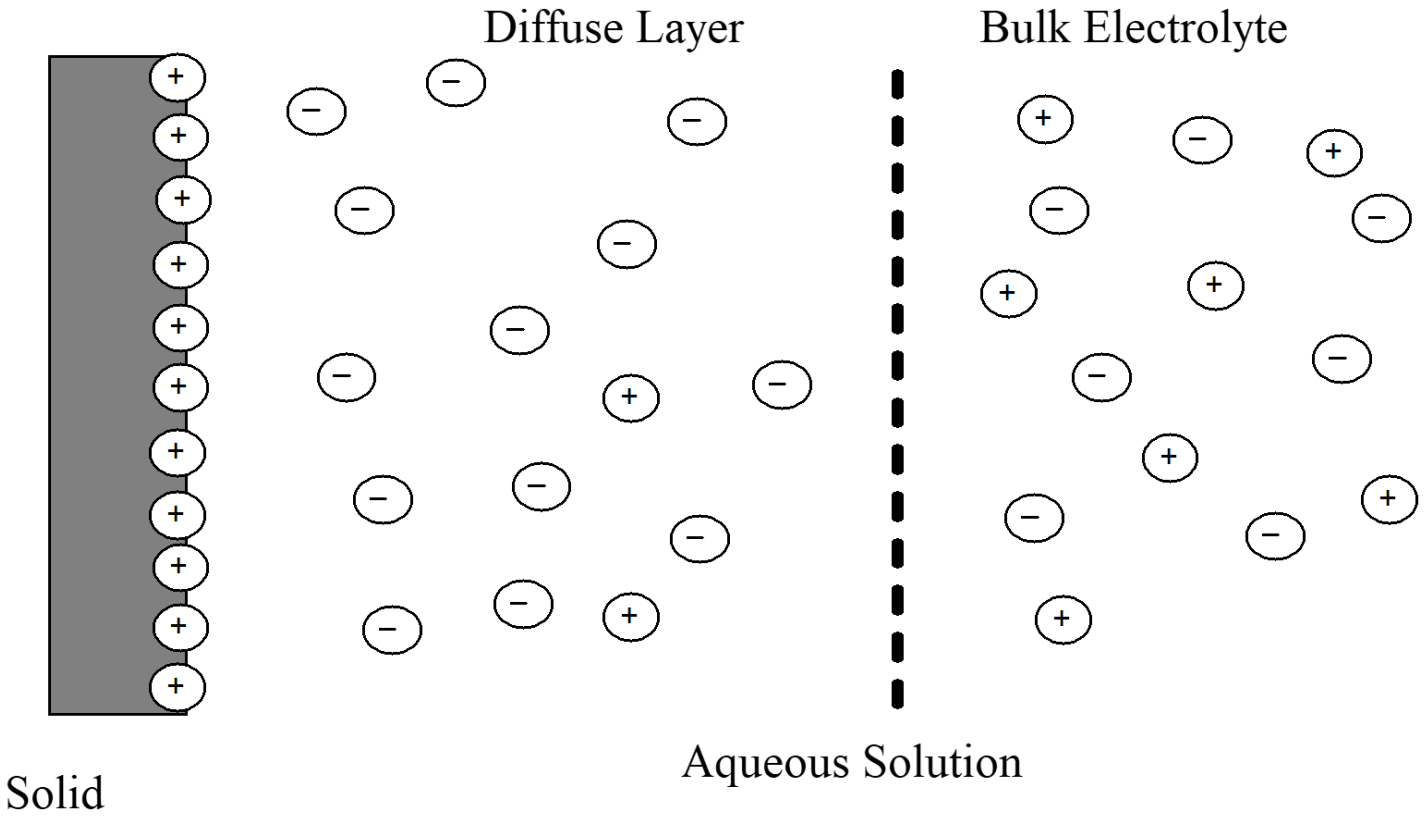
double layer.


Bulk Liquid
Double layer
Solid Surface

Diffuse Double Layer (DDL)






Diffuse Layer
Bulk Electrolyte
Solid
Aqueous Solution

ميزات الايونات المتبادلة او المضادة Exchangeable Ions

انها تكون في حالة حركة **Motion** وتتحدد حركة الايونات بنوعين من القوى هي:-

- 1.They are attracted towards the surface by the electric field (**Adsorption Tendency**).
  - ١. انجذابها الى السطح بواسطة المجال الكهربائي (**حالة الامتزاز**)
- 2. They tend to distribute theme selves evenly through the solution by a diffusion (**Diffusion Tendency**)
  - ٢. توزيعها وابتعادها عن السطح فيما بينها (**حالة الانتشار**)

لذا فان الحالة الاولى تمثل حالة انخفاض الطاقة Minimum energy

اما الحالة الثانية فتمثل اقصى حالة العشوائية Maximum entropy

والمحصلة النهائية لكلا الحالتين تمثل الحالة الواقعية للتربة

Electric Double Layer Theories
نظريات الطبقة الكهربائية المزدوجة

1)) Helmholtz Theory (1879)of DDL

تعد نظرية Helmholtz اول نظرية وضعت لوصف الطبقة الكهربائية المزدوجة .

وبين بان السطح المشحون لغرويات التربة المعدنية يتكون من طبقتين داخلية سالبة الشحنة موازية لها طبقة خارجية موجبة ولا يزيد سمكها عن جزيئة واحدة وان

جهد السطح Ψ يقل بشكل سريع ومباشر مع المسافة ويمكن حسابه من العلاقة التالية

$$\Psi = 4\pi\sigma' X/D$$

Where : Ψ = Total potential الجهد الكلي

σ' : Charge density كثافة الشحنة

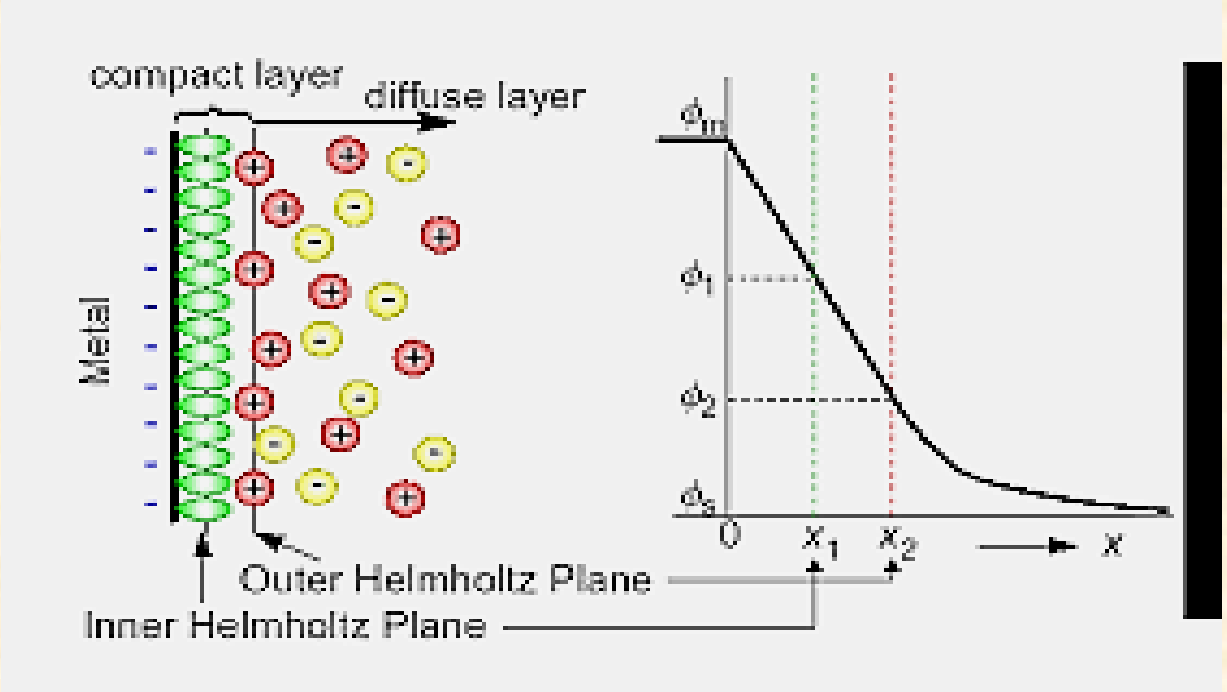
X: Distance from surface المسافة او البعد عن السطح

D: Dielectric constant ثابت العزل الكهربائي

π:Constant (22/7=3.14)

Helmholtz Theory (1879)of DDL

- ان اكبر جهد كهروكيميائي Electrochemical potential هو عند السطح
- وينخفض خطيا مع زيادة المسافة عن السطح وذلك لان كثافة الشحنة تنخفض بسرعة شديدة مع زيادة المسافة اي ان الجهد الكهروكيميائي يصبح صفر عند محلول التربة الخارجي او خارج الطبقة الكهربائية المزدوجة كما موضح في
- الشكل ادناه:-



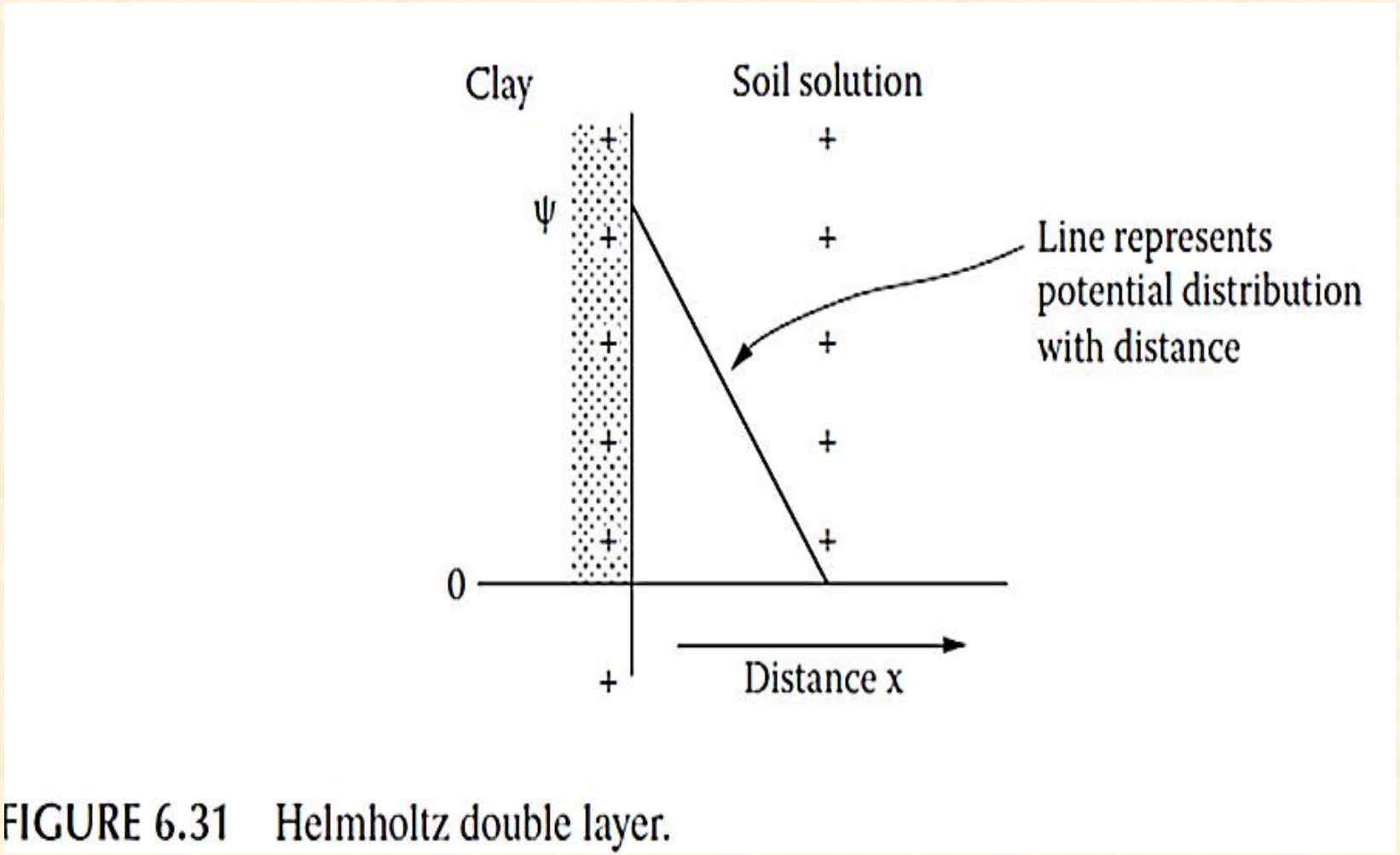
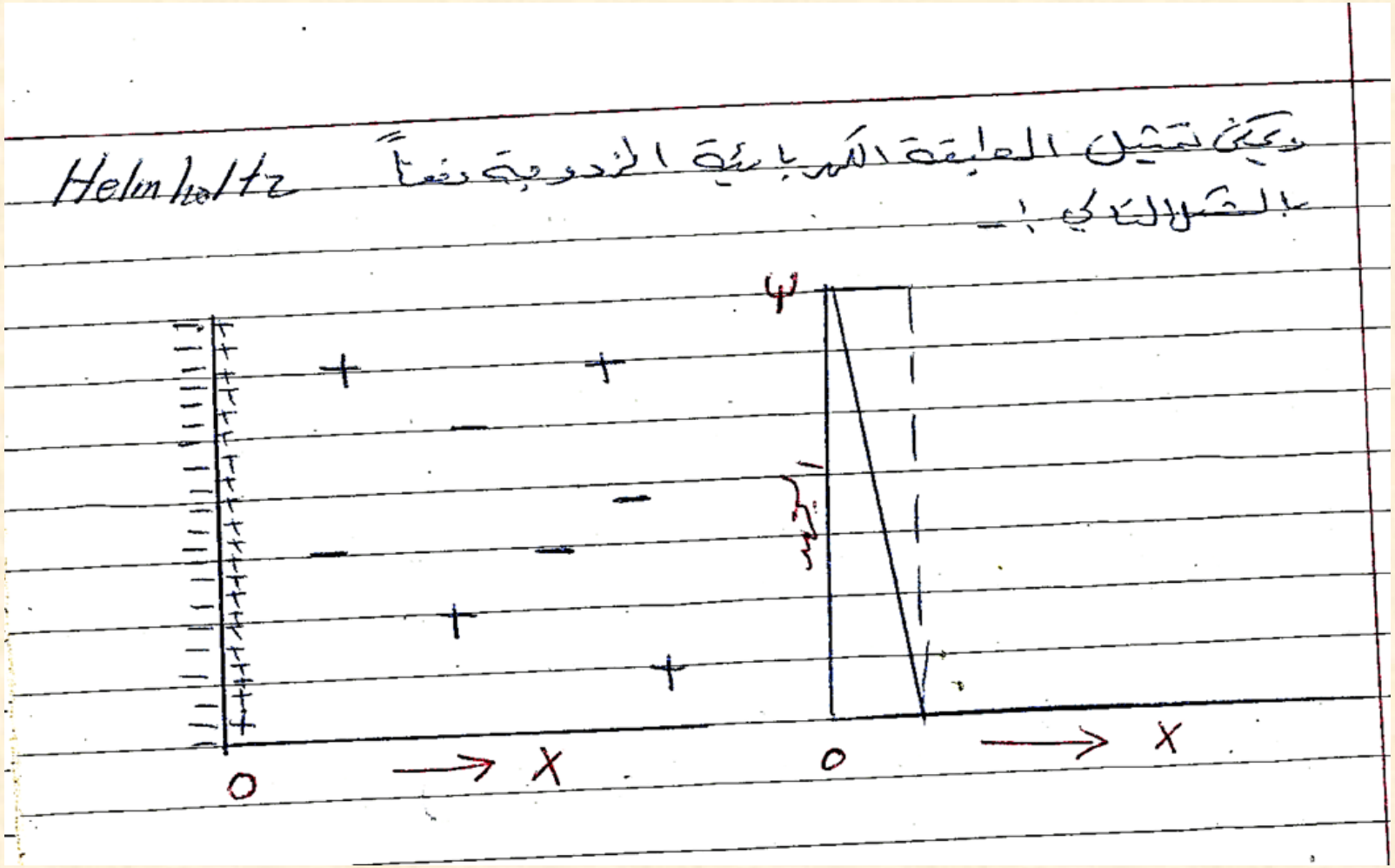


FIGURE 6.31 Helmholtz double layer.


Helmholtz
ψ
0
X
0
X

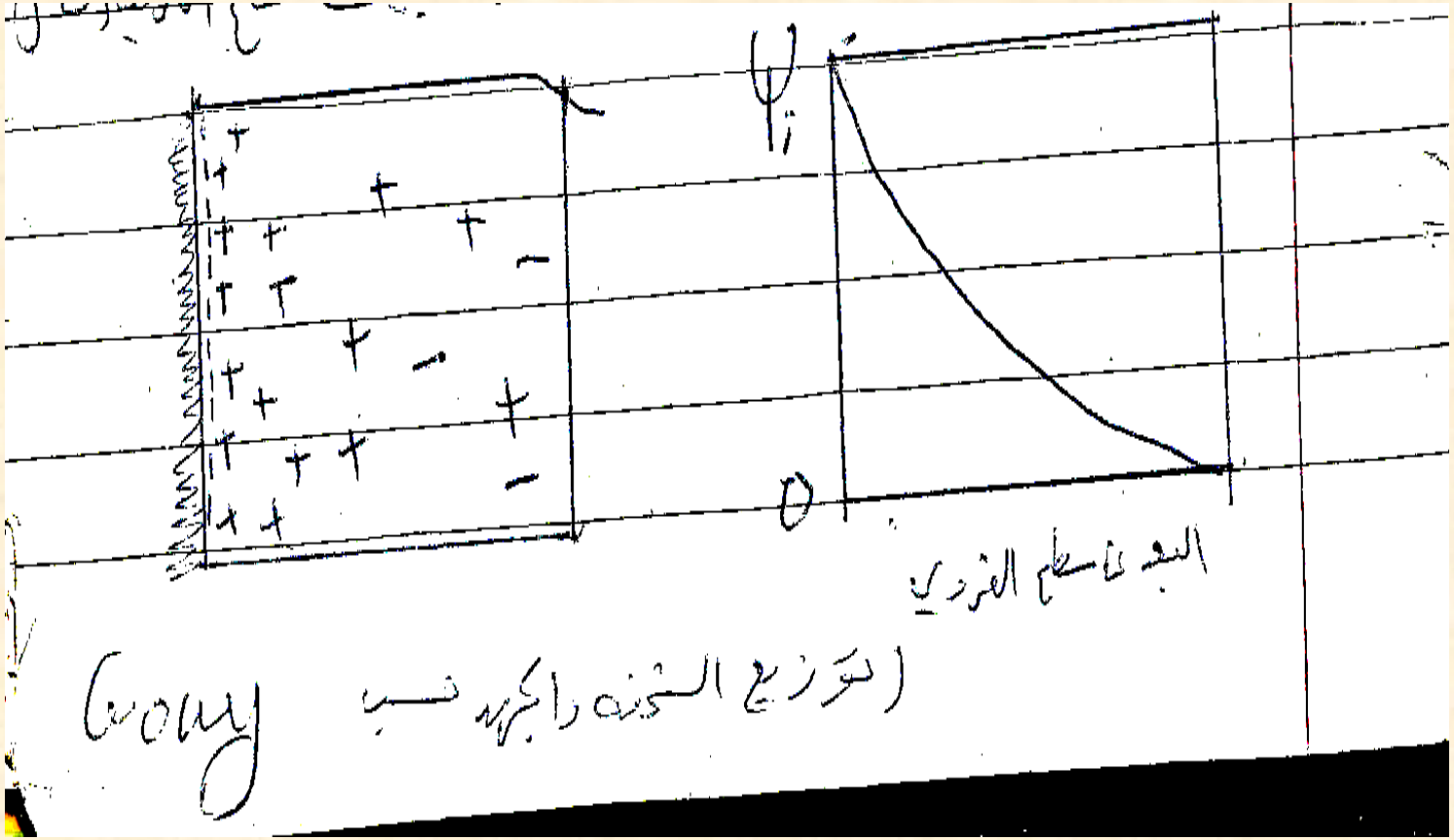
2)) Gouy-Chapman Theory for a single Flat Double Layer (1910) ((Diffuse Double Layer, DDL)

سميت الطبقة الكهربائية المزدوجة وفقا الى **Gouy -Chapman**

بنظرية طبقة الانتشار المزدوجة Diffuse Double Layer

حيث يشبه انتشار الايونات في الطبقة الكهربائية المزدوجة مشابه الى انتشار جزيئات الغاز في الغلاف الخارجي وان توزيع الايونات الموجبة وتركيزها

((The concentration of the counter ions is highest in the immediate vicinity of the surface and decrease at first rapidly and then asymptotically to the inter micellar solution of uniform composition))


ψ_i
0
البعد عن سطح التربة

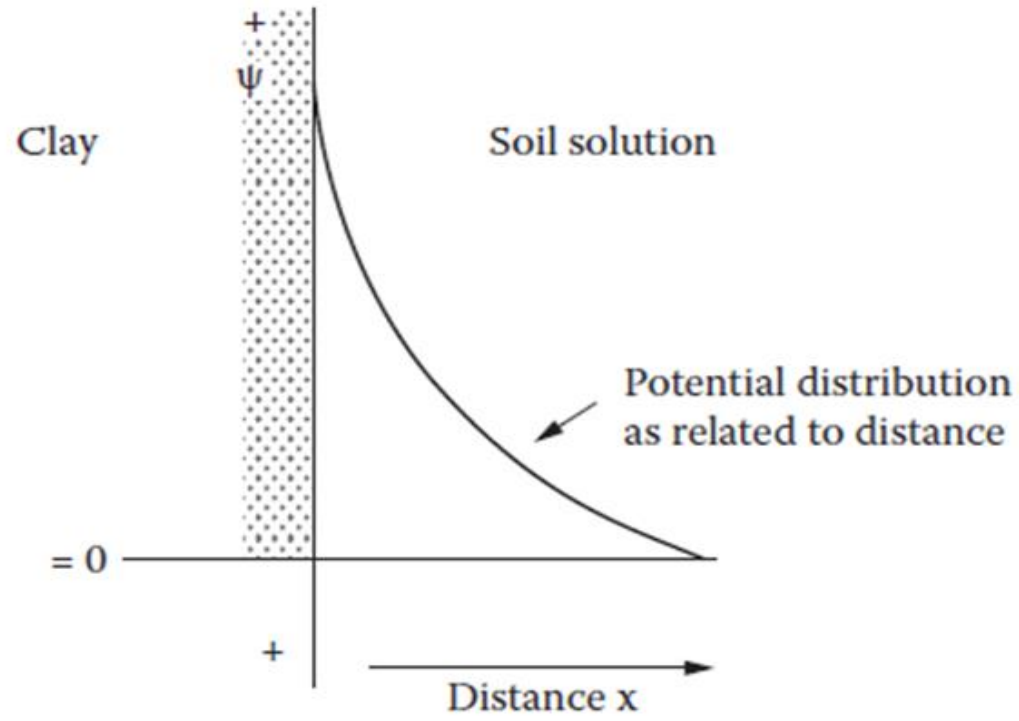


FIGURE 6.32 Potential distribution in a diffuse double layer.

Gouy-Chapman theory فرضيات

١. تتوزع الشحنات السالبة بالتساوي على سطح معادن الطين بينما يقل تركيز الايونات الموجبة بالبعد عن سطح الغروي
٢. سطح الغروي مستوي وممتد الى ما لا نهاية
٣. الشحنات السالبة تتوزع توزيعا منتظما على السطح
٤. الايونات المضادة والمصاحبة عبارة عن نقط مشحونة دون ان يكون لها حجم
٥. ان الجهد الكهربائي للسطح يقل كلما ابتعدنا عن السطح نحو محلول التربة الخارجي تخضع الى قانون Boltzmann

$C_1 = C_2^o \exp(-\Delta E/KT)$ (Boltzmann law)

Where :

C_1: Concentration of cation(mole/l) at a distance X from Surface

C_2^o: Concentration of cations in the bulk solution(mole/l)

ΔE = (E1-E2) the differences in potential energy of ions in attractive field

$\Delta E = Ze\psi$

Z: valence

e: electric charge

ψ:electri potential

K:Boltzman constant

T: absolute temperature

ثابت بولتزمان = الثابت العام للغازات / عدد افوكادرو

Avogadro number=6.02252 X 10^{23} formula unit/mole

R= Universal gas constant= 1.98717 cal. $deg^{-1}.mole^{-1}$

= 8.3143 joules . deg^{-1} .$mole^{-1}$

- $C_1^+ = C_2^+ \exp(-Ze\psi/KT)$ للأيونات الموجبة
- $C_1^- = C_2^- \exp(Ze\psi/KT)$ للأيونات السالبة
- $C_1^+ > C_1^-$ سالب ψ يكون الجهد
- $C_1^- > C_1^+$ موجب ψ يكون الجهد
  - ويكون الجهد الكهربائي ψ بعيدا عن سطح التربة وفي الاماكن البعيدة في محلول التربة ψ = صفر . ويرجع سبب ذلك الى ان كثافة الشحنة الحجمية
    - Volume charge density والتي تساوي شحنة الايون Ze في تركيز
      - الايونات (اما C^+ or C^-)
- Volume charge density = C^+Ze or C^-Ze

Net Volume charge density فائض كثافة الشحنة الحجمية

$$\sigma' = C^{+}Ze - C^{-}Ze$$

$$= Ze(C^{+} - C^{-})$$

$$= Ze\,[C_2^{+}\exp(-Ze\psi/KT) - C_2^{-}\exp(Ze\psi/KT)]$$

When $C_2^{+} = C_2$

$$\sigma' = ZeC_2[\exp((-Ze\psi/KT) - \exp(Ze\psi/KT)]$$

ومن خلال العلاقة بين كثافة الشحنة والجهد الكهربائي وبع الاخذ بنظر الاعتبار:-

$$\text{Sin } y = \tfrac{1}{2}(e^{y} - e^{-y})$$

$$Y = Ze\psi / KT$$

$$\sigma' = -2\,ZeC_1 \sin Ze\psi / KT$$

Electric potential ψ الجهد الكهربائي

- ان الجهد الكهربائي يقل كلما ابتعدنا عن السطح نحو محلول التربة الخارجي لذا

- $\Psi_x = \psi_o \exp(- K_x)$
- Ψ_x = electric potential at distance X
- ψ_o = surface potential
- K= constant associated with concentration, valence of ions, dielectric constant, and temperature
- At room temperature (25°C)
- $K= 3 \times 10^7 ZC^{0.5}$
- Z= valence of the ion
- C= concentration of ion in bulk solution in mole/l
- وان مقلوب Kاي 1/K قد استخدم لقياس سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة
- لذا نجد ان سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة يعتمد على التركيز وشحنة الايون الموجب

TABLE 6.7
Effect of Concentration and Valencies of Ions on Thickness of the Diffuse Double Layer

	Thickness of Diffuse Double Layer, 1/K (cm)	
Electrolyte Concentration (mol/L)	Monovalent Ions	Divalent Ions
1×10^{-5}	1×10^{-5}	0.5×10^{-5}
1×10^{-3}	1×10^{-6}	0.5×10^{-6}
1×10^{-1}	1×10^{-7}	0.5×10^{-7}

Source: Adapted from Verwey, E. J. W., and J. T. G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York, 1948.

3)) The Stern Theory (1924)

بينت هذه النظرية بأن توزيع الايونات الموجبة (الايونات المضادة) حول الغروي لا يمكن تفسيره بنظرية Helmholtzاو نظرية Gouy كل على انفراد وانما يجب الجمع بين الخصائص الأساسية لهاتين النظريتين للخروج بنظرية واحدة حول توزيع الايونات.

وحسب نظرية Sternفأن الطبقة الكهربائية المزدوجة تتكون من جزئيين: -

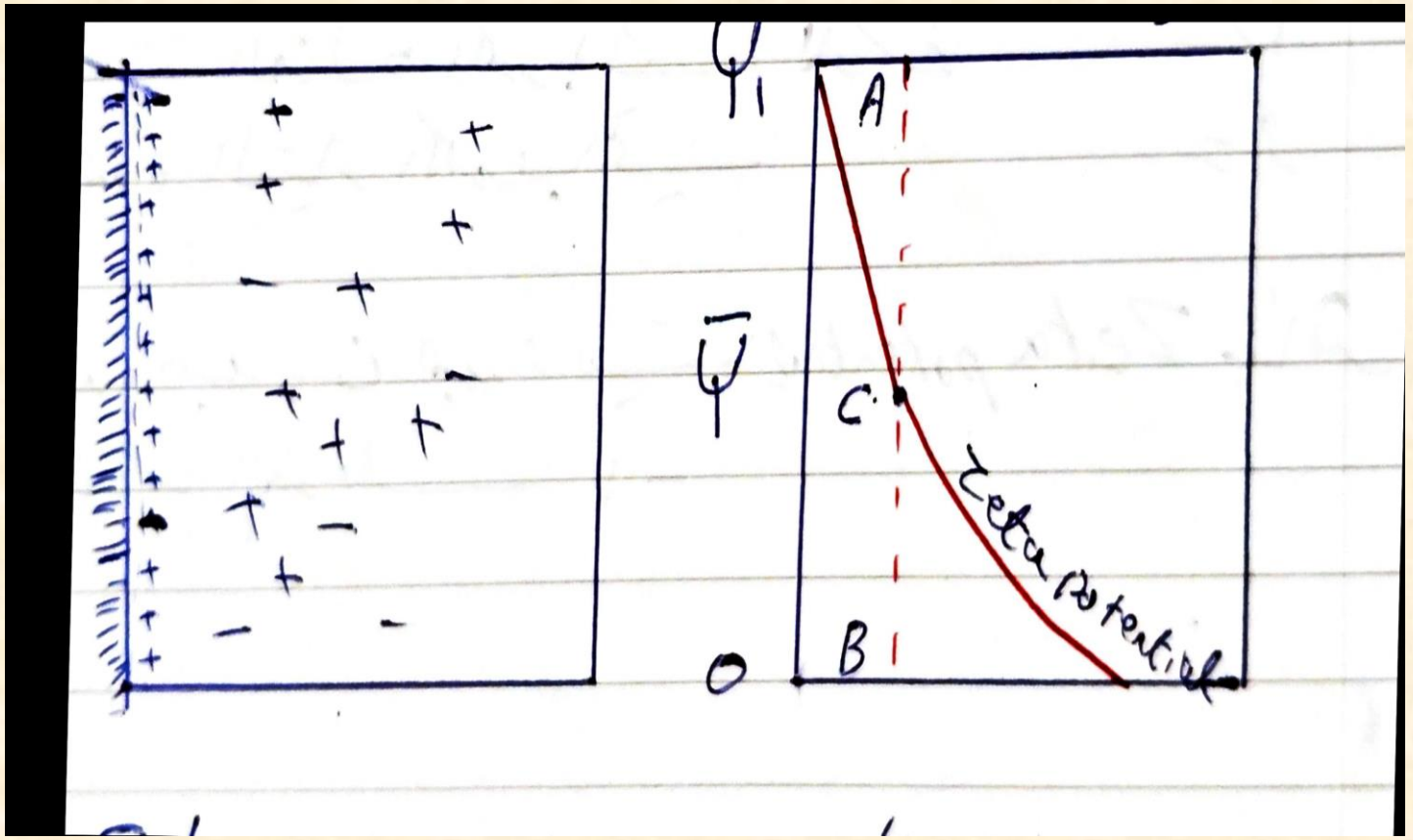
الجزء الأول من الايونات تكون كثيفة نسبيا وملاصقة جدا لسطح الغروي ومكونة من طبقة واحدة تقريبا من الايونات

والجهد لهذه الايونات ينخفض بشدة كلما ابتعدنا من السطح، أي بعبارة أخرى هذا الجزء مشابه الى نظرية Helmholtz

الجزء الثاني من الطبقة الكهربائية المزدوجة يتكون من الايونات المنتشرة بعيدة نسبيا عن سطح الغروي والجهد لها ينخفض بصورة تدريجية ويشبه توزيع الايونات في هذا الجزء توزيع الايونات حسب نظرية Gouy

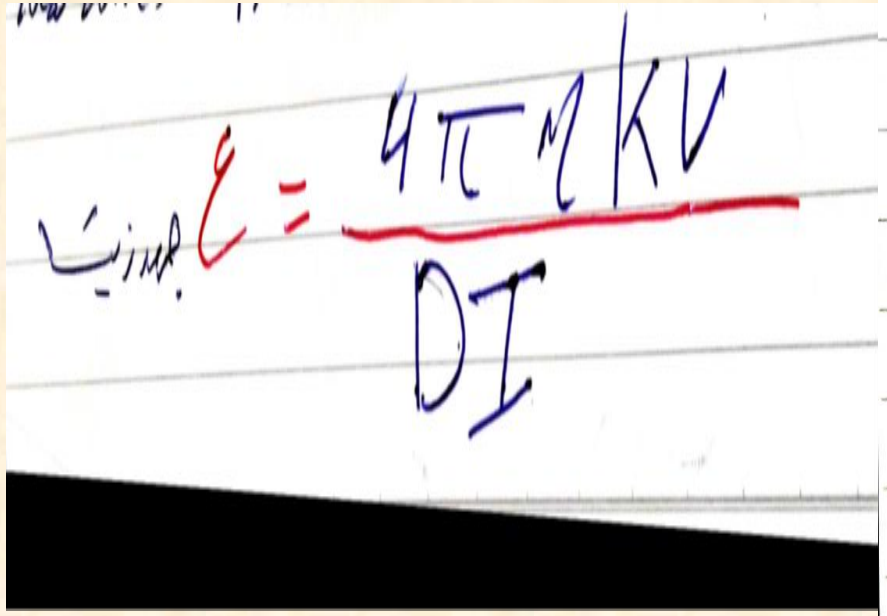
حيث يمثل (A + B) الجهد الكلي او الجهد الثرموديناميكي Thermodynamic potential بين سطح الغروي ومحلول التربة المتجانس

(C + B) يمثل جهد الايونات المنتشرة او ما يسمى بالجهد الحركي Electro kinetics potential او ما يسمى بجهد زيتا Zeta potential (ويقاس بوحدة ملي فولت) وان لجهد زيتا أهمية كبيرة في تحديد السلوك الفيزيوكيميائي للتربة .



توزيع الشحنة والجهد حسب نظرية Stern

نص قانون جهد زيتا



جهد زيتا (ملي فولت) = ع

لزوجة المحلول = η Viscosity

التوصيل الكهربائي للمحلول = K

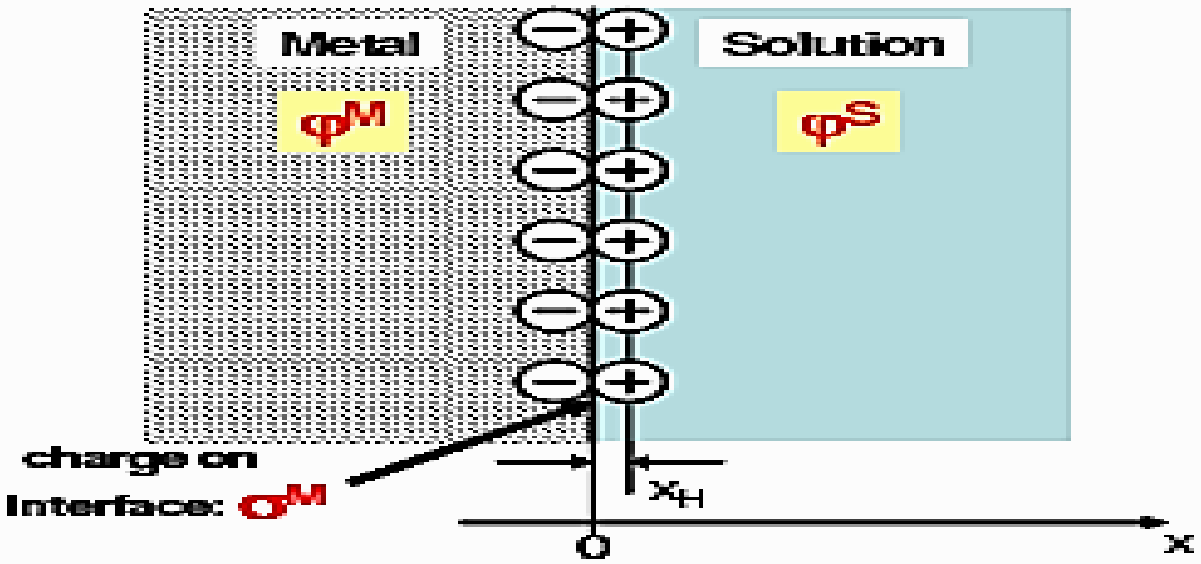
حجم المحلول المنقول بواسطة قوة الانتشار الكهربائي = V
في الثانية الواحدة

ثابت العزل الكهربائي للوسط = D

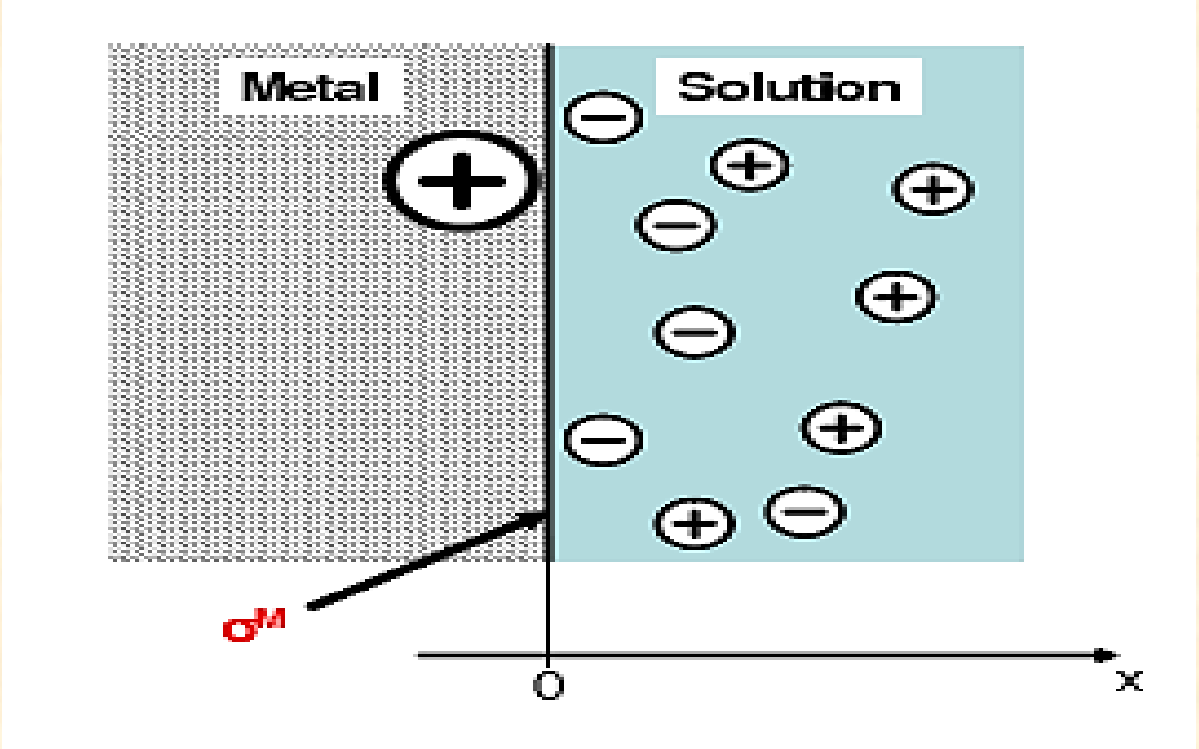
شدة التيار الكهربائي = I

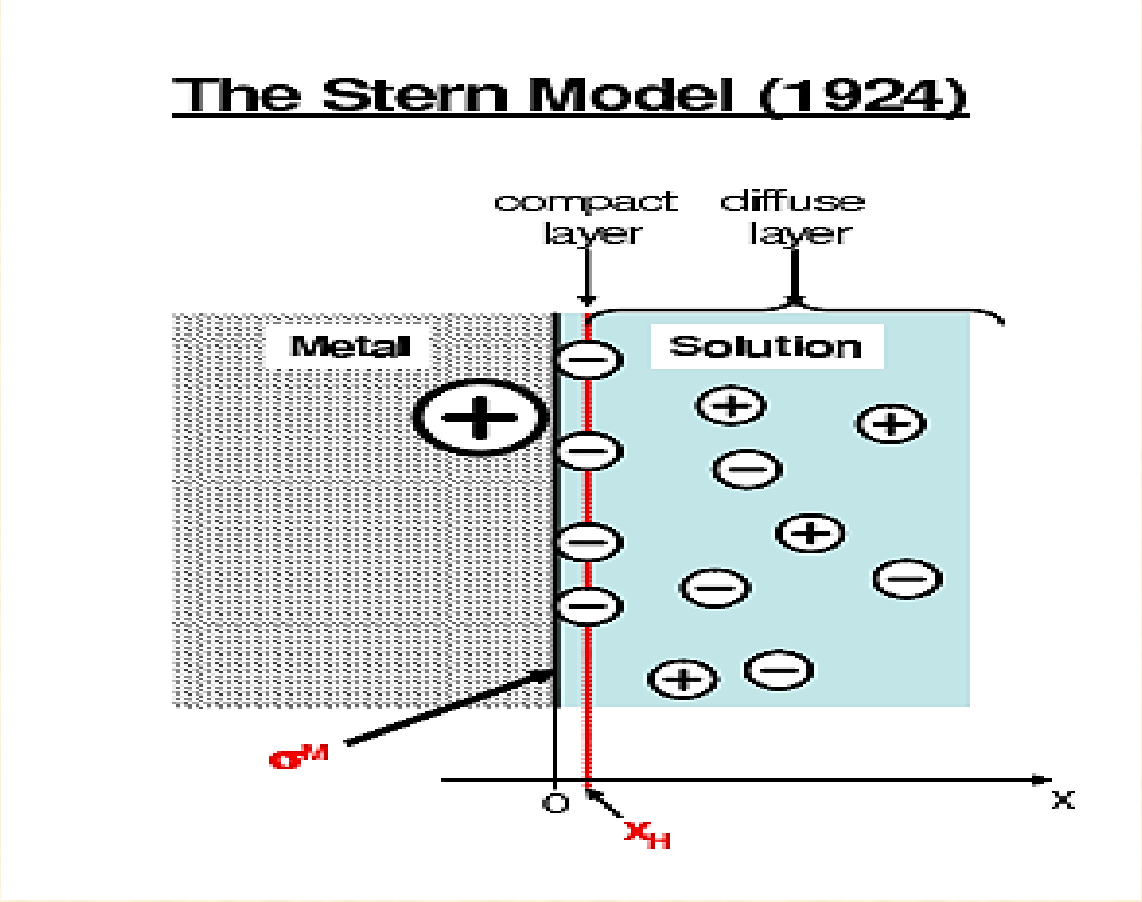
وقد وجد بأن جهد زيتا Zeta potential يتأثر بجملة من العوامل :-

Helmholtz Model (1879)



Gouy-Chapman model (1910)




The Stern Model (1924)
compact layer
diffuse layer
Metal
Solution
σ^M
O
x
x_H

الخلاصة RECAP

بسبب الشحنة على سطوح الغرويات المعدنية مما تجذب اليها ايونات مضادة بالشحنة للسطح وهذه الايونات تكون في حالة حركة بسبب تأثير جهد السطح وطاقة الايونات مما يجعله قسم منها منجذبة الى سطوح المعادن والأخرى في محلول التربة .

وقد وضعت عدة نظريات لفهم توزيع الايونات بسبب تأثير جهد السطح وتوزيه كمي للأيونات بين السطح والمحلول .

DO YOU
HAVE ANY
QUESTIONS
FOR ME?