Advanced Soil Chemistry/Master

كيمياء تربة متقدم /ماجستير

ظاهرة التبادل الايوني في الترب

Sorption Phenomena in Soils

Lecture 3 المحاضرة الثالثة

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. قابلية التربة على مسك الايونات الموجبة والسالبة
٢. معرفة مصير وسلوك الأسمدة في التربة
٣. قياس القابلية التفضيلية لسطح التربة لنوع الايون
٤. أخرى

Sorption Phenomena in soils
ظاهرة التبادل الايوني في الترب

ظاهرة التبادل الايوني في الترب

تكتسب غرويات التربة الداخلة في تركيب الجزء الصلب للتربة على سطوحها شحنة كهربائية غالبا ما تكون سالبة. ولغرض معادلة هذه الشحنة كهربائية تنجذب الايونات الموجبة التي تتوفر في محلول التربة الى السطوح المشحونة ويطلق على الايونات Exchangeable ionsهذه الايونات المنجذبة بالأيونات الممتزة او Adsorbed ionsالأيونات المضادة Counter ionsالمتبادلة

وتكون حالة التوازن بين الايونات المتبادلة والسائدة في محلول التربة المحيط بغرويات التبادل في حالة ثابتة

Adsorption definition: The phenomenon of attracting and retaining the molecules of a substance on the surface of a liquid or solid resulting in to higher concentration of the molecules on the surface is called adsorption.

Causes of adsorption: Unbalanced forces of attraction or free valences which is present at the solid or liquid surface, have the property to attract and retain the molecules of a gas or a dissolved substance on to their surfaces with which they come in contact

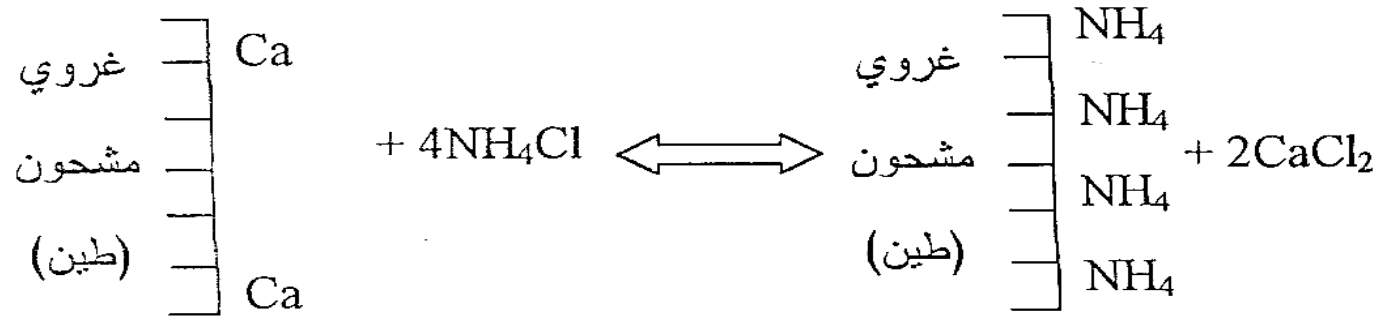
وتتحدد حالة التوازن الكيميائي بعدد من العوامل منها تكافؤ الأيون الموجب وحجمه وتركيزه في محلول التربة وعوامل أخرى يمكن الإطلاع عليها في العديد من المراجع العلمية(Dixon & Weed, 1977؛ Greenland & Hayes, 1981).

كما حدد كل من Helfferich (1962) و Bolt *et al.* (1978) و Greenland & Hayes (1978) العديد من خصائص تفاعل التبادل الأيوني في الترب التي يمكن إيجازها بالأتي:

1. تفاعل التبادل الأيوني تفاعلاً عكسياً.
2. يحدث تفاعل التبادل الأيوني بكميات متكافئة بين الأيونات.
3. التفاعل سريع لأنه تفاعل أيوني.
4. ترتبط الأيونات الموجبة بالسطح بوساطة روابط ألكتروستاتيكية electrostatic bonds.
5. يخضع التفاعل الأيوني لقانون فعل الكتلة mass-action.
6. يتوقف التفاعل الأيوني على مساحة السطح وأن قابلية انجذاب الأيونات للحبيبات الصغيرة أكبر.
7. في معظم الحالات تكون هنالك اختيارية selectivity أو أفضلية Preference لأيون على أخر من قبل سطح الغرويات.

وعلى الرغم من اعتبار هذه الايونات المنجذبة جزء من الجزء الصلب الا انه يمكن انتزاعها او ازالتها من سطوح الغرويات بأيونات موجبة اخرى مع المحافظة على حالة التوازن الكهربائي اي ان الاستبدال يتم على اساس الاوزان المكافئة . ولهذا يمكن اعتبار تفاعل التبادل الايوني في الترب تفاعل عكسيreversible reaction .

التبادل الأيوني في الترب تفاعل عكسي reversible reaction. والمخطط التالي يبين كيفية انجذاب الأيونات الموجبة من المحلول الخارجي واستبدالها بأيونات موجبة اخرى وبكميات مكافئة لها، وتتحرك الأيونات المزاحة بدورها نحو محلول التربة :



وتجدر الإشارة إلى أن تفاعل التبادل الأيوني يستمر إلى أن تحدث حالة التوازن بين سطوح الغرويات ومحلول التربة، التي غالبا ما تجري بسرعة عالية.

Rules of ion exchange

- Process is Reversible
- Charge by charge basis
- Ratio Law:
  - ratio of exchangeable cations will be same as ratio of solution cations

Energy of adsorption

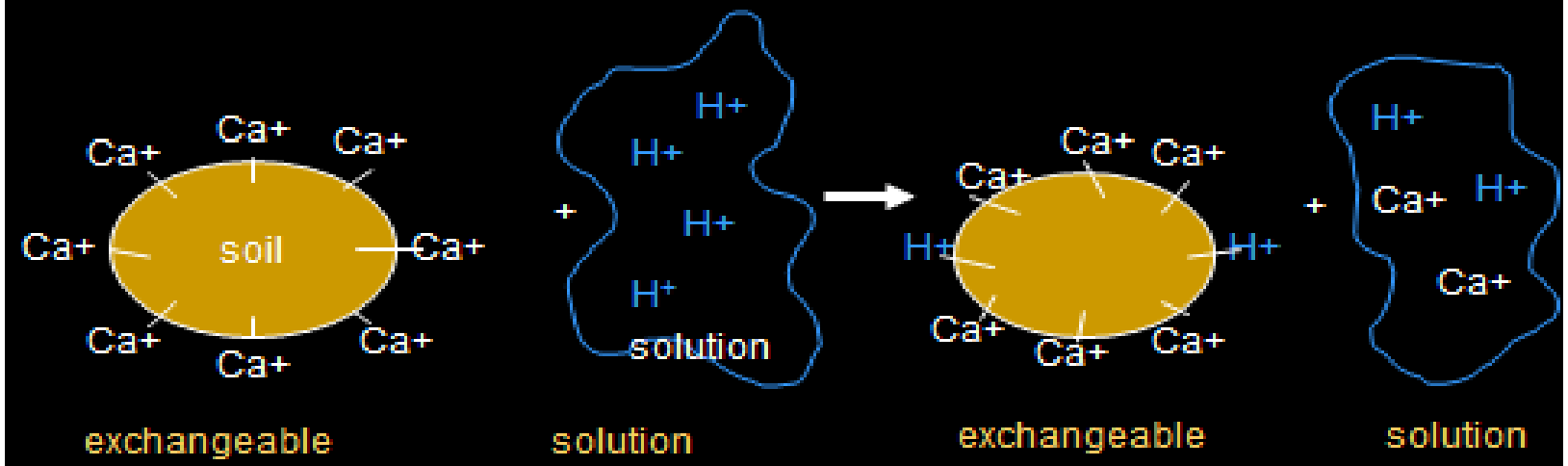
Strong ----------Weak

$Al^{+3} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > [K^{+} = NH_4^{+}] > Na^{+} > H^{+}$

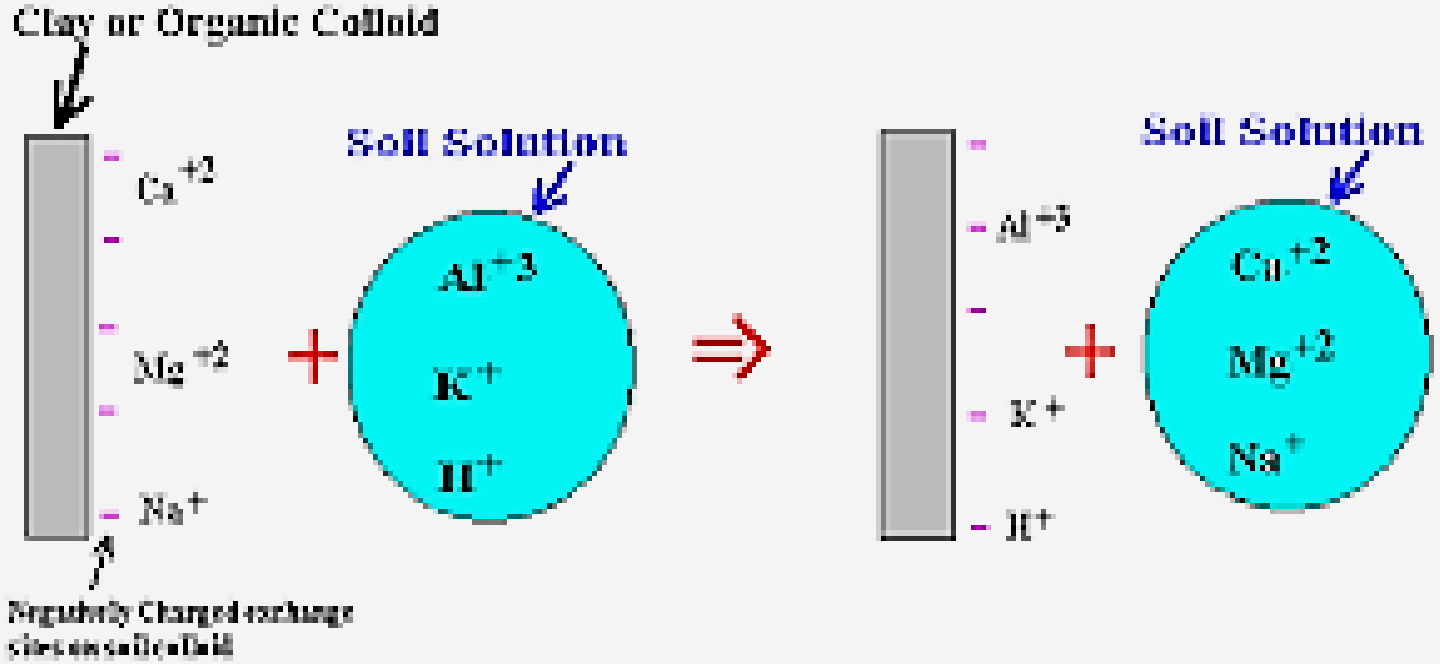
(based on charge and hydrated radius)

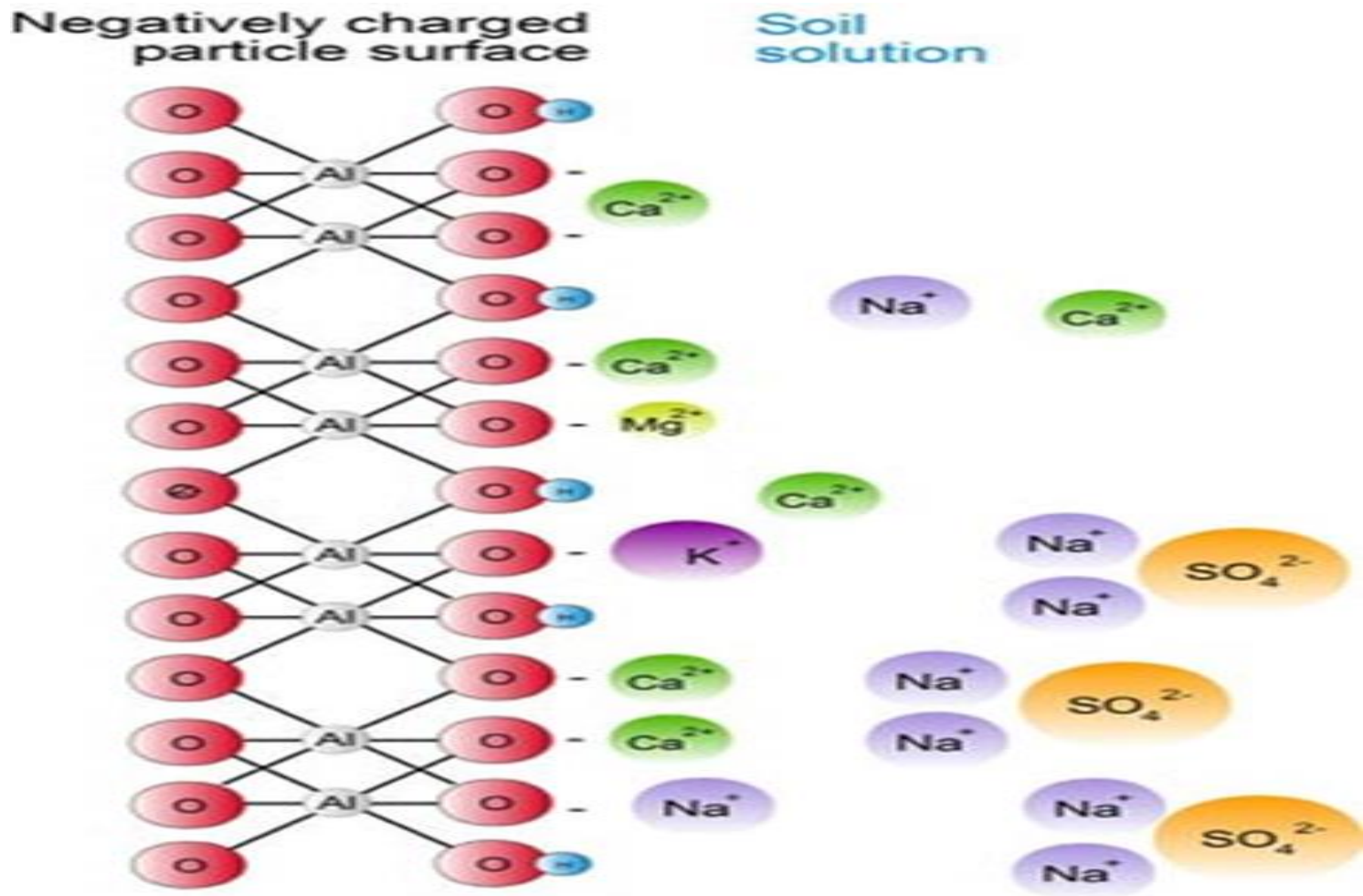
Ion exchange example:

Add H^+ ions to soil :

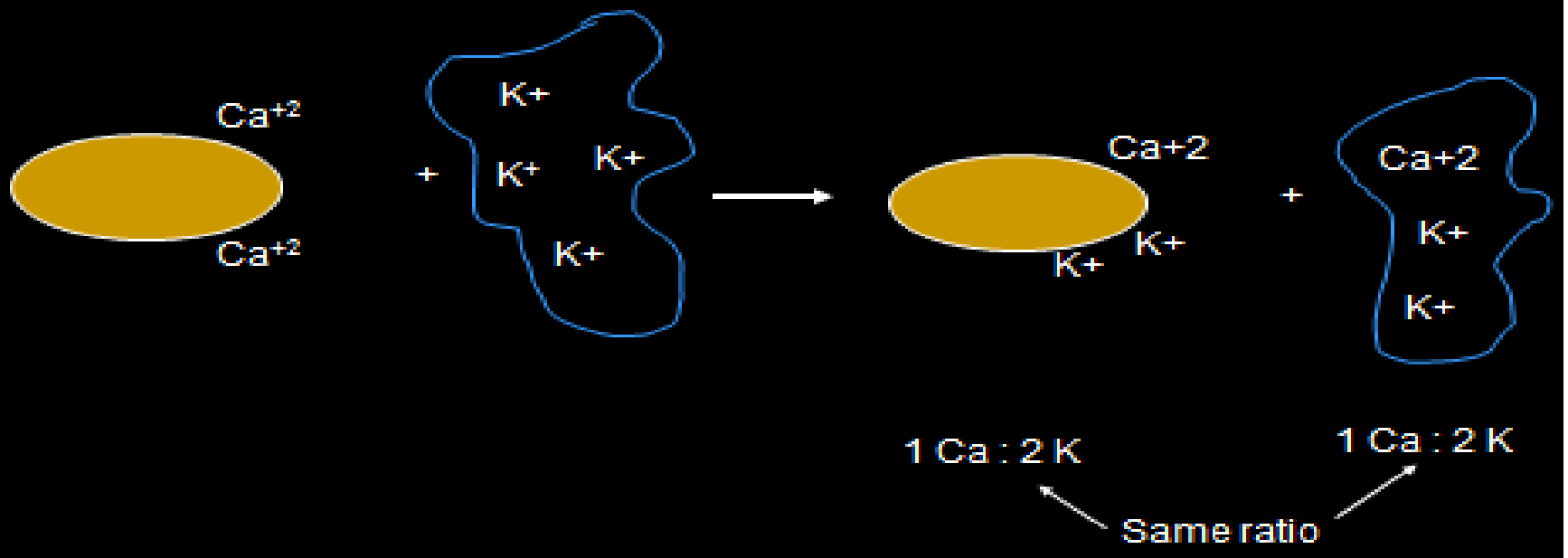


Cation Exchange Illustrated



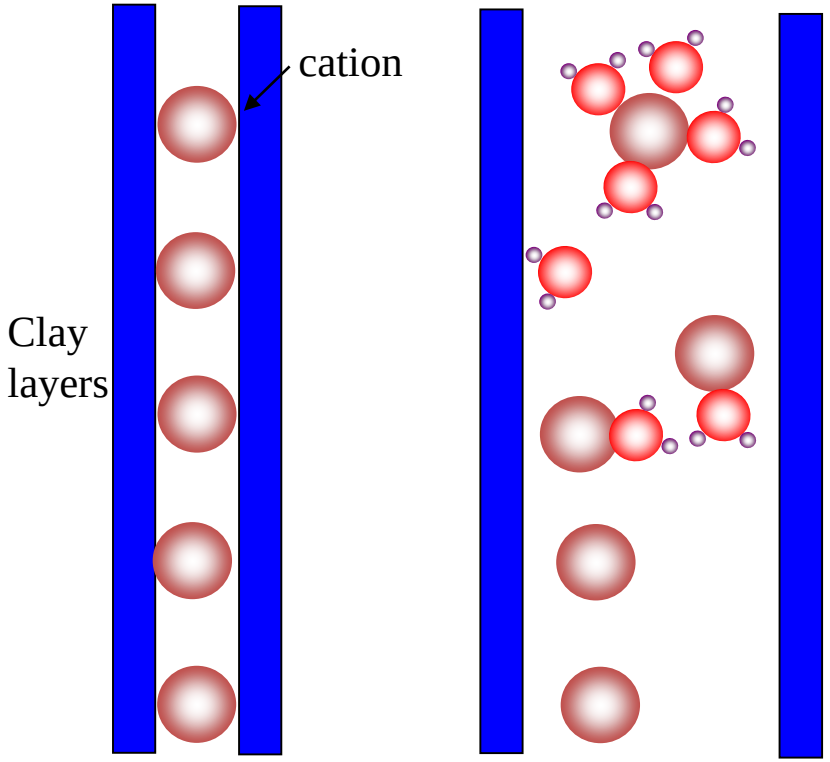

Negatively charged particle surface
Soil solution
O
Al
H
Ca^{2+}
Mg^{2+}
K^{+}
Na^{+}
SO_4^{2-}

Add K fertilizer…



Clay-Water Interaction

2. Ion hydration



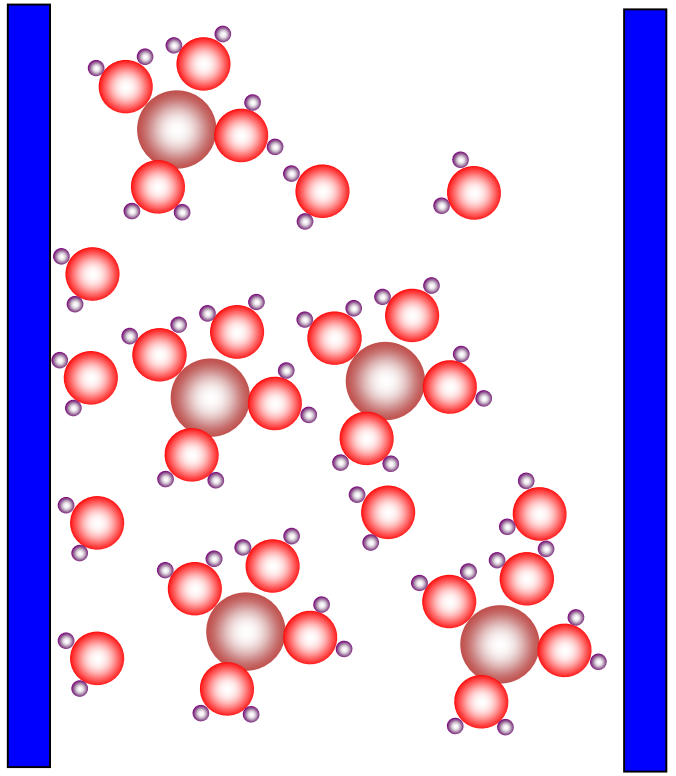
Dry condition

(Interlayer)

The water molecules wedge into the interlayer after adding water

Na^+ crystal radius: 0.095 nm

radius of hydrated ion: 0.358 nm



The cations are fully hydrated, which results in repulsive forces and expanding clay layers (hydration energy).

وقد اشار **Greenland and Hays(1981)**
الى وجود نوعين من تفاعلات الامتزاز

1-الامتزاز الفيزيائي Physio sorption

يتصف هذا النوع من الامتزاز بأن القوى الرابطة Bonding Energy بين السطوح والايونات الممتزة هي من نوع قوى فاندرفال الضعيفة والتي تقارب من 20 كيلو جول /مول. ولا تحتاج الى طاقة تنشيط Activation Energy لتحررها وهو تفاعل عكسيReversible وامكانية تكون أكثر من طبقة أمتزاز

2 - الأمتزاز الكيميائي Chimosorption

يتصف هذا النوع من الأمتزاز بأن القوى الرابطة بين السطوح والأيونات الممتزة هي من نوع قوى أيونية وتساهمية قوية تقارب من 200 كيلو جول . مول$^{-1}$ وتحتاج إلى طاقة تنشيط لتحررها وعادة ما تكون ذات تفاعل غير عكسي irreversible وغالباً ما تكون ذات طبقة واحدة monolayer .

Physisorption	Chemisorption
Low heat of adsorption	High heat of adsorption
Van der Waal's forces	Chemical bond forces
Takes place at low temperature	Takes place at high temperature
Its reversible	It is irreversible
Related to the ease of liquefaction of the gas	Extent of adsorption is generally not related to liquefaction of the gas
Not very specific	Highly specific
It forms multi-molecular layers	Forms monomolecular layers
No requirement of activation energy	Requires activation energy

السعة التبادلية الايونية الموجبة (الكتيونية)Cation Exchange Capacity(CEC)

The cation Exchange Capacity(CEC) of soils is defined as the capacity of soils to adsorb and exchange cations. Scientifically it is related to the surface area and surface charge of the clay. This relation is expressed by the equation :-

تعرف السعة التبادلية الايونية الموجبة (CEC) للترب بأنها قابلية الترب على امتزاز وتبادل الايونات . ترتبط علميا بالمساحة السطحية وشحنة الطين . ويمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية:-

$$CEC = S \times \sigma$$

Where :

S = Specific surface المساحة السطحية النوعية

σ= Surface charge density كثافة الشحنة السطحية(esu/mu^2; $100A^{o2}$)

The surface charge density is defined as the number of charge per formula weight divided by the surface area:

$$\sigma' = e/S$$

e=number of charge per unit formula,

S= Specific surface

The surface charge density can be calculated using the equation :-

$$\sigma' = (2\varepsilon nkT/\pi)^{0.5} \sin(ze\psi_o /2kT$$

Where:-

ε = dielectric constant ثابت العزل الكهربائي

N= electrolyte concentration in number of ions /ml تركيز الالكتروليت بشكل عدد الايونات / مل

K= Boltzmann constant ثابت بولتزمان (1.38×10^{-23} jK^{-1})

T= absolute temperature درجة الحرارة المطلقة

Z= valence التكافؤ

e= electron charge in esu شحنة الالكترون

ψ_o = Surface electrical potential (volts) جهد السطح الكهربائي

$$\psi_o = (RT/F) \ln C/C_o \qquad \text{(Nernst equation)}$$

where;-

C= concentration of potential determining ion in solution

تركيز الايونات في محلول التربة

Co= concentration of potential determining ion at $\psi_o = 0$

تركيز الايونات عندما يكون جهد السطح = صفر

F= Faradays constant ثابت فرداي

T= Temperature درجة الحرارة

عدد الشحنات = CEC X عدد افوكادرو (6.022×10^{23})

عدد الايونات الموجبة الاحادية = عدد الشحنات / التكافؤ(1)

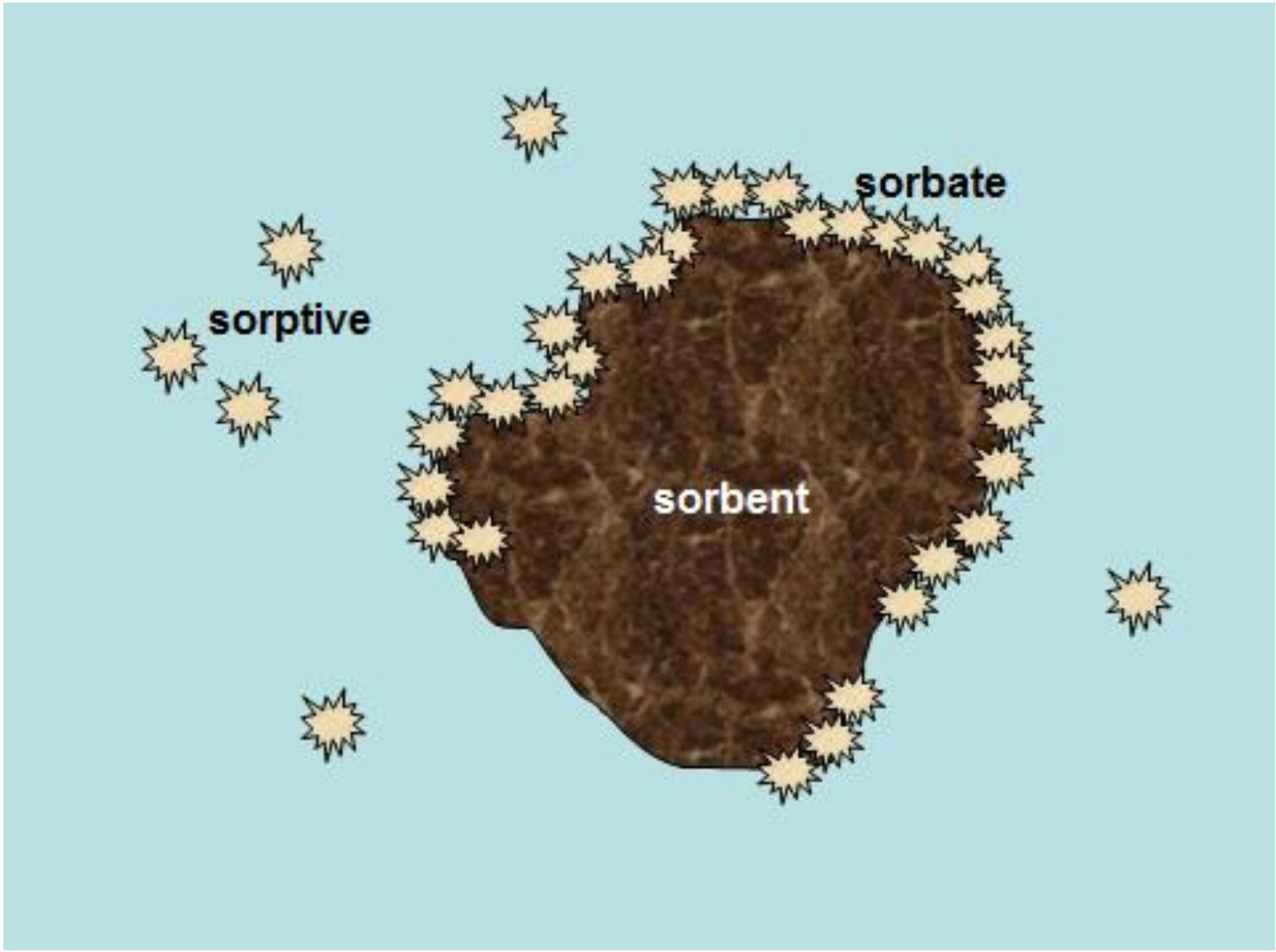
عدد الايونات الموجبة الثنائية = عدد الشحنات / التكافؤ(2)

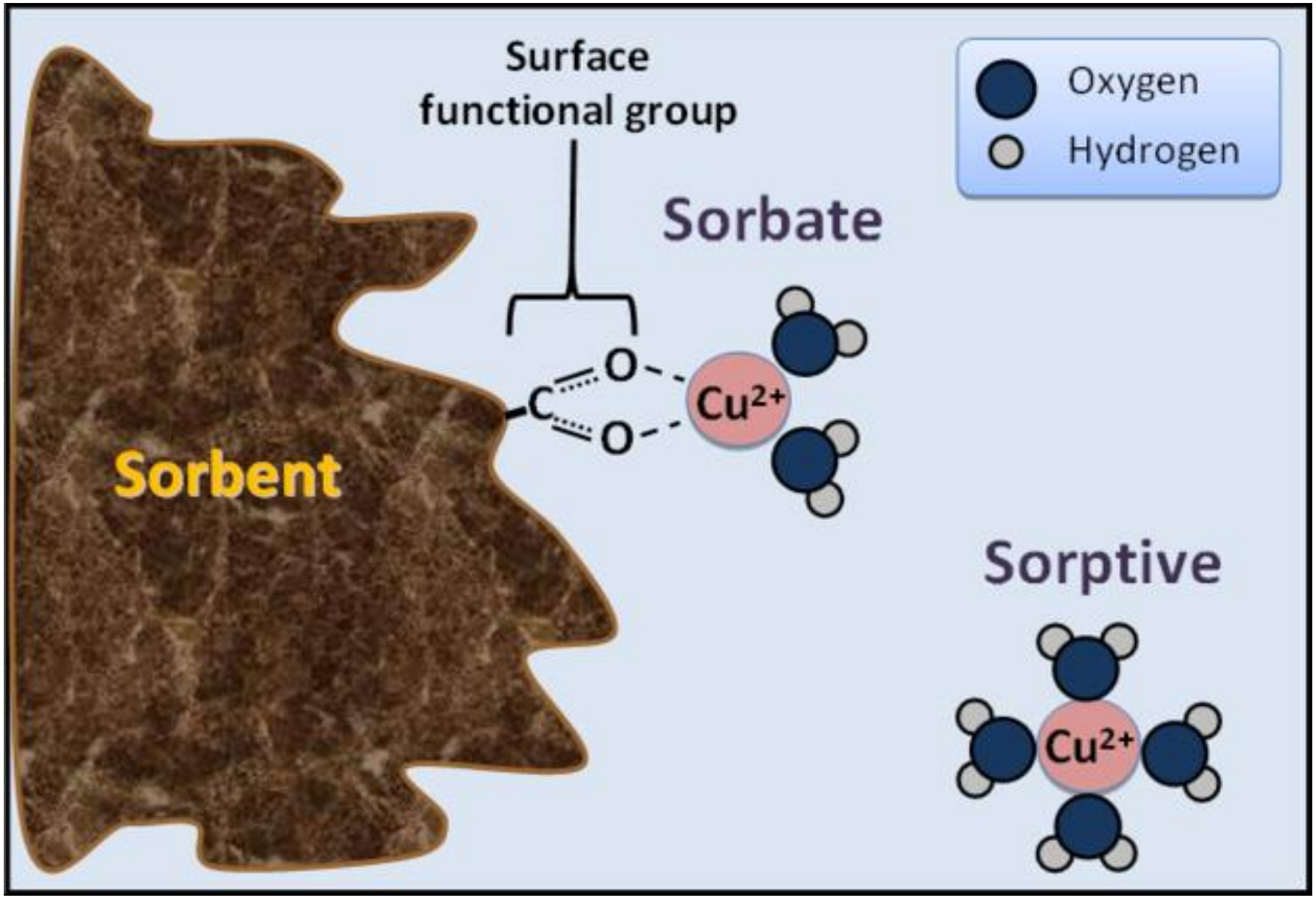
Some basic terms used in adsorption

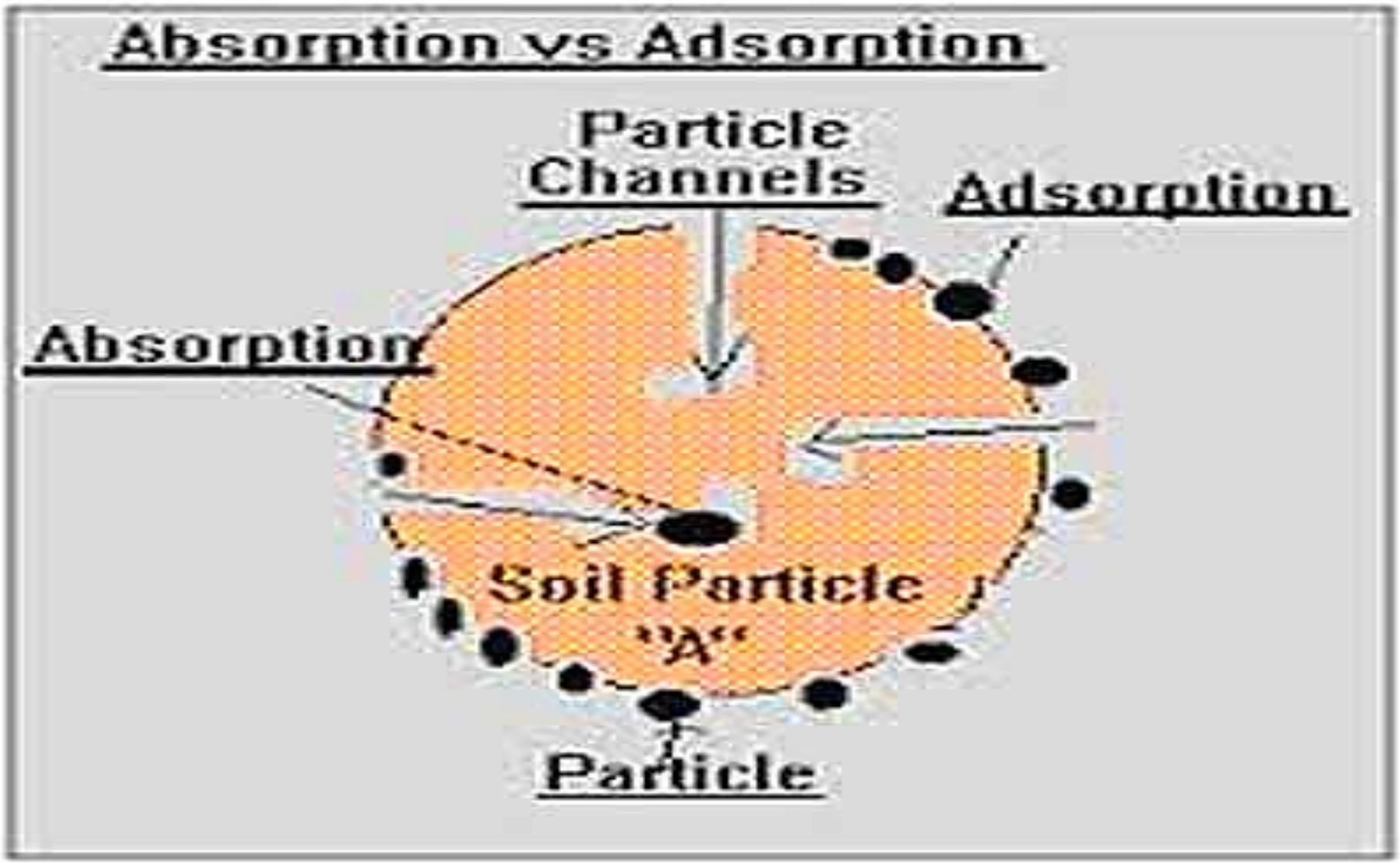
- **Adsorbate** : The substance which gets adsorbed on any surface is called **adsorbate** for example, if a gas gets adsorbed on to the surface of a solid, then the gas is termed as the adsorbate.
- The substance on the surface of which adsorption takes place is called **adsorbent**.
- **Absorption** : When the molecules of a substance are uniformly distributed throughout the body of a solid or liquid. This phenomenon is called **absorption**.
- **Desorption** : The removal of the adsorbed substance from a surface is called **desorption**
- **Sorption** : The phenomenon in which adsorption and absorption occur simultaneously is called **sorption**.

Adsorption Equilibrium

- Adsorption vs. Absorption
  - Adsorption is accumulation of molecules on a surface (a surface layer of molecules) in contact with an air or water phase
  - Absorption is dissolution of molecules within a phase, e.g., within an organic phase in contact with an air or water phase
- **adsorbate:** material being adsorbed
- **adsorbent:** material doing the adsorbing. (examples are activated carbon or ion exchange resin).


sorbate
sorptive
sorbent

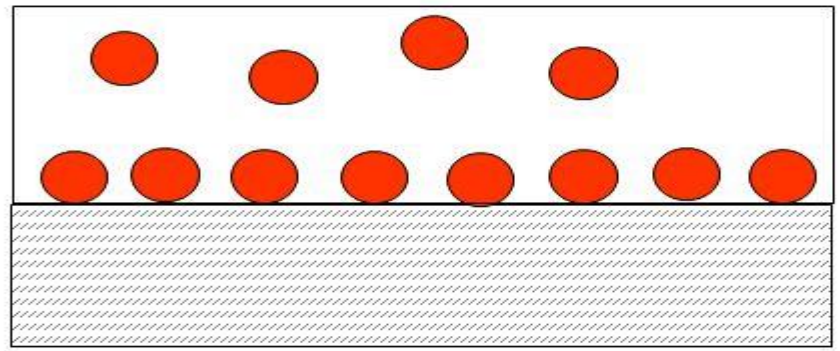

Surface
functional group
Oxygen
Hydrogen
Sorbate
O
C
O
Cu2+
Sorbent
Sorptive
Cu2+


Absorption vs Adsorption
Particle
Channels
Adsorption
Absorption
Soil Particle
"A"
Particle

Adsorption

PHASE I

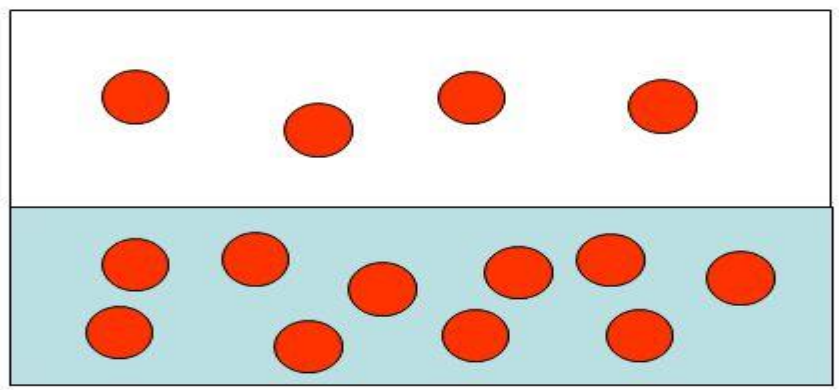
'PHASE' 2



Absorption ("partitioning")

PHASE I

PHASE 2

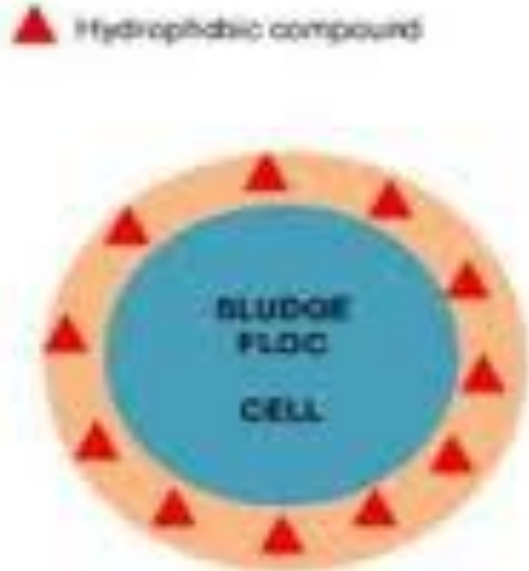


$$P_{gas} = K_H c_{aq}$$

Henry's Law

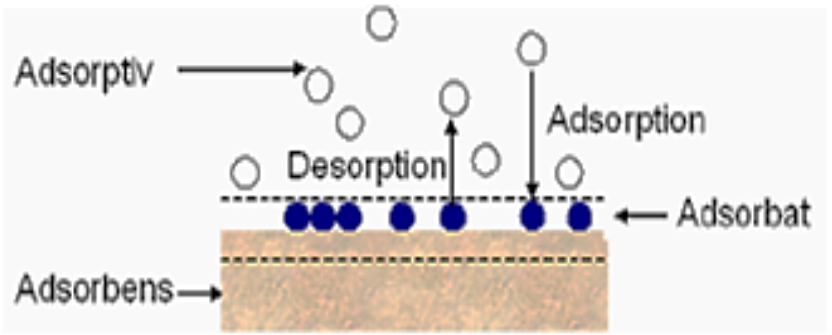
Absorption | **Ad**sorption

Sorption= Absorption + Adsorption

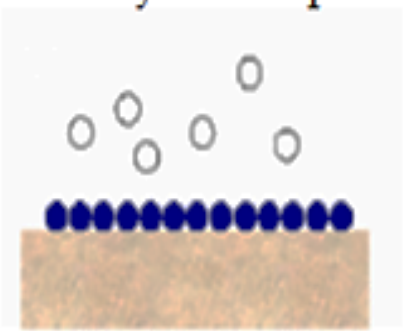


Absorption

Adsorption
- desorption

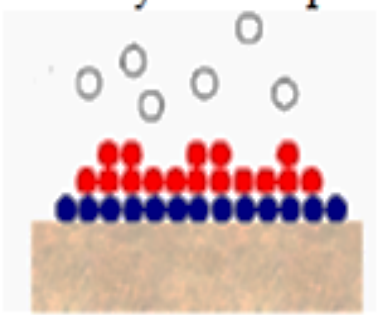


Monolayer adsorption



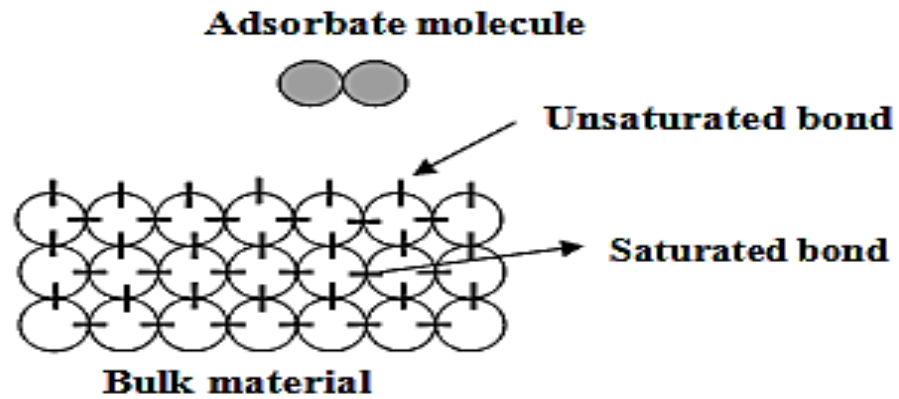
The heat of adsorption of the first monolayer is much stronger than the heat of adsorption of the second and all following layers. Typical for Chemisorption case

Multilayer adsorption

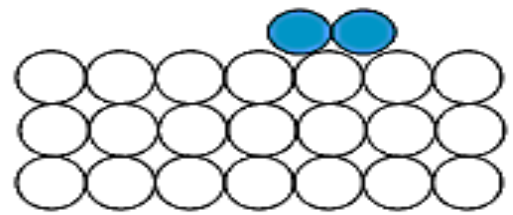


The heat of adsorption of the first layer is comparable to the heat of condensation of the subsequent layers. Often observed during Physisorption

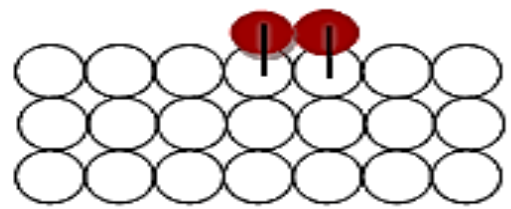
a) At beginning of any adsorption



b) Any physisorbed condition



c) Any chemisorbed condition



الخلاصة RECAP

تكلمنا في محاضرة اليوم عن

ظاهرة التبادل الايوني في التربة وعن نوع الامتزاز (الكيميائي والفيزيائي) ، وظاهرة السعة التبادلية الايونية للترب وأنواع Sorption التي تحصل في الترب

Any
Questions?