

Ćwiczenie

4

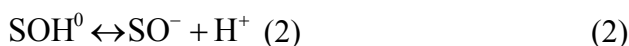
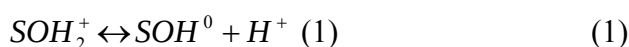
**Wyznaczania ładunku powierzchniowego
i punktu zerowego PZC trudno
rozpuszczalnych tlenków metali metodą
miareczkowania potencjometrycznego**

**Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów
UMCS**

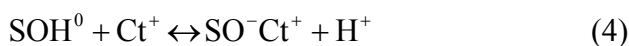
MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE SUSPENSJI

Miareczkowanie potencjometryczne suspensji jest najczęściej stosowaną metodą wyznaczenia ładunku powierzchniowego i położenia punktu zerowego ładunku w układzie tlenek metalu/roztwór elektrolitu. Gęstość ładunku powierzchniowego i punkt ładunku zerowego są ważnymi parametrami charakteryzującymi podwójną warstwę elektryczną (pwe) na granicy faz tlenek metalu / roztwór elektrolitu. Wielkości te obok potencjału dzeta i gęstości adsorpcji jonów elektrolitu nośnego są pomocne w określeniu struktury pwe na granicy faz.

Ładunek na powierzchni tlenku metalu powstaje na skutek reakcji między grupami hydroksylowymi na powierzchni tego tlenku a składnikami fazy ciekłej. W przypadku roztworów wodnych istotną rolę w tworzeniu ładunku na granicy faz z tlenkiem metalu odgrywają jony wodorowe (wodorotlenowe) oraz jony elektrolitu nośnego. Jony wodorowe wpływają na gromadzenie się ładunku na powierzchni tlenku poprzez kwasowo–zasadowe reakcje powierzchniowych grup hydroksylowych:



W związku z tym jony wodorowe kreują ładunek na powierzchni tlenków i są uznawane dla tych układów jako jony potencjałotwórcze (**pdi – potential determining ions**). Obok jonów wodorowych istotną rolę w powstawaniu ładunku dla tych układów mają jony elektrolitu nośnego. W klasycznych teoriach pwe początkowo przyjmowano, że jony te ulegają adsorpcji niespecyficznej, natomiast w bardziej złożonych modelach pwe jony elektrolitu nośnego mogą ulegać również adsorpcji specyficznej. Według charakterystycznej dla układów tlenkowych teorii **site binding** jony elektrolitu nośnego reagują z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi tlenku tworząc połączenia o charakterze kompleksowym, np. dla układu z NaCl jako elektrolitem nośnym następujące reakcje kompleksowania mogą mieć miejsce na powierzchni tlenku:



Połączenia te obok form powstałych w reakcjach 1-2 określają ładunek na powierzchni tlenku. Aniony (**An**) reagując z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi wg reakcji (3) powodują powstanie ładunku dodatniego na powierzchni tlenku same zaś lokują się w warstwie zwartej podwójnej warstwy elektrycznej w tzw. Wewnętrznej Płaszczyźnie Helmholtza (**IHP- Inner Helmholtz Plane**). Natomiast kationy (**Ct**) elektrolitu podstawowego, adsorbując się, przyczyniają się do wzrostu ładunku ujemnego na powierzchni tlenku i podobnie jak aniony kompensują ten ładunek zajmując położenie w płaszczyźnie Helmholtza. W większości modeli pwe stosuje się uproszczenie polegające na przypisaniu kationom i anionom tej samej płaszczyzny.

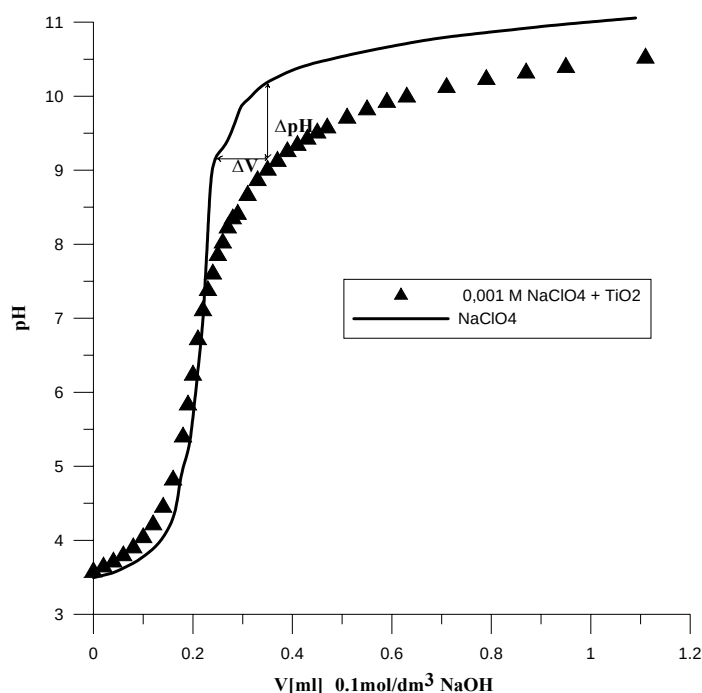
Gęstość ładunku powierzchniowego jest algebraiczną sumą ładunku grup powstałych w wyniku reakcji 1-4:

$$\sigma_0 = B * \{ \equiv SOH_2^+ + \equiv SOH_2^+ An^- - \equiv SO^- Ct^+ - \equiv SO^- \}$$

gdzie:

B – współczynnik konwersji powierzchniowego stężenia wyrażonego $\mu\text{mole/m}^2$ na gęstość ładunku wyrażoną w $\mu\text{C/cm}^2$

Punkt, w którym stężenie powierzchniowe grup dodatnio naładowanych będzie równe stężeniu grup ujemnie naładowanych nosi nazwę punktu zerowego ładunku (**pzc - point zero of charge**).



Rys.1. Krzywe miareczkowania elektrolitu nośnego i suspensji zawierającej TiO_2

Ładunek powierzchniowy na granicy faz tlenek metalu wodny roztwór elektrolitu najwygodniej wyznaczyć jest metodą miareczkowania potencjometrycznego. W przypadku tlenków bardzo trudno rozpuszczalnych polega ona na porównaniu krzywej miareczkowania elektrolitu z krzywą otrzymana dla suspensji o takiej samej sile jonowej (stężenie elektrolitu nośnego). Porównanie otrzymanych krzywych miareczkowania pozwala na określenie punktu pzc, znajduje się on w punkcie przecięcia obu krzywych. Gęstość ładunku powierzchniowego określa się z różnicy objętości kwasu lub zasady, jakie należy dodać by suspensję doprowadzić do określonej wartości pH wg następującego wzoru:

$$\sigma_o = \frac{\Delta V * c * F}{m * S_w}$$

gdzie:

ΔV – jest to różnica objętości zasady, jaką należy dodać do doprowadzenia elektrolitu i suspensji do określonej wartości pH $\Delta V = V_s - V_e$,

F – stała Faradaya,

c - stężenie zasady,

S_w – powierzchnia właściwa tlenku,

m – masa tlenku w suspensji.

Można również obliczyć ładunek powierzchniowy porównując zmianę stężenia jonów wodorowych lub wodorotlenowych dla określonej objętości kwasu lub zasady. W takim przypadku ładunek oblicza się z następującego wzoru:

$$\sigma_o = \frac{V_{el} * (10^{-pH_e} - 10^{pH_s} - 10^{-14+pH_e} + 10^{-14+pH_s})}{S_w * m}$$

gdzie:

pH_e – pH roztworu elektrolitu,

pH_s – pH suspensji,

V_{el} – objętość elektrolitu.

Druga metoda ze względu na obliczenia jest nieco bardziej skomplikowana i w związku z tym znacznie rzadziej stosowana. Jedynie w przypadku pomiaru ładunku przez wprowadzenie określonej naważki osadu do roztworu o różnych pH metoda ta może być bardziej przydatna. Zwłaszcza wówczas, gdy liczba punktów dla odtworzenia krzywej miareczkowania elektrolitu nośnego jest zbyt mała. Metodą tą można obliczyć gęstość ładunku powierzchniowego nawet dla jednej próbki.

WYKONANIE ĆWICZENIA

ODCZYNNIKI:

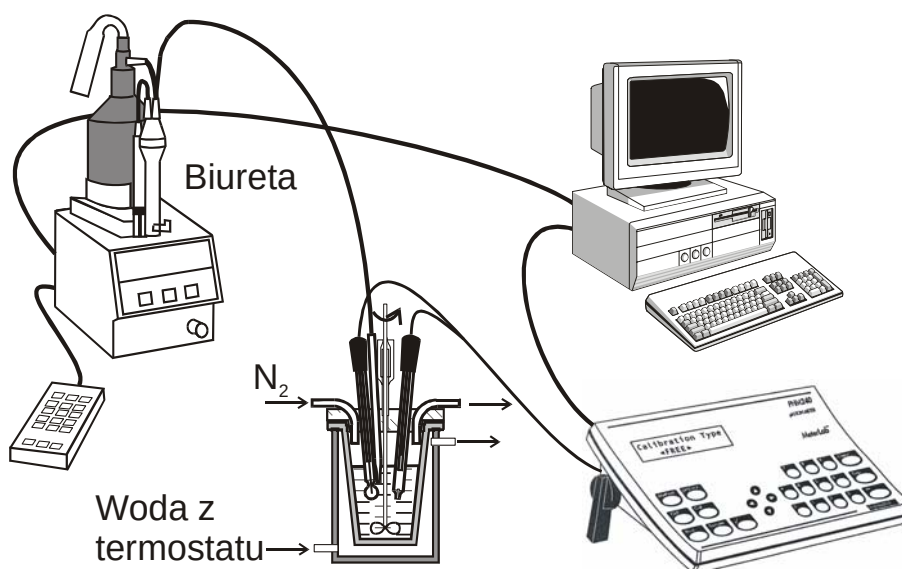
Roztwór 0,1 M HCl lub 0,1 M HClO₄

Roztwór 0,1 M NaOH,

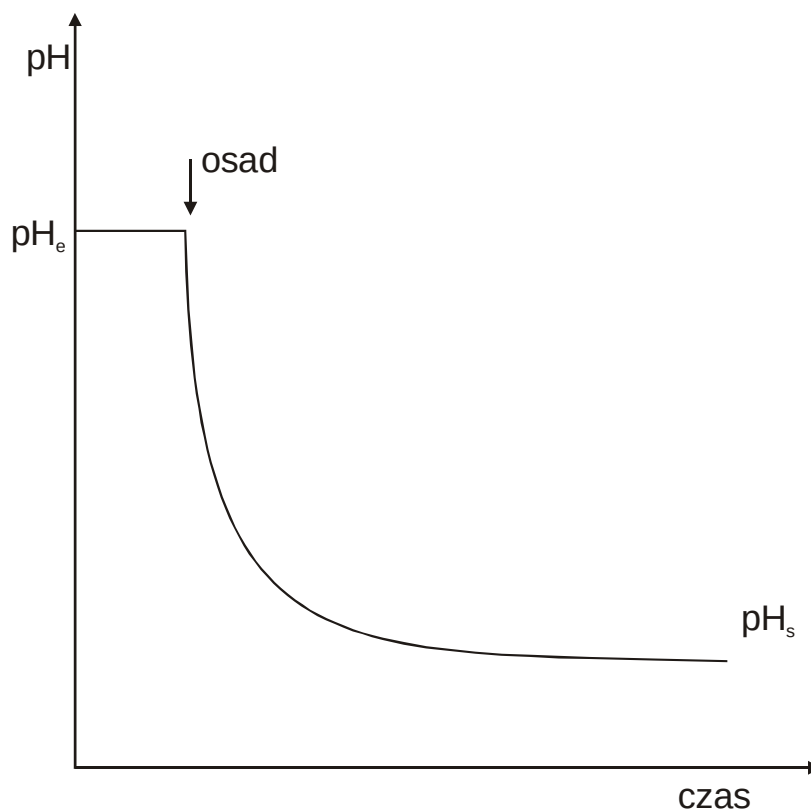
Roztwory 0,1M; 0,01M; 0,001M NaCl lub 0,1M; 0,01M; 0,001M NaClO₄ (elektrolit nośny),

TiO₂ lub inny tlenek trudno rozpuszczalny.

APARATURA



Miareczkowanie potencjometryczne elektrolitu podstawowego i suspensji, przeprowadzamy w naczyniu teflonowym, zaopatrzonym w mieszadło śmigłowe. Stałość temperatury $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ zapewnia termostat, Lauda RE204. Obojętną atmosferę nad roztworami, stworzono przez przepuszczenie oczyszczonego z CO₂ azotu. Pomiar pH prowadzono przy użyciu pH-metru PHM-240 firmy Radiometer, z elektrodą wskaźnikową pHG201-8 i elektrodą kalomelową REF 451 jako elektrodą odniesienia. Titrant (roztwór NaOH) dozowano przy użyciu biurety automatycznej Dosimat 665 firmy Metrohm. Oba przyrządy połączone były z komputerem, który przy użyciu programu titr_v3 autorstwa prof. dr hab. Władysława Janusza zbierał dane z pH-metru i biurety oraz sterował biuretą (na podstawie zmian pH rejestrowanych przez pH-metr). Objętość roztworu miareczkowanego zawsze wynosiła 50 ml.



Rys.2 Przebieg zmian pH po dodaniu tlenku metalu do roztworu o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$.

Procedura miareczkowań potencjometrycznych:

W teflonowym naczyniu zamontować elektrody i czujnik temperaturowy. Następnie umieścić 50 ml roztworu jednego z elektrolitów nośnych i dodać 0,2 ml 0,1M HCl lub 0,1M HClO₄. Uruchomić termostat, Dosimat 665, mieszadło oraz włączyć przepływ azotu przez naczynko. Po osiągnięciu temperatury 25°C uruchomić program do miareczkowania i postępować zgodnie z wskazaniem programu.

Wykonać miareczkowanie elektrolitu nośnego i miareczkowanie suspensji zawierającej 1 g TiO₂ lub innego związku wskazanego przez prowadzącego ćwiczenia.

OPRACOWANIE

Przedstawić wykres obrazujący zależność gęstości ładunku powierzchniowego od pH i wyznaczyć punkt pH_{pzc}.