

## Ćwiczenie nr II

# WYZNACZANIE PUNKTU ŁADUNKU ZEROWEGO $\text{Al}_2\text{O}_3$

### I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie punktu ładunku zerowego (PZC) tlenku glinu, tzn. wartości pH, przy której gęstość ładunku powierzchniowego jest równa zero. Punkt PZC wyznacza się na podstawie pomiarów  $\Delta\text{pH}$ .

### II. Zagadnienia wprowadzające

1. Potencjały na granicach faz.
2. Mechanizm powstawania ładunku elektrycznego na granicy faz.
3. Podwójna warstwa elektryczna.
4. Teorie podwójnej warstwy elektrycznej.
5. Zjawiska elektrokinetyczne.
6. Parametry charakteryzujące podwójną warstwę elektryczną.
7. Punkt ładunku zerowego.
8. Metody pomiaru punktu ładunku zerowego powierzchni:
  - a) metoda Ahmeda,
  - b) metoda miareczkowania potencjometrycznego,
  - c) metoda efektu suspensyjnego (efektu Pallmanna).

#### Literatura obowiązuja:

1. H. Sonntag, „*Koloidy*”, PWN Warszawa, 1982, str.74–88.
2. E. T. Dutkiewicz, „*Fizykochemia powierzchni*”, WNT Warszawa, 1998, str. 45–51.
3. G. Kortüm, „*Elektrochemia*”, PWN Warszawa, 1966, str. 346–350, 462–464.
4. Praca zbiorowa, „*Chemia fizyczna*”, PWN Warszawa, 1966, str. 764–766.
5. W. Janusz, „*Koloidy*”, Wydział Chemii UMCS, Lublin, Ćwiczenie nr 4, „Wyznaczanie ładunku i punktu zerowego PZC trudnorozpuszczalnych tlenków metodą miareczkowania potencjometrycznego”,  
[www.colloidchemistry.umcs.lublin.pl](http://www.colloidchemistry.umcs.lublin.pl).

### III. Część teoretyczna

#### III. 1. Potencjały na granicach faz

Przy powierzchni jednorodnej fazy stałej lub ciekłej (nawet czysty metal w próżni) następuje zwykle zmiana w rozkładzie (gęstości) ładunków elektrycznych. Powoduje to powstanie obszaru o zmiennym potencjale, którego grubość sięga kilku wymiarów cząsteczek. Jeżeli dwie fazy kontaktują się ze sobą to zwykle powstaje między nimi różnica potencjałów. Fakt istnienia międzyfazowej różnicy potencjałów elektrycznych świadczy o tym, że w pobliżu granicznej powierzchni międzyfazowej (w obszarze powierzchniowym) muszą wystąpić warstwy ładunków elektrycznych, między którymi następuje skok potencjału od wielkości charakterystycznej dla jednej fazy do wielkości charakterystycznej dla drugiej fazy. Gdy jedną z faz jest ciecz polarna, np. woda, to jej dipolowe cząsteczki będą orientować się w odpowiednim kierunku na granicy faz, co powoduje powstanie różnicy potencjałów. W przypadku gdy, w jednej z faz lub w obu, obecne są jony, grupy jonogenne lub nadmiarowe elektrony, wówczas nastąpi tendencja do niejednorodnego rozkładu ładunku i powstania różnicy potencjałów. Zatem z wyjątkiem szczególnych sytuacji, obszar międzyfazowy o odpowiedniej grubości charakteryzuje się niejednorodnym rozłożeniem ładunku i potencjału tak, że w pobliżu powierzchni jednej fazy lub na tej powierzchni występuje nadmiar ładunku i równoważący go ładunek rozłożony w obszarze powierzchniowym drugiej fazy.

Powstające pole elektryczne może powodować efekty polaryzacyjne w sąsiadujących molekułach. Wszystkie te efekty powodują powstanie różnicy potencjałów pomiędzy wnętrzem obu faz. Jest to **potencjał wewnętrzny fazy** lub **potencjał Galvaniego**  $\phi$ . Z wyjątkiem przypadku, gdy obie fazy są identyczne, potencjału tego nie da się jednoznacznie zmierzyć mimo jego znaczenia i powszechnego występowania. Potencjał Galvaniego jest równy całkowitej pracy wykonanej przy przeniesieniu badanego ładunku z wnętrza jednej fazy do wnętrza drugiej. Jest to wielkość trudna do określenia, ponieważ zależy od charakteru użytego ładunku jednostkowego. Najmniejszym dostępnym ładunkiem jest elektron, który wykazuje pewne właściwości chemiczne i może reagować chemicznie ze składnikami fazy. A więc zmiana energii układu spowodowana przeprowadzeniem realnego ładunku elektrycznego z jednej fazy do drugiej nie może być miarą zmiany potencjału elektrycznego. Ładunek teoretyczny w teorii elektrostatyki jest nieskończenie mały, a jego wprowadzenie do środowiska nie powoduje zmian w rozkładzie ładunku i orientacji dipoli. Które więc wielkości potencjału można mierzyć?

Potencjał elektrostatyczny w pobliżu fazy jest wielkością łatwo mierzalną, ponieważ jest to praca jaką trzeba wykonać przy przeniesieniu punktowego jednostkowego ładunku elektrycznego z nieskończoności do punktu w pobliżu

powierzchni ograniczającej fazę. Punkt ten leży na zewnątrz fazy w takiej odległości, że potencjał osiąga wartość maksymalną. Jego wartość spada z odległością zgodnie z prawem Coulomba. Różnica potencjałów zewnętrznych nazywa się **potencjałem kontaktowym** lub **różnicą potencjałów Volty**  $\psi$ .

Należy jeszcze rozróżnić **potencjał powierzchniowy**  $\chi$  wynikający z efektów polaryzacyjnych i istnienia na powierzchni warstwy dipolowej, która może powstawać z różnych przyczyn. Na przykład w metalach nastąpi przesunięcie ładunków dodatnich i ujemnych (elektronów), a w roztworze trwale dipole (np. wody) gromadzą się w sposób uporządkowany na powierzchni granicznej. Powstaje więc podwójna warstwa elektryczna. Skok potencjału wywołany istnieniem warstwy dipolowej na powierzchni nazywany jest, ze względu na swe pochodzenie **potencjałem powierzchniowym**  $\chi$ .

Suma potencjału Volty i potencjału powierzchniowego jest **elektrycznym potencjałem wewnętrznym fazy**  $\varphi$  i nosi nazwę potencjału wewnętrznego lub **potencjału Galvaniego** (lub makropotencjałem).

$$\varphi = \psi + \chi \quad (1)$$

Pierwszy człon zwykle rozpatruje się jako związany z przejściem całkowitej ilości ładunków z jednej fazy do drugiej, natomiast drugi zawiera wszystkie inne zmiany mikroskopowe na granicy faz. W układzie ciało stałe–ciecz przyjmuje się zwykle jako potencjał odniesienia objętość jednej z faz (zwykle cieczy).

### III. 2. Mechanizm powstawania ładunku elektrycznego na granicy faz

Obecność ładunków elektrycznych w danym układzie jest nierozzerwalnie związana z istnieniem różnicy potencjałów. Najważniejsze mechanizmy tworzenia ładunku na granicy faz to:

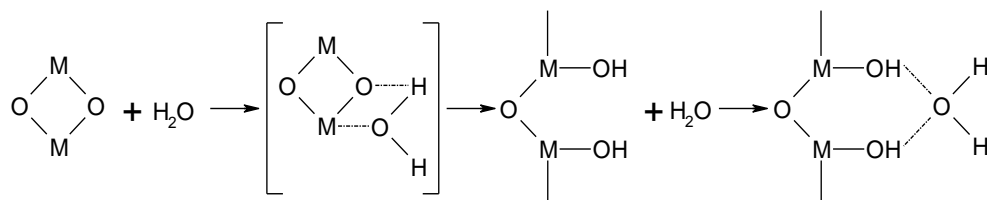
1. Różnica w powinowactwie elektronów do tych faz (dwa metale lub metal przewodnik). W układzie ciało stałe–ciecz, ciecz–ciecz ten mechanizm jest bez znaczenia, z wyjątkiem zdyspergowanej rtęci i soli metali.
2. Różnica w powinowactwie jonów jednego lub drugiego znaku do tych dwu faz:
  - podział jonów pomiędzy dwie fazy (np. olej i wodę),
  - adsorpcja jonów z elektrolitu na powierzchni ciała stałego,
  - przewaga rozpuszczalności jednego typu jonów nad drugim z sieci krystalicznej. W każdym przypadku ustala się równowaga, gdy potencjały elektrochemiczne, w odniesieniu do jonów które mogą swobodnie przechodzić przez granicę faz, wyrównują się w obu fazach. Np. w układzie AgI – elektrolit  $\text{Ag}^+$  lub  $\Gamma$  można zmienić proporcje  $\text{Ag}^+/\Gamma$  na powierzchni osadu. Przy określonym stężeniu liczba jonów  $\text{Ag}^+$  i  $\Gamma$  będzie taka sama, *czyli nie będzie*

żadnego ładunku w nadmiarze na powierzchni kryształu – **punkt ładunku zerowego** (*ang. point of zero charge — PZC*).

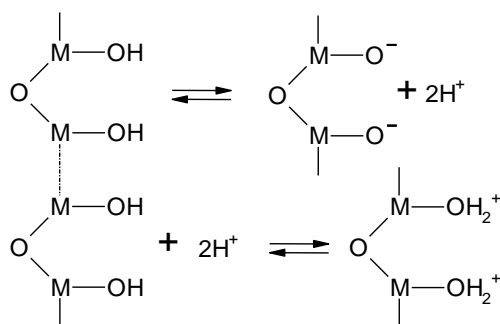
### 3. Jonizacja grup powierzchniowych.

Jonizacja grup powierzchniowych występuje w związkach mających na powierzchni grupy np. karboksylowe, aminowe, a także na powierzchni nierozpuszczalnych tlenków metali. W takich układach wielkość i znak potencjału zależy od pH roztworu. Jonami potencjałotwórczymi, czyli jonami biorącymi udział w formowaniu się ładunku elektrycznego na powierzchni ciała stałego są jony  $H^+$  i  $OH^-$ . Wynika to z faktu, że jony  $OH^-$  można rozpatrywać jako równoważne do jonów składowych sieci (tleny), podczas gdy jony  $H^+$  mogą zastępować jony metalu, chociaż w rzeczywistości są to reakcje amfoteryczne, dysocjacji.

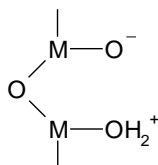
Kryształy tlenków metali mają strukturę jonową, na ich powierzchni izolowanej od otoczenia występują lokalne nieskompensowane ładunki elektryczne pochodzące od nie w pełni skoordynowanych jonów  $Mn^+$  i  $O_2^-$ . Powoduje to, że tlenki mają dużą zdolność do reakcji powierzchniowych. Przy dostępie wody lub pary wodnej cząsteczki wody adsorbują się na powierzchni tak, że ostatecznie do każdego atomu metalu znajdującego się na powierzchni przyłącza się jedna grupa wodorotlenowa. Na tak utworzonej powierzchni adsorbują się dalsze cząsteczki wody w liczbie jedna cząsteczka wody na dwie grupy wodorotlenowe. Proces uwadniania się powierzchni tlenku można przedstawić za pomocą reakcji:



Grupy powierzchniowe  $-M-OH$  mają charakter amfoteryczny i ulegają dysocjacji kwasowo-zasadowej. Proces tworzenia się ładunku na powierzchni można przedstawić schematycznie:



W wyniku tych reakcji na powierzchni tlenku gromadzony jest ładunek dodatni lub ujemny. Wyjaśniają one również rolę jonów wodorowych jako jonów potencjałotwórczych dla układów tlenek metalu/roztwór elektrolitu. W przypadku, gdy roztwór zawiera jedynie jony  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  stan, w którym powierzchnia ma ładunek zerowy, można przedstawić jako:



przy czym liczba naładowanych dodatnio i ujemnie grup powierzchniowych występujących obok niezdisocjowanych grup  $-\text{M}-\text{OH}$  jest różna dla poszczególnych tlenków i wodorotlenków. Odpowiadające takiemu stanowi powierzchni pH określa się jako **punkt ładunku zerowego (PZC)**, natomiast zerowa wartość potencjału w płaszczyźnie poślizgu to **punkt izoelektryczny (IEP)**.

4. Adsorpcja nieruchliwych jonów w jednej z faz.

### III. 3. Podwójna warstwa elektryczna

Istnienie skoku potencjału na granicy faz ciało stałe-roztwór w stanie równowagi powoduje powstanie podwójnej warstwy elektrycznej z ładunków o znakach przeciwnych. W klasycznym ujęciu rozkład ładunku na powierzchni ciała stałego i w roztworze nazywa się **podwójną warstwą elektryczną (PWE)**. Z jej obecnością wiąże się pewien mechanizm rozkładu ładunku i potencjału.

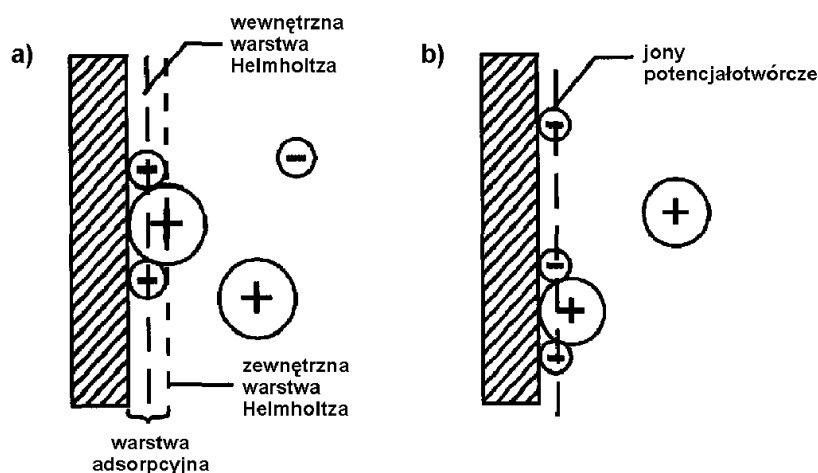
W związku z tym wyróżnia się dwa skrajne modele PWE:

1. całkowicie polaryzowalna podwójna warstwa elektryczna,
2. odwracalna podwójna warstwa elektryczna.

W pierwszym modelu różnica potencjałów spowodowana jest przyłożonym zewnętrznym napięciem, w wyniku czego równowaga między fazą stałą a roztworem ma charakter elektrostatyczny. Sytuacja taka wyklucza możliwość przechodzenia

jonów przez granicę faz. Różnicę potencjałów można w tym przypadku zmieniać w dość szerokim zakresie przez zmianę przykładanego potencjału. Typową i najlepiej przebadaną granicą faz tego rodzaju jest układ: rtęć – roztwory wodne.

W drugim modelu podwójna warstwa elektryczna związana jest z ustaleniem się równowagi elektrochemicznej. Wynikiem tego jest przejście jonów określających potencjał przez granicę faz. Wielkość wytworzonej różnicy potencjałów uwarunkowana jest aktywnością jonów potencjałotwórczych w roztworze, a przyłożone zewnętrzne napięcie w zasadzie nie wpływa na wielkość różnicy potencjałów. Tego rodzaju podwójna warstwa elektryczna często określana jest jako **podwójna warstwa jonowa**. Typową i najlepiej poznaną granicą faz tego rodzaju jest układ: Ag/AgJ – wodne roztwory soli srebra, natomiast typową elektrodą odwracalną jest elektroda kalomelowa.



**Rys. 1.** Struktura podwójnej warstwy elektrycznej: a) polaryzowalna granica faz, b) odwracalna granica faz.

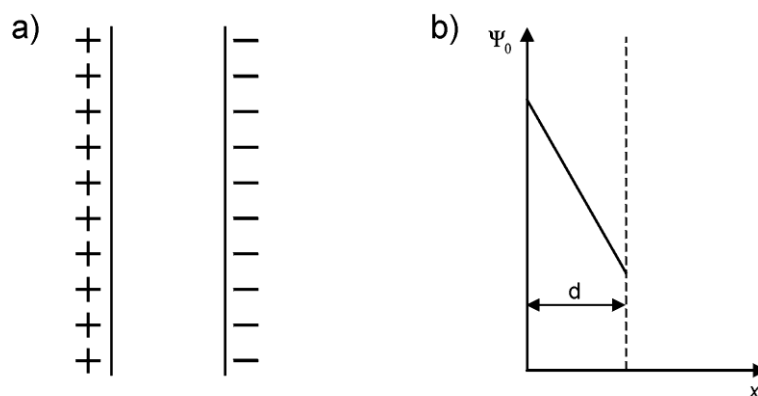
Na granicy zetknięcia się fazy metalicznej i roztworu elektrolitu, gdy nie mogą zachodzić procesy elektrodowe, zmienia się gęstość powierzchniowa elektronów w metalu, co z kolei pociąga za sobą utworzenie kompensującego ładunku przestrzennego w obszarze elektrolitu przylegającego do elektrody. Cały obszar pogranicza obu faz musi być elektrycznie obojętny. Jeżeli powierzchnia jest naładowana ujemnie to ładunki ujemne będą od niej odpychane, a dodatnie będą przyciągane.

W rezultacie w pobliżu powierzchni wystąpi pewien ładunek wypadkowy będący konsekwencją nadmiaru ładunków dodatnich. Wartość tego ładunku wypadkowego będzie kompensowana równym co do wartości, ale o przeciwnym znaku ładunkiem powierzchni. Zatem mamy warstwę podwójnie naładowaną: część zwartą (sztywną) przy powierzchni oraz obszar rozmyty (część dyfuzyjna), który rozciąga się w głąb roztworu.

### III. 4. Teorie podwójnej warstwy elektrycznej

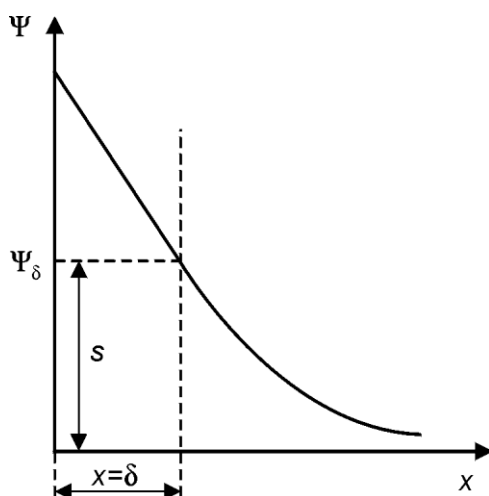
Po raz pierwszy pojęcie podwójnej warstwy elektrycznej wprowadził Quincke (1861), a następnie Helmholtz (1879), który jako pierwszy opracował teorię struktury PWE na granicy zetknięcia się ciała stałego i cieczy. Helmholtz założył, że atomy metalu znajdujące się w roztworze jego elektrolitu, przechodząc do roztworu w postaci jonów dodatnich, układają się w warstwie równoległej do powierzchni metalu naładowanej ujemnie (Rys. 2), gdyż przyciągane są siłami elektrostatycznymi.

Granica faz metal/elektrolit jest przedstawiona jako rodzaj kondensatora płaskiego, którego okładki stanowią ładunki znajdujące się w metalu i przeciwnie naładowane jony w roztworze. Odległość między okładkami odpowiada w przybliżeniu sumie promieni jonów.

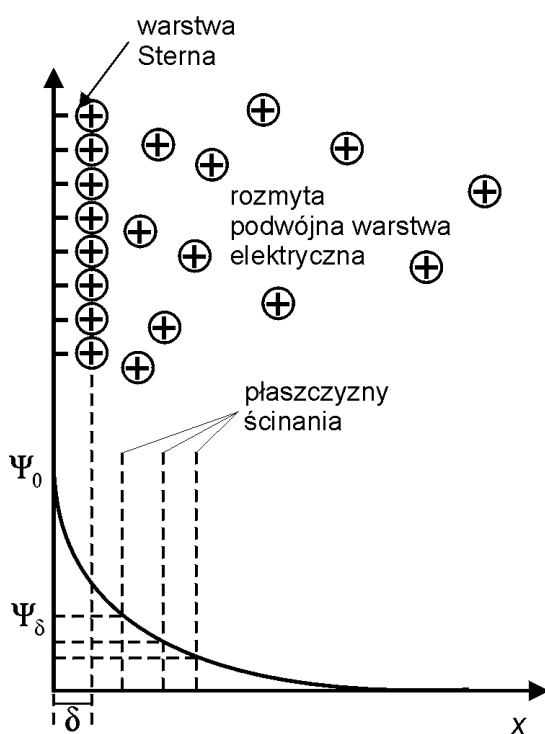


**Rys. 2.** Schemat budowy podwójnej warstwy elektrycznej według Helmholtza: a) rozkład ładunków; b) rozkład potencjału w funkcji odległości;  $d$  – odległość między ładunkami przeciwnego znaku.

Z tą teorią nie zgodzili się Gouy (1910) i Chapman (1913), ponieważ po stronie roztworu jony nie mogą być „sztywno” związane z powierzchnią, gdyż to powodowałoby gwałtowną zmianę stężenia w warstwie przy powierzchni w porównaniu z fazą objętościową. Konkurencja pomiędzy siłami elektrostatycznego przyciągania i termicznymi siłami dyfuzyjnymi będzie powodować rozmycie tej warstewki. Założyli więc, że jedna warstwa ładunków jest równomiernie rozłożona na powierzchni ciała stałego (lub metalu) zanurzonego w roztworze elektrolitu. Powierzchnia ta posiada więc potencjał elektrostatyczny. Druga warstewka ładunków kompensujących znajduje się w roztworze i ma charakter dyfuzyjny. Wprowadzili oni również pewne uproszczenia, tzn., że jony są punktowe i umieszczone w ośrodku (rozpuszczalniku) o jednakowej przenikalności elektrycznej. Obie te teorie prowadziły jednak do wniosków niezgodnych z doświadczeniem. Dopiero w 1924 r. Stern opracował teorię budowy podwójnej warstwy elektrycznej całkowicie zgodną z wynikami eksperymentalnymi.



**Rys. 3.** Rozkład potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej według połączonych modeli Helmholtza oraz Gouy-Chapmana.



**Rys. 4.** Budowa podwójnej warstwy elektrycznej według Sterna oraz spadek potencjału jako funkcja odległości od granicy faz.

Obecnie przyjmuje się właśnie model warstwy podwójnej Sterna, który zawiera podstawowe elementy teorii Helmholtza, Gouy-Chapmana oraz uwzględnia również wpływ elektrolitów na wartość potencjału.



Według Sterna, podwójna warstwa elektryczna składa się z dwóch części:

- pierwsza, przylegająca do fazy stałej, zbudowana jest z warstwy zaadsorbowanych jonów (warstwa adsorpcyjna) i ma grubość rzędu rozmiarów jonów;
- druga część warstwy podwójnej jest, dzięki ruchom cieplnym, rozmyta na pewną odległość w głąb roztworu (warstwa rozmyta).

Niezależnie od tego, jaki jest mechanizm powstawania ładunku elektrycznego, w roztworze powstaje jednakowa liczba przeciwnie naładowanych jonów, tzw. przeciwnionów. Jeżeli cząstka np. w wyniku dysocjacji posiada ładunek ujemny to powierzchnia wykazuje pewien potencjał  $\psi_0$ . Uwodnione przeciwniony mogą przybliżyć się do granicy faz tylko na odległość  $\delta$ , tj. część jonów zostanie zaadsorbowana bezpośrednio przy powierzchni w warstwie Sterna, warunkując liniowy spadek potencjału do wartości  $\psi_\delta$ .

Potencjał  $\psi_\delta$  nosi nazwę **potencjału Sterna** lub potencjału rozmytej warstwy podwójnej. Wskutek ruchu cieplnego pozostałe przeciwniony tworzą rozmytą chmurę ładunku, której właściwości zależą od rodzaju i stężenia elektrolitu. W rozmytej podwójnej warstwie elektrycznej potencjał maleje wykładniczo wraz ze wzrostem odległości od granicy faz. W odległości  $x = 1/\kappa$  potencjał maleje  $e$ -krotnie. Wielkość  $1/\kappa$  nazywa się grubością rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej lub **parametrem Debye'a-Hückla**:

$$\kappa = \left[ \frac{e^2 \sum n_i^o z_i^2}{\varepsilon k T} \right]^{1/2} \quad (2)$$

gdzie:  $e$  – ładunek elementarny,  $n_i^o$  – liczba jonów w  $1 \text{ cm}^3$  poza warstwą podwójną,  $z_i$  – liczba ładunków,  $\varepsilon$  – względna przenikalność elektryczna,  $T$  – temperatura,  $k$  – stała Boltzmanna.

Ścisły opis matematyczny podwójnej warstwy elektrycznej jest problemem bardzo trudnym i dotychczas nie rozwiązany. Zgodnie z teorią Goy-Chapmana wykorzystując równanie Boltzmann (opisujące rozkład ładunków w rozmytej warstwie podwójnej), przestrzenną gęstość ładunku oraz wzór Poissona otrzymuje się **równanie Poissona-Boltzmann**, podstawowe równanie płaskiej warstwy podwójnej:

$$\frac{d^2 \psi}{d x^2} = \frac{1}{\varepsilon} \sum z_i^2 e^2 n_i^o \psi \quad (3)$$

Równanie (3) można zapisać w skróconej formie, ponieważ występuje w nim wiele stałych poza wielkością  $\psi$ :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad (4)$$

Dla niskich potencjałów, tj.  $z_i\psi_o < 25$  mV można uzyskać przybliżone rozwiązanie równania (4) w postaci:

$$\psi = \psi_o e^{-\kappa x} \quad (5)$$

a zależność pomiędzy powierzchniową gęstością ładunku  $\sigma_o$  i potencjałem powierzchni  $\psi_o$  można przedstawić wyrażeniem:

$$\sigma_o \approx \varepsilon \kappa \psi_o \quad (6)$$

Ponieważ solwatowane jony zaadsorbowane mogą zbliżać się na odległość  $\delta$  do powierzchni cząstki, więc  $\psi_o$  zastępujemy potencjałem Sterna  $\psi_\delta$ . Potencjał  $\psi_o$ , a więc także potencjał rozmytej warstwy podwójnej, zależy zarówno od powierzchniowej gęstości ładunku, jak również od składu jonowego roztworu (poprzez  $\kappa$ ). Gdy zagęści się warstwę podwójną przez dodanie elektrolitu obojętnego,  $\sigma$  musi się zwiększać albo  $\psi_o$  względnie  $\psi_\delta$  muszą maleć, lub też obie wielkości muszą ulegać odpowiednim zmianom.

Do charakteryzowania właściwości elektrycznych cząstek układu dyspersyjnego nie wykorzystuje się na ogół potencjału rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej ze względu na trudność jego bezpośredniego pomiaru. W praktyce posługujemy się przeważnie potencjałem elektrokinetycznym, który można zmierzyć w stosunkowo łatwy sposób. Odległość płaszczyzny poślizgu (płaszczyzna ścinania – teoretyczna powierzchnia leżąca blisko ciała stałego; ciecz znajdująca się między tą płaszczyzną i powierzchnią ciała stałego jest nieruchoma) od powierzchni cząstki określa wartość potencjału dzeta. Przyjmując, że płaszczyzna ścinania znajduje się bezpośrednio za podwójną warstwą Sterna, tzn. że potencjały  $\psi_\delta$  i  $\zeta$  są identyczne. Jest tak jednak tylko w niewielu przypadkach.

Wraz ze wzrostem odległości od granicy faz w kierunku fazy ciekłej potencjał maleje, aż do osiągnięcia stałej wartości. Tę stałą wartość potencjału wewnątrz cieczy przyjmuje się za potencjał zerowy, jako potencjał odniesienia.

Potencjał elektryczny w płaszczyźnie poślizgu, tj. w płaszczyźnie gdzie zachodzi względny ruch faz (cieczy względem ciała stałego) nazywamy **potencjałem elektrokinetycznym** lub **potencjałem dzeta** –  $\zeta$ . Tak więc potencjał  $\zeta$  oznacza wielkość potencjału w takiej odległości od powierzchni, gdzie zaczyna się ruch cieczy względem ciała stałego czyli jest skokiem potencjału w płaszczyźnie poślizgu, między ruchomą i nieruchomą częścią rozmytej podwójnej warstwy

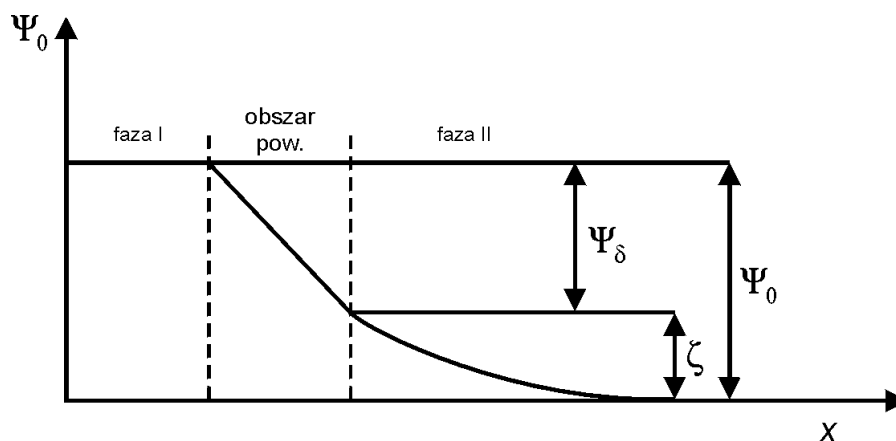
elektrycznej. Dane doświadczalne wykazują, że płaszczyzna poślizgu leży w obrębie dyfuzyjnej części jonowej podwójnej warstwy elektrycznej.

Ogólnie rozkład potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej będzie sumą przynajmniej dwu wartości, spadku potencjału w warstwie zwartej związanej z ciałem stałym i w warstwie dyfuzyjnej:

$$\psi_o = \psi_\sigma + \zeta \quad (7)$$

gdzie:  $\psi_o$  – całkowita różnica potencjałów w podwójnej warstwie elektrycznej,  $\psi_\sigma$  – spadek potencjału w warstwie zwartej, adsorpcyjnej,  $\zeta$  – różnica potencjałów powierzchni poślizgu i wnętrza cieczy.

Rozkład potencjałów w podwójnej warstwie elektrycznej przedstawiony jest schematycznie na Rys. 5.



Rys. 5. Rozkład potencjałów w podwójnej warstwie elektrycznej.

### III. 5. Zjawiska elektrokinetyczne

Gdy spowoduje się ruch względny obu faz: powierzchni naładowanej i fazy objętościowej, to można zaobserwować szereg zjawisk, które określa się jako „efekty elektrokinetyczne”. Wyróżnia się cztery takie zjawiska:

1. elektroforeza,
2. elektroosmoza,
3. potencjał przepływu,
4. potencjał sedymentacji.

Do wyznaczania potencjału  $\zeta$  można posłużyć się jednym ze zjawisk elektrokinetycznych. I tak, w metodach elektroforezy i elektroosmozy wprowadza się określone pole elektryczne i mierzy się stąd właściwości mechaniczne. Odwrotnie postępuje się w metodach potencjału strumienia i sedymentacji (pomiar różnicy potencjałów elektrycznych wskutek efektów mechanicznych).

### III. 6. Parametry charakteryzujące podwójną warstwę elektryczną

Charakterystyka podwójnej warstwy elektrycznej w oparciu o klasyczne teorie wymaga znajomości następujących parametrów:

- ładunek i potencjał powierzchniowy,
- ładunek i potencjał warstwy zewnętrznej (dyfuzyjnej),
- pojemność obszaru wewnętrznego ( $C_1$ ) i pojemność obszaru zewnętrznego ( $C_2$ ) podwójnej warstwy elektrycznej – warstwy zwartej.

W opisie podwójnej warstwy elektrycznej ważne są dwa parametry:

- punkt ładunku zerowego PZC (ang. *point zero of charge*),  
***PZC, według definicji IUPAC, można określić jako stężenie jonów potencjałotwórczych (PDI), przy których ładunek powierzchni jest równy zero ( $\sigma_o = 0$  i  $\psi_o = 0$ ).***
- punkt izoelektryczny IEP (ang. *isoelectric point*).  
***IEP to takie stężenie jonów potencjałotwórczych, przy którym potencjał elektrokinetyczny jest równy zero ( $\zeta = 0$ ).***

Do wyznaczenia PZC lub IEP stosuje się metody oparte na zjawiskach elektrokinetycznych oraz zjawiskach związanych ze zmianą stężenia jonów potencjałotwórczych w roztworze po umieszczeniu w nim badanego ciała stałego. Dlatego wyniki otrzymane za pomocą technik mierzących spadek potencjału dają wartość IEP (zerowa wartość potencjału w płaszczyźnie poślizgu), techniki pomiarowe mierzące ładunek dają PZC.

### III. 7. Punkt ładunku zerowego

Potencjał powierzchni danego ciała stałego bardzo często ma istotny wpływ na właściwości tej powierzchni. Dla wielu procesów technologicznych konieczna jest znajomość warunków, przy których ładunek powierzchni  $\sigma_o$  i oczywiście potencjał powierzchni  $\psi_o$  równa się zero, ponieważ wtedy przez zmianę tych warunków można w pewnych granicach zmieniać potencjał powierzchni, a zatem i właściwości powierzchniowe danego ciała stałego. Dla wielu ciał stałych, szczególnie tlenków jonami potencjałotwórczymi są jony  $H^+$  i  $OH^-$ , z czego wynika, że na potencjał powierzchni można wpływać przez zmianę pH roztworu, w którym znajduje się dane ciało stałe. W Tabeli I przedstawiono wartości pH odpowiadające punktom ładunku zerowego, dla których jonami potencjałotwórczymi są jony  $H^+$  i  $OH^-$ . Doświadczalnie wyznaczone wartości  $pH_{pzc}$  często różnią się dla tych samych ciał stałych. Wynika to prawdopodobnie z heterogeniczności powierzchni oraz różnych zanieczyszczeń powierzchniowych.

**Tabela I.** Eksperymentalne wartości  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  dla niektórych tlenków, [G.A. Parks, *Chem. Rev.* 65, 177 (1965), P. Ney, *Zeta Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen*, Springer Berlin 1973]

Tlenek	$\text{pH}_{\text{pzc}}$	Tlenek	$\text{pH}_{\text{pzc}}$
$\text{WO}_3$	0.2	$\text{UO}_2$	5.8–6.6
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0.2	$\text{CdO}$	10.4
$\text{SiO}_2$	1.8	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	7.0
$\text{TiO}_2$	4.0 (<7)	$\text{ZnO}$	9.2
$\text{MnO}_2$	4.2	$\text{ZrO}_2$	10–11
$\text{HgO}$	7.3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5.0–9.2
$\text{CuO}$	9.5	$\text{BeO}$	10.2
$\text{S}_2\text{O}_2$	7.3 (6.6)	$\text{ThO}_2$	9.3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6.6, 8.2 (9.04)	$\text{MgO}$	12.4
$\text{NiO}$	10.3	$\text{La}_2\text{O}_3$	10.4 (12.4)

### III. 8. Metody pomiaru punktu ładunku zerowego powierzchni

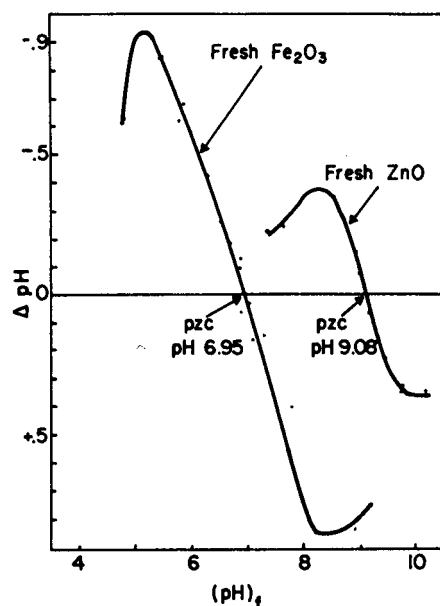
#### III. 8.1. Metoda Ahmeda

Najprostszą doświadczalną metodą wyznaczania punktu ładunku zerowego jest metoda rejestracji zmian pH roztworu po wprowadzeniu do niego silnie rozdrobnionego ciała stałego. Gdy pH roztworu po wprowadzeniu substancji nie zmienia się, punkt ten jest wówczas punktem ładunku zerowego powierzchni.

Praktyczne zastosowanie tej metody polega na sporządzeniu serii roztworów o tym samym składzie i różnych znanych wartościach pH. Zmiany pH ( $\Delta\text{pH}$ ), po wprowadzeniu do nich ściśle określonej ilości badanej substancji, można przedstawić w postaci wykresu:

$$\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_r) \quad (8)$$

gdzie  $\text{pH}_r$  jest to pH zawiesiny w równowadze (końcowa, równowagowa wartość pH), i odczytać z niego wartość pH punktu ładunku zerowego powierzchni badanej substancji.



**Rys. 6.** Wyznaczanie PZC ze zmian  $\Delta\text{pH}$  dla  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (elektrolit – roztwór  $\text{KNO}_3$ ) i  $\text{ZnO}$  (elektrolit – roztwór  $\text{NaCl}$ ).

[A.L. Mular, R.B. Roberts, Trans. CIM 69, 438 (1966)].

### III. 8.2. Metoda miareczkowania potencjometrycznego

Miareczkowanie potencjometryczne suspensji jest najczęściej stosowaną metodą wyznaczania ładunku powierzchniowego i punktu ładunku zerowego w układzie tlenek metalu–roztwór elektrolitu. Stosuje się tu pomiar adsorpcji jonów potencjałotwórczych na powierzchni badanej fazy stałej.

W pierwszym miareczkowaniu wyznacza się zależność zmian pH roztworu od ilości dodanego kwasu lub zasady. W drugim miareczkowaniu roztwór zawiera dodatkowo odpowiednią ilość ciała stałego. Porównanie otrzymanych krzywych miareczkowań pozwala na określenie punktu PZC, który znajduje się w punkcie przecięcia krzywych (Rys. 7).

Gęstość ładunku powierzchniowego określa się z różnicy objętości kwasu lub zasady jakie należy dodać, aby uzyskać określoną wartość pH suspensji według wzoru:

$$\sigma_o = \frac{\Delta V \cdot c \cdot F}{m \cdot S_w} \quad (9)$$

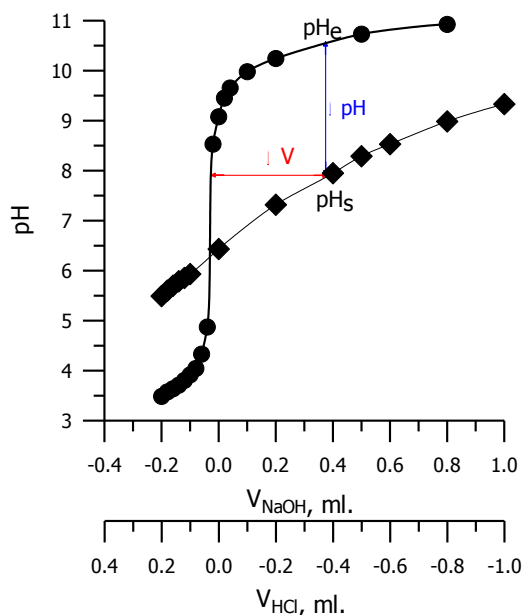
gdzie:  $\Delta V = (V_s - V_e)$  – różnica objętości zasady jaką należy zużyć do doprowadzenia elektrolitu  $e$  i suspensji  $s$  określonej wartości pH,  $F$  – stała Faradaya,  $c$  – stężenie zasady,  $S_w$  – powierzchnia właściwa tlenku,  $m$  – masa tlenku.

## Ćwiczenie nr II – Wyznaczanie punktu ładunku zerowego

Ładunek powierzchniowy wyznacza się również porównując zmianę stężenia jonów wodorowych lub wodorotlenowych dla określonej objętości kwasu lub zasady, a ładunek oblicza się zgodnie z następującą zależnością:

$$\sigma_o = \frac{V_e F \left( 10^{pH_e} - 10^{-pH_s} - 10^{-14+pH_e} + 10^{-14+pH_s} \right)}{S_w m \gamma^{\pm}} \quad (10)$$

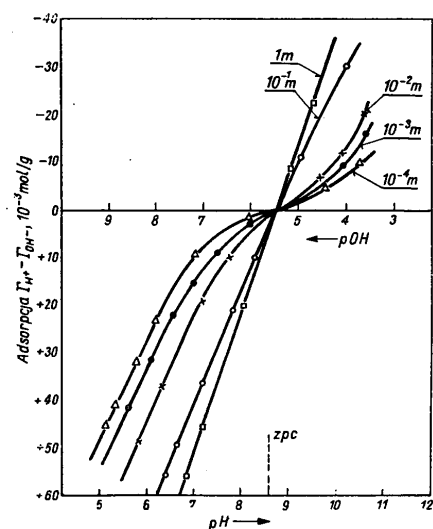
gdzie:  $pH_e$  – pH roztworu elektrolitu,  $pH_s$  – pH suspensji,  $V_e$  – objętość elektrolitu (suspensji),  $\gamma^{\pm}$  – współczynnik aktywności.



**Rys. 7.** Krzywe miareczkowania elektrolitu nośnego i suspensji zawierającej  $TiO_2$ .

[W. Janusz, „*Interfacial Forces and Fields, Theory and Applications*”, V. 85, Ch. 4, str. 135 (1999)].

Punkt ładunku zerowego można również określić przez badanie adsorpcji jonów potencjałotwórczych. Na Rys. 8 pokazano izotermy adsorpcji jonów  $H^+$  i  $OH^-$  na  $Fe_2O_3$  przy różnych stężeniach  $KNO_3$ . Doświadczenia przeprowadzono miareczkując  $KOH$  lub  $HNO_3$  wodną zawiesinę  $Fe_2O_3$  w roztworze  $KNO_3$ . Adsorpcję liczone z różnicy pomiędzy pH, jakie powinna mieć zawiesina przy danym dodatku kwasu lub zasady, a pH mierzonym. Wszystkie krzywe na Rys. 8 przecinają oś  $\Gamma_{OH^+} - \Gamma_{OH^-} = 0$  w punkcie  $pH = 8.5$ . Jest to punkt przy którym potencjał powierzchni (potencjał elektrycznej warstwy podwójnej)  $Fe_2O_3$  jest równy zero.



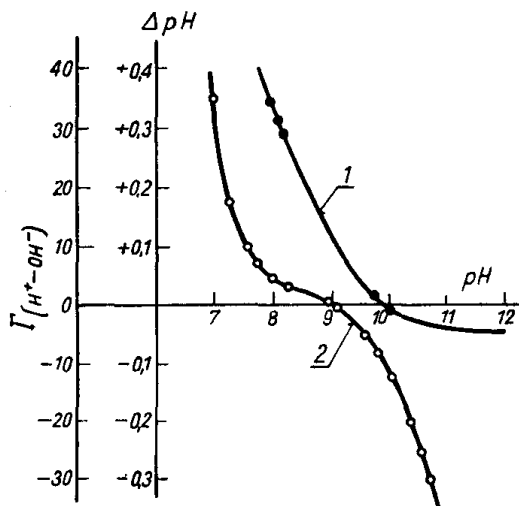
**Rys. 8.** Izotermi adsorpcji jonów  $H^+$  i  $OH^-$  na  $Fe_2O_3$  przy różnych stężeniach  $KNO_3$ .  
[G. A. Parks, P. L. de Bruyn, J. Phys. Chem. 66, 967 (1962)].

### III. 8.3. Metoda efektu suspensyjnego (efekt Pallmanna)

Metoda efektu suspensyjnego opiera się na zjawisku występowania różnych aktywności jonów  $H^+$  mierzonych w warstwie osadu i klarownej cieczy nad osadem.

$$\Delta pH = pH_{zaw} - \Delta pH_{roztw} \quad (11)$$

Jeżeli brak jest różnicy pH pomiędzy roztworem a osadem, to ciało stałe posiada ładunek zerowy powierzchni. Na Rys. 9 przedstawiono wyznaczenie PZC dla  $ZnO$  metodą miareczkowania potencjometrycznego i przez pomiar  $\Delta pH$ . Z miareczkowania punkt  $\Gamma_{OH^+} - \Gamma_{OH^-} = 0$  otrzymano przy  $pH = 9.3$ , natomiast z pomiaru  $\Delta pH$  (efekt Pallmanna) PZC występuje przy  $pH = 9.8$ .



**Rys. 9.** Pomiar punktu ładunku zerowego dla  $ZnO$  różnymi metodami: 1 – efekt Pallmanna, 2 – miareczkowanie potencjometryczne.  
[J. Laskowski, Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin, Wyd. Śląsk, Katowice 1969, str. 139].



## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

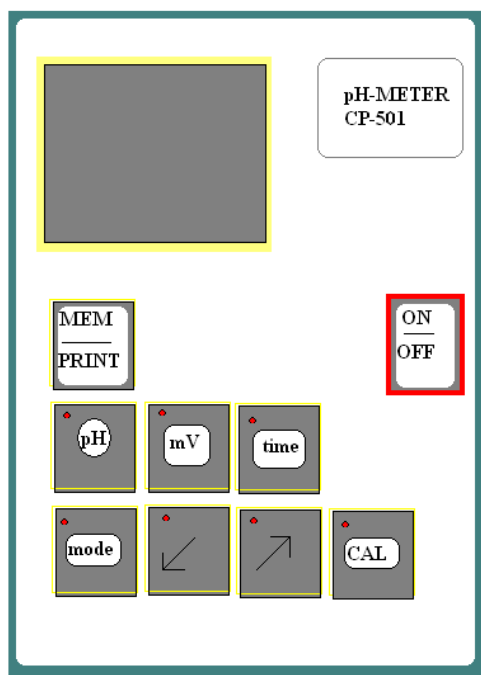
1. Aparatura: mikrokomputerowy pH-metr CP-501, elektroda zespolona, mieszadło magnetyczne.
2. Sprzęt:
  - kolba miarowa o pojemności 500 cm<sup>3</sup> – 1 szt.,
  - naczynka plastikowe o pojemności 100 cm<sup>3</sup> z przykrywkami – 6 szt.,
  - pipeta pełna o pojemności 50 cm<sup>3</sup> – 1 szt.,
  - pipetki plastikowe – 2 szt.,
  - zlewka o pojemności 100 cm<sup>3</sup> – 1 szt.,
  - tryskawka,
  - naczynka aluminiowe do odważek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6 szt.
3. Odczynniki:
  - roztwór podstawowy KCl o stężeniu 0.1 M,
  - obojętny tlenek glinu (0.063–0.2 mm),
  - roztwór KOH o stężeniu 0.1 M i 0.02 M,
  - roztwór HCl o stężeniu 0.05 M,
  - wzorcowe roztwory buforowe o pH = 4, 7 i 10,
  - woda destylowana.

### B. Program ćwiczenia

1. Kalibracja pH-metru.
2. Sporządzenie roztworów KCl o odpowiednim pH.
3. Przygotowanie próbek tlenku glinu do pomiarów.
4. Pomiar wartości pH suspensji tlenku glinu po ustaleniu się równowagi.

### B. Obsługa pH-metr CP-501

1. Włączyć pH-metr CP-501 do sieci i załączyć zasilanie przyrządu za pomocą klawisza ON/OFF. Przy podłączonym czujniku temperatury przyrząd sam przełącza się na automatyczną kompensację temperatury.
2. Wykonać kalibrację elektrody z użyciem roztworów buforowych. Kalibrację rozpoczyna się od wyboru rozdzielczości oraz metody kalibracji. W tym celu w trybie pomiaru pH nacisnąć klawisz MODE do momentu pojawienia się napisu rES (resolution – rozdzielczość). Klawiszami ↑ lub ↓ wybrać HI (high) wysoką rozdzielczość pomiaru. Następnie przyciskać przycisk MODE do momentu pojawienia się symbolu P.CAL (punkty kalibracji) i klawiszami ↑ lub ↓ wybrać w dolnym wierszu buFF (kalibracja w buforach). Po wykonaniu tych operacji nacisnąć klawisz pH.



**Rys. 10.** Schemat pH-metru CP-501.

3. Włożyć elektrodę i czujnik temperatury do buforu o pH=7 nie dotykając ścianek i dna naczynia, najlepiej stosować statyw.
4. Temperaturę buforów doprowadzić do wartości, dla której wprowadzono wartości tych buforów pH do pamięci przyrządu.
5. Nacisnąć i przytrzymać klawisz CAL do momentu pojawienia się na wyświetlaczu symbolu CAL. Dotychczasowe parametry kalibracji wybranej elektrody zostają w tym momencie skasowane, pod wartością pH pojawi się symbol P z numerem wykrytego buforu.
6. Odczekać do momentu ustabilizowania wyniku. Po ustabilizowaniu wyniku nacisnąć krótko klawisz. Wynik zapulsuje, co poinformuje o zapamiętaniu wartości.
7. Po zakończeniu kalibracji w pierwszym buforze należy opłukać elektrodę oraz czujnik temperatury w wodzie destylowanej i przystąpić do kalibracji w buforze o pH=10 lub 4 powtarzając czynności opisane w pkt. 3 ÷ 6, a po zakończeniu wyjść z funkcji kalibracji naciskając klawisz pH.
8. Wykonać pomiar pH.

Bardzo dokładny pomiar wymaga dłuższego czasu oczekiwania na pełną stabilizację odczytu. Czas ten zależy od rodzaju elektrody. Najszybciej reagujące elektrody wymagają odczekania ok. 10–15 sekund. Dla elektrod standardowych pełna stabilizacja odczytu następuje po okresie oczekiwania ok. 1 minuty.

#### D. Sposób wykonania ćwiczenia

W kolbie miarowej o poj. 500 cm<sup>3</sup> przygotować roztwór KCl o stężeniu 0.01 M z roztworu wyjściowego o stężeniu 0.1 M. Następnie do sześciu naczynek plastikowych odmierzyć po 50 cm<sup>3</sup> przygotowanego roztworu KCl. Dodając roztwór HCl lub KOH (o odpowiednim stężeniu) ustalić wartość pH roztworów KCl na około **4, 5, 6, 7, 9 i 10**.

Przy kalibracji pH-metru w granicach 7 i 10 przygotować jako pierwsze roztwory o pH ok. **7, 9 i 10**. Do przygotowania roztworów KCl o niższych wartościach pH, tzn. **4, 5 i 6** należy ponownie wykalibrować pH-metr w zakresie pH 4 i 7. Kalibrację wykonać według wcześniej przedstawionej instrukcji, rozpoczynając od buforu o pH równym 7.

**Przy pomiarze pH roztworów równowagowych nie trzeba kalibrować pH-metru, ponieważ zakres odczytów mieści się w granicach ostatniej kalibracji.**

W celu ustalenia żądanej wartości pH należy dodawać do roztworu KCl z pipetki po kropli roztwór 0.05 M HCl (wartość pH 4 i 5), 0.02 M KOH (wartość pH 6 i 7) lub 0.1 M KOH (wartość pH 9 i 10). Po dodaniu każdej kropli roztworu kwasu lub zasady należy dokładnie wymieszać zawartość kolbki używając mieszadła magnetycznego, po czym zmierzyć pH. Czynności te powtarzać aż do uzyskania potrzebnej wartości pH roztworu KCl. Ze względu na to, że ilości dodanych roztworów HCl lub NaOH są bardzo małe przyjmuje się, że nie zmieniają one ustalonego stężenia roztworu KCl.

*Pomiary pH przeprowadzać przy wyłączonym mieszadle magnetycznym (z uwagi na możliwość uszkodzenia elektrody). Po każdym pomiarze elektrodę opłukać wodą destylowaną i osuszyć bibułą.*

Odważyć 6 próbek po 0.5 g obojętnego tlenku glinu. Do przygotowanych roztworów KCl o określonych wartościach pH wsypać próbki tlenku. Naczynka przykryć przykrywkami a zawartość dobrze wymieszać i pozostawić na ok. 30 min. w celu ustalenia się równowagi suspensji (w tym czasie zawartość naczynek kilkakrotnie wymieszać). Następnie zmierzyć pH otrzymanego roztworu, zanurzając elektrodę tak, by **nie dotykała** osadu. Wartość pH odczytać na skali pH-metru po upływie 1 min. od momentu zanurzenia elektrody. Następnie przeprowadzić analogiczne pomiary dla pozostałych roztworów KCl notując ustalone wartości pHr.

### E. Opracowanie wyników

1. Uzyskane wyniki przedstawić w tabeli:

Stężenie KCl = ...		
pH <sub>o</sub>	pH <sub>r</sub>	$\Delta \text{pH} = \text{pH}_r - \text{pH}_o$

gdzie: pH<sub>r</sub> – wartość pH zawiesiny tlenku glinu w równowadze (końcowa ustalona wartość pH),

pH<sub>o</sub> – wyjściowa wartość pH roztworu KCl, dla którego wyznaczono daną wartość pH<sub>r</sub>.

2. Graficznie przedstawić zależność  $\Delta \text{pH} = f(\text{pH}_r)$ .
3. Na wykresie znaleźć wartość pH<sub>r</sub>, przy której  $\Delta \text{pH} = 0$ . Wartość ta wyznacza pH punktu ładunku zerowego powierzchni badanego tlenku glinu.