

CONDUCTIVITATEA MEMBRANELOR DE STICLĂ

Prof. dr. ing. Sonia Gutt
Universitatea „Ștefan cel Mare” Suceava

Rezumat

În lucrare sunt prezentați principali factori ce influențează conductivitatea membranelor electrozilor de sticlă. Cel mai important dintre aceștia este compoziția sticlei, în care trebuie să fie prezenți cationi monovalenți sau polivalenți care iau parte la transmiterea curentului electric. Sunt menționați și ceilalți factori care influențează conductivitatea și anume: temperatura, durata și modul de utilizare precum și polarizarea. Cunoașterea temeinică a tuturor acestor factori permite utilizarea un timp mai îndelungat a electrozilor de sticlă și determinări cu erori minime.

Abstract.

The paper presents the main factors that have an important influence on the membrane glass electrical conductivity. The most important of them is the glass composition and the presence of monovalent or polyvalent cations which transport the current. The other factors are: temperature, time, and polarization. The knowledge of these factors allows a long time of use without errors.

Résumé.

Dans le papier sont présentés les principaux facteurs d'influence à la conductivité des membranes des électrodes. La composition de vitre est la plus importante et aussi la présence des cations monovalents et polyvalents qui transportent le courant. Les autres facteurs d'influence sont: la température, le temps et modes d'utilisation, la polarisation. La connaissance des ces facteurs a permis l'utilisation des électrodes pendant longtemps et des déterminations sans erreurs.

Sticlele anorganice sunt materiale în stare vitroasă formate din oxizi de siliciu, sodiu, potasiu, clor, calciu, fosfor, bariu, magneziu, plumb, aluminiu, lantan, indiu, galiu, etc.

Din punct de vedere al comportării la trecerea unui curent electric, sticla este în general considerată un material izolator. Dacă se face o comparație între diverse clase de materiale așezate într-o scară logaritmică, figura 1, atunci se observă că sticla are o comportare intermediară între metale și izolatori.

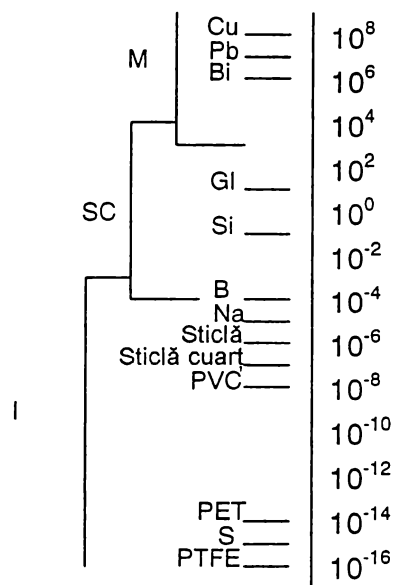


Fig. 1. Scara conductivității
M – metale; SC – semiconductor;
I - izolator

Din punct de vedere al compoziției, sticla este în general un electrolit concentrat ce conține mai mult de 20 moli/l, ioni de silicat $\equiv\text{SiO}^-$ care au însă o mobilitate redusă la temperatură scăzută. Sticla utilizată pentru confecționarea membranelor electrozilor trebuie să posede o conductibilitate ridicată pentru realizarea schimbului ionic cu soluția cu care vine în contact.

Sticlele utilizate în membrane de electrozi trebuie să aibă o conductibilitate ridicată, care se obține prin introducerea în compoziția sticlei a ionilor ușori de metale alcaline, cum sunt Na^+ , Li^+ sau K^+ . Cesium, rubidiu sau alți cationi polivalenți nu i-au parte la transportul curentului.

În funcție de compoziția sticlei, conductibilitatea membranei de sticlă poate varia foarte ușor așa cum se observă din tabelul 1.

Tabelul 1
Conductibilitatea unor membrane de sticlă, după Schwabe ș.a.

Sticla	$K^\circ 25^\circ\text{C S/cm}$
LoT, Ingrid	$1,0 \times 10^{-9}$
Sticlă universală,	$4,1 \times 10^{-10}$
Sticlă de titan	$1,7 \times 10^{-10}$
Sticlă La-Ba	$9,8 \times 10^{-13}$
Sticlă cu plumb	$1,8 \times 10^{-18}$
Sticlă Mac Innes	$1,4 \times 10^{-10}$

Membrana de sticlă se comportă ca un conductor ionic a cărei conductivitatea variază cu temperatura după o relație de forma:

$$-\lg K = A + B/T \quad (1)$$

unde:

K – conductivitate electrică

A și B – constante.

T – temperatura

Semnificația acestor constante a fost stabilită de către Stenes, care a găsit pentru constantele A și B expresiile:

$$A = \lg \frac{6KT}{\omega n_t \cdot d_s^2 \cdot l_0^2 \cdot n_m} \quad (2)$$

$$B = \frac{U}{R} \lg e \quad (3)$$

unde:

e – sarcina electronului

K – constanta lui Boltzmann

ω – frecvența de vibrație a ionilor metalelor alcaline $\approx 10^{13}$ Hz

n_t – numărul de locuri vecine vacante ≈ 3

d_s – distanța medie de deplasare $\approx 10^{-7}$ cm

n_m – densitatea ionilor mobili de metale alcaline $\approx 2 \times 10^{20}$ cm $^{-3}$

μ – energia de activare pentru un mol

R – constanta gazelor

Din relațiile (1), (2), (3) se observă că pentru a îmbunătăți conductivitatea membranei de sticlă este necesar, fie să se reducă energia de activare sau să crească valoarea numărătorului în expresia constantei A.

Cercetările experimentale arată că modificările în compoziția sticlei influențează cele două mărimi în direcții opuse. Astfel, energia de activare descrește la creșterea concentrației de metale alcaline deoarece, pozițiile ocupate de cationi devin mai numeroase în interiorul rețelei tetraedice a sticlei scăzând astfel distanța dintre ei. În același timp însă, scade numărul pozițiilor vacante, ceea ce duce la micșorarea conductivității. Din acest motiv există limite până la care

cantitățile de ioni ai metalelor alcaline influențează pozitiv conductivitatea.

Conductivitatea membranelor de sticlă ale electrozilor este influențată și de condițiile de exploatare ale acestora. Astfel, conductivitatea scade dacă membrana de sticlă este menținută perioade mai lungi la temperatura de tranziție. La temperaturi ridicate, apropiate de 100°C, au loc două procese care se desfășoară în sens opus.

a). Modificarea structurii cristaline a membranei de sticlă prin creșterea cristalelor ceea ce determină o micșorare a conductivității;

b). Accelerarea vitezei de schimb ionic care reduce grosimea stratului de interfață și determină creșterea conductivității membranei.

În funcție de viteza de desfășurare a celor două procese opuse, conductivitatea membranei, crește sau scade. La scăderea temperaturii rezistența membranei crește de două ori la fiecare 10 K cu care se răcește celula electrochimică. Din acest motiv, electrolitul de referință trebuie să conțină solvent care să acționeze împotriva formării acelor de gheață atunci când determinările de pH se realizează în domeniul de temperaturi -30÷-10°C. Pentru a preîntâmpina efectele negative ale temperaturilor scăzute asupra probelor se utilizează soluții înalt concentrate sau soluții care să conțină solvenți neapoși.

Până la temperaturi de 0°C se poate realiza o compensare a variației de rezistență a membranei prin corecții de pH ale soluțiilor tampon (temperaturi între -10 și +25°C), prin utilizarea valorilor din tabelul 2.

În cazul temperaturilor înalte, limita de utilizare a electrozilor de sticlă este de 130°C, peste această temperatură fiind posibilă descompunerea sticlei în soluție apoasă, urmată de recristalizarea ei. Pentru calibrarea soluțiilor tampon la temperaturi de peste 100°C este necesară corecția de pH a acestora conform tabelului 3.

Tabelul 2

Valorile pH-ului soluțiilor tampon pentru temperaturi între -10÷ +25°C

t°C	Valori pH	
	Acid acetic + acetat de sodiu	KH ₂ PO ₄ + Na+2PO ₄ 0,025 mol/l, 0,025 mol/l
25	4,882	7,104
0	4,861	7,263
-5	4,881	7,315
-10	-	7,376

Tabelul 3

Valorile pH-ului soluțiilor tampon pentru temperaturi peste 100°C

°C	KH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄	
100	6,34	5,40
118	6,34	5,41
120	6,33	5,42
123	6,33	5,41
140	6,24	5,39
147	5,86	5,08

Conductivitatea scade cu creșterea duratei de utilizare astfel încât, după o perioadă de 300 de ore de funcționare conductivitatea poate scădea de 20 de ori sau mai mult în funcție de tipul membranei.

Scăderea conductivității se datorează reducerii mobilității protonilor în straturile exterioare ale electrozilor mai vechi.

Deși, în mod obișnuit se consideră că electrozii nu se polarizează s-a demonstrat existența unui curent de polarizare care este proporțional cu tensiunea aplicată.

Existența unui curent determină creșterea rezistenței membranei și micșorarea conductivității acesteia, proces care se accentuează cu creșterea timpului de utilizare și depinde de calitatea stratului alcalinizat și contaminarea suprafeței membranei de sticlă.

Bibliografie

1. Galster, Helmuth, *pH Measurement*, Weinheim, 1991
2. Willard, H., *Instrumental Methods of Analysis*, van Nostrand Company, Melbourne 1974
3. Bănățeanu, I., Călușaru, A., *Metode fizico-chimice de analiză*, Editura Tehnică, București, 1961
4. Kekedy, L., *Senzori electrochimici metalici și ion selectivi*, Editura Academiei, București 1982
5. Manahan, St., *Quantitative Chemical Analysis*, Brooks Cole Publishing Company, Monterey California 1986
6. Gutt, S. *Chimie fizică*, Editura Universității "Ștefan cel Mare" Suceava, 1997