

FENOMENE FIZICO-CHIMICE LA SUPRAFAȚA ELECTROZILOR DE STICLĂ

Prof. univ. dr. ing. Sonia Gutt
Universitatea "Ștefan cel Mare" Suceava

Rezumat

În lucrare sunt prezentate procesele fizico-chimice care au loc la suprafața electrodului de sticlă. Ca urmare a schimbului ionic ce are loc la suprafața membranei se formează un strat de tranziție a cărui grosime depinde de: temperatură, de natura metalelor ce intră în compoziția sticlei, de timp, de natura soluției cu care vine în contact.

Prin calcularea vitezei de difuzie a ionilor de hidrogen și a metalelor alcaline din compoziția sticlei s-a demonstrat că protonii au o mobilitate mai scăzută și că viteza lor de deplasare este hotărâtoare pentru procesul de transfer.

Abstract

The paper presents the physical and chemical phenomena in the surface of the glass electrode. A transition layer is formed as a result of the ionic changes. The thickness of the transition layer is influenced by: temperature, ions of alkaline metals, contact solutions. The calculation of the diffusion of hydrogen ions and alkaline ions demonstrated that the protons have a lower mobility and their rate of exchange determines the transfer processes.

Résumé

Le papier présente les processus physique/chimiques sur la surface de l'électrode de glas. À la conséquence des changements ioniques sur la surface de la membrane, il y a lieu la formation d'une couche de transition d'une finesse qui dépend de: Température, nature des métaux qui forment la composition de verre, temp et la nature des solutions avec lesquelles de contact avec l'électrode. La détermination de la vitesse de diffusion des ions d'hydrogène et des métaux alcalines qui forment la composition de verre a démontré que les protons ont une mobilité petite et leur vitesse de mouvement est faible pour le processus du transfert.

Electrodul de sticlă poate fi considerat un electrolit solid care transportă curentul prin intermediul ionilor de metale alcaline ce intră în compoziția sticlei. Compoziția sticlei ce intră în alcătuirea membranelor electrozilor este extrem de variată. O membrană de sticlă de calitate este

caracterizată prin raporturi precise între proporțiile de modificatori și cele de formatori de rețea, tabelul 1. Membrana de sticlă din silicat de sodiu și calciu este una dintre cele mai utilizate pentru un domeniu larg de pH. Compoziția acestora este dată în tabelul 2.

Tabelul 1

Compoziția membranelor de sticlă în funcție de raportul dintre formatori și modificatori de rețea

Oxizi %	
Modificatori de rețea	Formatori de rețea
Me ₂ O MeO+Me ₂ O ₃	SiO ₂ + MeO ₂
17...33 3...16	60...70

Tabelul 2

Compoziția membranelor de sticlă			
Oxizi	Na ₂ O	CaO	SiO ₂
%(oxizi)	21,5	6,4	72,3

Investigațiile experimentale au confirmat faptul că proporțiile celor trei componenți prezentați în tabelul 2 reprezintă optimul compoziției pentru sistemul ternar Na₂O-CaO-SiO₂.

Sticla utilizată pentru membrane de electrozi, cu compoziția Na₂O.3CaO.6SiO₂ se utilizează pentru măsurarea pH-ului până la valoarea de pH=10, după care răspunsul membranei este redus, iar

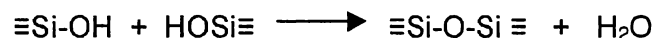
selectivitatea scade în prezența ionilor de metale alcaline.

La suprafața membranelor de sticlă silicat are loc un proces de schimb ionic, atunci când aceasta vine în contact cu apa sau cu soluții apoase. Procesul de schimb ionic constă din înlocuirea ionilor de metale alcaline din sticlă cu ioni de hidrogen din soluție. Apare, astfel, un strat subțire ce conține grupe oxidril:



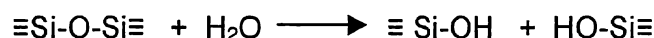
Procesul de schimb ionic începe imediat la contactul electrodului cu apa și continuă în interiorul sticlei determinând apariția unui număr mare de ioni de metale alcaline pe suprafață, încât utilizarea electrodului nu este posibilă înainte de 12 ore de la imersia acestuia. Creșterea concentrației de ioni metalici la suprafața sticlei are loc înainte ca electrodul să vină

în contact cu apa. Umiditatea atmosferică este suficientă pentru a porni schimbul ionic pe suprafața uscată a electrozilor. Electrozi imersați în soluții acide sau neutre se îmbogățesc cu timpul în acid silicic care se acumulează la suprafața exterioră ca rezultat al unei condensări ireversibile:



În cazul electrozilor care au funcționat perioade îndelungate de timp se observă apariția unui precipitat albicios de acid silicic la suprafață.

În soluții alcaline, acidul silicic trece în soluție ca urmare a ruperii legăturilor de oxigen:



Viteza de degradare a stratului exterior este minimă într-un domeniu de

pH = 3+5 și crește în soluții mai puternic acide sau mai puternic bazice (figura1).

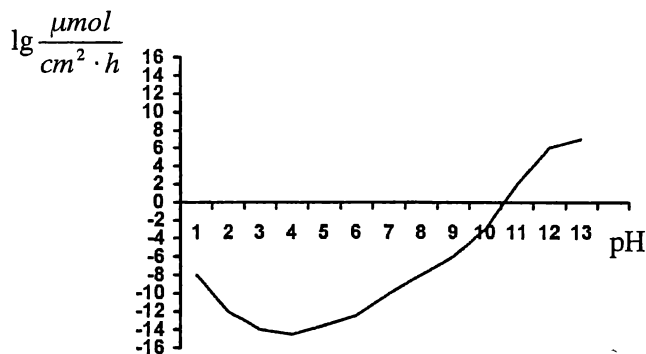


Fig. 1. Logaritmul vitezei de dizolvare a sticlei în $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ în funcție de pH.

Grosimea stratului alcalinizat depinde de pH. Într-o soluție de acid sulfuric stratul alcalinizat este mult mai

gros decât într-o soluție de hidroxid de sodiu (figura 2).

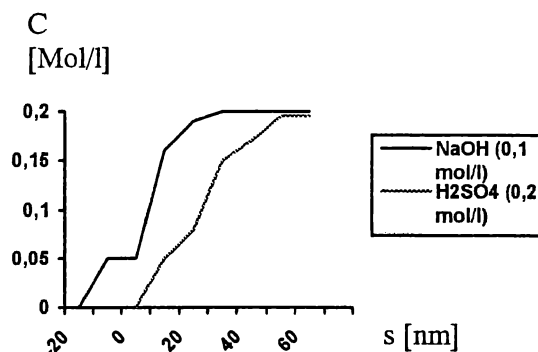


Fig.2. Grosimea stratului alcalinizat în funcție de pH.
(s = 0 nm - reprezintă suprafața membranei)

După un tratament cu soluție de hidroxid de sodiu, membrana de sticlă se comportă ca un strat poros de acid silicic care a fost pus în evidență la electrozi mai vechi utilizați la pH ridicat.

Ca urmare a schimbului de ioni în stratul de tranziție apare o fază quasistaționară în care grosimea stratului alcalinizat este cuprinsă între 20÷200nm. Grosimea acestei zone de tranziție depinde de temperatură. Astfel, la temperaturi ridicate, viteza de difuzie a ionilor crește, schimbul ionic prin membrana de sticlă se accelerează, iar

grosimea stratului de tranziție scade. La răcire, grosimea inițială a stratului se reface ca rezultat al migrării ionilor din membrana de sticlă spre suprafața ei.

Dizolvarea sticlei se accentuează ca urmare a utilizării, iar produsele de descompunere sunt spălate astfel încât stratul alcalinizat este reînnoit la fiecare nouă utilizare. Pierderile în membrana de sticlă sunt extrem de mici, de 0,01-0,1 nm/h, astfel încât o membrană cu grosimea de 0,1 mm ar putea avea o durată de viață de cel puțin 100 de ani.

Schimbul de ioni care are loc în stratul de tranziție determină și o modificare a rezistenței electrice a acestui strat. Ionii de metale alcaline au o mobilitate mai mare decât protonii și din acest motiv rezistența electrică a acestui strat este cu două ordine de mărime mai mare decât miezul membranei de sticlă.

La procesul de transfer care are loc la suprafața membranei, un ion de hidrogen difuzează spre interior pentru fiecare ion de metal alcalin monovalent care difuzează în exterior. Transferul de ioni este determinat de cel mai lent ion care în acest caz este protonul a cărui mobilitate scăzută influențează viteza procesului. De asemenea, viteza scăzută de difuzie a protonilor determină o viteză mică de coroziune a sticlei motiv pentru care sticla rămâne unul dintre cele mai

rezistente materiale la coroziune. Ionii di și polivalenți ai metalelor alcaline sunt mai puțin mobili și participă greu la schimbul ionic cu protonii deoarece sunt împiedicați steric. În timpul procesului de transfer ionic punțile de oxigen sunt foarte rar rupte, structura sticlei se menține în cea mai mare parte ca și la început .

Prin urmare, comportarea electrodului de sticlă, determinată de stratul alcalinizat de la suprafața sa, depinde în cea mai mare măsură de compoziția inițială a sticlei . În interiorul electrodului se găsește o soluție tampon inițială, de concentrație cunoscută, iar procesul care are loc la suprafața exterioară a membranei este însoțit de un proces similar pe fața interioară a membranei.

Bibliografie

1. Galster, Helmuth, pH Measurement, Weinheim, 1991
2. Willard, H., Instrumental Methods of Analysis, van Nostrad 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. Luca, C., Duca, Al., Chimie analitică și analiză instrumentală, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983
7. Gutt, S., Chimie fizică, Editura Universității „Ștefan cel Mare Suceava”, 1997