

Ἡ ἔννοια τοῦ pH καὶ ἡ ἀκρίβεια μετρήσεως αὐτοῦ εἰς ὕδατικά διαλύματα

Ἐπὶ Κ. Ν. ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ

Ἡδη ἀπὸ πολλῶν δεκάδων ἔτων οἱ χημικοὶ συχνάκις ἀναφέρονται εἰς τὸ «pH» διαλυμάτων μετὰ τὴν βεβαιότητα ὅτι μεταχειρίζονται μίαν ἔννοιαν ἀπλουστάτην, προκειμένου μάλιστα περὶ ὕδατικῶν διαλυμάτων. Ἡ εὐρυτάτη δὲ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐξάπλωσις τῆς χρήσεως τοῦ ὄρου αὐτοῦ εἰς τὴν Βιομηχανίαν, Βιοχημίαν κλπ. ὑπεβόηθει εἰς τὴν ἐδραίωσιν τῆς πεποιθήσεως ταύτης. Μικρὸν σχετικῶς ποσοστὸν χημικῶν, καὶ δὴ οἱ ἐρευνηταί, τῶν ὁποίων τὰ ἐνδιαφέροντα ἀπήτουν λεπτολόγον θεώρησιν τῆς ἔννοιαις, ἦσαν ἐνήμεροι τῶν ὑπολανθανουσῶν θεωρητικῶν καὶ πειραματικῶν δυσχερειῶν.

Ἡ εὐρέως χρησιμοποιηθεῖσα μέθοδος μετρήσεως δι' ἐγχρώμων δεικτῶν δὲν ὀδηγεῖ εἰς σκεπτικισμὸν λόγῳ τῆς μικρᾶς σχετικῶς ἀκριβείας αὐτῆς (± 0.1 μον. pH). Ἀσφαλῶς εἰς τὰς πλείστας τῶν συνήθων περιπτώσεων ἡ ἀκρίβεια τῆς μεθόδου αὐτῆς εἶναι ἀρκετὰ ἱκανοποιητικὴ. Ἀλλὰ τὰ κατωτέρω σκιαγραφούμενα προβλήματα ἀναφύονται μόνον ὡσάκις παρίσταται ἀνάγκη μετρήσεως τοῦ pH μετὰ μεγαλύτερας ἀκριβείας, ὡς ἐπὶ παραδείγματι εἰς ἐρεῦνας ἰοντικῶν ἰσορροπιῶν.

1. Ἡ σημασία τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου

Ἡ σήμερον σχεδὸν ἀποκλειστικῶς χρησιμοποιουμένη μέθοδος μετρήσεως τοῦ pH ἑνὸς διαλύματος (X), στηρίζεται εἰς τὴν διὰ pH - μέτρου μέτρησιν τῆς ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως (ἡ.ε.δ.) τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου :



Πρὸ τῆς εὐρείας ἐφαρμογῆς ὅμως τοῦ ἠλεκτροδίου ὕδαλου, ἡ ἔννοια τοῦ pH εἶχεν ἤδη διαμορφωθῆ καὶ ἀναπτυχθῆ εἰς σημαντικὸν βαθμὸν στηριζομένη εἰς μετρήσεις τοῦ δυναμικοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου (ἐμβαπτισμένου ἐντὸς τοῦ πρὸς μέτρησιν διαλύματος) ὡς π.χ. εἰς μετρήσεις τῆς ἡ.ε.δ. τοῦ στοιχείου 2.



Λόγῳ τῶν τεχνικῶν δυσχερειῶν τῆς παρασκευῆς καὶ χρήσεως τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου, ἔχει καταβληθῆ μεγάλη προσπάθεια ὑπὸ πολλῶν ἐρευνητῶν εἰς ἀναζήτησιν ἀπλουστερῶν ἠλεκτροδίων. Ὀλίγα ἐξ αὐτῶν ὡς π.χ. τὰ τῆς κινυδρόνης καὶ τοῦ ἀντιμονίου ἀπεδείχθησαν πράγματι λίαν ἱκανοποιητικὰ πλὴν ὅμως δι' ὠρισμένας μόνον περιπτώσεις (1a).

Τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἐλευθέρων

ἰόντων ὑδρογόνου τοῦ διαλύματος * ἐκ συλλογισμῶν δὲ βασιζομένων ἐπὶ τῶν ἀρχῶν τῆς θερμοδυναμικῆς προκύπτει ὅτι

$$E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (3)$$

ὅπου E_{H_2} εἶναι τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου διὰ μερικὴν πίεσιν H_2 ἴσην πρὸς 760 mm Hg καὶ a_{H^+} ἡ ἐνεργότης τῶν ἰόντων ὑδρογόνου τοῦ διαλύματος **. Ὁ παράγων RT/F μετὰ τοῦ συντελεστοῦ μετατροπῆς τῶν λογαριθμῶν λαμβάνει τὴν τιμὴν 0.058 v. εἰς 20° C, ἀξανάμενος κατὰ 0.001 v. περίπου ἀνὰ 5° C (3a). Ὅθεν διὰ θερμοκρασίας δωματίου

$$E_{\text{H}_2} = 0.058 \log a_{\text{H}^+} \quad (\text{εἰς volt}) \quad (4)$$

Ὁ ἔλεγχος τῆς καταλληλότητος ἄλλων ἠλεκτροδίων ἐγκτεῖται εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι τὸ δυναμικὸν αὐτῶν μεταβάλλεται εὐθυγράμμως μετὰ τοῦ παράγοντος $\log a_{\text{H}^+}$ καὶ ἡ κλίσις τῆς μεταβολῆς ταύτης δὲν ἀπέχει σημαντικῶς τῆς προβλεπομένης 0.058 v. Ἀλλὰ διὰ τὸν ἔλεγχον αὐτὸν ἀπαιτεῖται προκαταβολικῶς ἡ γνώσις τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων ὑδρογόνου διαφόρων διαλυμάτων, ἡ ὁποία, κατὰ συνέπειαν, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ βασισθῆ εἰμὴ μόνον ἐπὶ μετρήσεων δι' ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου. Ὅθεν ἡ ἀκρίβεια οἰσδοῦν μετρήσεως pH διὰ pH - μέτρου ἐξαρτᾶται κατὰ κύριον λόγον ἐκ τῆς ἀκριβείας μετὰ τῆς ὁποίας εἶναι γνωστὸν τὸ pH τοῦ χρησιμοποιουμένου προτύπου διαλύματος.

Ἐν συνεχείᾳ ἐπιχειρεῖται σκιαγράφησις τῶν δυσχερειῶν αἱ ὁποῖαι ἀνακύπτουν κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ pH προτύπων διαλυμάτων.

* Ὡς γνωστὸν τὰ ἰόντα ὑδρογόνου ἐντὸς ὕδατικῶν διαλυμάτων εὐρίσκονται ἐφυδατωμένα ὑπὸ μορφήν ἰόντων ὀξωνίου H_3O^+ , H_5O_2^+ κλπ. (2). Ἐν τούτοις, χάριν ἀπλουστεύσεως τῶν ἐκφράσεων, ἀναφέρονται ἐφεξῆς ταῦτα ὡς «ἰόντα ὑδρογόνου» καὶ συμβολίζονται διὰ H^+ .

** Εἰς τὴν ἐξίσωσιν 3 παραλείπεται τὸ κανονικὸν δυναμικὸν (E_0) διότι τοῦτο, προκειμένου περὶ τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου, λαμβάνεται κατὰ συνθήκην ὡς ἴσον πρὸς μηδὲν εἰς οἰανδήποτε θερμοκρασίαν. Ἐνας σταθερὸς ὄρος πρέπει ὅμως νὰ προστεθῆ (ἢ νὰ ἀφαιρεθῆ) ὅταν ἡ μερικὴ πίεσις τοῦ ἀερίου H_2 εἶναι διάφορος τῶν 760 mm Hg. Ὁ τρόπος ὑπολογισμοῦ τῆς διορθώσεως ταύτης (1b) δὲν ἐνδιαφέρει τὸ παρὸν ἄρθρον. Τὸ σημεῖον (+ ἢ -) ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς χρησιμοποιουμένας συνθήκας.

2. Ἡ ἀνεπάρκεια τοῦ παλαιότερου ὀρισμοῦ τοῦ pH.

Διὰ τοῦ συμβόλου pH, νοεῖται, ὡς κοινῶς ἀναφέρεται, «ὁ ἀρνητικός λογάριθμος τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων ὑδρογόνου» :

$$\text{pH} \equiv -\log a_{\text{H}^+} \quad (5)$$

Ἡ πρώτη παρουσιαζομένη δυσχέρεια πηγάζει ἐξ αὐτοῦ τούτου τοῦ ὀρισμοῦ τοῦ pH, καθ' ὅσον ἡ ἔκφρασις 5 δὲν εἶναι πειραματικῶς συγκεκριμένη. Πράγματι ἐφ' ὅσον ὀμιλοῦμεν περὶ ἐνεργότητος, ἀναφερόμεθα κατ' ἀνάγκην εἰς θερμοδυναμικὸν μέγεθος. Ἄλλ' ἡ θερμοδυναμικὴ πραγματεύεται καταστάσεις τῆς ὕλης δυναμένης εἶτε νὰ πραγματοποιηθοῦν ἀμέσως πειραματικῶς, ἢ νὰ ἐπιτευχθοῦν λογιστικῶς διὰ καταλλήλων προεκβολῶν πραγματικῶν περιπτώσεων πρὸς ἄκρας ἰδανικὰς τοιαύτας. Φυσικὴν σημασίαν θερμοδυναμικῶς καθωρισμένην ἔχουν τὰ διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν, πυκνὰ ἢ ἀραιά, ἀκόμη δὲ καὶ τὰ ἀπείρως ἀραιά. Ὅπωςδήποτε ὅμως ἐν διάλυμα εἶναι νοητὸν μόνον ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν τῆς συνυπάρξεως ἀνιόντων καὶ κατιόντων εἰς ἰσοδυνάμους ποσότητας. Οὐδὲν πείραμα δύναται νὰ νοηθῇ διεξαγόμενον ἐπὶ διαλύματος περιέχοντος ἐν μόνον εἶδος ἰόντων.

Ἡ θερμοδυναμικὴ δύναται νὰ καθορίσῃ σαφῶς (4) τοὺς δυνατοὺς τρόπους πειραματικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ἐνεργότητος (a) ἑνὸς ἠλεκτρολύτου εἰς ὠρισμένην συγκέντρωσιν (m), κατὰ συνέπειαν δὲ καὶ τὸν λόγον :

$$f_{\pm} = \frac{a}{m} \quad (6)$$

ὁ ὁποῖος ὀνομάζεται μέσος συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ ἠλεκτρολύτου. Δὲν δύναται ὅμως νὰ προβλέψῃ μέθοδον πειραματικῆς ἐκτιμῆσεως τῆς ἐνεργότητος ἑνὸς μόνον ἰόντος. Ὅπως ἐπισημαίνει ὁ Guggenheim (5), ἐξ οἰοῦδήποτε θερμοδυναμικοῦ ὑπολογισμοῦ ἐπὶ ἰοντικῶν ἰσορροπιῶν προκύπτουν σχέσεις περιέχουσαι γινόμενα ἢ πηλίκια συντελεστῶν ἐνεργότητος ἰόντων. Κατὰ συνέπειαν δὲ ἡ γνώσις τῆς ἐνεργότητος ἑνὸς μόνον ἰόντος, ὡς τοῦ H^+ , καὶ ἐὰν ἀκόμη ἡδύνατο νὰ ἐπιτευχθῇ, πάλιν θὰ ἦτο ἄχρηστος δι' αὐστηρῶς θερμοδυναμικοὺς ὑπολογισμούς.

3. Συντελεσταὶ ἐνεργότητος ἰόντων.

Παρὰ τὴν ἀδυναμίαν ὅμως τῆς αὐστηρᾶς θερμοδυναμικῆς ὅπως καθορίσῃ τὴν ἔννοιαν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος ἑνὸς ἰόντος, ἡ ἔννοια αὕτη διεμορφώθη ἐπὶ τῇ βάσει μὴ θερμοδυναμικῶν συλλογισμῶν.

Κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὸν ὀρισμὸν 6 δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὅτι ἐν ἰοντικῶν εἶδος (i) εἰς συγκέντρωσιν m_i ἔχει ἐνεργότητα a_i διάφορον (συνήθως μικροτέραν) τῆς συγκεντρώσεως αὐτοῦ λόγῳ τῆς γειτονίας ἄλλων ἰόντων. Τότε ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος αὐτοῦ θὰ ἦτο ὁ λόγος :

$$f_i = \frac{a_i}{m_i} \quad (7)$$

Ὁ συντελεστὴς οὗτος κατὰ τὴν κλασσικὴν ἐργασίαν τῶν Debye καὶ Hückel (6a) δύναται νὰ ὑπολογισθῇ, δι' ἠλεκτροστατικῶν καὶ στατιστικῶν ὑπολογισμῶν, ἐκ τοῦ μεγέθους καὶ φορτίου τοῦ ἰόντος, τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς τοῦ διαλύτου κλπ. Ἐκ τῶν ὑπολογισμῶν τῶν Debye καὶ Hückel προκύπτει ἡ ἐξίσωσις 8 διὰ μέσας συγκεντρώσεις.

$$-\log f_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B_a \sqrt{\mu}} \quad (8)$$

ὅπου A καὶ B εἶναι σταθεραὶ δι' ὠρισμένην θερμοκρασίαν καὶ διαλύτην, z_i τὸ φορτίον τοῦ ἰόντος, a_i ἡ φαινομένη διάμετρος αὐτοῦ καὶ μ ἡ ἰοντικὴ ἰσχύς τοῦ διαλύματος. Ἡ τελευταία αὕτη ἔχει ὀρισθῆ ὑπὸ τῶν Lewis καὶ Randall (6a) ὡς τὸ ἥμισυ τοῦ ἄθροισματος τῶν ὄρων τῶν προκυπτόντων διὰ πολλαπλασιασμοῦ τῆς συγκεντρώσεως ἐκάστου εἴδους ἰόντος ἐπὶ τὸ τετράγωνον τοῦ σθένους αὐτοῦ

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (9)$$

Ἡ ἐξίσωσις 8 παρέχει τὴν μέχρι σήμερον καλυτέραν βᾶσιν πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος ἑνὸς ἰόντος καί, ὡς ἐκτίθεται περαιτέρω, χρησιμοποιεῖται πράγματι κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ pH προτύπων διαλυμάτων.

Δυστυχῶς ὅμως καὶ ἐδῶ παρουσιάζεται μίᾳ ἀνυπερβλήτος, πρὸς τὸ παρὸν δυσχέρεια. Οὐδὲν ἰόντος ἐν διαλύματι εἶναι γνωστὴ ἡ φαινομένη διάμετρος (a) μὲ ἐπαρκῆ ἀκρίβειαν*. Χαρακτηριστικὸν τῆς ἐπ' αὐτοῦ ἀβεβαιότητος ἀποτελεῖ τὸ γεγονός ὅτι κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ pH προτύπων διαλυμάτων ἡ πιθανὴ τιμὴ τῆς φαινομένης διαμέτρου τοῦ ἰόντος Cl^- θεωρεῖται 3 ἕως 8 Å.

4. Δυναμικὸν ἠλεκτρολυτικῆς ἐπαφῆς.

Ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως 8, διὰ πολὺ μικρὰς συγκεντρώσεις ($\mu \rightarrow 0$) ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος οἰοῦδήποτε ἰόντος τείνει πρὸς τὴν μονάδα καὶ ἡ ἐνεργότης αὐτοῦ πρὸς τὴν συγκέντρωσιν. Ὅθεν θὰ ἡδύνατο κανεῖς νὰ ἐλπίσῃ ὅτι δύναται ἴσως νὰ παρακαμφθῇ ἡ ἀνάγκη ὑπολογισμοῦ τοῦ f_i , διὰ καταλλήλου τινὸς προεκβολῆς εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν, ὡς π.χ. τῶν τιμῶν τῆς ἡ.ε.δ. τοῦ στοιχείου 10.

$$\text{Pt}; \text{H}_2, \text{HCl} (m_1 \rightarrow 0) | \text{HCl} (m_2 = \text{σταθ.}), \text{H}_2; \text{Pt} \quad (10)$$

Οἱ ὑπολογισμοὶ ὅμως ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς μεθόδου αὐτῆς (ἢ ἄλλης ἀναλόγου) προσκρούουν εἰς ἓν ἄλλο δυσεπίλυτον (καὶ

* Ἡ ἐκ κρυσταλλογραφικῶν μετρήσεων ὑπολογισμένη διάμετρος τῶν ἰόντων δὲν ἀποτελεῖ ἱκανοποιητικὸν κριτήριον, καθ' ὅσον ταῦτα ἐν διαλύσει ἐφυδατοῦνται.

κατά το πλείστον άλυτον μέχρι σήμερα) πρόβλημα, ήτοι το του ύπολογισμού του «δυναμικού ήλεκτρολυτικής έπαφής» E_j^* .

Η πλήρης έκφρασις της ή.ε.δ. του στοιχείου 10 παρέχεται υπό της 11.

$$E = \frac{2.3026 RT}{F} \log \frac{m_{H^+(2)}}{m_{H^+(1)}} + \frac{2.3026 RT}{F} \log \frac{f_{H^+(2)}}{f_{H^+(1)}} + E_j \quad (11)$$

Τα $m_{H^+(2)}$ και $f_{H^+(2)}$ διατηρούνται σταθερά. Ασφαλώς δέ όταν $m_{H^+(1)} \rightarrow 0$, το $f_{H^+(1)}$ τείνει προς την μονάδα, αλλά τουτο δέν ώφελει (πρός ύπολογισμόν του $f_{H^+(2)}$) διότι συγχρόνως μεταβάλλεται και το δυναμικόν E_j , έφ' όσον μεταβάλλεται ή σύνθεσις της μιὰς έκ των έκατέρωθεν της διαχωριστικής έπιφανείας φάσεων.

Προσπάθειαι θεωρητικού ύπολογισμού των δυναμικών ήλεκτρολυτικής έπαφής αναφέρονται εις την βιβλιογραφίαν από της έποχής ήδη του Nernst (7). Άλλ' αί προταθεισαι έξιςώσεις δύνανται να θεωρηθοϋν ικανοποιητικά δι' όλίγας μόνον άπλως περιπτώσεις.

Γενικώς ό θεωρητικός ύπολογισμός των E_j άπαιτεί την γνώσιν των συντελεστών ενεργότητος των ίόντων εκάτέρωθεν της ήλεκτρολυτικής έπαφής. Άφ' έτέρου οι συντελεσται αυτοι δέν δύνανται να μετρηθοϋν εάν δέν είναι προηγουμένως γνωστά τα δυναμικά E_j . Δημιουργείται οϋτω φαύλος κύκλος εις τον όποιον ή Θερμοδυναμική δέν δύναται να δώση λύσιν (3b).

Οιαδήποτε διέξοδος έξ αυτού του άδιεξόδου πρέπει πάλιν να βασισθῆ αναποφεύκτως εις μη θερμοδυναμικός παραδοχάς, ως αί έκτιθέμεναι εις το έπόμενον κεφάλαιον.

5. Κατά συνθήκην παραδοχαί συντελεστών ενεργότητος ίόντων.

Η Θερμοδυναμική παρέχει την σχέσιν μεταξύ του μέσου συντελεστοϋ ενεργότητος (f_{\pm}) ενός ήλεκτρολύτου και των συντελεστών ενεργότητος κατιόντος (f_+) και ανιόντος (f_-) αυτού (6b). Εις την άπλουστάτην περίπτωσιν ήλεκτρολύτου αποτελουμένου έκ δύο μονοσθενών ίόντων ή σχέσις αϋτη έχει ως εξής**:

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+ \times f_-} \quad (12)$$

Ο μέσος συντελεστής f_{\pm} δύναται να μετρηθῆ πειραματικώς (4). Άμεσος όμως προσδιορισμός των ίοντικών συντελεστών είναι αδύνατος δια τους λόγους οι όποιοι ανεφέρθησαν άνωτέρω.

* Εις παλαιότεραν έλληνικήν βιβλιογραφίαν τα δυναμικά ταϋτα αναφέρονται ως «παράσιτα δυναμικά».

** Γενικώς $f_{\pm} = (f_+^{v(+)} \times f_-^{v(-)})^{1/v}$ όπου $v(+)$ ό αριθμός των κατιόντων, $v(-)$ ό των ανιόντων και v ό συνολικός αριθμός ίόντων του ήλεκτρολύτου $v=v(+)+v(-)$.

Τό πρόβλημα τουτο λύεται επί τη βάσει συμβατικών παραδοχών, έκ των όποιών δύο, αί των MacInnes και Guggenheim, έχουν χρησιμοποιηθῆ ευρέως.

Κατά την παραδοχήν MacInnes (8) οι συντελεσται ενεργότητος των ίόντων K^+ και Cl^- , εις καθαρά ύδατικά διαλύματα KCl , είναι ίσοι και, έπομένως, δύνανται να ύπολογισθοϋν εις εκάστην συγκέντρωσιν KCl έκ του f_{\pm} . Περαιτέρω δέ εις οιονδήποτε διάλυμα ώρισμένης Ιοντικής Ισχύος περιέχον μετ' άλλων ήλεκτρολυτών και ίοντα K^+ ή Cl^- εις ώρισμένην συγκέντρωσιν, οι συντελεσται ενεργότητος των ίόντων αυτών θεωροϋνται ίσοι με εκείνους εις καθαρά διαλύματα KCl της αϋτης Ιοντικής Ισχύος και συγκεντρώσεως εις K^+ ή Cl^- .

Άφ' έτέρου κατά την παραδοχήν Guggenheim (5) οι Ιοντικοί συντελεσται ύπολογίζονται βάσει ώρισμένης σχέσεως έκ του μέσου συντελεστοϋ ενεργότητος του ήλεκτρολύτου (οιονδήποτε τύπου). Εις την ειδικήν περίπτωσιν διμεροϋς ήλεκτρολύτου, MX , ή σχέσις αϋτη άπλουστεύεται εις:

$$f_M = f_X = f_{MX} \quad (13)$$

Ητοι οι συντελεσται ενεργότητος κατιόντος και ανιόντος ενός διμεροϋς ήλεκτρολύτου είναι ίσοι. Η παραδοχή Guggenheim είναι άρκούντως δικαιολογημένη εις άραιά διαλύματα (μέχρι $\mu=0,01$) όπου Ισχύει ό όριακός νόμος Debye-Hückel (ό άριθμητής μόνον της σχέσεως 8).

6. Η κατά Sørensen κλίμαξ pH.

Ός αποτέλεσμα των άβεβαιοτήτων αί όποια ανεφέρθησαν έπεκράτει, μέχρι πρό δεκαετίας περίπου, άρκετή σύγχυσις ως προς την έννοιαν του pH και την ένδεικνυομένην μέθοδον προς άκριβῆ μέτρησιν αυτου.

Δια των έργασιών όμως, κυρίως, του Έθνικου Γραφείου Προτύπων των Η.Π.Α. και του Βρεταννικου Ίνστιτούτου Προτύπων τα ζητήματα ταϋτα έχουν σήμερα αποσαφηνισθῆ. Τουτο έπετεύχθη άφ' ενός μεν δια νέου όρισμοϋ του pH φυσικώς συγκεκριμένου, άφ' έτέρου δέ δι' αποδόσεως εις πρότυπα τινα διαλύματα τιμής pH, τοιαύτη ώστε να ικανοποιοϋνται ει δυνατόν όλαί αί ύφιστάμεναι θεωρίαί περι των Ιοντικών συντελεστών ενεργότητος. Προτου αναφερθώμεν όμως εις τας νεωτέρας ταϋτας έπιτεϋξεις επιβάλλεται σύντομος αναδρομή εις την κλασσικήν εργασίαν του Sørensen καθ' όσον αϋτη άπετέλεσεν όμολογουμένως την πρωτοπορίαν εις την διαμόρφωσιν και ανάπτυξιν του όλου θέματος.

Ο Sørensen αρχικώς (9) δια του συμβόλου pH ειχε συμβολίσει τον, ως τον ώνόμασεν, «έκθέτην ίόντων ύδρογόνου»

$$p_H = - \log C_{H^+} \quad (14)$$

Με την πρόδον όμως της Θερμοδυναμικής των ήλεκτρολυτικών διαλυμάτων και την αναγνώρισιν της άρχῆς ότι αί χημικαί Ισορροπίαί

διέπονται γενικώς υπό της ενεργότητας και όχι της συγκεντρώσεως των ούσιων αί οποίαι συμμετέχουν, έθεωρήθη αναγκαίον όπως το pH άποτελή μέτρον της ενεργότητας των Ιόντων υδρογόνου (10), κατά τον όρισμόν 5, διαλαθουσών των δυσχερειών τας όποίας έμελλε να προκαλέση μία τοιαύτη μετατόπισις του όρισμού του pH*.

Διά την μέτρησιν του pH προτύπων διαλυμάτων ο Sørensen έχρησιμοποίησε το στοιχείον 2. Έμέτρα πρώτον την ή.ε.δ. αυτού όταν εις το δοχείον του ήλεκτροδίου υδρογόνου έτίθεται το άγνωστον διάλυμα και κατόπιν την ή.ε.δ. όταν το δοχείον περιείχε το πρότυπον διάλυμα. Ός πρότυπα έχρησιμοποίησε διαλύματα HCl και HCl+NaCl. Είς ταύτα την συγκέντρωσιν των έλευθέρων Ιόντων υδρογόνου υπελόγιζε, κατά τας τότε αντιλήψεις, βάσει φαινομένου «βαθμού διαστάσεως» του HCl προκύπτοντος έξ άγωγιμομετρικών μετρήσεων.

Η διαφορά των δύο ή.ε.δ. έξεφράζετο ως ή ή.ε.δ. στοιχείου έκ διαφορας συγκεντρώσεων κατά τον άπλουν τύπον του Nernst

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_x}{[H^+]_s} \quad (15)$$

όπου x και s αναφέρονται εις το άγνωστον και πρότυπον διάλυμα αντίστοιχως. Έκ της «γνωστής» $[H^+]_s$ υπελογίζετο ή άγνωστος $[H^+]_x$ του προς βαθμολογίαν διαλύματος.

Όυτω ο Sørensen έβαθμολόγησε σειράν όλην ρυθμιστικών διαλυμάτων καλύπτουσιν την περιοχήν pH 1-13, υπέθετε δε ότι ή άποδιδομένη εις έκαστον τιμή pH έξέφραζε την συγκέντρωσιν των έλευθέρων Ιόντων υδρογόνου αυτού.

Κατά τας σημερινάς αντιλήψεις όμως περι ίσχυρών ήλεκτρολυτών, ή έρμηνεία της συμπεριφοράς αυτών κατά τας άγωγιμομετρικάς μετρήσεις με βάσιν την υπόθεσιν μερικής διαστάσεως δέν εύσταθει. 'Αφ' έτέρου και ή έξίσωσις 15 είναι υπερβολικά άπλοποιημένη έναντι των παρεχομένων υπό της σημερινής Θερμοδυναμικής, όπου έμφανίζονται ενεργότητες και όχι συγκεντρώσεις Ιόντων. Διά τους δύο αυτούς λόγους αί προσδιορισθείσαι υπό του Sørensen τιμαί pH δέν άποδίδουν ούτε την συγκέντρωσιν (κατά τον όρισμόν 14) ούτε την ενεργότητα (κατά τον όρισμόν 5) Ιόντων υδρογόνου των ρυθμιστικών διαλυμάτων εις τά όποία αναφέρονται.

Παρά ταύτα όμως ή κλίμαξ Sørensen έχρησιμοποιήθη ευρύτατα ως συμβατική τοιαύτη. Με μικράν δε διόρθωσιν (ήτοι διά προσθήκης 0.04) (10,11,3c) δύνανται να ληφθοϋν τιμαί pH άνταποκρινόμεναι εις τον όρισμόν 5 με άκρίβειαν έκαστοστού της μονάδος pH.

Μετά τον Sørensen και άλλοι έρευνηται έπρότειναν πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα γνωστού pH. Τά προταθέντα υπό των Clark και Luhs (1c) ρυθμιστικά έχουν χρησιμοποιηθη εύρύτατα.

7. 'Ο σύγχρονος όρισμός του pH.

Άπο πρακτικής άπόψεως ή κατά Sørensen μέθοδος μετρήσεως, διά του στοιχείου 2, είναι άναμφιβόλως ή πλέον εύχρηστος, καθ' όσον διά συνήθεις μετρήσεις, ή μόν γέφυρα μετά του 0.1 N ήλεκτροδίου καλομέλανος δύναται να άντικατασταθί υπό κεκορεσμένου ήλεκτροδίου καλομέλανος, το δε ήλεκτρόδιον υδρογόνου υπό ήλεκτροδίου ύάλου, σχηματιζόμενου ούτω του στοιχείου 1, το όποιον, ως γνωστόν, χρησιμοποιείται σήμερα σχεδόν άποκλειστικώς άκόμη και εις έρευνητικάς εργασίας.

Έκ των πραγμάτων καθίσταται ούτω αναγκαίον όπως όρισθί το pH επί τη βάσει αυτής της μεθόδου μετρήσεώς του. Τυπικώς ή μέθοδος πρέπει να θεωρηθί ότι χρησιμοποιεί ήλεκτρόδιον υδρογόνου, κατά το στοιχείον 16, και όχι τά υποκατάστατα αυτού ήλεκτρόδια (ύάλου κλπ).

Pt; H₂, Διάλυμα X | KCl (κεκορ.), Hg₂Cl₂; Hg (16)

Η ή.ε.δ. του στοιχείου 16 δύναται να έκφρασθί διά της 17

$$E = E'_0 + \frac{2.3026 RT}{F} \text{pH} \quad (17)$$

Ένταύθα ή σταθερά E'_0 περιλαμβάνει όχι μόνον το κανονικόν δυναμικόν του ήλεκτροδίου καλομέλανος αλλά και την σχετικήν διόρθωσιν εάν ή μερική πίεσις H₂ δέν είναι 760 mm Hg, ως και το δυναμικόν ήλεκτρολυτικής έπαφής.

Έάν ήδη το αυτό στοιχείον υπό τας ίδιαις συνθήκας πίεσεως και θερμοκρασίας άναπτύσση ή.ε.δ. E_s , όταν το δοχείον του ήλεκτροδίου υδρογόνου περιέχει πρότυπον διάλυμα (S) γνωστού pH (=pH_s), τότε δι' έφαρμογής της 17 διά τά δύο διαλύματα και αφαιρέσεως των ή.ε.δ. προκύπτει ή 18.

$$\text{pH} = \text{pH}_s + \frac{(E - E_s) F}{2.3026 RT} \quad (18)$$

Η σχέσις 18 άποτελεί όρισμόν του pH άπολύτως συγκεκριμένον άπο πειραματικής άπόψεως. Ούτω άρκει να άποδοθί μία τιμή pH_s εις έν πρότυπον διάλυμα διά να είναι άναμφισβητήτως ώρισμένη ή τιμή του pH οίουδήποτε άλλου διαλύματος βάσει της σχέσεως 18 και μετρήσεων των E και E_s διά του στοιχείου 16 ή του άναλόγου του 1.

Η σχέσις 18 έχει κυρωθί ως έπίσημος όρισμός της μονάδος της κλίμακος του pH υπό του Έθνικού Γραφείου Προτύπων των Η.Π.Α. (12), υπό του Βρετανικού Ίνστιτούτου Προτύπων (13) και υπό της Διεθνούς Ένώσεως Καθαράς και

* Σύν τη παρόδω του χρόνου έπεκράτησεν επίσης το σύμβολον pH, άντι του χρησιμοποιηθέντος υπό του Sørensen, πιθανώς διά λόγους διευκολύνσεως της στοιχειοθεσίας.

Έφηρμοσμένης Χημείας (14). Πρός καθορισμόν της κλίμακος δέν μένει πλέον ειμή ή βαθμολόγησις ενός τουλάχιστον προτύπου διαλύματος.

8. Βαθμολογία προτύπων ρυθμιστικών διαλυμάτων.

Ούτως όρισθείσης της κλίμακος του pH, ώς συμβατικής, δέν θά είχεν ίσως καιρίαν σημασίαν, διά τό πλείστον τών περιπτώσεων, ή γνώσις της άκριβοϋς σχέσεως μεταξύ του μετρομένου pH και της συγκεντρώσεως ή ενεργότητος τών ίόντων υδρογόνου. Ός έχει τονιοθή υπό πολλών (15) εις τās συνήθεις περιπτώσεις μετρήσεων pH, εις την Βιομηχανίαν, Βιοχημείαν κλπ. είναι άρκετή ή παραδοχή τών αριθμών ώς μιās πρακτικής κλίμακος όξυτήτος ή άλκαλικότητος. Κατά συνέπειαν άπό άπόψεως έκπληρώσεως του σκοπού τούτου όλίγη άπαιτείται προσοχή κατά την άπόδοσιν μιās τιμής pH εις έν πρότυπον διάλυμα.

Έν τούτοις χάριν τών έστω και όλίγων περιπτώσεων έρευνητικής έργασίας κατά τās όποιās τό μετρούμενον pH παρίσταται άνάγκη νά χρησιμοποιηθή εις τόν ύπολογισμόν χημικών ίσοροπιών, ειδικών ταχυτήτων αντιδράσεων κλπ. κατά την έπίσημον βαθμολόγησιν προτύπων διαλυμάτων κατεβλήθη ιδιαίτερα μέριμνα ώστε ή καθοριζόμενη δι' αυτών πρακτική κλίμαξ pH νά εύρίσκεται όσο τό δυνατόν πλησιέστερον προς την προβλεπομένην υπό του παλαιότερου όρισμού 5.

Διά νά έξασφαλισθή ό τελευταίος τούτος σκοπός είναι προφανές ότι δέν άρκει νά καθορισθή ή τιμή του pH ενός και μόνον προτύπου, έστω και εάν αύτη εύρίσκεται πλησιέστατα προς την έπιθυμητήν $-\log a_{H^+}$. Διότι, τότε, κατά την μέτρησιν άγνώστου διαλύματος, του όποιου τό pH θά άπείχε σημαντικώς του του προτύπου, δέν θά ίσχυε με ίκανοποιητικήν προσέγγισιν ή σχέσις 18, λόγω μη σταθερότητος του δυναμικού ήλεκτρολυτικής έπαφής, τό όποιον ή 18 προϋποθέτει ότι δέν μεταβάλλεται κατά την αντικατάστασιν του προτύπου διαλύματος υπό του άγνώστου εις τό στοιχείον 16. Τούτο όμως ίσχύει μόνον εάν τά δύο διαλύματα έχουν παραπλησίαν σύνθεσιν και μικράν διαφοράν εις τό pH.

Όθεν ή κλίμαξ καθορίζεται επί τη βάσει πολλών προτύπων διαλυμάτων, τό pH τών όποιών προσδιορίζεται άνεξαρτήτως ώς έκτίθεται κατωτέρω.

Πολλοί έκ τών παλαιότερων έρευνητών έστήριξαν κλίμακας pH επί μετρήσεων της ή.ε.δ. του στοιχείου 16 (ή του αναλόγου αυτού διά 0,1 N ήλεκτροδίου καλομέλανος) όταν τό δοχείον του ήλεκτροδίου υδρογόνου περιείχε διάλυμα άπλης σχετικώς συστάσεως και δη τοιοϋτον ώστε νά είναι δυνατός ό ύπολογισμός του pH αυτού έξ άλλων δεδομένων (π.χ. άγωγιμομετρικών) και επί τη βάσει λογικών παραδοχών ώς αί του MacInnes και του Guggenheim. Διά σχέσεων δέ

ώς ή 17 έκ του ύπολογιζομένου pH ($= -\log a_{H^+}$) και της μετρομένης E , ύπελογίζετο ή E_0 του στοιχείου 16, ή όποία έν συνεχεία έχρησιμοποιείτο άντιστρόφως διά τόν ύπολογισμόν άγνώστων pH.

Ό Cohn, επί παραδείγματι, ύπέδειξε (16) την προς τόν σκοπόν τούτον χρησιμοποιήσιν διαλυμάτων CH_3COOH (ή άλλου άσθενούς όξέος) περιεχόντων μικράν ποσότητα CH_3COONa ώστε ή ίοντική ίσχύς αυτών νά είναι σχετικώς μικρά. Εις τά διαλύματα ταϋτα ή ενεργότης τών ίόντων υδρογόνου δύναται νά ύπολογισθή με λίαν ίκανοποιητικήν προσέγγισιν έκ της σταθεράς διαστάσεως του άσθενούς όξέος και έκ του όριακού νόμου Debye - Hückel, έφ' όσον ή σταθερά διαστάσεως είναι έπακριβώς γνωστή έκ μετρήσεων μοριακής άγωγιμότητος κ.ά. Κατά την ύπόδειξιν του Cohn έχρησιμοποιήθησαν βραδύτερον, έκτός του όξικού όξέος (17,18) μίγμα $NaHCO_3$ και CO_2 (19), χλωροξικόν όξύ (18), φωσφορικά, βορικά και γλυκολικά ρυθμιστικά (17) κλπ.

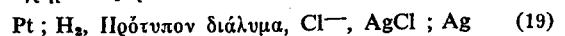
Η E_0 ύπελογίζετο γενικώς διά προεκβολών εις μηδενικήν συγκέντρωσιν του ρυθμιστικού διαλύματος. Άλλά ή άποτελεσματικότης μιās ταιαύτης προεκβολής, ώς άνεφέρθη, είναι άμφισβητήσιμος, λόγω της κατ' αύτην μεταβολής του δυναμικού ήλεκτρολυτικής έπαφής.

Ούτω αί κλίμακες pH αί προσδιορισθείσαι υπό τών Hitchcock (17) και MacInnes (18) (άμφότεραι με βάσιν την σταθεράν διαστάσεως του CH_3COOH) άν και άναφέρονται μέχρι τρίτου δεκαδικού ψηφίου, διαφέρουν μεταξύ των κατά περίπου 0.01 μον. pH. Έάν όμως ληφθή ύπ' όψιν ότι και μετά τās μεταγενεστέρας έκτεταμένος έρεύνας τό όριον άβεβαιότητος περι την άκριβή τιμήν του pH ($= -\log a_{H^+}$) έξακολουθεϊ νά παραμένη εις ± 0.01 , τότε αί δύο αύται κλίμακες είναι όμολογουμένως έξ ίσου ίκανοποιητικάί όσον και ή σύγχρονος έπίσημος ταιαύτη.

9. Η σύγχρονος μέθοδος βαθμολογήσεως προτύπων.

Αύτη στηρίζεται εις μετρήσεις της ή.ε.δ. στοιχείων άνευ ήλεκτρολυτικής έπαφής και, έπομένως, είναι άπηλλαγμένη τών άβεβαιοτήτων περι τόν ύπολογισμόν τών δυναμικών ήλεκτρολυτικής έπαφής.

Εις τό προς βαθμολόγησιν πρότυπον διάλυμα προστίθεται $NaCl$ ή KCl μέχρις ώρισμένης μικράς συγκεντρώσεως (m) και έμβυθίζονται δύο ήλεκτροδια, υδρογόνου και χλωριούχου άργύρου, σχηματιζομένου ούτω του στοιχείου 19 :



Η ή.ε.δ. του στοιχείου αυτού είναι

$$E = E_0 - \frac{2.3026 RT}{F} \log (a_{H^+} \times a_{Cl^-}) \quad (20)$$

Τό κανονικόν δυναμικόν (E_0) του ήλεκτροδίου χλωριούχου άργύρου είναι γνωστόν με άκρίβειαν

γενικῶς* $\pm 0,2$ mv. εἰς εὐρείαν περιοχὴν θερμοκρασιῶν.

Διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως $a_{Cl^-} = f_{Cl^-} \times m$ καὶ ἀνασχηματισμοῦ τῆς 20, προκύπτει ἡ ἔκφρασις 21, εἰς τὴν ὁποῖαν δίδεται τὸ σύμβολον** p_{rH} .

$$p_{rH} \equiv -\log(a_{H^+} \times f_{Cl^-}) = \frac{(E - E_0) F}{2.3026 RT} + \log m \quad (21)$$

*Ἐκ τῶν γνωστῶν E_0 καὶ m καὶ τῆς μετρομένης E ὑπολογίζεται ἡ p_{rH} .

Ἡ μέτρησις ἐπαναλαμβάνεται διὰ διαφόρους συγκεντρώσεις NaCl (0.005—0.02 m) καὶ διὰ καταλλήλου προεκβολῆς εἰς $m=0$ εὐρίσκεται ἡ p_{rH} τοῦ καθαροῦ προτύπου διαλύματος (p_{rH}^0), ἐκ ταύτης δὲ δύναται νὰ ὑπολογισθῇ τὸ pH αὐτοῦ

$$p_{rH}^0 = pH - \log f_{Cl^-} \quad (22)$$

Πρὸς τοῦτο ἀρκεῖ νὰ ὑπολογισθῇ ὁ συντελεστής ἐνεργότητος (f_{Cl^-}) τῶν ἰόντων χλωρίου διὰ ἰοντικὴν ἰσχὺν ὄση ἢ τοῦ ὑπὸ μελέτην ρυθμιστικοῦ διαλύματος (καθαροῦ). Εὐνόητον, ὅθεν, ὅτι ὡς πρότυπα ἐκλέγονται ρυθμιστικὰ διαλύματα ἀπλῆς σχετικῶς συστάσεως ὥστε νὰ εἶναι δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος αὐτῶν.

Ἡ μέτρησις τῶν p_{rH} ἐπιτυγχάνεται μὲ τοσαύτην ἀκρίβειαν ὥστε τὸ pH θὰ ἴδύνατο νὰ ἐκτιμηθῇ μέχρι ± 0.001 , ἐὰν ὁ f_{Cl^-} ἦτο γνωστὸς μὲ ἀνάλογον βεβαιότητα. Ἄλλ' ὡς ἐξετέθη εἰς τὸ κεφ. 3 ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος ἑνὸς ἰόντος, κατὰ τὴν σχέσιν 8, προσκρούει εἰς τὴν ἀβεβαιότητα ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς φαινομένης διαμέτρου αὐτοῦ (a_i).

Πρὸς ἐκτίμησιν τοῦ pH προτύπων διαλυμάτων, κατὰ τὴν 22, ἡ τιμὴ τοῦ f_{Cl^-} ὑπολογίζεται ἐκ τῆς 8 διὰ διαφόρους πιθανὰς τιμὰς τῆς παραμέτρου a , ἧτοι 3 ἕως 8 Å***. Συνήθως εἰς

* Κατόπιν προσφάτου συμβατικῆς παραδοχῆς ἐννέα ἐξεχόντων ἐρευνητῶν (20) ὑποδεικνύεται ὅπως ὁ (μέσο) συντελεστής ἐνεργότητος τοῦ HCl εἰς συγκεντρώσειν 0.01 m λαμβάνεται ὡς ἀκριβῶς 0.904 εἰς 25° καὶ ἀκριβῶς 0.908 εἰς 0°. Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς παραδοχῆς ταύτης τὸ ἐκάστοτε ἠλεκτρόδιον χλωριούχου ἀργύρου προτείνεται ὅπως βαθμολογεῖται (ἐναντι ἠλεκτροδίου ὕδρογόνου εἰς 0.01 m HCl) πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ E_0 αὐτοῦ. Οὕτω ἡ ἀβεβαιότης ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ E_0 δύναται νὰ περιορισθῇ εἰς ± 0.03 mv.

** Ἐκτὸς τοῦ γενικοῦ συμβόλου pH ἔχουν χρησιμοποιηθῆ, πρὸς διάκρισιν τοῦ ἐκάστοτε ὀρισμοῦ αὐτοῦ, καὶ τὰ ἑξῆς σύμβολα :

$$p_{cH} = -\log C_{H^+}$$

$$p_{aH} = -\log a_{H^+}$$

$$p_{sH} = \text{αἰ τιμαὶ } pH \text{ εἰς τὴν κλίμακα Sørensen}$$

$$p_{H_s} = \text{αἰ τιμαὶ } pH \text{ εἰς τὴν πρόσφατον πρότυπον κλίμακα κατὰ τὸν ὀρισμὸν 18.}$$

$$p_{rH} = -\log(a_{H^+} \times f_{Cl^-})$$

ὡς καὶ ἄλλα τινά.

*** Ἐκ τῶν ὑπολογισμῶν τοῦ Kjelland (21) φαίνεται ὅτι οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος πλείστων ἰόντων δύναται νὰ ἀποδοθοῦν ὑπὸ τῆς σχέσεως 8 μὲ τιμὰς τῆς a κυμαινομένας ἐντὸς αὐτῆς τῆς περιοχῆς.

τὸ ἐνδιάμεσον τῶν ἄκρων τούτων τιμῶν εὐρίσκονται καὶ αἱ τιμαὶ τοῦ f_{Cl^-} αἰ ὑπολογιζόμεναι βάσει συμβατικῶν παραδοχῶν ὡς αἰ τοῦ Mac Innes καὶ Guggenheim (κεφ. 5). Οὕτω προσδιορίζεται τὸ μέγιστον καὶ ἐλάχιστον ὄριον τῆς τιμῆς, ἡ ὁποία δύναται νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὸ pH τοῦ ὑπὸ μελέτην προτύπου διαλύματος, χωρὶς νὰ παραγνωρίζεται καμμία λογικὴ ἀπαίτησις ὡς πρὸς τὸν τρόπον ὑπολογισμοῦ ἰοντικῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος.

Ἐπὶ παραδείγματι διὰ τὸ ἰσομοριακὸν 0.025 M φωσφορικὸν μίγμα (0.025 M KH_2PO_4 καὶ 0.025 M Na_2HPO_4) εἰς 25° εὐρίσκεται $p_{rH}^0 = 6.972$. Τὸ pH αὐτοῦ ὑπολογίζεται ὅτι δύναται νὰ εὐρίσκεται μεταξὺ τῶν τιμῶν 6.85 καὶ 6.87 ἀναλόγως τῆς χρησιμοποιουμένης συνθήκης διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ f_{Cl^-} (22). Ὅθεν τὸ pH αὐτοῦ λαμβάνεται ὡς 6.86 ± 0.01 εἰς 25°.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον βαθμολογηθέντα μὲ ἀκρίβειαν ἐπίσης ± 0.01 συνιστῶνται (ὑπὸ τοῦ Ἐθνικοῦ Γραφείου Προτύπων τῶν Η.Π.Α.) ὡς πρότυπα ρυθμιστικὰ διαλύματα τὰ εἰς τὸν Πίνακα I. Τὸ pH αὐτῶν δίδεται (3d) ἀπὸ 0° ἕως 95° C.

Πίναξ I.— Πρότυπα ρυθμιστικὰ διαλύματα.

	W	pH	
		20°	25°
0.05 M Τετροξάλικόν κάλιον $KH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	12.70	1.68	1.68
Κεκορεσμένον εἰς 25° ὄξινον τρυγικόν κάλιον		—	3.56
0.05 M Ὄξινον φθαλικόν κάλιον	10.21	4.00	4.01
0.025 M Δισόξινον φωσφορικόν κάλιον KH_2PO_4	3.44	6.88	6.86
0.025 M Ὄξινον φωσφορικόν νάτριον Na_2HPO_4	3.55		
0.01 M Βόραξ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	3.81	9.22	9.18

W=Γραμμάρια ἄλατος ἀνὰ λίτρον ρυθμιστικοῦ μίγματος.

Διὰ τὴν ἰσχυρῶς ἀλκαλικὴν περιοχὴν συνιστᾶται (23) κεκορεσμένον εἰς 25° διάλυμα $Ca(OH)_2$. Τὸ διάλυμα τοῦτο ἔχει pH 12.63 εἰς 20° καὶ 12.45 εἰς 25°, εἰδικαὶ δὲ προφυλάξεις ἀπαιτοῦνται κατὰ τὴν παρασκευὴν αὐτοῦ, ὡς ἐπίσης καὶ κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν μετρήσεων εἰς τὴν λίαν ἀλκαλικὴν περιοχὴν, ἐὰν ἐπιζητεῖται ἀκρίβεια ± 0.01 .

10. Τὸ ὄριον ἀκρίβειας τῶν μετρήσεων.

Ἐκ τῶν ἐκτεθέντων συνάγεται ὅτι ἐὰν διὰ τῆς μετρήσεως τοῦ pH ἑνὸς διαλύματος ἐπιζητεῖται ἡ ἐκτίμησις τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων

υδρογόνου αυτού, αυτή δεν είναι δυνατόν να επιτευχθῆ με ἀπεριόριστον ἀκρίβειαν, τουλάχιστον βάσει τῶν μέχρι σήμερον προόδων τῆς Φυσικοχημείας. Ἡ ἀβεβαιότης ὡς πρὸς τὴν ἐκτίμησιν τῶν δυναμικῶν ἠλεκτρολυτικῆς ἐπαφῆς ἢ, ἄλλως, ἡ ἀβεβαιότης περὶ τὴν γνώσιν τῆς φαινομένης διαμέτρου τῶν ἰόντων ἐν διαλύσει καθορίζει τὴν ἀκρίβειαν ἐκτιμήσεως τοῦ, κατὰ τὸν ὄρισμὸν 5, pH προτύπων διαλυμάτων εἰς ± 0.01 μον. pH.

Ἐάν δὲ ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι διὰ τοῦ προτύπου ρυθμιστικοῦ διαλύματος πρέπει πρῶτον νὰ βαθμολογηθῆ τὸ χρησιμοποιούμενον pH-μετρον καὶ ἐν συνεχείᾳ δι' αὐτοῦ νὰ μετρηθῆ τὸ pH τοῦ πρὸς μελέτην διαλύματος πρέπει νὰ θεωρηθῆ ὅτι ἡ βεβαιότης μετρήσεως ἀγνώστου pH εὐρύνεται (24) εἰς περίπου ± 0.02 . Τοῦτο δὲν ὀφείλεται πάντοτε εἰς ἀνεπάρκειαν τοῦ ὄργανου καθ' ὅσον εἰς τὸ ἐμπόριον φέρονται pH-μετρα τινὰ λίαν ἱκανοποιητικῆς εὐαισθησίας (μέχρι καὶ ± 0.005), πολλάκις δὲ εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιτευχθοῦν μετρήσεις με ἀναπαραγωγικότητα $\pm 0.005^*$. Κατὰ τὴν ἀντικατάστασιν ὅμως τοῦ προτύπου ὑπὸ τοῦ ἀγνώστου διαλύματος συνήθως οὐδεμία ἐγγύησις ὑπάρχει ὅτι δὲν μεταβάλλεται αἰσθητῶς καὶ τὸ δυναμικὸν ἠλεκτρολυτικῆς ἐπαφῆς, ἀκόμη καὶ εἰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας τὰ δύο διαλύματα ἔχουν παραπλήσιον pH, ἐάν ταῦτα δὲν ἔχουν καὶ παραπλήσιαν σύστασιν. Ὅθεν ἐνδεχομένη σύμπτωσις τῶν ἀναγνώσεων ἐντὸς ὁρίων μικροτέρων τοῦ ± 0.02 δὲν ἐξασφαλίζει ἀνάλογον βεβαιότητα κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων υδρογόνου.

11. Ἀντιρρήσεις.

Ἡ φαινομενικὴ ἀντίφασις μεταξύ τῆς ἀντιλήψεως ὅτι τὸ pH πρέπει νὰ ἐκφράζη τὴν ὀξύτητα ἐνός διαλύματος καὶ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ τιμὴ αὐτοῦ ἐλαττοῦται δι' αὐξήσεως τῆς ὀξύτητος φαίνεται ὅτι ἔχει ἀπασχολήσει μερικοὺς συγγραφεῖς, οἱ ὁποῖοι, ὡς ὁ Crane προσφάτως (25) καὶ οἱ ὑπ' αὐτοῦ ἀναφερόμενοι παλαιότερον, ἔχουν προτείνει συναρτήσεις τοιαύτας ὥστε ἡ τιμὴ αὐτῶν νὰ αὐξάνη δ' αὐξήσεως τῆς ὀξύτητος. Φοβούμεθα ὅτι αἱ πρὸς αὐτὴν τὴν κατεύθυνσιν προσπάθειαι εἶναι τουλάχιστον ἀνώφελοι. Διότι ἀρκεῖ νὰ θεωρηθῆ ὅτι τὸ pH ἐκφράζει ὄχι τὴν ὀξύτητα ἀλλὰ τὴν ἀλκαλικότητα ἐνός διαλύματος διὰ νὰ ἀπαλειφῆ πᾶσα, ἔστω καὶ ἐκ πρώτης ὄψεως, ἀντίφασις.

Πλέον δικαιολογημένα εἶναι ἀσφαλῶς αἱ πρὸς τὴν ἑτέραν κατεύθυνσιν προσπάθειαι, ἧτοι αἱ πρὸς ἀνεύρεσιν συναρτήσεων ἀναλόγων μὲν πρὸς τὸ pH, προκισμένων ὅμως ἐπὶ πλέον καὶ μὲ τὸ πλεονέκτημα τῆς ἀπολύτως σαφοῦς φυσικῆς σημασίας. Τυπικὸν παράδειγμα ἀποτελεῖ ἡ ἀναφερθεῖσα συνάρτησις pW_H , προταθεῖσα ὑπὸ

τοῦ Hitchcock (26). Δὲν φαίνεται δὲ ἀκόμη νὰ ἔχει ἐγκαταλειφθῆ ἡ προσπάθεια πρὸς ὑπόδειξιν ἀναλόγων συναρτήσεων (27).

Ἐν τούτοις οἰαδήποτε προσπάθεια ὑποκαταστάσεως τοῦ συμβατικοῦ pH προσκρούει εἰς τὴν ἀπροθυμίαν τῆς πλειονότητος τῶν χημικῶν στηριζομένων κυρίως εἰς τὸ ἐπιχείρημα τοῦ ὄγκου τῶν εἰς τὴν βιβλιογραφίαν κατεχωρημένων ἤδη πειραματικῶν δεδομένων. Διὰ τοῦτο καὶ ἡ ἐσχάτως ἀναγνωρισθεῖσα ὡς πρότυπος κλίμαξ pH ἀποτελεῖ συμβιβασμὸν μεταξύ τῆς ἀνάγκης ὅπως αὕτη βασίζεται εἰς πειραματικῶς συγκεκριμένην (τὴν συνήθη) μέθοδον μετρήσεως καὶ τῆς ἐπιθυμίας ὅπως τὰ δι' αὐτῆς ἐπιτυγχάνόμενα ἀποτελέσματα ἀντιστοιχοῦν, κατὰ τὸ δυνατόν, εἰς τὸν παλαιότερον ὄρισμὸν 5.

Εἰς τὴν πλέον πρόσφατον ἀρθρογραφίαν ἀνευρίσκονται ἄρθρα ἀναφερόμενα εἰς τὴν παρσκευὴν καὶ τὰς ιδιότητας ἠλεκτροδίων χρησιμοποιουμένων εἰς μετρήσεις pH (28,29). Οὐδεμία ὅμως οὐσιώδης πρόοδος τῶν περὶ τὸ pH θεωρητικῶν προβλημάτων φαίνεται σημειουμένη.

S U M M A R Y

The meaning and the accuracy of measurements of pH in aqueous solutions

by C. N. POLYDOROPOULOS

The development of the concept of pH is reviewed. The inadequacy of the old definition (eq. 5) is discussed in terms of the experimentally undefinable concept of ionic activity coefficients and the difficulties in computing liquid junction potentials. The pS_H and pH_s scales are described in brief and the limitations in evaluating a_{H^+} from pH_s are pointed out.

(University of Athens, Lab. of Phys. Chemistry)

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Kolthoff I. M. and Laitinen H. A.: «pH and electro-titrations» (2nd Ed.). J. Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1948. (a) pp. 87—103. (b) p. 60. (c) pp. 31—36.
2. Hamer W.J.: «The structure of electrolytic solutions». J. Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1959. p. 65.
3. Bates R.G.: «Electrometric pH determinations». J. Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1954. (a) p. 313. (b) p. 36. (c) p. 23. (d) p. 74.
4. Γιαννακόπουλος Θ.: «Χημικὰ Χρονικά» 23A, 91 (1958).
5. Guggenheim E.A.: *J. Phys. Chem.* 34, 1758 (1930).
6. Glasstone S.: «Textbook of Physical Chemistry» (2nd Ed.). Macmillan and Co. Ltd. London 1955. (a) p. 956. (b) p. 960.
7. Nernst W.: *Z. Physik. Chem.* 4, 129 (1889). Koenig F.O.: *J. Phys. Chem.* 44, 101 (1940).

* Ἐξ ἰδίας πείρας.

8. MacInnes D.A.: *J. Amer. Chem. Soc.* **41**, 1086 (1919).
9. Sørensen S.P.L.: *Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg* **8**, 1 (1909).
10. Sørensen S.P.L., Linderström-Lang K.: *Ibid.* **15**, No 6, 40 (1924).
11. Gold V.: «pH Measurements». Methuen and Co. Ltd. London 1956. p. 44.
12. ASTM Method E 70—52T, «Determination of the pH of Aqueous Solutions with the Glass Electrode», Philadelphia, Pa., 1952.
13. British Standard 1647, «pH Scale». British Standards Institution, 1950.
14. Bates R.G. and Smith E.R.: *Compt. rend. 16th conf. Union Intern. Chim. Pure et Appl.* **72** (1951).
15. MacInnes D.A.: *Science* **108**, 693 (1948).
16. Cohn E.J., Heyroth F.F. and Menkin M.F.: *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 696 (1928).
17. Hitchcock D.I. and Taylor A.C.: *Ibid.* **59**, 1812 (1937). *Ibid* **60**, 2710 (1938).
18. MacInnes D.A., Belcher D. and Shedlovsky T.: *Ibid.* **60**, 1094 (1938).
19. Kauko Y. and Airola A.: *Z. Physik. Chem. A* **178**, 437 (1937).
20. Bates R.G., Guggenheim E.A., Harned H.S., Ives D.J.G., Janz G.J., Monk C.B., Robinson R.A., Stokes R.H. and Wynne-Jones W.F.K.: *J. Chem. Phys.* **25**, 361 (1956).
21. Kielland J.: *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1675 (1937).
22. Bates R.G.: *Analyst* **77**, 653 (1952).
23. Bates R.G., Bower V.E. and Smith E.R.: *J. Research Natl. Bur. Standards* **56**, 305 (1956).
24. Bates R.G.: *Chem. Rev.* **42**, 1 (1948).
25. Crane F.E.: *J. Chem. Educ.* **38**, 365 (1961).
26. Hitchcock D.I.: *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 855 (1936).
27. Valensi G.: *Corrosion et Anticorrosion* **7**, 185, 253 (1959).
28. Bates R. G.: *J. Electroanalyt. Chem.* **2**, 93 (1961).
29. Laloi L. (Diard M.): *Bull. Soc. Chim. France* 1663 (1961).

(Ἐκ τοῦ Ἔργαστ. Φυσικοχημείας τοῦ Ἐθν. Πανεπιστημίου)

(Εἰσήχθη τῆ 1ῆ Μαρτίου 1962)

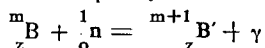
Τὸ φαινόμενον Szilard - Chalmers

Ἑπὶ ΜΑΡΙΑΣ Μ. ΠΕΡΤΣΗ *

Περιγράφονται ὠρισμένα μοριακὰ ἀλλαγὰ, ἀφειλόμενα εἰς τὴν ἐνέργειαν, τὴν ὁποίαν ἀποκοτῶν ὠρισμένοι πυρῆνες καθιστάμενοι ραδιενεργοὶ δι' ἀκτινοβολήσεως μὲ νετρόνια (Φαινόμενον Szilard καὶ Chalmers). Τὸ φαινόμενον τοῦτο παρέχει τὴν δυνατότητα ἐνέργειας μεθόδων ἐπιτρεπουσῶν τὴν παρασκευὴν ἰσοτόπων μεγάλης ἐιδικῆς ἐνεργείας. Ἐξετάζεται ἡ ἐπίδρασις τοῦ περιβάλλοντος ἐπὶ τοῦ φαινομένου, ὡς καὶ ὁ μηχανισμὸς αὐτοῦ.

1. Χημεία τῶν «θερμῶν ἀτόμων»

Ὅταν μίᾳ χημικῇ ἔνωσης βομβαρδίζεται ἀπὸ νετρόνια, συμβαίνει πολλάκις ἐν νετρόνιον νὰ ἐνσωματωθῆ εἰς ἓν ἐκ τῶν στοιχείων τῶν ἀποτελούντων τὴν ἔνωσιν ταύτην. Τὸ στοιχεῖον τοῦτο μεταβάλλεται εἰς ἰσότοπόν του, πολλάκις ραδιενεργόν, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Ἐξ αἰτίας τῆς ἐκπομπῆς τοῦ φωτονίου, τὸ ἄτομον Β' ὑφίσταται «ἀνάκρουσιν Compton».

Ἡ ὁρμὴ του τότε εἶναι:

$$p = Mv = \frac{E_\gamma}{c} = \frac{h\nu}{c} \quad (1)$$

δπου Μ εἶναι μάζα τοῦ ἀτόμου Β', υ ἡ ταχύτης του, E_γ ἡ ἐνέργεια τοῦ φωτονίου συχνότητος ν καὶ c ἡ ταχύτης τοῦ φωτός. Ἡ ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου Β' εἶναι:

$$E = \frac{Mv^2}{2} = \frac{(Mv)^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2)$$

Ἐὰν ὡς Μ ληφθῆ ἡ μονὰς τῆς ἀτομικῆς μάζης, ἡ ὁποία εἶναι:

$$\frac{16}{16.6,024.10^{23}} = 0,166.10^{-23} \text{ gram}$$

συνάγεται ἐκ τῆς γνωστῆς σχέσεως $E=mc^2$, ὅτι αὕτη ἰσοδυναμεῖ πρὸς:

$$0,166.10^{-23} \cdot 9.10^{20} = 1,49.10^{-3} \text{ erg} = 931 \text{ Mev}$$

Ἐὰν συνεπῶς εἰς τὸν τύπον (2) ἡ ἐνέργεια E_γ ἐκφρασθῆ εἰς Mev, ἀντὶ δὲ τοῦ $1.c^2$ τεθῆ ἡ ἰσοδύναμος ἐνέργεια 931 MeV, θὰ ἔχωμεν:

$$E_T = \frac{E_\gamma^2}{2.931.M} \text{ Mev} = \frac{536 E_\gamma^2}{M} \text{ ev} = \frac{12360 E_\gamma^2}{M} \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (3)$$

Ὅταν π.χ. τὸ ἐκπεμπόμενον φωτόνιον εἶναι 5 Mev καὶ ἡ μάζα τοῦ ἀτόμου 80 μονάδες ἀτομ. μάζης (Br), ἡ ἐνέργεια ἀνακρούσεως ἰσοῦται πρὸς 3860 kcal/mol.

Ἡ ἐνέργεια αὕτη εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα ἀπὸ ἐκείνην ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται πρὸς διάσπασιν τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ, γνωστοῦ ὄντος ὅτι αἱ ἐνέργειαι τῶν περισσοτέρων χημικῶν δεσμῶν περιλαμβάνονται μεταξὺ ἑνὸς καὶ πέντε eV.

Δεδομένου, ὅτι ἡ δέσμευσις νετρονίου προκαλεῖ διέγερσιν τοῦ πυρῆνος ὡς ἐπὶ τὸ πολὺ

* Παροῦσα διεύθυνσις: Centre d'Études Nucléaires de Saclay.