

A PROPOSITO DI pH: UNA MISURA FACILE, UN CONCETTO DIFFICILE

Pier Giorgio Albertazzi / Bruno Piacenza /
Alberto Regis / Ezio Roletto

Scopo degli Autori è consentire agli insegnanti di cogliere tutta la complessità del concetto di pH e di collocarlo in un preciso quadro di riferimento.

Introduzione

In tutti i corsi di chimica della scuola secondaria superiore viene trattato l'argomento acidi e basi ed in questa occasione si introduce il concetto di pH e si affrontano i problemi della sua misura e del suo calcolo. Naturalmente, la trattazione di quest'ultimo argomento è più o meno approfondita a seconda che si tratti di un corso di chimica di base (licei, biennio degli ITIS, per esempio) o di corsi destinati a chimici professionisti (triennio degli ITIS, istituti professionali per chimici) oppure in funzione di altri fattori: livello cognitivo degli allievi, obiettivi dell'insegnamento, formazione disciplinare dell'insegnante, ecc... Numerose discussioni con docenti e con allievi della scuola secondaria, hanno messo in evidenza che il concetto di pH viene considerato con una certa superficialità e che sul suo conto circolano diverse idee distorte se non addirittura sbagliate. Si è quindi ritenuto opportuno affrontare questo argomento in due messe a punto: nella prima, viene discusso il concetto di pH ed il problema della sua misura; nella seconda, si affronterà il tema del calcolo «approssimato» e «rigoroso» del pH di soluzioni di acidi e basi deboli. Lo scopo di questo primo scritto non è quello di proporre un approccio didattico del concetto di pH, ma piuttosto quello di collocarlo nel quadro della teoria delle soluzioni ioniche e dell'elettrochimica, in modo che anche gli insegnanti che non hanno una formazione disciplinare

specificata possano fare riferimento a concetti generali e corretti. Spetta poi al singolo docente decidere se e come introdurre nel suo insegnamento le informazioni utili o interessanti che avrà ricavato da questa lettura.

Le soluzioni

Una soluzione è un sistema solido, liquido o gassoso in equilibrio termodinamico, costituito da un solvente, il componente presente in quantità maggiore degli altri, e da uno o più soluti, i componenti presenti in quantità minore. Limitiamo la nostra attenzione alle soluzioni acquose dove il solvente è l'acqua e nelle quali è presente un solo soluto. Si devono distinguere due casi.

1) Una soluzione si dice ideale quando le particelle di soluto sono così lontane le une dalle altre, da non dare origine ad alcuna interazione tra di loro. È pure ideale una soluzione nella quale le forze che agiscono tra le particelle di entrambi i componenti la soluzione, solvente e soluto, sono identiche. Queste soluzioni costituiscono dei modelli ideali e vengono indicate come soluzioni a diluizione infinita. In queste condizioni si possono applicare ai componenti la soluzione le leggi termodinamiche derivate dal modello dei gas ideali. Il comportamento dei sistemi reali può solo avvicinarsi a quello dei sistemi ideali che rappresentano dei casi limite.

Si tenga presente che questa è la norma in campo scientifico: le leggi sono rigorosamente valide solo per sistemi ideali. Il comportamento dei sistemi reali è tanto più discosto da quello previsto dalle leggi, quanto più le condizioni reali sono lontane da quelle ideali.

2) Esistono delle interazioni fra le particelle di soluto. In questo caso le leggi termodinamiche sono più complesse e bisogna introdurre dei termini correttivi per tenere conto della situazione reale. In particolare, nel caso delle soluzioni ioniche, agiscono tra gli ioni energie forze elettriche che sono funzione della carica e delle dimensioni delle particelle. In queste condizioni, la termodinamica introduce un termine correttivo che interessa la concentrazione, sostituendo a questa una nuova grandezza chiamata **attività** ed indicata con a . In genere si ha che $a = \gamma c$, dove c è la concentrazione e γ è il coefficiente di attività.

Abbiamo già detto che le proprietà delle soluzioni reali si scostano più o meno da quelle delle soluzioni ideali (a diluizione infinita) in funzione della natura e della forma delle particelle di soluto, senza dimenticare le interazioni possibili tra soluto e solvente (attrazioni ione-dipolo, legame idrogeno). Il valore limite di concentrazione, a partire dal quale è possibile assimilare le soluzioni reali a soluzioni ideali, dipende quindi dalle caratteristiche del soluto presente in soluzione. Nel caso dello ione H_3O^+ in soluzione acquosa, si dimostra che le leggi delle soluzioni ideali sono valide per concentrazioni inferiori a 10^{-2} mol dm^{-3} . Tra 10^{-1} mol dm^{-3} e 10^{-2} mol dm^{-3} la correzione è di scarsa importanza e può essere trascurata per le misure correnti di pH. Si può dunque affermare che, per lo ione H_3O^+ , la concentrazione 10^{-1} mol dm^{-3} rappresenta il limite al di sotto del quale concentrazione ed attività coincidono, almeno nel caso delle misure abituali di pH.

Il protone in soluzione acquosa

Quando si parla del protone in soluzione acquosa, il primo dubbio che bisogna risolvere riguarda il simbolismo da adottare: è più corretto scrivere H^+ o H_3O^+ ? Sono rari i libri di testo nei quali l'esistenza del-

lo ione H_3O^+ è giustificata in base a considerazioni teoriche o basate su dati sperimentali. Ci si trova di fronte a due posizioni:

a) per semplificare i simboli si scrive H^+ o $\text{H}^+(\text{aq})$, in particolare per le reazioni di ossidoriduzione e quando si applica la legge di azione di massa;

b) dal momento che, in genere, non si indica il numero esatto delle molecole di acqua di idratazione degli ioni metallici, tanto vale seguire le stesse regole per il protone e scrivere $\text{H}^+(\text{aq})$.

Le notazioni H^+ , $\text{H}^+(\text{aq})$ e H_3O^+ sono usate da quasi tutti i manuali come se fossero interscambiabili. Ci sembra invece indispensabile, per non dare agli allievi l'impressione che la chimica sia una scienza poco rigorosa, precisare la natura delle specie presenti in una soluzione acida o basica.

Il protone solvatato

Il fenomeno della solvatazione rappresenta un aspetto particolare dell'interazione tra particelle. Si possono distinguere quattro tipi di interazioni:

- interazioni di Van der Waals, non specifiche, molto deboli e a corto raggio;
- interazioni dipolo-dipolo tra molecole polari;
- interazioni ione-dipolo;
- formazione di legami chimici: coppie di ioni, legame covalente, legame di coordinazione.

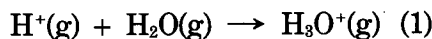
Per un solvente come l'acqua, le cui molecole si comportano come dipoli permanenti, si possono trascurare le forze di Van der Waals; per gli ioni piccoli, come H^+ o Na^+ e per le interazioni ione-acqua, non si debbono prendere in conto le interazioni del secondo tipo. Quindi, per uno ione in soluzione acquosa, si debbono prendere in considerazione due tipi di interazione con il solvente:

- un'interazione ione-dipolo non direzionale. Si tratta di un fenomeno elettrostatico nel quale si ammette che la carica dello ione sia distribuita regolarmente su una sfera; il numero di molecole d'acqua legate non è definito, in quanto i valori trovati dipendono dal metodo adottato

per la determinazione. È quanto si osserva per lo ione Na^+ in soluzione acquosa;

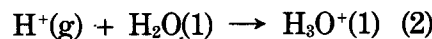
- la formazione di un legame di coordinazione, grazie agli elettroni liberi dell'ossigeno.

Nel caso del protone, bisogna innanzitutto tener presente che si tratta di una particella subatomica. La carica di una particella molto piccola crea attorno a questa un campo molto forte. È dunque praticamente impossibile che, in condizioni normali, il protone «nudo» possa esistere in soluzione acquosa. D'altra parte, i dati termodinamici ci dicono che i valori dell'energia di idratazione del protone possono assumere valori molto diversi, in funzione degli stati di riferimento. Si può infatti avere:



$$\Delta H^0 = -694 \text{ kJ/mol}$$

oppure



$$\Delta H^0 = -1105 \text{ kJ/mol}$$

Questo valore è molto più alto di quello che si trova per gli altri ioni monovalenti (Li^+ : $\Delta H^0 = -528$ kJ/mol; Na^+ : $\Delta H^0 = -419$ kJ/mol; K^+ : $\Delta H^0 = -334$ kJ/mol) e dimostra che esiste una interazione forte quale quella dovuta alla formazione di legami di coordinazione. Da questi dati si può dunque dedurre che:

- si ha formazione dello ione H_3O^+ in seguito alla creazione di un legame covalente dativo (di coordinazione);
- si ha idratazione dello ione H_3O^+ .

L'esistenza dello ione H_3O^+ è stata provata nel 1924 da Volmer [1] con studi cristallografici dei cristalli di acido perclorico, isomorfi del perclorato di ammonio. Più recentemente, essa è stata confermata da studi condotti su soluzioni di acidi alogenidrici mediante diverse tecniche spettroscopiche (IR, NMR) e per diffrazione di neutroni. Questi studi hanno anche fornito informazioni sulla struttura dello ione H_3O^+ .

In base ai risultati degli studi condotti, possiamo dire che scrivere

H^+ o $\text{H}^+(\text{aq})$ per rappresentare il protone in soluzione acquosa, sarebbe come scrivere $\text{SO}_3(\text{aq})$ per rappresentare l'acido solforico. La specie H_3O^+ esiste, così come esiste la specie H_2SO_4 , ed i legami $\text{O}-\text{H}$ sono più forti in H_3O^+ che in H_2O . Lo ione H_3O^+ è fortemente legato, per interazione ione-dipolo a tre molecole d'acqua e, più debolmente, ad una quarta.

La distanza $\text{O}-\text{H}-\dots-\text{O}$, cioè la lunghezza del legame idrogeno, è stata valutata a 0,252 nm, più corta di quella che si è valutata per l'acqua da sola, circa 0,276 nm; ciò è prova della forza delle interazioni nella specie H_3O^+ solvatata. Le strutture delle specie H_3O^+ e $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ sono rappresentate in fig. 1 ed in fig. 2.

Una scrittura corretta della specie $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ sarebbe quindi $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, ma poiché è d'uso non rappresentare le molecole di acqua di solvatazione, il simbolo $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ è quello che meglio rappresenta il protone in soluzione acquosa.

Resta un ultimo problema. Quale nome dare alla specie H_3O^+ ? Sono stati usati i termini: idronio, ossonio e idrossonio. La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) aveva raccomandato il termine ossonio, ma è anche accettato il termine **idronio** che è quello usato più comunemente.

Fig. 1. Struttura dello ione H_3O^+ [2].

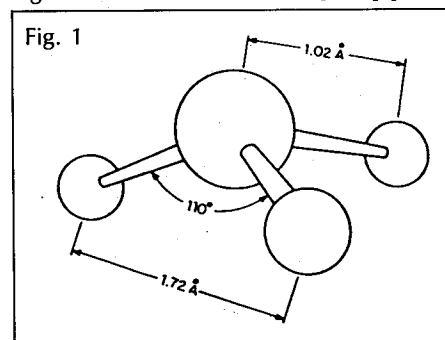
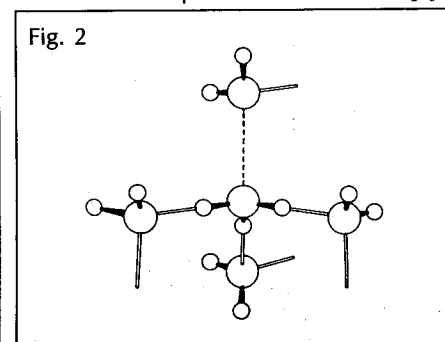


Fig. 2. Modello dello ione H_3O^+ con le molecole di acqua di coordinazione [2].



Il pH e la sua misura

Definizione del pH

Nel primi anni del 1900, alcuni chimici si interessarono a fondo al problema della concentrazione dello ione idrogeno in soluzione acquosa e della sua misura. Il concetto di pH venne introdotto nel 1909 dal biochimico danese S.P.L. Soerensen. Questi aveva condotto delle ricerche su alcuni problemi relativi alla produzione della birra, dove è importante controllare l'acidità dell'ambiente nel quale operano i microrganismi della fermentazione. Per ragioni di semplicità, suggerì di sostituire all'acidità totale, data alla concentrazione molare dello ione idrogeno, il suo cologaritmo; propose inoltre, per questa grandezza il simbolo pH (p corrisponde a *power* in inglese, *potenz* in tedesco e *puissance* in francese).

I progressi della teoria delle soluzioni spinsero Soerensen ad utilizzare la nozione di **attività** per la definizione del pH (1924) per cui si introdusse il simbolo paH:

$$paH = -\lg a(H_3O^+)$$

Questa nuova definizione permette di legare il pH alle leggi della termodinamica in qualsiasi situazione. Purtroppo, come vedremo più avanti, questa grandezza non è facilmente misurabile. Di conseguenza, malgrado il suo interesse teorico, la IUPAC raccomanda di utilizzare la definizione

$$pH = -\lg c(H_3O^+)$$

Si tenga presente che la concentrazione può essere espressa in molarità o in molalità. La seconda grandezza, numero di moli di soluto in 1 000 g di solvente, ha il vantaggio di essere indipendente dalla temperatura ma, dal punto di vista sperimentale, è più agevole misurare dei volumi, per cui si preferisce ricorrere alla molarità. Per l'acqua, le due grandezze sono vicine nelle condizioni sperimentali abituali e si confondono a 4 °C.

Misura del pH

Dal momento che non è possibile misurare direttamente la concentrazione o l'attività di uno ione, si deve obbligatoriamente utilizzare

un'altra grandezza fisica legata alla concentrazione da una legge ben nota. Sono possibili scelte diverse: la conduttanza, l'assorbanza di una soluzione colorata grazie alla presenza di un indicatore, il potenziale di un elettrodo selettivo, ecc... Dal momento che la potenziometria dà una risposta logaritmica all'attività della specie analitica (e dunque lineare in pH) e poichè si dispone di elettrodi di vetro di facile uso, è questa la tecnica alla quale si fa riferimento nella definizione delle scale di pH.

Alcuni elementi di elettrochimica

Una cella galvanica è costituita da due semicelle collegate da un sistema ionico, in genere un ponte salino, che consente il contatto elettrico tra le soluzioni acquose delle due semicelle senza che queste si mescolino. Ogni semicella è costituita da una coppia di ossidoriduzione (redox) e da un elettrodo. Si distinguono tre tipi di semicelle costituite rispettivamente da:

— metallo (elettrodo)/ioni dello stesso metallo.

Esempio: Cu/Cu²⁺(aq).

— metallo inerte (elettrodo)/gas/ioni dello stesso elemento che costituisce il gas.

Esempio: Pt/H₂(g), H₃O⁺(aq).

— metallo inerte(elettrodo)/ioni di una coppia redox.

Esempio: Pt/Fe²⁺(aq), Fe³⁺(aq).

Se le due semicelle che costituiscono la cella galvanica non sono eguali, si manifesta tra i due elettrodi una differenza di potenziale (d.d.p.). Questa trova la sua origine nell'esistenza, in ciascuna semicella, di potenziali di ossidoriduzione dovuti ad una d.d.p. interfacciale tra il metallo dell'elettrodo e l'elettrolito. Questa d.d.p. interfacciale o potenziale d'elettrodo non è misurabile. In effetti, non si possono misurare che delle differenze di potenziale tra due elettrodi. Al fine di poter assegnare ad ogni semicella un valore di potenziale, si è stabilito, per convenzione, di attribuire il valore zero ad una particolare semicella e di paragonare il potenziale di tutte le altre semicelle a questa semicella di riferimento.

La semicella di riferimento per i potenziali di ossidoriduzione è la **semicella normale a idrogeno**, chiamata impropriamente *elettrodo nor-*

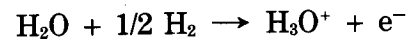
male a idrogeno. Questa è costituita da un elettrodo di platino platinato (cioè rivestito di un deposito elettrolitico di platino spugnoso di color nero), immerso in una soluzione acquosa di ioni H₃O⁺, la cui attività è unitaria, e sul quale si fa arrivare del gas idrogeno alla pressione di una atmosfera. La legge di Nernst dà il valore del potenziale di una semicella

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln (a_{ox}/a_{rid})$$

Per l'elettrodo a gas idrogeno questa legge diventa

$$E = E^0(H_3O^+) + (RT/F) \cdot \ln [a(H_3O^+)/p^{1/2}(H_2)]$$

essendo la reazione all'elettrodo



p (H₂) è la pressione del gas idrogeno al di sopra della soluzione.

*E*⁰ (H₃O⁺) è la f.e.m. standard (normale) o potenziale normale d'elettrodo di una coppia redox.

In base alla legge di Nernst, corrisponde al potenziale della semicella quando *a* (H₃O⁺) e *p* (H₂) sono eguali all'unità.

Nel caso di una cella galvanica, la d.d.p. tra le due semicelle che la costituiscono è data da

$$E = E_d - E_s + E_g$$

dove

*E*_d indica il potenziale della semicella di destra

*E*_s indica il potenziale della semicella di sinistra

*E*_g indica il potenziale dovuto al contatto tra il ponte salino e le due soluzioni; prende il nome di **potenziale di giunzione liquida**.

Se si dispone di una cella galvanica la cui semicella di sinistra è una semicella normale a idrogeno, *E*_s = 0 V per convenzione. Dunque il valore misurato *E*_{mis} è la forza elettromotrice della semicella di destra alla quale si aggiunge il contributo del potenziale di giunzione liquida.

Principio della misura del pH

Chiamiamo *x* la soluzione di cui si vuole misurare il pH. Con una semicella di riferimento (chiamata di solito, anche se impropriamente,

elettrodo di riferimento) il cui potenziale è noto e costante, a temperatura costante, ed una semicella ad idrogeno, il cui potenziale è funzione dell'attività degli ioni H_3O^+ , si realizza il sistema illustrato in fig. 3. Applicando la legge di Nernst

$$E_x = E^0(H_3O^+) + (RT/F) \cdot \ln [a(H_3O^+)/p^{1/2}(H_2)]$$

Per $p(H_2) = 1$ atm e passando ai logaritmi decimali

$$E_x = E^0(H_3O^+) + 2,303 (RT/F) \cdot \lg a(H_3O^+)$$

A 25 °C,

$$2,303 (RT/F) = 0,059 \text{ V} = 0,06 \text{ V}$$

per cui

$$E_x = E^0(H_3O^+) + 0,06 \lg a(H_3O^+) = E^0(H_3O^+) - 0,06 \text{ paH}$$

Poichè

$$E_{mis} = E_d - E_s + E_g$$

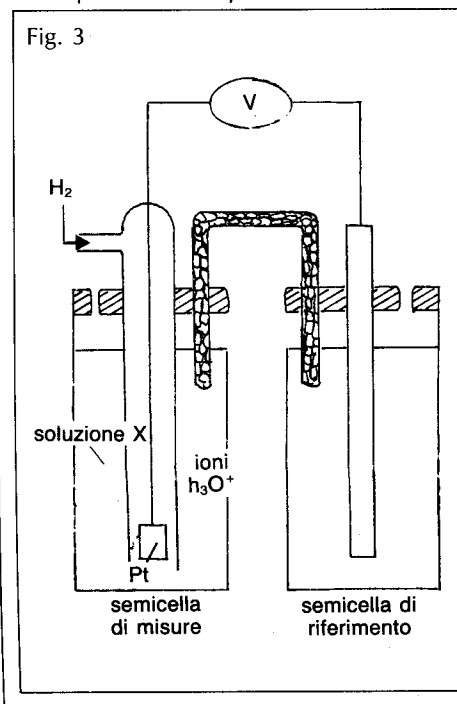
nel caso della cella di fig. 3 avremo

$$E_{mis} = E_{rif} - E_x + E_g$$

Introducendo il valore di E_x

$$E_{mis} = E_{rif} - E^0(H_3O^+) + 0,06 \text{ paH} + E_g \quad (3)$$

Fig. 3. Schema della cella galvanica usata per misure di pH.



da cui

$$\text{paH} = [E_{mis} - E_{rif} + E^0(H_3O^+) - E_g]/0,06$$

Dunque, per calcolare il valore di paH bisogna:

- misurare la f.e.m. della cella galvanica, E_{mis} ;
- conoscere $E^0(H_3O^+)$;
- conoscere E_{rif} ;
- determinare E_g .

Si tenga presente che l'elettrodo a idrogeno può essere sostituito da un elettrodo di vetro, usato normalmente per le misure di pH, senza che i termini del problema siano mutati.

Difficoltà

— La misura della f.e.m. della cella galvanica (E_{mis}) non pone problemi di principio.

— Il valore di $E^0(H_3O^+)$ viene fissato per convenzione. Si è cioè stabilito di assumere che il potenziale di una semicella costituita da un elettrodo di platino, immerso in una soluzione acquosa di ioni H_3O^+ la cui attività è unitaria, e sul quale viene fatto arrivare gas idrogeno alla pressione di 1 atmosfera, è uguale a zero a tutte le temperature. Questa semicella viene chiamata semicella normale a idrogeno (impropriamente elettrodo normale a idrogeno). Quindi $E^0(H_3O^+) = 0 \text{ V}$.

— E_{rif} . Potrebbe sembrare opportuno usare come semicella di riferimento una semicella normale ad idrogeno. Dato che il potenziale d'elettrodo di questa semicella è nullo per convenzione, nella equazione (1) verrebbero ad annullarsi i valori di $E^0(H_3O^+)$ e di E_{rif} . Molti manuali, anche a livello universitario, lasciano intendere che una tal cosa è possibile. Ma non è così. Anche se esiste una scala di potenziali normali di elettrodo che assume come riferimento il potenziale della semicella normale ad idrogeno, quest'ultima è pura astrazione, un sistema di riferimento ideale che non è assolutamente possibile costruire ed usare. Lo stesso vale per tutte le semicelle per le quali si parla di potenziale normale d'elettrodo. Non possiamo qui soffermarci più a lungo su questo argomento: lo faremo in una prossima nota.

Si usa dunque come riferimento una semicella costituita da una coppia metallo/sale insolubile. Quelle più usate sono le seguenti: Ag/AgCl; Hg/Hg₂Cl₂. Si tratta di sistemi affidabili (non si deteriorano facilmente) e di semplice uso. Poichè si conoscono con esattezza le concentrazioni in ioni metallici, e dato che queste sono molto basse, è possibile ricorrere alla teoria di Debye e Hückel per valutare le attività degli ioni. In questo modo si riesce ad estrapolare il valore di E^0 . È quindi possibile conoscere il valore di E_{rif} .

— E_g . Il potenziale di giunzione liquida non è misurabile direttamente e non è neppure possibile calcolarlo, in quanto bisognerebbe conoscere l'attività dei singoli ioni che si trovano nelle soluzioni che vengono a contatto con la giunzione liquida.

Come si vede, per realizzare una scala pratica di pH si presentano due difficoltà:

- non si può stabilire quale sia l'influenza del potenziale di giunzione sul potenziale globale della cella elettrochimica usata per la misura;
- non si sa quale sia il coefficiente di attività dello ione idrogeno.

A rigore, le difficoltà possono essere ridotte ad una sola: non si conosce l'attività degli ioni che hanno influenza sul potenziale della cella elettrochimica utilizzata per misurare il pH. Per questo motivo, la grandezza pH non è interpretabile in modo rigoroso in base alla teoria delle soluzioni quale è formulata sino ad oggi e si deve ricorrere ad una scala pratica di misura.

Scala di misura del pH

Per la misura del pH sono state proposte diverse scale: di queste le più importanti sono quelle adottate come standard nazionali in Gran Bretagna e negli Stati Uniti.

Definizione operativa del pH

Come abbiamo visto, il pH non è interpretabile in modo rigoroso sulla base della teoria delle soluzioni, ma rimane pur sempre una grandezza che ha una grande importanza pratica, poichè molti processi richiedono un attento controllo della concen-

trazione degli ioni idrogeno (idronio in soluzione acquosa). Tutte le scale di pH adottano quindi una definizione operativa di questa grandezza. Si misura la f.e.m. della cella

Pt/H₂(g), soluzione X | ponte salino | semicella di riferimento e la f.e.m. della cella (4)

Pt/H₂(g), soluzione S | ponte salino | semicella di riferimento. (5)

Le due celle (4) e (5) sono alla stessa temperatura, il ponte salino è identico come pure la semicella di riferimento.

In base all'equazione (3), a 25 °C avremo

$$E_x = E_{rif} - E^0(H_3O) + 0,06 \text{ pH}_x + E_{gx} \quad (6)$$

e

$$E_s = E_{rif} - E^0(H_3O) + 0,06 \text{ pH}_s + E_{gs} \quad (7)$$

Sottraendo (7) da (6)

$$E_x - E_s = 0,06 (\text{pH}_x - \text{pH}_s) \quad (8)$$

ammettendo che il potenziale di giunzione sia lo stesso per le celle (4) e (5).

Dalla (8) si ricava

$$\text{pH}_x = (E_x - E_s)/0,06 + \text{pH}_s \quad (9)$$

dove

pH_x è il pH della soluzione incognita

pH_s è il pH (definito) della soluzione tampone di taratura

E_x ed E_s sono i valori di f.e.m. ottenuti con la soluzione X e con la soluzione S, rispettivamente.

Standard per la misura del pH

Come si vede, in base alla equazione (9) per stabilire il pH di una soluzione x è sufficiente disporre di uno standard primario, cioè di una soluzione alla quale sia stato attribuito un valore di pH definito per ogni temperatura. Nel caso della scala di pH adottata in Gran Bretagna, lo standard primario è una soluzione di ftalato acido di potassio (Idrogenoftalato di potassio) contenente 0,05 mol dm⁻³, alla quale è stato attribuito il valore pH = 4,00 a 15 °C. La scala adottata negli Stati Uniti consente invece di ricorrere a quattro standard primari, i cui pH a diverse temperature sono riportati nella tab. 1 [3].

La definizione operativa del pH porterebbe a far sì che il pH di una soluzione x sia influenzato dallo standard primario usato per ottenere il valore E_s. In effetti, le equazioni (8) e (9) sono state ottenute ammettendo che i potenziali di giunzione E_{gs} ed E_{gx} siano eguali e che E_{gs} non vari passando da uno standard all'altro. È vero, comunque, che le variazioni del potenziale di giunzione sono così piccole da non avere alcuna conseguenza pratica.

Il fatto che la scala americana di sponga di parecchie soluzioni standard, permette di definire il pH di una soluzione incognita anche in un altro modo. Si tratta di misurare la f.e.m. della cella (5) con due soluzio-

ni standard diverse, S₁ e S₂, in modo da avere due valori: E₁ e E₂. Le due soluzioni standard devono essere scelte in modo che i valori E₁ ed E₂ cadano a destra ed a sinistra di E_x e, per quanto possibile, vicino a questo. Se ammettiamo che si abbia

$$E_{s2} > E_x > E_{s1}$$

è possibile ricavare, dalle equazioni (6) e (7)

$$\frac{(\text{pH}_x - \text{pH}_{s1})}{(\text{pH}_{s2} - \text{pH}_{s1})} = \frac{(E_x - E_1)}{(E_2 - E_1)}$$

Questo modo di procedere è raccomandato quando l'elettrodo sensibile allo ione H₃O⁺ è quello di vetro.

Conclusione

Al termine di questa panoramica, risulta evidente che un concetto apparentemente semplice, quale quello di pH, presenta in effetti numerose difficoltà sperimentali e teoriche.

Forse è opportuno che, nella misura del possibile, tali difficoltà siano portate a conoscenza degli allievi, onde evitare di ridurre il concetto di pH alla sua sola espressione matematica.

Pier Giorgio Albertazzi
I.T.I.S. «Q. Sella», Biella

Bruno Piacenza
I.T.I.S. «M. Dalpozzo», Cuneo

Alberto Regis
I.T.I.S. «Q. Sella», Biella

Ezio Roletto
Dipartimento di Chimica Analitica, Torino

Tabella 1. Valori di pH di soluzioni di taratura del National Bureau of Standards (USA) [3]

t, °C	Tartrato * acido di potassio	Ftalato ** acido di potassio	KH ₂ PO ₄ (0,025M) + Na ₂ HPO ₄ (0,025M)	Borace 0,01 M
15	—	4,00	6,90	9,27
20	—	4,00	6,88	9,22
25	3,56	4,01	6,86	9,18
30	3,55	4,01	6,85	9,14
35	3,55	4,02	6,84	9,10
40	3,54	4,03	6,84	9,07
45	3,55	4,04	6,83	9,04
50	3,55	4,06	6,83	9,01

* soluzione satura a 25 °C;

** soluzione 0,05 M

Tutte le concentrazioni sono espresse in mol dm⁻³

Bibliografia

[1] M. Volmer, citato da 2.
[2] P. Giguère, *J. Chem. Educ.*, 56, 571 (1979).
[3] *Compendium of Analytical Literature*, I.U.P.A.C., Pergamon Press, London (1977), p. 44.