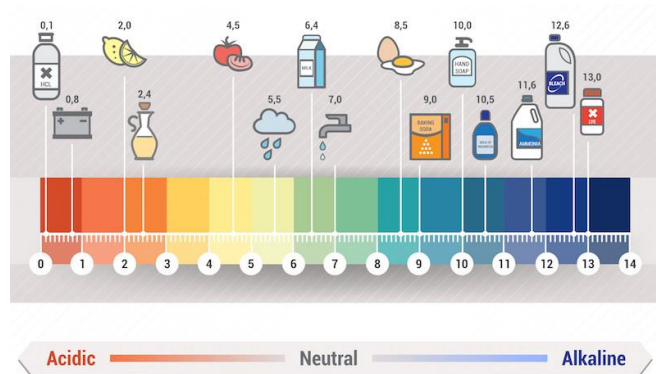


Η κλίμακα pH



Η κλίμακα pH δίνει έναν τρόπο μέτρησης του πόσο όξινο είναι ένα διάλυμα. Ωστόσο, ισχύει μόνο για υδατικά διαλύματα και όχι για τα λεγόμενα υπεροξέα, γι αυτό τα όριά της είναι από το 0 έως το 14.

Σύμφωνα με τον κλασικό ορισμό, ένα υπεροξύ είναι ένα οξύ με οξύτητα μεγαλύτερη από εκείνη του 100% καθαρού θειικού. Σύμφωνα με τον σύγχρονο ορισμό, ένα υπεροξύ είναι ένα μέσο στο οποίο το χημικό δυναμικό του πρωτονίου είναι υψηλότερο από το καθαρό θειικό οξύ. Τα εμπορικά διαθέσιμα υπεροξέα περιλαμβάνουν το τριφθορομεθανοσουλφονικό οξύ ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), επίσης γνωστό ως τριφλικό οξύ, και το φθοριοθειικό οξύ (HS_3F), τα οποία είναι περίπου χίλιες φορές ισχυρότερα από το θειικό οξύ. Τα ισχυρά υπεροξέα παρασκευάζονται με το συνδυασμό ενός ισχυρού οξέος Lewis και ενός ισχυρού οξέος Brønsted. Το ισχυρότερο υπεροξύ είναι το φθοροαντιμονικό οξύ.

Το φθοροαντιμονικό οξύ, (H_2FSbF_6), είναι 10^{16} φορές ισχυρότερο από το 100% θειικό οξύ, και μπορεί να παράγει διαλύματα με pH έως -28, το οποίο παρασκευάζεται με διάλυση SbF_5 σε άνυδρο HF . Σε αυτό το σύστημα, το HF απελευθερώνει το πρωτόνιο (H^+) ταυτόχρονα με τη δέσμευση του F^- από το πενταφθοριούχο αντιμόνιο. Επίσης χρησιμοποιούμε άλλους διαλύτες όπως σε αντιδράσεις καταλυόμενες με οξύ.

Μια νέα ευρεία κλίμακα μέτρησης της οξύτητας σε άλλον διαλύτη αντιμετωπίζει αυτό το θέμα και καλύπτει 28 μονάδες pH.

Η **κλίμακα οξύτητας Hammett** (H_0) είναι ένα μέτρο οξύτητας που χρησιμοποιείται για πολύ συμπυκνωμένα διαλύματα ισχυρών οξέων, συμπεριλαμβανομένων των υπεροξέων. Προτάθηκε από τον οργανικό χημικό Louis Plack Hammett και είναι η πιο γνωστή λειτουργία οξύτητας που χρησιμοποιείται για την επέκταση της μέτρησης της οξύτητας των Brønsted-Lowry πέρα από τα αραιά υδατικά διαλύματα για τα οποία είναι χρήσιμη η κλίμακα pH. Η λειτουργία οξύτητας Hammett, H_0 , μπορεί να αντικαταστήσει το pH σε συμπυκνωμένα διαλύματα.

Η πληρέστερη αυτή κλίμακα, η κλίμακα οξύτητας διαλύτη (κατ αντιδιαστολή προς την κλίμακα οξύτητας νερού), εκτείνεται σε 28 βαθμούς οξύτητας και μετρήθηκε στον διαλύτη χαμηλής πολικότητας 1,2-διχλωροαιθάνιο (DCE). Ο πυρήνας αυτής της

πειραματικής κλίμακας συνδέεται με την ενιαία κλίμακα οξύτητας (pH abs) σε μια γενικευμένη προσέγγιση που βασίζεται μόνο σε πειραματικές τιμές. Αυτό επιτρέπει μελλοντικές μετρήσεις της ισχύος των οξέων και την προσαρμογή της τιμής της οξύτητας για διαλύτες χαμηλής πολικότητας. Η κλίμακα κατόπιν επικυρώθηκε υπολογιστικά. Τα καθαρά πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα συμφωνούν πολύ καλά.

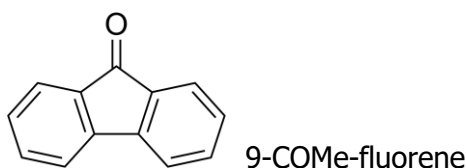
Για να καταστεί δυνατή η μέτρηση της H_0 σε μια ευρύτερη περιοχή τιμών, στο εμπόριο διατίθενται σειρές ανάλογων δεικτών, γνωστοί ως δείκτες Hammett. Οι δείκτες αυτοί είναι πλήρως χαρακτηρισμένοι και οι τιμές είναι επακριβώς γνωστές, έχοντας προσδιορισθεί με ειδικές μεθόδους.

Το μειονέκτημα της συνάρτησης οξύτητας Hammett είναι ότι είναι μετρήσιμη μόνο σε υγρά "όξια" μέσα και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση των στερεών σουπεροξέων, όπως είναι διάφορα ζεολιθικά υλικά, πολυμερικές ρητίνες με σουλφονικές ομάδες, ακινητοποιημένα σουπεροξέα και οξέα εγκλωβισμένα σε γραφίτη (graphite intercalated superacids).

Η κλίμακα DCE περιλαμβάνει 87 διαλύματα με τιμές pH μεταξύ -13,0 και +15,4, δηλαδή παρόμοια με την συνήθη κλίμακα στο νερό αλλά σε υποθετικές και ακραίες τιμές pH -13,0 έως +15,4.

Οι ασυνήθιστες αυτές υψηλές οξύτητες στο DCE δεν εμφανίζονται μέσω εφυδατωμένων πρωτονίων (H_3O^+ : οξώνια), αλλά μάλλον μέσω ισχυρά όξινων μορίων ικανών να δώσουν απευθείας το πρωτόνιο τους, ακόμη και σε ασθενείς βάσεις που διαλύονται στο διάλυμα. Έτσι, σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις, δεν υπάρχει ούτε ένα διαλυτωμένο πρωτόνιο σε ένα λίτρο DCE.

Το μηδέν αυτής της κλίμακας αποδίδεται στο πικρικό οξύ (2,4,6-τρινιτροφαινόλης (TNP), με μοριακό τύπο $C_6H_3N_3O_7$) διαλυμένο σε DCE, η υψηλότερη τιμή 13,2 αποδίδεται στο 9-COMe-fluorene που αντιστοιχεί σε pH=15.



Πηγές: en.wikipedia.org/wiki/Hammett_acidity_function

Από τα blog: xhmeiapedia.blogspot.gr 12 Σεπτεμβρίου 2017

Compound Interest **υπό** Andy Brunning, 3 Σεπτεμβρίου 2017

<http://www.chem.uoa.gr/> Η χημική ένωση του μήνα Οκτώβριος 2010

από το Άρθρο: CHEMISTRY WORLD (RCS) **υπό** LYNN MURPHY, 31 Αυγούστου 2017