

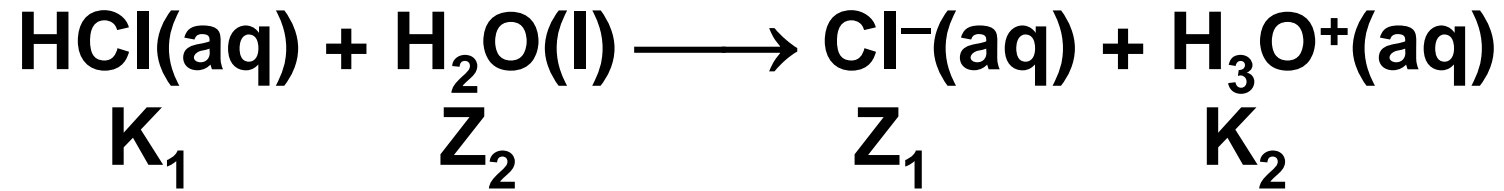
ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE

Acidobázické reakcie sú reakcie, v ktorých medzi sebou reagujú *kyseliny a zásady*.

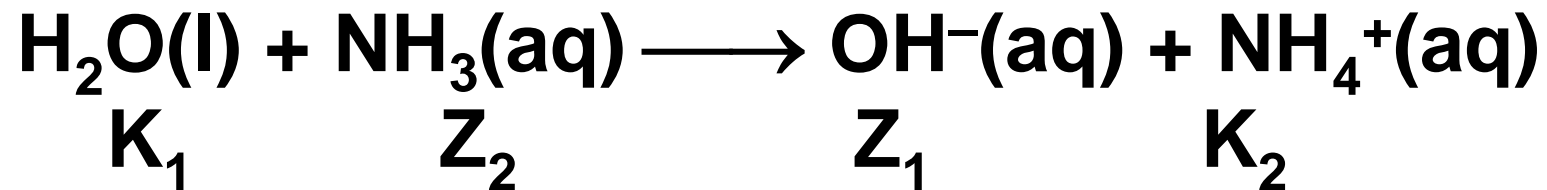
	<i>Arrhenius</i>	<i>Brønsted-Lowry</i>	<i>Lewis</i>
Kyselina	zlúčenina, ktorá vo vodnom roztoku ionizuje za vzniku H_3O^+	častica, ktorá je donor protónu H^+	častica, ktorá je akceptor elektrónového páru
Zásada	zlúčenina, ktorá vo vodnom roztoku ionizuje za vzniku OH^-	častica, ktorá je akceptor protónu H^+	častica, ktorá je donor elektrónového páru

PROTOLYTICKÉ REAKCIE

Reakcie Brønstedovej kyseliny s Brønstedovou zásadou, pri ktorých si navzájom vymieňajú protón, nazývame *protolytické reakcie*. Pri týchto reakciách dochádza k prenosu protónu z kyseliny na zásadu



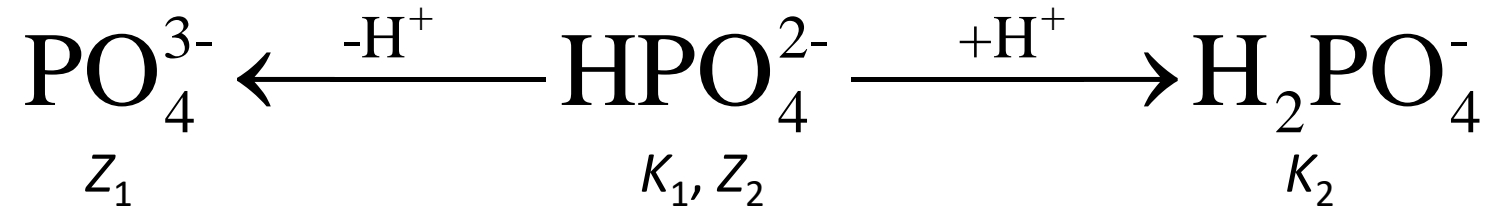
Vznikajú dve dvojice konjugovaných párov kyseliny a zásady, líšiace sa v zložení iba o jeden protón H^+ : $\text{K}_1/\text{Z}_1 = \text{HCl}/\text{Cl}^-$ $\text{K}_2/\text{Z}_2 = \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$



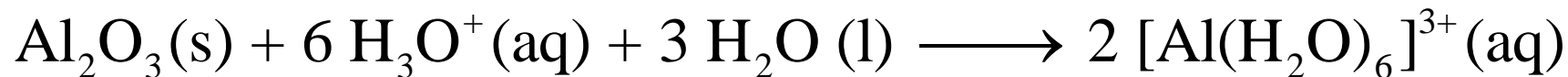
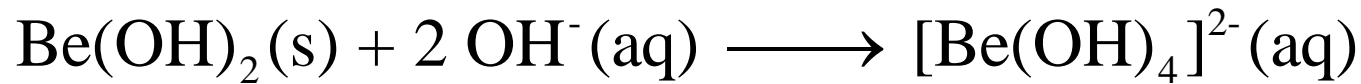
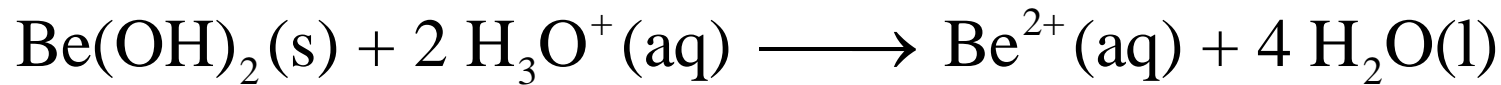
Vznikajú dve dvojice konjugovaných párov kyseliny a zásady, líšiace sa v zložení iba o jeden protón H^+ : $\text{K}_1/\text{Z}_1 = \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ $\text{K}_2/\text{Z}_2 = \text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

PROTOLYTICKÉ REAKCIE

Amfiprotná častica sa správa raz ako Brønstedova kyselina a inokedy ako Brønstedova zásada.

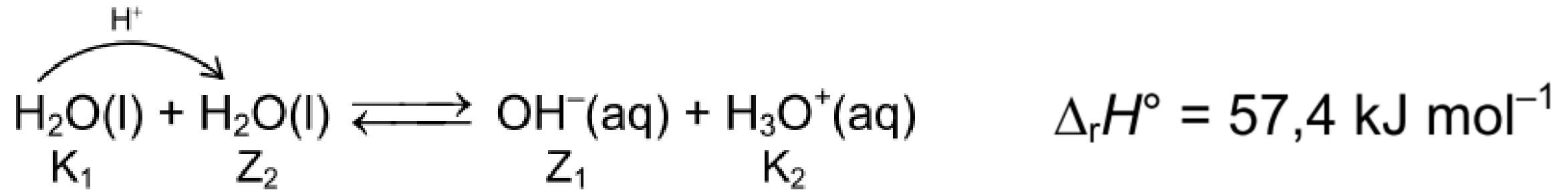


Amfotérna častica je schopná reagovať s Brønstedovými kyselinami a zásadami. napr oxidy a hydroxidy berýlia, zinku či hliníka.



PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 1. Autoprotolýza

Autoprotolýza je protolytická reakcia prebiehajúca medzi dvoma molekulami tej istej amfiprotnej látky. Protón sa prenáša medzi dvoma rovnakými molekulami.



Íonový súčin vody K_w :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad * \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \quad \text{pri } 24 \text{ }^\circ\text{C}$$

Vodíkový exponent pH:

$$pK_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Pre zriedené roztoky platí:

neutrálny roztok

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

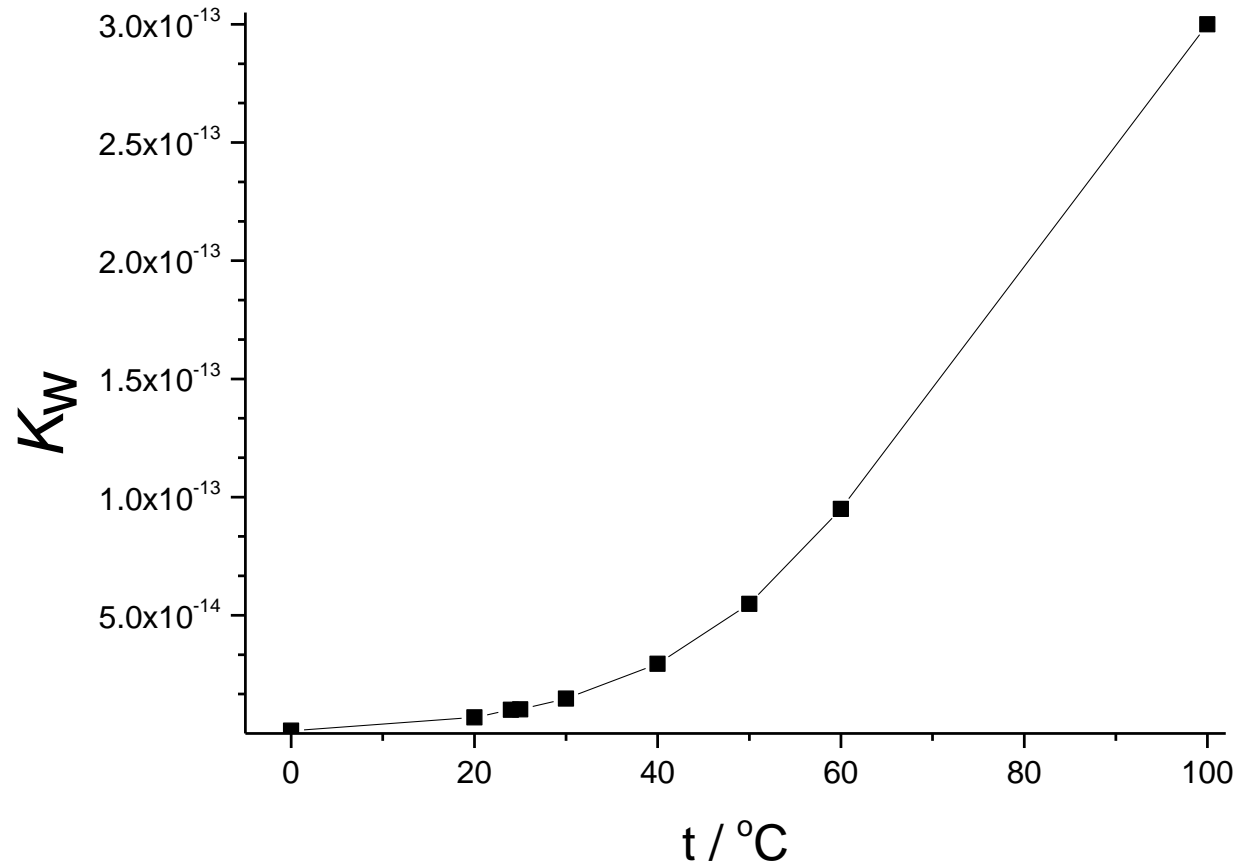
kyslý roztok

$$\text{pH} < 7; \text{pOH} > 7$$

zásaditý roztok

$$\text{pH} > 7; \text{pOH} < 7$$

Teplotná závislosť iónového súčinu vody K_w

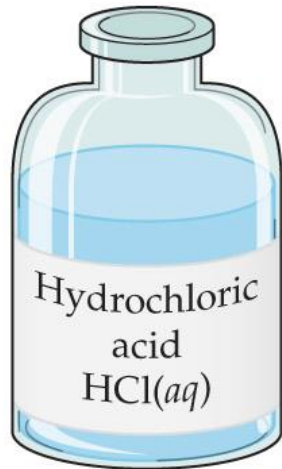


$t / ^\circ\text{C}$	K_w	$t / ^\circ\text{C}$	K_w	$t / ^\circ\text{C}$	K_w
0	$1,12 \cdot 10^{-15}$	25	$1,02 \cdot 10^{-14}$	50	$5,48 \cdot 10^{-14}$
20	$6,76 \cdot 10^{-15}$	30	$1,47 \cdot 10^{-14}$	60	$9,50 \cdot 10^{-14}$
24	$1,00 \cdot 10^{-14}$	40	$2,95 \cdot 10^{-14}$	100	$3,00 \cdot 10^{-13}$

Pre zriedené roztoky platí:

kyslý roztok

$\text{pH} < 7$; $\text{pOH} > 7$



Acidic solution

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

neutrálny roztok

$\text{pH} = \text{pOH} = 7$



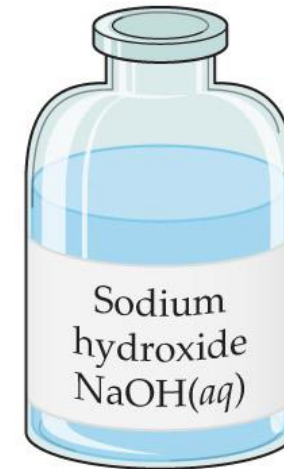
Neutral solution

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

zásaditý roztok

$\text{pH} > 7$; $\text{pOH} < 7$



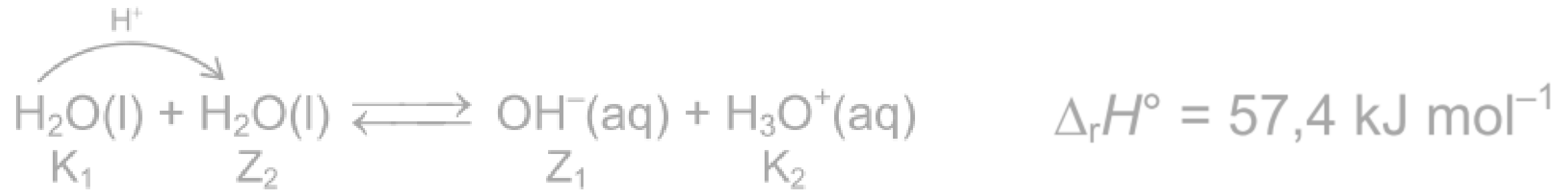
Basic solution

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$

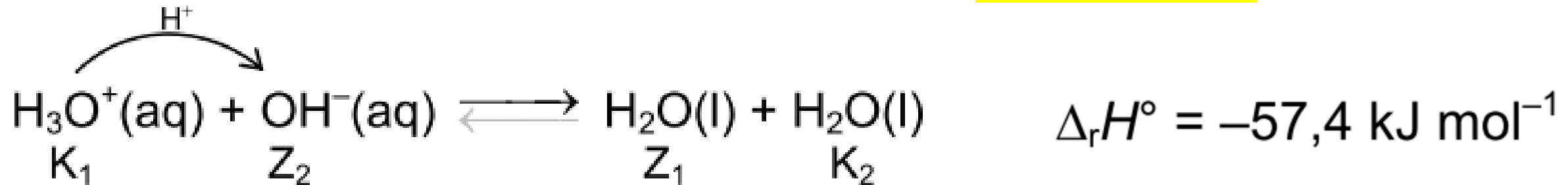
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 1. Autoprotolýza

Autoprotolýza je protolytická reakcia prebiehajúca medzi dvoma molekulami tej istej amfiprotnej látky. Protón sa prenáša medzi dvoma rovnakými molekulami.



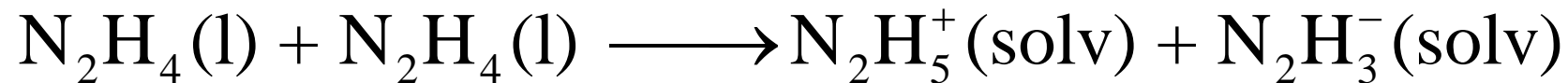
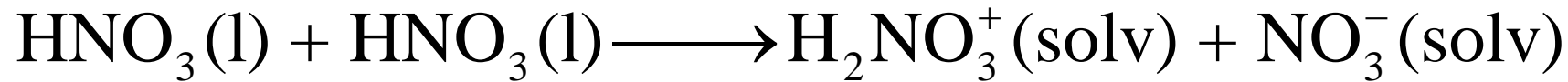
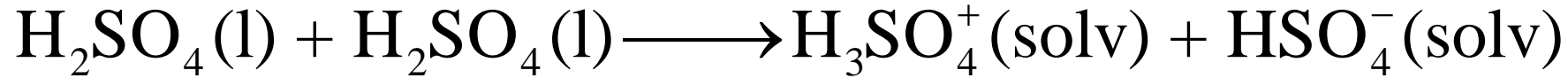
Protismernú reakciu ku autoprotolýze nazývame **neutralizácia**



Neutralizácia je protolytická reakcia kyseliny H_3O^+ a zásady OH^- , pri ktorej vzniká voda.

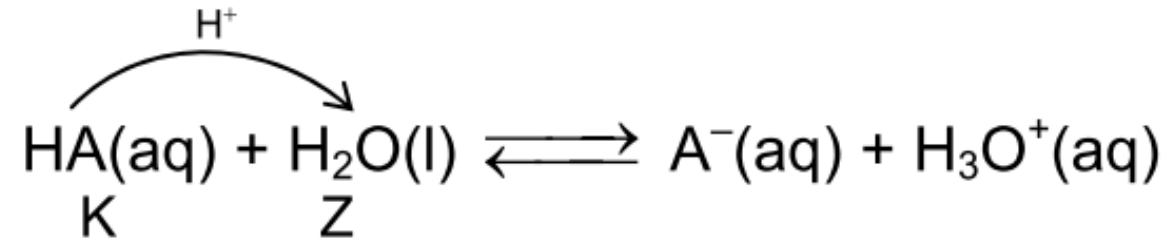
PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 1. Autoprotolýza

Ďalšie príklady autoprotolýzy:



PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 2. Ionizácia kyselín a zásad

Ionizáciou kyseliny HA vo vodných roztokoch sa rozumie jej protolytická reakcia s vodou, ktorá má úlohu zásady. Protón H^+ sa prenáša z kyseliny na vodu za vzniku H_3O^+ .



ionizačná konštanta kyseliny $K_a(\text{HA})$

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

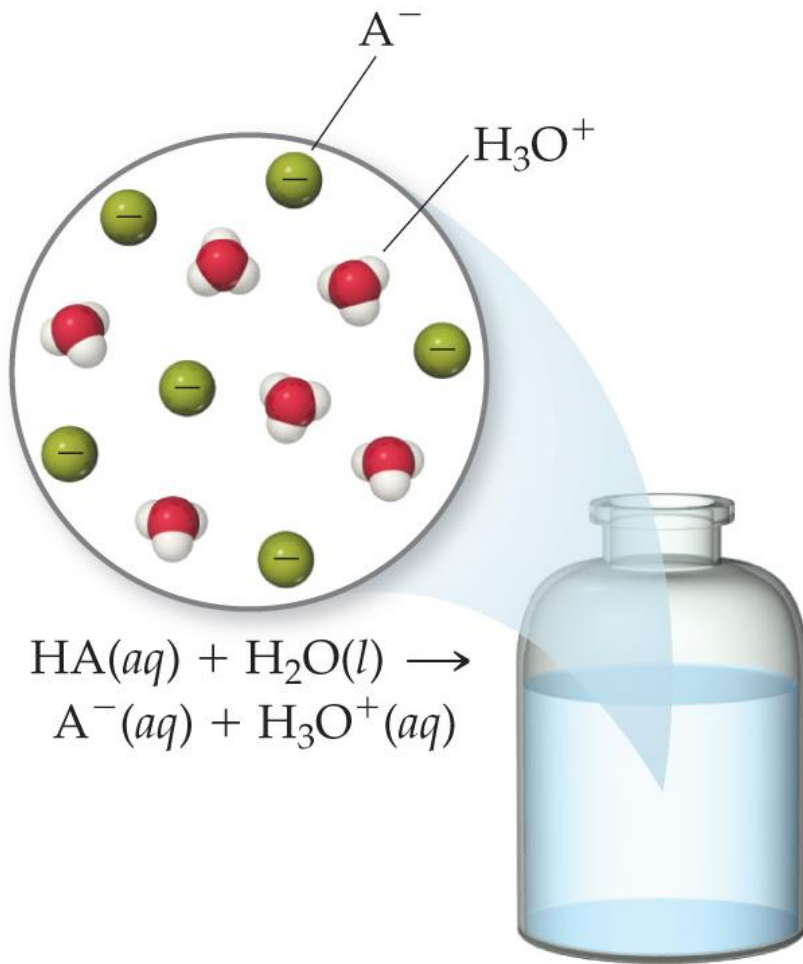
Ionizačná konštanta kyseliny $K_a(\text{HA})$ charakterizuje silu danej kyseliny.

Silná kyselina je v roztoku takmer úplne deprotonizovaná tj **$[\text{HA}] \approx 0$ a $K_a(\text{HA}) > 1$** .

Slabá kyselina je deprotonizovaná iba čiastočne tj **$[\text{HA}] > [\text{A}^-]$ a $K_a(\text{HA}) < 1$**

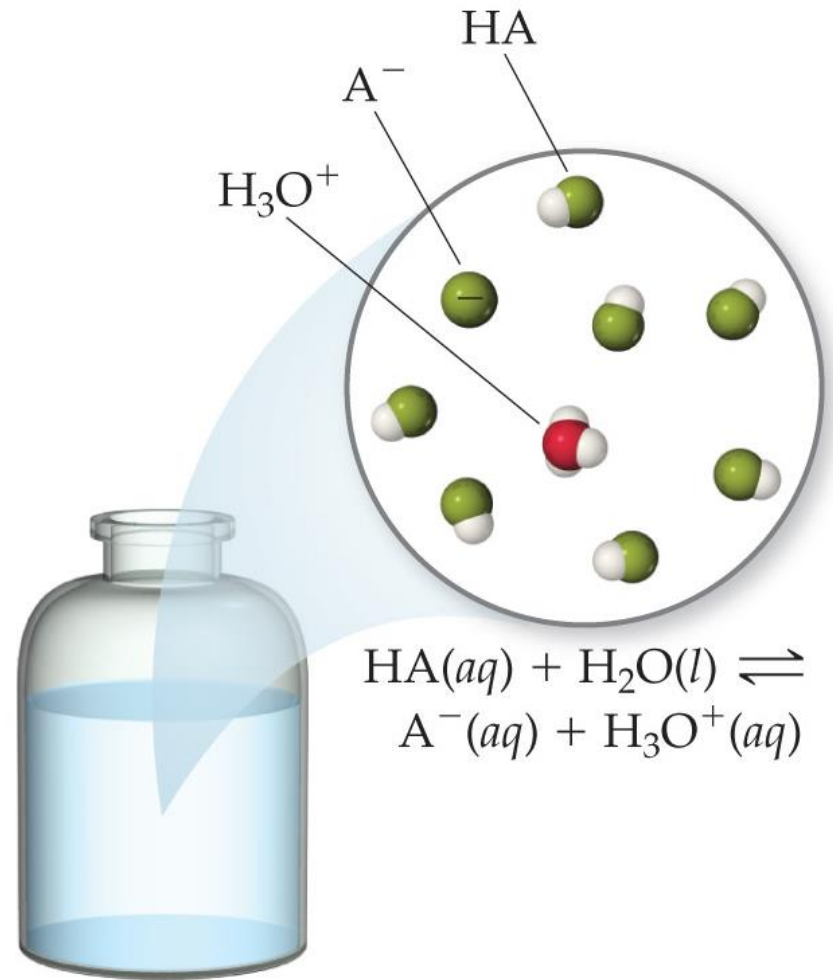
Stupeň ionizácie kyseliny, $\alpha(\text{HA})$

$$\alpha(\text{HA}) = \frac{c_r(\text{ionizovaná HA})}{c_r(\text{celková HA})} = \frac{[\text{A}^-]}{c_r(\text{HA})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_r(\text{HA})} \qquad K_a(\text{HA}) = \frac{\alpha^2(\text{HA}) c_r(\text{HA})}{1 - \alpha(\text{HA})}$$



Silná kyselina

HA molekuly sú úplne disociované



Slabá kyselina

HA molekuly sú čiastočne disociované

ROZDELENIE KYSELÍN

A. Podľa prítomnosti kyslíka v molekulovej štruktúre kyseliny

1. **Kyslíkaté** (HNO_3 ; H_2SO_4 ; H_3PO_4 ; H_5IO_6) a 2. **bezkyšľikaté** (HX , kde X=halogén; H_2S ; H_2Se ; $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; HBF_4)

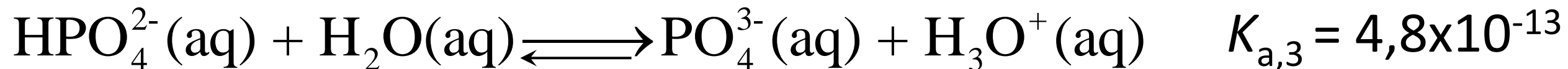
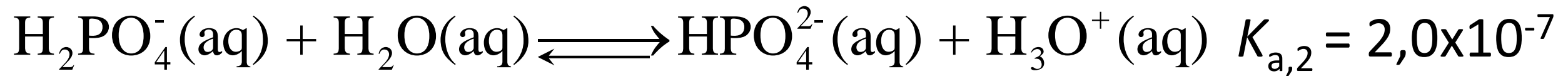
B. Podľa zaradenia kyseliny

1. **Anorganické** (HNO_3 ; HX , kde X=halogén; $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; HBF_4 ; H_2SO_4 ; H_3PO_4 ; H_5IO_6 ; $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; H_2S ; H_2Se) a 2. **Organické** (karboxylové kyseliny)

C. Podľa sýtnosti

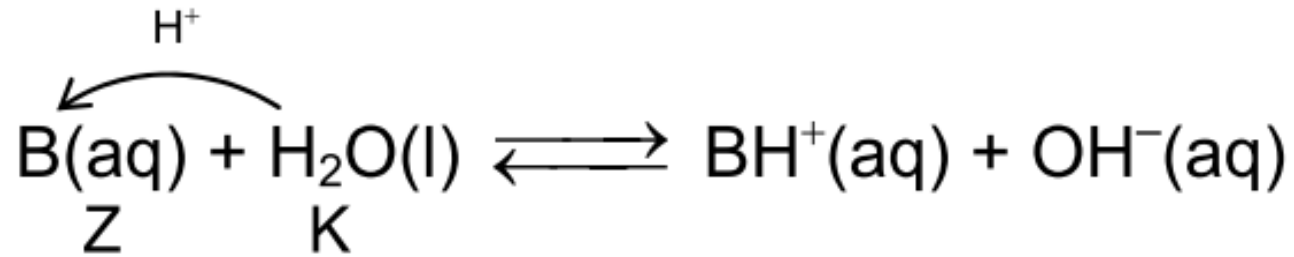
1. **Jednosýtne** (HNO_3 ; HX , kde X=halogén; $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; HBF_4) a 2. **Viacsýtne** (H_2SO_4 ; H_3PO_4 ; H_5IO_6 ; $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; H_2S ; H_2Se)

Viacsýtne kyseliny



PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 2. Ionizácia kyselín a zásad

Ionizáciou zásady B vo vodných roztokoch sa rozumie jej protolytická reakcia s vodou, ktorá má úlohu kyseliny. Protón H^+ sa prenáša z vody na zásadu B.



ionizačná konštanta zásady $K_b(B)$

$$K_b(B) = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Ionizačná konštanta zásady $K_b(B)$ charakterizuje silu danej zásady.

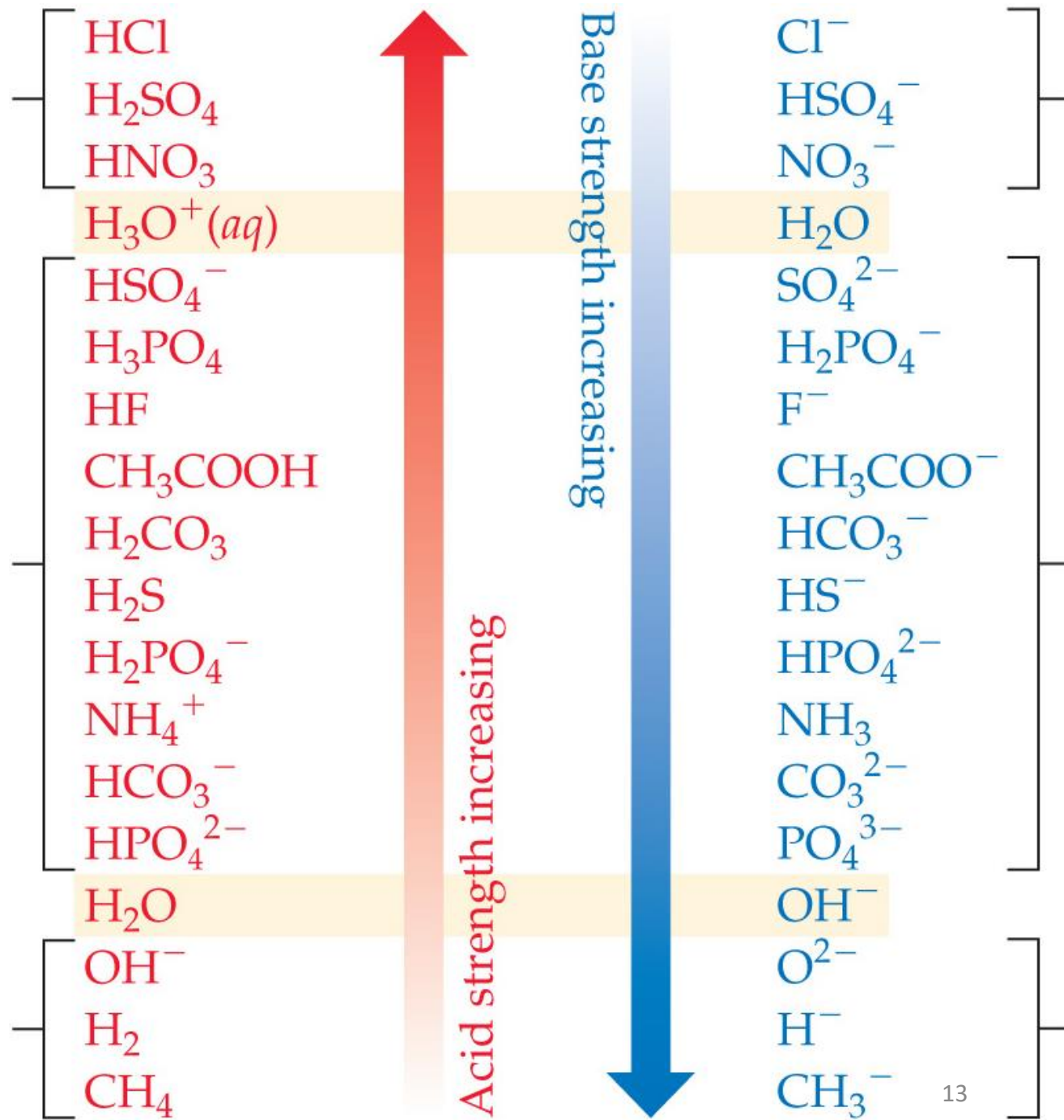
Silná zásada je v roztoku takmer úplne deprotonizovaná tj $[B] \approx 0$ a $K_b(B) > 1$. Ku silným zásadám radíme všetky hydroxidy alkalických kovov a kovov alkalických zemín.

Slabá zásada je deprotonizovaná iba čiastočne tj $[B] > [BH^+]$ a $K_b(B) < 1$. Ku slabým zásadám radíme hydroxidy prechodných kovov, $Mg(OH)_2$ alebo organické amíny, .

Stupeň ionizácie zásady, $\alpha(B)$

$$\alpha(B) = \frac{c_r(\text{ionizovaná B})}{c_r(\text{celková B})} = \frac{[BH^+]}{c_r(B)} = \frac{[OH^-]}{c_r(B)} \qquad K_b(B) = \frac{\alpha^2(B) c_r(B)}{1 - \alpha(B)}$$

silné kyseliny	K_a	slabé kyseliny	K_a
HI (aq)	10^{11}	HF (aq)	$3,5 \times 10^{-4}$
HClO ₄ (aq)	10^{10}	H ₂ S (aq)	$8,9 \times 10^{-8}$
HBr (aq)	10^9	HS ⁻ (aq)	$1,1 \times 10^{-12}$
HCl (aq)	10^7	CH ₃ COOH (aq)	$1,7 \times 10^{-5}$
HClO ₃ (aq)	10^{10}	H ₂ CO ₃ (aq)	$4,5 \times 10^{-7}$
H ₂ SO ₄ (aq)	10^3	HCO ₃ ⁻ (aq)	$4,7 \times 10^{-11}$
HSO ₄ ⁻ (aq)	$1,2 \times 10^{-2}$	H ₂ SO ₃ (aq)	$1,4 \times 10^{-2}$
HNO ₃ (aq)	54	HSO ₃ ⁻ (aq)	$6,3 \times 10^{-8}$
		HNO ₂ (aq)	$5,6 \times 10^{-4}$
		Etanol(aq)	$3,2 \times 10^{-16}$



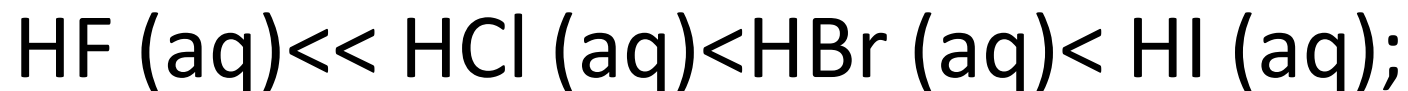
PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 2. Ionizácia kyselín a zásad

Faktory ovplyvňujúce silu kyselín:

a) Sila halogénvodíkovej kyseliny HX *rastie s poklesom elektronegativity halogénu X*, ktorý spôsobuje zvyšujúcu iónovosť väzby H-X a teda aj menšiu energiu väzby H-X. Menšia energia väzby spôsobuje ľahšiu disociáciu H^+ a vytvorenie H_3O^+ vo vodnom roztoku.

Vlastnosť	H–F	H–Cl	H–Br	H–I
Energia väzby, kJ mol^{-1}	570	431	366	298
Iónovosť väzby, %	41	18	12	6

Sila kyseliny HX



PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 2. Ionizácia kyselín a zásad

Faktory ovplyvňujúce silu kyselín:

b) Sila oxokyselín HXO_n (kde $n=1-4$) halogénov *klesá s poklesom elektronegativity halogénu X*. Väčšia elektronegativita X spôsobuje presun elektrónovej hustoty na halogén X a to spôsobuje väčšiu polaritu väzby O-H

Sila kyseliny rastie s nárastom elektronegativity halogénu X



	HClO (aq)	HBrO (aq)	HIO (aq)
K_a	$10^{-7,4}$	$10^{-8,55}$	$10^{-10,5}$
	HClO₂ (aq)	HBrO₂ (aq)	HIO₂ (aq)
K_a	$10^{-1,94}$	neexistuje	neexistuje
	HClO₃ (aq)	HBrO₃ (aq)	HIO₃ (aq)
K_a	10^3	$10^{-0,7}$	$10^{-0,78}$
	HClO₄ (aq)	HBrO₄ (aq)	HIO₄ (aq)
K_a	10^{10}	nestabilná	$10^{-1,64}$

PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 2. Ionizácia kyselín a zásad

Faktory ovplyvňujúce silu kyselín:

c) Sila oxokyselín HXO_n halogénov rastie s počtom koncových kyslíkov od $n=1$ po $n=4$.

Sila kyseliny
rastie
s nárastom
počtu
kyslíkov v
molekule HXO_n
od $n=1$ po $n=4$



	HClO (aq)	HBrO (aq)	HIO (aq)
K_a	$10^{-7,4}$	$10^{-8,55}$	$10^{-10,5}$
	HClO₂ (aq)	HBrO₂ (aq)	HIO₂ (aq)
K_a	$10^{-1,94}$	neexistuje	neexistuje
	HClO₃ (aq)	HBrO₃ (aq)	HIO₃ (aq)
K_a	10^3	$10^{-0,7}$	$10^{-0,78}$
	HClO₄ (aq)	HBrO₄ (aq)	HIO₄ (aq)
K_a	10^{10}	nestabilná	$10^{-1,64}$



PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 3. Hydrolýza

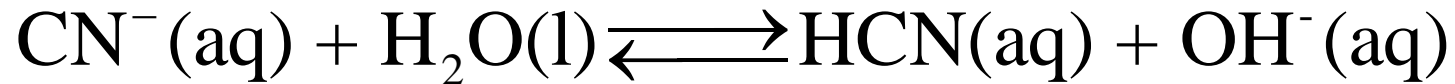
Hydrolýza je protolytická reakcia iónov rozpustenej soli s vodou za vzniku hydroxidových aniónov alebo oxóniových katiónov

Hydrolyzujú:

- a) anióny slabých kyselín**
- b) katióny slabých zásad**
- c) akvakatióny kovov**

PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 3. Hydrolýza

a) hydrolýza aniónov slabých kyselín



Ionizačná konštanta zásady

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Roztoky solí obsahujúce **anióny slabých kyselín a kationy silných zásad** sú preto **zásadité**. Hydrolýzu možno potlačiť prídavkom malého množstva silnej zásady.

PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 3. Hydrolýza

a) hydrolýza aniónov slabých kyselín

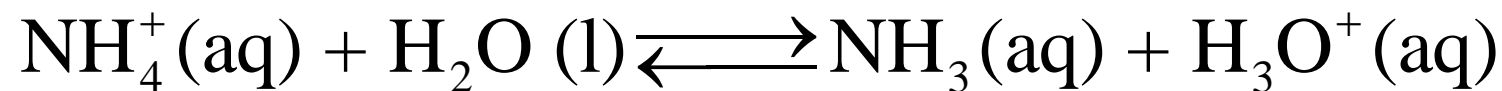
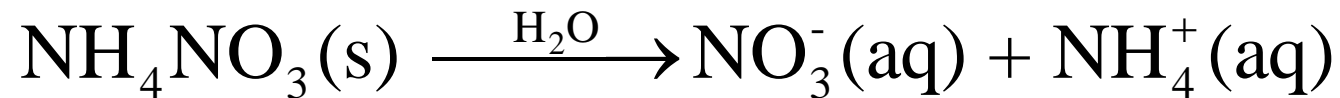


Ionizačná konštanta zásady

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Roztoky solí obsahujúce **anióny slabých kyselín a katióny silných zásad** sú preto **zásadité**. Hydrolýzu možno potlačiť prídavkom malého množstva silnej zásady.

b) hydrolýza katiónov slabých zásad

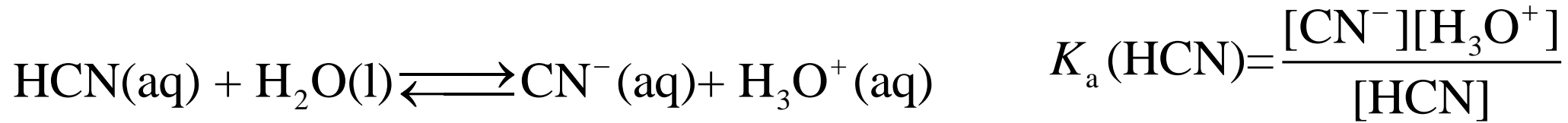
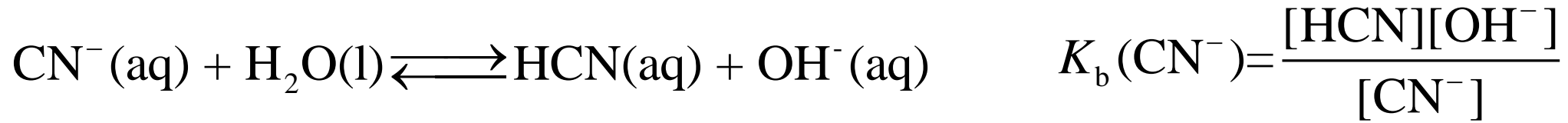


Ionizačná konštanta kyseliny

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

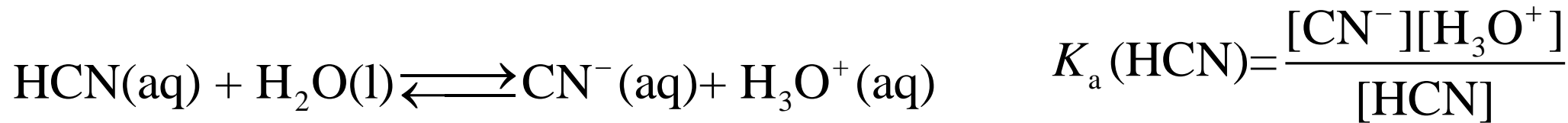
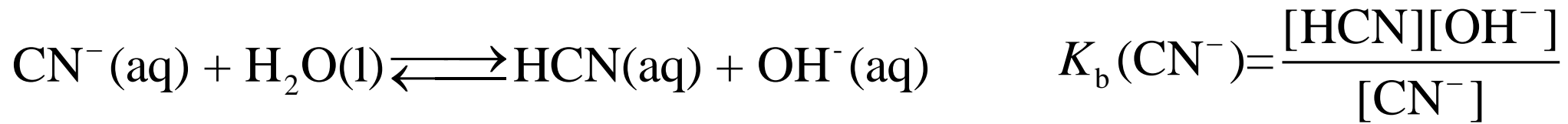
Roztoky solí obsahujúce **katióny slabých zásad a anióny silných kyselín** sú preto **kyslé**. Hydrolýzu možno potlačiť prídavkom malého množstva silnej kyseliny.

PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 3. Hydrolýza

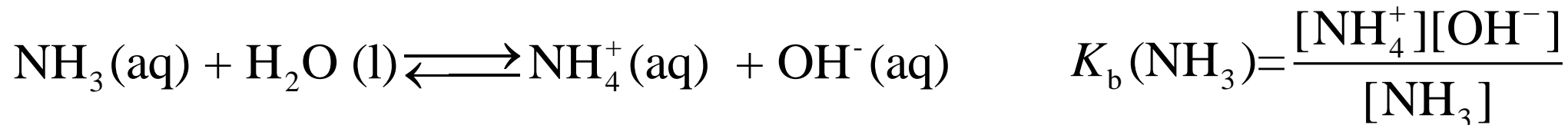
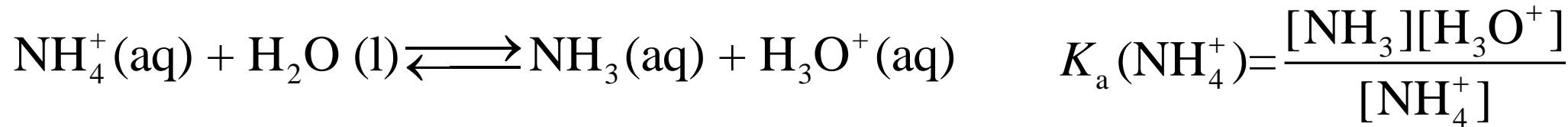


$$K_{\text{b}}(\text{CN}^{-}) \cdot K_{\text{a}}(\text{HCN}) = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^{-}]}{[\text{CN}^{-}]} \cdot \frac{[\text{CN}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HCN}]} = [\text{OH}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}] = K_{\text{w}}$$

PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 3. Hydrolýza



$$K_b(\text{CN}^{-}) \cdot K_a(\text{HCN}) = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^{-}]}{[\text{CN}^{-}]} \cdot \frac{[\text{CN}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HCN}]} = [\text{OH}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}] = K_w$$



$$K_a(\text{NH}_4^{+}) \cdot K_b(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{NH}_4^{+}]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^{+}][\text{OH}^{-}]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{OH}^{-}] = K_w$$

PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY: 3. Hydrolýza

c) hydrolýza akvakatiónov kovov



Ionizačná konštanta kyseliny

$$K_a([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) = \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}}$$

Roztoky solí obsahujúce **akvatované katióny kovov a anióny silných kyselín** sú preto **kyslé**. Hydrolýzu možno potlačiť prídavkom malého množstva silnej kyseliny.

LEWISOVA TEÓRIA KYSELÍN A ZÁSAD

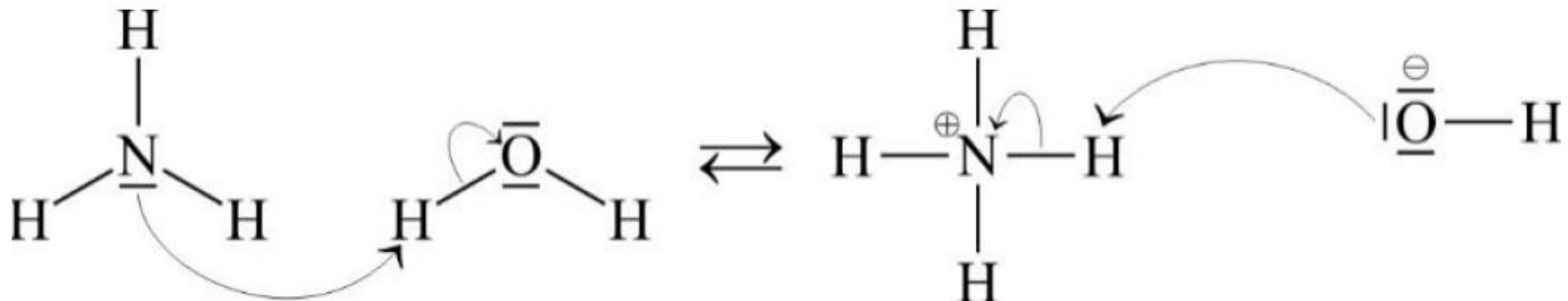
Lewisova kyselina: častica, ktorá je akceptor elektrónového páru.

Napr. Ni^{2+} , Fe^{3+} , BF_3 , AlCl_3 , SiF_4

Lewisova zásada: častica, ktorá je donor elektrónového páru

Napr. H^- , Cl^- , CN^- , OH^- , H_2O , NH_3

Reakciou Lewisovej kyseliny s Lewisovou zásadou vzniká produkt, v ktorom aspoň jedna väzba vznikla donorno-akceptorným spôsobom.



KOMPLEXOTVORNÉ REAKCIE

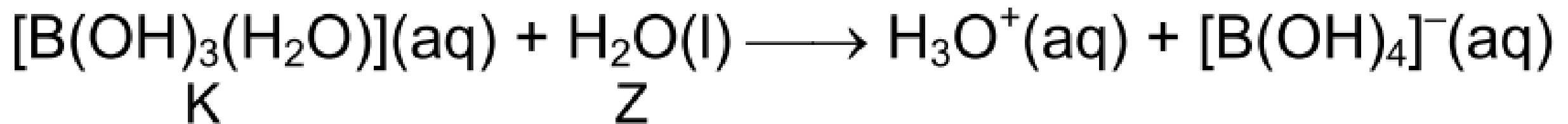
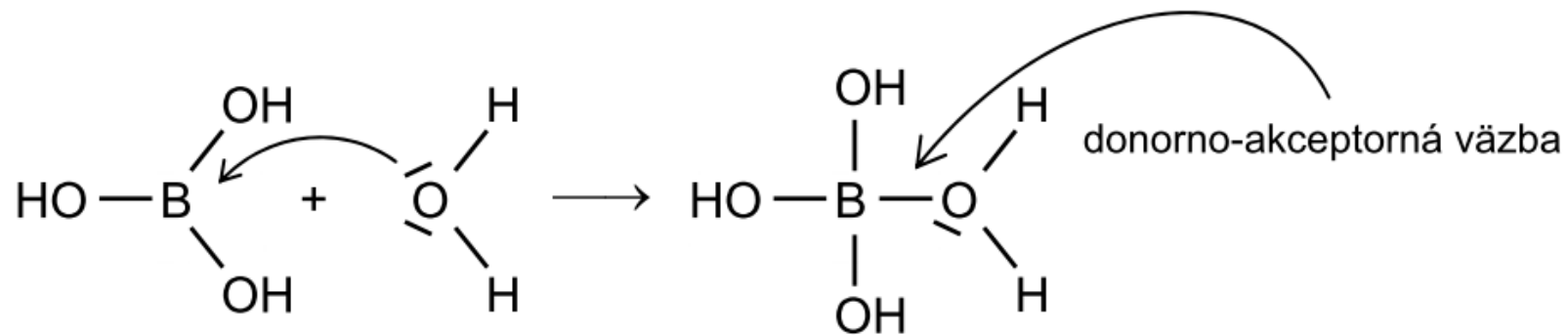
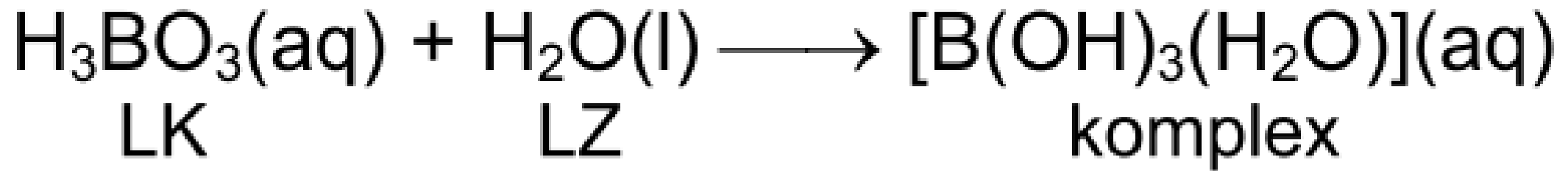
Komplexotvorné reakcie sú reakcie Lewisovej kyseliny (LK) s Lewisovou zásadou (LZ) za vzniku **komplexnej častice (komplexu)**, v ktorej sa medzi LK a LZ vytvorila donorno-akceptorná (koordináčn) väzba.

Komplexná častica (komplex) je molekula alebo ión (komplexný kation alebo anión) zložená z centrálného atómu charakterizovaného oxidačným a koordináčným číslom a z ligandov (molekuly alebo ióny). Pričom platí, že koordináčné číslo centrálného atómu je väčšie než absolútna hodnota jeho oxidačného čísla.

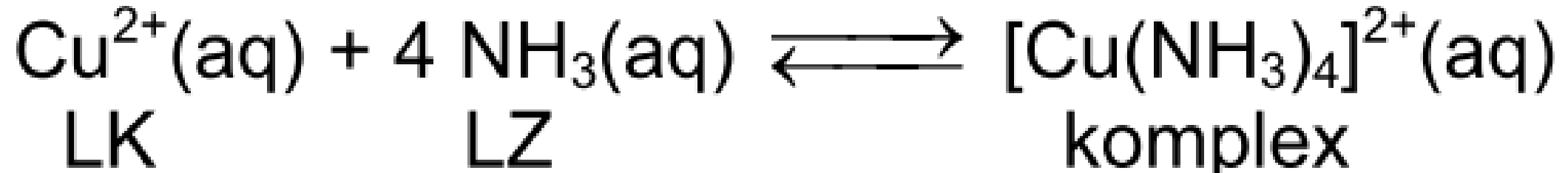
Centrálny atóm je spravidla akceptor elektrónových párov (Lewisova kyselina) od donorových atómov ligandov.

Ligandy (atómy, molekuly, anióny) sú viazané s centrálnym atómom a sú to spravidla donory elektrónových párov (Lewisova zásada).

KOMPLEXOTVORNÉ REAKCIE



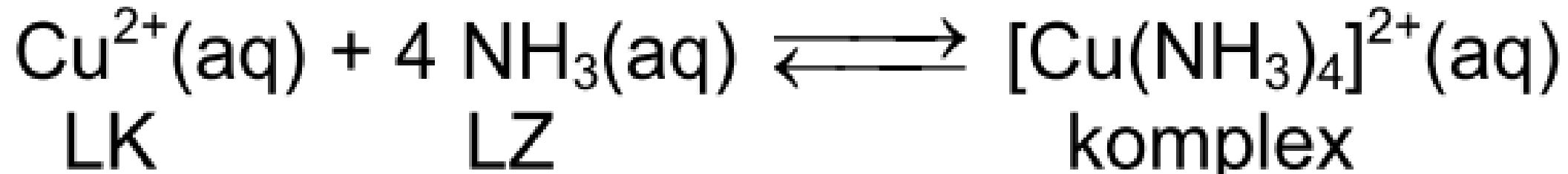
KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY



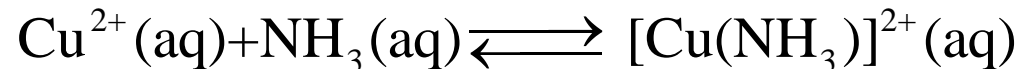
- Vzniknutý komplex, komplexný kation $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ je zapísaný v tzv. **Wernerových zátvorkách** (hranaté zátvorky).
- Danú rovnováhu charakterizuje rovnovážna konštanta označená ako β_4

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

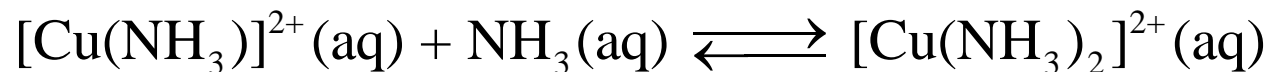
KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY



- Tvorba komplexného katiónu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ prebieha postupne (konzekutívne), preto výsledná rovnováha je sumou štyroch postupných rovnováh



$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{4,27}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)][\text{NH}_3]} = 10^{3,55}$$

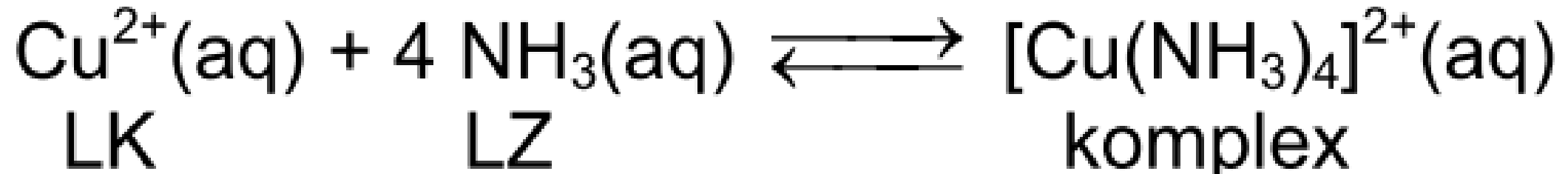


$$K_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{NH}_3]} = 10^{2,90}$$



$$K_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3][\text{NH}_3]} = 10^{2,18}$$

KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY



- Tvorba komplexného katiónu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ prebieha postupne (konzekutívne), preto výsledná rovnováha β_1 je sumou štyroch postupných rovnováh

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

$$\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

$\beta_1; \beta_2; \beta_3; \beta_4 \dots$ sú **celkové konštanty stability**

$K_1, K_2, K_3, K_4 \dots$ sú **stupňovité konštanty stability**