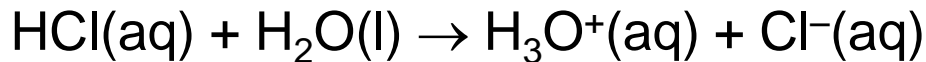


ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (kap. 12)

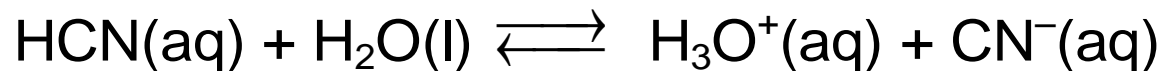
V bežnom živote sú všeobecne známe pojmy súvisiace s kyselinami a zásadami. (napr. kyslé dažde). V kapitole sa budeme zaoberať predovšetkým **Arrheniovou** a **Brønstedovou teóriou** a v závere kapitoly aj **Lewisovou teóriou kyselín a zásad**. Vo všeobecnosti však môžeme konštatovať, že definície kyselín a zásad sa stávajú všeobecnejšími a menej obmedzujúcimi, ak prechádzame od Arrheniovej k Brønstedovej a nakoniec k Lewisovej teórii kyselín a zásad.

Arrheniova teória – je založená na modeli elektrolytickej ionizácie – silné a slabé elektrolyty.

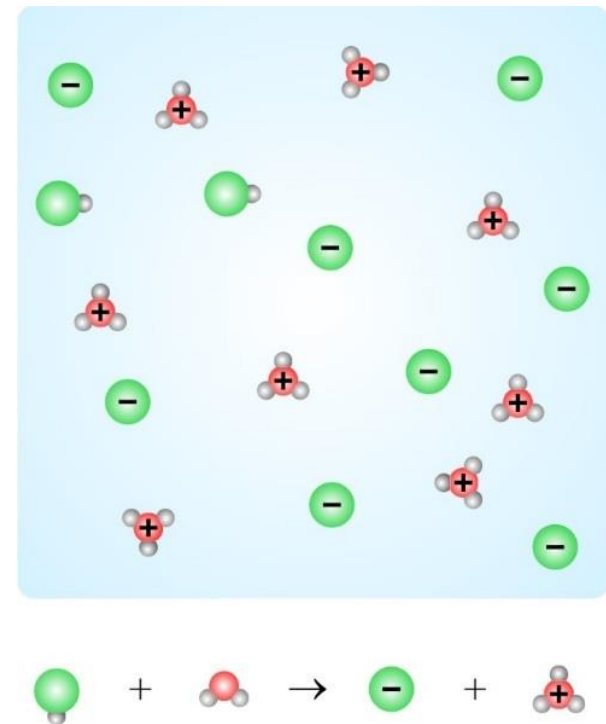
Príkladom **silnej Arrheniovej kyseliny** je HCl:



Príkladom **slabej Arrheniovej kyseliny** je kyselina kyanovodíková HCN.



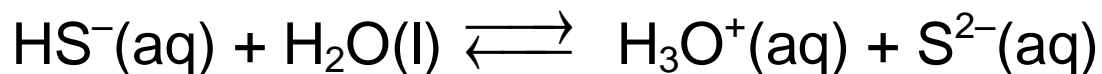
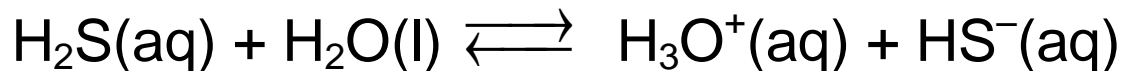
Arrheniova kyselina je zlúčenina, ktorá vo vodnom roztoku ionizuje za vzniku oxóniových katiónov H_3O^+ .



Obr. 12.1 Ionizácia Arrheniovej kyseliny HCl vo vode.

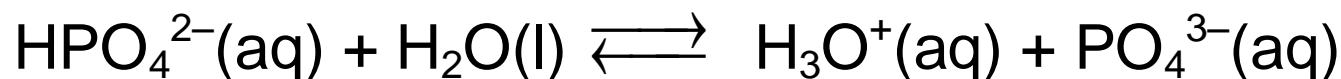
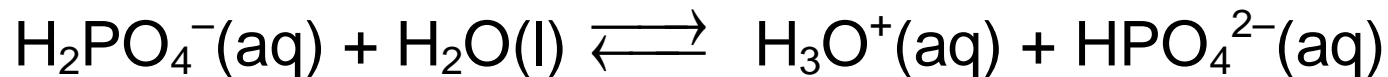
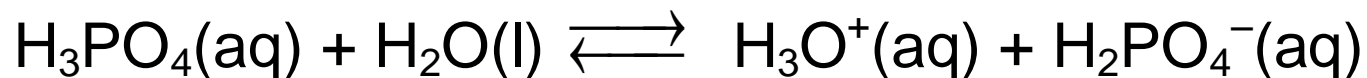
Bezokyslíkaté kyseliny

V prípade **bezokyslíkatých kyselín** sa najčastejšie stretávame s jednosýtnymi a dvojsýtnymi kyselinami, ktoré sa označujú všeobecným vzorcom HA, resp. H₂A (niekedy aj HX, resp. H₂X). Príkladom dvojsýtnej bezokyslíkatej kyseliny je H₂S.



Kyslíkaté kyseliny

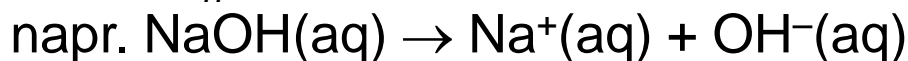
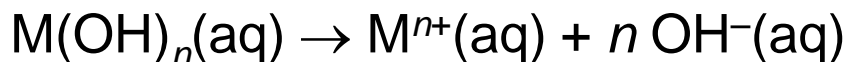
Napr. HClO₄ (jednosytná), H₂SO₄ (dvojsytná) a H₃PO₄ (trojsytná). Zloženie kyslíkatých kyselín sa často vyjadruje všeobecným vzorcom XO_m(OH)_n.



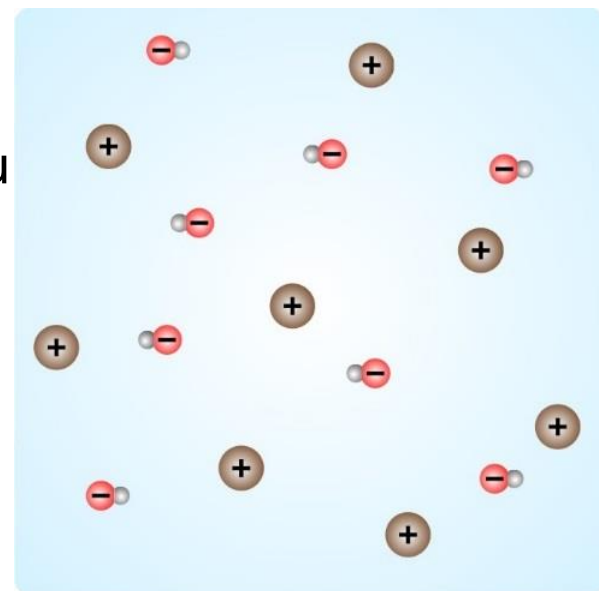
Sýtnosť Arrheniovej kyseliny je definovaná ako počet katiónov H₃O⁺, ktoré môže jej molekula alebo vzorcová jednotka vytvoriť vo vodnom roztoku.

Arrheniové zásady

Silné Arrheniove zásady (napr. NaOH, KOH a $\text{Ba}(\text{OH})_2$) vo vodnom roztoku úplne ionizujú za vzniku aniónov OH^- . Arrheniova zásada $\text{M}(\text{OH})_n$ ionizuje za vzniku OH^- a katiónu príslušného kovu M^{n+}



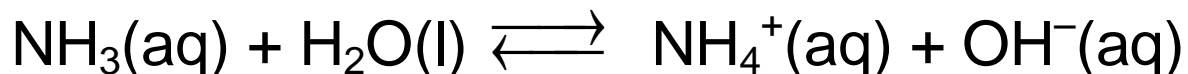
NaOH je tuhá iónová zlúčenina zložená z iónov Na^+ a OH^- , ktorá vo vode úplne ionizuje na uvedené ióny.



Obr. 12.2 Ionizácia Arrheniovej zásady NaOH vo vode.



Príkladom **slabej Arrheniovej zásady** je amoniak NH_3 (jestvuje iónová zlúčenina NH_4OH ?), ktorý je vo vodnom roztoku len čiastočne ionizovaný:



Arrheniova zásada je zlúčenina, ktorá vo vodnom roztoku ionizuje za vzniku hydroxidových aniónov OH^- .

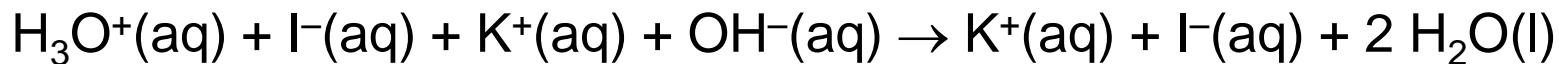
Silné zásady sú jednosytný NaOH, dvojsytný $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a trojsýtny $\text{Sc}(\text{OH})_3$:

Sýtnosť Arrheniovej zásady je definovaná ako počet aniónov OH^- , ktoré môže jej molekula alebo vzorcová jednotka vytvoriť vo vodnom roztoku.

Neutralizácia

Reakciu Arrheniovej kyseliny HI s Arrheniovou zásadou KOH môžeme vyjadriť rovnicou v stavovom tvare: $\text{HI(aq)} + \text{KOH(aq)} \rightarrow \text{KI(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$ v ktorej vzniká voda a príslušná soľ (KI).

Reakciu je vhodnejšie písať v časticovom tvare:



alebo ešte vhodnejšie v skrátenom časticovom tvare:



Podstatou neutralizácie je reakcia oxóniových katiónov a hydroxidových aniónov za vzniku málo ionizovaných molekúl vody.

Podľa Arrheniovej teórie neutralizácia je reakcia Arrheniovej kyseliny s Arrheniovou zásadou.

Vzorce kyselín a zásad

Spoločnou vlastnosťou hydroxidov M(OH)_n ($n = 1$ až 3) a kyslíkatých kyselín $\text{XO}_m(\text{OH})_n$ je prítomnosť skupín OH, ktoré sú vo vodnom roztoku príčinou kyslých alebo zásaditých vlastností. Či sa látka správa ako kyselina alebo zásada, **určuje výhradne povaha atómu M a X**:

Ak je väzba M–O oveľa polárnejšia než väzba O–H, častica sa správa ako zásada.

Ak je polarita väzby X–O menšia v porovnaní s väzbou O–H dochádza k ľahšiemu odštiepeniu H^+ a častica sa správa ako Arrheniova kyselina.

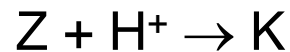
Nedostatky Arrheniovej teórie – vzťahuje sa len na vodné roztoky a neopisuje správanie sa kyselín a zásad v nevodných rozpúšťadlách ako sú $\text{NH}_3(\text{l})$, $\text{HF}(\text{l})$ a $\text{SO}_2(\text{l})$.

Brønstedova teória kyselín a zásad

Vo všeobecnosti kyselina K je donorom protónu. Odštiepením protónu z kyseliny K vzniká zásada Z.



Naopak, zásada Z je akceptorom protónu. Prijatím protónu zásadou Z vzniká pôvodná kyselina K.

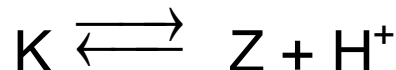


Podľa Brønstedovej teórie kyselina je látka schopná odovzdať protón (je donorom protónu). $\text{K} \rightarrow \text{Z} + \text{H}^+$

Podľa Brønstedovej teórie zásada je látka schopná prijať protón (je akceptorom protónu). $\text{Z} + \text{H}^+ \rightarrow \text{K}$

Konjugovaný pár

Kyselina K a zásada Z si teda môžu navzájom vymieňať protón. Hovoríme, že K je konjugovanou kyselinou k zásade Z, a naopak, Z je konjugovanou zásadou ku kyseline K. Kyselina K a zásada Z tak tvoria **konjugovaný pár**.



Niektoré Brønstedove kyseliny a ich konjugované zásady voči vode sú uvedené v tab. 12.1.

Tabuľka 12.1 Príklady Brønstedových kyselín a ich konjugovaných zásad voči vode.

Rozdelenie kyselín a zásad:

Molekulové kyseliny (napr. HCl, HClO₃ a HCN).

Molekulové zásady (napr. NH₃ a jeho deriváty).

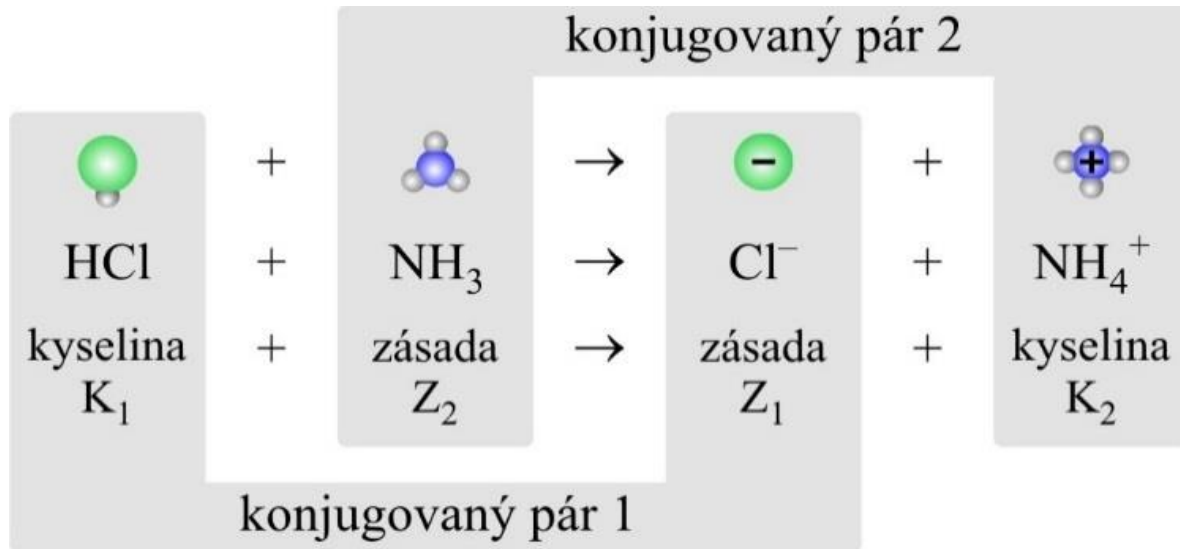
Iónovými kyselinami môžu byť katióny (napr. H₃O⁺, NH₄⁺) niektoré komplexné katióny (napr. [Al(H₂O)₆]³⁺) ako aj anióny viacsýtnych kyselín, napr. HSO₄⁻.

Iónovými zásadami môžu byť aj niektoré katiónové hydroxidokomplexy kovov, napr. [Al(H₂O)₅(OH)]²⁺ a anióny kyselín vrátane OH⁻.

K	→	Z + H ⁺
Kyselina K		Zásada Z
HCl		Cl ⁻
H ₂ O		OH ⁻
CH ₃ COOH		CH ₃ COO ⁻
HClO ₃		ClO ₃ ⁻
HCN		CN ⁻
H ₃ O ⁺		H ₂ O
HSO ₄ ⁻		SO ₄ ²⁻
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺		[Al(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺
NH ₄ ⁺		NH ₃
CH ₃ NH ₃ ⁺		CH ₃ NH ₂
H ₂ O		OH ⁻
HCN		CN ⁻
H ₃ O ⁺		H ₂ O
H ₂ PO ₄ ⁻		HPO ₄ ²⁻
H ₂ O		OH ⁻

Protolytické reakcie

Funkcia BK alebo BZ sa môže prejavíť až po spojení dvoch konjug. párov. Ako sme uviedli, voľné protóny nie sú schopné existencie a k odovzdaniu protónu z BK dochádza len v spojení so BZ. Protón uvoľnený z K_1 prijíma Z_2 . Tým sa K_1 (napr. HCl) mení na konjugovanú Z_1 (Cl^-) a Z_2 (napr. NH_3) na konjugovanú K_2 (NH_4^+). Je na našom rozhodnutí, ktorý konj. pár označíme K_1 , Z_1 a ktorý K_2 , Z_2 .



HCl ako silnú kyselinu je vhodnejšie vo vodnom roztoku vyjadriť časticovým zápisom:

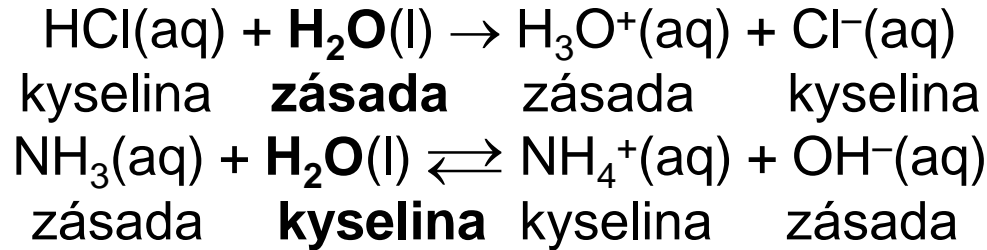
$$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

BK a BZ označujeme spoločným názvom **protolyty** a reakcie medzi nimi ako **protolytické reakcie**.

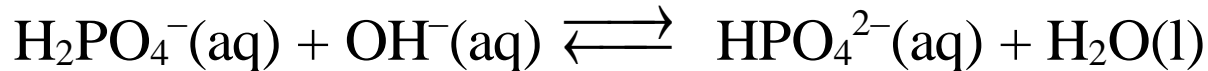
Protolytická reakcia (protolýza) je chemická reakcia, pri ktorej si dva konjugované páry vymieňajú protón.

Amfiprotné látky

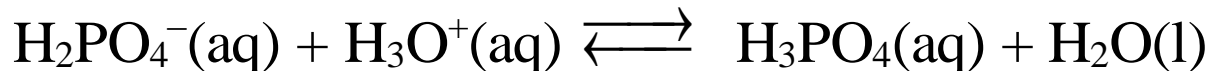
Vo vodnom roztoku $\text{HCl}(\text{aq})$ a $\text{NH}_3(\text{aq})$ sa pri reakciách ionizácie voda správa ako amfiprotná látka.



Príkladmi **amfiprotných** častíc sú aj anióny viacsýtnych kyselín ako HSO_4^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} a i. Napr. kyslé vlastnosti H_2PO_4^- (anión sa správa ako Brønstedova kyselina) vyjadruje reakcia



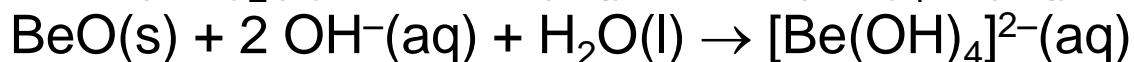
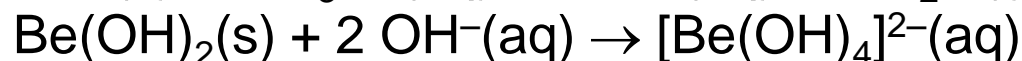
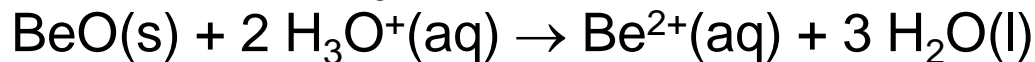
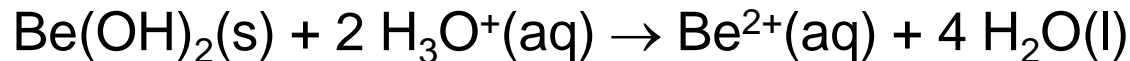
a zásadité vlastnosti H_2PO_4^- (anión sa správa ako Brønstedova zásada) vyjadruje reakcia



Amfiprotné častice sú častice, ktoré majú schopnosť správať sa ako Brønstedove kyseliny aj ako Brønstedove zásady.

Amfoterné látky

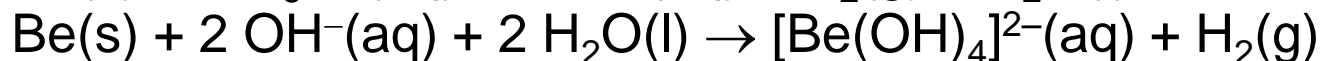
Mnohé hydroxidy, ako aj oxidy kovov (napr. $\text{Be}(\text{OH})_2$, BeO , $\text{Al}(\text{OH})_3$ a Al_2O_3) sú schopné reagovať s H_3O^+ aj OH^- .



Hydroxidy a oxidy kovov, ktoré sú schopné reagovať s Brønstedovými kyselinami aj hydroxidmi (Arrheniovými zásadami) sa považujú za amfotérne.

Poznámka: Pod amfotérne („obojaké“) látky sa v literatúre niekedy zahŕňajú aj látky amfiprotné.

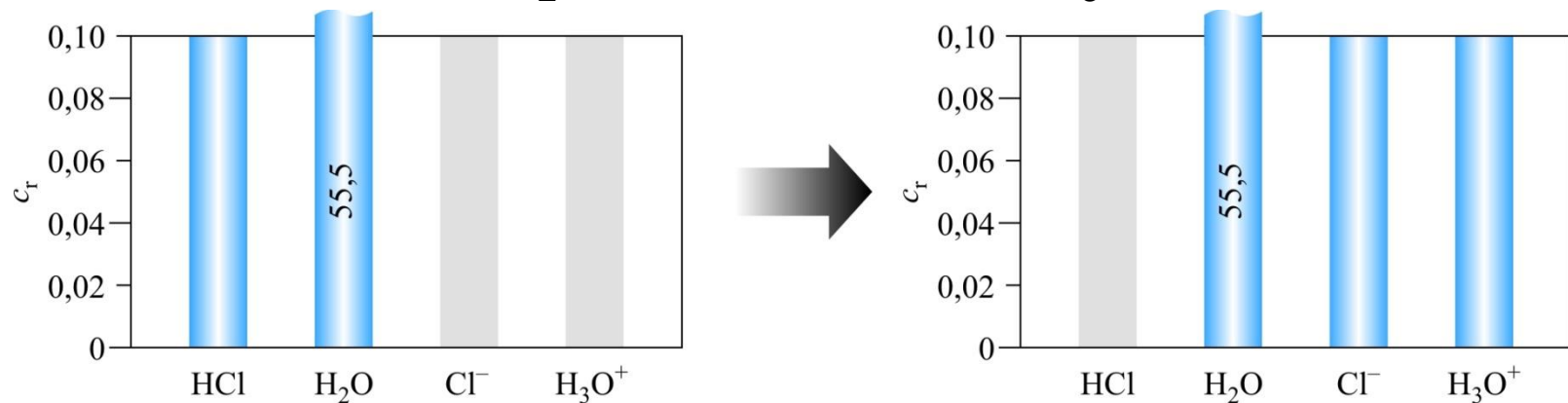
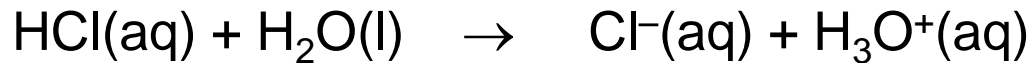
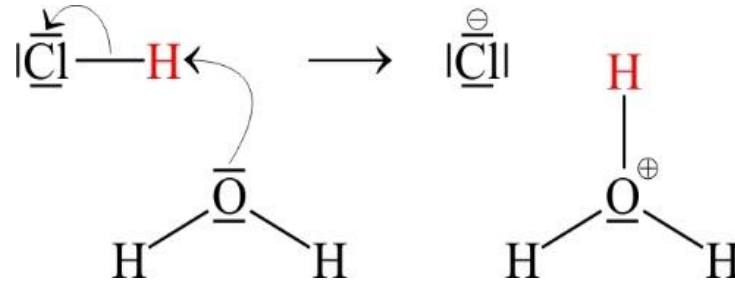
Za amfotérne sa často považujú aj niektoré kovy (napr. Be a Al), ktoré reagujú s kyselinami a hydroxidmi.



Ionizácia Brønstedových kyselín a zásad

Ionizácia kyseliny je protolytická reakcia, pri ktorej molekuly kyseliny reagujú s molekulami rozpúšťadla.

Silné kyseliny - napr. HCl(aq) (K_1) ľahko odovzdáva protón H molekulám H_2O (Z_2). Vznikajúci Cl^- (Z_1) veľmi neochotne prijíma protón H od vznikajúceho H_3O^+ (K_2).



Obr. 12.4 Koncentrácie častíc HCl , Cl^- a H_3O^+ vo vodnom roztoku HCl ($K_k = 1 \cdot 10^7$, $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) na začiatku (vľavo) a v rovnováhe (vpravo).

Spätná reakcia je v tomto prípade zanedbateľná voči priamej reakcii ionizácie. V rovnováhe už nie sú v roztoku neionizované molekuly HCl , ale len H_3O^+ a Cl^- .

Kyselina chlorovodíková je teda takmer úplne ionizovaná. Také kyseliny nazývame silnými.

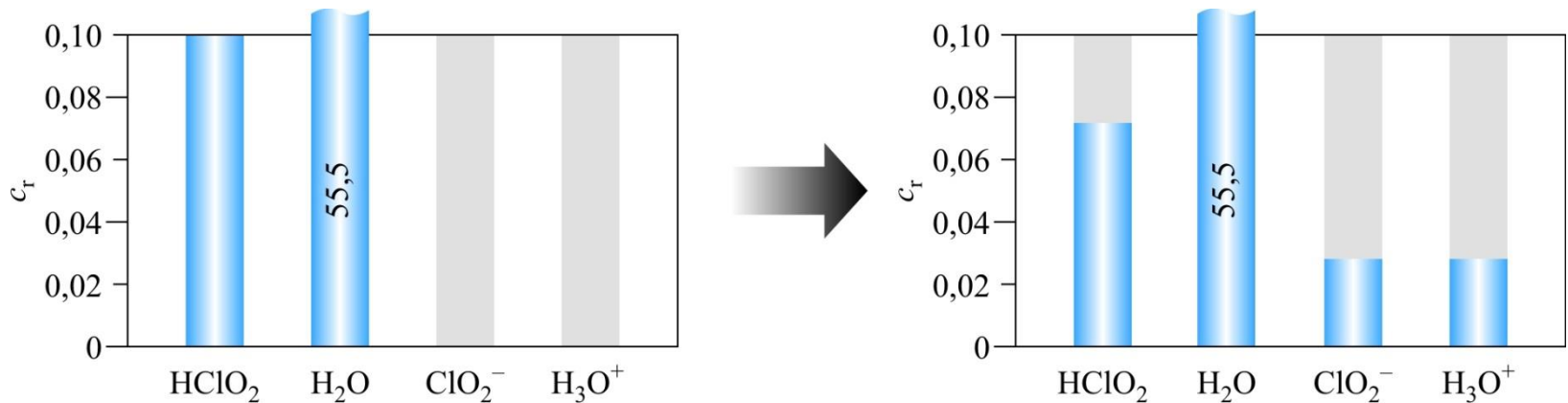
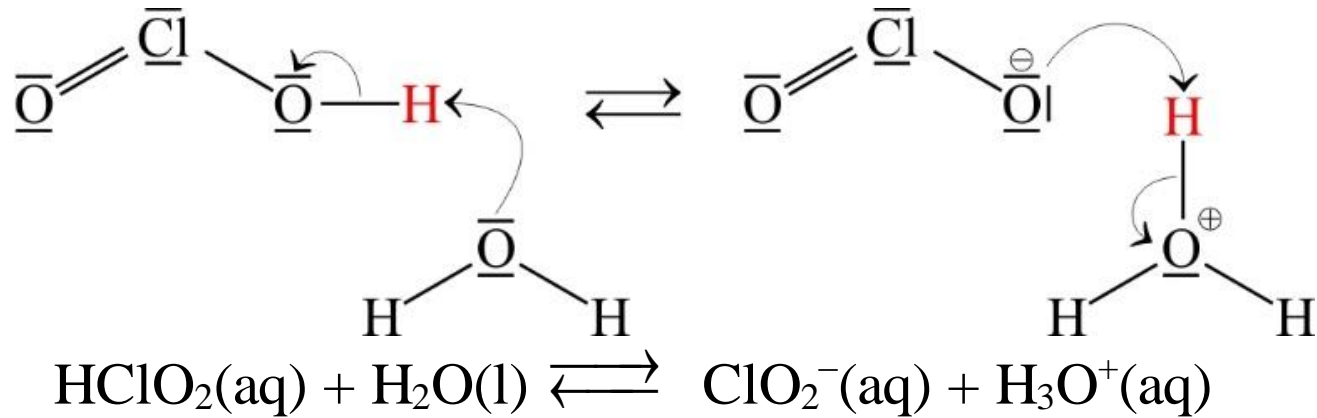
Silná Brønstedova kyselina je taká kyselina, ktorá je vo vode takmer úplne ionizovaná.



Celkový počet silných Brønstedových kyselín nie je veľký. Najbežnejšie sú HCl, HBr, HI, HClO₄, HClO₃, HNO₃, H₂SO₄ a H₃O⁺

Slabé kyseliny

Väčšina kyselín sú slabé kyseliny. Napr. HClO_2 (K_1) odovzdáva protón H vode (Z_2). Vznikajúci ClO_2^- (Z_1) ochotne prijíma protón H od vznikajúceho H_3O^+ (K_2).



Obr. 12.6 Koncentrácie častíc HClO_2 , ClO_2^- a H_3O^+ vo vodnom roztoku HClO_2 ($K_k = 1,1 \cdot 10^{-2}$, $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) na začiatku (vľavo) a v rovnováhe (vpravo).

Spätná reakcia je v tomto prípade nezanedbateľná voči priamej reakcii ionizácie. V rovnováhe sú v roztoku prítomné okrem oxóniových katiónov a chloritanových aniónov aj neionizované molekuly kyseliny chloritej.

Slabé kyseliny

Kyselina chloritá je teda len čiastočne ionizovaná. Také kyseliny nazývame slabými.

Slabá Brønstedova kyselina je taká kyselina, ktorá je vo vode len čiastočne ionizovaná.

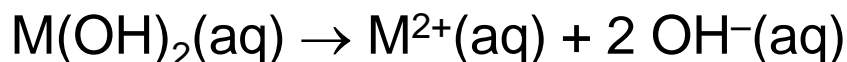
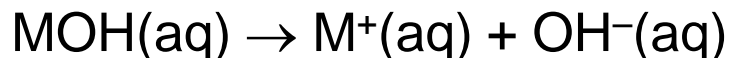


Ionizácia slabých kyselín HA vo vode sa preto často vyjadruje ako obojsmerná (vratná) reakcia, čím sa zvyrazňuje ich menej kyslé správanie.

Väčšina kyselín sú slabé kyseliny, napr. HClO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , HF, HNO_2 , HCOOH , CH_3COOH , HSO_4^- , HSO_3^- , H_2PO_4^- .

Silné zásady

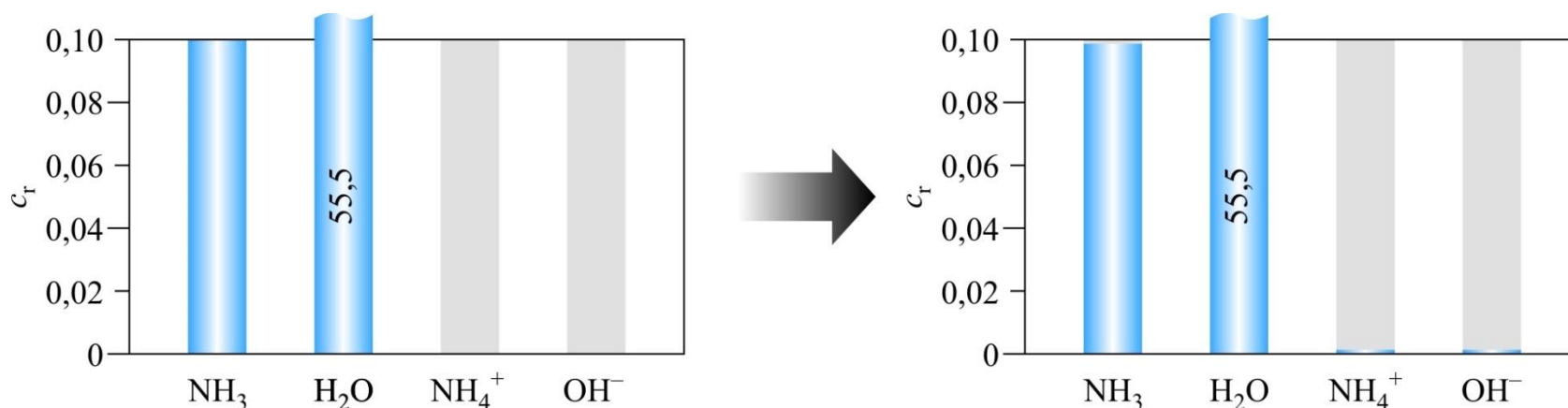
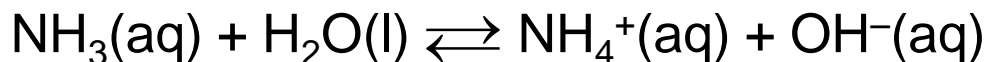
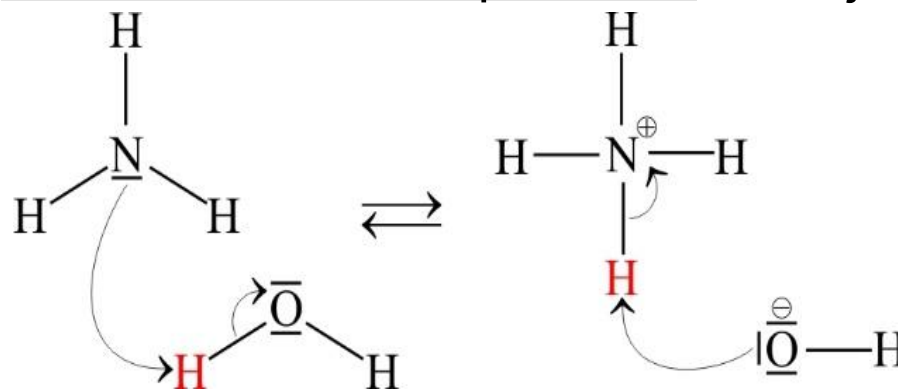
Najbežnejšie **silné zásady** sú iónové hydroxidy – MOH (M = Li, Na, K, Rb a Cs) a M(OH)_2 (M = Ca, Sr a Ba). Keď sa uvedené hydroxidy rozpustia vo vode, sú úplne ionizované na príslušné kationy a hydroxidové anióny.



Silná Brønstedova zásada je taká zásada, ktorá je vo vode takmer úplne ionizovaná.

Slabé zásady

Väčšina zásad sú slabé zásady. Napr. NH_3 (Z_1) odovzdáva protón H vode (K_2). Vznikajúci NH_4^+ (K_1) ochotne odovzdáva protón H vznikajúcemu OH^- (Z_2).



Obr. 12.8 Koncentrácie častíc NH_3 , NH_4^+ a OH^- vo vodnom roztoku NH_3 ($K_z = 1,78 \cdot 10^{-5}$, $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) na začiatku (vľavo) a v rovnováhe (vpravo).

Spätná reakcia je v tomto prípade nezanedbateľná voči priamej reakcii ionizácie. V rovnováhe sú v roztoku prítomné okrem OH^- aj neionizované molekuly NH_3 .

Slabá Brønstedova zásada je taká zásada, ktorá je vo vode len čiastočne ionizovaná.



Ionizácia slabých zásad B vo vode sa preto často vyjadruje ako obojsmerná (vratná) reakcia, čím sa zvýrazňuje ich menej zásadité správanie.

Väčšina zásad sú slabé zásady, napr. amoniak ako aj jeho organické deriváty.

Relatívna sila konjugovaných párov kyselín a zásad – posúdenie posunu rovnováhy protolytických reakcií

Na základe veľkého množstva exp. výsledkov bola porovnaná relatívna sila najbežnejších BK a BZ. **Tab. 12.3** sumarizuje tieto pozorovania.

Čím silnejšia je Brønstedova kyselina, tým slabšia je jej konjugovaná Brønstedova zásada a naopak.

nárast kyslosti

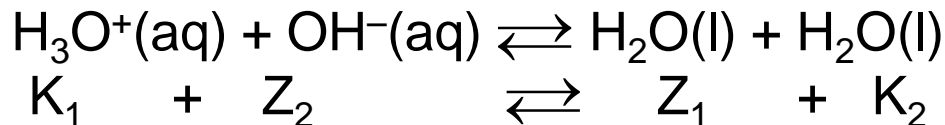
Silné kyseliny	Konjugované veľmi slabé zásady
kyselina chloristá, HClO_4	chloristanový anión, ClO_4^-
kyselina jodovodíková, HI	jodidový anión, I^-
kyselina bromovodíková, HBr	bromidový anión, Br^-
kyselina chlorovodíková, HCl	chloridový anión, Cl^-
kyselina sírová, H_2SO_4	hydrogensíranový anión, HSO_4^-
kyselina dusičná, HNO_3	dusičnanový anión, NO_3^-
	Konjugované slabé zásady
oxóniový kation, H_3O^+	voda, H_2O
Slabé kyseliny	
kyselina chloritá, HClO_2	chloritanový anión, ClO_2^-
hydrogensíranový anión, HSO_4^-	síranový anión, SO_4^{2-}
kyselina siričitá, H_2SO_3	hydrogensiričitanový anión, HSO_3^-
kyselina trihydrogenfosforečná, H_3PO_4	dihydrogenfosforečnanový anión, H_2PO_4^-
kyselina fluorovodíková, HF	fluoridový anión, F^-
kyselina dusitá, HNO_2	dusitanový anión, NO_2^-
kyselina mravčia, HCOOH	mravčanový anión, HCOO^-
kyselina octová, CH_3COOH	octanový anión, CH_3COO^-
kyselina uhličitá, H_2CO_3	hydrogenuhlíčitanový anión, HCO_3^-
kyselina sulfánová, H_2S	hydrogensulfidový anión, HS^-
hydrogensiričitanový anión, HSO_3^-	siričitanový anión, SO_3^{2-}
dihydrogenfosforečnanový anión, H_2PO_4^-	hydrogenfosforečnanový anión, HPO_4^{2-}
kyselina chlórna, HClO	chlórnanový anión, ClO^-
amónny kation, NH_4^+	amoniak, NH_3
hydrogenuhlíčitanový anión, HCO_3^-	uhlíčitanový anión, CO_3^{2-}
hydrogenfosforečnanový anión, HPO_4^{2-}	fosforečnanový(3-) anión, PO_4^{3-}
	Konjugované silné zásady
voda, H_2O	hydroxidový anión, OH^-
Veľmi slabé kyseliny	
hydrogensulfidový anión, HS^-	sulfidový anión, S^{2-}
metanol, CH_3OH	metanolátový anión, CH_3O^-
amoniak, NH_3	amidový anión, NH_2^-
hydroxidový anión, OH^-	oxidový anión, O^{2-}

nárast zásaditosti

Relatívna sila konjugovaných párov kyselín a zásad – posúdenie posunu rovnováhy protolytických reakcií

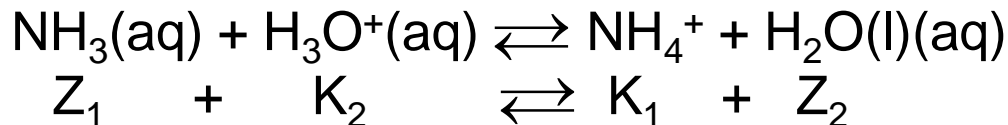
V protolytickej reakcii je uprednostnený smer reakcie od silnejšej kyseliny (zásady) k slabšej zásade (kyseline).

1. Posúďte posun rovnováhy reakcie



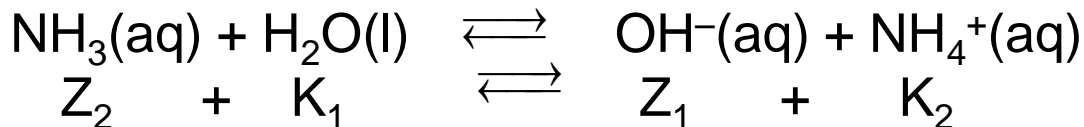
Katión $\text{H}_3\text{O}^+(\text{K}_1)$ je silnejšia kyselina ako H_2O (K_2), zároveň anión OH^- (Z_2) je silnejšia zásada ako H_2O (Z_1), preto rovnováha reakcie je posunutá doprava.

2. Posúďte posun rovnováhy reakcie

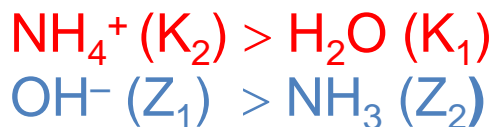
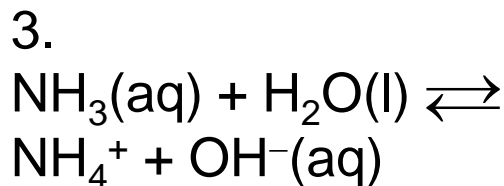
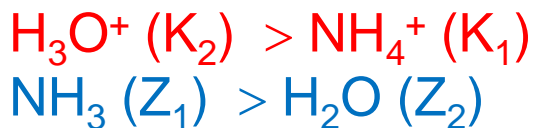
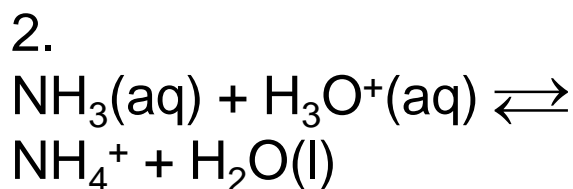
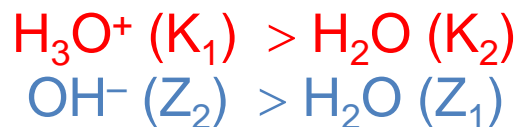
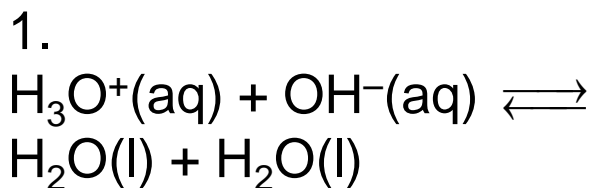


Katión $\text{H}_3\text{O}^+(\text{K}_2)$ je silnejšia kyselina ako NH_4^+ (K_1), zároveň anión NH_3 (Z_1) je silnejšia zásada ako H_2O (Z_2), preto rovnováha reakcie je posunutá doprava.

3. Posúďte posun rovnováhy reakcie



Katión NH_4^+ (K_2) je silnejšia kyselina ako H_2O (K_1), zároveň anión OH^- (Z_1) je silnejšia zásada ako NH_3 (Z_2), preto rovnováha reakcie je posunutá doľava.



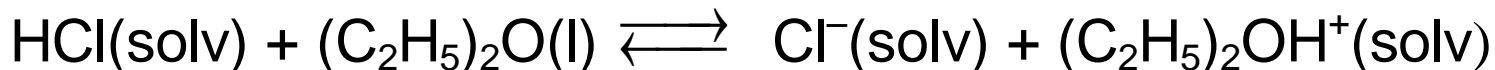
nárast kyslosti	Silné kyseliny	Konjugované veľmi slabé zásady
	kyselina chloristá, HClO ₄	chloristanový anión, ClO ₄ ⁻
	kyselina jodovodíková, HI	jodidový anión, I ⁻
	kyselina bromovodíková, HBr	bromidový anión, Br ⁻
	kyselina chlorovodíková, HCl	chloridový anión, Cl ⁻
	kyselina sírová, H ₂ SO ₄	hydrogensíranový anión, HSO ₄ ⁻
	kyselina dusičná, HNO ₃	dusičnanový anión, NO ₃ ⁻
		Konjugované slabé zásady
	oxóniový kation, H₃O⁺	voda, H₂O
	Slabé kyseliny	
	kyselina chloritá, HClO ₂	chloritanový anión, ClO ₂ ⁻
	hydrogensíranový anión, HSO ₄ ⁻	síranový anión, SO ₄ ²⁻
	kyselina siričitá, H ₂ SO ₃	hydrogensiričitanový anión, HSO ₃ ⁻
	kyselina trihydrogenfosforečná, H ₃ PO ₄	dihydrogenfosforečnanový anión, H ₂ PO ₄ ⁻
	kyselina fluorovodíková, HF	fluoridový anión, F ⁻
	kyselina dusitá, HNO ₂	dusitanový anión, NO ₂ ⁻
	kyselina mravčia, HCOOH	mravčanový anión, HCOO ⁻
	kyselina octová, CH ₃ COOH	octanový anión, CH ₃ COO ⁻
	kyselina uhličitá, H ₂ CO ₃	hydrogenuhlíčitanový anión, HCO ₃ ⁻
	hydrogensiričitanový anión, HSO ₃ ⁻	siričitanový anión, SO ₃ ²⁻
dihydrogenfosforečnanový anión, H ₂ PO ₄ ⁻	hydrogenfosforečnanový anión, HPO ₄ ²⁻	
kyselina chlórna, HClO	chlórnanový anión, ClO ⁻	
	amónny kation, NH₄⁺	amoniak, NH₃
hydrogenuhlíčitanový anión, HCO ₃ ⁻	uhlíčitanový anión, CO ₃ ²⁻	
hydrogenfosforečnanový anión, HPO ₄ ²⁻	fosforečnanový(3-) anión, PO ₄ ³⁻	
	Konjugované silné zásady	
voda, H₂O	hydroxidový anión, OH⁻	
Veľmi slabé kyseliny		
hydrogensulfidový anión, HS ⁻	sulfidový anión, S ²⁻	
metanol, CH ₃ OH	metanolátový anión, CH ₃ O ⁻	
amoniak, NH ₃	amidový anión, NH ₂ ⁻	
hydroxidový anión, OH ⁻	oxidový anión, O ²⁻	

nárast zásaditosti

Nivelizujúci účinok vody

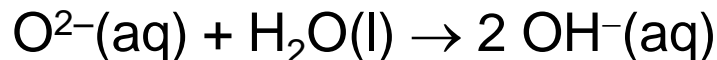
HCl aj HClO₄ sú silné BK vo vode takmer úplne ionizované. Ionizácia oboch kyselín vedie k vzniku oxóniových katiónov H₃O⁺. Vo vode sa teda obe kyseliny javia ako rovnako silné. Voda ochotne prijíma protóny od oboch kyselín. Voda, ako rozpúšťadlo, má teda **nivelizujúci účinok** na uvedené silné kyseliny.

Na určenie, ktorá z kyselín (HClO₄ alebo HCl) je silnejšia použijeme rozpúšťadlo, ktoré neochotnejšie prijíma protóny ako voda, napr. dietyléter (C₂H₅)₂O.



HClO₄ je silnejšia kyselina ako HCl (tab. 12.3)

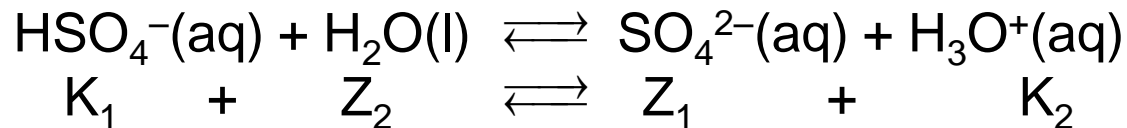
Najsilnejšou zásadou, ktorá môže jestvovať vo vode je konjugovaná zásada k H₂O – anión OH⁻. Akákoľvek silnejšia zásada ako anión OH⁻ (anióny S²⁻, CH₃O⁻, NH₂⁻ a O²⁻) vo vode reaguje za vzniku OH⁻, napr. oxidový anión O²⁻:



Nivelizujúci účinok vody vyjadruje experimentálne pozorovanie, že všetky silné kyseliny alebo silné zásady sú vo vode rovnako silné. Tento účinok je spôsobený úplnou ionizáciou silných kyselín alebo silných zásad na oxóniové katióny alebo hydroxidové anióny.

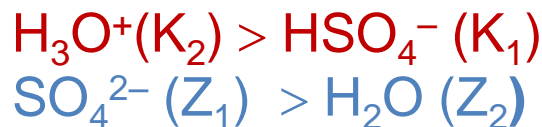
Príklad 12.6 Brønstedove kyseliny a zásady

a) Určite konjugované páry v reakcii:

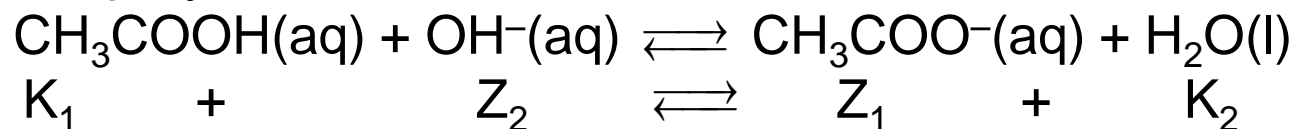


Na základe kyslosti a zásaditosti uvedených častíc určite posun rovnováhy.

Odpoveď: V reakcii HSO_4^- odovzdáva H^+ vode, preto je HSO_4^- kyselinou a SO_4^{2-} je jeho konjugovanou zásadou. Naopak, H_2O je zásadou a H_3O^+ je jej konjug. kyselinou. $\text{H}_3\text{O}^+(K_2)$ je silnejšia kyselina ako $\text{HSO}_4^-(K_1)$, zároveň $\text{SO}_4^{2-}(Z_1)$ je silnejšia zásada ako $\text{H}_2\text{O}(Z_2)$, preto rovnováha reakcie je posunutá doľava.

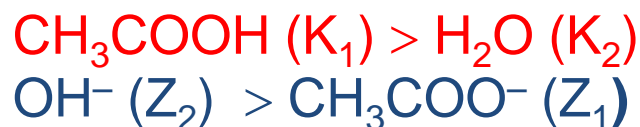


c) Určite konjugované páry v reakcii:



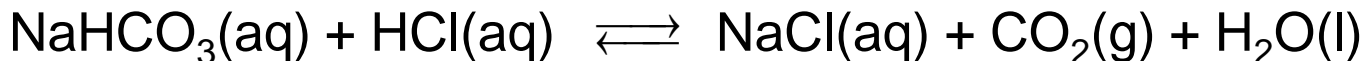
Na základe kyslosti a zásaditosti uvedených častíc určite posun rovnováhy.

Odpoveď: V reakcii OH^- prijíma protón od CH_3COOH , preto je K a CH_3COO^- je jej konj. zásadou. Naopak, OH^- je zásadou a voda je jeho konj. kyselinou. $\text{CH}_3\text{COOH}(K_1)$ je silnejšia kyselina ako $\text{H}_2\text{O}(K_2)$, zároveň $\text{OH}^-(Z_2)$ je silnejšia zásada ako $\text{CH}_3\text{COO}^-(Z_1)$, preto rovnováha reakcie je posunutá doprava.

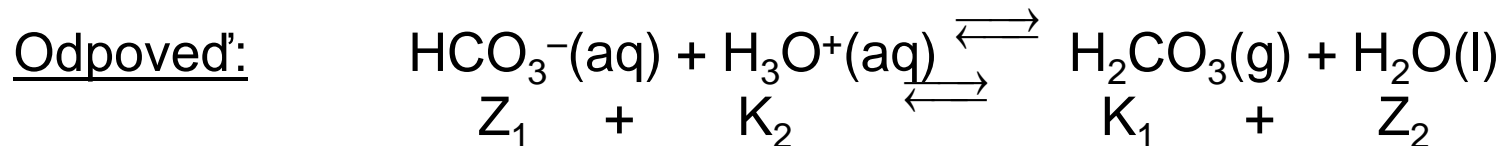


Príklad 12.7 Časticový zápis protolytických reakcií

b) Napíšte stavový časticový zápis reakcie a určite konjugované páry v reakcii:

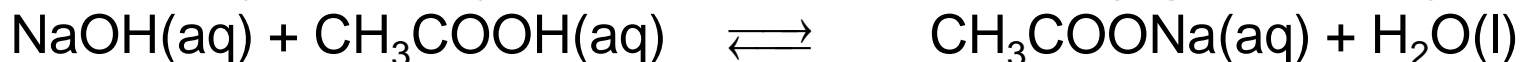


Na základe kyslosti a zásaditosti uvedených častíc určite posun rovnováhy.



V reakcii reaguje HCO_3^- ako Z_1 , ktorej konj. slabou kyselinou K_1 je H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Kation H_3O^+ reaguje ako silná kyselina K_2 , ktorej konj. slabou zásadou Z_2 je voda. H_3O^+ je silnejšia kyselina ako H_2CO_3 , preto rovnováha reakcie je posunutá doprava. Zároveň anión HCO_3^- je silnejšia zásada ako H_2O , preto rovnováha reakcie je posunutá v smere od HCO_3^- k H_2O , tj. doprava.

c) Napíšte stavový časticový zápis reakcie a určite konjugované páry v reakcii:



Na základe kyslosti a zásaditosti uvedených častíc určite posun rovnováhy.



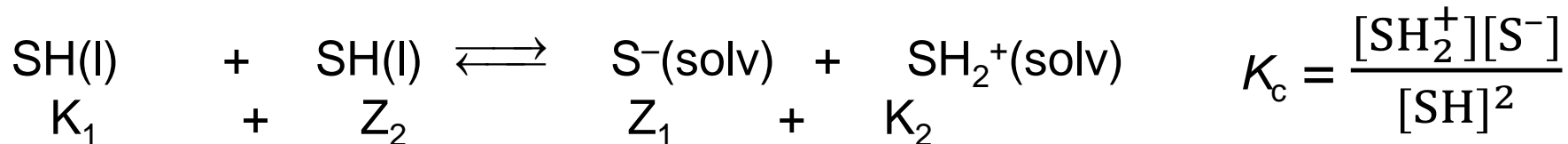
CH_3COOH reaguje ako slabá kyselina K_2 , ktorej konjugovanou slabou zásadou Z_2 je CH_3COO^- . V reakcii reaguje OH^- ako silná zásada Z_1 , ktorej konjugovanou slabou kyselinou K_1 je voda. CH_3COOH je silnejšia kyselina ako H_2O , preto rovnováha reakcie je posunutá doprava. Zároveň OH^- je silnejšia zásada ako CH_3COO^- , preto rovnováha reakcie je posunutá doprava.

Autoprotolýza protických rozpúšťadiel (kap. 12.2.2)

Protolýza je výmena 1 protónu medzi dvomi časticami. Tento dej prebieha medzi kyselinou a zásadou. Ak dochádza k výmene protónu medzi rovnakými molekulami, hovoríme o **autoprotolýze (vlastnej ionizácii) rozpúšťadla**:

Autoprotolýza (vlastná ionizácia) je reakcia, pri ktorej si dve molekuly tej istej čistej kvapalnej látky vo funkcii Brønstedovej kyseliny a zásady navzájom vymieňajú protón.

Napr. pri autoprotolýze rozpúšťadla SH vzniká $\text{SH}_2^+(\text{solv})$ a $\text{S}^-(\text{solv})$, ktorých tvorba súvisí s amfiprotným charakterom rozpúšťadla SH



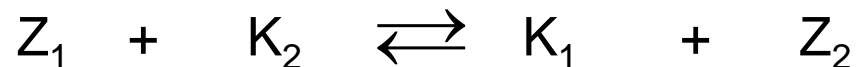
Vzhľadom na malý rozsah ionizácie SH možno koncentráciu rozpúšťadla SH považovať za konštantnú. Môžeme zaviesť novú konštantu, tzv. **iónový súčin** čiže **autoprotolytickú konštantu $K_{\text{ap}}(\text{SH})$ rozpúšťadla**:

$$K_{\text{ap}}(\text{SH}) = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$$

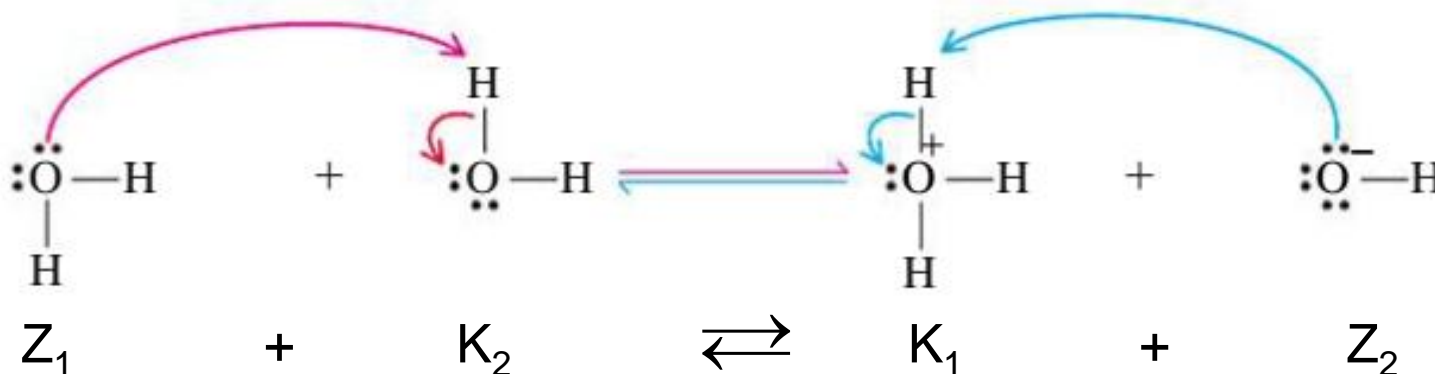
K_{ap} pri 18 až 25 °C: $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) - K_{\text{ap}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) - K_{\text{ap}} = 1 \cdot 10^{-14}$,
 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) - K_{\text{ap}} = 2,5 \cdot 10^{-17}$, $\text{NH}_3(\text{l}) - K_{\text{ap}} = 1 \cdot 10^{-27}$ (-60 °C).

Autoprotolýza vody

Dôležitým prípadom autoprotolýzy je autoprotolýza vody, ktorá je na rozdiel od spätnej reakcie neutralizácie značne endotermickou reakciou:



V priamej reakcii jedna molekula vody vystupuje ako akceptor protónu (zásada Z_1) od druhej molekuly vody (kyselina K_2).



Priama reakcia prebieha len v zanedbateľnej miere, rovnováha je posunutá výrazne doľava. Kyselina H_3O^+ (K_1) a zásada OH^- (Z_2) sú oveľa silnejšie ako ich konjugovaní partneri – molekuly vody Z_1 a K_2 .

Íonový súčin vody: $K_{\text{ap}}(\text{H}_2\text{O}) \equiv K_{\text{v}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$

V chemicky čistej vode je $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. Ak sa koncentrácia $[\text{H}_3\text{O}^+]$ zväčší pridaním kyseliny, koncentrácia $[\text{OH}^-]$ sa zníži, lebo hodnota K_{v} je konštantná. Vzhľadom na veľmi nízku hodnotu K_{v} je voda malo ionizovaná látka.

Vodíkový exponent pH (S. Sørensen, 1909) je vo vodných roztokoch definovaný ako záporný dekadický logaritmus rovnovážnej koncentrácie oxóniových katiónov:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{alebo} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Zmysel zavedenia pH spočíva v tom, že pri malých koncentráciách H_3O^+ možno namiesto malých čísel z intervalu 10^0 až 10^{-14} používať vhodnejšie kladné čísla 0 až 14. Pre roztok silnej kyseliny s koncentráciou $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1$ je $\text{pH} = -\log 1 = 0$. Ak je napr. koncentrácia $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12}$, potom je $\text{pH} = 12$.

Analogicky boli zavedené aj ďalšie veličiny:

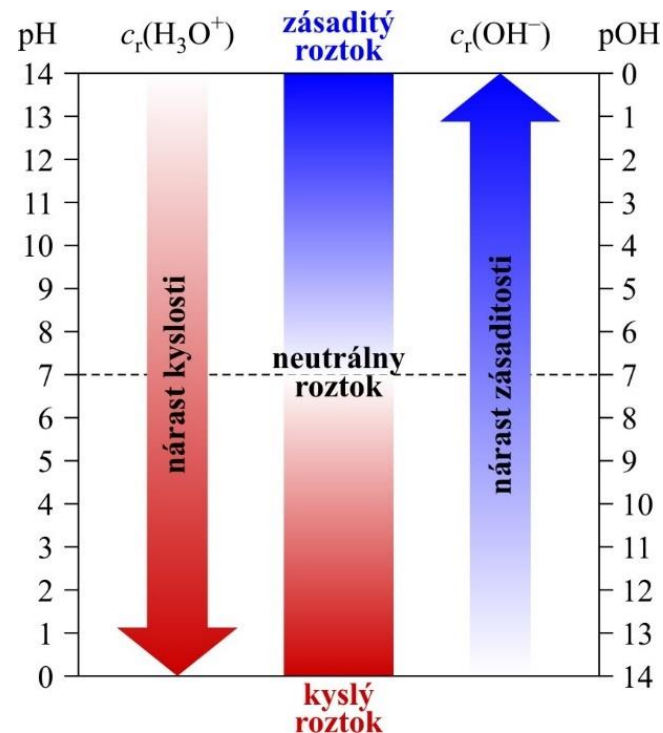
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad \text{alebo} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

$$\text{p}K_v = -\log K_v \quad \text{alebo} \quad K_v = 10^{-\text{p}K_v}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_v$$

Stupnica pH pre vodné roztoky pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ má rozsah 0 až 14. V neutrálnych roztokoch pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ je $\text{pH} = 7$, v kyslých roztokoch je $\text{pH} < 7$ a v zásaditých $\text{pH} > 7$ (**obr. 12.9**).

lónový súčin vody sa s rastúcou teplotou podstatne zvyšuje.



Obr. 12.9 Vzťah medzi $c_r(\text{H}_3\text{O}^+)$ a pH, resp. $c_r(\text{OH}^-)$ a pOH vo vodnom roztoku pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Príklad 12.16 pH roztokov

Priradíte hodnoty pH (v ľavom stĺpci) charakteristike acidobázických vlastností vodného roztoku (v pravom stĺpci) – silno kyslý, slabo zásaditý, slabo kyslý, silno zásaditý a neutrálny:

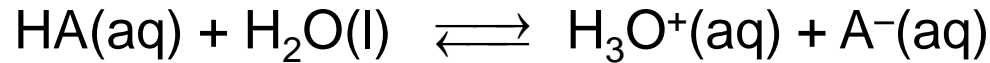
pH	charakteristika roztoku
13,77	
10,03	
7,00	
4,37	
0,22	

Odpoveď:

pH	charakteristika roztoku
13,77	silno zásaditý
10,03	slabo zásaditý
7,00	neutrálny
4,37	slabo kyslý
0,22	silno kyslý

Ionizačné konštanty kyselín a zásad

Pre reakciu ionizácie kyseliny



$$K_{\text{k}}(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{alebo} \quad \text{p}K_{\text{k}}(\text{HA}) = -\log K_{\text{k}}(\text{HA})$$

Ionizačná konštanta $K_{\text{k}}(\text{HA})$ je meradlom sily kyseliny v danom rozpúšťadle. Čím je kyselina silnejšia, tým je hodnota $K_{\text{k}}(\text{HA})$ väčšia a hodnota $\text{p}K_{\text{k}}(\text{HA})$ menšia (zápornejšia). Hodnoty $K_{\text{k}}(\text{HA})$ a veličín $\text{p}K_{\text{k}}(\text{HA})$ niektorých kyselín vo vode, spolu s príslušnými reakciami ionizácie sú uvedené v **tab. 12.6**.

Silné kyseliny



$$[\text{HA}] = 0 \text{ a } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = c_r(\text{HA}).$$

$$c_r(\text{HA}) = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Silné kyseliny – hodnoty $K_k \geq 1$ (hodnoty $\text{p}K_k$ sú rovné nule alebo sú záporné).

Tieto kyseliny sú vo vodnom roztoku takmer úplne ionizované.

Tab. 12.6 Reakcie ionizácie, ionizačné konštanty K_k a $\text{p}K_k$ vo vode pri 25 °C pre silné kyseliny

Silné	Reakcia ionizácie	K_k	$\text{p}K_k$
HI	$\text{HI(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$	10^{11}	-11
HClO ₄	$\text{HClO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_4^-(\text{aq})$	10^{10}	-10
HBr	$\text{HBr(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	10^9	-9
HCl	$\text{HCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	10^7	-7
HClO ₃	$\text{HClO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq})$	10^3	-3
H ₂ SO ₄	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$	10^2	-2
HNO ₃	$\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	10^2	-2
H ₃ O ⁺	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)} + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	1,0	0,0

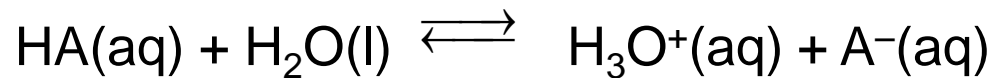
Slabé kyseliny – majú hodnoty $K_k < 1$ a hodnoty pK_k sú kladné.

Tab. 12.6 Reakcie ionizácie, K_k a pK_k vo vode pri 25 °C pre slabé kyseliny

Slabé	Reakcia ionizácie	K_k	pK_k
HIO ₃	$\text{HIO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{IO}_3^-(\text{aq})$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
H ₂ SO ₃	$\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq})$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,81
HSO ₄ ⁻	$\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
HCIO ₂	$\text{HCIO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CLO}_2^-(\text{aq})$	10^{-2}	2,0
H ₃ PO ₄	$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
HF	$\text{HF}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,45
HCOOH	$\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HCOO}^-(\text{aq})$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
CH ₃ COOH	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
H ₂ CO ₃	$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	6,36
H ₂ S	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq})$	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04
H ₂ PO ₄ ⁻	$\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
HBrO	$\text{HBrO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{BrO}^-(\text{aq})$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	8,7
NH ₄ ⁺	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
HCN	$\text{HCN}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
HCO ₃ ⁻	$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
HAsO ₄ ²⁻	$\text{HAsO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{AsO}_4^{3-}(\text{aq})$	$3,0 \cdot 10^{-12}$	11,53
HIO	$\text{HIO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{IO}^-(\text{aq})$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3
HPO ₄ ²⁻	$\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	12,67
HS ⁻	$\text{HS}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$	$1,1 \cdot 10^{-19}$	19

V **tab. 12.6** je uvedené rozdelenie kyselín na silné a slabé. Niekedy sa používa ešte detailnejšie rozdelenie podľa hodnôt pK_k na veľmi slabé, slabé, stredne silné, silné a veľmi silné.

Slabé kyseliny – sú vo vodnom roztoku len čiastočne ionizované. Počet slabých kyselín je podstatne väčší v porovnaní so silnými kyselinami. Okrem silných kyselín uvedených v **tab. 12.6** je väčšina ostatných kyselín (aj keď nie sú uvedené v tabuľke) slabými kyselinami.



Bilancia náboja $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$ a podľa bilancie zložky A platí: $c_r(\text{HA}) = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$

$$K_k(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_r(\text{HA}) - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

kde $c_r(\text{HA})$ vyjadruje analytickú (počiatočnú) koncentráciu kyseliny HA, tj. celkovú koncentráciu zložky A vo všetkých jej chemických formách, v ktorých sa v roztoku vyskytuje.

Stupeň ionizácie α

Silu kyseliny okrem hodnoty $K_k(\text{HA})$ môžeme charakterizovať aj pomocou **stupňa ionizácie α** , ktorý vyjadruje mieru ionizácie kyseliny v roztoku a nadobúda hodnoty v intervale 0 až 1 (resp. 0 až 100 %). Definovaný je ako podiel koncentrácie ionizovanej formy kyseliny $c(\text{HA})_{\text{ion}}$ a celkovej koncentrácie kyseliny $c_r(\text{HA})$:

$$\alpha(\text{HA}) = \frac{c(\text{HA})_{\text{ion}}}{c_r(\text{HA})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_r(\text{HA})}$$

Pomocou stupňa ionizácie možno vyjadriť ionizačnú konštantu slabej jednosýtnej kyseliny **Ostwaldovým vzťahom**:

$$K_k(\text{HA}) = \frac{[\alpha(\text{HA})]^2 c_r(\text{HA})}{1 - \alpha(\text{HA})}$$

Z Ostwaldovho vzťahu vyplýva, že pri znižovaní $c_r(\text{HA})$ sa stupeň ionizácie zvyšuje, tj. $\alpha(\text{HA}) \rightarrow 1$. Pri veľmi nízkych koncentráciách aj slabá jednosýtna kyselina prakticky úplne ionizuje.

Silné kyseliny sú v roztoku takmer úplne ionizované ($\alpha(\text{HA}) \rightarrow 1$) a ich stupeň ionizácie prakticky nezávisí od celkovej koncentrácie kyseliny.

Výpočet rovnovážnej koncentrácie H_3O^+ podľa kvadratickej rovnice

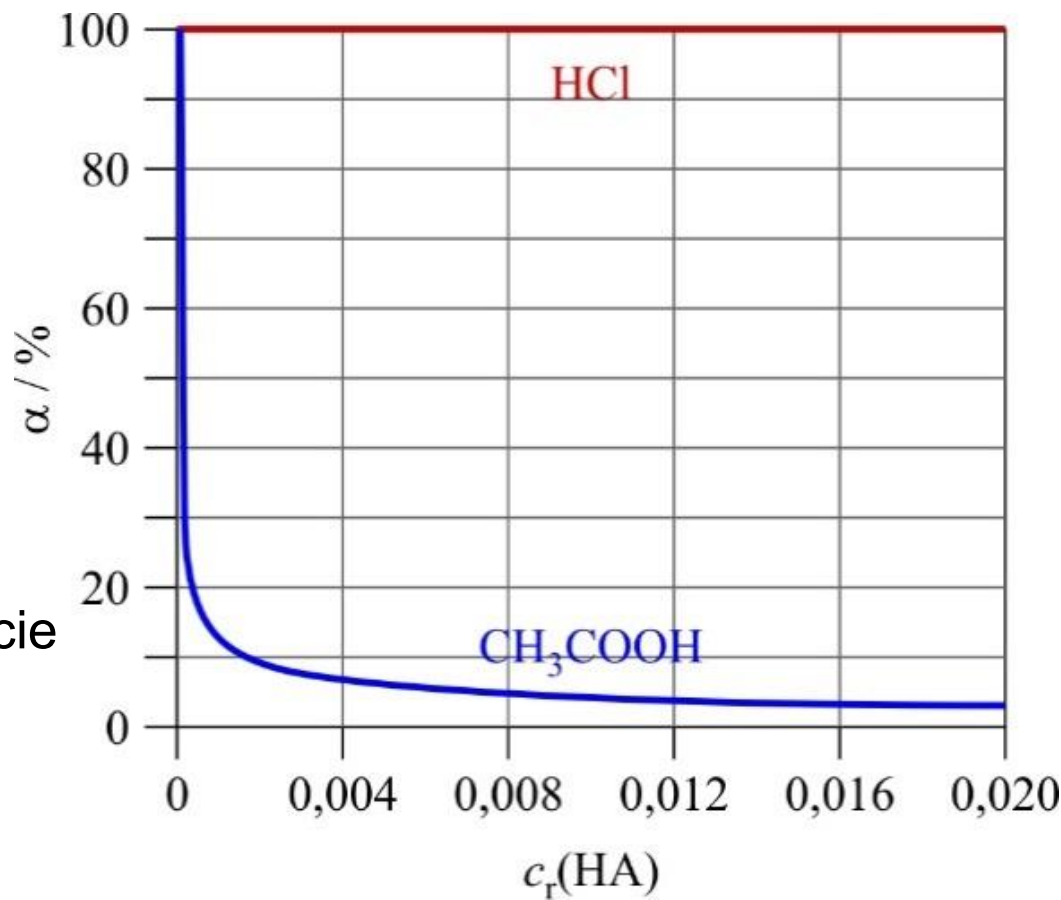
Na základe vzťahu pre $K_{\text{k}}(\text{HA})$ a uvedených bilančných rovníc môžeme odvodiť rovnicu pre výpočet $[\text{H}_3\text{O}^+]$ vo vodnom roztoku slabej kyseliny HA:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{\text{k}}(\text{HA}) + \sqrt{\{K_{\text{k}}(\text{HA})\}^2 + 4K_{\text{k}}(\text{HA})c_{\text{r}}(\text{HA})}}{2}$$

$$K_{\text{k}} \approx c_{\text{r}}(\text{HA}) \text{ a } \alpha(\text{HA}) \approx 1$$

Výpočet rovnovážnej koncentrácie H_3O^+ podľa kvadratickej rovnice je zriedkavý a potrebný len v prípade veľmi zriedených roztokov, pre ktoré hodnota K_{k} je porovnateľná s hodnotou $c_{\text{r}}(\text{HA})$ a stupeň ionizácie $\alpha(\text{HA})$ nadobúda veľké hodnoty $\alpha(\text{HA}) \approx 1$ (**obr. 12.10**).

Obr. 12.10 Závislosť stupňa ionizácie $\alpha(\text{HCl})$ a $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})$ od ich koncentrácie.

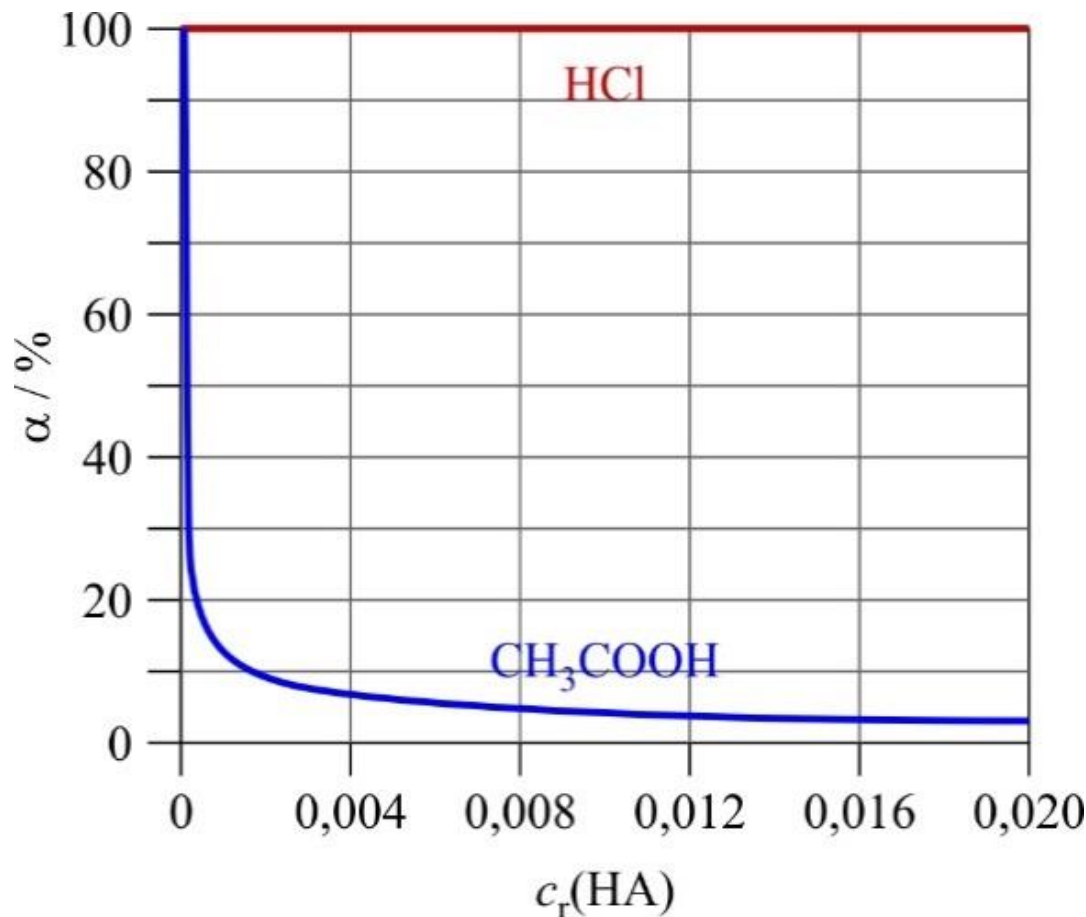


Výpočet rovnovážnej koncentrácie H_3O^+ podľa zjednodušenej rovnice

Naopak, pre koncentrovanejšie roztoky slabých kyselín, ktoré len málo podliehajú ionizácii, tj. $K_k(\text{HA}) \ll c(\text{HA})$ a $\alpha(\text{HA}) \approx 0$, platí: $c(\text{HA}) \approx [\text{HA}]$. Úpravou vzťahu pre $K_k(\text{HA})$ dostaneme zjednodušený často používaný vzťah na výpočet koncentrácie oxóniových kationov H_3O^+ v roztokoch slabých jednosýtnych kyselín:

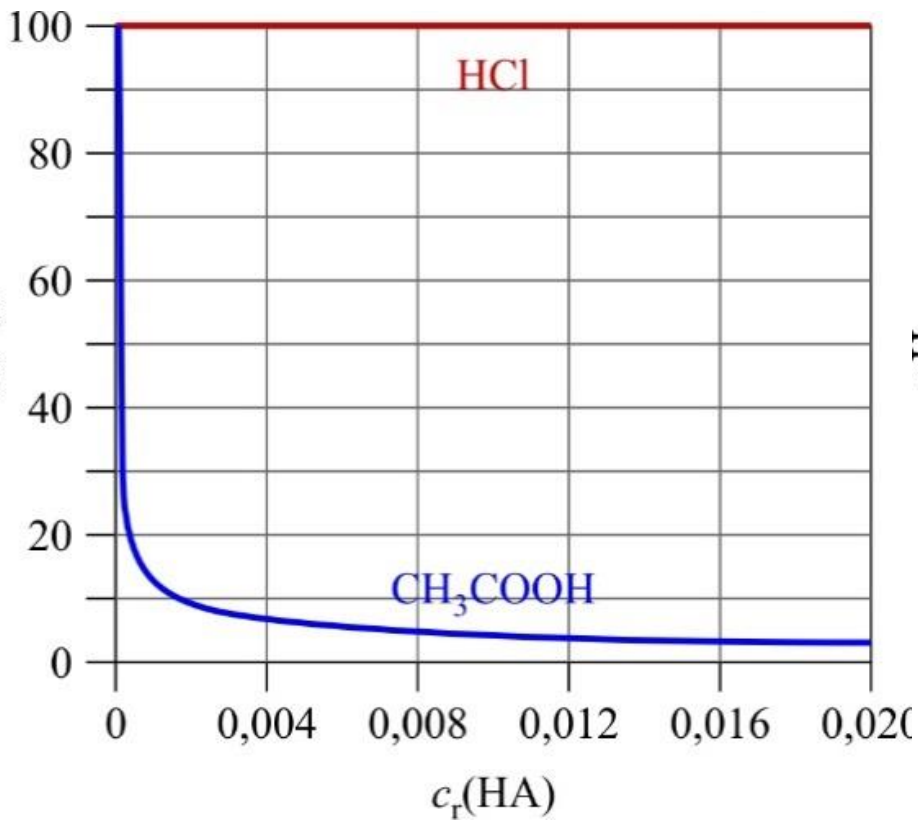
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_k(\text{HA})c_r(\text{HA})}$$

$$K_k(\text{HA}) \ll c_r(\text{HA}) \text{ a } \alpha(\text{HA}) \approx 0$$

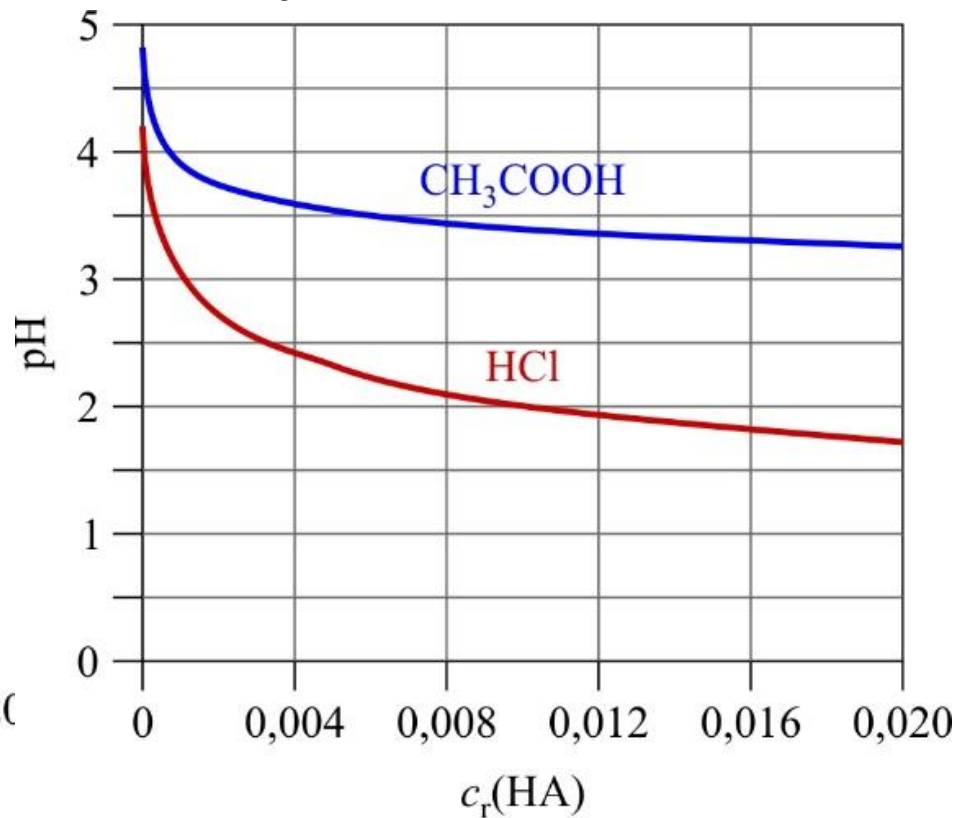


Obr. 12.10 Závislosť stupňa ionizácie $\alpha(\text{HCl})$ a $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})$ od ich koncentrácie.

Obr. 12.10 a) Závislosť $\alpha(\text{HCl})$ a $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})$ od ich koncentrácie



Obr. 12.10b Závislosť pH(HCl) a pH(CH₃COOH) od ich koncentrácie

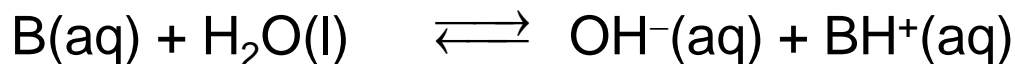


Pre čiastočne ionizovanu CH_3COOH (**obr. 12.10a**) α rastie s jej klesajúcou konc. z hodnoty 3,38 % ($c = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$) až na 20 % ($c = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$).

pH veľmi zriedených roztokov slabej CH_3COOH ako aj silnej HCl (**obr. 12.10b**) ($c = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$) je rovnaké 6,79. Pri výpočte pH značne zried. roztokov ($c(\text{HA}) \approx 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$) je potrebné zobrať do úvahy aj autoprotolýzu vody ($K_w \approx 10^{-14}$), pretože voda je už nezanedbateľným zdrojom katiónov H_3O^+ .

Slabé zásady

Pre rovnovážnu konštantu ionizácie **slabej zásady** B vo vodnom roztoku



platia nasledujúce vzťahy: $K_z(\text{B}) = \frac{[\text{BH}^{\text{+}}][\text{OH}^{\text{-}}]}{[\text{B}]}$ alebo $\text{p}K_z(\text{B}) = -\log K_z(\text{B})$

$K_z(\text{B})$ je **ionizačná konštanta zásady B (relatívna konštanta zásaditosti)**. Táto konštanta je meradlom sily zásady v danom rozpúšťadle. Hodnoty konštant $K_z(\text{B})$ a veličín $\text{p}K_z(\text{B})$ spolu so zodpovedajúcimi reakciami ionizácie pre niektoré zásady vo vode sú uvedené v **tab. 12.7**.

Pre ionizácie slabej zásady B podľa bilancie nábojov platí $[\text{BH}^{\text{+}}] = [\text{OH}^{\text{-}}]$ a podľa bilancie množstva zložky B platí: $c_r(\text{B}) = [\text{B}] + [\text{BH}^{\text{+}}]$

kde $c_r(\text{B})$ vyjadruje celkovú analytickú koncentráciu zásady B alebo celkovú koncentráciu zložky B vo všetkých jej chemických formách, v ktorých sa v roztoku vyskytuje. Na základe vzťahu pre $K_z(\text{B})$ a bilančných rovníc môžeme odvodiť kvadratickú rovnicu pre výpočet koncentrácie $[\text{OH}^{\text{-}}]$:

$$K_z(\text{B}) = \frac{[\text{BH}^{\text{+}}][\text{OH}^{\text{-}}]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^{\text{-}}]^2}{c_r(\text{B}) - [\text{OH}^{\text{-}}]}$$

$$[\text{OH}^{\text{-}}] = \frac{-K_z(\text{B}) + \sqrt{\{K_z(\text{B})\}^2 + 4 K_z(\text{B}) c_r(\text{B})}}{2}$$

$$K_z \approx c_r(\text{B}) \text{ a } \alpha(\text{B}) \approx 1$$

Podobne ako pre slabé kyseliny aj v prípade koncentrovanejších roztokov slabých zásad, ktoré len málo podliehajú ionizácii (sú splnené nasledujúce predpoklady, že $K_z(B) \ll c_r(B)$ a $\alpha(B) \rightarrow 0$) približne platí: $c_r(B) = [B]$. Úpravou vzťahu pre $K_z(B)$ dostaneme zjednodušený často používaný vzťah na výpočet koncentrácie hydroxidových aniónov OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_z(B) c(B)} \quad K_z(B) \ll c_r(B) \text{ a } \alpha(B) \approx 0$$

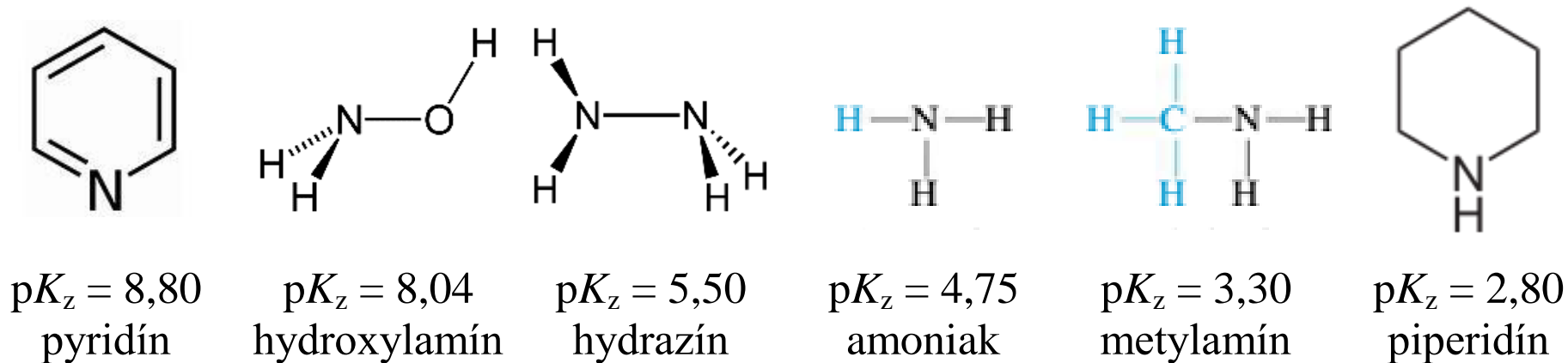
Mieru ionizácie slabej zásady môžeme podobne ako v prípade slabej kyseliny charakterizovať aj pomocou **stupňa ionizácie** $\alpha(B)$:

$$\alpha(B) = \frac{c(B)_{ion}}{c_r(B)} = \frac{[\text{OH}^-]}{c_r(B)}$$

Tab. 12.7 Reakcie ionizácie, ion. konštanty slabých zásad K_z a pK_z pri 25 °C

Zásada	Reakcia ionizácie	K_z	pK_z
$C_5H_{11}N$, piperidín	$C_5H_{11}N(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_5H_{11}NH^+(aq) + OH^-(aq)$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,80
$(C_2H_5)_2NH$ dietylamin	$(C_2H_5)_2NH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NH_2^+(aq) + OH^-(aq)$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
$(CH_3)_2NH$ dimetylamín	$(CH_3)_2NH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+(aq) + OH^-(aq)$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,20
CH_3NH_2 metylamín	$CH_3NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	3,30
$C_2H_5NH_2$ etylamin	$C_2H_5NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,37
$(CH_3)_3N$ trimetylamín	$(CH_3)_3N(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+(aq) + OH^-(aq)$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	4,10
NH_3 amoniak	$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	4,75
N_2H_4 hydrazín	$N_2H_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons N_2H_5^+(aq) + OH^-(aq)$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	5,50
$HONH_2$ hydroxylamin	$HONH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HONH_3^+(aq) + OH^-(aq)$	$9,1 \cdot 10^{-9}$	8,04
C_5H_5N pyridín	$C_5H_5N(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_5H_5NH^+(aq) + OH^-(aq)$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80

Elektrónové štruktúrne vzorce niektorých dusíkatých zásad uvedených v tab. 12.7 sú znázornené na obr. 12.11.

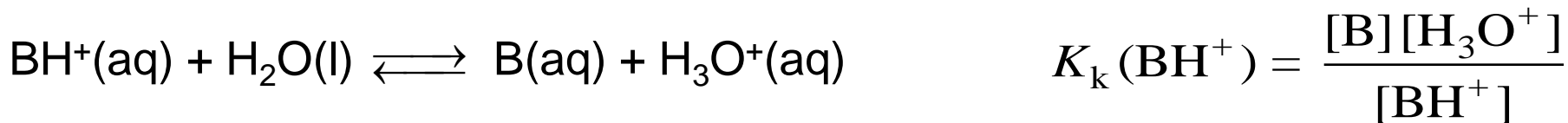
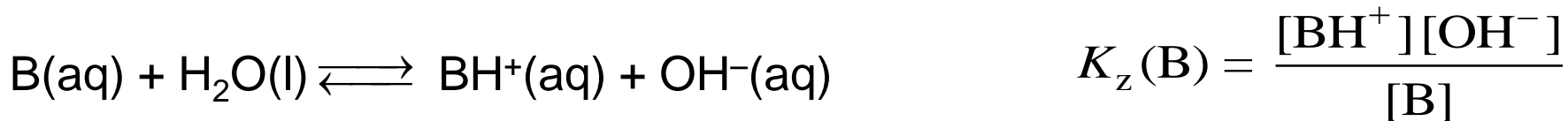


Najsilnejšou dusíkatou zásadou v tab.12.7 je nasýtená heterocyklická zlúčenina – piperidín. Naopak, najslabšou zásadou je nenasýtená heterocyklická zlúčenina – pyridín.

V tab. 12. 7 sú väčšinou uvedené deriváty amoniaku, ktoré získame náhradou jedného alebo viacerých atómov vodíka substituentami ako sú $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OH}$ a $-\text{NH}_2$. Alkylsubstituenty spôsobujú zväčšenie zásaditosti v porovnaní s amoniakom (rast hodnôt K_z a pokles hodnôt pK_z). Naopak, náhrada atómu vodíka skupinami $-\text{OH}$ a $-\text{NH}_2$ spôsobuje zníženie zásaditosti (pokles hodnôt K_z a rast hodnôt pK_z). Viac sa silou dusíkatých zásad budeme zaoberať neskôr.

Vzťah medzi $K_z(\text{B})$ a $K_k(\text{BH}^+)$

V chemických tabuľkách sú zvyčajne uvedené konštanty ionizácie elektricky neutrálnych kyselín a zásad – $K_k(\text{HA})$ a $K_z(\text{B})$.



$$K_z(\text{B}) K_k(\text{BH}^+) = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_v$$

Konštanty ionizácie iónových kyselín (K_k) a iónových zásad (K_z) je teda možné vypočítať z hodnôt konštant ionizácie ich konjugovaných partnerov podľa vzťahu

$$K_k(\text{BH}^+) K_z(\text{B}) = K_v \quad \text{alebo} \quad \text{p}K_k(\text{BH}^+) + \text{p}K_z(\text{B}) = \text{p}K_v$$

Napr. v **tab. 12.7** je uvedená pre ionizáciu amoniaku $K_z(\text{NH}_3) = 1,77 \cdot 10^{-5}$ ($\text{p}K_z(\text{NH}_3) = 4,75$).

Na základe vzťahu $K_k(\text{NH}_4^+) K_z(\text{NH}_3) = K_v$ možno vypočítať

$$K_k(\text{NH}_4^+) = 1 \cdot 10^{-14} / 1,77 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10} \quad (\text{p}K_k(\text{NH}_4^+) = 9,25).$$

Príklad 12.23 pH roztokov

Aké je pH roztoku, v ktorom rovnovážna koncentrácia katiónov $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,18 \cdot 10^{-3}$?

- a) 1,010, b) 2,379, c) 8,477, d) -2,379.

Odpoveď:

Keďže sa jedná o kyslý roztok ($[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$), môžeme vylúčiť odpoveď c). Podobne, záporná hodnota d) znamená, že $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1$. Hodnota a) $\text{pH} = 1,010$ znamená, že $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,010} \approx 0,1$. Jedinou správnu odpoveďou by mohlo byť len b). Skutočnú hodnotu možno vypočítať ako $\text{pH} = -\log 4,18 \cdot 10^{-3} = 2,379$. Správna odpoveď je teda b).

Príklad 12.32 Výpočet pH roztokov

Pri výpočte pH šiestich roztokov A až F sa nebrala do úvahy autoprotolýza vody: $\text{pH}(A) = 2,66$, $\text{pH}(B) = 4,12$, $\text{pH}(C) = 6,39$, $\text{pH}(D) = 7,27$, $\text{pH}(E) = 9,10$, $\text{pH}(F) = 12,88$.

V prípade ktorých roztokov je potrebné na získanie správneho výsledku zohľadniť aj autoprotolýzu vody?

Odpoveď:

Autoprotolýzu vody je pre získanie správnych výsledkov potrebné zohľadniť v prípade roztokov, ktorých pH je blízke hodnote 7, tj. roztoky C a D.

Príklad 12.34 Porovnanie sily slabých kyselín

Na základe hodnôt K_k , resp. pK_k vyberte najslabšiu a najsilnejšiu kyselinu:

a) $K_k = 6,3 \cdot 10^{-5}$, b) $pK_k = 2,85$, c) $K_k = 1,8 \cdot 10^{-4}$, d) $pK_k = 7,54$.

Sú to silné alebo slabé kyseliny?

Odpoveď:

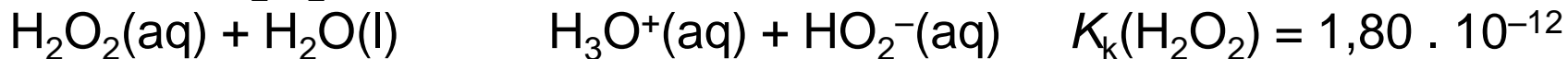
Všetky štyri kyseliny a) až d) charakterizované hodnotami K_k , resp. pK_k sú slabé kyseliny, pretože majú hodnoty $K_k < 1$ a hodnoty pK_k sú kladné. Najsilnejšia je kyselina uvedená b), pretože má najväčšiu hodnotu $K_k = 10^{-2,85}$. Najslabšia je kyselina d), pretože má najmenšiu hodnotu $K_k = 10^{-7,54}$.

Príklad 12.41 Stupeň ionizácie slabých kyselín

Ako sa zmení stupeň ionizácie α H_2O_2 zriedením jeho vodného roztoku?

Odpoveď:

Vodný roztok H_2O_2 je slabá kyselina čo vyjadruje nasledovná rovnováha



Vzťah medzi α a koncentráciou H_2O_2 možno približne vyjadriť vzťahom

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c_r(H_2O_2)} \approx \sqrt{\frac{K_k(H_2O_2)}{c_r(H_2O_2)}}$$

Zo vzťahu vyplýva, že zriedovaním roztoku (zmenšovaním menovateľa) sa zväčšuje stupeň ionizácie α .

Príklad 12.43 Vzťah medzi pK_k a pK_z pre konjugovaný pár

Ionizačná konštanta kyseliny kyanovodíkovej $K_k(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$. Vypočítajte hodnotu $pK_z(\text{CN}^-)$.

Odpoveď:

Ionizáciu slabšej kyseliny HCN vyjadruje rovnováha



Uvedenú rovnováhu charakterizuje $K_k(\text{HCN})$. Ionizáciu CN^- , ktorá je konjugovanou zásadou HCN vyjadruje rovnováha



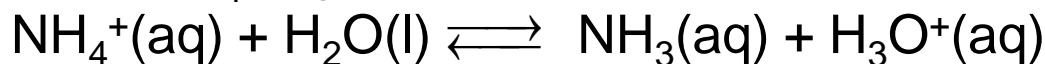
Uvedenú rovnováhu charakterizuje $K_z(\text{CN}^-)$. Konštanta kyslosti $K_k(\text{HCN})$ kyseliny kyanovodíkovej a konštanta zásaditosti $K_z(\text{CN}^-)$ jej konjugovanej zásady navzájom súvisia podľa vzťahu

$$\begin{aligned} K_k(\text{HCN}) K_z(\text{CN}^-) &= K_v(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \cdot 10^{-14} \\ K_z(\text{CN}^-) &= (1,00 \cdot 10^{-14}) / (6,2 \cdot 10^{-10}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \\ pK_z(\text{CN}^-) &= -\log K_z(\text{CN}^-) = -\log 1,6 \cdot 10^{-5} = 4,8 \end{aligned}$$

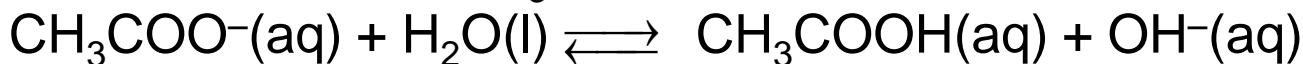
12.2.4 Ióny ako Brønstedove kyseliny a zásady, hydrolýza solí

Obr. 12.12 znázorňuje rozpúšťanie NH_4Cl (a), NaCl (b) a NaCH_3COO c vo vode. Ak rozpustíme v čistej vode napr. NaCl , dochádza k jeho úplnej ionizácii na ióny Na^+ a Cl^- , avšak pH roztoku zostáva 7,0.

Ak vo vode rozpustíme NH_4Cl , je pH vzniknutého roztoku menšie ako 7.



Ak v čistej vode rozpustíme NaCH_3COO , pH roztoku je väčšie ako 7.



a

b

c

Hydrolýza prebieha pozorovateľne vtedy, ak soľ poskytuje v roztoku dostatočne zásaditý anión A^- (správa sa ako Brønstedova zásada) alebo dostatočne kyslý kation BH^+ (správa sa ako Brønstedova kyselina), **tab. 12.3**

Obr. 12.12 Vodné roztoky ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$).

a) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ ($\text{pH} < 7$), b) $\text{NaCl}(\text{aq})$ ($\text{pH} = 7$), c) $\text{NaCH}_3\text{COO}(\text{aq})$ ($\text{pH} > 7$).

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

V **tab. 12.3** sme anióny kyselín rozdelili na veľmi slabé zásady (napr. ClO_4^- , I^- , Br^- , Cl^-), ktoré takmer nehydrolyzujú, slabé zásady (napr. CN^- , HCO_3^- , CH_3COO^-), ktoré hydrolyzujú a silné zásady (napr. O^{2-} , NH_2^- a CH_3O^-), ktoré s vodou ochotne reagujú.

Zásaditosť aniónov A^- môžeme orientačne predpokladať aj na základe nábojovej hustoty (príloha 6).

1. Malé anióny, napr. N^{3-} (50 C mm^{-3}) a O^{2-} (40 C mm^{-3})

2. Veľké anióny, napr. I^- (4 C mm^{-3}) a ClO_4^- (3 C mm^{-3}).

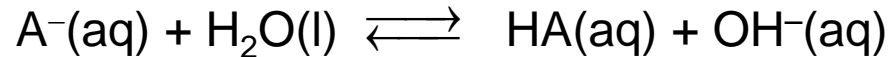
nárast kyslosti

Silné kyseliny	Konjugované veľmi slabé zásady
kyselina chloristá, HClO_4	chloristanový anión, ClO_4^-
kyselina jodovodíková, HI	jodidový anión, I^-
kyselina bromovodíková, HBr	bromidový anión, Br^-
kyselina chlorovodíková, HCl	chloridový anión, Cl^-
kyselina sírová, H_2SO_4	hydrogensíranový anión, HSO_4^-
kyselina dusičná, HNO_3	dusičnanový anión, NO_3^-
	Konjugované slabé zásady
oxóniový kation, H_3O^+	voda, H_2O
Slabé kyseliny	
kyselina chloritá, HClO_2	chloritanový anión, ClO_2^-
hydrogensíranový anión, HSO_4^-	síranový anión, SO_4^{2-}
kyselina siričitá, H_2SO_3	hydrogensiričitanový anión, HSO_3^-
kyselina trihydrogenfosforečná, H_3PO_4	dihydrogenfosforečnanový anión, H_2PO_4^-
kyselina fluorovodíková, HF	fluoridový anión, F^-
kyselina dusitá, HNO_2	dusitanový anión, NO_2^-
kyselina mravčia, HCOOH	mravčanový anión, HCOO^-
kyselina octová, CH_3COOH	octanový anión, CH_3COO^-
kyselina uhličitá, H_2CO_3	hydrogenuhlíčitanový anión, HCO_3^-
kyselina sulfánová, H_2S	hydrogensulfidový anión, HS^-
hydrogensiričitanový anión, HSO_3^-	siričitanový anión, SO_3^{2-}
dihydrogenfosforečnanový anión, H_2PO_4^-	hydrogenfosforečnanový anión, HPO_4^{2-}
kyselina chlórna, HClO	chlórnanový anión, ClO^-
amónny kation, NH_4^+	amoniak, NH_3
hydrogenuhlíčitanový anión, HCO_3^-	uhlíčitanový anión, CO_3^{2-}
hydrogenfosforečnanový anión, HPO_4^{2-}	fosforečnanový(3-) anión, PO_4^{3-}
	Konjugované silné zásady
voda, H_2O	hydroxidový anión, OH^-
Veľmi slabé kyseliny	
hydrogensulfidový anión, HS^-	sulfidový anión, S^{2-}
metanol, CH_3OH	metanolátový anión, CH_3O^-
amoniak, NH_3	amidový anión, NH_2^-
hydroxidový anión, OH^-	oxidový anión, O^{2-}

nárast zásaditosti

Hydrolýza solí slabých kyselín a silných zásad

Ak sa soľ slabej kyseliny a silnej zásady (napr. KCN, NaHCO₃, KCH₃COO a pod.) rozpustí vo vode, ich zásaditý anión A⁻ (napr. CN⁻, HCO₃⁻, CH₃COO⁻ a pod.) reaguje s vodou (hydrolyzuje),



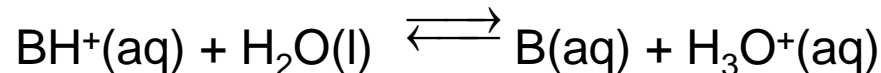
Pre konštantu zásaditosti aniónu $K_z(A^-)$, ktorú v tomto prípade nazývame aj **konštantu hydrolýzy** K_{hydr} , môžeme písať

$$K_{hydr} = K_z(A^-) = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_v}{K_k(HA)}$$

Ochota A⁻ hydrolyzovať je teda tým väčšia, čím slabšia je príslušná kyselina HA.

Hydrolýza solí silných kyselín a slabých zásad

Ak sa soľ silnej kyseliny a slabej zásady (napr. NH₄I, CH₃NH₃Cl, AlCl₃, BeCl₂ a pod.) rozpustí vo vode, ich kyslý kation BH⁺ (napr. NH₄⁺, CH₃NH₃⁺, [Al(H₂O)₆]³⁺, [Be(H₂O)₄]²⁺ a pod.) reaguje s vodou (hydrolyzuje),



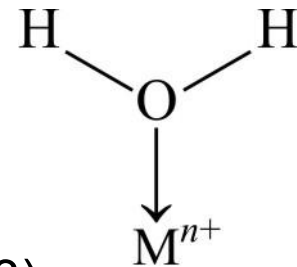
Konštantu hydrolýzy K_{hydr} (totožná s $K_k(BH^+)$) je určená výrazom

$$K_{hydr} = K_k(BH^+) = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{K_v}{K_z(B)}$$

Ochota kationu BH⁺ hydrolyzovať je teda tým väčšia, čím slabšia je príslušná zásada B.

Hydratované katióny kovov ako Brønstedove kyseliny

Väzba O–H v molekule vody koord. na katión M^{n+} je polarizovaná v dôsledku posunu elektrónovej hustoty smerom ku katiónu M^{n+} .

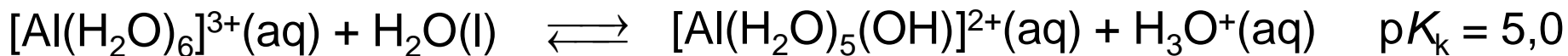
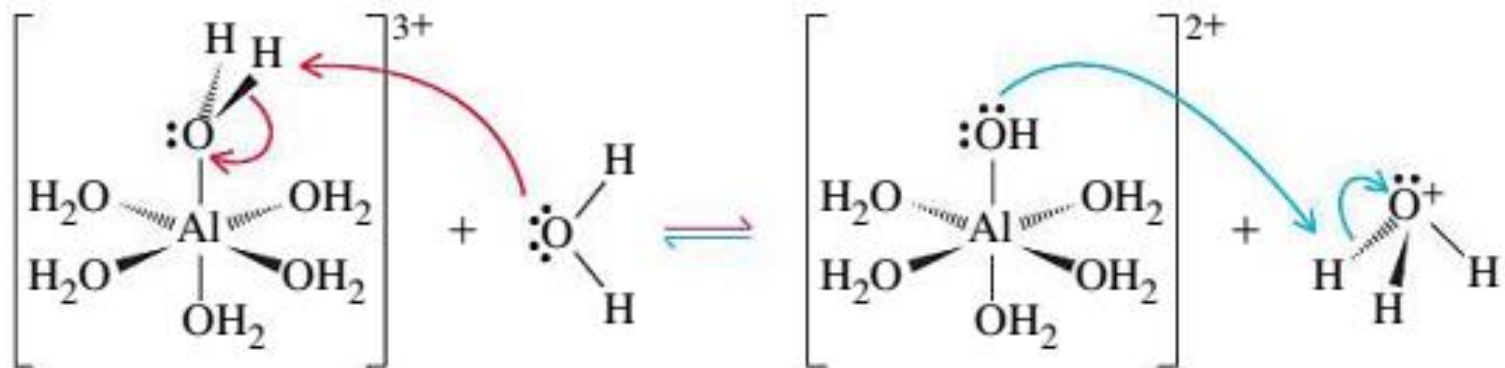


Tab. 12.8 Nábojové hustoty niektorých katiónov M^{n+} ($n = 1$ až 3).

katión M^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
nábojová hustota, ($C\text{ mm}^{-3}$)	98	24	11	8	6
katión M^{2+}	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
nábojová hustota, ($C\text{ mm}^{-3}$)	1108	120	52	33	23
katióny M^{n+}	Cu^+	Ag^+	Cu^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}
nábojová hustota, ($C\text{ mm}^{-3}$)	51	15	116	364	261

Malé katióny, ako sú napr. Al^{3+} a Cr^{3+} , sa vyznačujú veľkou nábojovou hustotou, čo zodpovedá veľkému kladnému náboju na atóme H v molekule koord. vody. Väčšie katióny prvkov 1. skupiny, Na^+ , K^+ , Rb^+ a Cs^+ , ako aj katióny kovov alk. zemín, Ca^{2+} , Sr^{2+} a Ba^{2+} , sú charakteristické malou nábojovou hustotou.

Katióny s veľkou nábojovou hustotou sú najčastejšie koordinované šiestimi molekulami vody – $[M(H_2O)_6]^{n+}$

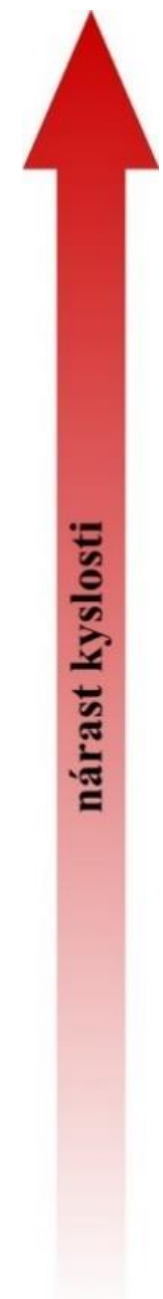


Mieru ionizácie (hydrolýzy) katiónov $[M(H_2O)_x]^{n+}$ je možné vyjadriť pomocou konštant kyslosti (hydrolýzy) K_k (resp. pK_k).

Najväčšie hodnoty K_k (resp. najmenšie hodnoty pK_k) sa pozorujú pre $[M(H_2O)_6]^{3+}$ pK_k pre CH_3COOH ($pK_k = 4,75$) je podobná hodnote pre $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ($pK_k = 5,14$). Charakteristické sfarbenie katiónu $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ je červenofialové, avšak vodné roztoky tohto katiónu sú žlté, čo je spôsobené prítomnosťou produktov jeho hydrolýzy – $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, resp. $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$.

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ($pK_k = 2,19$) je kyslejší ako HNO_2 ($pK_k = 3,25$). V hypotetickom katiónu $[Ti(H_2O)_6]^{4+}$ sa náb. hustota katiónu zvýši natoľko, že dochádza k odtrhnutiu 2 protónov z jednej coord. molekuly vody. Vzniká katión titanylu TiO^{2+} .

Reakcie hydrolýzy, konštanty kyslosti (hydrolýzy) K_k a pK_k akvakomplexov kovov pri 25 °C

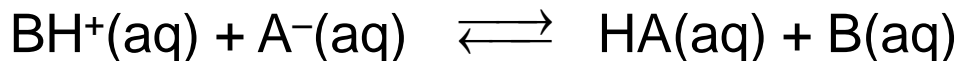


Reakcia ionizácie	K_k	pK_k
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,19
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,00
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	5,14
$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_x]^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}(\text{OH})](\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,89
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	7,54
$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}(\text{OH})]^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	7,77
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$4,4 \cdot 10^{-10}$	9,40
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$7,9 \cdot 10^{-11}$	10,1
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$3,8 \cdot 10^{-12*}$	11,4
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$2,0 \cdot 10^{-12*}$	11,7

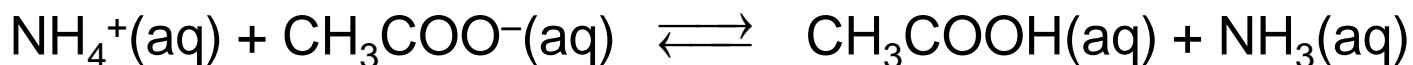
nárasť kyslosti

Hydrolyza solí slabých kyselín a slabých zásad

Ak soľ poskytuje kyslý kation a zásaditý anión, obidva ióny navzájom reagujú:



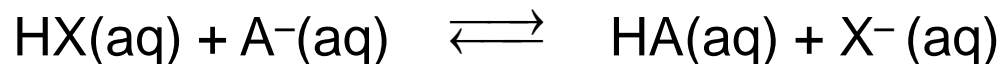
napr. v roztoku octanu amónneho $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$



Keď $K_k(\text{HA}) = K_z(\text{B})$, ako v prípade octanu amónneho ($K_k(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ a $K_z(\text{NH}_3) = 1,75 \cdot 10^{-5}$, reakcia je neutrálna. Ak $K_k(\text{HA}) > K_z(\text{B})$, roztok soli má kyslú reakciu, ak $K_k(\text{HA}) < K_z(\text{B})$, roztok sa vyznačuje zásaditou reakciou.

Vytlačanie kyselín a zásad z ich solí

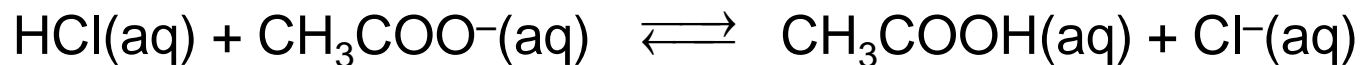
Ak do roztoku soli s aniónom A^- pridáme roztok kyseliny HX , silnejšej než HA , v roztoku sa ustáli rovnováha



$$K = \frac{[\text{HA}][\text{X}^-]}{[\text{HX}][\text{A}^-]} = \frac{\frac{[\text{X}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HX}]}}{\frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}} = \frac{K_k(\text{HX})}{K_k(\text{HA})}$$

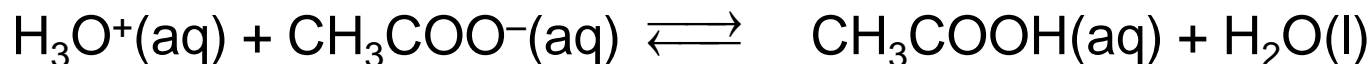
To znamená, že rovnováha je tým viac posunutá k vzniku slabšej kyseliny HA , čím je východisková kyselina HX od nej silnejšia. Vytlačanie slabých kyselín z ich solí silnejšími kyselinami.

Napr. v roztoku octanu sodného po pridaní zriedenej kyseliny chlorovodíkovej prebieha reakcia

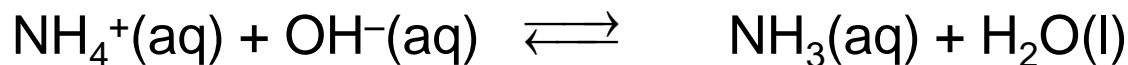


$$K = \frac{K_{\text{k}}(\text{HCl})}{K_{\text{k}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1 \cdot 10^7 / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,56 \cdot 10^{11}$$

Táto hodnota ukazuje, že kyselina chlorovodíková prakticky úplne vytláča kyselinu octovú z jej soli. Vzhľadom na úplnú ionizáciu kyseliny chlorovodíkovej možno predchádzajúcu reakciu písať v časticovom tvare



Analogicky prebieha aj vytlačanie slabých zásad z ich solí silnejšími zásadami, napr.



Otázky na skúsku ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE I

1. Arrheniova teória kyselín a zásad. Sýtnosť kyselín a zásad. Neutralizácia.

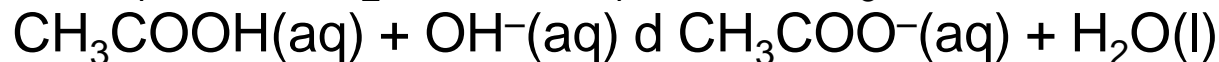
- a) Definujte Arrheniovu kyselinu a zásadu ako aj ich sýtnosť.
- b) Definujte neutralizáciu podľa Arrheniovej teórie.
- c) Napíšte stavový a časticový zápis reakcie kyseliny HA a zásady MOH.

2. Brønstedtova teória kyselín a zásad. Konjugované páry. Amfiprotné látky. Príklady.

- a) Definujte Brønstedovu kyselinu a zásadu.
- b) Uvedte po tri príklady molekulovej kyseliny a zásady ako aj iónovej kyseliny a zásady.
- c) Charakterizujte protolytickú reakciu. Uvedte po dva príklady.
- d) Definujte amfiprotné a amfotérne častice. Uvedte po dva príklady.

3. Ionizácia Brønstedtových kyselín a zásad. Silné a slabé kyseliny a zásady. Relatívna sila konjugovaných párov kyselín a zásad.

- Definujte ionizáciu Brønstedovej kyseliny a zásady.
- Uvedte po dva príklady silnej a slabej Brønstedovej kyseliny a zásady.
- Definujte konjugovaný pár tvorený Brønstedovou kyselinou a zásadou. Uvedte príklad.
- Charakterizujte relatívnu silu konjugovaných párov kyselín a zásad. Uvedte príklady silnej kyseliny, slabej kyseliny a veľmi slabej kyseliny ako aj ich konjugovanej veľmi slabej zásady, slabej zásady a silnej zásady.
- Na základe kyslosti a zásaditosti častíc určite posun rovnováhy v reakciách:



- Vysvetlite nivelizačný účinok vody na roztoky silných kyselín a silných zásad vo vode.

4. Autoprotolýza protických rozpúšťadiel. Vodíkový exponent pH.

- Definujte autoprotolýzu (vlastnú ionizáciu) rozpúšťadla SH. Uvedte vzťah pre autoprotolytická konštanta $K_{ap}(SH)$.
- Autoprotolýza vody. Uvedte vzťah pre iónový súčin vody. Uvedte vzťah pre vodíkový exponent pH.
- Aká častica je najsilnejšou kyselinou, resp. zásadou a) v kvapalnej vode, b) v kvapalnom amoniaku?

5. Ionizačné konštanta kyselín a zásad. Silné a slabé kyseliny a zásady.

- Vyjadrite vzťah pre ionizačnú konštantu (konštantu kyslosti) $K_k(HA)$. Aké hodnoty $K_k(HA)$ nadobúdajú silné a slabé kyseliny.
- Uvedte vzťah pre pH silných kyselín.
- Uvedte vzťah pre ionizačnú konštantu kyslosti) $K_k(HA)$ slabých kyselín.
- Uvedte vzťah pre ionizačnú konštantu zásady B (relatívna konštantu zásaditosti).
- Uvedte vzťah pre stupeň ionizácie α . Pomocou stupňa ionizácie vyjadrite ionizačnú konštantu slabej jednosýtnej kyseliny Ostwaldovým vzťahom.

6. Ióny ako Brønstedove kyseliny a zásady. Hydrolýza solí. Hydrolýza solí slabých kyselín a silných zásad. Hydrolýza solí silných kyselín a slabých zásad. Hydrolýza solí slabých kyselín a slabých zásad. Hydratované katióny kovov ako Brønstedove kyseliny. Vytesňovanie kyselín a zásad zo solí (NH_3 z NH_4Cl , H_2S z Na_2S).

a) Uved'te definíciu hydrolýzy soli.

b) Uved'te dva príklady solí silných zásad a silných kyselín. Budú tieto soli hydrolyzovať? Aké bude pH roztokov?

c) Uved'te dva príklady solí slabých zásad a silných kyselín. Budú tieto soli hydrolyzovať? Aké bude pH roztokov?

d) Uved'te dva soli príklady slabých zásad a slabých kyselín. Budú tieto soli hydrolyzovať? Aké bude pH roztokov?

e) Uved'te dva príklady reakcie vytesňovania slabej kyseliny z jej soli silnejšou kyselinou. Vysvetlite posun rovnováhy.

f) Uved'te dva príklady reakcie vytesňovania slabej zásady z jej soli silnejšou zásadou. Vysvetlite posun rovnováhy.