

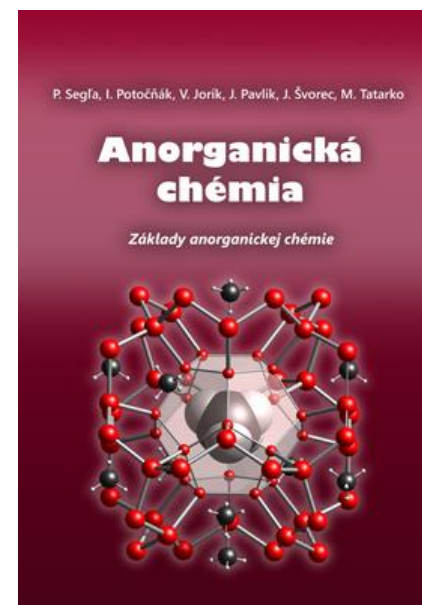
Prednáška č. 7

Acidobázické reakcie

Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD
CHEMAT, 28. 10. 2024



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE



Kapitola 12 str. 407

Obsah prednášky

1) Roztoky - opakovanie

2) Acidobázické reakcie

➤ **Arrheniova teória kyselín a zásad**

➤ **Brønstedova teória kyselín a zásad**

3) Protolytické reakcie

a) Ionizácia Brønstedových kyselín a zásad

b) Autoprotolýza protických rozpúšťadiel

c) Hydrolýza solí

d) Vytlačanie kyselín a zásad z ich solí

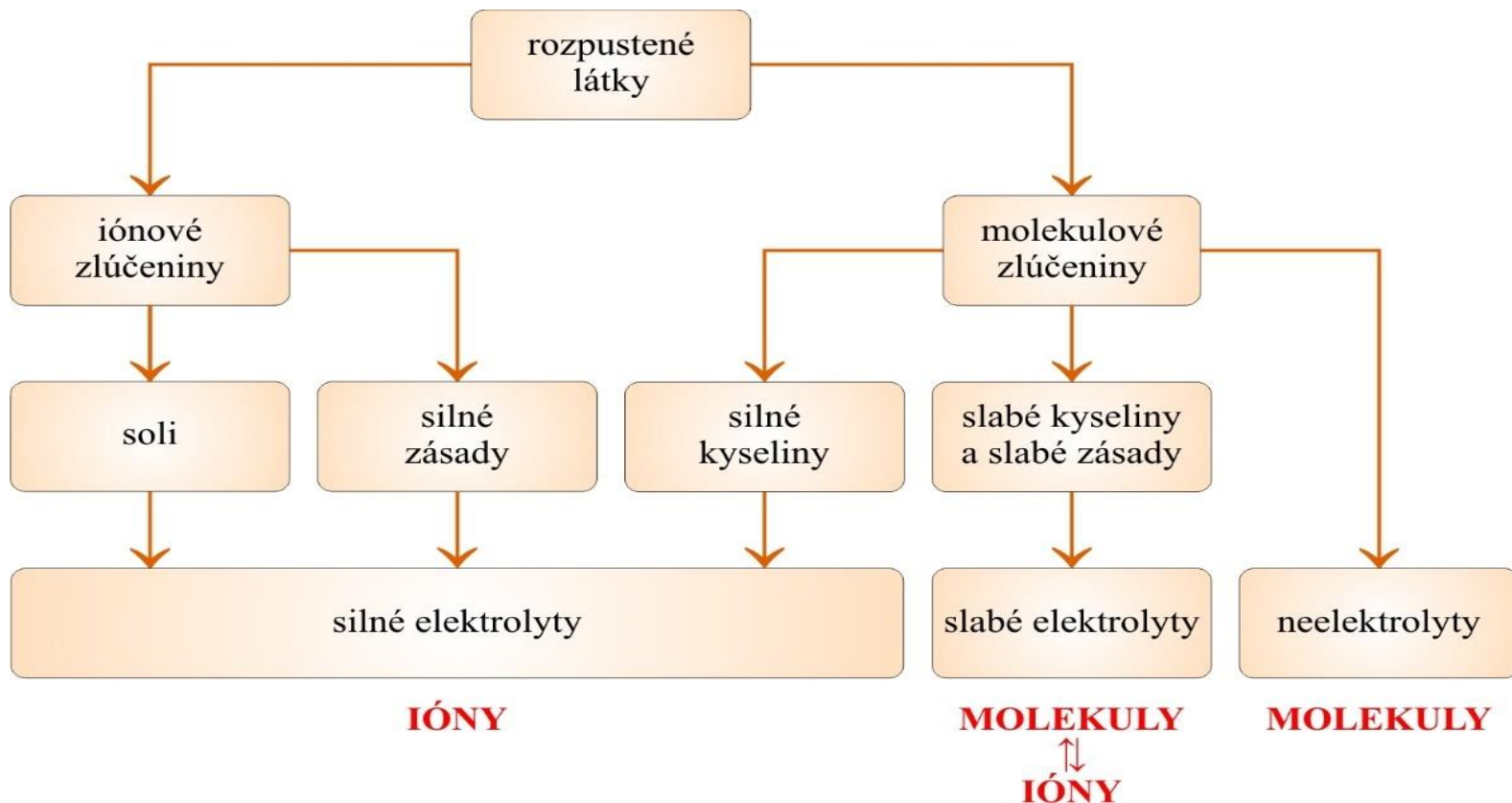
1. SÚSTAVY CHEMICKÝCH LÁTOK – ROZTOKY (kap. 11)

Rozpúšťadlo je látka, ktorá je v roztoku v nadbytku. V prípade vodných roztokov sa vždy za rozpúšťadlo považuje voda.

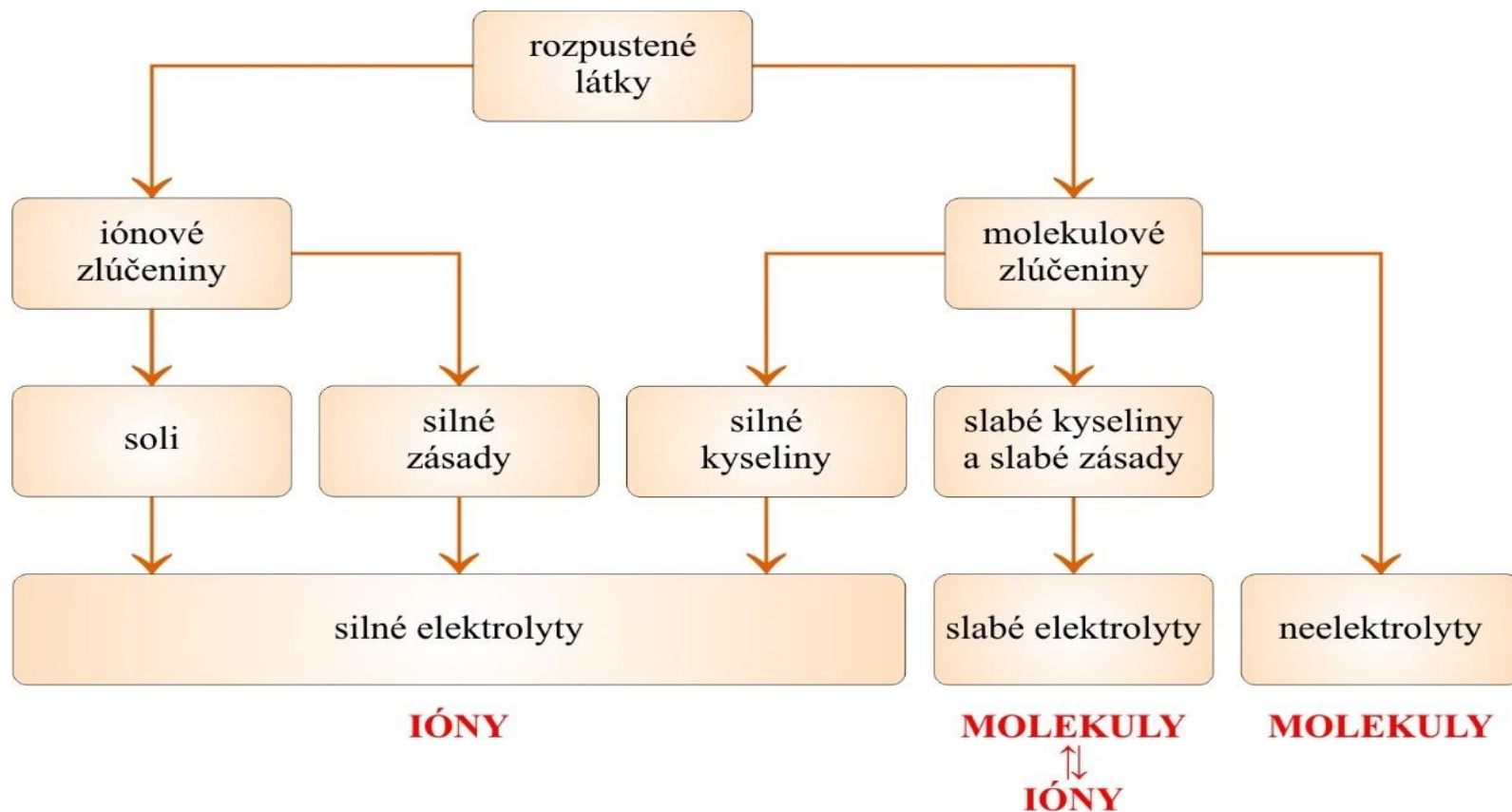
	Rozpúšťadlo	Relatívna permitivita, ϵ_r ($t = 20\text{ °C}$)	Teplota topenia, $t_t / \text{°C}$	Teplota varu, $t_v / \text{°C}$
polárne protické rozpúšťadlá	kyselina fluorovodíková, HF	83,6 (0 °C) veľmi polárne	-83,36	20
	voda, H ₂ O	80,1 veľmi polárne	0,0	100,0
	metanol, CH ₃ OH	33,0	-98	64,7
	etanol, CH ₃ CH ₂ OH	25,3	-117,3	78,5
polárne aprotické rozpúšťadlá	dimetylsulfoxid, (CH ₃) ₂ SO	47,2	18,5	189,0
	nitrometán, CH ₃ NO ₂	37,3	-29	101,2
	dimetylformamid, (CH ₃) ₂ NCHO	38,2	-60,4	153,0
	acetonitril, CH ₃ CN	36,6	-43,8	81,6
	amoniak, NH ₃	16,6	-77,73	-33,33
	acetón, (CH ₃) ₂ CO	21,0	-95,3	56,2
nepolárne aprotické rozpúšťadlá	dichlórmetán, CH ₂ Cl ₂	8,9	-95	39,8
	tetrahydrofurán, (CH ₂) ₄ O	7,5 (22 °C)	-108	65-67
	dietyléter, (C ₂ H ₅) ₂ O	4,3	-116,3	34,6
	toulén, C ₆ H ₅ CH ₃	2,4 (23,1 °C)	-93,0	110,6
	benzén, C ₆ H ₆	2,3	5,5	80,1
	chlorid uhličitý, CCl ₄	2,2	-22,9	76,8
	hexán, C ₆ H ₁₄	1,9	-95,4	68,7
	cyklohexán, C ₆ H ₁₂	2,0	6,5	80,7

1. SÚSTAVY CHEMICKÝCH LÁTOK – ROZTOKY (kap. 11)

- **Elektrolyt** je látka, ktorá sa vo vodnom roztoku rozpadá na ióny, čo umožňuje vedenie elektrického prúdu v roztoku.
- **Neelektrolyt** ostáva v roztoku neionizovaný, a preto nevedie elektrický prúd.



1. SÚSTAVY CHEMICKÝCH LÁTOK – ROZTOKY (kap. 11)



- **silné elektrolyty** - v roztoku vždy prakticky úplne ionizované napr. väčšina solí ako aj kyseliny a hydroxidy (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$)
- **slabé elektrolyty** - sa v roztoku ionizujú len čiastočne napr. slabé kyseliny a Brønstedove molekulové zásady (HClO , HCN , NH_3 , H_2O)
- **neelektrolyty** – neionizujú; sú to napr. plyny, ktoré nereagujú s vodou (napr. kyslík, dusík), z organických látok sú to uhľovodíky (hexán, CH_4).

2. ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (kap. 12)

Arrheniova teória kyselín a zásad

Brønstedova teória kyselín a zásad

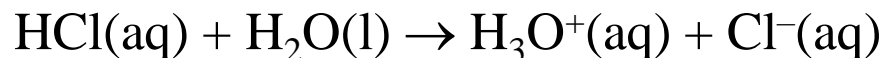
Lewisova teória kyselín a zásad

2. Arrheniova teória kyselín a zásad

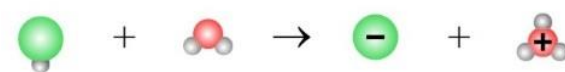
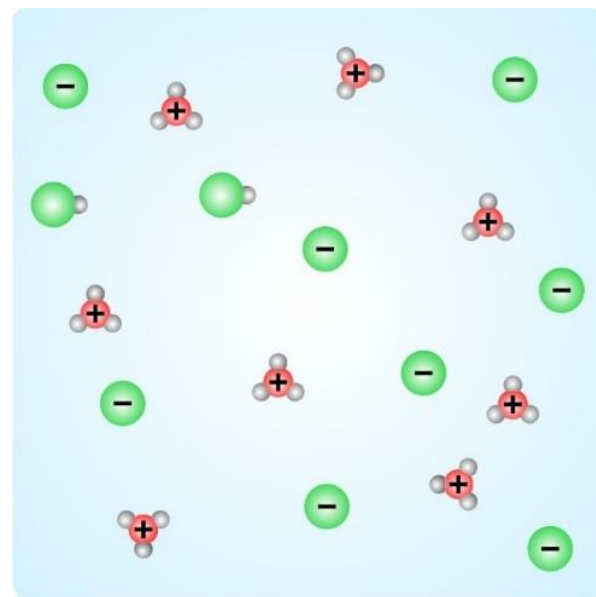
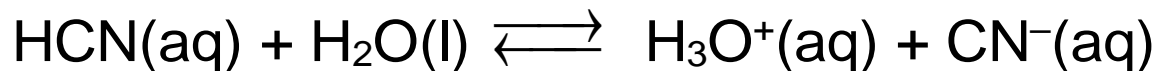
Arrheniova kyselina je zlúčenina, ktorá vo vodnom roztoku ionizuje za vzniku oxóniových katiónov H_3O^+ .

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

➤ **Silná Arrheniovej kyselina** napr. HCl:



➤ **Slabá Arrheniova kyselina** napr. HCN.



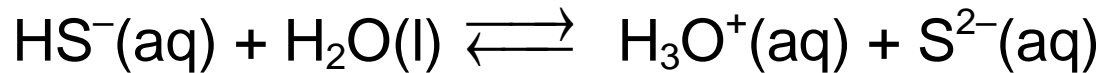
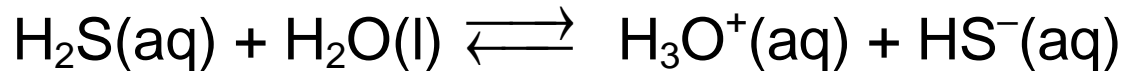
Ionizácia Arrheniovej kyseliny HCl vo vode.

2. Arrheniova teória kyselín a zásad

Sýtnosť Arrheniovej kyseliny je definovaná ako počet katiónov H_3O^+ , ktoré môže jej molekula alebo vzorcová jednotka vytvoriť vo vodnom roztoku.

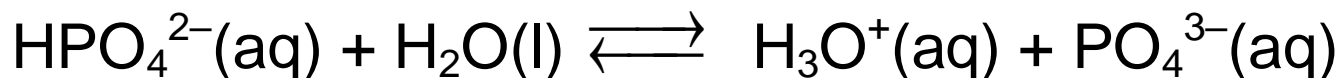
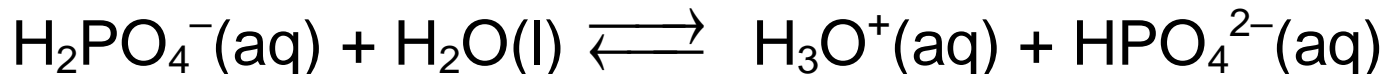
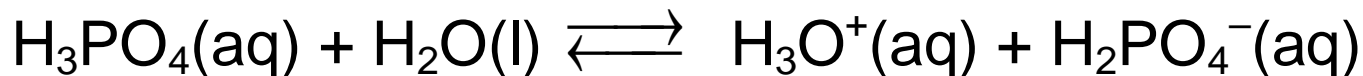
Bezokyslíkaté kyseliny

➤ jednosýtna a dvojsýtna kyseliny napr. H_2S



Kyslíkaté kyseliny

➤ Napr. HClO_4 (jednosýtna), H_2SO_4 (dvojsýtna) a H_3PO_4 (trojsýtna). Zloženie kyslíkatých kyselín sa často vyjadruje všeobecným vzorcom $\text{XO}_m(\text{OH})_n$.

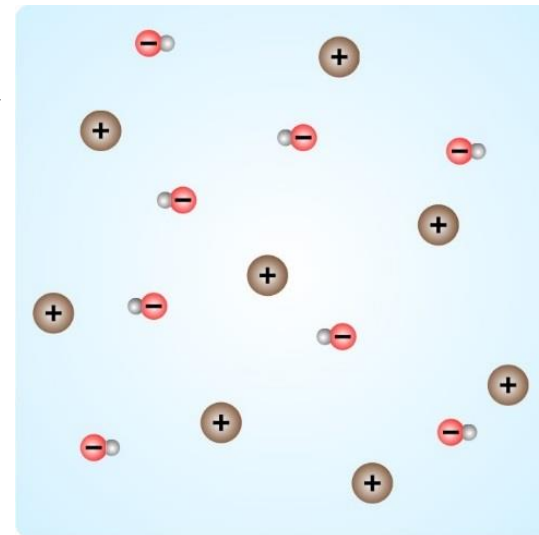
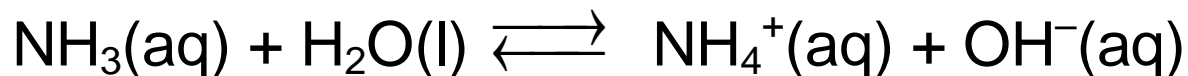


Arrheniova zásada je zlúčenina, ktorá vo vodnom roztoku ionizuje za vzniku hydroxidových aniónov OH⁻

- **Silná Arrheniova zásada:** napr. NaOH
vo vodnom roztoku úplne ionizuje za vzniku aniónov OH⁻



- **slabá Arrheniova zásada:** napr. NH₃
vo vodnom roztoku len čiastočne ionizovaná



Ionizácia NaOH

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

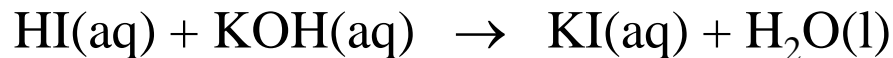
- Silné zásady sú jednosýtne (NaOH), dvojsýtne Ca(OH)₂ a trojsýtne Sc(OH)₃

2. Neutralizácia

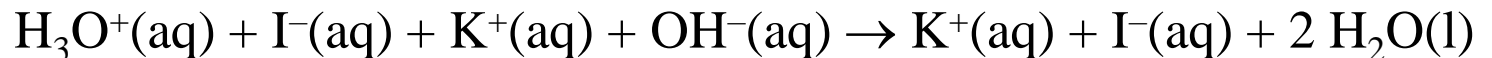
Podľa Arrheniovej teórie neutralizácia je reakcia Arrheniovej kyseliny s Arrheniovou zásadou.

Neutralizácia: napr. Reakcia HI s KOH

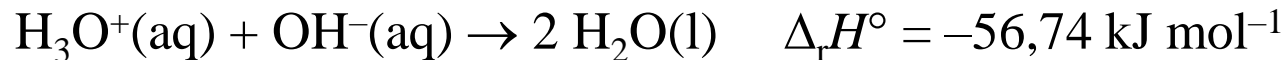
v stavovom tvare:



v časticovom tvare:



v skrátrenom časticovom tvare:



2. Vzorce kyselín a zásad

- Spoločnou vlastnosťou hydroxidov $\mathbf{M(OH)}_n$ ($n = 1$ až 3) a kyslíkatých kyselín $\mathbf{XO}_m(\mathbf{OH})_n$ je prítomnosť skupín OH, ktoré sú vo vodnom roztoku príčinou kyslých alebo zásaditých vlastností.
- 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

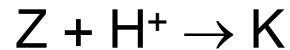
- vzťahuje sa len na vodné roztoky a neopisuje správanie sa kyselín a zásad v nevodných rozpúšťadlách ako sú $\text{NH}_3(\text{l})$, $\text{HF}(\text{l})$ a $\text{SO}_2(\text{l})$, či v iných skupenstvách

2. Brønstedova teória kyselín a zásad

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



- zásada Z je akceptorom protónu. Prijatím protónu zásadou Z vzniká kyselina K.

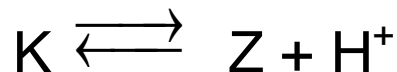


Podľa Brønstedovej teórie je kyselina látka schopná odovzdať protón (je donorom protónu). $K \rightarrow Z + H^+$

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

Konjugovaný pár K/Z:

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



Rozdelenie Brønstedových kyselín a zásad

➤ Molekulové kyseliny:

napr. HCl, HClO₃ a HCN

➤ Molekulové zásady

napr. NH₃ a jeho deriváty

➤ Iónové kyseliny:

jednoduché katióny (napr. H₃O⁺, NH₄⁺)

komplexné katióny (napr. [Al(H₂O)₆]³⁺)

anióny viacsýtnych kyselín, napr. HSO₄⁻.

➤ Iónové zásady:

katiónové hydroxidokomplexy kovov, napr.

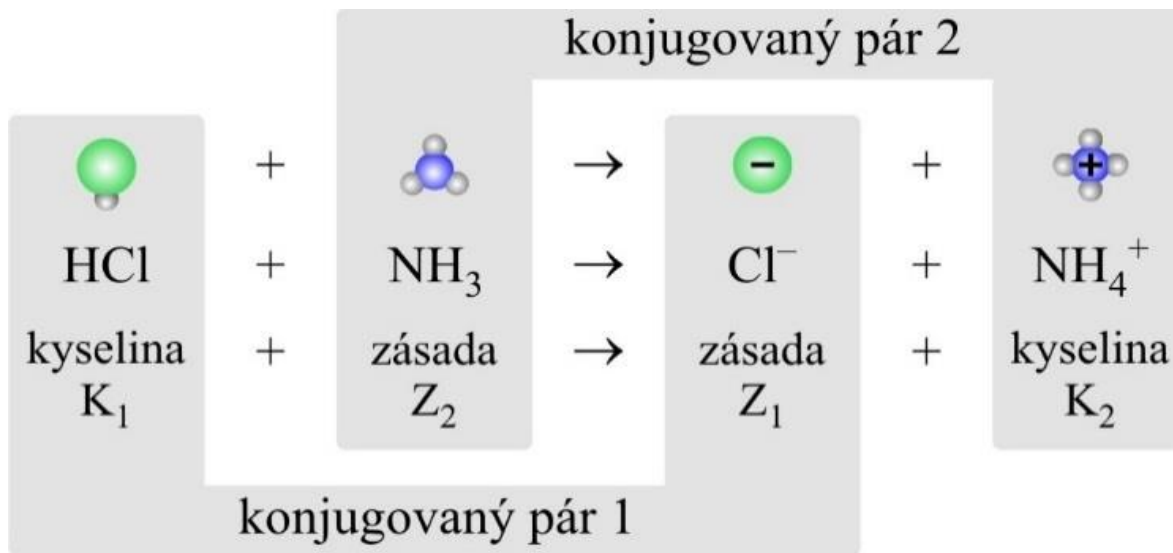
[Al(H₂O)₅(OH)]²⁺ a anióny kyselín či OH⁻.

Príklady Brønstedových kyselín a ich konjugovaných zásad voči vode.

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

3. Protolytické reakcie

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

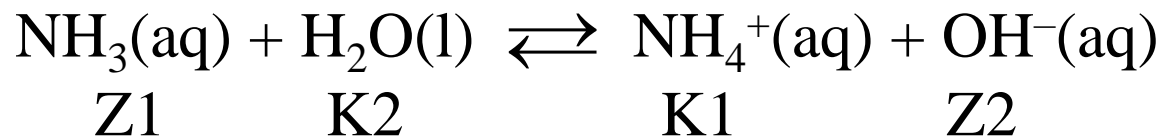
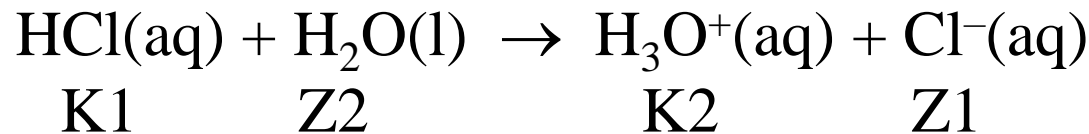


- časticový zápis: $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- BK a BZ označujeme spoločným názvom **protolyty** a reakcie medzi nimi ako **protolytické reakcie**.

Amfiprotné látky

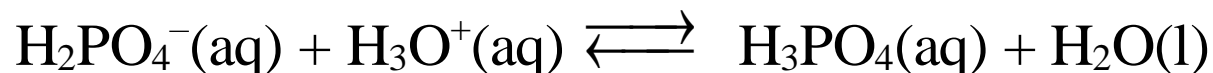
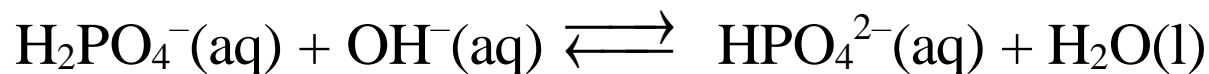
Amfiprotné častice sú častice, ktoré majú schopnosť správať sa ako Brønstedove kyseliny aj ako Brønstedove zásady.

➤ amfiprotne vlastnosti H₂O:



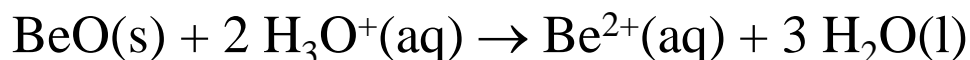
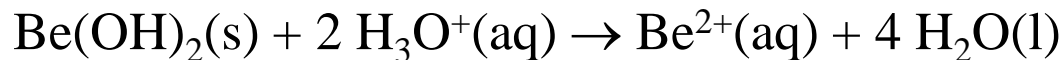
➤ Príkladmi **amfiprotných** častíc sú aj anióny viacsýtnych kyselín ako HSO₄⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ a i.

➤ Napr. amfiprotne vlastnosti H₂PO₄⁻ (anión sa podľa partnera správa raz ako Brønstedova kyselina a inokedy ako Brønstedova zásada) vyjadrujú reakcie:



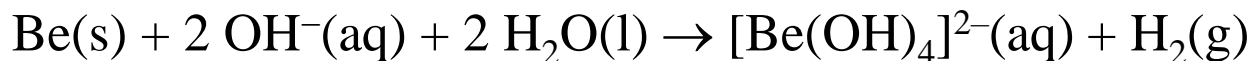
Amfotérne látky

- Mnohé hydroxidy a oxidy kovov reagujú s H_3O^+ aj OH^- :



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

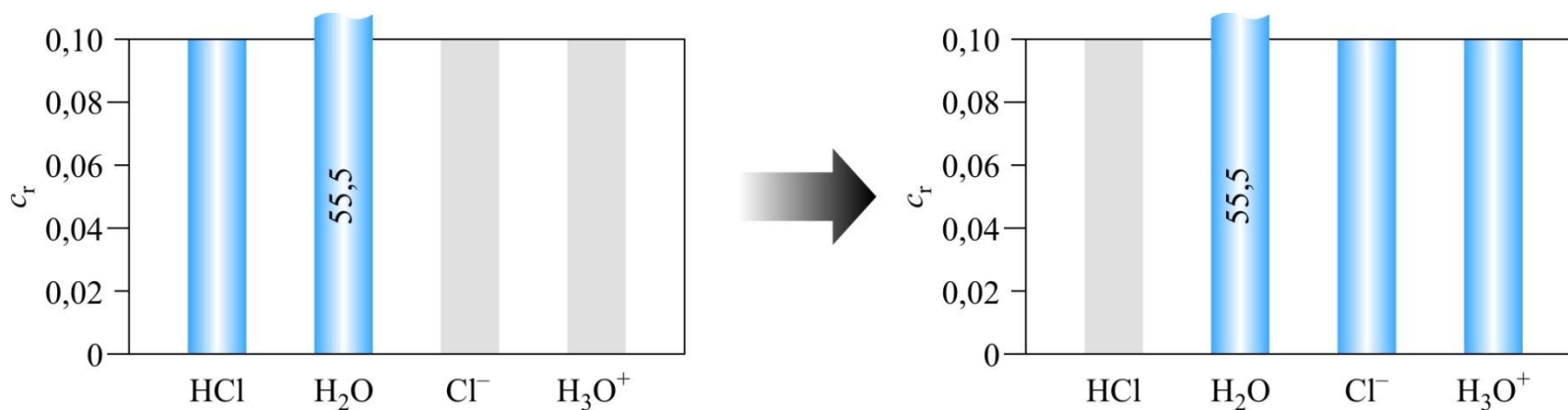
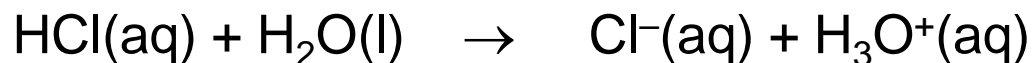
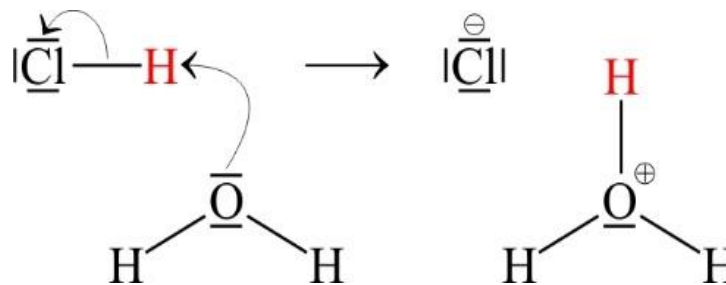
- Za amfotérne sa často považujú aj niektoré kovy (napr. Be a Al), ktoré reagujú s kyselinami a hydroxidmi.



3a) Ionizácia Brønstedových kyselín a zásad

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

➤ Silná kyselina: napr. HCl



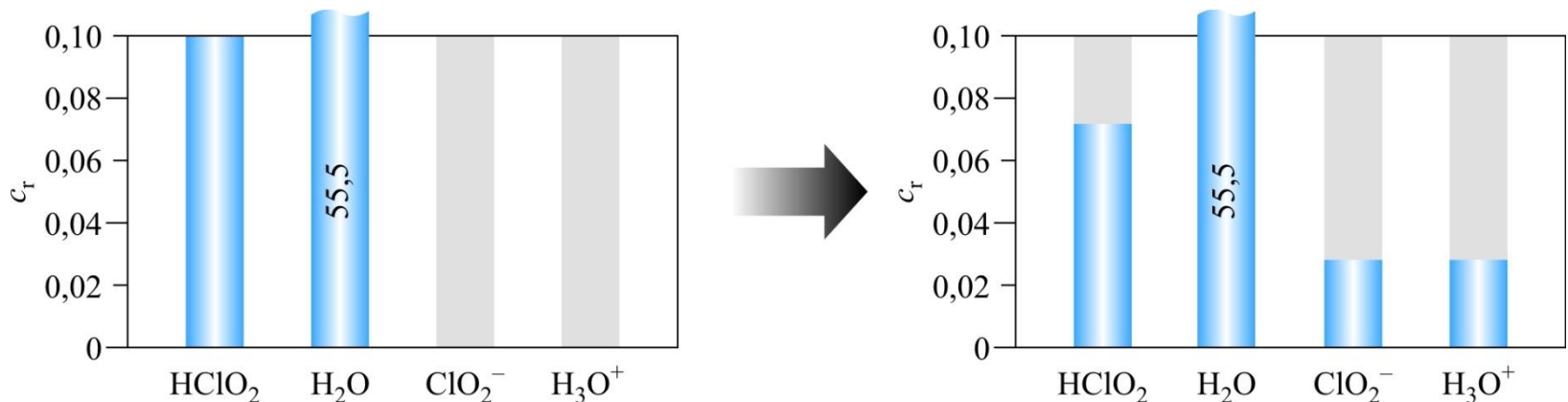
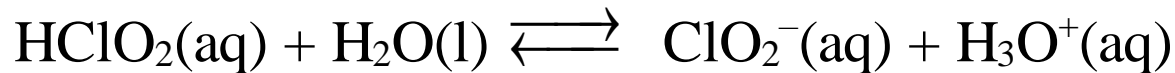
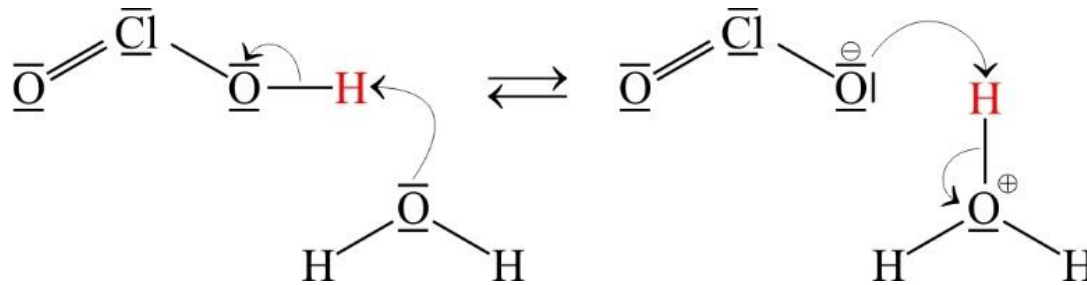
Silná Brønstedova kyselina je kyselina, ktorá je vo vode takmer úplne ionizovaná.



➤ Napr. HCl, HBr, HI, HClO₄, HClO₃, HNO₃, H₂SO₄ a H₃O⁺

Slabé Brønstedove kyseliny

- väčšina kyselín sú slabé kyseliny. Napr. HClO_2



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

Slabé Brønstedove kyseliny

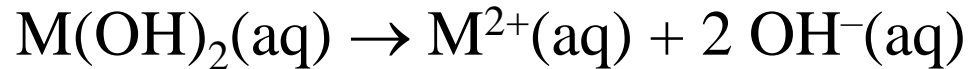
Slabá Brønstedova kyselina je také kyselina, ktorá je vo vode len čiastočne ionizovaná.



- Ionizácia slabých kyselín HA vo vode sa preto často vyjadruje ako obojsmerná (vratná) reakcia, čím sa zvýrazňuje ich menej kyslé správanie.
- napr. H_2SO_3 , H_3PO_4 , HNO_2 , HCOOH , CH_3COOH , HSO_4^- , HSO_3^- , H_2PO_4^-

Silné Brønstedove zásady

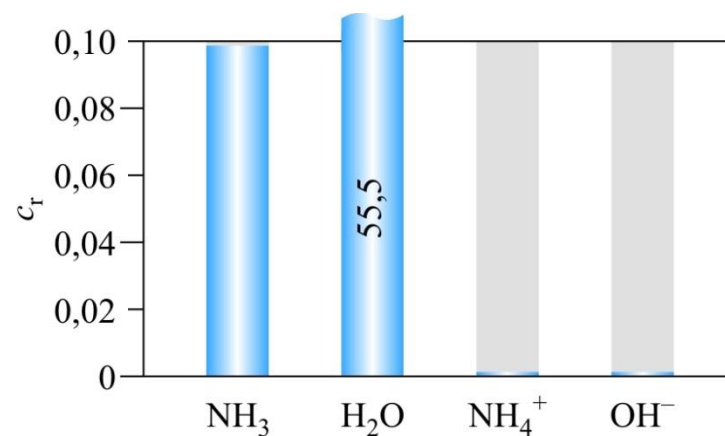
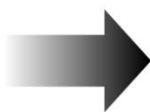
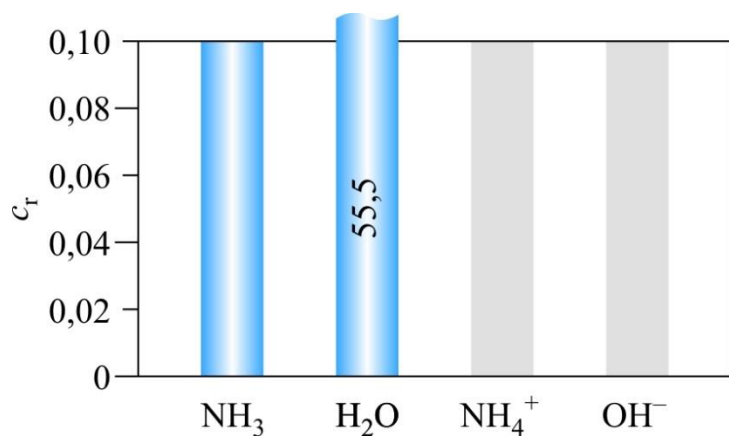
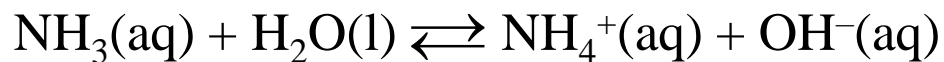
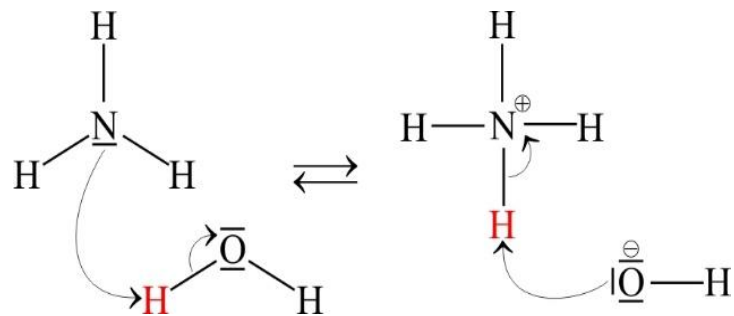
- Najbežnejšie **silné zásady** sú iónové hydroxidy – MOH (M = Li, Na, K, Rb a Cs) a M(OH)₂ (M = Ca, Sr a Ba).
- Keď sa uvedené hydroxidy rozpustia vo vode, sú úplne ionizované na príslušné katióny a hydroxidové anióny.



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

Slabé Brønstedove zásady

- Väčšina zásad sú slabé zásady. Napr. NH_3



- Spätná reakcia je 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



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

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

nárast kyslosti

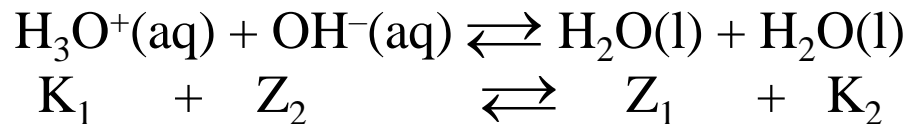
Silné kyseliny	Konjugované veľmi slabé zásady
kyselina chloristá, HClO_4	chloristanový anión, ClO_4^-
kyselina jodovodíková, HI	jodidový anión, I^-
kyselina bromovodíková, HBr	bromidový anión, Br^-
kyselina chlorovodíková, HCl	chloridový anión, Cl^-
kyselina sírová, H_2SO_4	hydrogensíranový anión, HSO_4^-
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

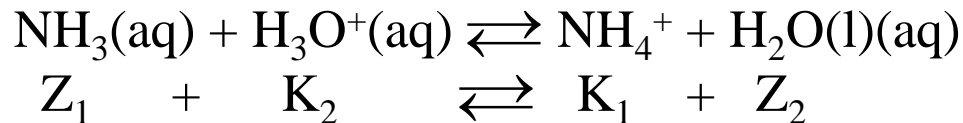
V protolytickej reakcii je uprednostnený smer reakcie od silnejšej kyseliny (zásady) k slabšej zásade (kyseline).

❖ 1. Posúďte posun rovnováhy reakcie:



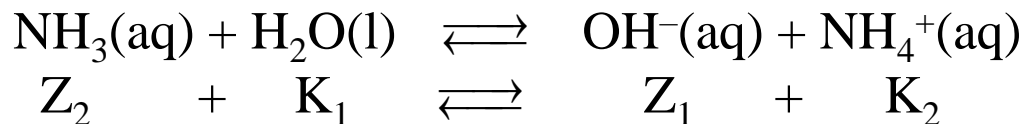
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{K}_1)$ je silnejšia kyselina ako $\text{H}_2\text{O}(\text{K}_2)$, $\text{OH}^-(\text{Z}_2)$ je silnejšia zásada ako $\text{H}_2\text{O}(\text{Z}_1)$, rovnováha reakcie je posunutá doprava.

❖ 2.

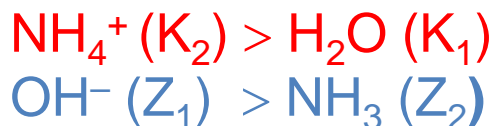
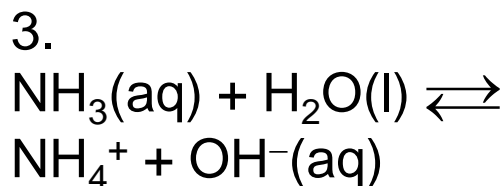
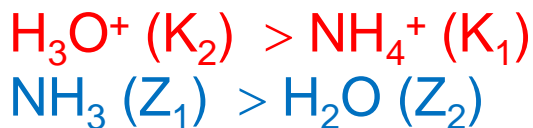
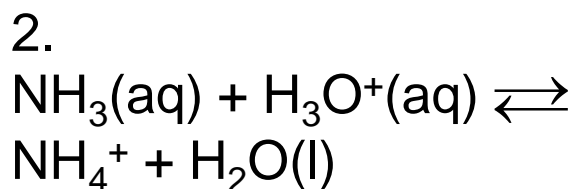
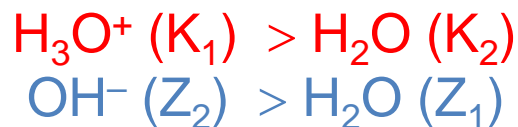
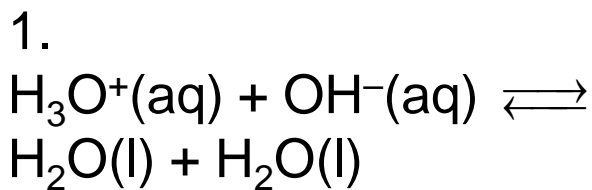


$\text{H}_3\text{O}^+(\text{K}_2)$ je silnejšia kyselina ako $\text{NH}_4^+(\text{K}_1)$, $\text{NH}_3(\text{Z}_1)$ je silnejšia zásada ako $\text{H}_2\text{O}(\text{Z}_2)$, rovnováha reakcie je posunutá doprava.

❖ 3.



$\text{NH}_4^+(\text{K}_2)$ je silnejšia kyselina ako $\text{H}_2\text{O}(\text{K}_1)$, zároveň anión $\text{OH}^-(\text{Z}_1)$ je silnejšia zásada ako $\text{NH}_3(\text{Z}_2)$, rovnováha reakcie je posunutá doľava.

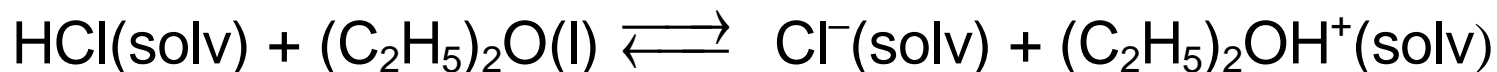


nárast kyslosti	Silné kyseliny	Konjugované veľmi slabé zásady
	kyselina chloristá, HClO_4	chloristanový anión, ClO_4^-
	kyselina jodovodíková, HI	jodidový anión, I^-
	kyselina bromovodíková, HBr	bromidový anión, Br^-
	kyselina chlorovodíková, HCl	chloridový anión, Cl^-
	kyselina sírová, H_2SO_4	hydrogensíranový 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-}	

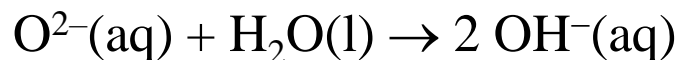
nárast zásaditosti

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, ako rozpúšťadlo, má teda **nivelizujúci účinok** na uvedené silné kyseliny.
- Na určenie, ktorá z kyselín je silnejšia použijeme rozpúšťadlo, ktoré neochotnejšie prijíma protóny ako voda, napr. dietyléter (C₂H₅)₂O.



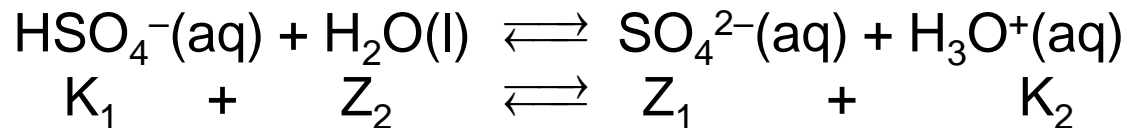
- HClO₄ je silnejšia kyselina ako HCl
- Najsilnejšou zásadou, ktorá môže jestvovať vo vode je anión OH⁻. Akákoľvek silnejšia zásada (S²⁻, CH₃O⁻, NH₂⁻ a O²⁻) vo vode reaguje za vzniku OH⁻



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.

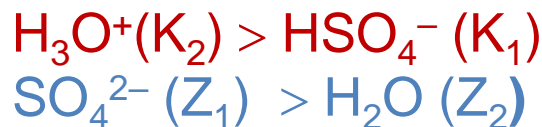
Príklad 12.6 Brønstedove kyseliny a zásady

a) Určite konjugované páry v reakcii:

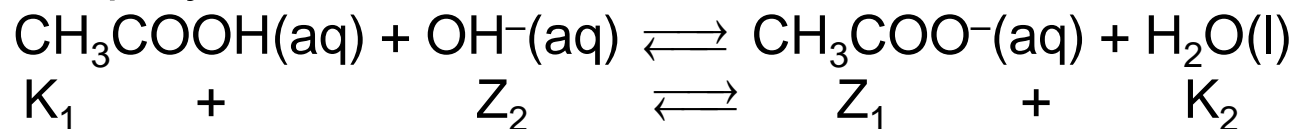


Na základe kyslosti a zásaditosti uvedených častíc určite posun rovnováhy.

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.

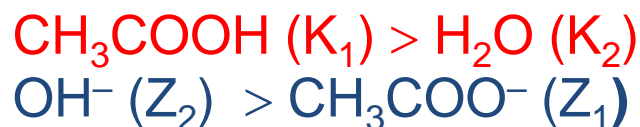


c) Určite konjugované páry v reakcii:



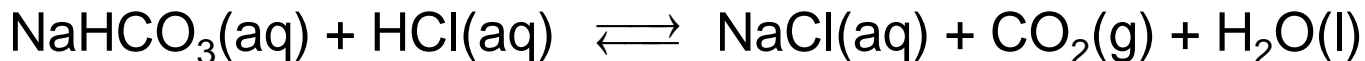
Na základe kyslosti a zásaditosti uvedených častíc určite posun rovnováhy.

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.

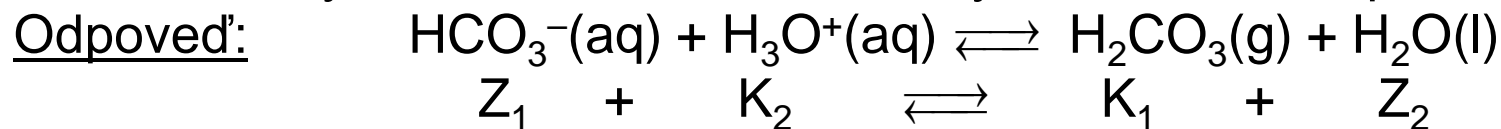


Príklad 12.7 Časticový zápis protolytických reakcií

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

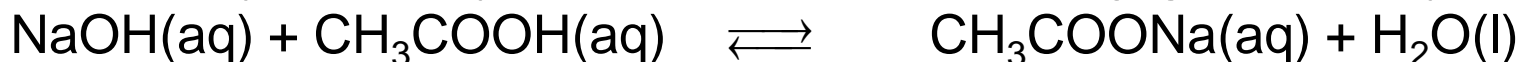


Na základe kyslosti a zásaditosti uvedených častíc určite posun rovnováhy.



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.



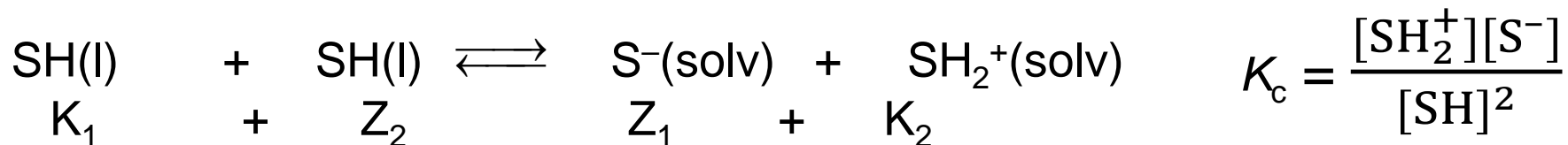
CH_3COOH reaguje ako slabá kyselina K_2 , ktorej konjugovanou slabou zásadou Z_2 je CH_3COO^- . V reakcii reaguje OH^- ako silná zásada Z_1 , ktorej konjugovanou slabou kyselinou K_1 je voda. CH_3COOH je silnejšia kyselina ako H_2O , preto rovnováha reakcie je posunutá doprava. Zároveň OH^- je silnejšia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

3b) Autoprotolýza protických rozpúšťadiel

- 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



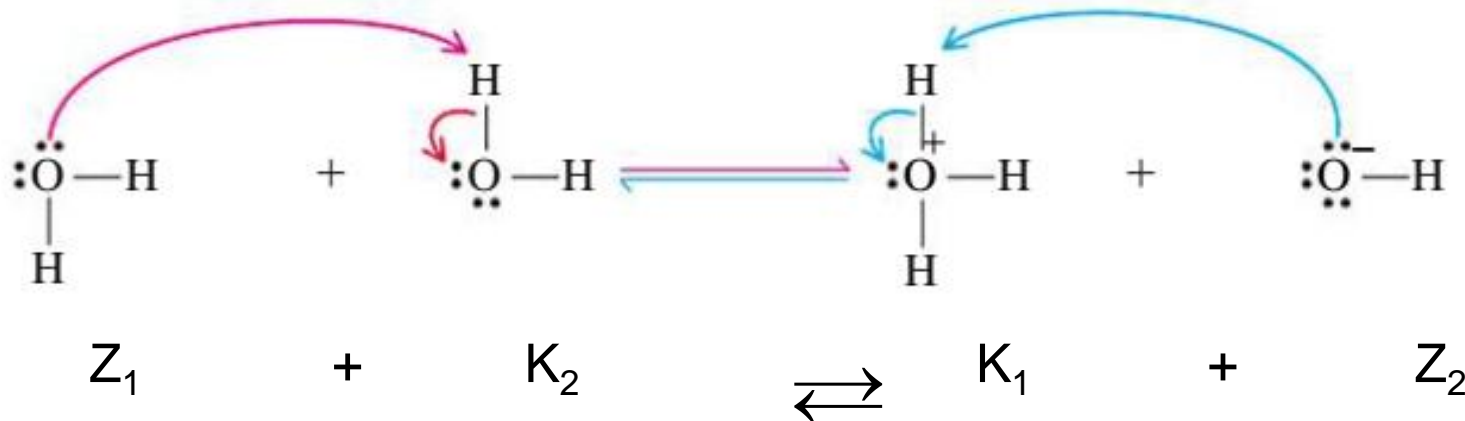
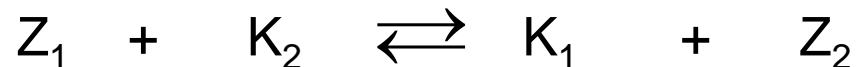
- Vzhľadom na malý rozsah ionizácie SH možno koncentráciu rozpúšťadla SH považovať za konštantnú. Môžeme zaviesť novú konštantu, tzv. **iónový súčin** čiže **autoprotolytickú konštantu $K_{\text{ap}}(\text{SH})$ rozpúšťadla**:

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

- 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

- autoprotolýza vody (spätná reakcia neutralizácie) je endotermickou reakciou:



- Priama reakcia prebieha len v zanedbateľnej miere, rovnováha je posunutá výrazne doľava.

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

- V chemicky čistej vode je $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. 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:

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

- 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 $\text{pH} = 12$.

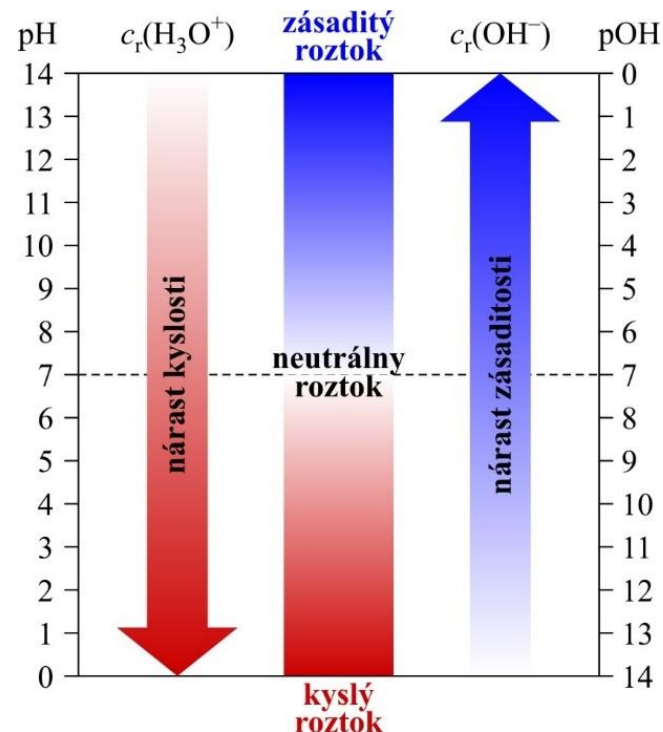
- Analogicky boli zavedené aj ďalšie veličiny:

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

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

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

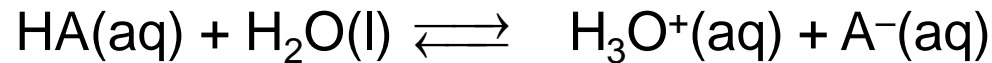
- Stupnica pH pre vodné roztoky pri 25°C má rozsah 0 až 14. V neutrálnych roztokoch pri teplote 25°C je $\text{pH} = 7$, v kyslých roztokoch je $\text{pH} < 7$ a v zásaditých $\text{pH} > 7$.



- Iónový súčin vody sa s rastúcou teplotou podstatne zvyšuje.

Ionizačné konštanty kyselín a zásad

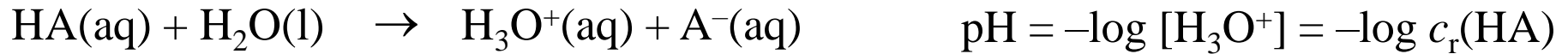
- Pre reakciu ionizácie kyseliny



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

- Ionizačná konštantá $K_k(\text{HA})$ je meradlom sily kyseliny v danom rozpúšťadle. Čím je kyselina silnejšia, tým je hodnota $K_k(\text{HA})$ väčšia a hodnota $\text{p}K_k(\text{HA})$ menšia (zápornejšia).

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).

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

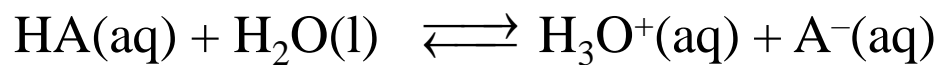
➤ **Slabé kyseliny** – majú hodnoty $K_k < 1$ a hodnoty pK_k sú kladné.

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. je uvedené rozdelenie kyselín na silné a slabé. Niekedy sa používa detailnejšie rozdelenie podľa pK_k na veľmi slabé, slabé, stredne silné, silné a veľmi silné.

Slabé kyseliny



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 definujeme 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 $c_r(\text{HA})$:

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

Ostwaldov zried'ovací zákon:

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

- 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

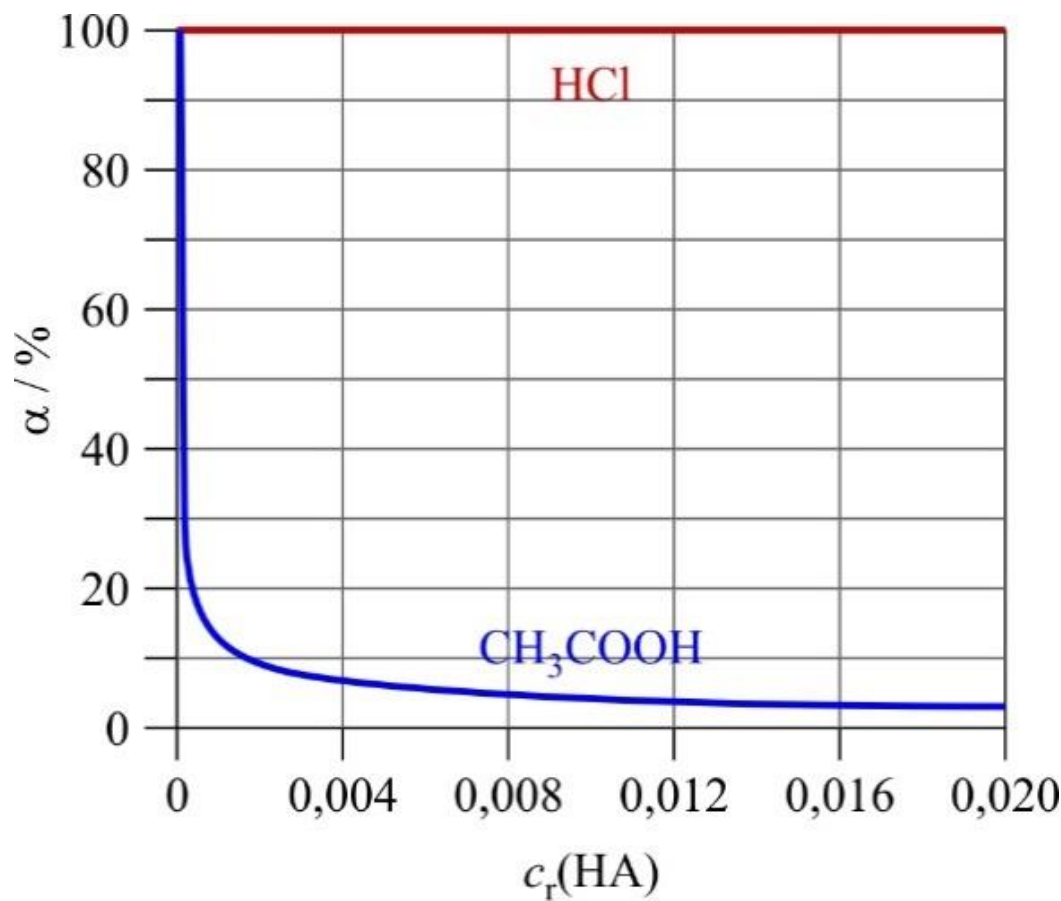
- Na základe vzťahu pre $K_k(\text{HA})$ a uvedených bilančných rovníc môžeme odvodiť rovnicu pre výpočet $[\text{H}_3\text{O}^+]$ vo vodnom roztoku slabej kyseliny HA:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_k(\text{HA}) + \sqrt{\{K_k(\text{HA})\}^2 + 4K_k(\text{HA})c_r(\text{HA})}}{2}$$

V prípade veľmi zriedených roztokoch, kde:

$$K_k \approx c_r(\text{HA}) \text{ a } \alpha(\text{HA}) \approx 1$$

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

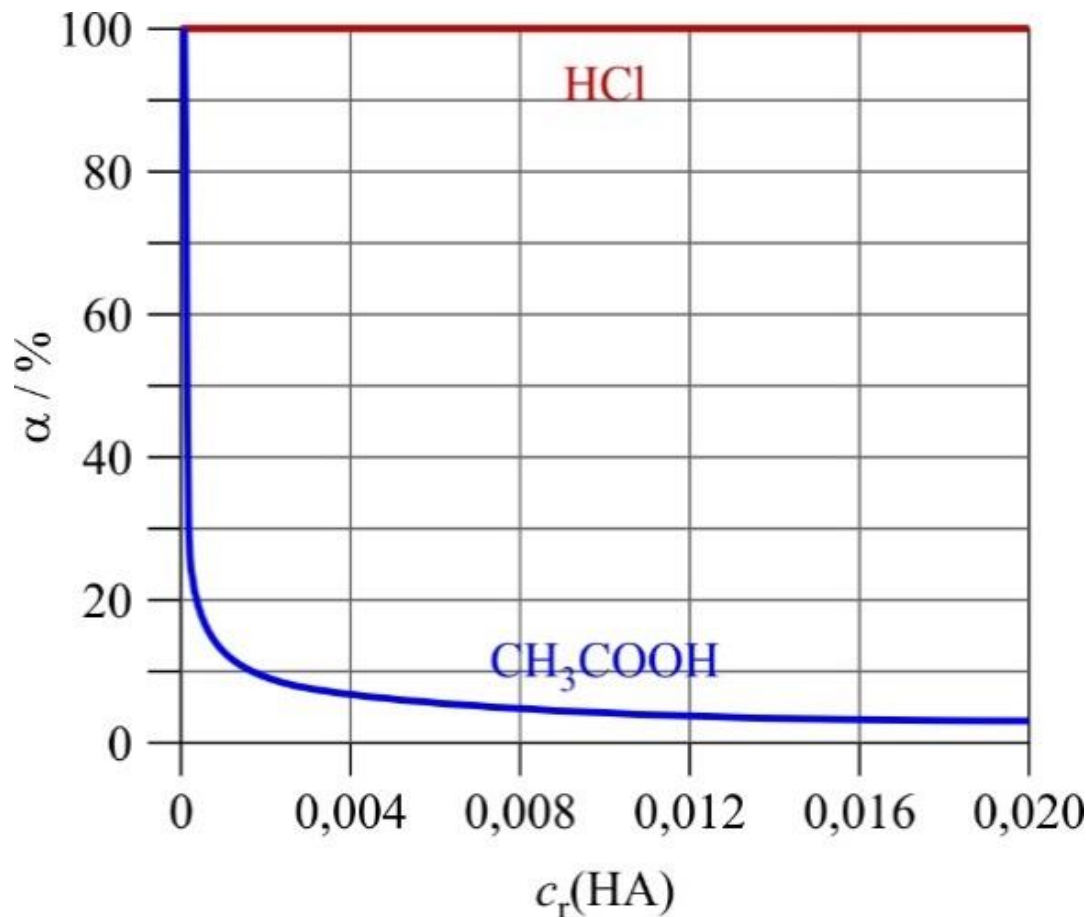


Výpočet rovnovážnej koncentrácie H_3O^+ podľa zjednodušenej rovnice

pre koncentrovanejšie roztoky slabých kyselín, platí zjednodušený vzťah:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_{\text{k}}(\text{HA})c_{\text{r}}(\text{HA})}$$

$$K_{\text{k}}(\text{HA}) \ll c_{\text{r}}(\text{HA}) \text{ a } \alpha(\text{HA}) \approx 0$$

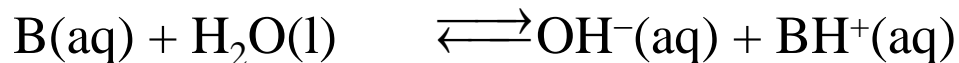


Závislosť stupňa ionizácie $\alpha(\text{HCl})$ a $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})$ od ich koncentrácie.

.

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.

- 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 $K_z(\text{B})$ 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^- :

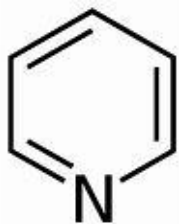
$$[OH^-] = \sqrt{K_z(B) c(B)} \quad K_z(B) \ll c_r(B) \text{ a } \alpha(B) \approx 0$$
- Mieru ionizácie slabej zásady môžeme podobne ako v prípade slabej kyseliny charakterizovať aj pomocou stupňa ionizácie $\alpha(B)$:

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

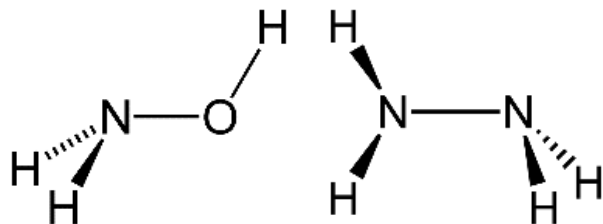
Reakcie ionizácie, ion. konštanty slabých zásad K_z a pK_z pri 25 °C

Zásada	Reakcia ionizácie	K_z	pK_z
C ₅ H ₁₁ N, piperidín	C ₅ H ₁₁ N(aq) + H ₂ O(l) \rightleftharpoons C ₅ H ₁₁ NH ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)	1,6 · 10 ⁻³	2,80
(C ₂ H ₅) ₂ NH dietylamin	(C ₂ H ₅) ₂ NH(aq) + H ₂ O(l) \rightleftharpoons (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)	6,9 · 10 ⁻⁴	3,16
(CH ₃) ₂ NH dimetylamín	(CH ₃) ₂ NH(aq) + H ₂ O(l) \rightleftharpoons (CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)	6,3 · 10 ⁻⁴	3,20
CH ₃ NH ₂ metylamín	CH ₃ NH ₂ (aq) + H ₂ O(l) \rightleftharpoons CH ₃ NH ₃ ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)	4,8 · 10 ⁻⁴	3,30
C ₂ H ₅ NH ₂ etylamin	C ₂ H ₅ NH ₂ (aq) + H ₂ O(l) \rightleftharpoons C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)	4,3 · 10 ⁻⁴	3,37
(CH ₃) ₃ N trimetylamín	(CH ₃) ₃ N(aq) + H ₂ O(l) \rightleftharpoons (CH ₃) ₃ NH ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)	8,1 · 10 ⁻⁵	4,10
NH ₃ amoniak	NH ₃ (aq) + H ₂ O(l) \rightleftharpoons NH ₄ ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)	1,77 · 10 ⁻⁵	4,75
N ₂ H ₄ hydrazín	N ₂ H ₄ (aq) + H ₂ O(l) \rightleftharpoons N ₂ H ₅ ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)	3,2 · 10 ⁻⁶	5,50
HONH ₂ hydroxylamin	HONH ₂ (aq) + H ₂ O(l) \rightleftharpoons HONH ₃ ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)	9,1 · 10 ⁻⁹	8,04
C ₅ H ₅ N pyridín	C ₅ H ₅ N(aq) + H ₂ O(l) \rightleftharpoons C ₅ H ₅ NH ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)	1,6 · 10 ⁻⁹	8,80

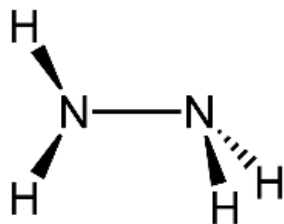
Slabé zásady



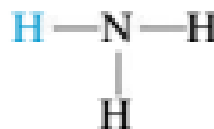
$pK_z = 8,80$
pyridín



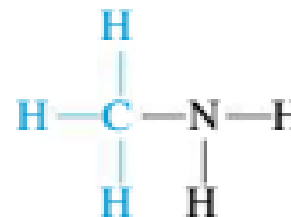
$pK_z = 8,04$
hydroxylamín



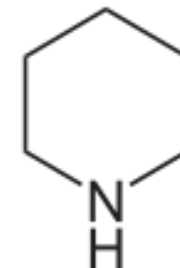
$pK_z = 5,50$
hydrazín



$pK_z = 4,75$
amoniak



$pK_z = 3,30$
metylamín

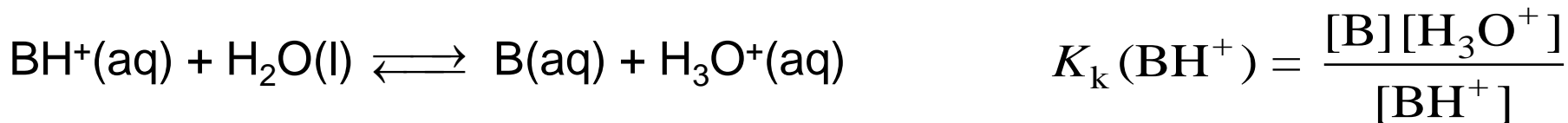
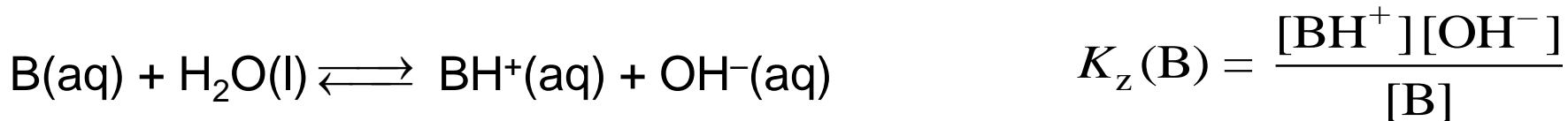


$pK_z = 2,80$
piperidín

- Najsilnejšou uvedenou dusíkatou zásadou je piperidín a najslabšou pyridín.
- V tab 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).

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:

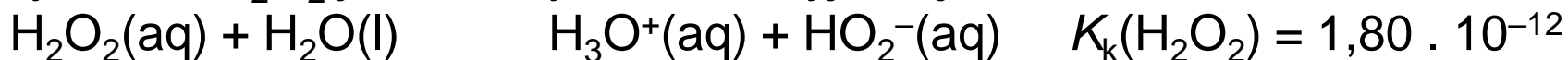
Všetky štyri kyseliny a) až d) charakterizované hodnotami K_k , resp. pK_k sú slabé kyseliny, pretože majú hodnoty $K_k < 1$ a hodnoty pK_k sú kladné. Najsilnejšia je kyselina uvedená b), pretože má najväčšiu hodnotu $K_k = 10^{-2,85}$. Najslabšia je kyselina d), pretože má najmenšiu hodnotu $K_k = 10^{-7,54}$.

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 slabej kyseliny HCN vyjadruje rovnováha



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



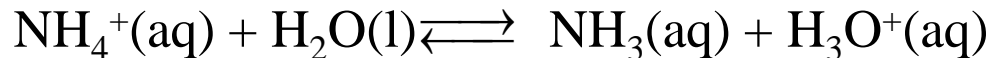
Uvedenú rovnováhu charakterizuje $K_z(\text{CN}^-)$. Konštanta kyslosti $K_k(\text{HCN})$ kyseliny kyanovodíkovej a konštanta zásaditosti $K_z(\text{CN}^-)$ jej konjugovanej zásady navzájom súvisia podľa vzťahu

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

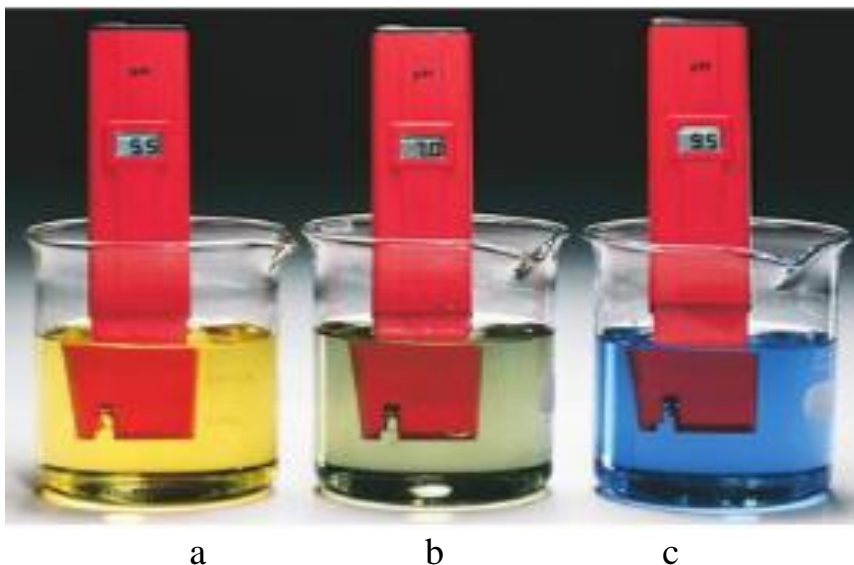
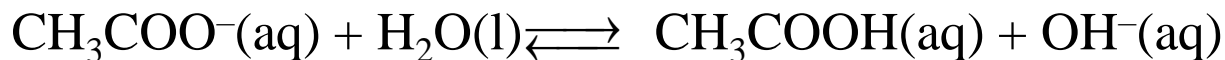
3c) Ióny ako Brønstedove kyseliny a zásady, hydrolýza solí

➤ 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.



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)

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 kationov.

➤ V tab. 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

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}).

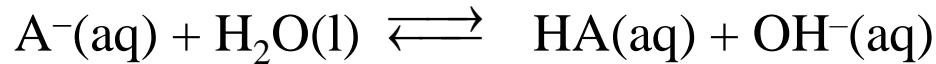
nárast kyslosti

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

3c) 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⁻) reaguje s vodou (hydrolyzuje),



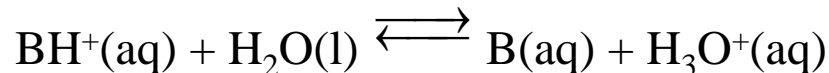
- Pre konštantu zásaditosti aniónu $K_z(A^-)$, ktorú v tomto prípade nazývame aj **konštantu hydrolýzy** K_{hydr} , môžeme písať

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

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

3c) 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),



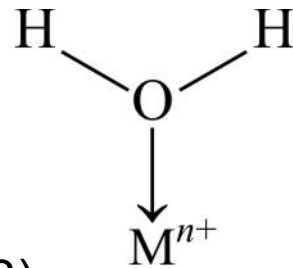
- Konštantu hydrolýzy K_{hydr} (totožná s $K_k(BH^+)$) je určená výrazom

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

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

3c) Hydratované kationy kovov ako Brønstedove kyseliny

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

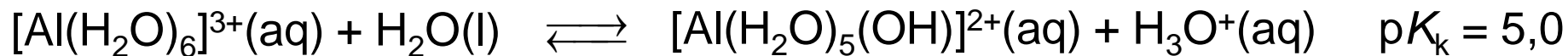
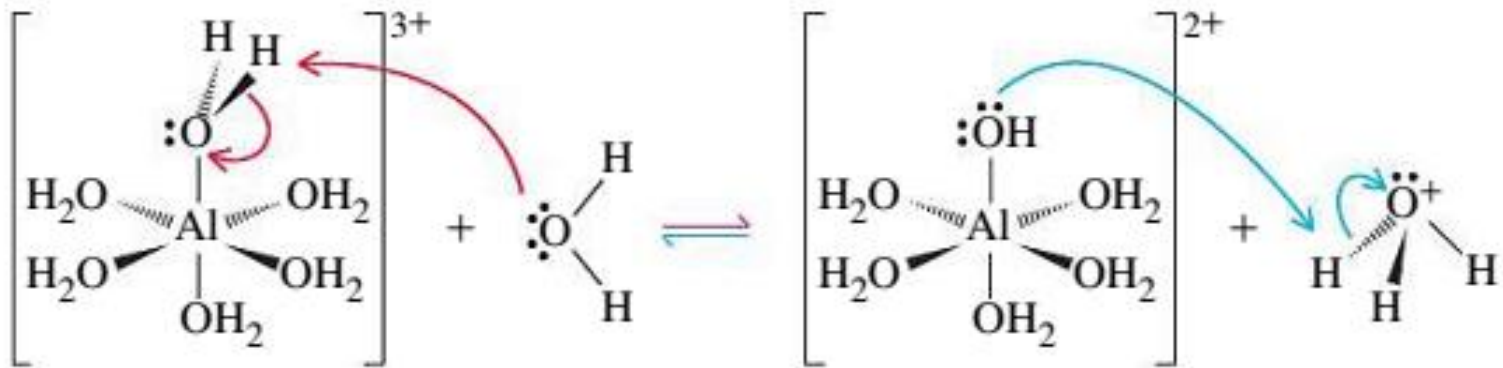


Tab. 12.8 Nábojové hustoty niektorých kationov M^{n+} ($n = 1$ až 3).

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

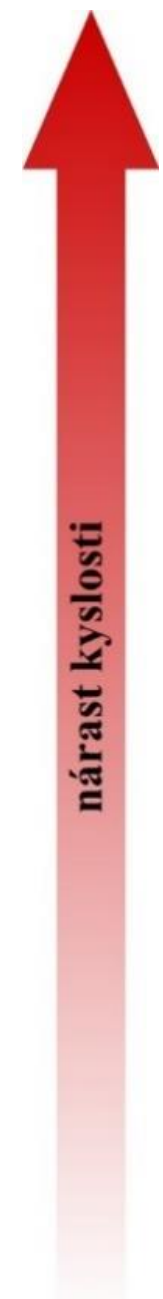
- Malé kationy, ako sú napr. Al^{3+} a Cr^{3+} , sa vyznačujú veľkou nábojovou hustotou, čo zodpovedá veľkému kladnému náboju na atóme H v molekule koord. vody. Väčšie kationy prvkov 1. skupiny, Na^+ , K^+ , Rb^+ a Cs^+ , ako aj kationy kovov alk. zemín, Ca^{2+} , Sr^{2+} a Ba^{2+} , sú charakteristické 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 konštánt 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. $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$.

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

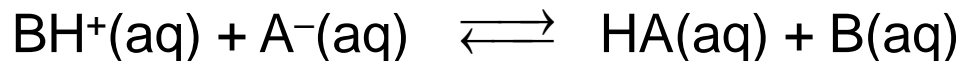


Reakcia ionizácie	K_k	pK_k
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,19
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	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

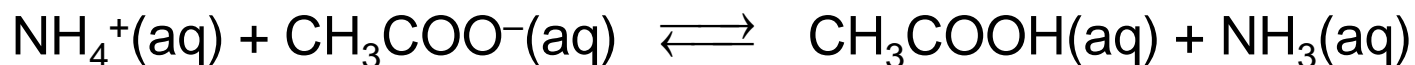
nárasť kyslosti

3c) Hydrolýza solí slabých kyselín a slabých zásad

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



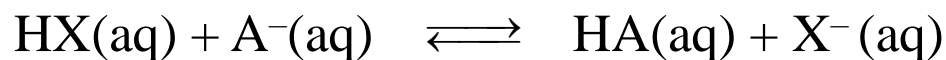
napr. v roztoku octanu amónneho $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$



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.

3d) Vytláčanie kyselín a zásad z ich solí

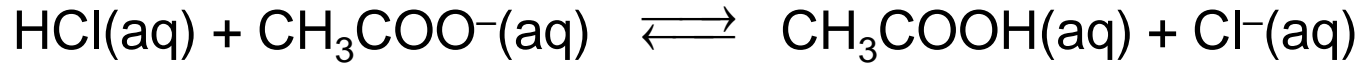
- Ak do roztoku soli s aniónom A^- pridáme roztok kyseliny HX , silnejšej než HA , v roztoku sa ustáli rovnováha



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

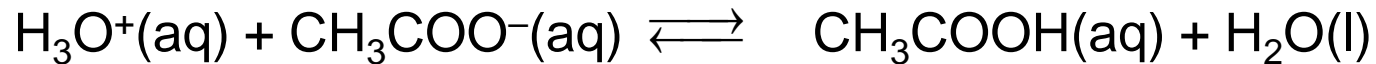
- To znamená, že rovnováha je tým viac posunutá k vzniku slabšej kyseliny HA , čím je východisková kyselina HX od nej silnejšia. Vytláčanie slabých kyselín z ich solí silnejšími kyselinami.

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

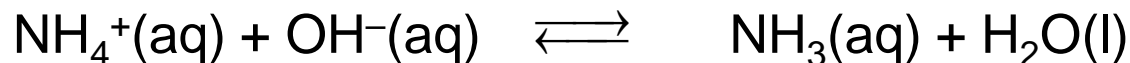


$$K = \frac{K_{\text{k}}(\text{HCl})}{K_{\text{k}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1 \cdot 10^7 / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,56 \cdot 10^{11}$$

- 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.

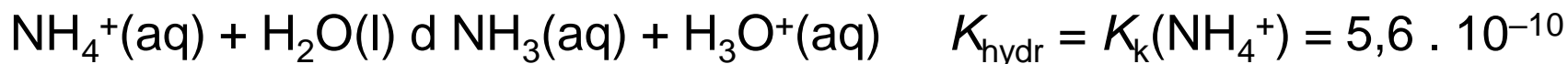


Príklad 12.47 Kvalitatívny predpoklad priebehu hydrolýzy

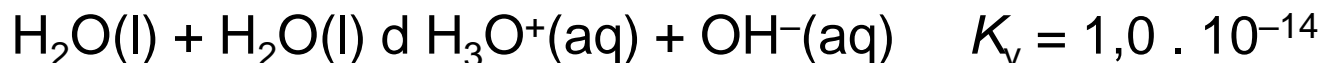
Na základe rovníc chemických reakcií, ktoré sa musia uvažovať pri príprave vodného roztoku chloridu amónneho ($c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$), napíšte všetky častice prítomné v roztoku. Zoradte ich podľa stúpajúcej koncentrácie.

Odpoveď:

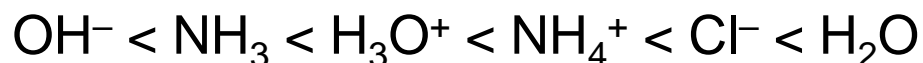
Koncentrácia čistej vody je približne 55 mol dm^{-3} . Po rozpustení NH_4Cl ($c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) sú vo vode prítomné amónne kationy NH_4^+ a chloridové anióny Cl^- v rovnakej koncentrácii, akú má roztok $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$. Koncentrácia amónnych kationov sa o málo zníži v dôsledku ich hydrolýzy



Okrem tejto rovnováhy musíme v roztoku $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ uvažovať aj s autoprotolýzou vody



Na základe uvedených faktov môžeme zoradiť častice v roztoku $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ podľa ich stúpajúcej koncentrácie nasledovne:



Príklad 12.48 Kvalitatívny predpoklad priebehu hydrolýzy

Napíšte rovnicu hydrolýzy v roztoku dusitanu sodného a uveďte, aká bude hodnota pH roztoku v porovnaní s hodnotou 7.

Odpoveď:

Dusitan sodný je silný elektrolyt vo vode úplne ionizovaný na sodné a dusitanové ióny. $\text{NaNO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq})$

S vodou ďalej reagujú (hydrolyzujú) dusitanové anióny, ktoré sú konjugovanou zásadou slabej kyseliny HNO_2 :

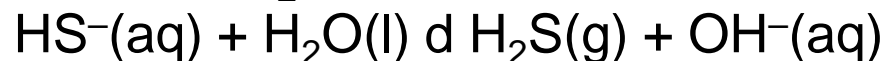


Pretože uvedenou reakciou sa zvýšila koncentrácia OH^- ($[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$) bude mať roztok hodnotu $\text{pH} > 7$.

Príklad 12.49 Kvalitatívny predpoklad priebehu hydrolýzy

Vo vlhkom prostredí sulfid sodný Na_2S zapácha po skazených vajciach, ktorý je charakteristický pre sulfán. Napíšte dve rovnice v časticovom tvare, ktoré spôsobujú vznik tejto plynnej látky.

Odpoveď:



Reakcie sú posúvané v smere vzniku produktov v dôsledku neustáleho úniku plynného H_2S .

Príklad 12.50 Kvalitatívny predpoklad priebehu hydrolýzy

Pre každý z nasledujúcich roztokov uveďte, či jeho vodný roztok je kyslý, zásaditý alebo neutrálny: a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3(\text{aq})$, b) $\text{NaI}(\text{aq})$, c) $\text{NaCN}(\text{aq})$, d) $\text{BeCl}_2(\text{aq})$.

Odpoveď:

Uvedené soli ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$, NaI , NaCN a BeCl_2) sú silné elektrolyty, a teda sú vo vode úplne ionizované na príslušné kationy a anióny. Následne musíme určiť, ktoré z nich budú reagovať s vodou ako Brønstedova kyselina, príp. zásada.

a) Rozpustením $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$ vo vode vznikajú metylamóniové kationy CH_3NH_3^+ , ktoré sú konjugovanou kyselinou slabej zásady metylamínu, a preto tieto kationy reagujú s vodou (hydrolyzujú) za vzniku oxóniových kationov:



Roztok $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3(\text{aq})$ je kyslý ($\text{pH} < 7$).

b) Sodný kation ani jodidový anión nehydrolyzujú. Roztok $\text{NaI}(\text{aq})$ je neutrálny ($\text{pH} = 7$).

c) Kyanidové anióny sú konjugovanou zásadou slabej kyseliny kyanovodíkovej, a preto anióny CN^- hydrolyzujú:



Roztok $\text{KCN}(\text{aq})$ je zásaditý ($\text{pH} > 7$).

d) Vo vodnom roztoku $\text{BeCl}_2(\text{aq})$ sú prítomné kationy $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, ktoré sa správajú ako Brønstedova kyselina a hydrolyzujú za vzniku oxóniových kationov:



Chloridový anión ako veľmi slabá konjugovaná zásada silnej kyseliny HCl nehydrolyzuje. Vodný roztok chloridu berylnatého je kyslý ($\text{pH} < 7$).

Otázky na skúsku ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE I

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

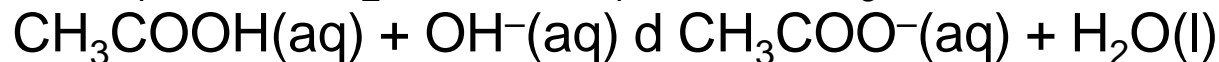
- a) Definujte Arrheniovu kyselinu a zásadu ako aj ich sýtnosť.
- b) Definujte neutralizáciu podľa Arrheniovej teórie.
- c) Napíšte stavový a časticový zápis reakcie kyseliny HA a zásady MOH.

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. Hydrolyza solí. Hydrolyza solí slabých kyselín a silných zásad. Hydrolyza solí silných kyselín a slabých zásad. Hydrolyza 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 hydrolyzy 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.