

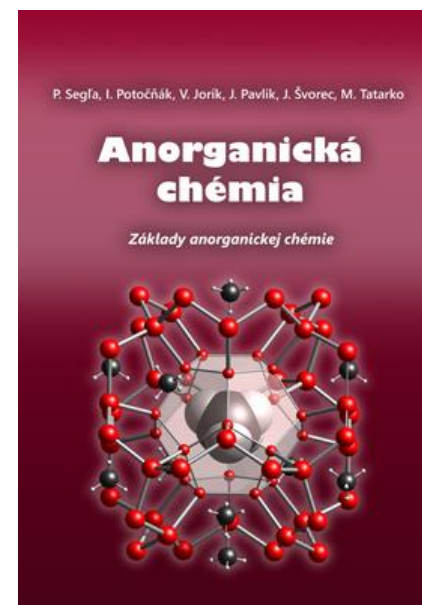
# Prednáška č. 8

## Acidobázické reakcie II

**Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD**  
**CHEMAT, 04. 11. 2024**



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ  
UNIVERZITA V BRATISLAVE  
FAKULTA CHEMICKÉJ  
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE



**Kapitola 12 str. 407**

# Opakovanie

## 1) Protolytické reakcie

a) Neutralizácia

b) Ionizácia Brønstedových kyselín a zásad

c) Autoprotolýza protických rozpúšťadiel

d) Hydrolýza solí

e) Vytlačanie kyselín a zásad z ich solí

# Sila Brønstedových kyselín a zásad

- silu kyselín spravidla popisujeme pomocou ionizačných konštánt  $K_k$  ( $pK_k$ ).
- hodnota  $K_k$  však závisí od použitého rozpúšťadla ako zásady.

## Sila Brønstedových kyselín a zásad a ich molekulová štruktúra

### Anorganické kyseliny :

- **Bezkyšľikáté kyseliny** typu  $H_nX$  16. a 17. skupina, napr.  $H_2S$  alebo  $HCl$ .
- **Kyslíkaté kyseliny (oxokyseliny)**
  - hydroxidokyseliny typu  $X(OH)_n$  (vhodnejšie  $H_nXO_n$ ) napr.  $Si(OH)_4$
  - oxokyseliny typu  $X_kO_m(OH)_n$  (vhodnejšie  $H_nX_kO_{m+n}$ ) napr.  $SO_2(OH)_2$  ( $H_2SO_4$ )
  - akvakyseliny typu  $X(OH_2)$  (katiónové kyseliny) napr.  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

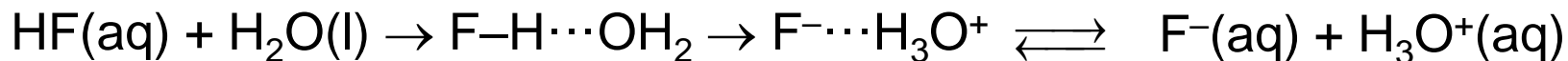
# Bezokyslíkaté kyseliny HX

- Sila **binárnych kyselín**  $H_nX$  vo vode - termodynamické aspekty

Hydrid HX	HF	HCl	HBr	HI
kovalentný polomer X, $r_k$ / pm	57	102	120	139
dĺžka väzby, $l(X-H)$ / pm	91,7	127,5	141,4	160,9
energia väzby, $E(X-H)$ / kJ mol <sup>-1</sup>	570	427	363	295
$pK_k(HX)$	3	-7	-9	-10



- Anomálne správne HF (oveľa slabšia kyselina v porovnaní s ostatnými)
- ❖ veľká energia väzby F-H
  - ❖ tvorba vodíkových väzieb  $F-H \cdots OH_2$  za vzniku iónových párov  $F^- \cdots H_3O^+$ , ktoré znižujú koncentráciu voľných  $H_3O^+$



## Bezokyslíkaté kyseliny $H_nX$

Hydrid $H_2X$	$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$
Kovalentný polomer X, $r_k$ / pm	66	105	120	138
Dĺžka väzby, $l(X-H)$ / pm	95,7	133,5	146	169
Energia väzby, $E(X-H)$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	467	347	276	238
$pK_k(HX)$	14	7,05	3,89	2,6



Sila binárnych kyselín  $H_2X$  a  $HX$  rastie v 16. a 17. skupine zhora nadol.

Hydrid $H_nX$	$CH_4$	$NH_3$	$H_2O$	$HF$
kovalentný polomer X, $r_k$ / pm	76	71	66	57
dĺžka väzby, $l(X-H)$ / pm	108,7	101,2	95,7	91,7
energia väzby, $E(X-H)$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	439	450	497	570
$pK_k(HX)$			14	3



Sila binárnych kyselín  $H_nX$  prvkov 14. až 17. skupiny rastie v perióde zľava doprava.

# Kyslíkaté kyseliny (oxokyseliny)

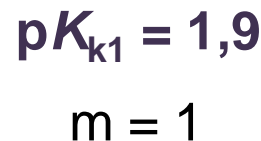
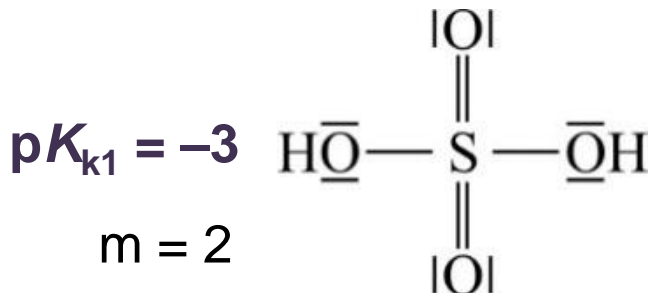
- Oxokyseliny  $X_kO_m(OH)_n$  ( $H_nX_kO_{m+n}$ ) podliehajú vo vodnom roztoku ionizácii:



- Ide o **ternárne** (trojprvkové) **oxokyseliny**.
- Sila oxokyselín súvisí s veľkosťou priťahovania väzbových elektrónov väzby O–H atómom X.
- Faktory zväčšujúce toto priťahovanie:
  - ❖ Vysoká elektronegativita atómu X ( $\chi^{Cl} = 3,16$ ;  $\chi^{Br} = 2,96$  a  $\chi^I = 2,66$ )



- ❖ Počet koncových atómov O vyjadrený hodnotou **m** napr.  $H_2SO_4$  a  $H_2SO_3$

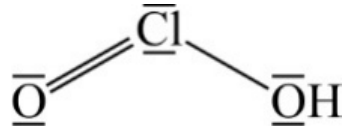


# Vplyv hodnoty $m$ na silu oxokyselín $H_nX_kO_{m+n}$

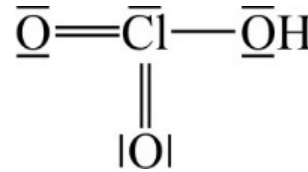
- Poradie rastu kyslosti oxokyselín  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  a  $\text{HClO}_4$  rastie s počtom koncových atómov kyslíka, tj. s rastúcim formálnym nábojom na atóme Cl.



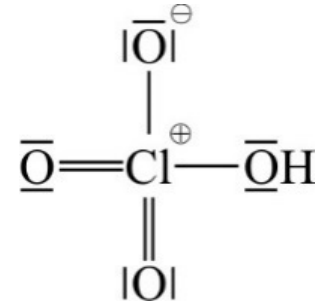
$$pK_k = 7,5$$



$$pK_k = 1,92$$



$$pK_k = -1,2$$



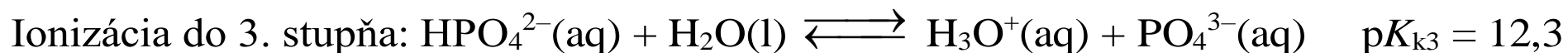
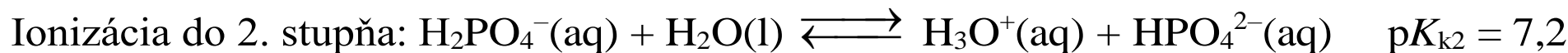
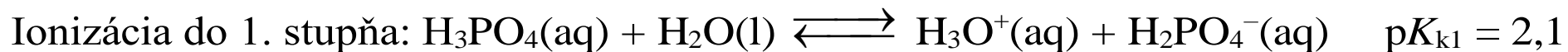
$$pK_k = -11$$

---

Sila (kyslosť) oxokyselín  $H_nX_kO_{m+n}$  rastie s počtom  
ňkoncových atómov O  $m$ .

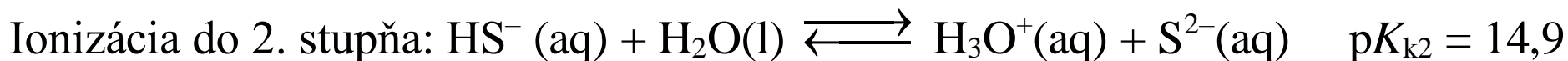
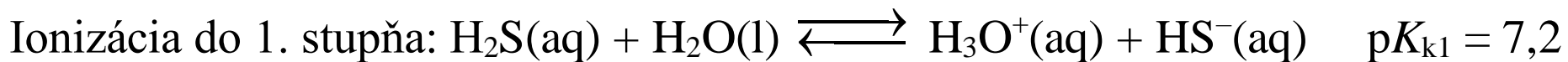
# Sýtnosť kyselín

## ➤ Trojsýtna kyselina $\text{H}_3\text{PO}_4$



Kyslosť klesá  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$

## ➤ Viacsýtnne binárne kyseliny

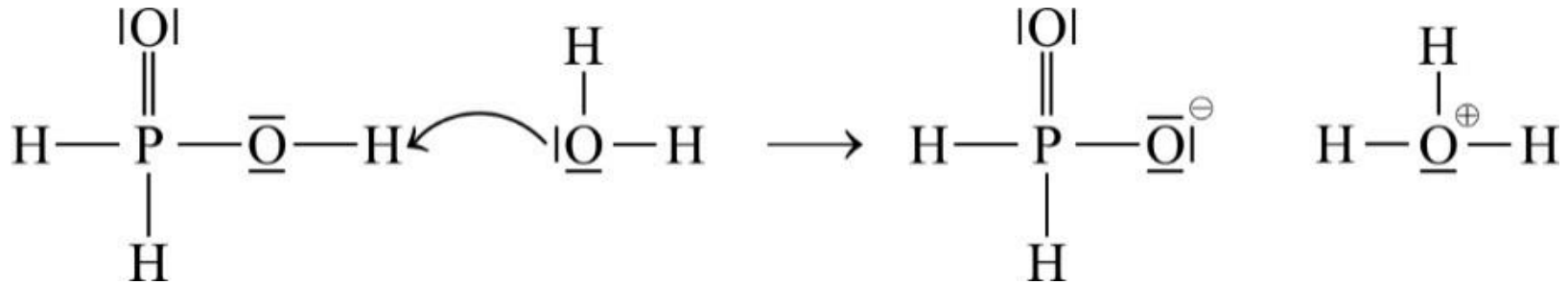


**Kyslosť viacsýtnnych kyselín sa znižuje s rastúcim počtom odštiepených kationov vodíka. Tento trend je oveľa výraznejší v prípade ionizácie viacsýtnnych binárnych kyselín.**

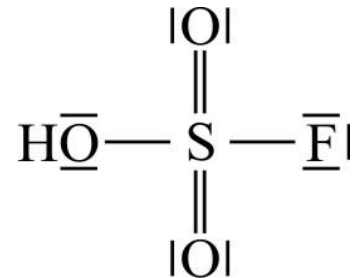


## Sýtnosť kyselín

- Nie každý vodík je kyslý napr.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  je jednosýtna kyselina

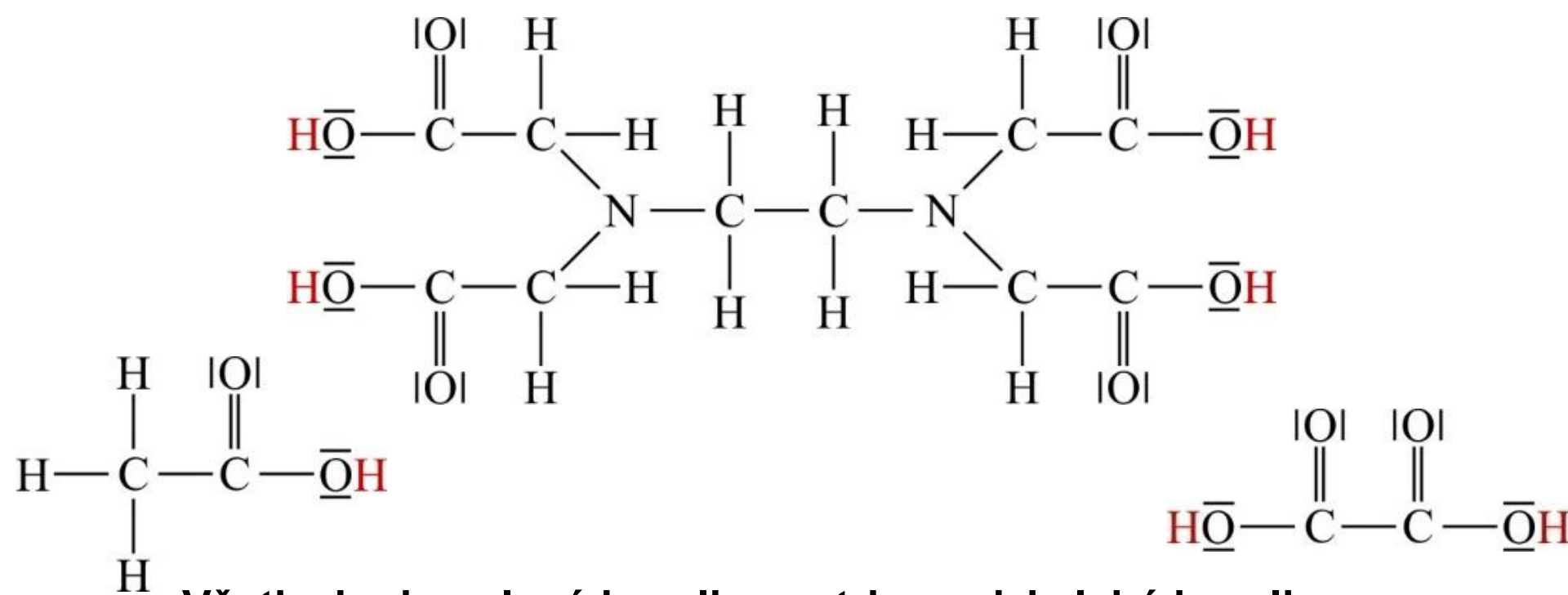


- Silu kyselín zvyšuje prítomnosť elektronegatívnych atómov viazaných na stredový atóm.
- Napr. kyselina fluorosírová  $\text{HSO}_3\text{F}$  (superkyselina) je 1000-krát silnejšia než  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

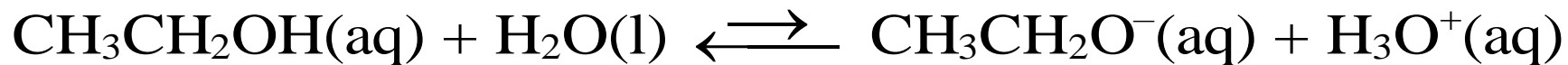
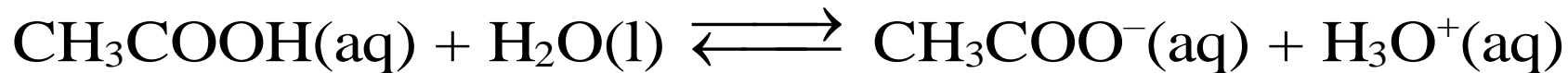
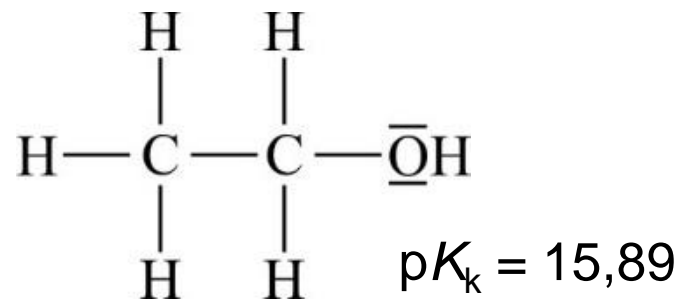
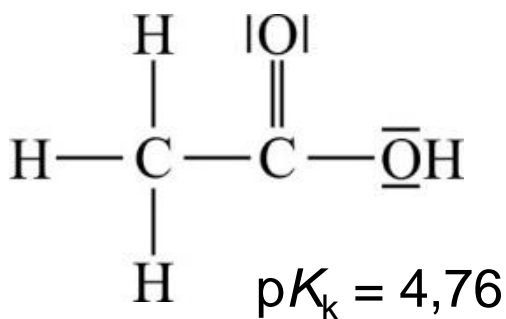


## Organické (karboxylové) kyseliny

- Kyslosť organických zlúčenín je spôsobená karboxylovou skupinou ( $-\text{COOH}$ )  
Kyselina octová (etánová),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  je jednosýtna kyselina.  
Kyselina šťaveľová (etándiová),  $\text{HOOC}-\text{COOH}$  je dvojsýtna kyselina  
Kyselina etyléndiamíntetraoctová (skr.  $\text{H}_4\text{edta}$ ) je štvorsýtna kyselina

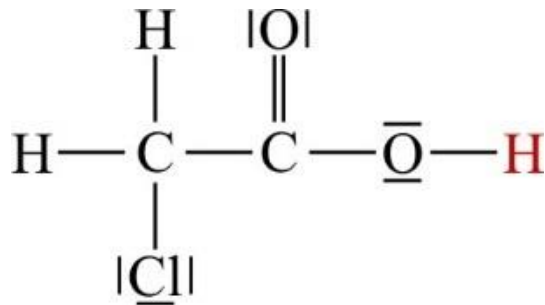


**Všetky karboxylové kyseliny patria medzi slabé kyseliny.**



# Organické (karboxylové) kyseliny

- Dĺžka uhlíkového reťazca v karboxylovej kyseline má len malý vplyv na silu kyseliny.
- ✓  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_{\text{k}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) a  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$  ( $K_{\text{k}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ )
- substitúcia atómov na uhlíkovom reťazci môžu veľmi ovplyvniť silu kyselín
- ✓ kyselina chlóractová –  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$



$$pK_{\text{k}} = 2,85$$

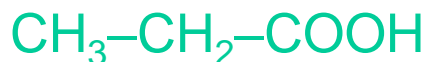
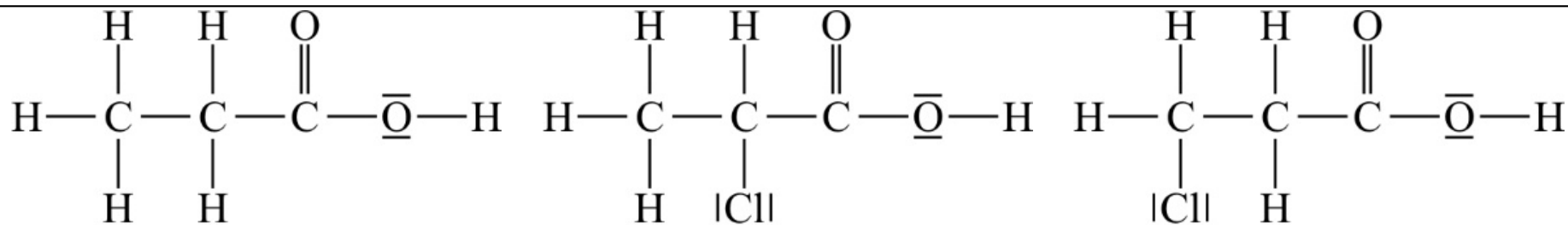
- atóm chlóru odťahuje elektróny z väzby O–H, čím sa ľahšie uvoľňuje H, kyselina chloractová ( $pK_{\text{k}} = 2,85$ ) silnejšia ako kyselina octová ( $pK_{\text{k}} = 4,74$ )

## Príklad 12.59 Faktory ovplyvňujúce silu organických kyselín

Na základe elektrónových štruktúrnych vzorcov vysvetlite, ktorá kyselina je silnejšia: kyselina propánová, kyselina 2-chlórpropánová a 3-chlórpropánová.

Odpoveď:

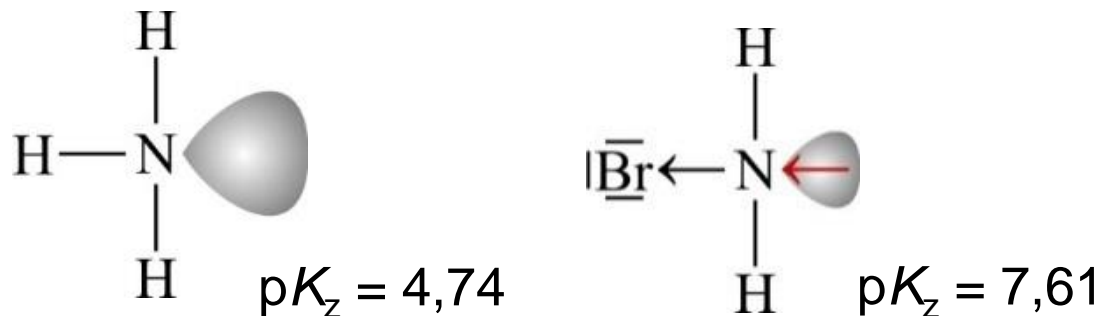
Elektrónové štruktúrne vzorce uvedených kyselín sú



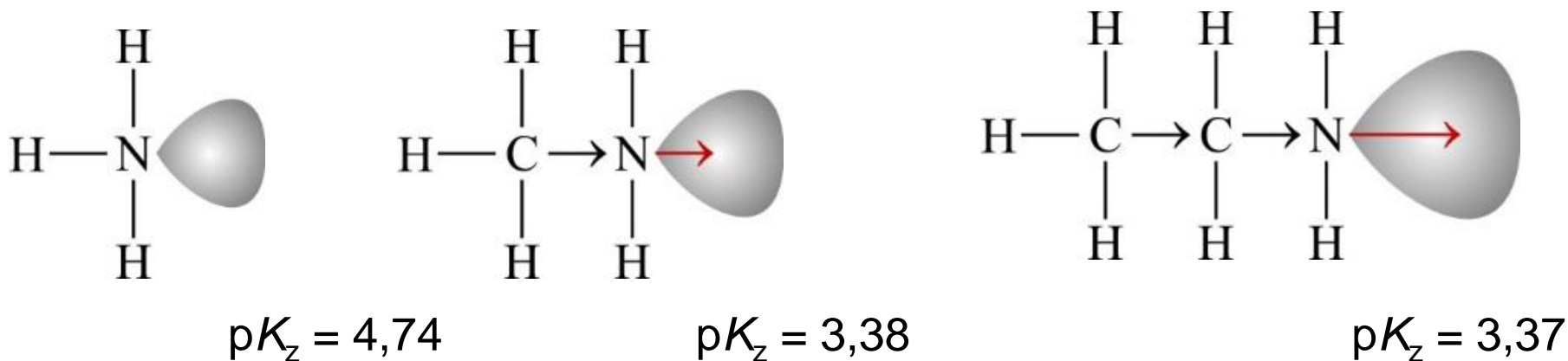
Najslabšou kyselinou je kyselina propánová ( $K_{\text{k}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ ), ktorá neobsahuje elektronegatívny atóm chlóru. Atóm chlóru ( $\chi^{\text{P}} = 3,16$ ) totiž odťahuje elektróny z karboxylovej skupiny  $\text{-COOH}$ . Tento účinok je tým výraznejší, čím je atóm chlóru bližšie ku karboxylovej skupine. Z tohto dôvodu je kyselina 2-chlórpropánová ( $K_{\text{k}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ ) silnejšia ako kyselina 3-chlórpropanová ( $K_{\text{k}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ).

## Sila zásaditých amínov

Čím elektronegatívnejší je substituent X v molekule amínu  $\text{NH}_2\text{X}$ , tým viac odťahuje elektróny z atómu N. V dôsledku toho, voľný elektrónový pár na atóme dusíka viaže protón slabšie, tj. daný amín je slabšou zásadou. Napr. brómamín  $\text{NH}_2\text{Br}$  ( $\text{p}K_z = 7,61$ ) je slabšou zásadou ako amoniak ( $\text{p}K_z = 4,74$ ):

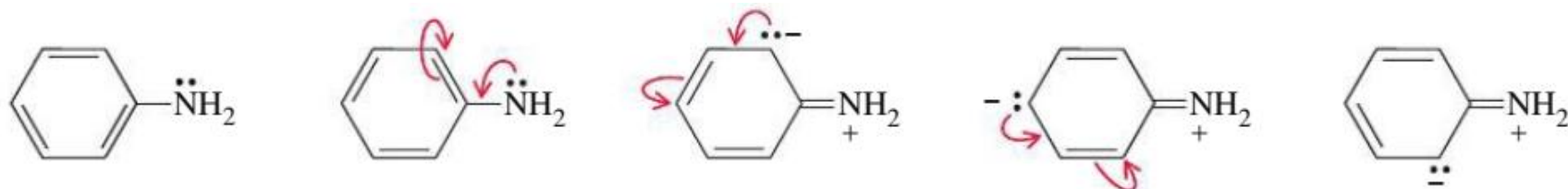


Naopak, alkylové substituenty (napr. metyl, etyl, a i.) majú schopnosť odávať elektróny na atóm dusíka.

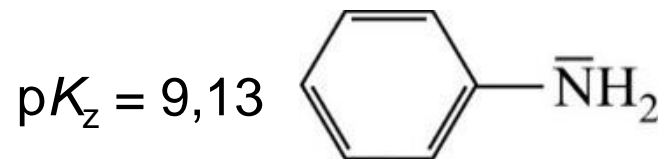
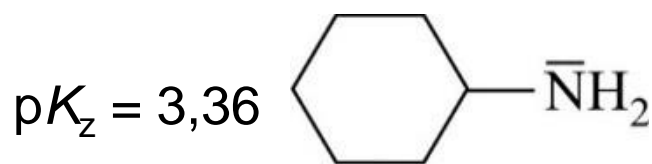


Arylové substituenty (napr. fenyľ a i.) majú na rozdiel od alkyl. subst. schopnosť odťahovať elektróny z atómu dusíka. Takéto amíny sa nazývajú aromatické.

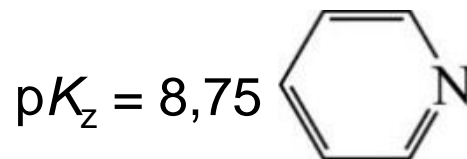
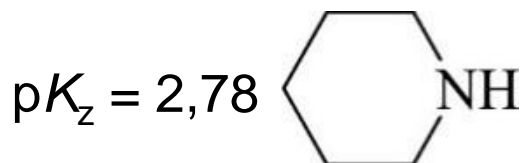
Napr. v molekule anilínu  $C_6H_5NH_2$  je na atóm N naviazaná fenylová skupina –  $C_6H_5$ , obsahujúca delokalizované elektróny. Ako vyplýva z nasledujúcich rezonančných štruktúr aromatického jadra, do delokalizácie sa zapája aj voľný elektrónový pár atómu N.



Tým výrazne klesá jeho schopnosť viazať  $H^+$ . Uvedené odčerpávanie elektrónovej hustoty zo skupiny  $NH_2$  spôsobuje, že anilín je oveľa slabšia zásada v porovnaní s cyklohexylamínom.

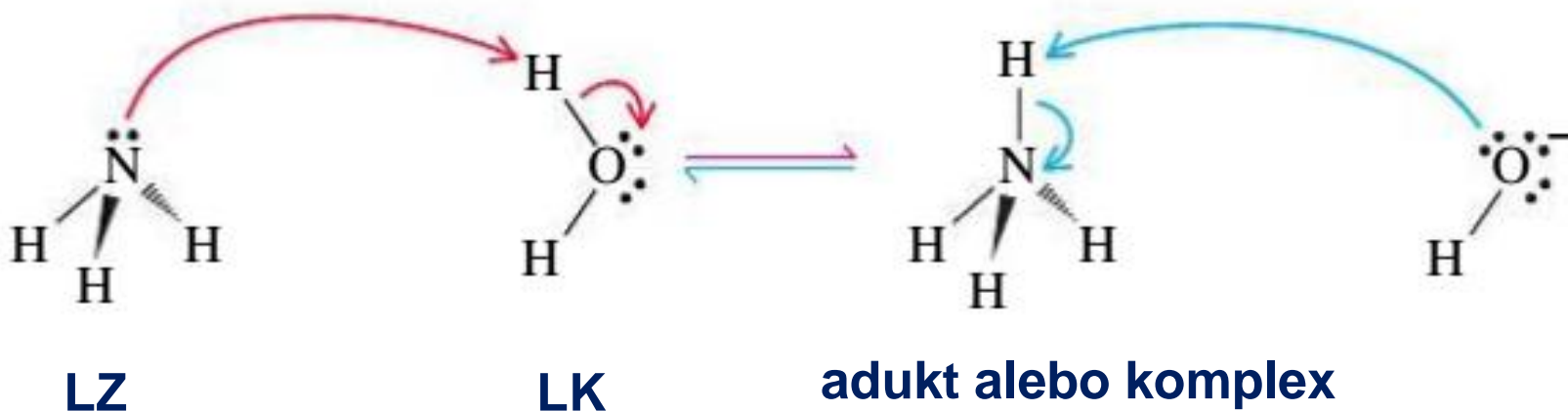


Podobne, v prípade pyridínu môžeme očakávať podstatne menšiu zásaditosť v porovnaní s piperidínom.



# Lewisova teória kyselín a zásad

- prenos elektrónového páru od donoru (Lewisovej zásady) na akceptor (Lewisovu kyselinu), pričom medzi donorom a akceptorom vzniká kovalentná väzba (koordináčná)



- $\text{NH}_3$  (LZ) je donorom elektrónového páru (presnejšie je to atóm N na ktorom je záporný parciálny náboj). Tento voľný elektrónový pár je poskytnutý jednému z atómov H (s kladným parciálnym nábojom) v molekule vody (akceptor elektrónového páru – LK). V priebehu uvedenej reakcie dochádza k heterolytickému rozštiepeniu väzby O–H tak, že väzbový pár ostáva na atóme O, čím vzniká anión  $\text{OH}^-$ . Donorový elektrónový pár z atómu dusíka vytvorí štvrtú kovalentnú väzbu N–H, čím vzniká kation  $\text{NH}_4^+$ .

# Lewisova teória kyselín a zásad

- Lewisove kyseliny: napr.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}^+$
- Lewisové bázy: napr.  $\text{H}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$

**Lewisova kyselina je častica schopná prijať elektrónový pár (je akceptorom elektrónového páru).**

**Lewisova zásada je častica schopná poskytnúť elektrónový pár (je donorom elektrónového páru).**

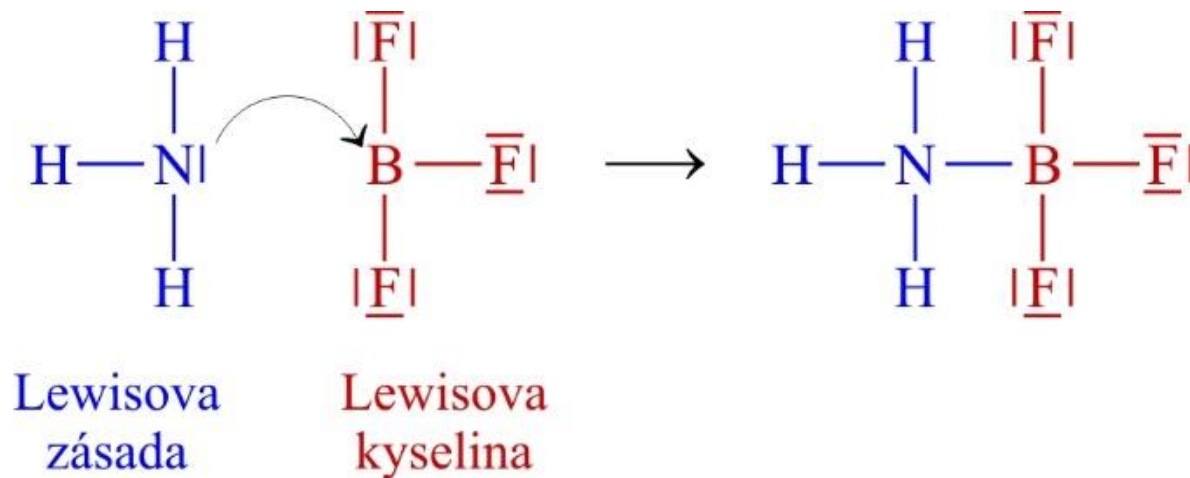
- Reakcia medzi LK (A) a LZ (B) vedie k vzniku kovalentnej väzby. Produkt, ktorý vznikol sa nazýva **adukt** A–B:  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A–B}$
- Vzniknutá väzba medzi LK a LZ sa nazýva **koordinačná (donorovo-akceptorová) väzba**. LK sú **elektrofilné častice** s neobsadenými orbitálmi, ktoré môžu prijať elektrónové páry. LZ sú **nukleofilné častice**, ktoré majú dostupné voľné elektrónové páry na vzájomné zdieľanie.

**Reakciou medzi LK (akceptorom) a LZ (donorom) vzniká adukt, pričom medzi donorom a akceptorom vzniká kovalentná väzba.**

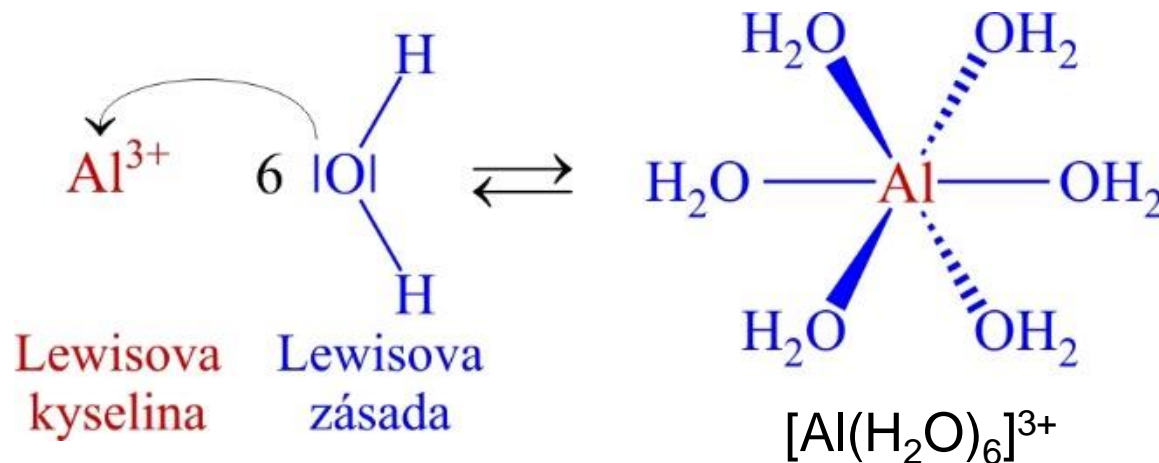


➤ Ako LK môžu reagovať napr.:

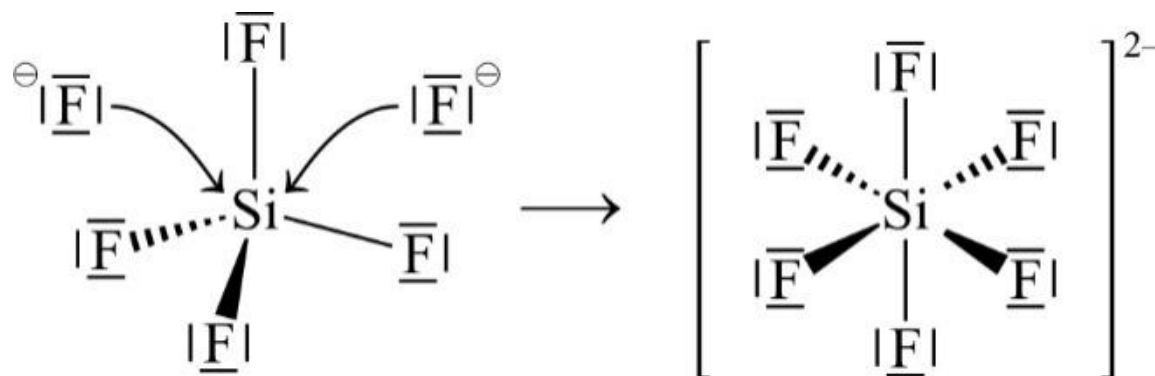
Častice s neúplnou valenčnou vrstvou obsahujúce prvok 2. periódy, (napr.  $\text{BF}_3$ ).  
Príkladom je reakcia medzi elektrónovo deficitnou molekulou  $\text{BF}_3$  (LK) a  $\text{NH}_3$  (LZ), ktorá v plynnom stave vedie k vzniku bielej tuhej zlúčeniny (aduktu) v dôsledku vzniku donorovo-akceptorovej väzby medzi atómami B a N.



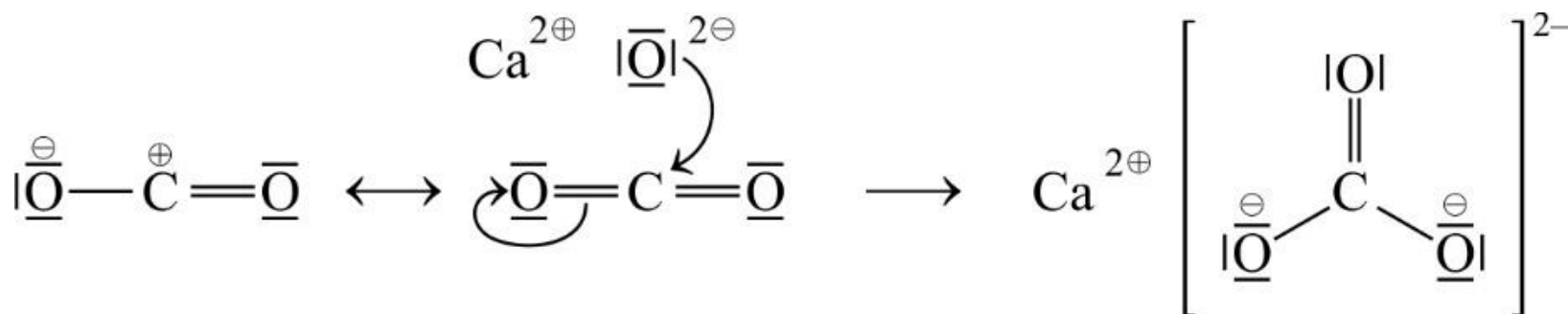
➤ Katióny (napr.  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Al}^{3+}$ ) a atómy kovov (napr. Ni, Fe a Co):



- Častice s energeticky dostupnými neobs. orbitálmi, napr.  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{PCl}_5$  a  $\text{SiF}_4$ .

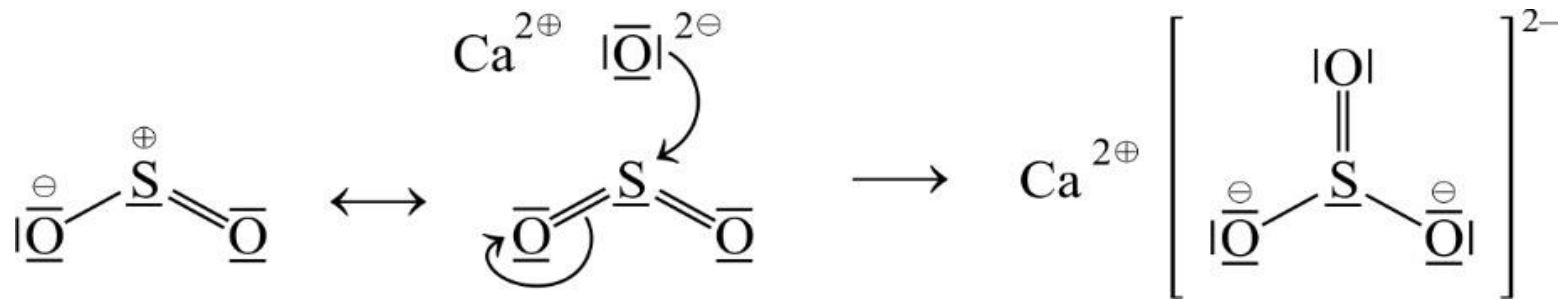


- Častice obsahujúce násobné väzby, napr.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ . Disociácia  $\pi$ -väzby, napr. v molekule  $\text{CO}_2$ , umožňuje reakciu s aniónom  $\text{O}^{2-}$  (Lewisovou zásadou, napr. v  $\text{CaO}$ ) za vzniku uhličitanového aniónu  $\text{CO}_3^{2-}$ :



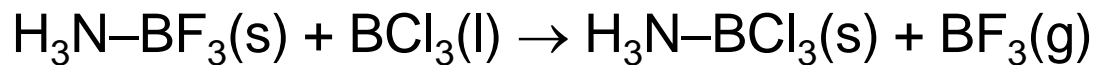
- Opis reakcie týmto spôsobom vyžaduje poznanie elektrónovej štruktúry  $\text{CO}_2$  na základe teórie MO. Kombináciou niektorých z  $2p$  orbitálov na atónoch C a O v molekule  $\text{CO}_2$  dochádza k vzniku väzbových a protiväzbových molekulových  $\pi$ -orbitálov. Prázdny protiväzbový  $\pi^*$ -orbitál v molekule  $\text{CO}_2$  je teda akceptorom voľného elektrónového páru aniónu  $\text{O}^{2-}$ .

- SO<sub>2</sub> reaguje ako LK aj napriek tomu, že na atóme S je voľný elektrónový pár. Reakcie medzi tuhým CaO a plynom (CO<sub>2</sub> alebo SO<sub>2</sub>) dokazujú, že podľa Lewisovej teórie sa K a Z môžu vyskytovať vo všetkých skup. stavoch.

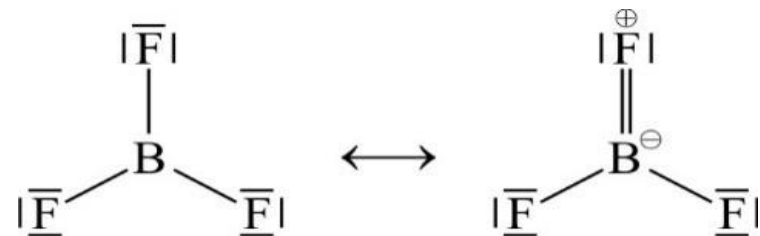


## Sila Lewisových kyselín a zásad

- Sila LK a LZ vyjadruje ochotu K prijať elektrónový pár, resp. ochotu Z poskytnúť ho.
- Lewisova kyslosť molekúl MX<sub>3</sub> je daná aj povahou atómu M (jeho náb. hustotou). Preto napr. BCl<sub>3</sub> s menším atómom bóru je silnejšou LK ako AlCl<sub>3</sub> s väčším atómom Al. Akceptorové schopnosti LK sú závislé vo všeobecnosti na elektroneg. substit., ktoré ovplyvňujú nábojovú hustotu na stredovom atóme. Napr. pre halogenidy BX<sub>3</sub> by mala nábojová hustota na atóme B rásť v poradí: BBr<sub>3</sub> < BCl<sub>3</sub> < BF<sub>3</sub>. V laboratóriu sa však pozoruje priebeh reakcie,

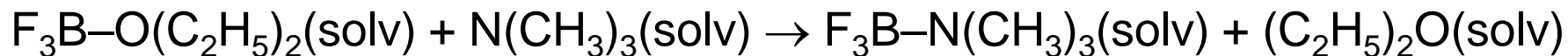


Atóm F poskytuje neväzb. elektr. pár atómu B, čím sa jeho náb. hustota znižuje.



## Sila Lewisových kyselín a zásad

- Pokiaľ ide o silu LZ, tá sa riadi v podstate rovnakými princípmi ako sila LK. To môžeme dokumentovať na príkladoch –  $\text{NH}_3$  s menším atómom N má väčšiu zápornú nábojovú hustotu ako atóm P v  $\text{PH}_3$ . Amoniak je preto silnejšia LZ ako fosfán  $\text{PH}_3$ . Podobne, anión  $\text{NH}_2^-$  a anión  $\text{NH}^{2-}$  sú silnejšie zásady ako amoniak, pretože s rastom záporného náboja na atóme dusíka sa zvyšuje aj nábojová hustota. Amoniak a jeho deriváty (napr. trimetylamín,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ) sú silnejšie zásady ako voda a jej deriváty (napr. dietyléter,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ), čo možno dokumentovať na reakcii:



# Komplexotvorné reakcie - základné pojmy

- Všeobecná povaha LK a LZ umožňuje túto koncepciu rozšíriť na chémiu kovov, pre ktorú je typická tvorba koordinačných zlúčenín - **koordinačná chémia**.
- Snaha atómov *d*-prvkov prijať elektrónový pár je natoľko výrazná, že katióny prechodných prvkov sú tak vo vodnom roztoku, ako aj v tuhom stave prítomné v podobe akvakomplexov. Napr. v  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  nie je prítomný katión  $\text{Co}^{2+}$ , ale katión  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  s koordinovanými molekulami vody.
- Komplexný katión  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  je zapísaný vo Wernerových zátvorkách (hranaté zátvorky), ktoré vymedzujú jeho **primárnu koordinačnú sféru**. Každý komplex je zložený z centrálného atómu ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ).
- **Centrálny atóm (CA)** komplexu (akceptor voľného elektrónového páru) je atóm, ku ktorému sú naviazané ligandy.
- **Ligand** (donor voľného elektr. páru) je molekula alebo anión, ktorý sa koordinuje k CA cez jeden alebo viac voľných elektr. párov.
- Väzba, ktorá takto vzniká, sa nazýva **koordinačná (donorovo-akceptorová)** väzba.

# Komplexotvorné reakcie

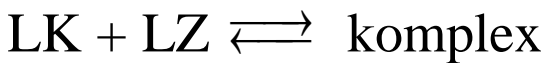
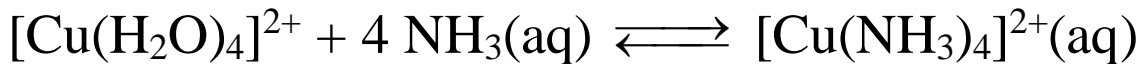
- Komplex môže byť katiónom, napr.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , aniónom, napr.  $[\text{BF}_4]^-$ , alebo elektricky neutrálnym, napr.  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ . Komplexné katióny alebo anióny spolu s iónmi opačného náboja vytvárajú **koordinačné (komplexné) zlúčeniny** napr.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  alebo  $\text{K}[\text{BF}_4]$ .

**Komplex (komplexná častica) je molekula alebo ión (komplexný katión alebo anión) zložený z centrálného atómu charakterizovaného oxidačným a koordinačným číslom a z ligandov (molekuly alebo ióny), pričom koordinačné číslo centrálného atómu je väčšie než jeho oxidačné číslo.**

- Podľa uvedenej definície možno chápať ako komplexné častice, napr.  $[\text{Al}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Si}^{\text{IV}}\text{F}_6]^{2-}$ ,  $[\text{P}^{\text{V}}\text{F}_6]^-$ , avšak nie  $\text{S}^{\text{VI}}\text{F}_6$ ,  $\text{I}^{\text{VII}}\text{F}_7$ .
- Pojem komplex vznikol v súvislosti s poznatkom, že tieto zlúčeniny sa v roztokoch nerozkladajú, príp. sa rozkladajú iba do určitého stupňa. Ako sa komplexná zlúčenina bude prejavovať v roztoku, bude závisieť od jej chemického zloženia ako aj od charakteru rozpúšťadla, v ktorom je rozpustená.

## Konštanty stability komplexov

- V roztokoch komplexov jestvujú **výmenné rovnováhy**, týkajúce sa zmien v koordinačnej sfére, pri ktorých sa jeden ligand môže substituovať iným. Podstatnú časť komplexotvorných reakcií vo vodnom prostredí predstavujú reakcie  $M^{n+}(aq)$  s rôznymi molekulami alebo aniónmi za vzniku komplexov.
- Napr. reakciou svetlomodrého roztoku  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  s bezfarebným roztokom amoniaku veľmi rýchlo vzniká tmavomodrý roztok tetraamminmednatého komplexného katiónu  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ .

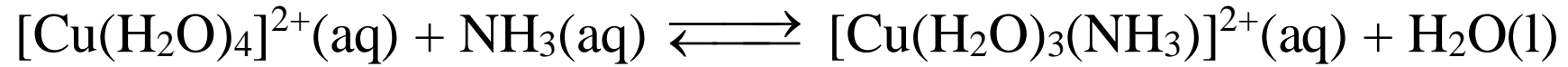


**Komplexotvorné reakcie sú reakcie Lewisovej kyseliny s Lewisovou zásadou za vzniku komplexu.**

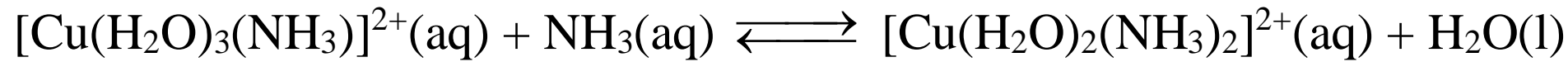
Reakcia  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  s roztokom amoniaku.



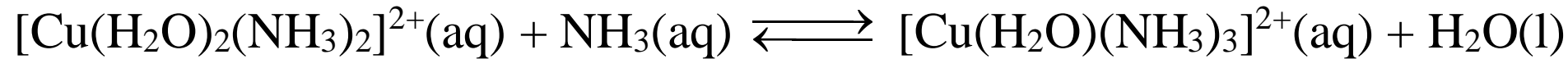
Pretože tvorba tetraamminmednatého komplexného katiónu  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  prebieha postupne, je rovnováha sumou štyroch po sebe idúcich rovnováh:



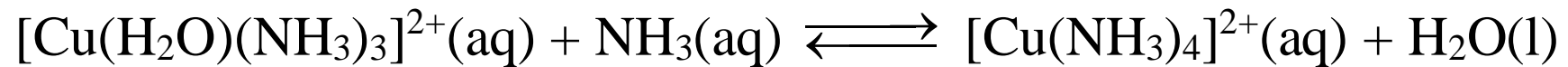
$$K_1 = \frac{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}][\text{NH}_3]} = 1,9 \cdot 10^4$$



$$K_2 = \frac{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}][\text{NH}_3]} = 3,5 \cdot 10^3$$



$$K_3 = \frac{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}][\text{NH}_3]} = 7,9 \cdot 10^2$$



$$K_4 = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}][\text{NH}_3]} = 1,5 \cdot 10^2$$

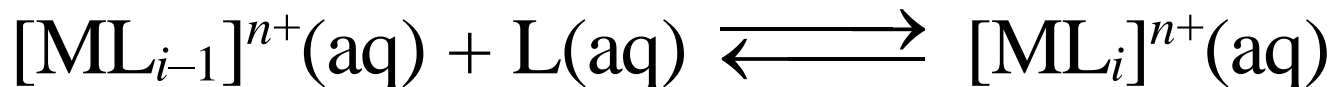
Treba zdôrazniť, že vo vodnom roztoku obsahujúcom mednatú soľ a amoniak sa ustaľujú uvedené rovnováhy súčasne.



V roztoku sa teda nachádzajú častice –  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  a  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – s rôznou koncentráciou. Hodnoty  $K_1$  až  $K_4 \gg 1$ , čo poukazuje na posun rovnováh v smere vzniku amminmednatých komplexných katiónov  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-i}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$  ( $i = 1$  až  $4$ ). Pre tieto konštanty vo všeobecnosti platí, že  $K_i > K_{i+1}$ .

Často sa v zápise postupných rovnováh neuvádzajú molekuly vody, napr. namiesto  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}(\text{aq})$  sa uvádza len  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  a namiesto  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}(\text{aq})$  sa uvádza  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}(\text{aq})$  a pod. Uvedená komplex. reakcia je však v skutočnosti substitučnou reakciou, v ktorej molekuly  $\text{NH}_3$  postupne nahrádzajú molekuly vody v príslušnom mednatom komplexe.

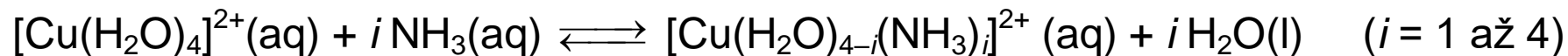
Poznatky uvedené pre vznik amminmednatých katiónov  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-i}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$  môžeme zovšeobecniť pre tvorbu komplexov  $[\text{ML}_i]^{n+}$  z komplexov  $[\text{ML}_{i-1}]^{n+}$  reakciou s elektricky neutrálnym ligandom L:



Rovnovážne konštanty  $K_i$  takýchto rovnováh sa nazývajú **postupné konštanty stability** komplexov  $[\text{ML}_i]^{n+}$  a sú dané vzťahom:

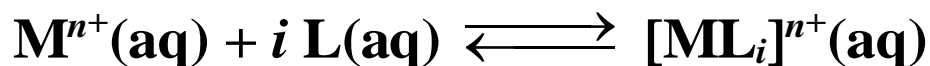
$$K_i = \frac{[\text{ML}_i]^{n+}}{[\text{ML}_{i-1}]^{n+}[\text{L}]}$$

Namiesto štyroch čiastkových rovnováh môžeme napísať celkovú reakciu vzniku komplexov  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-i}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$ :



$$\beta_i = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}[\text{NH}_3]^i} \quad (i = 1 \text{ až } 4)$$

Rovnovážne konštanty takýchto rovnováh sa nazývajú **celkové konštanty stability** a označujú sa symbolom  $\beta_i$ , pričom index  $i$  udáva počet molekúl ligandu L, ktoré reagujú s akvakomplexom  $\text{M}^{n+}$



$$\beta_i = \frac{[\text{ML}_i]^{n+}}{[\text{M}^{n+}] [\text{L}]^i}$$

Posun rovnováhy v smere vzniku  $[\text{ML}_i]^{n+}$  s najväčším počtom ligandov L sa najčastejšie dosahuje v prítomnosti značného prebytku ligandu L. Pretože, hodnoty  $\beta_i$  komplexov sú zvyčajne veľmi veľké, rovnovážna koncentrácia nezreagovaných kationov  $\text{M}^{n+}$  je veľmi malá.

Ak navzájom vynásobíme postupné konštanty stability  $K_i$  amminmednatých kationov  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-i}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$  ( $i = 1$  až  $4$ ) získame vzťahy pre celkové konštanty stability  $\beta_i$  častíc  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-i}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$ . Celkové konštanty stability  $\beta_i$  komplexov  $[\text{ML}_i]^{n+}$  môžeme na základe čiastkových konštánt  $K_i$  vypočítať podľa vzťahu:

$$\beta_i = K_1 K_2 \dots K_i$$

# Celkové konštanty stability $\beta_i$ pre niektoré komplexné ióny vo vode pri 25 °C.

Komplexný ión	Reakcia rovnováhy	$\beta_i$
$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{CdBr}_4]^{2-}(\text{aq})$	$\beta_4 = 5 \cdot 10^3$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$	$\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$	$\beta_4 = 7,8 \cdot 10^8$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{aq})$	$\beta_6 = 1,2 \cdot 10^9$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$	$\beta_4 = 7,9 \cdot 10^{12}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq})$	$\beta_2 = 2,9 \cdot 10^{13}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq})$	$\beta_4 = 2,9 \cdot 10^{15}$
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Be}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq})$	$\beta_4 = 4,0 \cdot 10^{18}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{F}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{AlF}_6]^{3-}(\text{aq})$	$\beta_6 = 6,3 \cdot 10^{19}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}(\text{aq})$	$\beta_2 = 1 \cdot 10^{21}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}$	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$	$\beta_4 = 8 \cdot 10^{29}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$	$\beta_4 = 1 \cdot 10^{33}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$	$\beta_6 = 1 \cdot 10^{35}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq})$	$\beta_6 = 1 \cdot 10^{42}$