



Kyseliny



Gerber - Jabir ibn Hayyan
(721-815)

Andreas Libau (Libavius)
(1540-1616)

Gerber - příprava z H_2SO_4 a solí: HNO_3 , HCl a *aqua regia*, izolace kyseliny citronové, octové a vinné

Libavius - příprava HCl a *aqua regia* (rozpouští Au)

Chemická látka produkovaná na světě v největším množství za rok:



Kyseliny

R. Boyle (1627 - 1691): Změny barvy lakmusu

L. Lavoisier (1743-1794) : Oxygenium = kyselinotvorný

Oxidy nekovů reagují s vodou na kyseliny

H. Davy (1779-1829)

J. Liebig (1803-1873)

Při reakci kyselin s kovy se uvolňuje vodík = H určuje kyselé vlastnosti

Arrheniova teorie kyselin a zásad

Kyseliny:

Chutnají kysele

Uvolňují H^+ ve vodném roztoku

Reagují s kovy (neušlechtilými) za vývoje H_2

K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb

Barví lakmus červeně (R. Boyle)

Neutralizují baze

Baze:

Chutnají hořce

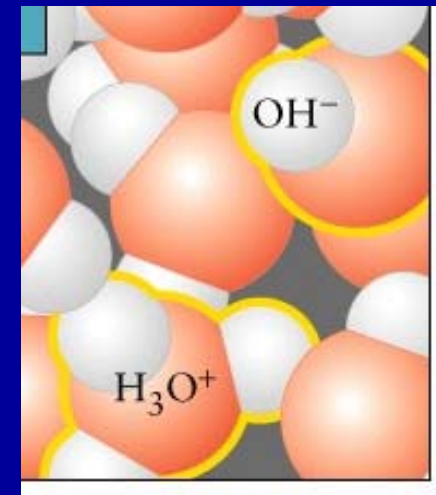
Uvolňují OH^- ve vodném roztoku

Barví lakmus modře

Neutralizují kyseliny



Svante Arrhenius
(1859-1927)



Červené zelí - změna barvy



Kyselé prostředí

Alkalické prostředí

Silné a slabé kyseliny podle Arrhenia

Silné kyseliny: **zcela** ionizované ve vodě (disociace 100%)



HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HI, HBr, HClO₃, HBrO₃,

Slabé kyseliny : **částečně** ionizované ve vodě

(0% < disoc. stupeň < 100%)



Organické kyseliny, H₂CO₃, H₃BO₃, H₃PO₄, H₂S, H₂SO₃, ...

Silné baze podle Arrhenia

Silné baze: zcela ionizované ve vodě (disociace 100%) :



Hydroxidy alkalických kovů, kovů alkalických zemin,
další rozpustné hydroxidy

Slabé baze: slabé Arrheniovské baze neexistují

Brønsted - Lowryho kyseliny a zásady

Širší definice, není omezena na vodné prostředí

Kyselina = donor protonu = Arrheniova kyselina

Baze = akceptor protonu

H_3SO_4^+	H_3O^+
H_2SO_4	H_2O
HSO_4^-	HO^-
SO_4^{2-}	O^{2-}

Proton H^+

H^+ hydronium

H_3O^+ oxonium

Grotthusův mechanismus

– extrémně rychlý pohyb H^+ ve srovnání s jinými kationty



M. Eigen

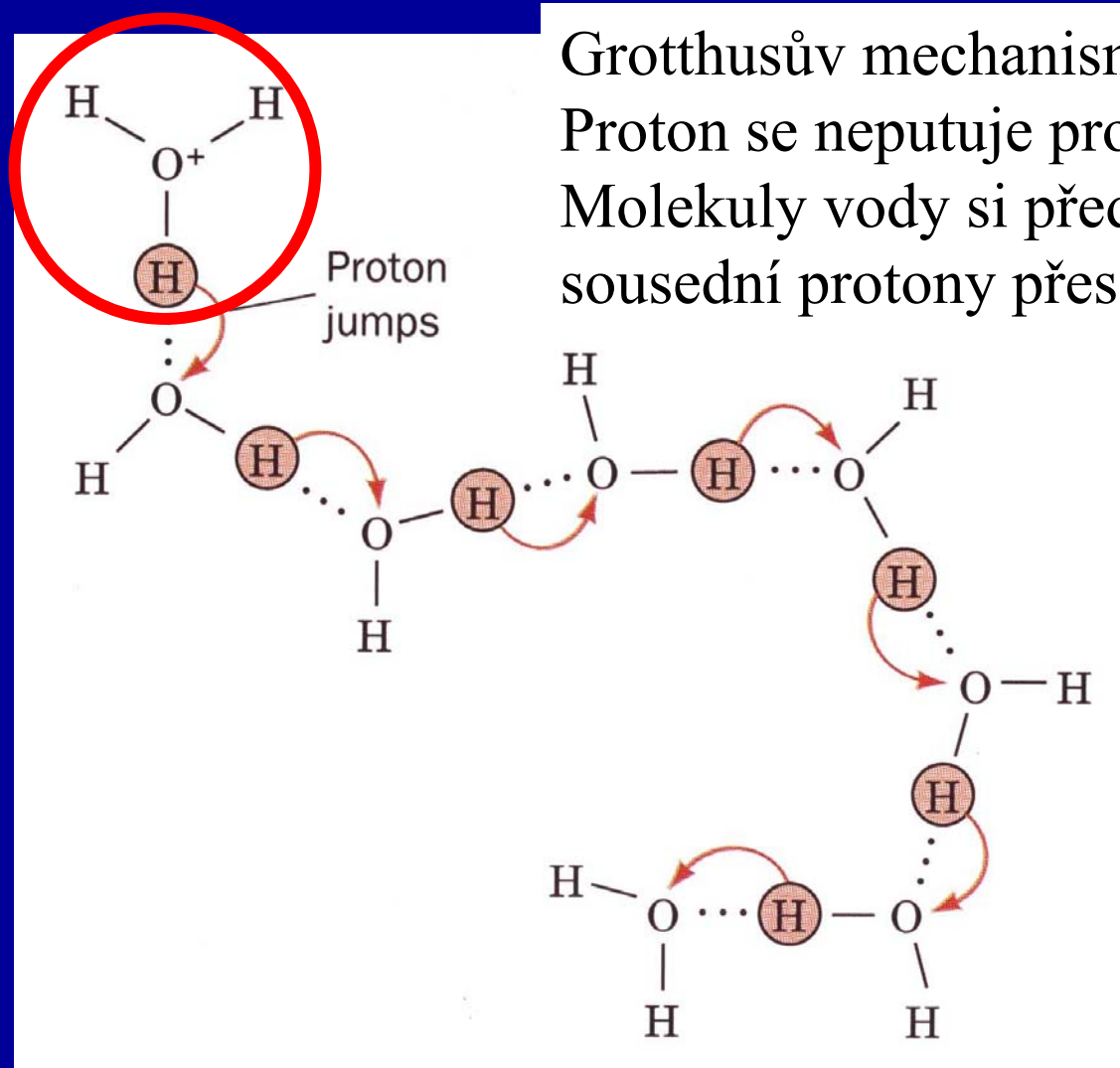
doba života H_3O^+ 1 - 4 ps



Protonace rozpouštědla (S) je exothermní



Vysoká mobilita protonu H^+



Grotthusův mechanismus

Proton se neputuje prostředím

Molekuly vody si předávají

sousední protony přes H-můstky

Bronsted - Lowryho silné a slabé kyseliny



Rovnovážná konstanta disociace protonu

= ionizační (disociační) konstanta kyseliny

= konstanta kyselosti

voda je reagent i rozpouštědlo

$$K_C = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HSO}_4^-] [\text{H}_2\text{O}] \quad [\text{H}_2\text{O}] \sim 55.6 \text{ M}$$

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HSO}_4^-]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Síla kyselin



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

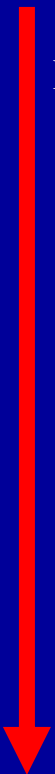
Síla
kyseliny
roste



Kyselina	pK _a
NH ₃	35
ROH	15 – 18
H₂O	15.57
CF ₃ CH ₂ OH	12.4
PhOH	10.0
NH ₄ ⁺	9.2
HCN	9.1
CH ₃ COOH	4.75
HF	3.2
H₃O⁺	-1.75
HCl	-7
HClO ₄	-10



Slabé
kyseliny
pK_a kladné



$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

Silné
kyseliny
pK_a záporné

Síla kyselin a ΔG

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$



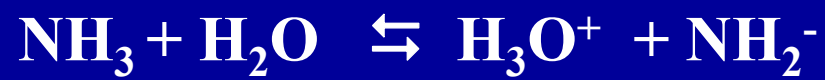
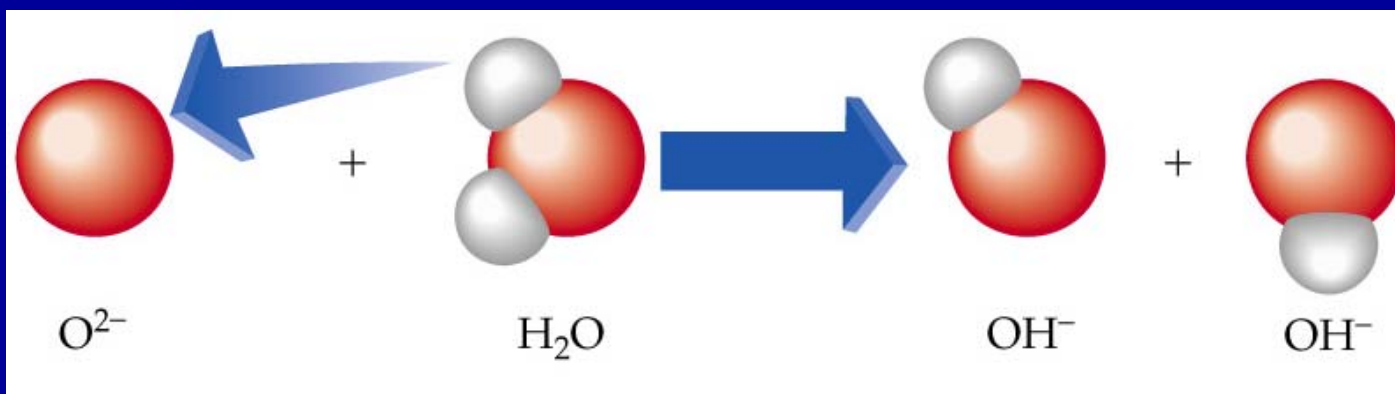
$$K_a = [H_3O^+][A^-] / [HA]$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$\Delta G = -RT \ln K_a = 2.3 RT pK_a$$

	K_a	pK_a	ΔG
Slabá kyselina	< 1	> 0	> 0
Silná kyselina	> 1	< 0	< 0

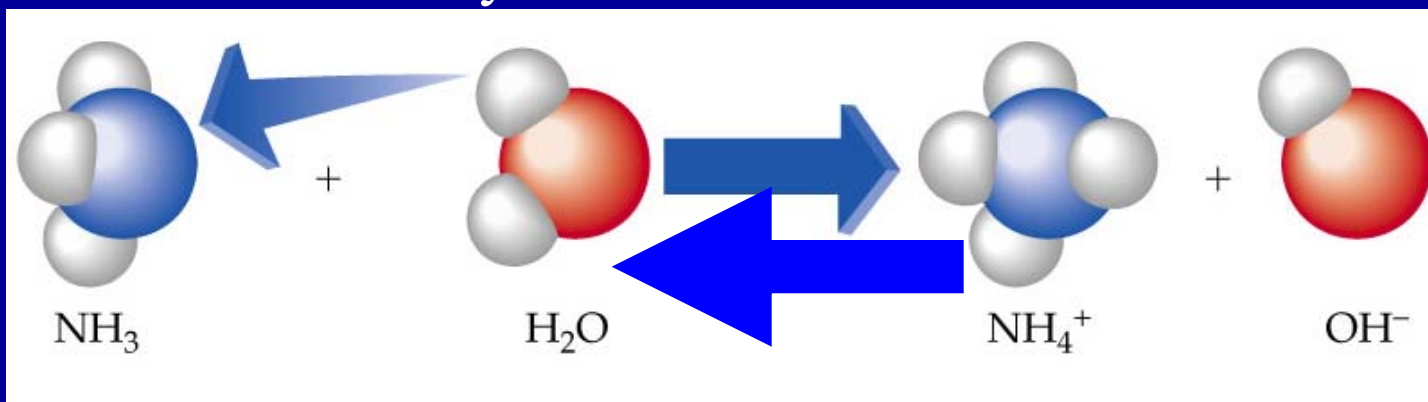
Bronsted - Lowryho silné báze



Bronsted - Lowryho slabé baze



Rovnovážná konstanta protonace baze vodou
= ionizační (disociační) konstanta baze
= konstanta bazicity



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \text{konstanta bazicity}$$

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

Bronsted - Lowryho slabé baze

Methylamin



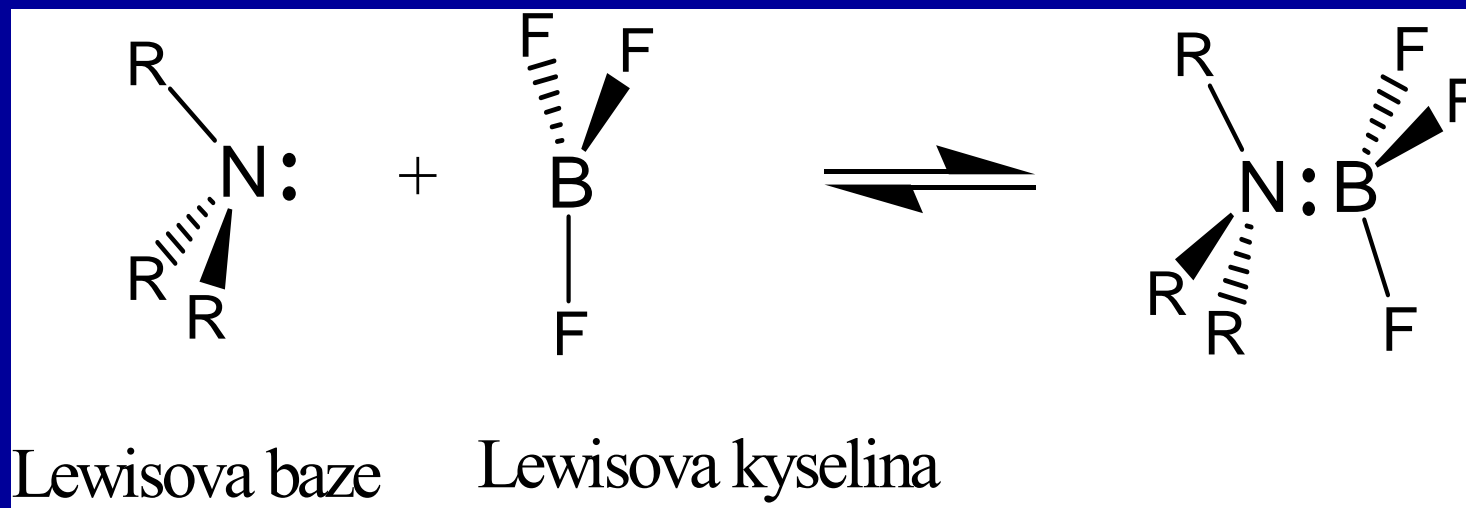
$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 4.4 \times 10^{-4}$$

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

Lewisovy kyseliny a zásady

Lewisova kyselina – akceptor elektronového páru

Lewisova baze – donor elektronového páru



Bronsted – Lowryho nebo Lewisova kyselina ?



Konjugované páry kyselin a bází

Silná baze

Slabá kyselina

Baze

Konjugovaná kyselina



Kyselina

Konjugovaná baze

Silná kyselina

Slabá baze

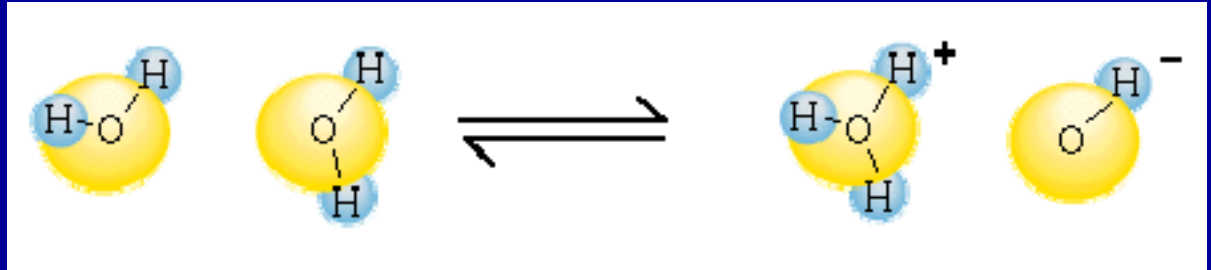
Konjugovaný pár kyseliny a baze je svázán výměnou protonu

Acidobazické vlastnosti vody

Autoionizace vody



Voda je velmi slabý elektrolyt



$$K_C = [\text{H}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2$$

Voda je amfoterní – chová se jako kyselina i báze

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

K_w = iontový součin vody

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$\text{p}K_w = 14$ v čisté vodě při 25 °C a 101.325 kPa

Stupnice pH a pOH

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

1909

S. P. L. Sørensen

vaření piva

V čisté vodě

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [1 \cdot 10^{-7}]$$

$$\text{pOH} = -\log [1 \cdot 10^{-7}]$$

$$\text{pH} = 7$$

$$\text{pOH} = 7$$

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14.00$$

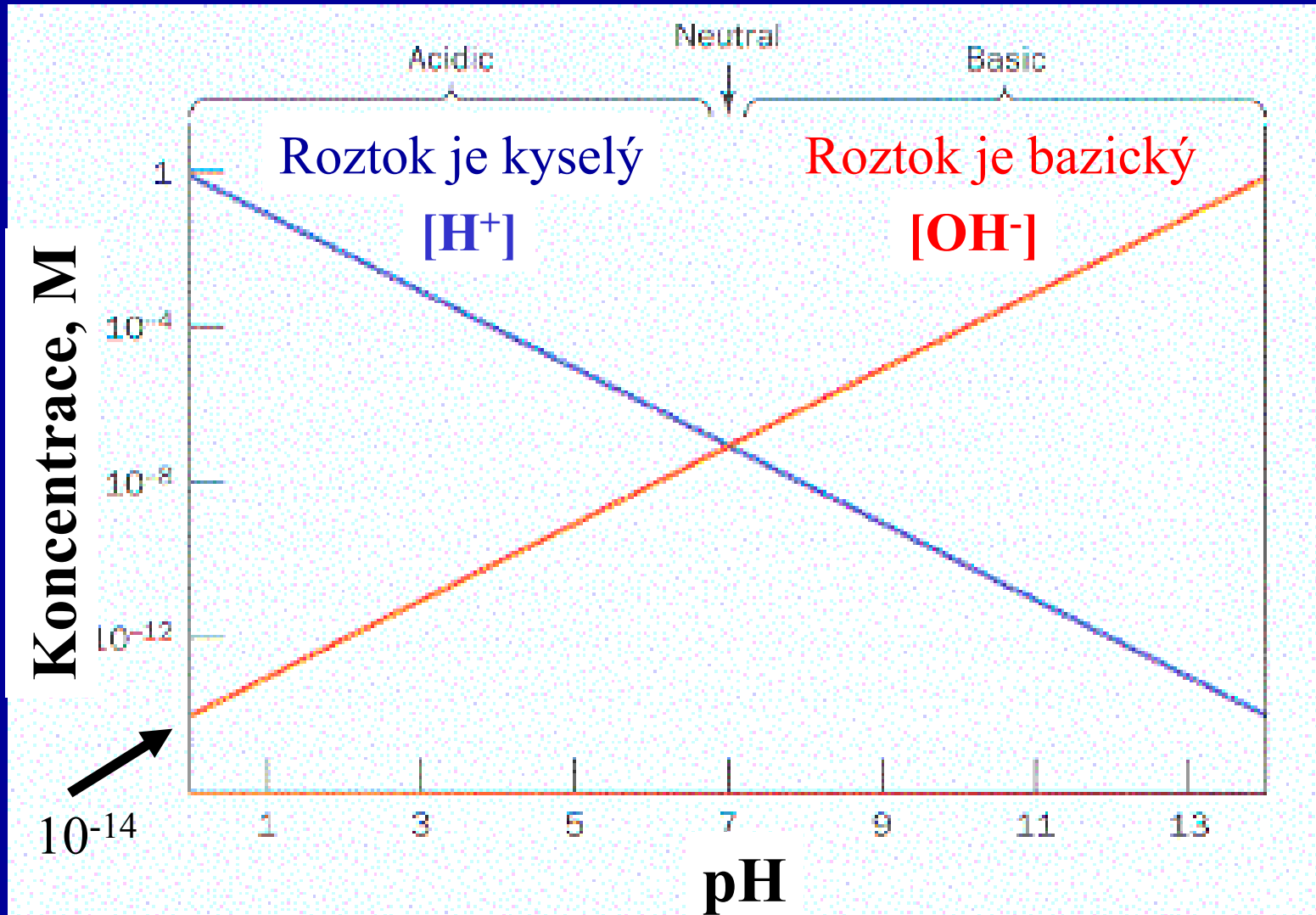
**Konstanta pro vodné roztoky
(Iontový součin vody)**

$\text{pH} < 7$	Roztok je kyselý
$\text{pH} = 7$	Roztok je neutrální
$\text{pH} > 7$	Roztok je bazický

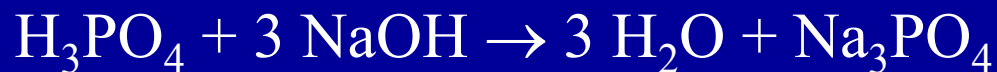
pH a pOH stupnice

pH	pOH	[H ⁺] M	[OH ⁻] M
0	14	1.0	10 ⁻¹⁴
2	12	0.01	10 ⁻¹²
4	10	0.0001	10 ⁻¹⁰
6	8	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸
8	6	10 ⁻⁸	10 ⁻⁶
10	4	10 ⁻¹⁰	0.0001
12	2	10 ⁻¹²	0.01
14	0	10 ⁻¹⁴	1.0

pH a pOH stupnice



Neutralizace



K_a a K_b konjugovaného páru



$$K_a = [H_3O^+] [NH_3] / [NH_4^+] \quad \text{konstanta kyselosti } NH_4^+$$



$$K_b = [NH_4^+] [OH^-] / [NH_3] \quad \text{konstanta bazicity } NH_3$$

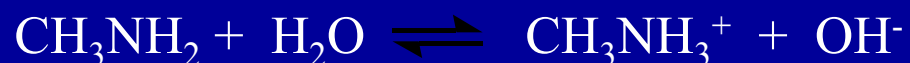
$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \text{iontový součin vody}$$

$$K_a \times K_b = [H_3O^+] [NH_3] / [NH_4^+] \times [NH_4^+] [OH^-] / [NH_3] = K_w$$

$$\mathbf{K_a \times K_b = K_w}$$

K_a a K_b konjugovaného páru

Vztah mezi K_a a K_b



$$\mathbf{K_a \times K_b = K_w}$$

$$\mathbf{pK_a + pK_b = 14}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}$$

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

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

K_a a K_w vody

Autoionizace vody $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

$$K_C = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$ iontový součin vody

$$\text{p}K_w = 14$$

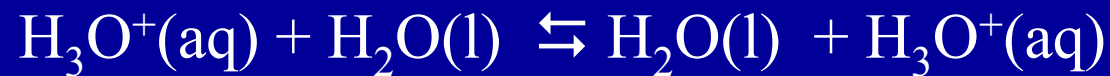
$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = K_w / [\text{H}_2\text{O}]$ konstanta kyselosti

$$\text{p}K_a = 15.74$$

Voda je slabá kyselina

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55.6 \text{ mol l}^{-1}$$

K_a oxoniového kationtu $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$



$$K_C = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{O}] = 55.6 \text{ mol l}^{-1}$$

$$\text{p}K_a = -1.75$$

Oxoniový kation je silná kyselina

pK_a kyselin



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

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

Síla kyseliny roste



		pK _a
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10
HCl	Cl ⁻	- 7
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	- 3,9
H ₃ O ⁺	H ₂ O	- 1,74
HNO ₃	NO ₃ ⁻	- 1,37
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	+ 1,96
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	+ 1,90
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	+ 2,16
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	+ 2,46
HF	F ⁻	+ 3,18
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	+ 4,75
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	+ 4,97
CO ₂ + H ₂ O	HCO ₃ ⁻	+ 6,35
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₅ OH] ⁺	+ 6,74
H ₂ S	HS ⁻	+ 6,99
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	+ 7,20
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	+ 7,21
[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Zn(H ₂ O) ₅ OH] ⁺	+ 8,96
HCN	CN ⁻	+ 9,21
NH ₄ ⁺	NH ₃	+ 9,25
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	+10,33
H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	+11,65
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	+12,32
HS ⁻	S ²⁻	+12,89
H ₂ O	OH ⁻	+15,74
OH ⁻	O ²⁻	+29

$$K_a \times K_b = K_w \quad pK_a + pK_b = 14$$

Síla kyseliny roste



Kyselina	Konjugovaná báze	pK _a
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10
HCl	Cl ⁻	-7
H₃O⁺	H₂O	-1.75
HF	F ⁻	3.2
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	4.75
HCN	CN ⁻	9.1
NH ₄ ⁺	NH ₃	9.2
PhOH	PhO ⁻	10.0
CF ₃ CH ₂ OH	CF ₃ CH ₂ O ⁻	12.4
H₂O	HO⁻	15.57
ROH	RO ⁻	15 – 18
NH ₃	NH ₂ ⁻	35

Síla konjug. báze roste



Reakční rovnováha

Reakce je posunuta na stranu slabé kyseliny a báze

Silnější kyseliny vytěsňují slabší

Silnější báze vytěsňují slabší



Rovnováha posunuta doleva



Rovnováha posunuta doprava

Nivelizující účinek vody

Kyselina	Konjugovaná báze	pK _a
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10
HCl	Cl ⁻	-7
H₃O⁺	H₂O	-1.75
HF	F ⁻	3.2
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	4.75
HCN	CN ⁻	9.1
NH ₄ ⁺	NH ₃	9.2
PhOH	PhO ⁻	10.0
CF ₃ CH ₂ OH	CF ₃ CH ₂ O ⁻	12.4
H₂O	HO⁻	15.57
ROH	RO ⁻	15 – 18
NH ₃	NH ₂ ⁻	35

Kyseliny silnější než **H₃O⁺** jsou ve vodě zcela disociovány

Báze silnější než **HO⁻** jsou ve vodě zcela protonovány

Table 15.3 Acidity and basicity constants at 25°C*

Acid	K_a	pK_a	Base	K_b	pK_b
trichloroacetic acid, CCl_3COOH	3.0×10^{-1}	0.52	urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1.3×10^{-14}	13.90
benzene sulfonic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	2.0×10^{-1}	0.70	aniline, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4.3×10^{-10}	9.37
iodic acid, HIO_3	1.7×10^{-1}	0.77	pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1.8×10^{-9}	8.75
sulfurous acid, H_2SO_3	1.5×10^{-2}	1.81	hydroxylamine, NH_2OH	1.1×10^{-8}	7.97
chlorous acid, HClO_2	1.0×10^{-2}	2.00	nicotine, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	1.0×10^{-6}	5.98
phosphoric acid, H_3PO_4	7.6×10^{-3}	2.12	morphine, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	1.6×10^{-6}	5.79
chloroacetic acid, CH_2ClCOOH	1.4×10^{-3}	2.85	hydrazine, NH_2NH_2	1.7×10^{-6}	5.77
lactic acid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	8.4×10^{-4}	3.08	ammonia, NH_3	1.8×10^{-5}	4.75
nitrous acid, HNO_2	4.3×10^{-4}	3.37	trimethylamine, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	6.5×10^{-5}	4.19
hydrofluoric acid, HF	3.5×10^{-4}	3.45	methylamine, CH_3NH_2	3.6×10^{-4}	3.44
formic acid, HCOOH	1.8×10^{-4}	3.75	dimethylamine, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	5.4×10^{-4}	3.27
benzoic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6.5×10^{-5}	4.19	ethylamine, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	6.5×10^{-4}	3.19
acetic acid, CH_3COOH	1.8×10^{-5}	4.75	triethylamine, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	1.0×10^{-3}	2.99
carbonic acid, H_2CO_3	4.3×10^{-7}	6.37			
hypochlorous acid, HClO	3.0×10^{-8}	7.53			
hypobromous acid, HBrO	2.0×10^{-9}	8.69			
boric acid, $\text{B}(\text{OH})_3$ [†]	7.2×10^{-10}	9.14			
hydrocyanic acid, HCN	4.9×10^{-10}	9.31			
phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	1.3×10^{-10}	9.89			
hypoiodous acid, HIO	2.3×10^{-11}	10.64			

*The K_a and K_b listed here have been calculated from pK_a and pK_b values with more significant figures than shown so as to minimize rounding errors. Values for polyprotic acids—those capable of donating more than one proton—refer to the first deprotonation.

[†]The proton transfer equilibrium is $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$.

pH silných kyselin a bází



$$[\text{H}^+] = 0.001 \quad \text{pH} = -\log[0.001] = 3$$



$$[\text{OH}^-] = 0.1 \quad \text{pOH} = -\log[0.1] = 1 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13$$



~~$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-9} \quad \text{pH} = -\log(1 \times 10^{-9}) = 9$$~~



$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{w}} = -\log K_{\text{w}} = 14.00$$

$$K_{\text{w}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

Koncentrace hydroxidových iontů je $6.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Jaká je koncentrace $[\text{H}_3\text{O}^+]$?

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 / [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 / [6.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}] \\ = 1.64 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Koncentrace $[\text{H}_3\text{O}^+]$ je $5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$. Jaká je koncentrace $[\text{OH}^-]$?

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2 / [5 \cdot 10^{-12}] \\ = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



pH slabých kyselin

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

$$pK_a = -\log(K_a)$$

$[\text{H}^+]$ velmi malá u slabých kyselin
pak $[\text{HA}] = [\text{HA}]_0$

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

$$[\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - [\text{H}^+] \approx [\text{HA}]_0 = c_{\text{HA}}$$

Výchozí koncentrace kyseliny

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]_0}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{HA}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a [\text{HA}]_0}$$



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

$$pK_a = -\log(K_a)$$

Roztok 0.1 M kyseliny mravenčí, $K_a = 1.74 \cdot 10^{-4}$. Jaké je pH?



	HCOOH	H ⁺	HCOO ⁻
Počáteční	0.1	0	0
Změna	-x	x	x
Rovnováha	0.1 - x	x	x
	0.1	4.12 · 10 ⁻³	4.12 · 10 ⁻³

$$K_a = \frac{[x][x]}{[0.1-x]} = 1.7 \cdot 10^{-4} \quad [0.1-x] \approx 0.1$$

$$x^2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$$

$$x = 4.12 \cdot 10^{-3}$$

x velmi malé

pak $[\text{HA}] = [\text{HA}]_0$

$$\text{pH} = -\log(4.12 \cdot 10^{-3}) = 2.39$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{HA}}$$

Roztok 0.01 M kyseliny mravenčí

	HCOOH	H ⁺	HCOO ⁻
Počáteční	0.01	0	0
Změna	-x	x	x
Rovnováha	0.01 - x	x	x
	0.01	1.22 · 10 ⁻³	1.22 · 10 ⁻³

$$K_a = \frac{[x][x]}{[0.01-x]} = 1.7 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + 1.7 \times 10^{-4} x - 1.76 \times 10^{-6} = 0$$

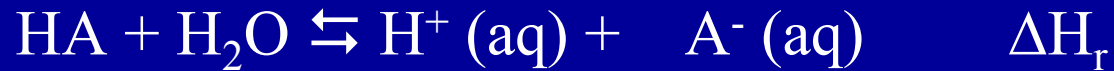
$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-1.7 \times 10^{-4} \pm \sqrt{1.7 \times 10^{-4} - 4(-1.76 \times 10^{-6})}}{2}$$

$$x = 1.22 \times 10^{-3}$$

Když x není velmi malé vůči c_{HA}
pak řešíme kvadratickou rovnici

$$\text{pH} = -\log(1.22 \cdot 10^{-3}) = 2.9$$

Faktory určující sílu kyseliny



Disociační energie vazby, $D(\text{HA})$



Ionizační energie H, $\text{IE}(\text{H})$



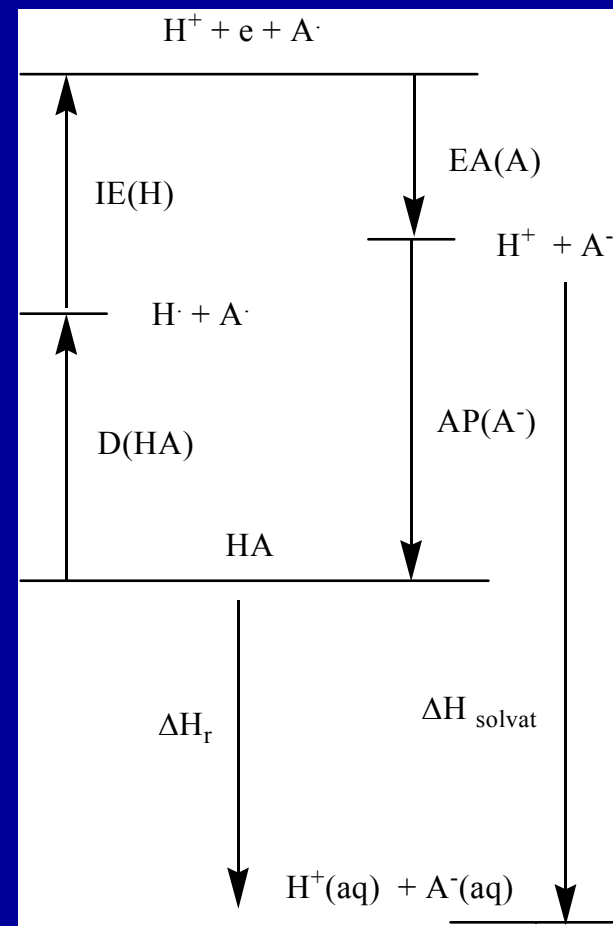
Elektronová afinita A, $\text{EA}(\text{A})$



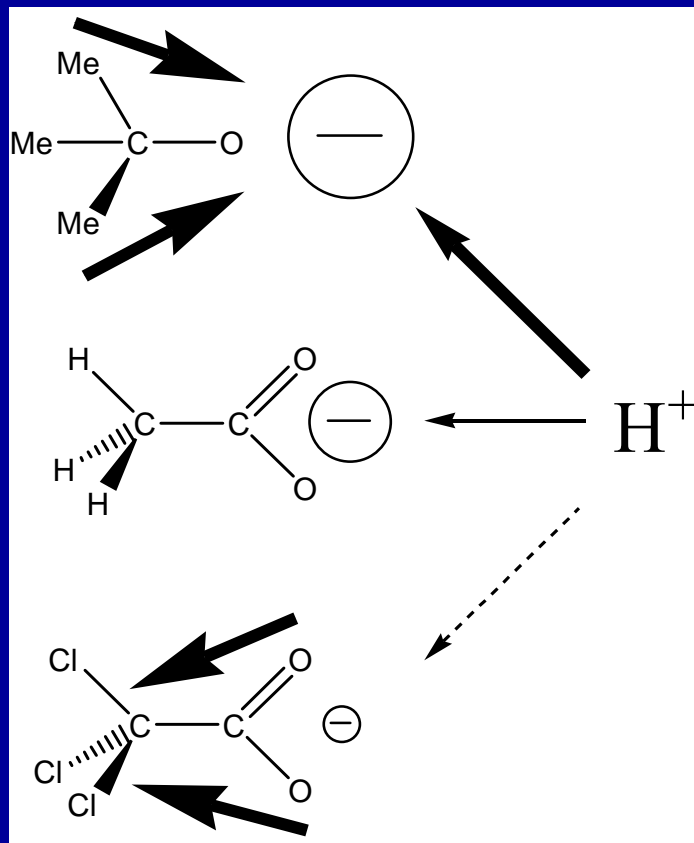
Protonová afinita A^- $\text{AP}(\text{A})$



Hydratační (solvatační) enthalpie



Faktory určující sílu kyseliny



${}^t\text{BuOH}$ $\text{pK}_a = 16$

Slabá kyselina

Nejvíce záporného náboje na O
= nejvíce přitahuje H^+

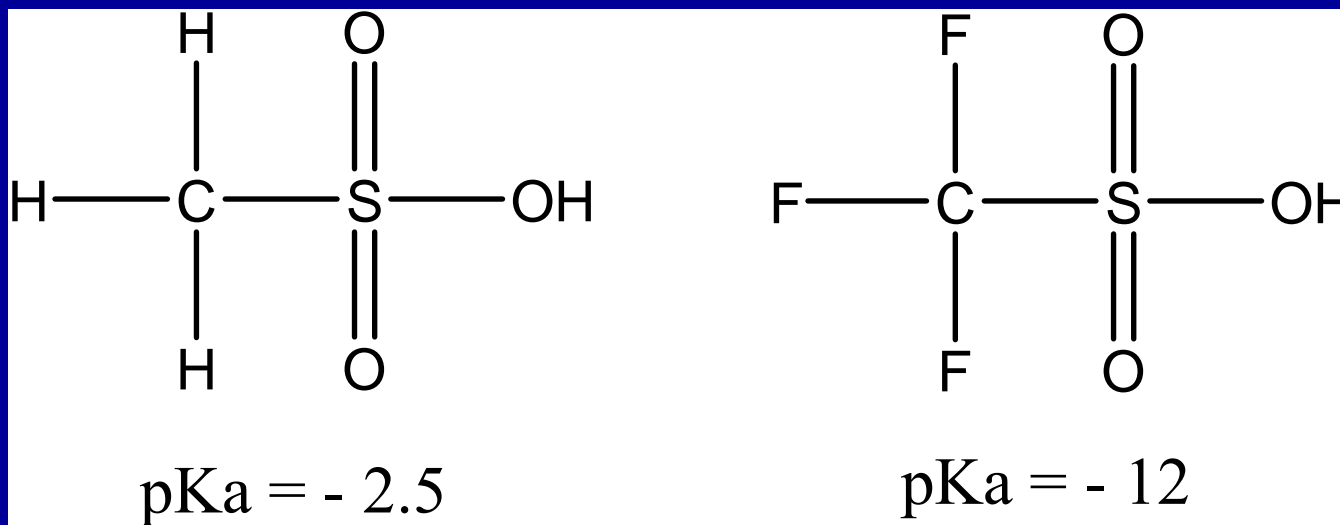
CH_3COOH $\text{pK}_a = 4.75$

CCl_3COOH $\text{pK}_a = 0.52$

Silná kyselina

= nejméně přitahuje H^+

Faktory určující sílu kyseliny



Kyselost roste v periodě doprava

Hydridy = sloučeniny prvků s vodíkem

S rostoucí elektronegativitou prvku roste kyselost, lepší stabilizace záporného náboje

Hydrid	H-CH ₃	H-NH ₂	H-OH	H-F
pK _a	55	35	15.7	3.2



Kyselost roste

NaH = bazický hydrid:

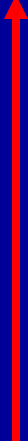


HCl = kyselý hydrid:



Kyselost roste ve skupině dolů

Síla vazby
roste



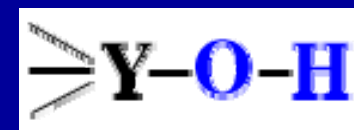
HX	pK _a	HX	pK _a
HF	3.2	ROH	15-16
HCl	-7	RSH	10
HBr	-9	RSeH	-
HI	-9.5	RTeH	7

Kyselost
roste



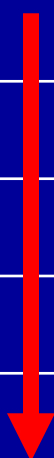
Kyslíkaté kyseliny

Kyslíkaté nebo oxokyseliny = OH skupiny vázány k elektronegativnímu centrálnímu atomu

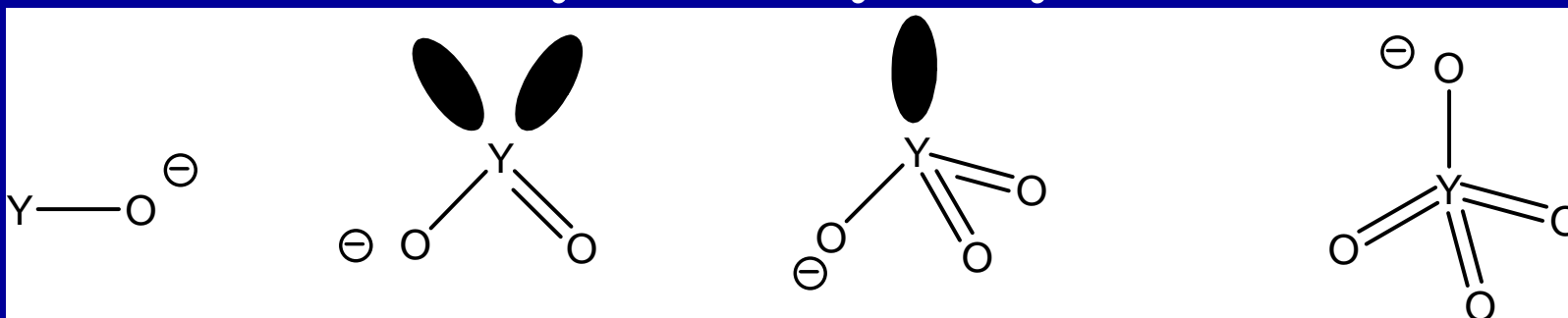


Kyselost roste

n	pK _a	Síla
0	7	Velmi slabé
1	2	Slabé
2	-3	Silné
3	-8	Velmi silné



Kyslíkaté kyseliny $(\text{O})_n \text{Y} (\text{OH})_m$



Kyselost roste

- Stabilizace aniontů mezomerním efektem (rezonanční struktury)
- Rostoucí náboj na Y
oxidační číslo centrálního atomu
- Snížení nábojové hustoty na O
elektronegativita centrálního atomu
- Odsávání e. hustoty dalšími O atomy (-I)

usnadňují disociaci H^+ = zvyšují sílu kyseliny

Oxidační číslo centrálního atomu

Kyselina	Vzorec	Ox.č.	pK _a
Chloristá	O ₃ Cl-O-H	7	-10
Chlorečná	O ₂ Cl-O-H	5	-3
Chloritá	O Cl-O-H	3	2.00
Chlorná	Cl-O-H	1	7.53

Elektronegativita centrálního atomu

Kyselina	Vzorec E-O-H	Elnegativita E	pK _a
Chlorná	Cl-O-H	3.2	7.53
Bromná	Br-O-H	3.0	8.69
Jodná	I-O-H	2.7	10.64

Kyslíkaté kyseliny



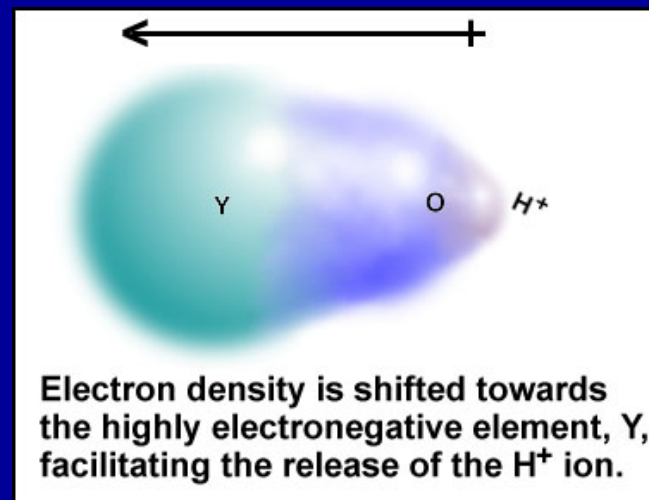
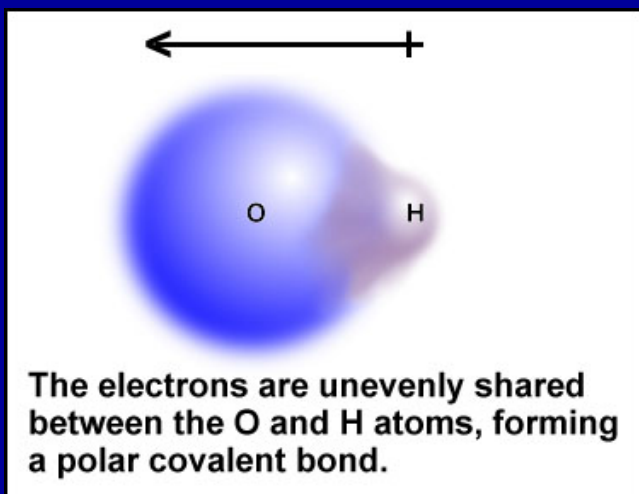
Roste síla kyseliny



M-O iontová
= slabé kyseliny (= hydroxidy)

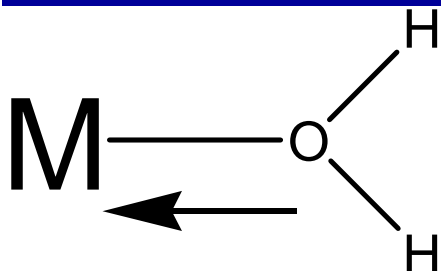
M-O kovalentní = silné kyseliny

Kyslíkaté kyseliny



Faktory určující sílu oxokyselin

1. *elektronegativita* centrálního atomu
2. *oxidační číslo* centrálního atomu

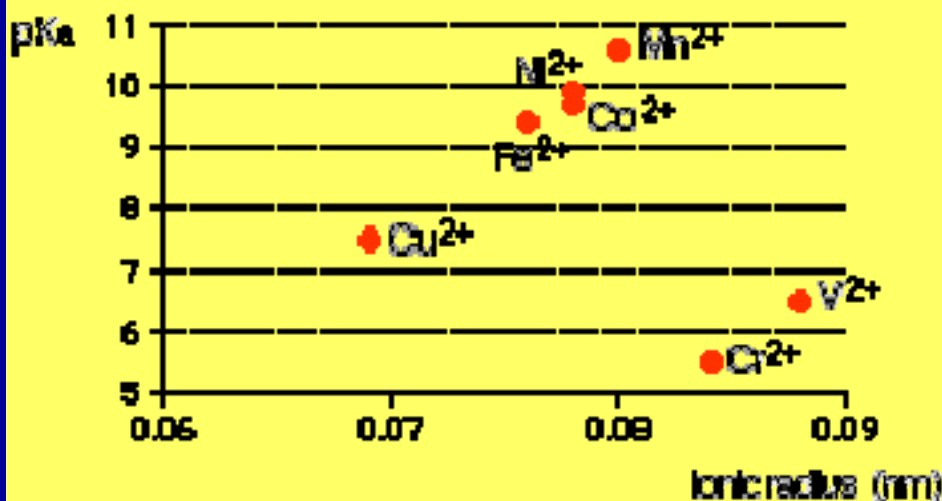


pK_a vody vázané v komplexech

Kyselost protonů roste

Table 24.1 The pK_a of Metal-Bound Water

M^{2+}	pK_a	M^{2+}	pK_a
Ca^{2+}	12.7	Co^{2+}	8.9
Mg^{2+}	11.8	Zn^{2+}	8.7
Cd^{2+}	11.6	Fe^{2+}	7.2
Mn^{2+}	10.6	Cu^{2+}	6.8
Ni^{2+}	9.4	Be^{2+}	5.7



Při zmenšujícím se iontovém poloměru

Kyselost hydratovaných kationtů

Kation	M-O, Å	pK _a
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1.89	4.9
$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1.90	2.6
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.16	3.9
$[\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.23	0.6

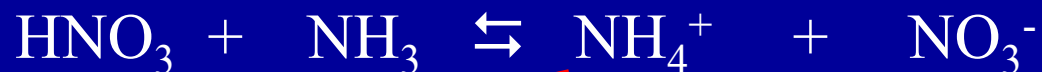
Reakce roztoků solí

Soli silné kyseliny – silné báze



Bez efektu na pH
Neutrální

Silná kyselina – slabá báze - hydrolyza

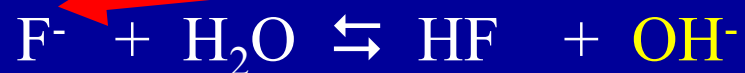


Kyselá reakce roztoku

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \log c$$

Reakce roztoků solí

Silná báze – slabá kyselina - hydrolýza



Zásaditá reakce roztoku

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log c$$

Slabá báze – slabá kyselina - hydrolýza



$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \text{pK}_b)$$

Pufry = tlumivé roztoky

Modelový pufr: 1 M kyseliny octové (HAc) a 1 M octanu sodného (NaAc) v 1 l roztoku. Přídavek NaAc sníží kyselost roztoku HAc.



Funkce pufru = udržet konstantní pH

1. Přídavkem H^+ se vytvoří nové molekuly HAc
2. Přídavkem OH^- se vytvoří nové molekuly Ac^-
3. pH je konstantní

Pufry

Henderson-Hasselbalchova rovnice

Slabá kyselina a její sůl

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

Slabá báze a její sůl

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \right)$$

$$= 14 - \text{pK}_b + \log \left(\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \right)$$

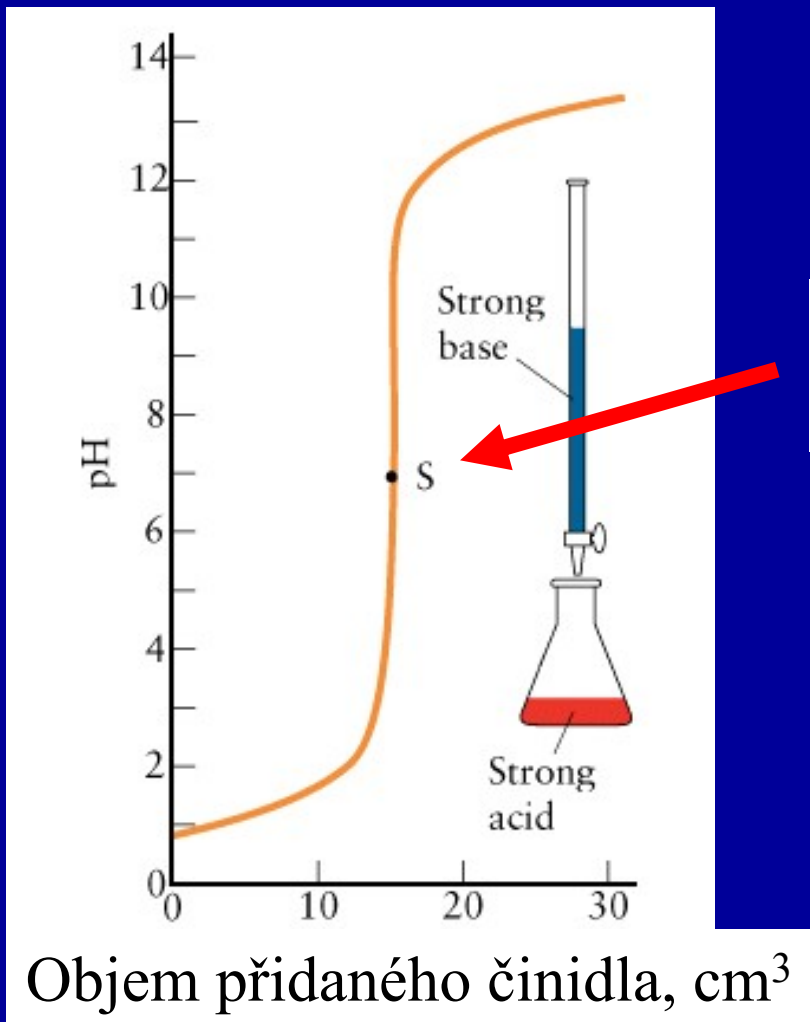
Table 16.4 Typical buffer systems

Composition	pK _a
Acid buffers	
CH ₃ COOH/CH ₃ CO ₂ ⁻	4.74
HNO ₂ /NO ₂ ⁻	3.37
HClO ₂ /ClO ₂ ⁻	2.00
Base buffers	
NH ₄ ⁺ /NH ₃	9.25
(CH ₃) ₃ NH ⁺ /(CH ₃) ₃ N	9.81
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	7.21

Výpočty acidobazických rovnováh

1. Iontový součin $K_w = [H^+][OH^-]$
2. Disociační konstanta $K_a = [H_3O^+][A^-] / [HA]$
3. Podmínka elektroneutality $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$
4. Látková bilance $[HA]_0 = [A^-] + [HA]$

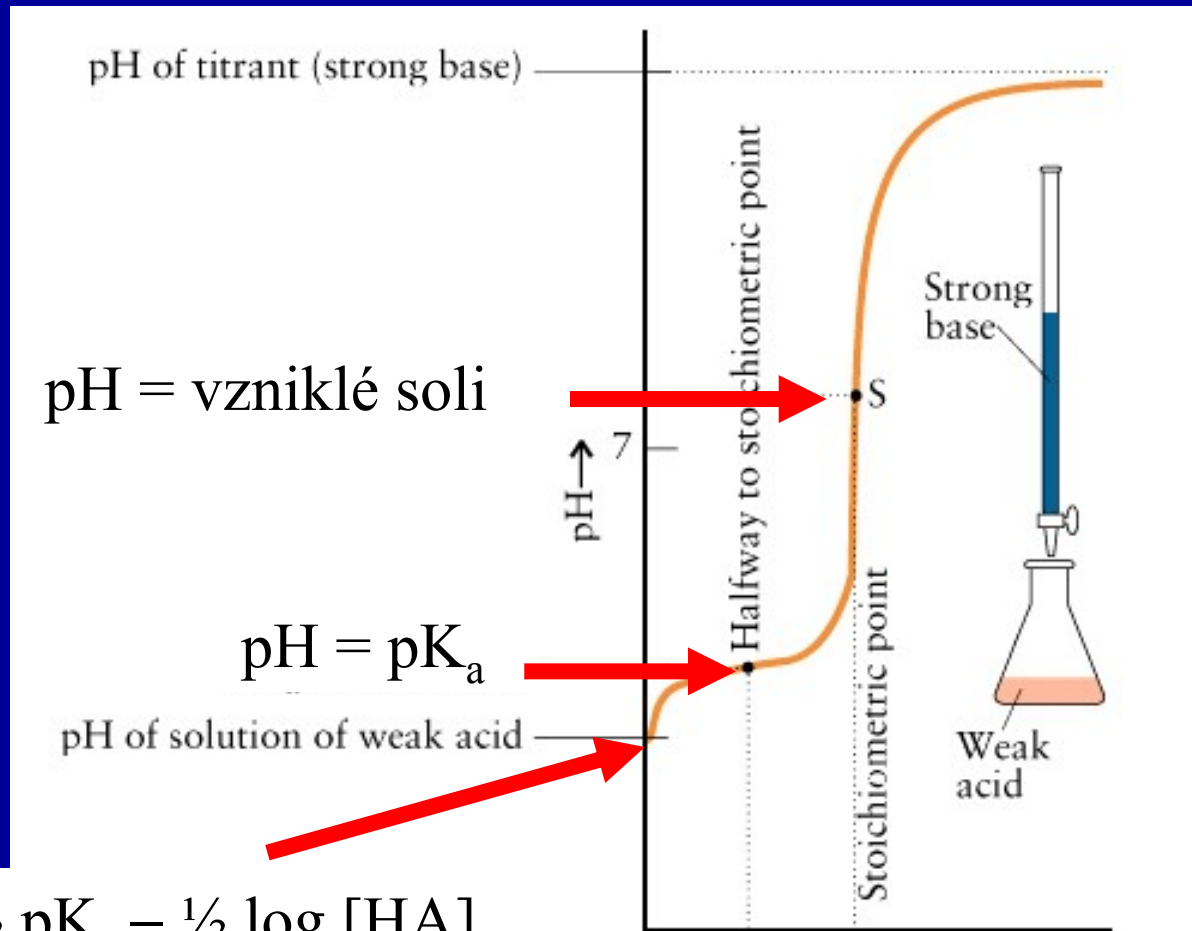
Titrace – řízená acidobazická reakce



Titrace silné kyseliny (HCl)
silnou bází (KOH)

Bod ekvivalence
= stechiometrie reakce dosažena

Titrace slabé kyseliny silnou bází



$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log [HA]$$

Objem přidaného činidla, cm^3

Titrace slabé kyseliny silnou bází



Na počátku titrace : $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log [\text{HA}]$

V polovině titrace

v bodě $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$, tj. 50% zneutralizováno (slabá kys. + sůl):

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log ([\text{A}^-] / [\text{HA}])$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a$$

V bodě ekvivalence, kde $[\text{A}^-] = 100 [\text{HA}]$

NIKDY $[\text{HA}] = 0$

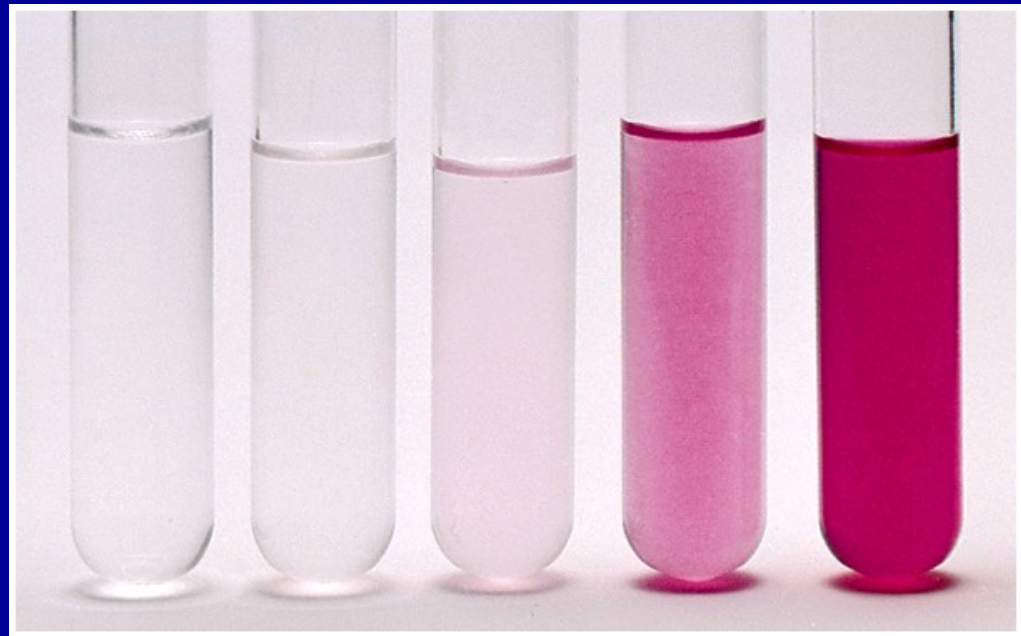
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (100 / 1) = \text{pK}_a + 2$$

Indikátory

Látky, jejichž kyselina a konjugovaná báze mají rozdílnou barvu

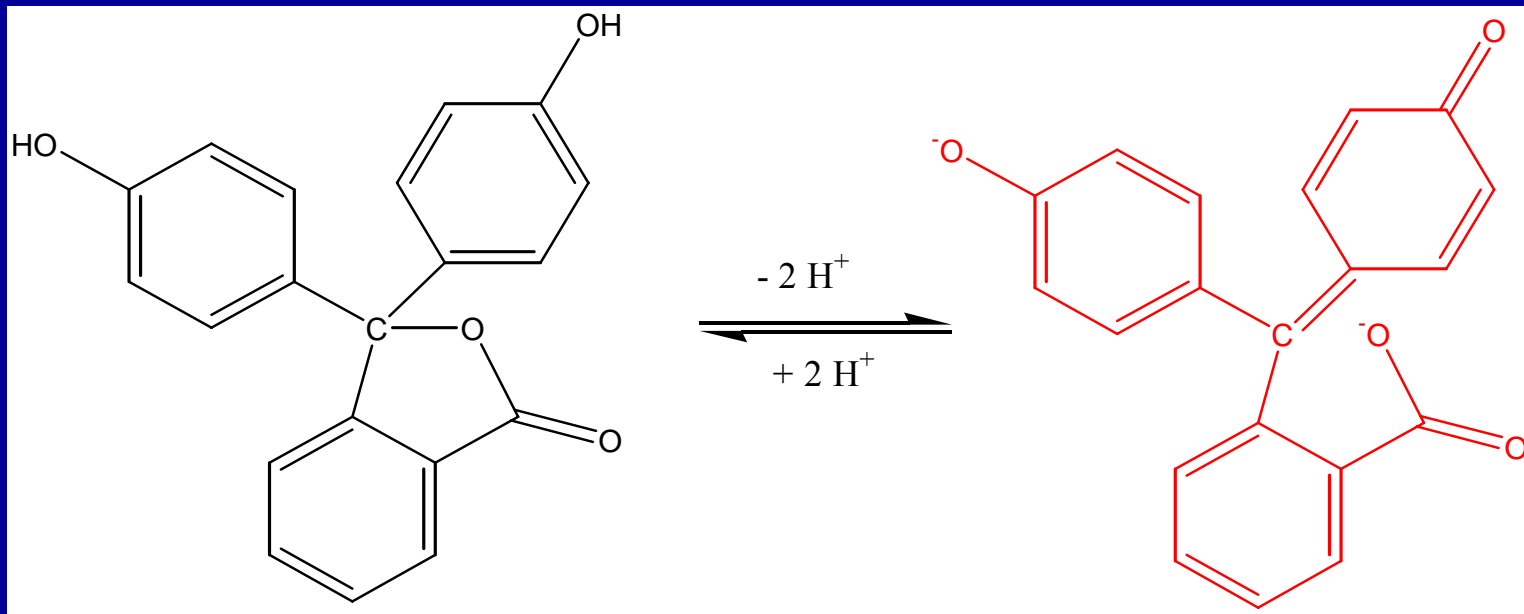


Fenolftalein



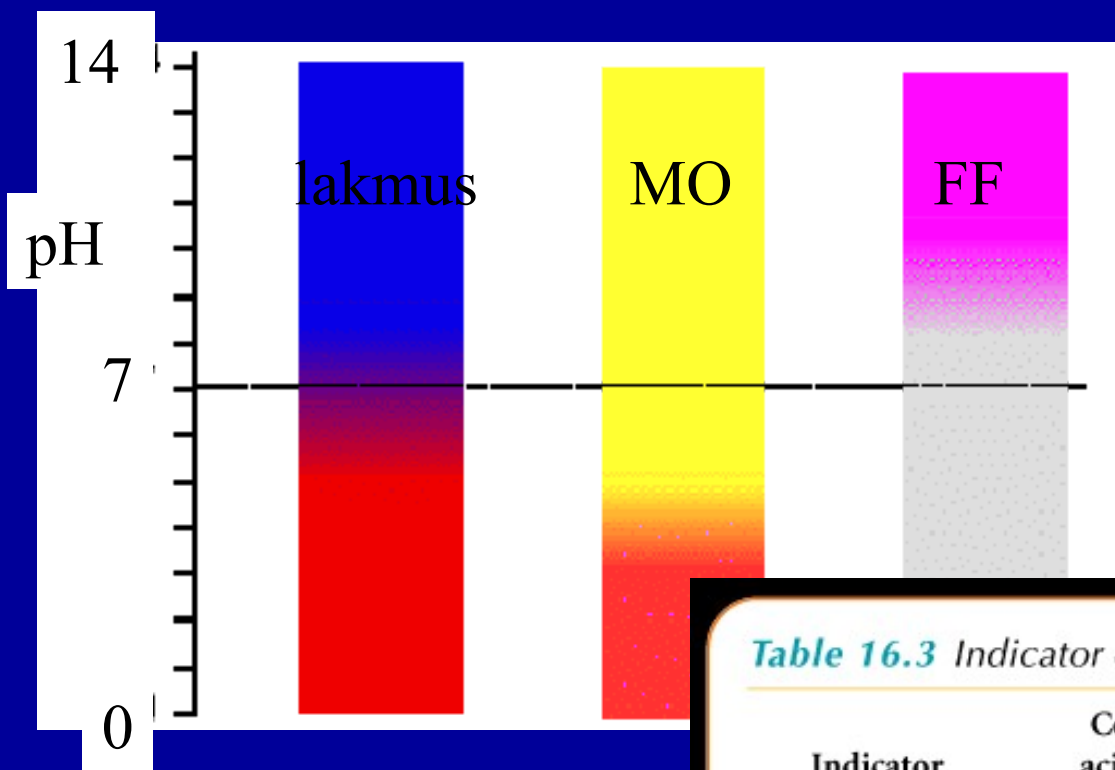
pH = 7.0 8.5 9.4 9.8 12.0

Fenolftalein



Bezbarvý

Červený



Barevný přechod
 $\text{pH} = \text{pK}_{\text{IN}} \pm 1$

Table 16.3 Indicator color changes

Indicator	Color of acid form	pH range of color change	pK_{in}	Color of base form
thymol blue	red	1.2 to 2.8	1.7	yellow
	yellow	8.0 to 9.6		blue
methyl orange	red	3.2 to 4.4	3.4	yellow
bromophenol blue	yellow	3.0 to 4.6	3.9	blue
bromocresol green	yellow	3.8 to 5.4	4.7	blue
methyl red	red	4.8 to 6.0	5.0	yellow
bromothymol blue	yellow	6.0 to 7.6	7.1	blue
litmus	red	5.0 to 8.0	6.5	blue
phenol red	yellow	6.6 to 8.0	7.9	red
thymol blue	yellow	8.0 to 9.6	8.9	blue
phenolphthalein	colorless	8.2 to 10.0	9.4	pink
alizarin yellow R	yellow	10.1 to 12.0	11.2	red
alizarin	red	11.0 to 12.4	11.7	purple

Indikátory



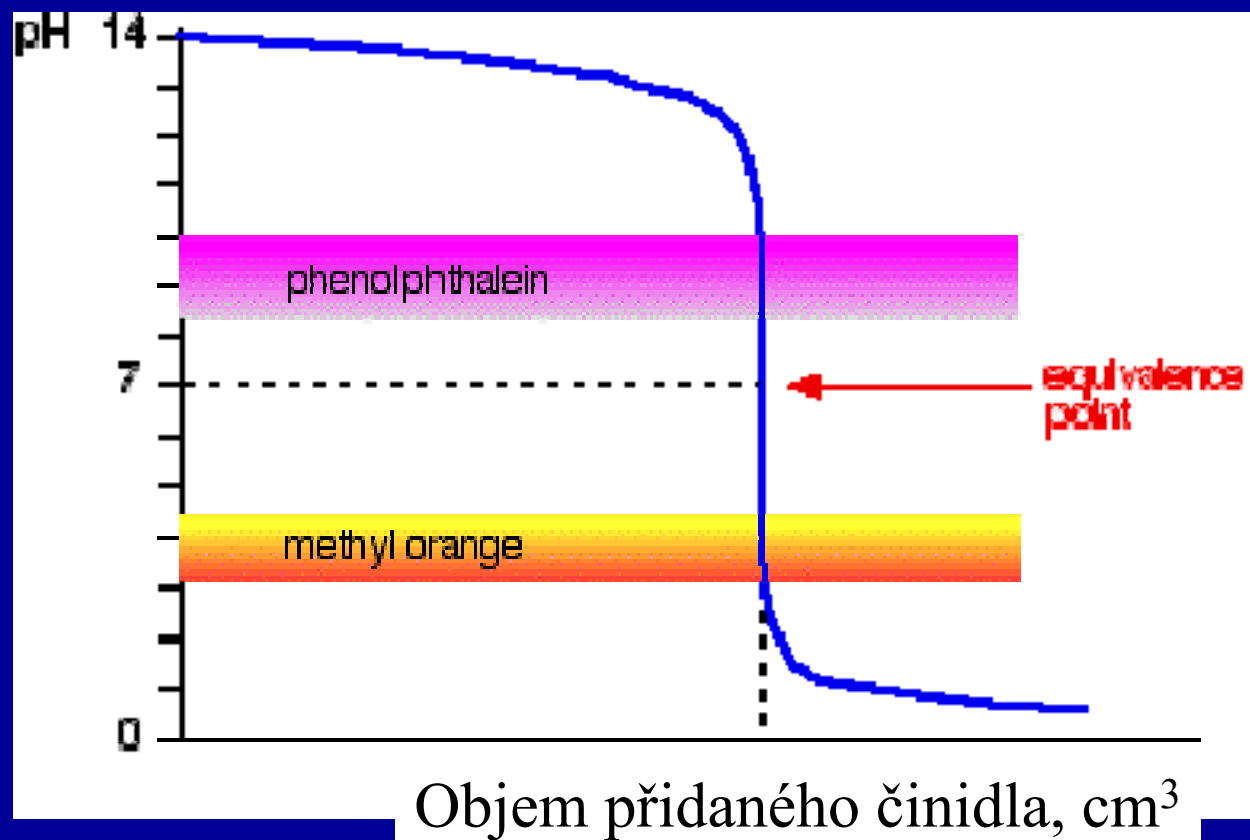
$$K_{\text{IN}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{In}^-] / [\text{HIn}]$$

Poznáme barevnou změnu, je-li jedné formy alespoň 10%

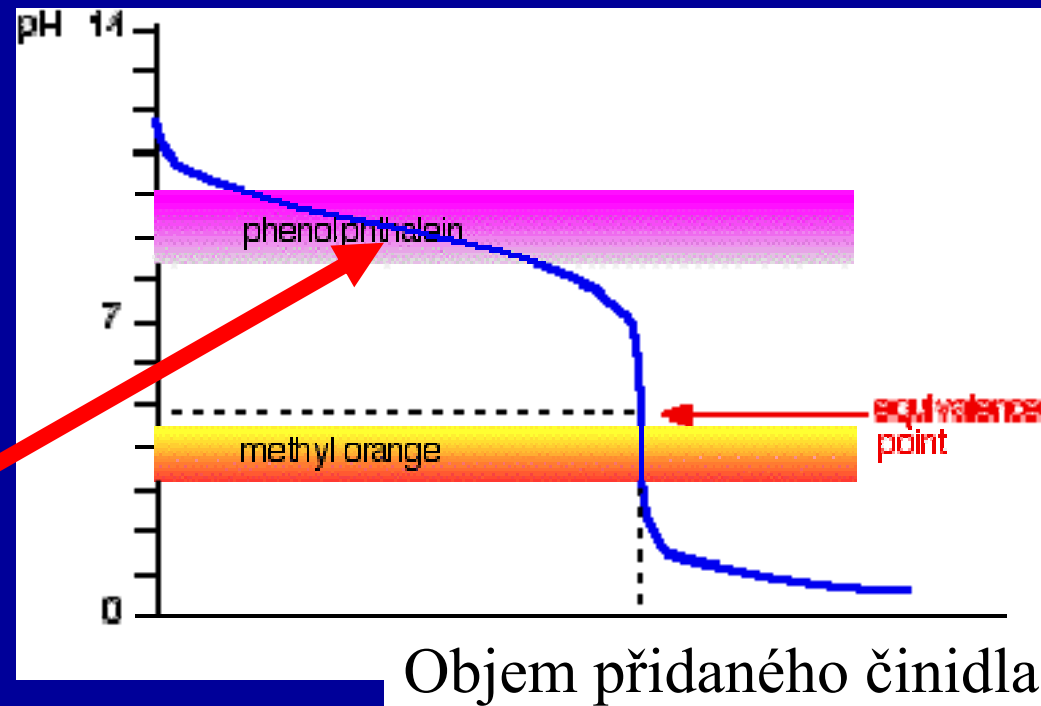
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{IN}} ([\text{HIn}] / [\text{In}^-]) \quad \text{od 10:1 do 1:10}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{IN}} \pm 1$$

Titrace silné baze silnou kyselinou



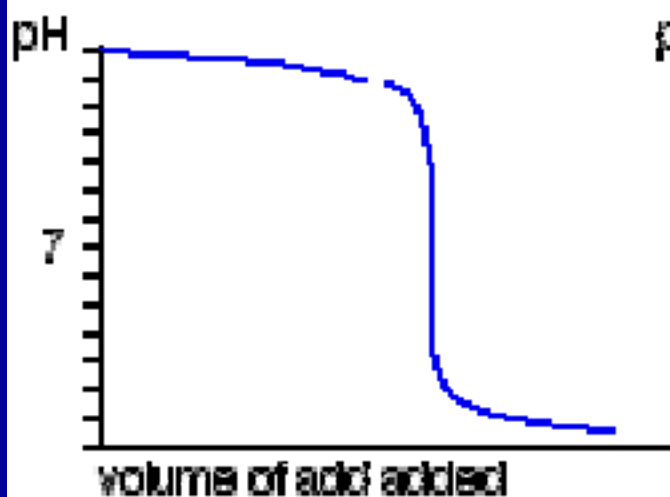
Titrace slabé baze silnou kyselinou



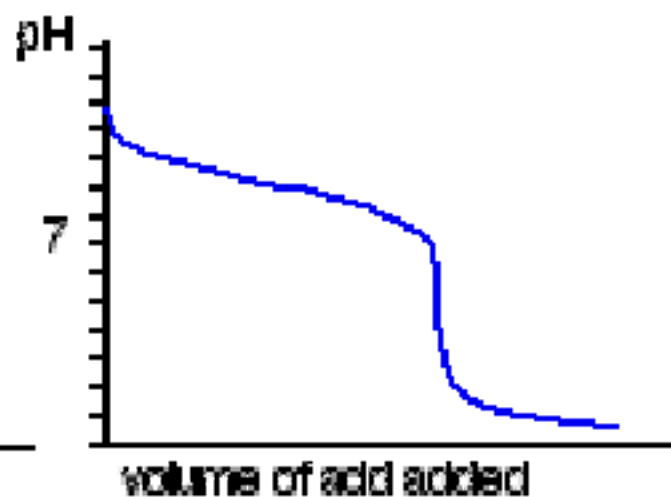
$$\begin{aligned} [B] &= [BH^+] & \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \left(\frac{[B]}{[BH^+]} \right) \\ & & &= 14 - \text{pK}_b + \log \left(\frac{[B]}{[BH^+]} \right) = 14 - \text{pK}_b \end{aligned}$$

$$\text{Ekvivalence pH} = 14 - \text{pK}_b + \log \left(\frac{[1]}{[100]} \right) = 14 - \text{pK}_b - 2$$

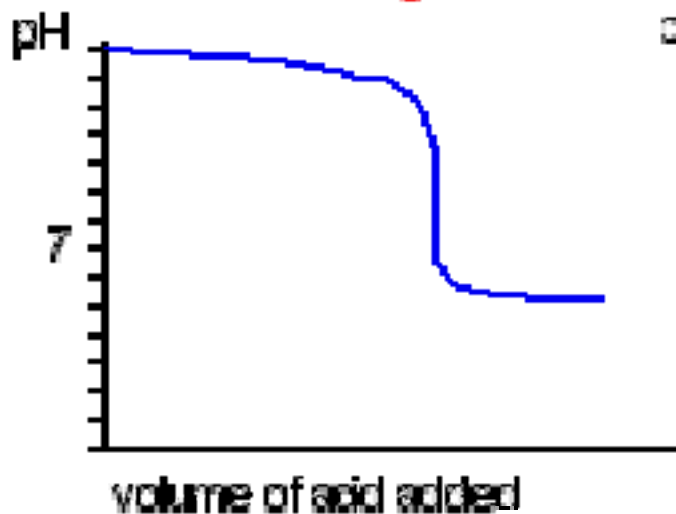
strong acid - strong base



strong acid - weak base



weak acid - strong base



weak acid - weak base



Solvoteorie kyselin a bází

Autoionizace

Lyoniový ion

Lyátový ion



Autoionizační konstanta (jako K_w v vodě)

$$K = [\text{NH}_4^+] [\text{NH}_2^-] = 2 \cdot 10^{-33} \text{ (při } -50 \text{ }^\circ\text{C)}$$



$$K = [\text{H}_3\text{SO}_4^+] [\text{HSO}_4^-] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ (při } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

Solvoteorie kyselin a bází

Kyselina = zvyšuje konc. **lyoniového** iontu, kationtu

Báze = zvyšuje konc. **lyátového** iontu, aniontu



Titrace v kapalném NH_3



V kapalném NH_3 je HAc silnější kyselina než ve vodě

Aprotické solvokyseliny a baze

Výměna částice rozpouštědla



Výměna O^{2-} solvokyselina SOCl_2 - báze MgSO_3



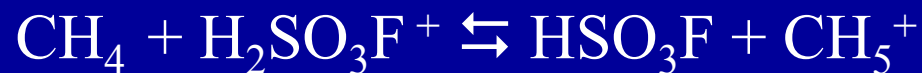
Výměna F^- solvokyselina SbF_5

Superkyseliny



Magická kyselina

Protonace methanu



Hammettova funkce



$$H_0 = pK_{BH} - \log [BH] / [B]$$

$$K_{BH} = [B] [H^+] / [BH]$$

$$H_0 = \text{pH}$$

HF	-11
H ₂ SO ₄	-12.1
HSO ₃ F	-15
HF + SbF ₅	-21.1
HSO ₃ F + SbF ₅	-26.5

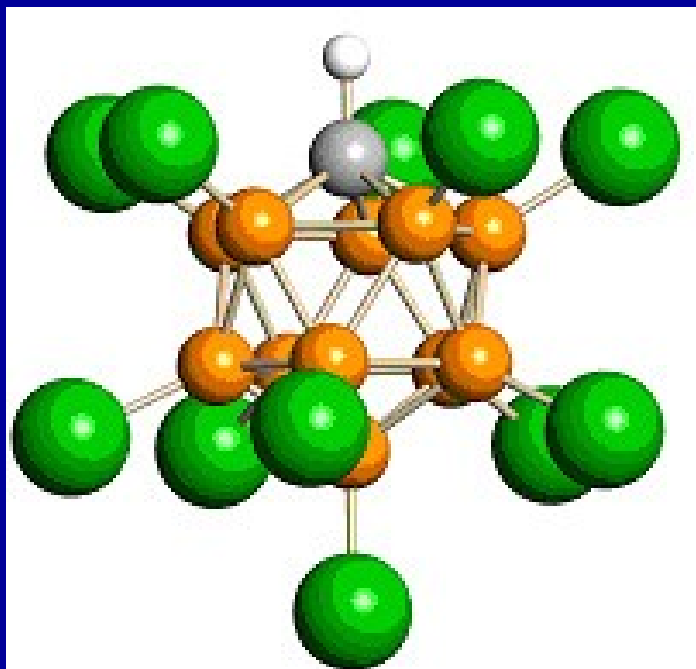
Superkyseliny

Nejsilnější známá kyselina $\text{H}(\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11})$

Velmi malá afinita k protonu

Záporný náboj delokalizován na velkém aniontu

Halogeny odsávají e-hustotu



HSAB = teorie tvrdých a měkkých kyselin a bází

Tvrdé kyseliny

Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , H^+

Tvrdé báze

NH_3 , NH_2R , N_2H_4 , H_2O ,
 OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , OR_2 ,
 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OCIO_3^- , Cl^- ,
 F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , OCOMe

Měkké kyseliny

Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}

Měkké báze

H^- , R^- , C_2H_2 , C_6H_6 ,
 CN^- , CO , SCN^- , PR_3 ,
 P(OR)_3 , AsR_3 , SR_2 ,
 SHR , SR^- , I^-

