

# Kyseliny

Gerber (~1300) příprava  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$

Libavius příprava  $\text{HCl}$  a *aqua regia*  
(rozpouští Au)

Chemická látka produkováaná na světě v  
největším množství za rok:



Andreas Libau (Libavius)  
(1540-1616)

# Kyseliny

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

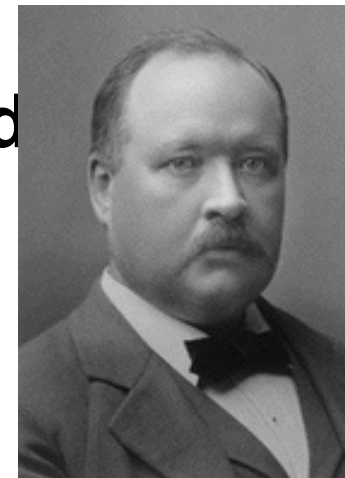
Oxidy nekovů reagují s vodou na kyseliny

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



Svante Arrhenius  
(1859-1927)

Kyseliny:

Chutnají kysele

Uvolňují  $H^+$  ve vodném roztoku

Regují s kovy (neušlechtilými) za vývoje  $H_2$

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

Barví lakmus červeně (R. Boyle)

Neutralizují baze

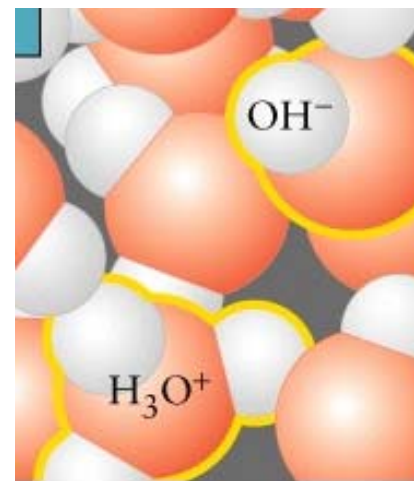
Baze:

Chutnají hořce

Uvolňují  $OH^-$  ve vodném roztoku

Barví lakmus modře

Neutralizují kyseliny



# Červené zelí - změna barvy



Kyselé prostředí

Alkalické prostředí

# Silné a slabé kyseliny podle Arrhenia

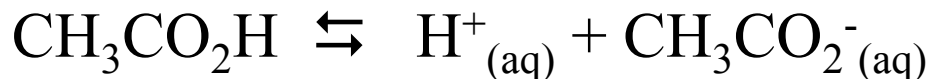
Silné kyseliny: zcela ionizované ve vodě (disociace 100%)



HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HI, HBr, HClO<sub>3</sub>, HBrO<sub>3</sub>, .....

Slabé kyseliny : částečně ionizované ve vodě

(0% < disoc. stupeň < 100%)



Organické kyseliny, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, ...

# 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

$\text{H}_3\text{SO}_4^+$	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{HSO}_4^-$	$\text{HO}^-$
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{O}^{2-}$

# Proton H<sup>+</sup>

H<sup>+</sup> hydronium

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> oxonium

Grotthusův mechanismus

– extrémně rychlý pohyb H<sup>+</sup> ve srovnání s jinými kationty



M. Eigen

doba života H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 1 - 4 ps

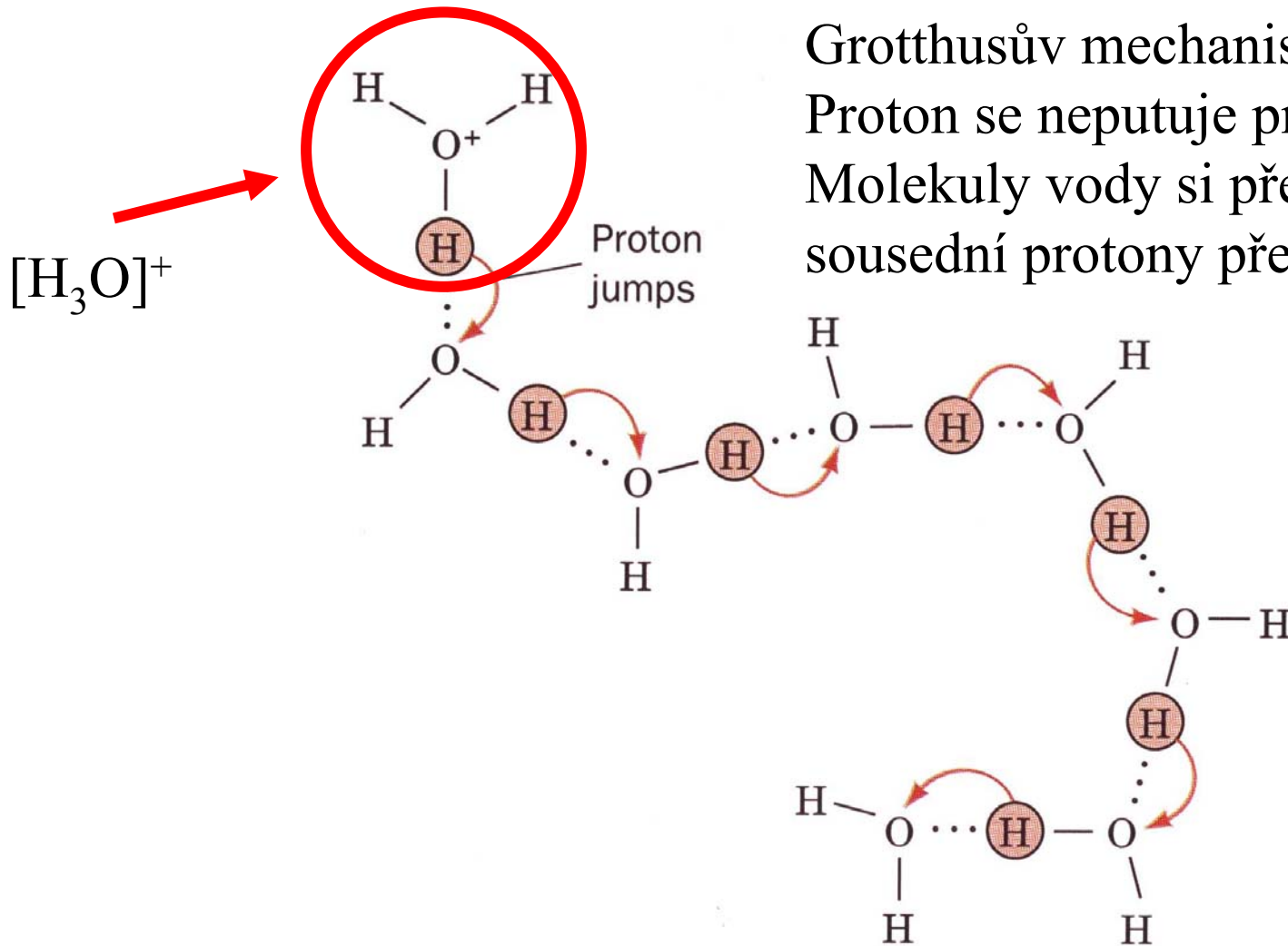


Protonace rozpouštědla exothermní





# Vysoká mobilita protonu $H^+$



# Bronsted - Lowryho silné a slabé kyseliny



Rovnovážná konstanta disociace protonu  
= ionizační (disociační) konstanta kyseliny  
= konstanta kyselosti

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

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

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

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

# Síla kyselin



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


Síla  
kyseliny  
roste



Kyselina	pK <sub>a</sub>
NH <sub>3</sub>	35
ROH	15 – 18
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>15.57</b>
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	12.4
PhOH	10.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.2
HCN	9.1
CH <sub>3</sub> COOH	4.75
HF	3.2
<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	<b>-1.75</b>
HCl	-7
HClO <sub>4</sub>	-10



Slabé  
kyseliny  
pK<sub>a</sub> kladné



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

Silné  
kyseliny  
pK<sub>a</sub> záporné

## Síla kyselin a $\Delta G$

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



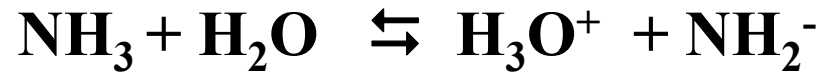
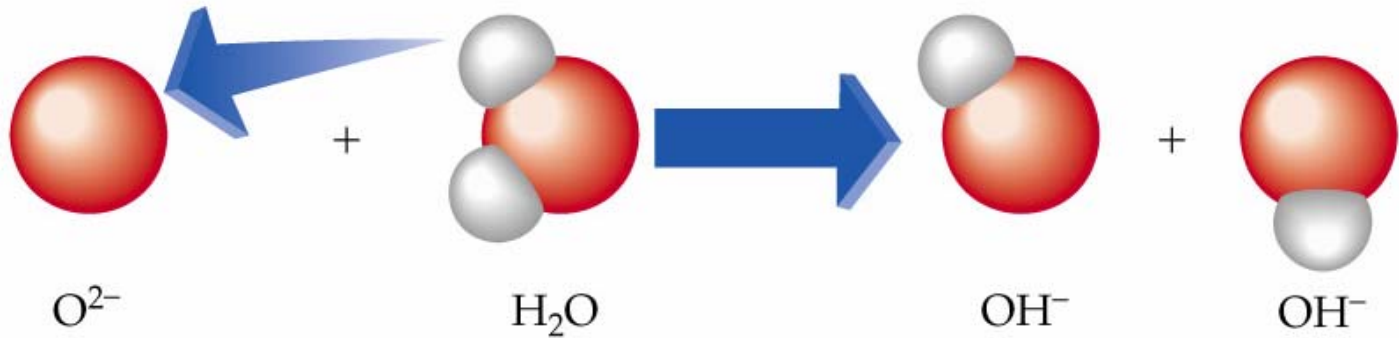
$$K_a = [H_3O^+][A^-] / [HA]$$

$$pK_a = -\log K_a$$

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

	$pK_a$	$\Delta G$
Slabá kyselina	$> 0$	$> 0$
Silná kyselina	$< 0$	$< 0$

# Bronsted - Lowryho silné báze

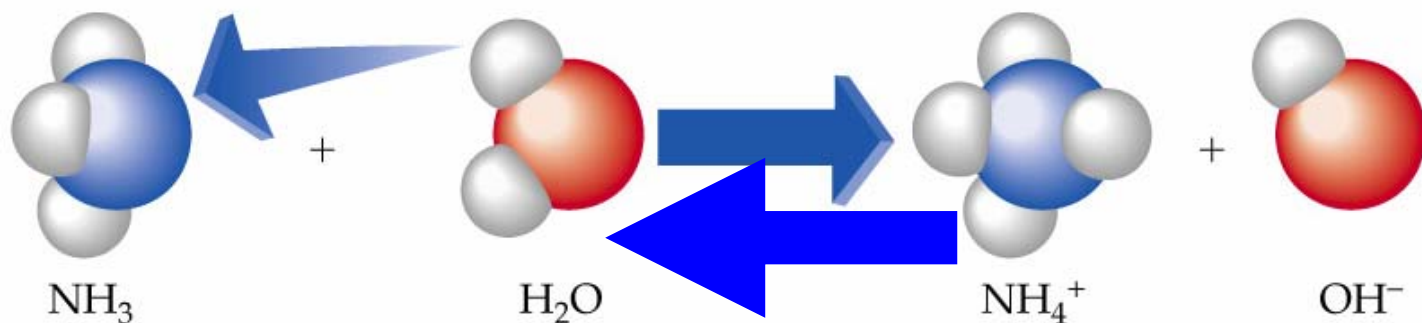


$$\text{pK}_a > \text{pK}_a(\text{H}_2\text{O})$$

# 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



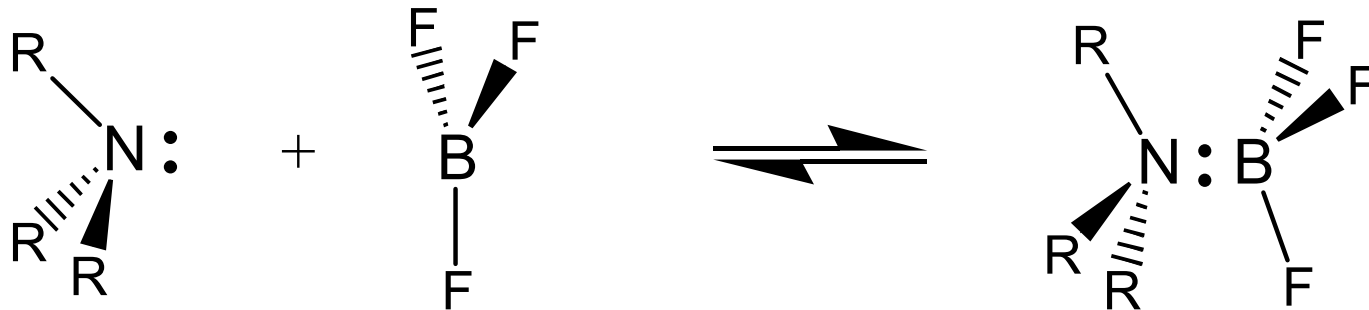
$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 4.4 \times 10^{-4}$$

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

# Lewisovy kyseliny a zásady

Lewisova kyselina – akceptor elektronového páru

Lewisova baze – donor elektronového páru



Lewisova baze

Lewisova kyselina



# Konjugované páry kyselin a bazí

Silná base

Slabá kyselina

Baze

Konjugovaná kyselina



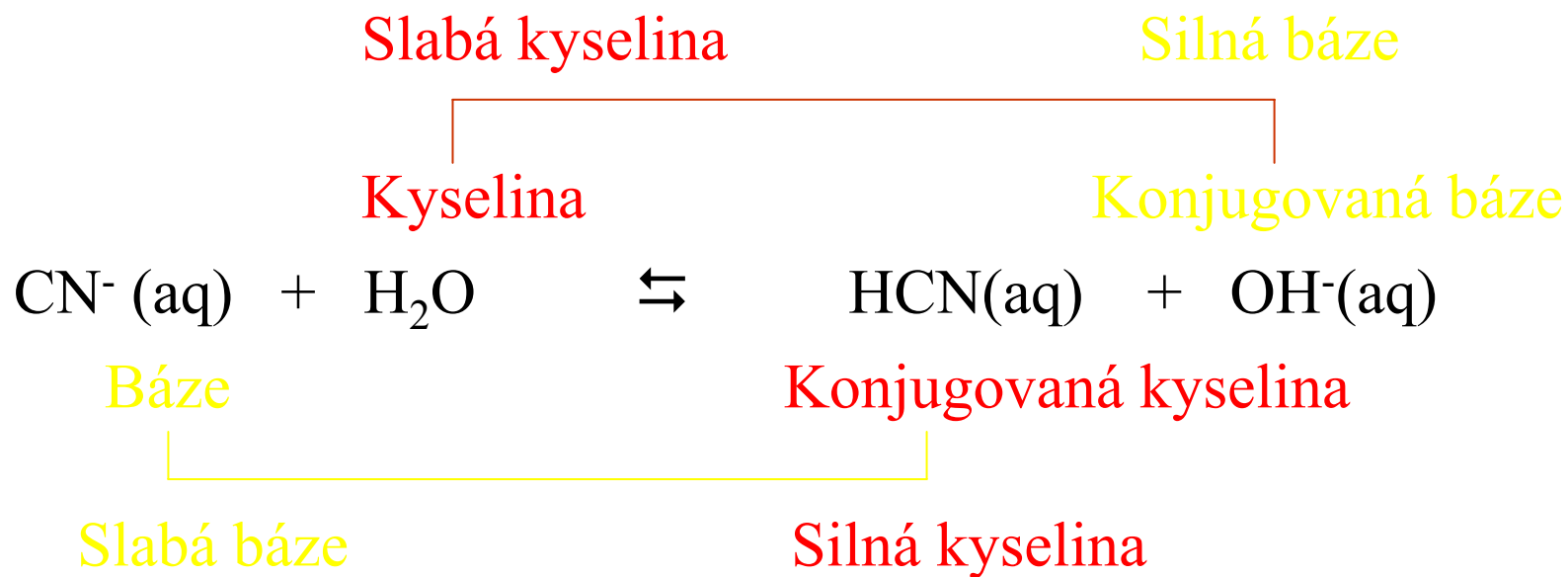
Kyselina

Konjugovaná base

Silná kyselina

Slabá base

# Konjugované páry kyselin a bází



# Acidobazické vlastnosti vody

Autoionizace vody



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

**Voda je amfoterní – chová se jako kyselina i báze**

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

$K_w$  = iontový součin vody

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{pH} = 7$$

$$\text{pOH} = 7$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\log K_w = 14.00$$

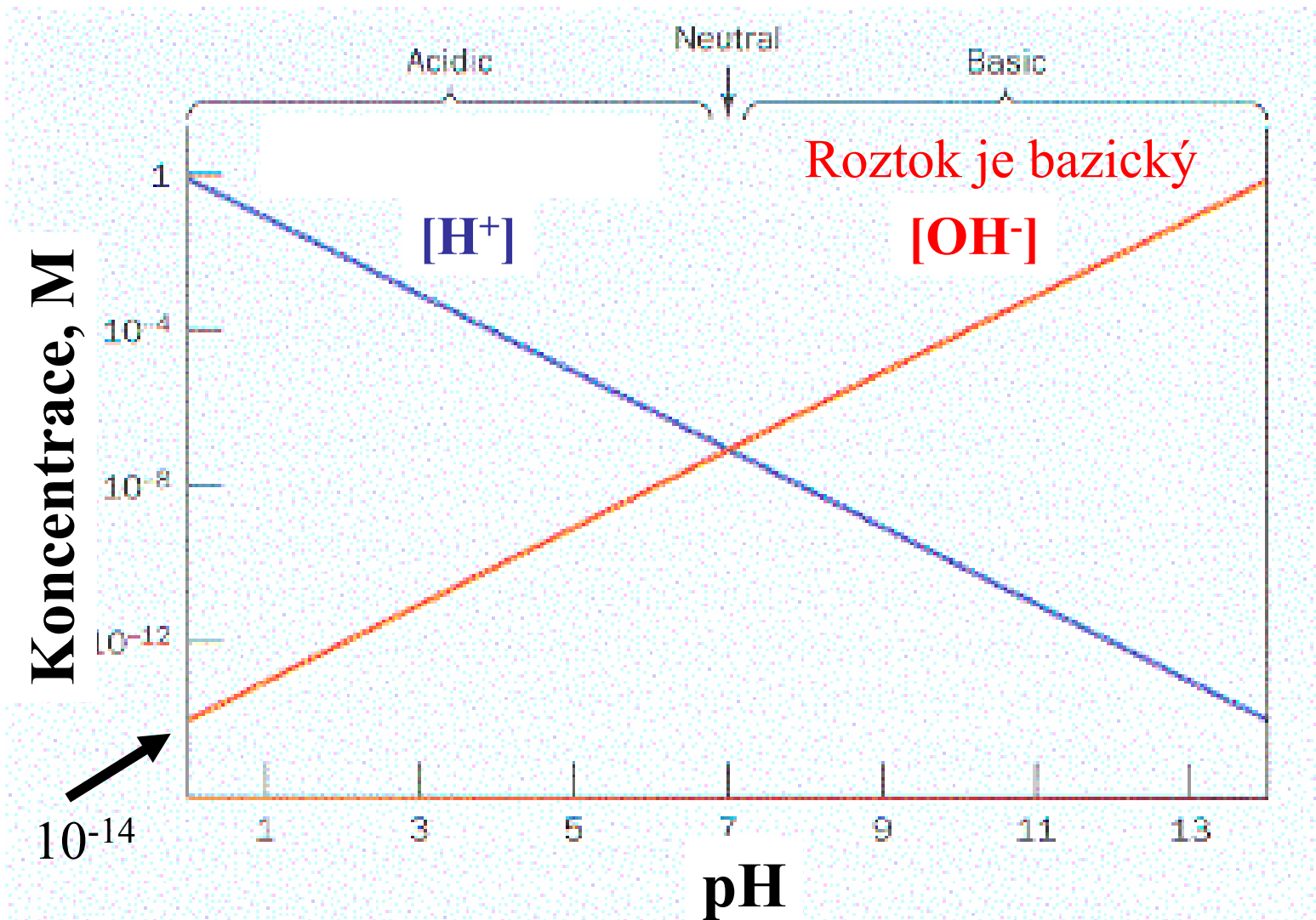
**Konstanta pro vodné roztoky  
(Iontový součin vody)**

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

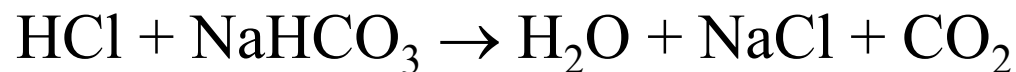
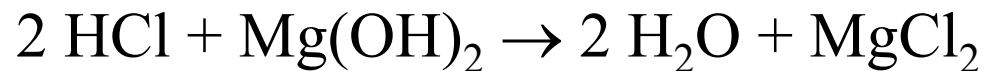
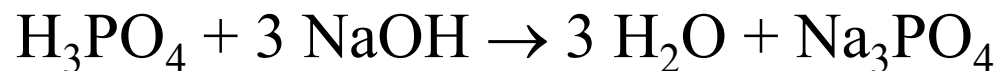
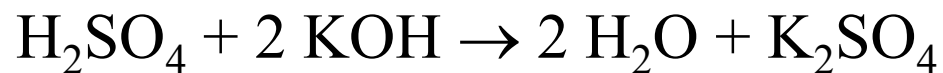
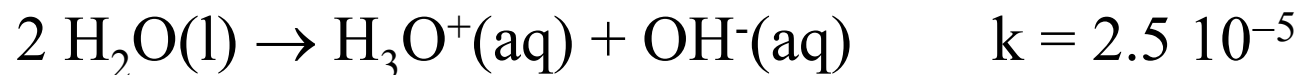
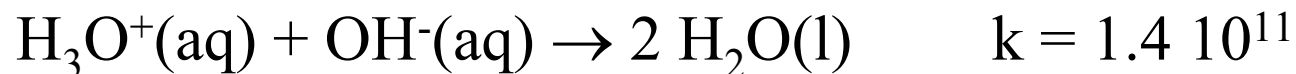
# pH a pOH stupnice

<b>pH</b>	<b>pOH</b>	<b>[H<sup>+</sup>] M</b>	<b>[OH<sup>-</sup>] M</b>
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



$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] \quad \text{konstanta kyselosti } \text{NH}_4^+$$



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

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

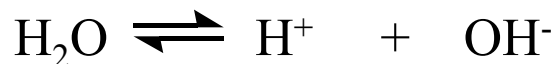
$$K_a \times K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] \times [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] = K_w$$

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



# $K_a$ a $K_b$ konjugovaného páru

Vztah mezi  $K_a$  a  $K_b$



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

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

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

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

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

## $K_a$ a $K_w$ vody



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

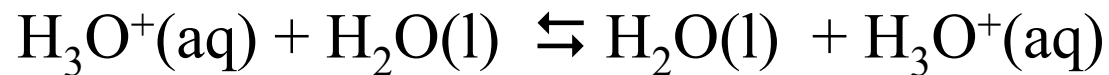
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad \text{iontový součin vody}$$

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

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

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

## $K_a$ oxoniového kationtu

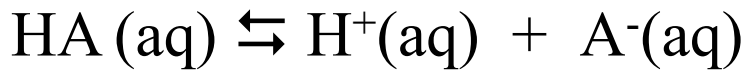


$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{H}_2\text{O}]$$

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

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

# pK<sub>a</sub> kyselin



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

$$pK_a = -\log K_a$$

Síla kyseliny roste



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


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

Síla kyseliny roste

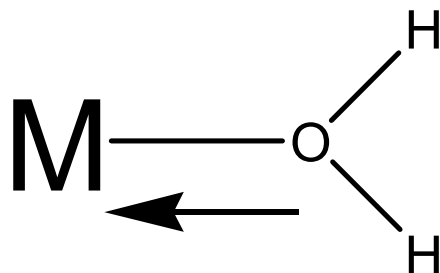


Kyselina	Konjugovaná báze	$pK_a$
HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-10
HCl	Cl <sup>-</sup>	-7
<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>-1.75</b>
HF	F <sup>-</sup>	3.2
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4.75
HCN	CN <sup>-</sup>	9.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	9.2
PhOH	PhO <sup>-</sup>	10.0
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	12.4
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HO<sup>-</sup></b>	<b>15.57</b>
ROH	RO <sup>-</sup>	15 – 18
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	35

Síla konjug. báze roste



# pK<sub>a</sub> vody vázané v komplexech



Kyselost protonů roste

**Table 24.1 The pK<sub>a</sub> of Metal-Bound Water**

M <sup>2+</sup>	pK <sub>a</sub>	M <sup>2+</sup>	pK <sub>a</sub>
Ca <sup>2+</sup>	12.7	Co <sup>2+</sup>	8.9
Mg <sup>2+</sup>	11.8	Zn <sup>2+</sup>	8.7
Cd <sup>2+</sup>	11.6	Fe <sup>2+</sup>	7.2
Mn <sup>2+</sup>	10.6	Cu <sup>2+</sup>	6.8
Ni <sup>2+</sup>	9.4	Be <sup>2+</sup>	5.7

# 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 <sub>a</sub>
HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-10
HCl	Cl <sup>-</sup>	-7
<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>-1.75</b>
HF	F <sup>-</sup>	3.2
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4.75
HCN	CN <sup>-</sup>	9.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	9.2
PhOH	PhO <sup>-</sup>	10.0
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	12.4
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HO<sup>-</sup></b>	<b>15.57</b>
ROH	RO <sup>-</sup>	15 – 18
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	35

Kyseliny silnější než **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** jsou ve vodě zcela disociovány

Báze silnější než **HO<sup>-</sup>** 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, $\text{CCl}_3\text{COOH}$	$3.0 \times 10^{-1}$	0.52	urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1.3 \times 10^{-14}$	13.90
benzene sulfonic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$2.0 \times 10^{-1}$	0.70	aniline, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4.3 \times 10^{-10}$	9.37
iodic acid, $\text{HIO}_3$	$1.7 \times 10^{-1}$	0.77	pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1.8 \times 10^{-9}$	8.75
sulfurous acid, $\text{H}_2\text{SO}_3$	$1.5 \times 10^{-2}$	1.81	hydroxylamine, $\text{NH}_2\text{OH}$	$1.1 \times 10^{-8}$	7.97
chlorous acid, $\text{HClO}_2$	$1.0 \times 10^{-2}$	2.00	nicotine, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	$1.0 \times 10^{-6}$	5.98
phosphoric acid, $\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.6 \times 10^{-3}$	2.12	morphine, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	$1.6 \times 10^{-6}$	5.79
chloroacetic acid, $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$1.4 \times 10^{-3}$	2.85	hydrazine, $\text{NH}_2\text{NH}_2$	$1.7 \times 10^{-6}$	5.77
lactic acid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$8.4 \times 10^{-4}$	3.08	ammonia, $\text{NH}_3$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.75
nitrous acid, $\text{HNO}_2$	$4.3 \times 10^{-4}$	3.37	trimethylamine, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6.5 \times 10^{-5}$	4.19
hydrofluoric acid, $\text{HF}$	$3.5 \times 10^{-4}$	3.45	methylamine, $\text{CH}_3\text{NH}_2$	$3.6 \times 10^{-4}$	3.44
formic acid, $\text{HCOOH}$	$1.8 \times 10^{-4}$	3.75	dimethylamine, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5.4 \times 10^{-4}$	3.27
benzoic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6.5 \times 10^{-5}$	4.19	ethylamine, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6.5 \times 10^{-4}$	3.19
acetic acid, $\text{CH}_3\text{COOH}$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.75	triethylamine, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$1.0 \times 10^{-3}$	2.99
carbonic acid, $\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.3 \times 10^{-7}$	6.37			
hypochlorous acid, $\text{HClO}$	$3.0 \times 10^{-8}$	7.53			
hypobromous acid, $\text{HBrO}$	$2.0 \times 10^{-9}$	8.69			
boric acid, $\text{B}(\text{OH})_3^\dagger$	$7.2 \times 10^{-10}$	9.14			
hydrocyanic acid, $\text{HCN}$	$4.9 \times 10^{-10}$	9.31			
phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1.3 \times 10^{-10}$	9.89			
hypoiodous acid, $\text{HIO}$	$2.3 \times 10^{-11}$	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  $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ .

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

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

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

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

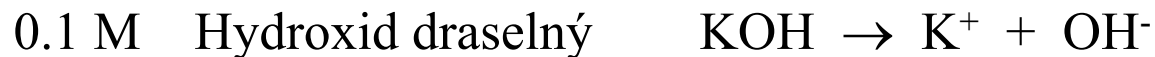
$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

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

# pH silných kyselin a bází



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



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



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



# pH slabých kyselin

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad pK_a = -\log(K_a)$$

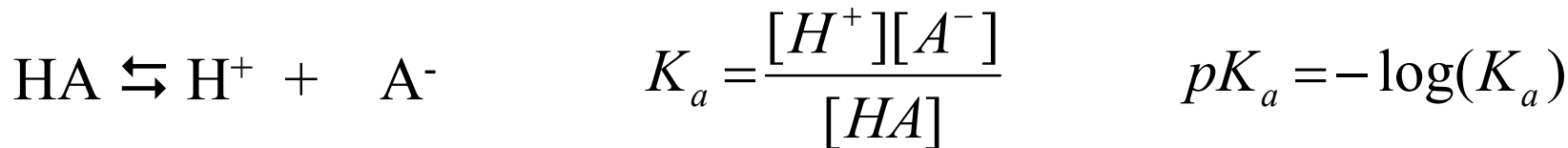
$$[H^+] = [A^-]$$

$$[HA] = [HA]_0 - [H^+] \approx [HA]_0$$

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

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

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



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



	HCOOH	H <sup>+</sup>	HCOO <sup>-</sup>
Počáteční	0.1	0	0
Změna	-x	x	x
Rovnováha	0.1 - x	x	x
	0.1	4.12 · 10 <sup>-3</sup>	4.12 · 10 <sup>-3</sup>

$$K_a = \frac{[x][x]}{[0.1-x]} = 1.7 \cdot 10^{-4} \quad [0.1-x] \approx 0.1 \quad \text{pH} = -\log(4.12 \cdot 10^{-3}) = 2.39$$

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

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

x velmi malé

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

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

## Roztok 0.01 M kyseliny mravenčí

	HCOOH	H <sup>+</sup>	HCOO <sup>-</sup>
Počáteční	0.01	0	0
Změna	-x	x	x
Rovnováha	0.01 - x	x	x
	0.1	1.22 · 10 <sup>-3</sup>	1.22 · 10 <sup>-3</sup>

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

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

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

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

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

# Faktory určující sílu kyseliny

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



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

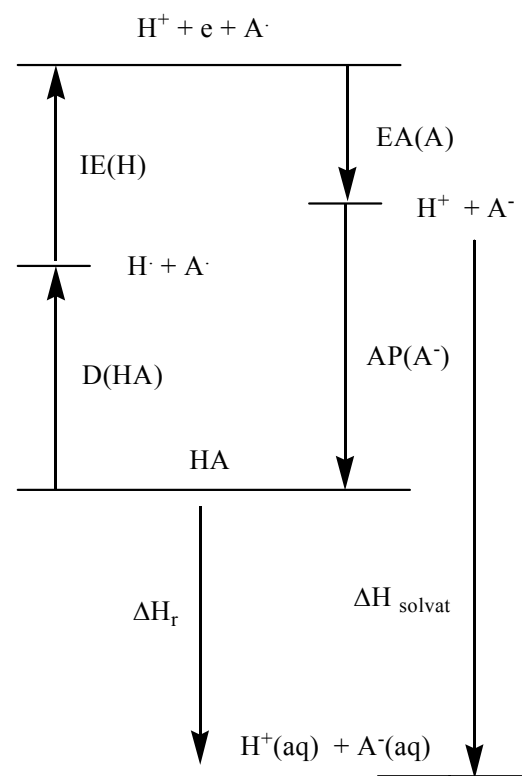


Ionizační energie H,  $\text{IE}(\text{H})$

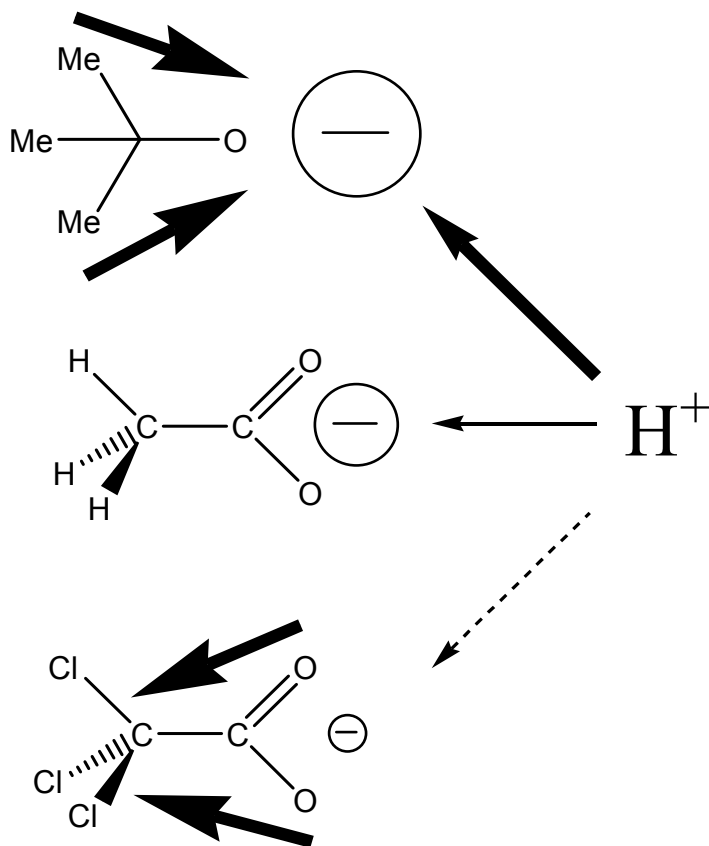


Protonová afinita  $\text{AP}(\text{A})$

Hydratační (solvatační) enthalpie



# Faktory určující sílu kyseliny



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

Slabá kyselina

= nejvíce přitahuje  $\text{H}^+$

$\text{CH}_3\text{COOH}$      $\text{pK}_a = 4.75$

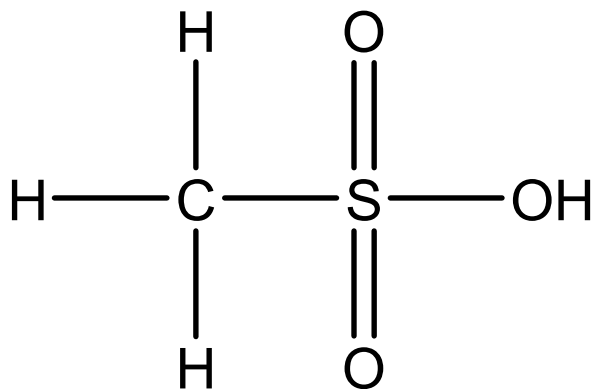
$\text{CCl}_3\text{COOH}$      $\text{pK}_a = 0.52$

Silná kyselina

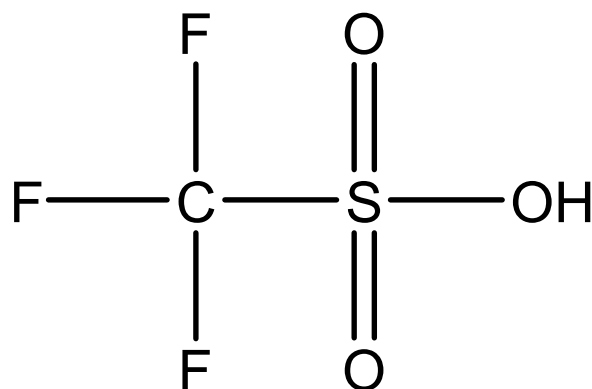
= nejméně přitahuje  $\text{H}^+$



# Faktory určující sílu kyseliny



pK<sub>a</sub> = - 2.5



pK<sub>a</sub> = - 12

# Kyselost roste v periodě doprava

Hydridy = sloučeniny prvků s vodíkem

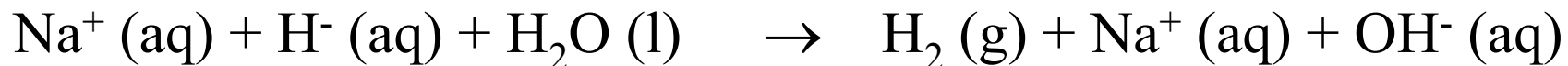
S rostoucí elektronegativitou prvku roste kyselost, lepší stabilizace záporného náboje

Hydrid	H-CH <sub>3</sub>	H-NH <sub>2</sub>	H-OH	H-F
pK <sub>a</sub>	55	35	15.7	3.2



Kyselost roste

NaH = bazický hydrid:



HCl = kyselý hydrid:



# Kyselost roste ve skupině dolů

HX	pK <sub>a</sub>	HX	pK <sub>a</sub>
HF	3.2	ROH	15-16
HCl	-7	RSH	10
HBr	-9	RSeH	-
HI	-9.5	RTeH	7

Síla vazby  
roste

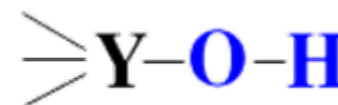


Kyselost  
roste



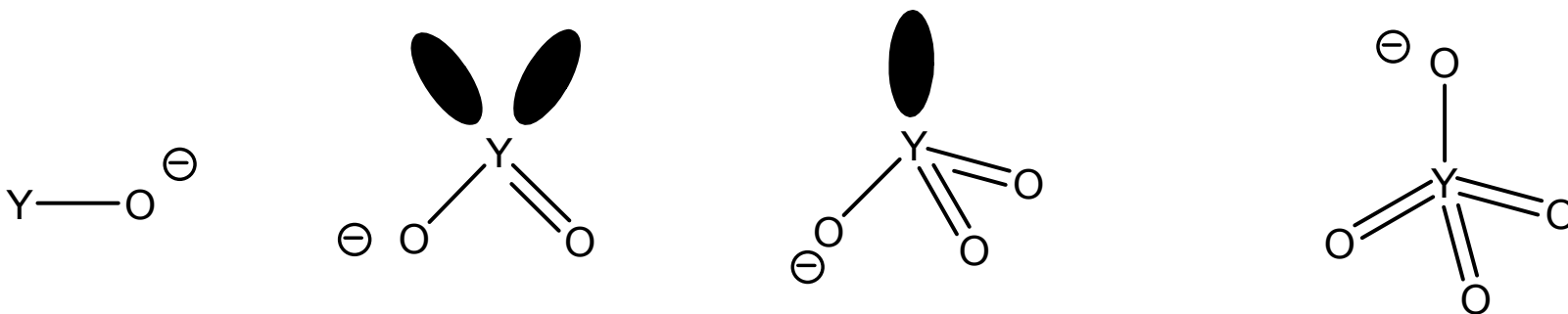
# Kyslíkaté kyseliny

Kyslíkaté nebo oxokyseliny = OH skupiny vázány k elektronegativnímu centrálnímu atomu



n	pK <sub>a</sub>	Síla
0	7	Velmi slabé
1	2	Slabé
2	-3	Silné
3	-8	Velmi silné

# Kyslíkaté kyseliny



- 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  $\text{H}^+$  = zvyšují sílu kyseliny**

# Kyslíkaté kyseliny



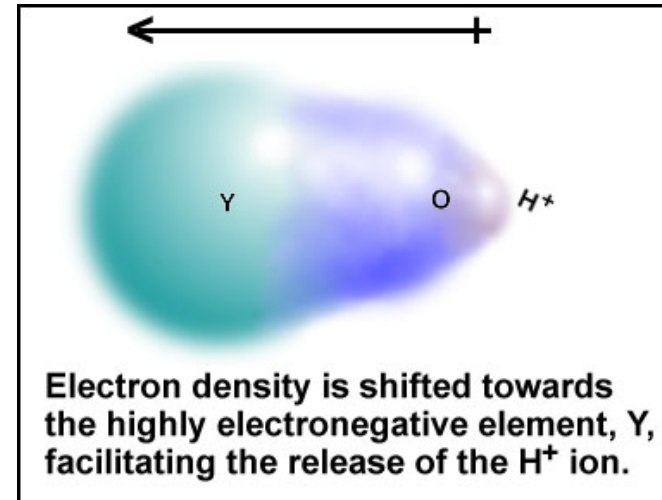
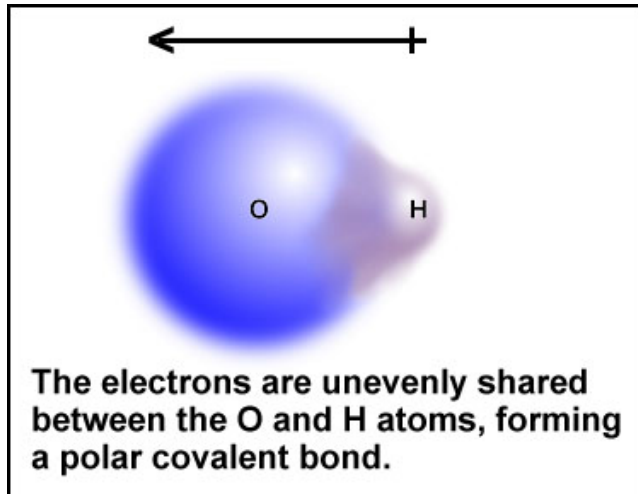
Roste síla kyseliny



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

# Elektronegativita centrálního atomu

<b>Kyselina</b>	<b>Vzorec E-O-H</b>	<b>Elnegativita E</b>	<b>pK<sub>a</sub></b>
Chlorná	Cl-O-H	3.2	7.53
Bromná	Br-O-H	3.0	8.69
Jodná	I-O-H	2.7	10.64



# Oxidační číslo centrálního atomu

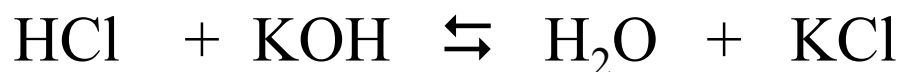
Kyselina	Vzorec	Ox.č.	pK <sub>a</sub>
Chloristá	O <sub>3</sub> Cl-O-H	7	-10
Chlorečná	O <sub>2</sub> Cl-O-H	5	-3
Chloritá	O Cl-O-H	3	2.00
Chlorná	Cl-O-H	1	7.53

## Kyselost hydratovaných kationtů

Kation	M-O, Å	pK <sub>a</sub>
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	1.89	4.9
[Ga(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	1.90	2.6
[In(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	2.16	3.9
[Tl(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	2.23	0.6

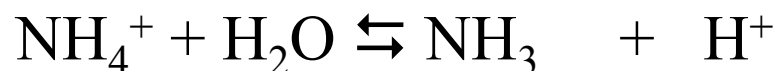
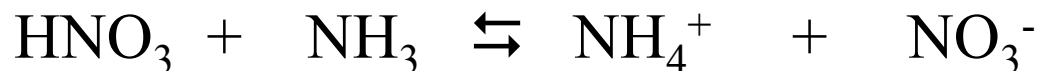
# Reakce roztoků solí

Soli silné kyseliny – silné báze



Bez efektu na pH  
Neutrální

Silná kyselina – slabá báze - hydrolýza

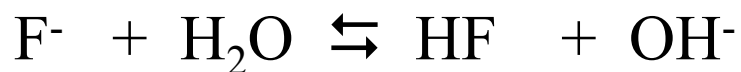
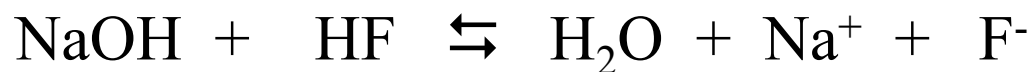


**Kyselá reakce roztoku**

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

# Reakce roztoků solí

Silná báze – slabá kyselina - hydrolýza



**Zásaditá reakce roztoku**

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

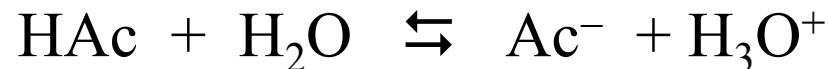
Slabá báze – slabá kyselina - hydrolýza



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

# 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

1. Přídavkem  $\text{H}^+$  se vytvoří nové molekuly HAc
2. Přídavkem  $\text{OH}^-$  se vytvoří nové molekuly  $\text{Ac}^-$
3. pH je konstantní

# Pufry

**Table 16.4** Typical buffer systems

Composition	pK <sub>a</sub>
<b>Acid buffers</b>	
CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.74
HNO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.37
HClO <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.00
<b>Base buffers</b>	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	9.25
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> /(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	9.81
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.21

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

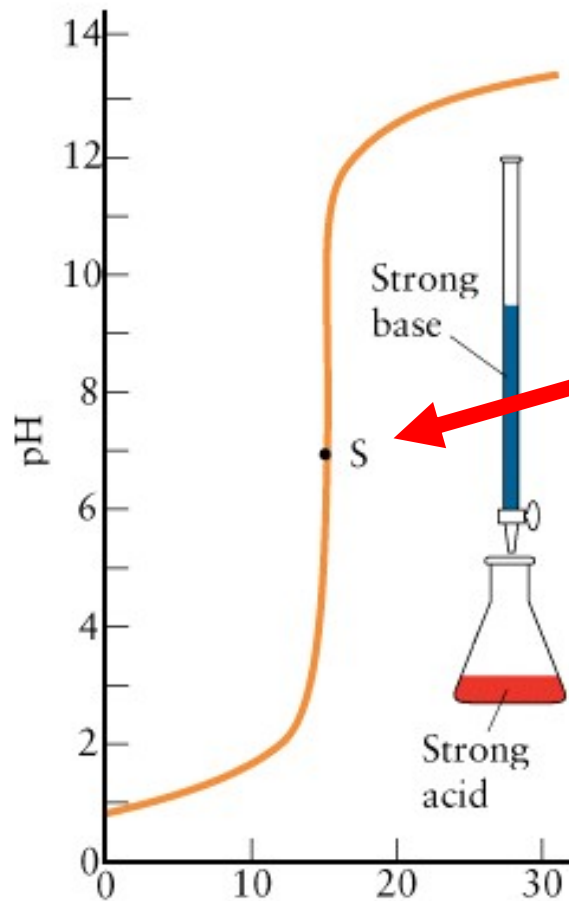
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \right)$$

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

# 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



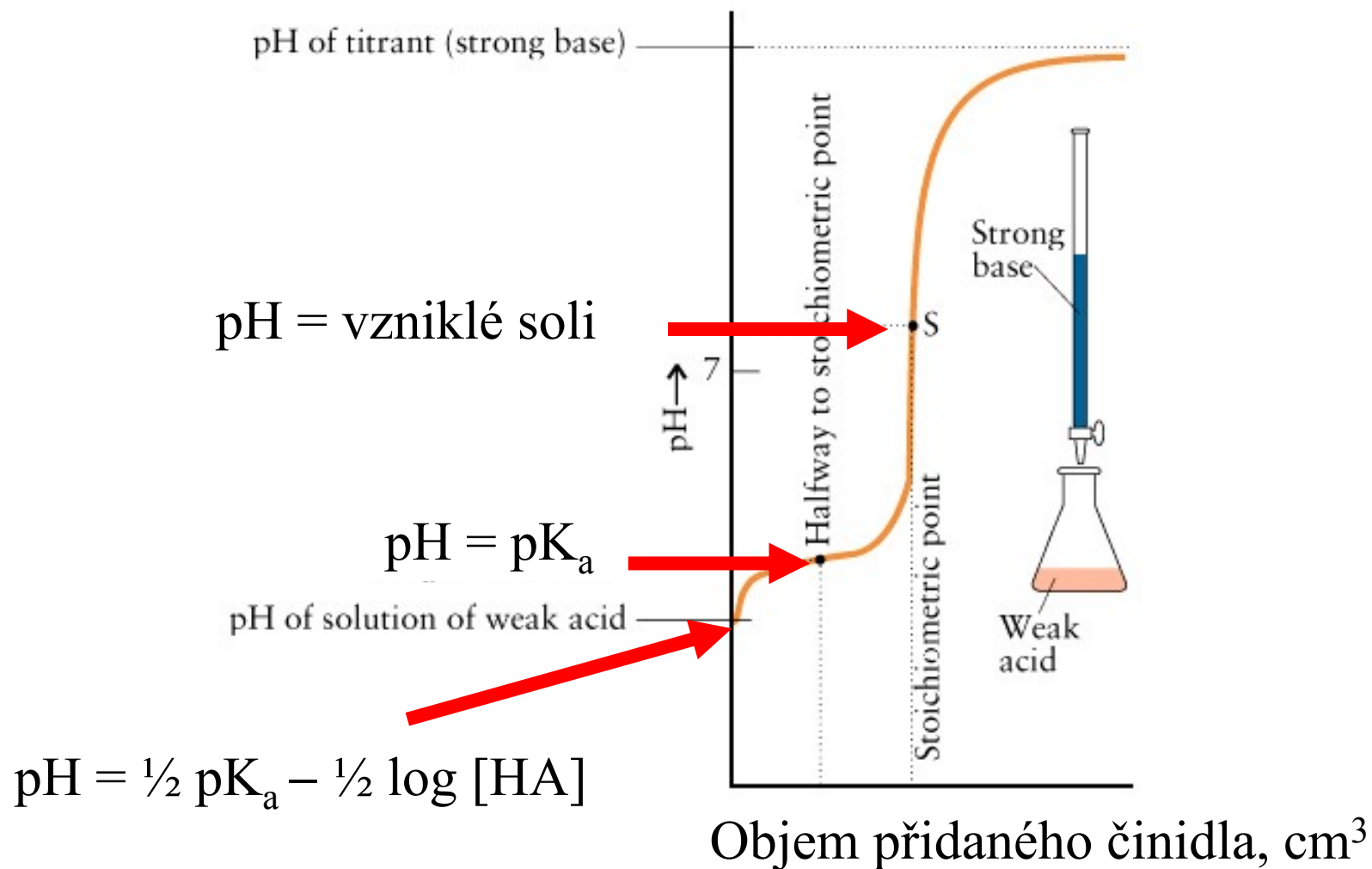
Titrace silné kyseliny (HCl)  
silnou bází (KOH)

Bod ekvivalence  
= stechiometrie reakce dosažena

Objem přidaného činidla, cm<sup>3</sup>



# Titrace slabé kyseliny silnou bází



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

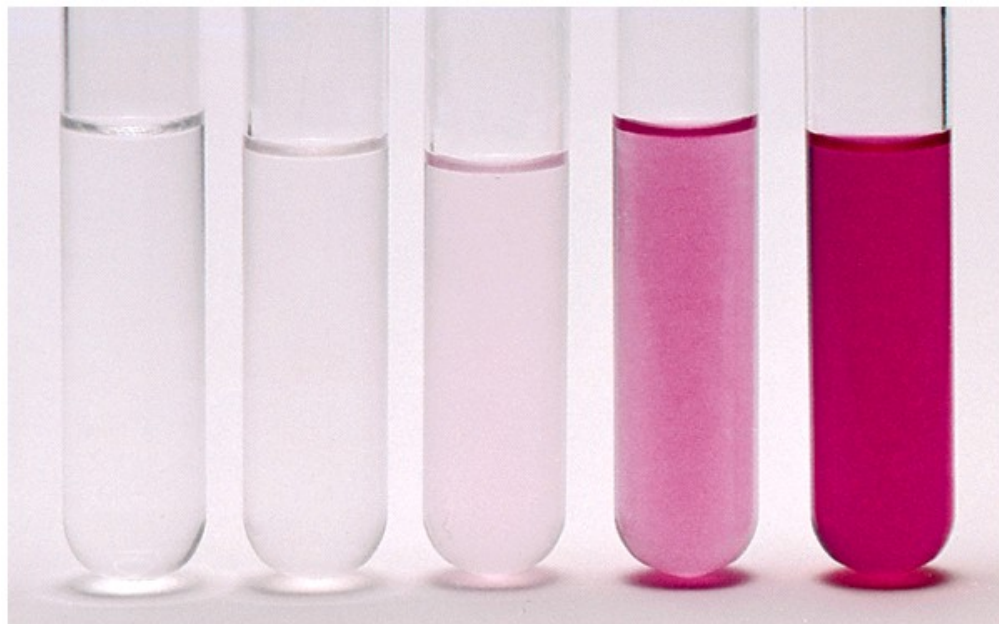
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (100 / 1) = \text{pK}_a + 2$$

# Indikátory

Látky, jejichž kyselina a konjugovaná báze mají rozdílnou barvu

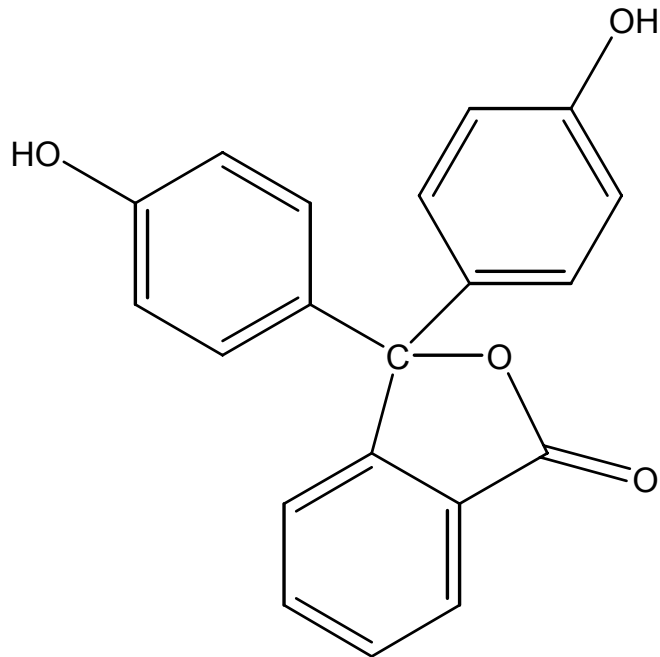


Fenolftalein

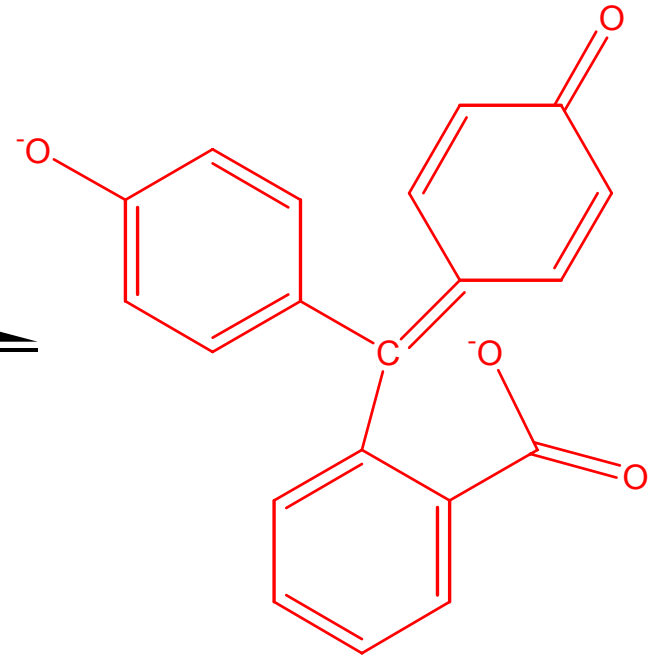
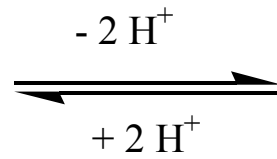


pH = 7.0      8.5      9.4      9.8      12.0

# Fenolftalein

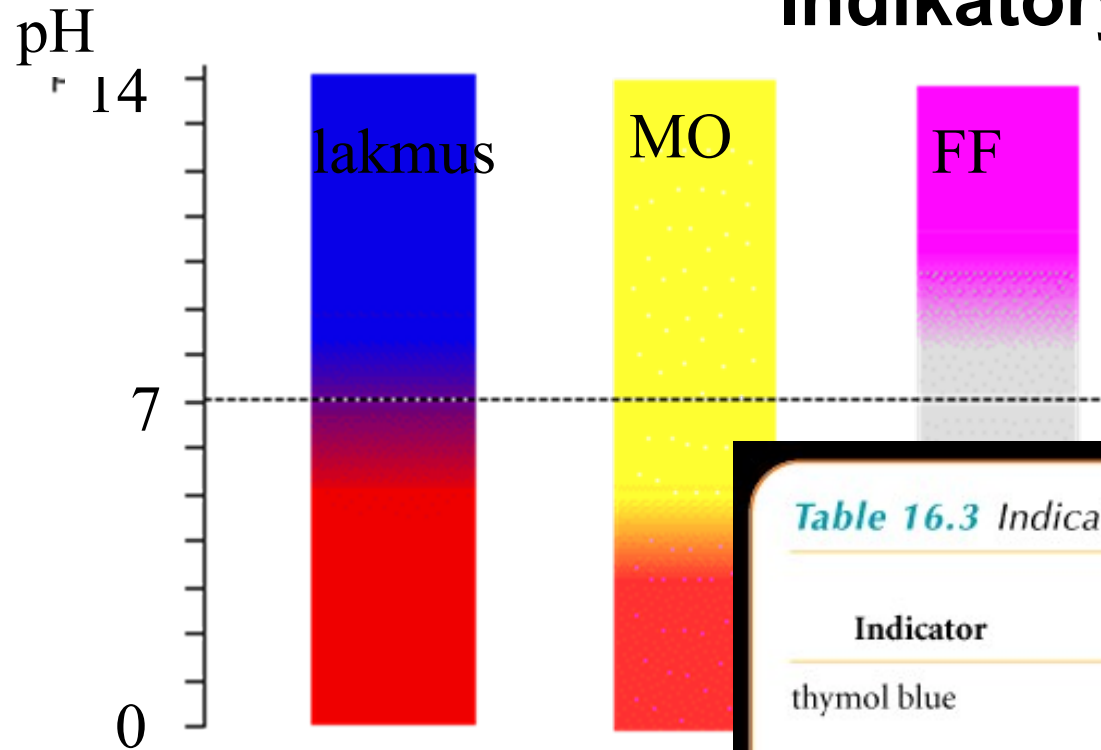


Bezbarvý



Červený

# Indikátory

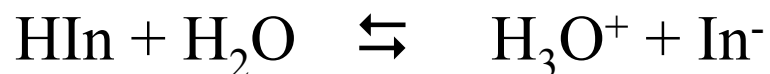


Barevný přechod  
 $\text{pH} = \text{pK}_{\text{IN}} \pm 1$

*Table 16.3 Indicator color changes*

Indicator	Color of acid form	pH range of color change	$\text{pK}_{\text{in}}$	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



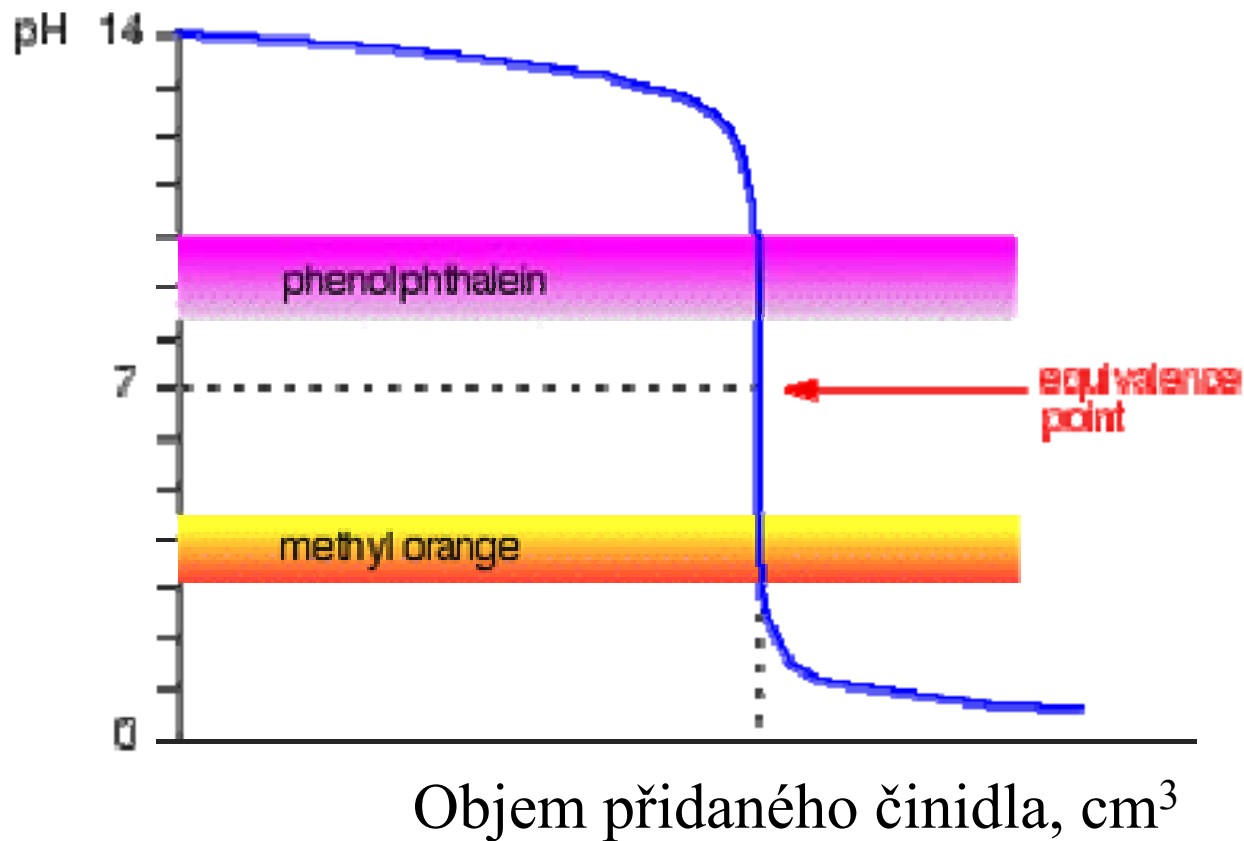
$$K_{\text{IN}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{In}^-] / [\text{HIn}]$$

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

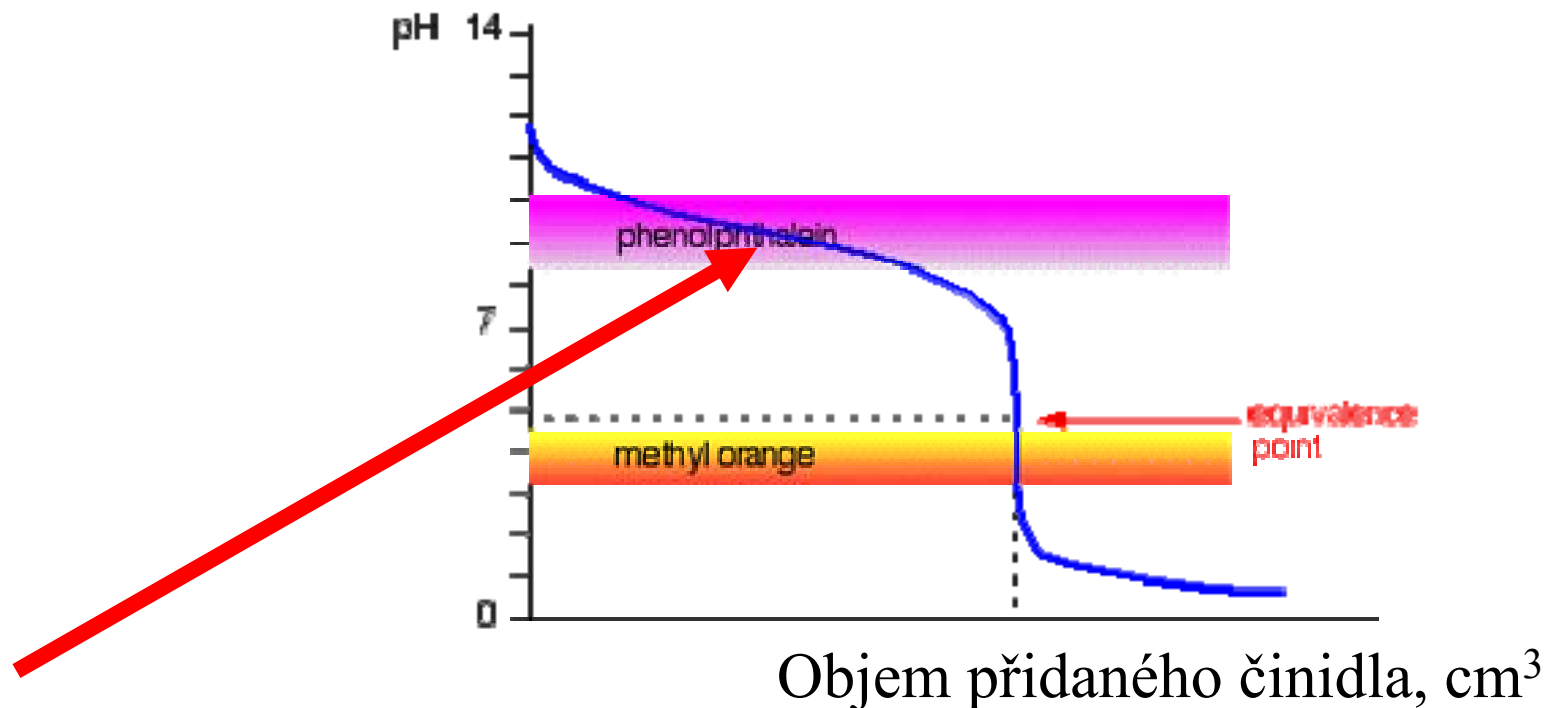
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{IN}} ([\text{HIn}] / [\text{In}^-]) \quad \text{od 10:1 do 1:10}$$

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

# Titrace silné baze silnou kyselinou



# Titrace slabé baze silnou kyselinou



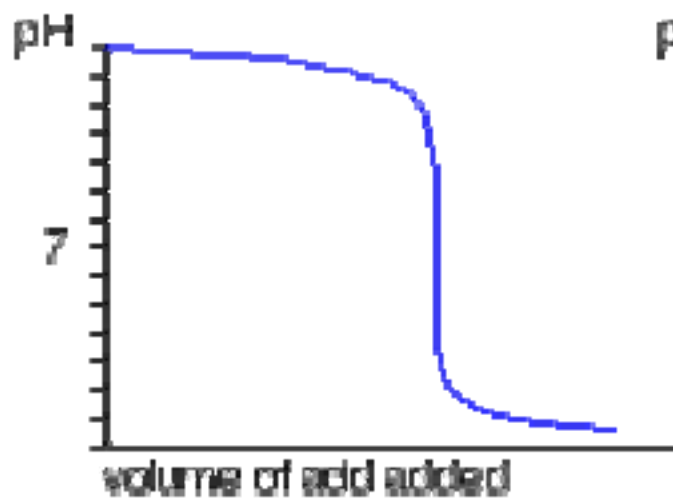
$$[B] = [BH^+] \quad pH = pK_a + \log \left( \frac{[B]}{[BH^+]} \right)$$

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

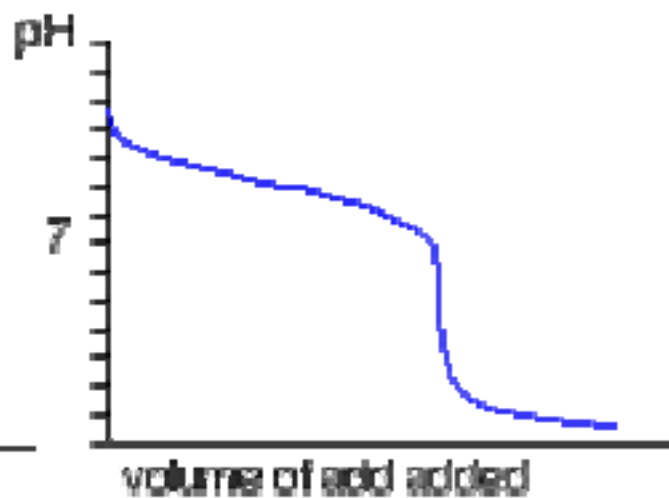
$$\text{Ekvivalence } pH = 14 - pK_b + \log \left( \frac{[1]}{[100]} \right) = 14 - pK_b - 2$$



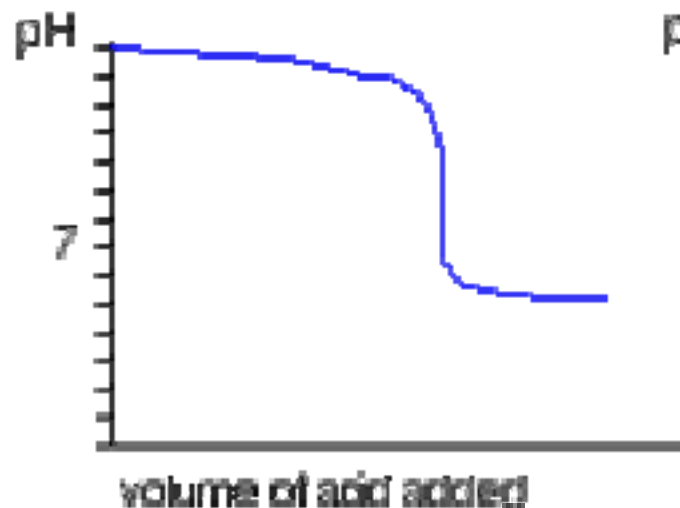
**strong acid - strong base**



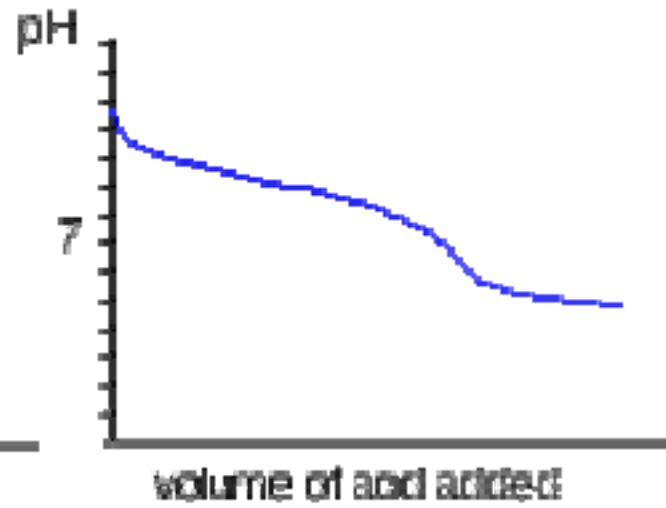
**strong acid - weak base**



**weak acid - strong base**

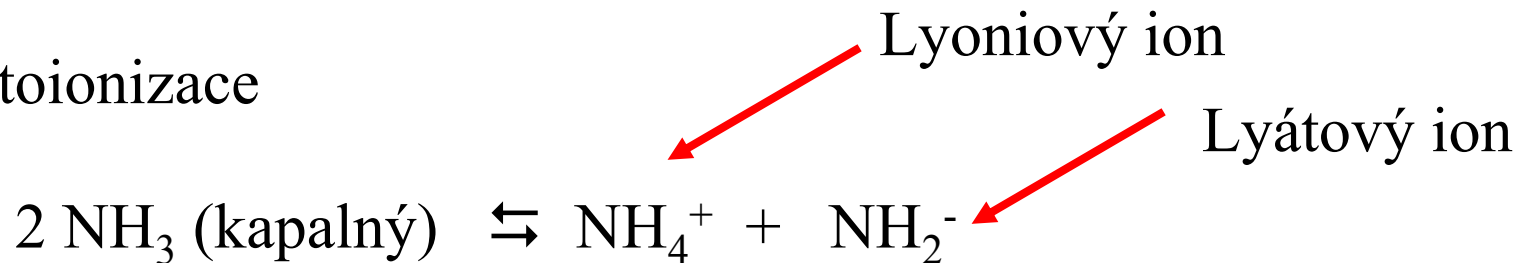


**weak acid - weak base**



# Solvoteorie kyselin a bazí

Autoionizace



Autoionizační konstanta (jako  $K_w$  v vodě)

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

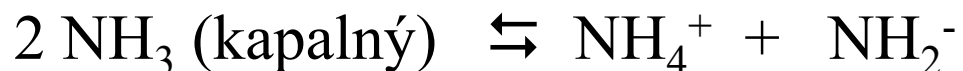


$$K = [\text{H}_3\text{SO}_4^+] [\text{HSO}_4^-] = 1 \cdot 10^{-5} (\text{při } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

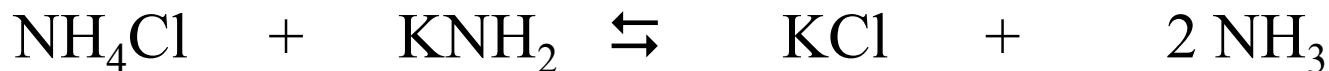
# Solvoteorie kyselin a bazí

Kyselina = zvyšuje konc. lyoniového iontu, kationtu

Báze = zvyšuje konc. lyátového iontu, aniontu



Titrace v kapalném  $\text{NH}_3$



kyselina

báze

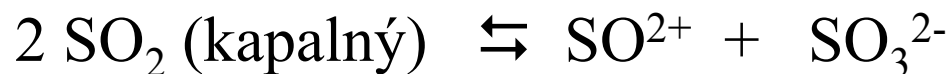
sůl

rozpouštědlo

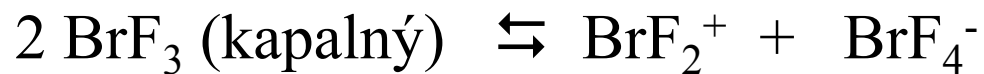
V  $\text{NH}_3$  (kapalný) je HAc silnější kyselina než ve vodě

# Aprotické solvokyseliny a baze

Výměna částice rozpouštědla



Výměna  $\text{O}^{2-}$  solvokyselina  $\text{SOCl}_2$  - báze  $\text{MgSO}_3$



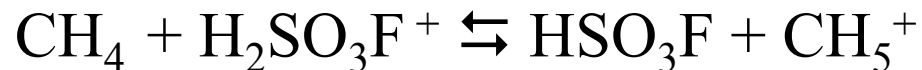
Výměna  $\text{F}^-$  solvokyselina  $\text{SbF}_5$

# Superkyseliny



Magická kyselina

Protonace methanu



# Hammettova funkce

$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$     B = slabá baze = např. trinitroanilin

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

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

$$H_0 = pH$$

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

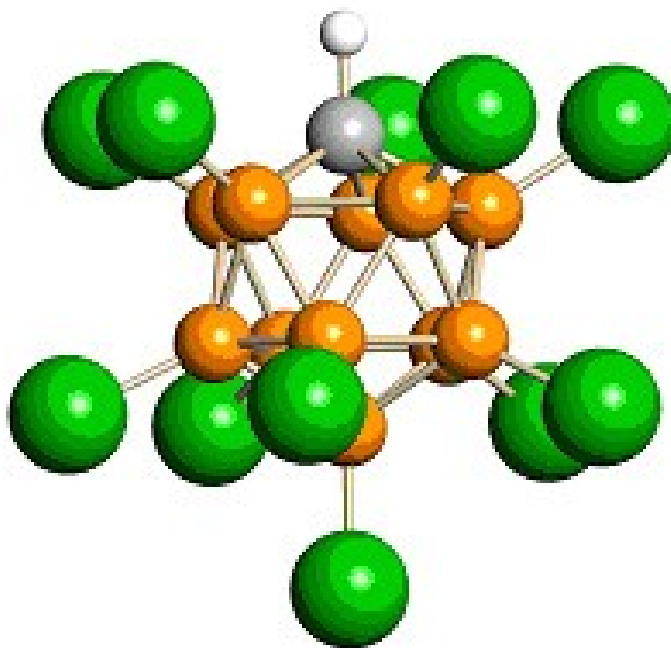
# Superkyseliny

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 bazí

## Tvrdé kyseliny

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

## Tvrdé báze

$\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{R}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{OR}_2$ ,  
 $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OCIO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  
 $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OCOMe}$

## Měkké kyseliny

$\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$

## Měkké báze

$\text{H}^-$ ,  $\text{R}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  
 $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{PR}_3$ ,  
 $\text{P(OR)}_3$ ,  $\text{AsR}_3$ ,  $\text{SR}_2$ ,  
 $\text{SHR}$ ,  $\text{SR}^-$ ,  $\text{I}^-$

