



Gerber - Jabir ibn Hayyan
(721 - 815)

Kyseliny a baze



Andreas Libau (Libavius)
(1540 - 1616)

Alchymisté – tepelný rozklad zelené skalice, ledek + síra \rightarrow H_2SO_4

Pseudo-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 produkováaná na světě v největším množství za rok:

H_2SO_4 150 Mt / rok

Atmosféra Venuše

Kyseliny a baze

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

A. 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 neušlechtilými 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

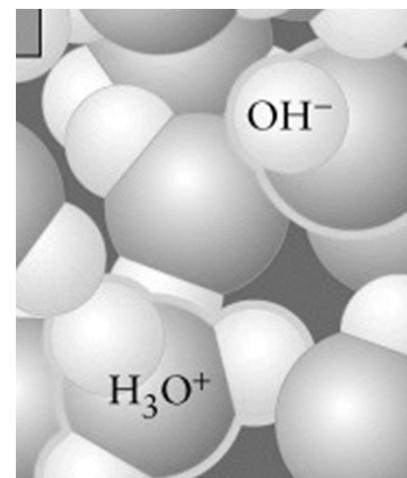
Uvolňují OH^- ve vodném roztoku

Barví lakmus modře

Neutralizují kyseliny



Svante Arrhenius
(1859 - 1927)



Silné a slabé kyseliny podle Arrhenia

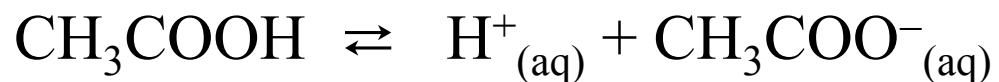
Silné kyseliny: zcela ionizované ve vodě (disociace 100%)



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

Slabé kyseliny : částečně ionizované ve vodě

α (0% < disociační stupeň < 100%)



Organické kyseliny RCOOH, 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 H^+ (= Arrheniova kyselina)

Baze = akceptor protonu

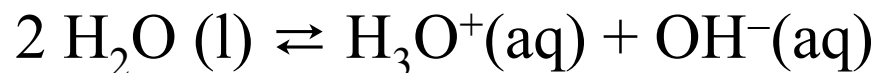
H_3SO_4^+	H_3O^+
H_2SO_4	H_2O
HSO_4^-	HO^-
SO_4^{2-}	O^{2-}



Johannes Nicolaus Brønsted

Thomas Martin⁶ Lowry

Autoionizace (autoprotolýza) vody



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

$$a(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{H}_2\text{O}) \sim 1$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

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

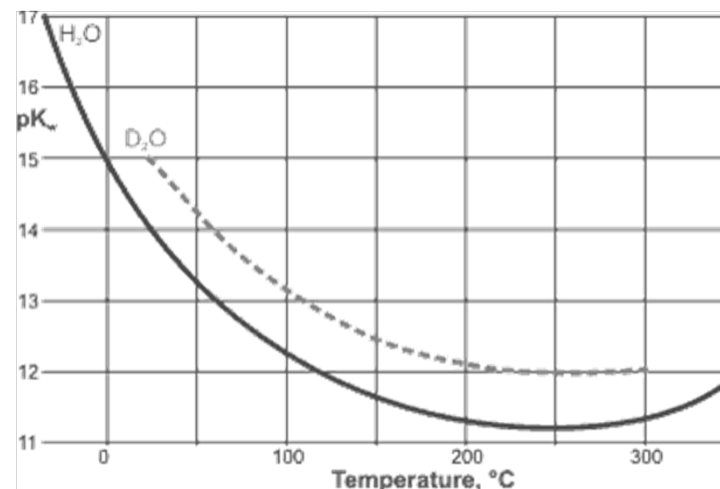
$$\text{p}K_w = -\log K_w = 14 \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}, 101,325 \text{ kPa})$$

$$\mathbf{K_a = K_w}$$

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

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

Voda je velmi slabá kyselina

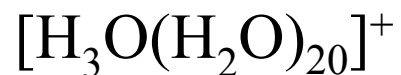


Proton H^+

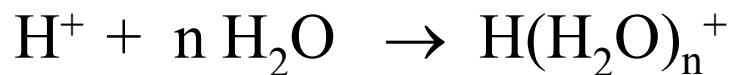
H^+ hydronium = H_3O^+ oxonium



doba života H_3O^+ = 1 – 4 ps



Hydratace protonu je exothermní

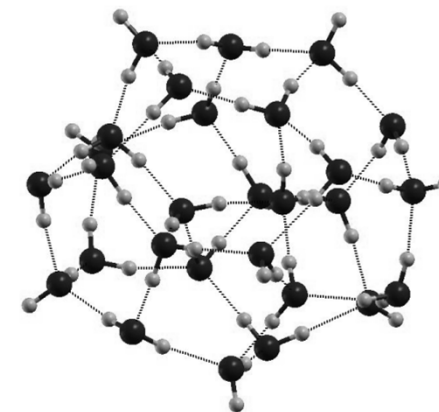


$$\Delta H^\circ_{\text{aq}}[\text{H}^+] = -1150 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{aq}} [\text{H}^+] = -1104 \text{ kJ/mol}$$



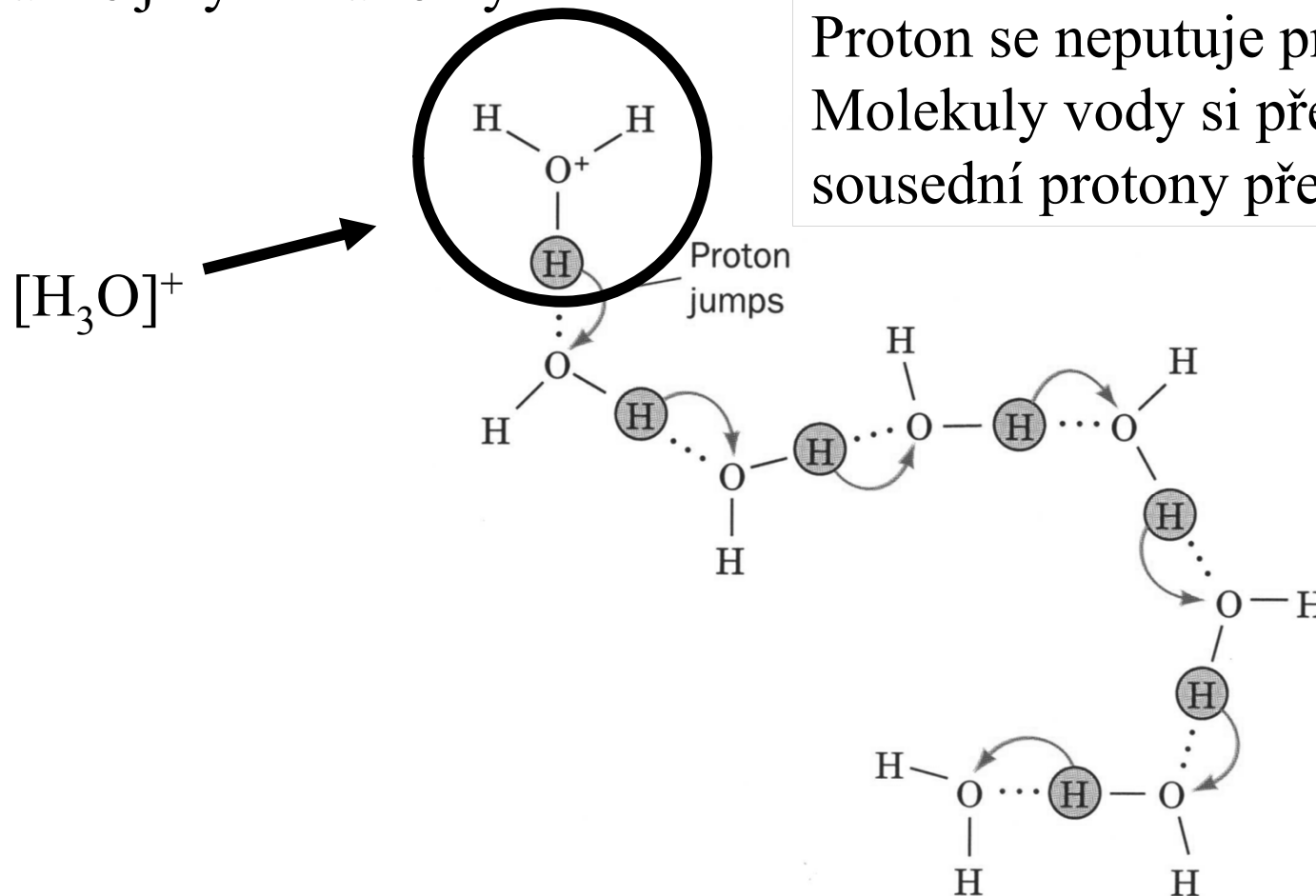
Manfred Eigen (1927)
NP za chemii 1967



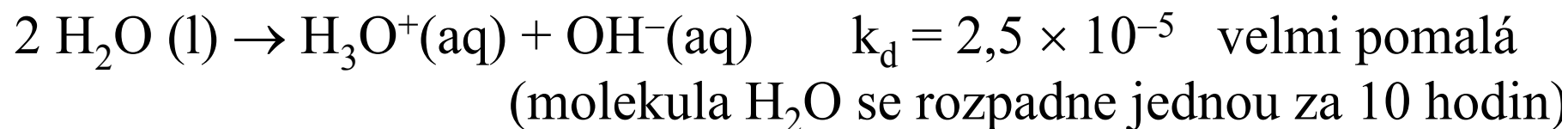
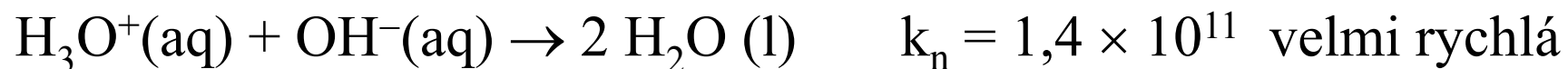
Vysoká mobilita protonu H^+

Extrémně rychlý pohyb H^+ ve srovnání s jinými kationty

Grotthusův mechanismus
Proton se neputuje prostředím
Molekuly vody si předávají
sousední protony přes H-můstky



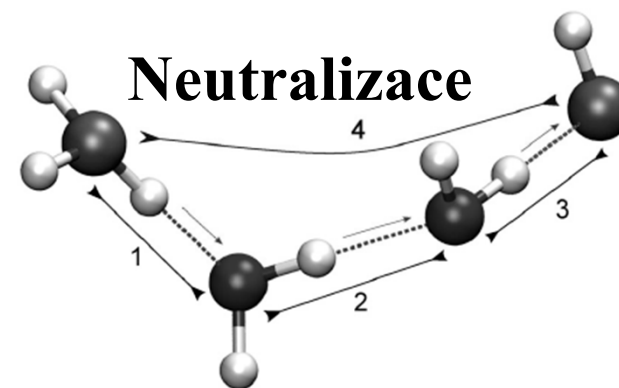
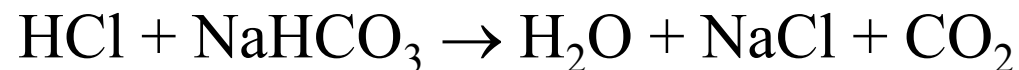
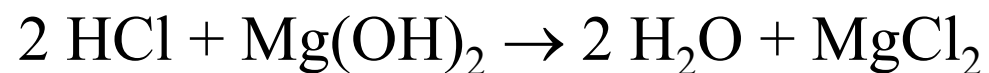
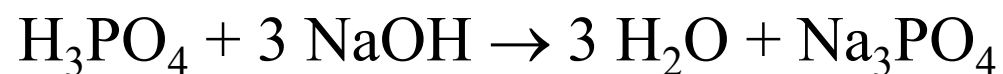
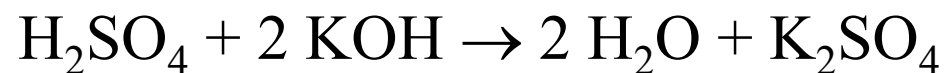
Neutralizace



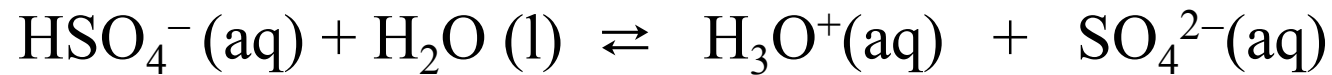
(Co je poměr k_d / k_n ?)



Neutralizace je silně exothermní



Brønsted - Lowryho silné a slabé kyseliny




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

$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

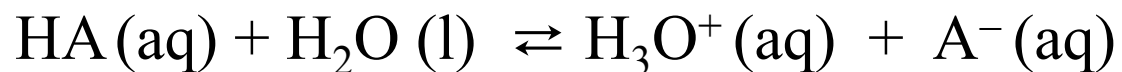
$$a(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{H}_2\text{O}) \sim 1$$

voda je reagent i rozpouštědlo


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

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

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
H ₂ O	14.0
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
H ₃ O ⁺	0
HCl	-7
HClO ₄	-10



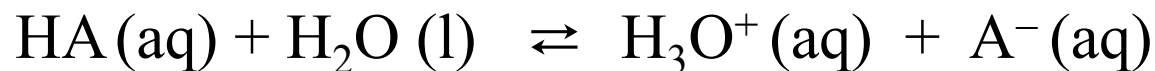
Slabé
kyseliny
pK_a kladné

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

Silné
kyseliny
pK_a záporné

Síla kyselin a ΔG

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



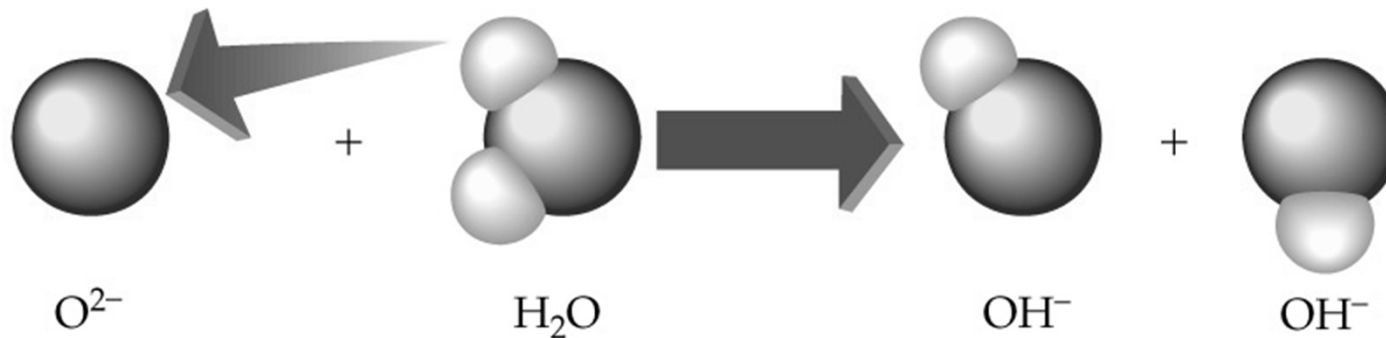
$$K_a = [H_3O^+][A^-] / [HA]$$

$$pK_a = -\log K_a$$

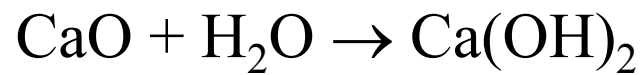
$$\Delta G = -RT \ln K_a = 2.3 RT pK_a$$

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

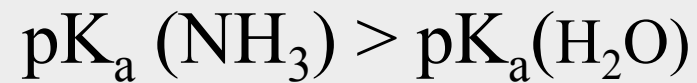
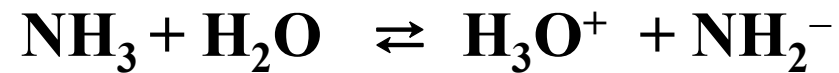
Brønsted - Lowryho silné báze



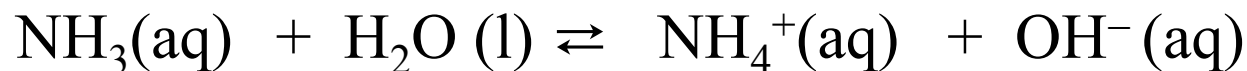
oxid



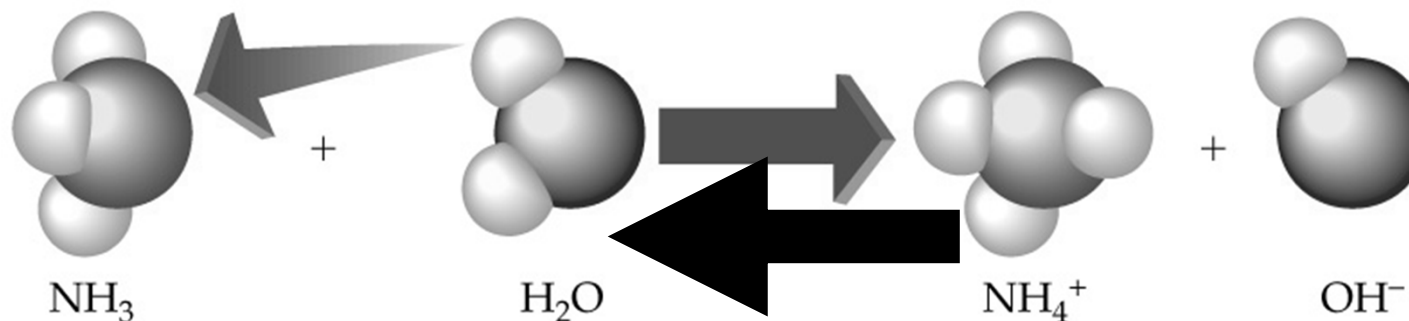
amid



Brønsted - Lowryho slabé baze



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



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

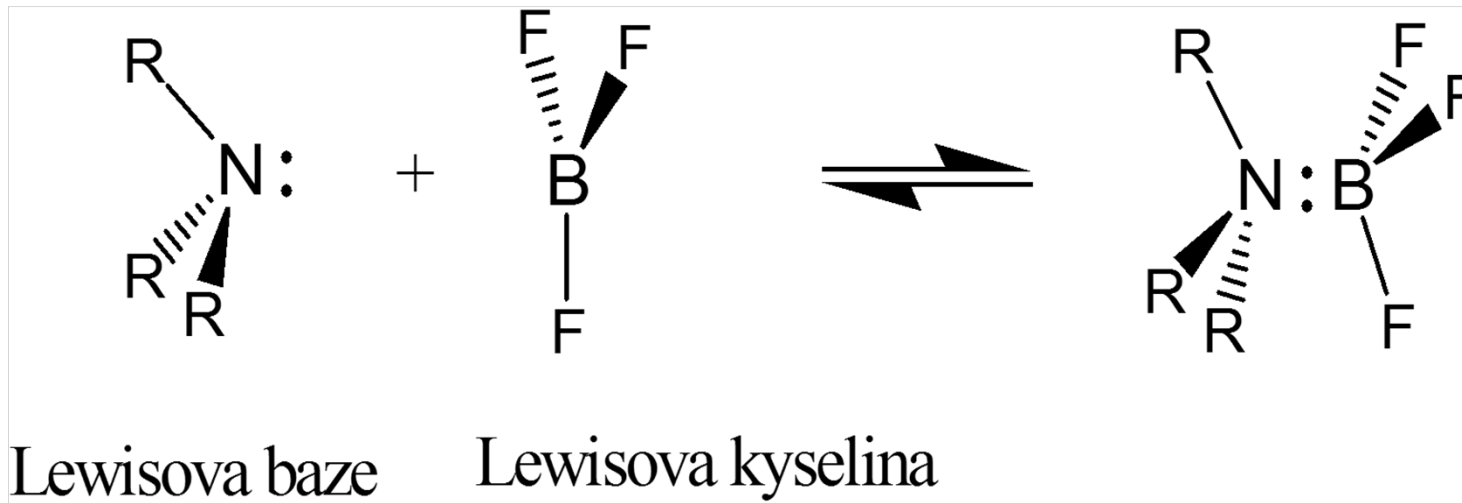
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \text{konstanta bazicity}$$

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

Lewisovy kyseliny a baze

Lewisova kyselina – akceptor elektronového páru

Lewisova baze – donor elektronového páru



HSAB = teorie tvrdých a měkkých kyselin a bází

Tvrdé kyseliny

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

Tvrdé baze

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

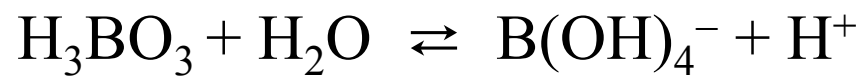
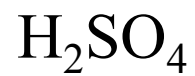
Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}

Měkké baze

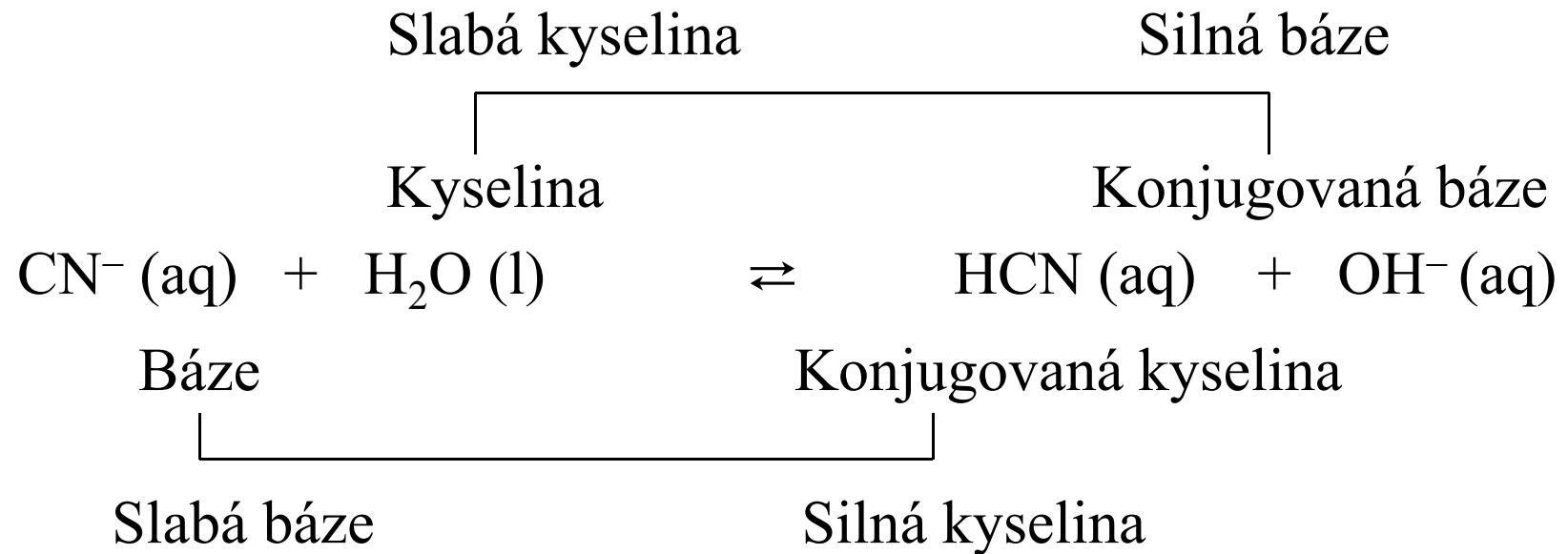
H^- , R^- , C_2H_2 , C_6H_6 ,
 CN^- , CO , SCN^- , PR_3 ,
 P(OR)_3 , AsR_3 , SR_2 ,
 SHR , SR^- , I^-



Brønsted – Lowryho nebo Lewisova kyselina ?



Konjugované páry kyselin a bází



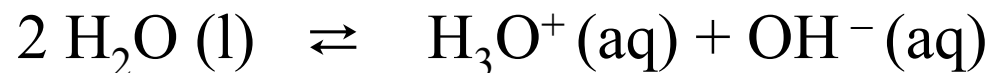
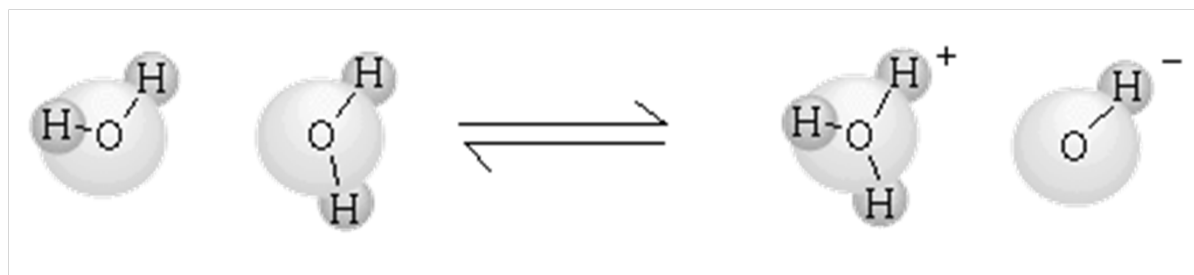
Konjugovaný pár kyseliny a baze je svázán výměnou protonu

Acidobazické vlastnosti vody

Autoionizace vody



Voda je velmi
slabý elektrolyt



$$K_C = [\text{H}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2$$
$$a(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{H}_2\text{O}) \sim 1$$

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

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

K_w = iontový součin vody

$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

$\text{p}K_w = 14$ 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

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

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

$$\text{pH} = 7$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

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

$$\text{pOH} = 7$$

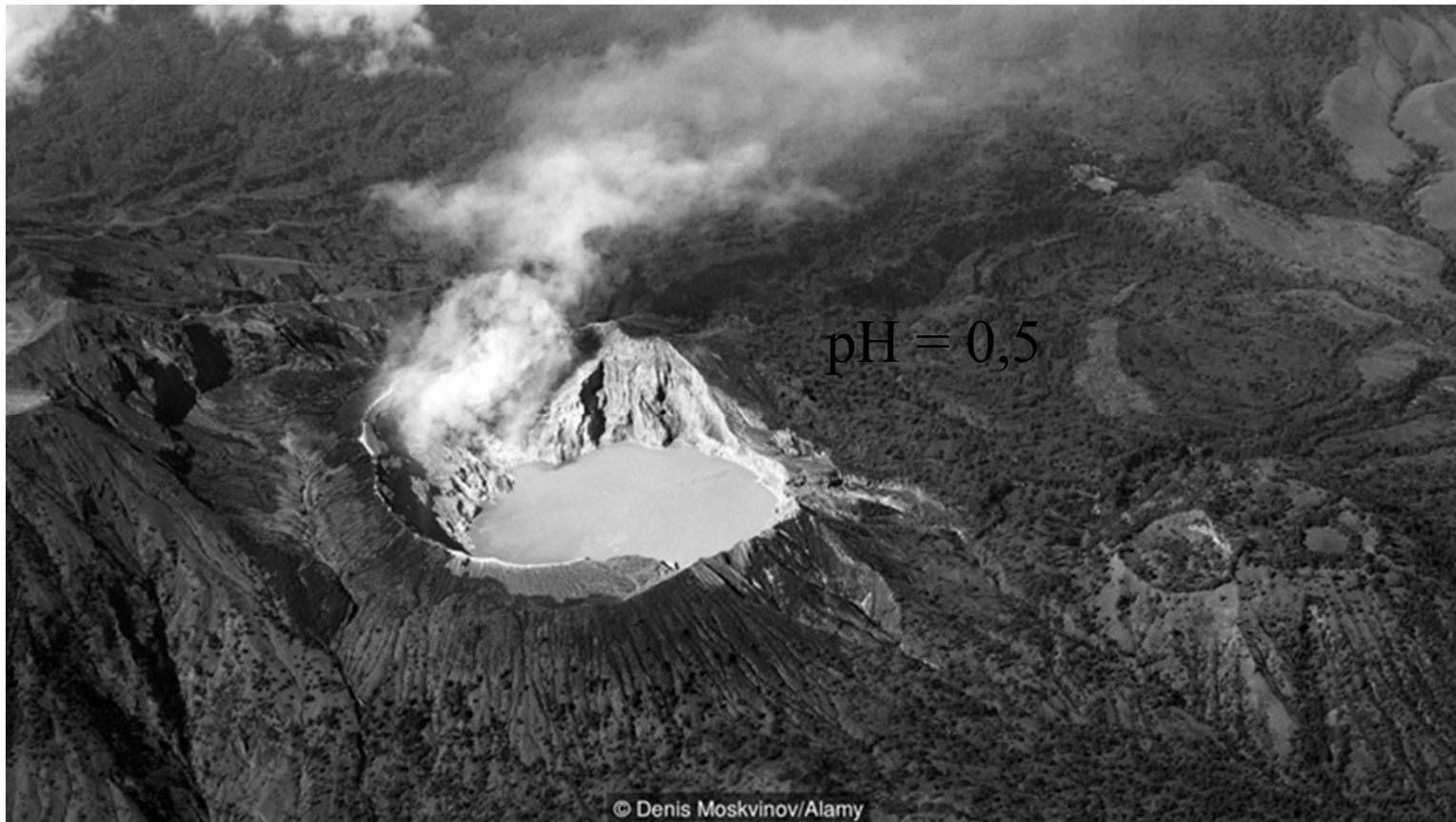
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14,00$$

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

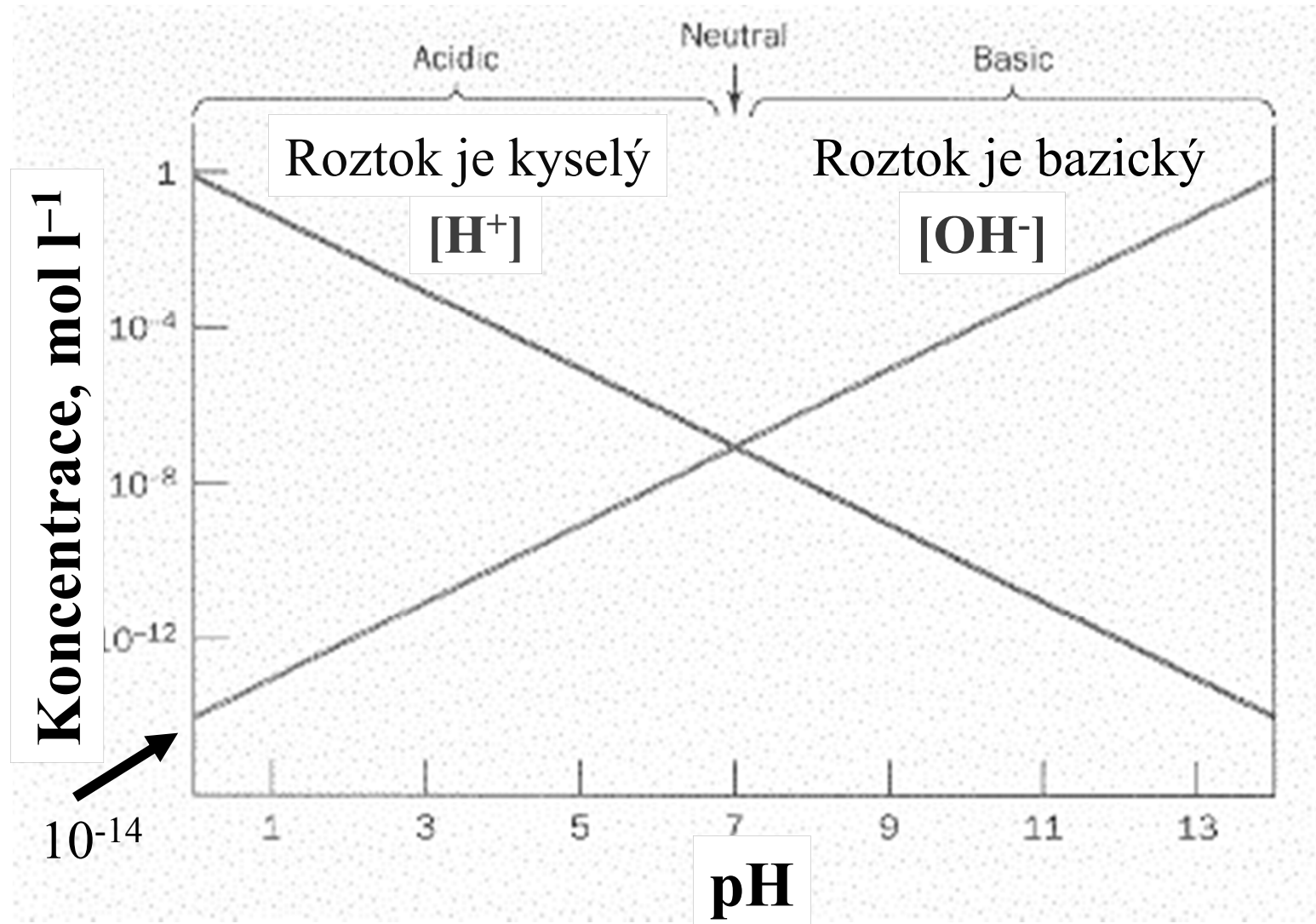
$\text{pH} < 7$	Roztok je kyselý
$\text{pH} = 7$	Roztok je neutrální
$\text{pH} > 7$	Roztok je bazický

pH a pOH stupnice

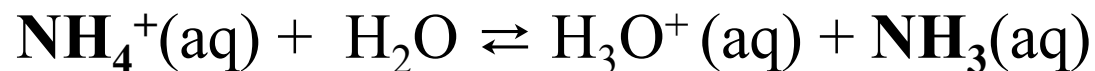


Kawah Ijen Lake, Indonesie

pH a pOH stupnice



K_a a K_b konjugovaného páru



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



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

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

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

$$\mathbf{K_a \times K_b = K_w} \qquad \mathbf{pK_a + pK_b = 14}$$

K_a oxoniového kationtu H_3O^+ (aq)



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

$$a(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{H}_2\text{O}) \sim 1$$

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

$$\text{p}K_a = 0$$

Oxoniový kation je silná kyselina


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

Síla kyseliny roste



Kyselina	Konjugovaná báze	pK _a
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10
HCl	Cl ⁻	-7
H ₃ O ⁺	H ₂ O	0
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
H ₂ O	HO ⁻	14.0
ROH	RO ⁻	15 – 18
NH ₃	NH ₂ ⁻	35

Síla konjug. báze roste



Reakční rovnováha

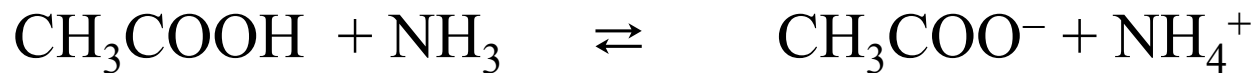
Reakce je posunuta na stranu slabé kyseliny a báze

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
H ₃ O ⁺	H ₂ O	0
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
H ₂ O	HO ⁻	14.0
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

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

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

$[\text{H}^+]$ 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

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

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

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



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

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

Roztok 0.10 mol l^{-1} kyseliny mravenčí, $K_a = 1.74 \cdot 10^{-4}$. Jaké je pH?
(relativně koncentrovaný)



	HCOOH	H ⁺	HCOO ⁻
Počáteční	0.10	0	0
Změna	-x	x	x
Rovnováha	0.10 - x	x	x
	0.10	$4.12 \cdot 10^{-3}$	$4.12 \cdot 10^{-3}$

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

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

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

x velmi malé
pak $[\text{HA}] = [\text{HA}]_0$

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

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

Roztok 0.01 mol l⁻¹ kyseliny mravenčí (zředěný)

	HCOOH	H ⁺	HCOO ⁻
Počáteční	0.010	0	0
Změna	- x	x	x
Rovnováha	0.010 - x	x	x
	0.010	1.22 10 ⁻³	1.22 10 ⁻³

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

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

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

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

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

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

Faktory určující sílu kyseliny



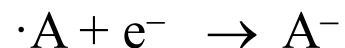
Disociační energie vazby, $D(\text{HA})$



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



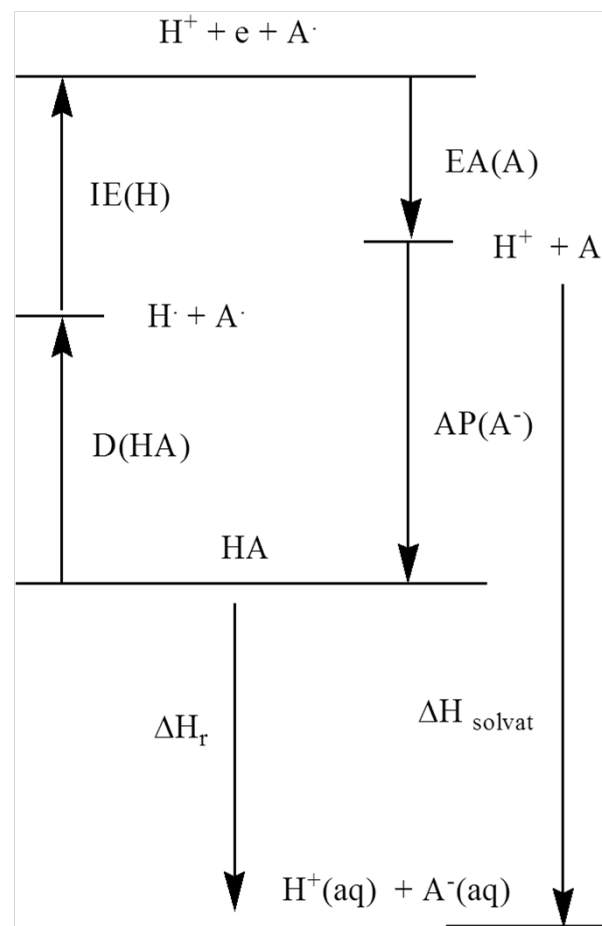
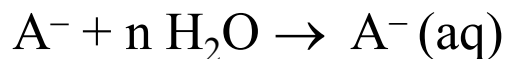
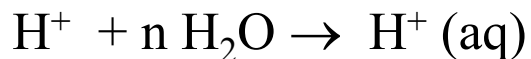
Elektronová afinita A, $\text{EA}(\text{A})$



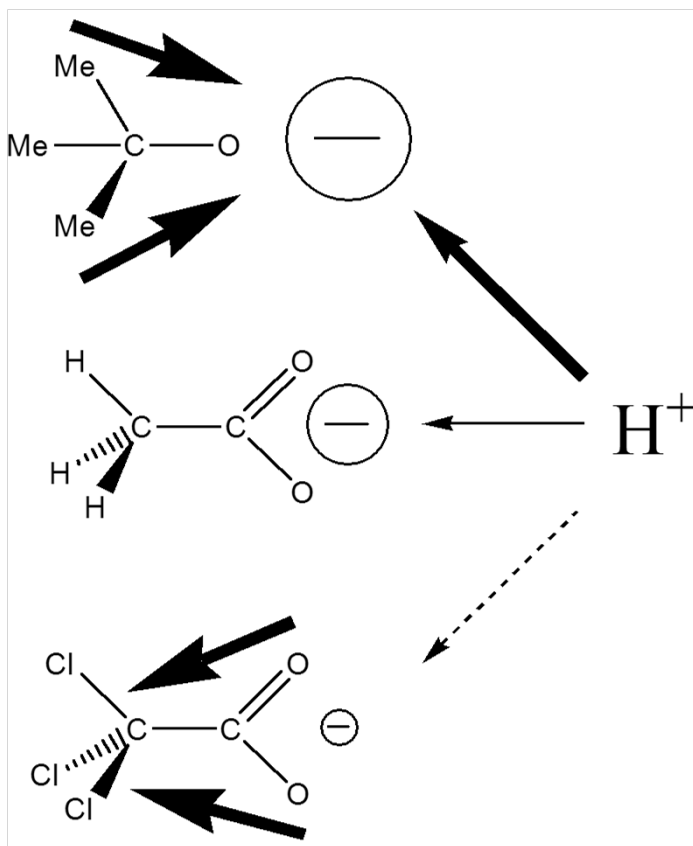
Protonová afinita A^- $\text{AP}(\text{A}^-)$



Hydratační (solvatační) enthalpie



Faktory určující sílu kyseliny



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

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^+

Kyselost roste v periodě doprava

Hydridy = sloučeniny prvků s vodíkem

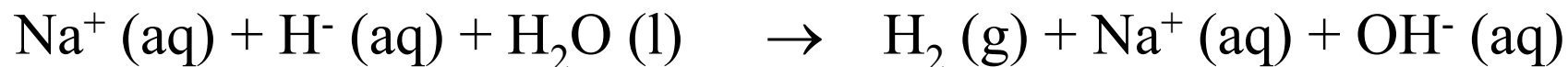
S rostoucí elektronegativitou prvku roste kyselost, lepší stabilizace záporného náboje

Hydrid	H-CH ₃	H-NH ₂	H-OH	H-F
pK _a	55	35	14	3.2



Kyselost roste

NaH = bazický hydrid:



HCl = kyselý hydrid:



Kyselost roste ve skupině dolů

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

Síla vazby roste ↑

↓ Kyselost roste

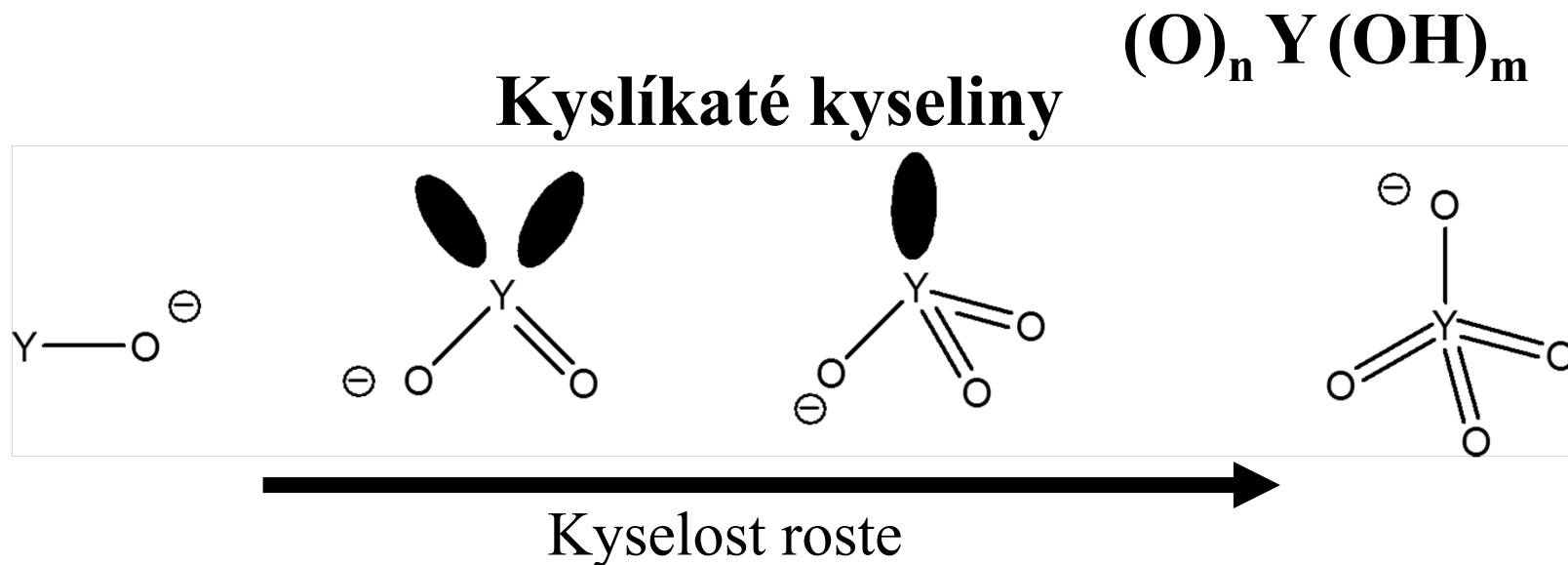
Kyslíkaté kyseliny

Kyslíkaté nebo oxokyseliny = OH skupiny vázány k elektronegativnímu centrálnímu atomu



Kyselost roste

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



- 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



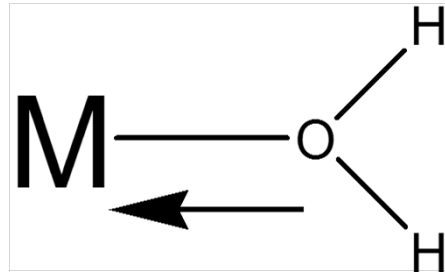
Roste síla kyseliny



M-O iontová
= slabé kyseliny (= hydroxidy)

M-O kovalentní = silné kyseliny

pK_a vody vázané v komplexech



Kyselost protonů roste

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 vody hydratovaných kationtů

Kation	Iontový poloměr, Å	pK _a
Be ²⁺	0,27	5,6
Mg ²⁺	0,74	11,4
Ca ²⁺	1,00	12,7
Sr ²⁺	1,18	13,2
Ba ²⁺	1,36	13,4

Kyselost vody hydratovaných kationtů

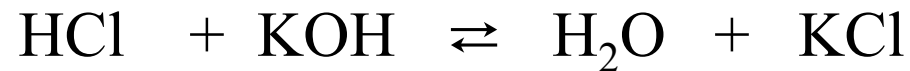
Kation	Iontový poloměr, Å	pK _a
Na ⁺	1,02	14,1
Ca ²⁺	1,00	12,7
La ³⁺	1,03	8,5
Th ⁴⁺	0,94	3,2

Kyselost vody 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

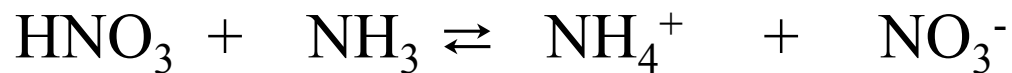
Reakce roztoků solí

Soli silné kyseliny – silné báze **KCl**



Bez efektu na pH
Neutrální

Silná kyselina – slabá báze - hydrolýza **NH₄NO₃**

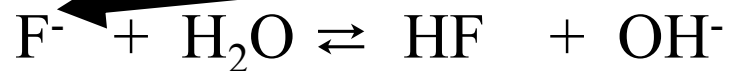


Kyselá reakce roztoku

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

Reakce roztoků solí

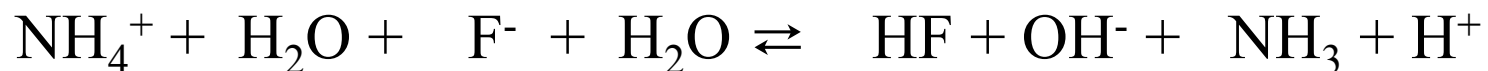
Silná báze – slabá kyselina - hydrolýza **NaF**



Zásaditá reakce roztoku

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

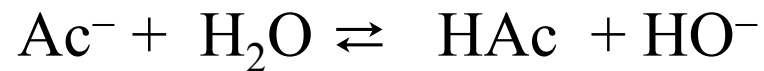
Slabá báze – slabá kyselina - hydrolýza **NH₄F**



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

Pufry = tlumivé roztoky

Modelový puf: 1,0 mol l⁻¹ kyseliny octové (HAc) a 1,0 mol l⁻¹ octanu sodného (NaAc) v roztoku. Přídavek NaAc sníží kyselost roztoku HAc.



Funkce pufu = 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

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

$$\mathbf{pH = pK_a + \log ([A^-] / [HA])}$$

Slabá baze a její sůl

$$pH = pK_a + \log ([B] / [BH^+])$$

$$= 14 - pK_b + \log ([B] / [BH^+])$$

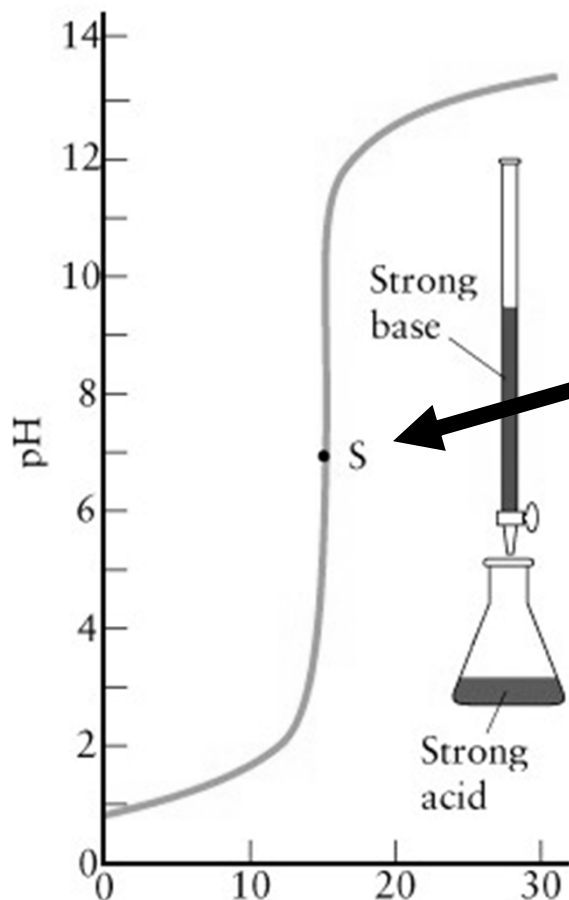
Table 16.4 Typical buffer systems

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

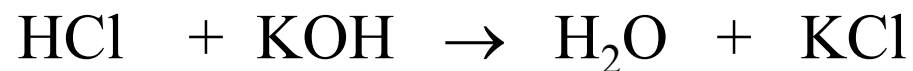
1. Iontový součin $K_w = [H^+][OH^-]$
2. Disociační konstanta $K_a = [H_3O^+][A^-] / [HA]$
3. Podmínka elektroneutrálnosti $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$
4. Látková bilance $[HA]_0 = [A^-] + [HA]$
5. Konjugovaný pár $K_a \times K_b = K_w$

Titrace – řízená acidobazická reakce



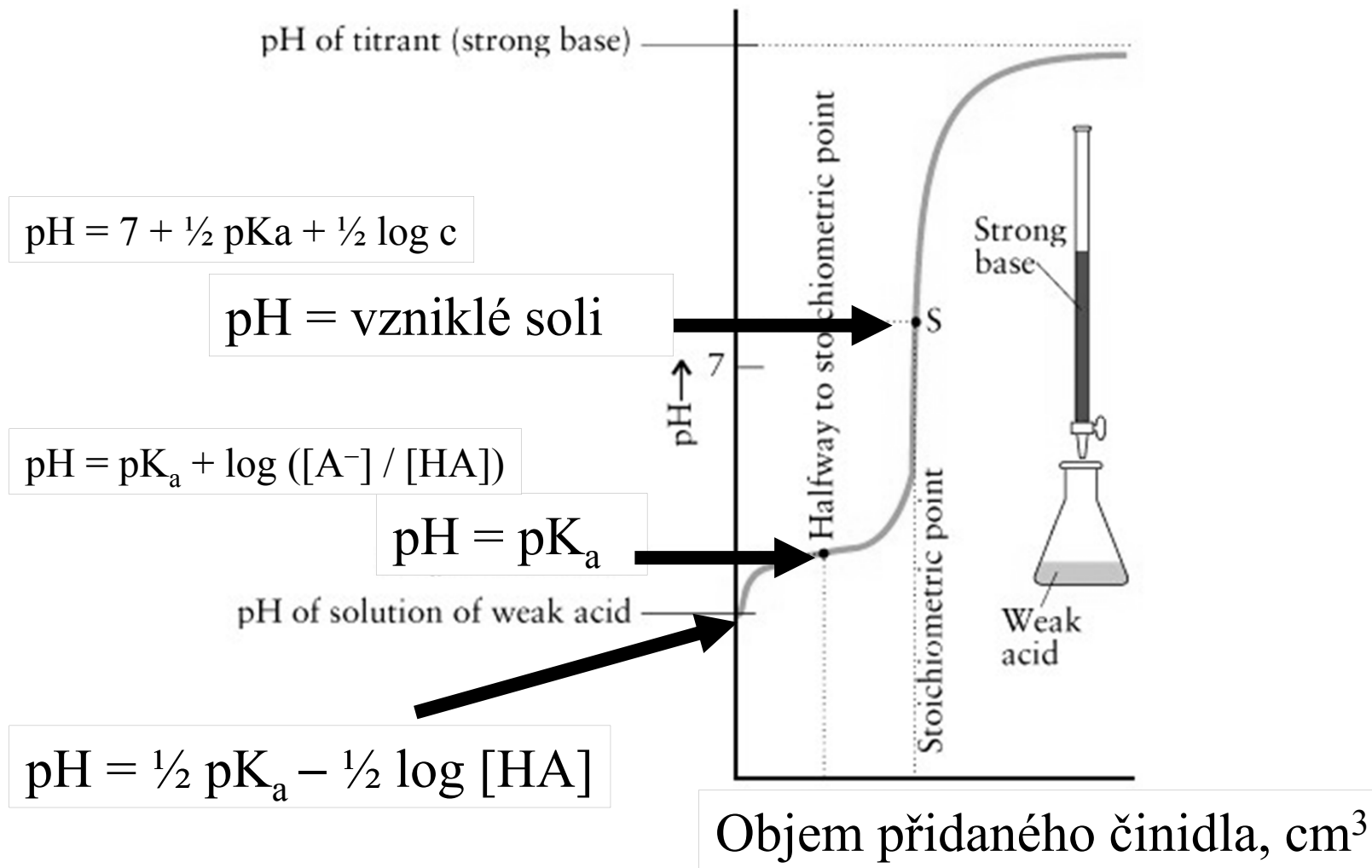
Titrace silné kyseliny (HCl)
silnou bází (KOH)

Bod ekvivalence
= stechiometrie reakce dosažena

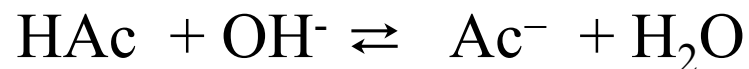


Objem přidaného činidla, cm³

Titrace slabé kyseliny silnou bází



Titrace slabé kyseliny silnou bází



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

V polovině titrace - pufr

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

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

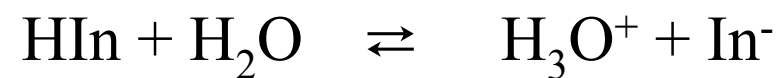
$$\text{pH} = \text{pK}_a$$

V bodě ekvivalence jen sůl (slabé kyseliny a silné baze):

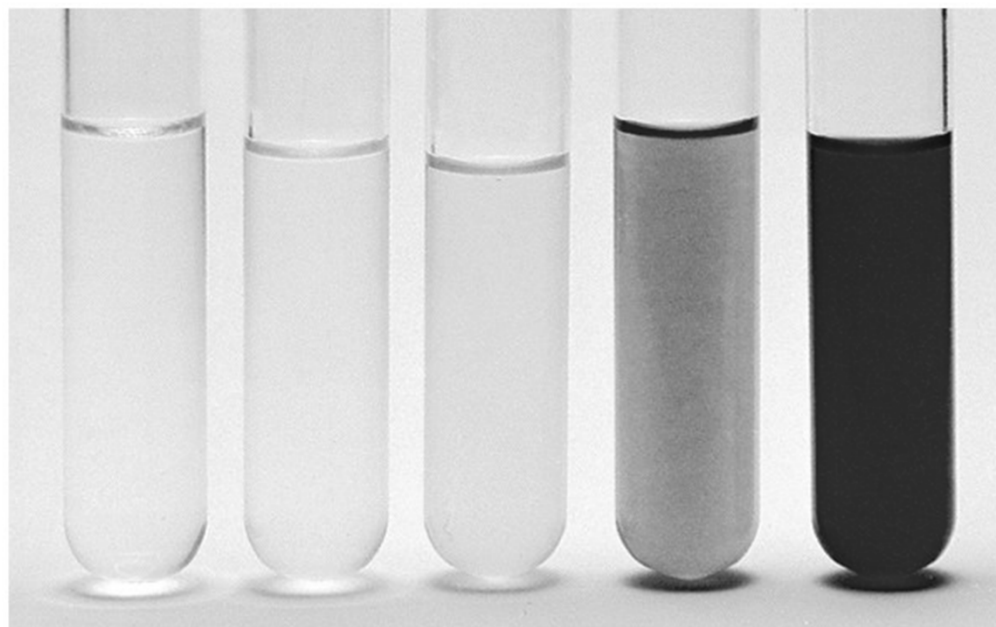
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log c$$

Indikátory

Látky, jejichž kyselina a konjugovaná báze mají rozdílnou barvu

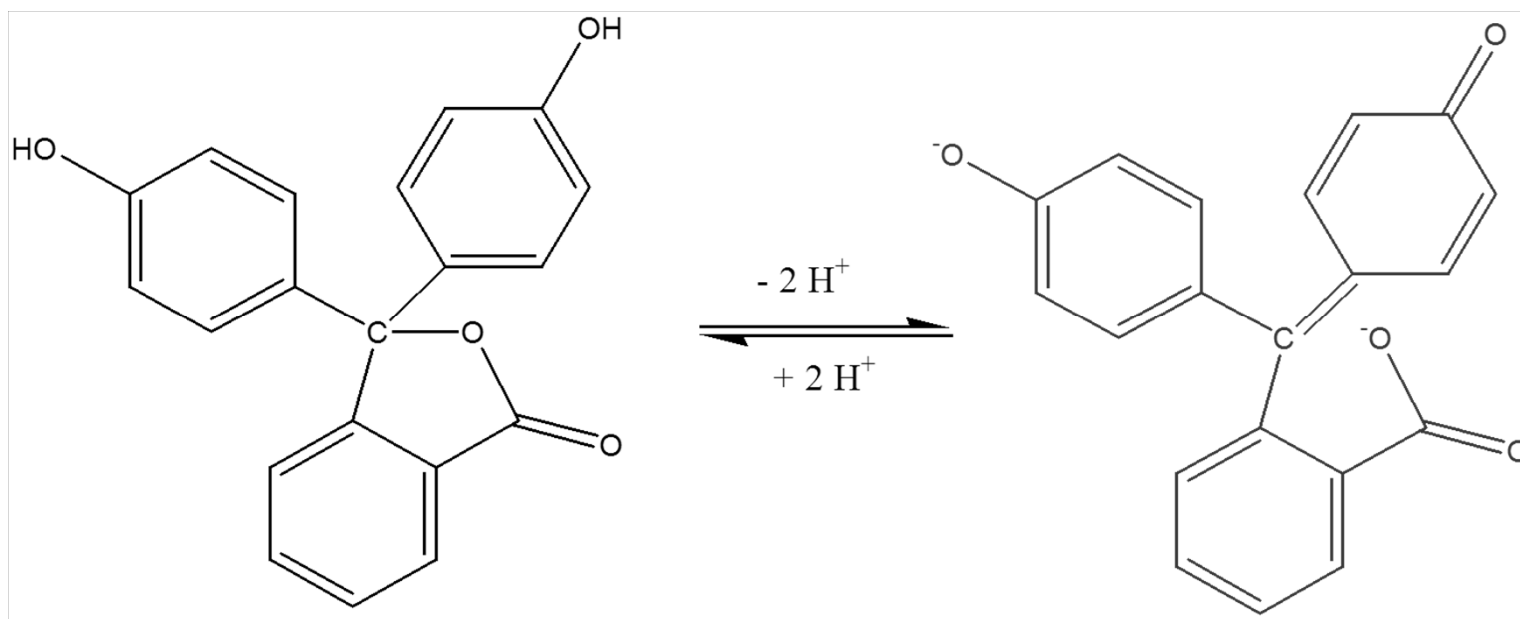


Fenolftalein



pH = 7.0 8.5 9.4 9.8 12.0

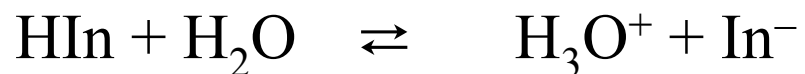
Fenolftalein



Bezbarvý

Červený

Indikátory



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

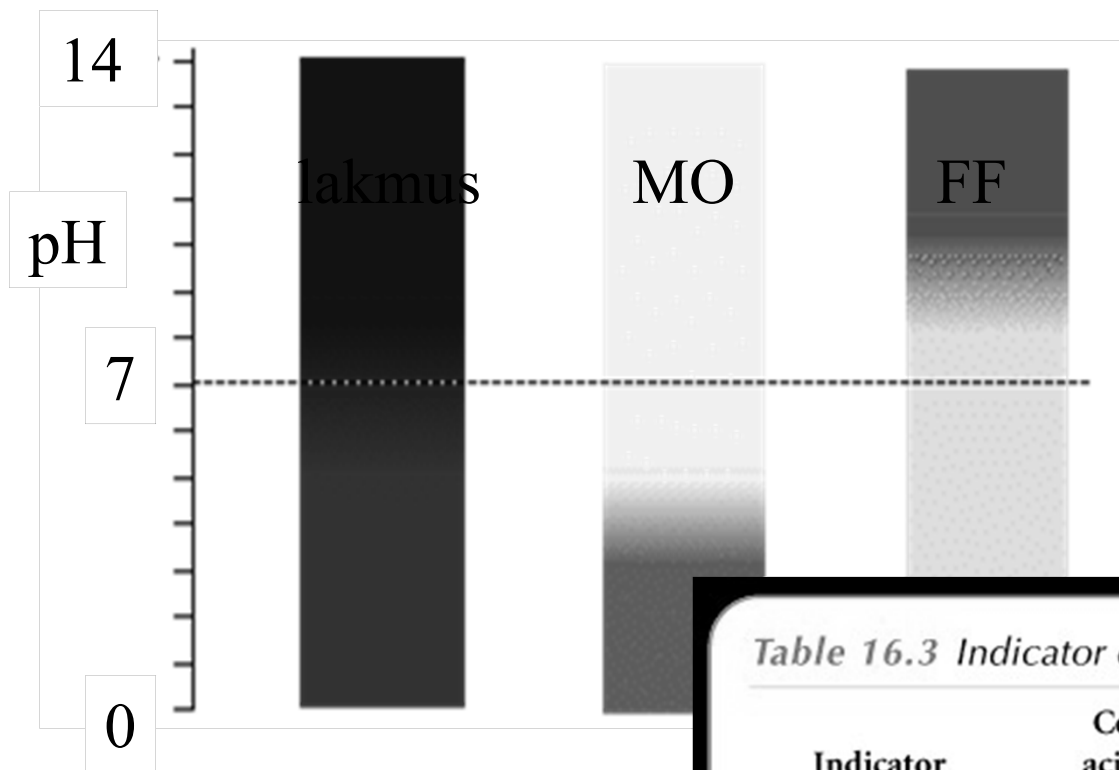
Poznáme barevnou změnu, je-li jedné formy alespoň 10%

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

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{IN}} - \log ([\text{HIn}] / [\text{In}^-])$$

Změna barvy

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

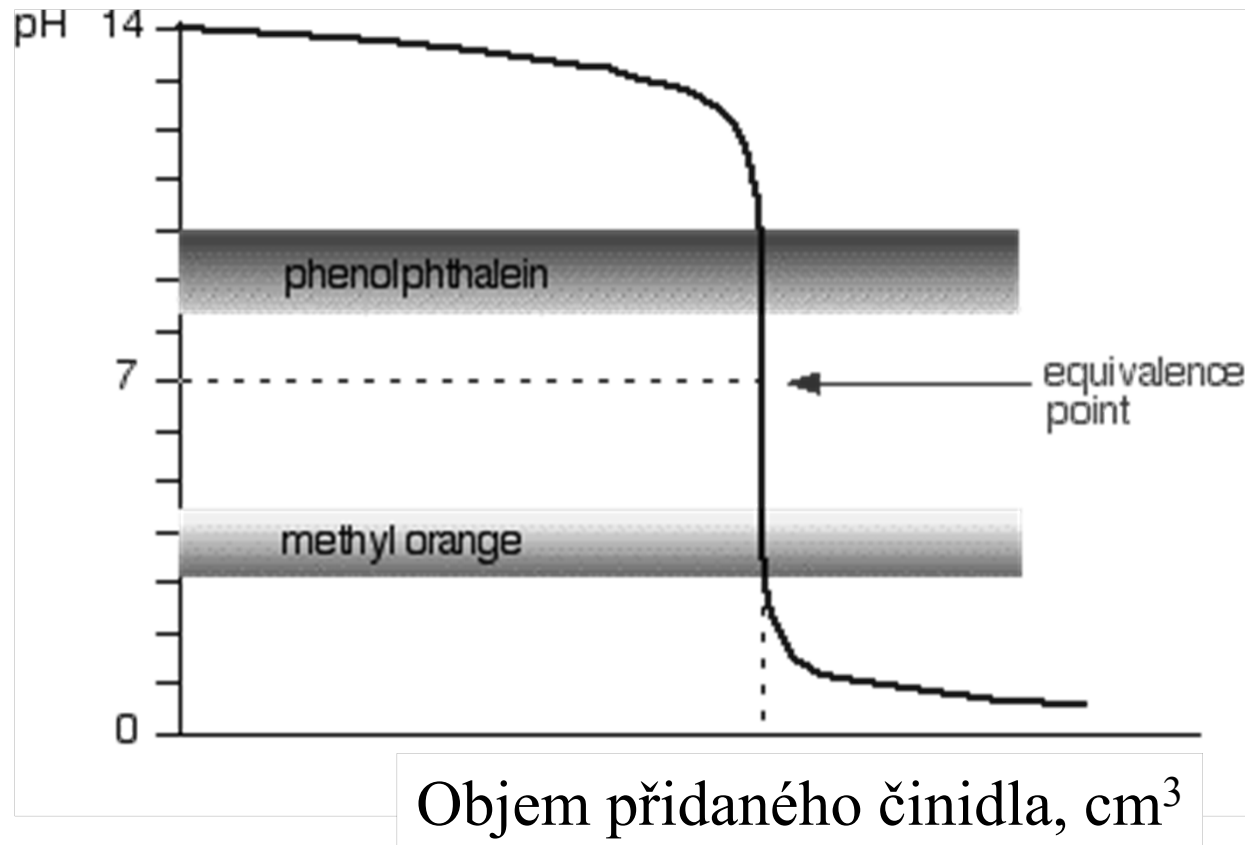


Barevný přechod
 $\text{pH} = \text{pK}_{\text{IN}} \pm 1$

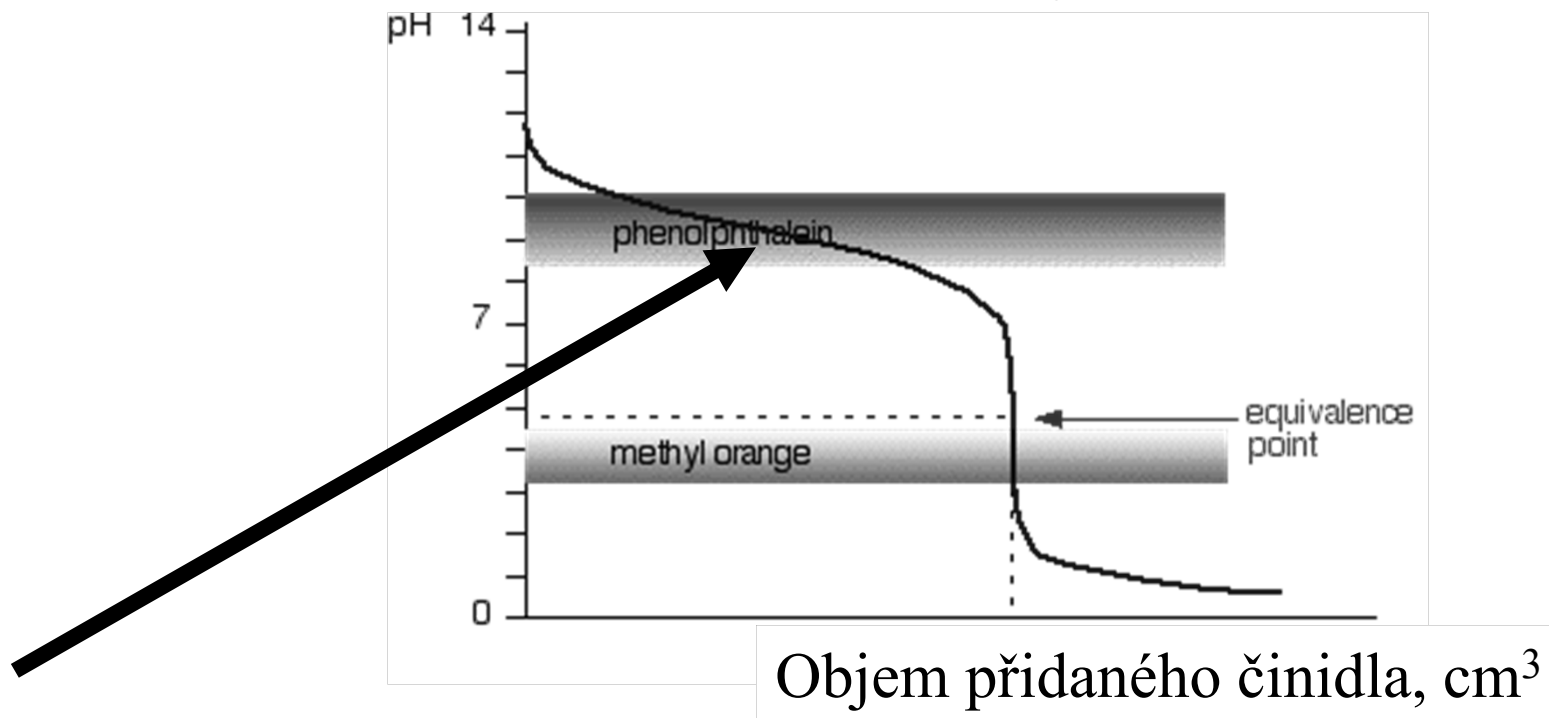
Table 16.3 Indicator color changes

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

Titrace silné baze silnou kyselinou

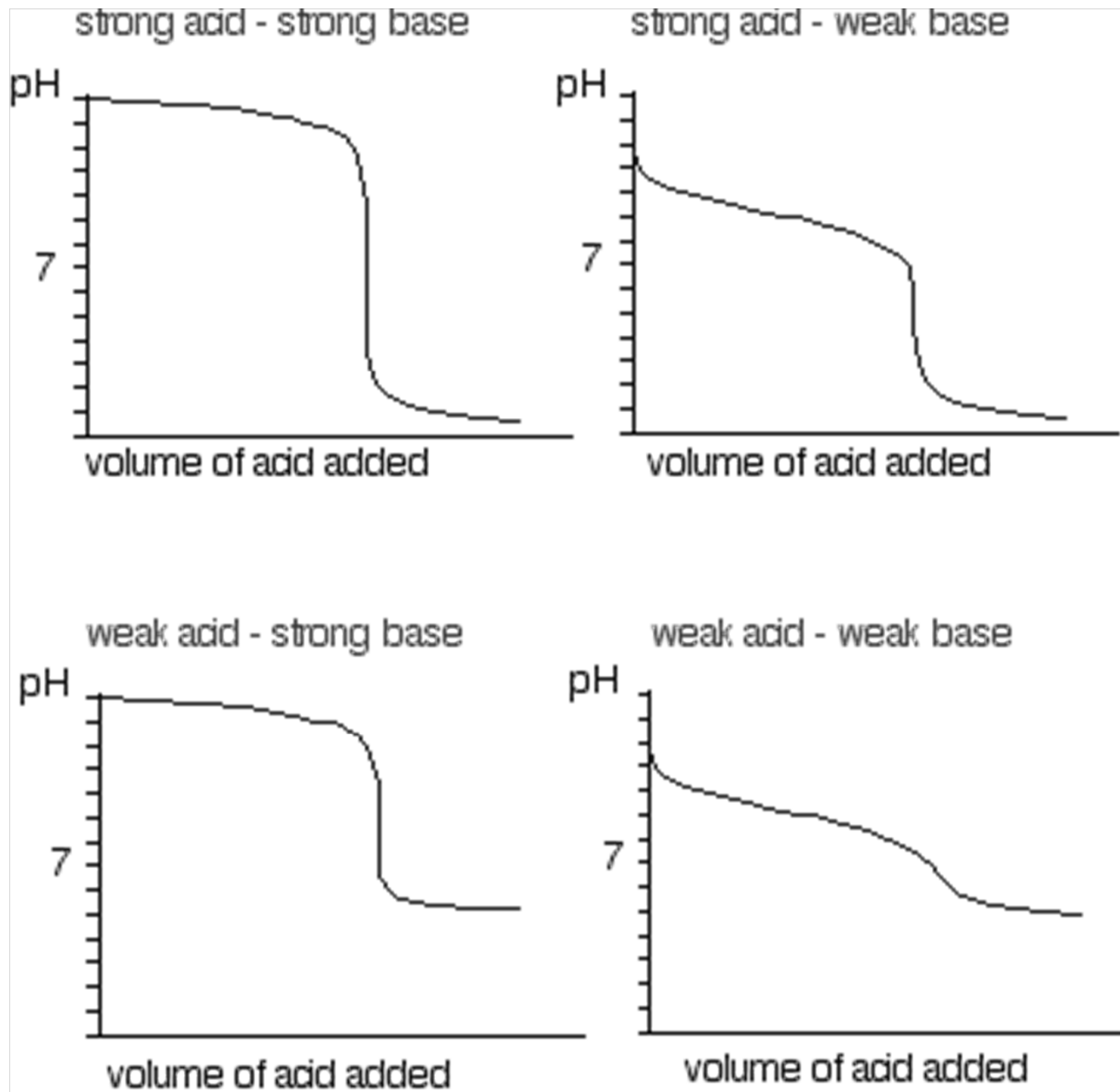


Titrace slabé baze silnou kyselinou

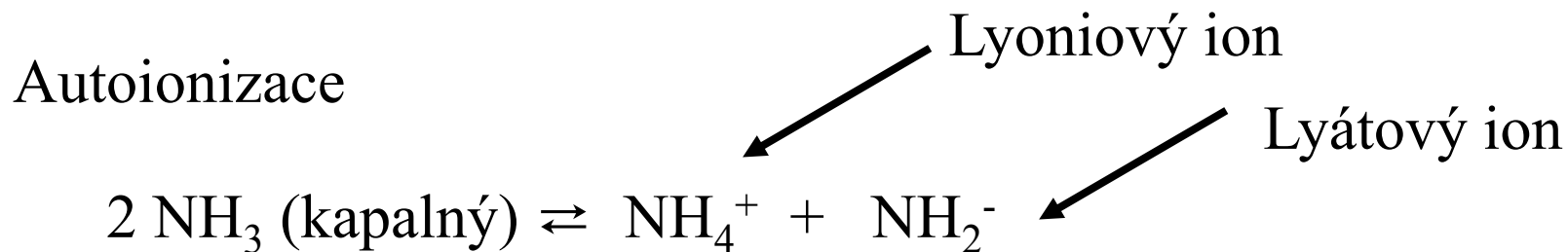


$$\begin{aligned}
 [B] &= [BH^+] & \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \left(\frac{[B]}{[BH^+]} \right) \\
 & & &= 14 - \text{pK}_b + \log \left(\frac{[B]}{[BH^+]} \right) = 14 - \text{pK}_b
 \end{aligned}$$

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

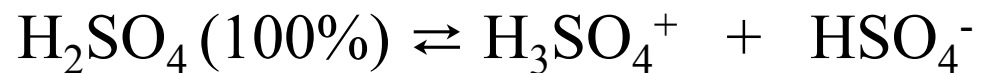


Solvoteorie kyselin a bází



Autoionizační konstanta (jako K_w v vodě)

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

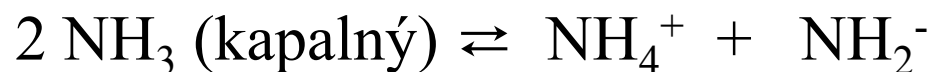


$$K = [\text{H}_3\text{SO}_4^+] [\text{HSO}_4^-] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ (při } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

Solvoteorie kyselin a bází

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

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



Titrace v kapalném NH_3

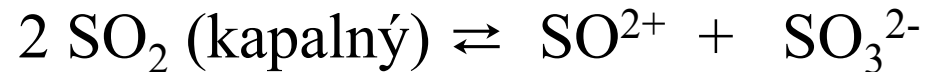


kyselina báze sůl rozpouštědlo

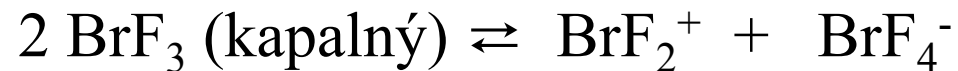
V kapalném NH_3 je HAc silnější kyselina než ve vodě

Aprotické solvokyseliny a baze

Výměna částice rozpouštědla



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



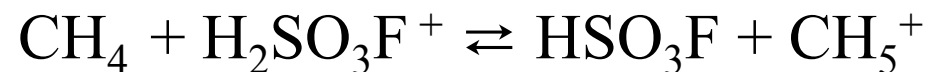
Výměna F^- solvokyselina SbF_5

Superkyseliny

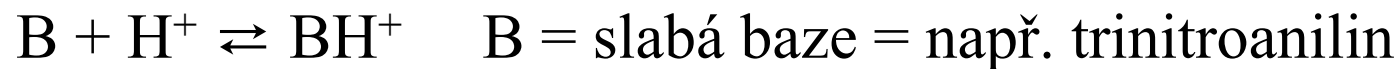


Magická kyselina

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

