



Gerber - Jabir ibn Hayyan  
(721 - 815)



Andreas Libau (Libavius)  
(1540 - 1616)

## Kyseliny a baze

Alchymisté – tepelný rozklad zelené skalice, ledek + síra  $\rightarrow$   $\text{H}_2\text{SO}_4$

Pseudo-Gerber - příprava z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a solí:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  a *aqua regia*,  
izolace kyseliny citronové, octové a vinné

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

Chemická látka produkováaná na světě v největším množství za rok:

**$\text{H}_2\text{SO}_4$  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 nešlechtilými kovy se uvolňuje vodík

**H<sup>+</sup> určuje kyselé vlastnosti**

## Arrheniova teorie kyselin a zásad

### Kyseliny:

Chutnají kysele

**Obsahují vodík a 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

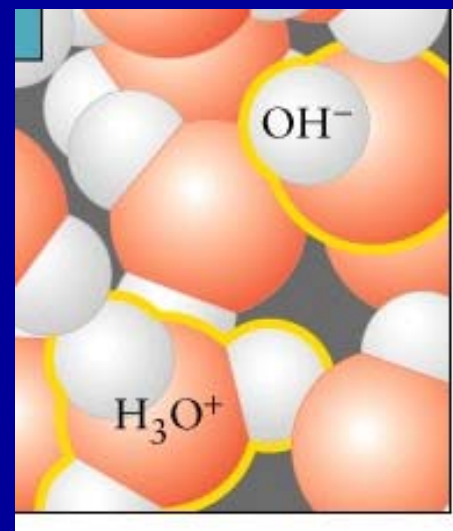
**Obsahují  $OH^-$  a uvolňují ho** ve vodném roztoku

Barví lakmus modře

Neutralizují kyseliny



Svante Arrhenius  
(1859 - 1927)



## Silné a slabé kyseliny podle Arrhenia

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



HCl, 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

$\alpha$  (0% < disociační stupeň < 100%)



Organické kyseliny RCOOH, 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,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  
další rozpustné hydroxidy

**Slabé baze:** slabé Arrheniovské baze neexistují

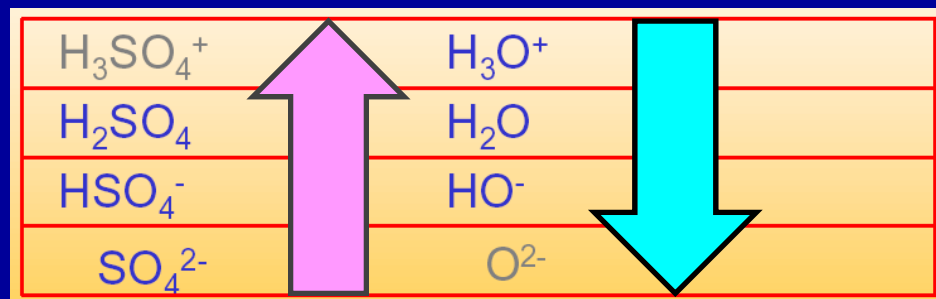
Málo rozpustné hydroxidy, např.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , jsou 100% disociované

# Brønsted - Lowryho kyseliny a zásady

Širší definice, není omezena na vodné prostředí

**Kyselina** = donor protonu  $\text{H}^+$  (= Arrheniova kyselina)

**Baze** = akceptor protonu



Johannes Nicolaus Brønsted    Thomas Martin<sup>6</sup> Lowry

## Autoionizace (autoprotolýza) vody



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

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

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

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

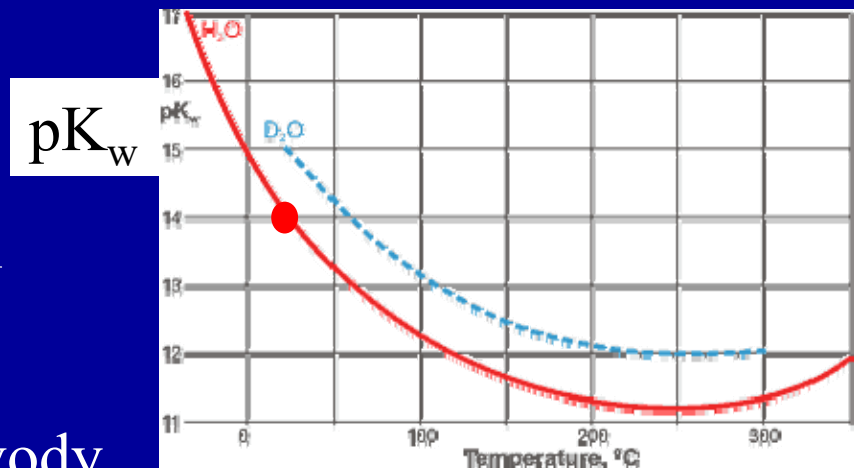
$$\text{p}K_w = -\log K_w = 14 \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}, 101,325 \text{ kPa})$$

$$K_a = K_w$$

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

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

**Voda je velmi slabá kyselina**



## Proton $\text{H}^+$

$\text{H}^+$  hydronium =  $\text{H}_3\text{O}^+$  oxonium



doba života  $\text{H}_3\text{O}^+$  = 1–4 ps



Hydratace protonu je exothermní



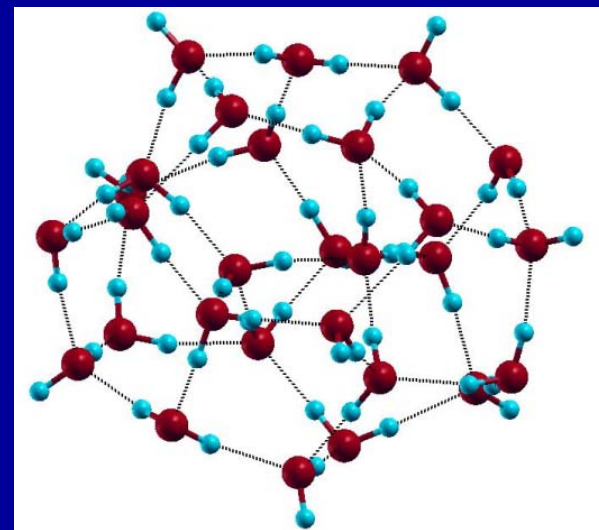
$$\Delta H^\circ_{\text{aq}}[\text{H}^+] = -1150 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{aq}} [\text{H}^+] = -1104 \text{ kJ/ mol}^{-1}$$



Manfred Eigen  
(1927 - 2019)

NP za chemii 1967





# Vysoká mobilita protonu $H^+$

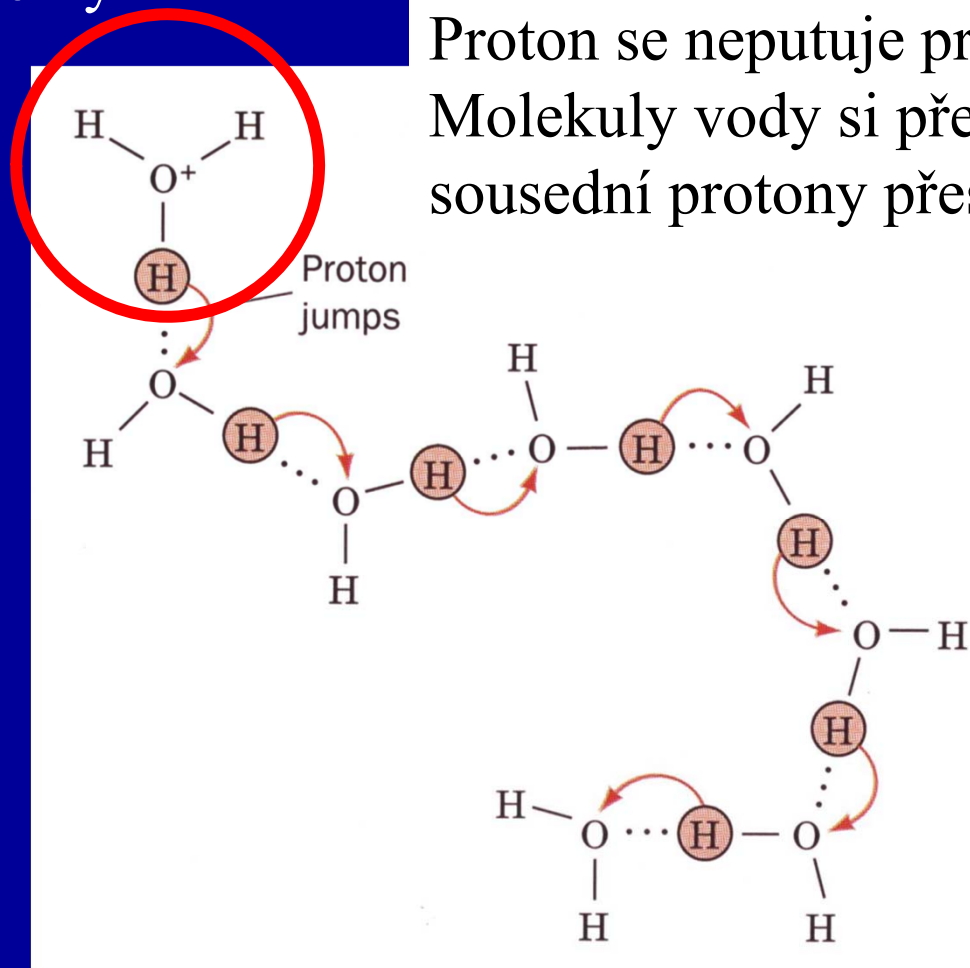
Extrémně rychlý pohyb  $H^+$  ve  
srovnání s jinými kationty

Grotthusův mechanismus

Proton se neputuje prostředím

Molekuly vody si předávají

sousední protony přes H-můstky



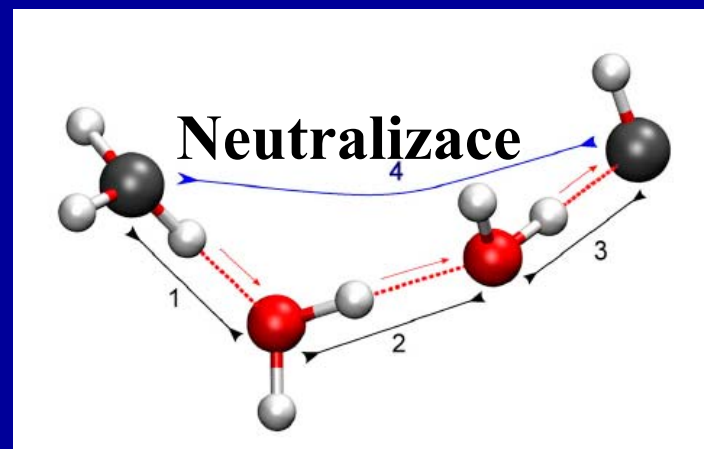
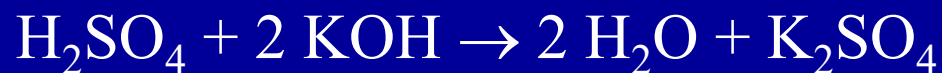
## Neutralizace



**(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



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

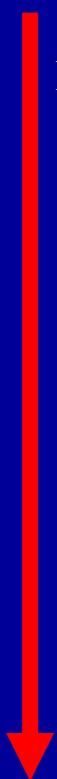
$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Kyselina	pK <sub>a</sub>
NH <sub>3</sub>	35
ROH	15 – 18
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>14,0</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>0</b>
HCl	-7
HClO <sub>4</sub>	-10

Síla  
kyseliny  
roste



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



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

## Síla kyselin a $\Delta G$



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

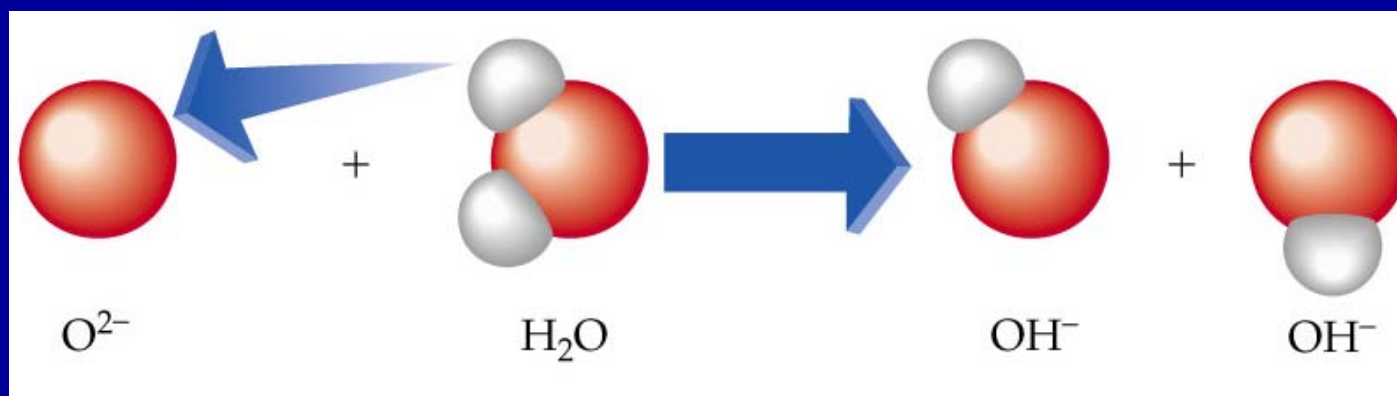
$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

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

$$\Delta G = -RT \ln K_a = 2,3 RT \text{p}K_a$$

	$K_a$	$\text{p}K_a$	$\Delta G$
Slabá kyselina	$< 1$	$> 0$	$> 0$
Silná kyselina	$> 1$	$< 0$	$< 0$

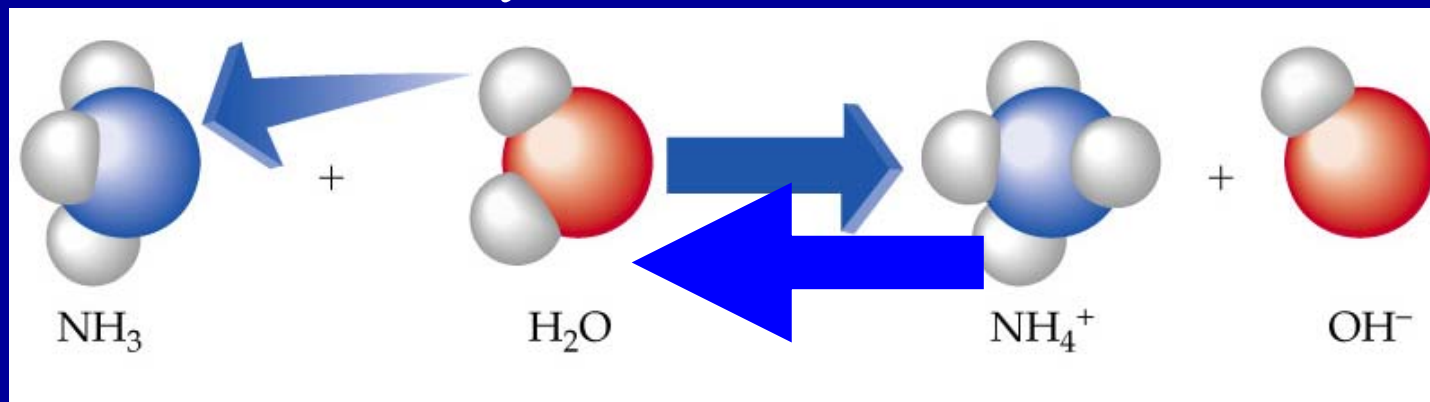
## Brønsted - Lowryho silné báze



## Brønsted - Lowryho slabé baze



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



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

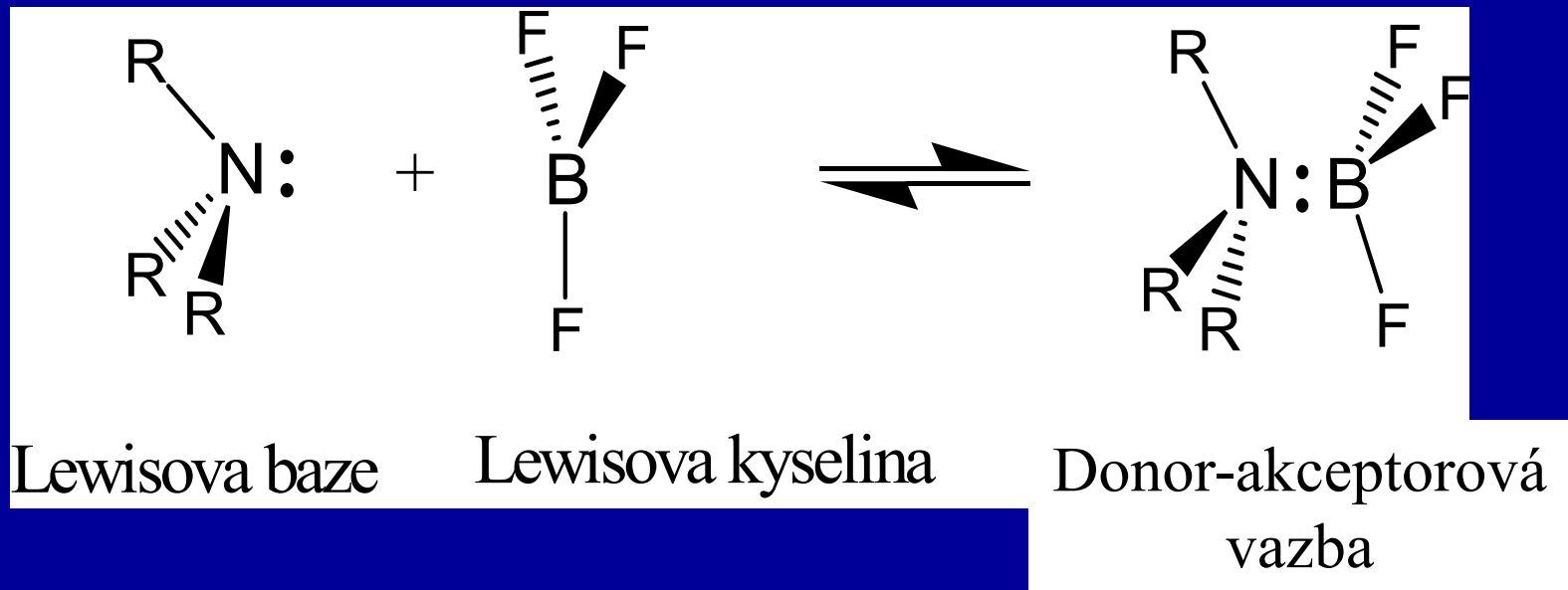
$$K_b = [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] \quad \text{konstanta bazicity}$$

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

# Lewisovy kyseliny a baze

Lewisova kyselina – akceptor elektronového páru

Lewisova baze – donor elektronového páru





# HSAB = teorie tvrdých a měkkých kyselin a bazí

## Tvrdé kyseliny

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



## Tvrdé baze

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

## Měkké kyseliny

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



## Měkké baze

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



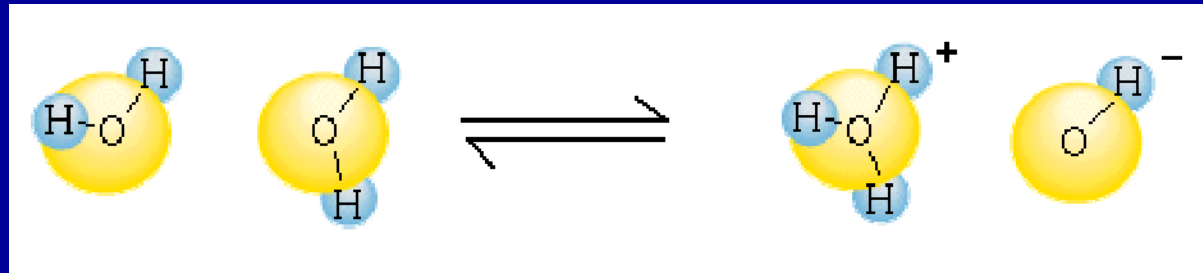


## Acidobazické vlastnosti vody

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

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

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

$pK_w = 14$  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)**

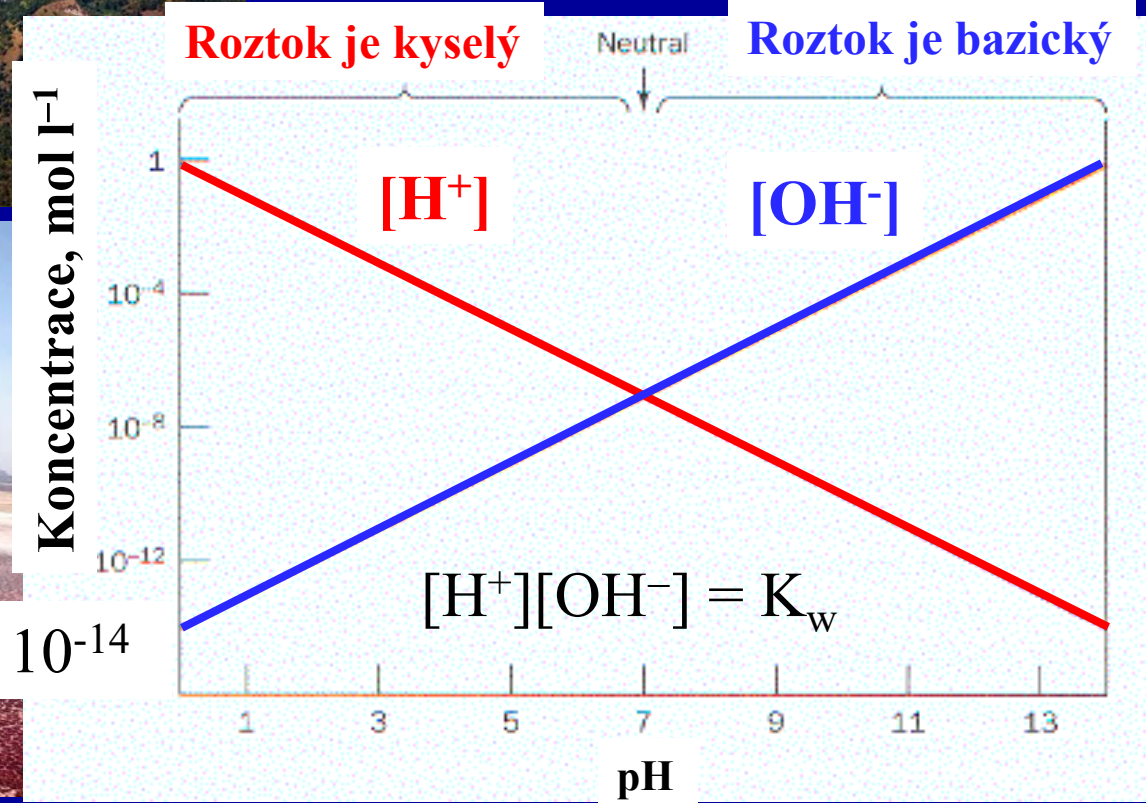
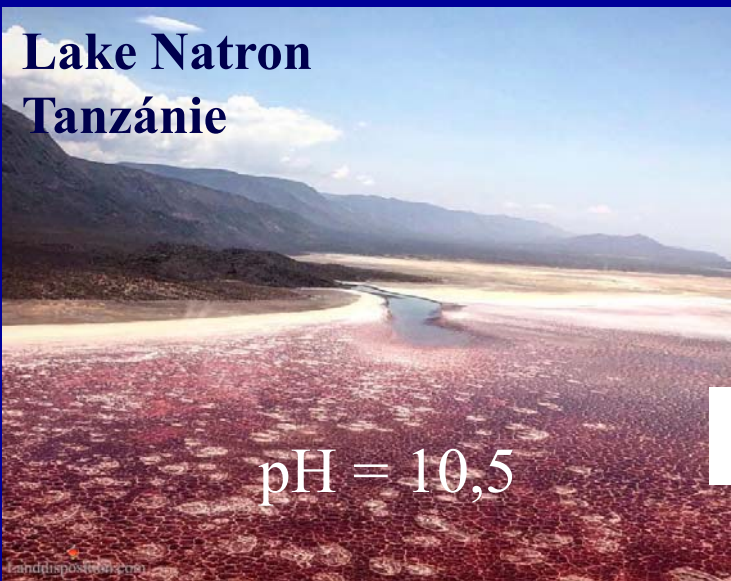
$\text{pH} < 7$	Roztok je kyselý
$\text{pH} = 7$	Roztok je neutrální
$\text{pH} > 7$	Roztok je bazický

# pH a pOH stupnice

Kawah Ijen Lake  
Indonesie



Lake Natron  
Tanzánie



## $K_a$ 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 $\text{H}_3\text{O}^+$ (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 <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>0</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>14,0</b>
ROH	RO <sup>-</sup>	15 – 18
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	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 <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>0</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>14,0</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

## pH silných kyselin a bází

Kyselina dusičná  $c = 0,001 \text{ mol l}^{-1}$        $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

$$[\text{H}^+] = 0,001 \text{ mol l}^{-1} \quad \text{pH} = -\log[0,001] = 3$$

Hydroxid draselný  $c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$        $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$

$$[\text{OH}^-] = 0,1 \quad \text{pOH} = -\log[0,1] = 1 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13$$

Kyselina chlorovodíková  $c = 1 \times 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$        $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

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

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$

# pH slabých kyselin



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

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

[H<sup>+</sup>] velmi malá u slabých kyselin  
pak [HA] = [HA]<sub>0</sub>

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

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

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 kyseliny mravenčí,  $c = 0,10 \text{ mol l}^{-1}$ , (relativně koncentrovaný)

$K_a = 1,74 \cdot 10^{-4}$  Jaké je pH ?



	HCOOH	H <sup>+</sup>	HCOO <sup>-</sup>
Počáteční	0,10	0	0
Změna	-x	x	x
Rovnováha	0,10 - x	x	x
	0,10	4,12 · 10 <sup>-3</sup>	4,12 · 10 <sup>-3</sup>

$$K_a = \frac{[x][x]}{[0,1-x]} = 1,7 \cdot 10^{-4} \quad [0,1-x] \approx 0,1$$

$$x^2 = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

$$x = 4,12 \cdot 10^{-3}$$

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 kyseliny mravenčí (zředěný),  $c = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$

	HCOOH	H <sup>+</sup>	HCOO <sup>-</sup>
Počáteční	0,010	0	0
Změna	-x	x	x
Rovnováha	0,010 - x	x	x
	0,010	1,22 10 <sup>-3</sup>	1,22 10 <sup>-3</sup>

$$K_a = \frac{[x][x]}{[0,01-x]} = 1,7 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + 1,7 \times 10^{-4} x - 1,76 \times 10^{-6}$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-1,7 \times 10^{-4} \pm \sqrt{1,7 \times 10^{-4} - 4(-1,76 \times 10^{-6})}}{2}$$

$$x = 1,22 \times 10^{-3}$$

Když x není velmi malé vůči  $c_{\text{HA}}$   
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,  $\text{IE}(\text{H})$



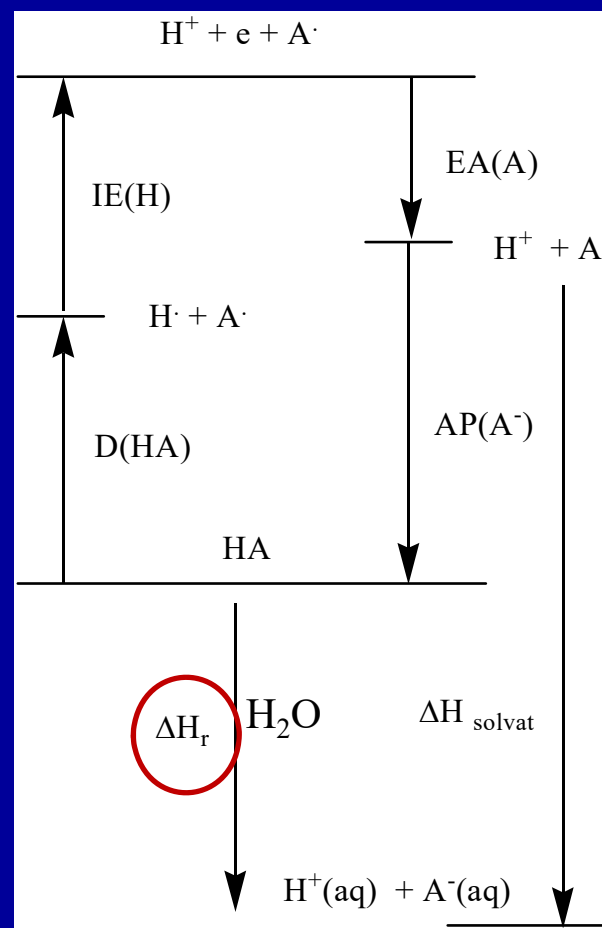
Elektronová afinita A,  $\text{EA}(\text{A})$



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

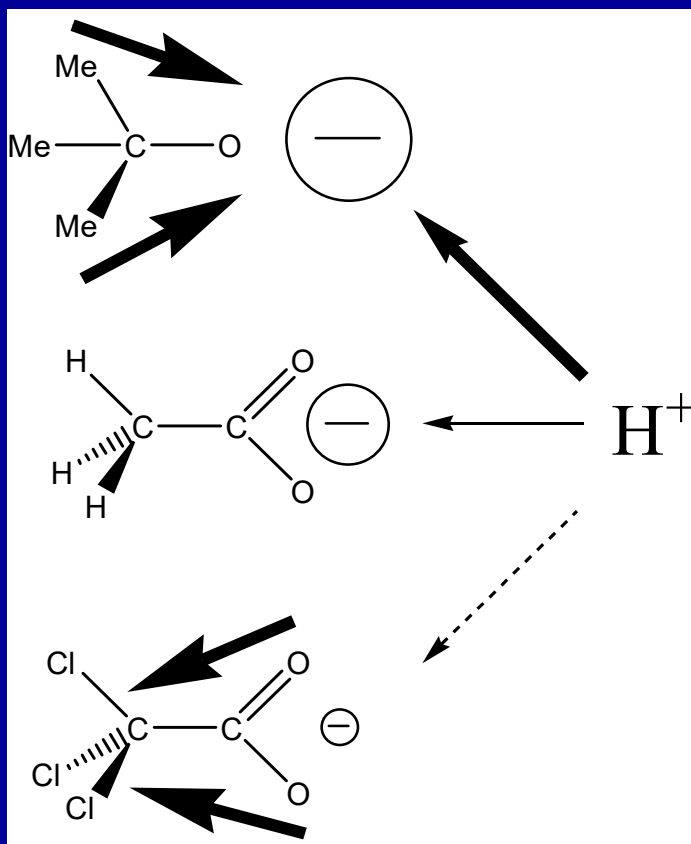


Hydratační (solvatační) enthalpie





## Faktory určující sílu kyseliny



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

**Slabá kyselina**

Nejvíce záporného náboje na O  
= nejvíce přitahuje  $\text{H}^+$

$\text{CH}_3\text{COOH}$     $\text{pK}_a = 4,75$

$\text{CCl}_3\text{COOH}$     $\text{pK}_a = 0,52$

**Silná kyselina**

= nejméně přitahuje  $\text{H}^+$

## 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	14	3,2



Kyselost roste

NaH = bazický hydrid:

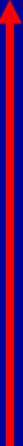


HCl = kyselý hydrid:



## Kyselost roste ve skupině dolů

Síla vazby  
roste



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

Kyselost  
roste



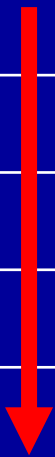
## Kyslíkaté kyseliny

Kyslíkaté nebo oxokyseliny = OH skupiny vázány k elektronegativnímu centrálnímu atomu



Kyselost roste

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



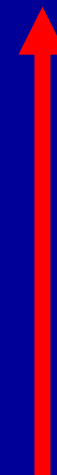
## Kyslíkaté kyseliny



Oxidační číslo centrálního atomu

Počet Y=O skupin (n)

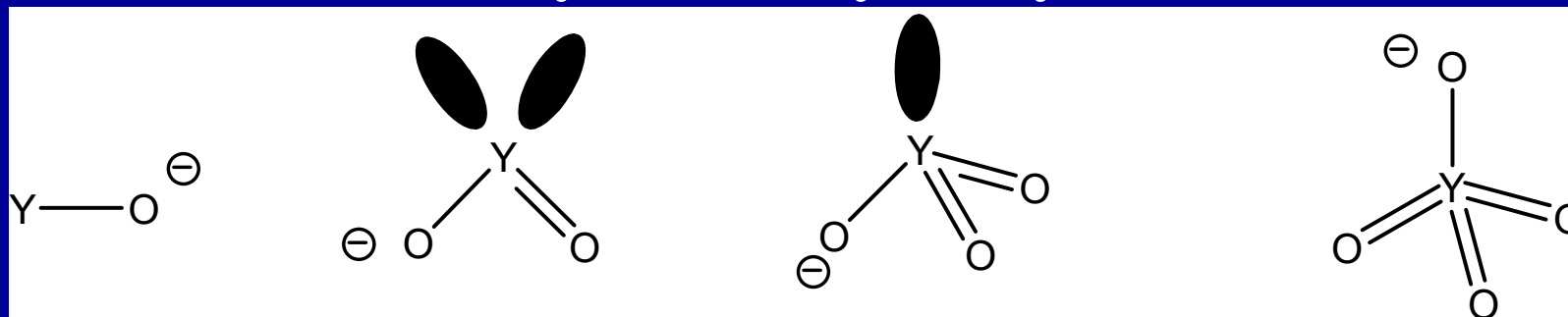
Kyselina	Vzorec	Ox.č.	n	pK <sub>a</sub>
Chloristá	O <sub>3</sub> Cl-O-H	7	3	-10
Chlorečná	O <sub>2</sub> Cl-O-H	5	2	-3
Chloritá	O=Cl-O-H	3	1	2,00
Chlorná	Cl-O-H	1	0	7,53



Kyselost roste



## Kyslíkaté kyseliny



Kyselost roste

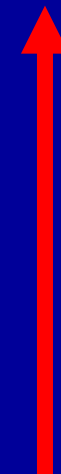
- Stabilizace aniontů mezomerním efektem (rezonanční struktury)
- Rostoucí náboj na Y  
*oxidační číslo* centrálního atomu Y
- Snížení nábojové hustoty na O  
*elektronegativita* centrálního atomu
- Odsávání elektronové hustoty dalšími O atomy (-I)

**Usnadňují disociaci H<sup>+</sup> = zvyšují sílu kyseliny**

# Kyslíkaté kyseliny

## Elektronegativita centrálního atomu

Kyselina	Vzorec E–O–H	Elnegativita $\chi$ (E)	pK <sub>a</sub>
Chlorná	Cl←O–H	3,2	7,53
Bromná	Br–O–H	3,0	8,69
Jodná	I–O–H	2,7	10,64



Kyselost roste

## Kyslíkaté kyseliny



Kyselost roste

Roste náboj M



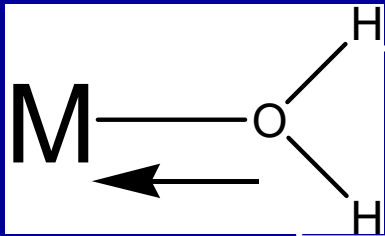
M–O iontová  
= slabé kyseliny (= hydroxidy)



M–O kovalentní = silné kyseliny



## Kyselost vody hydratovaných kationtů

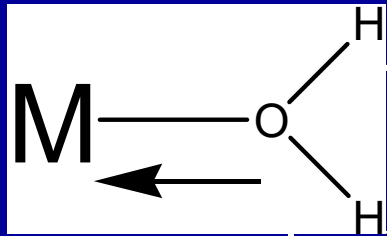


Kation $M^{2+}$	Iontový poloměr, Å	$pK_a$
$Be^{2+}$	0,27	5,6
$Mg^{2+}$	0,74	11,4
$Ca^{2+}$	1,00	12,7
$Sr^{2+}$	1,18	13,2
$Ba^{2+}$	1,36	13,4

Kyselost protonů roste

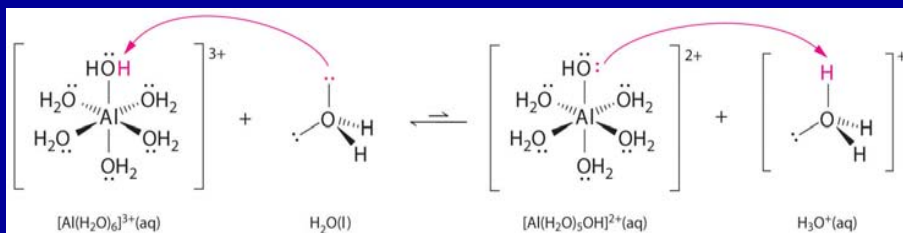
Při zmenšujícím se iontovém poloměru  
Roste hustota kladného náboje

# Kyselost vody hydratovaných kationtů



Kation $M^{n+}$	Iontový poloměr, Å	$pK_a$
$Na^+$	1,02	14,1
$Ca^{2+}$	1,00	12,7
$La^{3+}$	1,03	8,5
$Al^{3+}$	0,68	4,9
$Th^{4+}$	0,94	3,2

Kyselost protonů roste



Zmenšuje se iontový poloměr  
Roste kladný náboj a nábojová hustota

## Reakce roztoků solí

- Soli silné kyseliny – silné báze **KCl**



Bez efektu na pH  
Neutrální

- Silná kyselina – slabá báze - hydrolyza **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>**



**Kyselá reakce roztoku**

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

## Reakce roztoků solí

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



**Zásaditá reakce roztoku**

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

- Slabá báze – slabá kyselina - hydrolýza **NH<sub>4</sub>F**



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

Nezávisí na  $c_{\text{solí}}$

## Pufry = tlumivé roztoky

Modelový pufr: 1,0 mol l<sup>-1</sup> kyseliny octové (HAc) a 1,0 mol l<sup>-1</sup> octanu sodného (NaAc) v roztoku

Přídavek NaAc sníží kyselost roztoku HAc



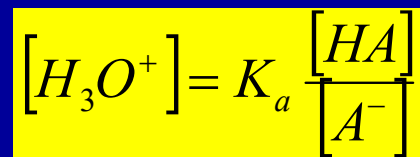
Funkce pufru = udržet **konstantní pH**

1. Přídavkem H<sup>+</sup> se vytvoří nové molekuly HAc
2. Přídavkem OH<sup>-</sup> se vytvoří nové molekuly Ac<sup>-</sup>
3. pH je konstantní

# Pufry

Henderson-Hasselbalchova rovnice:

Slabá kyselina a její sůl



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

Slabá baze a její sůl

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

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

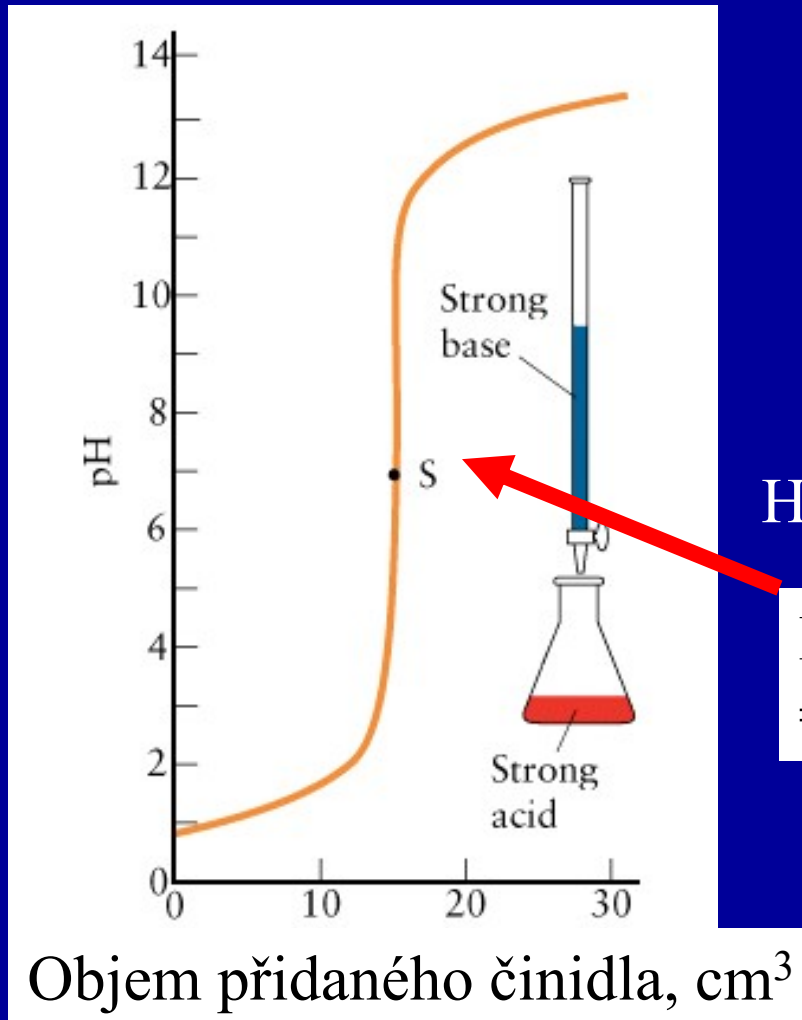
**Table 16.4** Typical buffer systems

Composition	pK <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

## Výpočty acidobazických rovnováh

1. Iontový součin  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
2. Disociační konstanta  $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}]$
3. Podmínka elektroneutality  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$
4. Látková bilance  $[\text{HA}]_0 = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$
5. Konjugovaný pár  $K_a \times K_b = K_w$

## Titrace – řízená acidobazická reakce



Titrace silné kyseliny (HCl, neznámá koncentrace)  
silnou bází (KOH, známá koncentrace)

Neutralizace



Bod ekvivalence  
= stechiometrie reakce dosažena



# Titrace slabé kyseliny silnou bází



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

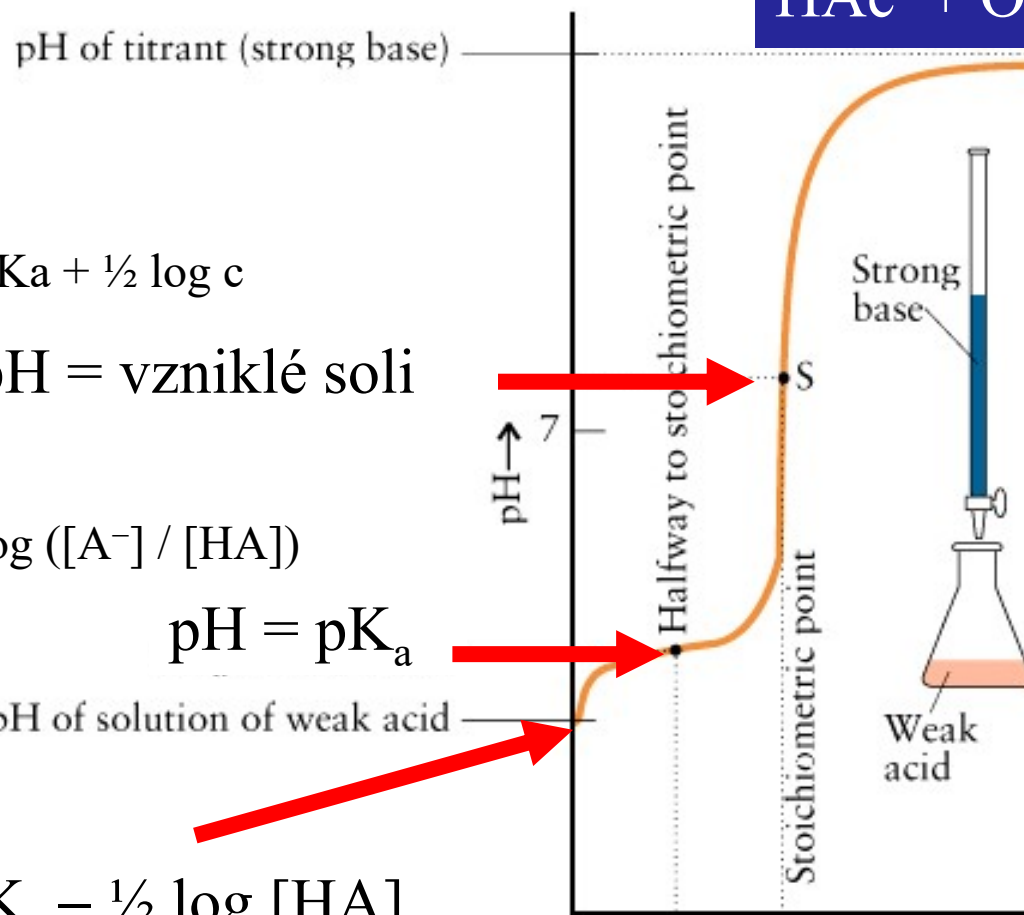
pH = vzniklé soli

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

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

pH of solution of weak acid

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



silná baze  
KOH

slabá kyselina  
HAc

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

## 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):

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

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

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

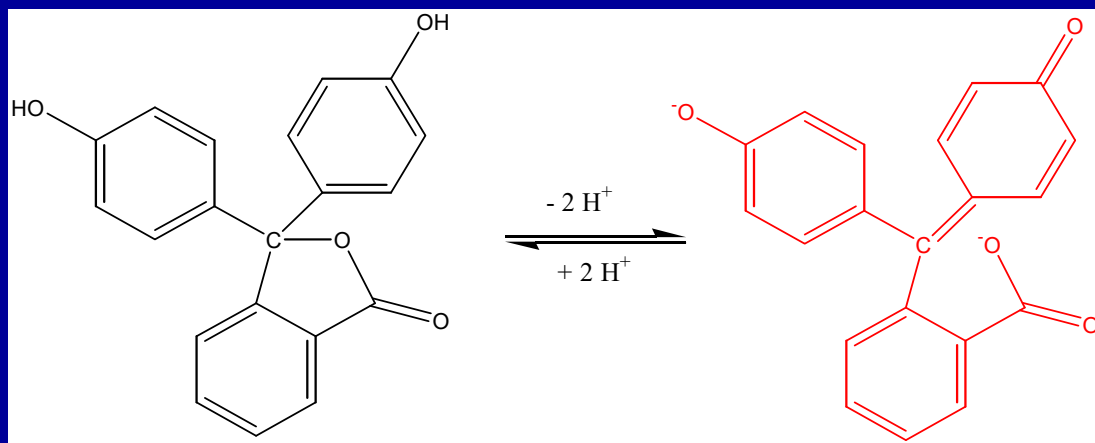
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log c$$

# Indikátory

Látky, jejichž kyselina a konjugovaná báze mají rozdílnou barvu



## Fenolftalein



pH = 7,0 - 8,5 - 9,4 - 9,8 - 12,0

**Bezbarvý**

**Červený**

## Indikátory



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

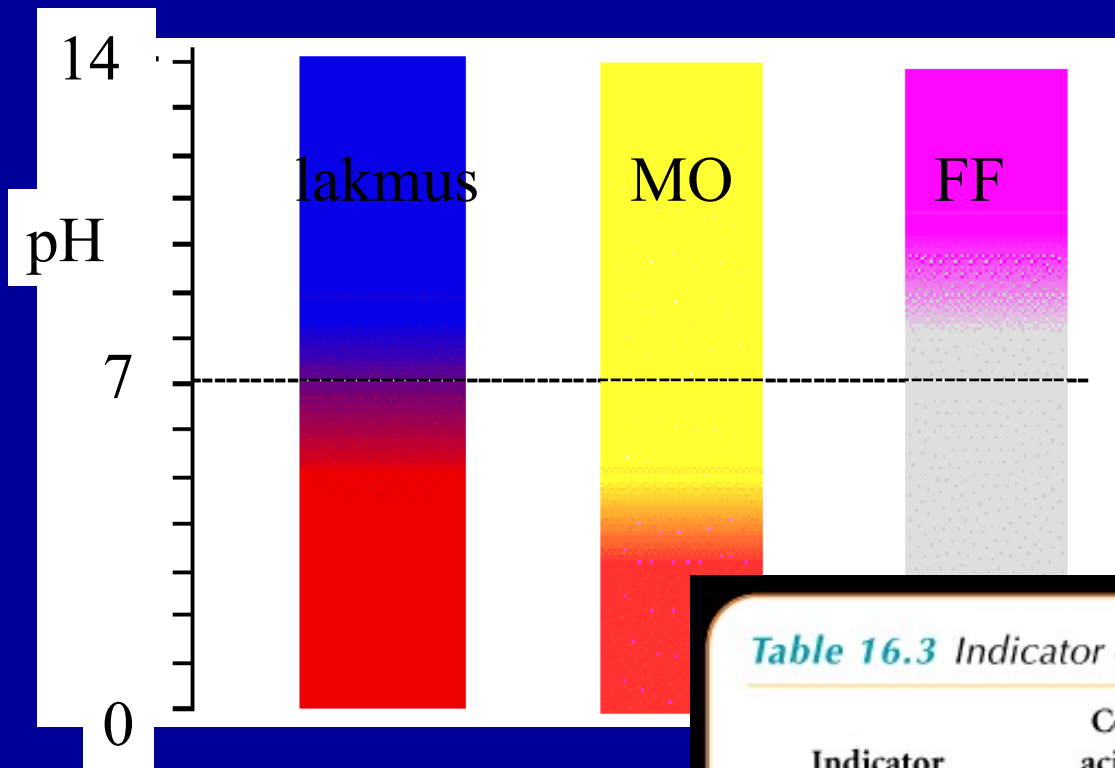
Poznáme barevnou změnu, je-li jedné formy alespoň 10%

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

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

Změna barvy

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



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

Volba indikátoru  
podle acidobazické  
reakce vznikající  
soli

*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

## 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  $\text{NH}_3$



kyselina

báze

sůl

rozpouštědlo

V kapalném  $\text{NH}_3$  je HAc silnější kyselina než ve vodě

V  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100%) je HAc slabší kyselina než ve vodě