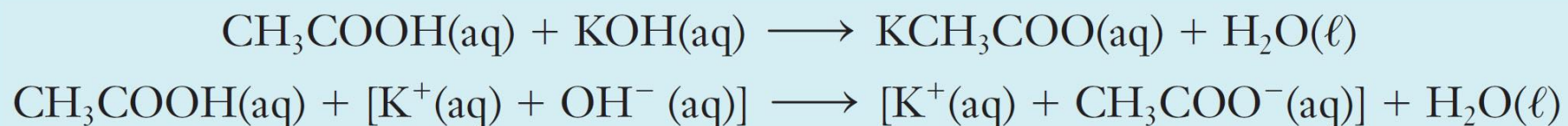
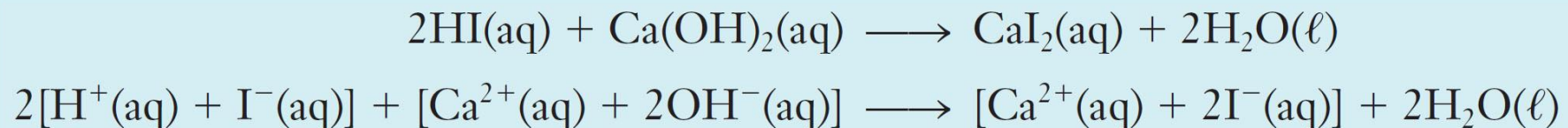




ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE

ACIDOBÁZICKÉ – NEUTRALIZAČNÉ REAKCIE

- Vo všeobecnosti platí, že hnacou silou neutralizačných reakcií je tendencia disociovaných vodíkových protónov a hydroxylových aniónov vytvoriť molekuly vody.
- Reakcie silných kyselín so silnými bázami sú vždy spontánne, rýchle a exotermické
- Typickým príkladom je reakcia kyseliny s hydroxidom kovu, následkom čoho vzniká soľ a voda. Keďže reakciou sa neutralizujú typické vlastnosti kyselín a zásad, používa sa termín neutralizácia.



- Znázornené sú dva spôsoby vyjadrenia rovnakej acidobázickej reakcie: dlhšia forma zápisu vyjadruje, ktoré z reagujúcich chemických látok sú ionizované (disociované)

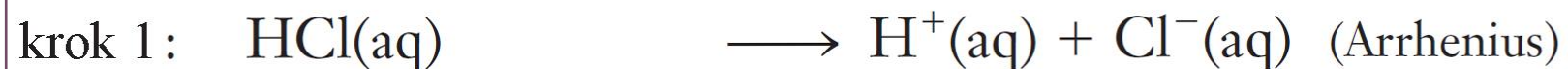
ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (HISTÓRIA)

Svante Arrhenius (1884)

- Kyselina je látka, ktorá obsahuje vodík a vo vodnom roztoku produkuje H^+ . Zásada je látka, ktorá obsahuje OH skupinu a vo vodnom roztoku produkuje hydroxylové ióny OH^- .
- Neutralizácia je definovaná ako reakcia iónov H^+ s iónmi OH^- za vzniku molekúl H_2O .

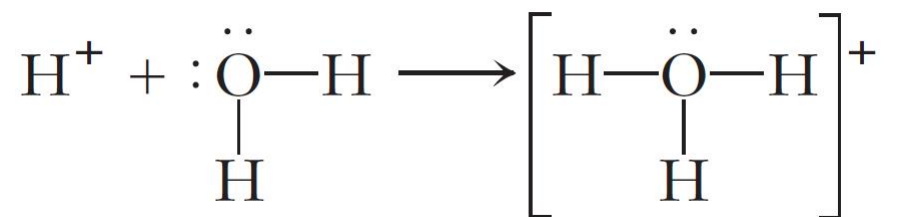
Brønsted–Lowry (1923)

- Kyselina je definovaná ako donor protónu (H^+) a báza je definovaná ako jeho akceptor.
- Uvedená definícia je širšia. Akákoľvek látka obsahujúca H, schopná ho uvoľniť vo forme H^+ je kyselina a akákoľvek látka, ktorá dokáže protón prijať, je zásada. Acidobázická reakcia je tým pádom prenos protónu z kyseliny na zásadu.
- Napr. ionizácia HCl vo vode je teda acidobázická reakcia, v ktorej voda pôsobí ako báza (ako akceptor protónov).



(VODÍKOVÝ) PROTÓN

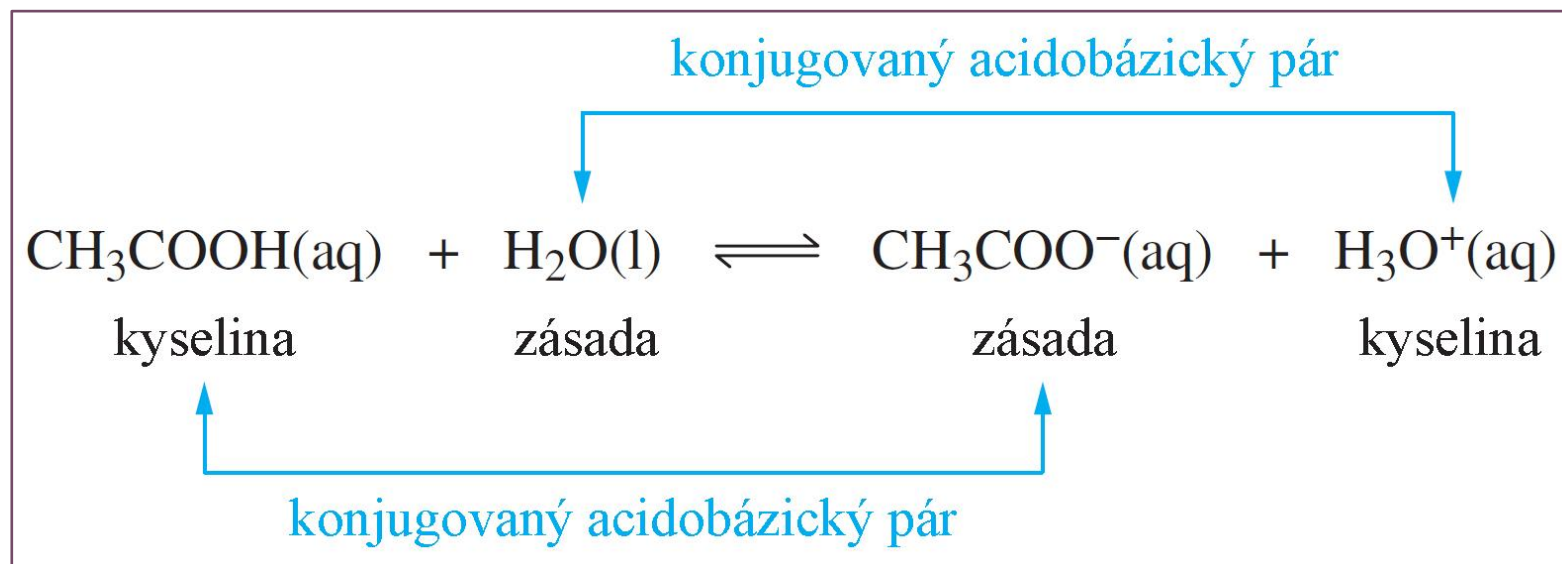
- Atóm vodíka sa skladá z jedného protónu a jedného elektrónu; preto vodíkový ión zvykneme nazývať jednoducho “protón” (jadro neobsahuje neutrón, teda pokiaľ sa bavíme o prevažujúcej forme izotopu H, deutérium a trícium neutróny obsahujú).
- Pokiaľ ide o protóny H, dnes už vieme, že vo vodnom roztoku sú hydratované a existujú ako $H^+(H_2O)_n$, kde n je malé celé číslo. Je to spôsobené príťažlivosťou iónov H^+ záporným parciálnym nábojom kyslíka (δ^-) na molekule vody. Hoci nepoznáme rozsah hydratácie H^+ , vo väčšine roztokov je vodíkový protón prítomný vo forme hydróniového iónu, H_3O^+ alebo $H^+(H_2O)_n$, kde $n = 1$.



- H^+ (aq) v skutočnosti predstavuje hydratovaný protón. To znamená protón pripojený k jednej molekule H_2O , ako v H_3O^+ alebo k niekoľkým molekulám H_2O , ako v $H_9O_4^+$.

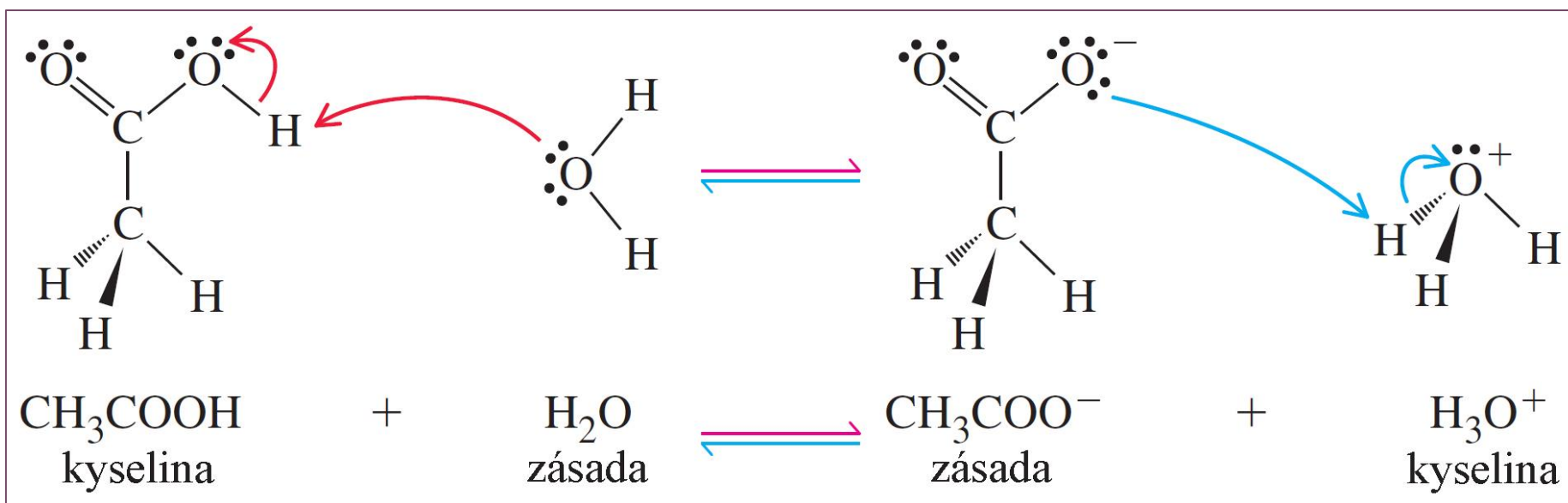
KONJUGOVANÝ (ACIDOBÁZICKÝ) PÁR

- máme reakciu kyseliny octovej s vodou.
- keď CH_3COOH stratí protón, vznikne CH_3COO^- . Všimnime si, že vzorce týchto dvoch foriem sa líšia o jeden protón, H^+ . Chemické individua, ktoré sa navzájom líšia len o jeden protón (H^+), zvykneme označovať ako konjugovaný acidobázický pár. Látka obsahujúca H^+ je v rámci tohto páru kyselinou a látka bez H^+ je báza. V reakcii môžeme identifikovať dva konjugované páry.



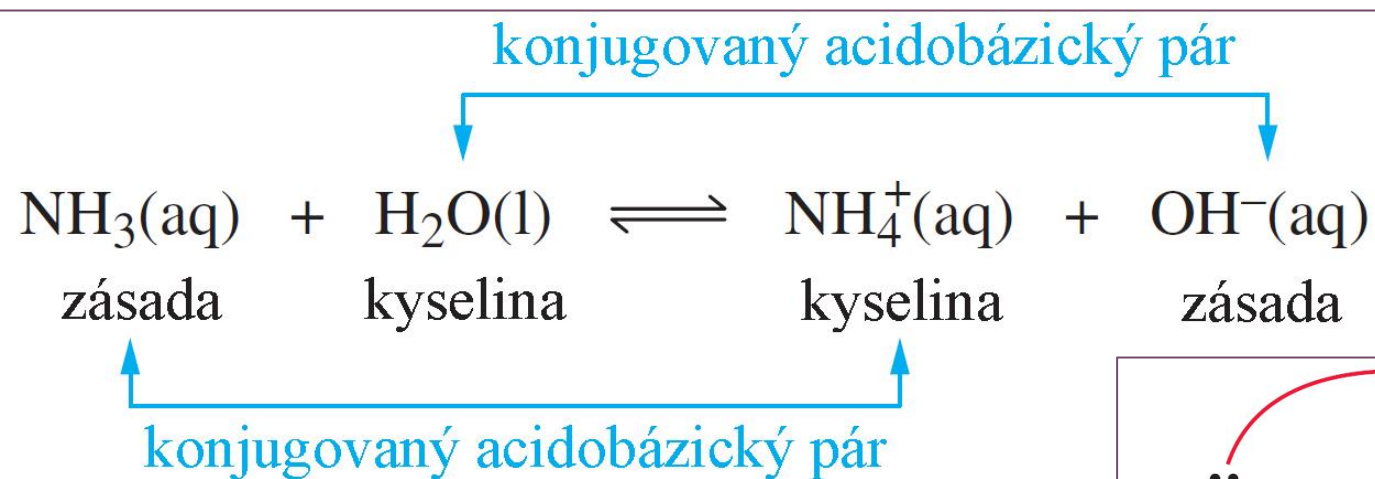
ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (Brønsted–Lowry)

- Brønsted–Lowryho teória tiež hovorí, že kyselina obsahuje aspoň jeden ionizovateľný atóm vodíka a báza obsahuje atóm s voľným elektrónovým párom, na ktorý sa môže viazať protón. Znázorňuje to nasledovný obrázok, kde zakrivené šípky ilustrujú, ako sa elektróny podieľajú na tvorbe a rozrušovaní väzieb pri ionizácii kyseliny octovej. Červené šípky reprezentujú reakciu smerom vpred a modré šípky spätnú reakciu.

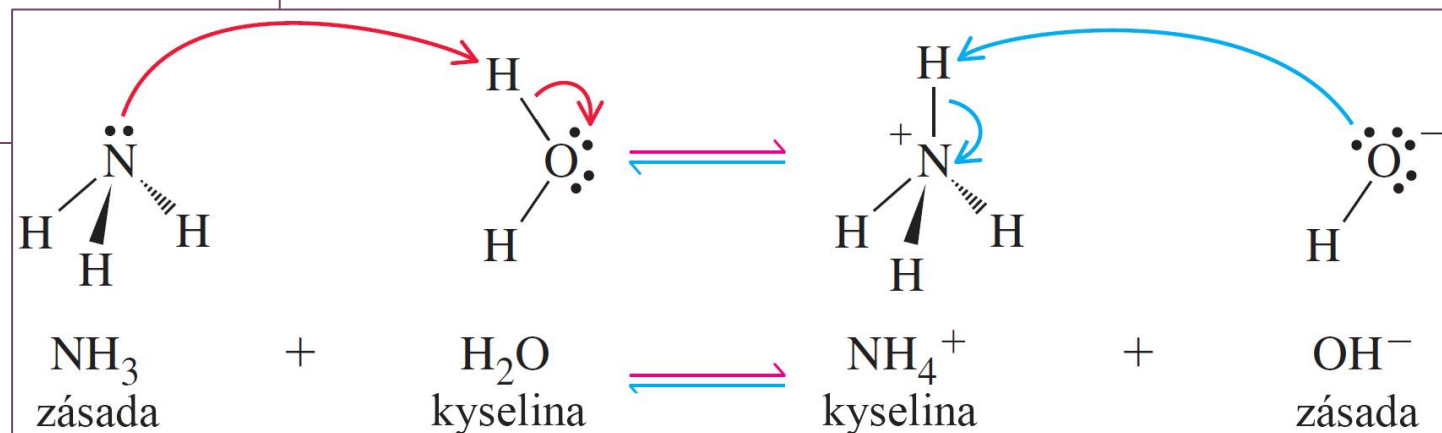


KONJUGOVANÝ (ACIDOBÁZICKÝ) PÁR

- Ďalším príkladom, na ktorom možno ilustrovať Brønsted–Lowry teóriu je ionizácia amoniaku vo vode.
- Rozdiel v porovnaní s predchádzajúcou reakciou, je že teraz je H_2O v úlohe kyseliny, zatiaľ čo pri reakcii s k. octovou bola bázou. Aj v tomto prípade sa na reakcii podieľajú valenčné elektróny.



Podobne ako v predchádzajúcom prípade červené šípky vyjadrujú reakciu smerom vpred a modré šípky reverzný smer reakcie →

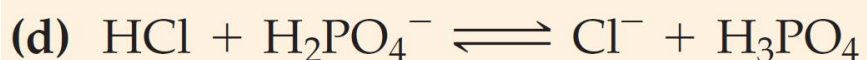
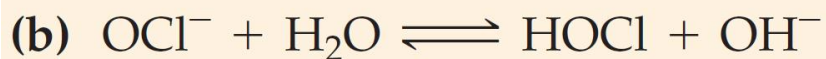
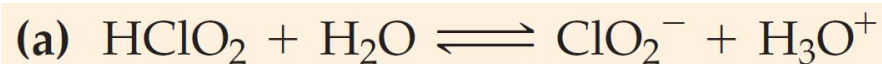


ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (Brønsted–Lowry a konjugované páry – zhrnutie)

- Kyselina obsahuje aspoň jeden ionizovateľný atóm H a zásada obsahuje atóm s voľným elektrónovým párom, na ktorý sa môže viazať protón. Existujú látky, ktoré obsahujú ionizovateľný atóm H, aj atóm s voľným párom elektrónov. Takéto látky sa môžu správať ako kyseliny alebo zásady v závislosti od toho s akou látkou prídu do kontaktu; nazývajú sa amfotérne (napr. H_2O).
- V prípade konjugovaného páru kyselina-báza sa molekulové vzorce kyseliny a zásady líšia o jeden protón (H^+). Aby sme “našli” konjugovaný pár, potrebujeme identifikovať iba tie látky, ktorých vzorce sa líšia o jeden protón. Po identifikácii páru je látka obsahujúca H^+ kyselinou a druhá (bez H^+ alebo s menším počtom H^+) bázou. Napríklad H_2O a OH^- sú konjugovaný pár kyselina-báza, pretože ich vzorce sa líšia o jeden H^+ . H_2O kyselina a OH^- báza. Podobne, pretože vzorce NH_4^+ a NH_3 sa líšia o jeden H^+ , daná dvojica tvorí konjugovaný acidobázický pár (NH_4^+ je kyselina a NH_3 je báza).
- Keď sa kyseliny pridávajú do vody, protonizujú molekuly vody za vzniku hydróniových (H_3O^+) iónov a bázy deprotonizujú molekuly vody za vzniku hydroxylových (OH^-) iónov. Schopnosť Brønstedovej-Lowryho teórie vysvetliť prítomnosť týchto iónov v roztoku vyplýva z úlohy rozpúšťadla a robí z nej všeobecnejšiu a užitočnejšiu teóriu ako Arrheniova teória.

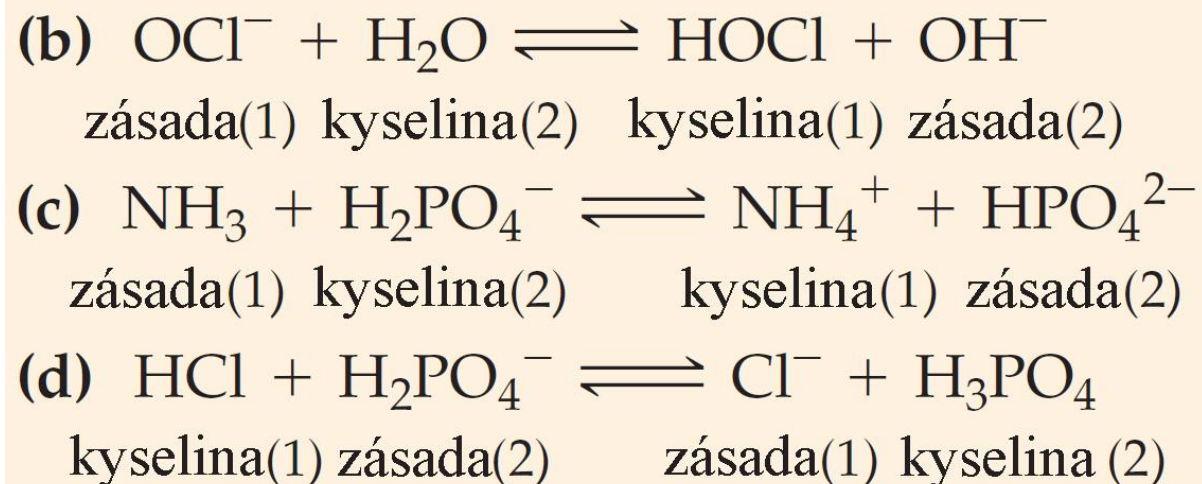
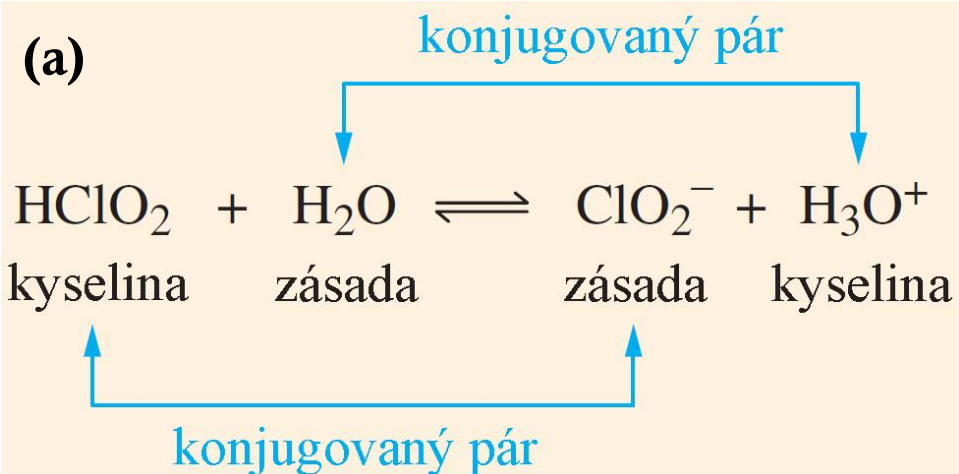
ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (príklad – identifikácia konjugovaných párov)

Pre každú z nasledovných reakcií, prebiehajúcich vo vodnom roztoku, identifikujeme kyseliny a zásady v priamej aj spätnej reakcii.



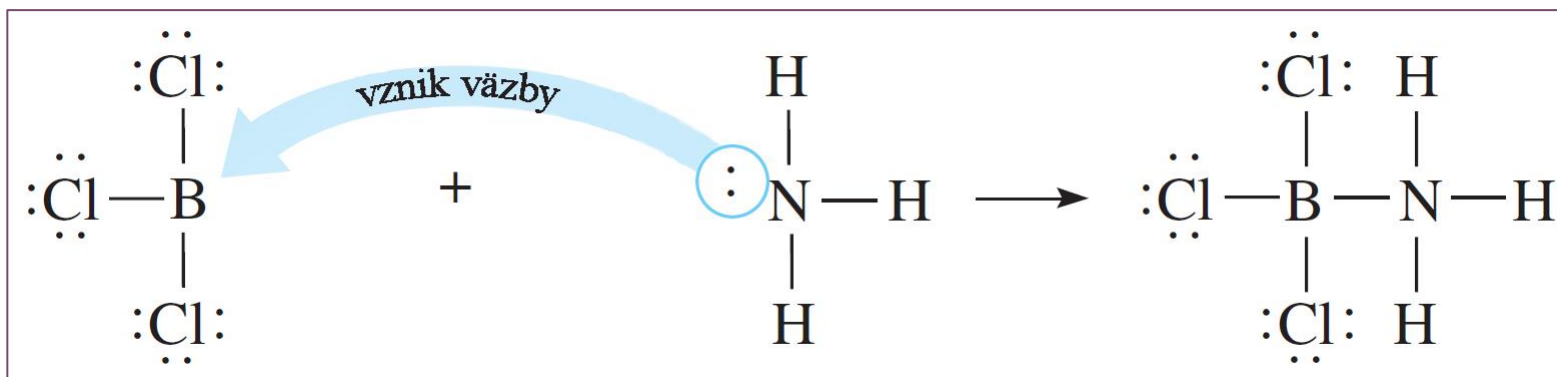
V Brønsted-Lowryho teórii je kyselina donorom a báza akceptorom protónu. Deprotonizovaná forma kyseliny je konjugovanou bázou. Protonizovaná forma zásady je zodpovedajúca konjugovaná kyselina. Konjugovaný pár kyselina-zásada identifikujeme na základe látok, ktorých vzorce sa líšia o jeden protón.

označenia (1) a (2) identifikujú konjugované páry v doprednom (1) a reverznom (2) smere reakcie



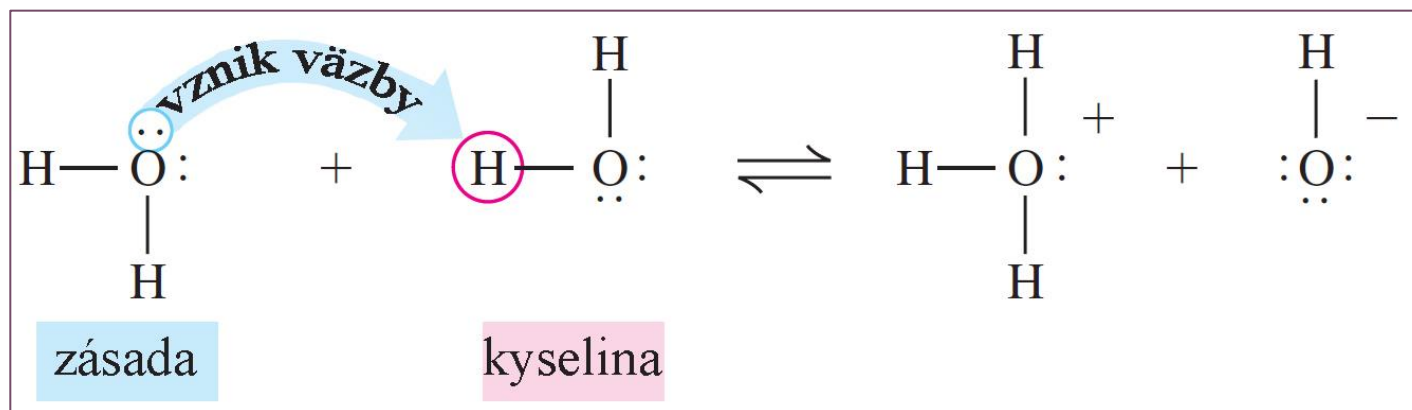
ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (Lewisova teória)

- Kyselina je látka, ktorá dokáže prijať podiel v elektrónovom páre. Zásada dokáže sprístupniť alebo „darovať“ podiel v elektrónovom páre.
- Táto definícia nešpecifikuje, že elektrónový pár musí byť prenesený z jedného atómu na druhý ale iba to, že elektrónový pár, pôvodne nachádzajúci sa na jednom atóme, musí byť zdieľaný medzi dvoma atómami. Neutralizácia je definovaná ako tvorba koordinačnej kovalentnej väzby. Výsledkom je kovalentná väzba, v ktorej oba elektróny pochádzali z jedného atómu alebo iónu.
- Reakcia chloridu boritého s amoniakom je typickou Lewisovou acidobázickou reakciou. Lewisova teória je dostatočne všeobecná na to, aby pokrývala všetky acidobázické reakcie, ktoré zahŕňajú aj ostatné teórie, plus mnoho ďalších reakcií, napr. tvorbu komplexov kovov.



ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (Lewisova teória)

- Autoprotolýza vody bola opísaná z hľadiska Brønsted-Lowryho teórie. V kontexte Lewisovej teórie ide tiež o acidobázickú reakciu. Prijatie protónu H^+ zásadou zahŕňa vytvorenie koordinačnej kovalentnej väzby.

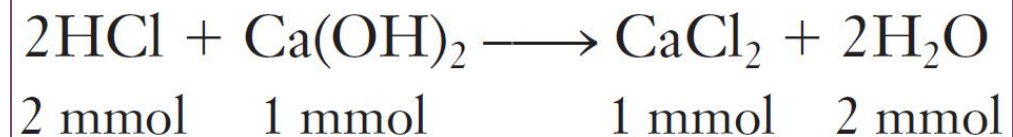


- Teoreticky akákoľvek látka obsahujúca voľný elektrónový pár môže pôsobiť ako báza. V skutočnosti väčšina iónov a molekúl, ktoré obsahujú nezdieľané elektrónové páry, podlieha určitým reakciám zdieľaním svojich elektrónových párov s atómami alebo molekulami, ktoré majú nízkoenergetické voľné orbitály. Naopak, mnohé Lewisove kyseliny obsahujú iba šesť elektrónov na najvyššej obsadenej energetickej hladine centrálného prvku. Reagujú prijatím podielu na ďalšom páre elektrónov. Mnohé zlúčeniny prvkov skupiny 3A sú Lewisove kyseliny, čo ilustruje aj reakcia chloridu boritého s amoniakom.

ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (príklad – neutralizácia hydroxidu)

Aký objem 0,003 M roztoku HCl je potrebný aby neutralizoval 30 ml 0,001 M roztoku Ca(OH)₂?

Aby by sme poznali reakčný pomer látok, musíme vychádzať z vyváženej rovnice.



(1) prevedieme mililitre roztoku Ca(OH)₂ na milimóly Ca(OH)₂ pomocou molarity v reakčnom pomere 0,001 mmol Ca(OH)₂/1 ml roztoku Ca(OH)₂; (2) prevedieme milimóly Ca(OH)₂ na milimóly HCl pomocou reakčného pomeru 2 mmol HCl/1 mmol Ca(OH)₂ (na základe rovnice); a (3) prevedieme milimóly HCl na mililitre roztoku HCl pomocou pomeru 1 ml HCl/0,003 mmol HCl, teda inverzného vyjadrenia molarity.

mL Ca(OH)₂
roztok

→

mmol Ca(OH)₂
prítomných

→

mmol HCl
potrebných

→

mL HCl(aq)
potrebných

$$30 \text{ mL Ca(OH)}_2 \times \frac{0.001 \text{ mmol Ca(OH)}_2}{1.00 \text{ mL Ca(OH)}_2} \times \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol Ca(OH)}_2} \times \frac{1.00 \text{ mL HCl}}{0.003 \text{ mmol HCl}} = 20.0 \text{ mL HCl}$$

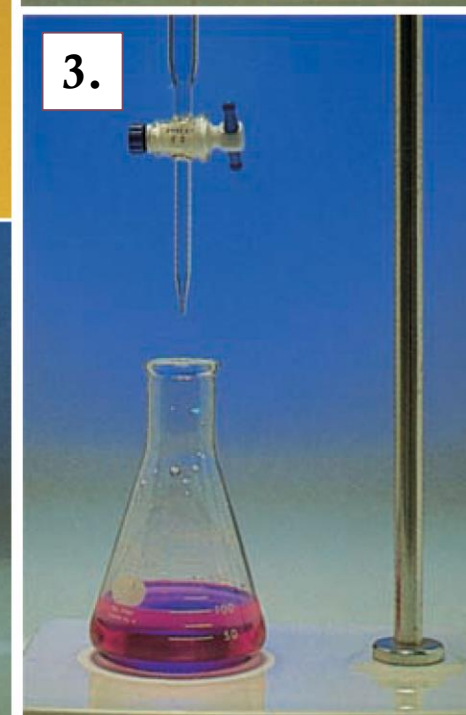
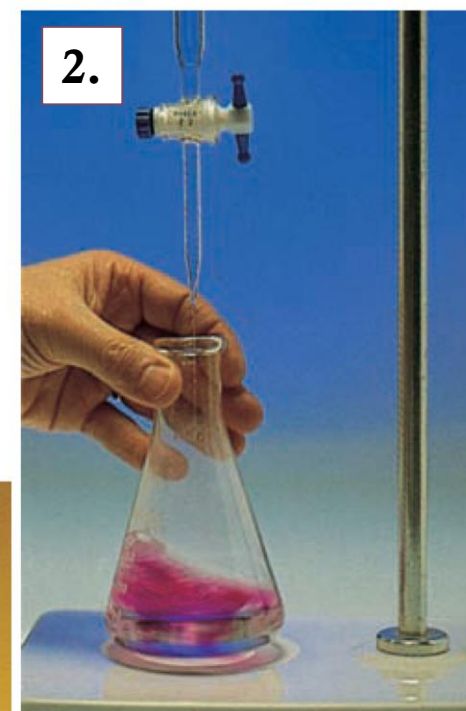
ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (titrácie)

- V laboratóriu často meriame aký objem roztoku so známou koncentráciou je potrebný na reakciu s druhým roztokom, ktorého objem je známy, ale jeho zloženie nepoznáme. Metóda ktorá nám umožňuje zloženie kvantifikovať je titrácia.
- Titrácia je proces, pri ktorom sa roztok jednej reakčnej zložky (titračný štandard) pomaly pridáva do roztoku inej reakčnej zložky (vzorka) a meria sa objem titračného štandardu potrebný na dokončenie reakcie. Cieľom je obvykle stanovenie neznámej koncentrácie známeho objemu vzorky, zmeraním objemu titračného štandardu (o známej koncentrácii), ktorý sme spotrebovali pri uvažovanej reakcii.
- Ako vieme, kedy zastaviť titráciu – kedy je chemická reakcia ukončená? Jedna z možností je, že sa do roztoku, ktorý titrujeme pridá niekoľko kvapiek indikátora. Acidobázický indikátor je látka, ktorá môže existovať v rôznych chemických formách s odlišným sfarbením, pričom farba závisí od koncentrácie H_3O^+ v roztoku. Aspoň jedna z foriem musí byť veľmi intenzívne sfarbená, aby bola viditeľná aj v malom množstve.

ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (titrácie)

Kyslý roztok s neznámou koncentráciou môžeme titrovať pridávaním štandardizovaného roztoku hydroxidu sodného po kvapkách z byrety. Bežná byreta je odstupňovaná v intervaloch po 1 ml alebo aj menších, aby bolo možné odhadnúť objem dávkovaného roztoku s presnosťou aspoň na 0,02 ml.

Používame taký indikátor, ktorý zreteľne mení farbu v bode, v ktorom zreagovali stechiometricky ekvivalentné množstvá kyseliny a zásady. Tento bod nazývame bodom ekvivalencie. Bod, v ktorom indikátor mení farbu a titrácia sa zastaví, sa nazýva koncový bod. V ideálnom prípade by sa koncový bod mal zhodovať s bodom ekvivalencie. Príkladom indikátora je fenolftaleín, ktorý je v kyslom prostredí bezfarebný a v zásaditom červenofialový, čo sa využíva pri pridávaní zásady do kyseliny. Koncový bod je signalizovaný prvým objavením sa slabého ružového sfarbenia, ktoré pretrváva najmenej 15 sekúnd, za súčasného miešania roztoku.

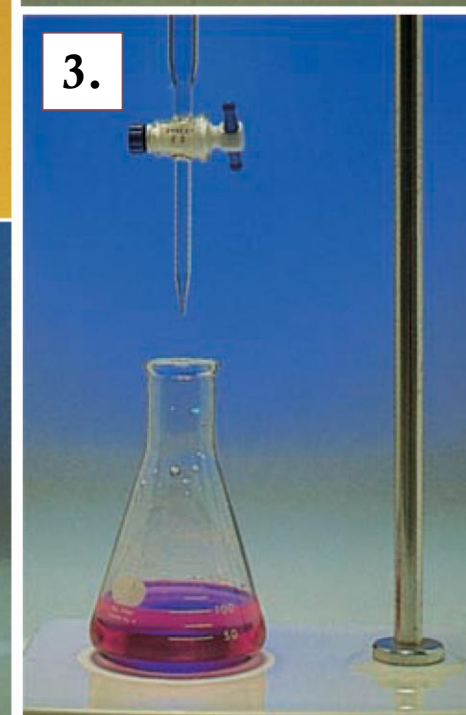
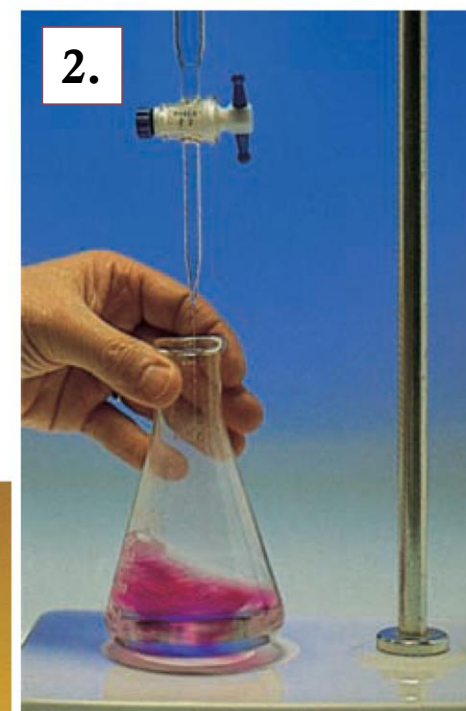


ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (titrácie)

Roztoky s presne známymi koncentráciami nazývame štandardné roztoky. Štandardizácia je proces, pri ktorom sa určí koncentrácia roztoku presným meraním objemu roztoku potrebného na reakciu s presne známym množstvom primárneho štandardu. Štandardizovaný roztok sa potom nazýva sekundárny štandard a používa sa pri analýze neznámych látok.

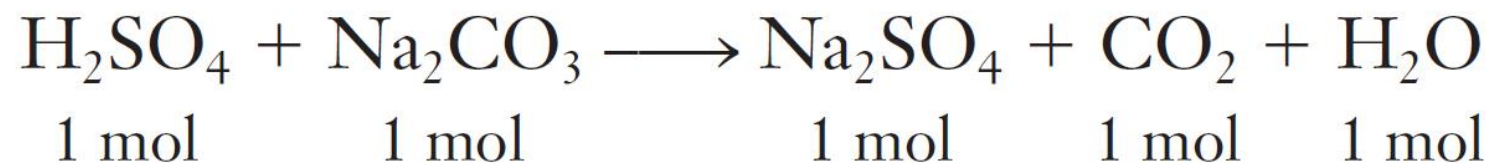
Žiadané vlastnosti látky slúžiacej ako primárny štandard:

1. Nesmie reagovať so zložkami atmosféry, ako je vodná para, kyslík a oxid uhličitý, ani ich absorbovať.
2. Musí reagovať v súlade s uvažovanou reakciou.
3. Musí mať vysoké percento čistoty.
4. Mal by mať vyššiu hmotnosť, aby sa minimalizoval vplyv chyby pri vážení.
5. Musí byť rozpustný v danom rozpúšťadle.



ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (výpočty pre acidobázické titrácie)

- Acidobázická titrácia je kvantitatívna analýza množstva kyseliny alebo zásady vo vzorke na základe jej reakcie so známym množstvom zásady alebo kyseliny.
- Opíšme použitie niekoľkých primárnych štandardov. Často používaným štandardom pre roztoky kyselín je uhličitan sodný, Na_2CO_3 , pevná látka.



$$1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 = 106.0 \text{ g}$$

$$1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 = 0.1060 \text{ g}$$

ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (výpočty pri acidobázické titrácii)

príklad: štandardizácia kyslého roztoku

- Vypočítajme molaritu roztoku H_2SO_4 , ak 40,0 ml roztoku je potrebného na neutralizáciu 0,364 g Na_2CO_3 .
- Z vyčíslenej rovnice reakcie vieme, že 1 mol H_2SO_4 reaguje s 1 molom Na_2CO_3 (čo zodpovedá 106 g). To udáva reakčný pomer, pri ktorom dôjde ku konverzii 0,364 g Na_2CO_3 a zodpovedajúceho počtu molov H_2SO_4 . Na základe počtu zreagovaných molov vypočítame molaritu roztoku



$$\begin{aligned} \underline{?} \text{ mol H}_2\text{SO}_4 &= 0.364 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106.0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \\ &= 0.00343 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \text{ (prítomných v 40 mL roztoku)} \end{aligned}$$

$$\frac{0.00343 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{0.04 \text{ L}} = 0.0858 \text{ M H}_2\text{SO}_4$$

ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (výpočty pri acidobázické titrácii)

Hydrogenftalát draselný, $\text{KC}_6\text{H}_4(\text{COO})(\text{COOH})$. Kyslá soľ, známa jednoducho ako KHP. KHP sa používa ako primárny štandard pre zásady; je dostupný v stave vysokej čistoty a je rozpustný v H_2O .

príklad: štandardizácia zásaditého roztoku

Vzorka 20 ml roztoku NaOH reaguje s 0,3641 g KHP. Vypočítajme molaritu NaOH.



Na základe množstva KHP reagujúceho s NaOH vypočítame počet molov NaOH v 20 ml roztoku. Následne počítame molaritu NaOH.

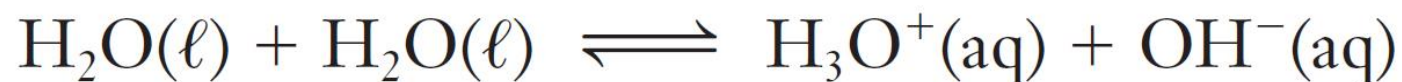


$$\begin{aligned} \underline{\text{? mol NaOH}} &= 0.3641 \text{ g KHP} \times \frac{1 \text{ mol KHP}}{204.2 \text{ g KHP}} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol KHP}} \\ &= 0.001783 \text{ mol NaOH} \\ \frac{\underline{\text{? mol NaOH}}}{\text{L}} &= \frac{0.001783 \text{ mol NaOH}}{0.02 \text{ L}} = 0.08915 \text{ M NaOH} \end{aligned}$$

AUTOPROTOLÝZA VODY

Hoci výraz K_w bol získaný pre čistú vodu, platí všeobecne pre zriedené vodné roztoky pri teplote 25 °C. Ide o jeden z najužitočnejších vzťahov v chémii, lebo jednoduchým spôsobom formuluje spojitosť medzi koncentraciami H_3O^+ a OH^- vo vodných roztokoch a dáva základ pre meranie škály pH.

- Experimenty s citlivou detekciou elektrickej vodivosti ukázali, že aj čistá voda veľmi mierne ionizuje (má nepatrnú elektrickú vodivosť $\approx 0,055 \mu S/cm$).



- O rovnováhe reakcie platí, že je výrazne posunutá doľava, čo znamená, že iba veľmi malé množstvo molekúl vody ionizuje. Preto vo výraze rovnovážnej konštanty reakcie môže byť v menovateli 1. Dostávame výraz ktorý je známy ako iónový súčin vody (K_w)

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

- Vznik iónu H_3O^+ ionizáciou vody je vždy sprevádzaný tvorbou iónu OH^- . Preto v čistej vode je koncentrácia H_3O^+ vždy rovná koncentrácii OH^- . Preto platí ($T = 25 \text{ °C}$):

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

- Čiže, keď tento poznatok premietneme do iónového súčinu vody dostávame:

$$\begin{aligned} K_w &= [H_3O^+][OH^-] \\ &= (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

PARAMETRE pH, pOH a pK_w

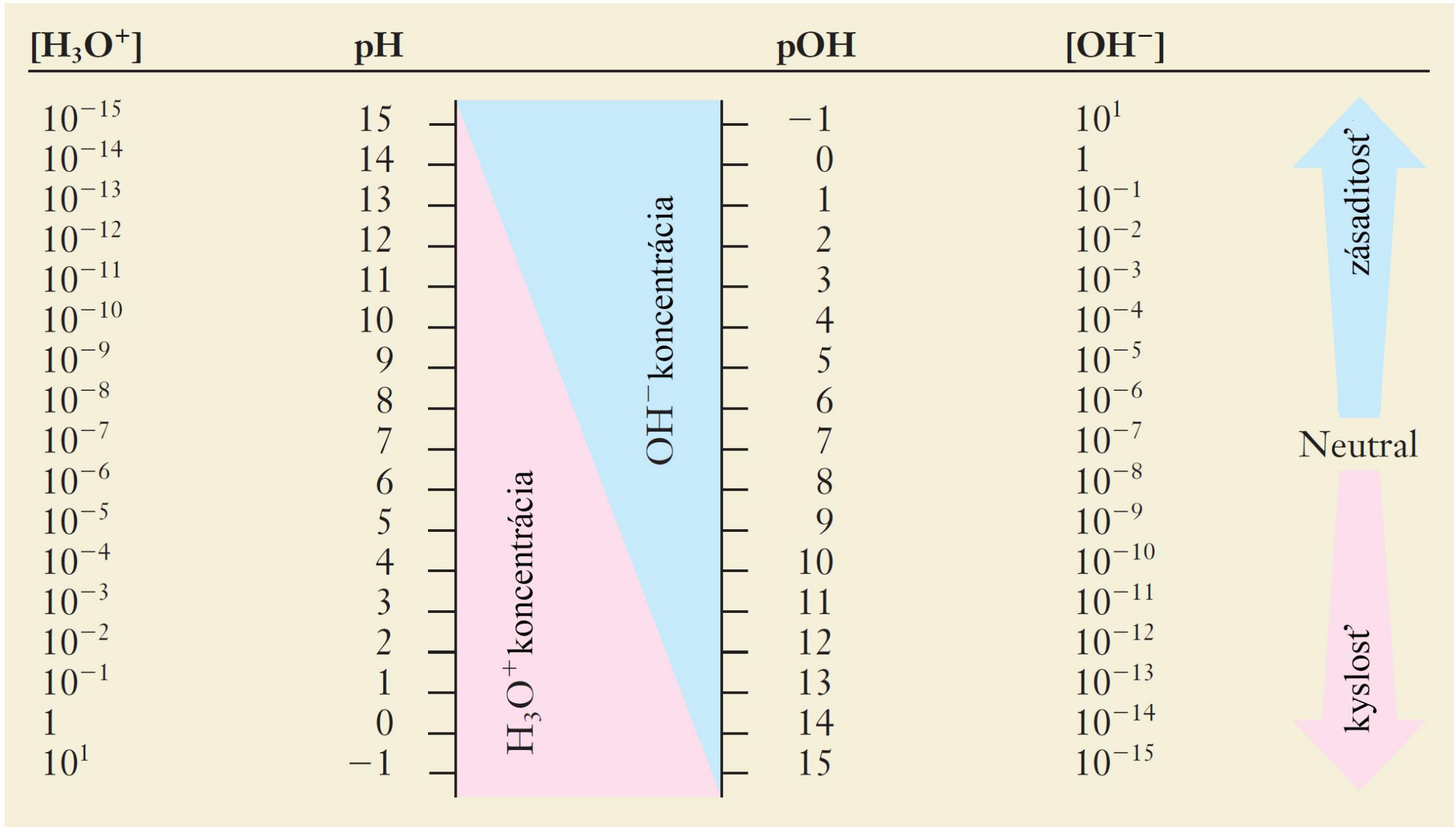
- Stupnice pH a pOH sú štandardným spôsobom vyjadrenia kyslosti a zásaditosti zriedených vodných roztokov. Hodnoty pH a pOH roztoku sú definované ako:

$$\begin{array}{lll} \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] & \text{alebo} & [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \\ \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] & \text{alebo} & [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \end{array}$$

- Z vyjadrenia vidno, že používame pH namiesto pH_3O . V čase, keď sa zaviedol koncept pH, bolo rozšírené vyjadrenie H^+ . Používajú sa rôzne výrazy ktoré začínajú „p“. Malé písmeno „p“ pred symbolom vo všeobecnosti znamená „záporný (dekadický) logaritmus“. pH je teda záporný logaritmus koncentrácie H_3O^+ , pOH je záporný logaritmus koncentrácie OH^- a pK odkazuje na záporný logaritmus rovnovážnej konštanty. Aj v súvislosti s autoprotolýzou vody sa používa index pK_w , ktorý je = 14.

$$pK_w = -\log K_w \quad (= 14.0 \text{ pri } 25^\circ\text{C})$$

štandardne sa škála pH pohybuje v intervale 0 až 14, avšak môžu byť aj vyššie, resp. nižšie hodnoty, ak koncentrácia H_3O^+ resp. OH^- presiahne 1 mol/L



hodnoty K_a a pK vyjadrujú kvalitatívny aspekt chemického deja. Je však potrebné brať do úvahy aj množstvo látok, ktoré je v uvažovanom prostredí (systéme) prítomné. Napríklad Fe alebo Al sú v zemskej kôre (to znamená v pôdach aj vodách) prítomné v relatívne veľkých množstvách, čo najmä v prípade Fe robí zo železa významný acidifikačný faktor.

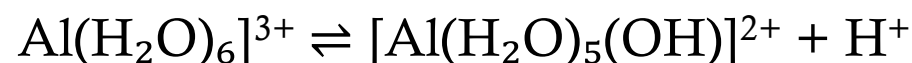
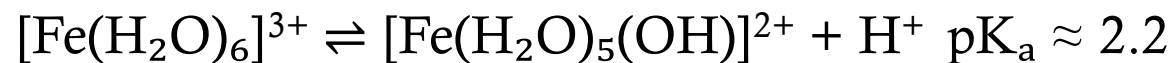
PARAMETER pK (sila kyseliny)

- Po kvalitatívnej stránke závisí sila kyselín od miery ich disociácie, čo vyjadruje hodnota disociačnej konštanty kyseliny K_a alebo hodnota pK (jej negatívny dekadický logaritmus)
- Čím je hodnota K_a vyššia a pK nižšia, tým väčší je podiel disociovaných molekúl k nedisociovaným a tým je kyselina silnejšia, napr. u H_2SO_4 , je hodnota pK v prípade prvej disociácie -3 ($K_a = 1000$) a pri druhej 1,92 ($K_a = 0.012$)

- Napr. všeobecný výraz K_a pre karboxylovú kyselinu by bol:

$$K_a = \frac{(RCOO^-)(H^+)}{RCOOH}$$

- Väčšina karboxylových kyselín má pK v intervale 3 až 6
- Rovnovážnou konštantou a tým pádom aj indexom pK možno charakterizovať rôzne reakcie:



- environmentálny význam: Al^{3+} ale najmä Fe^{3+} sú významné acidifikačné činitele v prírode (protón síce neobsahujú, ale vo vodnom prostredí spôsobujú disociáciu H_2O); sú Lewisove kyseliny: prijímajú voľné el. páry H_2O); Fe^{3+} hrá významnejšiu úlohu pri acidifikácii, Al^{3+} je toxický pre rastliny

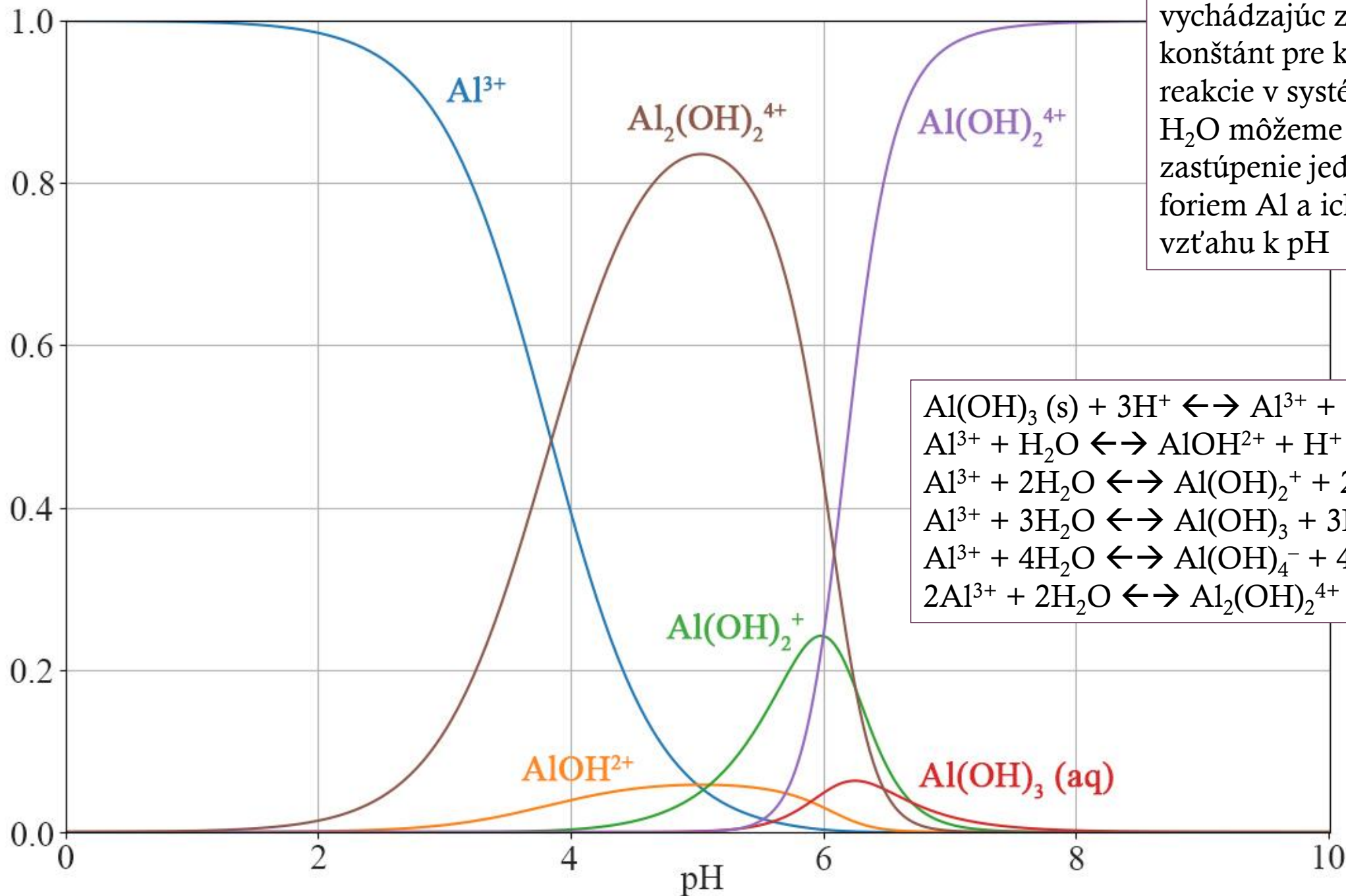
Bežné silné kyseliny		Anióny silných kyselín	
HCl	k. chlorovodíková	Cl ⁻	chlorid
HBr	k. bromovodíková	Br ⁻	bromid
HI	k. jodovodíková	I ⁻	jodid
HNO ₃	k. dusičná	NO ₃ ⁻	dusičnan
HClO ₄	k. chloristá	ClO ₄ ⁻	chloristan
HClO ₃	k. chlorečná	ClO ₃ ⁻	chlorečnan
H ₂ SO ₄	k. sírová	{ HSO ₄ ⁻	hydrogénsíran
		{ SO ₄ ²⁻	síran

Silu kyselín (a báz) vyjadruje hodnota disociačnej (ionizačnej) konštanty kyseliny K_a a hodnota pK pre danú (acidobázickú) reakciu: s narastajúcou hodnotou K_a a klesajúcou hodnotou pK sa zvyšuje sila kyseliny (zásady).

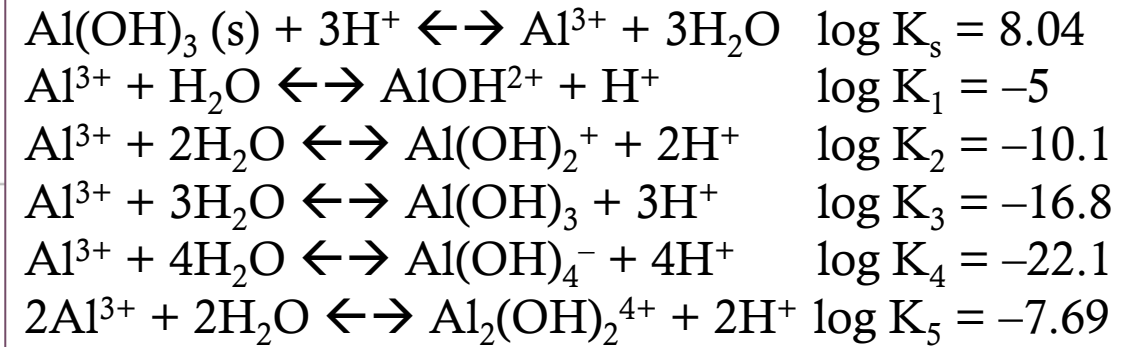
Je potrebné rozlišovať medzi silou kyselín a ich chemickou reaktivitou a selektivitou. Napr. kyselina fluorovodíková (ktorá je slabou kyselinou) reaguje so silikátmi aj sklom, čo sú materiály, s ktorými viacero silných kyselín nereaguje.

Bežné silné bázy			
Skupina 1A		Skupina 2A	
LiOH	h. lítny	Ca(OH) ₂	h. vápenatý
NaOH	h. sodný	Sr(OH) ₂	h. strontnatý
KOH	h. draselný	Ba(OH) ₂	h. bárnatý
RbOH	h. rubídny		
CsOH	h. cézny		

Bežné slabé kyseliny		Anióny bežných slabých kyselín	
HF	k. fluorovodíková	F ⁻	fluorid
CH ₃ COOH	k. octová	CH ₃ COO ⁻	octan
HCN	k. kyanovodíková	CN ⁻	kyanid
HNO ₂	k. dusitá	NO ₂ ⁻	dusitan
H ₂ CO ₃	k. uhličitá	{ HCO ₃ ⁻	hydrogénuhličitan
		{ CO ₃ ²⁻	uhličitan
H ₂ SO ₃	k. siričitá	{ HSO ₃ ⁻	hydrogén siričitan
		{ SO ₃ ²⁻	siričitan
H ₃ PO ₄	k. trihydrogénfosforečná	{ H ₂ PO ₄ ⁻	dihydrogénfosforečnan
		{ HPO ₄ ²⁻	hydrogénfosforečnan
		{ PO ₄ ³⁻	fosforečnan
(COOH) ₂	k. etándiová (šťavelová)	{ H(COO) ₂ ⁻	hydrogénšťavelan
		{ (COO) ₂ ²⁻	šťavelan

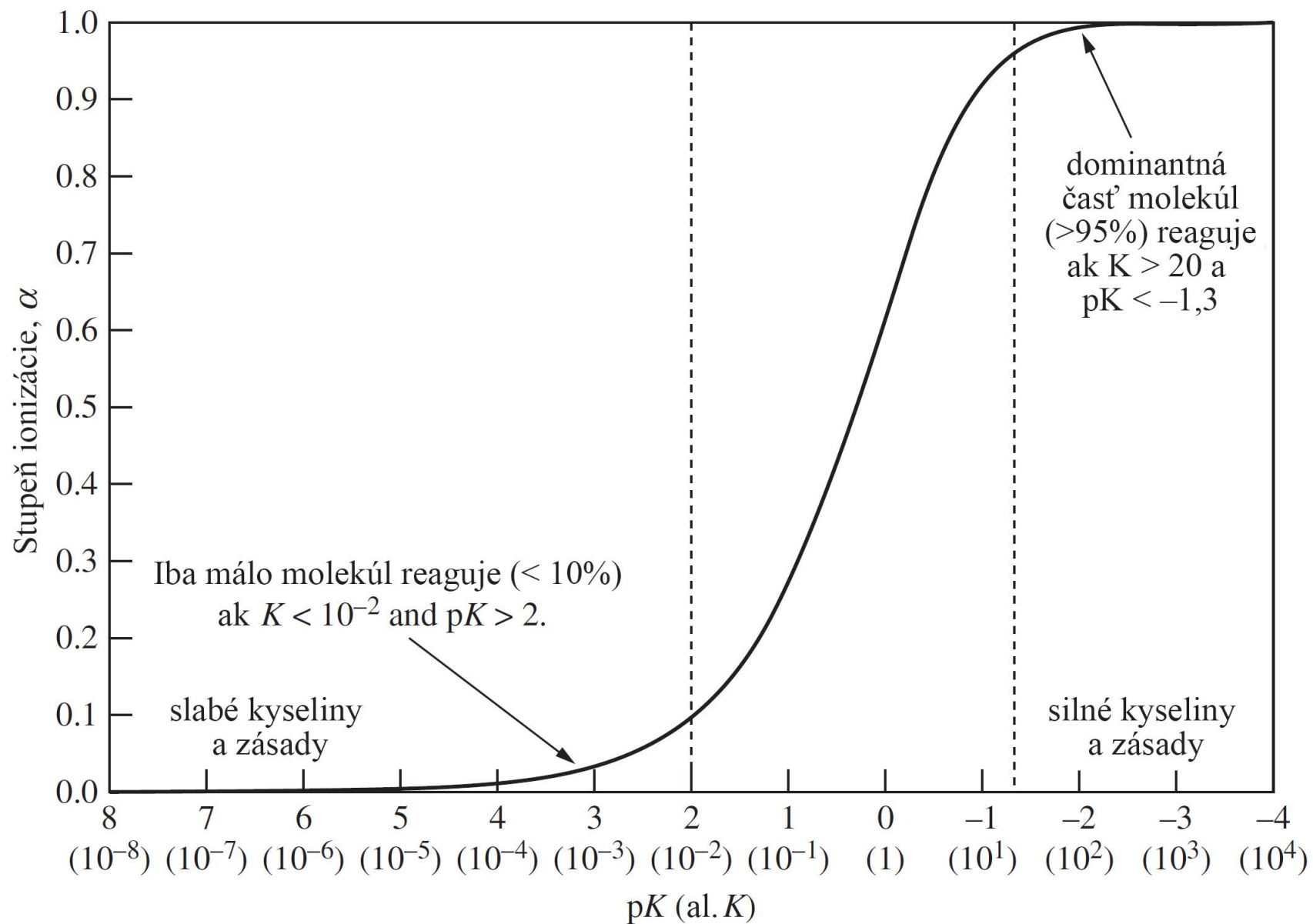


vychádzajúc z rovnovážnych konštánt pre konkrétne chemické reakcie v systéme $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ môžeme vypočítať relatívne zastúpenie jednotlivých chemických foriem Al a ich aktivitu znázorniť vo vzťahu k pH



Stupeň ionizácie v 1 M roztoku ako funkcia sily kyseliny alebo zásady. Graf znázorňuje podiel molekúl, ktoré reagujú (ionizujú) v 1 M roztoku kyseliny alebo zásady ($T = 298\text{ K}$), ako funkciu pK .

Zodpovedajúce hodnoty K sú uvedené v zátvorkách pod hodnotami pK . V prípade kyselín je reakcia: $\text{HA(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{A}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$ a $K = K_a$. Pre zásady: $\text{B(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{BH}^+\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$ a $K = K_b$. V 1 M roztoku silnej kyseliny alebo zásady reaguje s vodou viac ako 95 % molekúl. V 1 M roztoku slabšej kyseliny alebo zásady reaguje s vodou iba malá časť molekúl.



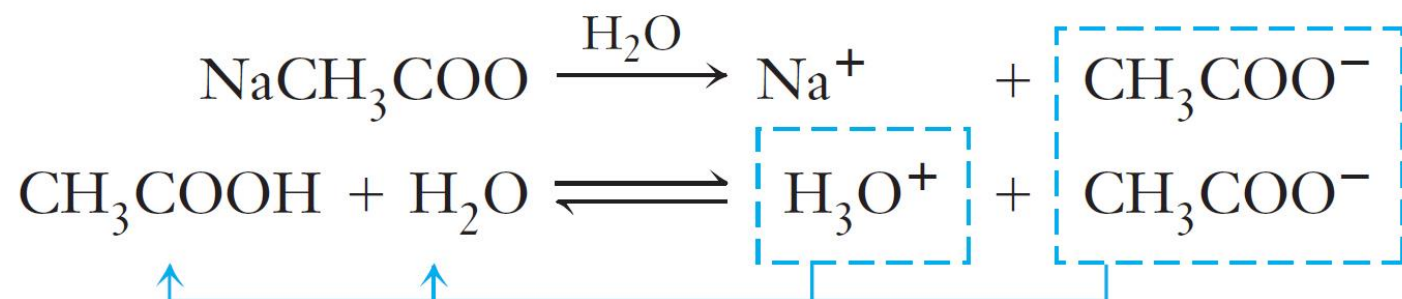
ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (Pufračné – tlmivé roztoky)

- Pri reakciách v laboratóriu, priemyselných aplikáciách, v rastlinách, v telách živočíchov je často potrebné udržiavať stále pH, napriek pridávaniu kyselín alebo zásad. Napr. kapacita hemoglobínu v krvi prenášať kyslík, aktivita enzýmov v bunkách sú veľmi citlivé na pH. Zmena pH krvi o 0,5 jednotky (zodpovedajúce cca. 3-násobnej zmene koncentrácie H_3O^+) môže mať fatálne následky.
- Tlmivý roztok obsahuje konjugovaný pár kyselina-zásada v určitých koncentráciách. Kyslá zložka reaguje s pridanými zásadami. Zásaditá zložka reaguje s pridanými kyselinami.
- Fungovanie tlmivého roztoku závisí od tzv. efektu spoločného iónu, čo je špeciálny prípad Le Chatelierovho princípu.
- Keď sa roztok slabého elektrolytu zmení pridaním iónov z iného zdroja, ionizácia slabého elektrolytu sa potlačí → efekt spoločného iónu.
- Opísané správanie vykazuje viacero roztokov. V tejto súvislosti sa často rozlišujú dva typy: 1. roztok slabej kyseliny a rozpustnej iónovej soli slabej kyseliny (napr. CH_3COOH a NaCH_3COO) a 2. roztok slabej zásady a rozpustnej iónovej soli slabej zásady (napr. NH_3 a NH_4Cl).

ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (Pufračné – tlmivé roztoky)

Slabé kyseliny a soli slabých kyselín

- Majme roztok, ktorý obsahuje kyselinu octovú a octan sodný, rozpustnú iónovú soľ CH_3COOH . NaCH_3COO je úplne disociovaný na jednotlivé ióny, ale CH_3COOH je ionizovaná len čiastočne.

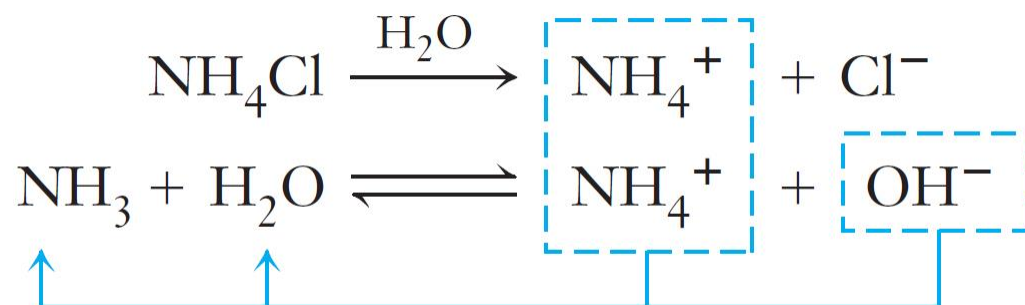


- CH_3COOH aj NaCH_3COO sú zdrojmi iónov CH_3COO^- . Úplne disociovaný NaCH_3COO poskytuje veľa $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$. To posúva ionizačnú rovnováhu CH_3COOH výrazne doľava, keďže CH_3COO^- reagujú s H_3O^+ za vzniku neionizovaného CH_3COOH a H_2O . Výsledkom je prudký pokles $[\text{H}_3\text{O}^+]$ v roztoku.
- Roztoky obsahujúce slabú kyselinu a soľ slabej kyseliny, sú vždy menej kyslé ako roztoky, ktoré obsahujú rovnakú koncentráciu samotnej slabej kyseliny.

ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (Pufračné – tlmivé roztoky)

Slabé zásady a soli slabých zásad

- Typickým príkladom je vodný roztok obsahujúci NH_3 , jeho rozpustnú soľ (chlorid amónny, NH_4Cl), ktorá úplne disociuje, pričom NH_3 v kvapalnom skupenstve ionizuje len mierne.



- NH_4Cl aj vodný NH_3 sú zdrojmi iónov NH_4^+ . Úplne disociovaný NH_4Cl poskytuje veľa $[\text{NH}_4^+]$. Následkom toho sa posúva ionizačná rovnováha vodného NH_3 výrazne doľava, pretože ióny NH_4^+ sa spájajú s iónmi OH^- a tvoria neionizovaný NH_3 a H_2O . Výsledkom je, že $[\text{OH}^-]$ sa výrazne znižuje.
- Roztoky, ktoré obsahujú slabú zásadu a soľ slabej zásady, sú vždy menej zásadité ako roztoky, ktoré obsahujú rovnakú koncentráciu samotnej slabej zásady.

ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (Acidobázické indikátory)

- Indikátor je organické farbivo, ktorého farba závisí od koncentrácie iónov H_3O^+ alebo pH roztoku. Farbou „indikuje“ kyslosť alebo zásaditosť roztoku.
- Metylčerven je červená pri $\text{pH} \leq 4$ a žltá pri $\text{pH} \geq 7$. Medzi pH 4 a pH 7 sa mení z červenej na červenooranžovú, cez oranžovú na žltú.
- Brómtymolová modrá je žltá pri $\text{pH} \leq 6$; modrá pri $\text{pH} \geq 8$. Medzi pH 6 a 8 sa plynule mení zo žltej cez zelenú na modrú.
- Fenolftaleín je bezfarebný pri $\text{pH} < 8$ a jasno ružový pri $\text{pH} > 10$. V rozsahu pH 8 až 10 sa plynulo mení z bezfarebnej na jasno ružovú. Fenolftaleín je najbežnejší acidobázický indikátor. Je bezfarebný v roztokoch s $\text{pH} < 8$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-8} \text{ M}$) a s pH blížiacim sa k 10 sa sfarbuje do jasno ružovej farby.



ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (Acidobázické indikátory)

- Mnohé acidobázické indikátory sú slabé organické kyseliny, HIn, kde „In“ reprezentuje organickú látku. Príkladom je bromtymolová modrá, ktorej ionizačná konštanta je $7,9 \times 10^{-6}$. Jej disociáciu v zriedenom vodnom roztoku spolu s K_a môžeme vyjadriť ako:



farba 1 ← pre bromtymolovú → farba 2
žltá modrú modrá

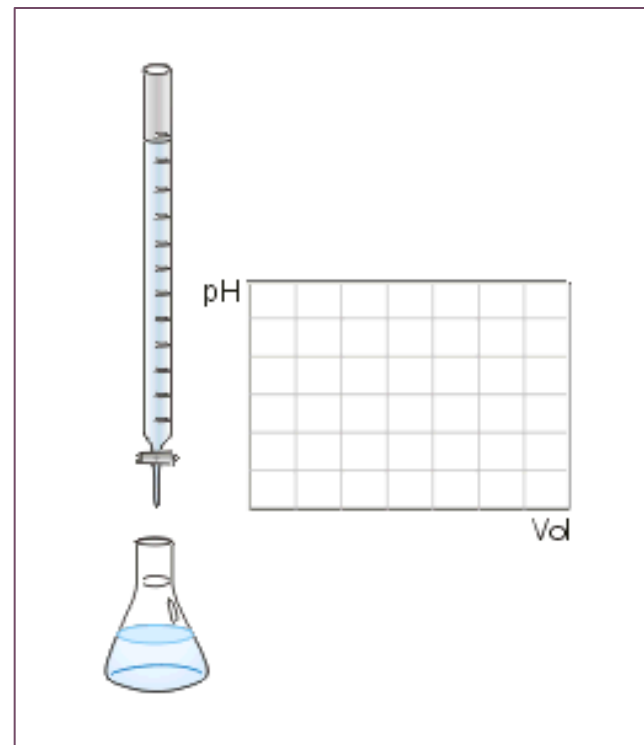
- HIn predstavuje neionizované molekuly kyseliny a In^- predstavuje anión (konjugovanú bázu) HIn. Základnou charakteristikou acidobázického indikátora je, že HIn a In^- musia mať celkom odlišné farby. Relatívne množstvo týchto dvoch látok určuje farbu roztoku. Pridanie kyseliny zvýhodňuje reakciu doľava a poskytuje viac molekúl HIn (farba 1). Pridanie bázy zvýhodňuje reakciu doprava a poskytuje viac iónov In^- (farba 2). Miernou úpravou vzťahu pre ionizačnú konštantu dostávame vzťah vpravo.

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

Vzťah ukazuje, ako pomer $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ závisí od $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (pH) a hodnoty K_a pre indikátor. Spravidla platí, že keď $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \geq 10$, pozorujeme farbu 2 a naopak, keď $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \leq 1/10$, pozoruje sa farba 1.

ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (titračné krivky)

- Titračná krivka je znázornenie zmeny pH vzhľadom na množstvo (zvyčajne objem) pridanej kyseliny alebo zásady.
- Vyjadruje zmenu pH pri pridávaní kyseliny alebo zásady do roztoku. Bod ekvivalencie je bod, v ktorom zreagovali chemicky ekvivalentné množstvá kyseliny a zásady. Bod, v ktorom sa farba indikátora zmení pri titrácii, sa nazýva koncový bod. Je určený hodnotou K_a indikátora. Zmeny farby sa zvyčajne vyskytujú v rozsahu 1,5 až 2 jednotiek pH.
- V ideálnom prípade by sa koncový bod a bod ekvivalencie v titrácii mali zhodovať.
- V praxi sa snažíme vybrať indikátor, ktorého rozsah zmeny farby zahŕňa bod ekvivalencie. Pri štandardizácii aj analýze používame rovnaké postupy, aby sme minimalizovali akúkoľvek chybu vyplývajúcu z rozdielu medzi koncovým bodom a bodom ekvivalencie.

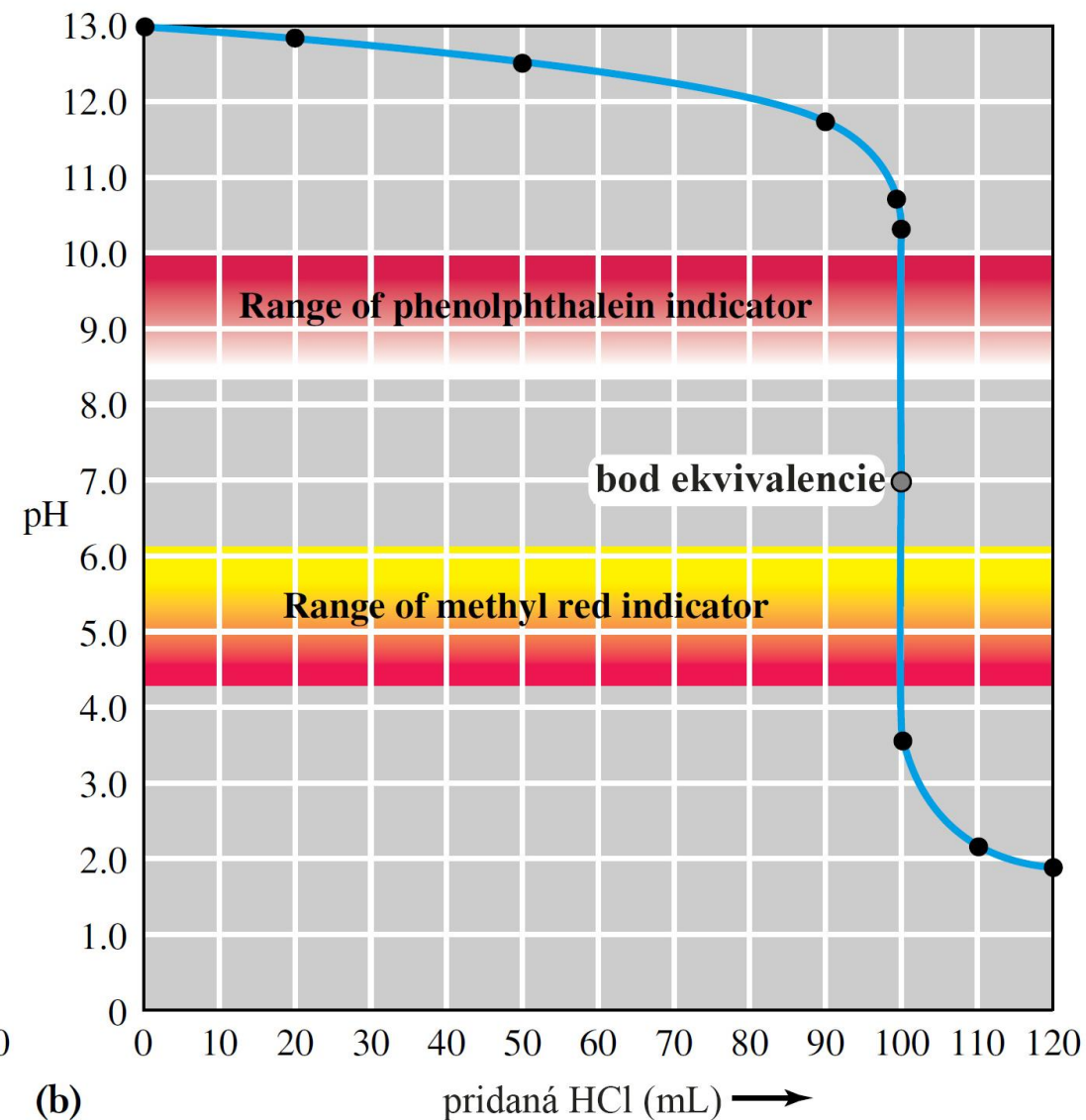
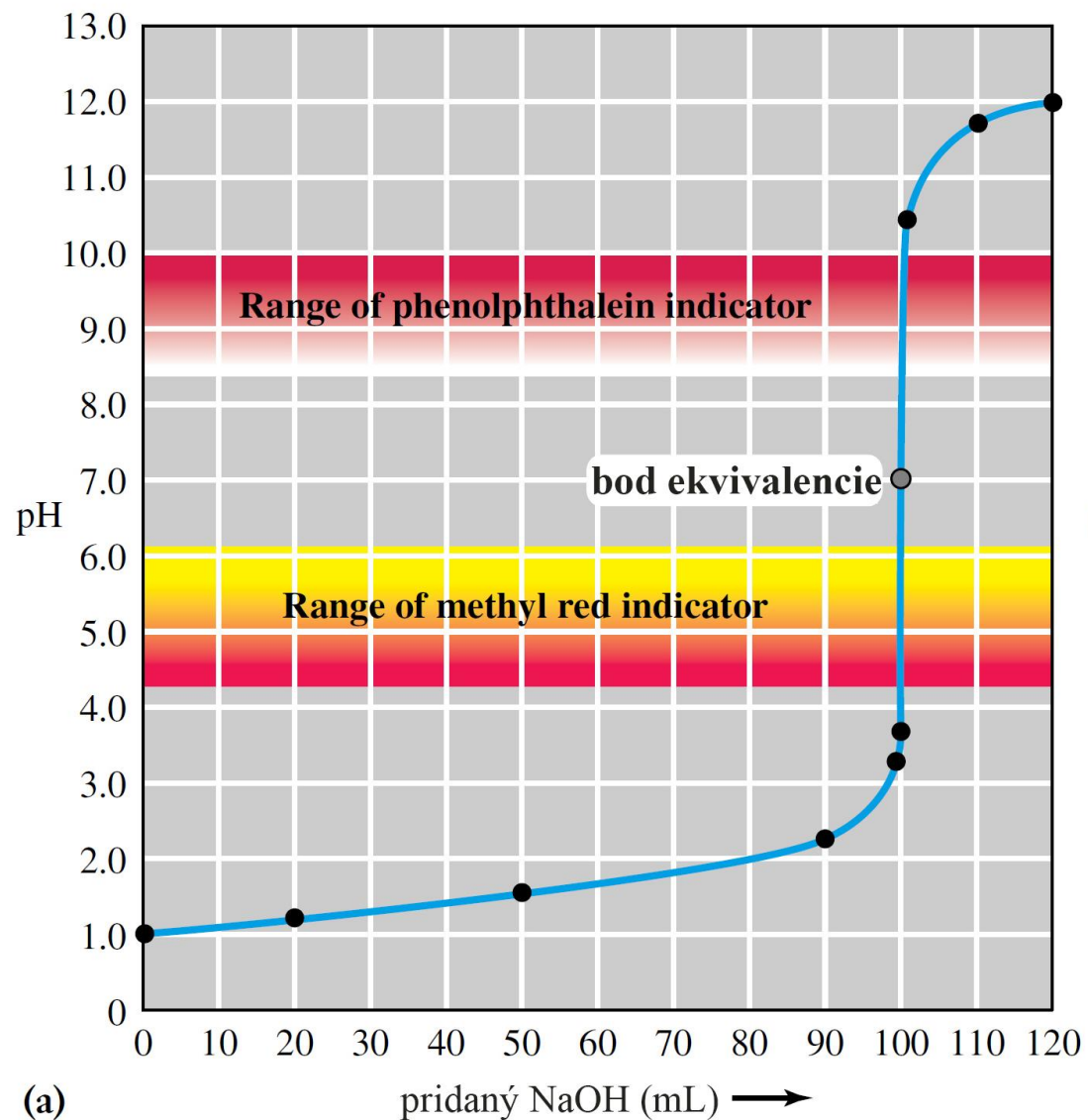


Dáta z titrácie: pridávanie NaOH do 100 mL HCl, koncentrácia oboch = 0.1 M				
pridaný 0.1 M NaOH mL		pridaný NaOH mmol	kyselina / zásada nadbytok mmol	pH
	0.0	0.00	10.0 H ₃ O ⁺	1.00
	20.0	2.00	8.0	1.17
	50.0	5.00	5.0	1.48
	90.0	9.00	1.0	2.28
	99.0	9.90	0.10	3.30
	99.5	9.95	0.05	3.60
	100.0	10.00	0.00 (eq. pt.)	7.00
	100.5	10.05	0.05 OH ⁻	10.40
	110.0	11.00	1.00	11.68
	120.0	12.00	2.00	11.96

Tabuľka zobrazuje údaje pre titráciu 100 ml 0,1 M HCl roztokom 0,1 M NaOH. Pri grafickom znázornení dát (ďalší “slide”) vidíme oblasť, kde sa pH veľmi rýchlo mení s pridaním veľmi malého množstva zásady. Hodnota pH sa zmení z 3,6 (pridaných 99,5 ml NaOH) na 10,4 (pridaných 100,5 ml NaOH) v blízkosti bodu ekvivalencie (pridaných 1000 ml NaOH). Stred (pH = 7) zodpovedá bodu ekvivalencie.

Graf vľavo (a) – pridávanie zásady do kyseliny:

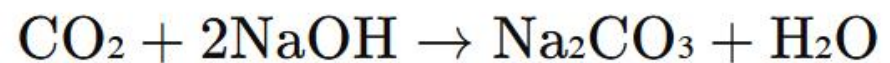
1. Pred pridaním silnej zásady závisí pH iba od silnej kyseliny.
2. Po pridaní silnej zásady, ale pred bodom ekvivalencie, určuje pH zostávajúca (prebytočná) silná kyselina.
3. V bode ekvivalencie je roztok neutrálny, pretože obsahuje iba silnú zásadu/sol' silnej kyseliny (bez hydrolyzy).
4. Za bodom ekvivalencie určuje pH prebytok silnej zásady.



ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (aplikácia – príklad)

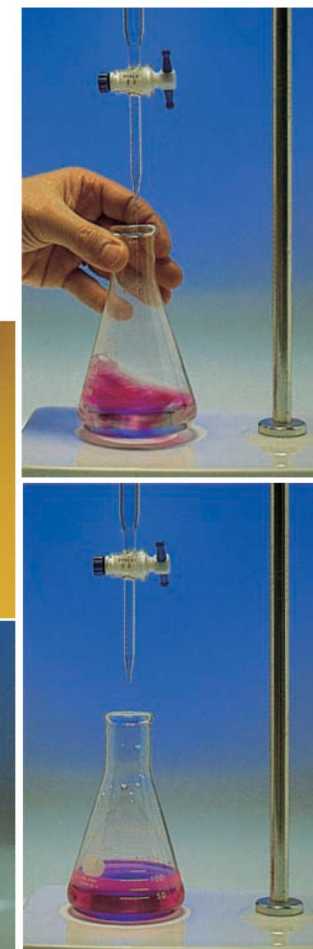
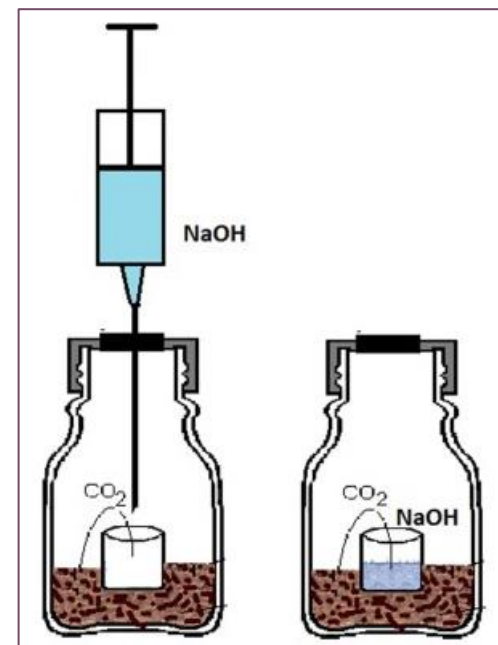
Meranie intenzity pôdnej respirácie: pôda (vdďaka prítomnosti heterotrofných organizmov) dýcha. Chceme vedieť koľko CO₂ vyprodukuje za deň.

- princíp merania: pôda (50 g) sa umiestni do uzavretej nádoby spolu s 25 ml NaOH (0,1 M); CO₂ uvoľňujúci sa z pôdy reaguje s NaOH:



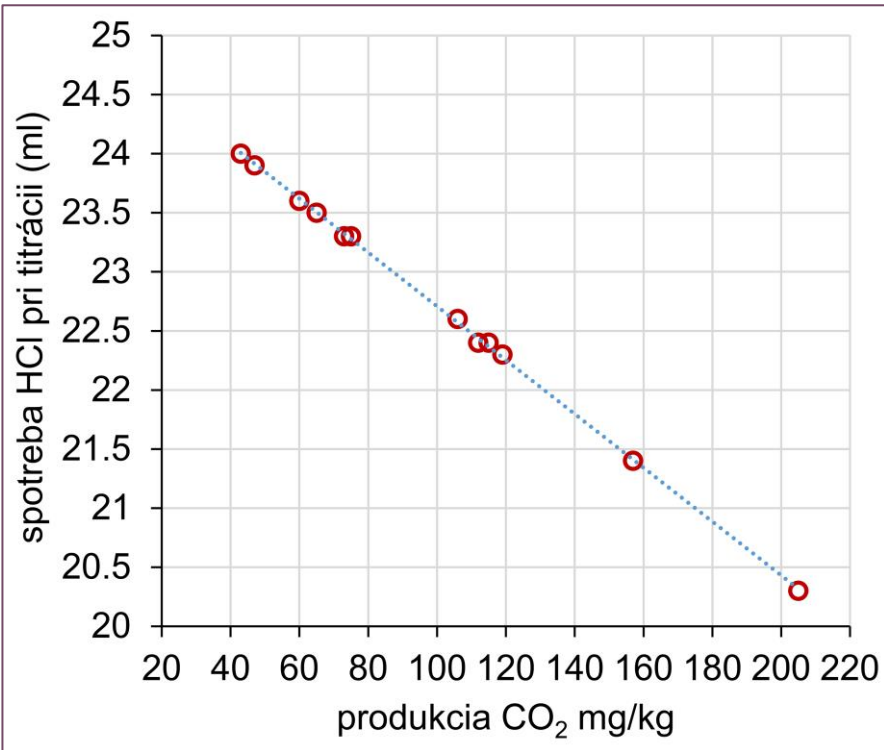
- z rovnice vidno, že 1 mol CO₂ ktorý vyprodukuje vzorka zníži koncentráciu NaOH o 2 moly.
- počiatočná koncentrácia NaOH = 0.025 L × 0.1 mol L⁻¹ = 0.0025 mol NaOH

pôdna vzorka →



ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (meranie pôdnej respirácie - výsledky)

Z grafu vidno, že čím viac CO₂ vzorka vyprodukuje, tým nižšia je spotreba HCl pri titrácii. Je to tým, že viac vyprodukovaného CO₂ spôsobilo väčší pokles koncentrácie NaOH (a tým pádom menej HCl bolo treba na jeho neutralizáciu)



Vzorka	HCl (mL) spotreba pri titrácii	ΔHCl^* (mL)	produkcia CO ₂ (mg) na 50 g pôdy za 24h	produkcia CO ₂ (mg) na 1 kg pôdy za 24h
1	22.6	2.4	5.3	106
2	23.9	1.06	2.35	47
3	23.3	1.67	3.65	73
4	20.3	4.66	10.25	205
5	22.4	2.61	5.75	115
6	22.4	2.55	5.6	112
7	21.4	3.57	7.85	157
8	22.3	2.67	5.95	119
9	23.3	1.67	3.75	75
10	23.6	1.36	3	60
11	24	0.98	2.15	43
12	23.3	1.67	3.75	75
13	23.5	1.45	3.25	65

* Pri meraní sa robí aj tzv. "kontrola", čo je rovnaká fľaša, ako tie ktoré obsahujú pôdu, s tým rozdielom, že "kontrola" obsahuje iba NaOH (bez pôdy, čiže bez produkcie CO₂). V jej prípade sa pri titrácii spotrebuje (takmer) 25 ml HCl (0,1 M), čo zodpovedá neutralizácii (takmer) 25 ml pôvodne prítomného 0,1 M NaOH. Čiže ΔHCl = spotreba HCl pri "kontrole" mínus spotreba pri titrácii konkrétnej vzorky.

$\text{CO}_2 = 2.1927 \Delta\text{HCl} + 0.0386 \rightarrow$ aby sme získali údaj pre 1 kg pôdy musíme danú hodnotu vynásobiť 20

ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (meranie pôdnej respirácie – zopár poznámok k metóde)

- Princíp merania využíva reakciu $\text{CO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, kde jedným z produktov je Na_2CO_3 , čo je rozpustná látka s ktorou HCl reaguje. Z toho vyplýva, že jej prítomnosť v roztoku NaOH je nežiaduca a viedla by pravdepodobne k určitému skresleniu výsledkov, keďže spotreba HCl by nebola proporcionálna iba poklesu koncentrácie NaOH , ale zvyšovala by ju aj reakcia s Na_2CO_3 .
- Z toho dôvodu sa pred titráciou pridáva do roztoku NaOH chlorid bárnatý (2 ml, 1,5 M BaCl_2). To vyvolá reakciu: $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3\downarrow + 2 \text{NaCl}$. Vidíme, že síce vzniká opäť uhličitan, avšak BaCO_3 je oveľa menej rozpustný ako Na_2CO_3 a následkom reakcie vypadáva z roztoku v pevnom skupenstve. To znamená, že HCl pridávaná do roztoku pri titrácii bude prednostne reagovať s NaOH a nie s BaCO_3 .
- Vzťah pre výpočet uvoľneného CO_2 má zjednodušený tvar: $\text{CO}_2 = 2,2 \Delta\text{HCl}$. Prečo násobíme ΔHCl práve číslom 2,2 ? Pri výpočte vlastne musíme previesť objem ΔHCl (ml) na hmotnosť CO_2 (mg). Zo stechiometrie prvej reakcie vieme, že koncentrácia NaOH sa zníži o 2 moly, keď roztok hydroxidu zreaguje s 1 molom CO_2 . Zároveň vieme, že v rámci reakcie pri titrácii reaguje HCl s NaOH v pomere 1:1, pričom obe látky majú zhodnú koncentráciu (0,1 M). Čiže, tak ako je 1 mol CO_2 ekvivalentný 2 molom NaOH , bude 1 mol CO_2 ekvivalentný 2 molom HCl . 1 mililiter 0,1 molárnej HCl obsahuje 0,0001 molov. Dané množstvo je ekvivalentné 0,00005 molom CO_2 . Keďže vieme, že 1 mol CO_2 má hmotnosť 44,01 g (na základe mólovej hmotnosti), ľahko vypočítame, že 0,00005 molu má hmotnosť $44,01 \times 0,00005 = 0,0022005 \rightarrow 2,2 \text{ mg}$.