

## 1. Protolytické reakcie (acidobázické, neutralizačné)

- **protolyt**
  - elektrolyt schopný vo vhodnom rozpúšťadle odštiepiť resp. viazať protón
- **Arrheniova teória** elektrolytickej disociácie
  - **kyselina**
    - látka, ktorá je vo vodnom roztoku schopná odštiepiť  $H^+$
  - **zásada**
    - látka, ktorá je vo vodnom roztoku schopná odštiepiť  $OH^-$
  - **solí**
    - vznikajú neutralizáciou kyselín so zásadami
- **Brönsted**
  - definuje kyseliny a zásady bez ohľadu na rozpúšťadlo
  - **kyselina**
    - látka odštepujúca protón ( $HBr$ ,  $NH_4^+$ ,  $PH_3...$ )
  - **zásada**
    - látka schopná protón viazať ( $NH_3$ ,  $H_2O...$ )
  - kyselina = zásada + protón
- **amfolyt**
  - látka vystupujúca aj ako kyselina aj ako zásada
- protón nie je v roztoku voľný, viaže ho rozpúšťadlo
- protolytická reakcia vždy obsahuje členy 2 **konjugovaných párov**
  - konjugovaný pár – zlúčenina, ktorej vzorec sa líši o 1 protón
  - $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$   
konjugované páry:  $HCl/Cl^-$  a  $H_3O^+/H_2O$
- na disociáciu kyselín a zásad má vplyv charakter rozpúšťadla
  - podľa jeho chovania k protónom sa **rozpúšťadlá delia na**:
    - **amfiprotné** – podliehajú autoprotolýze
      - **vyrovnané** ( $H_2O$ ,  $KOH$ )
      - **protofilné** (DMF – dimetylformamid)
      - **protogénne** ( $CH_3COOH$ )
    - **aprotogénne**
      - protón len prijímajú (pyridín, DMSO, dietyléter)
    - **inertné**
      - protón neuvolňujú ani neprijímajú (benzén, hexán,  $CCl_4$ )
      - kyseliny a zásady v nich nedisociujú
- sila kyselín a zásad závisí od rozpúšťadla
  - čím viac je rozpúšťadlo zásaditejšie, tým viac podporuje disociáciu kyseliny (silu kyseliny)

### Disociácia vody, sila kyselín a zásad

- najčastejšie rozpúšťadlo v analytickej chémii je voda, ktorá disociuje v malej miere:  
 $2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$  al. zjednodušene  $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$
- $(K_{H_2O})_a = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}^2} \quad a_{H_2O} = 1$

$$(K_{H_2O})_a = a_{OH^-} \cdot a_{H_3O^+} = K_v$$

- $K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = K_v = 10^{-14}$  pri  $t=22^\circ\text{C}$
- $K_{H_2O} = [H^+]^2 = [OH^-]^2$   $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_v} = 10^{-7}$ 
  - v kyslých roztokoch  $[H^+] > [OH^-]$
- podľa Sørensenova pH je exponent vodíkových iónov
  - $pH = -\log[H^+]$   $pH = -\log a_{H^+}$
  - $pOH = -\log[OH^-]$   $pOH = -\log a_{OH^-}$
  - $-\log[H^+] = -\log[OH^-] = pH = pOH = 7$ 
    - potom  $pH + pOH = pK_{H_2O} = 14$
  - **kyslé roztoky**  $[H^+] > [OH^-]$   $pH < 7$
  - **zásadité roztoky**  $[H^+] < [OH^-]$   $pH > 7$
  - **neutrálné roztoky**  $pH = 7$
- kvantitatívnym parametrom sily kyselín a zásad je **disociačná konštanta**  $K_A$  ( $K_B$ )
  - $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$  al.  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ 
    - $K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$
  - pre disociačnú konštantu kyseliny a jej konjugovanej zásady platí:
    - $K_A \cdot K_B = K_v$
    - $pK_A + pK_B = pK_v = 14$
  - čím menšia je hodnota  $pK_A$ , tým je kyselina silnejšia

### Výpočet pH

- **silná kyselina** (vo vode úplne disociovaná)
  - **jednosýtna**  $c_{HCl} = c_{H^+} = [H^+]$
  - **dvojsýtna**  $2c_{H_2SO_4} = c_{H^+}$
  - $pH = -\log c_{H^+}$
- **silná zásada**
  - $pOH = -\log c_{OH^-}$
  - $pH = 14 - pOH$
- **slabá kyselina**
  - $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$
  - $K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$   $[H^+] = \alpha \cdot c$  ( $c$  – pôvodná analytická koncentrácia)
  - $K_A = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$   $[H^+] = [A^-]$   $[HA] = c - [H^+]$   $[H^+] \ll c$
  - $K_A = \frac{[H^+]^2}{c}$   $[H^+] = \sqrt{K_A \cdot c}$
  - $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log c)$
- **slabá zásada**
  - $pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log c)$
  - $pH = 14 - pOH$
- ak je  $c < 5 \cdot 10^{-7} M$ , treba brať do úvahy aj vplyv vody  $[H^+] = \frac{c_A}{2} + \sqrt{\frac{c_A^2}{4} + K_v}$

## Hydrolýza

- je reakcia soli s vodou za vzniku kyseliny a zásady (Arrhenius)
  - soľ + voda = kyselina + zásada
$$CH_3COONa + H_2O = CH_3COOH + NaOH$$
$$NH_4Cl + H_2O = NH_3 + HCl$$
  - reakcia v závislosti od typu soli: zásaditá, kyslá, neutrálna
  - roztoky solí silných zásad a silných kyselín sú neutrálné – nehydrolyzujú (NaCl)
- je reakcia iónov s molekulami vody, ktorej podliehajú kationy slabých zásad (konjugované kyseliny), anióny slabých kyselín (konjugované zásady) (Brönsted)
  - **soľ slabej zásady a silnej kyseliny (NH<sub>4</sub>Cl)**
    - $NH_4Cl + H_2O = NH_3 + HCl$
    - $B^+ + H_2O = BOH + H^+$  (kation podlieha hydrolýze)
$$A^- + H_2O = A^- + H_2O$$
 (anión hydrolýze nepodlieha, pretože silná kyselina ihneď disociuje)
    - $K_{h,B} = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} = \frac{[H^+]^2}{c} \quad K_{h,B} = \frac{K_v}{K_B}$
    - $[H^+] = \sqrt{K_{h,B} \cdot c} = \sqrt{\frac{K_v}{K_B} \cdot c}$
    - $pH = -\frac{1}{2}(\log K_v + \log c - \log K_B) = \frac{1}{2}(pK_v - \log c - pK_B)$ 
$$pH = \frac{1}{2}(14 - \log c - pK_B)$$
  - **soľ silnej zásady a slabej kyseliny (CH<sub>3</sub>COONa)**
    - $CH_3COONa + H_2O = CH_3COOH + NaOH$
    - $B^+ + H_2O = B^+ + H_2O$  (kation nepodlieha hydrolýze, pretože silná zásada ihneď hydrolyzuje)
$$A^- + H_2O = HA + OH^-$$
 (anión hydrolýze podlieha)
    - $K_{h,A} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c} \quad K_{h,A} = \frac{K_v}{K_A}$
    - $[OH^-] = \sqrt{K_{h,A} \cdot c} = \sqrt{\frac{K_v}{K_A} \cdot c}$
    - $pOH = -\frac{1}{2}(\log K_v + \log c - \log K_A) = \frac{1}{2}(pK_v - \log c - pK_A)$
    - $pOH = \frac{1}{2}(14 - \log c - pK_A)$
  - **soľ slabej kyseliny a slabej zásady**
    - hydrolýze podlieha aj kation aj anión
    - $pH = \frac{1}{2}(14 + pK_A - pK_B)$

## Tlmivé roztoky

- roztoky, ktoré udržiavajú hodnotu pH približne konštantnú
- v analytickej chémii je potrebná príprava roztokov s definovanou hodnotou pH
  - je možné pripraviť roztoky s presným pH v oblasti 0-3 a 12-14
  - v oblasti 3-12 nie je vhodné riedenie (vplyv CO<sub>2</sub> – vzrast pH), preto sa používajú tlmivé roztoky
- je to zmes voľnej slabej kyseliny a jej soli so silnou zásadou (resp. slabej zásady a jej soli so silnou kyselinou)

- $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$   
 $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$
- $CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$   
 $CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$
- disociácia kyseliny je potlačená prítomnosťou soli na minimum  
 $[HA] = c_A \quad [A^-] = c_S \quad c_S - \text{koncentrácia soli} \quad c_A - \text{celková analytická koncentrácia}$   

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+].c_S}{c_A}$$

$$[H^+] = \frac{K_A \cdot c_A}{c_S}$$
- **Henderson-Hasselbachova rovnica**  

$$pH = pK_A + \log \frac{c_S}{c_A}$$
- analogicky  

$$pH = 14 - pK_B + \log \frac{c_S}{c_B}$$
- tlmivá schopnosť sa kvantitatívne vyjadruje **tlmivou kapacitou  $\beta$** 
  - $\beta = \frac{dc}{dpH}$  (zmena koncentrácie soli k zmene pH po prídavku kyseliny alebo zásady)  
najvyššia tlmivá kapacita ak  $pH = pK_A$  a  $c_A = c_S$

### Disociácia viacsýtnych kyselín

- uplatnenie disociácie v niekoľkých stupňoch  
 $H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$   
 $H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$   
 $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$ 
  - $K_{A1} \gg K_{A2} \gg K_{A3}$

### Amfolyty

- výpočet pH čiastočne zneutralizovaných viacsýtnych kyselín (zásad)  
 $NaHCO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HCO_3^-$   
 $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad [H^+] = [CO_3^{2-}]$   
 $HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad [H^+] = [H_2CO_3]$ 
  - $[H^+] = [H^+]_1 - [H^+]_2$
  - $pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} - pK_{A2})$   
 $pOH = \frac{1}{2}(pK_{B1} - pK_{B2})$

## 2. Oxidačno-redukčné reakcie

- **oxidácia**
  - dej, pri ktorom atóm/ión stráca elektrón (zvyšuje sa kladné mocenstvo)
- **redukcia**
  - dej, pri ktorom atóm/ión prijíma elektrón (znižuje sa kladné mocenstvo)
- **oxidovadlo**
  - látka schopná prijímať valenčný elektrón ( $O_2$ ,  $HNO_3$ )
- **redukovadlo**

- látka schopná odovzdať valenčný elektrón (I. II. podskupina)
- $Hg^{2+} + Sn^{2+} = Hg^0 + Sn^{4+}$   
 $Hg^{2+} + 2e^- = Hg^0$   
 $Sn^{2+} - 2e^- = Sn^{4+}$
- **Red = Ox + ne<sup>-</sup>** (oxidačno-redukčný pár – látky, ktoré sa líšia počtom valenčných e<sup>-</sup>)
- oxidačná (redukčná) schopnosť látky je charakterizovaná **oxidačno-redukčným potenciálom reakcie**
- kvantitatívne popísanie redoxných procesov – **Nernst-Petersova rovnica**
  - $E = E^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$   
 $E^0$  – štandardný oxidačno-redukčný potenciál  
R – plynová konštanta (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)  
F – Faradayova konštanta (9650 J.V<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)  
n – počet vymenených elektrónov
  - pri výpočtoch:  $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$
  - absolútna hodnota E – relatívna škála H<sub>2</sub> elektróda
  - $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$  (manganometria)  
 $E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$
  - Nernstova rovnica  
 $M^{n+} + ne^- = M^0$   
 $E = E^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln a_{M^{n+}}$

### 3. Zrážacie reakcie

- reakcie, pri ktorých vznikajú málo rozpustné zlúčeniny – zrazeniny, napr.  $\otimes AgCl \quad \underline{AgCl}$
- nasýtený roztok (T,p) rovnovážny stav medzi rozpustenou látkou a jej zrazeninou (charakterizovaný rovnovážnou konštantou)
- $AB = A^+ + B^- \quad \underline{AgCl} = Ag^+ + Cl^-$ 
  - $K_a = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = a_{A^+} \cdot a_{B^-} = (K_S)_a$  - súčin rozpustnosti
  - $K_S = [A^+][B^-]$  resp.  $(K_S)_a = K_S \cdot \gamma_S \quad \gamma_S = 1 \Rightarrow (K_S)_a = K_S$
- všeobecne:  
 $A_mB_n = mA^{n+} + nB^{m-}$   
 $K_S = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ 
  - $pK_S = -\log K_S$
- mólová rozpustnosť
  - $[A_mB_n] = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^n + n^m}}$
  - napr.  $\underline{Ag_2CrO_4} = 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$   

c
2c
c

 $K_S = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (2c)^2 \cdot c = 4c^3$   
mólová rozpustnosť  $\underline{Ag_2CrO_4}$  vo vode:  $c = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$
- zrazenina vznikne, ak sa prekročí hodnota jej súčinu rozpustnosti