

IZBRANE TEME

- **P1: Metode, definicije in osnovni pojmi v kemiji, Razvrstitev nekaterih spojin. Kemijska nomenklatura. Zgodovinski pojmi: *določevanje molske mase. Dulong - Petitov zakon****
- P1: Molekule in spojine
- **P2 : Realni plini, *kinetična teorija***
- **P3 Kemijske reakcije: *razvrstitev***
- **P4 : Termokemija**
- P4: Entropija, Entalpija, *Energija ionske vezi*
- **P5: Atomi in elementi. Elektronska zgradba in periodičnost**
- **P6: Kemijska vez: *Struktura molekul. Termična stabilnost ionskih spojin***
- P6: Hibridizacija molekulskih orbitale, kovinska vez.
- **P7: Raztopine in el. disociacija. Koligativne lastnosti.**
- **P 8: Kemija kislin in baz**
- **P9: Kemijsko ravnotežje. Plinsko ravnotežje**

P8: Kemija kislin in baz

Kemija kislin in baz

- Primeri K-B definicij:
- Bronsted
- Lewis
- Protolitske reakcije
- Poliprotanske kisline
- Ravnotežje

Bröensted

Kislina so spojine , ki ***oddajo protone***.

Baze so spojine, ki ***vežejo protone***.

Kislina vselej odda proton bazi → protolitska reakcija, v njej sodelujeta dve kislini in dve bazi.



Ko snov odda proton, postane konjugirana baza; ko snov sprejme proton; postane konjugirana kislina. V raztopinah so v ravnotežju.

Pri protolizi se dve bazi potegujeta za proton. **Močnejša baza v nekem ravnotežju močnejše veže protone.** Za zgornjo reakcijo lahko napišemo dve ravnotežji:

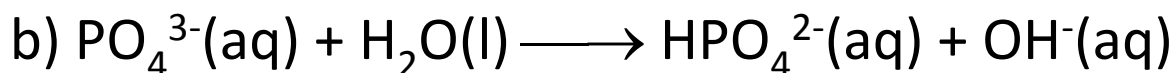
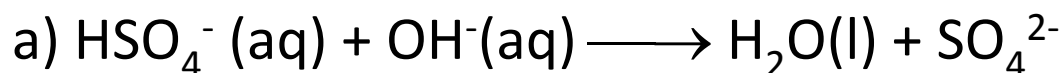


B je močnejša baza od A^- .

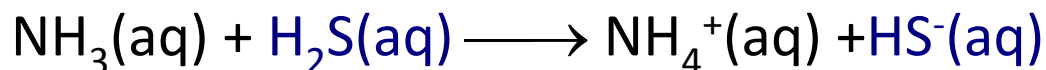
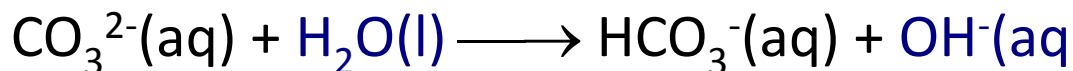
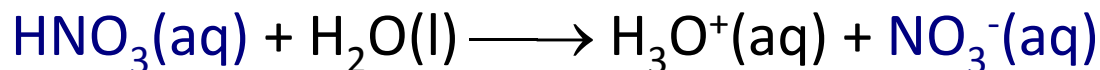
Naloge: Broönstedova definicija

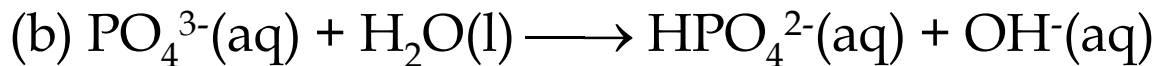
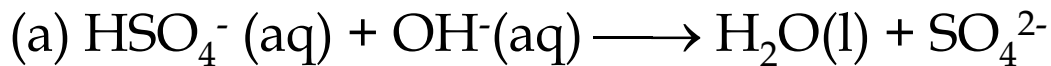
Primer:

Prepoznavaj Bronstedovo kislino in njeno konjugirano bazo za naslednje reakcije:



c) Identificiraj K , B , konj. K in konj. B:



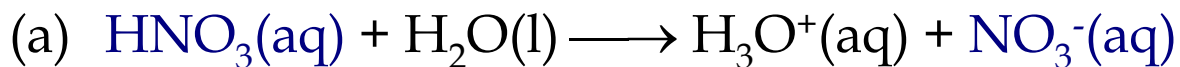


Odgovor:

(a) Hidrogensulfatni ion HSO_4^- odda proton hidroksidu , torej je kislina in SO_4^{2-} ion, ki nastane je njena konjugirana baza.

(b) Molekula vode odda proton fosfatnemu ionu, ki je torej baza; zato je voda kislina in OH^- ion je njena konjugirana baza.

Identificiraj K , B , konj. K in konj. B:

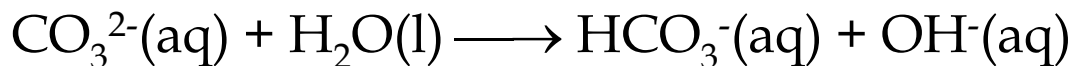


K1

B1

K2

B2

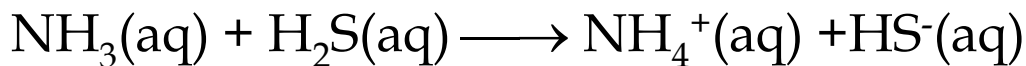


B1

K1

K2

B2



B1

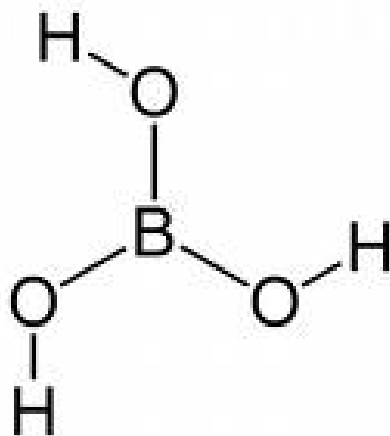
K1

K2

B2

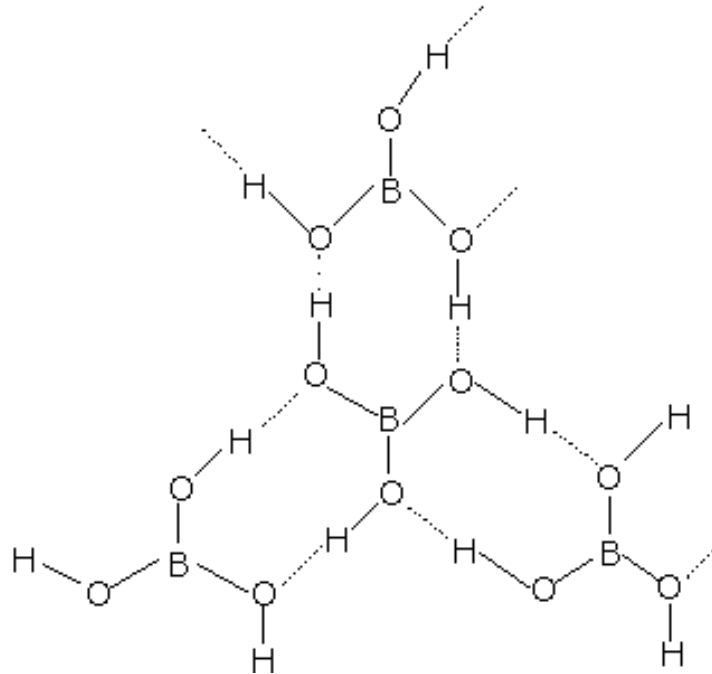
Nekateri primeri:

Primer: H_3BO_3 oz. $\text{B}(\text{OH})_3$, ko disociira samo eden vodik:

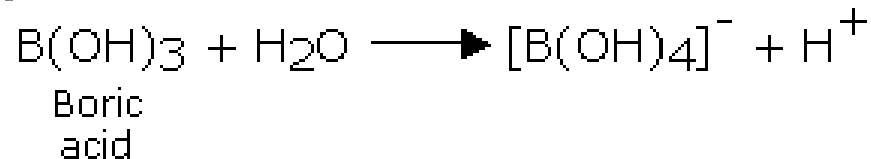


Vodna raztopina je rahlo kisla: $K_a = 7,94 \times 10^{-10}$

- Plastovita struktura borove kisline v trdnem ima trigonalne B(OH)_3 enote povezane z H vezmi.



- Borova kislina je enobazna Lewisova kislina, veže OH^- iz vode, preostane proton:



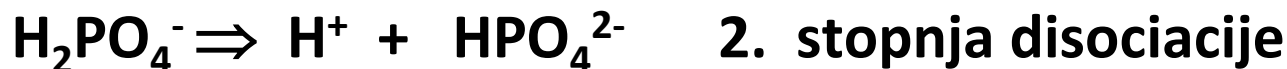
Kaj torej določa jakost kisline oz. baze?

- kemijska vez (polarnost vezi)
- elektronegativnost
- ionska moč centralnega atoma v kislini oz. bazi
- ***Primerjava jakosti H_3PO_4 in H_2SO_4*** kaže, da je le ta različna zaradi različnih elektronegativnosti P in S.
- spojine, izpeljane iz oksidov, ki so manj elektronegativni, kot npr. H_3BO_3 oz. $B(OH)_3$, $Al(OH)_3$, in $Ca(OH)_2$, disociirajo pri drugih mestih.
- EN teh elementov razložijo deloma **disociacijo le enega vodika v borovi kislini**,
- disociacijo vodika ali hidroksidnega iona v *aluminijevem hidroksidu*,
- disociacijo hidroksidnih ionov v *kalcijevem hidroksidu*.

Večvalentne kislina oz. baze

Delitev je osnovana na številu vodikovih oziroma hidroksidnih ionov, ki jih kislina oz. baza lahko odcepi pri popolni disociaciji in ni identična s številom vodikovih atomov v molekuli.

Večvalentne kisline oziroma baze disociirajo v več stopnjah:



Primer izračuna pH za poliprotonsko kislino!

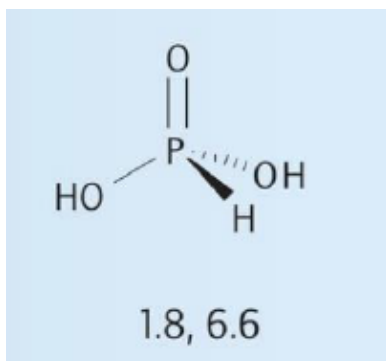
Izračunaj pH 0,010 M H_2SO_4 !

a) popolna protoliza v obeh stopnjah !



b) upoštevaj $K_2 = 1,2 \times 10^{-2}$

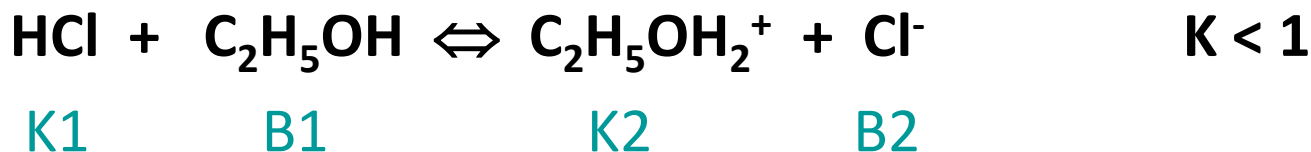
Fosforjeva (III) kislina H_3PO_3



- a) Razloži, zakaj je kislina diprotonska?
- b) 25 mL vzorca raztopine H_3PO_3 titrimo z 0,102 M raztopino NaOH. Porabimo 23,3 mL NaOH za nevtralizacijo kislih protonov. Kakšna je molarnost raztopine H_3PO_3 ?
Zapiši reakcijo nevtralizacije z NaOH!
- c) Zgornja raztopina ima $\text{pH}=1,59$. Izračunaj % ionizacije kisline, in K_1 ob predpostavki, da je $K_1 \gg K_2$
- d) Kako lahko primerjamo osmotski tlak 0,05 M raztopine HCl z tlakom 0,05 M raztopine H_3PO_3 Razloži!

- Katera je osnovna ideja Brønstedove teorije kislin in baz?

bistvo Brønstedovega koncepta kislin in baz je, da je Brønsted v paru kislina-baza glavno vlogo pripisal samo eni zvrsti, ***protonu*** (vodikovemu ionu, H^+) in da se njegova definicija lahko uporabi tudi za razlago reakcij v nevodnih medijih:



Po Lewisovi definiciji...

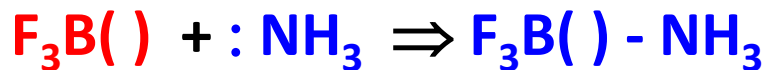
Kisline so akceptorji elektronskega para in so **elektrofilne snovi**.

Baze so donorji elektronskega para in so **nukleofilne snovi**.

- Ko baza svoj elektronski par donira v eno od praznih orbital kisline pri čemer nastane kemijska vez, nastane **kislinsko - bazni kompleks**.

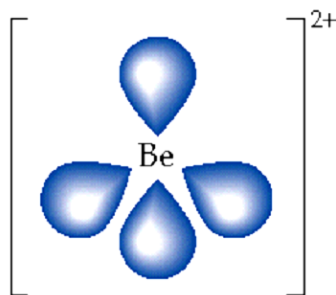
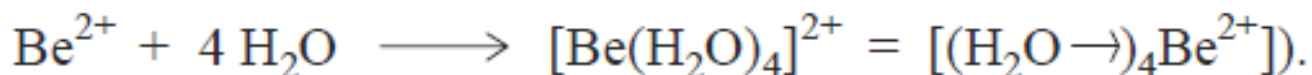
- Ta definicija je najbolj splošna in jo je moč uporabiti tudi pri **koordinacijskih spojinah**.

- Centralni atom je **kislina**, ker sprejme elektronski par od liganda, ki je **baza**.



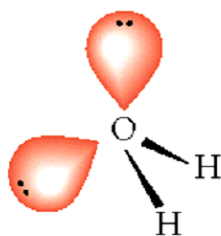
Katera je osnovna ideja Lewisove teorije kislin in baz?

bistvo Lewisovega koncepta kislin in baz je, da je “v igri kislina-baza” Lewis glavno vlogo pripisal neveznemu (prostemu) elektronskemu paru (NEP), ki ga zvrst (*baza*) *donira* (“posodi”) drugi zvrsti (*kislini*), ki ga *akceptira* (sprejme). Po končani reakciji zvrsti nista nič več ločeni, temveč sta povezani v novi zvrsti, ki ji pravimo *kislinsko-bazni adukt*

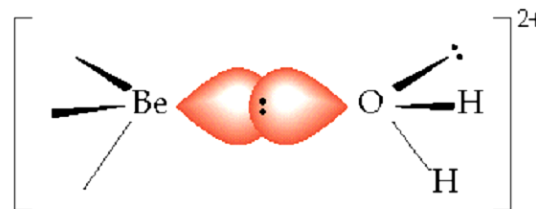


Be^{2+} , sp^3
hybridized,
tetrahedral

+

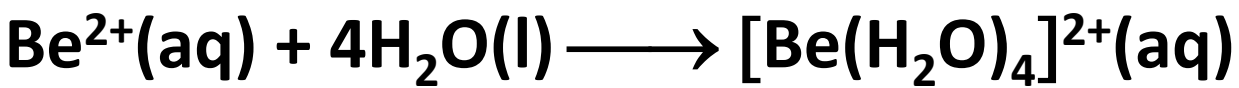


H_2O , sp^3
hybridized,
tetrahedral

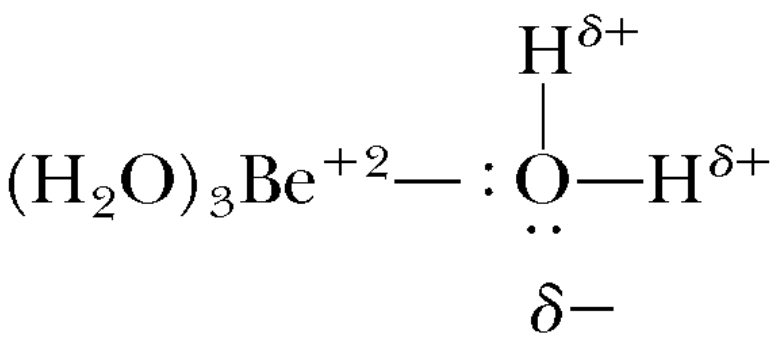


The orbital overlap that
leads to one of the $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Be}$
donor-acceptor bonds.

Be²⁺ ion, lahko tvori 4 donorsko-akceptorske vezi, saj ima na razpolago 4 prazne orbitale:



Molekule vode donirajo elektronske pare, so torej **Lewisove baze**, zato Be²⁺ in H₂O tvorita *kislinsko bazni adukt*.



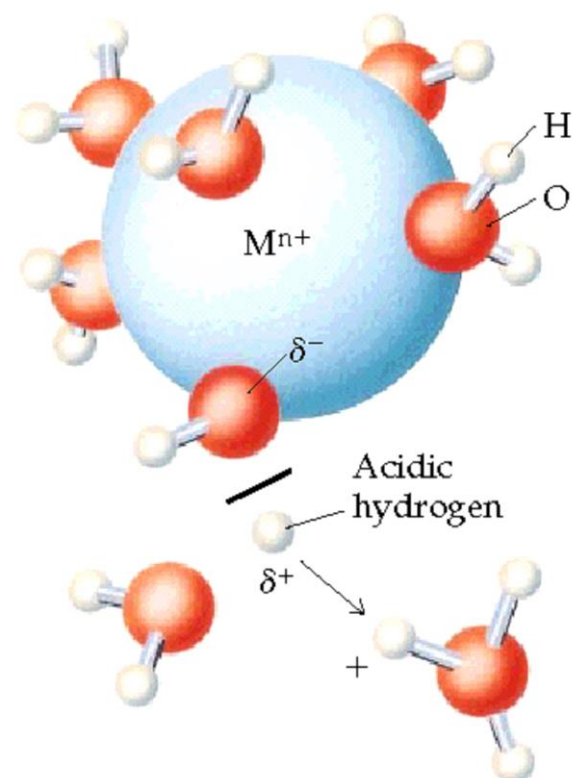
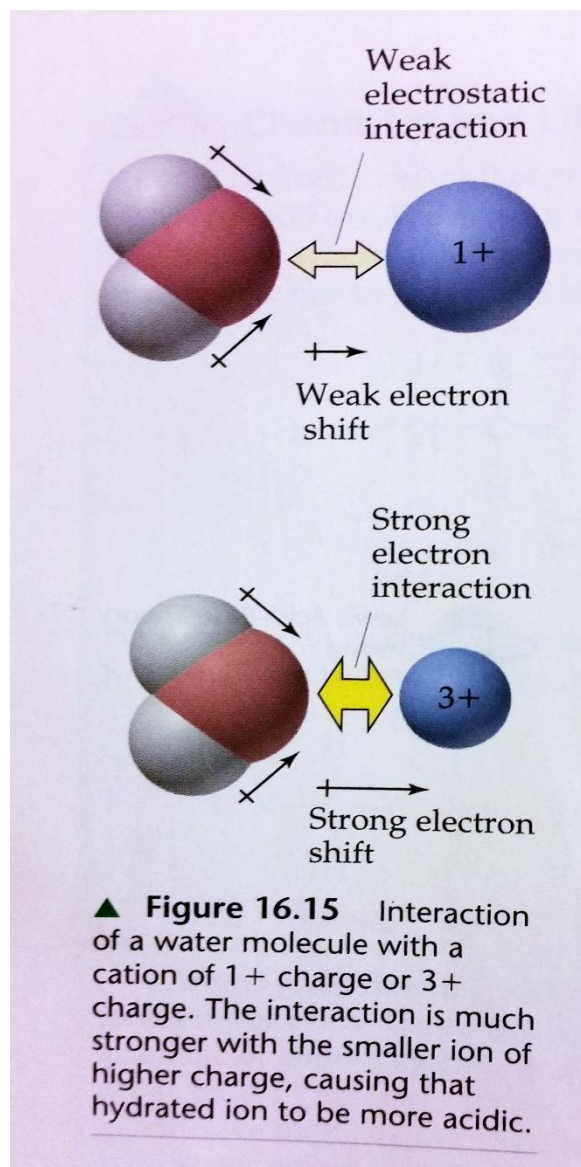
Hidroliza kovinskih ionov

Privlak med molekulami vode in pozitivnim kationom je dovolj velik, da vezana (koordinirana) voda lahko izgubi proton (saj OH vez oslabi!), ki ga nevezana voda sprejme in s tem postane raztopina kislina :

Zato deluje $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}(\text{aq})$ kompleksni ion kot Brønstedova kislina (donor protona):



Ta efekt je tudi razlaga za to, da reagirajo kationi kot so Al^{3+} in Fe^{3+} ter drugi ioni prehodnih elementov kislno v vodnih raztopinah!



- Primer je hidratiziran Fe^{3+}



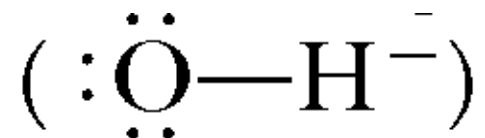
$$K_d = 2 \times 10^{-3}$$

Kar pomeni, da je $\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$ relativno močna kislina.

Glede na velikost Cu^{2+} iona, ki ima manjši naboj in večji radij, tvori le ta, manj kislo raztopino kot Fe^{3+}

Gre za kislno hidrolizo oz. protolizo kovinskih ionov.

Hidroksidni ion: je dobra **Lewisova baza**:

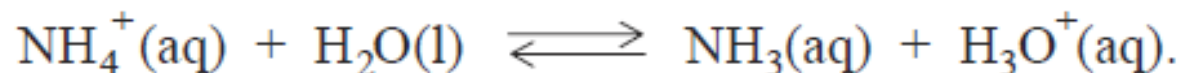


Kot taka se rada veže na kovinski kation in nastane kovinski hidroksid. Nekateri takšni hidroksidi so **amfoterni**.

Primer: voda je lahko Lewisova baza, pa tudi Brønstedova baza!

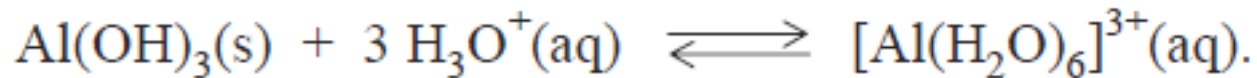
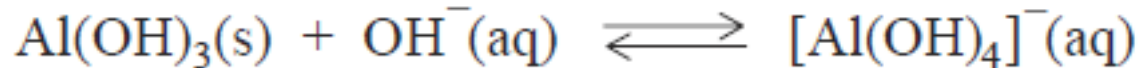
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Molekule vode (Lewisove baze) se z enim izmed dveh neveznih elektronskih parov vežejo na ion Cr^{3+} (Lewisovo kislino).

Brønstedova baza:



Kaj pomeni amfoternost?

izraz amfoteren pomeni, da lahko snov reagira s kislino in bazo:



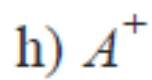
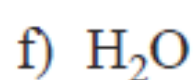
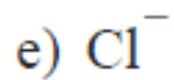
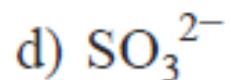
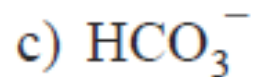
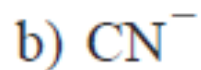
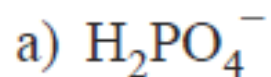
V prvi reakciji je Al(OH)_3 Lewisova kislina (reagira z bazo), v drugi pa je Brønstedova baza (reagira s kislino).

Za vsako od zvrsti zapišite formule in ime konjugirane baze!



- a) PO_4^{3-} , fosfatni(V) ion ali fosfatni ion
- b) CN^- , cianidni ion
- c) CH_3COO^- , acetatni ion
- d) SO_4^{2-} , sulfatni(VI) ion ali sulfatni ion
- e) Cl^- , kloridni ion
- f) OH^- , hidroksidni ion
- g) NH_3 , amoniak
- h) H_2O , voda
- i) ne eksistira, saj zvrst PO_4^{3-} nima H atoma

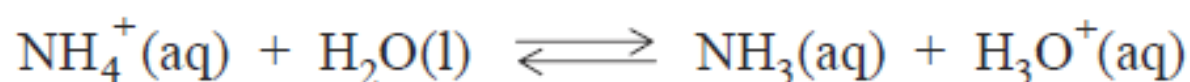
Za vsako od zvrsti zapišite formule in ime konjugirane kisline!



- a) H_3PO_4 , fosforjeva kislina
- b) HCN , vodikov cianid
- c) " H_2CO_3 ", ogljikova kislina (dejansko ne eksistira, obstojne so le soli hidrogenkarbonati in karbonati)
- d) HSO_3^- , hidrogensulfatni(IV) anion ali hidrogensulfitni anion
- e) HCl , vodikov klorid
- f) H_3O^+ , oksonijev kation
- g) zvrst NH_5^{2+} ne eksistira
- h) HA^{2+} , HA je molekula
- i) H_2PO_3^- , dihidrogenfosfatni(III) anion ali dihidrogenfosfitni anion

Vodna raztopina NH_4Br je nekoliko kislá. Zakaj?

NH_4Br je sol, ki v vodni raztopini popolnoma disociira na ione. Ioni Br^- z molekulami vode ne reagirajo temveč se le hidratirajo. Nekoliko drugače pa se obnašajo ioni NH_4^+ . Z molekulami vode reagirajo kot Brønstedova kislina:



Zaradi te reakcije, ki ji pravimo tudi reakcija protolize, pride v raztopini do prebitka ionov H_3O^+ in vodna raztopina postane rahlo kisl.

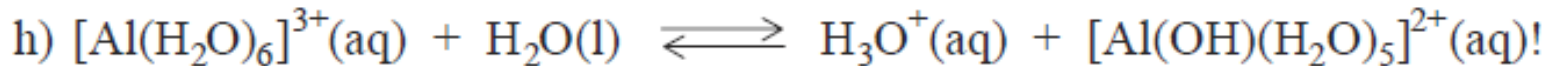
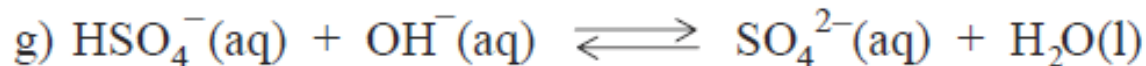
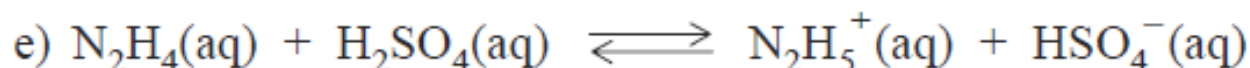
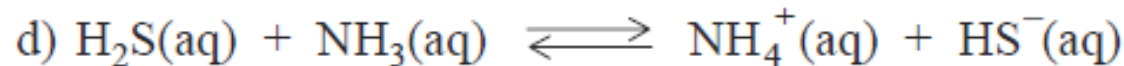
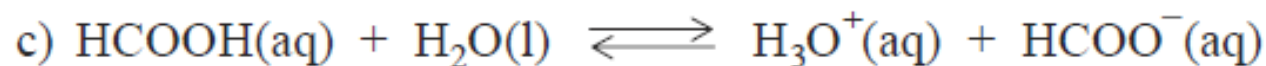
Kako reagira vodna raztopina K_2CO_3 ?

K_2CO_3 je sol, ki v vodni raztopini popolnoma disociira na ione. Ioni K^+ se z vodo le hidratirajo, pač pa z molekulami vode reagirajo ioni CO_3^{2-} :



Zaradi nastalih ionov OH^- je raztopina rahlo bazična.

V vsaki od enačb identificirajte kislino in bazo na levi strani in njuna konjugirana partnerja na desni strani enačbe:



odgovori so dani v obliki "kislina/konjugirana baza + baza/konjugirana kislina"

- | | | |
|---|----|--|
| a) $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ | in | $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ |
| b) $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ | in | CN^-/HCN |
| c) $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ | in | $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ |
| d) $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ | in | $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ |
| e) $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ | in | $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{H}_5^+$ |
| f) $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ | in | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ |
| g) $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ | in | $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ |
| h) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ | in | $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$. |

Za vsako od zvrsti navedite, ali jo prištevamo med Lewisove kisline ali baze:

- a) SO_2 [v reakciji $\text{O}_2\text{S}(\text{g}) + \text{BF}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{BF}_3(\text{s})$]
b) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [v reakciji $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})$]
c) BCl_3 [$\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2\text{N} + \text{BCl}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}-\text{H}_2\text{N}:\text{BCl}_3$]
d) CN^- [v reakciji $\text{Au}^+(\text{aq}) + 2 \text{CN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$]!

- a) SO_2 je baza, kar je razvidno že iz samega zapisa kislinsko-baznega adukta (oznaka $\rightarrow$ pomeni donacijo elektronskega para v smeri od baze proti kislini)
- b) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ je kislina; ion OH^- ima na O atomu tri nevezne elektronske pare, torej ne more biti drugega kot baza.
- c) BCl_3 je kislina, kajti atom B ima okoli sebe le 3 vezne elektronske pare treh Cl atomov, torej skupno 6 elektronov, na vsakem dušikovem atomu je po en nevezni elektronski par. Enega od obeh parov molekula N_2H_4 donira v prazno, nezasedeno orbitalo atoma B v BCl_3
- d) ion Au^+ je kislina, saj ima kar nekaj nezasedenih d orbital, CN^- pa baza; donor elektronskega para je C atom.

Kako se spremeni pH, glede na izhodnega?

- a) če raztopino ocetne kisline razredčimo
- b) če raztopini NaOH dodamo raztopino HCl
- c) če v destilirani vodi raztopimo NH_4Cl
- d) če žveplovski kislini dodamo prebitno količino trdnega kalcijevega bromida
- e) če raztopini NaCl dodamo destilirano vodo
- f) če v vodi raztopimo Na_2CO_3
- g) če v raztopino HCl dodamo košček cinka.

pH se zviša pri a, f in g.

- a) z razredčevanjem se koncentracija kisline zniža, zato se zniža tudi koncentracija H_3O^+ ionov, znižanje $[\text{H}_3\text{O}^+]$ pa pomeni zvišanje pH vrednosti
- b) del baze se nevtralizira, koncentracija OH^- ionov se zato nujno zmanjša, koncentracija H_3O^+ se poveča in pH vrednost se zmanjša
- c) ionsko zgrajen in v vodi dobro topen NH_4Cl popolnoma disociira na NH_4^+ in Cl^- ione. V ravnotežni reakciji NH_4^+ ionov z molekulami vode nastane tudi nekaj H_3O^+ ionov, zaradi česar postane voda rahlo kisl, pH vrednost se zniža
- d) v raztopini CaBr_2 so Ca^{2+} in Br^- ioni. Ne eni ne drugi z molekulami vode ne reagirajo, zato dodatek trdnega CaBr_2 na pH vrednost ne vpliva. Če bi dodali raztopino CaBr_2 , bi se zaradi razredčenja pH vrednost zvišala
- e) raztopina NaCl je nevtralna in ostane tudi potem, ko jo razredčimo z destilirano vodo, pH vrednost je 7 in se ne spremeni
- f) Na_2CO_3 disociira na Na^+ in CO_3^{2-} ione. Zaradi protolize CO_3^{2-} ionov pride v raztopini do rahlega prebitka OH^- ionov, pH se zviša

Kako puferska raztopina blokira spremembo pH pri dodatku kisline oz. Baze?

Ko dodamo H_3O^+ , prevzame acetat protone in tvori nedisociirano očetno kislino.



Ko dodamo OH^- ione, odvzamejo le ti očetni kislini protone, tvorijo pa se acetatni ioni:



V obeh primerih nastane nevtralna voda, ki je že prisotna v raztopini. Povišanje koncentracije ene ali druge vrste ionov ne vpliva bistveno na pH!

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Opišite, kako puferska raztopina zmesi NH_3 in NH_4Cl “blokira” znatno spremembo pH ob dodatku nekoliko večjih množin kisline ali baze!

NH_4Cl v vodi popolnoma disociira na NH_4^+ in Cl^- . Ioni Cl^- se hidratirajo in pri ravnotežnih reakcijah ne igrajo nobene vloge. Pač pa sta tu primerljivi koncentraciji molekul NH_3 in ionov NH_4^+ , ki določata pH raztopine. Ob dodatku kisline reagirajo z ioni H_3O^+ molekule NH_3 in nastajajo ioni NH_4^+ – pH raztopine se nekoliko zmanjša, ob dodatku baze pa reagirajo ioni NH_4^+ z ioni OH^- in nastaja NH_3 in pH raztopine se nekoliko poveča. Če količine dodane kisline ali baze le niso prevelike, se pH raztopine bistveno ne spremeni, kajti razmerje med $[\text{NH}_4^+]$ in $[\text{NH}_3]$, ki določa pH, se (v grobem) ohranja.