

# Acids and Bases

الحموضة والقواعد صفات سرعان من المركبات الكيميائية. فهي مهمة في تطبيقات عديدة كما تتأثر الحياة في نظام بيئي في جسم الإنسان. يطر ذلك لمرض في الدم والي تغير بيئي يؤدي ذلك الى اراض طبيعية واما القواعد

وتتعلق الحموضة والقواعد في حياتنا من مختلف من استخدام خاص الكبريت في انتاج الاسمدة والبوليمرات وسوا ذلك. الاطار العامية لها تاثيرات على الكائنات الحية والي في ذلك صفة وبيئية كثيرة.

## The nature of Acids and Bases :

الحمض هو الجواد التي لها طعم حامض (Sour) ذلك له طعم حامض لان جزيء حمض من حامض كبريتيك حامض القوي (Citric acid) متخلص من طعم حامض البصل.

اما القواعد تسمى ايضا *alkali* في علمية وتسمى بـ *المركبات القوية*.

تصنف الحموضة والقواعد حسب نظريتهما :

### Bronsted - Lowry.

(نظرية برونستد - لوري)

\* acids produce hydrogen ions in aqueous solution.

\* bases produce hydroxide ions.

حيث اعتبر الحمض هو المادة التي لها قابلية على اطلاق ايون هيدروجين موجب (بروتون) اما القاعدة فانها المادة التي لها قابلية على اطلاق ايون هيدروكسيد.

Lowis

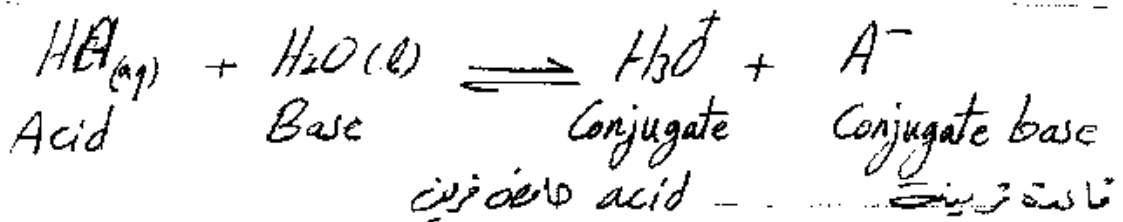
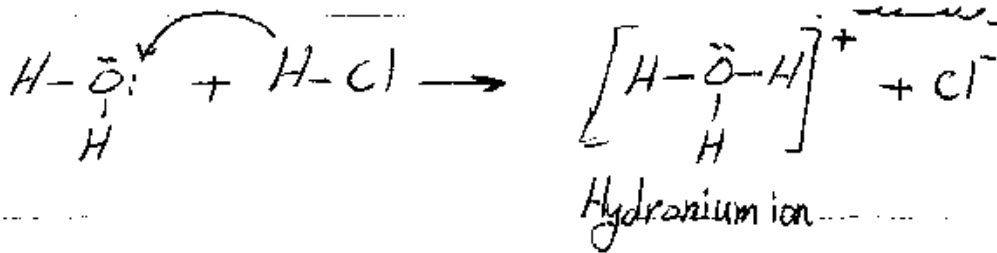
ع. نظریہ لوویس

\* acids accept unpaired electron.

\* bases donate pair electron

اکسائڈ ہیر کا وہ الٹی ہے کہ القابلیت کے لئے اکسائڈ سے مزدوج الیکٹرون ہے اور نیوٹران  
اما القاسم سے نیوٹران کے لئے الٹی ہے کہ القابلیت کے لئے سبب مزدوج الیکٹرون ہے۔

عند اذابتہ قاعدتے HCl سے ہمارے ٹائٹ کے ہر ٹیٹ HCl تعقیب پروٹون کے  
ہر ٹیٹ ہمارے۔ ہمارے HCl سے قاعدتے پروٹون سے۔ اما ہمارے ہر  
قاسم سے پروٹون سے۔



ہمارے ہر ٹیٹ کے لئے سبب پروٹون سے ہمارے ہر ٹیٹ  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{A}^-$ ، اذابت  $\text{H}_2\text{O}$   
اکسائڈ سے ہمارے  $\text{A}^-$  ٹائٹ القوازت سے پروٹون سے ہمارے ہر ٹیٹ  
اذابت  $\text{A}^-$  اکسائڈ سے ہمارے  $\text{H}_2\text{O}$  ٹائٹ القوازت سے پروٹون سے ہمارے  
ہمارے ہر ٹیٹ اذابت سے ہمارے ہر ٹیٹ ہمارے ہر ٹیٹ  $\text{HA}$ ۔

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

$K_a$  = acid dissociation constant.

المواد الصلبة والائتلاف (التفكيك) تمنع من معاودة التوازن (إنما التغير قادم واحد). في عملية حاصلة عن تكرر في الحالة  $K = 1$ .

Acid Strength:-



A strong acid: The equilibrium lies far to the right.  
A strong acid yields a weak conjugate base.

كذلك جذب  $A^- > H_2O$  ليدون  $H^+$  من  $HA$   
عكس صحيح بالنسبة للمادة الضعيفة.

Weak acid: Dissociates only to a very small extent in aqueous solution.

$A^- > H_2O$  for pulling the  $H^+$  ion from  $H_3O^+$

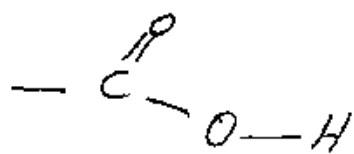
The common strong acids: Also called oxyacids

$H_2SO_4(aq)$ ,  $HCl(aq)$ ,  $HNO_3(aq)$ ,  $HClO_4(aq)$   
except  $HCl$ , the acidic proton is attached to an oxygen atom.

Some weak acids: oxyacids,

$H_3PO_4$ ,  $HNO_2$ ,  $HOCl$  (hypochlorous acid).

Organic acids: Carbon atom backbone. contain carboxyl group.



Acetic acid ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ ) or  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

Formula	Name	Value of $K_a$
$\text{HSO}_4^-$	Hydrogen sulfate ion	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{HClO}_2$	Chlorous acid	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2$	Monochloroacetic acid	$1.35 \times 10^{-3}$
$\text{HF}$	Hydrofluoric acid	$7.2 \times 10^{-4}$
$\text{HNO}_2$	Nitrous acid	$4.0 \times 10^{-4}$
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetic acid	$1.8 \times 10^{-5}$
$\text{HOCl}$	Hypochlorous acid	$3.5 \times 10^{-8}$
$\text{HCN}$	Hydrocyanic acid	$6.2 \times 10^{-10}$
$\text{NH}_4^+$	Ammonium ion	$5.6 \times 10^{-10}$
$\text{HC}_6\text{H}_5$	phenol	$1.6 \times 10^{-10}$

Example:

Arrange the following species according to their strengths as bases.



$\text{H}_2\text{O} >$  conjugate base of strong acid as base.  
 $\text{H}_2\text{O} <$  conj. base of weak acid as base.

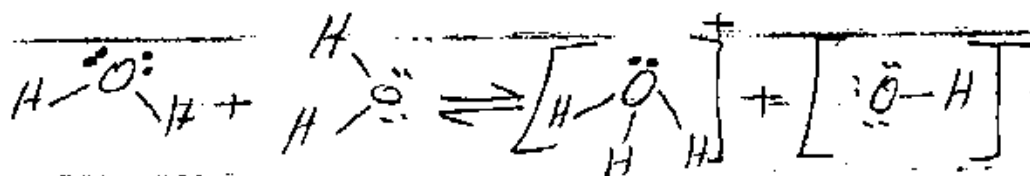
3

$Cl^- < H_2O < \text{Conj. base of weak acids.}$

Water as an Acid and a Bases:

A substance is said to be amphoteric if it can behave as an acid or as a base.

Autoionization:



Also autoionization can occur in ammonia.



$$K_a = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-]$$

$K_a = \text{ion product constant} = \text{dissociation constant}$

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$$

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol}^2/L^2)$$

The pH scale:

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$$

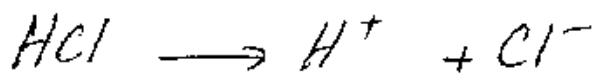
$$pH = 7$$

$$pH = -\log [H^+]$$

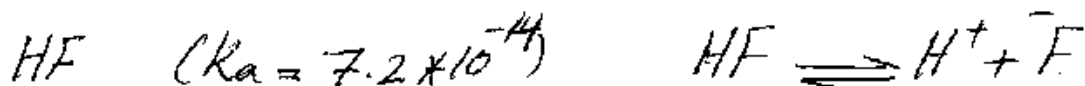
$$pK = -\log K$$

The pH of a solution is usually measured by using a pH meter with a probe that is inserted into a solution of unknown pH. The probe contains an acidic aqueous solution enclosed by a special glass membrane that allows migration of  $H^+$  ions. If the unknown solution has a different pH from the solution in the probe, an electrical potential results, which is registered on the meter.

	pH
1 M HCl	0
stomach acid	2.0
Lemon juice	2.5
Vinegar	3.0
Milk	6.5
Pure water	7.0
Blood	7.5
Ammonia	12.0
(house hold cleaners)	
1 M NaOH	14.0



According to Le Chatelier's principle the  $H^+$  from HCl will drive the water equation (equilibrium) to the left.



$$K_a = 7.2 \times 10^{-4} = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$$

$[HF] = 1.0M$  ,  $[F^-]_0 = 0$  ,  $[H^+]_0 = 0 \Rightarrow$  before HF dissociation

At equilibrium:

$$\begin{aligned} [HF] &= [HF]_0 - X = 1 - X \\ [F^-] &= [F^-]_0 + X \approx 0 + X = X \\ [H^+] &= [H^+]_0 + X \approx 0 + X = X \end{aligned}$$

$$K_a = 7.2 \times 10^{-4} = \frac{[X][X]}{1 - X}$$

Since  $K_a$  for HF is so small, HF will dissociate only slightly,  $X$  is expected to be small.

$$7.2 \times 10^{-4} = \frac{[X][X]}{1 - X} \approx \frac{[X]^2}{1}$$

$$X = \sqrt{7.2 \times 10^{-4}} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

هذا يعني ان نسبة تفكك HF قليلة جداً؟ اي هل ان تركيز  $[HF] = 1M$ ؟

The  $K_a$  values for acids are known to an accuracy of about  $\pm 5\%$

$$[HA]_0 - x \approx [HA]_0 \quad \text{اقترب}$$

$$K_a = \frac{x^2}{[HA]_0 - x} \approx \frac{x^2}{[HA]_0}$$

there:

$$x^2 \approx K_a [HA]_0 \quad \text{and} \quad x \approx \sqrt{K_a [HA]_0}$$

Compare the sizes of  $x$  and  $[HA]_0$

$\frac{x}{[HA]_0} \times 100 \leq 5\%$  the value of  $x$  is small enough for the approximation.

$$[HA]_0 - x \approx [HA]_0 \Rightarrow \text{to be considered valid}$$

$$x = 2.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[HA]_0 = [HF]_0 = 1.0 \text{ mol/L}$$

$$\frac{x}{[HA]_0} \times 100 = \frac{2.7 \times 10^{-2}}{1.0} \times 100 = 2.7\%$$

$$pH = 1.57$$

تقريباً القريب لـ 1.57 = 2.7%



# The pH of a Mixture of Weak acids:-

Example:

Calculate the pH of a solution that contains 1.0M HCN ( $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$ ) and 5.0M  $HNO_2$  ( $K_a = 4.0 \times 10^{-4}$ ). Also calculate the conc. of  $CN^-$  in this solution at equilibrium.

$HCN$  &  $HNO_2 \Rightarrow$  weak acids  $\Rightarrow$  largely undissociated.

The major species in the solution:-

$HCN, HNO_2, H_2O$ , all three produce  $H^+$

هناك ثلاثة عوامل تؤدي الى زيادة حموضة المحلول حيث يتوسط كل واحد من  $HNO_2$  عامل ضعيف، اقل من  $HCN$  والامداد ( $K_a$ )

تتمثل اعتبار  $HNO_2$  هو المنتج الأكبر لـ  $H^+$

$$K_a = 4.0 \times 10^{-4} = \frac{[X][X]}{5.0 - X} \approx \frac{X^2}{5.0}$$

$$X = 4.5 \times 10^{-2}$$

$$\frac{X}{[HNO_2]} \times 100 = \frac{4.5 \times 10^{-2}}{5.0} \times 100 = 0.9\%$$

$$[H^+] = 4.5 \times 10^{-2} \text{ and } pH = 1.35$$



## Bases



The ammonia molecule accepts a proton and functions as a base and increases the conc. of  $\text{OH}^-$ .

Bases like ammonia have at least one unshared pair of electrons that is capable of forming a bond with a proton.

<u>Name</u>	<u>Formula</u>	<u>Conj. acid</u>	<u>K<sub>b</sub></u>
Ammonia	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	$1.8 \times 10^{-5}$
Methylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$4.38 \times 10^{-4}$
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$5.6 \times 10^{-4}$
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$3.8 \times 10^{-10}$
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$1.7 \times 10^{-9}$



Example.

Calculate the pH of a 1.0 M solution of methyl amine ( $K_b = 4.38 \times 10^{-4}$ ).

Weak base, so the only species  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$



$$K_b = \frac{[X][X]}{1.0 - X} \approx \frac{X^2}{1.0}$$

$$X \approx 2.1 \times 10^{-2}$$

$$[\text{OH}^-] = X = 2.1 \times 10^{-2} \text{ M} \quad \text{pOH} = 1.68$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 1.68 = 12.32$$

Polyprotic acids :-

like  $H_2SO_4$  &  $H_3PO_4 \Rightarrow$  Can furnish more than one proton/molecule.

$H_2CO_3 \Rightarrow$  maintaining a constant pH in human blood.

$$K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7} \quad K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$$

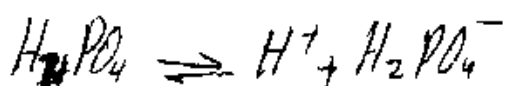
Phosphoric acid:  $H_3PO_4$

$$K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}, \quad K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}, \quad K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$$

مثال: احسب الرقم الهيدروجيني لـ 5.0 م (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) وحسب التركيز المولاري لكل من H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> و PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Example: Calculate the pH of a 5.0 M ( $H_3PO_4$ ) solution and determine the eq. conc. of  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  and  $PO_4^{3-}$ .

The major species:  $H_3PO_4$  and  $H_2O$



$$K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{5-x} \Rightarrow x \approx 1.9 \times 10^{-1} = 0.19$$

Since 0.19 is less than 5% of 5.0, the approximate is acceptable.

$$[H^+] = x = 0.19 M$$

$$[H^+] = [H_2PO_4^-] = 0.19 M$$

and

$$[H_3PO_4] = 5 - x = 4.8 M$$

The conc. of  $\text{HPO}_4^{2-}$

$$K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.19 \text{ M}$$

Thus,

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4.8 \times 10^{-13} = \frac{[0.19][\text{PO}_4^{3-}]}{6.2 \times 10^{-8}}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1.6 \times 10^{-19} \text{ M}$$

Example: Calculate the pH of a 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sol.

It is strong acid in its first dissociation step and a weak acid in its second step. The major species in solution  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  the first two ions are produced by the complete first dissociation step of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $K_{a1}$  is very large  $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$

$$[\text{H}^+] \approx 1.0 \text{ M}$$



$$K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{[1.0 + x][x]}{[1.0 - x]} \approx \frac{[1.0][x]}{[1.0]} \Rightarrow x \approx 1.2 \times 10^{-2}$$

Since  $1.2 \times 10^{-2}$  is 1.2% of 1.0, the approximate is valid.

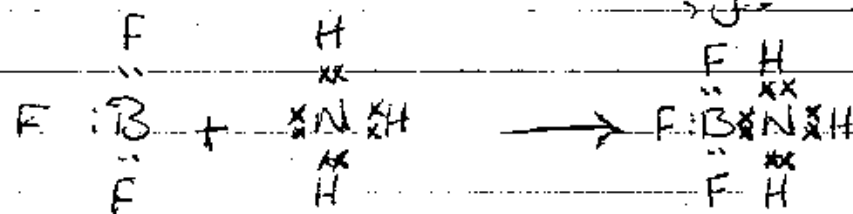
$$[\text{H}^+] = 1.0 + x = 1.0 + (1.2 \times 10^{-2}) = 1.0 \text{ M} \quad \text{pH} = 0$$

المواضع والقواعد (كتاب الكيمياء العامة / ص 47)

The Lewis Concept of Acidity and Basicity:

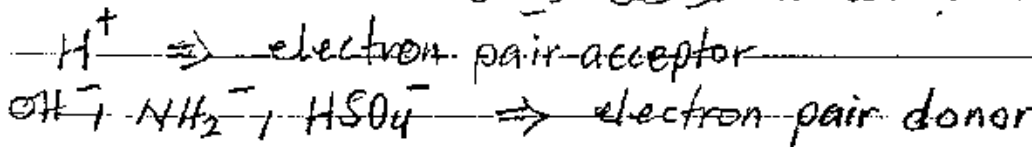
الحامض: هو أيّة جزيئة تقبل إلكترون زوج من الإلكترونات  
القاعدة: هي أيّة جزيئة تقدم إلكتروناً من الإلكترونات

يتفاعل الحامض مع القاعدة يتكون في سبب آتة الحامض للقاعدة في تفاعل  
من الإلكترونات وتكون عملية المقادير تكون أخصر تسمية  
(Coordinate bond)



تسمى مواضع Lewis

لا تختلف القواعد في نظام برونتستد عزري في نظام Lewis  
يمكن القول بأنّ أيّة جزيئة تحتوي على إلكترونات ساكنة في غلافها  
الساكنة يمكن اعتبارها مواضع Lewis



all of the usual ligands  $\Rightarrow$  bases  
all metal ions  $\Rightarrow$  acids



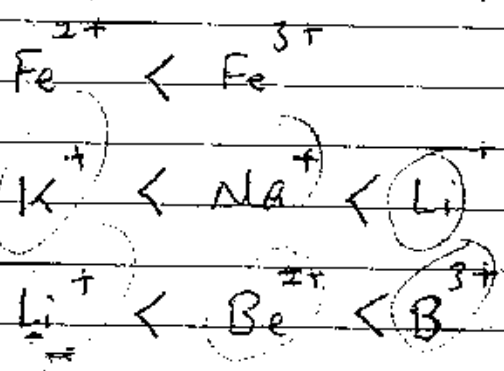
### تتم مواضع لدراسة في الأنواع التالية:

- 1. الكاتيونات البسيطة >
- 2. زيادة اعتبار جميع الكاتيونات البسيطة الواردة
- 3. تزداد وتغير الحاصية >

أ. تزداد القوة المؤثرة على الكاتيونات (التي هي الموجبة) في زيادة شحنة الشواهد من ذرة في أي ذرة أخرى في الجدول الدوري

ب. لتقصية القوة تؤثر الكاتيونات في تقصيرها عدد الإلكترونات في الكاتيونات

ج. حاصية لدراسة الكاتيونات البسيطة تزداد في عناصر الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين ومن الأعلى إلى الأسفل

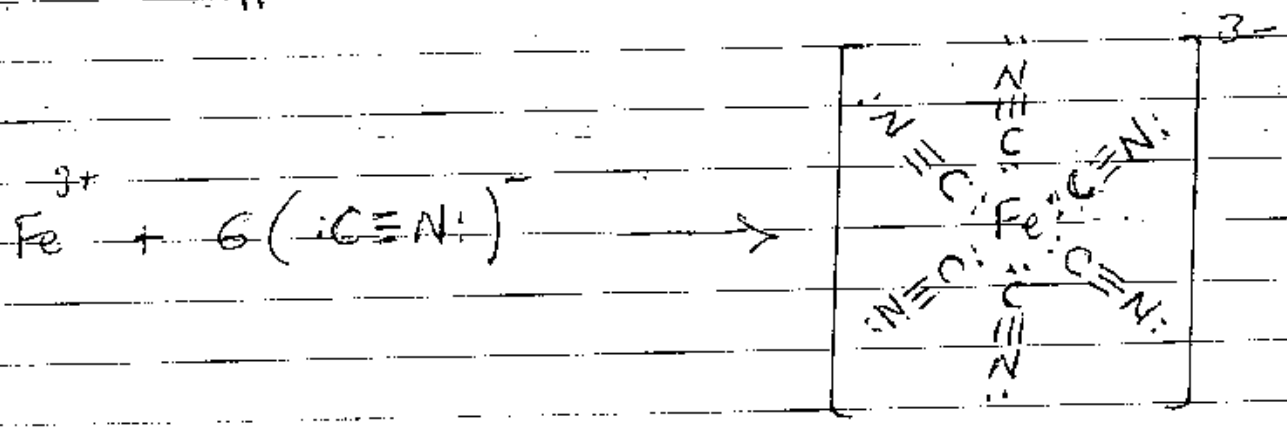
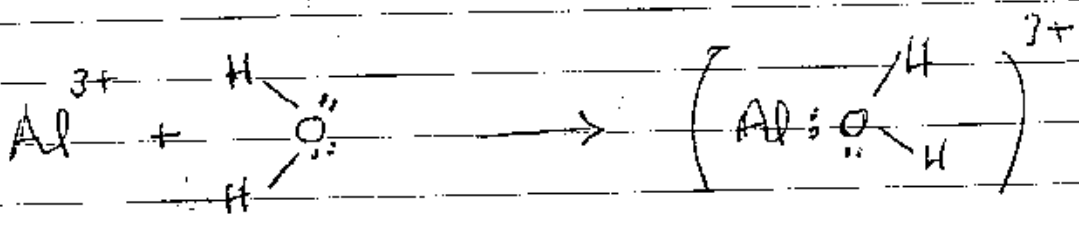
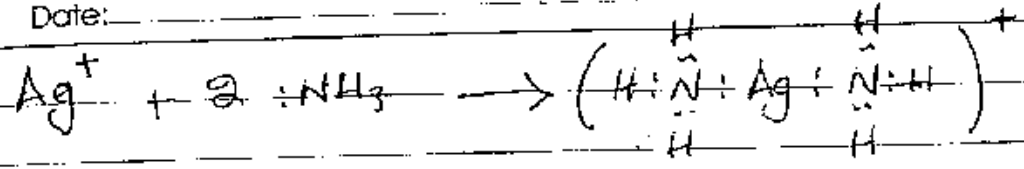


د. حاصية كاتيونات أي ذرة من الجدول الدوري تتزايد في عناصر الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين ومن الأعلى إلى الأسفل



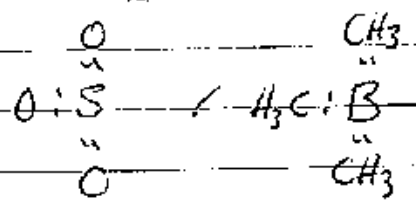
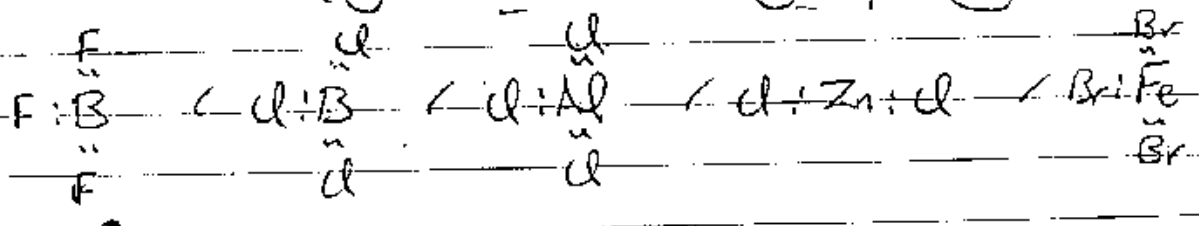
Subject: \_\_\_\_\_ 161

Date: \_\_\_\_\_

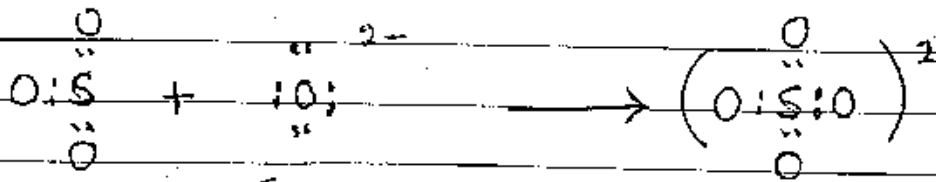


2. فزيئات ذات ذرة مركزية ناقصة Octet

ويجب هنا النوع الخم انواع هوامون ليس

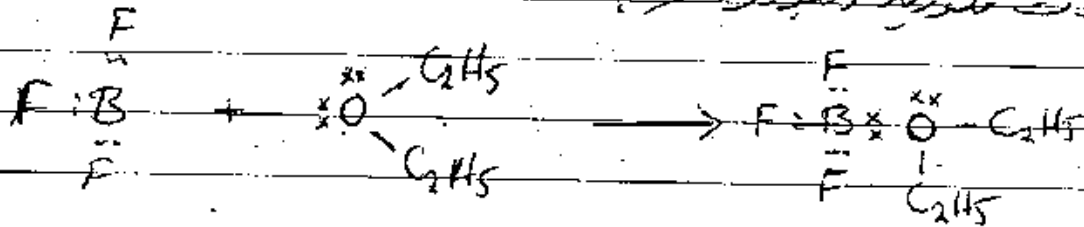


- أ. زيادة طاقية كهر الرنينية
- ب. زيادة شحنة ذرة المركزية
- ج. نقصان نصف قطر الذرة المركزية
- د. نقصان عدد الاغلفة الإلكترونية في ذرة المركزية



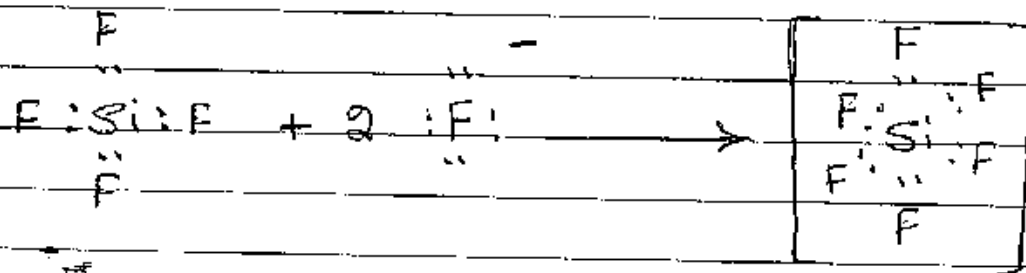
1. تفاعل ثلاثي ارباعي الكبريت مع الاكاسيد القاعدية لتكوين الكبريتات

2. تكوين اثيرات فلورية

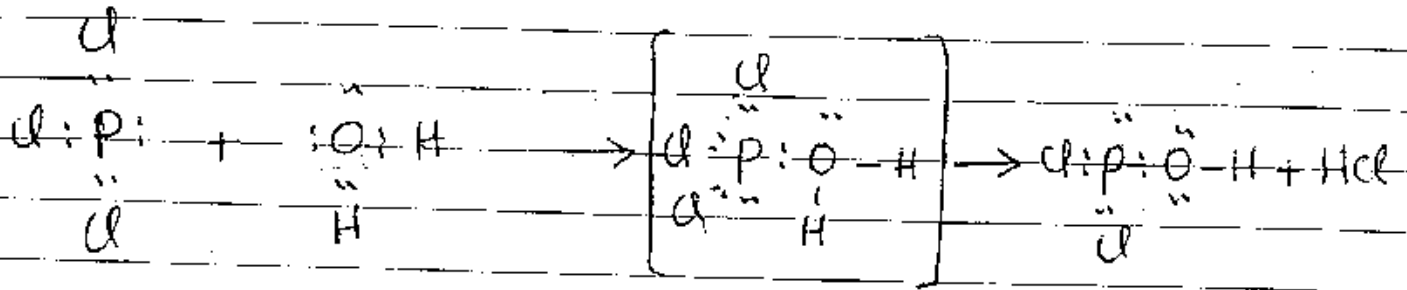


3. فزيئات ذات ذرة مركزية لها Octet قابل للتمدد

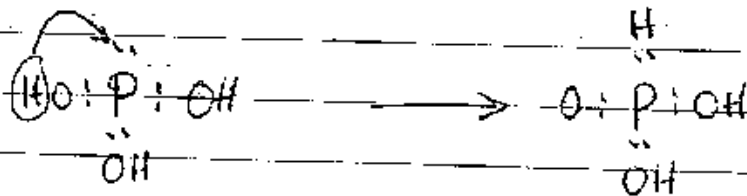
تعدت عناصر SiCl<sub>4</sub> / SF<sub>4</sub> بالمقارنة مع CCl<sub>4</sub> / CF<sub>4</sub> ان ذرة الـ Si يمكنها ان تكون بها ارباعية خارجية من نوع (d) وبذلك يمكن ان تحمل كاحد فواعين كبريتات / ويتضح ذلك من تفاعل عناصره فلورية الـ SiCl<sub>4</sub> مع ايون الفلوريد لتكوين ايون الفلوسيليكات



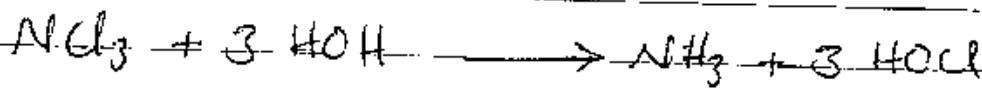
ومن الفزيئات المائلة SF<sub>4</sub> / SiCl<sub>4</sub> / SnCl<sub>4</sub> / PbCl<sub>4</sub> / SeF<sub>4</sub> من العروث ان جميع هذه الفزيئات تتفاعل مع الماء بشدة معطية الحامض المركز جنباً الى جنب الكبريتات وهالها الفلوريد هجين يتم كذا التفاعل نتيجة كفاية هذه الفزيئات للعلم كواعين ليس



ويتكلم هذه الخطوة مرتين افرستين تكبره حادها المنزحون نسيب  
لهة جودته كالتالي



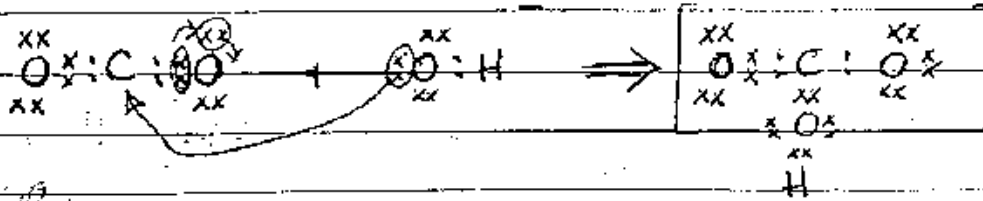
أما نأياً كلوريد النيتروجين  $\text{NCl}_3$  حسب Octet الذرة المركزية غير  
قابل للتعدد > تتفاعل هذه الجزيئة مع الماء بصورة غولمة سطحة  
اعربيا وهاضن الهيدروكلوريك



4- تزيانية ذات مراكز جادتهم مسودة الاضمة

رغم ان السوط التي تجعل من تزيانية ماهاضن منة مواضن لوسين  
لا تتوزية ونية  $\text{CO}_2$  الا اننا تتفاعل كماضن مع ايون الهيدروكسيد  
سطحة ايضن الميكاربيات

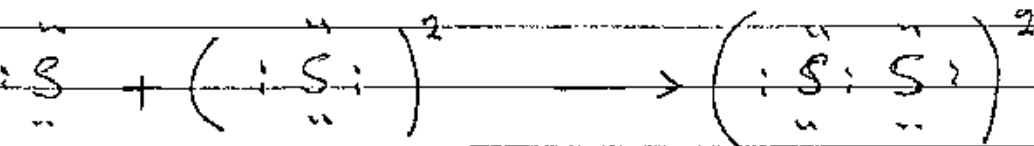
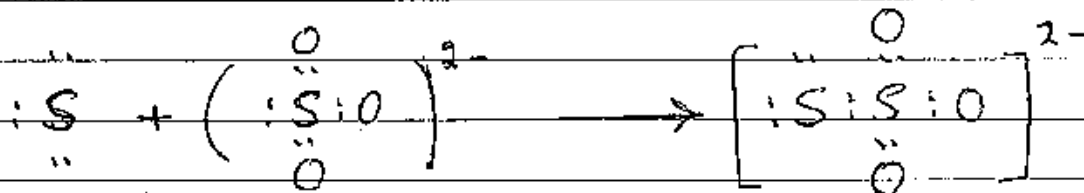
تم ذلك بقبول ونية  $\text{CO}_2$  المشاركة في زوج من الاكترونات لقاو  
( $\text{OH}^-$ ) ووضر على اجناس ان التامة تراجم الذرة الاوطا  
للساليم الكربانية (C) طامعة في نفس الكفة لربها من الاكترونات  
نحو الذرة الاكس في الساليم الكربانية (O) كالتالي :



5 عناصر صغرى مرادها الخارجى ستة الكبريتات (Sextet) :

تكون ذرات عناصر الكبريتية وعناصر الكبريت والتي  
 صغرى الخارجى لكل منها ستة الكبريتات في صغرى هذه  
 الذرات على العمل كخوفى لوس

تعالى الكبريت مع كل من الكبريتات والكبريتات  
 لتعمل ايونى التاثيرات متعدد الكبريتات (polysulphide) على التوالى



\* نظرية صغرى الكبريتات وكونها

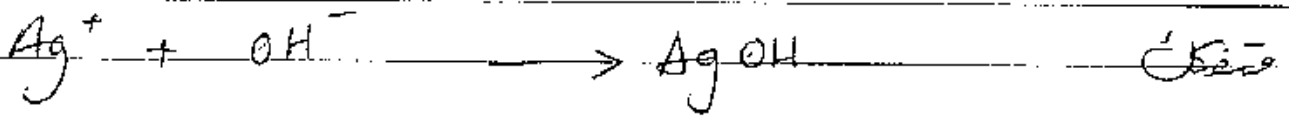
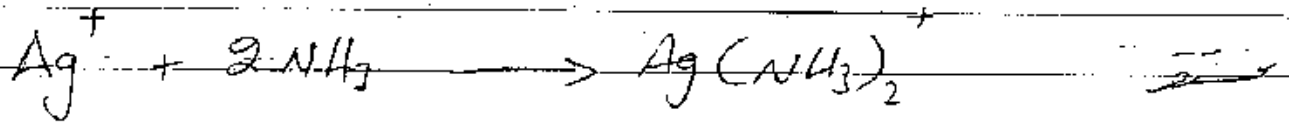
تتم فهم مصدرها من نظرية كبريتات وكونها الا ان  
 صغرى الكبريتات كبريتات على انها تتكون لتصبح لاحتاد كبريتات  
 (التي هو احد عناصرها لوس) مع تامة

لصغرى كبريتات وكونها ان ذرات كبريتات من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{HCl}$  /  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
 والتي تتغير عناصرها في صغرى كبريتات وكونها لاحتاد احد عناصرها  
 لوس (الكبريتات) مع التامة كبريتات كبريتات

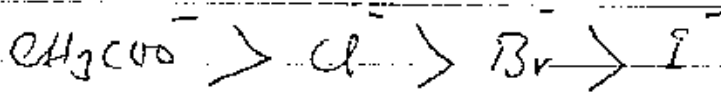


كذلك رتباً للبرونم جرمية تم تحديد قوة قاعدية على تزايد من حيث جرمية قابلية التفاعل بالبروتونات في حين انه تباطؤ نظرياً لوجود مستحضر قوة قاعدية تباطؤاً لكافض التفاعل كقياس

على جرمية المبالغة بعين ايون الهيدروكسيد قاعدية اقترن بكثير من الامور بالاشارة الى البروتون كالمعروف في الماء و صريحاً تماماً اذا اخذنا ايون الهيدروكسيد كقياس للمقارنة بينه الايونات المذكورة في المثالين:



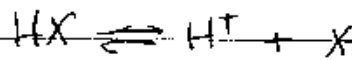
كذلك اذا افترضنا اننا نأخذ القوة القاعدية للماء لا يتغيرنا الخواص والكلوريد والبروميدي واليوديون تكون كالتالي:



في حين انه يتأخر ايون الزئبق في كميته من حيث جرمية لريون تتكون القوة القاعدية لا يتغيرنا = المتكافئة

قوة الجافض البروتونية:

ان من اهم خواص وتفاعلات الحموض (HX) هو تفاعلها في الماء والمزيدات البروتونية:



لا تعتمد قوة الجافض على طبيعتها فقط بل على الوسط المذيب

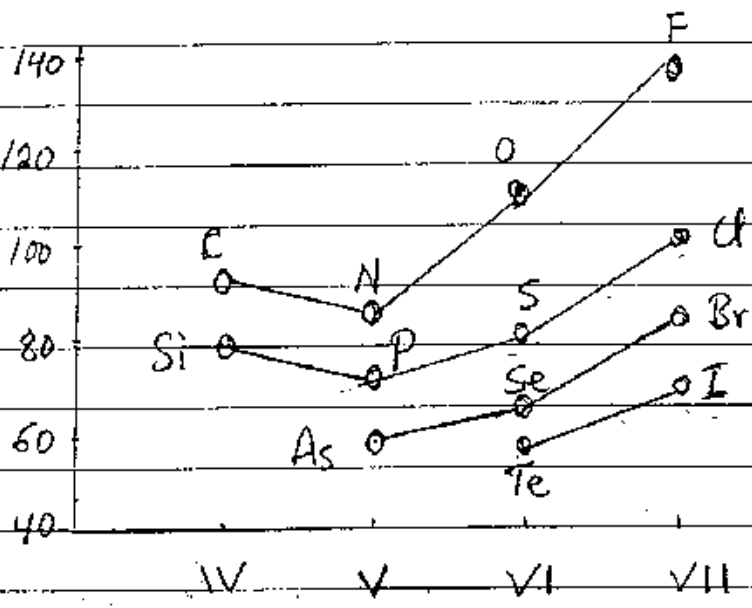
بعض كل من  $CF_3COOH$  و  $HClO_4$  جافض متساوي في الماء. اذا كانت جافض الكبريتيك المركز هو المذيب فان  $CF_3COOH$  لا يظهر في جافض جافض في حين ان  $HClO_4$  يصر كانه جافض قوي



\* الخواص الكيميائية Binary Acids

تقدر قوة حامض ثنائي على طرفين اثنين الذي يتحد ببريد على طرف  
 عملاق اقل قوة الحمضية (H-X)  
 وتقدر قوة حمض حمض على كل من السالبية الكهربية وحجم لذرة  
 (X)

بين الشكل أدناه التغيرات في طاقات الحمضية (H-X) في صفين  
 المتتاليين المتتابعين مع اتجاه الصف (X) في الجدول التالي



التي تقع في الجدول التالي  
 1. اختلافات منتظم في قوة الحمضية بزيادة العدد الذري في اتجاه  
 من زيم الجدول التالي  
 2. زيادة منتظم في قوة الحمضية من دورته من دورات الجدول

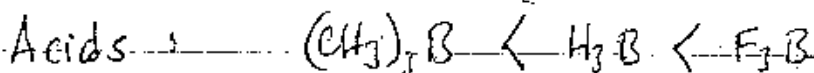
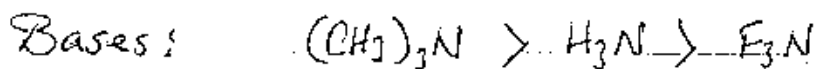
إذا أضفنا جزيئات الماء للمركبات التالية كان هذا الشكل في  
 الماء وحلها هو ما يلي: HF > HCl > HBr > HI  
 10 9.5 7 3.2 pKa  
 على التوالي

Acid Base strength according to Lewis: page 171

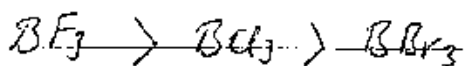
Basicity or acidity can be influenced greatly by the nature of the substituents. Substituent influence can be either electronic or steric in origin

Electronic Effects:

The electronegativity of substituents exercises an obvious effect. Thus base strength and acid strength are affected oppositely, as the following examples:



The more electron-withdrawing (electronegative) the substituent the more it enhances Lewis acidity and diminishes Lewis basicity.



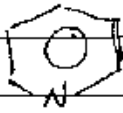
Experimentally, just the opposite is found.

يمكن فهم ذلك من خلال تفاعل  $\pi$ -interactions بين ذرات  $BX_3$  التي تأخذ شكل الهندسة المثلثية من خلال التفاعل مع اللانج (الذرة)  $(B)$  سوف لا يكون له تأثير كبير. وبين ذلك  $(X)$  أي نوع من التفاعل مع اللانج  $\pi$   $B-X \pi$  سوف يقل! لذلك  $F > Cl > Br$  في  $BF_3$  سوف يصبح ما بين  $BF_3$  و  $BCl_3$  في  $BF_3$  اللانج - اللانج سوف يتغير بشكل كبير أكثر من  $BCl_3$  في  $BF_3$

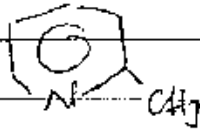


B-XF

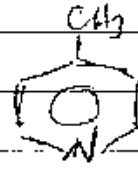
### steric Effects:



①



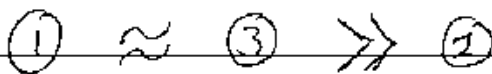
②



③

سعة الذرة تجاه البروتون تزداد من ① إلى ③ وتقرراً  
مساوية بين ② و ③ وكما ستوضح بـ inductive effect  
للمجموعة  $\text{CH}_3$

لرأينا  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  كما ان يكون تداخل المدارات كما يلي:



لذا بسبب الاعانة الزائفة بين  $\text{CH}_3$  في سعة البروتون  
مع  $\text{CH}_3$  في  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$

" " " "

### Hard and Soft Acids and Bases:

يمكن تقسيم أيونات العناصر إلى مجموعتين أيضاً لتتناسب للارتباط  
المتناسب.

نأخذ مثال الأيونات المتكئة في الجدول التالي:  
معدن المجموعة V أيون  $\text{R}_3\text{Al}, \text{R}_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}, \text{R}_3\text{Sb}$   
المجموعة VII أيون  $\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  and  $\text{I}^-$





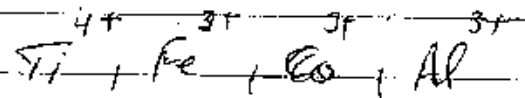
المركبات المعقدة نوع (a) أي التي تتكون من أيون فلز انتقالي مع  
 ليغندات غير متبرعة، مثل  $CoCl_2$  و  $CrCl_3$  و  $CrCl_2$  و  $CrCl$

المركبات المعقدة نوع (b) أي التي تتكون من أيون فلز انتقالي مع  
 ليغندات متبرعة، مثل  $CoCl_4^{2-}$  و  $CrCl_4^{2-}$  و  $CrCl_3$

Complexes of type (a) metal	Ligands	Complexes of type (b) metal
Strongest	$R_3N$ $R_2O$ $F^-$	Weakest
↑	$R_3P$ $R_2S$ $Cl^-$	↓
	$R_3As$ $R_2Se$ $Br^-$	
Weakest	$R_3Sb$ $R_2Te$ $I^-$	Strongest

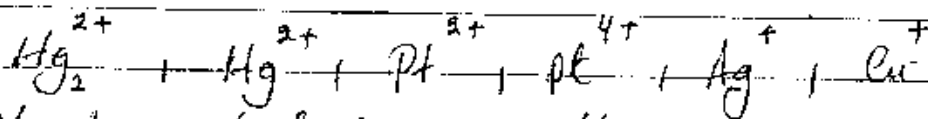
Type (a) metal ions include:

1. Alkali metal ions
2. Alkaline earth ions
3. Lighter and more highly charged ions, for example



Type (b) metal ions include principally:

1. Heavier transition metal ions, such as



2. Low valent metal ions as the formally zerovalent metals in metal carbonyls



Pearson, noted that type (a) metal ions (acids) were small, compact and not very polarizable and they preferred ligands (bases) which were also small and less polarizable.

⇒ He called these acids and bases "hard".

Conversely, the type (b) metal ions, and the ligands they prefer tend to be larger and more polarizable; he described these acids and bases as "soft".

"hard acids prefer hard bases and soft acids prefer soft bases"

Coulombic attraction of importance for hard-hard interactions  
Covalence quite significant for soft-soft interactions.

### Some Common, Aqueous Acids:

#### \* Sulfuric Acid, $H_2SO_4$

This is enormous industrial importance and is manufactured in large quantities than any other.

$SO_2$  ...  $SO_2$  ...  $H_2SO_4$  ...  
(18M) ... 98% ...  $H_2SO_4$  ...  
 $H_2O$  ...  $SO_3$  ...  
Oleum or fuming  $H_2SO_4$  ... 100%  $H_2SO_4$  ...  $SO_3$  ...  
 $H_2S_2O_7$  /  $H_2S_4O_{13}$  ...  $SO_3$  ...  $H_2S_2O_7$  ...

Subject: \_\_\_\_\_

171

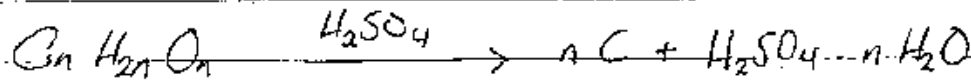
Date: \_\_\_\_\_

Date: \_\_\_\_\_



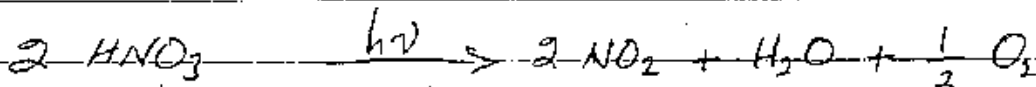
Date: \_\_\_\_\_

~~Handwritten text in Arabic script, likely describing the reaction of carbon with sulfuric acid.~~



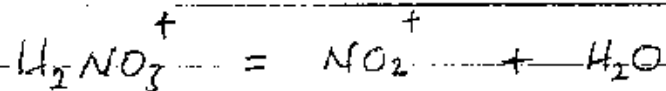
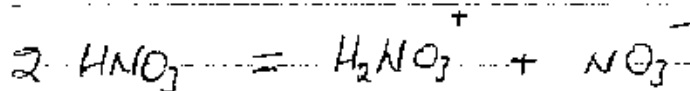
### \* Nitric Acid, $HNO_3$

The concentrated acid is about 70% by weight  $HNO_3$  in water. It is colorless when pure but is often yellow as a result of photochemical decomposition which gives  $NO_2$ :



Red, "fuming" nitric acid essentially 100%  $HNO_3$  which contains additional  $NO_2$ .

In pure liquid the following equilibria occur:



While aqueous nitric acid below 2M conc. is not strongly oxidizing, the concentrated acid is a very powerful oxidizing agent. It will attack nearly all metals except Au, Pt, Rh, and Ir and a few others that quickly become passivated (covered with a resistant oxide film) such as Al, Fe, and Cu.



### \* Aqua Regia

Approximately (3 vols HCl to 1 vol HNO<sub>3</sub>) contains free Cl<sub>2</sub> and ClNO and attacks even Au and Pt owing to the ability of Cl<sup>-</sup> to stabilize the metal cations as the complex AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> and PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>

### \* Perchloric Acid, HClO<sub>4</sub>

Available in conc. 70 to 72% by weight.

The ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion is a very weak ligand, and perchloric acid and alkali perchlorates are therefore of use in preparing solutions in which complexing of cations is to be minimized.

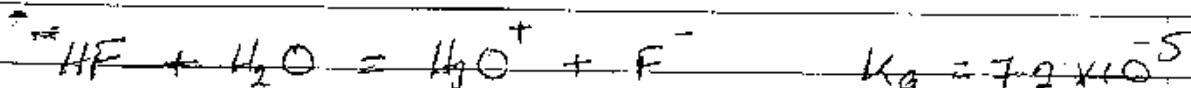
### \* The Hydrohalic Acids, HCl, HBr, and HI

These acids are similar but differ markedly from HF.

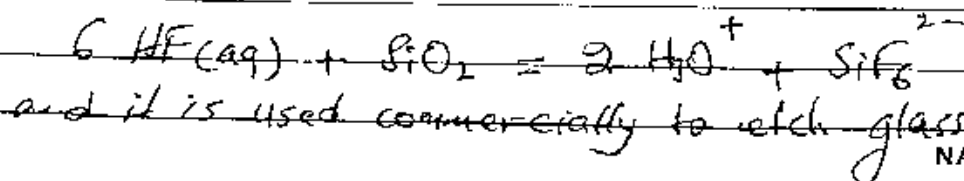
The pure compounds are pungent gases at 25°C but are highly soluble in H<sub>2</sub>O to give strongly acidic solutions.

### \* Hydrofluoric Acid, HF

In aqueous solution HF is a weak acid,

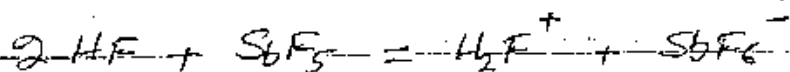


This is due mainly to the great strength of the H-F bond. The aqueous acid readily attacks glass and silica because the stable SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> ion can be formed;





In contrast to the aqueous solution, liquid HF (bp  $-19.5^\circ\text{C}$ ) is one of the strongest acids known. There are a few substances that act as acids toward liquid HF, namely, as fluoride ion acceptors, which can thereby further increase the conc. of  $\text{H}_2\text{F}^+$ . An example is  $\text{SbF}_5$ .



### \* Some Rules Concerning Strengths of Oxy Acids:

Acids consisting of a central atom surrounded by O atoms and OH groups,  $\text{XO}_n(\text{OH})_m$  are very common, including  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , etc.

There are two important generalizations:

1. The ratio of successive dissociation constants,  $k_n/k_{n-1}$  is  $10^{-4}$  to  $10^{-5}$  ( $\text{p}k_{n-1} - \text{p}k_n = 4.5 \pm 0.5$ )

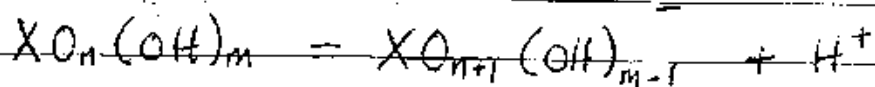
2. The magnitude of  $k_1$  depends on  $n$ , the number of additional oxygen atoms besides those in OH groups.

The more of these, the greater the acid strength, according to:

n	K	Acid strength
3	Very, very large	Very strong
2	$\sim 10^2$	Strong
1	$10^{-2}$ - $10^{-3}$	Medium
0	$10^{-7.5}$ - $10^{-9.5}$	Weak



The basis for these rules, and their general validity lies in the delocalization of the charge of the anions.



the greater the number of oxygen atoms,  $n+1$ , the more the negative charge can be spread out and thus the more stable is the anion.

For cases where there are many O atoms and only a single proton, for example  $\text{HClO}_4$ , delocalization is very effective and the dissociation is thus very favorable. When  $n=0$  there is practically no delocalization as in  $\text{Te}(\text{OH})_5^-$ , and dissociation is not favorable.

The steady decrease in the values of  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ , etc., occurs because after each dissociation, there is an increased negative charge that lessens the tendency of the next proton depart.

Apparent exceptions to rule (2) turn out not to have simple  $\text{XO}_n(\text{OH})_m$  type structures. Phosphorus acid,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  would have  $K_1 \approx 10^{-8}$  if it were  $\text{P}(\text{OH})_3$ . In fact, the value of  $K_1$  is about  $10^{-2}$ , which should mean that it has  $n=1$ . It actually does belong in that group since its structure is  $\text{HPO}(\text{OH})_2$ , with one hydrogen atom directly attached to P.

Similarly, hypophosphorous acid,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  has  $K_1 \times 10^{-2}$  and its actual structure is  $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$ .



3) Carbonic acid also deviates from expectation, but for a different reason. For  $\text{CO}(\text{OH})_2$  we expect  $K_1 \sim 10^{-2}$  whereas the measured value is  $\sim 10^{-6}$ . This is because much of the solute in a solution of "Carbonic acid" is present as loosely hydrated  $\text{CO}_2$  and not as  $\text{CO}(\text{OH})_2$ . When a correction is made for this, the true dissociation constant of  $\text{CO}(\text{OH})_2$  is found to be  $10^{-3.6}$ , which is close to the expected range.

### Solvent Properties:

1. The temperature range over which it is a liquid
2. Its dielectric constant
3. Its donor and acceptor (Lewis acid-base) properties.
4. Its protonic acidity or basicity.
5. The nature and extent of autodissociation.

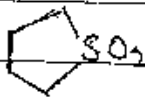
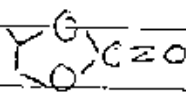

### Dielectric constant:

The ability of a liquid to dissolve ionic solids depends strongly although not exclusively on its dielectric constant  $\epsilon$ .

Subject: \_\_\_\_\_

Date: \_\_\_\_\_



Name	Abbreviation	Formula	Liq. Range °C	g/g
Water	-	$H_2O$	0 - 100	82
Acetonitrile	-	$CH_3CN$	(-45) to 82	38
Dimethylformamide	DMF	$H_2C(O)N(CH_3)_2$	:- to :-	38
Dimethyl sulfoxide	DMSO	$(CH_3)_2SO$	18 to 189	47
Nitromethane	-	$CH_3NO_2$	29 to 105	36
Sulfolane	-		28 to 285	44
propane-1,2-diol Carbonate	-		44 to 242	64
Tetrahydrofuran	THF		65 to 66	7.6
Dichloromethane	-	$CH_2Cl_2$	-97 to 40	9
Ammonia	-	$NH_3$	-78 to -33	23(-50)
Hydrogen Cyanide	-	$HCN$	-14 to 26	107
Sulfuric acid	-	$H_2SO_4$	14 to 26	107
Hydrogen fluoride	-	$HF$	-83 to 20	84(0)



Subject: \_\_\_\_\_

Date: \_\_\_\_\_



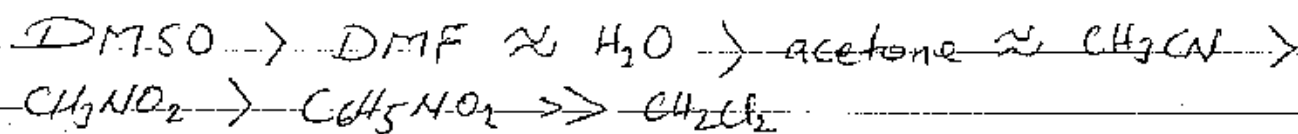
### Donor and Acceptor Properties:

The ability of a solvent to keep a given solute in solution depends considerably on its ability to solvate the dissolved particles.

For ionic solutes, there are both cations and anions to be solvated. Commonly, the cations are the smaller [e.g.,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ] and the solvation of the cations is of prime importance.

The solvation of simple cations is essentially the process of forming complexes in which the ligands are solvent molecules.

The order of coordinating ability toward typical cations for some common solvents is



The positive ends of the solvent molecule dipoles will orient themselves toward the anions.

The more polar the molecules of a solvent, the higher its dielectric constant tends to be (although the extent of hydrogen bonding plays a very important role also); at the same time, the more polar a molecule, the better able it is to use its negative and positive regions to solvate cations and anions, respectively.

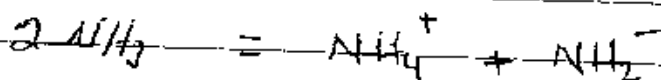
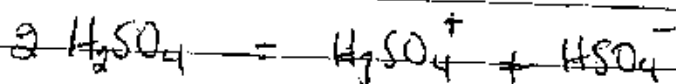
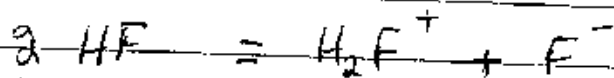
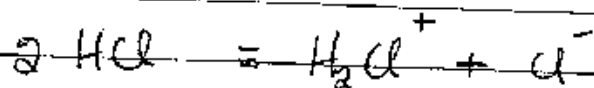
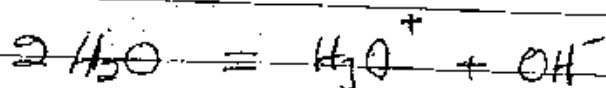
### Protic Solvents:

These contain ionizable protons and are more or less acidic. Examples are  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{HCN}$ .

Even ammonia, which is usually considered a base, is

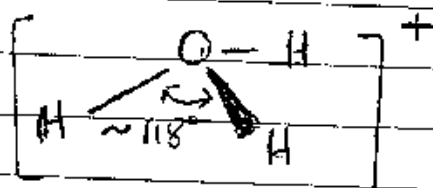


a protic solvent and can supply  $H^+$  to stronger bases. They undergo autodissociation.



Water:

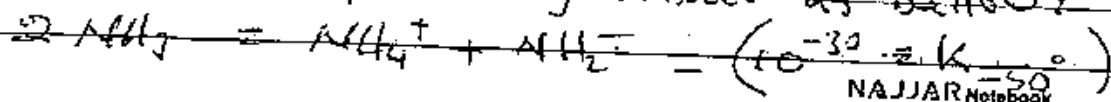
For the hydrogen ion, there is strong association of  $H^+$  with one water molecule to give  $H_3O^+$ , a flat pyramidal ion which is isoelectronic with  $NH_3$ .



This ion is observed in a number of crystalline compounds. In water it is further solvated.

Liquid  $NH_3$

This is very similar to water except that its autodissociation, usually written as below:



Subject: \_\_\_\_\_

Date: \_\_\_\_\_



Page No. \_\_\_\_\_

## i. Aprotic Solvents:

There are three broad classes:

1. Nonpolar, or very weakly polar, non-dissociated liquids, which do not solvate strongly.

Examples are  $\text{CCl}_4$  and hydrocarbons. Because of low polarity, low dielectric constants, and poor donor power, these are not powerful solvents except for other nonpolar substances. They play a minimal role in the chemistry of reactions.

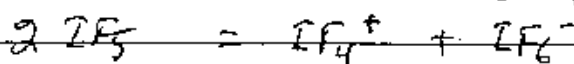
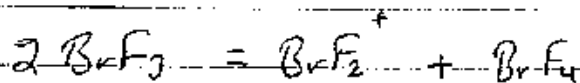
2. Nonionized but strongly solvating (generally polar) solvents:

Examples of this type are  $\text{Et}_3\text{N}$ , DMF, DMSO, THF, and  $\text{SO}_2$ . They are aprotic, no autodissociation equilibria are known to occur, and that they strongly solvate ions.

In other respects they differ. Some are high boiling (DMSO), others are low boiling ( $\text{SO}_2$ ); some have high dielectric constants (DMSO, 45) while others are of low polarity (THF, 7.6).

For the most part, they solvate cations best by using negatively charged oxygen atoms, but sulfur dioxide has pronounced acceptor ability, and solvates anions and other Lewis bases effectively like  $(\text{Et}_3)_3\text{N} \rightarrow \text{SO}_2$  can be isolated.

3. Highly polar, autoionizing solvents.



Subject: \_\_\_\_\_

180

Date: \_\_\_\_\_



Solvents of this class are extremely difficult to work with since they are highly reactive. Some react with silica, with noble metals such as gold and platinum, and all are extremely sensitive to moisture.

~~1. H<sub>2</sub>O~~   ~~2. H<sub>2</sub>O~~   ~~3. H<sub>2</sub>O~~   ←   ~~4. H<sub>2</sub>O~~  
61   ~~10/11~~   43

