ACID BASE AND SALT

- CLASSIFICATION BASED ON THEORIES/CONCEPTS
- 1. ARRHENIUS CONCEPT OF ACID BASE
- 2.BRONSTED LOWRY THEORY
- 3. LEWIS THEORY
- 4. LUX-FLOOD CONCEPT
- 5. SOFT AND HARD ACID BASE THEORY

ARRHENIUS CONCEPT

- ACID PRODUCES
 HYDROGEN ION IN
 AQUEOUS SOLUTION
- $HCI + H_2 O \rightarrow H_3 O^+ + CI^-$
- $HCl(aq) \rightarrow H_{3}O(aq) + Cl-(aq)$
- HI>HBr>HCl>HF(decreasing strength of acidity)
- $SiH + H O \rightarrow SiO + H$ $4 \quad 2 \quad 2 \quad 2$

CH4 +H2O \rightarrow no reaction

HF, H2O, NH3, CH4 Acidity??

Base produces
 Hydroxyl ion in aqueous solution

 $NaOH(aq) \rightarrow OH^{-}(aq) + Na^{+}(aq)$

KOH> NaOH> LiOH (Fajan's concept)

 $Te(OH)_6 > Si(OH)_6 > B(OH)_3$

DRAWBACKS

- Unable to explain why NH₃ which contains no OH⁻ ions, is a base and not an acid
- Why a solution of FeCl₃ is acidic or why Na₂S is alkaline
- Limited to aqueous media only. Failed to explain why NaNH₂ is alkaline and NH₄Cl acidic in liquor ammonia
- Failed to define inherent acidbase character(phenol/picric acid)

• Arrange in order of increasing acidity:

1.H₃PO₂, H₃PO₃, H₃PO₄

2. HClO , HClO , HClO , HOCl 2
3. [Al(H O)] +3 , [Fe(H O)] +2 , [Co(H O)] +2 2 6

Bronsted-Lowry Theory The Proton-donor-acceptor system

- Bronsted Acids
- Molecular: $HCI \rightarrow H^+ + CI^-$
- Cationic: $[AI(H O)]^{+3}$ \downarrow $[AI(H O)]^{+2} + H^{+}(proton))^{+2}$

Anionic : $HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^-$

Bronsted Bases

- Molecular: $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$
 - Cationic: [AI(H_O)_ (OH)] ⁺²
- Anionic:

 $CN^- + H^+ \rightarrow HCN$ $CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow H CO_3^{--}$

 $\begin{array}{c} \mathsf{HCl} + \mathsf{H}_2\mathsf{O} &\longleftrightarrow \mathsf{H}_3\mathsf{O}^+ + \mathsf{Cl}^-\\ \mathsf{Acid}\ 1 & \mathsf{Base}\ 2 & \mathsf{Acid}\ 2 & \mathsf{Base}\ 1\\ \text{(Conjugate acid-base pair)} \end{array}$

Reactions in aqueous media

"Reactions in Aqueous Solution". A water molecule coordinated to a metal ion is more acidic than a free water molecule for two reasons. First, repulsive electrostatic interactions between the positively charged

metal ion and the partially positively charged hydrogen atoms of the coordinated water molecule make it

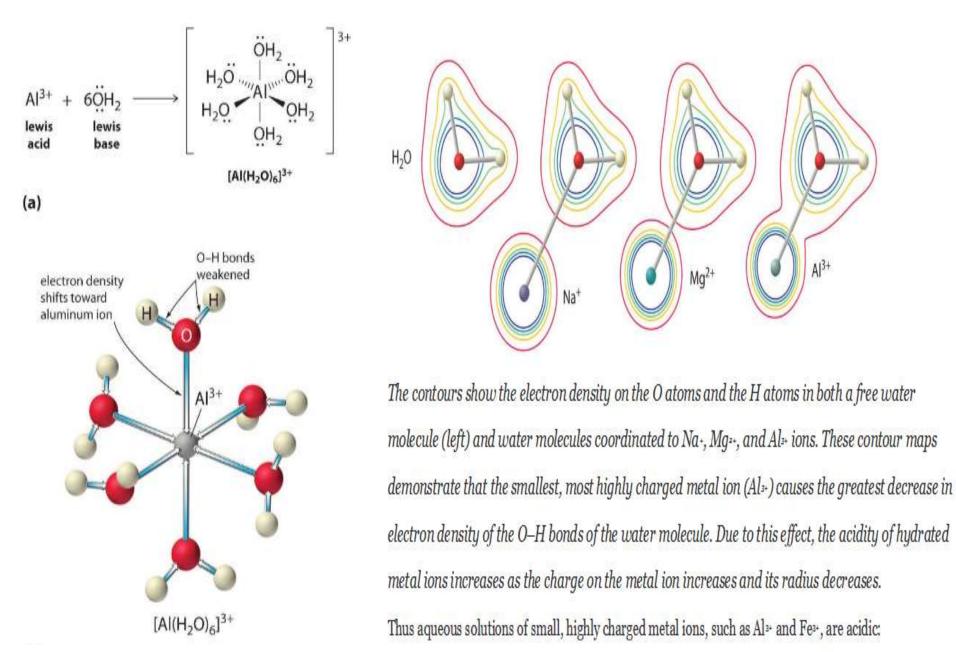
H₃O⁺(aq)

 $\begin{array}{c} H\ddot{O}H \\ H_{2}\ddot{O} & | & \ddot{O}H_{2} \\ H_{2}O & | & OH_{2} \\ OH_{2} & | & OH_{2} \\ OH_{2} & | & OH_{2} \\ OH_{2} & | & H \end{array} \xrightarrow{(1)}_{H} H \xrightarrow{(1)}_{$

easier for the coordinated water to lose a proton.

[Al(H₂O)₆]³⁺(aq) H₂O(I) [Al(H₂O)₅OH]²⁺(aq)

Effect of charge on acidity



Comparison of Hydracids

hydracid	Ka value	BDE(kJ/mol)		
HF	7.2 x 10 ⁻⁴	570		
HCI	1x 10 ⁶	430		
HBr	1 x 10 ⁹	370		
HI	3.3 x 10 ⁹	300		

 The acid strength increases with increase in the size of atoms
 HI> HBr> HCI> HF
 H₂Te> H₂Se> H₂S> H₂O

Gas phase acidity increases across a period and down a group in the p-block binary acids

Oxo and Hydroxo acids

- An oxo acid is one in which the acidic proton is on a hydroxyl group with an oxo group attached to the same atom.Usually represented as M(O)_x(OH)_y
- The acidity of these oxyacids increases significantly as the oxidation state of the central atom becomes larger
- HOCI< $HCIO_2 < HCIO_3 < HCIO_4$
- A hydroxo acid is one in which the acidic proton is on a hydroxy group without a neighboring oxo group. Usually represented as M-O-H \rightarrow MO + H

Te(VI)OH > Si(IV)(OH) > B(III)(OH)

2	Oxy acid	М(О) _x (ОН) _y	Value of X	рКа =8-5 <mark>x</mark>	Ка	pka expt
	HOCl	Cl(OH)	0	8- (5 x 0) =8	3x 10 ⁻⁸	7.5
5	HClO ₂	ClO(O H)	1	8- (5x1) =3	1 x 10 ⁻²	2.0
	HClO ₃	Cl(O) ₂ (OH)	2	8- (5x2) = -2	5x 10 ²	-1.3
	HClO ₄	Cl(O) ₃ (OH)	3	8- (5x3) = -7	1x 10 ³	-10

Oxo acids of Phosphorus

- H₃PO₂ (Monobasic with one hydroxyl and one oxo group)
- H₃PO₃ (Dibasic with two hydroxyl and one oxo group)
- H₃PO₄ (Tribasic, Three hydroxyl and one oxo group)
- $H_3PO_2 > H_3PO_3 > H_3PO_4$ Strong acid weak acid

H^{+δ}

Lewis concept of Acid and bases

- Lewis acid: A chemical species that contains an empty orbital to accept a pair of electrons and form a coordinate covalent bond
- Lewis base: A substance that has a filled orbital containing non-bonding electron pair which it can donate to form a dative bond with a Lewis acid.

 $H_{3}N: + BF_{3} \rightarrow H_{3}N \triangleright BF_{3}$ Lewis base L. acid acid-base adduct $BF_{3} < BCI_{3} < BBr_{3} < BI_{3}$ -----Lewis acid st increases \rightarrow

প্রমোহেরে কলেজ রসায়ন

আবার তরল নাইট্রোজেন টেট্রোক্সাইডে নাইট্রোসিল ক্লোরাইড (NOCI) ও সোর্ভিয়ায় - 😁 (NaNO3) যৌগ দুটি বিয়োজিত হয়ে যথাফ্রমে NO† জ্যাটায়ন ও NO3 অ্যানায়ন দুটি 👘

NOCI === NO' + CF REAL PROPERTY.

NaNO3 - Na⁺ + NO3

দ্রাবক-জ্যানায়ন

সুতরাং, প্রাবক-সিস্টেম তত্ত অনুযায়ী তরল নাইট্রোজেন টেট্রোক্সাইডে NOCI ও Neve যৌগদুটি যথাক্রমে অ্যাসিড ও জাররাপে আচরণ করবে।

Q. 4. ত্রন্স্টেড ও লাউরীর মতবাদ অনুযায়ী আদ ও কারকের সংজ্ঞা, অনুবন্ধিতার হাতত क्षेभावन जिल्हा न्हांचा कत्र। [C.U. 2005 / Dat

अधवर

উদাহরণ সহযোগে রন্স্টেড লাউরীর আর-ফার তত্ত্ব গাখ্যা কর।

15297

तम्र मिन माहितीत यहा-कात छढु सांचा कत।

या श्रेषा

ग्रीका लाभ : जन्दमेन-नाफतीत भडवाम।

[C.U. 2000 -----

10------

fe is the

Ans. > বন্চেটড-লাউরীর তত্ত্ বা প্রেটিন-তত্ত্ব (Bronsted-Lowry concept = Protonic concept) :

রন্সের্ড-লাউর্বীয় প্রেটিন-তত্ত্ব জলীয় ও অন্য সব ধরনের দ্রবদের কেন্দ্রে প্রয়োজা। এই কাল কোন যৌগের অন্তর্নিহিত আয়িক ও ক্ষার্রীয় ধর্মিতার ক্ষাকৃতি দেওয়া হয়েছে। এই তর যেদৰ পদার্থের প্রোটন ত্যাগের প্রবণতা আছে সেগুলিকে অ্যাসিড বুলে এবং মেসৰ -----গ্রেটিন গ্রহদের প্রবন্যতা আছে সেণ্ডলিকে ক্ষারক বলে।

এই ওত্ত্বের সর্বাপেক্ষা উল্লেখযোগ্য বিষয় হল, কোন পদার্থ প্রেটন ত্যাগ করুক বা না বলে তাতে কিছু যায় আসে না, কেবল পদাধটির প্রেটন ত্যাগের ক্ষমতা থাকলেই তা 💷 বিবেচিত হবে। একইজাবে, কোন পদার্থ শ্রেটন গ্রহণ করুক বা না করুক তাতে কিছু 🚥 🚥 না, কেবস পদার্ঘটির প্রোটন গ্রহণের ক্ষমতা থাকলেই তা কারকরপে বিবেচিত হবে।

এই তব্ব অনুবায়ী, প্রোটন ত্যাগ এবং গ্রহশের আপেঞ্চিক ক্ষমতার ভারা ভিন্ন ভিন্ন আ ও ডিয় ভিন্ন কারকের তীব্রতা নির্ণীত হয়। কোন নির্নিষ্ট দ্রাবকে যে পদার্থ মত সহজে 💳 ত্যাগ ৰা গ্ৰহণ করতে পারে সেটি তত বেশি তাঁর অ্যাসিড বা ক্ষারকরূপে আচরণ করে।

একটি আাসিড HA, প্রোটন (H*) ত্যাগ করলে যে অ্যানায়ন (A*) সৃষ্টি হয় তা 🛫 প্রোটন গ্রহণ করে অ্যাসিডে ফিরে আসতে পারে, অর্থাৎ A- আয়নটি ফারকরূপে ভাত পারে। তাই A'-কে বলা হয় HA আাসিডের অনুবন্ধী জ্ঞারক বা সম্পূরক জ্ঞারক বা জ্ঞান জারক বা তন্তুগের ক্ষারক (conjugate base)।

HA → H⁺ + A⁻ ащийн ацияйт আনবদ্ধী কারক

কাজেই, HA অ্যাসিড এবং A জারক একটি অনুবন্ধী অ্যাসিত কারক যুগল (conjugate and base pair) সৃষ্টি করে।

614

	অ্যাসিড, ক্ষার ও সূচক				
Contra Magazine	STREET, MARKET	NAME OF TAXABLE	the state of the state		
র ও ক্ষারকের সংজ্ঞা হল অ্যাসিড আর জে	F	H	F H		
হল অ্যানত আৰু হল	F - B + +	ON-H	$F = B \leftarrow N = H$		
অ্যাসিড, কারণ 🜌	Conde apartiti		same and soften and		
H- ইত্যাদি যৌগ ৰ	F	H	F H		
	অ্যাসিড	ক্ষারক	লবণ		
	Q. 13. দেখাও যে জল	লুইস অ্যাসিড এবং 🕯	নুইস বেস উভয় হিসাবেই ব	গজ করতে পারে।	
H +				[V.U. *99]	
			থবা		
HJ		and the second second second	ক হিসাবে কাজ করে।	[C.U. '94]	
	Ans. 🕨 জল একটি ল				
r 11]			র দুটি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন ভে বার ভার করার মাধ্যমে দায		
F H	বহু পদার্থাট উপযুক্ত গ্রহ করতে পারে। তাই জল এ		গড় দান করার মাধ্যমে অস	নির্বোজন পরন পাঁচ	
F - B : N - H			দার্থ। এটি স্বল্প পরিমাণে অ	য়নিত হয়ে H+ ও	
	OH- আয়ন উৎপাদন কা				
. F H		H ₂ O =	$H^+ + \left[\vdots \overset{\bullet}{\overset{\bullet}{\overset{\bullet}{\overset{\bullet}{\overset{\bullet}{\overset{\bullet}{\overset{\bullet}}}}}} - H \right]^-$		
া ইলেকট্ৰন গ্ৰহণ কৰে			কট্রন-শূন্য আছে। তাই H ⁺ অ আয়ন তথা H ₂ O একটি		
ট্টোজেন পরমাণুটি তন্ত ।	Q. 14. নিম্নলিখিত আয়ন নির্দেশ কর ঃ	ন ও যৌগগুলির মধ্যে	কোন্ণুলি লুইস অস্ন ও কে	ান্গুলি লুইস ফারক	
টির মধ্যস্থ কোন একটি	SO ₂ , AICl ₃ , C	0 ³⁺ जन् F-		[C.U. '96]	
থাকা প্রয়োজন। যেমন	এns. ► লুইস অল্ল ও		করণ ঃ	The state of the	
ন যৌগটির মধ্যস্থ কোন	(i) SO ₂ যৌগের স	মধ্যন্থিত ১ পরমাণুর	যোজ্যতা কক্ষে ইলেকট্ৰন ব ধ্যমে <i>SO</i> 2 লুইস অ্যাসিড া		
জোড় (lone-pair of পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষে	(ii) AICl ₃ যৌগের আছে। ঐ কক্ষকে ইলেক	মধ্যস্থিত Al পরমাণুর	য যোজ্যতা কক্ষে ইলেকট্ৰন যমে AICI ₃ লুইস অ্যাসিড	কক্ষক খালি অবস্থায়	
হু স্থান পাওয়ার মাধ্যমে ষ্টি হওয়ার ঘটনাকে বলে	্লাড় উপযুক্ত গ্ৰহীতাকে		ইলেকট্রন জোড় বর্তমান অ - আয়ন লুইস বেস (লুইস ব		
ভ্রাড় দাতার ভূমিকা এবা NH ₃ ও BF ₃ -এর মবে			ষ্ট আয়ন এবং এর বহিস্থ ক চা থেকে ইলেকট্রন জোড় গ্র		

জ্ঞানটি লুইস অ্যাসিড হিসাবে কাজ করতে পারে।

Group Characteristics of Lewis acids

• $SiF_4 > SiCl_4 > SiBr_4 > Sil_4$

Correlates with the decrease in electron withdrawing power of the halogen from F to I

Si^{δ^+} F₄^{δ^-} + H₂O (H⁺...OH⁻)= Si(OH)₄ + 4HF \downarrow SiO_2 SbF₅ + 2HF \rightarrow [SbF₆]⁻ + [H₂F]⁺ Super acid 16 family like Sulfur dioxide can act as Lewis acid by accepting an elements

Oxides of Group 16 family like Sulfur dioxide can act as Lewis acid by accepting an electron pair at S-atom, and can also act as a base by donating its lone pair either from sulfur or from oxygen

Bromine and Iodine molecules of Group 17 family act as mild Lewis acids

Boric acid behaves as strong acid in presence of diols

 Boric acid (H₃BO₃) is a weak acid which does not act as a proton donor but acts as a Lewis acid, accepting a pair of electrons from hydroxyl ion.

 $B(OH)_{3} + H_{2}O \leftrightarrow [B(OH)_{4}]^{-} + H^{+} (k_{a} = 6x10^{-10})$ [B(OH)_{4}]⁻ + *cis*-diol → (anionic chelate complex) + H^{+} + 4H_{2}O The proton can now be treated against strong alkali using phenolphthalein indicator

- 1. Arrange the bases HS⁻, F⁻, I⁻, NH₂⁻ in order of increasing proton affinity
 - 2. Thermally most stable: PH₄Cl, PH₄Br, PH₄I
 - 3. Most acidic oxide: Ag₂O, V₂O₅, CO

Soft and Hard Acid Base Principle

 Ralph G. Pearson (1963) proposed the principle, abbreviated as SHAB. The complex A:B is most stable when A and B are either both soft or both hard. The complex is least stable when one of the reactants is very hard and the other is very soft.

A+B→A:BLewis acidLewis baseadduct(Acceptor)(donor)

Hard base: hard to oxidise

Characteristics: High electronegativity/ low polarisibility/presence of filled orbitals Hard acids: Difficult or hard to polarise.

Characteristics: high oxidation state/a small size/a noble gas electronic configuration Methyl mercury cation CH₃Hg⁺ is proton like and monopositive soft Lewis acid

 $BH^+ + CH_3Hg^+ \leftrightarrow CH_3HgB^+ + H^+$ if K>1, B is soft

if K< 1, B is hard

Indicate with reason the direction of the following reaction:

i. $CF_{3}H + CH_{3}F = CF_{4} + CH_{4} (CF_{3} + H^{-}, CH_{3} + F^{-})$ ii. $H_{2}SO_{4} + FeS(s) = H_{2}S(g) + FeSO_{4}$

Lux Flood Concept

 The definition covers things which would become acids or bases if dissolved in water

$CaO + CO_2 = CaCO_3$

CO is considered an anhydride f carbonic acid and CaO as base since it 2 would give Ca(OH) in water 2 An acid is an oxide ion acceptor and a base is an oxide ion donor

The concept is generally used in high temperature anhydrous systems and in molten state Chemistry

$$CaO+SiO_{2}=CaSiO_{3} \qquad 3Na_{2}O+P_{2}O_{5}=2Na_{3}PO_{4}$$

Base acid

Other solvent system

Ammonia as solvent

• $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$

 $\begin{array}{c} \mathsf{NH} + \mathsf{NH} \longleftrightarrow \mathsf{NH}^+ + \mathsf{NH}^- \\ 3 & 3 & 4 & 2 \end{array}$

NH Cl (ammonium chloride) reacts 4 with KNH (potassium amide) 2 to give salt and solvent

 $NH_{4}CI + KNH_{2} = KCI + 2NH_{3}$ Acid Base Salt Solvent Bil₃ + KNH₂ \rightarrow product?

$$NH_2^- \leftrightarrow H^+ + NH^{2-}$$

 $NH^{2-} \leftrightarrow N^{3-} + H^{+}$

Sulphur dioxide as solvent

• $SO_2 + SO_2 \leftrightarrow SO^{2+} + SO_3^{2-}$

•
$$SOCI + K SO = 2KCI + 2SO = 2$$

Acid Base salt solvent

$$BiI_3 + KNH_2 = BiN + 3KI + 2NH_3$$

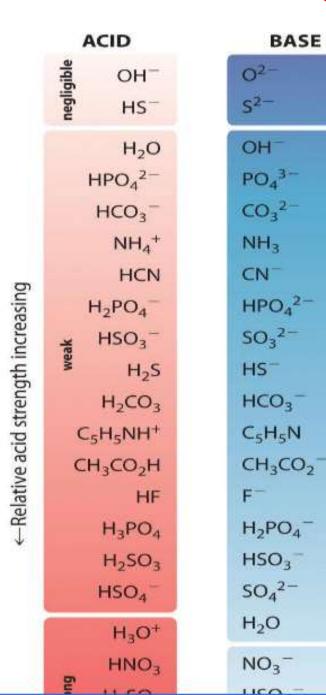
Conjugate acid base pair

strong

weak

а.

Relative base strength increasing ightarrow

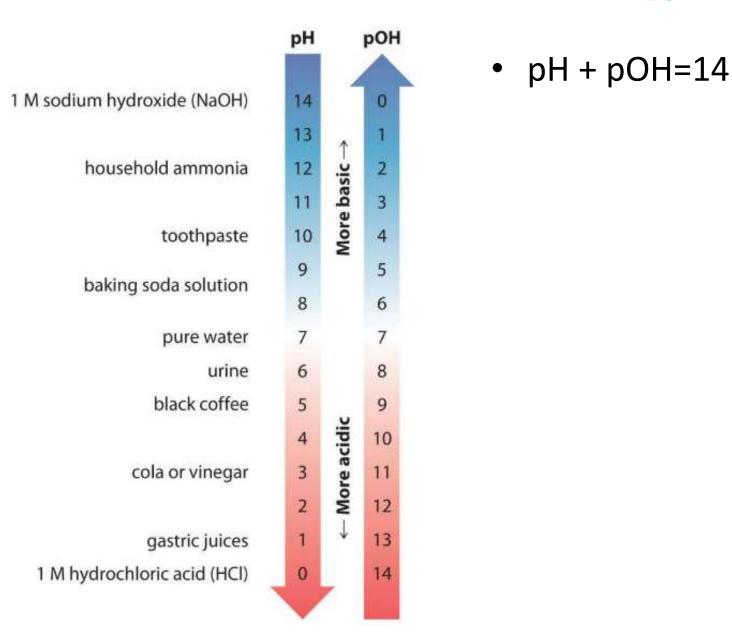


The conjugate acid-base pairs are NH₄⁺/NH₃ and HPO₄²⁻/PO₄³⁻. According to Table 16.2 "Values ' and Table 16.3 "Values of ", NH₄+ is a stronger acid (pK₅ = 9.25) than HPO₄≥ (pK₅ = 12.32), and PO₄≥ is a stronger base (pK₆ = 1.68) than NH₂ (pK₆ = 4.75). The equilibrium will therefore lie to the right, favoring the formation of the weaker acid-base pair: Â.

$$NH_4^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$$

stronger acid stronger base weaker base weaker acid

pH of a solution=-log₁₀[H+]



The K_w for water at 100°C is 4.99×10^{-13} . Calculate p K_w for water at this temperature and the pH and the

pOH for a neutral aqueous solution at 100°C. Report pH and pOH values to two decimal places.

Given: K "

```
Asked for: pKw, pH, and pOH
```

Strategy:

A Calculate pK_w by taking the negative logarithm of K_w .

B For a neutral aqueous solution, $[H_3O^+] = [OH^-]$. Use this relationship and Equation 16.7 to calculate $[H_3O^+]$

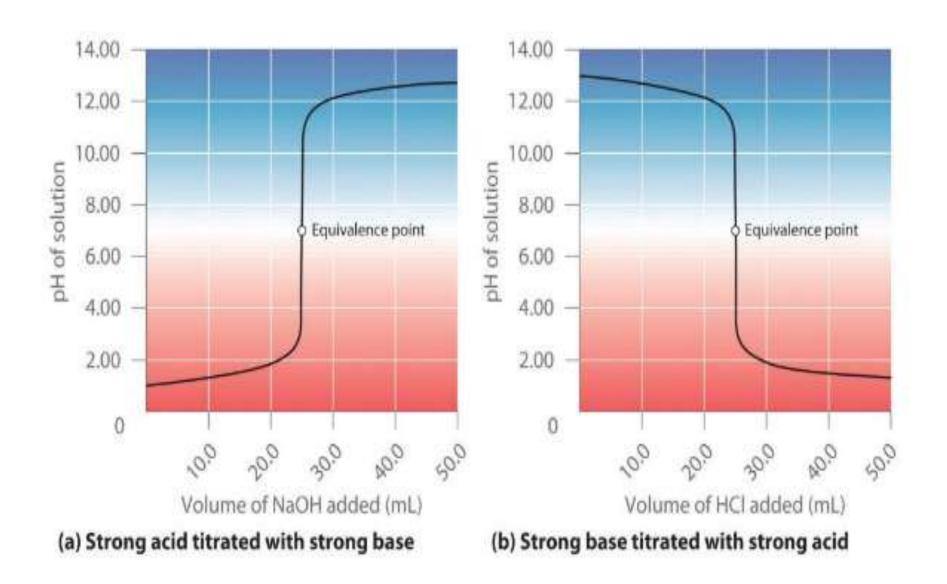
and [OH⁻]. Then determine the pH and the pOH for the solution.

Solution:

A Because pK_w is the negative logarithm of K_w , we can write $M_w = -\log K_w = -\log(4.99 \times 10^{-13}) = 12.302$

> For a neutral solution, pH=pOH And pH+pOH = pKw Therefore 2pH=12.30, or pH=6.15

Strong Acid



(a) As 0.20 M NaOH is slowly added to 50.0 mL of 0.10 M HCl, the pH increases slowly at first, then increases very rapidly as the equivalence point is approached, and finally increases slowly once more. (b) Conversely, as 0.20 M HCl is slowly added to 50.0 mL of 0.10 M NaOH, the pH decreases slowly at first, then decreases very rapidly as the equivalence point is approached, and finally decreases slowly once more.

At the equivalence point (when 25.0 mL of NaOH solution has been added), the neutralization is complete: only a salt remains in solution (NaCl), and the pH of the solution is 7.00. Adding more NaOH produces a rapid increase in pH, but eventually the pH levels off at a value of about 13.30, the pH of 0.20 M NaOH.

Complete the following table and generate a titration curve showing the pH versus volume of added base for

the titration of 50.0 mL of 0.288 M HCl with 0.321 M NaOH. Clearly indicate the equivalence point.

Base Added (mL)	10.0	30.0	40.0	45.0	50.0	55.0	65.0	75.0
рН								

