Acids and bases
Lecture one

1) Properties of acids & bases

A) Equilibrium constant of water K_w
B) " " " acid K_a and pK_a
C) " " " base K_b and pK_b
D) PH
E) pOH

2) Types of acid & base

A) Oxoacid — الحوامض الاوكسجينية
B) Hydrohalic acid — الحوامض الهيدروجينية
C) Hydrid acid — الحوامض الثنائية
D) organ acid — الحوامض العضوية

A) Hydroxid base — القواعد الهيدروكسيدية
b) Ionic metal oxides — اكاسيد الفلزات الايونية
c) metal Hydrides — هيدريدات الفلزات
D) organic bases — القواعد العضوية

theories of acid bases
1) Arrhenius theory
2) Bronsted - Lowery theory

الخواص العامة للحوامض والقواعد

١) معظم الحوامض والقواعد تذوب في الماء مكونة محاليل متوقعة

٢) تؤثر محاليل الحوامض والقواعد على بعض الصبغات فتغير لونها فمثلاً ورقة عباد الشمس الزرقاء في المحاليل الحامضية تتغير الى الحمراء وبالعكس الحمراء تتحول الى اللون الازرق في المحاليل القاعدية

٣) تتفاعل الحوامض مع القواعد وتنتج الملح والماء $NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + NH_3$

٤) تتفاعل محاليل القواعد القوية مع أملاح الالمونيوم وتنتج ملح وماء وغاز الامونيا ذو الرائحة المميزة وهذا يستخدم للكشف عن أملاح الالمونيوم

٥) تتفاعل محاليل الحوامض مع أملاح الكربونات الذائبة وتنتج ملح الحامض المعني وغاز ثاني اوكسيد الكربون

٦) تتميز هيدروكسيدات بعض الفلزات بصفة الامفوتيرية حيث يمكن التفاعل مع الحوامض كقواعد وكذلك مع القواعد كحوامض منتجة ملح وماء مثل هيدروكسيد الكالسيوم مع الحامض HCl ، هيدروكسيد البوتاسيوم KOH

$$HCl_{(aq)} + NaHCO_{3(aq)} \longrightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$

Sodium hydrogen carbonate

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

~~$ZnO + NH_4(OH) \longrightarrow Zn(AlO_2)$~~

$$Zn(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2KOH \longrightarrow K_2Zn(OH)_4 + H_2O$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log 5 \times 10^{-3}$$
$$= 3 - \log 5 = 2.3$$

$$pOH = -\log[OH] = -\log 2 \times 10^{-12}$$

$$pOH = 12 - \log 2 = 11.7$$

المحلول	$[OH]$	$[H_3O]$	PH	POH	نوعه
حامض HCl	10^{-14}	10^{0}	0	14	حامضية
الأمونيا	10^{-4}	10^{-10}	10	4	قاعدي
الماء النقي	10^{-7}	10^{-7}	7	7	متعادل
~~Hemoglobin~~				~~7.4~~	
ماء الليمون	10^{-9}	10^{-5}	5	9	حامضي
الخل	10^{-11}	10^{-3}	3	11	حامضي

خاصية تأين الماء

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

ولكون تركيز H^+ و OH^- قليل للغاية لذلك نعتبر تركيز H_2O يبقى ثابتة عليه يمكن كتابة المعادلة

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O]$$

$$\boxed{[H^+][OH^-] = K_w} \qquad K_w = 1 \times 10^{-14}$$

الماء النقي في درجة حرارة ثابتة يكون حاصل ضرب تركيز أيون الهيدرونيوم وأيون الهيدروكسيل مقدار ثابت.
في المحاليل المائية يكون تركيز H^+ أكبر من OH^- والعكس تركيز OH^- أكبر من H^+. وقد حددت قيمة الثابت $K = 1 \times 10^{-14}$

خاصية تأين الحمض

هو مقياس لقوة الحمض في المحلول ويرمز له K_a

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \Rightarrow K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\boxed{K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}}$$

ثابت تأین القاعده K_b

هو مقیاس لقوه القاعده المحلول

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]} \Rightarrow K[H_2O] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$\boxed{K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}}$$

$$\boxed{K_w = K_a K_b = 1 \times 10^{-14}}$$

$$\boxed{pK_w = pK_a + pK_b = 14}$$

* کلما ازدادت قیمه K_a ازدادت الحامضیه (تزداد قوتها)
کلما ازدادت قیمه pK_a قلت الحامضیه (تقل قوتها)

مثال / لدینا حامضان احدهما $K_a = 1 \times 10^{-3}$ والآخر $K_a = 1 \times 10^{-5}$ ایهما اقوی

$1 \times 10^{-3} > 1 \times 10^{-5}$ $\quad K_{a_1} > K_{a_2}$

$3 > 5$

$$pK_a = -\log K_a = -\log 10^{-3} = 3$$
$$-\log 10^{-5} = 5$$

الرقم الحامضی pH هو اللوغاریتم السالب لتركيز ایون الهیدروجین

$$\boxed{pH = -\log [H^+]}$$

(حامضی) $pH < 7$
(قاعدی) $pH > 7$

كذلك pOH

$$pOH = -\log[OH^-]$$

Typ of acid — انواع الاحماض

① Oxyacid — اكاسيد الاوكسجين

هي عباره عن مركبات تحتوي على الصيغة العامة (H_nXO_m) يتكون من عنصر (X) مثل الذره المركزيه وهي تختلف عن بعض

$HClO_4$, H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3

وتكون هذه الاحماض على ثلاث انواع

1) Monoprotic (HNO_3)
2) diprotic (H_2SO_4)
3) triprotic (H_3PO_4)

ويمكن تمييز هذه الانواع عن طريق الصيغ التركيبيه حيث ان الاوكسجين والهيدروجين في الاحماض متواجدة تفكيك متعدد الخطوات عن ذرات الهيدروجين المرتبطه (K_1, K_2, K_3)

العوامل المؤثره على قوه احماض الاوكسجين

1) السالبيه الكهربائيه للذره المركزيه

كلما زادت السالبيه الكهربائيه للذره المركزيه كلما زادت الحامضيه

Ex① $HClO_4 > HNO_3 > H_2SO_4$

(Cl > N > S)

Ex②

$HClO_4$ ($K_a = 3 \times 10^{-8}$) > $HBrO_4$ (2.5×10^{-9}) > HIO_4 (2.3×10^{-11})

السبب في ذلك كلما زادت السالبيه الكهربائيه للذره قل سوف تسحب الكثافه الالكترونيه بحيث تكون اصره O — H اكثر استقطاب مما يسهل كسرها وتحرر H

٢) عدد ذرات الاوكسجين كلما زادت عدد ذرات الهيدروجين كلما قلت الحمضية
اي ان

$HClO_4 > H_2SO_4 > H_3PO_4$

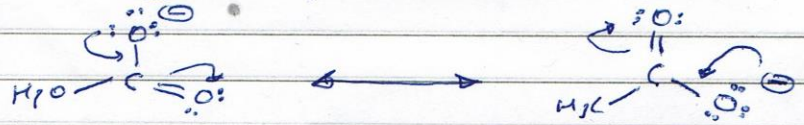
٣) كلما زادت عدد ذرات الاوكسجين كلما زادت الحمضية

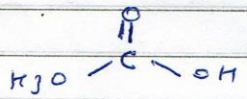
$HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$

$Ka = (3.5\times10^{-8})\quad (1.2\times10^{-2})\quad (1)\quad$ V. Lang

٤) تأثير الكتلة الذرية المركزية كلما زادت ذرة العنصر الكهروسالبية للذرات المحوضة كلما زادت الحمضية

مثلا الحمضية لحمض كلا استقرارية الايون الذي يكون شحنة سالبة على الاوكسجين كلما زادت استقرارية فالايون الذي يكون اقوى ويكون توضيحي



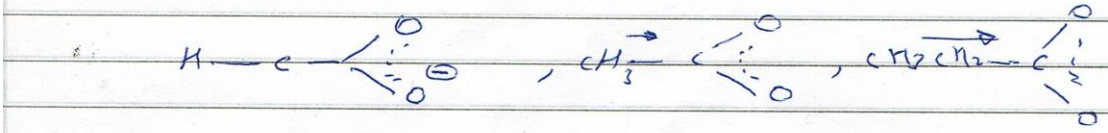


الحامضية لذرات المحوضة هي لذرات المرتبطة بذرة الاوكسجين المتصلة بذرة الهيدروجين . ويمكن تصنيف الذرات المحوضة الى

١) هي ذرة فلزية اي تكون لها سالبية كهربائية عالية تقل عن سالبية الاكسجين هي ذرة استقرار الاكترونة عن ذرة الاوكسجين وتؤدي الى استقرار الايون المتكون عنه تجريبيا وهي من اليسار

٢) اللافلزات الحامضة وهي اللافلزات ذات سالبية كهربائية اقل من سالبية ذرة الاوكسجين بمعنى ان الالكترونات المشتركة عن ذرة الاوكسجين تتجه تجريبيا الهيدروجين مما يؤدي الى عدم استقرار الايون المتكون وبالتالي يكون الحامض ضعيف

Acid	PKa
HCOOH	3.75
CH_3COOH	4.76
CH_3CH_2COOH	4.87



دفع الكترون ← استقرار الايون المرافق

Acid	PKa
CH_3COOH	4.76
$ClCH_2COOH$	2.86
$Cl_2CHCOOH$	1.29
Cl_3CCOOH	0.65

Acid	PKa
FCH_2COOH	2.66
$ClCH_2COOH$	2.86
$BrCH_2COOH$	2.9
ICH_2COOH	3.17

Acid	PKa
$CH_3CH_2CH_2COOH$	4.82
$CH_3CH_2CHClCOOH$	2.84
$CH_3CHClCH_2COOH$	4.06
$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	4.52

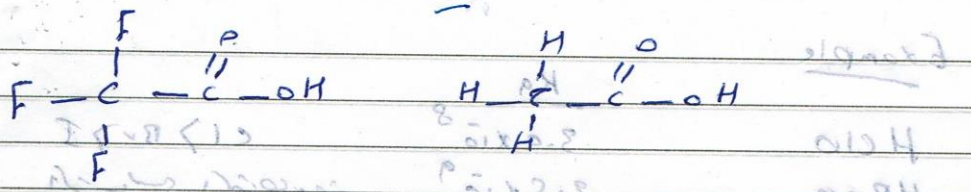
(T.C) Fetal chang

H_2SO_4

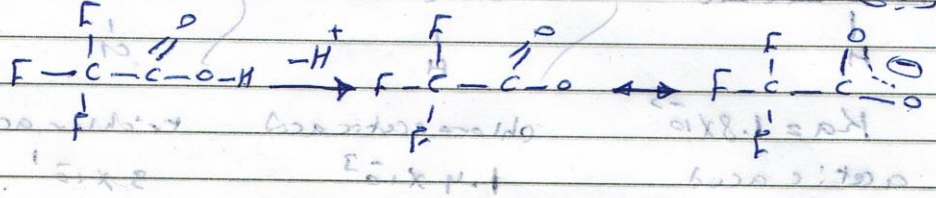
$= |2-4| = 2$

$HClO_4$

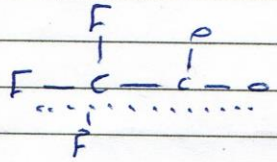
$= |1-3| = 3$



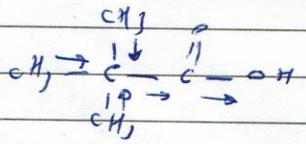
بما ان الذرة O-H في الحامض تكون مقطوبة بالكترونات الاوكسجين الموجود في حامض الكلية لوجود ذرات الفلور الاكثر سالبية كهربائية من الكربون C-O واضعاف الاصرة O-H وهذا يعني سهولة كسر الاصرة O-H كذلك فان استقرارية القاعدة الناتجة على O سوف تنتشر على كل الايونية وهذا يعني ثبات التركيب الرنيني



وان فائض الكترونات سوف يسبب مثل ذرات الفلور الموجودة في ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربوكسيل



اما حامض الكلية عند استبدال H بـ CH_3 وهي مجموعة دافعة للالكترونات فان ذرات الفلور سوف تزيد استقرارية القاعدة الناتجة سوف لا تنتشر بل تتجمع على ذرة الاوكسجين وليس كبيرة لذلك تكون الاصرة C-O قصيرة وسوف يقل O-H قوة الكتروسالبية وتزيد بروتون مما يقلل الحامضية.



لذلك ترتيب قوة الحامضية

$CH_2FCOOH > CH_2ClCOOH > CH_2BrCOOH > CH_3COOH$

من يمتلك قوة الحامض بسبب السالبية الكهربائية الاعلى

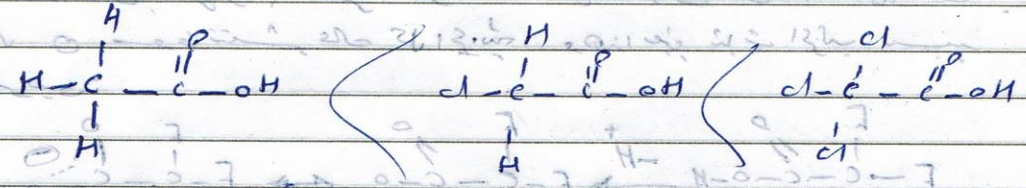
$CCl_3COOH > CHCl_2COOH > CH_2ClCOOH > CH_3COOH$

من يمتلك الحامضية بسبب ذرات الكلور

Example

	Ka
HClO	3.0×10^{-8}
HBrO	2.5×10^{-9}
HIO	2.3×10^{-11}

Cl > Br > I



$Ka = 1.8 \times 10^{-5}$

acetic acid

chloro acetic acid

1.4×10^{-3}

trichloro acetic

3×10^{-1}

	pKa
CH_3COOH	4.76
$CH_2ClCOOH$	2.86

Hydrohalic Acid

اكواحض الهالوجينات

هي ثلاث اكواحض التي تتركب ذراته الهيدروجين مع ذرة هالوجين مثال على ذلك

HCl, HBr, HF, HI

كل هذه الاكواحض هي monoprotic

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

وتكون قوة الاكواحض الهالوجينية تعتمد على قوة الاصرة بين الهالوجين والهيدروجين لذلك يمكن ترتيب هذه الاكواحض

$$HF < HCl < HBr < HI$$

قوة الاصرة تقل بزيادة حجم الذرة الهالوجينية (X)

Hydrohalic acid او Binary acid

وهي تسمى عام ٢٠٠٠ الاحماض الهالوجينية يمكن تعريفها على انها اكواحض

او هي اكواحض الناتجة من ذرات الهيدروجين مع العناصر الموجودة في المجموعة (٧) في الجدول الدوري حيث تزداد الكهروسالبية بالسير من اليسار الى اليمين وذلك لاقتراب الذرة من ذرة الفلور التي هي الاعلى في الكهروسالبية

$$CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$$

electronegativity: 2.5 3 3.4 4

~~في الدورة الواحدة تزداد الحامضية~~

ويمكن تفسير ذلك لزيادة السالبية الكهربائية فتزداد الحامضية في الدورة الواحدة

في المجموعة الواحدة تزداد الحامضية بالهبوط للاسفل اي مع زيادة العدد الذري وذلك لزيادة حجم الذرة وضعف قوة الاصرة لذلك يحبذ من السهل كسر الاصرة وتكوين البروتون

$$H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$$

pKa: 14 7.4 3.9 2.6

stability of conjugate base (قاعدة المرافق)

استقرار القاعدة المرتبطة

(هي تلك القاعدة الناتجة من سلسلة تتبرع بروتون واحد من مجموعات تحتوي H متأينة)

كلما زادت استقرار القاعدة المرتبطة كلما زادت قوة الحمض

CH_3CH_3 < $CH_2=CH_2$ < $CH\equiv CH$

sp^3 sp^2 sp

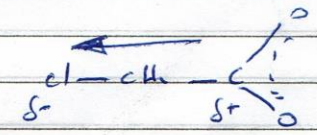
مع الأخذ بعين الاعتبار أن التهجين sp^3, sp^2, sp حسب كلما زادت نسبة S في التهجين كلما كانت القاعدة المرتبطة أكثر استقرار، لذلك تكون أكثر حمضية

$CH_3CH_2^-$ X $CH_2=CH^-$ X $CH\equiv C^-$

[illegible]

التأثير الاستحثي

	pKa
CH_3COOH	4.76
$CH_2ClCOOH$	2.86
$CHCl_2COOH$	1.29
CCl_3COOH	0.65



1) $CH_3CH_2CH_2COOH$ 4.82
2) $CH_3CH_2CHClCOOH$ 2.84
3) $CH_3CHClCH_2COOH$ 4.06
4) $CH_2ClCH_2CH_2COOH$ 4.52

2 > 3 > 4 > 1

[illegible] ذرة الكلور سوف تقل كلما ابتعدت ذرة الكلور عن ذرة الأكسجين كلما [illegible] الكلور تأثيرها كلما سوف يكون قليل.

Types of Bases — انواع القواعد

1) الهيدروكسيدات

ويشمل هيدروكسيدات الفلزات وهيدروكسيدات الفلزات القلوية
هي هذه القواعد هي قواعد قوية تتفكك تماماً في الماء وتكون أيونات
مثال على ذلك:

$$MOH \longrightarrow M^{+}_{(aq)} + OH^{-}$$
$$M(OH)_2 \longrightarrow M^{2+} + 2OH^{-}$$

مثال على ذلك:

$LiOH$, KOH, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$

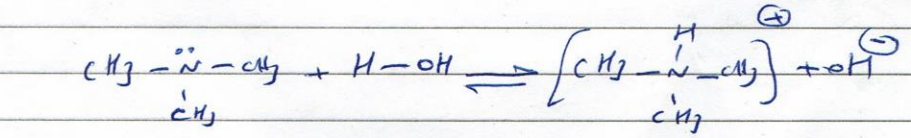
2) اكاسيد الفلزات الأيونية القلوية
ويشمل اي سيد الفلزات اول سيد الفلزات القلوية الترابية
مثال على ذلك:

$$Na_2O + H_2O \longrightarrow 2Na + 2OH^{-}$$
$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca + 2OH^{-}$$

3) هيدريدات الفلزات — Metal Hydrid
هي تلك المركبات التي تتفاعل مع الماء لتكوين الهيدروكسيد وغاز الهيدروجين

$$NaH + H_2O \longrightarrow H_{2(g)} + Na^{+} + OH^{-}$$

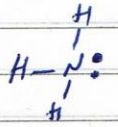
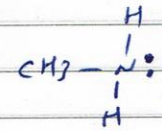
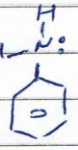
4) القواعد العضوية
هي المركبات التي تحتوي على ذرة نيتروجين بها زوج من الإلكترونات غير الرابطة
مثال على ذلك: ميثيل أمين مع الماء يعطي أيون الهيدروكسيد



قوة القواعد تعتمد على عاملين

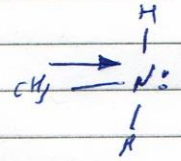
1) سهولة توفير مزدوج الكتروني لتقبل البروتون

2) استقرار الايون الناتج بعد ارتباط القاعدة بالبروتون

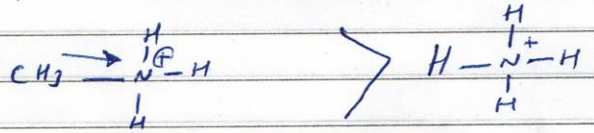
		pKb
amonia		4.75
methylamin		3.36
phenylamin		9.38

نلاحظ ان methylamin اكثر قاعدية بسبب وجود مجموعة CH3 دافعة للالكترونات مما يزيد من كثافة الالكترونات على ذرة النيتروجين مما يجعل ارتباطها بالبروتون (H+) اسهل وبالتالي تكوين ايون الامونيوم

مما يجعل ذرة النيتروجين اكثر سالبية



وبسبب ارتباط H+ فان ذرة النيتروجين سوف تتوزع كون CH3 مجموعة دافعة مما يجعل الايون اكثر استقرار



اما في phenylamin فان ازدواج حر على ذرة النيتروجين يشارك مع الالكترونات π للحلقة مما يقلل من كثافة الالكترونات على ذرة النيتروجين مما يجعل ارتباطها بالبروتون (H+) اصعب

15

	pK_b
① CH_3NH_2	3.36
② $CH_3CH_2NH_2$	3.27
③ $CH_3CH_2CH_2NH_2$	3.16
~~$CH_3CH_2CH_2CH_2$~~	

3 7 2 7 1