

ACID BASE AND SALT

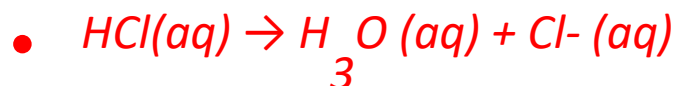
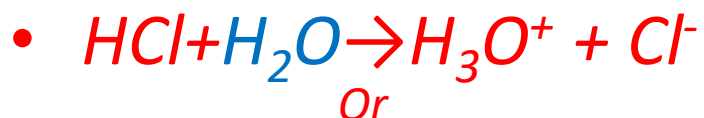
- *CLASSIFICATION BASED ON THEORIES/CONCEPTS*
- 1. ARRHENIUS CONCEPT OF ACID BASE
- 2. BRONSTED LOWRY THEORY
- 3. LEWIS THEORY
- 4. LUX-FLOOD CONCEPT
- 5. SOFT AND HARD ACID BASE THEORY



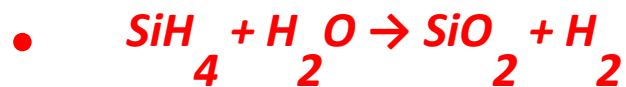
ARRHENIUS CONCEPT

- ACID PRODUCES

*HYDROGEN ION IN
AQUEOUS SOLUTION*



- $HI > HBr > HCl > HF$ (decreasing strength of acidity)



$CH_4 + H_2O \rightarrow$ no reaction

HF, H₂O, NH₃, CH₄ Acidity??

- Base produces

Hydroxyl ion in aqueous solution

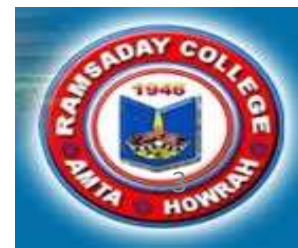


$KOH > NaOH > LiOH$ (Fajan's concept)

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

DRAWBACKS

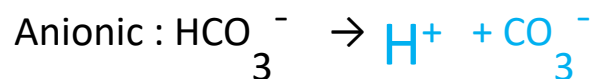
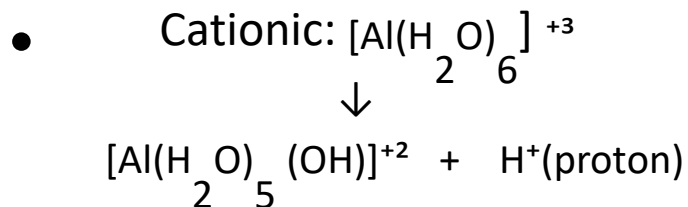
- Unable to explain why NH_3 which contains no OH^- ions, is a base and not an acid
 - Why a solution of FeCl_3 is acidic or why Na_2S is alkaline
 - Limited to aqueous media only. Failed to explain why NaNH_2 is alkaline and NH_4Cl acidic in liquor ammonia
 - Failed to define inherent acid-base character (phenol/picric acid)
- Arrange in order of increasing acidity:
 1. H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4
 2. HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 , HOCl
 3. $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$



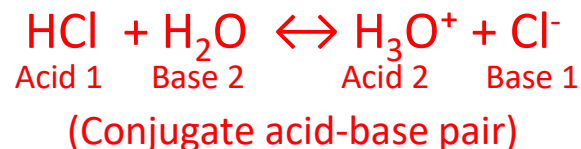
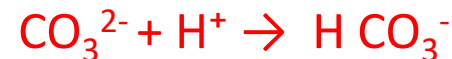
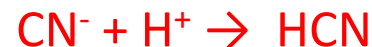
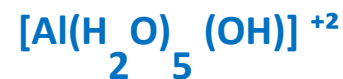
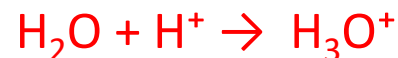
Bronsted-Lowry Theory

The Proton-donor-acceptor system

• Bronsted Acids



• Bronsted Bases



Comparison of Hydracids

hydracid	Ka value	BDE(kJ/mol)
HF	7.2×10^{-4}	570
HCl	1×10^6	430
HBr	1×10^9	370
HI	3.3×10^9	300

- The acid strength increases with increase in the size of atoms



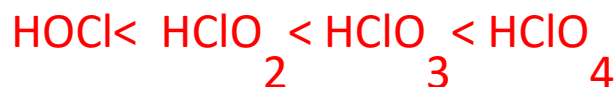
Gas phase acidity increases across a period and down a group in the p-block binary acids



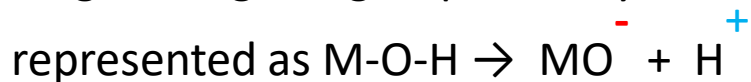
Oxo and Hydroxo acids

- 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



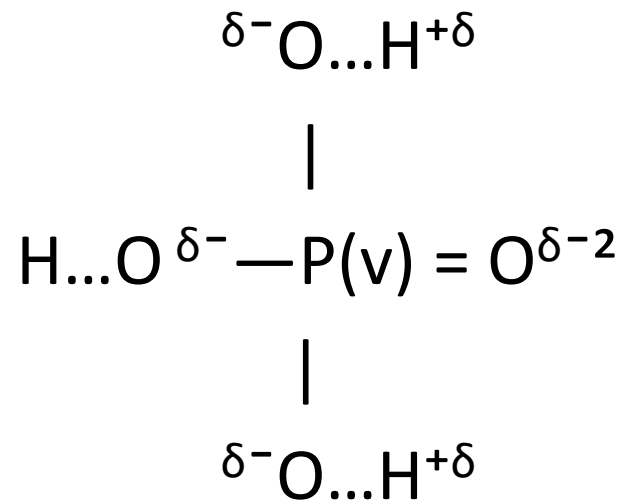
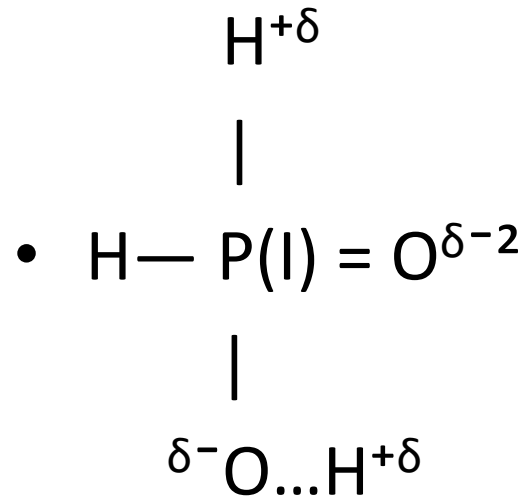
A hydroxo acid is one in which the acidic proton is on a hydroxy group without a neighboring oxo group. Usually



Oxy acid	$M(O)_x(OH)_y$	Value of X	pKa = 8-5x	Ka	pka expt
HOCl	Cl(OH)	0	8- (5 x 0) =8	3×10^{-8}	7.5
HClO ₂	ClO(OH)	1	8- (5x1) =3	1×10^{-2}	2.0
HClO ₃	Cl(O) ₂ (OH)	2	8- (5x2) = -2	5×10^2	-1.3
HClO ₄	Cl(O) ₃ (OH)	3	8- (5x3) = -7	1×10^3	-10

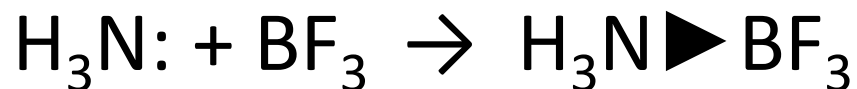
Oxo acids of Phosphorus

- H_3PO_2 (Monobasic with one hydroxyl and one oxo group)
- H_3PO_3 (Dibasic with two hydroxyl and one oxo group)
- H_3PO_4 (Tribasic, Three hydroxyl and one oxo group)
- $\text{H}_3\text{PO}_2 > \text{H}_3\text{PO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4$
 Strong acid weak acid



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.



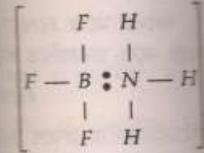
Lewis base L. acid acid-base adduct



-----Lewis acid st increases →



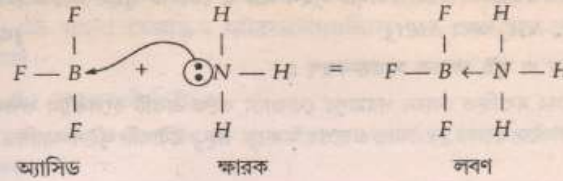
সিড ও ক্ষারকের সংজ্ঞা
তা হল অ্যাসিড আর যে
গুলি অ্যাসিড, কারণ এরা
OH⁻ ইত্যাদি যৌগ
।



জোড়া ইলেকট্রন গ্রহণ করে।
নাইট্রোজেন পরমাণুটি তার
ক্ষারক।
যৌগটির মধ্যস্থ কোন একটি
(l.p.) থাকা প্রয়োজন। যেমন
সিড।

গোলে যৌগটির মধ্যস্থ কোন
ইলেকট্রন জোড়া (lone-pair of
electron) পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষ

কক্ষকে স্থান পাওয়ার মাধ্যমে
সৃষ্টি হওয়ার ঘটনাকে বলে
ন জোড়া দাতার ভূমিকা এবং
মন, NH₃ ও BF₃-এর মধ্যে



Q. 13. দেখাও যে জল লুইস অ্যাসিড এবং লুইস বেস উভয় হিসাবেই কাজ করতে পারে।

[V.U. '99]

অথবা

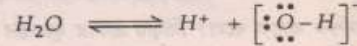
দেখাও যে জল লুইসের অম্ল ও ক্ষারক হিসাবে কাজ করে।

[C.U. '94]

Ans. ► জল একটি লুইস অম্ল ও লুইস ক্ষারক হওয়ার কারণ :

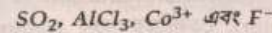
জলের অণুতে (H₂O) অক্সিজেন পরমাণুর দুটি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড়া আছে। সুতরাং, এই পদার্থটি উপযুক্ত গ্রহীতাকে ইলেকট্রন জোড়া দান করার মাধ্যমে অসমযোজী বন্ধন সৃষ্টি করতে পারে। তাই জল একটি লুইস ক্ষারক।

আবার, জল একটি মৃদু তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ। এটি স্বল্প পরিমাণে আয়নিত হয়ে H⁺ ও OH⁻ আয়ন উৎপাদন করে।



H⁺ আয়নের যোজ্যতা কক্ষের 1s কক্ষকটি ইলেকট্রন-শূন্য আছে। তাই H⁺ আয়নটি উক্ত কক্ষকে ইলেকট্রন জোড়া গ্রহণ করতে পারে। ফলে H⁺ আয়ন তথা H₂O একটি লুইস অ্যাসিড।

Q. 14. নিম্নলিখিত আয়ন ও যৌগগুলির মধ্যে কোনগুলি লুইস অম্ল ও কোনগুলি লুইস ক্ষারক নির্দেশ কর :



[C.U. '96]

Ans. ► লুইস অম্ল ও লুইস ক্ষারক সনাক্তকরণ :

(i) SO₂ যৌগের মধ্যস্থিত S পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষে ইলেকট্রন কক্ষক খালি অবস্থায় আছে। এ কক্ষকে ইলেকট্রন জোড়া গ্রহণের মাধ্যমে SO₂ লুইস অ্যাসিড হিসাবে কাজ করে।

(ii) AlCl₃ যৌগের মধ্যস্থিত Al পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষে ইলেকট্রন কক্ষক খালি অবস্থায় আছে। এ কক্ষকে ইলেকট্রন জোড়া গ্রহণের মাধ্যমে AlCl₃ লুইস অ্যাসিড হিসাবে কাজ করতে পারে।

(iii) F⁻ আয়নের যোজ্যতা কক্ষে নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড়া বর্তমান আছে। এই ইলেকট্রন জোড়া উপযুক্ত গ্রহীতাকে দান করার মাধ্যমে F⁻ আয়ন লুইস বেস (লুইস ক্ষারক) হিসাবে কাজ করতে পারে।

(iv) Co³⁺ একটি উচ্চ কক্ষীয় আধানবিশিষ্ট আয়ন এবং এর বহিস্থ কক্ষে ইলেকট্রন কক্ষক খালি অবস্থায় আছে। এ কক্ষকে উপযুক্ত গ্রহীতাকে ইলেকট্রন জোড়া গ্রহণের মাধ্যমে Co³⁺ আয়নটি লুইস অ্যাসিড হিসাবে কাজ করতে পারে।



Group Characteristics of Lewis acids



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



Super acid

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

Lux Flood Concept

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



CO_2 is considered an anhydride of carbonic acid and CaO as base since it would give Ca(OH)_2 in water

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

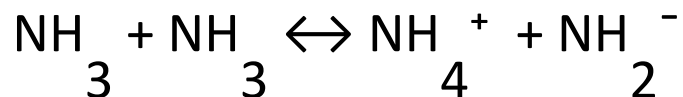
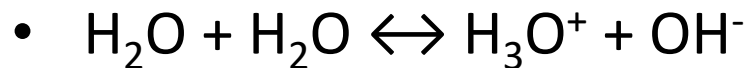


Base acid

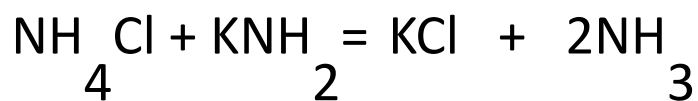


Other solvent system

Ammonia as solvent

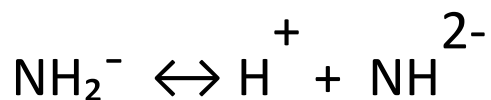


NH_4Cl (ammonium chloride) reacts with KNH_2 (potassium amide) to give salt and solvent

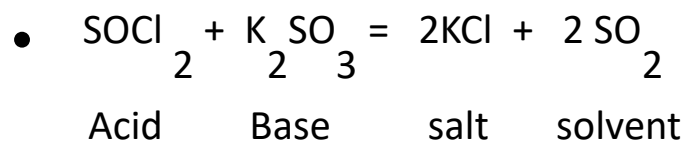


Acid Base Salt Solvent

$\text{BiI}_3 + \text{KNH}_2 \rightarrow \text{product?}$

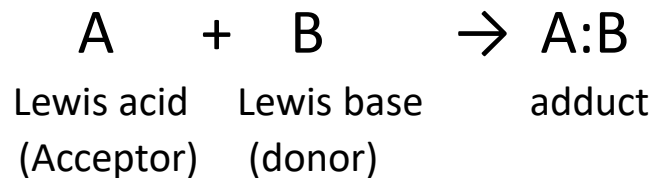


Sulphur dioxide as solvent



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.



Hard base: hard to oxidise

Characteristics: High electronegativity/ low polarisability/presence of filled orbitals

Hard acids: Difficult or hard to polarise.

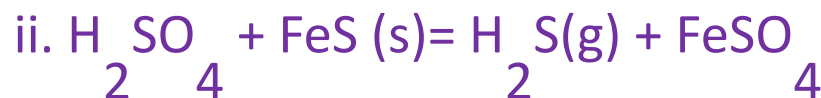
Characteristics: high oxidation state/a small size/a noble gas electronic configuration

Methyl mercury cation CH_3Hg^+ is proton like and monovalent soft Lewis acid



if $K < 1$, B is hard

Indicate with reason the direction of the following reaction:



BOOKS for REFERENCE

1. Prossnotore Rasayan by Maiti/Mukherjee
Chaya Prakashani
2. Inorganic Chemistry Theory and Principles
(part-I) by Rajarshi Chatterjee, Platinum
Publishers
3. Prossonotore Ajoybo Rasayan by Subhobroto
Banerjee, Publisher: Book Syndicate Pvt Ltd.
4. Snatak Ajoybo Rasayan , SP Ghosh/J Ghosh,
Publisher: Book Syndicate Pvt Ltd.