Ionic equilibria

توجيهي

Introduction

Many drugs are:

- Weak acids such as acetylsalicylic acid and ibuprofen
- Weak bases such as procaine and lidocaine
- Salts such as sodium diclofenac and metformin hydrochloride

• أحماض ضعيفة مثل حمض الأسيتيل ساليسيليك والإيبوبروفين
• قواعد ضعيفة مثل البروكايين والليدوكايين
• أملاح مثل ديكلوفيناك الصوديوم وهيدروكلوريد الميتفورمين

Ionization of drug is important in:

- Formulation: ionized drug is more soluble
- Absorption: unionized drugs easily diffuse across membrane.
- Distribution: unionized drugs have high volumes of distribution and protein binding
- Excretion: ionized drugs excreted more readily.

تأين الدواء مهم في:
• التركيبة: الدواء المتأين أكثر قابلية للذوبان
الامتصاص: تنتشر الأدوية غير المتأينة بسهولة عبر الغشاء.
التوزيع: تتميز الأدوية غير المتأينة بأحجام توزيع عالية وارتباط بالبروتين
• الإخراج: تُطرح الأدوية المتأينة بسهولة أكبر.

Arrhenius Theory

- Arrhenius defined an acid as a substance that liberates hydrogen ions, H^+ and a base as a substance that supplies hydroxyl ions, OH^- on dissociation.
- However; Arrhenius definition could not explain the basic behavior of many compounds that do not contain hydroxyl ions, OH^- (e.g.NH_3)

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

- Therefore; the Brönsted–Lowry theory is more useful than the Arrhenius theory for the representation of ionization in both aqueous and non-aqueous systems.

عزف أرهينيوس الحمض بأنه مادة تُحرر أيونات الهيدروجين (+H)، والقاعدة بأنها مادة تُوفر أيونات الهيدروكسيل (-OH) عند تفككها.

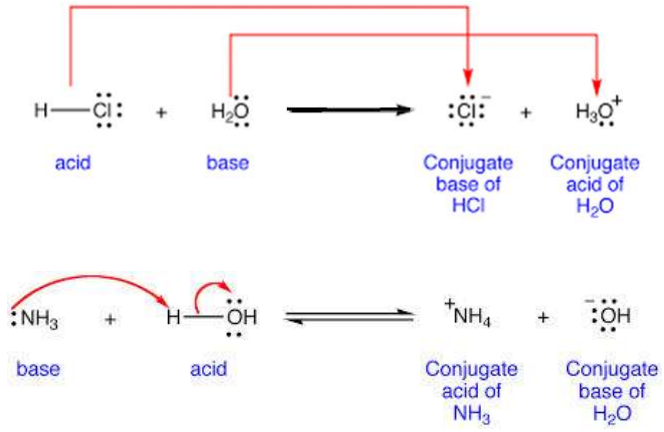
• مع ذلك، لم يستطع تعريف أرهينيوس تفسير السلوك الأساسي للعديد من المركبات التي لا تحتوي على أيونات الهيدروكسيل، OH (مثل NH4+).

لذلك، فإن نظرية برونستد-لوري أكثر فائدة من نظرية أرهينيوس لتمثيل التأين في كل من الأنظمة المائية وغير المائية.

يعني ارهينيوس بس فسر سلوك القواعد الي بتحتوي على OH

Brönsted–Lowry Theory

- According to the Brönsted–Lowry theory, an acid is a substance that is capable of donating a proton, and a base is a substance that is capable of accepting a proton from an acid.



• وفقًا لنظرية برونستد-لوري، الحمض هو مادة قادرة على منح بروتون، والقاعدة هي مادة قادرة على استقبال بروتون من الحمض.

هون بناء على انتقال ال protone بس كمان مش شامل

Brönsted–Lowry Theory

- The relative strengths of acids and bases are measured by the tendencies of these substances to give up and take on protons:
  - HCl is a strong acid in water because it gives up its proton readily
  - CH_3COOH is a weak acid because it gives up its proton only to a small extent.
- The strength of an acid or a base varies with the solvent:
  - HCl is a weak acid in glacial acetic acid
  - CH_3COOH is a strong acid in liquid ammonia.
- i.e. the strength of an acid depends not only on its ability to give up a proton but also on the ability of the solvent to accept the proton from the acid.

باختلاف ال solvent بختلف قوة القاعدة او الحمض

ثقاس القوة النسبية للأحماض والقواعد بميل هذه المواد إلى فقدان واكتساب البروتونات:

حمض الهيدروكلوريك (HCl) حمض قوي في الماء لأنه يفقد بروتونه بسهولة. حمض الأسيتيك (CH3COOH) حمض ضعيف لأنه يفقد بروتونه بنسبة ضئيلة فقط.

تختلف قوة الحمض أو القاعدة باختلاف المذيب:
حمض الهيدروكلوريك (HCl) حمض ضعيف في حمض الأسيتيك الجليدي.
حمض الأسيتيك (CH3COOH) حمض قوي في الأمونيا السائلة.

• أي أن قوة الحمض لا تعتمد فقط على قدرته على فقدان البروتون، بل أيضًا على قدرة المذيب على استقبال البروتون من الحمض.

Brönsted–Lowry Theory

- Solvents can be classified as protophilic, protogenic, amphiprotic, and aprotic.

➢ **Protophilic** or basic solvent is one that is capable of accepting protons from the solute (e.g. liquid ammonia **NH_3).**

➢ **Protogenic** solvent is a proton donating compound (e.g. acetic acid **CH_3COOH)**

➢ **Amphiprotic** solvents act as both proton acceptors and proton donor (e.g.water **H_2O).**

➢ **Aprotic** solvents neither accept nor donate protons (e.g. methane **CH_4).**

• يمكن تصنيف المذيبات إلى محبة للبروتونات، ومولدة للبروتونات، ومزدوجة البروتونات، وغير بروتونية.

< المذيب المحب للبروتونات أو القاعدي هو المذيب القادر على استقبال البروتونات من المذاب (مثل الأمونيا السائلة NH3).

< المذيب المولد للبروتونات هو مركب مانح للبروتونات (مثل حمض الأسيتيك CH3COOH).

المذيبات مزدوجة البروتونات تعمل كمستقبلات ومانحات للبروتونات (مثل الماء H2O).

المذيبات اللا بروتونية لا تستقبل ولا تمنح البروتونات (مثل الميثان CH4).

بناء على زوج الالكترونات
وهو شامل للكل

Lewis Electronic Theory

According to the Lewis theory:

- An acid is a molecule or an ion that accepts an electron pair to form a covalent bond.
- A base is a substance that provides the pair of unshared electrons to coordinate with an acid.
- Certain compounds such as BF_3 are considered acids even when they are not proton donors (do not contain hydrogen).
- Other compounds such as ethers and NH_3 are considered bases even when they do not accept proton.

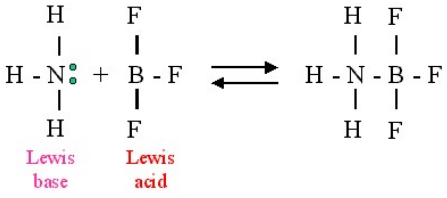
الحمض هو جزيء أو أيون يستقبل زوجًا من الإلكترونات لتكوين رابطة تساهمية.

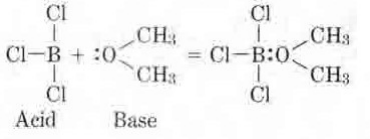
القاعدة هي مادة توفر زوجًا من الإلكترونات غير المشتركة للتنسيق مع الحمض.

تُعتبر بعض المركبات، مثل BF3، أحماضًا حتى وإن لم تكن مانحة للبروتونات (لا تحتوي على هيدروجين).

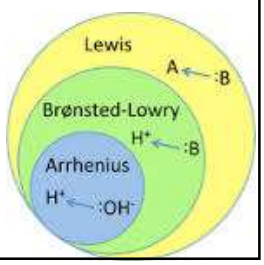
تُعتبر مركبات أخرى، مثل الإيثرات وNH3، قواعد حتى وإن لم تكن تستقبل البروتونات.

Lewis Electronic Theory





- The Lewis systems is probably too broad for convenient application to ordinary acid-base reactions.
- These reactions can be described as a form of electron sharing rather than as acid-base reactions.



من المحتمل أن يكون نظام لويس واسعًا جدًا بحيث لا يمكن تطبيقه بسهولة على تفاعلات الحمض والقاعدة العادية. • يمكن وصف هذه التفاعلات بأنها شكل من أشكال مشاركة الإلكترونات بدلاً من كونها تفاعلات حمض وقاعدة.

Ionization of Weak Electrolytes

Weak Acids

تأين حمض ضعيف غير مشحون، HA، في الماء:

The ionization of an uncharged weak acid, HA, in water:

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

Acid 1 Base 1 Acid 2 Base 2

The *acidity constant* K_a is expressed as:

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

ka بساوي النواتج على المتفاعلات

Note: An acid and a base in equilibrium is termed a conjugate acid-base pair. E.g. A^- is the conjugate base of the weak acid HA

ملاحظة: يُسمى حمض وقاعدة في حالة توازن بزوج حمض-قاعدة مترافق. على سبيل المثال، A^- هي القاعدة المترافقة للحمض الضعيف HA.

For a charged acid, BH^+, the reaction is written as:

$$BH^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + B$$

Acid 1 Base 1 Acid 2 Base 2

The acidity constant K_a is expressed as :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$$

Ionization of Weak Electrolytes

Weak Bases

يمكن كتابة تأين قاعدة ضعيفة غير مشحونة، B، في الماء على النحو التالي:

The ionization of an uncharged weak base, B, in water can be written as:

$$B + H_2O \leftrightarrow OH^- + BH^+$$

Base 1 Acid 1 Base 2 Acid 2

نفس الفكرة بال kb

The *basicity constant* K_b is expressed as :

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

For anionic base, A^-, the reaction is written as:

$$A^- + H_2O \leftrightarrow OH^- + HA$$

Base 1 Acid 1 Base 2 Acid 2

The basicity constant K_b is expressed as :

$$K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}$$

Ionization of salts

- Salts are the non-water product of an acid base neutralization.
- Drug salts are often used due to their complete ionization, and thus better aqueous solubility than weak acids and bases.
- Depending on the strength of the acid and base that form the salt, there are four possible types:

الأملاح هي نواتج تفاعل تعادل الحمض والقاعدة، وهي غير مائية.

تُستخدم أملاح الأدوية غالبًا نظرًا لتأينها الكامل، وبالتالي ذوبانها في الماء بشكل أفضل من الأحماض والقواعد الضعيفة.

بناءً على قوة الحمض والقاعدة المُكوِّنة للملح، توجد أربعة أنواع مُحتملة:

1.Salt of strong acid and a strong base (e.g. NaCl)

وكل حالة الها طريقة مختلفة لحساب ال pH

- This salt dissociates to give ions that practically do not consume or release protons.
- E.g. $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

  Salt (Practically neither Acid or Base)

1. ملح حمض قوي وقاعدة قوية (مثل كلوريد الصوديوم). يتفكك هذا الملح ليعطي أيونات لا تستهلك أو تُطلق البروتونات عمليًا. • مثال: $NaCl \rightleftharpoons Na+ + Cl-$

Ionization of salts

2. Salt of weak acid and strong base (e.g. NaOAc)

This salt dissociates into ions; from which one acts as a base and consumes a proton to give its conjugate weak acid:

E.g. $NaOAc \rightarrow Na^+ + OAc^-$

Salt Base1

$OAc^- + H_2O \leftrightarrow HOAc + OH^-$

Base1 Acid1 Acid2 Base2

2. ملح حمض ضعيف وقاعدة قوية (مثل أسيتات الصوديوم NaOAc): يتفكك هذا الملح إلى أيونات، يعمل أحدها كقاعدة ويستهلك بروتونًا ليعطي حمضه المرافق الضعيف:

3. Salt of weak base and strong acid (e.g. NH_4Cl)

This salt dissociates into ions; from which one acts as a n acid and releases a proton to give its conjugate weak base:

E.g. $NH_4Cl \rightarrow NH4^+ + Cl^-$

Salt Acid1

$NH4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H3O^+$

Acid1 Base1 Base2 Acid2

يتفكك هذا الملح إلى أيونات، يعمل أحدها كحمض ويطلق بروتونًا ليعطي قاعدته الضعيفة المرافقة: مثال:

Ionization of salts

4. Salt of weak acid and weak base (e.g. NH_4OAc)

This salt dissociates into ions; from which one acts as an acid and the other as a base.

E.g. $NH_4OAc \rightarrow NH_4^+ + OAc^-$

Salt — Acid 1 — Base 1

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$

Acid 1 — Base 1 — Base 2 — Acid 2

$AcO^- + H_2O \leftrightarrow AcOH + OH^-$

Base 1 — Acid 1 — Acid 2 — Base 2

4. ملح حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة (مثل NH3OAc)

يتفكك هذا الملح إلى أيونات، يعمل أحدها كحمض والآخر كقاعدة.

Ionization of Polyprotic Electrolytes

Polyprotic acids can lose more than one H^+ ion.

E.g. *Diprotic acids*, such as H_2SO_4 and H_2CO_3, which release 2 protons, and *Triprotic acids*, such as H_3PO_4 which releases 3 protons.

Consider the ionization of the weak diprotic acid, H_2CO_3 that dissociates in two steps:

$$H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

Two acidity constants is used to describe the two equilibrium:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}, \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

K_{a1} is larger than K_{a2} because the polyprotic acid lose its first proton more easily than the second (and third) proton.

الي بتحلل اكثر من مرة لانه عنده اكثر من H

يمكن للأحماض متعددة البروتونات أن تفقد أكثر من أيون هيدروجين واحد (+H). على سبيل المثال، الأحماض ثنائية البروتون، مثل H2SO4 وH2CO3، التي تُطلق بروتونين، والأحماض ثلاثية البروتون، مثل H3PO4، التي تُطلق ثلاثة بروتونات.

ضع في اعتبارك تأين الحمض ثنائي البروتون الضعيف، H2CO3، الذي يتفكك في خطوتين: H2CO3 + H2O → H2CO3 + H2O

لأن الحمض Kap أكبر من Ka1 متعدد البروتونات يفقد بروتونه الأول بسهولة أكبر من البروتون الثاني (والثالث).

هون بقدر يستقبل اكثر من H

Ionization of Polyprotic Electrolytes

Polyprotic bases can accept more than one H^+ ion.

E.g. *Diprotic bases*, such as CO_3^{2-} which accepts 2 protons, and *Triprotic bases*, such as PO_4^{3-} accepts 3 protons.

Consider the ionization of the weak diprotic base, CO_3^{2} that consumes protons in two steps:

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow OH^- + HCO_3^{1-}$$

$$HCO_3^{1-} + H_2O \leftrightarrow OH^- + H_2CO_3$$

Two basicity constants is used to describe the two equilibrium:

$$K_{b1} = \frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}, \qquad K_{b2} = \frac{[OH^-][H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

K_{b1} is larger than K_{b2} because the polyprotic base consumes its first proton more easily than the second (and third) proton.

يمكن للقواعد متعددة البروتونات أن تقبل أكثر من أيون H* واحد. على سبيل المثال، القواعد ثنائية البروتون، مثل CO2 التي تقبل بروتونين، والقواعد ثلاثية البروتون، مثل PO3 التي تقبل 3 بروتونات. ضع في اعتبارك تأين القاعدة ثنائية البروتون الضعيفة، CO2، التي تستهلك البروتونات في خطوتين:
-CO2 + H2O → OH- + HCO2

لأن القاعدة Kp1 أكبر من Kp1 متعددة البروتونات تستهلك بروتونها الأول بسهولة أكبر من البروتون الثاني (والثالث).

Ampholytes

بقدر يتصرف كحمض او قاعدة بناء على الوسط الي هو فيه

- A species that can function either as an acid or as a base is called an *ampholyte* and is said to be *amphoteric* in nature.
- Amino acids and proteins are ampholytes of particular interest in pharmacy. If glycine hydrochloride is dissolved in water, it ionizes as follows:

$$^+NH_3CH_2COOH + H_2O \Leftrightarrow +NH_3CH_2COO^- + H_3O^+$$

$$^+NH_3CH_2COO^- + H_2O \Leftrightarrow +NH_2CH_2COO^- + H_3O^+$$

- The species $^+NH_3CH_2COO^-$ is amphoteric in that, in addition to reacting as an acid it can react as a base with water as follows:

$$^+NH_3CH_2COO^- + H_2O \Leftrightarrow {}^+NH_3CH_2COOH + OH^-$$

• يُطلق على المادة التي يمكنها العمل كحمض أو كقاعدة اسم الأمفوليت، ويُقال إنها أمفوتيرية بطبيعتها.

• الأحماض الأمينية والبروتينات هي أمفوليتات ذات أهمية خاصة في الصيدلة. إذا تم إذابة هيدروكلوريد الجليسين في الماء، فإنه يتأين كما يلي:

يُعتبر المركب NH3CH2CO3* مادةً مذبذبة، حيث يتفاعل مع الماء كقاعدة بالإضافة إلى تفاعله كحمض، كما يلي:

Ampholytes

- The amphoteric species $^{+}NH_3CH_2COO^{-}$ is called a *zwitterion.*
- The pH at which the zwitterion concentration is a maximum is known as the *isoelectric point*. At the isoelectric point the net movement of the solute molecules in an electric field is negligible.

• يُطلق على النوع المذبذب اسم الأيون NH3CH3CO3 ثنائي القطب.

يُعرف الرقم الهيدروجيني الذي يكون عنده تركيز الأيون ثنائي القطب في أعلى مستوياته بنقطة التعادل الكهربائي. عند نقطة التعادل الكهربائي، تكون الحركة الكلية لجزيئات المذاب في المجال الكهربائي ضئيلة.

الي اخذناها بالبيوكيم

Ionization of Water

Water ionizes slightly to yield hydrogen and hydroxyl ions by reacting with another molecule of water (*autoprotolytic* reaction):

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

The equilibrium constant is expressed as:

$$K = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{[H_2O]^2} \quad \Longrightarrow \quad K[H_2O]^2 = [OH^-][H_3O^+]$$

$[H2O]^2$ is considered as a constant and is combined with K to give a new constant, K_w, known as the *autoprotolysis constant*, or the *ion product* of water:

$$K_w = [OH^-][H_3O^+]$$

يتأين الماء قليلاً لإنتاج أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل عن طريق التفاعل مع جزيء ماء آخر (تفاعل التأين الذاتي):

يُعتبر 2[H2O] ثابتًا ويُدمج مع K للحصول على ثابت جديد، K: يُعرف بثابت التأين الذاتي، أو حاصل ضرب أيونات الماء: k = [OH-] ⇌ [H3O+]

التأين الذاتي للماء مع نفسه

ال kw ثابته لانه حتى لو زاد ال +H3o فبقل ال OH بنفس كمية الزيادة

Ionization of Water

In *pure* water: $[OH^-] = [H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$ M at 25°C.

$K_w = [OH^-][H_3O^+] = (1 \times 10^{-7}) \times (1 \times 10^{-7}) = 1 \times 10^{-14}$ M

When an acid is added to pure water, the increase in hydrogen ions is offset by a decrease in the hydroxyl ions so that K_w remains constant at about 1×10^{-14} M at 25°C.

A simple relationship exists between K_a of a weak acid (**HB**) and K_b of its conjugate base (**B−**), and between K_a of BH^+ and K_b of **B** when the solvent is amphiprotic (e.g. water).

$$K_a K_b = K_w$$

في الماء النقي: [−OH] = [+H2O] = 1 × 107 مولار عند 25 درجة مئوية. / Ka = [OH−] [H2O+] = (1 × 10−7) × (1 × 10−7) = 1 × 10−14 مولار.
عند إضافة حمض إلى الماء النقي، يُعادل ازدياد أيونات الهيدروجين انخفاض أيونات الهيدروكسيل، بحيث يبقى Ka ثابتًا عند حوالي 1 × 10−14 مولار عند 25 درجة مئوية.

توجد علاقة بسيطة بين ثابت تأين الحمض الضعيف (HB) وثابت تأين قاعدته المرافقة (B-)، وبين ثابت تأين أيون الهيدروجين (+BH) وثابت تأين القاعدة المرافقة (B) عندما يكون المذيب أمفوتيريًا (مثل الماء). kk, = kw

pH

- $[H_3O]^+$ varies from 1 (in a 1 M solution of a strong acid) to 1×10^{-14} (in a 1 M solution of a strong base).
- Sorensen suggested a simplified method of expressing $[H_3O]^+$ via the term pH.
- pH is defined as the negative logarithm of $[H_3O]^+$

$$\mathbf{pH = -\log [H_3O]^+}$$

- The pH of a solution is a numeric scale from 0 to 14, which expresses the degree of acidity (7-0) and alkalinity (7 - 14).
- The value 7 at which $\mathbf{[H_3O]^+ = [OH]^-}$ at room temperature is referred to as the neutral point

• يتراوح تركيز أيونات الهيدروجين [H2O] من 1 (في محلول حمض قوي تركيزه 1 مولار) إلى 1 × 10−14 (في محلول قاعدة قوية تركيزها 1 مولار).

اقترح سورنسن طريقة مبسطة للتعبير عن [H2O] باستخدام مصطلح الرقم الهيدروجيني (pH).

• يُعرَّف الرقم الهيدروجيني (pH) بأنه اللوغاريتم السالب لتركيز [H,0] *pH=-log [H,0j

يُقاس الأس الهيدروجيني للمحلول بمقياس عددي من 0 إلى 14، ويعبر عن درجة الحموضة (من 0 إلى 7) والقلوية (من 1 إلى 7).

• تُعرف القيمة 7 التي يكون عندها تركيز أيونات الهيدروجين [H2O] مساويًا لتركيز أيونات الهيدروكسيد [−OH] عند درجة حرارة الغرفة بنقطة التعادل.

Mathematical revision

Exponential Laws	Logarithm Laws
$x^a \cdot x^b = x^{a+b}$	$\log(ab) = \log(a) + \log(b)$
$\frac{x^a}{x^b} = x^{a-b}$	$\log\left(\frac{a}{b}\right) = \log(a) - \log(b)$
$(x^a)^b = x^{ab}$	$\log(a^b) = b \cdot \log(a)$
$x^{-a} = \frac{1}{x^a}$	$\log_x\left(\frac{1}{x^a}\right) = -a$
$x^0 = 1$	$\log_x 1 = 0$

pK and pOH

- The term “p” is also used to express the negative logarithm of each of [OH^-], K_a, K_b, K_w as pOH, pK_a, pK_b, and pK_w

  ✳ $\mathbf{pK_w = pH + pOH}$

  $\mathbf{pK_w = pK_a + pK_b}$

- pk_a and pK_b values provide a means of comparing the strengths of weak acid and weak bases:
- Lower pk_a values correspond to stronger acids
- Lower pK_b values correspond to stronger Bases

يُستخدم المصطلح "p" أيضًا للتعبير عن اللوغاريتم السالب لكل من [OH]، K، K، K، ك pk و pOH، pK، pKţ

توفر قيم pK وpKa وسيلة لمقارنة قوة الأحماض والقواعد الضعيفة:

- قيم pK المنخفضة تُشير إلى أحماض أقوى
- قيم pK المنخفضة تُشير إلى قواعد أقوى

Calculation of pH

Strong Acids and Bases

- A strong acid, HA, ionizes completely to H_3O^+ and A^-. Therefore $[H_3O^+]$ =[HA] and pH is calculated as:

pH = -log [HA]

- While a strong base, B ionizes completely to BH+ and OH-. Therefore [OH-] = [B] and pOH is calculated as:

pOH = - log [B]

Since pH = pKw – pOH

Then: pH = pKw – (- log [B]) or:

pH = pKw + log [B]

• يتأين الحمض القوي HA تأينًا تامًا إلى أيونات الهيدروجين H2O+ و A. لذلك، [HA] - [H2O+]، ويُحسب الرقم الهيدروجيني كالتالي: pH = -log[HA]

• بينما تتأين القاعدة القوية B بشكل كامل إلى BH+ و OH−. لذلك، [B] = [−OH] ويتم حساب الرقم الهيدروكسيلي كالتالي:

Calculation of pH

Weak Acids and Bases

A weak acid, HA, ionizes partially H_3O^+ and A^-:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{Since } [A^-] = [H_3O^+]$$

$$\text{Then } K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_a\,[HA] \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = (K_a\,[HA])^{1/2}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[HA])$$

هون نفس قانون ال ka بس اشتقه وضاف log

Calculation of pH

Weak Acids and Bases

Example

Calculate the pH of a 50 mg mL^{-1} solution of ascorbic acid (MW 176.1, pK_a 4.17)

Convert concentration to M (or mol/L)

C = 50 mg/mL = 50 g/L

M = 50 / 176.1 = 0.284 mol/L

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log[HA])$$

$$pH = \frac{1}{2}(4.17 - \log 0.284)$$

$$pH = \frac{1}{2}(4.17 + 0.574) = 2.36$$

Calculation of pH

Weak Acids and Bases

A weak base, B, ionizes partially to BH^+ and OH^-:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \text{Since} \quad [BH^+] = [OH^-]$$

Then $K_b = \frac{[OH^-]^2}{[B]}$

$$[OH^-]^2 = K_b\,[B] \quad \Rightarrow \quad [OH^-] = (K_b\,[B])^{1/2}$$

$$pOH = \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log[B]$$

Since $pOH = pKw - pH$ and $pK_b = pKw - pK_a$

Then $$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a + \log[B])$$

نفس الشي بس خلاها بدلالة ال pOH بدل ال pH

Calculation of pH

Weak Acids and Bases

Example

Calculate the pH of a saturated solution of codeine monohydrate (MW 317.4, pKa 8.2, solubility at room temperature is 1 g in 120 mL

Convert concentration to mol/L

C = 1 g / 120 mL = 8.33 g/L

M = 8.33/317.4 = 0.0263 mol/L

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pKa + \log[B])$$

$$pH = \frac{1}{2}(14 + 8.2 + \log 0.0263)$$

$$pH = \frac{1}{2}(14 + 8.2 - 1.58) = 10.31$$

Calculation of pH

Salts of Strong Acid and Strong Base

- The salt of strong acid and strong base (e.g. NaCl) dissociates in water into Na^+ and Cl^-.

$$\mathbf{NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-}$$

- Neither Na^+ nor Cl^- ions are capable of consuming or releasing protons from /to water (they are neither acids nor bases)
- Therefore these ions have no effect on pH. The pH of the solution remains the same as that of pure water, 7.

• يتفكك ملح الحمض القوي والقاعدة القوية (مثل كلوريد الصوديوم) في الماء إلى أيونات الصوديوم (+Na) وأيونات الكلوريد (−Cl). NaCl ⇌ −Na+ + Cl

• لا تستطيع أيونات الصوديوم (+Na) أو أيونات الكلوريد (-Cl) استهلاك أو إطلاق البروتونات من/إلى الماء (فهي ليست أحماضًا ولا قواعد).

لذلك، ليس لهذه الأيونات أي تأثير على الرقم الهيدروجيني. يبقى الرقم الهيدروجيني للمحلول كما هو للماء النقي، 7.

Calculation of pH

Salts of Weak Acid and Strong Base

The salt of weak acid and strong base (e.g. Sodium acetate, AcONa (designated as S)) dissociates into Na^+ and AcO^-.

$AcONa \rightarrow AcO^- + Na^+$

AcO^- acts as a base and consumes one proton to form AcOH

$AcO^- + H_2O \leftrightarrow AcOH + OH^-$

The pH is calculated in the same way as in weak base:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pKa + \log[AcO^-])$$

Since $[AcO^-] = [S]$

Then $$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pKa + \log[S])$$

Note: the pH is always > 7

يتفكك ملح الحمض الضعيف والقاعدة القوية (مثل أسيتات الصوديوم، AcONa (المشار إليه بـ S)) إلى Na+ و AcO−.

+AcONa → AcO+ + Na

يعمل أيون الأسيتات (AcO−) كقاعدة ويستهلك بروتونًا واحدًا لتكوين حمض الأسيتيك (AcOH)

−AcO+ + H2O + AcOH + OH

Calculation of pH

Salts of Weak Base and Strong Acid

The salt of weak base and strong acid (e.g. ammonium chloride, NH_4Cl (designated as S)) dissociates into NH_4^+ and Cl^-.

$NH_4Cl \rightarrow Cl^- + NH_4^+$

NH_4^+ acts as an acid and releases one proton to form NH_3

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$

The pH is calculated in the same way as in weak acid:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[NH_4^+])$$

Since $[NH_4^+] = [S]$

Then $$pH = \frac{1}{2}(pKa - log[S])$$

Note: the pH is always < 7

يتفكك ملح القاعدة الضعيفة والحمض القوي (مثل كلوريد الأمونيوم، NH4Cl (المشار إليه بـ S)) إلى NH3 و Cl

يعمل NH4+ كحمض ويُطلق بروتونًا واحدًا لتكوين NH4+ + NH3+ +H2O+ + NH3+ + H2O

Calculation of pH

Salts of Weak Acid and Weak Base

The salt of weak acid and weak base (e.g. ammonium acetate, $AcONH_4$) dissociates into NH_4^+ and AcO^-.

$AcONH_4 \rightarrow AcO^- + NH_4^+$

NH_4^+ acts as an acid and releases one proton to form NH_3, while AcO^- acts as a base and consumes one proton to form AcOH

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$

$AcO^- + H_2O \leftrightarrow AcOH + OH^-$

The pH can be calculated by:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pKa - pK_b)$$

Note: the pH does not depend on the concentration of the salt, but rather depends on the strength of the weak acid and weak base

يتفكك ملح الحمض الضعيف والقاعدة الضعيفة (مثل أسيتات الأمونيوم، AcONH4) إلى NH3 و AcO-.
AcONH4 → AcO- + NH3.

يعمل NH3 كحمض ويطلق بروتونًا واحدًا لتكوين NH3، بينما يعمل AcO4 كقاعدة ويستهلك بروتونًا واحدًا لتكوين NH3 + AcOH.
H2O ⇌ NH3 + H2O + AcO4
يمكن -+ H2O + AcOH + OH.

حساب الرقم الهيدروجيني (pH) باستخدام المعادلة التالية:

ملاحظة: لا يعتمد الرقم الهيدروجيني على تركيز الملح، بل يعتمد على قوة الحمض الضعيف والقاعدة الضعيفة.

Calculation of pH

Weak Acids and their Salts

When a weak acid and a salt of that acid exist in solution (e.g., acetic acid and sodium acetate), both compound dissociate to give the conjugate base of that acid (in this case OAc^-).

$HOAc + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OAc^-$

$NaOAc \rightarrow Na^+ + OAc^-$

OAc^- in this case is called a *common ion*.

Most OAc^- will come from the salt NaOAc, therefore;

$[OAc^-] = [NaOAc]$ (designated as [S])

The pH is calculated by the following equation:

$$pH = pKa + log\frac{[S]}{[HA]}$$

The solution above is considered a *buffer* solution, and the equation above is named *Henderson-Hasselbalch* equation for buffers of weak acids.

مشترك ما بين الاثنين بس معظمه جاي من الملح

عندما يوجد حمض ضعيف وملح ذلك الحمض في محلول (مثل حمض الأسيتيك وأسيتات الصوديوم)، يتفكك كلا المركبين لإعطاء القاعدة المرافقة لذلك الحمض (في هذه الحالة OAc).
HOAc + H,0 + Hz0+ +
OAc NaOAc → Nat +
-OAc

يُسمى أيون OAc- في هذه الحالة أيونًا مشتركًا.

يُعتبر المحلول أعلاه محلولًا منظمًا، وتُسمى المعادلة أعلاه معادلة هندرسون-هاسلبالخ للمحاليل المنظمة للأحماض الضعيفة.

Calculation of pH

Weak Acids and their Salts

Example

What is the pH of a solution containing acetic acid 0.3 M and sodium acetate 0.05 M? (Ka for acetic acid = 1.75×10^{-5})

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_a = -\log 1.75 \times 10^{-5} = 4.76$$

$$pH = pKa + \log \frac{[S]}{[HA]}$$

$$pH = 4.76 + \log \frac{0.05}{0.3} = 3.98$$

Calculation of pH

Weak Bases and their Salts

When a weak base and a salt of that base exist in solution (e.g., NH_3 and NH_4Cl), both compound dissociate to give the conjugate acid of that base (in this case NH_4^+).

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

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

NH_4^+ in this case is called a *common ion*.

Most NH_4^+ will come from the salt NH_4Cl, therefore;

$[NH_4^+] = [NH_4Cl]$ (designated as [S])

The pH is calculated by the following equation:

$$pH = pKa + \log \frac{[B]}{[S]}$$

The solution above is considered a *buffer* solution, and the equation above is named *Henderson-Hasselbalch* equation for buffers of weak bases.

عندما توجد قاعدة ضعيفة وملح تلك القاعدة في محلول (مثل NH وNH2Cl)، يتفكك كلا المركبين لإعطاء الحمض المرافق لتلك القاعدة (في هذه الحالة NH3). NH3 + H2O + NH3Cl → NH3 −+ Cl

يُسمى NH3 في هذه الحالة أيونًا مشتركًا.

يُعتبر المحلول أعلاه محلولًا منظمًا، وتُسمى المعادلة أعلاه معادلة هندرسون-هاسلبالخ للمحاليل المنظمة للقواعد الضعيفة.

Calculation of pH

Weak Bases and their Salts

Example

What is the pH of a solution containing ephedrine 0.1 M and ephedrine HCl 0.01 M? (K_b for ephedrine = 2.3×10^{-5})

$$pK_b = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log 2.3 \times 10^{-5} = 4.64$$

$$pK_a = pKw - pKb$$

$$pK_a = 14 - 4.64 = 9.36$$

$$pH = pKa + \log \frac{[B]}{[S]}$$

$$pH = 9.36 + \log \frac{0.1}{0.01} = 10.36$$

Calculation of pH

Diprotic Acids and Bases

For weak diprotic acid, the $[H_3O^+]$ mostly comes from the first step of dissociation. Therefore; The second step is ignored during calculation of pH:

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log[HA])$$

pH is calculated the same way as with monoprotic weak acid

For weak diprotic base, the $[OH^-]$ mostly comes from the first step of reaction. Therefore; The second step is ignored during calculation of pH:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pKa + \log[B])$$

pH is calculated the same way as with monoprotic weak base

بالنسبة للأحماض ثنائية البروتون الضعيفة، يأتي تركيز أيونات الهيدروجين [H2O2] في الغالب من الخطوة الأولى للتفكك. لذلك، يتم تجاهل الخطوة الثانية عند حساب الرقم الهيدروجيني:

يتم حساب الرقم الهيدروجيني بنفس طريقة حسابه مع الحمض الضعيف أحادي البروتون

بالنسبة للقاعدة ثنائية البروتون الضعيفة، يأتي تركيز [OH] في الغالب من الخطوة الأولى للتفاعل. لذلك، يتم تجاهل الخطوة الثانية أثناء حساب الرقم الهيدروجيني:

يتم حساب الرقم الهيدروجيني بنفس طريقة حسابه مع القواعد أحادية البروتون الضعيفة

Calculation of pH

Solutions Containing Two Weak Acids

If C_{a1} and C_{a2} are both greater than $[H_3O^+]$, the following equation applies (see text book page 159)

$$[H_3O^+] = \sqrt{k_1 C_{a1} + k_2 C_{a2}}$$

محاليل تحتوي على حمضين ضعيفين: إذا كان تركيز كل من Ca و Ca أكبر من تركيز [H,0]، فإن المعادلة التالية تنطبق (انظر صفحة 159 من الكتاب المدرسي).

EXAMPLE 7–21

Calculate pH

What is the pH of a solution containing acetic acid, 0.01 mole/liter, and formic acid, 0.001 mole/liter? We have

$$[H_3O^+] = \sqrt{(1.75 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{-2}) + (1.77 \times 10^{-4})(1.0 \times 10^{-3})}$$
$$= 5.93 \times 10^{-4}\ \text{M}$$
$$\text{pH} = -\log(5.93 \times 10^{-4}) = 3.23$$

Calculation of pH

Solutions Containing Only an Ampholyte

$$[H_3O^+] = \sqrt{k_1 k_2}$$

$$\text{pH} = 0.5\ (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

EXAMPLE 7–19

Calculate pH

Calculate the pH of a 5.0×10^{-3} M solution of sodium bicarbonate at 25°C. The acidity constants for carbonic acid are $K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$ and $K_2 = 4.7 \times 10^{-11}$.

Because $K_2 C_{ab}$ (23.5×10^{-14}) is much greater than K_w and C_{ab} is much greater than K_1, equation (7–118) can be used. We have

$$[H_3O^+] = \sqrt{(4.3 \times 10^{-7}) \times (4.7 \times 10^{-11})}$$
$$= 4.5 \times 10^{-9}\ \text{M}$$
$$\text{pH} = -\log(4.5 \times 10^{-9}) = 8.35$$