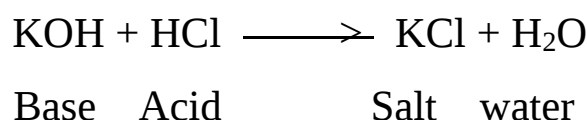


SALTS AND SALTS HYDROLYSIS

الاملاح والتحلل المائي للأملاح

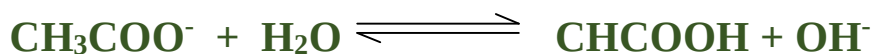
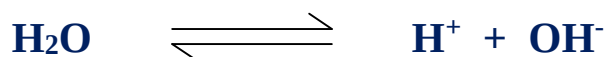
Neutralization reactions: are the reactions between acid and base to give salt and water. The basic reaction is the combination between the positive part of the base with the negative part of the acid.

تفاعلات التعادل : هي التفاعلات الناتجة عن تفاعل حامض مع قاعدة لتكوين ملح وماء والتفاعل الاساس يحدث بين الجزء الموجب من القاعدة والجزء السالب من الحامض .



Salt hydrolysis is defined as the reaction between the salt ions with water ions to give weak acid or weak base.

التحلل المائي للملح : يعرف على انه التفاعل بين ايونات الملح وايونات الماء ليعطي حامض ضعيف او قاعدة ضعيفة.



Salts are classified in to four main types:

تقسم الاملاح الى اربعة انواع رئيسية

1-Solutions of salts derived from strong acids and strong bases:

1- محاليل الاملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية

2-Solutions of salts derived from weak acids and strong bases

2- محاليل الاملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية :

3- Solution of salts derived from strong acid and weak base.

3- محاليل الاملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة

4-Solution of salts derived from weak acid and weak base.

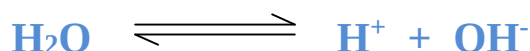
4-محاليل الاملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة

1-Solutions of salts derived from strong acids and strong bases:

1- محاليل الاملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية



Strong base strong acid salt water



NaCl completely dissociated in water, while the ionization of water is partially giving equal numbers of H^+ and OH^- ions, therefore the solutions of these salts are neutrals.

يتفكك الملح (كلوريد الصوديوم) في الماء الى ايوناته كما ان جزيئات الماء تتأين جزئيا وتكون تراكيز ايونات الهيدروجين مساوية الى تركيز ايونات الهيدروكسيد ولهذا تكون محاليل هذه الاملاح متعادلة

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mole /L}$$

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

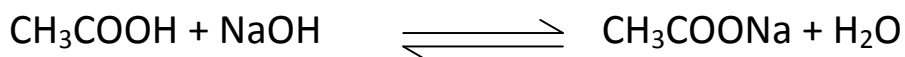
As an example for **strong acids** HCl, HI, H_2SO_4 , HNO_3 and examples for **strong bases** are KOH and NaOH. The solution of neutral salts can be acidic (CuSO_4) or neutral (NaCl) or basic (Na_2CO_3). Salts that do not hydrolysis in water like NaCl, BaClO_3 , the positive ions do not react with OH^- ion and the negative ions do not

react H^+ ion that means and hence the solution remain neutral dissolution involves only the separation of negative and positive parts of the salts. Therefore the hydrolysis constant for these salts not calculated.

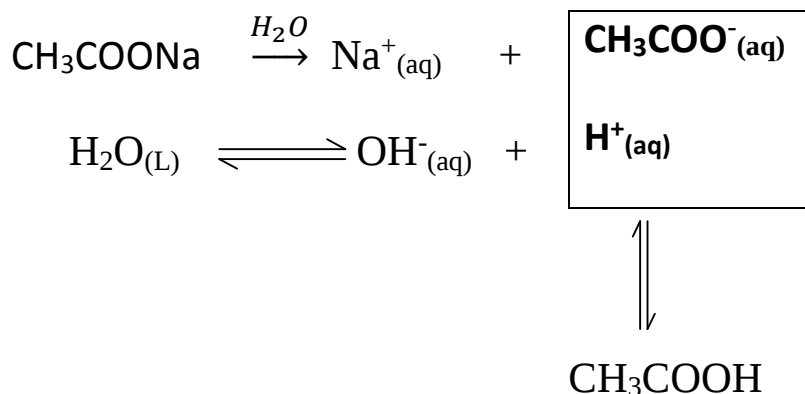
من الامثلة على الحوامض القوية حامض الهيدروكلوريك والكبريتيك والنتريك والهيدروايدريك ومن الامثلة على القواعد القوية هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم . والاملاح التي تتحلل مائيا لا تتفاعل ايواناتها السالبة مع ايون الهيدروجين ولا ايواناتها الموجبة مع ايونات الهيدروكسيل وبالتالي يبقى المحلول متعادلا لان عملية الازابة لا تتضمن سوى فصل الايونات السالبة عن الايونات الموجبة . ولهذا السبب لا تحسب قيمة ثابت التحلل المائي للاملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية .

2-Solutions of salts derived from weak acid and strong base:

2- محاليل الاملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية : مثال ملح خلات الصوديوم



ماء ملح قاعدة قوية حامض ضعيف



Sodium acetate salt is completely dissociated in water to acetate and sodium ion. Acetate ion reacts with H^+ ion to give acetic acid,

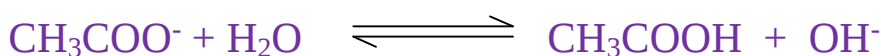
which is lead decreasing H^+ ions and become $[OH^-] > [H^+]$ i.e. basic solution.

يتفكك ملح خلات الصوديوم في الماء الى جذر الخلات السالب وايون الصوديوم الموجب .
يتفاعل جذر الخلات مع ايون الهيدروجين الناتج من التأين الجزئي للماء فيتكون حامض
الخليك الضعيف ، وهذا يؤدي الى نقصان في تركيز ايون الهيدروجين (اقل من ايون
الهيدروكسيد) فيكون المحلول ذو صفة قاعدية .

ثابت تحلل الملح : Hydrolysis constant of this salt:

At equilibrium the hydrolysis of this type of salt can be presented as follows:

عند التوازن يمكن التعبير عن التأين هذا النوع من الاملاح كما يلي:



$$Constant = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]} = K_b = K_h$$

Salt hydrolysis constant = base ionization constant

ثابت تحلل الملح = ثابت تأين القاعدة (القرينة للحامض المشتق منه الملح)

At first a very small concentration of hydrogen and hydroxide ions from the small but finite partial ionization of water will initially present. As explained above, CH_3COO^- ion combination with H^+ ion which can be only obtained from dissociation of water, the dissociation simultaneously an equivalent quantity of hydroxide ion, and when expression water concentration is constant, (H_2O negligible) the law becomes:

اولا يتأين الماء جزئيا مكونا ايونات الهيدروجين والهيدروكسيد والتي تعتبر قليلة ومحددة . بعدها يرتبط ايون الخلات السالب مع ايون الهيدروجين الموجب الناتج من تأين الماء وهذا يحتاج الى كمية مكافئة من ايونات الهيدروكسيد وعند اهمال تركيز الماء لانه يعتبر ثابت في المحلول وكما تم تفسيره مسبقا.

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

(يمثل تركيز القاعدة الموجودة) $[OH^-]$ presents bases concentration

(يمثل تركيز الملح الغير متحلل) $[CH_3COO^-]$ present un hydrolyzed salt concentration

ادناه القانون الذي يستخدم لحساب ثابت التحلل للأملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية :-

$$K_h = \frac{[acid][base]}{[un hydrolyzed salt]}$$

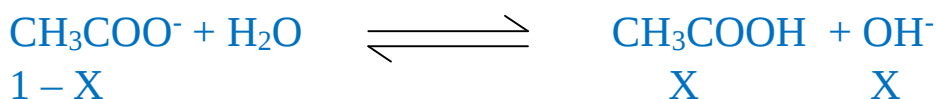
This means hydrolysis constant of the salt is the multiplication yield of base concentration into acid concentration at hydrolysis divided by the concentration of un hydrolyzed salt. This law is general for all salts derived from week acid and strong base.

يعرف ثابت التحلل المائي للملح على انه حاصل ضرب تركيز الحامض في تركيز القاعدة مقسوما على تركيز الملح الغير متحلل وهذا قانون عام يشمل الاملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية .

Degree of hydrolysis**درجة التحلل المائي**

Water hydrolysis of the salt can be defined as the amount that hydrolyzed of one mole (gram molecular weight) of the solution at equilibrium.

التحلل المائي للملح : يعرف بأنه مقدار ما يتحلل من مول واحد (وزن جزيئي غرامي) من الملح عند حالة الاتزان .



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{X}{V}; [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{(1-X)}{V}$$

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_h = \frac{\frac{X \cdot X}{V \cdot V}}{(1-X)}$$

$$K_h = \frac{X^2}{(1-X)V}$$

$$K_h = \frac{X^2}{(1-X)V}$$

X = degree of hydrolysis is increasing with the increase in dilution.

X=درجة تحلل الملح ويمكن ملاحظة بأنها تزداد بازدياد التخفيف .

The relation between hydrolysis constant, ionization constant and ion product of water.

العلاقة بين ثابت التحلل المائي للملح (K_h) وثابت التأيين للحامض (K_a) والحاصل الايوني للماء (K_w)



وبتطبيق قانون فعل الكتلة عند التوازن نحصل على :-

$$(\text{من المعادلة الاولى}) \quad K_w = [OH^-][H^+]$$

$$(\text{من المعادلة الثانية}) \quad K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$(\text{من المعادلة الثالثة}) \quad K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_h$$

Since that $K_h = K_b$

$$\frac{K_w}{K_a} = K_b$$

By taking the -logarithm of this equation.

$$-\log K_w - (-\log K_a) = -\log K_h$$

$$pK_w - pK_a = pK_h$$

$$pK_w - pK_a = pK_b$$

##Calculate the pH of this salt

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_h$$

$[CH_3COOH] = [OH^-]$, C_s = the original salt concentration

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{C_s} = \frac{K_w}{K_a} C_s = [OH^-]^2$$

Since ; $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$

$$\frac{K_w}{K_a} C_s = \left[\frac{K_w}{[H^+]} \right]^2$$

$$\frac{1}{K_a} C_s = \frac{K_w}{[H^+]^2} , \quad [H^+]^2 = \frac{K_w K_a}{C_s}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_s}}$$

By taking the -logarithm of this equation

$$-\log [H^+] = -\log \left[\frac{K_w K_a}{C_s} \right]^{1/2}$$

$$-\log [H^+] = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C_s$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C_s \\ \text{(or)} \quad \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_w + \text{p}K_a + \log C_s) \end{aligned}$$

A special law is derived to calculate pH of solution of salts derived from weak acid and strong base.

هذا القانون مشتق بشكل خاص لحساب قيمة الدالة الحامضية لمحلول الملح المشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية .

Ex. Calculate the pH and K_h of 0.01M KCN solution ,

if K_a (hydrocyanic acid) = 6.2×10^{-10} at room temperature.

يتكون ملح سيانيد البوتاسيوم من قاعدة قوية وهي هيدروكسيد الصوديوم وحامض ضعيف هو حامض الهيدروسيانيك .

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C_s \\ &= \frac{1}{2} 14 \times + \frac{1}{2} (- \log 6.2 \times 10^{-10}) + \frac{1}{2} (\log 0.01) \end{aligned}$$

$$= 7 + 4.604 - 1$$

$$= 10.604$$

$$\begin{aligned} K_h &= \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} \\ &= 1.613 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

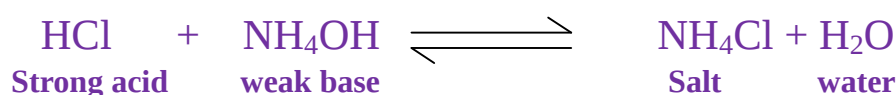
Ex. Calculate pH value of 0.02M of $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ solution if $\text{p}K_a$ of benzoic acid = 4.202 .

ملاحظة : تتكون بنزوات الصوديوم من حامض البنزويك وهو حامض ضعيف ومن قاعدة قوية هي هيدروكسيد الصوديوم .

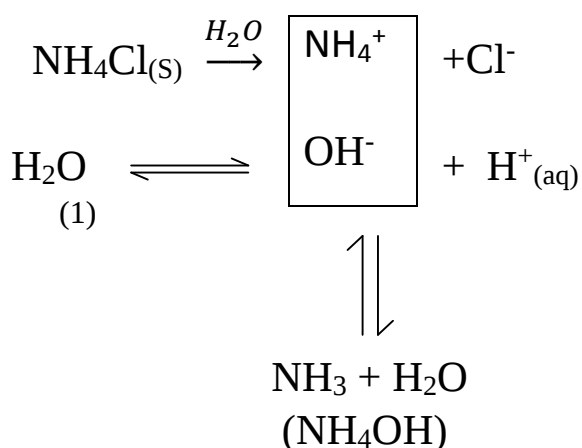
3- Solution of salts derived from strong acid and weak base.

3- محاليل الاملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة .

These salts are for example $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, MgBr_2 , FeCl_3 , CuSO_4 , FeSO_4 , NH_4Cl is formed by the reaction:



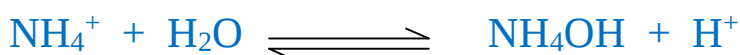
When this salt is dissolved in water it ionized.



Ammonium ion reacts with hydroxide ion to form ammonium hydroxide (weak base), which leads to decreasing OH^- concentration and increasing H^+ concentration, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ i.e., acid solution.

عند ذوبان كلوريد الامونيوم في الماء يتكون ايوني الامونيوم الموجب والكلوريد السالب . يتحد ايون الامونيوم مع ايون الهيدروكسيد السالب الناتج من تأين الماء ، فيتكون هيدروكسيد الامونيوم وهذا يؤدي الى نقصان في تركيز ايون الهيدروكسيد وزيادة في ايونات الهيدروجين في المحلول فلذلك يكون المحلول ذو صيغة حامضية .

Calculation of hydrolysis constant of this salt.



By applying the law of mass action along the lines of case 1, the following equations are obtained:

$$\text{Constant} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}$$

and when expression water concentration is constant, (H_2O negligible) the law becomes:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

K_h = hydrolysis constant for the salt

Since $[\text{H}^+] =$ acid concentration

$[\text{NH}_4\text{OH}] =$ base concentration

$[\text{NH}_4^+] =$ concentration of unhydrolyzed salt

Then

$$K_h = \frac{[\text{base}][\text{acid}]}{\text{unhydrolyzed salt}} \quad (K_h = \text{degree of hydrolysis})$$

تحتسب درجة التحلل بنفس الطريقة السابق كما تم ذكرها بالملح المشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية

$$K_h = \frac{X^2}{(1 - X)V}$$

Calculation the pH of salt solution

حساب الدالة الحامضية لمحلول الملح

pH value can be calculated for the acid NH_4^+ as follows:

يمكن حساب الدالة الحامضية لهذه المحاليل باعتبار ان $K_h = K_a$ وقيمة ثابت تفكك الحامض (من الجداول)

$K_h = K_a$ (from tables) and using the relations

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Since $[\text{NH}_3] = [\text{H}^+]$, $[\text{NH}_4^+] = C_s$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_a \cdot [\text{NH}_4^+] = K_a \cdot C_s$$

C_s is ammonium ion concentration which present the un hydrolyzed salt concentration and equal approximately to the original salt concentration.

C_s هو تركيز ايون الامونيوم والذي يمثل تركيز الملح الغير متحلل يساوي التركيز الاصلي تقريبا .

$$[\text{H}^+] = (K_a \cdot C_s)^{\frac{1}{2}}$$

حساب تركيز ايون الهيدروجين املاح مشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{K_w}{K_b} \cdot C_s\right)^{1/2} \quad \text{-----} \rightarrow$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_b}}$$

By taking the $-\log$ arithm

$$-\log[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_b - \frac{1}{2} \log C_s$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log C_s$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_w - \text{p}K_b - \log C_s)$$

This equation is a general equation to calculate pH values for solution derived from weak base an strong acid.

المعادلة اعلاه هي المعادلة العامة لحساب قيمة الدالة الحامضية لمحلول ملح مشتق من قاعدة ضعيفة وحامض قوي .

Ex: Calculate pH and K_h of 0.1N NH_4Cl solution if K_b of NH_4OH 1.8×10^{-5} at 25°C ?

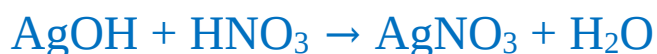
Sol)

NH_4Cl is formed by weak base NH_4OH and strong acid HCl .

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log C_s \\ &= \frac{14}{2} - \frac{1}{2} (-\log K_b) - \frac{1}{2} \log 0.1 = 7 - 2.373 + 0.5 = 5.127\end{aligned}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.556 \times 10^{-10}$$

Ex: Calculate the pH of 0.1M AgNO_3 solution in water if $\text{p}K_b$ of $\text{AgOH} = 3.96$?



$$\begin{aligned}\text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_w - \text{p}K_b - \log C_s) \\ &= \frac{1}{2} (14 - 3.96 - \log 0.1) = 5.52\end{aligned}$$

$$\text{(or)} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_b}}$$

$$= \sqrt{\frac{10^{-14} \times 10^{-1}}{10^{-3.96}}}$$

$$= \sqrt{10^{-11.04}} = 10^{-5.52}, \quad \text{pH} = 5.52$$

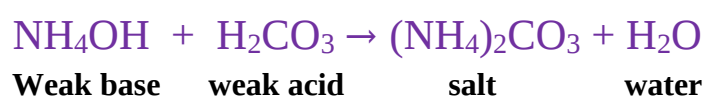
4- Solutions of salts derived of weak acid and weak base

4- محاليل الاملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة

Acidity:

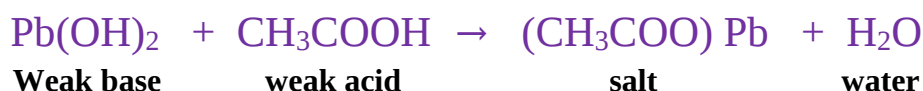
- a. If the dissociation or ionization constants of the weak acid and base forming the salt are different the solution will be characterized by the stronger one.

إذا كانت قيمة ثابت التفكك للحامض الضعيف تختلف عنها للقاعدة فالمحلول يتصف بإقواها.



Since NH_4OH is stronger than H_2CO_3 the solution is alkaline

بما ان هيدروكسيد الامونيوم اقوى من حامض الكربونيك فأن المحلول قاعدي



Since CH_3COOH is stronger than the solution is acidic.

بما ان حامض الخليك اقوى من هيدروكسيد الرصاص فأن المحلول يصبح حامضي .

- b. If the dissociation or ionization constants of the weak acid and base forming the salt are the same, then the situation depend on which ion will be in more H^+ or OH^- .

c.

إذا كانت قيمة ثابت التفكك متساوية للحامض الضعيف وللقاعدة الضعيفة فأن الحالة تعتمد على اي الايونين (الهيدروجين والهيدروكسيد) ذو تركيز أعلى .

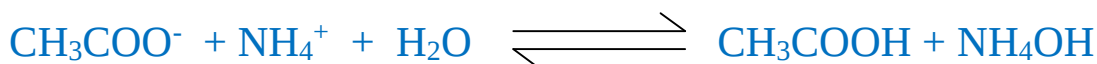
If $K_a > K_b$ then the solution is acidic.

If $K_b > K_a$ then the solution is alkaline.

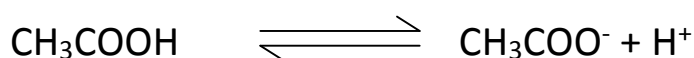
If $K_a = K_b$ then the solution is neutral.

Hydrolysis constant of the salt:

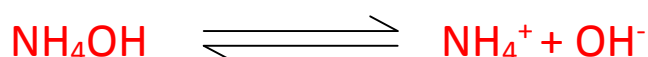
ثابت التحلل للملح في الماء (لملح متكون من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة)



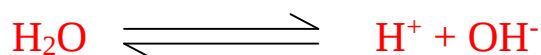
$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]} \quad \text{----- (1)}$$



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{----- (2)}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad \text{----- (3)}$$



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{----- (4)}$$

$$\frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]} = K_h$$

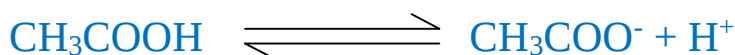
$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

Calculation of pH value

حساب الدالة الحامضية لملاح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة

pH value here do not depend on the concentration of salt, for ammonium acetate salt.

مثلا لملاح خلات الامونيوم ، لا تعتمد قيمة الدالة الحامضية هنا على تركيز الملح



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\text{Acid concentration} = \frac{x}{v} \quad (\text{تركيز الحامض})$$

$$, \quad \text{The concentration of un hydrolyzed salt} = \frac{1-x}{v} \quad (\text{تركيز الملح الغير متحلل})$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \left(\frac{x}{v}\right)}{\frac{1-x}{v}}, \quad [\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot x}{1-x}$$

From pervious law

$$K_h = \left(\frac{x}{1-x}\right)^2, \quad \text{Since} \quad \sqrt{K_h} = \frac{x}{1-x} \text{ therefore}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \sqrt{K_h}, \quad \text{Since} \quad K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$$

Therefore :-

By taking the -logarithm

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log K_b$$

$$-\log[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_b$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b$$

Ex: Calculate pH and Kh of 0.05N solution of ammonium formate (HCOONH_4) at 25°C , if K_a of formic acid is 1.8×10^{-4} and K_b of ammonium hydroxide is 1.8×10^{-5} ?

Sol) Ammonium formate is salt derived from weak acid and weak base

فورمات الامونيوم هي ملح مشتق من حامض ضعيف هو حامض الفورميك وقاعدة ضعيفة هي هيدروكسيد الامونيوم .

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{pK}_w + \text{pK}_a - \text{pK}_b) \\ &= \frac{1}{2} (14 + 3.745 - 4.745) \\ &= 6.5\end{aligned}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-4} \times 1.8 \times 10^{-5}} = 3.086 \times 10^{-6}$$

Ex: Calculate pH and Kh values for 0.1M ammonium acetate solution, if $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ and $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$?

SOL.)

Since the salt is derived from weak acid and base and $K_a = K_b$ then the solution is neutral.

بما ان ملح خلات الامونيوم مشتق من حامض ضعيف هو حامض الخليك وقاعدة ضعيفة هي هيدروكسيد الامونيوم وبما ان قيمة ثابت تفكك الحامض تساوي قيمة ثابت تفكك القاعدة فأن المحلول يكون متعادل .

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{pK}_w + \text{pK}_a - \text{pK}_b) \\ &= \frac{1}{2} (14 + 4.745 - 4.745) \\ &= 7\end{aligned}$$