Salts and salts hydrolysis الأملاح والتحلل المائي للأملاح

Salts are an ionic compound that results from the neutralization reaction of an acid and a base. Salts are composed of related numbers of cations (positively charged ions mainly from base) and anions (negative ions mainly from acid) so that the product is electrically neutral (without a net charge). These component ions can be inorganic, such as chloride (Cl^-), or organic, such as acetate (CH_3COO^-); and can be monoatomic, such as fluoride (F^-), or polyatomic, such as sulfate (SO_4^{2-}).

الأملاح هي مركبات أيونية تنتج من تفاعل التعادل بين حامض وقاعدة. تتألف الأملاح من الكاتيونات (أيونات موجبة الشحنة غالبا مصدرها القاعدة) والأنيونات (أيونات سالبة الشحنة غالبا مصدرها الحامض) لذلك ناتج التفاعل متعادل كهربائياً (خالي من الشحنات). الأيونات المكونة للأملاح يمكن أن تكون لاعضوية مثل الكلوريد، أوعضوية مثل الخلات، أو يمكن ان تكون احادية الذرة مثل الفلوريد، أوتكون متعددة الذرات مثل الكبريتات.

Types of Salts: انواع الأملاح

Salts may be classified into four types according to their hydrolytic behavior. The solution of these salts can be acidic (e.g. $CuSO_4$) or neutral (e.g. NaCl) or basic (e.g. Na_2CO_3).

يمكن تصنيف الأملاح الى أربعة أنواع اعتمادا على نمط او نواتج التحلل المائي للملح. محاليل هذه الأملاح يمكن أن تكون حامضية (مثل كبريتات النحاس)، متعادلة (مثل كلوريد الصوديوم) أو قاعدية (مثل كربونات الصوديوم).

1- Salts derived from strong acids and strong bases:

الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية:

Strong acids such as HCl, HI, H_2SO_4, HNO_3 and strong bases such as KOH and NaOH could form this type of salts.

For example:

الأحماض القوية مثل HNO_3، H_2SO_4، HCl والقواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم يمكن أن تكون هذا النوع من الأملاح. مثلا:

$$\underset{\text{Strong base}}{NaOH} + \underset{\text{Strong acid}}{HCl} \rightarrow \underset{\text{Salt}}{NaCl} + \underset{\text{Water}}{H_2O}$$

NaCl dissociates in water to give the anion Cl^- :

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

كلوريد الصوديوم يتفكك في الماء ليعطي أيون الكلوريد السالب:.

HCl and Cl^- constitute an acid-base conjugate pair:

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

حامض الهيدروكلوريك وأيون الكلوريد السالب يكونان مزدوج اقتران حامض-قاعدة

Since HCl is a strong acid, Cl^- is very weak base. Cl^- is unable to accept a proton (H^+) from an acid, particularly water. That is why Cl^- does not hydrolyze. It cannot generate OH^- ions as follows:

$$Cl^- + H_2O \not\rightarrow HCl + OH^-$$

ان حامض الهيدروكلوريك حامض قوي لذا أيون الكلوريد السالب يكون قاعدة ضعيفة جدا. أيون الكلوريد السالب غير قادر على تقبل بروتون من الحامض خاصة اذا كان ماء لذلك فهو لا يتحلل مائيا ولا يمكن تكوين ايون الهيدروكسيد السالب.

Therefore the pH of NaCl solution remains unaffected i.e. it's neutral ($[H^+] = [OH^-] = 1.0x10^{-7}$ M).

أيونات ملح كلوريد الصوديوم ليس لها القابلية للارتباط مع ايونات الماء (اي ان الملح لايتحلل مائيا) هذا يعني ان تراكيز ايونات الهيدروجين مساوية لأيونات الهيدروكسيد لذلك فان الدالة الحامضية لمحلول كلوريد الصوديوم تبقى غير متاثرة فيكون محلول الملح متعادل (الأس الهيدروجيني = 7).

Salts that do not hydrolyzed in water (hydrolysis is the reaction between the salt ions and water ions) are called neutral salts such as NaCl, $Ba(ClO_3)_2$, KNO_3, $CaBr_2$, $CsClO_4$, where the positive ions of these salts do not react with OH^- ion and the negative ions do not react with H^+ ion. Thus, the solution remain neutral since the dissolution involves only the separation of negative and positive parts of the salts. Therefore, **the hydrolysis constant for these salts cannot be calculated**.

الأملاح التي لا تتحلل مائيا (التحلل المائي هو التفاعل بين أيونات الملح وأيونات الماء) تدعى بالأملاح المتعادلة حيث الأيونات الموجبة لهذه الأملاح لا تتفاعل مع أيون الهيدروكسيد، والايونات السالبة للملح لا تتفاعل مع أيون الهيدروجين. لذلك تبقى هذه المحاليل متعادلة طالما ان عملية ذوبانها لاتتضمن سوى فصل ايوناتها السالبة عن الموجبة. **ولذا لا يمكن حساب ثابت التحلل لهذا النوع من الأملاح.**

2- Salts derived from weak acid and strong base:

الأملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية:

Sodium acetate (CH_3COONa) and sodium cyanide (NaCN) are examples of this type of salts.

$$\underset{\text{Weak acid}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Strong base}}{NaOH} \rightleftharpoons \underset{\text{Salt}}{CH_3COONa} + \underset{\text{Water}}{H_2O}$$

CH_3COONa dissociated completely in aqueous solution to form sodium ion and the anion CH_3COO^- (the conjugate base of a weak acid CH_3COOH)، which is a relatively strong base. Thus, CH_3COO^- accepts H^+ ion from water and undergoes hydrolysis.

$$CH_3COONa + H_2O \rightarrow Na^+_{(aq)} + \underset{\text{conjugate base}}{CH_3COO^-_{(aq)}}$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

The resulting solution is slightly basic due to excess OH^- ions present.

خلات الصوديوم تتفكك بشكل تام في المحاليل المائية لتعطي أيون الصوديوم الموجب وجذر الخلات السالب (وهوقاعدة قرينة لحامض الخليك الضعيف) الذي يعتبر قاعدة قوية نسبيا. لذلك أيون الخلات يتحد مع ايونات الهيدروجين (الناتجة من تأين الماء) اي ان الملح يتحلل مائيا وهذا يؤدي الى ان يكون المحلول ذو صفة قاعدية نتيجة للزيادة في ايونات الهيدروكسيد الموجودة في المحلول.

Equilibrium constant expression (hydrolysis constant K_h) of this type of salts can be presented as follows:

يمكن التعبير عن ثابت الأتزان لهذا النوع من الأملاح (ثابت تحلل الملح) كما يلي:

لو أخذنا ملح خلات الصوديوم، عند الاتزان يكون:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$K_h = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H_2O]} = K_b \qquad (K_b = \text{base ionization constant})$$

ثابت الأتزان = ثابت تحلل الملح = ثابت تأين القاعدة القرينة للحامض الضعيف المشتق منه الملح.

<u>Note:</u> $[H_2O]$ is very large and is regarded as practically constant. So:

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

ملاحظة : تركيز الماء كبير لذلك عمليا يعتبر مقدار ثابت فبالتالي لا يدخل في القانون.

$[OH^-]$ presents base concentration and $[CH_3COOH]$ present unhydrolyzed salt concentration, therefore:

$[OH^-]$ يمثل تركيز القاعدة

و$[CH_3COOH]$يمثل تركيز الملح غير المتحلل. بشكل عام:

$$K_h = \frac{[\text{acid}]\,[\text{base}]}{[\text{unhydrolyzed salt}]}$$

This law is general for all salts derived from week acid and strong base.

Relation between K_h, K_w and K_a:

العلاقة بين ثابت التحلل المائي للملح، ثابت الحاصل الأيوني للماء وثابت تأين الحامض الضعيف.

Ionic product of water, K_w, is expressed as ثابت الحاصل الأيوني للماء:

$K_w = [H^+]\,[OH^-]$

Dissociation of acetic acid is تفكك حامض الخليك:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

The acid dissociation constant, K_a, is expressed as ثابت تفكك الحامض:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

From previous relation ومن علاقة سابقة:

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

$$K_w / K_a = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_h \quad \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow \quad \boldsymbol{K_w / K_a = K_h}$$

By taking the logarithm of this equation and reversing the sign throughout:

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

By the definition of p-function (pX= -log [X]):

$$\mathbf{pK_w - pK_a = pK_h}$$

It is clear that (***K_h***) of the salt varies inversely as the dissociation constant K_a of the weak acid. Therefore, **weaker the acid greater is the hydrolysis constant of the salt.**

من الواضح أن ثابت التحلل المائي للملح يتغير عكسيا مع ثابت التفكك للحامض الضعيف.
لذلك الحامض الأضعف يعني ثابت تحلل مائي للملح أكبر.

(**<u>Note:</u>** Since $K_h = K_b$ $\Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow$ $\mathbf{pK_w - pK_a = pK_b}$)

Relation between K_h and degree of hydrolysis:

العلاقة بين ثابت التحلل المائي ودرجة التحلل المائي للملح.

The degree of hydrolysis is the fraction of the total salt that has undergone hydrolysis when equilibrium is established. It is generally represented by (α).

درجة التحلل المائي هي نسبة او جزء الملح المتحلل مائيا عند تحقق التوازن ويرمز لها
بالرمز(α)، أوهي مقدار ما يتحلل من مول واحد من الملح (وزن جزيئي غرامي) عند حالة الاتزان.

Suppose we start with one mole of the salt dissolved in V liter of solution. Then the equilibrium concentrations are:

لنفترض أننا نبدأ بمول واحد من الملح المذاب في لتر من المحلول (الماء)، لذا سيكون تركيز التوازن للمكونات هو:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

At equilibrium: $(1-\alpha)/V$ α/V α/V

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{(\alpha/V)(\alpha/V)}{(1-\alpha)/V} = \frac{(\alpha/V)^2}{(1-\alpha)/V}$$

$$\therefore \quad \mathbf{K_h = \alpha^2 / (1-\alpha)\, V}$$

Degree of hydrolysis is increasing with the increase in dilution.

درجة التحلل المائي للملح تزداد بزيادة تخفيف المحلول.

Derivation of pH of salts derived from weak acid and strong base:

اشتقاق الاس الهيدروجيني للأملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية:

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

$[CH_3COOH] = [OH^-]$

$[CH_3COO^-] = C_s$ = the initial (original) concentration of the salt.

$K_w / K_a = [OH^-]^2 / C_s \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow (K_w / K_a).\ C_s = [OH^-]^2$

Since $[OH^-] = K_w / [H^+]$

$(K_w / K_a).\ C_s = (K_w / [H^+])^2$

$(1 / K_a).\ C_s = K_w / [H^+]^2$

$[H^+]^2 = (K_w\ .\ K_a) / C_s$

$[H^+] = \sqrt{(K_w\ .\ K_a) / C_s}$

Taking logarithms and reversing the sign throughout:

$-\log [H^+] = -\log \{(K_w\ .\ K_a) / C_s\}^{1/2}$

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

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

$\mathbf{pH = \frac{1}{2}\, pK_w + \frac{1}{2}\, pK_a + \frac{1}{2} \log C_s \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow pH = \frac{1}{2}\,(pK_w + pK_a + \log C_s)}$

<u>or</u> $pH = 7 + \frac{1}{2}\, pK_a + \frac{1}{2} \log C_s$

It is evident that pH of the solution will always be greater than 7. Thus **aqueous solution of salt of weak acid and strong base will be always alkaline.**

من الواضح أن الرقم الهيدروجيني للمحلول سوف يكون دائماً أكبر من 7. وهكذا سيكون المحلول المائي للملح المشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية سيكون قلوي دائماً.

Ex. Calculate the pH and K_h of 0.01M KCN solution, if K_a for hydrocyanic acid (HCN) at room temperature is 6.2×10^{-10}.

KCN is derived from weak acid (HCN) and strong base (KOH). So:

$pH = ½\ pK_w + ½\ pK_a + ½ \log C_s$

$= (½ \times 14) + ½ (-\log 6.2 \times 10^{-10}) + ½ (\log 0.01)$

$= 7 + 4.604 – 1 = 10.604$

$K_h = K_w / K_a$

$= (1.0 \times 10^{-14}) / (6.2 \times 10^{-10}) = 1.612 \times 10^{-5}$

Exercise. Calculate pH value of 0.02M of C_6H_5COONa solution if pKa of benzoic acid = 4.202.

ملاحظة: بنزوات الصوديوم مشتقة من حامض البنزويك (حامض ضعيف) وهيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية).

3- **Salts derived from strong acid and weak base:**

الأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة:

Salts such as $Pb(NO_3)_2$, $MgBr_2$, $FeCl_3$, $CuSO_4$, $FeSO_4$, NH_4Cl are examples of this type of salts.

$$\underset{\text{Strong acid}}{HCl} + \underset{\text{Weak base}}{NH_4OH} \rightleftharpoons \underset{\text{Salt}}{NH_4Cl} + \underset{\text{Water}}{H_2O}$$

NH_4Cl ionizes completely in aqueous solution to form the cation NH_4^+, the conjugate acid of a weak base (NH_4OH)، which is a relatively strong acid. Thus, NH_4^+ reacts with OH^- ion from water and undergoes hydrolysis (i.e. $[H^+] > [OH^-]$).

$$NH_4Cl + H_2O \rightarrow \underset{\text{conjugate acid}}{NH_4^+{}_{(aq)}} + Cl^-{}_{(aq)}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

The resulting solution is slightly acidic due to excess H^+ ions present.

عند ذوبان كلوريد الأمونيوم في الماء يتفكك (يتأين) بشكل تام ليعطي أيوني الكلوريد السالب والأمونيوم الموجب (وهوحامض قرين لقاعدة هيدروكسيد الأمونيوم الضعيفة) الذي يعتبر حامض قوي نسبيا. لذلك أيون الأمونيوم يتحد مع ايونات الهيدروكسيد (الناتجة من تأين الماء) اي يتحلل مائيا وهذا يؤدي الى ان يكون المحلول الناتج ذو صفة حامضية نتيجة للزيادة في ايونات الهيدروجين الموجودة في المحلول.

Equilibrium constant expression (hydrolysis constant K_h) of this type of salts can be presented as follows:

Applying the law of mass action to the above hydrolysis reaction, the hydrolysis constant, K_h, is given by

بتطبيق قانون فعل الكتلة على تفاعل التحلل المائي لملح كلوريد الأمونيوم، ثابت التحلل المائي للملح تمثله العلاقة الآتية:

$$K_h = \frac{[NH_4OH]\,[H^+]}{[NH_4^+]\,[H_2O]}$$

Note: $[H_2O]$ is constant so it negligible.

$$K_h = \frac{[NH_4OH]\,[H^+]}{[NH_4^+]}$$

$[NH_4OH]$ presents base concentration, $[H^+]$ present acid concentration and $[NH_4^+]$ present unhydrolyzed salt concentration, therefore:

$$K_h = \frac{[\text{base}]\,[\text{acid}]}{[\text{unhydrolyzed salt}]}$$

This law is general for all salts derived from strong acid and week base.

Relation between K_h, K_w and K_b:

Ionic product of water, K_w, is expressed as

$$K_w = [H^+]\,[OH^-]$$

Dissociation of weak base is;

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

The base dissociation constant, K_b, is expressed as

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]}$$ Dividing K_w by K_b

$$K_w / K_b = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = K_h = K_a$$ for the acid NH_4^+

or $\boldsymbol{K_w / K_b = K_h}$

Thus, K_h varies inversely as the dissociation constant, K_b of the base. Therefore **weaker the base greater will be the hydrolysis constant of the salt.**

وهكذا فان ثابت التحلل المائي سيتغيير عكسيا مع ثابت التفكك للقاعدة الضعيفة. لذلك القاعدة الاضعف تعني ثابت تحلل مائي الأكبر.

Relation between K_h and degree of hydrolysis:

تحسب درجة التحلل المائي بنفس الطريقة المذكورة في النوع السابق من الاملاح (**الأشتقاق مطلوب**).

$$K_h = \alpha^2 / (1-\alpha)V$$

Derivation of pH of salts derived from strong acid and weak base:

اشتقاق الاس الهيدروجيني للأملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة:

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

$K_h = K_a$ (K_a values obtained from tables) and using the following relations:

يمكن حساب الدالة الحامضية لهذه المحاليل باعتبار ان قيمة ثابت التحلل المائي للملح = ثابت تفكك الحامض القرين (هنا مثلا أيون الامونيوم الموجب) والتي يمكن الحصول عليها من الجداول وبالاستعانة بالقوانين والعلاقات الآتية:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

$[NH_3] = [H^+]$ and $[NH_4^+] = C_s$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[NH_4^+]}$$

$[H^+]^2 = K_a \cdot [NH_4^+] = K_a \cdot C_s$

C_s is ammonium ion concentration, which present the unhydrolyzed salt concentration (approximately equal to the original salt concentration).

تركيز ايون الأمونيوم يمثل تركيز الملح غير المتحلل وتقريبا يساوي تركيز الملح الأصلي.

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

Since $K_w = K_a K_b$ <u>or</u> $K_a = K_w / K_b$

$[H^+] = \{(K_w / K_b) \cdot C_s\}^{1/2}$

$\therefore [H^+] = \sqrt{(K_w \cdot C_s)} / K_b$

Taking logarithms and reversing the sign throughout:

$-\log [H^+] = -\log \{(K_w \cdot C_s) / K_b\}^{1/2}$

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

$pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C_s$ ⇒⇒⇒ $pH = \frac{1}{2} (pK_w - pK_b - \log C_s)$

<u>or</u> $pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C_s$

In this case it is evident that pH will always be less than 7. Thus, **the solution of a salt of weak base and strong acid will always be acidic.**

في هذه الحالة من الواضح أن الرقم الهيدروجيني للمحلول سوف يكون دائماً أصغر من 7. وهكذا فان المحلول المائي للملح المشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة سيكون حامضي دائماً.

Ex.1 Calculate the pH and K_h of 0.1N NH_4Cl solution, if K_b for NH_4OH at 25°C is 1.8×10^{-5}.

NH_4Cl is derived from weak base (NH_4OH) and strong acid (HCl).

$pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C_s$

$= (\frac{1}{2} \times 14) - \frac{1}{2} (-\log K_b) - \frac{1}{2} (\log 0.1)$

$= 7 - 2.373 + 0.5 = 5.127$

$K_h = K_w / K_b$

$= (1.0 \times 10^{-14}) / (1.8 \times 10^{-5}) = 5.556 \times 10^{-10}$

Ex.2 Calculate the pH of 0.1M $AgNO_3$ solution in water, if pK_b for AgOH is 3.96

$AgNO_3$ is derived from weak base (AgOH) and strong acid (HNO_3).

$$AgOH + HNO_3 \rightleftharpoons AgNO_3 + H_2O$$

$pH = ½ (pK_w – pK_b - \log C_s)$

$= ½ (14 – 3.96 - \log 0.1)$

$= ½ (14 – 3.96 + 1) = 5.52$

In other method:

$[H^+] = \sqrt{(K_w . C_s) / K_b}$

$= \sqrt{(1.0x10^{-14} x 0.1) / 10^{-3.96}}$

$= \sqrt{10^{-11.04}} = 10^{-5.52}$

$\therefore$ pH = 5.52

4- Salts derived from weak acid and weak base:

الأملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة:

A- If the dissociation or ionization constants of the weak acid and weak base forming the salt are different then the stronger one will characterize the solution.

إذا كانت قيمة ثوابت التفكك أو التأين للحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة ،المكونان للملح، مختلفة فان المحلول سيتصف بأقواها. مثال:

$$\underset{\text{Weak base}}{NH_4OH} + \underset{\text{Weak acid}}{H_2CO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Salt}}{(NH_4)_2CO_3} + \underset{\text{Water}}{H_2O}$$

Since NH_4OH (K_b=1.8x10-5) is stronger than H_2CO_3 (K_{a1}=4.45x10^{-7}, K_{a2}=4.69x10^{-11}), then the solution is alkaline.

بما ان هيدروكسيد الأمونيوم أقوى من حامض الكربونيك لذلك فالمحلول قاعدي.

$$\underset{\text{Weak base}}{Pb(OH)_2} + \underset{\text{Weak acid}}{CH_3COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{Salt}}{(CH_3COO)_2Pb} + \underset{\text{Water}}{H_2O}$$

Since CH_3COOH (K_a=1.75x10^{-5}) is stronger than $Pb(OH)_2$ (K_b=1.7x10^{-7}), then the solution is acidic.

بما ان حامض الخليك أقوى من هيدروكسيد الرصاص لذلك فالمحلول حامضي.

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

إذا كانت قيمة ثوابت التفكك أو التأين للحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة متساوية فان الموقف سيعتمد على ان أي من أيوني الهيدروجين أو الهيدروكسيد سيكون الأعلى تركيزا.

If $K_a > K_b$ then the solution is acidic (pH will be less than 7).
If $K_a < K_b$ then the solution is alkaline (pH is more than 7).
If $K_a = K_b$ then the solution is neutral (pH is 7).
(Verse versa by using pK_a and pK_b (pK_a و pK_b والعكس بالعكس عند استخدام)

Equilibrium constant expression (hydrolysis constant K_h) of this type of salts can be presented as follows:

In this type of salt, both the anion of weak acid and the cation of weak base undergo hydrolysis simultaneously.

في هذا النوع من الأملاح فان الايون السالب (من الحامض الضعيف) والايون الموجب (من القاعدة الضعيفة) سوف يحدث لهما تحلل مائي في آن واحد.

Applying the law of mass action to the following hydrolysis reaction:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

The hydrolysis constant, K_h, is given by

$$K_h = \frac{[CH_3COOH]\,[NH_4OH]}{[CH_3COO^-]\,[NH_4^+]} \quad ([H_2O] \text{ is negligible})$$

Relation between K_h, K_w and K_b:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+]\,[OH^-]$$

Dividing K_w by (K_a . K_b)

$$K_w /(K_a .K_b) = \frac{[CH_3COOH]\,[NH_4OH]}{[CH_3COO^-]\,[NH_4^+]} = K_h$$

$$\therefore \quad \boldsymbol{K_h = K_w / (K_a . K_b)}$$

Relation between K_h and degree of hydrolysis:

Suppose we start with one mole of the salt dissolved in V liter of solution. Then the equilibrium concentrations are:

لنفترض أننا نبدأ بمول واحد من الملح المذاب في لتر من المحلول، لذا سيكون تركيز التوازن للمكونات هو:

$$\underset{(1-\alpha)/V}{CH_3COO^-} + \underset{(1-\alpha)/V}{NH_4^+} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\alpha/V}{CH_3COOH} + \underset{\alpha/V}{(NH_4)OH}$$

α/V presents acid concentration and also base concentration.

$(1-\alpha)/V$ present unhydrolyzed salt concentration.

$$K_h = \frac{[CH_3COOH]\,[NH_4OH]}{[CH_3COO^-]\,[NH_4^+]}$$

$$= \frac{(\alpha/V)^2}{\{(1-\alpha)/V\}^2}$$

$$K_h = \{\alpha / (1-\alpha)\}^2 \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow \quad \boldsymbol{\sqrt{K_h} = \alpha / (1-\alpha)}$$

Derivation of pH of salts derived from weak acid and weak base:

اشتقاق الاس الهيدروجيني للأملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة:

pH value here do not depend on the concentration of salt. Hydrogen ion concentration of the solution of a salt of weak acid and weak base can be derived from the dissociation equilibrium of the weak acid.

قيمة الدالة الحامضية لهذه المحاليل لا تعتمد على تركيز الملح. تركيز أيون الهيدروجين لهذه المحاليل يمكن أن يشتق من توازن تفكك الحامض الضعيف.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$[H^+] = K_a \frac{\alpha / V}{(1-\alpha)/V}$$

$$[H^+] = K_a \{\alpha / (1-\alpha)\}$$

Since $\sqrt{K_h} = \alpha / (1-\alpha)$ $\Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow$ $[H^+] = K_a . \sqrt{K_h}$

Since $K_h = K_w / K_a . K_b$ $\Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow$ $[H^+] = K_a . \sqrt{(K_w / K_a . K_b)}$

Taking logarithms and reversing the sign throughout:

$-\log [H^+] = -\log K_a - \log (K_w / K_a . K_b)^{1/2}$

$-\log [H^+] = -\log K_a - ½ \log K_w + ½ \log K_a + ½ \log K_b$

$-\log [H^+] = -½ \log K_a - ½ \log K_w + ½ \log K_b$

$pH = ½ pK_w + ½ pK_a - ½ pK_b \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow pH = ½ (pK_w + pK_a - pK_b)$

<u>or</u> $pH = 7 + ½ pK_b - ½ pK_b$

Ex.1 Calculate pH and K_w of 0.05N solution of ammonium format at 25°C, if K_a of formic acid is $1.8x10^{-4}$ and K_b of ammonium hydroxide is $1.8x10^{-5}$?

$HCOONH_4$ is derived from weak acid and weak base.

$pH = ½ (pK_w + pK_a - pK_b)$

$= ½ (14 + 3.745 – 4.745) = 6.5$

$K_h = K_w /(K_a.K_b)$

$= (1.0x10^{-14}) /\{(1.8x10^{-4}) (1.8x10^{-5})\} = 3.086x10^{-6}$

Ex.2 Calculate pH and K_h values for 0.1M ammonium acetate solution, if $K_a = 1.8x10^{-5}$ and $K_b = 1.8x10^{-5}$?

Since the salt is derived from weak acid (acetic acid) and weak base (ammonium hydroxide) and $K_a = K_b$ then the solution is neutral.

$pH = ½ (pK_w + pK_a – pK_b)$

$= ½ (14 + 4.745 - 4.745) = 7$