Acids and Bases.

Bronsted and Lowry concept : অ্যাসিড ⇒ প্রোটন (H^+) দাতা
ক্ষারক ⇒ প্রোটন (H^+) গ্রহীতা

Conjugate acids and bases :

acid-এর ক্ষেত্রে $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

যে acid-এর অনুবন্ধী ক্ষারক যত বেশী শক্তিশালী, অর্থাৎ যত কম স্থায়ী সে acid তত কম শক্তিশালী।

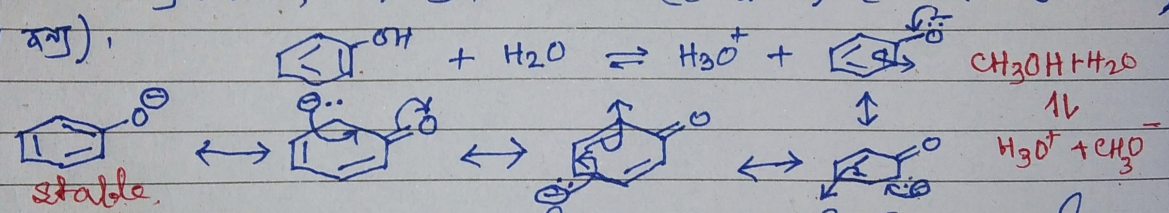
Conjugate base – stable ⇒ conjugate base weak ⇒ acid strong
Conjugate base – unstable ⇒ conjugate base strong ⇒ acid weak

Base-এর ক্ষেত্রে : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

অনুবন্ধী অ্যাসিড যত বেশী শক্তিশালী হবে, তার স্থায়িত্ব কম হবে এবং ক্ষারকের শক্তি তত কম হবে।

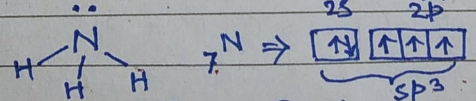
Conjugate acid – stable ⇒ c.a. weak ⇒ base strong.
Conjugate acid – unstable ⇒ c.a. strong ⇒ base weak.

ফেনল অ্যাসিডিক, কারণ এর c.base (ফেনক্সাইড) যথেষ্ট স্থায়ী (Resonance থাকার জন্য).



Lewis acid-base concept :

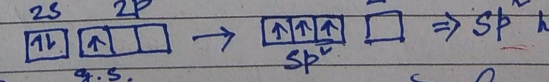
লুইস অ্যাসিড ⇒ ইলেকট্রন জোড় গ্রহীতা
লুইস ক্ষারক ⇒ ইলেকট্রন জোড় দাতা

NH_3 ⇒ 

sp^3 hybridised.

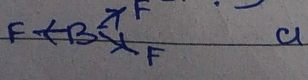
N-এ উপস্থিত নিঃসঙ্গ e জোড় (lone pair electron) দান করতে পারে তাই NH_3 ক্ষারক।

CH_3NH_2, CH_3NCH_3, NH_3-এদের মধ্যে CH_3 গ্রুপ-এর +I প্রভাবের ফলে N-এর e ঘনত্ব বৃদ্ধি CH_3 থাকায় $(CH_3)_3N$ সর্বাপেক্ষা বেশী ক্ষারীয় এবং NH_3-এর ক্ষারক ধর্ম সব থেকে কম।

BF_3 vs BCl_3 ⇒ $_5B$ ⇒ 

⇒ sp^2 hybrid, vacant 2p

BF_3 ও BCl_3 উভয়ে যৌগে খালি 2p orbital থাকায় এবং উভয়েই sextet থাকায় উভয়েই e জোড় গ্রহণ করতে পারে। তাই BF_3 এবং BCl_3 অ্যাসিডিক।



[Cl-এর তুলনায় F-এর e.n. বেশী থাকায় BF_3-তে B-এর e ঘনত্ব আরো কমে, ফলে BF_3-এর e গ্রহণ করার ক্ষমতা BCl_3-এর তুলনায় বেশী। অর্থাৎ BF_3 বেশী acidic]

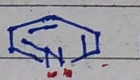
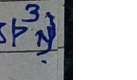
$BF_3 < BCl_3$ (হওয়া উচিত)
Back bonding

অ্যাসিড ও ক্ষারক শক্তিশালী বা দুর্বল তা নির্ভর করে বিভিন্ন কারণের উপর:

① Size factor ⇒ HF < HCl < HBr < HI

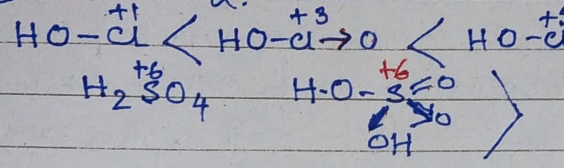
F থেকে I size বড় হওয়ার জন্য H–I বন্ধন দুর্বল হয়।

② সংকরায়নে S character ⇒ sp^3 hybrid orbital অপেক্ষা sp hybrid orbital ছোট হয়, ফলে sp কার্বনের ইলেকট্রোনেগেটিভিটি বেশী হয়। তাই $H-C\equiv C-H$ বেশী অ্যাসিডিক $CH_2=CH_2$, CH_3-CH_3 এর

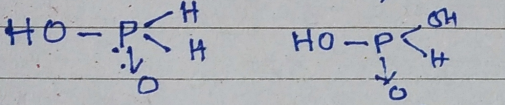
একই রকম ভাবে,  পিরিডিন (sp^2 N) weaker than  (sp^3 N)

আবার $CH_3NH_2 > C_5H_5N$ (পিরিডিন) $> CH_3-C\equiv N$

③ কেন্দ্রীয় পরমাণুর oxd. no. বা +ive charge বেশী:



④ $H_3PO_2 > H_3PO_3 > H_3PO_4$ — প্রথমটির ক্ষেত্রে একটি P→O Bond moment দ্বিতীয়টির ক্ষেত্রে একটি –OH এ– ভাগ হয়েছে এবং তৃতীয়টির ক্ষেত্রে তিনটি –OH এ ভাগ হয়েছে।



⑤ আবেশ প্রভাব এর জন্য: $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H > CH_3\rightarrow\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$

$F\leftarrow CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH > Cl\leftarrow CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH > CH_3\rightarrow\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

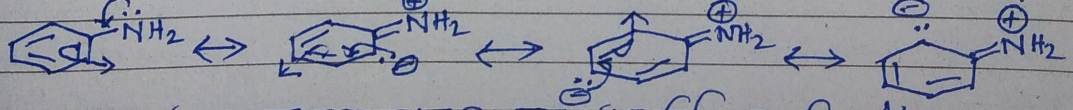
$F_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH > F_2CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH > F-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH > CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$.

$NH_3 < CH_3\rightarrow NH_2 < CH_2-CH_2\rightarrow NH_2$.

$(CF_3)_3N < (CH_3)_3N$.

NF_3 এর ক্ষার ধর্ম নেই।

⑥ সংক্ষনন (Resonance) এর জন্য: অ্যানিলিন প্রকৃতি দুর্বল ক্ষার



সংক্ষনলে অংশগ্রহন করার জন্য অ্যানিলিনের নিঃসঙ্গ e জোড় দান করার প্রবনতা কমে যায়। তাই aniline দুর্বল ক্ষারক।

SHAB / HSAB concept.

Hard acid : 1. small size, বেশী +ive ধর্ম
2. বেশী polarising power, কিন্তু নিজে non-polarisable
3. d-ē সংখ্যা কম বা অনুপস্থিত

H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+3}, BF_3 — Hard acid

Fe^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Bi^{+3}, SO_2 — intermediate

Cu^+, Ag^+, Hg^{+2}, Pd^{+2}, I_2, BF_3. — soft acid.

Hard bases	Soft bases.
1. Small ~~charge~~ size, e.n. বেশী	1. Large size, কম e.n.
2. d-e সহজে কম, filled orbitals	2. partially filled orbitals, d ē থাকে
3. Low polarisability	3. high polarisability
Example : OH^-, OR^-, F^-, Cl^-, $CH_3CO_2^-$, SO_4^{-2}, NO_3^-, NH_3, O^{-2}	H^-, I^-, CN^-, SCN^-, C_2H_4, S^{-2}

HSAB concept ⇒ Hard acids prefer hard bases
Soft acids prefer soft bases.

Example : 1. LiF is stable, while LiI is unstable – why?
Li^+ ⇒ hard acid, F^- ⇒ hard base ∴ LiF ⇒ Stable
Li^+ ⇒ hard acid I^- ⇒ weak base, so LiI is unstable.

2. মৃত্তিকায় Al প্রধানতঃ অক্সাইড রূপে থাকে, কিন্তু Zn প্রধানতঃ সালফাইড রূপে থাকে
Al^{+3} (hard acid) O^{-2} (hard base) ⇒ Al_2O_3 দ্রবণী, Al_2S_3 অদ্রবণী
Zn^{+2} (soft acid) O^{-2} (hard base) ⇒ ZnO অদ্রবণী
Zn^{+2} (soft acid) S^{-2} (Soft base) ⇒ ZnS দ্রবণী

3. HCl-এ HgO দ্রবণ, কিন্তু HgS অদ্রবণ – কেন?
Hg^{+2} ⇒ soft acid, O^{-2} (hard base) ⇒ HgO unstable, soluble in HCl.
Hg^{+2} ⇒ soft acid, S^{-2} ⇒ (soft base ⇒ HgS stable, insoluble in HCl.