Volumetric analysis (titration analysis)

Is the most useful and accurate analytical techniques, especially for millimoles amounts of analyte. They are rapid and can be automated, and they can be applied to smaller amounts of analyte when combined with a sensitive instrumental technique for detecting the completion of the titration reaction, for example, pH measurement.

In a **titration** the test substance (**analyte**) in a flash react with a reagent added from a buret as a solution of known concentration.

This is referred to as a **standard solution** and is called the **titrant**. The volume of titrant required to just completely react with the **analyte** is measured. Since we know the concentration as well as the reaction between the **analyte** and the **reagent**, we can calculate the amount of **analyte**.

التحليل الحجمي: هي طريقة تحليلية دقيقة لتقدير العينةanalyte بوحدات الملمول. هذه الطريقة سريعة ويمكن أتمتتها ، ويمكن تطبيقها على كميات صغيرة جدا من العينة analyte عند دمجها مع طرق التحليل الالي الحساسة للكشف عن اكتمال تفاعل **التسحيح** ، على سبيل المثال، قياس درجة الحموضة.

في عملية **التسحيح** ، تتفاعل المادة المجهولة **(analyte)** بشكل سريع مع كاشف يُضاف من سحاحة على شكل محلول ذي تركيز معلوم. يُشار إلى هذا المحلول باسم **المحلول القياسي standard solution** ويُطلق عليه اسم **المعاير**titrant . يُقاس حجم **المعاير** اللازم للتفاعل الكامل تمامًا مع **المحلول**analyte . وبما أننا نعرف التركيز وكذلك التفاعل بين **المحلول** و **الكاشف**، يمكننا حساب كمية **المحلول**.

The requirements of a titration are as follows:-

(1) The reaction must be stoichiometric: That is, there must be a well-defined and known reaction between the analyte and the titrant.

$$\mathbf{CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O}$$

(2) The reaction should be rapid. Most ionic reactions.

(3) There should be no side reaction, and the reaction should be specific.

(4) There should be a marked change in some property of the solution when the reaction is complete. This may be a change in colour of the solution or in some electrical or other physical property of the solution (by used indicator or pH meter).

(5) The point at which an equivalent or stoichiometric amount of titrant is added is called the equivalence point. The point at which the reaction is observed to be complete is called the end point, that is, when a change in some property of the solution.

(6) The reaction should be quantitative. That is, the equilibrium of the reaction should be far to the right so that a sufficiently sharp change will occur at the end point to obtain the desired accuracy. The equivalence point is the theoretical end of the titration where the number of moles of titrant = number of moles of analyte. The end point is the observed end of the titration.

متطلبات عملية المعايرة هي كما يلي:

1. يجب أن يكون التفاعل ستوكيومتريًا: وهذا يعني أنه يجب أن يكون هناك تفاعل كيميائي محدد ومعروف بين المادة المراد تحليلها (المحلول)analyte والمادة القياسية (المعاير)titrant . المثال الموضح هو تفاعل حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم لإنتاج أسيتات الصوديوم والماء:

$$CH3COOH+NaOH\rightarrow CH3COONa+H2O$$

2. يجب أن يكون التفاعل سريعًا: التفاعلات الأيونية غالبًا ما تكون سريعة.

3. يجب ألا يكون هناك تفاعلات جانبية، ويجب أن يكون التفاعل محددًا: يجب أن يتفاعل المعاير بشكل انتقائي مع المادة المراد تحليلها فقط، دون أن يتفاعل مع أي مكونات أخرى موجودة في المحلول.

4. يجب أن يكون هناك تغير ملحوظ في إحدى خواص المحلول عند اكتمال التفاعل: يجب أن يكون هناك تغير واضح في لون المحلول (باستخدام كاشفindicator) أو في إحدى الخواص الفيزيائية أو الكهربائية للمحلول (باستخدام جهاز قياس الأس الهيدروجينيpH meter) عند نقطة نهاية التفاعل.

5. النقطة التي يضاف عندها كمية مكافئة أو ستوكيومترية من المعاير تسمى نقطة التكافؤ equivalence point. النقطة التي يُلاحظ عندها اكتمال التفاعل تسمى نقطة النهايةend point ، وعادة ما تكون مصحوبة بتغير في إحدى خواص المحلول.

1. يجب أن يكون التفاعل كميًا: وهذا يعني أن اتزان التفاعل يجب أن يكون متجهًا بشكل كبير نحو اليمين، بحيث يحدث تغير حاد وكبير عند نقطة النهاية للحصول على الدقة المطلوبة. نقطة التكافؤequivalence point هي النقطة النظرية للمعايرة حيث يكون عدد مولات المعايرtitrant مساويًا لعدد مولات المادة المراد تحليلها analyte. نقطة النهاية هي النقطة التي يتم ملاحظتها عمليًا وتشير إلى نهاية المعايرة.

Standard solution: A solution is prepared by dissolving an accurately weighed quantity of a highly pure material called a primary standard and diluting to an accurately known volume in a volumetric flask.

A primary standard should fulfil these requirements:-

(1) It should be 100.00% pure, although 0.01 to 0.02% impurities is tolerable if it is accurately known.

(2) It should be stable to drying temperature, and it should be stable indefinitely at room temperature. The primary standard is always dried before weighing.

(3) It should be readily available and fairly inexpensive.

(4) Although not necessary, it should have a high formula weight.

(5) If it is to be used in titration, it should possess the properties required for a titration listed above. In particular, the equilibrium of the reaction should be far to the right so that a **very sharp end point** will be obtained.

A solution standardized by titrating a primary standard is itself a secondary standard. It will be less accurate than a primary standard solution due to the errors of titrations.
A high formula weight means a larger weight must be taken for a given number of moles. This reduces the error in weighing.

Classification of volumetric or titrimetric methods:-
(1) Neutralization (acid-base) titrations. تسحيح حامض-قاعدة
(2) Precipitation titrations.تسحيح الترسيب
(3) Complexometric titrations.تسحيح تكوين المعقدات
(4) Reduction-Oxidation titrations.تسحيح اكسدة-اختزال

المحلول القياسي***Standard solution*** : هو محلول يُحضر بإذابة كمية موزونة بدقة من مادة نقية تُسمى المادة القياسية الأولية وتخفيفها إلى حجم معلوم بدقة في دورق حجمي.

يجب أن تستوفي المادة القياسية الأولية هذه المتطلبات:

2. يجب أن تكون نقية بنسبة 100%: على الرغم من أنه يُسمح بوجود شوائب بنسبة 0.01 إلى 0.02% إذا كانت نسبتها معروفة بدقة.

3. يجب أن تكون ثابتة عند درجة حرارة التجفيف، ويجب أن تكون ثابتة في درجة حرارة الغرفة، يجب ألا تتحلل أو تتغير تركيبتها عند تسخينها لتجفيفها لإزالة أي رطوبة، ويجب أن تظل ثابتة لفترة طويلة عند تخزينها في الظروف العادية. تُجفف المادة القياسية الأولية دائمًا قبل وزنها.

4. يجب أن تكون متاحة بسهولة وغير مكلفة نسبيًا.

5. يجب أن يكون لها وزن صيغي مرتفع: الوزن الصيغي المرتفع يقلل من الخطأ النسبي عند وزن كمية صغيرة من المادة.

6. إذا كان سيتم استخدامها في المعايرة، فيجب أن تمتلك الخواص المطلوبة في المعايرة المذكورة أعلاه: وخاصةً، يجب أن يكون اتزان التفاعل متجهًا بشكل كبير نحو اليمين بحيث يمكن الحصول على نقطة نهاية حادة جدًا.

المحلول الثانويprimary standard : هو محلول تم تحديد تركيزه عن طريق معايرته بمحلول قياسي أولي. سيكون أقل دقة من المحلول القياسي الأولي بسبب أخطاء المعايرة التي تحدث أثناء عملية تحديد تركيزه. الوزن الصيغي المرتفع يعني أنه يجب أخذ وزن أكبر لعدد معين من المولات: هذا يقلل من الخطأ في عملية الوزن.

جدول قوانين حفظ
$\text{No. of mole} = M \times V_{(L)}$
$\text{No. of mmole} = M \times V_{(mL)}$
$M(\frac{\text{mole}}{L}) = \frac{\text{wt (g)}}{\text{M.wt (g/mole)}} \times \frac{1000(\frac{mL}{L})}{V(mL)}$ حجم بالمل
$aA + bB \longrightarrow \text{product}$ $b^* \text{ mmol A} = a^* \text{mmol B}$ $b^*(M \times V)_A = a^*(M \times V)_B$

Example (1): **A 0.471 g sample containing sodium bicarbonate $NaHCO_3$ was dissolved and titrated with standard 0.1067 M hydrochloric acid HCl solution, requiring 40.72 mL. The reaction is: $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$**
Calculate the percent sodium bicarbonate in the sample (Mwt $NaHCO_3$ = 84.01 g/mol).

Solution:

$$\text{millimoles } NaHCO_3 = \text{millimoles HCl}$$

$$(\frac{\text{wt (g)}}{\text{M. wt } (\frac{g}{mol})})_{NaHCO_3} \times 1000 = (M \times V)_{HCl}$$

$$(\frac{\text{wt (g)}}{84.01\ (\frac{g}{mol})}) \times 1000 = 0.1067 \times 40.72$$

$$\text{wt} = 0.365 \text{ g}$$

$$\%NaHCO_3 = \frac{\text{wt } NaHCO_3}{\text{wt sample}} \times 100 = \frac{0.365 \text{ g}}{0.4671 \text{ g}} \times 100 = 78.14\ \%$$

Example(2):**A 0.2638 g soda ash sample is analyzed by titrating the sodium carbonateNa_2CO_3 with the standard 0.1288 M hydrochloric solution, requiring 38.27 mL. The reaction is:** $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$

Calculate the percent sodium carbonate in the sample(Mwt Na_2CO_3= 105.99 g/mol).

Solution: $2 * \text{ millimoles } Na_2CO_3 = 1 * \text{ millimoles HCl}$

$$\text{millimoles } Na_2CO_3 = \frac{1}{2} \text{ millimoles HCl}$$

$$(M \times V)_{Na2CO3} = \frac{1}{2}(M \times V)_{HCl}$$

$$\left(\frac{wt}{M.wt}\right)_{Na_2CO_3} \text{ X } \frac{1000}{V} \text{ X } V = \frac{1}{2}(M \times V)_{HCl}$$

$$\left(\frac{wt}{M.wt}\right)_{Na_2CO_3} X1000 = \frac{1}{2}(M \times V)_{HCl}$$

$$\left(\frac{wt}{105.99}\right) \times 1000 = \frac{1}{2}(0.1288 \times 38.27)$$

$$wt = 0.2612 \text{ g}$$

$$\%\ Na_2CO_3 = \frac{wt\ Na_2CO_3}{wt\ sample} \times 100 = \frac{0.2612}{0.2638} \times 100 = 99.02\%\ Na_2CO_3$$

Example **(3):How many millilitres of 0.25 M solution of H_2SO_4 will react with 10 mL of a 0.25 M solution of NaOH?**

Solution:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

One half as many millimoles of H_2SO_4 will react one millimoles NaOH

$$2*(M \times V)_{H_2SO_4} = 1 * (M \times V)_{NaOH}$$

$$(M \times V)_{H_2SO_4} = \frac{1}{2}(M \times V)_{NaOH}$$

$$0.25 \times V = \frac{1}{2}(0.25 \times 10) \qquad V = 5.0 \text{ mL } H_2SO_4$$

Acid-Base Titrations

Acid-Base titration involves a neutralization reaction in which an acid is reacted with an equivalent amount of base at equivalence point or endpoint.

The titration is always a strong acid or strong base

A) Titration of strong acid versus strong base.

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

The equivalence point is where the reaction is theoretically complete. the endpoint where the colour of indicator were changed.

Detection of the endpoint and equivalence point (selection indicators).

تسحيح الحماض والقاعدة: تتضمن هذه المعايرات تفاعل تعادل يتم فيه تفاعل حامض مع قاعدة عند نقطة التكافؤ أو نقطة النهاية. تكون المعايرة دائمًا بين حامض قوي أو قاعدة قوية.

أ) **معايرة حامض قوي مقابل قاعدة قوية:**

المثال الموضح هو تفاعل حامض الهيدروكلوريك (حامض قوي) مع هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية):

$$HCl+NaOH \rightarrow NaCl+H_2O$$

نقطة التكافؤequivalence point : هي النقطة التي يكون عندها التفاعل مكتملًا نظريًا.

نقطة النهايةendpoint : هي النقطة التي يُلاحظ عندها تغير لون الكاشف.

الكشف عن نقطة النهاية ونقطة التكافؤ (اختيار الدليلindicators): يتم استخدام كواشف كيميائية يتغير لونها عند قيم معينة للأس الهيدروجيني (pH) للإشارة إلى نقطة النهاية في المعايرة.

***Example* (4): Calculate the pH at (0, 10, 90, 100, 110 mL) of 0.10M NaOH titrated with 100.0mL of 0.10M HCl with?**

(1) At 0% titration: before addition of 0.1M NaOH

$$\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H}^+] = -\log 0.1 = 1.0$$

(2) At 10 mL titration: before equivalence point

$$\text{mmol NaOH added} = \mathrm{M} \times \mathrm{V} = 0.1 \times 10 = 1.0$$

$$\text{mmol HCl} = \mathrm{M} \times \mathrm{V} = 0.1 \times 100 = 10$$

$$\text{mmol HCl remaining} = \text{mmol HCl total} - \text{mmol NaOH added}$$

$$= 10.0 - 1.0 = 9.0$$

$$\mathrm{M_{HCl}} = \frac{\text{mmol}}{\mathrm{V}} = \frac{9.0}{100 + 10.0} = 0.0818\mathrm{M}$$

$$\mathrm{pH} = -\log 0.0818 = 1.09$$

(3) At 90 mL titration: before equivalence point

$$\text{mmol NaOH added} = \mathrm{M} \times \mathrm{V} = 0.1 \times 90.0 = 9.0$$

$$\text{mmol HCl remaining (unreacted)} = 10.0 - 9.0 = 1.0$$

$$\mathrm{M_{HCl}} = \frac{\text{mmol}}{\mathrm{V}} = \frac{1.0}{100 + 90.0} = 0.00526\mathrm{M}$$

$$\mathrm{pH} = -\log 0.00526 = 2.88$$

(4) At 100% titration: equivalence point

$$\text{mmol NaOH added} = \mathrm{M} \times \mathrm{V} = 0.1 \times 100 = 10.0$$

$$\text{mmol NaOH added (10.0)} = \text{mmol HCl (10.0)}$$

$$\mathrm{pH} = 7 \text{ (neutrilization step)}$$

(5) At 110 mL titration: after equivalence point

$$\text{mmol NaOH added} = \mathrm{M} \times \mathrm{V} = 0.1 \times 110 = 11.0$$

$$\text{mmol NaOH remaining (excess)} = 11.0 - 10.0 = 1.0$$

$$\mathrm{M_{NaOH}} = \frac{\text{mmol}}{\mathrm{V}} = \frac{1.0}{100 + 110} = 0.00476\mathrm{M}$$

$$\mathrm{pOH} = -\log 0.00476 = 2.32$$

$$\mathrm{pH} = 14 - 2.32 = 11.68$$

1. Calculate PH at (0, 10, 90, 100, 110 mL) of 0.1 M NaOH titrated with 100mL of (0.1M) HCl ?

① عند حجم (0mL) لدينا في المحلول HCl فقط

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

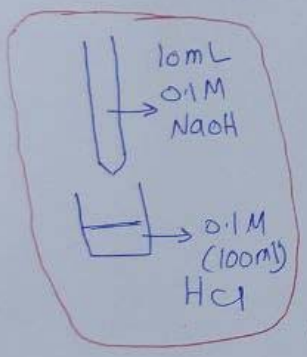
0.1	0	0
0	0.1	0.1

$[H^+] = 0.1\ M$

$PH = -\log [H^+]$

$PH = -\log 0.1 \Rightarrow PH = 1$

② عند نزول حجم (10 mL) من 0.1M NaOH في السحاحة



$mmol = M \times V$

$mmol\ HCl = 0.1 \times 100 = 10\ mmol$

$mmol\ NaOH = 0.1 \times 10 = 1\ mmol$

	HCl	+ NaOH	⟶
بداية	10	1	
عند تفاعل	-1	-1	
بعد تفاعل	9	0	

زيادة (باقي) excess

حجم كلي $V_T = 100 + 10 = 110\ mL$

$M = \frac{mmol}{V_T \text{ كلي}}$

$M_{HCl\ \text{زيادة}} = \frac{9}{110} = 0.0818\ M$

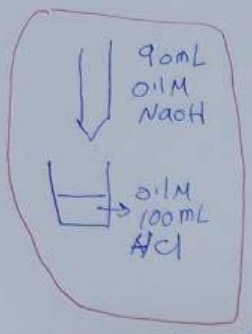
	$HCl \longrightarrow$	H^+	+ Cl^-
	0.0818	0	0
	0	0.0818	

$PH = -\log 0.0818$

$PH = 1.09$

2

① عند نزول حجم (90mL) من 0.1M NaOH من السحاحة



$mmol = M \times V$

$mmol\ HCl = 0.1 \times 100 = 10\ mmol$

$mmol\ NaOH = 0.1 \times 90 = 9\ mmol$

	HCl	+ NaOH	⟶
بدايةً	10	9	
عند تفاعل	-9	-9	
بعد تفاعل	1	0	

← زيادة (باقي)

مجموع الحجوم $V_T = 100 + 90 = 190\ mL$

$M\ HCl = \frac{1}{190} = 0.00529$

$M = \frac{mmol}{V_T}$ كلي

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$

0.00529 0 0

0 0.00529

$PH = -\log 0.00529$

$PH = 2.88$

② عند نزول حجم (100mL) من 0.1M NaOH من السحاحة

هنا نقطة التكافؤ equivalence Point تساوي التراكيز والحجوم للمواد المتفاعلة

$mmol\ HCl = 0.1 \times 100 = 10\ mmol$

$mmol\ NaOH = 0.1 \times 100 = 10\ mmol$

اذا ملي مولات متساوية في نقطة التكافؤ وهي نقطة التعادل في تسحيح حامض قاعدة

$PH = 7$

$PH = 7$ (Neutrilization Step)

التعادل

⑤ عند نزول حجم (110 mL) من 0.1M NaOH من السحاحة

لحد نقطة التكافؤ

$mmol = M \times V$

$mmol\ HCl = 0.1 \times 100 = 10\ mmol$

$mmol\ NaOH = 0.1 \times 110 = 11\ mmol$

	NaOH	+ HCl ⟶
بداية	11	10
عند تفاعل	-10	-10
بعد تفاعل	1	0

ملاحظة :- بعد نقطة التكافؤ صرنا بالزيادة في القاعدة NaOH

الحجم الكلي $V_T = 100 + 110 = 210\ mL$

$M = \frac{mmol}{V_T}$

$M_{NaOH\ زيادة} = \frac{1}{210} = 0.00476$

بالزيادة: $NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$

	0.00476	0	0
	0	0	0.00476

$[OH^-] = 0.00476$

$POH = -\log [OH^-] \Rightarrow POH = -\log 0.00476$

$POH = 2.32$

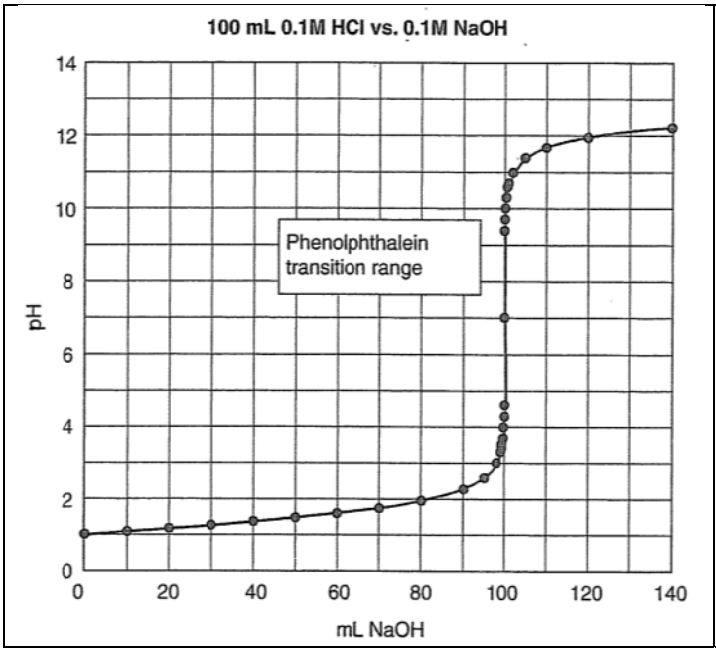
$PH + POH = 14$

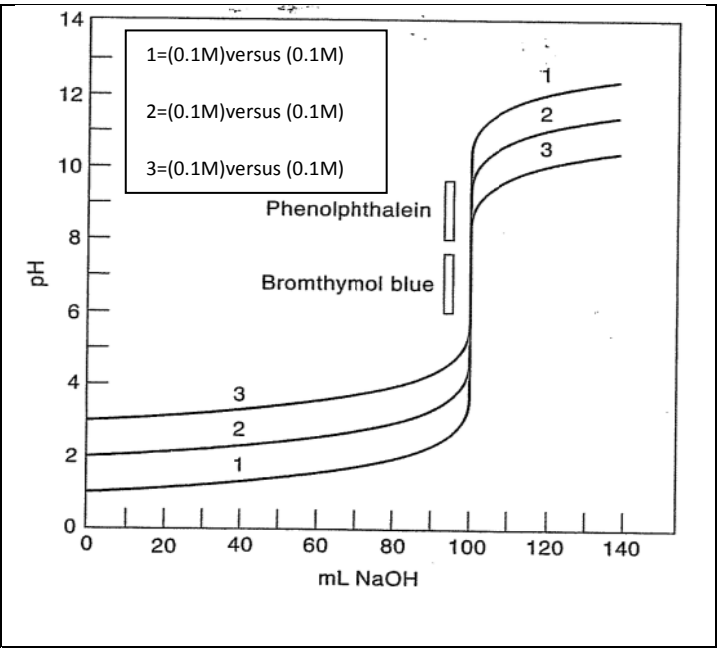
$PH = 14 - 2.32$

$PH = 11.68$

Construction (plot) titration curve of strong acid versus strong base:-

The relationship between pH calculated for HCl remaining or unreacted (excess) or NaOH on Y axis and the volume of titrant (0.1M NaOH) added on X axis, this curve called titration curve. This curve used for estimation the equivalence point (theoretically) and selection of the indicator for detecting the endpoint reaction by the colour change of the indicator.





Note: The selection of the indicator become more critical as the solution become more dilute and the **sharpness endpoint decrease** as the concentration.

The point at which the reaction is observed to be complete at the indicator colour where changed is called **endpoint.**

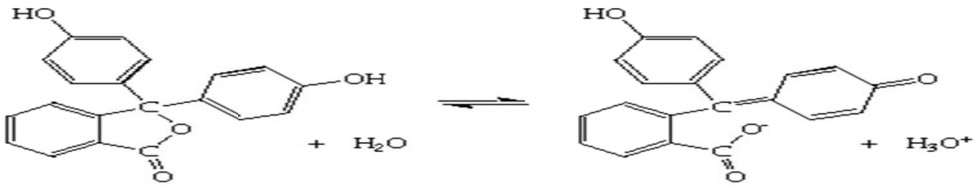
رسم (تخطيط) منحنى معايرة حمض قوي مقابل قاعدة قوية:

العلاقة بين الأس الهيدروجيني (pH) المحسوب لمحلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) المتبقي أو الزائد، وحجم هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 0.1 مولار المضاف (على المحور السيني)، يُطلق عليها منحنى المعايرة. يُستخدم هذا المنحنى لتقدير نقطة التكافؤ (نظريًا) ولاختيار الكاشف المناسب للكشف عن نقطة نهاية التفاعل من خلال تغير لون الكاشف.

ملاحظة: يصبح اختيار الدليل أكثر أهمية وحرجًا كلما أصبح المحلول أكثر تخفيفًا، ويقل وضوح نقطة النهاية الحادة. و النقطة التي يُلاحظ عندها اكتمال التفاعل من خلال تغير لون الكاشف تسمى نقطة النهاية.

Acid-Base indicators (also known as pH indicators):- are substances which change colour with change pH. They are usually weak acids or bases, which when dissolved in water dissociate slightly and form ions.

دلائل الحمض والقاعدة (المعروفة أيضًا باسم دلائل الأس الهيدروجيني): هي مواد يتغير لونها بتغير قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول. عادةً ما تكون أحماضًا أو قواعد ضعيفة، وعندما تذوب في الماء، فإنها تتفكك قليلاً وتشكل أيونات. مثال: الفينول فثالين



Phenolphthalein is a colourless, **weak acid** which **dissociates in water** forming **pink anions**. **Under acidic conditions**, the equilibrium is to the left, and the concentration of the anions is too low for the pink colour to be observed. However, **under alkaline conditions**, the equilibrium is to the right, and the concentration of the anion becomes sufficient for the pink colour to be observed.

(الفينول فثالين هو حمض ضعيف عديم اللون يتفكك في الماء مكونًا أيونات وردية اللون وهو احد دلائل تسحيح حامض- قاعدة.)

في الظروف الحامضية: يكون الفينول فثالين عديم اللون. يكون الاتزان متجهًا نحو اليسار، ويكون تركيز الأنيونات (المسؤولة عن اللون الوردي) منخفضًا جدًا بحيث لا يُلاحظ اللون الوردي.

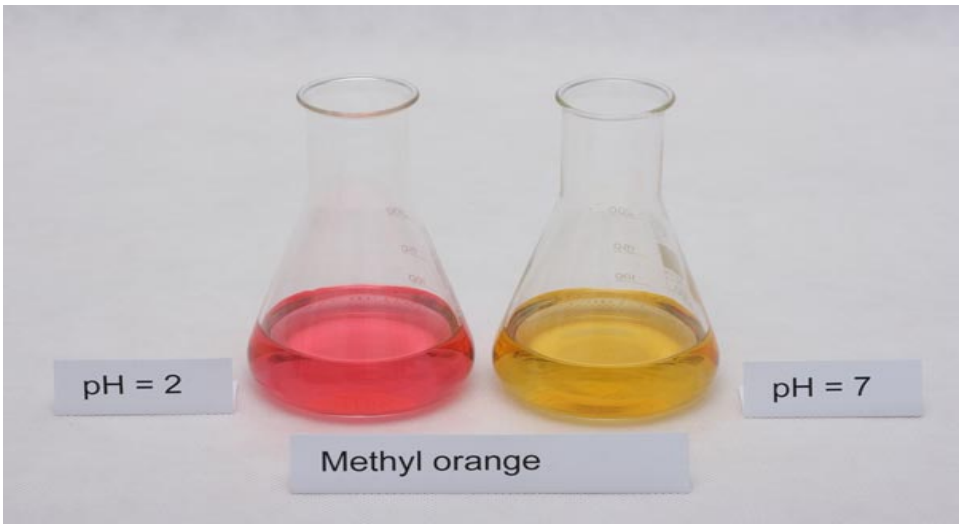
في الظروف القاعدية: يكون الفينول فثالين ورديًا. يكون الاتزان متجهًا نحو اليمين، ويزداد تركيز الأنيونات بشكل كافٍ لظهور اللون الوردي.

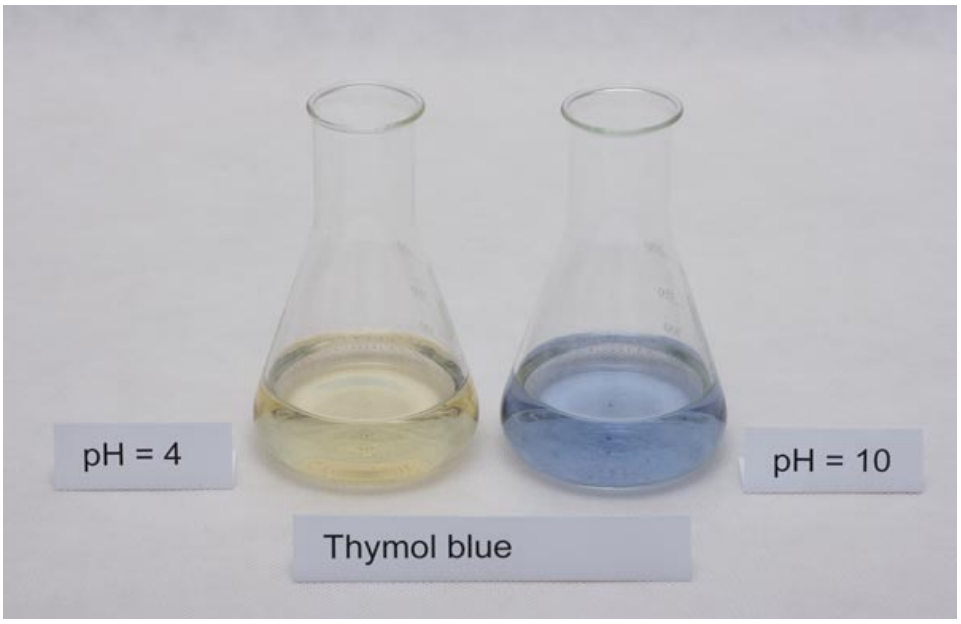
Common Acid – Base Indicators

Indicator	Approximate pH Range for Colour Change	Color Change
Methyl Orange	3.2-4.4	Red to yellow
Bromthymol blue	6.0-7.6	Yellow to blue
Phenolphthalein	8.2-10	Colorless to pink
Litmus	5.5-8.2	Red to blue
Bromcresol green	3.8-5.4	Yellow to blue
Thymol blue	8.0-9.6	Yellow to blue

Indicator	Low pH color	Transition pH range	High pH color
Gentian violet (Methyl violet 10B)	yellow	0.0–2.0	blue-violet
Leucomalachite green (first transition)	yellow	0.0–2.0	green
Leucomalachite green (second transition)	green	11.6–14	colorless
Thymol blue (first transition)	red	1.2–2.8	yellow
Thymol blue (second transition)	yellow	8.0–9.6	blue
Methyl yellow	red	2.9–4.0	yellow
Bromophenol blue	yellow	3.0–4.6	purple
Congo red	blue-violet	3.0–5.0	red
Methyl orange	red	3.1–4.4	yellow
Screened methyl orange (first transition)	red	0.0–3.2	grey
Screened methyl orange (second transition)	grey	3.2–4.2	green
Bromocresol green	yellow	3.8–5.4	blue
Methyl red	red	4.4–6.2	yellow
Azolitmin	red	4.5–8.3	blue
Bromocresol purple	yellow	5.2–6.8	purple
Bromothymol blue	yellow	6.0–7.6	blue
Phenol red	yellow	6.4–8.0	red
Neutral red	red	6.8–8.0	yellow
Naphtholphthalein	colorless to reddish	7.3–8.7	greenish to blue
Cresol Red	yellow	7.2–8.8	reddish-purple
Phenolphthalein	colorless	8.3–10.0	fuchsia
Thymolphthalein	colorless	9.3–10.5	blue
Alizarine Yellow R	yellow	10.2–12.0	red

pH = 7
pH = 10
Phenolphthalein


pH = 2
pH = 7
Methyl orange


pH = 4
pH = 10
Thymol blue