

توازن الحوامض والقواعد الضعيفة والقوية Acid and base equilibrium

Acid and base equilibrium is:

1 - strong electrolytes (A – strong acid B – strong base C – salt very soluble in water)

2 – weak electrolytes(A – weak acid B – weak base C – salt weak soluble in water)

3 – Non – electrolytes (Undissociated substance)

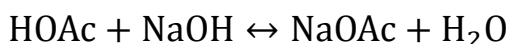
- الالكتروليت القوي : هي المادة التي تتفكك كلياً في محلولها المائي
- الالكتروليت الضعيف: هي المادة التي تتفكك جزئياً في محلولها المائي

تفكك تام strong electrolytes			
strong acid			
	HA	\longrightarrow	$H^+ + A^-$
Before dissociation	x	0	0
After – dissociation	0	x	x
	$[HA] = [H^+] = [A^-]$		
	$pH = -\text{Log} [H^+]$		
	$C_{\text{acid}} = [HA] = \text{concentration of the acid}$		
	$pH = -\text{Log} C_{\text{acid}}$		
strong base			
	BoH	\longrightarrow	$B^+ + OH^-$
before – dissociation	x	0	0
after – dissociation	0	x	x
	$BOH = [OH^-] = [B^+]$		
	$pOH = -\text{Log} [OH^-]$		
	$C_{\text{base}} = [BOH] = \text{concentration of the base.}$		
	$[OH^-] = -\text{Log} C_{\text{base}}$		
تفكك غير تام weak electrolytes			
weak acid			
	HA	\longleftrightarrow	$H^+ + A^-$
Before – dissociation(Initial)	Ca	0	0
After – dissociation(Equilibrium)	Ca – x	x	x
	$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$		
	$K_a = \frac{x \cdot x}{Ca - x}$		
	X في المقام صغيرة تهمل		
	في المقام تهمل x فان K_a اذا تركيز الحامض اكبر منة مرة من		
	$X = \sqrt{K_a \cdot Ca} = [H^+] = [A^-]$		

weak base			
	$\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$		
Before – dissociation(Initial)	Cb	0	0
After – dissociation(Equilibrium)	Cb – x	x	x
$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}$			
$K_b = \frac{X \cdot X}{Cb - X}$			
X في المقام صغيرة تهمل			
في المقام تهمل x فان K_b اذا تركيز القاعدة اكبر منة مرة من			
$X = \sqrt{K_b * Cb} = [\text{H}^+] = [\text{B}^-]$			

معادلة هندرسون-هاسلبالغ (Henderson-Hasselbalch equation): هي معادلة كيميائية تُستخدم لحساب الرقم الهيدروجيني (pH) تربط هذه المعادلة بين الرقم الهيدروجيني وقيمة ثابت تفكك الحمض (pKa) ونسبة تركيز الحمض الضعيف إلى قاعدته المرافقة، أو تركيز القاعدة الضعيفة إلى حمضها المرافق.

Acidic	Basic
$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$	$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{base}]}$
الانتباه الى pH يكون اقل من 7	الانتباه الى pH يكون اعلى من 7

B) Titration of weak acid versus strong base: Acetic acid with sodium hydroxide

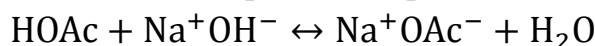
Example (1): Calculate the pH at 0, 10, 25, 50, and 60mL titrant in the titration of 50mL of 0.1M acetic acid ($K_a=1.75 \times 10^{-5}$) with 0.10M NaOH?

(1) At 0mL titrant (0.1M NaOH): HOAc solution only

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}}} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.32 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 1.23 \times 10^{-3} = 2.88$$

(2) At 10mL titrant (0.1M NaOH): before equivalence point (buffer formation region)



mmol NaOH added = $M \times V = 0.1 \times 10 = 1.0$ = mmol of NaOAc (salt) formed

mmol of HOAc (total) = $M \times V = 0.1 \times 50 = 5.0$

mmol of HOAc remaining (unreacted) = $5.0 - 1.0 = 4.0$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} = 4.76 + \log \frac{1.0}{4.0} = 4.16$$

(3) At 25mL titrant (0.1M NaOH): before equivalence point (buffer formation region)

mmol NaOH added = $M \times V = 0.1 \times 25 = 2.5$ mmol = mmol of NaOAc (salt) formed

mmol of HOAc remaining (unreacted) = $5.0 - 2.5 = 2.5$ mmol

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Acid}]} = 4.76 + \log \frac{2.5}{2.5} = 4.76 \quad \text{pH} = \text{p}K_a \text{ (mid - point)}$$

(4) At 50mL titrant (0.1M NaOH): equivalence point

mmol NaOH added = $M \times V = 0.1 \times 50 = 5.0$ = mmol of NaOAc (salt) formed

All NaOH reacted with all HOAc and converted it to its salt sodium acetate.



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_{\text{OAc}^-}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_{\text{OAc}^-}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} \times 0.05} = 5.35 \times 10^{-6} \text{M}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 5.35 \times 10^{-6} = 5.27$$

$$\text{pH} = 14 - 5.27 = 8.73$$

(5) At 60mL titrant (0.1M NaOH): after equivalence point (NaOH solution alone)

mmol NaOH added = $M \times V = 0.1 \times 60 = 6.0$ mmol

mmol of NaOH remaining (excess) = $6.0 - 5.0 = 1.0$ mmol

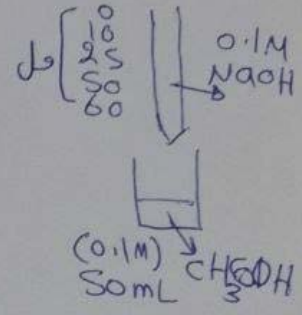
$$\text{pOH} = -\log \frac{1.0 \text{mmol}}{50 \text{mL} + 60 \text{mL}} = 2.04$$

$$\text{pH} = 14 - 2.04 = 11.96$$

Example (1): Calculate the pH at 0, 10, 25, 50, and 60mL titrant in the titration of 50mL of 0.1M acetic acid ($K_a=1.75 \times 10^{-5}$) with 0.10M NaOH?

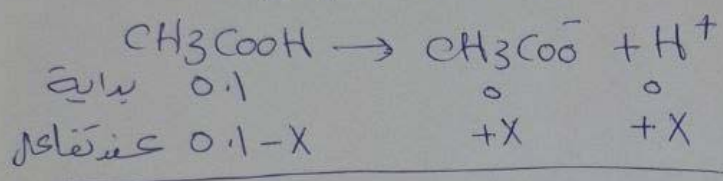
Q Acetic acid (CH_3COOH) (HoAc) with NaOH 1

Calculate pH at (0, 10, 25, 50, 60 mL) titrant in the titration of 50ml of (0.1M) Acetic acid ($K_a=1.75 \times 10^{-5}$) with 0.1M NaOH?



① (0 mL)

لوجب في الورقة حلولك فقط
وهو سهل جداً



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1.75 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1-x}$$

$$x^* = [H] = 1.32 \times 10^{-3} M$$

$$pH = -\log 1.32 \times 10^{-3} = 2.88$$

اوتستعمل قانون
ماسستر

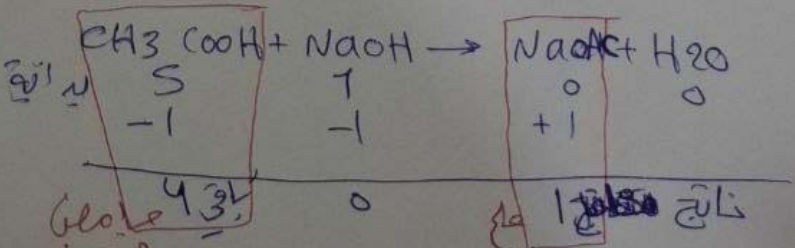
$$[H^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}$$

$$[H^+] = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1}$$

$$[H^+] = 1.32 \times 10^{-3}$$

② Add (10mL) (0.1M) NaOH

$mmol = M \times V$ $mmol \ CH_3COOH = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$
 $mmol \ NaOH = 10 \times 0.1 = 1 \text{ mmol}$



الباقى في المحلول الملح والحمض الضعيف

$$V_T = 50 + 10 = 60 \text{ mL}$$

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

$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{4}{60} = 0.0666$$

$$M_{\text{NaCl}} = \frac{1}{60} = 0.01666$$

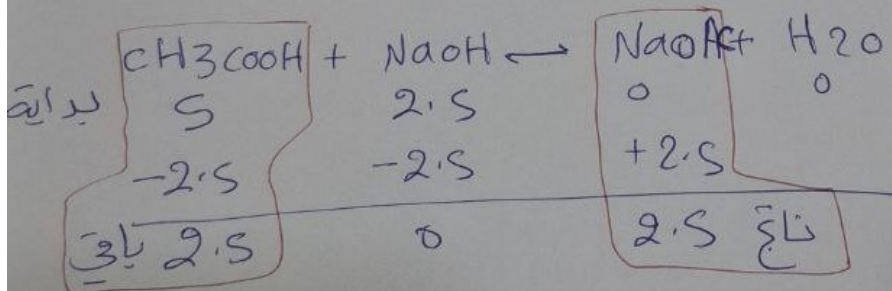
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} \Rightarrow \text{pH} = 4.76 + \log \frac{0.0166}{0.0666}$$

$$\text{pH} = 4.16$$

③ Add (25 mL) (0.1 M) NaOH

$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NaOH} = 0.1 \times 25 = 2.5 \text{ mmol}$$



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

$$V_T = 25 + 50 = 75 \text{ mL}$$

$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{2.5}{75} = 0.0333$$

$$M_{\text{NaOAc}} = \frac{2.5}{75} = 0.0333$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$$

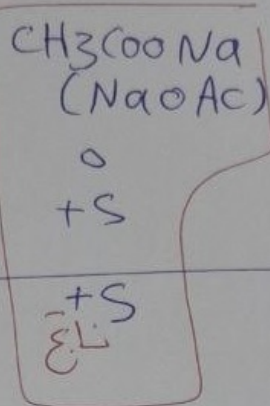
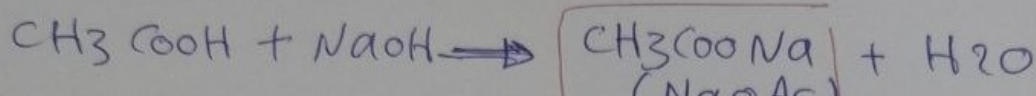
$$\text{pH} = 4.76 + \log \frac{0.033}{0.033}$$

$$\text{pH} = 4.76$$

☐ Add (50 mL) (0.1 M) NaOH

$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NaOH} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$$

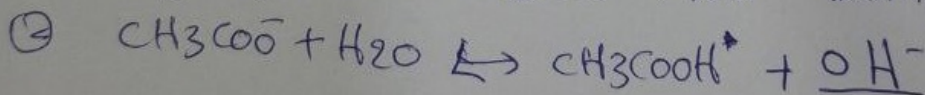
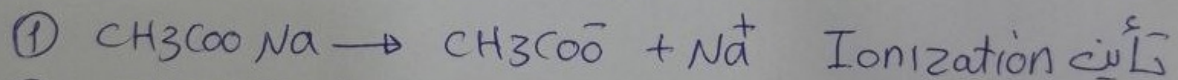


5	5
-5	-5
0	0

عند تساوي مولات المتفاعلات ينتج ملح فقط

هو ملح مستقر من حيث القاعدة وقوة $\leftarrow \frac{\text{NaOAc}}{\text{CH}_3\text{COONa}}$

الحل مهم في حالة وجود ملح فقط في المحلول بفرق خطوات 1) الأيون Ionization والتحلل المائي hydrolysis للملح



له يبقى OH بالحلل روى نسبه K_b

$K_w = K_a K_b$

$$1 \times 10^{-14} = 1.75 \times 10^{-5} * K_b$$

$$K_b = 0.57 \times 10^{-9}$$

$V_T = 50 + 50 = 100 \text{ mL}$

$M_A = \frac{\text{mmol}}{V_T}$

$M_{\text{NaOAc}} = \frac{5}{100} = 0.05 \text{ M}$

نسبة قانون

$[OH^-] = \sqrt{K_b C}$

$[OH^-] = \sqrt{0.57 \times 10^{-9} \times 0.05} = 5.35 \times 10^{-6} \text{ M}$

$P_{OH} = -\log 5.35 \times 10^{-6}$

$P_{OH} = 5.27$

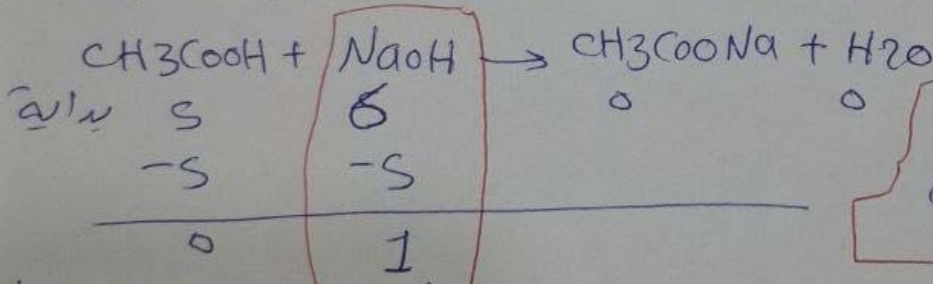
$P_H + P_{OH} = 14$

$P_H = 14 - 5.27 = 8.73$

⑤ Add (60 ml) (0.1 M) NaOH

$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$

$\text{mmol NaOH} = 0.1 \times 60 = 6 \text{ mmol}$



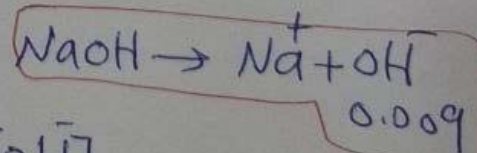
لقد تفقدت ركائز

ملاحظة

هنا ما عدا حمض لا يتكون لأن حمض ينسحق والباع هنا ما عدا مستقر من حمض ضعيف

نستعمل على القلوية فقط

$V_T = 60 + 50 = 110$



$M_{\text{NaOH}} = \frac{1}{110} = 0.009 = [OH^-]$

$P_{OH} = -\log 0.009$

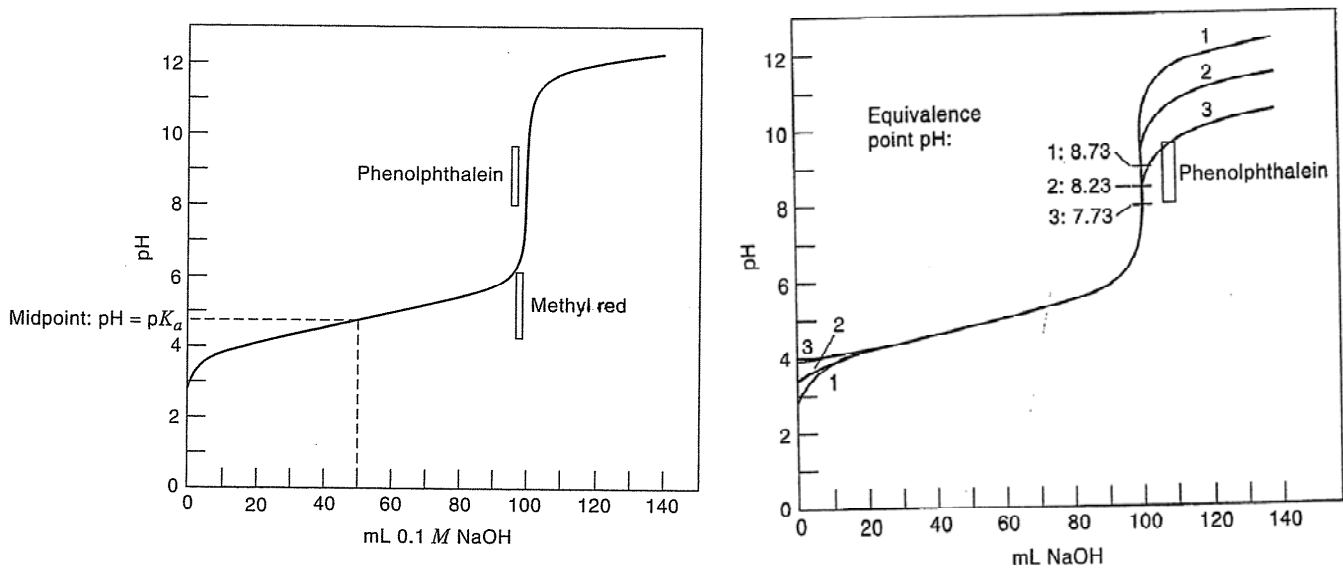
$P_{OH} = 2.04$

$P_H + P_{OH} = 14$

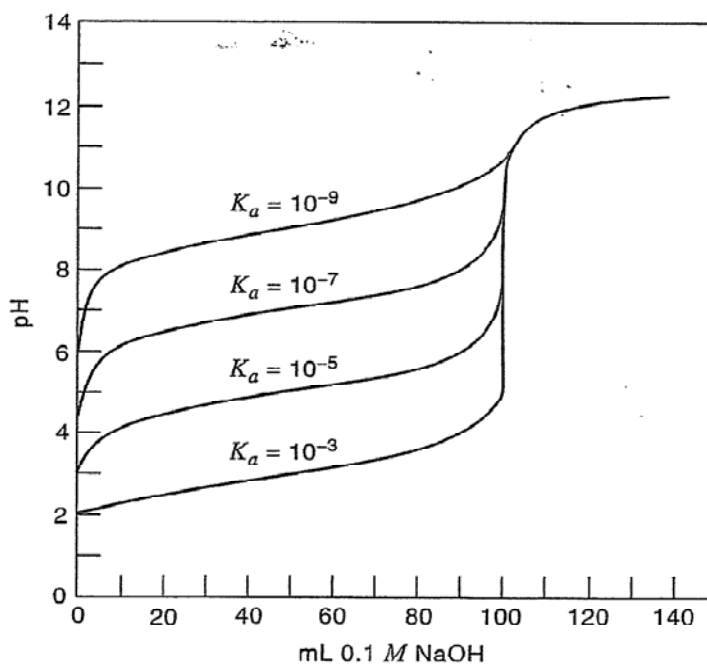
$P_H = 14 - 2.04 = 11.96$

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

The sharpness endpoint decreases as the concentration decreases.



Titration curves for 100mL 0.1M weak acids of different K_a value versus 0.1M NaOH.



The sharpness of the endpoint decreases as K_a decreases.

C) Titration of weak base versus strong acid: -Titration of ammonia solution versus hydrochloric acid.

Example (2): Calculate the pH at 0, 10, 25, 50, and 60mL of titrant of 50mL of 0.1M NH₃ (K_b=1.75×10⁻⁵) with 0.1M HCl?

(1) At 0mL titrant (0.1M HCl): NH₃ solution alone

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_{\text{B}^-}} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1} = 0.00130\text{M}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 0.00130 = 2.88$$

$$\text{pH} = 14 - 2.88 = 11.12$$

(2) At 10mL titrant (0.1M HCl): before equivalence point (buffer formation region)

$$\text{mmol HCl added} = M \times V = 0.1 \times 10 = 1.0 = \text{mmol of NH}_4\text{Cl (salt) formed}$$

$$\text{mmol NH}_3 \text{ total} = M \times V = 0.1 \times 50 = 5.0$$

$$\text{mmol NH}_3 \text{ remaining (unreacted)} = 5.0 - 1.0 = 4.0$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]} = 4.75 + \log \frac{1.0}{4.0} = 4.15$$

$$\text{pH} = 14 - 4.15 = 9.85$$

(3) At 25mL titrant (0.1M HCl): before equivalence point (buffer formation region)

$$\text{mmol HCl added} = M \times V = 0.1 \times 25 = 2.5\text{mmol} = 2.5\text{mmol of NH}_4\text{Cl (salt) formed}$$

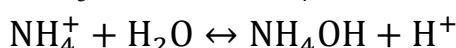
$$\text{mmol NH}_3 \text{ remaining (unreacted)} = 5.0 - 2.5 = 2.5$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{Salt}]}{[\text{Base}]} = 4.75 + \log \frac{2.5}{2.5} = 4.75 \quad \text{pOH} = \text{pK}_b \text{ mid - point}$$

(4) At 50mL titrant (0.1M HCl): equivalence point region

$$\text{mmol HCl added} = M \times V = 0.1 \times 50 = 5.0\text{mmol}$$

The all HCl added converted all NH₃ to its salt NH₄Cl



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{BH}^+}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C_{\text{BH}^+}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} \times 0.05} = 5.35 \times 10^{-6}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log 5.35 \times 10^{-6} = 5.27$$

(5) At 60mL titrant (0.1M HCl): after equivalence point

$$\text{mmol HCl added} = M \times V = 0.1 \times 60 = 6.0\text{mmol}$$

$$\text{mmol HCl remaining (excess)} = 6.0 - 5.0 = 1.0$$

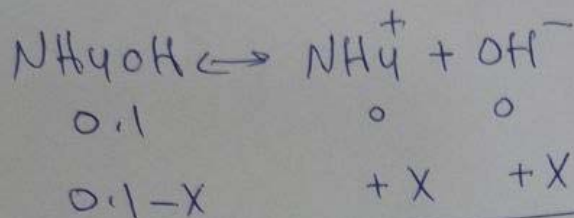
$$M_{\text{HCl}} = \frac{1.0\text{mmol}}{50\text{mL} + 60\text{mL}} = 0.00909\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log 0.00909 = 2.05$$

Example (2): Calculate the pH at 0, 10, 25, 50, and 60mL of titrant of 50mL of 0.1M NH_3 ($K_b=1.75 \times 10^{-5}$) with 0.1M HCl?

Q ① (0 mL)

لوجر امونيا (قاعدة) في المحلول فقط



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \Rightarrow 1.75 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0.1-X}$$

تجاهل

$$X = [\text{OH}^-] = 0.0013 \text{ M}$$

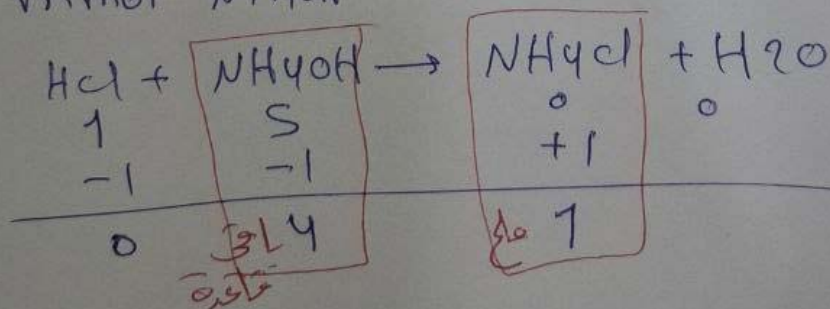
$$\text{pOH} = -\log 0.0013 \Rightarrow \text{pOH} = 2.88$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{pH} = 14 - 2.88 = 11.12$$

② Add (10 mL) (0.1M) HCl

$$\text{mmol HCl} = 0.1 \times 10 = 1 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NH}_4\text{OH} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$$

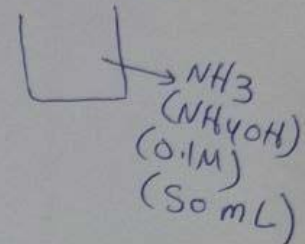
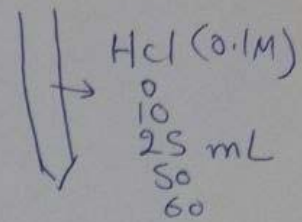


$$V_T = 10 + 50 = 60 \text{ mL}$$

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

$$M \text{ NH}_4\text{OH} = \frac{4}{60} = 0.0666$$

$$M \text{ NH}_4\text{Cl} = \frac{1}{60} = 0.0166$$



$$pOH = pK_b + \log \frac{[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$pOH = 4.75 + \log \frac{0.0166}{0.0666} \Rightarrow pOH = 4.15$$

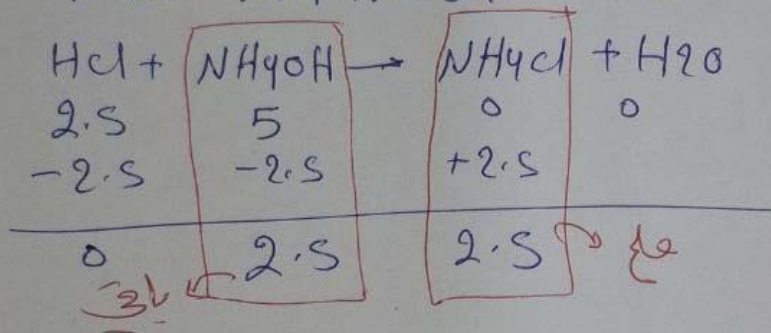
$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - 4.15 = 9.85$$

③ Add (25 mL) (0.1 M) HCl

$$\text{mmol HCl} = 25 \times 0.1 = 2.5 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NH}_4\text{OH} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$$



$$V_T = 25 + 50 = 75 \text{ mL}$$

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

$$M_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{2.5}{75} = 0.033$$

$$M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{2.5}{75} = 0.033$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[OH^-]}{[NH_4OH]} \Rightarrow pOH = 4.76 + \log \frac{0.033}{0.033}$$

$$pOH = 4.76$$

$$pH + pOH = 14$$

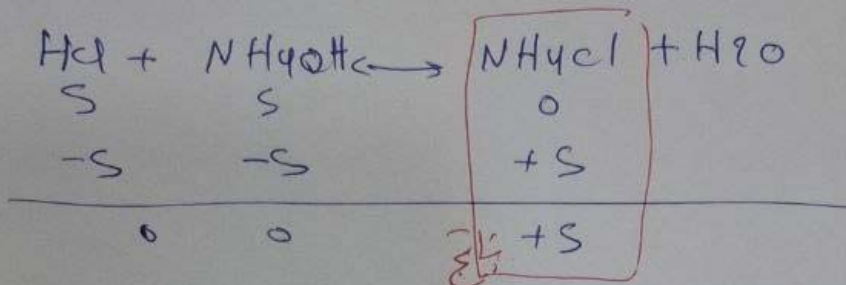
$$pH = 14 - 4.76$$

$$pH = 9.24$$

④ Add (50 ml) (0.1M) HCl

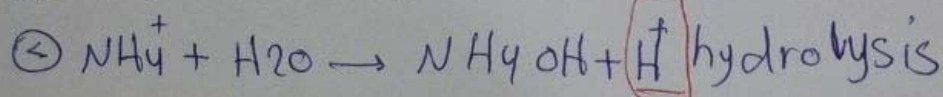
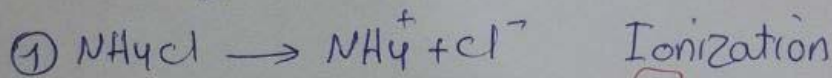
$$\text{mmol HCl} = 50 \times 0.1 = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NH}_4\text{Cl} = 50 \times 0.1 = 5 \text{ mmol}$$



نلاحظ عند تساوي مولات المتفاعلات ينتج ملح فقط
وهو NH₄Cl وهو ملح مشتق من قاعدة ضعيفة وحمض قوي

الكل عند وجود ملح فقط نقوم بخطوات
① التأيين Ionization ② التحلل المائي hydrolysis



بقية H⁺ باطلال يعني

نسبة Ka

$$K_w = K_a K_b \quad 1 \times 10^{-14} = 1.75 \times 10^{-5} * K_a$$

$$K_a = 0.57 \times 10^{-9}$$

$$V_T = 50 + 50 = 100 \text{ mL}$$

$$M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{5}{100} = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C} \quad \text{نسبة قانون}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.57 \times 10^{-9} * 0.05} \Rightarrow [\text{H}^+] = 5.35 \times 10^{-6}$$

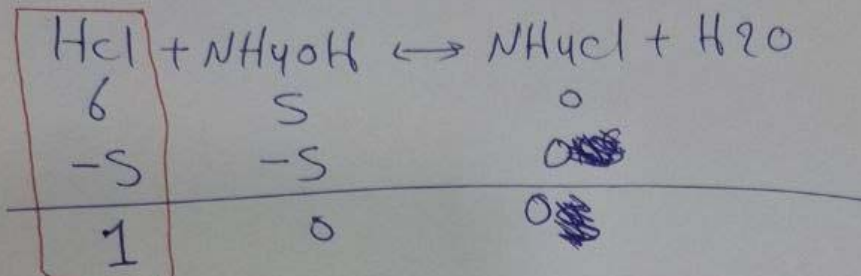
$$\text{pH} = -\log 5.35 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5.27$$

⑤ Add (50 mL)(0.1 M) HCl

$$\text{mmol HCl} = 60 \times 0.1 = 6 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NH}_4\text{OH} = 50 \times 0.1 = 5 \text{ mmol}$$

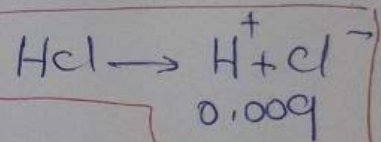


ملاحظة
هنا لا يتكون
ملح قاعدي
لأن زيادة حمض
فقط

نستعمل على الحالة
الزائد فقط

$$V_T = 60 + 50 = 110 \text{ mL}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{1}{110} = 0.009$$



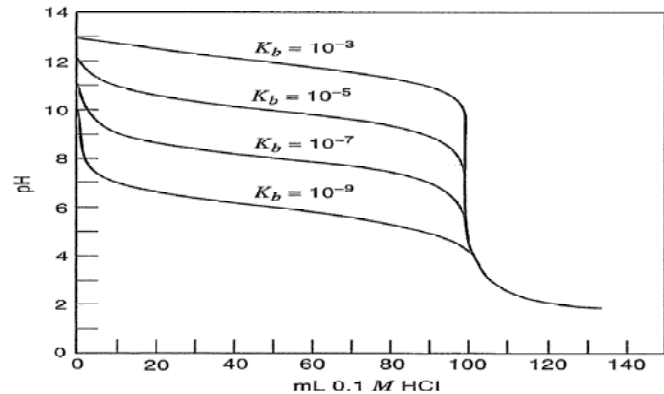
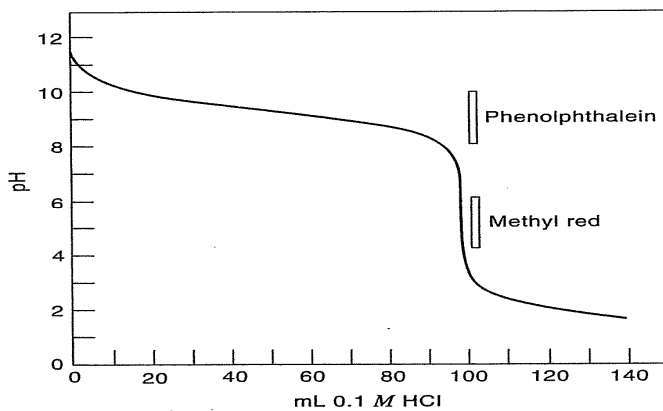
$$[\text{H}^+] = 0.009$$

$$\text{pH} = -\log 0.009$$

$$\text{pH} = 2.05$$

Construction (plotting) titration curve:

Titration curve for 100mL 0.1M weak base of different K_b values versus 0.1M HCl. *The*



sharpness of the endpoint decreases as K_b decreases of weak bases.

Back titration

Sometimes a reaction is **slow** to go to completion, and a **sharp end point** cannot be obtained. A **back titration** will often yield useful results. In this technique, a measured amount of the reagent, which would normally be the titrant, is added to the sample so that there is a slight excess. After the reaction with the analyte is allowed to go to completion, the amount of excess (unreacted) reagent is determined by titration with another standard solution. In back-titration, a known number of millimoles of reaction it is taken, in excess of the analyte. The unreacted portion is titrated.

$$\text{mmol reagent reacted} = \text{mmol taken} - \text{mmol backtitrated}$$

س: متى يتم استخدام التسحيح الرجوعي؟ عندما يكون التفاعل بطيء **slow** ولا يمكن الحصول على نقطة نهاية التفاعل حادة **sharp end point** لذلك للحصول على نتائج جيدة يتم استخدام التسحيح الرجوعي **back titration** التسحيح الرجوعي:- هي إحدى طرق التسحيح التي تختلف عن طريقة التسحيح المباشر وفيها يضاف زيادة من الكاشف الذي يتفاعل مع المادة المراد تقديرها والكمية الزائدة تسحج مع مادة قياسية باستخدام دليل مناسب.

Example(3): A 0.50 g sample containing Na_2CO_3 plus inert matter in analyzed by adding 50.0mL of 0.1M HCl, a slight excess, boiling to remove CO_2 , and then back-titrating the excess acid with 0.1M NaOH. If 5.6mL of NaOH is required for the back-titration, what is the percent Na_2CO_3 in the sample? (MWt $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ g/mol}$)

Solution:

$$\text{mmol Na}_2\text{CO}_3 = \left(\text{mmol HCl} \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mmol HCl}} \right) - \text{mmol NaOH}$$

$$\left(\frac{\text{wt}}{\text{M. wt}} \times 1000 \right)_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (M \times V \times \frac{1}{2})_{\text{HCl}} - (M \times V)_{\text{NaOH}}$$

$$\left(\frac{\text{wt}}{106} \times 1000\right) = \left(0.1 \times 50 \times \frac{1}{2}\right) - (0.1 \times 5.6)$$

$$\text{wt}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.205 \text{ g}$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{wt Na}_2\text{CO}_3}{\text{wt sample}} \times 100$$

$$= \frac{0.205}{0.500} \times 100 = 41.128\%$$

شرح المثال للفهم وليس حفظ الشرح: يتحدث عن تحليل عينة تحتوي على كربونات الصوديوم النقي (Na_2CO_3) ومادة خاملة (لا تتفاعل). الهدف من التحليل هو تحديد النسبة المئوية لكربونات الصوديوم في هذه العينة.

سحاحة 1 هو إضافة حمض الهيدروكلوريك (HCl): تم أخذ عينة بوزن 0.50 جرام وأضيف إليها 50.0 مليلتر من HCl بتركيز 0.1 مولار. تم إضافة كمية زائدة من HCl لضمان تفاعل كل كربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

سحاحة 2 هي خطوة المعايرة العكسية (Back-titration): بما أن هناك كمية زائدة من حامض HCl لم تتفاعل مع كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، تم استخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز 0.1 مولار لمعايرة هذا الحمض الزائد. استهلكت عملية المعايرة 5.6 مليلتر من هيدروكسيد الصوديوم.

Example(3): A 0.50 g sample containing Na_2CO_3 plus inert matter is analyzed by adding 50.0 mL of 0.1 M HCl, a slight excess, boiling to remove CO_2 , and then back-titrating the excess acid with 0.1 M NaOH. If 5.6 mL of NaOH is required for the back-titration, what is the percent Na_2CO_3 in the sample? (MWt $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ g/mol}$)

Back Titration

قانون

$$aA + bB \rightarrow \text{Product}$$

$$b \times \text{mmol A} = a \times \text{mmol B}$$

قانون

$$\text{mmol reagent} = \text{mmol taken} - \text{mmol Back titration}$$

① $1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{ HCl} \rightarrow 2 \text{ NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

② $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

$$2 \times \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 = 1 \times \text{mmol HCl} - \text{mmol NaOH}$$

$$2 \times (M \times V)_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1 \times (M \times V)_{\text{HCl}} - (M \times V)_{\text{NaOH}}$$

$$2 \times \frac{\text{wt}}{\text{M.wt}} \times \frac{1000}{V} = (0.1 \times 50) - (0.1 \times 5.6)$$

$$2 \times \frac{\text{wt}}{106} \times 1000 = 5 - 0.56$$

$$\text{wt Na}_2\text{CO}_3 = 0.205 \text{ g}$$

$$\% \frac{\text{wt}}{\text{wt}} \text{ Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{wt Na}_2\text{CO}_3}{\text{wt Sample}} \times 100 \Rightarrow \% \frac{\text{wt}}{\text{wt}} = \frac{0.205}{0.5} \times 100 = 41.128\%$$

Example(4):-Chromium (III) is slow to react with EDTA (H_4Y) and is therefore determined by back-titration. A pharmaceutical preparation containing chromium (III) is analyzed by treating a 2.63 gm sample with 5.00 mL of 0.0103M EDTA. Following reaction, the unreacted EDTA is back-titrated with 1.32 mL of 0.0122M zinc solution. What is the percent chromium chloride in the pharmaceutical preparation? (MWt $CrCl_3 = 158.4$ g/mol)

Solution:

$$\text{mmol } CrCl_3 = \text{mmol EDTA} - \text{mmol } Zn^{2+}$$

$$\left(\frac{\text{wt}}{\text{M. wt}} \times 1000\right)_{CrCl_3} = (M \times V)_{EDTA} - (M \times V)_{Zn^{2+}}$$

$$\left(\frac{\text{wt}}{158.4} \times 1000\right) = (0.0103 \times 5) - (0.0122 \times 1.32)$$

$$\frac{\text{wt}}{158.4} \times 1000 = 0.0515 - 0.016$$

$$\frac{\text{wt}}{158.4} \times 1000 = 0.0355$$

$$\text{wt} = 0.0058 \text{ g } CrCl_3$$

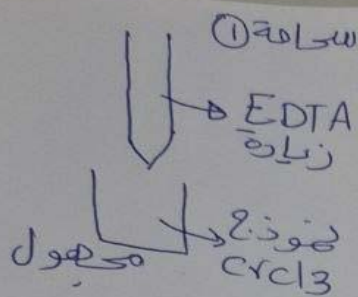
$$\% CrCl_3 = \frac{0.0058}{2.63} \times 100 = 0.221\% CrCl_3$$

شرح المثال للفهم وليس حفظ الشرح: يتناول هذا المثال طريقة لتقدير كمية الكروم ($CrCl_3$) (III) في مستحضر صيدلاني باستخدام المعايرة العكسية مع حمض الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتيك (EDTA). السبب في استخدام المعايرة العكسية هو أن تفاعل $CrCl_3$ مع EDTA بطيء.

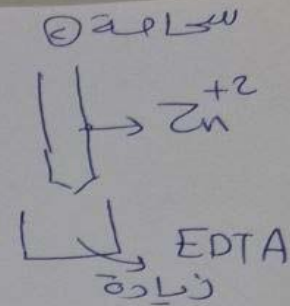
سحاحة 1 إضافة EDTA بكمية زائدة: تم أخذ عينة من المستحضر الصيدلاني بوزن 2.63 جرام ومعالجتها بـ 5.00 مليلتر من محلول EDTA بتركيز 0.0103 مولار. تم إضافة كمية زائدة من EDTA لضمان تفاعل كل أيونات الكروم ($CrCl_3$) (III). التفاعل بين الكروم (III) و EDTA معقد ويتضمن تكوين مركب تناسقي. بشكل مبسط، يمكننا القول أن أيون كروم (III) واحد يتفاعل مع أيون EDTA واحد.

سحاحة 2 المعايرة العكسية للـ EDTA المتبقي: بعد اكتمال تفاعل الكروم ($CrCl_3$) (III) مع EDTA، تم معايرة كمية EDTA المتبقية التي لم تتفاعل مع الكروم (III) باستخدام محلول من أيونات الزنك (Zn^{2+}) بتركيز 0.0122 مولار. استهلكت هذه المعايرة 1.32 مليلتر من محلول الزنك. يتفاعل أيون الزنك مع EDTA بنسبة 1:1.

Example(4):-Chromium (III) is slow to react with EDTA (H_4Y) and is therefore determined by back-titration. A pharmaceutical preparation containing chromium (III) is analyzed by treating a 2.63 gm sample with 5.00 mL of 0.0103M EDTA. Following reaction, the unreacted EDTA is back-titrated with 1.32 mL of 0.0122M zinc solution. What is the percent chromium chloride in the pharmaceutical preparation? (MWt $CrCl_3 = 158.4$ g/mol)

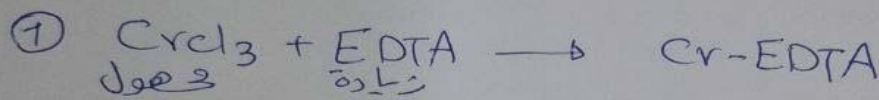


Back
titration



$$\text{mmol reagent} = \text{mmol taken} - \text{mmol Back Titration}$$

مجهول ① سائل ② سائل



$$\text{mmol } CrCl_3 = \text{mmol EDTA} - \text{mmol } Zn^{+2}$$

$$(M \times V) = (M \times V) - (M \times V)$$

$$\frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{V} \times V = (0.0103 \times 5) - (0.0122 \times 1.32)$$

$$\frac{wt}{158.4} \times 1000 = 0.0515 - 0.016$$

$$wt \text{ } CrCl_3 = 0.0058 \text{ g}$$

$$\% \frac{wt}{wt} CrCl_3 = \frac{wt \text{ } Na_2CO_3}{wt \text{ Sample}} \times 100 \Rightarrow$$

$$\% \frac{wt}{wt} = \frac{0.0058}{2.63} \times 100 \Rightarrow 0.22\%$$

Example (5):-A 0.200 gm sample of pyrolusite is analyzed for manganese content as follows. Add 50.0 mL of a 0.100M solution of ferrous ammonium sulphate to reduce the MnO_2 to Mn^{2+} . After reduction is complete, the excess ferrous ion is titrated in acid solution with 0.0200M $KMnO_4$, requiring 15.0mL. Calculate the percent manganese in the sample as Mn_3O_4 (only part or none of the manganese may exist in this form, but we can make the calculations on the assumption that it does). (MWt Mn_3O_4 = 228.8 mg/mmol)

Solution: mmol Fe^{2+} reacted = mmol Fe^{2+} – 5 × mmol $KMnO_4$

$$\begin{aligned} \text{mmol } Fe^{2+} \text{ reacted} &= (M \times V)_{Fe^{2+}} - 5 \times (M \times V)_{KMnO_4} \\ &= (50 \times 0.10) - 5 \times (0.02 \times 15) = 5 - 1.5 = 3.5 \end{aligned}$$

$$\text{mmol } MnO_2 = 3.5 \text{ mmol } Fe^{2+} \times \frac{1}{2} (\text{mmol } MnO_2 / \text{mmol } Fe^{2+}) = 1.75 \text{ mmol}$$

$$\begin{aligned} \text{mmol } Mn_3O_4 &= 1.75 \text{ mmol } MnO_2 \times \frac{1}{3} (\text{mmol } Mn_3O_4 / \text{mmol } MnO_2) \\ &= 0.583 \text{ mmol} \end{aligned}$$

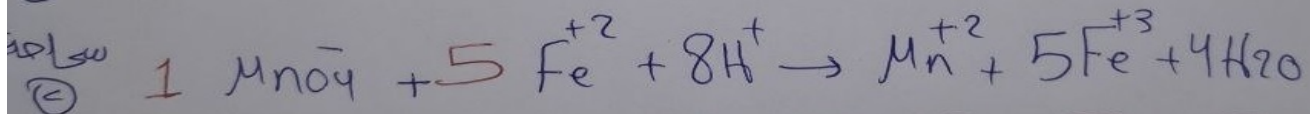
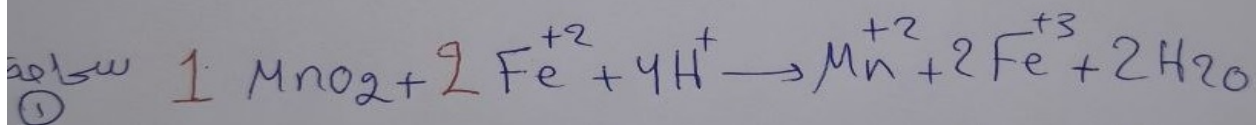
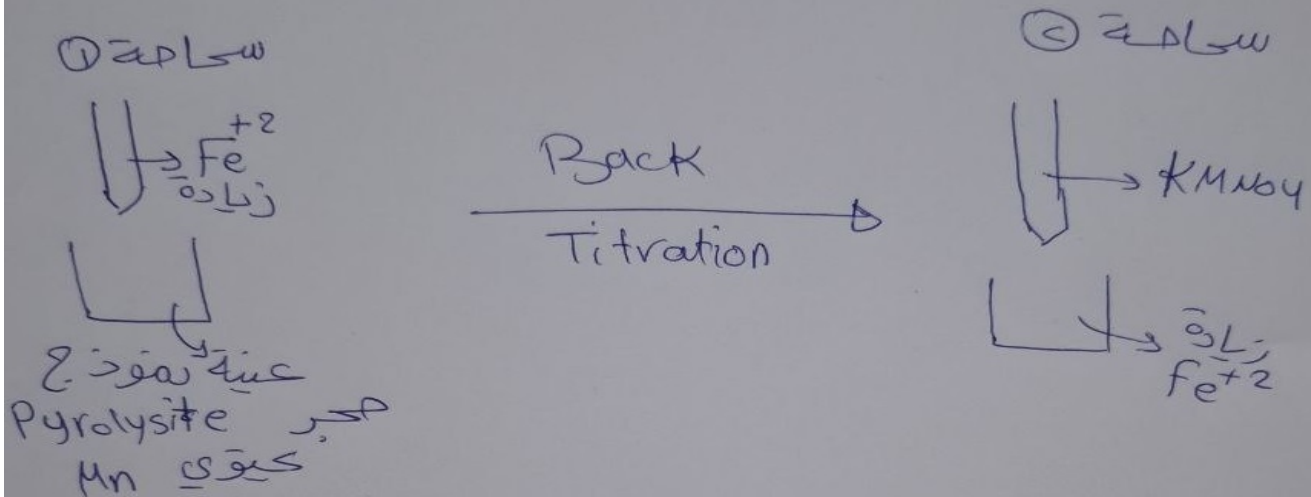
$$wt_{Mn_3O_4} = 0.583 \text{ mmol} \times 228.8 \text{ mg/mmol} = 133.390 \text{ mg}$$

$$\% Mn_3O_4 = \frac{133.390}{200} \times 100 = 66.7\% Mn_3O_4$$

شرح المثال للفهم وليس حفظ الشرح: يتناول هذا المثال طريقة لتقدير محتوى المنغنيز في عينة من البيرولووزيت (MnO_2). تعتمد الطريقة على اختزال المنغنيز (IV) في البيرولووزيت إلى منغنيز (II) باستخدام كمية زائدة من محلول كبريتات الأمونيوم الحديديوزي. بعد اكتمال الاختزال، تتم معايرة أيونات الحديدوز المتبقية (الزائدة) بمحلول برمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) في وسط حامضي. الهدف هو حساب النسبة المئوية للمنغنيز في العينة على شكل Mn_3O_4 (على الرغم من أن المنغنيز قد يوجد بأشكال أخرى، لكننا نحسب على هذا الافتراض).

Example (5):-A 0.200 gm sample of pyrolusite is analyzed for manganese content as follows. Add 50.0 mL of a 0.100M solution of ferrous ammonium sulphate to reduce the MnO_2 to Mn^{2+} . After reduction is complete, the excess ferrous ion is titrated in acid solution with 0.0200M $KMnO_4$, requiring 15.0mL. Calculate the percent manganese in the sample as Mn_3O_4 (only part or none of the manganese may exist in this form, but we can make the calculations on the assumption that it does). (MWt $Mn_3O_4 = 228.8$ mg/mmol)

هنا طريقة حل اخرى للتسييح الرموي لان
في عينة حجر Pyrolusite يوجد نوعان من
المغنيز هما MnO_2 و Mn_3O_4



حساب المتبقي Fe^{+2} reacted (سلاطة 2) اولة

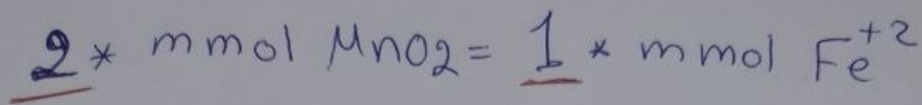
$$mmol Fe^{+2} \text{ reacted} = 1 mmol Fe^{+2} - 5 * mmol KMnO_4$$

$$= 1 * (M * V) - 5 * (M * V)$$

$$= 50 * 0.1 - 5 * (0.02 * 15)$$

$$mmol Fe^{+2} \text{ reacted} = 3.5 mmol$$

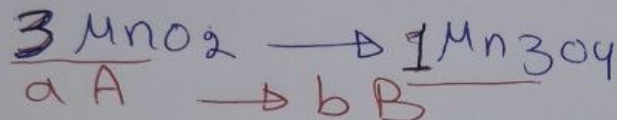
سماحة او تفاعل 1 لأ



$$2 * \text{mmol MnO}_2 = 1 * 3.5$$

$$\text{mmol MnO}_2 = \frac{3.5}{2} = 1.75$$

المطلوب حساب النسبة المئوية الوزنية للمعيق
على هيئة Mn_3O_4 لأ



$$b * \text{mmol A} = a * \text{mmol B}$$

$$1 * 1.75 = 3 * \text{mmol Mn}_3\text{O}_4$$

$$\text{mmol Mn}_3\text{O}_4 = \frac{1.75}{3} = 0.583 \text{ mmol}$$

قانون

$$\text{mmol} = \frac{\text{wt}}{\text{M.wt}}$$

$$0.583 = \frac{\text{wt Mn}_3\text{O}_4}{228.8 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}}$$

$$\text{wt Mn}_3\text{O}_4 = 133.39 \text{ mg}$$

وزن الحجر = 2 غم كوله لا mg
($2 * 1000 = 2000 \text{ mg}$ Sample)

$$\% \frac{\text{wt}}{\text{wt}} \text{Mn}_3\text{O}_4 = \frac{\text{wt}}{\text{wt sample}} * 100$$

$$\% \frac{\text{wt}}{\text{wt}} = \frac{133.39}{2000} * 100$$

$$= 66.7\%$$

Exercises

- 1- Calculate the pH of a solution prepared by adding 45.0 mL of a 0.213 M HCl solution to 125.0 mL of a 0.150 M solution of ammonia. The pK_b of ammonia is 4.75.
- 2- What is the pH of the solution after 25.00 mL of 0.200 M *NaOH* is added to 50.00 mL of 0.100 M acetic acid?
- 3- Calculate the pH for solution prepared by mix two solutions equal volume first solution has pH = 3 and the second solution has pH = 4.
- 4- What the pH of (1×10^{-9} M) HCl solution?