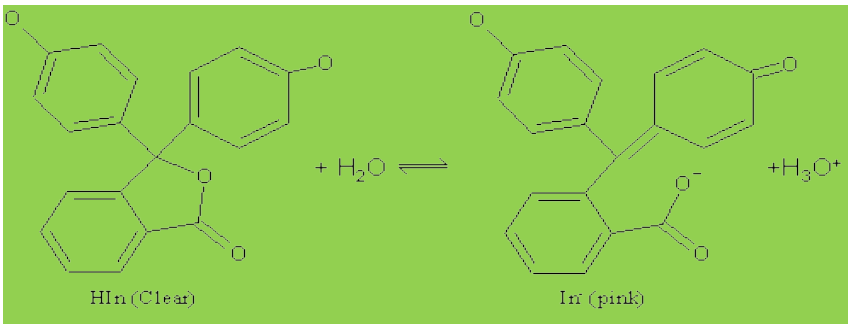
Theory of neutralization titrations of simple systems
الجانب النظري في تسحيحات التعادل للانظمة البسيطة

Acid-Base Indicators

Indicators are weak organic acids or weak organic bases show color change or emit luminescence at certain pH value when an acid or a base are added. For most of these indicators two different colors or even more one of them appears at acidic media and the other at basic media, therefore they are called double color indictors. Some of these indicators are of one color such as phenolnaphthalen as it is colorless in acidic media and pink in alkaline media.



دلائل حامض - القاعدة

الدلائل عبارة عن أحماض عضوية ضعيفة أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها أو تنبعث منها وميض عند قيمة معينة من قيم الدالة الحامضية عندما يضاف حامض او قاعدة ، معظم الدلائل لها لونان مختلفان أو أكثر ، يظهر أحدهما في وسط حامضي والآخر في وسط قاعدي ، لذلك يطلق عليهما دلائل اللون المزدوج (دلائل ثنائية اللون) . بعض هذه الدلائل احادية اللون مثل الفينولفثالين لأنه عديم اللون في الوسط الحامضي والوردي (ارجواني) في الوسط القلوي (القاعدي) .

يعتبر الماء المذيب الاكثر اهمية في الكيمياء لكونه قادر على اذابة العديد من المركبات وله دور كبير في تفاعلات الحوامض والقواعد ، تواجد الحوامض والقواعد يعتمد على نواتج تفكك الماء فالتفاعل المتوازن بين الماء وايوناته مهم جدا وهو تفاعل سريع جدا وبكل الاحوال فان عدد الجزيئات المتفككة قليل جدا وطبقا لقانون التوازن فان تركيز الماء في المحاليل المخففة عالي وهو 55 مول / لتر .

The acidic indicator HIn has a yellow color in acidic media and blue color in alkaline media and dissociates as follows :-

HIn رمز للدليل الحامضي ونفرض ان لونه اصفر في الوسط الحامضي وازرق في الوسط القاعدي ويتأين الدليل الحامضي كما في المعادلة التالية :-

$$HIn \leftrightarrow H^+ + In^-$$

Or:

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

Acid (yellow) — Base (Blue)

If acid is added the reaction goes to the left and if a base is added then the reaction goes to the right according to Leshatlais law.

عند اضافة حامض الى محلول الدليل فأن التفاعل يتجه نحو اليسار واذا اضيفت قاعدة فالتفاعل يتجه نحو اليمين طبقا لقاعدة ليشاتليه . ويمكن تعيين ثابت تأين الدليل من العلاقة الاتية :-

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \quad \text{(or)} \quad K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

The alkaline indicator is referred to as (**In**)and its color differ than the its conjugate base **(InOH) ;-**

InOH) رمز لقاعدة قرينه اما الدليل القاعدي فيرمز له (nl) ولونه يختلف عن لون القاعدة القرينه

$$In^+ + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$$

base color — acid color

اما ثابت تأين الدليل القاعدي فهو

$$Kb = \frac{[InH^+][OH^-]}{[In^-]}$$

These two expressions can be rearranged والصيغتين يمكن اعادة ترتيبهما

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{Ka}{[H_3O^+]}$$

$$Ka = \frac{Kw}{Kb}$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = Kb\frac{[H_3O^+]}{Kw}$$

Practically the eyes can not distinguish a color in the presence of other color only if its concentrations is at least ten fold the other one, and therefore the alkaline color and the acidic color will not be seen unless achieving these relations.

دلت التجارب العملية على ان العين المجردة لا تستطيع تمييز لون بوجود لون آخر الا اذا كان تركيزه اكبر على الاقل بعشرة اضعاف وعلى هذا الاساس لا يظهر للعين المجردة لون الحامض او لون القاعدة الا عندما تتحقق هذه العلاقات .

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} \leq \frac{1}{10} \quad acidic\ color$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} \geq \frac{1}{10} \quad basic\ color$$

وعندما تتراوح القيمة بين هاتين القيمتين أي بين (0.1 - 10) يكون لون الدليل وسطا بين الحامض ولون القاعدة وهذا هو المعدل الا ان هناك بعض الدلائل تستلزم نسبا اكبر او اصغر من هذا المعدل .

Calculating the indicator pH:

يمكن تعيين الدالة الحامضية للمحلول الذى يظهر فيه لون الدليل بلون الحامض ولون القاعدة كالآتى ؛

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]}{10} \rightarrow [H_3O^+] = K_a \times 10 \ (or)\ [H^+] = K_a \times 10$$

وباخذ لوغارتم لطرفي القانون اعلا ه نحصل على :-

pH = pKa - 1 color appear يظهر لون الحامض عندما يكون

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\times 10}{1} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{Ka}{10} \rightarrow [H^+] = \frac{Ka}{10}$$

pH = pKa + 1 This base color appear يظهر لون القاعدة عندما يكون

So the difference between the two cases regarding pH is;-

لهذا فالفرق بين الحالتين من حيث الدالة الحامضية هو ؛-

$$pH(Basic) - pH(Acidic) = (pKa+1) - (pKa-1) = 2$$

Suppose that pKa=5 then change in indicator color will occur when the pH value varies between (5-1) and (5+1), that is between 4 and 6. This pH range is called indicator transition range. Below is the range of some indicators utilized in acid - base titration.

افترض أن pH = 5 ثم التغيير في لون الدليل سيحدث عندما تختلف قيمة الأس الهيدروجيني بين (5-1) و (5 + 1) ، أي ما بين 4 و 6. يسمى مدى الأس الهيدروجيني هذا مدى انتقال الدليل . يوجد أدناه قيم بعض الدلائل المستخدمة في (تسحيحات) معايرة الحامض - القاعدة.

acid-base indicator table

indicator	pH range	color for weak acid	color for conjugate base
methyl orange	4-6	orange	yellow
bromophenol blue	6-7	yellow	blue
thymol blue	8-9	yellow	blue
phenolphthalein	9-10	colorless	pink
alizarin yellow	10-12	yellow	red

Selection of the suitable indicator for acid base titrations

اختيار الدليل المناسب اثناء تسحيح حامض مع قاعدة

The selection of indicator is done through neutralization curves or titration curves. The curves can be obtained by drawing pH values (X axis) against the number of milliliters of standard reagent solution added (Y axis). These curves are very important in indicator selection processes, the indicator who will decide the equivalent point. From this curve we can obtain the indicator pH transition range, and then we can select the indictor of matching range and give sharp color change at this range .

يتم اختيار الدليل المناسب من خلال منحنيات التعادل أو منحنيات المعايرة. يمكن الحصول على المنحنيات عن طريق رسم قيم الأس الهيدروجيني (المحور X الصادي) مقابل عدد ملليلترات لمحلول الكاشف القياسي المضاف (المحور Yالسيني). هذه المنحنيات مهمة جدًا في عمليات اختيار الدليل ، الدليل الذي سيقرر النقطة المكافئة(نقطة انتهاء التفاعل). من هذا المنحنى يمكننا الحصول على مدى انتقال الرقم الهيدروجيني للدليل ، ثم يمكننا تحديد دليل ضمن مدى المطابق الذي تم تحديده وإعطاء تغيير حاد في اللون في هذا المدى وبهذا نحصل على الدليل المناسب للتسحيح.

يتم رسم المنحني بعد اخذ القراءات للدالة الحامضية بعد كل اضافة من الحامض او القاعدة كما يلي :-

1- Initial point before dropping (نقطة البداية قبل اضافة القطرات) _

2- dropping stage before equivalent point (مرحلة اضافة القطرات قبل الوصول الى نقطة التكافؤ)

3- equivalent point (نقطة التكافؤ)

4- dropping stage after equivalent point (مرحلة التنقيط بعد وصول الى نقطة التكافؤ)

اذ تتم عملية قياس الدالة الحامضية باستخدام جهاز pH- meter وتكون الحسابات ذات تعقيد معتمدة على تعقيد النظام .

1-Titration of strong acid with strong base

تسحيح الحامض القوي مع قاعدة قوية

تتأين الحوامض والقواعد عادة بشكل تام ويمكن حساب التغير الحاصل بتركيز ايون الهدروجين وبالتالي الدالة الحامضية من خلال عملية تعادل الحامض القوي مع القاعدة القوية وبالعكس .

Ex. 25mL of 0.1 N HCl solution is titrated with 0.1 N NaOH solution. Find the pH values at

1. At initial point.

2-After addition of 5, 20, 24, 24.5, 24.9 and 24.95 mL of 0.1N NaOH solution.

3-At equivalent point.

4-After addition of 25.05mL of 0.1 N NaOH solution.

---

1. At initial point

Notice) HCl mono proton and so N=M

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

before ionization	**0. 1**	**0**	**0**
after ionization	**0**	**0. 1**	**0. 1**

pH=- log $[H^+]$ = - log 0.1 = 1

2. After addition of 5 mL NaOH

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

NaCl is a salt derived from strong acid and strong base then it will not affect the pH

ان ملح كلوريد الصوديوم مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية لذلك لا يؤثر في قيمة الدالة الحامضية .

No. of meq =VxN

No. of meq$_{(HCl)}$ = 25x0.1=2.5meq (a)

No. of meq$_{(NaOHl)}$ 5x0.1=0.5meq (b)

Total volume =25+5=30mL

HCl mono proton and so N=M

$$[H^+] = \frac{25 \times 0.1 - 5 \times 0.1}{30} = 0.067\ mol/L$$

pH = - log $[H^+]$ = - log o.o67 = 1.17

3. After addition of 24.95 mL NaOH

No. of meq =VxN

No. of meq$_{(HCl)}$ = 25x0.1= 2.5meq (a)

No. of meq$_{(NaOHl)}$= 24.95x0.1 =2.495meq (b)

V total = 25+24.95=49.95mL

HCl mono proton and so N=M

$$[H^+] = \frac{25 \times 0.1 - 24.95 \times 0.1}{49.95} = 1.001 \times 10^{-4}\ mol/L$$

pH = - log [H$^+$] = - log 1.001 = 1.17$\times 10^{-4}$= 3.999

After addition (mL)	pH
0.00	1.000
5.00	1.170
20.00	1.955
24.00	2.690
24.50	2.990
24.90	3.700
24.95	3.999

4. At Equivalent Point:

When 25ml of 0.1 N NaOH solution is added then the neutralization reaction is complete and the solution become as a solution of NaCl which is not hydrolyzed and hence the only source of [H$^+$] is the dissociation of water, that is pH=7. We may notice that there is a jump by 3 units by adding one drop of NaOH solution.

pH = pOH =7

عند إضافة 25 ملليلتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم يتم التعادل التام بين الحامض والقاعدة ويصبح المحلول

عبارة عن محلول الملح وهو كلوريد الصوديوم الذي لا يتحلل مائيا ويبقى المصدر الوحيد لأيونات الهيدروجين هي ناتجة عن تفكك الماء ، اي ان قيمة الدالة الحامضية هي 7 .

يلاحظ ان هناك قفزة في قيمة الدالة الحامضية بمقدار ثلاثة وحدات بإضافة قطرة واحدة من محلول هيدروكسيد الصوديوم .

5. After addition of 25.05 mL of 0.1 N NaOH solution

After the equivalent point there are NaCl and excess OH ions in the solution and hence we calculate pOH

بعد نقطة التكافؤ يكون ملح كلوريد الصوديوم مع وفر من ايونات الهيدروكسيد ولهذا تحسب قيمة pOH

No. of meq =VxN

No. of meq$_{(HCl)}$ = 25x0.1=2.5 meq(a)

No. of meq$_{(NaOHl)}$= 25.05x0.1= 2.505 meq (b)

Total volume =25+25.05=50.05mL

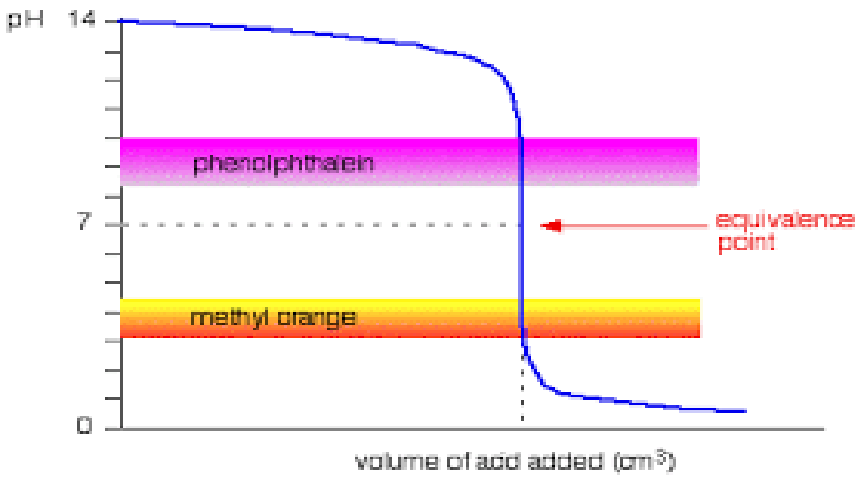
NaOH mono hydroxide Base so N=M

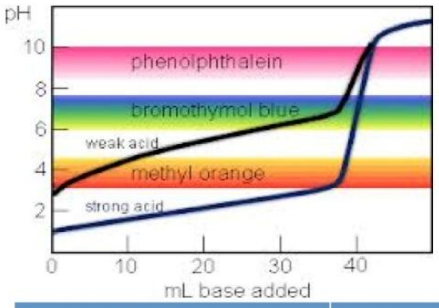
$$[OH^-] = \frac{25.05 \times 0.1 - 25 \times 0.1}{50.05} = 9.99 \times 10^{-5}\ mol/L$$

pOH = - log $9.99 \times 10^{-5} = 4.00$

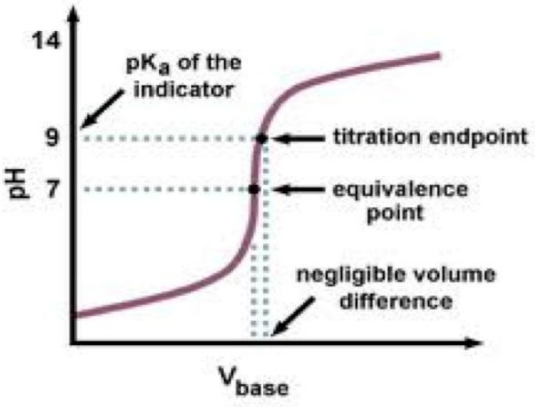
pKw = pH+ pOH → pH=14 - 4=10

After addition (mL)	pH
25.05	10.00
25.10	10.30
25.50	11.00
26.00	11.29
30.00	11.95
45.00	12.46





Name of indicator	pH range pK_{in}
methyl orange	3.1-4.4
methyl red	4.4-6.2
bromothymol blue	6.0-7.6
phenolphthalein	8.3-10.0



يمثل الشكل اعلاه لعملية التسحيح حيث ان الخط المتقطع يوضح التسحيح المعاكس اي باضافة الحامض الى القاعدة .
وعندما تكون القوة العيارية للحامض والقاعدة يساوي 0.1 فأن مدى التغيير في الدالة الحامضية عند نقطة التكافؤ بين 4 , 10 ويغطي هذه المساحة دلائل الفينونفثالين وبرموثايمول الازرق والمثيل البرتقالي.

Ex2.) 50mL of 0.1 M HCl solution is titrated with 0.1 M NaOH solution. Find the pH values at:

1- Initial (before adding) NaOH:

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

before ionization	**0. 1**	**0**	**0**
after ionization	**0**	**0. 1**	**0. 1**

$[H^+]$= 0.1M

pH=-log 0.1=1

2- **After adding of 10 mLof 0.1 M NaOH**

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

no. mmole = M x V

no. mmole $_{(HCl)}$ = 0.1x50 = 5 mmole (a)

no. mmole$_{(NaOH)}$= 0.1x10 = 1mmole (b)

V total =50+10=60 mL

$$[H^+] = \frac{50 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{60} = 0.067\ mol/L$$

pH=-log 0.067 =1.18

3- After adding 49 ml of NaOH

no. mmole = M x V

no. mmole $_{(HCl)}$ = 0.1x50 =5 mmole (a)

no. mmole$_{(NaOH)}$= 0.1x49 = 4.9 mmole (b)

V total =50+49=99 mL

$$[H^+] = \frac{50 \times 0.1 - 49 \times 0.1}{99} = 1.010 \times 10^{-3}\ mol/L$$

pH=-log[H$^+$]= -log1.010x10^{-3} = 3.00

4-After addition of 50 mLof 0.1 M NaOH solution

No. of mmole =MxV

No. of mmole$_{(HCl)}$ = 0.1 x 50= 5mmol

No. of mmole$_{(NaOHl)}$ 0.1x50 = 5mmol

No. of mmole$_{(HCl)}$ = No. of mmole$_{(NaOHl)}$

So this is equivalent point → pH = pOH = 7

When 50 mL of 0.1 M NaOH solution is added then the neutralization reaction is complete and the solution become as a solution of NaCl which is not hydrolyzed and hence the only source of [H$^+$] is the dissociation of water, that is pH=7. We may notice that there is a jump by 3 units by adding one drop of NaOH solution.

عند إضافة 50 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم يتم التعادل التام بين الحامض والقاعدة ويصبح المحلول عبارة عن محلول الملح وهو كلوريد الصوديوم الذي لا يتحلل مائيا ويبقى المصدر الوحيد لأيونات الهيدروجين هي ناتجة عن تفكك الماء اي ان قيمة الدالة الحامضية هي 7.

pH = pOH =7

4- After adding of 50.01 mL of 0.1 M NaOH

After the equivalent point there are NaCl and excess OH$^-$ ions in the solution and hence we calculate pOH

no. mmole $_{(HCl)}$ = M.V = 0.1x50=5 mmole (a)

no. mmole$_{(NaOH)}$= M.V = 0.1x50.01=5.001mmole(b)

V total =50+50.01=100.01

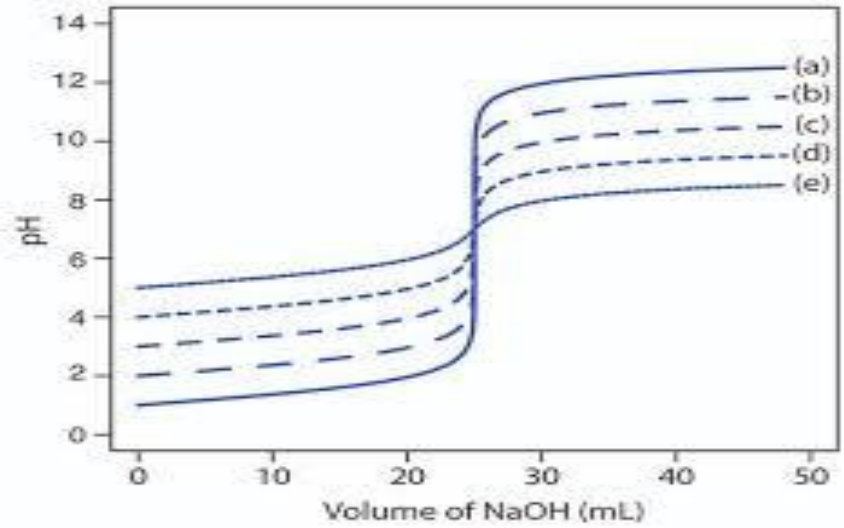
$$[OH^-] = \frac{50.01 \times 0.1 - 50 \times 0.1}{100.1} = 9.999 \times 10^{-6}\ mol/L$$

pOH=-log 9.999x10^{-6} = 5.000

pKw = pH+ pOH

pH =14 – 5 = 9

mL(NaOH)	pH	mL(NaOH)	pH	mL(NaOH)	pH
0	1.00	49.9	4.0	51	11.00
10	1.18	49.99	5.0	60	11.88
25	1.48	50	7.0	75	12.30
40	1.95	50.01	9.0	100	12.92
49	3.00	50.1	10.0		



كلما ازداد تركيز المحلول ازداد مدى عمل الدلائل (a اعلى تركيز وb اقل تركيزوهكذا)

1-Titration of strong base with strong acid

تسحيح القاعدة القوية مع حامض قوي

في هذه الحالة يحل السؤال بنفس الطريقة السابقة ولكن الفرق نحسب دالة الهيدروكسيل اولا ثم نحسب دالة الهيدروجين للمحلول كون القاعدة في الدورق .

ملاحظة : المادة المعلومة التركيز والحجم توضع في دورق التسحيح

Ex1. 50mL of 0.1 M NaOH solution is titrated with 0.1 M HCl solution. Find the pH values at:

1- Initial (before adding) HCl:

	$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$		
before ionization	**0. 1**	**0**	**0**
after ionization	**0**	**0. 1**	**0. 1**

$[OH^-]$= 0.1M **pOH=-log 0.1=1**

pKw = pH+ pOH

pH=14 - 1=13

2- After adding 40mL of HCl

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

no. mmole = M x V

no. mmole $_{(NaOH)}$ = M.V = 0.1x50=5 mmole (b)

no. mmole$_{(HCl)}$= M.V = 0.1x40= 4 mmole (a)

V total =50+40=90mL

$$[OH^-] = \frac{50.0 \times 0.1 - 40 \times 0.1}{90} = 0.011\ mol/L$$

pOH=-log 0.011 = 1.959

pKw = pH+ pOH

pH = 14 – 1.959
=12.041

3- After addition of 50 mLof 0.1 M HCl solution

No. of mmole =MxV

No. of mmole$_{(HCl)}$ = 0.1 x 50= 5 mmole

No. of mmole$_{(NaOHl)}$ 0.1x50 = 5 mmole

No. of mmole$_{(HCl)}$ = No. of mmole$_{(NaOHl)}$

So this is equivalent point

pH = pOH = 7

When 50 mL of 01 M HCl solution is added then the neutralization reaction is complete and the solution become as a solution of NaCl only. which is not hydrolyzed and hence the only source of [H^+] is the dissociation of water, that is pH=7.

عند إضافة 50 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم يتم التعادل التام بين الحامض والقاعدة ويصبح المحلول عبارة عن محلول الملح وهو كلوريد الصوديوم الذي لا يتحلل مائيا ويبقى المصدر الوحيد لأيونات الهيدروجين هي ناتجة عن تفكك الماء اي ان قيمة الدالة الحامضية هي 7.

pH = pOH =7

4- After adding of 60 mL of 0.1 M HCl

After the equivalent point there are NaCl and excess H^+ ions in the solution and hence we calculate pH

no. mmole = M x V

no. mmole $_{(NaOH)}$ = 0.1x50= 5 mmole (b)

no. mmole$_{(HCl)}$= 0.1x60= 6 mmole (a)

V total =50+60=110 mL

$$[H^+] = \frac{60 \times 0.1 - 50 \times 0.1}{110} = 9.091 \times 10^{-3}\ mol/L$$

pH=-log[H^+]= -log 9.091x10^{-3}= 2.041

Ex2.) 50mL of 0.01 N NaOH solution is titrated with 0.02 N HCl solution. Calculate the pH values after addition of: 0, 15, 25 and 50 mL of HCl solution.

1- At zero (Initial or before adding HCl solution):

NaOH mono hydroxide Base so N=M

	$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$		
before ionization	**0.0 1**	**0**	**0**
after ionization	**0**	**0.0 1**	**0.0 1**

$[OH^-]$= 0.01M

pOH=-log 0.01= 2

pKw = pH+ pOH

pH=14 – 2=12

2- After addition of 15 mL of HCl solution

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

No. of meq =VxN
No. of meq$_{(HCl)}$ = 15 x 0.02= 0.3meq (a)
No. of meq$_{(NaOHl)}$ 50x0.01=0.5meq (b)
Total volume =50+15=65mL
NaOH mono hydroxide Base so N=M

$$[OH^-] = \frac{50.0 \times 0.01 - 15 \times 0.02}{65} = 3.077 \times 10^{-3}\ mol/L$$

pOH=-log $[OH^-]$=-log 6.667x10^{-3} = 2.512

pKw = pH+ pOH
pH=14 – 2.512=11.488

3- After addition of 25mL of HCl solution:

NaOH mono hydroxide Base so N=M
No. of meq =VxN
No. of meq$_{(HCl)}$ = 25 x 0.02= 0.5 meq
No. of meq$_{(NaOHl)}$ 50x0.01=0.5 meq
No. of meq$_{(HCl)}$ = No. of meq$_{(NaOHl)}$ So this is equivalent point
pH = pOH = 7

When 25 mL of 0.02 M HCl solution is added then the neutralization reaction is complete and the solution become as a solution of NaCl which is not hydrolyzed and hence the only source of [H^+] is the

pH = pOH =7

عند إضافة 25 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم يتم التعادل التام بين الحامض والقاعدة ويصبح المحلول عبارة عن محلول الملح وهو كلوريد الصوديوم الذي لا يتحلل مائيا ويبقى المصدر الوحيد لأيونات الهيدروجين هي ناتجة

4- After addition of 50mL of HCl solution:

After the equivalent point there are NaCl and excess H^+ ions in the solution and hence we calculate pH
No. of meq =VxN
No. of meq$_{(HCl)}$ = 50 x 0.02= 1.0 meq (a)
No. of meq$_{(NaOHl)}$ 50x0.01=0.5 meq (b)
Total volume =50+50 = 100mL
NaOH mono hydroxide Base so N=M

$$[H^+] = \frac{50 \times 0.02 - 50 \times 0.01}{100} = 5 \times 10^{-3}\ mol/L$$

pH=-log[H^+]= -log 5x10^{-3}= 2.301

رغم الحجوم متساوية للحامض والقاعدة لكن الدالة الحامضية ليست 7 اي ليس نقطة تكافؤ وذلك لكون قيم التراكيز مختلفة .