

Volumetric Methods of Analysis

طرائق التحليل الحجمي

Titrations: Introduction

Volumetric Analysis

Measure volume of a reagent needed to react with an analyte

Volumetric Titration

Add Increments of a reagent to a solution of an analyte until the reaction is complete

Ideal: Rxn Complete; Rxn Rapid

Common Titrations

- A. Acid-Base
- B. Oxidation-Reduction
- C. Complex Formation
- D. Precipitation Reactions

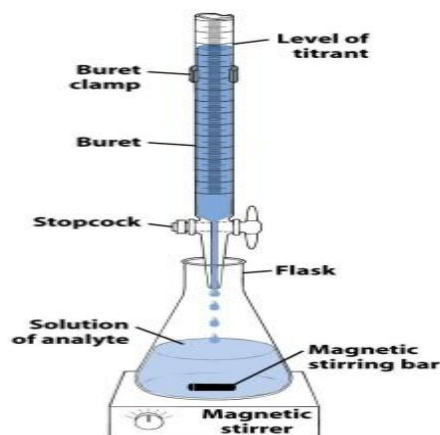


Figure 7-1
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

A volumetric method is one in which the analysis is completed by measuring the volume of solution of established concentration needed to react completely with solution of the substance being determined. These methods of analysis are widely used by employing one or more than one standard solution of reagents whose concentrations are or more exactly.

طرائق التحليل الحجمي :- تتوقف هذه الطرائق على قياس حجم المحلول ذو التركيز المعلوم اللازم للتفاعل كلياً مع محلول المادة المراد تقديرها أو تحديدها . وهذه الطريقة شائعة الاستخدام إذ توظف واحد أو أكثر من محاليل الكاشف القياسية ذوات التركيز المعلوم بدقة عالية .

A quantitative determination based on the combining capacity of an analyte with a reagent is called titrimetric analysis. The most common way of performing a determination of this kind is to find the volume of a standard solution of a reagent.

يعتمد التحليل الكمي على قدرة الاتحاد بين المادة المحللة والكاشف والمسمى **بالتحليل بالتسحيح** (التحليل التسحيحي) ، والطريقة الأكثر شيوعاً لإنجاز الهدف من هذا النوع هو عن طريق إيجاد حجم المحلول القياسي للكاشف .

Standard solution is used to perform titration in which the quantity of analyte in a solution is determined from the volume of standard solution which is consumed. It is done by careful addition of the standard solution until the reaction with the analyte is judged to be complete; the volume of the standard solution is then measured. Sometimes it is necessary to add excess of the reagent standard solution then the excess amount of it is determined by back titration with a second standard reagent solution.

تستخدم المحاليل القياسية لإجراء التسحيح (المعايرة) بالتحليل الحجمي الذي يتم من خلاله حساب كمية المادة المحللة من حساب حجم المحلول القياسي الذي يتم استهلاكه . يتم ذلك عن طريق إضافة المحلول القياسي بعناية حتى يتم الحكم على أن التفاعل تام مع المادة المراد تحليلها ، ثم يتم قياس حجم المحلول القياسي المضاف . في بعض الأحيان يكون من الضروري إضافة فائض من محلول الكاشف القياسي ، ثم يتم تحديد الكمية الزائدة عن طريق التسحيح العكسي وباستخدام محلول كاشف قياسي ثان (جديد)

Standard Solution

المحلول القياسي

The solution of exactly known composition and concentration used in titration is called **Standard Solution**.

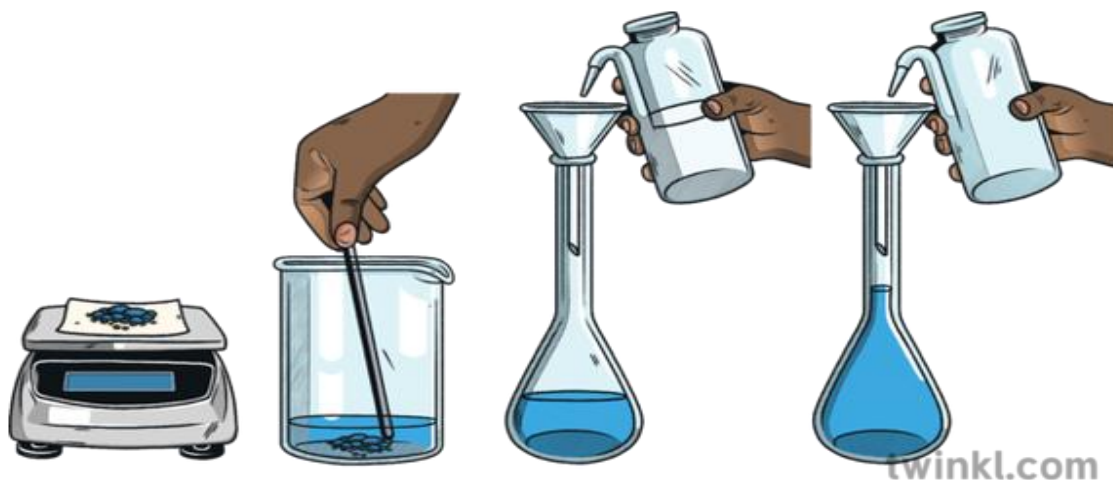
يسمى المحلول الذي يكون تركيبه وتركيزه معلومان بالضبط المستخدم بالتسحيح (المعايرة) **بالمحلول القياسي** .

Care should be taken in preparing the precise standard solution in order to avoid errors in the estimation. These solutions are prepared by one of two methods:

يتم الحذر عند تحضير المحاليل القياسية بدقة تامة ليتم التقاضي الخطأ في تقدير كمية المادة المحللة ، حيث يتم تحضيرها بأحد الطريقتين وهما : (الطريقة المباشرة وغير مباشرة)

1. **Direct** dissolving a carefully weighed quantity of a pure compound and diluting into the required volume using volumetric flasks.

١- الطريقة المباشرة : يتم عن طريق إذابة وزن دقيق من مادة الكاشف النقية ومن ثم إكمال الحجم الى الحجم المطلوب وباستخدام القناني الحجمية



2. Indirectly by titrating a solution of weighed quantity of pure compound with standard reagent solution.

٢- الطريقة الغير مباشرة : تم ذلك عن طريق تسحيح محلول المادة النقية الموزونة مع محلول قياسي آخر.

Requirements of a Primary Standard Substance

- 1- **It must be of the highest purity.**
- 2- **It should be stable and not be attacked by constituents of atmosphere.**
- 3- **It should not be hygroscopic and not be efflorescent.**
- 4- **It should be available and not too expensive.**
- 5- **It should be have high molecular weight (or high equivalent weight).**
Since the relative error in weighing decreases directly with molecular weight (or high equivalent weight).

متطلبات (شروط) المادة القياسية الأولية

- ١- يجب ان تكون عالية النقاوة
- ٢- ان تكون ثابتة ولا تتأثر بالظروف الجوية
- ٣- ان تكون غير متميعة ولا تحتوي على ماء تبلور
- ٤- ان تكون متوفرة ورخيصة
- ٥- أن تكون ذات وزن جزيئي عالي (اي وزن مكافئ عالي) لتقليل نسبة الخطأ عند الوزن

Requirements of a Standard Solution

One of the conditions for standard solutions is that they have a fixed concentration for a period of time and are not affected by atmospheric conditions and quick to react according to a balanced equation with the analyte and provide the appropriate evidence to detect the equivalence point.

شروط (متطلبات) المحلول القياسي :-

من شروط المحاليل القياسية فهي ان تكون ذات تركيز ثابت لمدة من الزمن ولا تتأثر بالظروف الجوية وسريعة التفاعل وفق معادلة موزونة مع المادة المحللة وتوفير الدليل المناسب للكشف عن نقطة التكافؤ.

Factors affecting End point

1. Reagent concentration: with the increase in reagent and analyte concentration the end point will be more clear.
2. Reaction completion: more insolubility of the precipitate more sharpness and clearance of the end point.

العوامل المؤثرة في نقطة انتهاء التفاعل:

١- تركيز الكاشف : عند اجراء التسحيح باستخدام تراكيز عالية والمادة المراد تحليلها ، ستكون نقطة الانتهاء حادة وواضحة.

٢- اكمال التفاعل : كلما قلت ذوبانية الراسب كلما كانت نقطة الانتهاء حادة وواضحة .

Detection of end point involves changes of some properties of the solution such as:

- 1- **Color due to the reagent or an indicator substance.**
- 2- **Electric conductivity of the solution.**
- 3- **Electric potential between a pair of electrodes immersed in the solution.**
- 4- **Electric current passing through the solution.**
- 5- **Refractive index of the solution.**
- 6- **Temperature of the solution.**

مالتغيرات في خصائص المحلول للكشف عن نقطة انتهاء التفاعل:

- يتم الكشف عن نقطة التكافؤ أو نقطة انتهاء التفاعل من خلال ملاحظة :-
- ١- تغير اللون بسبب الكاشف أو مادة الدليل .
 - ٢- التغير في قيمة توصيلية المحلول .
 - ٣- التغير في قيمة فرق الجهد بين زوج الاقطاب .
 - ٤- التغير في كمية التيار الكهربائي المار خلال المحلول
 - ٥- التغير في قيمة معامل الانكسار للمحلول .
 - ٦- التغير في درجة حرارة المحلول

Concentration units used in volumetric calculations

وحدات التركيز المستخدمة في حسابات التحليل الحجمي

In addition to Methods of expression of concentrations which explained ago. Normality, usually use in volumetric analysis.

بالإضافة الى طرائق التعبير عن التراكيز التي درست سابقا ، تبرز الحاجة لاستخدام قوانين العيارية في التحليل الحجمي (فالعيارية هي عدد المكافئات او الملي مكافئات في لتر او مليلتر من المحلول) (التي تم شرحها سابقا)

$$0.2N \text{ HCl} = 0.2 \text{ meq/mL} = 0.2 \text{ eq/L}$$

اما التايتير (Titer) فهو وزن المادة المكافئة كيميائيا لمول واحد من المحلول .
ان التايتير لمحلول نترات الفضة هو واحد ملغرام من الكلوريد ، اي يحتوي محلول نترات الفضة على كمية كافية منه في الملليتر الواحد للتفاعل مع ايون الكلوريد تفاعلا تاما . ويمكن ان يعبر التايتير لمحلول نترات الفضة بالملغرامات او الغرامات من NaI , BaCl_2 , KCl .

Weight – Volume relationships**العلاقات الحجمية – الوزنية**

Volumetric calculations involve conversion of volumetric data into units of mill equivalents followed by reconversion into a metric weight of the desired chemical species.

تتضمن الحسابات الحجمية تحويل المعلومات الحجمية الى ملي مكافئات ثم يتبع ذلك بتحويلها الى وزن الاصناف الكيميائية . وهناك عدد من القوانين تستخدم لحسابات عدد المكافئات في وزن او حجم من المحلول .

في حالة المكافئ

$$N = \frac{Wt(g)}{eq. wt} \times \frac{1}{V(L)}$$

$$N \times V_L = \frac{Wt}{eq. wt}$$

عدد المكافئات الغرامية = التركيز $\times$ الحجم

$$No. eq (A) = \frac{wt (A)(g)}{eq. wt (A)(g/eq)} \text{-----}(1)$$

$$No. eq (A) = N(A) (eq /L) \times V (A) (L) \text{-----}(2)$$

في حالة الملي مكافئ

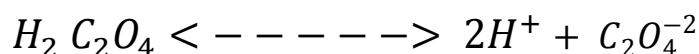
$$N = \frac{Wt(g)}{eq. wt} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

$$N \times V(mL) = \frac{1000}{V(mL)}$$

$$No. meq (A) = \frac{wt (A)(g) \times 1000}{eq. wt(A) \left(\frac{g}{meq}\right)} = \frac{wt(A)(g)}{meq. wt(A) \left(\frac{g}{meq}\right)} \text{-----}1$$

$$No. meq (A) = N(A)(meq/mL) \times V(A)(mL) \text{-----}2$$

Ex.1: Calculate the number of meq of $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (M.Wt=126) in 0.5 g of the pure compound assuming that two hydrogen ions to be titrated with standard base .



$$eq. wt(Acid) = \frac{M.Wt}{no.of\ hydrogen\ atoms\ ionized(H^+)}$$

$$eq. wt = \frac{126}{2} = 63 gm/ eq$$

$$No. meq (H_2 C_2 O_4 \cdot 2H_2 O) = \frac{wt (g) \times 1000}{eq. wt \left(\frac{g}{eq} \right)}$$

$$No. meq (H_2 C_2 O_4 \cdot 2H_2 O) = \frac{0.5 \times 1000}{63} = 7.937$$

(or)

$$eq. wt(Acid) = \frac{M.Wt}{no.of\ hydrogen\ atoms\ ionized(H^+)}$$

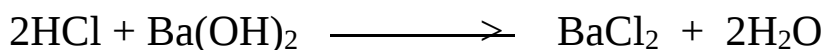
$$No. meq (H_2 C_2 O_4 \cdot 2H_2 O) = \frac{wt (g) \times 1000}{eq. wt \left(\frac{g}{meq} \right)}$$

$$= \frac{0.5\ g}{\frac{126}{2 \times 1000}}$$

$$= 7.937\ meq$$

Ex.2: Calculate molar concentration of the salt formed at equivalent point by titrating 40 ml of 0.1025 N HCl solution with 0.205 N Ba(OH)₂ solution.

Sol)



1. at equivalent point:

meq of the titrant solution = meq of the titrated solution

مللي مكافئات المحلول المعايرة = مللي مكافئات المحلول المعايير

$$\text{meq of salt (BaCl}_2) = V(\text{mL}) \times N = 40 \times 0.1025 \text{ meq/mL} = 4.1 \text{ meq}$$

ويمكن حساب حجم القاعدة المضافة للوصول الى نقطة التكافؤ بتقسيم مللي مكافئات الحامض على عيارية القاعدة .

$$V(\text{mL}) = \frac{\text{No. meq}}{N} = \frac{4.1}{0.205} = 20 \text{ mL (volume of required base) .}$$

Total volume of the solution = 40 + 20 = 60 mL (الحجم الكلي للمحلول)

$$N \text{ salt (Ba Cl}_2) = \frac{\text{No. meq}}{V(\text{mL})} = \frac{4.1}{60} = 0.068 N$$

2. By dilution using 20 mL of water

Total volume = 60 + 20 = 80 mL

$$N \text{ salt (Ba Cl}_2) = \frac{\text{No. meq}}{V(\text{mL})} = \frac{4.1}{80} = 0.051 N$$

3. By dilution to 100 ml with water

$$N \text{ salt (Ba Cl}_2) = \frac{\text{No. meq}}{V(\text{mL})} = \frac{4.1}{100} = 0.041 N$$

ويمكن تحويل التركيز العياري الى تركيز مولاري باعتبار ان الوزن المكافئ للملح يساوي نصف الوزن الجزيئي .

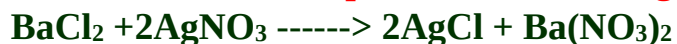
$$N = nM \quad (n = \text{عدد تأكسد}) \quad \text{-----} \quad M = \frac{N}{n}$$

$$1- M(\text{salt}) = \frac{0.068}{2} = 0.035 M (\text{mol /L})$$

$$2- M(\text{salt}) = \frac{0.051}{2} = 0.026 M (\text{mol /L})$$

$$3- M(\text{salt}) = \frac{0.041}{2} = 0.021 M (\text{mol /L})$$

Ex.3: A quantity of $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is to be titrated with AgNO_3 solution. What is the number of meq contained in 0.367g of pure $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M. Wt = 244).



$$\text{eq. wt(salt)} = \frac{\text{M. wt}}{\text{no. of cations} \times \text{oxidation number of cations}}$$

$$\text{eq. wt} = \frac{244}{1 \times 2} = 122$$

$$\text{No. meq (salt)} = \frac{\text{wt(g)} \times 1000}{\text{eq. wt} \left(\frac{\text{g}}{\text{eq}}\right)} = \frac{0.367 \times 1000}{122} = 3.01 \text{ meq}$$

(or) second method

$$\text{eq. wt(salt)} = \frac{\text{M. wt}}{\text{no. of cations} \times \text{oxidation number of cations}}$$

$$\text{eq. wt} = \frac{244}{1 \times 2} = 122 \text{ g.eq}$$

$$\text{No. meq of } \text{BaCl}_2 = \frac{\text{wt(g)}}{\text{meq.wt} \left(\frac{\text{g}}{\text{meq}}\right)} = \frac{0.367}{\frac{244}{2 \times 1000}} = 3.01 \text{ meq}$$

Ex.4: The number of meq involved in a titration that required 27.3 ml of 0.200 N KMnO_4 solution is given by:

$$\text{No. of meq of } \text{KMnO}_4 = N \times V = 0.200 \text{ meq/mL} \times 27.3 \text{ mL} = 5.46 \text{ meq}$$

Ex.5: Solution of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ is standardized by titration against 0.128N HCl solution. 31.76ml of the base is required to neutralize 46.25 of acid. What is the normality of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solution.

كيفية حساب عيارية محلول مجهول التركيز من خلال معايرته (هنا تطبيق مباشر لقانون التخفيف)

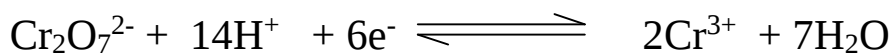
$$\text{Sol) No. of meq } \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{No. of meq HCl}$$

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$N_1 \times 31.76 = 0.128 \times 46.25$$

$$N_1 (\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0.186 \text{ N (meq/mL)}$$

Ex.6: What is the weight of primary standard of potassium dichromate $K_2Cr_2O_7$ needed to prepare 2.0 liter solution of 0.1 N reagent.



$$\text{No. of eq of } K_2Cr_2O_7 = N \text{ } K_2Cr_2O_7 \times V(L) \text{ } K_2Cr_2O_7$$

$$\text{No. of eq of } K_2Cr_2O_7 = 0.1N \times 2L = 0.2 \text{ eq}$$

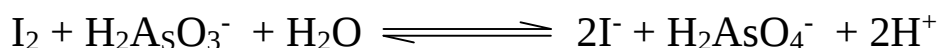
$$eq. wt = \frac{M. wt}{no. of electrons gained}$$

$$eq. wt = \frac{294}{6} = 49$$

$$No. of eq = \frac{wt}{eq. wt}$$

$$wt = No. of eq \times eq. wt = 0.2 \times 49 = 9.8 \text{ g}$$

Ex.7: Calculate the normality of iodine solution that was standardized against As_2O_3 (M.wt 198), 37.34 mL being required to titrate 0.204 g sample of primary standard oxide.



$$\text{No. meq } I_2 = \text{No. meq } As_2O_3$$

$$N(I_2) \times V(mL)(I_2) = \frac{wt(As_2O_3)}{meq. wt(As_2O_3)}$$

بما ان عدد الالكترونات التي يفقدها الزرنيخ في التفاعل اثنان ولوجود ذرتي زرنيخ فأن :

$$\frac{1}{4} \text{ الوزن الجزيئي} = \text{المكافئ الوزن}$$

$$N(I_2) \times 37.34(mL) = \frac{0.204}{\frac{198}{4}}$$

$$N(I_2) \times 37.34(mL) = 4.121$$

$$N(I_2) = \frac{4.121}{37.34} = 0.110 \text{ meq / mL}$$

(طريقة اخرى)(or)

$$(eq. wt) = \frac{M. wt}{no. of electrons lost}$$

$$eq. wt = \frac{198}{4} = 49.5$$



$$N(I_2) \times V(mL)(I_2) = \frac{wt(g) \times 1000}{eq.wt(g/eq)}$$

$$N(I_2) \times 37.34 = \frac{wt(g) \times 1000}{eq.wt(g/eq)}$$

$$N(I_2) \times 37.34 = N0.meq(As_2O_3) = \frac{0.204 \times 1000}{49.5}$$

$$N(I_2) = \frac{4.121}{37.34} = 0.110 \text{ meq / mL}$$

Ex.8: What volume of 0.1 N HCl solution can be produced by diluting 150 ml sample of 1.24 N acid.

هذا السؤال يوضح كيفية تخفيف محلول مركز بأكمله لتحضير محلول مخفف منه.

No. meq of acid in diluted solution = No.meq of acid in concentrated solution.

$$\begin{array}{ccc} \text{N}_1 \times \text{V}_1 & = & \text{N}_2 \times \text{V}_2 \\ \text{Diluted solution} & & \text{Concentrated solution} \\ 0.100 \times \text{V}_1 & = & 1.24 \times 150 \end{array}$$

$$v_1 = \frac{150 \times 1.24}{0.1} = 1861 \text{ mL} = 1.86 \times 10^3 \text{ mL}$$

وهذا يعني تخفيف 150 مليلتر من المحلول الاساس الى 1860 مليلتر

ملاحظة : في حالة استخدام التراكيز المولارية والفورمالية فيحسب عدد المولات والملي مولات او اوزان الصيغة واجزائها بدل المكافئات والملي مكافئات ، وعلى النحو الآتي :

$$M = \frac{Wt(g)}{M.Wt} \times \frac{1}{V(L)}$$

$$M \times V(L) = \frac{wt}{M.wt}$$

ملاحظة:- نلاحظ زيادة في عدد التاكسد ،
الفرق 2 ولوجود ذرتين زرنيخ = 4



$$\begin{aligned} \text{equivalent weight} &= \frac{M.Wt}{n\text{-factor}} \\ &= \frac{M.Wt}{2 \times 2} \end{aligned}$$

$$No. mole(A) = \frac{wt(A)(g)}{M.wt(A)(g/mole)} \text{-----}(1)$$

$$No. mole(A) = M(A)(mole/L) \times V(A)(L) \text{-----}(2)$$

$$M = \frac{Wt(g)}{M.Wt} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

$$M \times V(mL) = \frac{wt \times 1000}{M.wt}$$

$$No. mole(A) = \frac{wt(A)(g) \times 1000}{M.wt(A)(g/mole)} \text{-----}(1)$$

$$No. m mole(A) = M(A)(mmole/mL) \times V(A)(mL) \text{-----}(2)$$

وفي حالة التراكيز الفورمالية فتحسب عدد اوزان الصيغة واجزائها بدل الاوزان المكافئة والملي مكافئة :

$$F = \frac{wt(g)}{g.fw} \times \frac{1000}{V(L)}$$

$$F \times V(L) = \frac{wt}{g.fw}$$

$$No. fw(A) = \frac{wt(A)(g)}{g.fw(A)(g/fw)} \text{-----}(1)$$

$$No. fw(A) = F(A)(fw/L) \times V(A)(L) \text{-----}(2)$$

$$F = \frac{wt(g)}{g.fw} \times \frac{1000}{V(mL)}$$

$$F \times V(mL) = \frac{wt(A)(g) \times 1000}{g.fw}$$

$$No. mfw(A) = \frac{wt(A)(g) \times 1000}{gfw(A)(g/fw)} \text{-----}(1)$$

$$No. mfw(A) = F(A)(mfw/mL) \times V(A)(mL) \text{-----}(2)$$

Ex: Calculate the number of mmole for 0.5 g KMnO_4 in pure compound assuming. (Atomic Weight = K= 39 , Mn =55 , O=16)

Sol)

$$M.wt = 39 + 55 + (4 \times 16) = 158 \text{ g/mole}$$

$$\text{No. } m \text{ mole}(\text{KMnO}_4) = \frac{wt(g) \times 1000}{M.wt \left(\frac{g}{mole} \right)} = \frac{0.5 \times 1000}{158} = 3.165 \text{ mmole}$$

Reaction types in volumetric analysis

أنواع التفاعلات في التحليل الحجمي

1. Precipitation reactions

تفاعلات الترسيب :- ويستدل على نقطة الانتهاء فيها باستخدام دلائل مناسبة ومنها دلائل الامتزاز .

2. Acid-base reactions (neutralization reactions)

تفاعلات حامض – قاعدة او تفاعلات التعادل :- ويستدل على نقطة الانتهاء فيها باستخدام الدلائل التي تظهر التغير في اللون بتغير الدالة الحامضية للمحلول .

3. Oxidation – reduction reactions

تفاعلات الاكسدة – الاختزال :- وفيها يستدل على نقطة الانتهاء باستخدام دلائل مناسبة او وسائل كهربائية .

4. Complex formation reactions

تفاعلات تكوين المعقدات :- ويستدل فيها على نقطة الانتهاء باستخدام دلائل تكوين المعقدات الملونة مع الايونات الفلزية .