Titration of weak acid with strong base

تسحيح حامض ضعيف مع قاعدة قوية

Ex. Titration of 100 mL of 0.1M CH_3COOH with 0.1 M NaOH : if $Ka_{(CH3COOH)} = 1.8x10^{-5}$, Calculate the pH at:

1- Before addition of NaOH (Initial point):

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

	$CH_3COOH \rightleftharpoons$	CH_3COO^-	$+ H^+$
Before ionization	0.1	0	0
After ionization	0.1 - X	X	X

$$Ka = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x.x}{0.1-x} = \frac{x^2}{0.1} \rightarrow x^2 = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.342 \times 10^{-3} = [H^+]$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 1.342 \times 10^{-3} = 2.872$$

2- After addition of 10 mL NaOH

في هذه الحالة فان **10** ملليلتر من هيدروكسيد الصوديوم تعادل **10** ملليلتر من حامض الخليك ويتكون ملح خلات الصوديوم ويبقى جزء من الحامض المتبقي (اي حامض ضعيف وملحه فيتكون محلول البفر) وتبقى نسبة الملح المتكون الى نسبة الحامض المتبقي كنسبة $\frac{10}{90}$.

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

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$[salt] = \frac{no.\ of\ mmoles}{V_T\ (mL)} = \frac{0.1 \times 10}{100 + 10} = 9.091 \times 10^{-3}\ M$$

$$[acid] = \frac{no.\ of\ mmoles}{V_T mL} = \frac{0.1 \times 100 - 0.1 \times 10}{100 + 10} = 0.082\ M$$

$$pH = pKa + log\ \frac{[salt]}{[acid]} = 4.745 + log\ \frac{9.091 \times 10^{-3}}{0.082} = 3.790$$

3- After addition of 50 mL of NaOH

$$[salt] = \frac{no.\,of\ mmoles}{VmL} = \frac{0.1 \times 50}{100 + 50} = 0.033\ M$$

$$[acid] = \frac{no.\,of\ mmoles}{VmL} = \frac{0.1 \times 100 - 0.1 \times 50}{100 + 50} = 0.033\ M$$

$$pH = pKa + log\ \frac{[salt]}{[acid]} = 4.745 + log\ \frac{0.033}{0.033} = 4.745$$

4- After addition of 99 mL of NaOH

$$[salt] = \frac{no.\,of\ mmoles}{VmL} = \frac{0.1 \times 99}{199} = 0.05\ M$$

$$[acid] = \frac{no.\,of\ mmoles}{VmL} = \frac{0.1 \times 100 - 0.1 \times 99}{199} = 5.025 \times 10^{-4}\ M$$

$$pH = pKa + log\ \frac{[salt]}{[acid]} = 4.745 + log\ \frac{0.05}{5.025 \times 10^{-4}} = 6.743$$

5- At equivalent point (After addition of 100 mL of NaOH)

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O$$

When 100 mL of 0.1 M NaOH solution is add to 100 mL of 0.1 M acetic acid solution the end point is reached. The solution will be containing 200 mL of 0.05 N sodium acetate (salt). This salt is derived from strong base and weak acid then pH is calculated using the following relation:

عند إضافة 100مل من محلول 0.1 مولاري هيدروكسيد الصوديوم الى 100مل من 0.1 مولاري حامض الخليك تصل الى نقطة التكافؤ وسيكون المحلول محتويا على ملح خلات الصوديوم في حجم مضاعف 200 مل وتكون مولارية هذا المحلول 0.05 مولاري بما ان هذا الملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية فإن قيمة الدالة الحامضية تحسب باستخدام علاقة قانون الملح المشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية (التي تم ذكرها في محاضرة سابقة)

no. of mmoles of CH_3COOH = no. of mmoles of NaOH = 0.1 x 100

$$[salt] = \frac{no.\ of\ mmoles}{VmL} = \frac{0.1 \times 100}{100 + 100} = 0.05\ M$$

$$pH = \frac{1}{2}\ (pKw + pKa + log\ C_S\ ]$$

$$= \frac{1}{2}\ (14 + 4.745 + \log 0.05) = 8.722$$

6 -After addition of 120 mL of NaOH

After equivalent point, the solution containing hydroxide ions from NaOH solution and from hydrolysis of acetate ions. For simplicity the later is ignored due to its low concentration compared with OH^- from NaOH.

بعد إضافة 120مل من 0.1 مولاري هيدروكسيد الصوديوم (بعد نقطة التكافؤ) فإن المحلول يصبح محتويا على زيادة من ايون الهيدروكسيد الناجم بصورة رئيسية من هيدروكسيد الصوديوم وجزء قليل يمكن اهماله لأغراض التبسيط بالحسابات الناجم عن التحلل المائي لأيون الخلات .

تحسب الدالة الحامضية كما يلي :-

$$[OH^-] = \frac{no.\ of\ mmoles}{VmL} = \frac{0.1 \times 120 - 0.1 \times 100}{100 + 120} = 9.091 \times 10^{-3}\ M$$

NaOH	-------→	Na^+	+	OH^-
9.091×10^{-3}		0		0
0		9.091×10^{-3}		9.091×10^{-3}

pOH = - log [OH^-] = - log 9.091×10^{-3} = 2.041

pH = pKw – pOH = 14 – 2.04 = 11.959

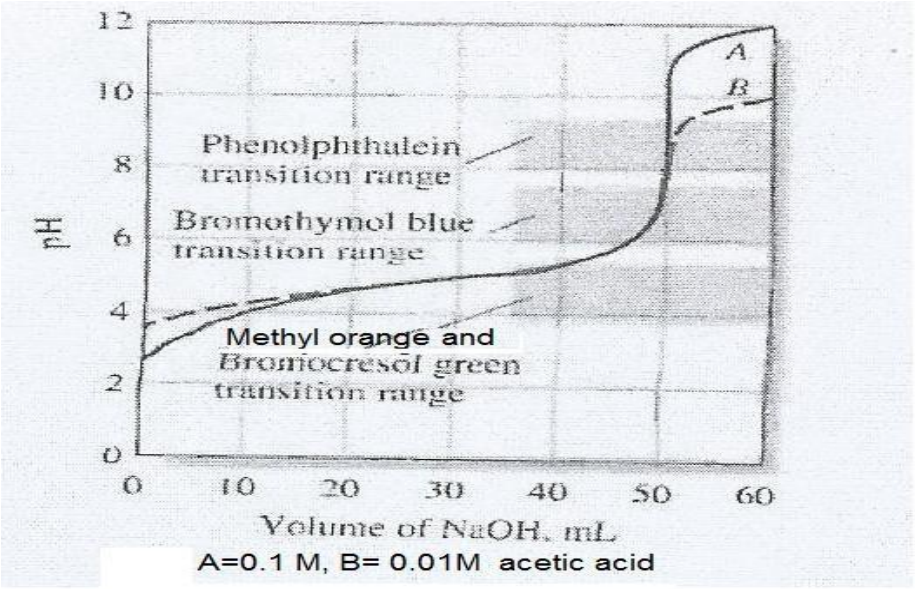
7 -After addition of 150 mL of NaOH

$$[OH^-] = \frac{no.\,of\ mmoles}{VmL} = \frac{0.1 \times 150 - 0.1 \times 100}{250} = 0.02\ M$$

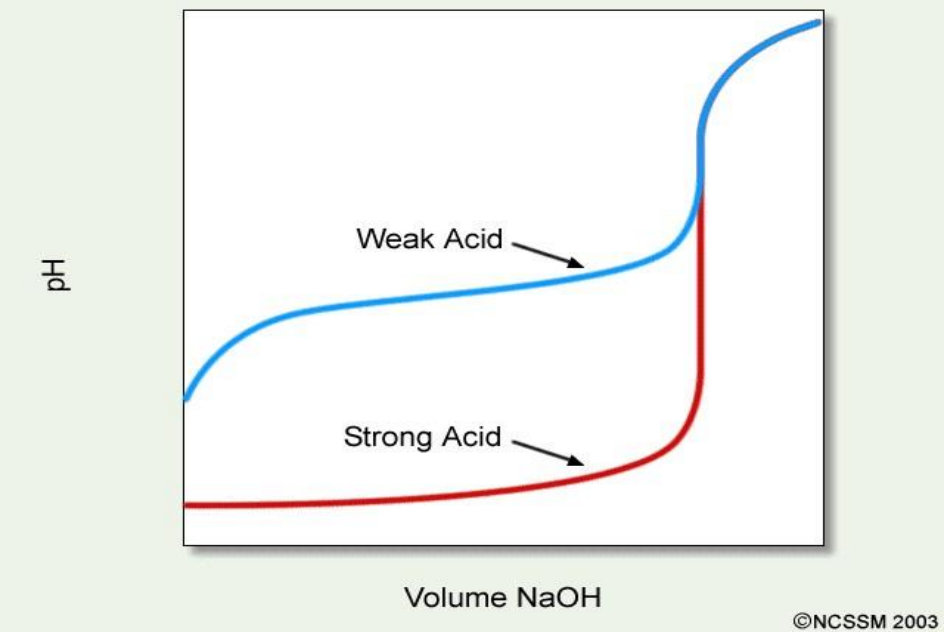
pOH = - log [OH^-] = -log 0.02 = 1.699

pH = pKw – pOH = 14 –1.699 = 12.301

V NaOH(mL)	pH
0	2.872
10	3.790
50	4.745
99	6.743
99.9	7.745
100	8.722
120	11.959
150	12.301



يوضح هذا الشكل تسحيح حامض الخليك ذو تركيز0.1مولاري ومن الواضح أن الدلائل المناسبة لهذا التسحيح هو الفينونفثالين والبروموثيمول الازرق ، اما المثيل البرتقالي والبروموكريزول الاخضر فلا يصلحان لهذا النوع من التسحيح



يوضح الشكل اعلاه الفرق في الزيادة بقيمة الدالة الحامضية عند اضافة قاعدة قوية الى حامض قوي وحامض ضعيف ، اذ نلاحظ زيادة كبيرة في قيمة الدالة الحامضية للحامض الضعيف بعد اضافة القاعدة .

Q: Consider the titration of 50 mL of 0.2N HCN with 0.2 N KOH.

Calculate the pH after addition of: 0, 10, 25, 50, 75, 100 mL of KOH.

$Ka_{(HCN)} = 6.2 \times 10^{-10}$

Titration of weak base with strong acid

تسحيح قاعدة ضعيفة مع حامض قوي

Q: Ex. Consider the titration of 100 mL of 0.1N NH_4OH against 0.1 N HCl. Calculate the pH at: $Kb_{(NH_4OH)} = 1.8x10^{-5}$

1- *Before addition of HCl (Initial point):*

NH_4OH mono hydroxide Base so N=M

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$Kb = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Before ionization	0.1M	0	0
After ionization	0.1- X	X	X

$$Kb = \frac{X \cdot X}{0.1 - X} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0.1} \rightarrow X = [OH^-] = 1.342 \times 10^{-3}\ M$$

X is ignored

pOH = -log[OH^-] = -log 1.342 $\times 10^{-3}$ = 2.872

pH = 14- pOH = 14 – 2.872 = 11.128

2- *After addition of 10 mL of HCl*

بعد إضافة 10 مل من حامض الهيدروكلوريك يتكون ملح كلوريد الامونيوم ويعتمد تركيزه على كمية الحامض المضاف ويبقى بعد اضافة الحامض قليل من القاعدة لم يتم معادلته . وبهذا يكون المحلول محتويا على خليط من هيدروكسيد الامونيوم وملح كلوريد الامونيوم وهو محلول منظم وتطبق عليه معادلة المحلول المنظم للقاعدة الضعيفة واحد املاحها .

$$NH_4OH + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl + H_2O$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

NH_4OH mono hydroxide Base so N=M
HCl mono proton so N=M

no. of meq(salt) = 0.1 x 10

no. of meq(base) = 0.1 x90

$$[salt] = \frac{0.1 \times 10}{110} = 9.091 \times 10^{-3} M$$

$$[base] = \frac{0.1 \times 100 - 0.1 \times 10}{110} = 0.082 M$$

$$pOH = pK_b + log\frac{[salt]}{[base]} = 4.745 + log\frac{9.091 \times 10^{-3}}{0.082} = 3.790$$

PKw = pH + pOH →pH = pKw – pOH = 14-3.790= 10.21

3- After addition of 50 mL of HCl

بعد إضافة 50 مل من حامض الهيدروكلوريك يتكون ملح كلوريد الامونيوم ويعتمد تركيزه على كمية الحامض المضاف

ويبقى بعد اضافة الحامض قليل من القاعدة لم يتم معادلته . وبهذا يكون المحلول محتويا على خليط من هيدروكسيد الامونيوم وملح كلوريد الامونيوم وهو محلول منظم وتطبق عليه معادلة المحلول المنظم للقاعدة الضعيفة واحد املاحها

NH_4OH mono hydroxide Base so N=M HCl
mono proton so N=M

$$[salt] = \frac{0.1 \times 50}{150} = 0.033 M$$

$$[base] = \frac{0.1 \times 100 - 0.1 \times 50}{150} = 0.033 M$$

$$pOH = pKb + log\frac{[salt]}{[base]} = 4.745 + log\frac{0.033}{0.033} = 4.745$$

pKw = pH + pOH →pH = pKw – pOH = 14-4.745= 9.255

4- At End point (After addition of 100 mL of HCl)

$$NH_4OH + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl + H_2O$$

When 100 mL of 0.1 N HCl solution is add to 100 mL of 0.1 N NH_4OH solution equivalent point or end point is reached. The solution will be containing 200 mL of NH_4Cl (salt) which means 0.05 N instead of 0.1N. This salt is derived of strong acid and weak base then pH is calculated using the following relation:

عند إضافة 100مل من محلول 0.1 نورمالي حامض الهيدروكلوريك الى 100مل من 0.1 نورمالي هيدروكسيد الامونيوم (محلول الامونيا) نصل الى نقطة التكافؤ او نقطة نهاية التفاعل وسيكون محتويا على ملح كلوريد الامونيوم في حجم مضاعف أي (200) مل وتكون عيارية هذا المحلول 0.05 نورمالي وبما ان هذا الملح مشتق من قاعدة ضعيفة وحامض قوي فإن قيمة الدالة الحامضية تحسب باستخدام علاقة قانون الملح المشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة (التي تم ذكرها في محاضرة سابقة)

NH_4OH mono hydroxide Base so N=M

no. of meq of NH_4OH = no. of meq of HCl = 0.1 x 100 meq

$$[salt] = \frac{0.1 \times 100}{200} = 0.05\boldsymbol{M} = 0.05N$$

$$\boldsymbol{pH = \frac{1}{2}(pKw - pK_b - logCs) = \frac{1}{2}(14 - 4.745 - log0.05) = 5.278}$$

5- After addition of 110 mL of HCl

After equivalent point, the solution containing hydrogen ion H^+ from dissociation of HCl solution and from hydrolysis of ammonium ion NH_4^+ . For simplicity the later is ignored due to its low concentration compared with H^+ from HCl.

بعد إضافة 110مل من 0.1 مولاري حامض الهيدروكلوريك (بعد نقطة التكافؤ) فإن المحلول يصبح محتويا على زيادة من ايون الهيدروجين الناجم بصورة رئيسية من تفكك حامض الهيدروكلوريك وجزء قليل يمكن اهماله لأغراض التبسيط بالحسابات الناجم عن التحلل المائي لأيون الامونيوم .

تحسب الدالة الحامضية كما يلي :-

HCl mono proton and so N=M

$$[H^+] = \frac{no.\,of\ mmoles}{VmL} = \frac{0.1 \times 110 - 0.1 \times 100}{100 + 110} = 4.762 \times 10^{-3}\ M$$

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^{-1}$$

4.762×10^{-3} 0 0

O 4.762×10^{-3} 4.762×10^{-3}

pH = - log [H^+] = - log **4.762×10^{-3}** = 2.322

6- After addition of 140 mL of HCl

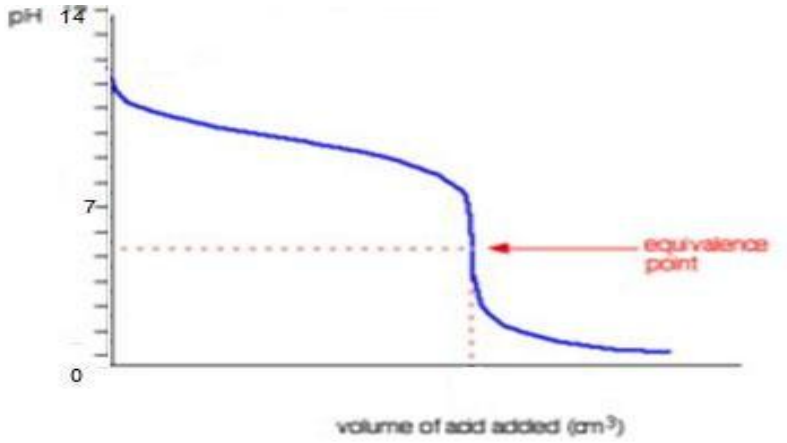
HCl mono proton and so N=M

$$[H^+] = \frac{no.\,of\ mmoles}{VmL} = \frac{0.1 \times 140 - 0.1 \times 100}{240} = 0.017\ M$$

HCl ------→ H^+ + Cl^-
0.017 0 0
0 0.017 0.017

pH= -log [H^+] =-log 0.017 = 1.770

V HCl(mL)	pH
0	**11.128**
10	**10.210**
50	**9.255**
100	**5.278**
110	**2.322**
140	**1.770**



Ex: 10 mL of 0.02M of pyridine (C_5H_5N) is titrated with 0.01 M of HBr. Calculate the pH after addition of: 0, 10, 20 and 30 mL of HBr, Draw the Approximate curve. Kb (pyridine) =1.695 x10^{-9}

1- *At zero addition of HBr solution:*

$$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$$

$$\boldsymbol{Kb = \frac{[C_5H_5NH^+][OH^-]}{[C_5H_5N][H_2O]}} \quad , \quad since\ [H_2O] = constant$$

	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons$	$C_5H_5NH^+$	+	OH^-
Before ionization	0.02	0		0
After ionization	0.02- x	x		x

$$Kb = 1.695 \times 10^{-9} = \frac{x.x}{0,02} = 1.695 \times 10^{-9} = \frac{x^2}{0.02}$$ x is ignored

$X^2 = 3.39 \times 10^{-11} \rightarrow x = [OH^-] = 5.822 \times 10^{-6}$ M

pOH = -log[OH^-] = -log 5.822×10^{-6} = 55.235

pH = 14- pOH = 14 – 5.235 = 8.765

2- After addition of 10 mL of Acid:

$$C_5H_5NH^+OH^- + HBr \rightleftharpoons C_5H_5NHBr + H_2O$$
$$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$$

$$[salt] = \frac{0.01 \times 10}{20} = 5.0 \times 10^{-3} M$$

$$[base] = \frac{0.02 \times 10 - 0.01 \times 10}{20} = 5.0 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = pKb + log \frac{[salt]}{[base]}$$

$$pOH = 8.771 + log \frac{5.0 \times 10^{-3}}{5.0 \times 10^{-3}} = 8.771$$

pKw = pH + pOH
pH = pKw – pOH = 14-8.771= 5.229

3- After addition of 20 mL of Acid:

$$C_5H_5NHOH + HBr \rightleftharpoons C_5H_5NHBr + H_2O$$

no. of mmole of C_5H_5NHOH= no. of mmole of HBr

0.02 x 10 = 0.01 x 20

So this is equivalent point

$$[salt] = \frac{0.01 \times 20}{30} = 6.667 \times 10^{-3} M$$

$$pH = \frac{1}{2}(pKw - pKb - logCs)$$

$$pH = \frac{1}{2}(14 - 8.771 - log 6.667 \times 10^{-3}) = 3.703$$

4- After addition of 30 mL of Acid:

$$[H^+] = \frac{no.\ of\ mmoles}{V mL}$$

$$[H^+] = \frac{0.1 \times 30 - 0.02 \times 10}{40} = 2.5 \times 10^{-3}\ M$$

$HBr \longrightarrow H^+ + Br^-$

$2.5x10^{-3}$	0	0
0	$2.5x10^{-3}$	$2.5x10^{-3}$

pH= -log [H^+] = -log $2.5x10^{-3}$ = 2.602

ملاحظة :- في حالة اعطاء التراكيز النورمالية بدل المولارية يجب ان نستخرج عدد الملي مكافئات بدل من الملي مولات حيث ان الحوامض والقواعد احادية الهيدروجين والهيدروكسيد تكون اوزانها الجزيئية مساوية الى اوزانها المكافئة وتصبح

النورمالية(N)=المولارية (M)

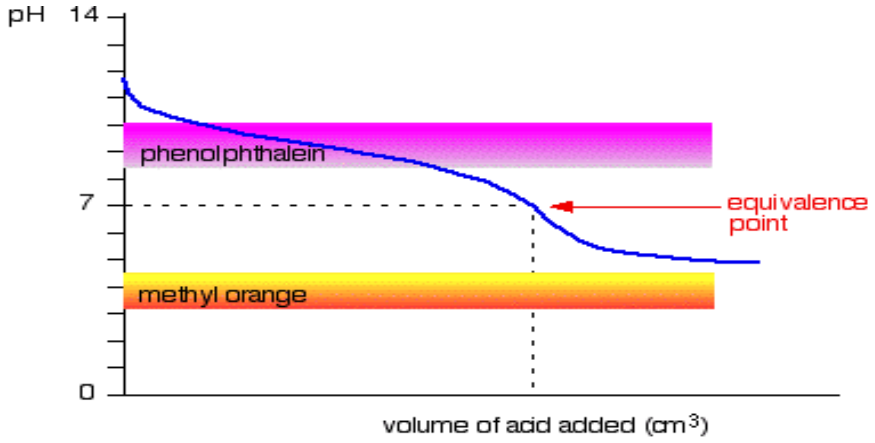
Q: 25 mL of 0.05M of Aniline ($C_6H_5NH_2$) is titrated with 0.05 M of HNO_3. Calculate the pH after addition of: 0, 5, 10, 25 and 30 mL of HNO_3, Draw the Approximate curve. Kb (Aniline) =$3.984\ x10^{-10}$

Titration weak Base with weak Acid or weak Acid with weak Base

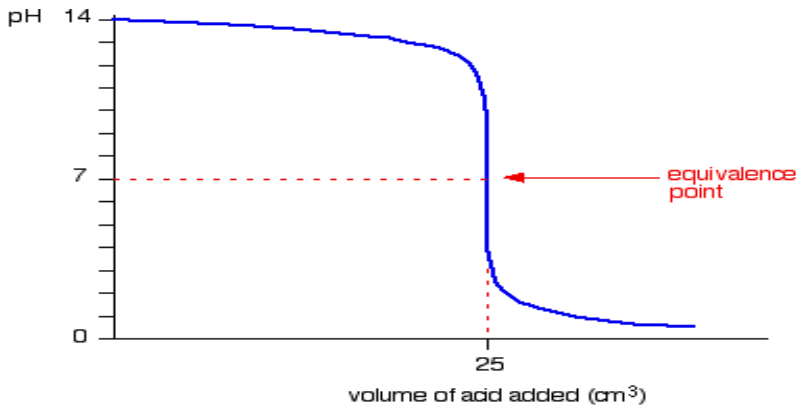
تسحيح قاعدة ضعيفة مع حامض ضعيف او حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

It is difficult to determine the end point of such a titration, because no sharp change in pH is detected at the equivalent point, none of the indicator suits for it. the pH change involved is very small and it is generally difficult to find the end point.

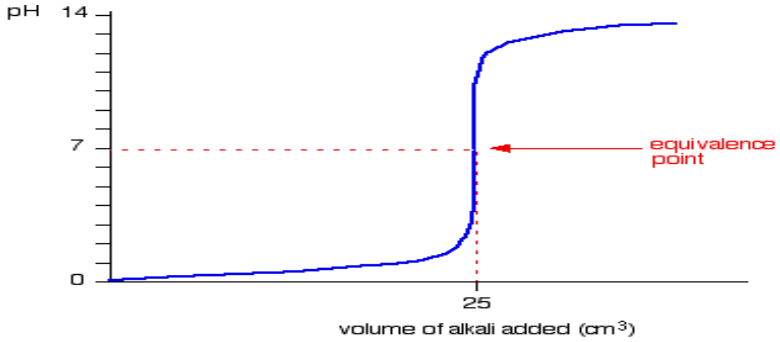
من الصعوبة تحديد نقطة التكافؤ في مثل هذا النوع من التسحيحات كونها غير حادة ولا يوجد دليل مناسب لها ومدى تغير الدالة الحامضية يكون قصير . لذا لا يفضل استخدام هذا النوع من التسحيحات ويستعاض عن بقية الانواع . وكما موضح في المنحني الآتي:-



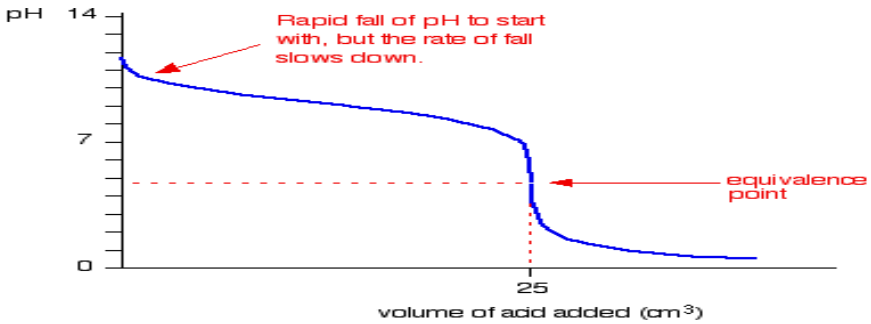
Titration curve for weak base with weak acid



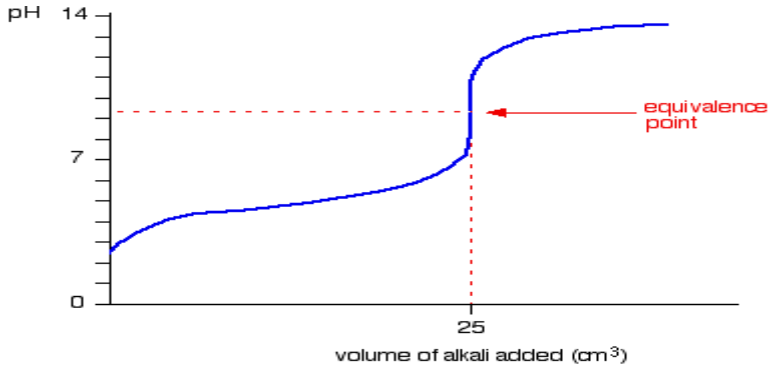
Titration curve of 25mL of strong base with strong acid



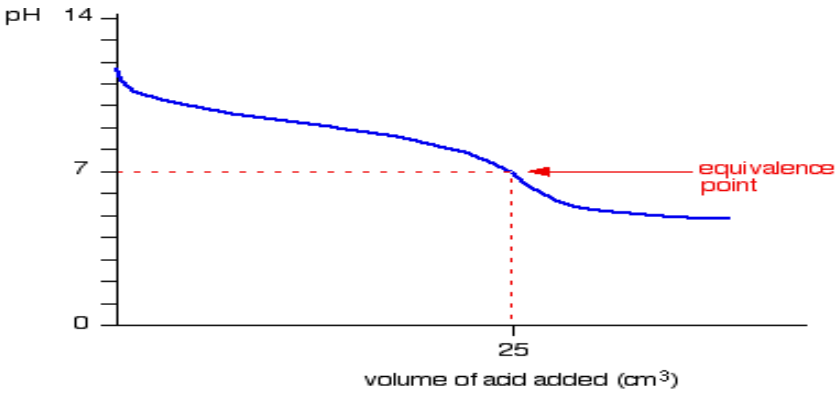
Titration curve of 25 mL of strong acid with strong base



Titration curve of 25mL of weak base with strong acid



Titration curve of 25mL of weak acid with strong base



Titration curve of 25mL of weak base with weak acid

رسم لمنحنى معايرة لحامض قوى مع قاعدة قوية (المحاضرة العاشرة)للتوضيح كيفية رسم بياني

vmL	pH
0.000	1.000
5.000	1.170
20.00	1.960
24.00	2.690
24.50	2.990
24.90	3.700
24.95	4.000
25.00	7.000
25.05	10.00
25.10	10.30
25.50	11.00
26.00	11.29
30.00	11.95
45.00	12.46