3) Titration of weak acid with strong base تسحيح حامض ضعيف مع قاعدة قوية

Ex. Titration of 100 mL of 0.1 M CH_3COOH with 0.1 M NaOH: if the Ka $_{(CH3COOH)}$ = 1.8×10^{-5}, Calculate the pH at:

1- At the Initial point before the addition of NaOH

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

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

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

$$\text{Ka} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{X.X}{0.1-X} = \frac{X^2}{0.1} \rightarrow X^2 = 1.8 \times 10^{-6} \quad \text{(x is ignored)}$$

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

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

2- After the addition of 10 mL NaOH

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

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

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

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

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

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

$$= 4.745 + log \frac{9.091 \times 10^{-3}}{0.082} = \mathbf{3.790}$$

3- After addition of 50 mL of NaOH

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

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

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

4- After addition of 99 mL of NaOH

$$[salt] = \frac{no.of\ mmoles}{VmL} = \frac{0.1 \times 99}{100 + 99} = \frac{9.9}{199} = 0.05\ M$$

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

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

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

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

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

عند اضافة 100 مليليتر من محلول 0.1 مولاري هيدروكسيد الصوديوم الى 100 مليليتر من محلول 0.1 مولاري حامض الخليك نصل الى نقطة التكافؤ وعندها سيكون المحلول عبارة عن ملح خلات الصوديوم بحجم 200 مليليتر وبتركيز 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

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

$$pH = \frac{1}{2}\left[\, pKw + pKa + log\ C_S \,\right]$$

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

6 -After the addition of 120 mL of NaOH

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

بعد اضافة 120 مليليتر من 0.1 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم (اي بعد نقطة التكافؤ) فأن المحلول يصبح محتويا على زيادة من ايون الهيدروكسيد الناتج بصورة رئيسية من تفكك هيدروكسيد الصوديوم وجزأ قليل يمكن اهماله لاغراض التبسيط في الحسابات والناتج عن التحلل المائي لايون 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^-
Before ionization	**9.091×10^{-3}**	**0**		**0**
After ionization	**0**	**9.091×10^{-3}**		**9.091×10^{-3}**

$pOH = -\log [OH^-] = -\log 9.091 \times 10^{-3} = 2.041$

$pH = pKw - pOH = 14 - 2.04 = 11.959$

7 - *After the addition of 150 mL of NaOH*

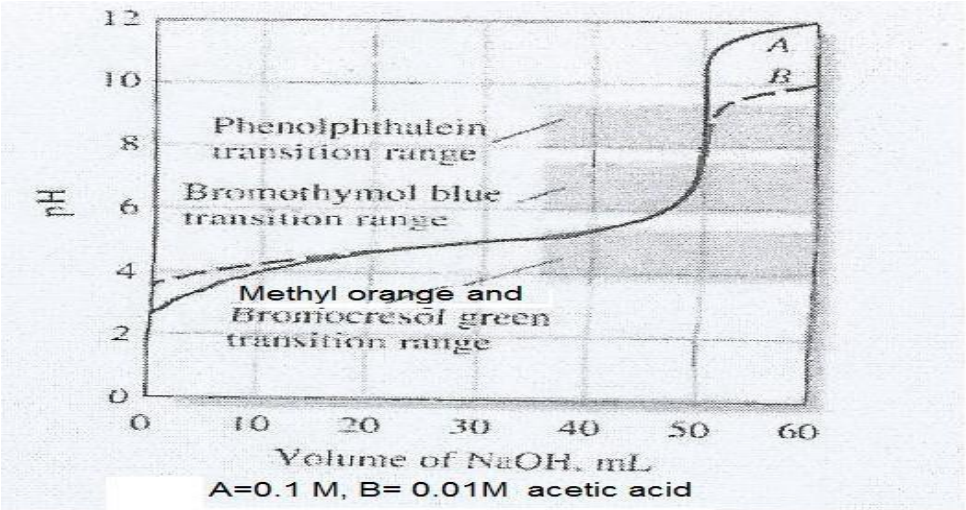
$$[OH^-] = \frac{no.\,of\ mmoles}{VmL} = \frac{0.1 \times 150 - 0.1 \times 100}{250} = 0.02\ M$$

	NaOH ⟶	Na^+	+	OH^-
Before ionization	**0.02**	**0**		**0**
After ionization	**0**	**0.02**		**0.02**

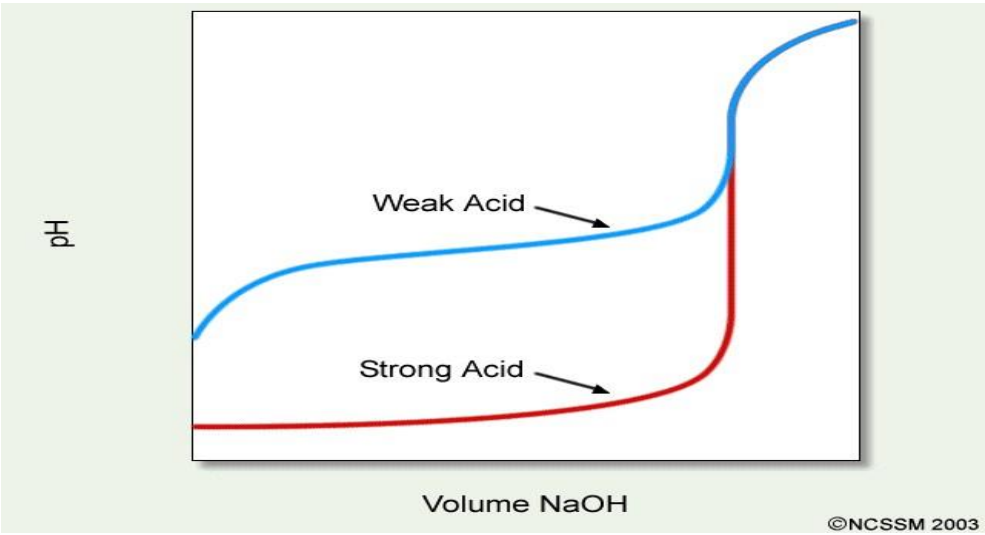
$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0.02 = 1.699$

$pH = pKw - pOH = 14 - 1.699 = 12.301$

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 تركيز 0.1 مولاري 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 0.2 N HCN with 0.2 N KOH. Calculate the pH after adding 0, 10, 25, 50, 75, and 100 mL of KOH. $Ka_{(HCN)} = 6.2 \times 10^{-10}$

4. Titration of a weak base with strong acid تسحيح قاعدة ضعيفة مع حامض قوي

Ex. Consider the titration of 100 mL of 0.1 N NH_4OH against 0.1 N HCl. Calculate the pH at: $Kb_{(NH4OH)} = 1.8x10^{-5}$

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

NH_4OH mono hydroxide Base so N = M

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

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

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

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

X is ignored

pOH = -log [OH^-] = -log 1.342×10^{-3} = 2.872

pH = 14- pOH = 14 – 2.872 = 11.128

2- *After addition of 10 mL of HCl*

بعد اضافة 10 ملليلتر من حامض الهيدروكلوريك يتكون ملح كلوريد الامونيوم ويعتمد تركيزه على كمية الحامض المضاف، 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. of (salt) = 0.1 × 10

no. of meq of (base) = 0.1 × 90

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

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

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

PKw = pH + pOH

pH = pKw – pOH = 14-3.790 = 10.21

3- After addition of 50 mL of HCl

بعد اضافة 50 مليليتر من حامض الهيدروكلوريك يتكون ملح كلوريد الامونيوم ويعتمد تركيزه على كمية الحامض المضاف، 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 Endpoint (After the addition of 100 mL of HCl)

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

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

عند اضافة 100 مليليتر من محلول 0.1 نورمالي حامض الهيدروكلوريك الى 100 مليليتر من محلول 0.1 نورمالي هيدروكسيد الامونيوم (محلول الامونيا) نصل الى نقطة التكافؤ وعندها سيكون المحلول عبارة عن ملح كلوريد الامونيوم بحجم 200 مليليتر وبتركيز 0.05 نورمالي.

بما ان هذا الملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة 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

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

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

$$= \frac{1}{2}(14 - 4.745 - log0.05) = 5.278$$

5- After the 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 latter is ignored due to its low concentration compared with H^+ from HCl.

بعد اضافة 110 مليليتر من 0.1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك (اي بعد نقطة التكافؤ) فأن المحلول يصبح محتويا على زيادة من ايون الهيدروجين الناتج بصورة رئيسية من تفكك حامض الهيدروكلوريك وجزأ قليل يمكن اهماله لاغراض التبسيط في الحسابات والناتج عن التحلل المائي لايون الامونيوم

تحسب الدالة الحامضية كما يلي :-

HCl mono proton and so N = M

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

	$HCl \longrightarrow$	H^+	+	Cl^{-1}
Before ionization	**4.762×10^{-3}**	**0**		**0**
After ionization	**0**	**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

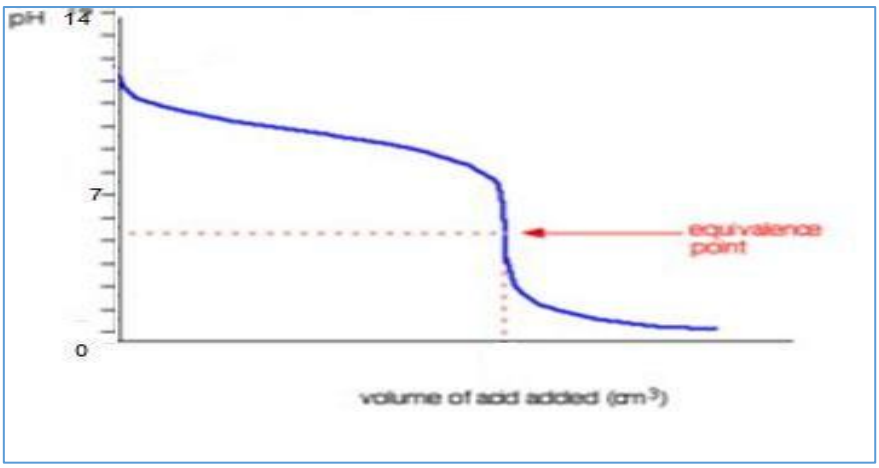
HCl mono proton and so N = M

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

	HCl ⟶	H^+	+	Cl^-
Before ionization	0.017	0		0
After ionization	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 0.02 M of pyridine (C_5H_5N) is titrated with 0.01 M of HBr. Calculate the pH after the 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^-
Before ionization	0.02	0		0
After ionization	0.02 - x	x		x

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

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

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

$$0.02 \times 10 = 0.01 \times 20$$

$$0.2 = 0.2$$

So, this is an 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:

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

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

	HBr ⟶	H^+ +	Br^-
Before ionization	2.5×10^{-3}	0	0
After ionization	0	2.5×10^{-3}	2.5×10^{-3}

pH = -log [H^+] = -log 2.5×10^{-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 تساوي الاوزان المكافئة وعليه فأن المولارية (M) = (N) النورمالية

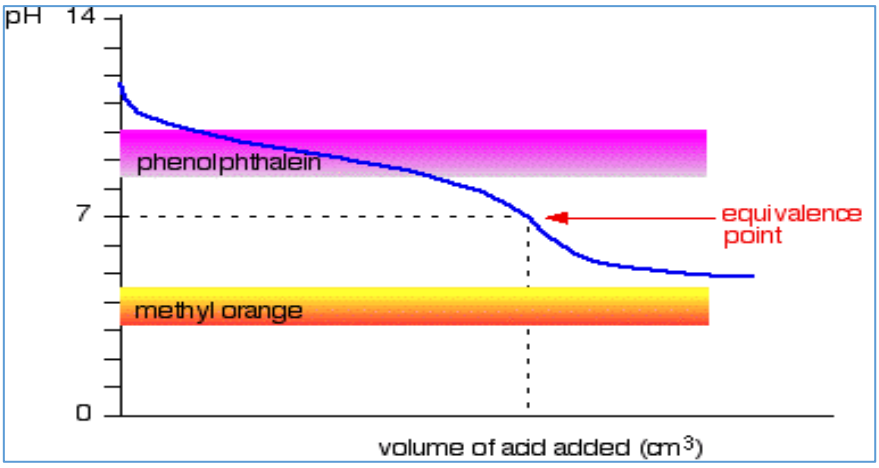
Q: 25 mL of 0.05 M of Aniline ($C_6H_5NH_2$) is titrated with 0.05 M of HNO_3. Calculate the pH after the addition of 0, 5, 10, 25, and 30 mL of HNO_3, Draw the Approximate curve. Kb (Aniline) =3.984×10^{-10}

5. Titration weak Base with weak Acid or weak Acid with weak Base

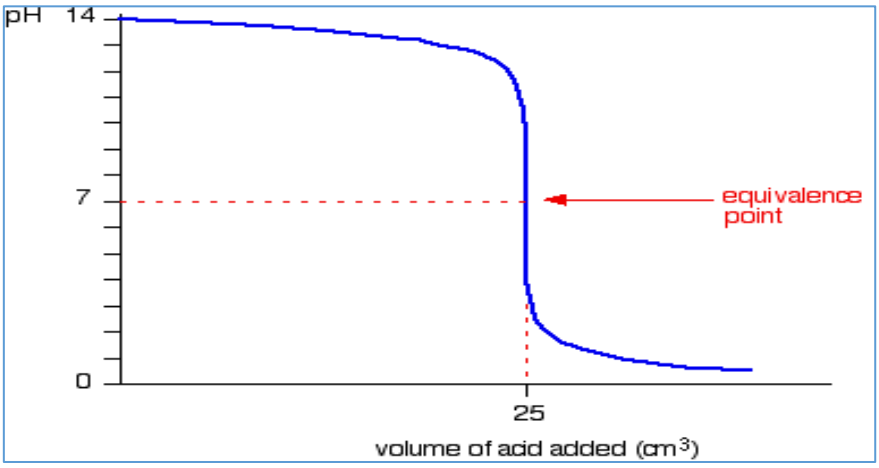
تسحيح قاعدة ضعيفة مع حامض ضعيف او حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

It is difficult to determine the endpoint of such a titration because no sharp change in pH is detected at the equivalence point, and none of the indicators are suitable for it. The pH change involved is very small and it is generally difficult to find the endpoint.

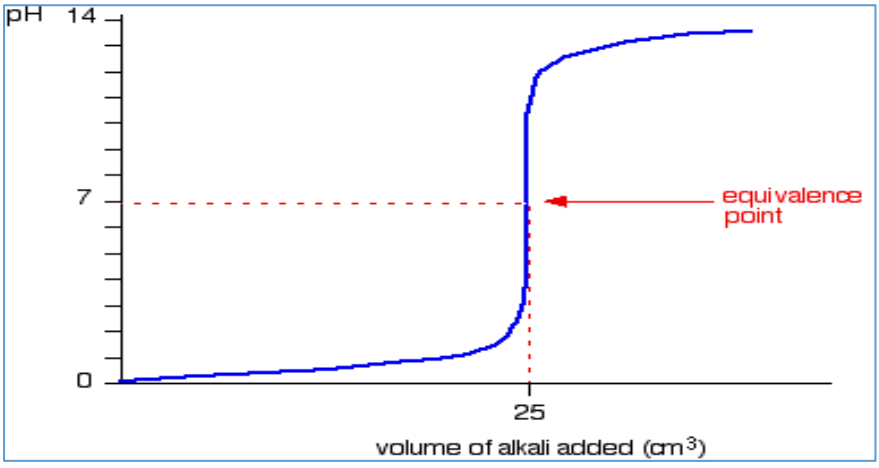
من الصعوبة تحديد نقطة التكافؤ في مثل هذا النوع من التسحيحات كونها غير حادة ولا يوجد دليل مناسب لها ومدى تغير الدالة الحامضية يكون قصير. لذا لا يفضل استخدام هذا النوع من التسحيحات ويستعاض عنه ببقية الانواع . وكما موضح في المنحني الآتي:-



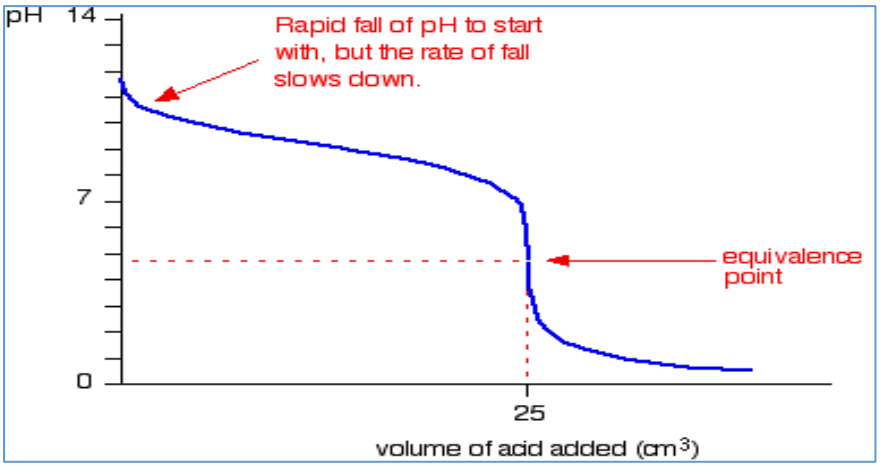
Titration curve for a weak base with weak acid



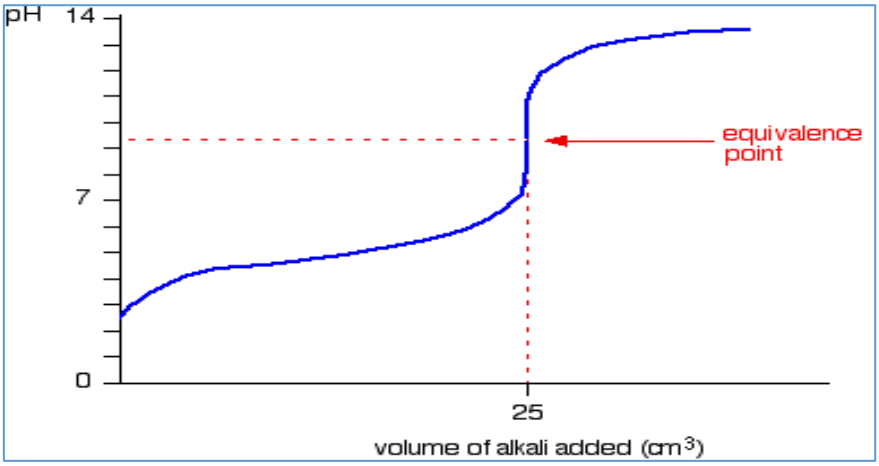
Titration curve of 25 mL of strong base with strong acid



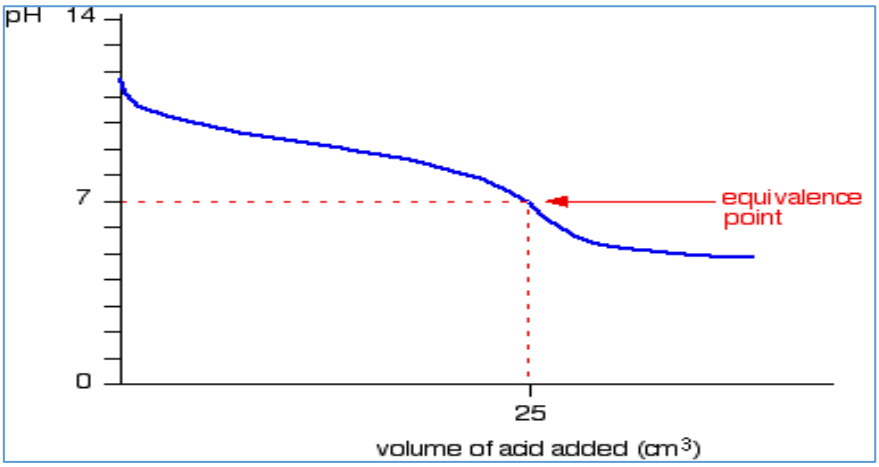
A titration curve of 25 mL of strong acid with a strong base



A titration curve of 25 mL of a weak base with strong acid



A titration curve of 25 mL of a weak acid with a strong base



A titration curve of 25 mL of a weak base with weak acid