Volumetric Methods of Analysis

طرائق التحليل الحجمي

Titrations: Introduction

Volumetric Analysis

Measure volume of a reagent needed to react with an analyte

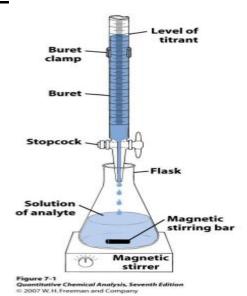
Volumetric Titration

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



A volumetric analysis method is an analytical technique in which the analysis is performed by measuring the volume of a solution with a known concentration, required to react completely with the analyte. These methods are widely utilized by employing one or more standard solutions of reagents with precisely known concentrations.

طرائق التحليل الحجمي :- هي تقنية تحليلية يتم فيها إجراء التحليل عن طريق قياس حجم محلول ذو تركيز معلوم مطلوب التفاعل بالكامل مع المادة قيد التحليل. تُستخدم هذه الطرائق على نطاق واسع من خلال استخدام محلول قياسى واحد أو أكثر من الكواشف ذات التراكيز المعروفة بدقة.

Titrimetric analysis is a quantitative method used to determine the concentration of an analyte through its reaction with a reagent. The most common approach for this determination involves measuring the volume of a standard solution of the reagent required to reach the reaction's endpoint.

التحليل بالتسحيح او التحليل المعياري هو طريقة كمية تُستخدم لتحديد تركيز المادة المحللة من خلال تفاعلها مع الكاشف. الطريقة الأكثر شيوعًا لهذه لانجاز هذه العملية تتضمن قياس حجم المحلول القياسي من الكاشف المطلوب للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل.

A standard solution is used in titration to determine the amount of an analyte in a solution by measuring the volume of the standard solution consumed. The process involves carefully adding the standard solution until the reaction with the analyte is judged complete, after which the volume is recorded. In some cases, an excess of the standard reagent solution is intentionally added, and the remaining excess is measured through back titration using a second standard reagent solution.

يتم استخدام محلول قياسي في التسحيح (المعايرة) لتحديد كمية المادة المحللة من خلال قياس حجم المحلول القياسي بعناية حتى يتم الحكم على ان التفاعل مع المادة المحللة قد اكتمل، وبعد ذلك يتم تسجيل حجم المحلول القياسي المضاف. في بعض الحالات، يتم إضافة فائض من محلول الكاشف القياسي عمداً، ويتم قياس الفائض المتبقي من خلال المعايرة العكسية باستخدام محلول كاشف قياسي ثان.

Standard Solution

المحلول القياسي

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

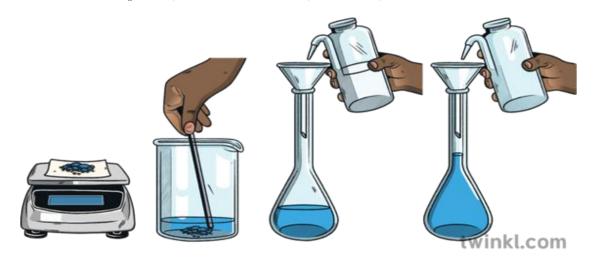
يسمى المحلول الذي يكون تركيبه وتركيزه معلومان بالضبط والمستخدم بالتسحيح (المعايرة) بالمحلول القياسي.

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

يجب توخي الحذر عند تحضير المحاليل القياسية بدقة تامة لتجنب الخطأ في تقدير كمية المادة المحللة ، هذه المحاليل يتم تحضيرها بأحد الطريقتين وهما: (الطريقة المباشرة وغير مباشرة).

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

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



2. **Indirect method:** by titrating a solution of weighed quantity of pure compound with standard reagent solution.

2- الطريقة الغير مباشرة: يتم 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 the atmosphere.
- **3-** It should not be hygroscopic and not be efflorescent.
- **4-** It should be available and not too expensive.
- 5- It should have a 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

- 1- يجب ان تكون عالية النقاوة.
- 2- ان تكون ثابتة ولا تتأثر بالظروف الجوية.
- 3- ان تكون غير متميعة ولا تحتوي على ماء تبلور.
 - 4- ان تكون متوفرة ورخيصة.
- 5- أن تكون ذات وزن جزيئي عالي (او وزن مكافئ عالي) لتقليل نسبة الخطأ عند الوزن.

Requirements of a Standard Solution

One of the conditions for standard solutions is that:

- (1) They have a fixed concentration for some time.
- (2) Not affected by atmospheric conditions.
- (3) Quickly react according to a balanced equation with the analyte.
- (4) Provide the appropriate evidence to detect the equivalence point.

شروط (متطلبات) المحلول القياسى :-

من شروط المحاليل القياسية فهي ان تكون

- 1- ذات تركيز ثابت لمدة من الزمن.
 - 2- لا تتأثر بالظروف الجوية.
- 3- سريعة التفاعل وفق معادلة موزونة مع المادة المحللة.
 - 4- توفير الدليل المناسب للكشف عن نقطة التكافق.

Feature	Standard Solution	Primary Standard Solution
Definition	A solution with a known concentration often requires standardization.	A solution prepared from a highly pure substance with a precisely known concentration.
Need for Standardization	Often requires standardization using a primary standard solution.	It does not require standardization; it is directly prepared with accurate concentration.
Purity of the Substance	May contain impurities; not always 100 % pure.	Highly pure (>99.9%) and stable.
Example of	HCl, NaOH, KMnO₄ (need	Na ₂ CO ₃ , AgNO ₃ , KHP (C ₈ H ₅ KO ₄)
Substances	standardization).	(Potassium Hydrogen Phthalate).
Stability	May degrade or absorb moisture/CO ₂ from the air (e.g., NaOH absorbs CO ₂).	Very stable and does not react with air or moisture.
Preparation	Usually made by dissolving a reagent in a solvent, then standardized.	Prepared by weighing an exact amount of solid and dissolving in a solvent.
Accuracy of	Approximate concentration,	Exact concentration, based on precise
Concentration	determined after standardization.	weighing.
Example of Uses	Used in titrations and chemical analysis (e.g., acid-base titrations).	Used to standardize secondary solutions (e.g., Na ₂ CO ₃ to standardize HCl).

Factors that affect endpoint

- 1. Reagent concentration: with the increase in reagent and analyte concentration the endpoint will be clearer.
- 2. Reaction completion: more insolubility of the precipitate, more sharpness, and clearance of the endpoint.

العوامل المؤثرة في نقطة انتهاء التفاعل:

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

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

Detection of the endpoint involves changes in 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 التغير ب:-

- 1- تغير اللون بسبب الكاشف او مادة الدليل.
 - 2- التغير في قيمة توصيلية المحلول.
- 3- التغير في قيمة فرق الجهد بين زوج الاقطاب.
 - 5- التغير في قيمة معامل الانكسار للمحلول.
- 4- التغير في كمية التيار الكهربائي المار خلال المحلول.
 - 6- 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 were explained ago. Normality is usually used 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 ملليتر من المحلول) (التي تم شرحها سابقا)

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

اما التايتر (Titer) فهو وزن المادة المكافئة كيميائيا لمليلتر واحد من المحلول، ان التايتر لمحلول نترات الفضة هو واحد ملغرام من الكلوريد، اي يحتوي محلول نترات الفضة على كمية كافية منه في المليلتر الواحد للتفاعل مع ايون الكلوريد تفاعلا تاما. ويمكن ان يعبر عن التايتر لمحلول نترات الفضة بالغرامات او المليغرامات من BaCl2, KCI, Nal

التايتر (Titer) هو مصطلح يُستخدم في الكيمياء التحليلية لوصف تركيز محلول معين، وغالبًا ما يكون في سياق (المعايرة) التسحيح .(Titration) – يُعرَّف التايتر على أنه كمية المادة المذابة في وحدة حجم من المحلول، ويتم التعبير عنه عادةً بوحدات مثل المولارية (M) أو العيارية.(N)

استخدامات التابتر:

- 1. في المعايرة الحجمية: يُستخدم التايتر لتحديد كمية المادة المجهولة في العينة عبر التفاعل مع محلول قياسي.
 - 2. في الكيمياء الطبية: يُستخدم لقياس تركيز الأجسام المضادة أو الفيروسات في عينات الدم.
 - 3. في الصناعات الكيميائية والصيدلانية: يُساعد في تحديد نقاوة وتركيز المواد الكيميائية.

مثال:

• عند إجراء معايرة حمض - قاعدة، يمكن حساب التايتر من خلال العلاقة:

$$\frac{1}{2}$$
عدد المكافئات الجرامية للمادة المذابة حجم المحلول باللتر

Weight – Volume relationships

العلاقات الحجمية _ الوزنية

Volumetric calculations involve the conversion of volumetric data into units of milli 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.

<u>فى حالة المكافئ:</u>

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

$$N \times V_L = \frac{Wt(g)}{\text{eq. wt } (\frac{g}{\text{eq}})}$$

عدد المكافئات الغرامية = التركيز × الحجم

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

$$No. eq(A) = N(A) \left(\frac{eq}{L}\right) \times V(A)(L)$$
 -----(2)

في حالة الملي مكافئ

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

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

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

No.
$$meq(A) = N(A) \left(\frac{meq}{mL} \right) \times V(A)(mL)$$
-----(2)

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

$$H_2C_2O_4 = 2H^+ + C_2O_4^{-2}$$

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

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

No. meq
$$(H_2C_2O_4.2H_2O) = \frac{wt(g) \times 1000}{eq. wt(\frac{g}{eq})}$$

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

(or)

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

No. meq
$$(H_2 C_2 O_4. 2H_2 O) = \frac{wt (g) \times 1000}{eq. wt (\frac{g}{eq})}$$
$$= \frac{0.5 (g) \times 1000}{\frac{126}{2}}$$

$$=\frac{0.5 (g) \times 1000 \times 2}{126} = 7.937 meq$$

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

Sol)

$$2HCl + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCl_2 + 2H_2O$$

1. at equivalent point:

 $meq\ of\ the\ titrant\ solution=meq\ of\ the\ titrated\ solution$ مللى مكافئات المحلول المعايرة = مللى مكافئات المحلول المعاير

No. of meq of (HCl) =
$$N_{\text{(HCl)}} \left(\frac{meq}{mL}\right) \times V_{\text{(HCl)}}(mL)$$

= $0.1025 \left(\frac{meq}{mL}\right) \times 40 \ (mL) = 4.1 \ meq$

ويمكن حساب حجم القاعدة المضافة للوصول الى نقطة التكافؤ بتقسيم مللي مكافئات الحامض والتي تساوي مللي مكافئات القاعدة .

No. of meq of base
$$(Ba(OH)_2) = N_{(Ba(OH)_2)} \left(\frac{meq}{mL}\right) \times V_{(Ba(OH)_2)}(mL)$$

$$V(Ba(OH)_2)(mL) = \frac{No.meq}{N} = \frac{4.1}{0.205} = 20 \text{ mL} \text{ (volume of required base)}$$

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

$$N \ salt \ (BaCl_2) = \frac{No.meq}{V(mL)} = \frac{4.1}{60} = 0.068 \ N$$

2. By dilution using 20 mL of water

Total volume = 60 + 20 = 80 mL

$$N \ salt \ (BaCl_2) = \frac{No.meq}{V(mL)} = \frac{4.1}{80} = 0.051 \ N$$

3. By dilution to 100 ml with water

$$N \ salt \ (BaCl_2) = \frac{No.meq}{V(mL)} = \frac{4.1}{100} = 0.041N$$

عدد المكافئات (n) هو عدد الشحنات الموجبة أو السالبة لكل مول واحد من الملح.

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

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

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

Ex.3: A quantity of BaCl₂. $2H_2O$ is to be titrated with AgNO₃ solution. What is the number of meq contained in 0.367 g of pure (BaCl₂. $2H_2O$) (M. Wt = 244).

$$BaCl_2 + 2AgNO_3 \longrightarrow 2AgCl + Ba(NO_3)_2$$

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

$$eq.wt_{(BaCl_2.2H_2O)} = \frac{244}{1 \times 2} = 122$$

No.
$$meq_{(BaCl_2.2H_2O)} = \frac{wt(g) \times 1000}{eq. wt(\frac{g}{eq})} = \frac{0.367 \times 1000}{122} = 3.01 meq$$

(or) second method

$$eq.wt_{(Salt)} = \frac{M.wt}{no.of\ cations\ imes oxidation\ number\ of\ cations}$$

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

No. meq of
$$BaCl_2 = \frac{wt(g) \times 1000}{eq.wt(\frac{g}{eq})} = \frac{0.367 \times 1000}{\frac{244}{2}} = \frac{0.367 \times 2 \times 1000}{244} = 3.01 \text{ meq}$$

Ex.4: The number of meq involved in a titration that required 27.3 ml of 0.200 N KMnO₄ solution is given by:

No. of meq of
$$KMnO_4 = N \times V = 0.200 \frac{meq}{mL} \times 27.3 mL = 5.46 mL$$

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

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

Sol) No. of meq
$$Ba(OH)_2 = No.$$
 of meq HCl

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

 $N_1 \times 31.76 = 0.128 \times 46.25$
 $N_1 \times 31.76 = 0.128 \times 46.25$
 $N_1 (Ba(OH)_2) = 0.186 \left(\frac{meq}{mI}\right)$

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

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

No. of eq
$$K_2Cr_2O_7 = N_{(K_2Cr_2O_7)}(\frac{eq}{L}) \times V_{(K_2Cr_2O_7)}(L)$$

No. of eq
$$K_2Cr_2O_7 = \mathbf{0.1} \left(\frac{eq}{L}\right) \times \mathbf{2.0} (L) = 0.2 \text{ eq}$$

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

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

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

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

Ex.7: Calculate the normality of iodine solution that was standardized against As₂O₃ (M.wt 198), 37.34 mL being required to titrate 0.204 g sample of primary standard oxide.

$$I_2 + H_2AsO_3^- + H_2O \longrightarrow 2I^- + H_2AsO_4^- + 2H^+$$

No. of meq $I_2 = No.$ of meq As_2O_3

$$N(I_2) \times V(mL)(I_2) = \frac{wt (As_2o_3) \times 1000}{eq.wt (As_2o_3)}$$

$$N(I_2) \times 37.34 (mL) = \frac{0.204 \times 1000}{\frac{198}{4}}$$

$$N(I_2) \times 37.34(mL) = 4.1212$$

$$N(I_2) = \frac{4.121}{37.34} = 0.1104 \, meq / mL$$

بما ان عدد الالكترونات التي يفقدها الزرنيخ في التفاعل اثنان ولوجود ذرتي زرنيخ فأن : الوزن المكافئ $= \frac{1}{4}$ الوزن الجزيئي

$$eq.wt_{(As_2O_3)} = \frac{M.wt}{no.of\ electrons\ lost}$$

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

No. of meq
$$I_2 = No.$$
 of meq As_2O_3

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

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

$$N(I_2) \times 37.34 = \frac{0.204 \times 1000}{49.5}$$

$$N(I_2) = \frac{4.121}{37.34} = 0.1104 \, meq / mL$$

Ex.8: What volume of 0.1 N HCl solution can be produced by diluting a 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

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

Diluted solution = Concentrated solution

$$0.100 \times V_1 = 1.24 \times 150$$

$$V_1 = \frac{150 \times 1.24}{0.100} = 1861 \, mL = 1.861 \times 10^3 \, mL$$

ملليلتر 1861 ملليلتر من المحلول الاساس الى 150 وهذا يعني تخفيف

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

$$M = \frac{wt_{(g)}}{M.wt} \times \frac{1}{V_{(L)}}$$

$$M \times V_{(L)} = \frac{wt_{(g)}}{M wt}$$

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

No.
$$mole(A) = M(A) \left(\frac{mole}{L}\right) \times V(A)(L)$$
 -----(2)

$$M = \frac{wt_{(g)}}{M.wt} \times \frac{1000}{V_{(mL)}}$$

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

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

$$No.mmole(A) = M(A)(mmole/mL) \times V(A)(mL)$$
 -----(2)

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

$$F = \frac{wt(g)}{g.fw} \times \frac{1}{V(L)}$$

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

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

$$No. fw(A) = F(A)(fw/L) \times V(A)(L)$$
 -----(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.
$$mfw(A) = F(A)(mfw/mL) \times V(A)(mL)$$
 -----(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)

$$M.wt_{(KMnO_4)} = 39 + 55 + (4 \times 16) = 158 g/mole$$

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

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 .