



قسم الصيدلة / المرحلة الاولى

كيمياء تحليلية

(1)

2020/12/27

التسلسل	السعر
1	2500

مكتبة كلية آشور الجامعة

Analytical chemistry

The purpose of analytical chemistry is to gain information about the qualitative and quantitative composition of substances and chemical species. i.e. To find out what substance is composed of and exactly how much .

الغاية من الكيمياء التحليلية هو الحصول على معلومات حول التركيب النوعي والكيميائي للمواد والجسيمات الكيميائية , هذا يعني ايجاد مما تتكون المادة وكمية كل مادة بالضبط .

1-Qualitative analysis chemistry:-

الكيمياء التحليلية الوصفية :-

Include separation and identification of elements and substances in a mixtures .

تتضمن فصل وتشخيص العناصر والمواد في المخاليط . باستخدام طرق الحواس مثل الطعم واللون او باستخدام تفاعلات كيميائية .

2-Quantitative analytical chemistry :-

الكيمياء التحليلية الكمية :-

Quantitative determination of elements, substances, acidic and basic radicals present in a sample. Based upon the measurement of physical property such as weight, volume, optical, current .....etc. which is related directly or indirectly to the amount of the desired constituents (substances determined) .

يتضمن التقدير الكمي للعناصر والمواد والجذور الحامضية والقاعدية بالاعتماد على قياس صفة فيزيائية مثل الوزن , الحجم , الطيف , التيار .....والخ . والتي لها علاقة مباشرة او غير مباشرة مع كمية المادة المحللة .

مكتبة كلية آشور
قرطاسية - استنساخ - هدايا

Methods of quantitative analytical chemistry:-

طرق الكيمياء التحليلية الكمية :-

1-Gravimetric methods of analysis :-

1- الطرق الوزنية في التحليل :-

Quantitative determination of elements or substances using weighing process. This include precipitation of the desired substance, separation by filtration, drying the precipitate and weighing out of the precipitate.

يتضمن التقدير الكمي للعناصر والمواد باستخدام عملية الوزن حيث يتم ترسيب المادة المرغوب فيها ثم فصلها عن طريق ترشيح الراسب ووتجفيفها ثم وزن الراسب الجاف . ومن وزن الراسب يمكن حساب كمية المادة المحللة , وتتم هذه العملية باستخدام ما يلي :-

a-Inorganic precipitant

a- مرسبات لاعضوية :-

Example :-

$$Cl^- + AgNO_3 \text{--------} > AgCl\downarrow$$

Chloride — silver nitrate (precipitant) — silver chloride (precipitate)

$$SO_4^{2-} + BaCl_2 \text{----------} > BaSO_4\downarrow$$

Sulfate — Barium chloride — Barium sulfate

b-Organic precipitant

b- مرسبات عضوية

$$Ni^{2+} + \begin{array}{l} CH_3\text{-}C{=}NOH \\ | \\ CH_3\text{-}C{=}NOH \end{array} \text{--------} > Ni\text{-}DMG\downarrow$$

Nickel — dimethyl glyoxime(DMG) (precipitant) — nickel- DMG (precipitate)

c-Electro deposition :-

c- الترسيب الكهربائي :-

The desired constituent is isolated at an electrode by passage of current. If the weight of the electrode is taken before and after the plating process, the difference in weight corresponds to the amount of the desired constituent.

d-Volatilization.

d- التبخر :-

The sample is decomposed by a known stoichiometric reaction in which one of the product is volatilized. The difference in weight before and after volatilization indicate the amount of vaporized constituents. The weight loss is due to decomposition of compound.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\text{heat}} CaO + CO_2\uparrow$$

Calcium carbonate (solid , s) — Calcium oxide — Carbone dioxide

2-Volumumetric methods of analysis :-

2- الطرق الحجمية في التحليل :-

Involve measurement of the volume of titrant that is equivalent to the analyze substance by a process called (Titration). In titration one of the reactants is prepared as a solution of known concentration and is called (Titrant). A stoichiometric reaction between the titrant and the sample is reached (stoichiometric or equivalent point) and detected by either indicators or instrumental method of analysis.

تتضمن عملية قياس حجم المسحح المكافئ للمادة المحللة بعملية تسمى التسحيح . في عملية التسحيح تحضر احدى مواد التسحيح كمحلول ذو تركيز معلوم بالضبط يسمى (المسحح). يضاف المسحح الموضوع في السحاحة الى محلول النموذج المحلل. يحصل تفاعل تكافؤي بين المسحح ومحلول النموذج المحل ويكشف عن نقطة التكافؤ (equivalent point) باستخدام دلائل مناسبة او باحدى طرق التحليل الالي .

Types of volumetric Titrations
انواع التسحيحات الحجمية

a-Titration of acids and bases :-

-a تسحيحات الحوامض والقواعد :-

Example :-

$CH3_3COOH$ + NaOH -------> CH_3COONa + H_2O
Acetic acid Sodium hydroxide Sodium acetate

HCl + NaOH---------> NaCl + H_2O
Hydrochloric acid + Sodium hydroxide Sodium Chloride

b-Precipitation Titration

-b تسحيحات الترسيب :-

Examples:

Cl^- + $AgNO_3$ ----------->AgCl↓
Chloride silver nitrate silver chloride
كلوريد نترات الفضة كلوريد الفضة

SO_4^{2-} + $BaCl_2$ ----------> $BaSO_4$ ↓
Sulphate barium chloride barium sulphate
كبريتات كلوريد الباريوم كبريتات الباريوم
(Titrant)

c-Oxidation – reduction Titration :-

-c تسحيحات التأكسد والاختزال :-

Examples:-

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \text{----->} 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Ferrous — potassium permanganate (Titrant)

حديدوز — برمنكنات البوتاسيم

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2+} + 14H^+ \text{------>} 6\,Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Potassium dichromate (Titrant) — Ferric

d-Complex metric Titration:-

-d تسحيحات تكوين المعقد :-

Example: -

Ca^{2+} or Mg^{2+} + $(HOOC\text{-}CH_2)_2 - NCH_2CH_2N\ (CH_2COOH)_2 \rightarrow$ Ca- EDTA Complex

Ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA)

3-Instrumental methods of analysis: -

3- الطرق الآلية في التحليل :-

a-Optical methods

a- الطرق البصرية :-

Based on how the sample acts toward electromagnetic radiation such as UV (ultraviolet) , IR (infrared) .The analyzed substance either absorb or emitted radiation and measurement of the absorb or emitted radiation which is related to the concentration of the analyzed substance. The instrument used for such measurement is called spectrophotometer.

تعتمد على كيفية تصرف المادة المحللة مع الاشعة الكهرومغناطيسية مثل الاشعة الفوق بنفسجية UV او الاشعة التحت حمراء IR . تمتص المادة المحللة او تبعث اشعة . ومن قياس كمية الاشعة الممتصة او المنبعثة يمكن معرفة تركيز المادة المحللة , يسمى الجهاز المستخدم في هذه الطرق بالمطياف Spectrophotometer .

b-Electrical methods of analysis: -

b- الطرق الكهربائية في التحليل :-

Involve electronic instruments that are used to measure or produce electrical phenomenon. Such as current, potential or conductance which are related to the reaction take place or are causing a reaction to take place.

تتضمن استخدام اجهزة كهربائية التي تقيس او تنتج ظاهرة كهربائية مثل التيار او الجهد او التوصيل الكهربائي والتي يكون لها علاقة مع التفاعل الذي يحدث او تسبب حدوث تفاعل . وتسمى الطرق :-

قياس الجهد بالpotentiometry

وطرق قياس التيار polarography

وطرق قياس التوصيل الكهربائي conductometry

Analytical solutions
المحاليل التحليلية

Standard Solution :

المحلول القياسي:-

A solution of accurately known concentration, prepared by dissolving a known amount of solute in a known volume of solvent.

Examples: - 0.1M-Na_2CO_3 , 0.1N- HCl , 2%NaCl , 100mg/ml glucose, 50ppm Na^+.....etc.

محلول ذو تركيز معلوم بالضبط يحتوي على كمية معلومة من المذاب مذابة في حجم معلوم من المذيب.

Primary standard solution :

المحلول القياسي الاولي :

A solution of accurately known concentration prepared from primary standard material which has the following properties :-

محلول معلوم التركيز بالضبط حضر من مادة قياسية اولية تمتلك الصفات التالية :-

Requirement of the primary standard materials:-

1-High purity (99.99%)"Analar"

2-Stable toward air (not absorb H_2O or CO_2) from atmosphere.

3-Available in reasonable price.

4-Soluble in titration medium.

5-Has a large molecular weight (M.wt) so that the relative error associated with weighing would be low.

نقاوة عالية , مستقرة تجاه الهواء لا تمتص الماء او ثاني اوكسيد الكاربون من الجو, متوفرة بسعر معقول , ذائبة في وسط التسحيح , تمتلك وزن جزيئي عاليحتى تكون الاخطاء التجريبية المتسببة نتيجة الوزن قليلة.

EX :- Na_2CO_3 , $AgNO_3$, $K_2Cr_2O_7$, $H_2C_2O_4$, EDTA , $Na_2S_2O_3$, KIO_3 .

Secondary standard solution :-

المحلول القياسي الثانوي :-

This is usually prepared from non-primary standard substance and prepared in approximate concentration (≈0.1M) and its concentration

is then determined accurately by titration with a solution of primary standard material ex 0.1 M-HCl, 0.1N-NaOH, 0.1N-H_2SO_4, 0.1M-$KMnO_4$,

يحضر عادة من مادة غير قياسية اولية ويحضر بتركيز تقريبي مثلا ≈0.1مولاري , ثم يعين تركيزه بالضبط عن طريق تسحيحه مع محلول مادة قياسية اولية .

Preparation of standard solution :-

كيفية تحضر المحلول القياسي :-(100 ml)(100 مل)

1-weight the substance in watch glass.

1- نزن المادة في زجاجة ساعة .

2- تذاب المادة في قليل من الماء المقطر في بيكر مجهز بمحرك زجاجي.

2-dissolve the substance in little water in a beaker supplied with glass rod.

3- ينقل محلول المادة المذابة الى قنينة حجمية سعة 100 مل مجهز بقمع ويخفف المحلول الى العلامة بالماء المقطر .

3-trasfer the dissolve substance into 100ml volumetric flask supplied with a funnel and diluted to the mark with distilled water.

4- حرك القنينة الحجمية عدة مرات من اجل تجانس المحلول .

4-shake the volumetric flask with the solution for homogeneity .

Methods of expressing concentration

Preparation of solution :-

Solid materials :-

من المواد الصلبة :-

Percentage % (wt/vol) " weight / volume "

% wt./vol = Wt. of solute x 100/ Vol. of solution

wt. of solute = وزن المذاب , weight = وزن
vol. of solution = حجم المحلول , volume = حجم

Examples:-

Ex1 Find the weight required for preparation of 250ml of 0.5% NaCl.

% wt./vol = Wt. of solute x 100/ Vol. of solution

0.5 = y x 100/250

Y=0.5 x 250/100=1.25 gm Sodium Chloride

توزن 1.25 gm من مادة NaCl وتذاب في 250 ml من الماء المقطر في قنينة حجمية .

HOME WORK :-

Calculate the weight required for preparation of :-

a-100 ml of 3% NaOH.

b-500 ml of 5% NaCl.

EX 2 :- A solution of sodium chloride of concentration of 0.5% ,find the weight of NaCl dissolved ?

% wt/vol = Wt. of solute x 100/ Vol. of solution

0.5=y x 100/100 *y= 0.5 gm* **Sodium Chloride in 100ml water**

HOME WORK

A solution of lead nitrate of concentration of 0.25% , find the weight of lead nitrate ($PbNO_3$) dissolved?

Part per million :- **جزء لكل مليون جزء :-**

A solution containing one part of solute dissolved in 10^6 part of Solution.

محلول يحتوي على جزء واحد من المذاب مذاب في 10^6جزء من المحلول .

(i.e.) One gram of NaCl (sodium chloride) dissolved in 10^6 ml of water --> give 1ppm. Of NaCl solution .

ppm = ***Ug/ml=mg/L*** .

جزء لكل مليون جزء = **مايكروغرام /مل** = **ملغم / لتر .**

$$ppm = \frac{\text{wt. of solute}}{\text{wt. of solution}} \times 10^6$$

weight of solution = volume of solution (in case of water as a solvent)

$$ppm = \frac{\text{wt. of solute}}{\text{vol. of solution}} \times 10^6$$ **(in case of H_2O as a solvent**

EX :- Find the weight of sodium chloride required for the preparation of 100ml of :- a- 100ppm NaCl , b- 100 ppm Na^+ , c- 100 ppm Cl^- .

a-

$$ppm = \frac{\text{wt. of solute}}{\text{wt. of solution}} \times 10^6$$

$$100 = \frac{X}{100} \times 10^6 \quad \longrightarrow \quad 100 = 10^4 . X$$

$$X = \frac{100}{10^4} = \frac{1}{100} = 0.01 \text{ gm of NaCl dissolve in 100ml of } H_2O \text{ give } \longrightarrow$$

100ppm solution of NaCl.

b-

$$100 = \frac{\text{X of } Na^+}{100} \times 106$$

X of Na^+ = 0.01 gm of Na^+

M.wt . of NaCl (gm)	At.wt. of Na^+ (gm)
23+35.5=58.5	23
X	0.01

$$X = \frac{58.5 \times 0.01}{23} = 0.0254 \text{ gm}$$

0.0254 gm of NaCl dissolve in 100 ml of H_2O give 100 ppm of Na^+.

c-

$$100 = \frac{\text{X of } Cl^-}{100} \times 10^6$$

X of Cl^- = 0.01 gm of Cl^-

M.wt . of NaCl (gm)	At.wt. of Cl^- (gm)
23+35.5=58.5	35.5
X	0.01

$$X = \frac{58.5 \times 0.01}{35.5} = 0.0164 \text{ gm}$$

X = 0.0164 gm of NaCl dissolve in 100ml of H_2O give 100 ppm of Cl^-.

EX :- **Find the weight of glucose required for the preparation of 100ml of 150 mg /L glucose in water .**

mg/L = ppm so 150mg/L = 150µg/ml = 150ppm.

$$ppm = \frac{\text{wt. of solute}}{\text{wt. of solution}} \times 10^6$$

$$150 = \frac{X}{100} \times 10^6$$

X = 150 / 10^4 = 0.015 gm of glucose dissolve in 100 ml of water to give 150 mg (glucose) / L.

Concentration in (mg/ml) :-

Number of milligrams of substance dissolve in one milliliter of solution.

عدد الملغرامات من المادة المذابة في واحد ملي ليتر من المحلول .

EX :-

Find the weight of NaCl required for preparation of 100ml of 5mg/ml of NaCl.

Volume (ml)	weight(mg)
1	5
100	X

$$X = \frac{5*100}{1} = 500mg = \frac{500}{100} = 0.5 \text{ gm of NaCl dissolve in 100ml } H_2O.$$

****

Molarity (M) :- Number of moles of solute dissolve in المولارية one liter of solution .

$$\text{Molarity(M)} = \frac{\text{no. of moles of solute}}{\text{Vol of solution in L}} =$$

$$\text{Molarity(M)} = \frac{\text{Wt. of solute x 1000}}{\text{M.wt. of solute x vol.(ml)}}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{وزن المذاب 1000X}}{\text{وزن جزيئي للمذاب x حجم المحلول(مل)}}$$

الوزن الجزيئي للمذاب = M.wt. of solute , وزن المذاب = wt. of solute

حجم المحلول بالملي ليتر = $vol_{(ml)}$

ومن قانون المولارية يمكن ايجاد الوزن (wt.)

$$\text{Wt.(gm)} = \frac{\text{M x M.wt. X } Vol_{(ml)}}{1000}$$

الوزن(غم)= الحجم(مل) x الوزن الجزيئي xالمولارية

1000

EX: - Calculate the weight of sodium hydroxide (NaOH) required for preparation of 500ml 0.5M of NaOH . at.wt. of Na = 23, O = 16 , H = 1 gm/mole.

$$wt.(gm) = \frac{M \times M.wt. \times Vol.\ (ml)}{1000} = \frac{0.5 \times (23+16+1) \times 500}{1000} = \frac{0.5 \times 40 \times 500}{1000}$$

Wt. = 10 gm of NaOH dissolve in 500ml to give 0.5M – NaOH .

او حل اخر

كل وزن جزيئي من المادة يذاب في 1ليتر من المحلول يعطي 1 مولار

40 غم من NaOH تذاب في 1 ليتر يعطي -----> 1مولار

2/40 غم منNaOHتذاب في 500 مل يعطي -----> 1مولار ايضا

10 = 2x2/40 غم من NaOH تذاب في 500 مل تعطي 0.5مولار .

EX: -

A solution of concentration of 2-molar of NaOH calculate the weight of NaOH dissolve?

$$M = \frac{Wt.x1000}{M.wtX\ Vol}, \quad 2 = \frac{wt.\ 1000}{40 \times 1000}, \quad wt. = 80\ gm\ dissolve\ in\ one\ liter$$

Normality (N) :- العيارية :-

Number of gram – equivalent of solute dissolve in liter of solution .

عدد الغرامات المكافئة من المذاب المذابة في لتر من المحلول .

gram-equivalent of solute عدد الغرامات المكافئة

Normality (N) = ----------,---------- = العيارية

volume of solution in liter حجم المحلول باللتر

weight of solute/equivalent weight of solute

(N) = ----------

Volume of solution (ml)/1000

Wt. of solute x 1000

(N) = ----------

eq.wt. of solute x vol. (ml)

(wt.)1000 x وزن المذاب

---------- = (N) العيارية

(ml)حجم المحلول بالمل X (eq,wt.) الوزن المكافئ للمذاب

العيارية (N) Xالوزن المكافئ xالحجم (مل)

الوزن = ----------

1000

N x eq.wt. x vol.

Wt. = ----------

1000

Equivalent weight (Eq.wt.) :- الوزن المكافئ

$$\text{Eq.wt. of acid} = \frac{\text{Molecular weight of acid}}{\text{Number of proton liberated or No. of } OH^- \text{ reacted}}$$

$$\text{الوزن المكافئ للحامض} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للحامض}}{\text{عدد البروتونات المتحررة او عدد مجاميع } OH^- \text{ المتفاعلة}}$$

EX :-

Hydrochloric acid , $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$, Eq.wt.=M.wt. of HCl /1

Sulphuricacid , $H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$, Eq.wt. =M.wt. of H_2SO_4 / 2

Phosphoric acid, $H_3PO_4 \longrightarrow 3H^+ + PO_4^{3-}$, Eq.wt. = M.wt. of H_3PO_4 / 3

Acetic acid , $CH_3COOH \longrightarrow H^+ + CH_3COO^-$, Eq..wt. = M.wt.of CH_3COOH /1

$HClO4$, HIO_3 , $H_2C_2O_4$ .....etc,

Oxalic acid , $H_2C_2O_4 \longrightarrow 2H^+ + C_2O_4^{2-}$, Eq.wt. = M.wt.of $H_2C_2O_4$ /2

****

$$\text{Eq.wt. of base} = \frac{\text{Molecular weight of base}}{\text{No. of } OH^- \text{ group or with No. of proton reacted}}$$

$$\text{الوزن المكافئ للقاعدة} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للقاعدة}}{\text{عدد مجاميع } OH^- \text{ او عدد البروتونات المتفاعلة}}$$

EX :-

Sodium hydroxide , $NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$, Eq.wt. = M.wt of NaOH / 1

Calcium hydroxide , $Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{++} + 2OH^-$, Eq.wt. = M.wt. of $CaOH)_2$ /2

Aluminium hydroxide , $Al(OH)_3 \longrightarrow Al^{+++} + 3OH^-$, Eq.wt. = M.wt. of $Al(OH)_3$/3

Sodium carbonate , $Na_2CO_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$,

Eq.wt. = M.wt. of Na_2CO_3 /2

Sodium bicarbonate, $NaHCO_3$ + HCl ----->NaCl + CO_2 + H_2O

Eq.wt. = M.wt. of $NaHCO_3$ /1

****

Equivalent weight of oxidizing and reducing substance:-

$$\text{Eq. wt.} = \frac{\text{M.wt. of oxidizing or reducing substance}}{\text{No. of electrons released or accepted}}$$

$$\text{الوزن المكافئ للمادة المتأكسدة او المختزلة} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للمادة}}{\text{عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة}}$$

EX :-

+7 _____> +2

MnO_4^- + $8H^+$ 5e ----------> Mn^{2+} + $4H_2O$ y+4*-2 =-1 , y= -1 +8 = +7

$$\text{Eq.wt.of } KMnO_4 = \frac{\text{M.wt. of } KMnO_4}{5}$$

+12 _____> +6

$Cr_2O_7^{2-}$ +$14H^+$ + 6e ----------> $2Cr^{+3}$ + $7H_2O$ 2y +7*-2 =-2 , 2y = 14-2 =+12

2y = 2*+3 , 2y = +6

Fe^{2+} ----------> Fe^{2+} eq.wt. for Fe3+ = M.wt./1

$$\text{Equivalent weight of salts} = \frac{\text{M.wt of salt}}{\text{No. of charge}}$$

الوزن المكافئ للملح = الوزن الجزيئي للملح / عدد الشحنات

Ex :-

$$\text{Eq.wt. } CdCl_2 = \frac{\text{M.wt.of } CdCl_2}{2}$$

$$\text{Eq.wt . } SnCl_4 = \frac{\text{M.wt. of } SnCl_4}{4}$$

****

EX :-

Find the normality of a solution containing 5gm of $KMnO_4$ in one liter solution .

M.wt. of $KMnO_4$ = 158.

$$N = \frac{\text{wt. of solute x 1000}}{\text{Eq.wt. of } KMnO_4 \text{ x vol.(ml)}} = \frac{5 \times 1000}{\text{M.wt}/5 \times 1000} = \frac{5 \times 1000}{158/5 \times 1000}$$

N = 0.158 N.

EX:-

A solution of 2% $KMnO_4$ find out its normality ?

$$\% \text{ wt/vol.} = \frac{\text{Wt of solute}}{\text{Vol. of solution}} \times 100 \quad , \quad 2 = \frac{X}{100} \times 100 \quad , \quad X = 2 \text{ gm in } 100 \text{ ml}$$

$$N = \frac{\text{wt..} \times 1000}{\text{Eq.wt.} \times \text{vol. (ml)}} = \frac{2 \times 1000}{158/5 \times 100} = 0.63 \text{ N}$$

EX: -

Calculate the weight required for preparation of 100 ml 0.1 N $KMnO_4$?

$$\text{Wt.} = \frac{N \times \text{Eq.wt.} \times \text{vol.(ml)}}{1000} = \frac{0.1 \times 158/5 \times 100}{1000} = 0.316 \text{ gm}$$

■■■

1-نحسب مولارية البطل لحامض الهيدروكلوريك المركز من القانون الاتي :-

EX :- preparation of 500 ml of 0.1 M – HCl .

$$\text{Molarity of the bottle} = \frac{\% \times \text{sp.gr.} \times 10}{\text{M.wt.}} = \frac{36.5 \times 1.18 \times 10}{(35.5 + 1)} = 11.8\ \text{M}$$

2-نستخدم قانون التخفيف

$M_1 . V_1 = M_2 . V_2$

بعد التخفيف قبل التخفيف

$11.8 \times V_1 = 0.1 \times 500$ ------> $V_1 = 0.1 \times 500 / 11.8 = 4.23$ ml

3-نقيس 4.23 مل من حامض الهيدروكلوريك باستخدام ماصة (pipet) مجهزة(pipet filler) ويضاف الى قليل من الماء المقطر الموضوع في قنينة حجمية volumetric flask حجم 500 مل

4-يخفف المحلول الى العلامة بالماء المقطر ويرج عدة مرات للتجانس , وبهذا يكون المحلول الناتج هو 500 ملول الناتج هو 500 مل من 0,1 مولاري من حا من 0,1 مولاري من حامضالهيدرمضالهيدروكلوريوكلوريك.

بنفس الطريقة يمكن تحضير محلول 500 مل من 0.1 عياري من HCl ونستخدم القانون التالي :-

$$\text{Normality of bottle} = \frac{\% \times \text{sp.gr.} \times 10}{\text{Eq,wt.}}$$

$$\text{عيارية البطل} = \frac{\text{الوزن النوعي} \times \text{النسبة المئوية} \times 10}{\text{الوزن المكافئ}}$$

ثم يستخدم قانون التخفيف

x10 الوزن النوعي x النسبة المئوية

مولارية البطل = ----------

الوزن الجزيئي

****

Summary:--: الخلاصة

$$\%wt./vol. = \frac{\text{wt. of solute}}{\text{Vol. of solution}} \times 100$$

$$\text{Molarity (M)} = \frac{\text{wt. of solute} \times 1000}{\text{M.wt. of solute} \times \text{vol.}_{(ml)}}$$

$$\text{Normality (N)} = \frac{\text{wt., of solute} \times 1000}{\text{Eq.wt. of solute} \times \text{vol.}_{(ml)}}$$

$$\text{ppm} = \frac{\text{Wt. of solute} \times 10^6}{\text{wt. of solution}}$$

ppm = Molarity x M.wt. x 1000

ppm = Normality x Eq.wt. 1000

$$\text{Molarity of bottle} = \frac{\% \times \text{sp.gr.} \times 10}{\text{M.wt.}}$$

$$\text{Normality of bottle} = \frac{\% \times \text{sp.gr.} \times 10}{\text{Eqwt.}}$$

$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

$$\text{Equivalent of acid} = \frac{\text{M.wt. of acid}}{\text{No. of protons liberated or } OH^- \text{ accepted}}$$

$$\text{Equivalent of base} = \frac{\text{M. wt. of base}}{\text{No. of } OH^- \text{ or No.of} H^+ \text{reacted}}$$

$$\text{Equivalent of salt} = \frac{\text{M. wt. of salt}}{\text{No. of charge}}$$

$$\text{Equivalent of oxid. red.} = \frac{\text{M. wt. of oxid. or red.}}{\text{No. of electrons liberated or accepted}}$$

Examples: -

Ex 1: - A solution of 2% $Cd(NO_3)_2$ find: -

a-Molarity of the solution.

b- Normality of the solution.

c-The concentration in ppm of $Cd(NO_3)_2$ or µg / ml.

d-The concentration in ppm of Cd^{+2} or µg / ml.

e- The concentration in ppm of (NO_3^-) or µg / ml.

f-The concentration of $Cd(NO_3)_2$ in mg / ml.

atomic weight of Cd = 112.41, N = 14, O = 16 gm /mole.

M.wt. of $Cd(NO_3)_2$ = 112.41 + 2(14+3*16) = 236.41 gm /mole

Eq. wt. of $Cd(NO_3)_2$ = 236.4/ 2 = 118.2 gm / mole.

$$\text{a-Molarity} = \frac{\text{wt. of solute} \times 1000}{\text{M.wt. of solute} \times \text{Vol}_{(ml)}} = \frac{2 \times 1000}{236.41 \times 100} = 0.084\ M$$

$$\% = \frac{\text{wt. of solute}}{\text{Vol . of solution}} \times 100 = \frac{X}{100} \times 100 = 2 \text{ gm of Cd } Cd(NO_3)_2$$

$$\text{b-Normality} = \frac{\text{wt. of solute} \times 1000}{\text{Eq.wt. of solute} \times \text{Vol.}_{(ml)}} = \frac{2 \times 1000}{118.2 \times 100} = 0.169\ N$$

c-ppm of $Cd(NO_3)_2$ = Molarity x M.wt. x 1000 = 0.084 x 236.41 x 1000

= 19857.6 **ppm of $Cd(NO_3)_2$**

d-

M.wt. of $Cd(NO_3)_2$	At.wt. of Cd^{+2}
236.4	112.4
2 gm	Y

$Y = 112.4 \times 2 / 236.4 = 0.9509$ wt. of Cd^{+2}

$$\text{ppm of } Cd^{+2} = \frac{\text{wt. of } Cd^{+2}}{\text{wt. of solution}} \times 10^6 = \frac{0.9509 \times 10^6}{100} = 9509 \text{ ppm}$$

e-

M.wt. of $Cd(NO_3)_2$	M.wt. of $2(NO_3)$
236.4	$2(14 + 3*16)=124$ gm
2 gm	Z

Z = 124 x 2 /236.4 = 1.0490 gm of NO_3

ppm NO_3^- = $\frac{1.0490}{100} \times 10^6$ = 10490 ppm of NO_3

f-

The conc. of $Cd(NO_3)_2$ in mg / ml

The concentration of solution is 2gm in 100ml.

2 x 1000 = 2000 mg

mg / ml = 2000 / 100 = 20 mg / ml.

**Home Work 1:- A solution of 0.1% $Pb(NO_3)_2$ find the concentration in :-

a-Molarity b- Normality c- ppm $Pb(NO_3)_2$ d- ppm of Pb^{+2} e- ppm of $(NO_3)_2$

f-mg / ml of Pb $(NO_3)_2$. At. wt. of Pb = 207.2 , N = 14 , O = 16 gm / mole.

**Home Work2 :- Find the volume of concentrated Hydrochloric acid required for preparation of 2 liter of 0.1 N of 1 N of HCl.
M.wt. of HCl = 36.5 gm / mole , % = 36.5 , Sp.gravity = 1.18.

**Home work 3 :- Find the weight of NaCl required for the preparation of 100 ml of :-

a-500 ppm of NaCl

b-100 ppm of Na^+.

c- 200 ppm of Cl^-. At.wt. Na = 23 , Cl = 35.5gm / mole.

**Home work 4:- A solution of 0.2M of HCl . find its concentration in ppm ?

Statistical treatment of analytical data:- معالجة النتائج التحليلية احصائيا:-

Type of errors انواع الاخطاء

1- Determinate errors or systematic errors :- 1-الاخطاء المنتظمة :-

Determinate errors are variations between the truest value (known) and experimental value which results from some defect in the procedure or system used in the analysis.

هي فروقات بين القيمة الحقيقية المعلومة والقيمة العملية وتنتج الاخطاء المنتظمة من بعض الخلل في طريقة العمل او النظام المستخدم في التحليل مثل الخطأ المتسبب من المحلل الكيميائي , خطأ في الاجهزة المستخدمة او طريقة التحليل المستخدمة .

2- Random errors or Indeterminate errors :- 2- الاخطاء العشوائية :-

These variations in results which cannot be determined or estimate. These errors results from unknown reason and cannot be overcome. Examples all the physical properties measurements such as absorbance, emission, current, voltage .... etc. are subjected to a random error.

هي فروقات في النتائج لا يمكن تعينها او تقديرها وهذه الاخطاء تنتج من اسباب غير معروفة ولا يمكن تلافيها مثل جميع قياسات الصفات الفيزيائية مثل الامتصاص , الانبعاث , التيار , وفرق الجهد .....الخ وتكون معرضة لأخطاء عشوائية .

1- Mean (Average) 1- المعدل :-

$$\bar{X} = \text{Mean} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \ldots\ldots\ldots + x_n}{n} = \frac{\Sigma x_i}{n}$$

EX :- In a set of analysis of chloride the % of Cl^- =

26.62 , 26.72 , 26.79 , 26.82 % find the mean .

$$\bar{X} = \frac{26.62 + 26.72 + 26.79 + 26.82}{4} = 26.73\ \%\ \text{the mean.}$$

2- Standard deviation :- (σ)

-2-الانحراف القياسي :-

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \ddot{X})^2}{n-1}}$$

x_i = النتيجة العملية

$\ddot{X}$ = معدل النتائج

n= number of measurements = عدد القياسات

Ex :- In the analysis of nickel the results were as follows:-

x_i	$(x_i - \ddot{X})$	$(x_i - \ddot{X})^2$
7.16	0.05	0.0025
7.22	0.01	0.0001
7.26	0.05	0.0025
7.19	0.02	0.0004

$$\ddot{X} = \frac{7.16 + 7.22 + 7.26 + 7.19}{4} = 7.21 \text{ the mean.}$$

$$\Sigma (xi - \ddot{X})^2 = (0.0025 + 000.1 + 0.0025 + 0.0004) = 0.0055$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(xi - \ddot{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0055}{4-1}} = 0.0427$$

-2 المصداقية :-

3- Accuracy :-

The approach of the experimental results from the true value or the average of the results.

x_i =experimental results النتيجة العملية

μ = True value القيمة الحقيقية

$\ddot{X}$ = Average المعدل

قرب القيمة العملية من القيمة الحقيقية او معدل النتائج.

$x_i \rightarrow \mu$ or $x_i \rightarrow \ddot{X}$

مقدار الخطأ = المصداقية = Accuracy = Error

μ - X_i = Error

, $\ddot{X}$ - X_i = Error

ويعبر عن المصداقية بمقدار الخطأ (error) او الخطأ المطلق (Absolute error)

$$\text{Absolute error} = \text{Relative error} = E\% = \frac{X_i - \mu}{\mu} \times 100$$

$$\text{or} = \frac{X_i - \ddot{X}}{\ddot{X}} \times 100$$

Ex: - Experimental result for Cl^- = 23.5% , while the true value = 23.9 %.

So

$E = X_i - \mu =$

$E = 23.5 - 23.9 = -0.4\%$ ..... الخطأ سالب

$$\%E = \frac{X_i - \mu}{\mu} \times 100 \quad , \quad = \frac{23.5 - 23.9}{23.9} \times 100 = -1.67\ \%.$$

نسبة الخطأ (E %) ممكن ان يكون سالب او موجب .

4- precision:- -4 الدقة :-

A term used to describe the repeatability of the experimental results or to describe the range of the approach of the experimental results from each other .

الدقة تعبير يستخدم لوصف تكرارية النتائج او لوصف مدى تقارب النتائج من بعضها البعض .

يعبر عن الدقة بعدة طرق ومنها حساب الانحراف القياسي (σ) والانحراف القياسي النسبي Relative standard deviation :-

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \ddot{X})^2}{n-1}}$$

$$\text{Relative standard deviation} = \frac{\sigma}{\ddot{X}} \times 100$$

الانحراف القياسي النسبي = $(\sigma\ \%)$ = R.S.D %

كلما قلت قيمة الانحراف القياسي النسبي كانت النتائج العملية متفقة مع بعضها ,
وكلما كانت قيمة الانحراف القياسي النسبي كبيرة كانت النتائج العملية غير متفقة مع بعضها .

EX:- Calculate the relative standard deviation (precision) of example 2.

$\bar{X} = 7.21$, $\sigma = 0.0427$

$$\text{Relative standard deviation (R . S . D)} = \frac{\bar{X}}{\sigma} \times 100$$

$$= 0.59\ \%$$

اذن النتائج متقاربة من بعضها
اذن الدقة جيدة.

5- The confidence limits :- -5 حدود الثقة :-

$$\text{Confidence limit} = \bar{X} \pm \frac{t\sigma}{\sqrt{n}}$$

Where: - $\bar{X}$ = average , σ = standard deviation , n = number of measurement , t = value of t from table.

EX: -

During the titration of a sample of sodium carbonate with hydrochloric acid ,the following results were obtained :- 93.43 % , 93.58 % , 93.50 % , calculate the range within which the true value can be expected to lie at the 95 % confidence level .

$$\bar{X} = \frac{\Sigma Xi}{n} = \frac{93.43 + 93.58 + 93.50}{3} = 93.50\ \%$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma (Xi - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(93.43 - 93.50)^2 + (93.58 - 93.50)^2 + (93.50 - 93.50)^2}{3-1}}$$

$\sigma = 0.075$

so:-

$$\text{confidence limit} = \bar{X} \pm \frac{t\sigma}{\sqrt{n}} = 93.50\ \% \pm \frac{4.303 \times 0.075}{\sqrt{3}}$$

$$= 93.50\ \% \pm 0.19$$

اي اننا نثق بان القيمة الحقيقية تقع ضمن المدى

$93.50 + 0.19 =$ 93.69 % , $93.50 - 0.19 =$ 93.31 % .

جدول يبين قيم t عند حدود الثقة المختلفة

عدد القياسات	ثقة 95 %	ثقة 99 %
2	12.706	63.567
3	4.303	9.925
4	2.353	3.182
5	2.132	2.776

الخلاصة :-

Summary :-

$$1-\ \bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_n}{n} = \frac{\Sigma Xi}{n}$$

$$2-\ \sigma = \sqrt{\frac{(Xi - \bar{X})^2}{n-1}}$$

3-Error = E = Xi - μ or Xi - $\bar{X}$

$$E\ \% = \frac{Xi - \mu}{\mu} \times 100 \quad \text{or} \quad \frac{Xi - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100$$

$$\text{Relative standard deviation} = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$$

$$5\text{-confidece limit} = \bar{X} \pm \frac{t\sigma}{\sqrt{n}}$$

Home work :-

Q1- for the following set of analysis of sulphide the results were :- 19.17 , 19.28 , 19.33 , 19.34 %

a-calculate the standard deviation.

b-calculate the range within which the true value can be expected to lie at the 95% confidence level.

Q2- Using the following set of results 43.67, 43.90, 43.94, 43.98, 44.08. Calculate the range within which the true value lies at 95% confidence level.

Q3- Calculate the absolute error and the percent relative error if you know that the true value is 12.81 and the experimental value is 12.67.

Q4- Calculate the precision of the following results 10.56, 10.40, 10.63, 10.51, 10.80.

Gravimetric method of analysis

الطرق الوزنية في التحليل

Quantitative determination of elements or substances using weighing process. This include precipitation of the desired substance, separation by filtration, drying the precipitate and weighing out the precipitate.

تتضمن التقدير الكمي للعناصر والمواد باستخدام عملية الوزن حيث تتضمن ترسيب المادة المرغوب فيها ثم فصلها عن طريق ترشيح الراسب وتجفيفها ووزن الراسب . ومن وزن الراسب يمكن حساب كمية المادة المحللة وتتم هذهالعملية باستخدام ما يلي :-

a- Inorganic precipitant **-1 مرسباتلاعضوية :-**

Examples: -

1-Cl^- + $AgNO_3$ ------->$AgCl\downarrow$

Chloride silver nitrate silver chloride(ppt)

2- SO_4^{-2}+ $BaCl_2$ ----------> $BaSO_4\downarrow$

Sulphate Barium chloride Barium sulphate (ppt)

حرق

3- (aq)NH_3+ Fe^{+3} ----------> $Fe(OH)_3\downarrow$ ----------> $Fe_2O_3\downarrow$

aqueous ammonia Ferric Ferric hydroxide Ferric oxide

4-H_2S + Cd^{+2} ---------->$CdS\downarrow$

Hydrogensulphid Cadmium Cadmiumsulphide

b- Organic precipitant :- **-2 مرسبات عضوية :-**

CH_3- C=NOH

Ni^{+2}+ | ----------> Ni-DMG $\downarrow$(ppt)1-

Nickel CH_3- C= NOH

(DMG)Dimethylglyoxime) Nickel – DMG

2- Al^{+3}or + 8-hydroxy quinoline ----------> Al- 8H.Q. $\downarrow$

Mg^{+2} Mg-8H.Q. $\downarrow$

خطوات التحليل الوزني:

Steps in Gravimetric analysis

1- اذابة العينة :-

1-Sample dissolution

- Drying the sample for 1hr at ≈ 100° C — تجفيف النموذج
- Weighing the sample — وزن النموذج
- Selecting a suitable solvent for dissolution (H_2O) 2- اختيار المذيب المناسب للاذابة ويفضل الماء

المعالجة الاولية لمحلول العينة :-

2- Preliminary treatment of sample solution :-

- Preparing suitable condition for precipitation , such as PH-control , volume of solution and temperature , in order to reduce the solubility of the precipitate .

تهيئة الظروف المناسبة للترسيب مثل السيطرة على الدالة الحامضية , وحجم المحلول ودرجة الحرارة لغرض تقليل ذوبانية الراسب .

3- الترسيب

3-Precipitation

Addition of precipitant slowly and with shaking to the analyzed substance in order to form a precipitate of large crystal easily filterable.

اضافة العامل المرسب بشكل بطيئ مع التحريك الى محلول المادة المحللة من اجل الحصول على راسب ذو بلورات كبيرة سهلة الترشيح .

4-الهضم

4-Digestion

Leaving the precipitate in contact with the mother liquor for a fixed time in order to grow the small crystals into large crystals easy to filter.

هي عملية ترك الراسب في تماس مع محلول الام الاصلي لمدة زمنية محددة من اجل نمو البلورات الصغيرة الى بلورات كبيرة سهلة الترشيح .

5- الترشيح

5-Filteration

Is a process of separating the precipitate produced from the mother liquor by using filter paper or crucible .

هي عملية فصل الراسب المكون عن المحلول ا لام الاصلي وذلك باستخدام ورقة ترشيح او جفنة ترشيح .

6- الغسل

6- Washing

This is carried out using a certain liquid in order to eliminate impurities and any traces of the mother liquor . The liquid used for washing should has the following properties :-

*Easy volatile electrolyte
*Not dissolve the precipitate
*Not react with the precipitate

تتم عملية غسل الراسب باستخدام محلول معين من اجل ازالة الشوائب واي آثار من محلول الام الاصلي العالق بحبيبات الراسب ويجب ان يكون الكتر وليتسهل التطاير , ولا يذيب الراسب , ولا يتفاعل مع الراسب .

7- Drying or ignition :- 7-التجفيف او الحرق :-

The aim of drying is to remove any traces of washing liquid or water molecules and volatile impurities from the precipitate . Ignition is used to convert the precipitate form into a chemically stable weighing form .

الغرض من عملية التجفيف او الحرق هو لإذابة اي بقايا من سائل الغسيل وجزيئات الماء والشوائب المتطايرة . يستخدم الحرق لتحويل الصورة المترسبة الى صورة موزونة ثابتة كيميائيا .

8- Weighing:- 8-الوزن :-

Using a sensitive balance to determine the quantity of the precipitate .

استخدام الميزان الحساس لتقدير كمية الراسب .

Properties of precipitate for gravimetric method:-- خواص الراسب في التحليل الوزني :--

1-The solubility of the precipitate should be very low.

1- يجب ان تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا .

2-The weighing form should contain one compound with stable and known chemical formula.

2- يجب ان تكون الصورة الموزونة عبارة عن مركب واحد له صيغة كيميائية ثابتة ومعروفة .

3-The crystals precipitate must be large enough to be filtered but not so large as to trap amount of mother liquor.

3- يجب ان تكون البلورات كبيرة ليسهل ترشيحها . ولكن غير كبيرة جدا بحيث تحبس بين طياتها كمية من محلول الام الاصلي (محلول الترسيب).

4-The precipitate must be free of contamination by substances which cannot be removed either by washing or drying process.

4- يجب ان يكون الراسب خالي من المواد الملوثة والتي لا يمكن ازالتها بعمليات الغسل او التجفيف.

5-The precipitate must be stable with the temperature of drying.

5- يجب ان يكون الراسب مستقرا عند درجة حرارة التجفيف .

6- The precipitating agent should be specific (precipitate the substance to be determined only).

6- يجب ان يكون العامل المرسب خاص (يرسب فقط المادة المراد تقديرها او المحللة).

7-Small amount of substance to be determined should yield large weight of precipitate so that weighing error is low.

7- كمية قليلة من المادة المحللة تعطي كمية كبيرة من الراسب حتى تكون الاخطاء المتسببة نتيجة الوزن قليلة .

Co-precipitation Precipitation of the impurities during the time of precipitating the main analyzed substance . الترسيب المشارك

ترسيب الشوائب خلال زمن ترسيب المادة المحللة الرئيسية.

Post – precipitation الترسيب اللاحق

Precipitation of impurities after a time of precipitating the main analyzed substance .

ترسيب الشوائب بعد فترة من ترسيب المادة المحللة الرئيسية مثل ترسيب المغنيسيوم على شكل اوكزالات الكالسيوم .

peptization process التبعثر او تفكيك وتفريق الراسب

Is the decomposition of a colloidal precipitate such as $Fe(OH)_3 .xH_2O$ if it is washed with unsuitable electrolyte solution .

عملية تفكيك الراسب الغروي مثل راسب هيدروكسيدالحديديك اذا غسل بمحلول الكتروليتي غير مناسب .

Particle size and filler ability of precipitates:

Precipitate of large particles are generally desirable for gravimetric work because these particles are easy to filter and wash free of impurities. In addition, precipitates of this types are usually purer than the precipitates made up of fine particles.

The particle size of a precipitate is influenced by precipitate 1-solubility, 2-temperature, 3- reactant concentration and the 4- rate of which reactant are mixed

Particle size is related to a single property of the system called relative super saturation , where relative saturation = Q – S/S

Q: concentration of the solute at any instant

S: equilibrium solubility

Particle size of precipitate is inversely proportional with the average relative super saturation.

Q-S/S when it is large the ppt is colloidal

Q-S/S when it is small crystalline ppt is formed.

Calculations in gravimetric analysis :- الحسابات في التحليل الوزني :-

$$\text{Gravimetric factor} = \frac{\text{Atomic or molecular weight of substance determined}}{\text{Molecular weight of the precipitate}}$$

$$\text{العامل الوزني} = \frac{\text{الوزن الذري او الوزن الجزيئي للمادة المقدرة}}{\text{الوزن الجزيئي للراسب او المادة الموزونة}}$$

Substance detd. المادة المقدرة	Subs. ppted. or weighed المادة المترسبة او الموزونة	gravi. Factor العامل الوزني
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$\frac{\text{M.wt.of } SO_4^{2-}}{\text{-M.wt.of } BaSO_4}$
Cl^-	Agcl	$\frac{\text{at.wt. of } Cl^-}{\text{M.wt. of AgCl}}$
Fe^{3+}	Fe_2O_3	$\frac{\text{2 x at. wt. of Fe}}{\text{M.wt. of } Fe_2O_3}$
Al^{3+}	Al_2O_3	$\frac{\text{2 x at. wt. of Al}}{\text{M. wt. of } Al_2O_3}$

Ex 1 :-

In the analysis for chloride , the sample weight 0.8732g and the AgCl precipitate from the sample weighted 1.0292g . Calculate the percent (%) of chloride in the sample .

في تحليل الكلوريد كان وزن النموذج 0.8732 غم ووزن راسب كلوريد الفضة من النموذج هو 1.0292 غم . احسب النسبة المئوية للكلوريد في النموذج .

$$\text{gravimetric factor} = \frac{\text{at .wt. of } Cl^-}{\text{M. wt. of AgCl}} = \frac{35.5}{107 + 35.5} = 0.2474$$

يتبع ------>

Weight of Cl^- = weight of precipitate (AgCl) x gravimetric factor

= 1.0292 x 0.2474 = 0.2546g of Cl^-

$$\% Cl^- = \frac{\text{weight of } Cl^-}{\text{weight of sample}} \times 100 = \frac{0.2546}{0.8732} \times 100 = 29.16\ \% Cl^- .$$

Ex 2 :- A sample containing phosphorus weighing 0.703 g was dissolved and the phosphorus was precipitated as magnesium ammonium phosphate ($MgNH_4PO_4$) and was ignited as magnesium pyrophosphate ($Mg_2P_2O_7$) and its weigh was 0.432 g . Calculate the percent of (%) of phosphorus in the sample .

$$\text{gravimetric factor of P} = \frac{2 \times \text{at. wt. of P}}{\text{M.wt. of } Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \times 30.9}{2 \times 54.9 + 2 \times 30.9 + 7 \times 16}$$

= 0.278 gm

weight of p = wt. of ppt . x G . F .

العامل الوزني x وزن الراسب = وزن الفسفور

= 0.432 x 0.278 = 0.12006 gm

$$\% \text{ of P} = \frac{\text{wt. of P}}{\text{wt. of sample}} \times 100 = \frac{0.12006}{0.703} \times 100 = 17.07\ \% \text{ of P}$$

Home work :-

1- A sample containing sulphate (SO_4^{-2}) weighing 0.321 g was dissolved the sulphate was precipitated as ($BaSO_4$) barium sulphate and weigh 0.0979 g . Calculate the percent (%) of SO_4^{-2} and (%) of S in the sample. At.wt. of S = 32 , Ba = 137.34gm /mole

2- A student weight out 0.326 g of limestone , precipitated the calcium in it as CaC_2O_4 and ignited to CaO . The CaO weighted 0.1406 g . Calculate the weight of CaC_2O_4 precipitate and the percent (%) of $CaCO_3$ in the sample . at : wt. of Ca = 40.08 , C = 12 , O = 16 gm/ mole .

Acid and Base theories : -

Arrhenius theory :-

Acid is a substance containing hydrogen that ionize to give hydrogen ion (H^+) or hydronium ion (H_3O^+) in aqueous solution .

الحامض هو المادة التي تحتوي على الهيدروجين والتي تتأين معطية ايون الهيدروجين (H^+) او ايون الهيدرونيوم (H_3O^+) في المحلول المائي .

$HCl_{(aq)}$ -------- H_2O -----> $H^+_{(aq)}$ + $Cl^-_{(aq)}$

$HCl_{(aq)}$ --------H_2O -------> $H_3O^+_{(aq)}$ + $Cl^-_{(aq)}$

Base is a substance containing hydroxyl group (OH^-) that ionize to give negative hydroxyl ion in aqueous solution .

القاعدة : هي المادة التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيد (OH^-) والتي تتأين معطية ايونات الهيدروكسيد السالبة في المحلول المائي .

$NaOH_{(s)}$ -------- H_2O ----> $Na^+_{(aq)}$ + $OH^-_{(aq)}$

Accordingly CO_2 , HSO_4^- , NH_4^+ are acids whereas CO_3^{-2} , NH_3 , and K_2O are considered as abases.

Bronsted – Lawry theory :-

Acid is a substance capable of donating a proton to other substance such as acetic acid (CH_3COOH) , carbonic acid (H_2CO_3) and hydrogen fluoride (HF) .

الحامض : هو مادة لها القدرة على منح بروتون لمادة اخرى مثل حامض الخليك(CH3COOH) وحامض الكاربونيك(H_2CO_3) وحامض فلوريد الهيدروجين (HF) .

$CH_3COOH + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CH_3COO^-$

↓ ↓ ←

مانح للبروتون

مستقبل البروتون

$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NH_3$

$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$

$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{-2}$

Base is a substance capable of accepting proton such as sodium hydroxide (NaOH) and ammonia (NH_3)

القاعدة : هي المادة التي لها القدرة على تقبل بروتون مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) والامونيا (NH_3).

$NaOH_{(aq)}$ --------> $Na^+_{(aq)}$ + $OH^-_{(aq)}$

$OH^-_{(aq)}$ + H_3O^+ → $2H_2O$

←

مانح للبروتون مستقبل للبروتون

NH_3 + H_2O → NH_4^+ + OH^-

←

مانح للبروتون مستقبل للبروتون

<u>Lewis theory :-</u>

Acid is any substance that has empty orbital capable of accepting one pair of electron from other substance .

الحامض هو اي مادة تمتلك اوربتال فارغ يمكنها تقبل زوج الكتروني من مادة اخرى .

Base is any substance capable of donating one pair of unbounded electron during its chemical reaction .

القاعدة هي اية مادة تستطيع ان تهب زوج من الالكترونات غير المتآصر في تفاعلاتها الكيميائية

$BCl_{3(g)}$ + $NH_{3(g)}$ ----------> $Cl_3B - NH_3$

حامض قاعدة

Boron trichloride ammonia

salts :- الاملاح :-

Salts is ionic substance produce from the reaction of equivalent quantities of acid and base (Neutralization)according to the following equations :-

الاملاح هي مواد ايونية تنتج من تفاعل كميات متكافئة من الحامض والقاعدة (التعادل)

$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCl + H_2O_{(L)}$

حامض قاعدة ملح

$H_3PO_{4(aq)} + 3NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_3PO_{4(aq)} + 3H_2O_{(L)}$

$3HCl_{(aq)} + Al(OH)_{3(aq)} \longrightarrow AlCl_{3(aq)} + 3H_2O_{(L)}$

* If the quantity of the base added is less than the equivalent quantity required to completely neutralize the acid (partial neutralization). This will produce acidic salts as shown in the following equation :-

*اذا كانت كمية القاعدة اقل من الكمية المكافئة للحامض ينتج املاح حامضية

$H_3PO_{4\,(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaH_2PO_{4\,(aq)} + H_2O_{(L)}$

ملح حامضي

$H_3PO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_2HPO_{4\,(aq)} + H_2O_{(L)}$

** If the quantity of acid added is less than the equivalent quantity required to completely neutralize , the base (partial neutralization) . This will produce basic salts as shown in the following equation :-

اذا كانت كمية الحامض اقل من الكمية المكافئة للقاعدة تنتج املاح قاعدية

$HCl_{(aq)} + Al(OH)_{3(aq)} \longrightarrow Al(OH)_2Cl_{(aq)} + H_2O_{(L)}$

$2HCl_{(aq)} + Al(OH)_2Cl_{(aq)} \longrightarrow Al(OH)Cl_{2\,(aq)} + H_2O_{(L)}$

املاح قاعدية

المواد الامفوتيرية Amphoteric compounds:-

Amphoteric is a general term describe the ability of substance to react either as an acid or as a base such as aluminum hydroxide $Al(OH)_3$. It behaves as a base by its reaction with nitric acid to produce salt as in the equation .

الامفوتيرية : مصطلح عام يصف قابلية المادة للتفاعل اما كحامض او قاعدة مثل هيدروكسيد الالمنيوم .

$$Al(OH)_{3(S)} + 3HNO_{3\,(aq)} \text{ ----------> } Al(NO_3)_{3\,(aq)} + 3H_2O_{\,(L)}$$

سلوك قاعدي

In the case of addition of excess of sodium hydroxide to aluminum hydroxide powder , it behaves as acid forming soluble sodium aluminate as in the equation

$$Al(OH)_{3\,(S)} + NaOH_{(aq)} \text{ ----------> } NaAl(OH)_{4\,(aq)}$$

سلوك حامضي Sodium aluminate الومنيات الصوديوم

Ionization of water:-

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

الماء النقي موصل ضعيف للتيار الكهربائي .
Pure water is a weak electrical conductance

$$Kw = \text{ionic product constant} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

الحاصل الايوني للماء = Kw

$$P = -\log$$

$$-\log Kw = -\log [H+][OH^-] = -\log 10^{-14}$$

$$P\,K\,w = PH + POH = 14 \quad \text{.....} \quad (*)$$

In pure water
في الماء النقي

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{Kw} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

$$PH = POH = 7 \quad \text{.....} \quad (*)$$

Ionization of Acids and Bases :-

تآين الحوامض والقواعد :-

Strong acid electrolytes such as hydrochloric acid (HCl) ,sulphuric acid (H_2SO_4) , phosphoric acid (H_3PO_4) , perchloric acid ($HClO_4$) , nitric acid (HNO_3) ionizes completely according to the following equations :-

$HCl \text{ ---------> } H^+ + Cl^-$

$H_2SO_4 \text{ ---------> } 2H^+ + SO_4^{-2}$

$H_3PO_4 \text{ ----------> } 3H^+ + PO_4^{-3}$

$HClO_4 \text{ ----------> } H^+ + ClO_4^-$

$HNO_3 \text{ ----------> } H^+ + NO_3^-$

Strong base electrolytes such as sodium hydroxide (NaOH) ,calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$) , Aluminum hydroxide ($Al(OH)_3$) ionizes completely according to following equations :-

$NaOH \text{ ---------> } Na^+ + OH^-$

$Ca(OH)_2 \text{ ----------> } Ca^{+2} + 2OH^-$

$Al(OH)_3 \text{ ----------> } Al^{+3} + 3OH^-$

The PH s and POH s of their solutions can be calculated :-

$PH = -\log [H^+]$ [Molar concentration of H^+]

Or

$POH = -\log [OH^-]$ [Molar concentration of OH^-]

Weak acid electrolytes such as acetic acid (CH_3COOH) , benzoic acid (C_6H_5COOH) , butyric acid ($CH_3CH_2CH_2COOH$) and all organic acids ionizes <u>partially</u> as in the following equations:-

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

$C_6H_5COOH \rightleftarrows H^+ + C_6H_5COO^-$

$H-A \rightleftarrows H^+ + -A^-$

(Organic acids)

$$K_a = \text{acid dissociation constant} = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]} = K_a$$

Since :- $[H+] = [A-]$

$[H^+]^2 = K_a . [HA]$, ----------> $[H^+] = \sqrt{K_a} . \sqrt{[HA]}$ --------- (*)

Then :- $PH = -\log [H^+]$

Weak base electrolytes such as ammonium hydroxide and organic amine base ionizes partially as in the following equations:-

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

$$K_b = \text{base dissociation constant} = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[NH_4OH]} \quad \text{since} \quad [NH4^+] = [OH^-]$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b} . \sqrt{[NH_4OH}$$

Then $POH = -\log [OH^-]$

$$PH + POH = 14$$

Buffer solutions :- محاليل بفر :-

Is one which contains either a weak acid plus a salt of that acid , or a weak base plus a salt of that base. These buffer solutions tend to resist a change in PH with the introduction of relatively small amounts of strong acid or base .

تحتوي محاليل البفر على حامض ضعيف زائدا ملحه او قاعدة ضعيفة زائدا ملحها , وتمتاز بانها تقاوم التغيير فى الاس الهيدروجينى الناتج عن اضافة كميات صغيرة من حامض او قاعدة قوية .

EX :- Acidic buffer such as CH_3COOH + CH_3COONa

Acetic acid and sodium acetate

Basic buffer such as NH_4OH + NH_4Cl

Ammonium hydroxide and ammonium chloride

Example of buffer solutions	PH - range
Citric acid + disodium hydrogen phosphate	2.6 – 7.6
Acetic acid + sodium acetate	3.7 – 5.6
Boric acid + sodium hydroxide	8.0 – 10.
Ammonium hydroxide + ammonium chloride	8.2 - 11

كيفية حساب الدالة الحامضية لمحلول المنظم (بفر):-

How to calculate PH for buffer solutions :-

For acidic buffer :-

$$PH = PK_a - \log \frac{[Acid]}{[salt]}$$

For basic buffer :-

$$POH = PK_b - \log \frac{[Base]}{[salt]}$$

Then PH + POH = 14

The PH for the salts :--: الدالة الحامضية للاملاح

1- Salt produced from the reaction of strong acid (HCl) and strong base (NaOH) is neutral and the PH of the solution is PH = POH = 7 ,

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \text{ ----------> } NaCL_{(S)} + H_2O_{(L)}$

Neutral salt

2- Salt produced from the reaction of strong acid (HCl) and weak base (NH_4OH) is acidic salt

$HCl_{(aq)} + NH_4OH_{(aq)} \text{ --------> } NH_4Cl + H_2O$

acidic salt

$NH_4CL + H_2O$ ---------- hydrolysis -----> $NH_4OH + HCl$

$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow\uparrow \qquad\quad \downarrow\uparrow$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NH_4^+ + OH^- \qquad H^+ + Cl^-$

$[H^+] >> [OH^-]$

$[H^+] >> 10^{-7} \text{ -----> } PH < 7$

$$[H+] = \frac{\sqrt{Kw} \cdot \sqrt{[salt]}}{\sqrt{Kb}}$$

3-Salt produced from the reaction of strong base and weak acid is basic

$NaOH + CH_3COOH \text{ ----------> } CH_3COONa + H_2O$

Basic salt

$CH_3COONa + H_2O$ ------ hydrolysis --> $CH_3COOH + NaOH$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow\uparrow \qquad\qquad \downarrow$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3COO^- + H^+ \qquad Na^+ + OH^-$

$[OH^-] >> [H^+]$

$[OH^-] << 10^{-7}$ POH < 7 so PH > 7

$$[H+] = \frac{\sqrt{Kw} \cdot \sqrt{Ka}}{\sqrt{[salt]}}$$

4-salt produced from the reaction (CH_3COOH) of weak] acid and weak base (NH_4OH).

$NH_4OH + CH_3COOH \text{ ---------> } CH_3COONH_4 + H_2O$

$NH_4OH + CH_3cooNH_4 \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$

$CH_3COONH_4 + H_2O$ ---- **hydrolysis -->** CH_3COOH + NH_4OH

↓↑ ↓↑

$CH_3COO^- + H^+$ $NH_4 + OH^-$

Ka>> Kb salt is acidic
Ka = Kb salt is
Kb >> Ka salt is basic

Acid salt:

PH = 1/2 (PKw - pKb – log [salt]

Basic salt:

PH = 1/2 (PKw + PKa + log [salt]

Neutral salt:

PH = 1/2 (PKw + PKa - PKb)

Solubility product (Ksp) حاصل الاذابة

The solubility product for a slightly soluble salt is defined as : the product of the molar concentrate on of ions rises to the power of the number of ions involve in the chemical reaction .

حاصل الاذابة لملح شحيح الذوبان يعرف : بانها حاصل ضرب التركيز المولاري للأيونات الموجودة في المحلول مرفوعا لاس عدد الايونات المتضمنة في التفاعل الكيميائي .

$A_aB_b \rightarrow aA^{b-} + bB^{a+}$
$\leftarrow$

Precipitate solution

$Ksp = [A^{b-}]^a [B^{a+}]^b$

If $[A^{b-}]^a [B^{a+}]^b >>> Ksp_{AaBb}$ **then a precipitate will be formed**

يتكون راسب

And if $[A^{b-}]^a [B^{a+}]^b <<< Ksp_{AaBb}$ **then the precipitate will be dissolved**

يذوب الراسب

Ksp for certain precipitate is a constant at constant temperature .

حاصل الاذابة قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة .

EX:-

$AgCl \rightleftarrows Ag^{+} + Cl^{-}$, $Ksp = [Ag^{+}][Cl^{-}] = 10^{-10}$

$CaF_2 \rightleftarrows Ca^{++} + 2F^{-}$, $Ksp = [Ca^{++}][F^{-}]^2$

$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{++} + 2\,OH^{-}$, $Ksp = [Mg^{++}][OH^{-}]^2$

EX 1 :-

During the titration of acid with a base calculate the PH of the following solution .

5 ml of 0.2 M - HCl + 2 ml of 0.4 M – NaOH

1- نحسب الملي مول للحامض والملي مول للقاعدة

m.mole of HCl = Molarity x volume = 0.2 x 5 = 1.0 m.mole.

m.mole of NaOH = Molarity x volume = 2 x 0.4 = 0.8 m.mole

so : - the solution is acidic .

2 - نحسب الملي مول الحامض الزائد :-

m. mole (HCl) excess = 1.0 - 0.8 = 0.2 m. mole

3- نحسب تركيز $[H^{+}]$ = $\dfrac{\text{ملي مول } [H^{+}]}{\text{الحجم الكلي}}$ ..... (*)

$$[H^{+}] = \frac{0.2}{7} = \frac{0.2}{5+2}$$

$PH = -\log [H^{+}] = -\log 0.2 / 7 = -\log 0.0285 = -(-1.54) = 1.54$

EX 2 :-

2 ml of 0.5 M – NaOH + 2 ml of 0.25 M – H_2SO_4

m.moles of NaOH = M x V = 0.5 x 2 = 1.0

m. moles of H_2SO_4 = M x V = 0.25 x 2 x 2 = 1.0

↓

عدد ذرات H^+ في حامض الكبريتيك=2

m . moles of NaOH = m. moles of H_2SO_4 = 1.0 m.moles

so the solution is neutral اذن المحلول متعادل

** يكون محلول الملح المتكون من تفاعل حامض قوي + قاعدة قوية --------> متعادل

So $[H^+] = [OH-] = 10^{-7}$

And $PH = - \log [H^+] = - \log 10^{-7} = 7$

EX 3 :-

10 ml of 0.1 M – HCl + 5 ml of 0.2 M $Ca(OH)_2$

m. moles of HCl = M x V = 0.1 x 10 = 1.0 m. mole

m. moles of $Ca(OH)_2$ = M x V = 0.2 x $\underline{2}$ x 5 = 2.0 m. mole

↓

عدد مجاميع OH^- =2

بما ان عدد ملي مولات القاعدة اكثر من عدد ملي مولات الحامض اذن المحلول قاعدتي

m. moles of $Ca(OH)_2$ excess = 2.0 - 1.0 = 1.0 m. mole القاعدة الزائدة

$$[OH^-] = \frac{\text{m. moles of base}}{\text{Total volume}} = \frac{1}{10+5} = \frac{1}{15} = 0.066$$

$P(OH^-) = - \log (OH^-) = - \log 0.066 = - (- 1.18) = 1.18$

$PH + POH = 14$, $PH = 14 - 1.18 = 12.82$

EX 4 :-

Calculate the PH of the following solution :- **

5 ml of 0.1 M HCL + 1 ml of 0.2 M of H_2SO_4 + 3 ml of 0.2 M of NaOH + 1 ml of 0.5 M $Ca(OH)_2$.

m. moles of acids = m. moles of HCl + m. moles of H_2SO_4

$M_{HCl} \times V_{HCl} + 2 \times M_{H2SO4} \times V_{H2SO4}$

$0.1 \times 5 + 2 \times 0.2 \times 1 = 0.5 + 0.4 = 0.9$ m. moles.

m.moles of bases = m. moles of NaOH + m. moles of $Ca(OH)_2$

$M_{NaOH} \times V_{NaOH} + M_{Ca(OH)2} \times V_{Ca(OH)2}$

$0.2 \times 3 + 2 \times 0.5 \times 1 = 0.6 + 1.0 = \underline{1.6 \text{ m mole}}$

Since the m. moles of the base is greater than the m. moles of the acid , then the solution is basic .

بما ان ملي مول القاعدة اكثر من ملي مول الحامض ------> اذن المحلول قاعدي

m. mole of base excess = 1.6 - 0.9 = 0.7 m. moles

$$[OH^-] = \frac{\text{m. mole of base}}{\text{Total volume}} = \frac{0.7}{5+1+3+1} = \frac{0.7}{10} = 0.07 \text{ m. moles}$$

$POH = -\log[OH^-] = -\log 0.07 = -(-1.15) = 1.15$ ----> $PH = 14 - POH = 14 - 1.15 = \underline{12.85}$

EX 5 :-

Calculate the PH for the 10 ml of 0.1 M CH_3COOH .

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

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]}$$

m. mole of $CH_3COOH = 10 \times 0.1 = 1.0$ m. mole

$[H^+]$ = m. mole of CH_3COOH / volume = 1.0 / 10 =0.1

$[H^+] = \sqrt{K_a}\,[CH_3COOH = \sqrt{1.7 \times 10^{-5} \times 0.1} = \sqrt{1.7 \times 10^{-6}} \approx 1.3 \times 10^{-3} \approx \underline{10^{-3}}$

$PH = -\log [H^+] = -\log 10^{-3} = 3$

EX 6 :-

Calculate the PH of a solution containing 10 ml of 0.1 M CH_3COOH + 2 ml of 0.2 M-NaOH

m. moles of CH_3COOH = 10 x 0.1 = 1.0

m. moles of NaOH = 2 x 0.2 = 0.4

CH_3COOH + NaOH ----------> CH_3COONa + H_2O

1 0.4 0.0

[1 - 0.4=0.6] 0 0.4

اذن المحلول هو محلول منظم من [CH_3COOH , CH_3COONa]

$$PH = PKa - \log \frac{[acid]}{[salt]}$$

$$[acid] = \frac{0.6}{(10+2)} = \frac{0.6}{12}$$

$$[salt] = \frac{0.4}{12}$$

$$PH = 4.7 - \log \frac{0.6/12}{0.4/12} = 4.7 - \log \frac{0.6}{0.4} = 4.7 - \log 1.5 = 4.7 - 0.17 = \underline{4.53}$$

**اذن المحلول حامضي

EX 7 :-

Find the PH of 5 ml 0f 0.2 M – CH_3COOH + 2 ml of 0.5 M of NaOH

m. moles of CH_3COOH = M x V = 0.2 x 5 = 1.0

m. moles of NaOH = M x V = 0.5 x 2 = 1.0

CH_3COOH + NaOH ------->CH_3COONa + H_2O

1.0 1.0 0

0 0 1.0

اذن المحلول الناتج هو محلول ملح CH_3COONa

وهذا الملح مشتق من حامض ضعيف وقاعة قوية <------- اذن المحلول قاعدي [salt] = 1/2+5 = [1/7]

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W K_a}{[salt]}} \quad , \quad \text{--------} > \quad PH = 1/2\,(PK_W + PK_a + \log [salt]$$

$$PH = 1/2\,(-\log 10^{-14} + (-\log 1.7 \times 10^{-5}) + \log 1/7)$$

$$PH = 1/2\,(14.0 + 4.76 + (-0.84)) = (18.76 - 0.84)/2 = 17.92/2 = \underline{8.96}$$

اذن المحلول قاعدي

EX 8 :-

Find the PH of the solution of 10 ml of 0.1 M- CH_3COOH + 10 ml of 0.2 M of NaOH

m. moles of CH_3COOH = M x V = 0.1 x 10 = 1.0 m. mole

m. moles of NaOH = 0.2 x 10 = 2.0 m.mole

$$\underline{CH_3COOH} + \underline{NaOH} \text{ --------} > \underline{CH_3COONa} + H_2O$$

1.0	2.0	0.0
0.0	1.0	1.0

اذن المحلول قاعدي

m. moles of NaOH excess = 2.0 - 1.0 = 1.0

[$[OH^-]$ = m.moles of $[OH^-]$ / total volume = 1.0 / 10 + 10 = 1/20

POH = - log $[OH^-]$ = - log 1/20 = - log 0.05 = - (- 1.3) = 1.3

PH = 14 – POH = 14 – 1.3 = <u>12.70</u>

EX 9 :-

Calculate the PH for the solution of 25 ml of 0.1 M – NH_4OH , K_b = 1.76×10^{-5}.

m. moles NH_4OH = M x V = 25 x 0.1 = 2.5 m. mole

[NH_4OH] = m. moles of NH_4OH / Volume = 2.5 / 25 = 0.1 M

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [NH_4OH]} = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.1} = \sqrt{1.76 \times 10^{-6}}$$

$$POH = -\log [OH^-] = -\log \sqrt{1.76 \times 10^{-6}} = 1/2\,(-\log 1.76 + (-\log 10^{-6})$$

$$= 1/2\,(-0.24 + 6) = 1/2\,(5.76) = 2.88$$

PH = 14 – 2.88 = 11.12

EX 10 :-

Calculate the PH of a solution containing 5 ml of 0.1 M HCl and 10 ml of 0.2 M of NH_4OH, $PK_b = 4.74$.

m. moles of HCL = M x V = 5 x 0.1 = 0.5 m. mole

m. moles of NH_4OH = M x V = 0.2 x 10 = 2.0 m.mole

NH_4OH +	HCl ---------->	NH_4Cl + H_2O
2.0	0.5	0.0
2-0.5=1.5	0.0	0.5

اذن المحلول هو محلول منظم (NH_4OH + NH_4CL) اذن محلول منظم قاعدي

$$POH = PK_b - \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{salt}]} = PK_b - \log \frac{1.5/15}{0.5/15}$$

$= 4.74 - \log 3 = 4.74 - 0.477 = 4.26$

PH = 14 – 4.26 = 9.74 basic solution

EX 11 :-

Calculate the PH of a solution containing 4 ml of 0.5 M – HCl and 5 ml of 0.4 M NH_4OH.

m. moles of HCl = M x V = 0.5 x 4 = 2.0 m. mole

m. moles of NH_4OH = M x V = 0.4 x 5 = 2.0 m. mole

بما ان عدد مولات الحامض = عدد مولات القاعدة

اذن المحلول متعادل فهو اذن المحلول الناتج هو ملح NH_4Cl وماء

لحامض قوي وقاعدة ضعيفة ,ولكن هذا الملح ناتج من حامض قوي وقاعة ضعيفة (المحلول سيصبح حامضي)

HCl +	NH_4OH -------->	NH_4Cl + H_2O
2.0	2.0	0.0
0.0	0.0	2.0

$[NH_4Cl] = 2.0/(4+5) = [2/9]$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{Kw \times [\text{salt}]}{Kb}}, \quad PH = 1/2\,(Pw - PKb - \log [\text{salt}])$$

$PH = 1/2\,(-\log 10^{-14} - (-\log 1.8 \times 10^{-5} - \log 2/9]$

PH = 1/2 (14 - 4.74 – (-0.65)) =4.95

** (مهم)اذن المحلول حامضي لان الملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة

EX 12 :-

Calculate the PH of 10 ml of 0.2 M – HCl + 5 ml of 0.2 M NH_4OH

m. moles of HCl = M x V = 0.2 x 10 = 2 m. mole

m. moles of NH_4OH = M x V = 0.2 x 5 = 1.0 m. mole

m. moles of HCl excess = 2 – 1 1.0 m. mole

$$[H^+] = \frac{\text{m. moles of HCl excess}}{\text{Total volume}} = \frac{1.0}{10+5} = \frac{1}{15} = 0.0666 \text{ M}$$

PH = - log $[H^+]$ = -log 0.0666 = - (- 1.176) = 1.176 .

Home work

Calculate the PH of the following solutions :-

1- 10 ml of 0.2 M HCl + 5 ml of 0.2 M HNO_3 + 5 ml of 0.5 M $Ca(OH)_2$

2- 10 ml of 0.2 M H_3PO_4 + 2 ml of 0.5 ml of NaOH

3- 5 ml of 0.4 M $Al(OH)_3$ + 2 ml of 0.5 M of H_2SO_4

4- 5 ml of 0.4 M CH_3COOH + 2 ml of 0.5 M NaOH

5 - 10 ml of 0.2 M- CH_3COOH

6 - 4 ml of 0.5 M NaOH + 5 ml of 0.4 M CH_3COOH

7- 10 ml of 0.1 M CH_3COOH + 5 ml of 0.2 M- NaOH

8- 10 ml of 0.1 M CH_3COOH + 5 ml of 1 M of NaOH

9- 5 ml of 0.23 M NH_4OH + 5 ml of 0.5 M HCl

10- 4 ml of 0.5 M NH_4OH + 2 ml of 0.1 M HCl

11- 2 ml of 0.25 M NH_4OH + 1 ml of 0.5 M HCl

PK_a for CH_3COOH = 4.76 , K_a = 1.75×10^{-5} , PK_b for NH_4OH = 4.74 , $K_b = 1.76 \times 10^{-5}$

EX 13 :-

Calculate the gram of Zn^{++} that is soluble in 200 ml of (H_2S + HCl) solution if the concentration of sulphite $[S^{2-}] = 1.5 \times 10^{-23}$, K_{SP} for ZnS = 1.2×10^{-23} , at. wt. Zn = 65gm/mole .

$K_{Sp}ZnS = [Zn^{++}][S^{2-}]$

$1.2 \times 10^{-23} = [Zn^{++}] [1.5 \times 10^{-23}]$ -----> $[Zn^{++}] = 1.2 \times 10^{-23} / 1.5 \times 10^{-23}$

$[Zn^{++}]$ = 0.8 mole / L

$$0.8 = \frac{\text{Wt. of } Zn^{++} \times 1000}{\text{At. wt. of } Zn^{++} \times V_{ml}} = \frac{Y \times 1000}{65 \times 200},$$

$Y = 65 \times 200 \times 0.8 / 1000 =$ <u>10.4 gm / 200 ml</u>

EX 14 :-

The solubility product of $Mg(OH)_2$ is 3.4×10^{-11} calculate :-

a- gm of Mg^{++} remain soluble in 100 ml of 0.1 M NH_4OH , K_b for $NH_4OH = 1.75 \times 10^{-5}$

at. wt. of Mg^{++} = 24.3 gm / mole.

b-gram of Mg^{++} remain soluble in 100 ml 0f 0.1 M NH_4OH and enough amount of NH_4Cl to make the concentration of $[NH_4^+]$ = 2 M.

a- $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{[OH^-]^2}{[NH_4OH]}$$

$$[OH^-]^2$$

$1.75 \times 10^{-5} = \frac{\quad}{0.1}$, ------> $[OH^-]^2 = 1.75 \times 10^{-6}$ ---->$\underline{[OH^-] = 1.3 \times 10^{-3}}$ ---------->

تكملة

$K_{SP}\ Mg(OH)_2 = [Mg^{++}][OH^-]^2$

$3.4 \times 10^{-11} = [Mg^{++}] \times [1.3 \times 10^{-3}]^2$

$[Mg^{++}] = 3.4 \times 10^{-11} / [1.3 \times 10^{-3}]^2 = 3.4 \times 10^{-11} / 1.75 \times 10^{-6} = \underline{2 \times 10^{-5}\ mole/L\ [M]}$

$[M] = \frac{\text{Wt. of } Mg^{++} \times 1000}{\text{at.wt. of } Mg^{++} \times V_{ml}}$, ------>$2 \times 10^{-5} = \frac{\text{wt.} \times 1000}{24.3 \times 100}$

wt. of $Mg^{++} = 2 \times 10^{-5} \times 24.3 \times 100 / 1000 = \underline{4.9\ gm / 100\ ml}$

---

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

$1.75 \times 10^{-5} = \frac{2 \times [OH^-]}{0.1}$, ----> $[OH^-] = 1.75 \times 10^{-6} / 2$

$[OH^-] = \underline{8.8 \times 10^{-7}}\ M$

$K_{SP}\ Mg(OH)_2 = [Mg^{++}][OH^-]^2$

$3.4 \times 10^{-11} = [Mg^{++}][8.8 \times 10^{-7}]^2$

$[Mg^{++}] = 3.4 \times 10^{-11} / (8.8 \times 10^{-7})^2 = 3.4 \times 10^{-11} / 77.44 \times 10^{-14} = \underline{43.9\ [M]}$

$[M] = \frac{\text{Wt. of } Mg^{++} \times 1000}{\text{At.wt of } Mg^{++} \times V_{ml}}$, -------> $\text{wt.} = \frac{[M] \times \text{at. wt.} \times V_{ml}}{1000}$

Wt. of $Mg^{++} = 43.9 \times 24.3 \times 100 / 1000 = 106.6\ gm / 100ml$

EX 15 :-

Calculate the PH that $Mg(OH)_2$ precipitated from a solution containing 0.1 M of Mg^{++}

$K_{SP}\ Mg(OH)_2 = 1 \times 10^{-11}$.

$K_{SP}\ Mg(OH)_2 = [Mg^{++}]\ [OH^-]^2$

$1 \times 10^{-11} = [0.1]\ [OH^-]^2$

$[OH^-]^2 = 1 \times 10^{-11} / 0.1 = 10^{-10}$ ----->$\underline{[OH^-] = 10^{-5}}$

$pOH = -\log[OH] = -\log 10^{-5} = 5$

$PH = 14 - 5 = \underline{9}$.

Home work :-

1- Calculate the gram of Cd^{++} that remain soluble in 100 ml of H_2S + HCl solution , if the concentration of sulphide $[S^{--}] = 1.5 \times 10^{-23}$, K_{SP} for CdS = 3.6×10^{-29} , / mole.gmat. wt. for $Cd^{++} = 112$

2-The solubility product of $Fe(OH)_3 = 1.1 \times 10^{-36}$ calculate :-

a-gram of Fe^{+3} that remain soluble in 200 ml of o.1 M NH_4OH

b-gram of Fe^{+3} that remain soluble in 200 ml of 0.1 M NH_4OH and enough amount of NH_4Cl to make the concentration of $[NH_4^+] = 2$ M

3-Calculate the PH that $Fe(OH)_3$ precipitate from a solution containing 0.1 M of Fe^{+3}

K_{SP} for $Fe(OH)_3 = 1.1 \times 10^{-36}$.

4-A solution of 100 ml containing 0.1 M of each of Cu^{++} and Mn^{++} and 0.2 M of H_3O^+.

Prove :- a - which sulphide metal CuS or MnS will precipitated first. K_{SP} for MnS =1 $x10^{-16}$ and K_{SP} for CuS = 4×10^{-38} $[S^{-2}] = 2.5 \times 10^{-22}$ mole/L

b- what is the concentration of hydronium ion $[H_3O^+]$ that is suitable to precipitate MnS.

Acid – Base Titrations

1- Strong acid with strong base :-

$HCl + NaOH \text{ ----------} > NaCl + H_2O$

The solution at the end point is neutral , therefore the suitable indicator is Bromothymol blue . the PH of the solution = 7

يكون محلول الملح عند نقطة التعادل هو متعادل (PH = 7) ويكون الدليل المناسب لهذا التحليل هو البروموثايمول الازرق

Draw the titration curve for the titration of 10 ml of 0.1 M HCl with 0.2 M –NaOH during the addition of 0 , 1 , 2 , 3 , 5 , 7 , 9 and 10 ml of 0.2 M – NaOH.

2-Titration of weak acid with strong base :-

$CH_3COOH + NaOH \text{ ----------} > CH_3COONa + H_2O$

The solution at the end point is basic , because the salt produced from the reaction is derived from strong base and weak acid , therefore the PH at the end point is greater than >7 and the suitable indicator is phenolphthalein .

يكون المحلول عند نقطة التكافؤ قاعدي وذلك لان الملح الناتج CH_3COONa خلات الصوديوم من التفاعل مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف و لهذا فان الدالة الهيدروجينية اكثر من 7 ويكون الدليل المناسب هو الفينول فثالين .

Draw the titration curve for the titration of 10 ml of CH_3COOH with 0.2 M of NaOH during the addition of 0.0 , 1 , 2 , 3 , 5 , 7 ,9 and 10 ml of NaOH .
Ka for $CH_3COOH = 1.5 \times 10^{-5}$.

3-Titration of strong acid with weak base :-

$HCl + NH_4OH \text{ ----------> } NH_4Cl + H_2O$

The solution at the end point is acidic because the salt (NH_4Cl) produced from the reaction is derived from strong acid and weak base , therefore the PH at the end point is less than < 7 and the suitable indicator for titration is methyl orange .

يكون المحلول عند نقطة التكافؤ حامضي وذلك لان الملح الناتج NH_4Cl كلوريد الامونيوم مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة ولهذا فان PH المحلول عند نقطة التكافؤ تكون اقل من 7 ويكون الدليل المناسب لهذا التسحيح هو المثيل البرتقالي .

Draw the titration curve for the titration of 10 ml of 0.1 M NH_4OH with 0.2 of HCl during the addition of 0.0 , 1 ,2 ,3 , 5 ,7 ,9 and 10 ml of 0.2 M of HCl .

Kb for for $NH_4OH = 1.5 \times 10^{-5}$.

Acid base indicators

دلائل الحوامض والقواعد

These indicators are either weak organic acidsor weak organic base . Its color change with change in the PH of the solution . They are used in acid – base titration such as methyl orange phenolphthalein and bromothymol blue .

هذه الدلائل هي اما احماض عضوية ضعيفة او قاعد عضوية ضعيفة يتبدل لونها تبعا للتبدل في الدالة الهيدروجينية للمحلول وتستخدم فيتسحيحات الحامض – القاعة مثل المثيل البرتقالي والفينول فثالينوالبروموثايمول الازرق .

EX 16 * :- a- calculate the PH of a solution containing 10 ml of 0.2 M CH_3COOH + 2 ml of 0.5 M NaOHdiluted to 100ml .

m. moles of CH_3COOH = M x V = 0.2 x 10 = 2.0 m. mole

m. moles of NaOH = M x V = 0.5 x 2 = 1.0 m. mole

CH_3COOH + NaOH ------> CH_3COONa + H_2O

2 1 0.0

1 0 1.0

CH_3COOH excess = 2- 1 = 1 , [acid] = 1/100 [salt] = 1/100

المحلول الناتج هو محلول بفر لملح مع حامض ضعيف لنفس الملح

$$PH = PKa - \log \frac{[acid]}{[salt]} = 4.74 - \log \frac{1/100}{1/100} = 4.74 - \log 1 = 4.74$$

b- calculate the PH of the above solution after the addition of 1 ml of 0.2 M . HCl.

The m. moles of the added HCl = M x V = 0.2 x 1 = 0.2 m. mole

The total m. moles of the acid = 1.0 + 0.2 = 1.2 m. mole

The total m. mole of the salt = 1.0 – 0.2 = 0.8 m. mole

$$PH = PKa - \log \frac{[acid]}{[salt]} = 4.74 - \log \frac{1.2/100}{0.8/100} = 4.74 - \log 1.5 = 4.75 - 0.17$$

PH = <u>4.17</u>

لا تغير ال PH بعد اضافة الحامض (علل)

c- Calculate the PH of the above solution after addition of 1 ml of 0.2 M NaOH .

m. moles of NaOH = 0.2 x 10.0 = 0.2 m. mole

the total m. moles of the acid = 1.0 - 0.2 = 0.8 m. mol

the total m. mole of the salt = 1.0 + 0.2 = 1.2 m. mole

$$PH = PKa - \log \frac{[acid]}{[salt]} = 4.74 - \log \frac{0.8/100}{1.2/100} = 4.74 - \log 0.66$$

PH = 4.74 - (-0.18) = 4.74 + 0.18 = <u>4.92</u>

لاحظ قيمة PH بعد اضافة NaOH (علل).

Precipitation titrations :- التسحيحات الترسيبية

In precipitation titrations a substance (analyte) is titrated with a standard solution of a precipitating agent .

في التسحيحات الترسيبية , تسحح المادة (المادة المحللة) مع محلول قياسي من عامل مرسب .

The following conditions must be satisfied in this type of titration :-

في هذا النوع من التسحيحات يجب تحقيق الظروف التالية :-

a- The precipitate must be insoluble الراسب غير ذائب

b- The precipitation should be rapid. الترسيب سريع

c-The equivalence point should be easily detected with visual indicators.

يجب ان تميز نقطة التكافؤ باستخدام ادلة (دلائل) مرئية.

Argentometric titration :- التسحيحات الفضية :-

These titrations involve the use of a standard solution of silver nitrate ($AgNO_3$) for the determination of halides, (Chloride Cl^- , Bromide Br^- , Iodide I^-) Cyanide CN^- , Thiocyanate SCN^- and Phosphate PO_4^{-3} .

تتضمن استخدام محلول قياسي من نترات الفضة في تعيين الهاليدات والسيانيد والثايوسيانيت الفوسفات.

Determination of end points in precipitation titration:-

a-Formation of coloured precipitate (Mohr s method):-

تكوين راسب ملون (طريقة مور) :-

A small amount of potassium chromate is added as indicator to the chloride (or bromide) solution titrated .

تضاف كمية قليلة من كرومات البوتاسيوم كدليل الى محلول الكلوريد او البروميد .

Although both silver chromate and silver chloride are insoluble, silver chromate is more o silver chromate is precipitate until all the chloride ions have been removed as silver chloride.

Silver chromate is then precipitated and it is red in color. It imparts an orange – red color to the precipitated silver chloride which indicate the end point

بالرغم من ان رواسب كلوريد الفضة وكرومات الفضة غير ذائبين , الا انه لكرومات الفضة قابلية اعلى من كلوريد الفضة ولهذا فان كرومات الفضة لا تترسب الا بعد ان يترسب جميع الكلوريد في المحلول على هيئة راسب كلوريد الفضة بعد ذلك تترسب كرومات الفضة والتي يكون لون راسب كرومات الفضة احمر ويعطي اللون البرتقالي – احمر لراسب كلوريد الفضة دلالة على نقطة النهاية .

$Ag^+ + Cl^-$ ----------->$AgCl\downarrow$ (before the end point white precipitate)

(راسب ابيض قبل نقطة النهاية)

$2Ag^+ + CrO_4^{-2}$ --------> $Ag_2CrO_4\downarrow$ (at the end point red color)

(راسب احمر عند نقطة النهاية)

Factors effecting Mohr s method :-

1-Amount of indicator used (potassium chromate)

(كميةالدليلالمستخدم)كروماتالبوتاسيوم

A suitable volume of more dilute solution (0.003 – 0.005) M of potassium chromate should be used.

يجب استخدام حجم مناسب من محلول مخفف 0.003-0.005مولاري من كرومات البوتاسيوم كدليل .

2- H- ion concentration-: تركيز ايون الهيدروجين

The PH of the titration should be between PH = 6.5 - 9 to prevent in strong alkaline medium .formation of dichromate in acidic medium and silver hydroxide.

يجب ان تكون PHالتسحيح بين 9 - 6.5 .

$2CrO_4^{-2} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{-2} + H_2O$ (in acidic medium)

$Ag^+ + OH^-$ ----------->$AgOH\downarrow$(in basic medium)

3- Temperatureدرجة الحرارة

The solubility of silver chromate is increase with increase of temperature . It is therefore necessary to work at room temperature .

تزداد ذوبانية كرومات الفضة مع درجة الحرارة لهذا يجب العمل عند درجة حرارة الغرفة للحصول على نتائج مضبوطة .

کیمیای تحلیلی نظری ۱

جلسه اول