



در این فایل به ترتیب ابتدا روش های محاسبه و تعیین pH در محلول آبی (aqueous) از اسید و باز (ضعیف) به صورت مستقل مرور می گردد.

سپس روش های محاسبه و تعیین pH در محلول آبی تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی و نیز تیتراسیون باز ضعیف با اسید قوی مرور می شود.

این قسمت از محاسبات به صورت کاربردی برای محاسبه pH در مخلوط های آبی اسید و باز به کار می آید. همچنین توجه داشته باشید که به صورت معکوس نیز از این روش محاسبه استفاده می شود: یعنی با داشتن pH، مقدار نسبی اسید و باز تشکیل دهنده (نسبت اسید و باز به صورت تعداد مول و حجم از محلول با غلظت مولاریته مشخص) قابل محاسبه است.

همچنین توجه کنید برای مخلوط حاصل از هر مرحله از تیتراسیون می توان غلظت کاتیون (برای مثال Na^+ حاصل از NaOH به عنوان باز قوی) و غلظت آنیون (برای مثال Cl^- حاصل از اسید کلریدریک به عنوان اسید قوی) موجود در مخلوط که درگیر واکنش اسید و باز نمی شوند، نیز مورد محاسبه قرار داد.

درباره هر یک از این محاسبات:

- ابتدا فرمول شیمیایی مستقل هر جز در محیط مورد بحث (معمولا محیط آبی) نوشته شود.

- سپس فرمول شیمیایی واکنش بین اجزا نوشته شود.

- پس از آن با توجه به مفاهیم واکنش بین دو جز، فرمول محاسبه نسبت به موقعیت مورد سوال نوشته شود. توجه شود که اجزای شیمیایی همگی بر حسب واحد مولاریته (داخل علامت براکت [...]) در فرمول های محاسباتی معرفی می شوند.

- در ادامه عددگذاری در فرمول انجام شود.

- در پایان جواب نهایی گزارش شده، تغییرات غلظت اجزا و pH در بین موقعیت های تیتراسیون مقایسه و استدلال شود.

با طی کردن این مراحل آماده پاسخ به انواع پرسش ها در آزمون از این مبحث خواهید بود.

➤ تعیین pH برای نمونه اسید ضعیف تک ظرفیتی HA یا باز ضعیف تک ظرفیتی B در آب:

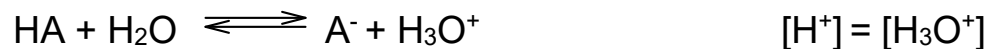
ابتدا معادله شیمیایی رفتار هر یک از دو ماده مورد نظر HA و B به صورت مستقل در محیط آب نوشته شود: رفتار شیمیایی تعادلی برای اسید یا باز ضعیف و رفتار شیمیایی یک طرفه برای باز یا اسید قوی.

سپس مقدار H^+ برای اسید ضعیف HA در محیط آبی (aqueous) با وابستگی به بزرگی ثابت تعادل اسید (K_a) (یا به بیانی دیگر ثابت تعادل هیدرولیز یا تجزیه اسید در محیط آبی یا ثابت تعادل تولید H^+ به وسیله اسید HA) محاسبه می شود.

و مقدار OH^- آزاد شده برای باز ضعیف B در محیط آبی (aqueous) با وابستگی به بزرگی ثابت تعادل باز (K_b) (یا به بیانی دیگر ثابت تعادل هیدرولیز یا تجزیه باز در محیط آبی یا ثابت تعادل جذب H^+ به وسیله باز B) محاسبه می شود.



• اسید ضعیف تک ظرفیتی HA:



همانطور که مشخص است برای نوشتن اجزای شیمیایی یک تعادل همگی غلظت ها در واحد مولاریته (داخل علامت براکت [...]) و در شرایط تعادل با اندیس equilibrium معرفی می شوند.

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{equilibrium}} [H_3O^+]}{[HA]_{\text{equilibrium}} [H_2O]}$$

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{equilibrium}} [H_3O^+]}{[HA]_{\text{equilibrium}} \{H_2O\}}$$

با توجه به معادله شیمیایی هیدرولیز اسید و ضریب اجزای حاصل از هیدرولیز اسید تک ظرفیتی HA، تعداد مول اجزای A^- و H_3O^+ در شرایط تعادل برابر با هم و مساوی با یک است؛ پس مولاریته این دو جز هم در شرایط تعادل (equilibrium) با هم برابر خواهد بود:

$$[A^-]_{\text{equilibrium}} = [H_3O^+]$$

با توجه به معادله شیمیایی هیدرولیز اسید، مولاریته HA در زمان تعادل ($[HA]_{\text{equilibrium}}$) معادل است با حاصل تفاضل تعداد مول H^+ (یا مولاریته H^+) است که وابسته به بزرگی K_a از تعداد مول اولیه یا مولاریته اولیه HA ($M_a = [HA]_{\text{initial}}$) با احتساب حجم کل محلول (V_{Total}) کم می شود (فرمول زیر):

$$\text{mmole of } HA_{\text{equilibrium}} = \text{mmole of } HA_{\text{initial}} - \text{mmole of } H_3O^+$$

$$[HA]_{\text{equilibrium}} = [HA]_{\text{initial}} - [H_3O^+]$$

به این ترتیب با جایگزینی مناسب در فرمول ثابت تعادل K_a داریم:

$$K_a = \frac{[A-]_{\text{equilibrium}} [H_3O^+]}{[HA]_{\text{equilibrium}}} = \frac{[H_3O^+] [H_3O^+]}{[HA]_{\text{initial}} - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_{\text{initial}} - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{M_a - [H_3O^+]}$$

با توجه به سطح قدرت اسید دو حالت برای محاسبه pH در نظر می گیریم:

• **If $K_a > 10^{-3}$:**

در صورتیکه قدرت اسیدی و ثابت تعادل اسید (K_a) بزرگتر از 10^{-3} باشد، دقیقتر آن است که از غلظت یون هیدرونیوم $[H_3O^+]$ آزاد شده از خودتجزیه شدن اسید (self dissociation) **چشم پوشی نشود** و محاسبات تعیین pH با معادله درجه دوم بر اساس معادله زیر انجام شود.

$$[H_3O^+]^2 + K_a \times [H_3O^+] - K_a \times [HA]_{\text{initial}} = 0$$

$$[H_3O^+]^2 + K_a \times [H_3O^+] - K_a \times M_{HA} = 0$$

$$pH = -\log[H^+]$$

اگر با این وجود تمایلی به چشم پوشی از غلظت یون هیدرونیوم $[H_3O^+]$ آزاد شده از خودتجزیه شدن اسید (self dissociation) باشد $([H_3O^+] = 0)$ ، محاسبات ثابت تعادل و تعیین pH به صورت زیر ساده سازی می شود:

$$K_a = \frac{[A-]_{\text{equilibrium}} [H_3O^+]}{[HA]_{\text{equilibrium}}} = \frac{[H_3O^+] [H_3O^+]}{[HA]_{\text{initial}} - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{M_a - 0}$$

$$[H_3O^+]^2 + K_a \times [H_3O^+] - K_a \times M_{HA} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \times M_{\text{HA}} \quad ; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times M_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} (\log K_a \times M_{\text{HA}}) = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log M_{\text{HA}})$$

• If $K_a \leq 10^{-3}$:

در صورتیکه قدرت اسیدی و ثابت تعادل اسید (K_a) کوچکتر یا برابر با 10^{-3} باشد، غلظت یون هیدرونیوم $[\text{H}_3\text{O}^+]$ آزاد شده از خودتجزیه شدن اسید (self dissociation) در مقایسه با غلظت اسید اولیه ($\text{HA}_{\text{initial}}$) بسیار بسیار کوچک و کاملاً قابل چشم پوشی به نظر می رسد:

$$([\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HA}])$$

به این ترتیب محاسبات تعیین pH بر اساس معادله زیر انجام می شود.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HA}]_{\text{initial}} \quad \text{hence: assume } [\text{H}_3\text{O}^+] \sim 0 \text{ in equation: } [\text{HA}]_{\text{initial}} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HA}]_{\text{equilibrium}} = [\text{HA}]_{\text{initial}} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Hence: } [\text{HA}]_{\text{equilibrium}} = [\text{HA}]_{\text{initial}}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{equilibrium}} [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_{\text{equilibrium}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_{\text{initial}} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_{\text{initial}} - 0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{M_a - 0}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \times [\text{HA}]_{\text{initial}} = K_a \times M_{\text{HA}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times [\text{HA}]_{\text{initial}}}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} (\log K_a \times M_{\text{HA}}) = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log M_{\text{HA}})$$

مثال: محاسبه pH برای محلول اسیدی با غلظت 0.1 مولار با ثابت تعادل $k_a = 1 \times 10^{-2}$:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

• محاسبه بر اساس عدم چشم پوشی از خودتجزیه شدن اسید:

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{equilibrium}} [H_3O^+]}{[HA]_{\text{equilibrium}}} = \frac{[A^-] [H_3O^+]}{[HA]_{\text{initial}} - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+] [H_3O^+]}{0.1 - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{0.1 - [H_3O^+]} = 1 \times 10^{-2}$$

$$[[H_3O^+]^2 + K_a \times [H_3O^+] - K_a \times [HA]_{\text{initial}} = 0$$

$$[H_3O^+]^2 + 0.01[H_3O^+] - 0.1 = 0$$

$$[H_3O^+] = 2.70 \times 10^{-2} ; \quad pH = -\log [H_3O^+] ; \quad \text{pH} = 1.57$$

• محاسبه بر اساس چشم پوشی از خودتجزیه شدن اسید:

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{equilibrium}} [H_3O^+]}{[HA]_{\text{equilibrium}}} = \frac{[A^-] [H_3O^+]}{[HA]_{\text{initial}} - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+] [H_3O^+]}{0.1 - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{0.1 - 0} = 1 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_a \times [HA]_{\text{initial}} = K_a \times M_{HA}$$

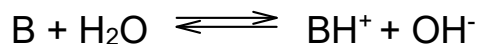
$$[H_3O^+]^2 = 1 \times 10^{-2} \times 0.1 = 0.001 = 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = 3.16 \times 10^{-2} ; \quad pH = -\log [H_3O^+] ; \quad \text{pH} = 1.50$$

تفاوت در pH برای این دو حالت (شرایط عدم چشم پوشی از خود تجزیه شدن اسید و شرایط چشم پوشی از خودتجزیه شدن اسید) به صورت زیر محاسبه می شود.

$$\Delta pH = 1.57 - 1.50 = 0.07$$

• باز ضعیف تک ظرفیتی B:



$$K_b = \frac{[BH^+]_{\text{equilibrium}} [OH^-]}{[B]_{\text{equilibrium}}} = \frac{[BH^+] [OH^-]}{[B]_{\text{initial}} - [OH^-]} =$$

همانطور که مشخص است برای نوشتن اجزای یک تعادل در شرایط تعادل همگی غلظت ها در شرایط تعادل با اندیس equilibrium معرفی می شوند.

با توجه به ضریب اجزای حاصل هیدرولیز باز تک ظرفیتی B، تعداد مول اجزای OH^- و BH^+ در شرایط تعادل برابر با یک است؛ پس مولاریته این دو جز هم در شرایط تعادل (equilibrium) با هم برابر خواهد بود:

$$[OH^-]_{\text{equilibrium}} = [BH^+]$$

با توجه به معادله شیمیایی هیدرولیز باز، مولاریته B در زمان تعادل ($[B]_{\text{equilibrium}}$) معادل است با حاصل تفاضل تعداد مول OH^- (یا مولاریته OH^-) است که وابسته به بزرگی K_b از تعداد مول اولیه یا مولاریته اولیه B ($M_b = [B]_{\text{initial}}$) با احتساب حجم کل محلول (V_{Total}) کم می شود (فرمول زیر):

$$\text{mmole of } B_{\text{equilibrium}} = \text{mmole of } B_{\text{initial}} - \text{mmole of } OH^-$$

$$[B]_{\text{equilibrium}} = [B]_{\text{initial}} - [OH^-]$$

پس با جایگزینی مناسب در فرمول ثابت تعادل K_b داریم:

$$K_b = \frac{[OH^-] [OH^-]}{[B]_{\text{initial}} - [OH^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[B]_{\text{initial}} - [OH^-]}$$

➤ If $K_b > 10^{-3}$:

در صورتیکه قدرت بازی و ثابت تعادل باز (K_b) بزرگتر از 10^{-3} باشد، دقیق‌تر آن است که از غلظت یون هیدروکسید $[OH^-]$ آزاد شده از خودتجزیه شدن باز (self dissociation) چشم پوشی نشود و محاسبات تعیین pH با معادله درجه دوم بر اساس معادله زیر انجام شود.

$$[OH^-]^2 - K_b \times [B]_{\text{initial}} + K_b \times [OH^-] = 0$$

$$[OH^-]^2 - K_b \times M_b + K_b \times [OH^-] = 0$$

در صورتیکه از غلظت یون هیدروکسید $[OH^-]$ آزاد شده از جذب هیدرونیوم محیط آبی به وسیله باز چشم پوشی شود، محاسبات تعیین pH به صورت زیر ساده سازی می شود:

$$[OH^-]^2 = K_b \times [B]_{\text{initial}} \quad ; \quad [OH^-]^2 = K_b \times M_b \quad ; \quad [OH^-]^2 = \sqrt{K_b \times [B]_{\text{initial}}}$$

$$[H^+] = [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad ; \quad pH = -\log [H_3O^+]$$

If $K_b \leq 10^{-3}$:

• باز ضعیف تک ظرفیتی B:

با توجه به قدرت بازی و ثابت تعادل (K_b) کوچکتر یا برابر با 10^{-3} ، غلظت یون هیدروکسید $[OH^-]$ آزاد شده از جذب هیدرونیوم محیط آبی به وسیله باز در مقایسه با غلظت باز اولیه (B) بسیار بسیار کوچک و قابل چشم پوشی به نظر می رسد ($[OH^-] \ll [B]_{initial}$).
به این ترتیب محاسبات تعیین pH بر اساس معادله زیر انجام شود.

$$\triangleright [OH^-] \ll [B]$$

$$\triangleright \text{hence: } [OH^-] \sim 0$$

$$K_b = \frac{[BH^+]_{equilibrium} [OH^-]}{[B]_{equilibrium}} = \frac{[OH^-] [OH^-]}{[B]_{initial} - [OH^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[B]_{initial} - [OH^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[B]_{initial} - 0}$$

$$[OH^-]^2 = K_b \times [B]_{initial}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [B]_{initial}} \quad ; \quad pOH = -\frac{1}{2} \log(K_b \times M_b) = \frac{1}{2} (pK_b - \log M_b)$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad ; \quad pH = -\log [H_3O^+] \quad ; \quad pOH = 14 - pH$$

➤ مثال: محاسبه pH برای محلول نمک سدیم استات (CH_3COONa) با غلظت 0.1 مولار:

ثابت تعادل برای اسید استیک $k_a = 1.75 \times 10^{-5}$:



• محاسبه بر اساس عدم چشم پوشی از خودتجزیه شدن باز:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+]_{\text{equilibrium}} [\text{OH}^-]}{[\text{B}]_{\text{equilibrium}}} = \frac{[\text{BH}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{B}]_{\text{initial}} - [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}^-] [\text{OH}^-]}{[-\text{OAc}]_{\text{initial}} - [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[-\text{OAc}]_{\text{initial}} - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{k_a} = \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.71 \times 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b \times [\text{OH}^-] - K_b \times [-\text{OAc}]_{\text{initial}} = 0$$

$$[\text{OH}^-]^2 + 5.71 \times 10^{-10} \times [\text{OH}^-] - 5.71 \times 10^{-10} \times 0.1 = 0 ; [\text{OH}^-] = 2.4 \times 10^{-6} ;$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2.4 \times 10^{-6}} = 4.17 \times 10^{-9};$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 4.17 \times 10^{-9} ; \quad \text{pH} = 8.38$$

• محاسبه بر اساس چشم پوشی از خودتجزیه شدن باز:

$$K_b = \frac{[BH^+]_{\text{equilibrium}} [OH^-]}{[B]_{\text{equilibrium}}} = \frac{[BH^+] [OH^-]}{[B]_{\text{initial}} - [OH^-]} = \frac{[OH^-] [OH^-]}{[-OAc]_{\text{initial}} - [OH^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[-OAc]_{\text{initial}} - [0]} = \frac{[OH^-]^2}{[0.1]_{\text{initial}} - [0]}$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.71 \times 10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{[0.1]_{\text{initial}} - [0]}$$

$$[OH^-]^2 = 5.71 \times 10^{-10} \times 0.1 \quad ; \quad [OH^-] = 7.56 \times 10^{-6} \quad ; \quad [H^+] = [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{7.56 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-9}$$

pH = 8.89

تفاوت در pH برای این دو حالت (شرایط عدم چشم پوشی از خود تجزیه شدن باز و شرایط چشم پوشی از خودتجزیه شدن باز) با معادله زیر

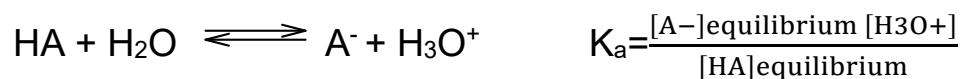
$\Delta pH = |8.38 - 8.89| = 0.51$

محاسبه می شود.

• تیتراسیون اسید ضعیف تک ظرفیتی (آنالیت) با استفاده از باز قوی تک ظرفیتی (تیترانت):

تیتراسیون اسید ضعیف (HA) تک ظرفیتی (غلظت M_a و حجم V_a) با استفاده از باز قوی (B) تک ظرفیتی (غلظت M_b و حجم V_b):

اسید ضعیف:



$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]_{\text{equilibrium}}}{[A^-]_{\text{equilibrium}}} = \frac{K_a([HA]_{\text{initial}} - [H_3O^+])}{[A^-]_{\text{equilibrium}}}$$

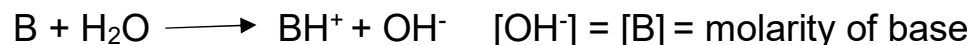
با احتساب هیدرونیوم حاصل از خود تجزیه شدن اسید اولیه معادله درجه دوم محاسبه: $K_a > 10^{-3}$
گردد.

از خود تجزیه شدن اسید اولیه چشم پوشی می گردد.

If $K_a \leq 10^{-3}$

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]_{\text{equilibrium}}}{[A^-]_{\text{equilibrium}}}$$

باز قوی:



• تعیین pH در زمان های مختلف در تیتراسیون اسید ضعیف (آنالیت) با استفاده از باز قوی (تیترانت):

V_{titrant}	V_{total}	mmole of analyte (acid: HA)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (base:B)	[Titrant] in mixture	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
$V_{\text{titrant}}=0$	$V_{\text{analyte}} = V_a$	$M_a V_a$ – mmole of $H_3O^+_{\text{self}}$ dissociation = $M_a V_a$	$M_a V_a / V_{\text{total}}$ – $[H_3O^+]_{\text{self}}$ dissociation = $M_a - [H_3O^+]_{\text{self}}$ dissociation = M_a	0	0	$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ $[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]_{\text{equilibrium}}}{[A^-]_{\text{equilibrium}}}$ $[HA]_{\text{equilibrium}} = M_a - [H_3O^+]_{\text{self dissociation}} = M_a$ $[A^-]_{\text{equilibrium}} = [H_3O^+]$ $[H_3O^+] = \frac{K_a M_a}{[H_3O^+]}$; $[H_3O^+]^2 = K_a \cdot M_a$ $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot M_a}$	$10^{-14} / [H_3O^+]$	$-\log [H_3O^+]$
V_{titrant}	V_{total}	mmole of analyte (acid: HA)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (base:B)	[Titrant] in mixture	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH

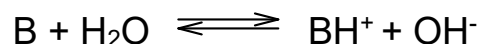
$V_{\text{titrant}} < V_{\text{eq}}$	$V_a + V_{\text{titrant}}$	$M_a V_a - M_b V_b - \text{mmole of } H_3O^+ \text{ self dissociation} = M_a V_a - M_b V_b$	$(M_a V_a - M_b V_b) / V_{\text{total}} - [H_3O^+]_{\text{self dissociation}} = (M_a V_a - M_b V_b) / V_{\text{total}}$	$M_b V_b$: consumed	$\frac{M_b V_b}{V_{\text{total}}}$: consumed	$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ $[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]_{\text{equilibrium}}}{[A^-]_{\text{equilibrium}}}$ $[HA]_{\text{equilibrium}} = (M_a V_a - M_b V_b) / V_{\text{total}} - [H_3O^+]_{\text{self dissociation}}$ $= (M_a V_a - M_b V_b) / V_{\text{total}}$ $[A^-]_{\text{equilibrium}} = M_b V_b / V_{\text{total}} + [H_3O^+]_{\text{self dissociation}}$ $= M_b V_b / V_{\text{total}}$ $[H_3O^+] = K_a \frac{(M_a V_a - M_b V_b) / V_{\text{total}}}{M_b V_b / V_{\text{total}}}$ $[H_3O^+] = K_a \frac{(M_a V_a - M_b V_b)}{M_b V_b}$	$10^{-14} / [H_3O^+]$	$-\log [H_3O^+]$ $pH = pK_a - \log ([HA]/[A^-])$ $pH = pK_a - \log \left(\frac{M_a V_a - M_b V_b}{M_b V_b} \right)$
V_{titrant}	V_{total}	mmole of analyte (acid: HA)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (base: B)	[Titrant] in mixture	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH

V_{titrant} = V_{eq}	V_a + V_{titrant}	consumed	consumed	consumed	consumed	$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ $K_b = \frac{[HA]_{\text{equilibrium}} [OH^-]}{[A^-]_{\text{equilibrium}}}$ $[OH^-] = K_b \frac{[A^-]_{\text{equilibrium}}}{[HA]_{\text{equilibrium}}}$ $[HA]_{\text{equilibrium}} = [OH^-]$ $[A^-]_{\text{equilibrium}} = M_b V_b / V_{\text{total}} - [OH^-]_{\text{self dissociation}}$ $= M_b V_b / V_{\text{total}}$ $\text{Hence: } [OH^-] = K_b \frac{M_b V_b / V_{\text{total}}}{[OH^-]}$ $[OH^-]^2 = K_b (M_b V_b / V_{\text{total}})$ $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot (M_b V_b / V_{\text{total}})}$ $[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$	$[OH^-]$ = $K_b \frac{M_b V_b / V_{\text{total}}}{[OH^-]}$	$pH = \frac{1}{2} (pK_w + pK_a + \log A^-)$
V_{titrant} > V_{eq}	V_a + V_{titrant}	0	0	$M_b V_b - M_a V_a$	$\frac{M_b V_b - M_a V_a}{V_{\text{total}}}$	$B + H_2O \longrightarrow BH^+ + OH^-$ $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ $[OH^-] = \text{molarity of } OH^- \text{ by extra strong base as titrant after equivalency point to acid}$ $[OH^-]_{\text{self dissociation of conjugated base (A-)} \text{ is ignorable;}$ $[OH^-] = \frac{M_b V_b - M_a V_a}{V_{\text{total}}}$ $[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$	$\frac{M_b V_b - M_a V_a}{V_{\text{total}}}$	$-\log [H_3O^+]$

• تیتراسیون باز ضعیف تک ظرفیتی (آنالیت) با استفاده از اسید قوی تک ظرفیتی (تیترانت):

تیتراسیون باز ضعیف (B) تک ظرفیتی (غلظت M_b و حجم V_b) با استفاده از اسید قوی (HA) تک ظرفیتی (غلظت M_a و حجم V_a):

باز ضعیف:



$$K_b = \frac{[BH^+]_{\text{equilibrium}} [OH^-]}{[B]_{\text{equilibrium}}}$$

$$[OH^-] = K_b \frac{[B]_{\text{equilibrium}}}{[BH^+]_{\text{equilibrium}}} = K_b \frac{([B]_{\text{initial}} - [OH^-])}{[BH^+]_{\text{equilibrium}}}$$

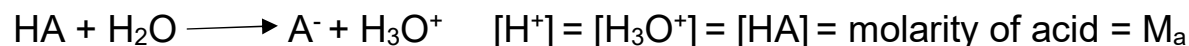
با احتساب هیدروکسید حاصل از خودتجزیه شدن باز اولیه، معادله درجه دوم محاسبه گردد.

از خود تجزیه شدن باز اولیه چشم پوشی می‌گردد.

$$-\log[OH^-] = -\log K_b - \log \frac{[B]_{\text{equilibrium}}}{[BH^+]_{\text{equilibrium}}}$$

$$pOH = pK_b - \log \frac{[B]_{\text{equilibrium}}}{[BH^+]_{\text{equilibrium}}} \quad pH = 14 - pOH$$

اسید قوی:



• تعیین pH در زمان های مختلف در تیتراسیون باز ضعیف (آنالیت) با استفاده از اسید قوی (تیترانت):

V_{titrant}	V_{total}	mmole of analyte (base: B)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (acid:H A)	[Titrant] in mixture	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
$V_{\text{titrant}}=0$	V_{analyte}	$M_b V_b - [OH^-]_{\text{self dissociation}} = M_b V_b$	$M_b V_b / V_{\text{total}} - [OH^-]_{\text{self dissociation}} = M_b - [H_3O^+]_{\text{self dissociation}} = M_b$	0	0	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ $[OH^-] = K_b \frac{[B]_{\text{equilibrium}}}{[BH^+]_{\text{equilibrium}}}$ $[B]_{\text{equilibrium}} = M_b - [OH^-]_{\text{self dissociation}} = M_b$ $[BH^+]_{\text{equilibrium}} = [OH^-]$ $[OH^-] = \frac{K_b \cdot M_b}{[OH^-]}$ $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot M_b}; [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$	$\sqrt{K_b \cdot M_b}$	$-\log [H_3O^+]$

V_{titrant}	V_{total}	mmole of analyte (base: B)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (acid: H A)	[Titrant] in mixture	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
$V_{\text{titrant}} < V_{\text{eq}}$	$V_b + V_{\text{titrant}}$	$M_b V_b - \text{mmole of } [OH^-]_{\text{self dissociation}} - M_a V_a$ $= M_b V_b - M_a V_a$	$(M_b V_b - M_a V_a) / V_{\text{total}} - [H_3O^+]_{\text{self dissociation}}$ $= (M_b V_b - M_a V_a) / V_{\text{total}}$	$M_a V_a$: consumed	$\frac{M_a V_a}{V_{\text{total}}}$: consumed	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ $[OH^-] = K_b \frac{[B]_{\text{equilibrium}}}{[BH^+]_{\text{equilibrium}}}$ $[B]_{\text{equilibrium}} = (M_b V_b - M_a V_a) / V_{\text{total}}$ $- [OH^-]_{\text{self dissociation}} = (M_b V_b - M_a V_a) / V_{\text{total}}$ $[BH^+]_{\text{equilibrium}} = M_a V_a / V_{\text{total}} + [OH^-]_{\text{self dissociation}} = M_a V_a / V_{\text{total}}$ $[OH^-] = K_b \frac{(M_b V_b - M_a V_a) / V_{\text{total}}}{M_a V_a / V_{\text{total}}}$ $[OH^-] = K_b \frac{(M_b V_b - M_a V_a)}{M_a V_a}, [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$	$[OH^-] = K_b \frac{(M_b V_b - M_a V_a)}{M_b V_b}$	$pH = pK_a - \log ([BH^+] / [B])$ $- \log [H_3O^+]$

	V_{total}	mmole of analyte (base: B)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (acid: HA)	[Titrant] in mixture	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
$V_{titrant} = V_{eq}$	$V_b + V_{titrant}$	consumed	consumed	consumed	consumed	$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$ $K_a = \frac{[B]_{equilibrium} [H_3O^+]}{[BH^+]_{equilibrium}}$ $[H_3O^+] = K_a \frac{[BH^+]_{equilibrium}}{[B]_{equilibrium}}$ $[B]_{equilibrium} = [H_3O^+]$ $[BH^+]_{equilibrium} = M_a V_a / V_{total} - [H_3O^+]_{self\ dissociation}$ $= M_a V_a / V_{total}$ $[H_3O^+] = K_a \frac{M_a V_a / V_{total}}{[H_3O^+]}$	$\frac{K_w}{[H_3O^+]}$ $=$ $10^{-14} / [H_3O^+]$	$-\log [H_3O^+]$
$V_{titrant} > V_{eq}$	$V_b + V_{titrant}$	consumed	consumed	$M_a V_a - M_b V_b$	$\frac{M_a V_a - M_b V_b}{V_{total}}$	$HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$ $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$ $[H_3O^+] = [HA] = M_a = \text{molarity of molarity of } H_3O^+ \text{ by extra strong acid as titrant added after equivalency point to acid}$ $[H_3O^+]_{self\ dissociation\ of\ conjugated\ acid\ (BH^+)} \text{ is ignorable;}$ $[H_3O^+] = \frac{M_a V_a - M_b V_b}{V_{total}}$	$\frac{K_w}{[H_3O^+]}$ $=$ $10^{-14} / [H_3O^+]$	$-\log [H_3O^+]$