

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.

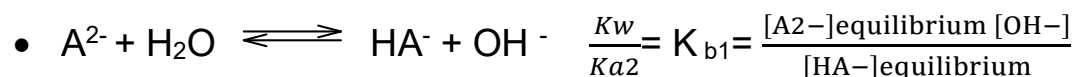
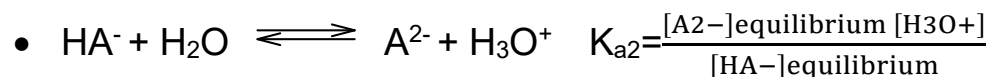
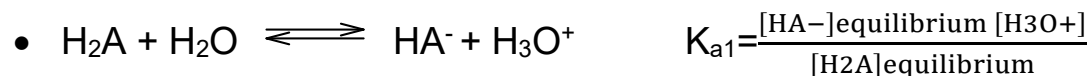
- در پایان جواب نهایی گزارش شده، تغییرات غلظت اجزا و pH در بین موقعیت های تیتراسیون مقایسه و استدلال شود.

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

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

• تیتراسیون اسید ضعیف (H_2A) دو 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 دو ظرفیتی: $K_{a1} > K_{a2}$



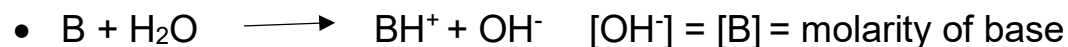
If $K_a > 10^{-3}$:

با احتساب هیدرونیوم حاصل از خودتجزیه شدن اسید اولیه، معادله درجه دوم محاسبه می گردد

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

از خود تجزیه شدن (Self Dissociation) اسید اولیه چشم پوشی می گردد.

• باز قوی:



V_{titrant}	V_{total}	mmole of analyte (acid)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (base: B)	[Titrant] in mixture	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
$V_{\text{titrant}} = 0$	V_{analyte}	H₂A: $M_a V_a -$ mmole of $H_3O^+_{\text{self}}$ dissociation due to $K_a < 10^{-3}$: $= M_a V_a$	[H₂A]: $M_a V_a / V_{\text{total}}$ $- [H_3O^+]_{\text{self}}$ dissociation $= M_a -$ $[H_3O^+]_{\text{self}}$ dissociation $= M_a$	0	0	$H_2A + H_2O \rightleftharpoons HA^- + H_3O^+$ $K_{a1} = \frac{[HA^-]_{\text{equilibrium}} [H_3O^+]}{[H_2A]_{\text{equilibrium}}}$ $[H_2A]_{\text{equilibrium}} = [H_2A]_{\text{initial}} - [H_3O^+]_{\text{self dissociation}}$ $= [H_2A]_{\text{initial}} = (M_a V_a) / V_{\text{total}} = M_a$ $[HA^-]_{\text{equilibrium}} = [H_3O^+]$ $[H_3O^+] = \frac{K_{a1} M_a}{[H_3O^+]} ; [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot M_a}$	$\frac{K_w}{[H_3O^+]}$ $=$ $10^{-14} /$ $[H_3O^+]$	$-\log [H_3O^+]$
V_{titrant}	V_{total}	mmole of analyte (acid)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (base: B)	[Titrant] in mixture	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH

V _{titrant}	V _{total}	mmole of analyte (acid)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (base: B)	[Titrant] in mixture	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
V _{titrant} < V _{eq1}	V _a + V _{titrant}	H ₂ A: M _a V _a - M _b V _b - mmole of H ₃ O ⁺ self dissociation = M _a V _a - M _b V _b	[H ₂ A]: (M _a V _a - M _b V _b)/V _{total} - [H ₃ O ⁺] self dissociation = (M _a V _a - M _b V _b)/V _{total}	M _b V _b : consumed	$\frac{M_b V_b}{V_{total}}$: consumed	$H_2A + H_2O \rightleftharpoons HA^- + H_3O^+$ $K_{a1} = \frac{[HA^-]_{equilibrium} [H_3O^+]}{[H_2A]_{equilibrium}}$ $[H_2A]_{equilibrium} = (M_a V_a - M_b V_b) / V_{total} - [H_3O^+]_{self\ dissociation}$ $= (M_a V_a - M_b V_b) / V_{total}$ $[HA^-]_{equilibrium} = M_b V_b / V_{total} + [H_3O^+]_{self\ dissociation}$ $= M_b V_b / V_{total}$ $[H_3O^+] = K_{a1} \frac{(M_a V_a - M_b V_b) / V_{total}}{M_b V_b / V_{total}}$ $[H_3O^+] = K_{a1} \frac{(M_a V_a - M_b V_b)}{M_b V_b}$	$\frac{K_w}{[H_3O^+]} = 10^{-14} / [H_3O^+]$	$- \log [H_3O^+]$ $pH = pK_{a1} - \log ([H_2A] / [HA^-])$ $pH = pK_{a1} - \log \left(\frac{M_a V_a - M_b V_b}{M_b V_b} \right)$
V _{titrant} = V _{eq1}	V _a + V _{titrant}	H ₂ A: consumed	[H ₂ A]: consumed	B: consumed	[B]: consumed	Amphoteric behavior: $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$ $HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$ So net reaction is: $HA^- + HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + A^{2-} + H_3O^+ + OH^-$ So: $[H_2A] = [A^{2-}]$ $K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[HA^-]_{equilibrium} [H_3O^+]}{[H_2A]_{equilibrium}} \times \frac{[A^{2-}]_{equilibrium} [H_3O^+]}{[HA^-]_{equilibrium}} = [H_3O^+]^2$ $- \log [H_3O^+]^2 = - \log K_{a1} - \log K_{a2}$	$\frac{K_w}{[H_3O^+]} = 10^{-14} / [H_3O^+]$	$- \log [H_3O^+]$ $pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$

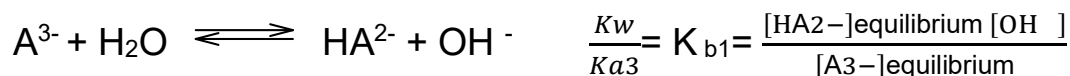
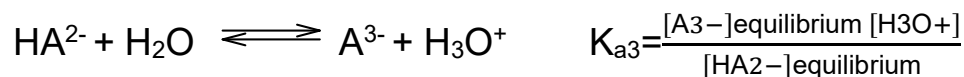
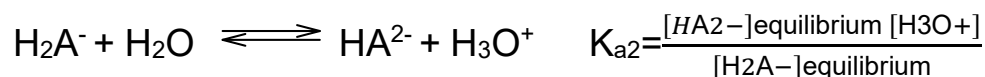
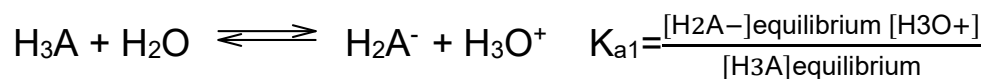
V_{titrant}	V_{total}	mmole of analyte (acid)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (base: B)	[Titrant] in mixture	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
V_{eq1} $<$ V_{titrant} $<$ V_{eq2}	V_a $+$ V_{titrant}	$HA^-:$ $\{M_a V_a - M_b (V_b - V_{\text{eq1}})\} - \text{mmole of } H_3O^+_{\text{self dissociation}} = \{M_a V_a - M_b (V_b - V_{\text{eq1}})\}$	$[HA^-]:$ $\{M_a V_a - M_b (V_b - V_{\text{eq1}})\} / V_{\text{total}} - [H_3O^+]_{\text{self dissociation}} = \{M_a V_a - M_b (V_b - V_{\text{eq1}})\} / V_{\text{total}}$	$M_b (V_b - V_{\text{eq1}})$	$M_b (V_b - V_{\text{eq1}}) / V_{\text{total}}$	$HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$ $K_{a2} = \frac{[A^{2-}]_{\text{equilibrium}} [H_3O^+]}{[HA^-]_{\text{equilibrium}}}$ $[HA^-]_{\text{equilibrium}} = \{M_a V_a - M_b (V_b - V_{\text{eq1}})\} / V_{\text{total}} - [H_3O^+]_{\text{self dissociation}} = \{M_a V_a - M_b (V_b - V_{\text{eq1}})\} / V_{\text{total}}$ $[A^{2-}]_{\text{equilibrium}} = M_b (V_b - V_{\text{eq1}}) / V_{\text{total}} + [H_3O^+]_{\text{self dissociation}} = M_b (V_b - V_{\text{eq1}}) / V_{\text{total}}$ $[H_3O^+] = Ka2 \frac{\{MaVa - Mb(Vb-Ve)\} / Vtotal}{Mb(Vb-Ve) / Vtotal};$ $[H_3O^+] = Ka2 \frac{\{MaVa - Mb(Vb-Ve)\}}{Mb(Vb-Ve)}$	$\frac{K_w}{[H_3O^+]}$ $=$ $10^{-14} / [H_3O^+]$	$-\log [H_3O^+]$ $pH = pK_{a2} - \log ([HA^-] / [A^{2-}])$ $pH = pK_{a1} - \log \left(\frac{M_a V_a - M_b (V_b - V_{\text{eq1}})}{M_b (V_b - V_{\text{eq1}})} \right)$
V_{titrant}	V_{total}	mmole of analyte (acid)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (base: B)	[Titrant] in mixture	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
V_{titrant}	V_{total}	mmole of analyte (acid)	[Analyte] in mixture	mmole of titrant (base: B)	[Titrant] in mixture	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH

V_{titrant} $=$ V_{eq2} $=$ $2 V_{\text{eq1}}$	V_a $+$ V_{titrant}	HA^- : consumed	$[\text{HA}^-]$: consumed	B: consumed	$[\text{B}]$: consumed	$\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{OH}^-$ $K_{b1} = \frac{[\text{HA}^-]_{\text{equilibrium}} [\text{OH}^-]}{[\text{A}^{2-}]_{\text{equilibrium}}} =$ $[\text{HA}^-]_{\text{equilibrium}} = [\text{OH}^-]$ $[\text{A}^{2-}]_{\text{equilibrium}} = M_b (V_b - V_{\text{eq1}}) / V_{\text{total}} - [\text{OH}^-]_{\text{self dissociation}}$ $= M_b (V_b - V_{\text{eq1}}) / V_{\text{total}} = M_a V_a / V_{\text{total}}$ $[\text{OH}^-]^2 = K_{b1} \times [\text{A}^{2-}]_{\text{equilibrium}} = K_{b1} \times M_b (V_b - V_{\text{eq1}}) / V_{\text{total}}$ also: $[\text{OH}^-]^2 = K_{b1} \times M_a V_a / V_{\text{total}}$ $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1} \times M_b (V_b - V_{\text{eq1}}) / V_{\text{total}}} = \sqrt{K_{b1} \times M_a V_a / V_{\text{total}}}$ or $[\text{OH}^-]^2 = K_{b1} \times [\text{A}^{2-}]_{\text{equilibrium}}$ $\frac{K_{w2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{K_w}{K_{a2}} \times [\text{A}^{2-}]_{\text{equilibrium}}$ $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_w \cdot K_{a2}}{[\text{A}^{2-}]_{\text{equilibrium}}}$ $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = -\log \left(\frac{K_w \cdot K_{a2}}{[\text{A}^{2-}]_{\text{equilibrium}}} \right)$ $-2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{K_w \cdot K_{a2}}{[\text{A}^{2-}]_{\text{equilibrium}}} \right)$ $-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 1/2 \left\{ -\log \left(\frac{K_w \cdot K_{a2}}{[\text{A}^{2-}]_{\text{equilibrium}}} \right) \right\}$	$\parallel$ $\sqrt{(K_{b1} \times M_b V_b / V_{\text{total}})}$ $\sqrt{(K_{b1} \times M_a V_a / V_{\text{total}})}$	$-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_w + \text{p}K_{a2} + \log [\text{A}^{2-}]_{\text{equilibrium}})$ $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_w + \text{p}K_{a2} - \text{p}[\text{A}^{2-}]_{\text{equilibrium}})$
V_{titrant} $>$ V_{eq2}	V_a $+$ V_{titrant}			$M_b (V_b - 2V_{\text{eq1}})$	$M_b (V_b - 2V_{\text{eq1}}) / V_{\text{total}}$	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{OH}^-$: ignorable *self dissociation of conjugated base is ignorable comparing to the OH^- produced by strong base (B) $[\text{OH}^-] = [\text{B}] = \frac{M_b (V_b - 2V_{\text{eq1}})}{V_{\text{total}}}$ or $[\text{OH}^-] = [\text{B}] = \frac{M_b (V_b - V_{\text{eq1}} - V_{\text{eq2}})}{V_{\text{total}}}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$	M_b $(V_b - 2V_{\text{eq1}})$ $/ V_{\text{total}}$	$-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

• تیتراسیون اسید ضعیف سه ظرفیتی (آنالیت) با استفاده از باز قوی (تیتранت):

تیتراسیون اسید ضعیف (H_3A) سه 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 سه ظرفیتی: $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$



If $K_a > 10^{-3}$:

با احتساب هیدرونیوم حاصل از خودتجزیه شدن اسید اولیه، معادله درجه دوم محاسبه می‌گردد

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

از خود تجزیه شدن اسید اولیه چشم پوشی می‌گردد.

باز قوی:

