

في هذا الدرس يجب أن:

- 1- تعلم أن الهدف من المعايرة حمض - أساس هو إيجاد التركيز المولي لحمض أو أساس ومتابعة مختلف مراحل المعايرة .
- 2- تعلم أننا نعاير بواسطة حمض قوي أو أساس قوي.
- 3- تعلم أن ثابت توازن جملة ناتجة عن مزيج حمض مع أساس يتعلق بثباتي الحموضة للثنائيتين الخاصتين بهذا الحمض وهذا الأساس.
- 4- تعرف كيفية انجاز عملية المعايرة، بما في ذلك اختيار الأدوات المخبرية اللازمة وكيفية تحضير المحاليل.
- 5- تعلم أن تفاعل المعايرة سريع ونعتبره تامًا.
- 6- تكون متمكنا من مناقشة مختلف أجزاء بيان المعايرة، وتعرف كيف تحدد نقطة التكافؤ.
- 7- تعرف كيفية حساب نسبة التقدم النهائي في تفاعل معايرة.
- 8- تعرف كيفية اختيار الكاشف الملون المناسب للمعايرة.

ملخص الدرس

1 - ثابت توازن تفاعل حمض - أساس:

لتكن الثنائيتان A_1/B_1 و A_2/B_2 . ثابتا الحموضة الخاص بها هما على الترتيب K_{a1} و K_{a2}

التفاعل الحادث هو $A_1 + B_2 = A_2 + B_1$. ثابت توازن هذا التفاعل هو $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$

2- التفاعل حمض - أساس: نعتبر التفاعل حمض - أساس تاما إذا كانت النسبة $K > 10^4$ ، أي إذا كان $pK_{a2} - pK_{a1} > 4$

1-2 - حمض قوي مع أساس قوي: مثلا (H_3O^+, Cl^-) مع (Na^+, HO^-)

معادلة التفاعل المختصرة هي: $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$

ثابت التوازن هو: $K = \frac{1}{[H_3O^+]_f \times [HO^-]_f} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$. يُعتبر هذا التفاعل تامًا.

2-2 - أساس قوي مع حمض ضعيف:

مثلا (Na^+, HO^-) مع CH_3COOH . معادلة التفاعل المختصرة هي: $CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$

ثابت التوازن هو $K = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f \times [HO^-]_f} = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} \times \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f} = \frac{K_a}{K_e}$

2-3 - حمض قوي مع أساس ضعيف: مثلا (H_3O^+, Cl^-) مع NH_3 . معادلة التفاعل باختصار: $NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$

ثابت التوازن هو: $K = \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f [H_3O^+]_f} = \frac{1}{K_a}$

2-4 - حمض ضعيف مع أساس ضعيف:

مثلا $HCOOH$ مع (CH_3COO^-, Na^+) . معادلة التفاعل المختصرة هي: $HCOOH + CH_3COO^- = HCOO^- + CH_3COOH$

ثابت التوازن هو: $K = \frac{[CH_3COOH]_f \times [HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f [CH_3COO^-]_f} = \frac{[CH_3COOH]_f \times [HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f [CH_3COO^-]_f} \times \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$

3- المعايرة حمض - أساس:

3-1 - معايرة حمض قوي بأساس قوي: مثلا معايرة (H_3O^+, Cl^-) بـ (Na^+, HO^-)

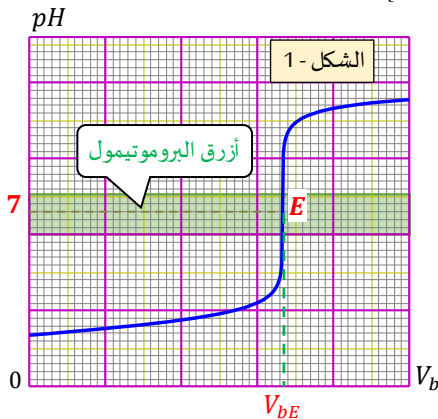
معادلة التفاعل باختصار: $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$

بيان المعايرة $pH = f(V_b)$ الشكل 1 -

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ (التعديل):

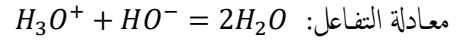
$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} mol/L$, $[Cl^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}$, $[Na^+] = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$

من بين الكواشف الملونة المناسبة لهذه المعايرة: أزرق البروموتيمول [6 - 7,6]



2-3 - معايرة أساس قوي بحمض قوي:

مثلا معايرة (Na^+, HO^-) بـ (H_3O^+, Cl^-)

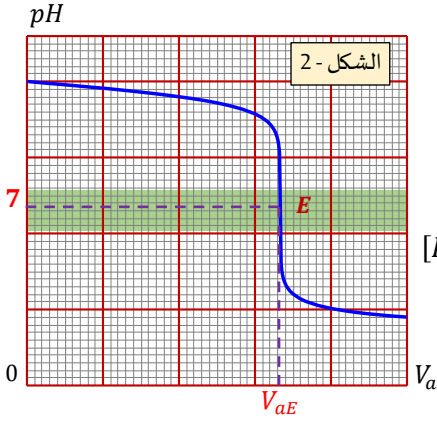


بيان المعايرة $pH = f(V_a)$: الشكل - 2

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ (التعديل):

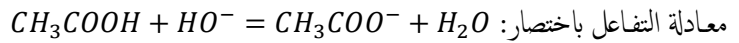
$$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} , [Cl^-] = \frac{C_a V_{aE}}{V_b + V_{aE}} , [Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_b + V_{aE}}$$

من بين الكواشف الملونة المناسبة لهذه المعايرة: أزرق البروموتيمول [6 - 7,6]



3-3 - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:

مثلا معايرة CH_3COOH بواسطة (Na^+, HO^-)



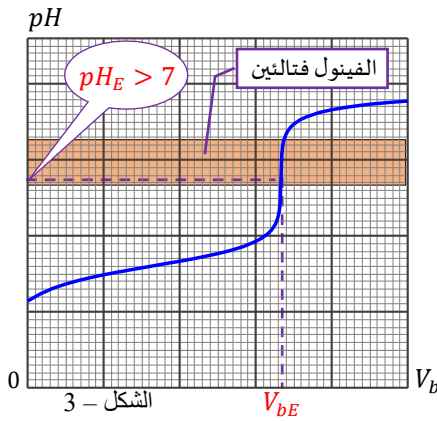
بيان المعايرة: الشكل - 3

تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ:

$$[Na^+] = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}} , [HO^-] = 10^{pH_E - 14} , [H_3O^+] = 10^{-pH_E}$$

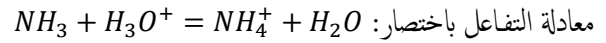
$$[CH_3COOH] = [HO^-] , [CH_3COO^-] \approx [Na^+]$$

من بين الكواشف الملونة المناسبة لهذه المعايرة: الفينول فتالين [8,2 - 10]



4-3 - معايرة أساس ضعيف بحمض قوي:

مثلا معايرة NH_3 بواسطة (H_3O^+, Cl^-)



بيان المعايرة: الشكل - 4

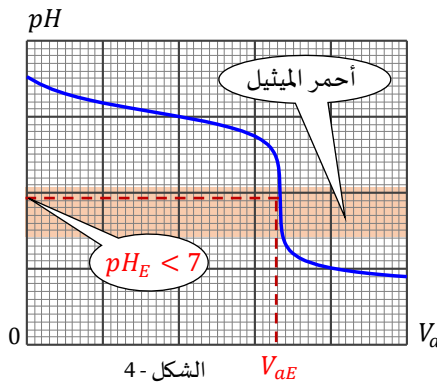
تراكيز الأفراد الكيميائية عند نقطة التكافؤ:

$$[Cl^-] = \frac{C_a V_{aE}}{V_{aE} + V_b} , [HO^-] = 10^{pH_E - 14} , [H_3O^+] = 10^{-pH_E}$$

$$[NH_3] = [H_3O^+] , [NH_4^+] \approx [Cl^-]$$

من بين الكواشف الملونة المناسبة لهذه المعايرة: أحمر الميثيل [4,4 - 6,2]

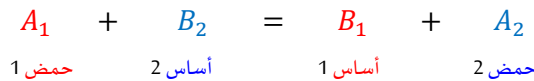
أو الهيلانين [3,1 - 4,4]



الدرس

1 - التفاعل حمض - أساس:

في تفاعل حمض - أساس تتفاعل الشائتين A_1/B_1 و A_2/B_2 ، ونعبر عن التفاعل بالمعادلة التالية:



يُمكن أن تكون إحدى الشائتين خاصة بالماء، أي إما H_3O^+/H_2O (الماء أساس) أو H_2O/HO^- (الماء حمض).

ثابت توازن هذا التفاعل هو: $K = \frac{[B_1]_f \times [A_2]_f}{[A_1]_f \times [B_2]_f}$ ، ويضرب البسط والمقام في $[H_3O^+]_f$ نجد:

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})} , K = \frac{[A_2]_f}{[B_2]_f \times [H_3O^+]_f} \times \frac{[H_3O^+]_f \times [B_1]_f}{[A_1]_f}$$

مثال: تفاعل شوارد NH_4^+ مع الماء (نتحصل على شوارد الأمونيوم من حل كلور الأمونيوم NH_4Cl في الماء)

الثنائيتان المتفاعلتان هما: H_3O^+/H_2O و NH_4^+/NH_3
معادلة التفاعل هي $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$

ثابت التوازن هو: $K = \frac{[H_3O^+]_f \times [NH_3]_f}{[NH_4^+]_f}$

نعلم أن ثابت الحموضة الخاص بالثنائية NH_4^+/NH_3 هو: $K_{a1} = \frac{[H_3O^+]_f \times [NH_3]_f}{[NH_4^+]_f}$ ، وبالتالي $K = \frac{K_{a1}}{1}$ ، وهو من الشكل $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$

حيث $K_{a2} = 1$ ، هو ثابت الحموضة الخاص بالثنائية H_3O^+/H_2O

متى نعتبر التفاعل بين الحمض والأساس تاماً؟

لدينا ثابت التوازن $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$. نعتبر حالتين:

الحالة الأولى: $K > 1$: أي $K_{a1} > K_{a2}$ ، أي $pK_{a2} > pK_{a1}$.

ننتقل مجال التغلب للثنائيتين A_1/B_1 و A_2/B_2 (الشكل - 1)

- ما دام pK_{a2} أكبر ، معنى هذا أن الأساس B_2 أقوى من الأساس B_1

- ما دام pK_{a1} أصغر ، معنى هذا أن الحمض A_1 أقوى من الحمض A_2 .

إذن نحن أمام تفاعل يتم بين أساس أقوى وحمض أقوى ، فهذا التفاعل مؤهل لأن يكون تاماً .

الحالة الثانية: $K < 1$: أي $K_{a1} < K_{a2}$ ، أي $pK_{a1} > pK_{a2}$.

ننتقل مجال التغلب للثنائيتين A_1/B_1 و A_2/B_2 (الشكل - 2)

- ما دام pK_{a2} أصغر ، معنى هذا أن الأساس B_2 أضعف من الأساس B_1 .

- ما دام pK_{a1} أكبر ، معنى هذا أن الحمض A_1 أضعف من الحمض A_2 .

إذن نحن أمام تفاعل يتم بين أساس أضعف وحمض أضعف ، فهذا التفاعل مؤهل أن لا يحدث .

يحدث التفاعل بين فردين من ثنائيتين أساس / حمض كلما كان هذان الفردان بعديين عن بعضهما على محور مجالات التغلب .
تبيّن التجربة أنه إذا كان $pK_{a2} - pK_{a1} > 4$ يُمكن اعتبار التفاعل تاماً .

2- المعايرة حمض - أساس:

المعايرة هي الوسيلة التي تمكننا من تحديد كمية مادة النوع الكيميائي الذي نعايره. يوجد نوعان من المعايرة:

- المعايرة التي تعتمد على تحطيم النوع الكيميائي الذي نعايره، وهي معايرة تتركز على تفاعل كيميائي، مثلاً معايرة محلول حمضي بمحلول أساسي .

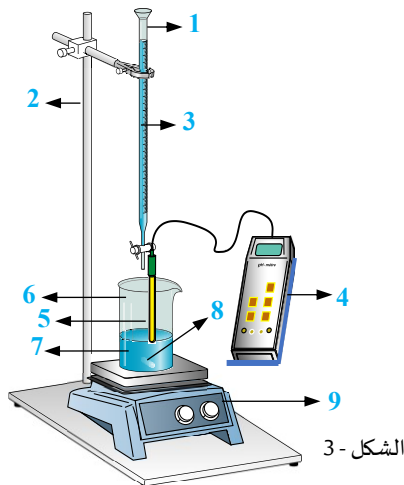
- المعايرة التي لا يتحطم فيها النوع الكيميائي الذي نعايره، وهي لا تتركز على تفاعل كيميائي، مثلاً تحديد تركيز مصّل فيزيولوجي بواسطة

قياس الناقلية لعدة محاليل مخففة ثم رسم البيان $G = f(C)$. (انظر درس الناقلية - السنة الثانية).

نتطرق في هذا الدرس للمعايرة الأولى، أي اعتماداً على تفاعل كيميائي وندرس نمطين، هما المعايرة بقياس pH المزيج أو باستعمال كاشف ملون

والمعايرة بقياس الناقلية النوعية للمزيج المتفاعل .

2-1- المعايرة بقياس pH المزيج: التركيب المستعمل (الشكل - 3)



1: السحاحة المدرّجة

2: حامل

3: المحلول الذي نعايره به (المعاير، بكسر الياء)

4: علبية مقياس pH

5: مسبار مقياس pH

6: بيشر

7: المحلول الذي نعايره

8: المغناطيس الدوّار

9: مخلّاط مغناطيسي

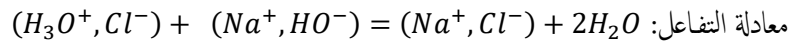


2-2 - البروتوكول التجريبي للمعايرة:

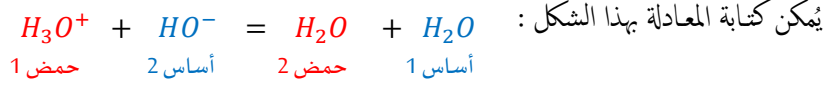
نأخذ بواسطة ماصة مزودة بإحاسة حجم معلوماً من المحلول الذي نريد معايرته ونضعه في البيشر، ثم نملأ السحاحة بالمحلول الذي نعاير به. نغمر مسلاط pH متر في البيشر بعد تهيئته. (ارجع لطريقة التهيئة في الدرس الثاني) نضع البيشر فوق المخلاط، ونضبط درجة حرارة المحلول على $25^{\circ}C$. نشغل المخلاط، ونشرع في إضافة المحلول من السحاحة، وبعد كل إضافة (حوالي 1 mL) نقرأ قيمة pH المزيج، ونسجل النتائج في جدول. **ملاحظة:** يجب تخفيف المحلول قبل معايرته إذا كان مركزاً جداً، حتى لا نستهلك كمية كبيرة من المحلول الموجود في السحاحة، ثم بعد المعايرة نستعمل معامل التمديد لإيجاد التركيز الأصلي (التركيز قبل التمديد).

3-2 - معايرة حمض قوي بأساس قوي:

نعاير مثلاً محلولاً لحمض كلور الهيدروجين (H_3O^+, Cl^-) بواسطة محلول لهيدروكسيد الصوديوم (Na^+, HO^-).



الثنائيتان أساس / حمض هما: H_3O^+/H_2O ، H_2O/HO^-



ثابت التوازن لهذا التفاعل: $K = \frac{1}{[H_3O^+]_f \times [HO^-]_f} = \frac{1}{K_e}$

ولدينا بالنسبة للثنائية H_3O^+/H_2O : $K_{a1} = 1$ ، وبالنسبة للثنائية H_2O/HO^- : $K_{a2} = K_e$ ، وبالتالي:

$$K = \frac{1}{K_e} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{14}$$

منحنى المعايرة: المنحنى الذي يعطي تغيرات pH المزيج بدلالة حجم المحلول الأساسي المضاف (الشكل - 4) أجزاء البيان:

النقطة A: توافق قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول الأساسي.

لتكن هذه القيمة pH_0 ، نكتب إذن $[H_3O^+]_0 = C_a = 10^{-pH_0}$ حيث C_a التركيز المولي للمحلول الحمضي (حمض قوي)

الجزء AB: في هذا الجزء نلاحظ تناسباً خطياً تقريبياً بين pH وحجم المحلول الأساسي المضاف.

$$(1) \quad pH = -\text{Log} [H_3O^+]$$

ولدينا $n(H_3O^+) = C_a V_a - C_b V_b$

$$[H_3O^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$pH = -\text{Log} \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \quad (1)$$

يحدث في هذا الجزء التفاعل: $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$

الجزء BD:

نلاحظ ارتفاعاً مفاجئاً لقيمة pH المزيج، وذلك لانتقال طبيعة المزيج من حامضية لقاعدية من أجل إضافة قطرات فقط من المحلول الأساسي.

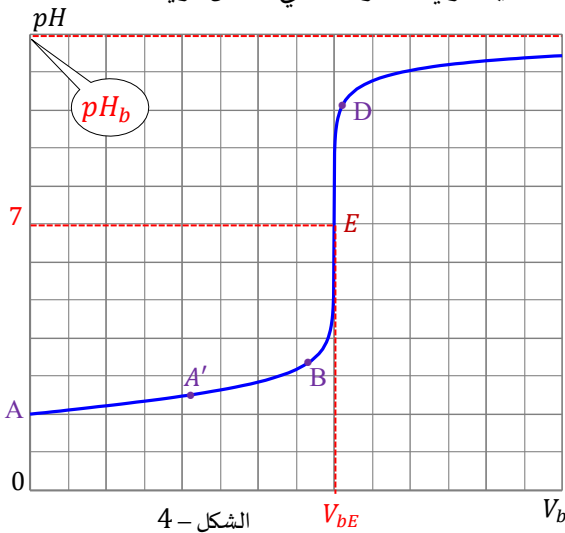
النقطة E:

هي نقطة التكافؤ حمض - أساس ($pH = 7$) ، وتسمى كذلك نقطة التعديل، حيث يكون عند هذه النقطة $n(H_3O^+) = n(HO^-)$

$$C_a V_a = C_b V_{bE}$$

بعد النقطة D:

الخط المقارب الأفقي للبيان يقطع محور الترتيب في القيمة pH_b ، وهي قيمة pH المحلول الأساسي (Na^+, HO^-). والسبب هو أنه عند إضافة حجم كبير من السحاحة، يصبح حجم المحلول الحمضي في المزيج محملاً أمامه.





بعد النقطة D يكون لدينا $n(HO^-) = C_b V_b - C_a V_a$ ، وبالتالي $[HO^-] = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$

ومن الجداء الشاردي للماء نجد: $[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[HO^-]} = 10^{-14} \times \frac{V_a + V_b}{C_b V_b - C_a V_a}$

ولدينا $pH = -\text{Log} [H_3O^+]$ ، وبالتالي $pH = 14 + \text{Log} \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$

تركيز الأفراد الكيميائية: الأفراد الكيميائية هي: Na^+ ، Cl^- ، HO^- ، H_3O^+

- في نقطة قبل التكافؤ (مثلا النقطة A') :

$$[Na^+] = \frac{C_b V_{bA'}}{V_a + V_{bA'}} ، [Cl^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bA'}} ، [HO^-] = 10^{pH_{A'} - 14} ، [H_3O^+] = 10^{-pH_{A'}}$$

- عند نقطة التكافؤ: في هذه النقطة يكون $pH = 7$ ، وبالتالي:

$$[Cl^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}} ، [Na^+] = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}} ، [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} ، [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

4-2 - معايرة أساس قوي بحمض قوي:

نعاير مثلا محلول هيدروكسيد الصوديوم (Na^+, HO^-) بواسطة محلول حمض كلور الهيدروجين (H_3O^+, Cl^-).

معادلة التفاعل: $(H_3O^+, Cl^-) + (Na^+, HO^-) = (Na^+, Cl^-) + 2H_2O$

الشائنتان أساس / حمض هما: H_2O/HO^- ، H_3O^+/H_2O

يمكن كتابة المعادلة بهذا الشكل:



أساس 1 حمض 2 ، أساس 2 حمض 1

ثابت التوازن لهذا التفاعل: $K = \frac{1}{[H_3O^+]_f \times [HO^-]_f} = \frac{1}{K_e}$

ولدينا بالنسبة للشائنة $K_{a1} = 1 : H_3O^+/H_2O$ ، وبالنسبة للشائنة $K_{a2} = K_e : H_2O/HO^-$ ، وبالتالي:

$K = \frac{1}{K_e} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{14}$ ، ومنه نعتبر التفاعل تاما، لأن $K > 10^4$.

منحنى المعايرة: المنحنى الذي يعطي تغيرات pH المزيج بدلالة حجم المحلول الحمضي المضاف (الشكل - 5)

أجزاء البيان:

النقطة A : توافق قيمة pH المحلول الأساسي قبل إضافة المحلول الحمضي. لتكن هذه القيمة pH_0 ، نكتب إذن:

$$[HO^-] = C_b = 10^{pH_0 - 14}$$

حيث C_b التركيز المولي للمحلول الأساسي (أساس قوي).

الجزء AC : في هذا الجزء نلاحظ تناسبا خطيا تقريبا بين pH

وحجم المحلول الحمضي المضاف، ويكون pH المزيج في هذا الجزء:

$$(2) \quad pH = -\text{Log} [H_3O^+]$$

ولدينا $n(HO^-) = C_b V_b - C_a V_a$

$$[HO^-] = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$$

ومن الجداء الشاردي نجد $[H_3O^+] = 10^{-14} \times \frac{V_a + V_b}{C_b V_b - C_a V_a}$

$$pH = 14 - \text{Log} \frac{V_a + V_b}{C_b V_b - C_a V_a} \quad (2)$$

يحدث في هذا الجزء التفاعل: $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$

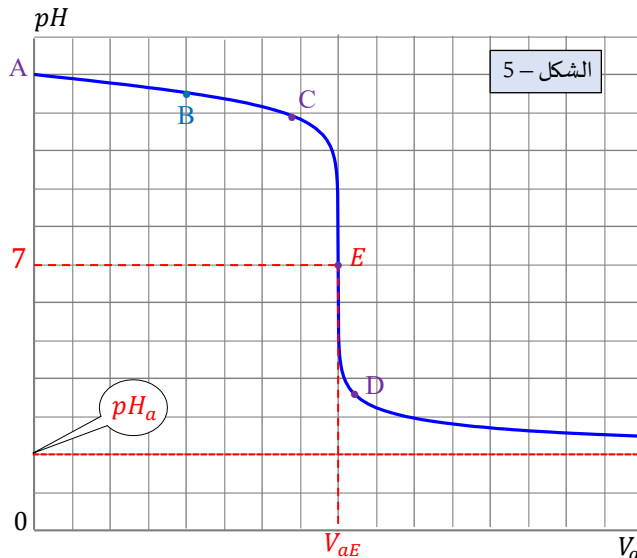
الجزء CD :

نلاحظ انخفاضا مفاجئا لقيمة pH المزيج، وذلك لانتقال طبيعة المزيج من أساسية لحمضية من أجل إضافة قطرات فقط من المحلول الحمضي.

النقطة E :

هي نقطة التكافؤ حمض - أساس ($pH = 7$)، وتسمى كذلك نقطة التعديل، حيث يكون عند هذه النقطة $n(H_3O^+) = n(HO^-)$

$$C_a V_{aE} = C_b V_b$$



بعد النقطة D:

يقطع الخط المقارب الأفقي للبيان محور الترتيب في القيمة pH_A ، وهي قيمة pH المحلول الحمضي (H_3O^+, Cl^-) . والسبب هو أنه عند إضافة حجم كبير من السحاحة ، يصبح حجم المحلول الأساسي في المزيج ممثلاً أمامه .

$$[H_3O^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \quad \text{وبالتالي} \quad n(H_3O^+) = C_a V_a - C_b V_b \quad \text{لدينا}$$

$$pH = -\text{Log} [H_3O^+] \quad \text{ولدينا} \quad pH = \text{Log} \frac{V_a + V_b}{C_a V_a - C_b V_b} \quad \text{وبالتالي}$$

تراكيز الأفراد الكيميائية:

الأفراد الكيميائية هي: Na^+ ، Cl^- ، HO^- ، H_3O^+

عند نقطة قبل التكافؤ (مثلا النقطة B):

$$[Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_{aB} + V_b} \quad , \quad [Cl^-] = \frac{C_a V_a}{V_{aB} + V_b} \quad , \quad [HO^-] = 10^{pH_B - 14} \quad , \quad [H_3O^+] = 10^{-pH_B}$$

عند نقطة التكافؤ: في هذه النقطة يكون $pH = 7$ ، وبالتالي:

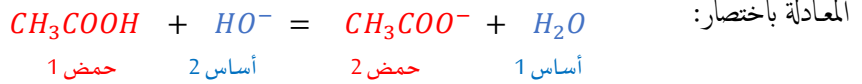
$$[Cl^-] = \frac{C_a V_a}{V_{aE} + V_b} \quad , \quad [Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_{aE} + V_b} \quad , \quad [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad , \quad [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

5-2 - معايرة حمض ضعيف بأساس قوي:

نعاير مثلاً محلولاً لحمض الإيثانويك (CH_3COOH) بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم (Na^+, HO^-) .

معادلة التفاعل: $CH_3COOH + (Na^+, HO^-) = (CH_3COO^-, Na^+) + H_2O$

الثنائيتان هما: $pK_{a1} = 4,8 : CH_3COOH/CH_3COO^-$ ، $pK_{a2} = pK_e = 14 : H_2O/HO^-$

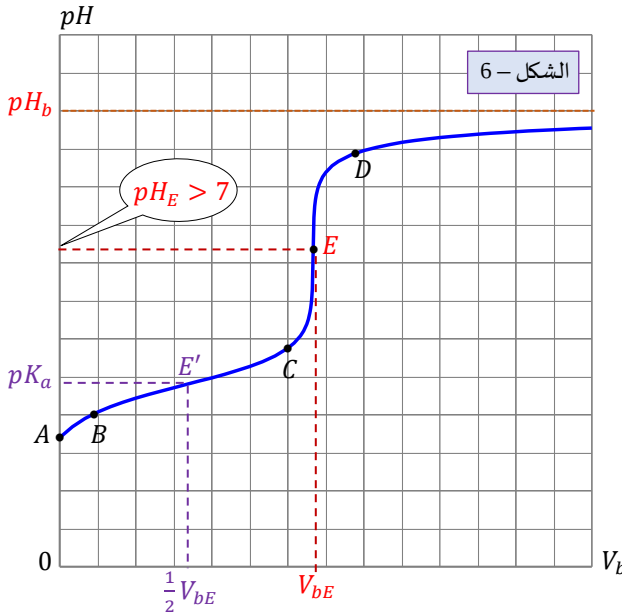


ثابت التوازن لهذا التفاعل هو: $K = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f \times [HO^-]_f}$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]_f \times [CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} \quad \text{لدينا} \quad K_{a2} = [H_3O^+]_f \times [HO^-]_f \quad \text{وبقسمة عبارة } K_{a1} \text{ على عبارة } K_{a2}$$

$$K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{9,2} \quad \text{وبالتالي} \quad \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f \times [HO^-]_f} = K$$

منحنى المعايرة: الشكل - 6



شرح مختلف أجزاء البيان:

النقطة A: pH_A هو قيمة pH المحلول الحمضي قبل إضافة المحلول

الأساسي ، حيث بواسطة هذه القيمة لا يمكن استنتاج التركيز المولي

للمحلول الحمضي بالعلاقة $pH_A = -\text{Log} C_a$

لأن $C_a \neq [H_3O^+]$ (الحمض ضعيف).

الجزء AB: نلاحظ ارتفاعاً محسوساً في قيمة pH ، وسببه يرجع

إلى ما يلي:

قبل إضافة المحلول الأساسي ، لا تتجاهل تماماً التشرّد المستبق

للحمض ، معناه توجد كمية ، ولو أنها ضئيلة من شوارد الهيدرونيوم

H_3O^+ ، إذن في هذه المرحلة من المعايرة يحدث التفاعل بين

شوارد الهيدروكسيد النازلة من السحاحة وشوارد الهيدرونيوم

الموجودة في البشير .

ملاحظة: هذا الجزء من البيان لا يظهر إذا كان الحمض الذي نعايره ممدداً جداً ، وبالتالي لا نحكم على ضعف الحمض بهذا الجزء من البيان ، لأن في

هذه الحالة يصبح شكل البيان في بدايته مشابهاً لبيان معايرة حمض قوي .

الجزء BC: يحدث التفاعل بين جزيئات الحمض (CH_3COOH) وشوارد الهيدروكسيد: $CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$

في هذا الجزء من البيان يكون لدينا $pH = pK_a + \text{Log} \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$ ، $pH = pK_a + \text{Log} \frac{C_b V_b + 10^{-pH_0} \times V_a}{C_a V_a - C_b V_b}$

النقطة E: هي نقطة التكافؤ، حيث عند هذه النقطة يكون $pH > 7$ وكمية مادة الحمض تساوي كمية مادة شوارد الهيدروكسيد، أي:

$$C_a V_a = C_b V_{bE}$$

الملح الناتج عن تفاعل أساس قوي مع حمض ضعيف (CH_3COO^- , Na^+) له طبيعة أساسية. نعلم أن الشاردة Na^+ لا تؤثر في الماء

(معناه لا تُغيّر قيمة pH المحلول)، لكن الشاردة الناتجة عن حمض ضعيف عبارة عن أساس ضعيف، وتؤثر في الماء حسب المعادلة:

$CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + HO^-$ ، وبالتالي المزيج لا يكون معتدلاً. **عند نقطة التكافؤ يكون للمزيج طبيعة أساسية**
 $pH_E > 7$

ملاحظة هامة: عند نقطة التكافؤ $[CH_3COOH] \neq 0$ ، بل $[CH_3COOH] = [HO^-]$

بعد النقطة D: الخط المقارب الأفقي يقطع محور الترتيب في قيمة pH المحلول الأساسي الذي نعاير به، أي pH_b . السبب هو أن عند إضافة حجم كبير من المحلول الأساسي من السخاحة للبيشر يصبح حجم المحلول الحمضي مهيمناً أمامه.

في هذا الجزء من البيان يكون لدينا $[HO^-] = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$

لدينا $pH = -\text{Log} [H_3O^+]$ ، أي $pH = 14 + \text{Log} [HO^-]$. وبالتالي $pH = 14 + \text{Log} \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$

النقطة E': نقطة نصف التكافؤ، وهي النقطة التي تكون فيها نصف كمية الحمض قد استهلكت من طرف الأساس.

عند هذه النقطة نحدّد pK_a الشائبة CH_3COOH/CH_3COO^- ، وذلك من العلاقة $pH = pK_a + \text{Log} \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$. حيث أن عند هذه النقطة يكون $[CH_3COOH]_f = [CH_3COO^-]_f$ ، وبالتالي $pH_{E'} = pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-)$

لأن $\text{Log} \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = 0$

عند نقطة نصف التكافؤ يكون
 $pH = pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-)$

الجزء CD:

نلاحظ ارتفاعاً مفاجئاً في قيمة الـ pH ، حيث ينتقل المزيج من طبيعة حمضية إلى طبيعة أساسية من أجل إضافة كمية قليلة من الأساس.

تراكيز الأفراد الكيميائية:

الأفراد الكيميائية هي CH_3COOH ، CH_3COO^- ، Na^+ ، HO^- ، H_3O^+

- **عند نقطة نصف التكافؤ:** نرمز لحجم الأساس المضاف عند نصف التكافؤ بـ V' ، وهو $V' = \frac{V_{bE}}{2}$

، $[Na^+] = \frac{C_b V'}{V_a + V'}$ ، $[HO^-] = 10^{pK_a - 14}$ ، $[H_3O^+] = 10^{-pK_a}$

من أجل حساب $[CH_3COOH]$ و $[CH_3COO^-]$ ننشئ جدول التقدم لتفاعل المعايرة:

$CH_3COOH +$	$HO^- =$	$CH_3COO^- +$	H_2O
$C_a V_a$	$C_b V'$	0	/
$C_a V_a - x$	$C_b V' - x$	x	/
$C_a V_a - x_f$	$C_b V' - x_f$	x_f	/

عند نصف التكافؤ لدينا:

$$n(HO^-)_f = [HO^-]_f \times (V_a + V')$$

$$n(HO^-)_f = 10^{pK_a - 14} \times (V_a + V')$$

ومن جدول التقدم: $C_b V' - x_f = 10^{pK_a - 14} \times (V_a + V')$

$$x_f = C_b V' - 10^{pK_a - 14} \times (V_a + V')$$

يكون دائماً $C_b V' \gg 10^{pK_a - 14} \times (V_a + V')$. $x_f = C_b V'$ وبالتالي

نقصد بـ x_f التقدم النهائي للتفاعل الحاصل بين كمية من الحمض قدرها $n_a = C_a V_a$ مع كمية من الأساس قدرها $n_b = C_b V'$

لدينا من جدول التقدم: $n(CH_3COO^-) = x_f$ ، وبالتالي $[CH_3COO^-] = \frac{x_f}{V_a + V'} = \frac{C_b V'}{V_a + V'} = [Na^+]$

لدينا من جدول التقدّم: $n(CH_3COOH) = C_a V_a - x_f$ ، وبالتالي $[CH_3COOH] = \frac{C_a V_a - x_f}{V_a + V'}$

ولدينا عند نصف التكافؤ: $C_a V_a = 2 C_b V'$ ، وبالتالي $[CH_3COO^-] = \frac{C_b V'}{V_a + V'}$

ملاحظة: نستعمل هذه الطريقة في كل النقط قبل التكافؤ.

- عند نقطة التكافؤ: حجم المحلول الأساسي المضاف عند التكافؤ هو V_{bE} .

$$[Na^+] = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}} , [HO^-] = 10^{pH_E - 14} , [H_3O^+] = 10^{-pH_E}$$

من أجل حساب $[CH_3COO^-]$ و $[CH_3COOH]$ نشئ جدول التقدّم لتفاعل المعايرة عند التكافؤ:

$CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$			
$C_a V_a$	$C_b V_{bE}$	0	وفرة
$C_a V_a - x$	$C_b V_{bE} - x$	x	/
$C_a V_a - x_f$	$C_b V_{bE} - x_f$	x_f	/

نقصد بـ x_f التقدّم النهائي للتفاعل الحاصل بين كمية من الحمض قدرها

$$n_b = C_b V_{bE}$$

عند التكافؤ لدينا:

$$n(HO^-)_f = [HO^-]_f (V_a + V_{bE})$$

$$n(HO^-)_f = 10^{pH_E - 14} (V_a + V_{bE})$$

$$x_f = C_b V_{bE} - 10^{pH_E - 14} \times (V_a + V_{bE})$$

$$[CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V_a + V_{bE}} = \frac{C_b V_{bE} - 10^{pH_E - 14} \times (V_a + V_{bE})}{V_a + V_{bE}}$$

نعمل دائما $10^{pH_E - 14} \times (V_a + V_{bE})$ أمام $C_b V_{bE}$ ، وبالتالي $[CH_3COO^-]_f = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}} \approx [Na^+]_f$

$$[CH_3COOH]_f = \frac{C_a V_a - x_f}{V_a + V_{bE}} = \frac{C_a V_a - C_b V_{bE} + 10^{pH_E - 14} \times (V_a + V_{bE})}{V_a + V_{bE}}$$

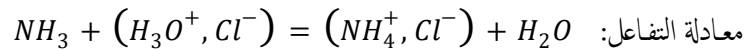
$$[CH_3COOH]_f = \frac{10^{pH_E - 14} \times (V_a + V_{bE})}{V_a + V_{bE}} = 10^{pH_E - 14} = [HO^-]_f$$

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_m} = \frac{C_b V_{bE}}{C_b V_{bE}} = 1$$

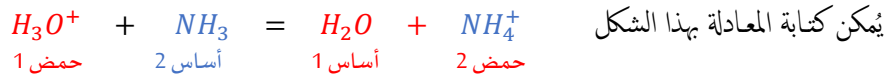
النسبة النهائية للتقدّم: لأن المتفاعل المحد هو HO^- .

6-2 - معايرة أساس ضعيف بحمض قوي:

نعاير مثلا محلولاً لغاز النشادر NH_3 بواسطة محلول حمض كلور الهيدروجين (H_3O^+, Cl^-) .



الشائتين هما: NH_4^+/NH_3 : $(pK_{a2} = 9,2)$ ، H_3O^+/H_2O : $(pK_{a1} = 0)$



ثابت التوازن لهذا التفاعل:

$$K = \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f \times [H_3O^+]_f} = \frac{1}{K_{a2}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

$$K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{9,2 - 0} = 10^{9,2} > 10^4$$

ومنه التفاعل تام.

منحنى المعايرة: الشكل - 7

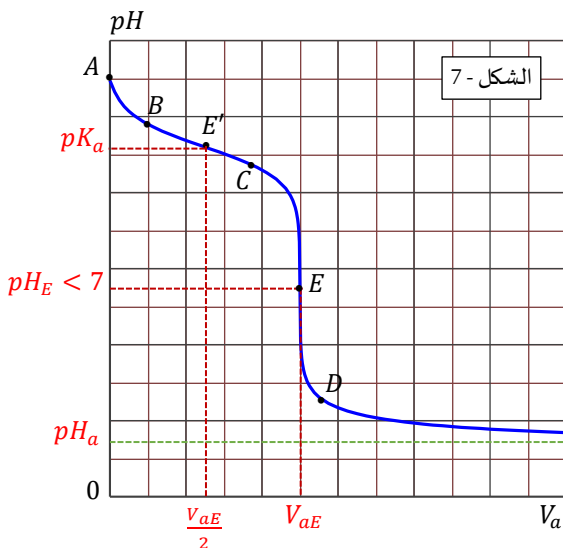
شرح مختلف أجزاء البيان:

النقطة A: pH_A هو قيمة pH المحلول الأساسي قبل إضافة المحلول

الحمضي حيث بواسطة هذه القيمة لا يُمكن استنتاج التركيز المولي للمحلول

$$pH_A = 14 + \text{Log } C_b$$

لأن $[HO^-] \neq C_b$ (الأساس ضعيف).



الجزء AB: نلاحظ انخفاضاً محسوساً في قيمة pH ، وسببه يرجع إلى ما يلي: قبل إضافة المحلول الحمضي ، لا تتجاهل تماماً التشرّد المستبق للأساس ، معناه توجد كمية ، ولو أنها ضئيلة من شوارد الهيدروكسيد HO^- ، إذن في هذه المرحلة من المعايرة يحدث التفاعل بين شوارد الهيدرونيوم النازلة من السحاحة وشوارد الهيدروكسيد الموجودة في البيشر .

ملاحظة: هذا الجزء من البيان لا يظهر إذا كان الأساس الذي نعايره ممدداً جداً ، وبالتالي لا نحكم على ضعف الأساس بهذا الجزء من البيان ، لأن في هذه الحال يصبح شكل البيان في بدايته مشابهاً لبيان معايرة أساس قوي .

الجزء BC: يحدث التفاعل بين جزيئات الأساس (NH_3) وشوارد الهيدرونيوم : $NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$

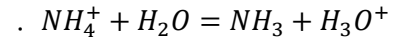
$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{C_b V_b - C_a V_a}{10^{pH_0 - 14} \times V_b + C_a V_a} , \quad pH = pK_a + \text{Log} \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f} \text{ لدينا}$$

النقطة E: هي نقطة التكافؤ ، حيث عند هذه النقطة يكون $pH < 7$ وكمية مادة الأساس تساوي كمية مادة شوارد الهيدرونيوم ، أي

$$C_b V_b = C_a V_{aE}$$

الملح الناتج عن تفاعل حمض قوي مع أساس ضعيف (NH_4^+, Cl^-) له طبيعة حامضية . نعلم أن الشاردة Cl^- لا تؤثر في الماء ، معناه لا تُغير قيمة pH المحلول ، لكن الشاردة الناتجة عن أساس ضعيف تؤثر في الماء حسب المعادلة:

عند نقطة التكافؤ يكون للمزيج طبيعة حامضية
 $pH_E < 7$



ملاحظة هامة: عند نقطة التكافؤ $[NH_3] \neq 0$ ، بل $[NH_3] = [H_3O^+]$

بعد النقطة D: الخط المقارب الأفقي يقطع محور الترتيب في قيمة pH المحلول الحمضي الذي نعاير به ، أي pH_a . السبب هو أن عند إضافة حجم كبير من المحلول الحمضي من السحاحة للبيشر يصبح حجم المحلول الأساسي مضملاً أمامه .

$$pH = \text{Log} \frac{V_a + V_b}{C_a V_a - C_b V_b} \text{ وبالتالي } [H_3O^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

النقطة E': نقطة نصف التكافؤ ، وهي النقطة التي تكون فيها نصف كمية الأساس قد استهلكت من طرف الحمض .

$$. \quad pH = pK_a + \text{Log} \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f} \text{ عند هذه النقطة نحدّد } pK_a \text{ الشائبة } NH_4^+/NH_3 \text{ ، وذلك من العلاقة}$$

$$[NH_3]_f = [NH_4^+]_f \text{ حيث أن عند هذه النقطة يكون}$$

عند نقطة نصف التكافؤ يكون
 $pH = pK_a(NH_4^+/NH_3)$

$$\text{Log} \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f} = 0 \text{ ، لأن } pH_{E'} = pK_a(NH_4^+/NH_3) \text{ وبالتالي}$$

الجزء CD:

نلاحظ انخفاضاً مفاجئاً في قيمة pH ، حيث ينتقل المزيج من طبيعة أساسية إلى طبيعة حمضية من أجل إضافة كمية قليلة من السحاحة .
تركيز الأفراد الكيميائية:

الأفراد الكيميائية هي H_3O^+ ، HO^- ، Cl^- ، NH_4^+ ، NH_3 .

- **عند نقطة نصف التكافؤ:** نرسم لحجم الحمض المضاف عند نصف التكافؤ بـ V' ، وهو $V' = \frac{V_{aE}}{2}$.

$$[H_3O^+] = 10^{-pK_a} \text{ ، } [HO^-] = 10^{pK_a - 14} \text{ ، } [Cl^-] = \frac{C_a V'}{V_b + V'} \text{ . ومن أجل حساب } [NH_4^+] \text{ و } [NH_3]$$

نشئ جدول التقدم لتفاعل المعايرة عند نقطة نصف التكافؤ:
عند نصف التكافؤ لدينا:

NH_3	+	H_3O^+	=	NH_4^+	+	H_2O
$C_b V_b$		$C_a V'$		0		وفرة
$C_b V_b - x$		$C_a V' - x$		x		/
$C_b V_b - x_f$		$C_a V' - x_f$		x_f		/

$$n(H_3O^+)_f = [H_3O^+]_f \times (V_b + V')$$

$$n(H_3O^+)_f = 10^{-pK_a} \times (V_b + V')$$

ومن جدول التقدم: $C_a V' - x_f = 10^{-pK_a} \times (V_b + V')$ ، ومنه $x_f = C_a V' - 10^{-pK_a} \times (V_b + V')$

يكون دائماً $C_a V' \gg 10^{-pK_a} \times (V_b + V')$. (>> : معناه أكبر بكثير) ، وبالتالي $x_f = C_a V'$

نقصد بـ x_f التقدّم النهائي للتفاعل الحاصل بين كمية من الأساس قدرها $n_b = C_b V_b$ مع كمية من الحمض قدرها $n_a = C_a V'$

$$[NH_4^+]_f = \frac{x_f}{V_b + V'} = \frac{C_a V'}{V_b + V'} = [Cl^-] \text{ ، وبالتالي ، } n(NH_4^+)_f = x_f \text{ ، ولدينا من جدول التقدّم:}$$

$$[NH_3]_f = \frac{C_b V_b - x_f}{V_b + V'} = \frac{C_b V_b - C_a V'}{V_b + V'} \text{ ، وبالتالي } n(NH_3)_f = C_b V_b - x_f \text{ ، ولدينا من جدول التقدّم:}$$

$$[NH_3]_f = \frac{C_a V'}{V_b + V'} = [NH_4^+]_f \text{ ، وبالتالي } C_b V_b = 2 C_a V' \text{ ، ولدينا عند نصف التكافؤ:}$$

ملاحظة: نستعمل هذه الطريقة في كل النقط قبل التكافؤ.

- عند نقطة التكافؤ: حجم الحمض المضاف عند التكافؤ هو V_{aE} .

$$[Cl^-] = \frac{C_a V_{aE}}{V_{aE} + V_b} \text{ ، } [HO^-] = 10^{pH_E - 14} \text{ ، } [H_3O^+] = 10^{-pH_E}$$

من أجل حساب $[NH_4^+]_f$ و $[NH_3]_f$ ننشئ جدول التقدّم لتفاعل المعايرة عند التكافؤ:
عند التكافؤ لدينا:

NH_3	+	H_3O^+	=	NH_4^+	+	H_2O
$C_b V_b$		$C_a V_{aE}$		0		بوفرة
$C_b V_b - x$		$C_a V_{aE} - x$		x		/
$C_b V_b - x_f$		$C_a V_{aE} - x_f$		x_f		/

$$n(H_3O^+)_f = [H_3O^+]_f \times (V_b + V_{aE})$$

$$n(H_3O^+)_f = 10^{-pH_E} \times (V_b + V_{aE})$$

$$C_a V_{aE} - x_f = 10^{-pH_E} \times (V_b + V_{aE})$$

$$x_f = C_a V_{aE} - 10^{-pH_E} \times (V_b + V_{aE})$$

نقصد بـ x_f التقدّم النهائي للتفاعل الحاصل بين كمية من الحمض قدرها $n_a = C_a V_{aE}$ مع كمية من الأساس قدرها $n_b = C_b V_b$

$$\text{من جدول التقدّم: } [NH_4^+]_f = \frac{x_f}{V_b + V_{aE}} = \frac{C_a V_{aE} - 10^{-pH_E} \times (V_b + V_{aE})}{V_b + V_{aE}}$$

$$[NH_4^+]_f = \frac{C_a V_{aE}}{V_b + V_{aE}} \approx [Cl^-] \text{ ، وبالتالي } C_a V_{aE} \times (V_b + V_{aE}) \times 10^{-pH_E} \text{ أهمل دائما}$$

$$\text{، ولدينا عند التكافؤ } C_a V_{aE} = C_b V_b \text{ ، وبالتالي } [NH_3]_f = \frac{C_b V_b - x_f}{V_b + V_{aE}} = \frac{C_b V_b - C_a V_{aE} + 10^{-pH_E} \times (V_b + V_{aE})}{V_b + V_{aE}}$$

$$[NH_3]_f = \frac{10^{-pH_E} \times (V_b + V_{aE})}{V_b + V_{aE}} = 10^{-pH_E} = [H_3O^+]_f$$

$$H_3O^+ \text{ النسبة النهائية للتقدّم: } \tau_f = \frac{x_f}{x_m} = \frac{C_a V_{aE}}{C_a V_{aE}} = 1 \text{ ، لأن المتفاعل المحد هو } H_3O^+$$

2-7- تعيين نقطة التكافؤ:

طريقة استعمال بيان المشتق $\frac{dpH}{dV}$:

شرح رياضي: لتكن الدالة $f(x) = x^4 + 2x^3$

$$\text{إن مشتق هذه الدالة هو: } f'(x) = \frac{df}{dx} = 4x^3 + 6x^2$$

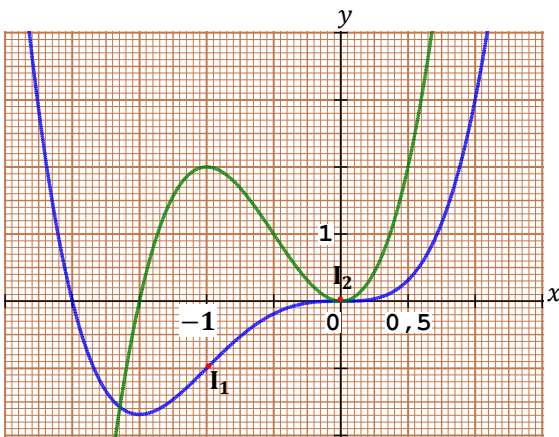
$$\text{المشتق الثاني هو } f''(x) = \frac{d^2f}{dx^2} = 12x^2 + 12x$$

نمثل بيانيا الدالة والمشتق الأول في نفس المعلم.

الدالة $f(x)$ تقبل نقطتي انعطاف هما: $I_1(-1, -1)$ ، $I_2(0, 0)$

نلاحظ أن في هاتين النقطتين تقبل الدالة $f'(x)$ نهايتين حديتين

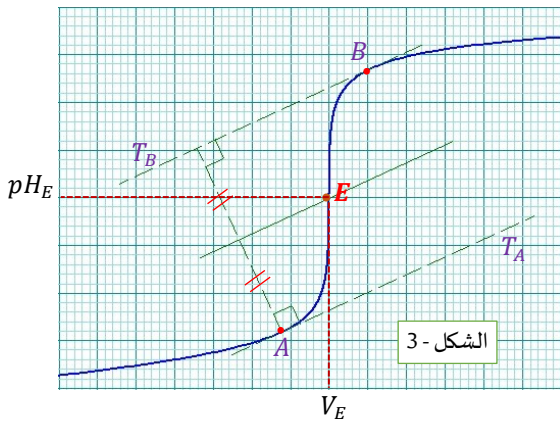
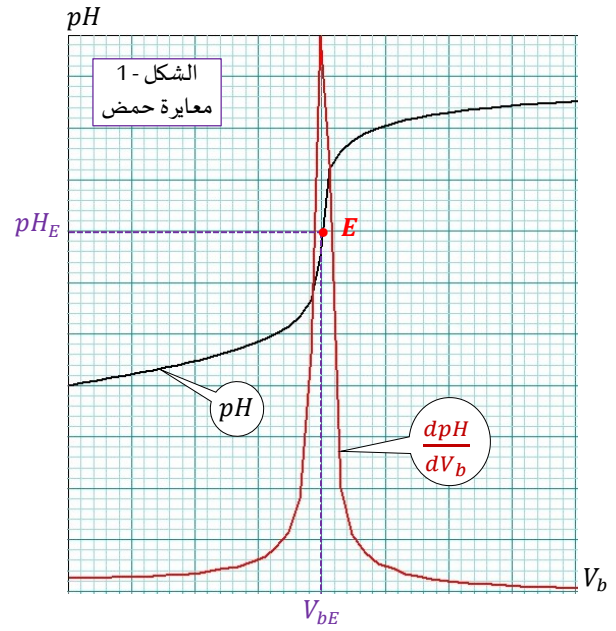
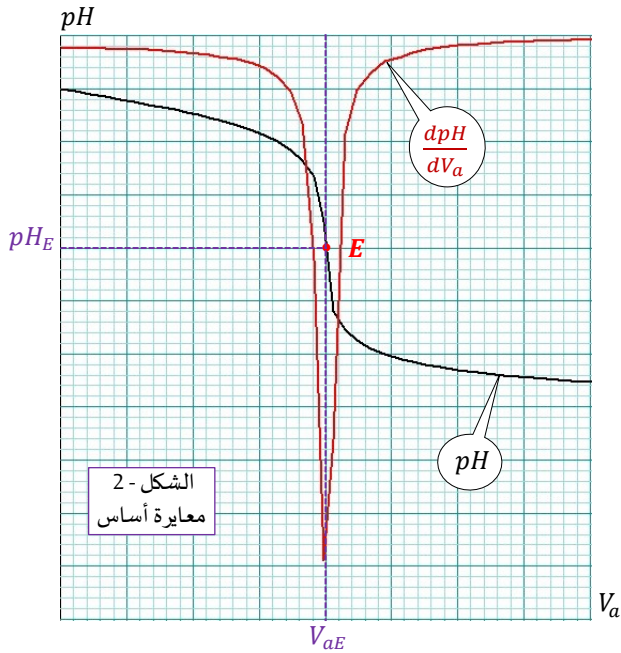
فاصلتهما هما نفس فاصلتي نقطتي انعطاف الدالة $f(x)$.



ملاحظة: رغم أنّ البيان $pH = f(V)$ عبارة عن تمثيل علاقيتين مختلفتين، إحداها قبل التكافؤ والأخرى بعد التكافؤ، فإن نقطة التكافؤ تبقى

دائما نقطة انعطاف، حيث تفصل بين التفرع والتحدّب في البيان.

بيان المعايرة $pH = f(V)$ يعطف عند النقطة E (نقطة التكافؤ) (الشكلان 1 و 2)



طريقة المماسين المتوازيين:

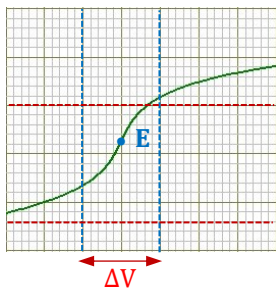
نختار النقطة A بجوار منتصف الالتواء السفلي في البيان، والنقطة B بجوار منتصف الالتواء العلوي في البيان، ثم نرسم فيها مماسين متوازيين T_A و T_B نرسم المستقيم D الموازي للمماسين والذي يمر بمنتصف البعد العمودي بين المماسين.

يقطع المستقيم D البيان في نقطة التكافؤ E . (الشكل - 3)

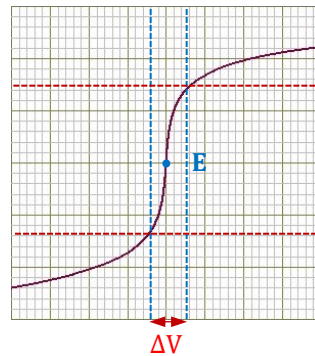
8-2 - استعمال الكواشف الملونة في المعايرة:

إن تحديد نقطة التكافؤ بواسطة كاشف ملون تكون دقيقة كلما كان تغير pH بجوارها مفاجئاً أكثر، أي من أجل قطرة أو قطرتين من السحاحة (الموافق للحجم ΔV) يتغير pH المنزج بقيمة كبيرة.

في الشكل - 3، الدقة في حجم التكافؤ أكبر مما في الشكل - 4. نستعمل في المعايرة الكاشف الذي مجال تغير لونه يشمل نقطة التكافؤ. يجب أن نكون على علم بالحمض أو الأساس الذي نعيه إن كان قوياً أو ضعيفاً في حالة اختيار الكاشف.

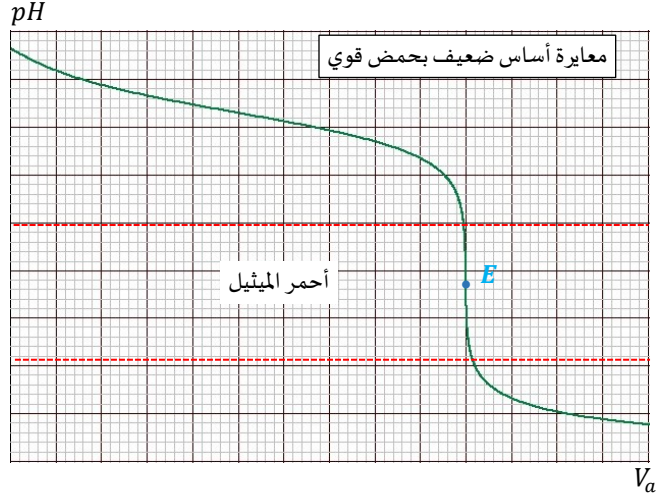
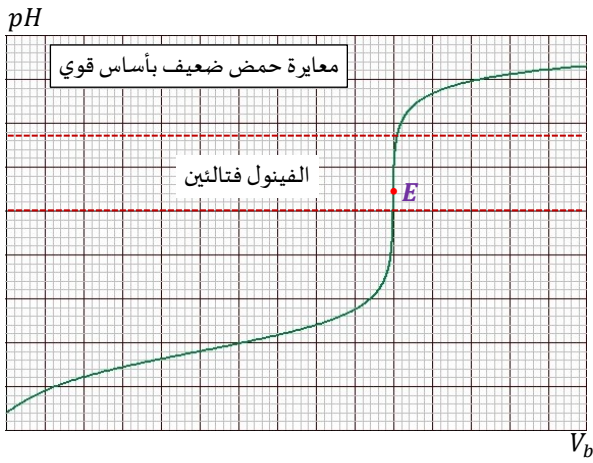
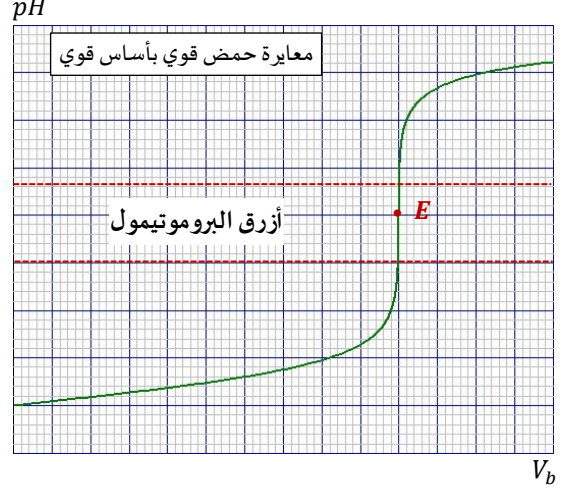
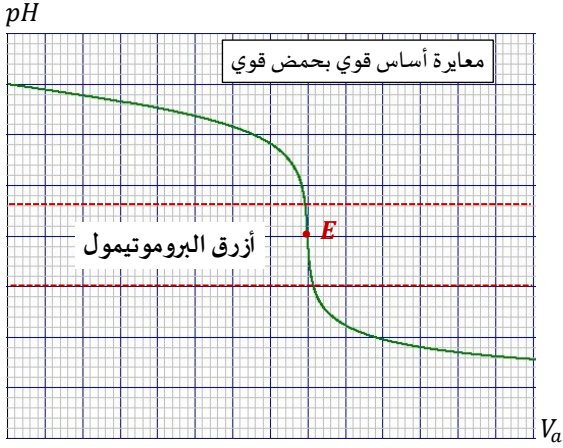


الشكل - 4



الشكل - 3

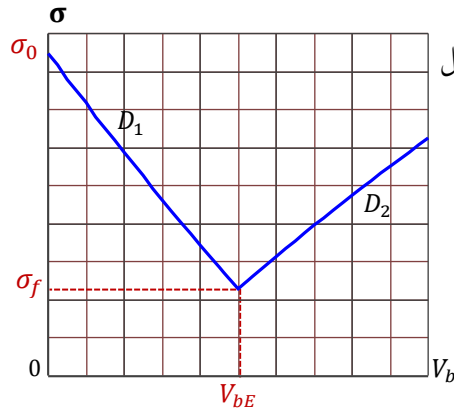
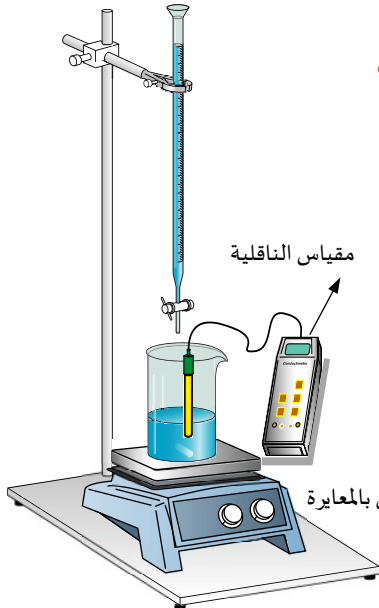
الكواشف كثيرة الاستعمال في المعايرة حمض - اساس:



9-2 - المعايرة بقياس الناقلية:

مثال: معايرة محلول مائي لحمض قوي بمحلول مائي لأساس قوي:

نعاير مثلا (H_3O^+, Cl^-) بواسطة (Na^+, HO^-) ، حيث نأخذ حجما كبيرا من المحلول الحمضي مقارنة مع المحلول الأساسي المضاف من أجل إهمال مفعول التمديد على تغير الناقلية، ونعتبر أن التراكيز المولية للشوارد تتغير فقط بفعل تغير كمية المادة، وليس بتغير الحجم. شرح مختلف أجزاء البيان:



- القيمة σ_0 : هي قيمة الناقلية النوعية للمحلول الحمضي قبل فتح السحاحة ($V_b = 0$).

$$\sigma_0 = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]$$

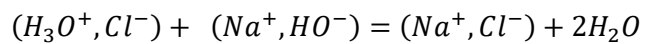
وبما أن الحمض قوي، فإن $[H_3O^+] = [Cl^-] = C_a$

قبل التكافؤ:

المستقيم D_1 (ميله سالب) يمثل تغير الناقلية النوعية

للمزج قبل الوصول للتكافؤ.

في هذا الجزء من البيان تتناقص شوارد H_3O^+ وتزداد شوارد Na^+ نتيجة التفاعل:



عبارة الناقلية النوعية بدلالة حجم المحلول الأساسي $\sigma = f(V_b) : \sigma = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]$

$$: V_a \text{ أمام } V_b \text{ وإهمال } V_b \text{ أمام } V_a, \sigma = \lambda_{H_3O^+} \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} + \lambda_{Na^+} \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} + \lambda_{Cl^-} \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \times \left(C_a - V_b \frac{C_b}{V_a} \right) + \lambda_{Na^+} \times \frac{C_b}{V_a} V_b + \lambda_{Cl^-} \times C_a$$

$$\sigma = \frac{C_b}{V_a} (\lambda_{Na^+} - \lambda_{H_3O^+}) V_b + C_a (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})$$

ولدينا الناقلية النوعية للمحلول قبل فتح السحاحة: $\sigma_0 = C_a (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})$ ، وبالتالي: $\sigma = \frac{C_b}{V_a} (\lambda_{Na^+} - \lambda_{H_3O^+}) V_b + \sigma_0$

وهذه العلاقة من الشكل $\sigma = aV_b + b$ ، حيث $a = \frac{C_b}{V_a} (\lambda_{Na^+} - \lambda_{H_3O^+})$ و $b = \sigma_0$ ، مع العلم أن $a < 0$

لأن $\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{Na^+}$.

بعد التكافؤ:

المستقيم D_2 (ميله موجب) يمثل تغيّر الناقلية النوعية للمزيج بعد التكافؤ.

في هذا الجزء من البيان تتزايد شوارد Na^+ وكذلك شوارد HO^- ، حيث لا يوجد أي تفاعل.

عبارة الناقلية النوعية بدلالة حجم المحلول الأساسي $\sigma = f(V_b) : \sigma = \lambda_{HO^-} [HO^-] + \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]$

$$\sigma = \lambda_{HO^-} \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} + \lambda_{Na^+} \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} + \lambda_{Cl^-} \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

$$: V_a \text{ أمام } V_b \text{ وإهمال } V_b \text{ أمام } V_a, \sigma = \lambda_{HO^-} \times \frac{C_b}{V_a} V_b - \lambda_{HO^-} \times C_a + \lambda_{Na^+} \frac{C_b}{V_a} V_b + \lambda_{Cl^-} \times C_a$$

$$(1) \quad \sigma = \frac{C_b}{V_a} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) V_b + C_a (\lambda_{Cl^-} - \lambda_{HO^-})$$

وهذه العلاقة من الشكل $\sigma = aV_b + b$ ، حيث $a = \frac{C_b}{V_a} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})$ و $b = C_a (\lambda_{Cl^-} - \lambda_{HO^-})$ ، مع العلم

أن $a > 0$

عند التكافؤ:

عند التكافؤ يكون في المزيج الشوارد Cl^- والشوارد Na^+ أما شوارد الهيدرونيوم وشوارد الهيدروكسيد تكون فائقة القأة.

يكون عند التكافؤ $C_a V_a = C_b V_{bE}$

التركيزان الموليّان لشوارد الكلور والصوديوم هما $[Cl^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}$ ، $[Na^+] = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}}$.

عند إهمال V_{bE} أمام V_a نجد $[Na^+] = [Cl^-] \approx C_a$ ، وبالتالي $\sigma_f \approx C_a (\lambda_{Cl^-} + \lambda_{Na^+})$

ملاحظة: نجد هذه العبارة عندما نضع في العلاقة (1) $V_b = V_{bE}$

