

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit problematiku vodivosti vodných roztoků silných protolytů, seznámí se s konduktometrií jako instrumentální technikou, kterou lze použít k měření vodivosti přímo nebo k detekci bodu ekvivalence v odměrné analýze; žáci jsou obeznámeni se základními principy výpočtů vodivosti (konduktance) či měrné vodivosti (konduktivity); dle použitého elektrolytu titrační křivka variuje a při interpretaci si žák osvojuje podstatná fakta o chování silných protolytů (kyselin a zásad) a jejich vlastnostech; žák se seznámí s aparaturou pro titraci a principem titrační techniky jako jedné ze základních metod kvantitativní odměrné analýzy

Klíčová slova: konduktometrie, silná kyselina, silná zásada, konduktance, konduktivita, molární iontová vodivost, bod ekvivalence, titrační křivka

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

15–20 min

Doba na realizaci:

30–35 min

Doba na zprac. dat:

30–35 min

Obtížnost:

střední

Alkalimetrická titrace silné kyseliny (HCl) silnou zásadou (NaOH) s konduktometrickou detekcí bodu ekvivalence

Úkol Konduktometrické stanovení kyseliny chlorovodíkové HCl odměrným roztokem silné zásady hydroxidu sodného NaOH.

- Cíl**
- Pomocí odměrné analytické metody s instrumentální detekcí bodu ekvivalence stanovit molární koncentraci vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl).
 - Z naměřených měnicích se hodnot změny konduktance (vodivosti) či konduktivity (měrné vodivosti), v závislosti na objemu přidaného odměrného roztoku silné zásady (NaOH) během stanovení, sestavit titrační křivku zobrazující průběh titrace $G(\sigma) = f(V_{(\text{OH})^-})$.
 - Povšimnout si tvaru a interpretovat rozdíly mezi tvary titračních křivek při stejném typu titrace, ale s jinými koncentracemi jak kyseliny chlorovodíkové (HCl), tak i případně s rozdílnou koncentrací odměrného roztoku hydroxidu sodného (NaOH).
 - Grafické zpracování a analýza titračních křivek (detekce bodu ekvivalence).
 - Výpočet přesné molární koncentrace kyseliny chlorovodíkové na základě objemu odměrného roztoku NaOH zjištěného při titraci.
 - Interpretovat průběh titrační křivky před a za bodem ekvivalence.
 - Přiblížit žákům základní vztahy pro výpočty vodivosti vodných roztoků.
 - Ukázat žákům aparaturu pro provádění odměrné analýzy titrační technikou.

Pomůcky **Přístrojové vybavení:** datalogger LABQUEST, počítač s nainstalovaným programem Logger Pro, konduktometrická cela Vernier, magnetická míchačka + magnetické míchadlo

Laboratorní technika: laboratorní stojan, držák na byrety, byreta ($V = 50 \text{ ml}$), odměrná pipeta ($V = 1 \text{ ml}$, 10 ml , 50 ml), titrační baňka ($V = 250 \text{ ml}$), odměrná baňka ($V = 100 \text{ ml}$, $V = 250 \text{ ml}$), držák konduktometrické cely (není podmínkou), stříčka, pipetovací balonek

Chemikálie: roztok kyseliny chlorovodíkové $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ $c \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, odměrný roztok hydroxidu sodného $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

pozn.: Pro dosažení vyšší přesnosti stanovení je nezbytností standardizace odměrného roztoku NaOH.

Informace o nebezpečnosti použitých chemikálií

HCl: **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H335 Může způsobit podráždění dýchacích cest.

R-věty **R34** Způsobuje poleptání.

R37 Dráždí dýchací orgány.

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.



Odměrná analýza – acidobazická titrace

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).

NaOH: **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

R-věty **R35** Způsobuje těžké poleptání.

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S37/39 Používejte vhodné ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.



Teoretický úvod Použitá instrumentální technika detekce bodu ekvivalence je využitelná tam, kde sledované látky ovlivňují vodivost roztoku. Základní podmínkou, a to vzhledem ke skutečnosti, že na vodivosti v roztocích či taveninách se podílejí ionty, je disociovatelnost studovaných sloučenin. Elektrická vodivost je ovlivněna koncentrací přítomných iontů v roztoku nebo tavenině, velikostí jejich elektrického náboje a pohyblivostí iontů, což je výrazně individuální vlastnost každého iontu.

Vzhledem ke vzniku polarizačního napětí na elektrodách, na které je vkládáno vnější napětí, užívá se při konduktometrii střídavého napětí.

Podle pracovní frekvence rozlišujeme dvě kategorie:

nízkofrekvenční konduktometrie: používaná pracovní frekvence se pohybuje v intervalu 50–10⁴ Hz.

vysokofrekvenční konduktometrie: používaná pracovní frekvence se pohybuje v řádech 10⁶ Hz.

Konduktometrii lze využít k přímému proměření vodivosti roztoků elektrolytů; z naměřených hodnot lze vypočítat koncentraci roztoku elektrolytu buď přímo, nebo lze ze škály roztoků různých koncentrací téže látky sestavit kalibrační křivku a z grafu závislosti

$G(\sigma) = f(c_{(A)})$ následně odečíst molární koncentraci roztoku látky A o neznámé koncentraci. Velmi dobře lze konduktometrii využít i k indikaci bodu ekvivalence v odměrné analýze – při konduktometrických titracích.

Konduktance (vodivost) G je převrácenou hodnotou elektrického odporu

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{l} \cdot \sigma$$

G = konduktance (vodivost)

R = elektrický odpor

S = plocha elektrod

l = vzdálenost mezi elektrodami

σ = konduktivita (měrná vodivost)

Je vidět, že vodivost roztoků závisí přímo úměrně na ploše elektrod a nepřímo úměrně na jejich vzdálenosti. Ve vztahu se setkáváme i s důležitým členem měrné vodivosti (konduktivita), která přímo určuje míru vodivosti roztoku.

Při konduktometrickém měření povětšinou pracujeme s konduktometrickými celami (nádobkami), kde jsou S a l konstantní a jejich poměr označujeme jako odporová konstanta celý k .

$$k = \frac{l}{S} [\text{cm}^{-1}]$$

Platí, že u roztoků čistých látek (při měření konduktometrickou celou o $k = 1 \text{ cm}^{-1}$) je jejich vodivost úměrná měrné vodivosti σ . Měrná vodivost je definována následujícím způsobem

$$\sigma = \sum [K^+] \cdot \lambda_{K^+} + \sum [A^-] \cdot \lambda_{A^-}$$

$[K^+][A^-]$ = molární koncentrace kationtů i aniontů v roztoku (jednotka: **mol·m⁻³**).

λ = molární iontová vodivost každého iontu v roztoku (jednotka: **S·m²·mol⁻¹**).

U iontů, které nesou nejednotkový elektrický náboj, je nutné tento také promítnout do hodnoty měrné vodivosti. Hovoříme o tzv. ekvivalentové vodivosti.

$$I_{ekv.} = \frac{I_{mol.}}{|z|}$$

Následující rovnice tedy zohledňuje i hodnotu elektrického náboje iontů.

$$\sigma = \sum [K^+] \cdot |z| \cdot \lambda_{K^+} + \sum [A^-] \cdot |z| \cdot \lambda_{A^-}$$

Je nutné brát na vědomí i jev, ke kterému dochází v roztocích elektrolytů, jejichž molární koncentrace dosahuje vyšších hodnot. U silných, tedy téměř úplně disociujících elektrolytů jsou ionty silně solvatovány rozpouštědlem. Důsledkem je elektroforetický efekt, v podstatě tedy vzájemné brzdění. Vodivost takových roztoků klesá. Proto je lepší pracovat se zředěnějšími roztoky, kde je tento efekt potlačen.

Je nezbytné se také zmínit o faktu, že molární iontová vodivost je rovněž teplotně závislá. Se vzrůstající teplotou, tedy i s energií iontů, molární iontová vodivost také roste. U slabých elektrolytů se jejich vodivost odvíjí od jejich omezené disociační schopnosti. Tato s mírou zředění roste, a v tom důsledku roste i vodivost takového roztoku.

U roztoků kyselin a zásad se na výsledné vodivosti podílejí ionty $H_3O^+_{(aq)}$ a $(OH)^-_{(aq)}$. Pro tyto ionty je typická výrazně vyšší molární iontová vodivost. To souvisí se způsobem, jakým se v roztoku „pohybují“. Ionty fyzicky nemigrují, ale přenáší se mezi molekulami H_2O . V podstatě dochází k předávání iontu H^+ mezi molekulami H_2O , a to při přenosu i iontů $H_3O^+_{(aq)}$ i iontů $(OH)^-_{(aq)}$. Ionty $H_3O^+_{(aq)}$ či $(OH)^-_{(aq)}$ vznikají na koncích řetězců molekul H_2O vzájemně poutaných H-můstky velice rychle, a tím lze vysvětlit výrazně vyšší hodnoty molárních iontových vodivostí těchto iontů.

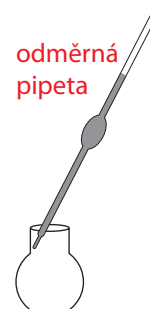
Vzhledem k následným výpočtům jsou na závěr uvedeny molární iontové vodivosti některých běžnějších iontů.

kation (K^+)	λ [· 10 ⁴ S·m ² ·mol ⁻¹]	anion (A^-)	λ [· 10 ⁴ S·m ² ·mol ⁻¹]
$(H_3O)^+$	349,82	$(OH)^-$	198,60
Li^+	38,68	F^-	55,40
Na^+	50,11	Cl^-	76,35
K^+	73,52	Br^-	78,14
$(NH_4)^+$	73,60	I^-	76,80
$\frac{1}{2}Zn^{2+}$	54,00	$(SCN)^-$	66,00
$\frac{1}{2}Fe^{2+}$	53,50	$(ClO_3)^-$	64,60
$\frac{1}{3}Fe^{3+}$	68,00	$(NO_2)^-$	71,40
Ag^+	61,90	$(NO_3)^-$	71,44
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59,50	CH_3COO^-	40,90
$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	53,06	$(ClO_4)^-$	67,36
$\frac{1}{3}La^{3+}$	69,60	$\frac{1}{2}(SO_4)^{2-}$	80,00

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Postup práce

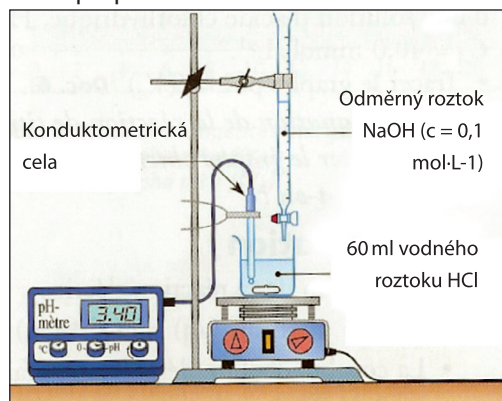
1 Do čisté titrační baňky (250 ml) odpipetujeme (obr. 1) odměrnou pipetou 10 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$) o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (**lze pracovat i s nižšími koncentracemi chemických látek, aniž by se to negativně odrazilo na výsledcích stanovení**), následně přidáme 50 ml destilované vody. Větší zředění má dvojí funkci, jednak měřicí část konduktometrické cely musí být celá ponořena do stanovovaného roztoku a jednak vyšší stupeň zředění vede k minimalizaci chyby stanovení.



obr. 1

2 Sestavte aparaturu pro titraci (obr. 2).

3 Přes nálevku naplňte byretu odměrným roztokem $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Před vlastním plněním je třeba byretu pečlivě propláchnout destilovanou vodou a následně zbytek vody spláchnout malým množstvím připraveného odměrného roztoku (cíl: minimalizace chyby stanovení způsobené posměněním koncentrace odměrného roztoku destilovanou vodou pocházející z počátečního výplachu byrety).



obr. 2

4 Meniskus, vytvořený hladinou odměrného roztoku, nastavit na nulovou hodnotu odpuštěním přebytečného množství odměrného roztoku (obr. 3).



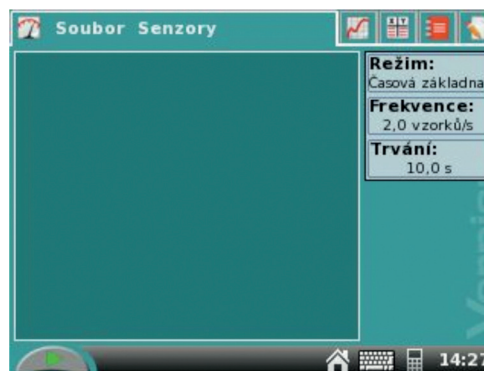
5 Do titrační baňky s analyzovaným roztokem kyseliny chlorovodíkové vložíme magnetické míchadlo.

6 Do držáku na elektrodu upevníme konduktimetrickou celu (není podmínkou, elektroda může být umístěna i volně, poté dbáme na to, aby míchadlo zbytečně nenaráželo do měřicí části konduktometrické cely).

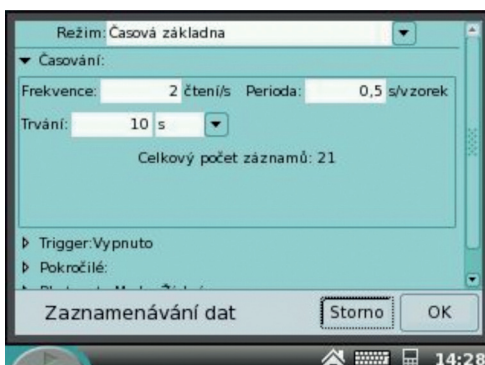
7 Konduktimetrickou celu je nezbytné před experimentem kalibrovat. Kalibraci provádíme jednobodově za pomoci roztoků o definované vodivosti (při kalibraci lze použít hodnot uložené v přístroji Datalogger LABQUEST nebo lze využít, hlavně při zvýšených nárocích na přesnost, kalibrační roztoky s definovanou hodnotou měrné vodivosti. Běžně se používají roztoky s $\sigma = 1413 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\sigma = 12,88 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

obr. 3

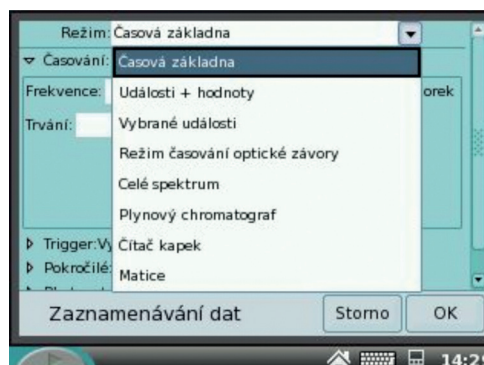
8 Nyní je nezbytné nastavit LABQUEST datalogger Vernier pro sběr dat. Po zapnutí přístroje se objeví základní obrazovka (obr. 4). V pravém horním rohu pod ikonami grafu, tabulek atd. je pole pro nastavení režimu měření. Otevřením tohoto pole se objeví dialogové okno pro nastavení (obr. 5). V horní části dialogového okna je rozbalovací seznam **Režim**, kde je třeba nastavit možnost Události + hodnoty (obr. 6). Po na-



obr. 4



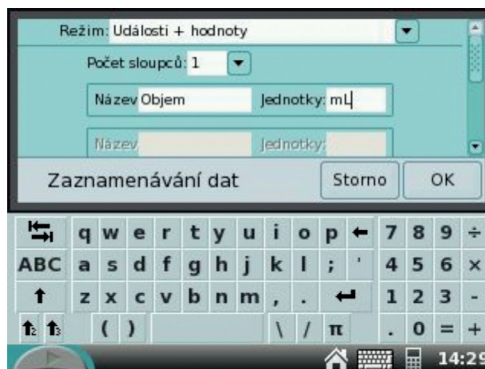
obr. 5



obr. 6



obr. 7

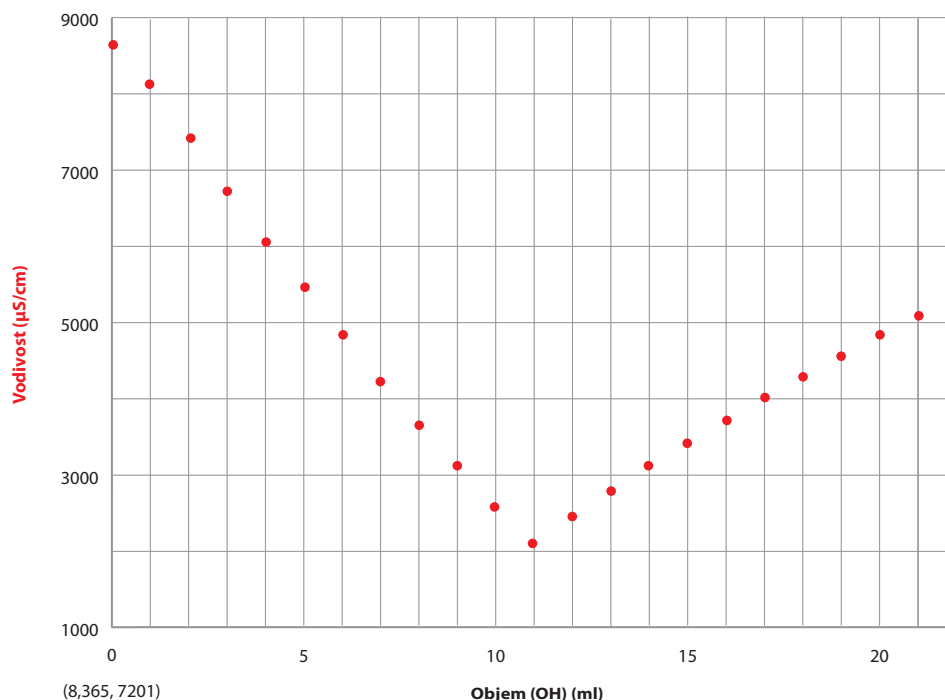


obr. 8

volení tohoto režimu se objeví dialogové okno, ve kterém je třeba doplnit informace o veličině, kterou budeme během stanovení manuálně zadávat. Toto dialogové okno zobrazuje (obr. 7 a 8). Potvrzením OK se navrátíme k úvodní obrazovce přístroje. Vyplatí se překontrolovat nastavení grafu, např. měřítko os. Není to však nezbytné, poněvadž s tímto nastavením lze pracovat i po sběru dat, tj. ve fázi analýzy či zpracování naměřených hodnot (viz kapitola Zpracování dat).

- 9 S takto připravenou aparaturou můžeme začít vlastní titraci. Konduktometrickou celu ponoříme do analyzovaného roztoku. Otáčky magnetické míchačky nastavíme tak, aby se analyzovaný vzorek nerozstříkával po stěnách titrační baňky (**nežádoucí zkreslení výsledků měření**). Měření zahájíme příkazem **Sběr dat** (zelená šipka na displeji dataloggeru). Současně se zahájením sběru dat se vedle zelené šipky objeví symbol modrého kroužku využívaný k zachování naměřené hodnoty a rovněž se otevře dialogové okno pro manuální zadání přidaného objemu odměrného roztoku. Během titrace volíme objem odměrného roztoku dle potřeby tak, abychom získali dostatečné množství hodnot pro vykreslení titrační křivky. Jako ideální se jeví objemy v intervalu 1–2 ml (v blízkosti bodu ekvivalence lze objemy přidávaného odměrného roztoku ještě snížit, aby množství hodnot bylo dostatečné). Po každém přidavku je nezbytné počkat, až se na měřicím přístroji nová hodnota změněné konduktivity ustálí. Následně za pomoci tlačítka **Zachovat** vložíme objem a potvrdíme tlačítkem **OK**. Celou operaci opakujeme tak, abychom získali dostatek hodnot, a to jak před bodem ekvivalence, tak i za ním, aby výsledná titrační křivka byla úplná, s dobře patrným bodem zlomu ve svém průběhu.
- 10 Po naměření dostatečného počtu hodnot ukončíme sběr dat tlačítkem **Ukončit**. Následuje analytická část, v které je třeba naměřená data zpracovat.

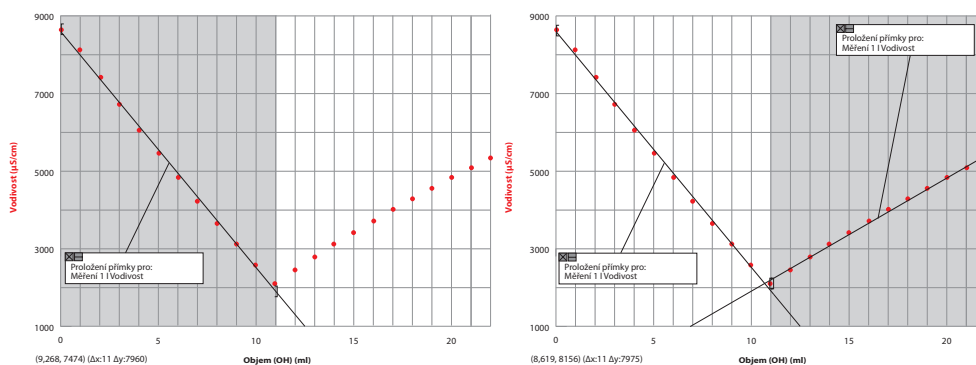
Zpracování dat



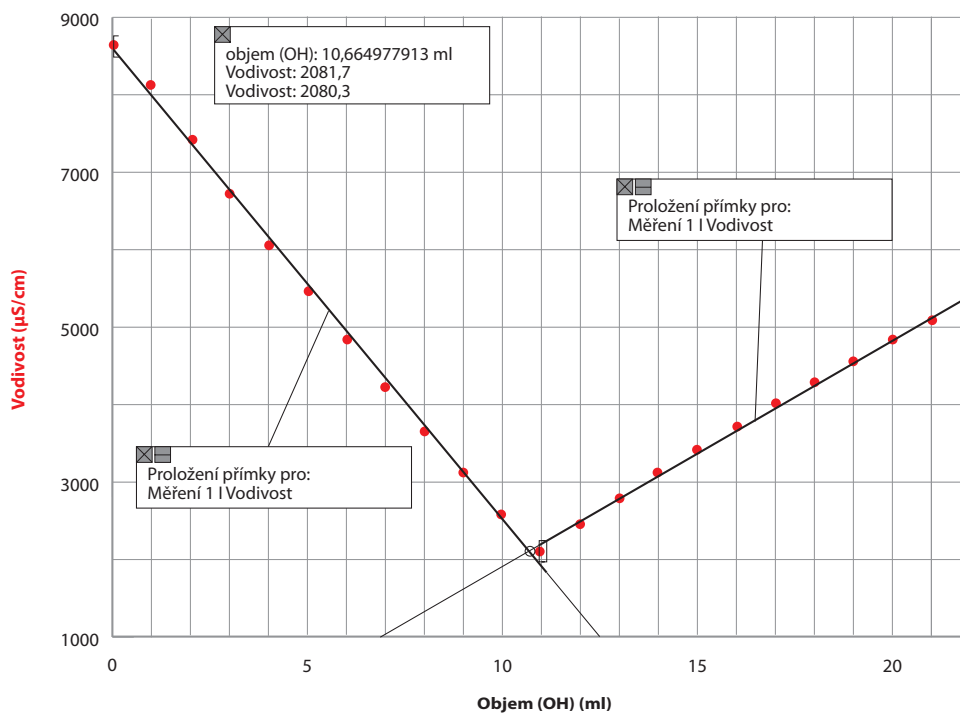
Odměrná analýza – acidobazická titrace

Data je možno zpracovávat s použitím dataloggeru, ale uživatelsky vstřícnější je analýza pomocí programu Logger Pro. Zde zvolíme **Soubor**→**Prohlížeč souborů v LabQuestu**→**Otevřít...** Na předchozím obrázku je zobrazen výsledek sběru dat. Z takto naměřených hodnot již lze zjistit $V_{(\text{OH})^-}$ v bodě ekvivalence.

Nejprve je nezbytné si uvědomit, že pro velmi zředěné roztoky lze považovat závislost konduktivity na koncentraci za lineární. Může nastat situace, kdy naše roztoky jsou ještě málo zředěné, a potom je lepší roztoky více naředit a měření pro jistotu opakovat. Je také možno využít z naměřených hodnot pouze ty, kde je evidentní, že se konduktivita mění přímo úměrně hodnotám molární koncentrace. Pokud si tedy zjistíme průběh změn konduktivity v závislosti na koncentraci pro naše měření, můžeme přistoupit k proložení našich naměřených hodnot. Na následujících snímcích je zobrazen postup.

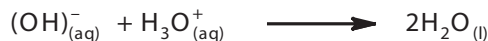


Takto zpracovaný graf umožňuje pohodlně odečíst objem odměrného roztoku v bodu ekvivalence. Ten se nachází v průsečíku obou proložených přímek. Obrázek ukazuje výsledný analyzovaný graf.



Výpočty Přesná koncentrace $\text{HCl}_{(\text{aq})}$

Z chemické rovnice je zřejmé, že chemická reakce probíhá při jednotkové stechiometrii.



Znamená to, že v bodě ekvivalence se rovnají látková množství $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ – titrovaný roztok, a $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ – odměrný roztok.

Platí tedy následující relace

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = n_{(\text{OH}^-)}$$

Při znalosti $V(\text{HCl})$, který byl titrován, a při známých charakteristikách odměrného roztoku NaOH (molární koncentrace $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objem $V(\text{OH}^-)$ odečtený z grafů v bodě ekvivalence) lze snadno určit přesnou koncentraci kyseliny chlorovodíkové.

$$c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)} = c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot V_{(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

Odtud

$$c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)}}{V_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}$$

Po dosazení

$$c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{0,1 \cdot 10,67}{10,00} = 0,1067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Platnost výsledku lze ověřit i výpočtem s pomocí měrné vodivosti v bodu ekvivalence, kterou lze také odečíst z grafu. V bodě ekvivalence je jasné, že látková množství iontů $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ a iontů $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ jsou stejná, a při zanedbání minimální disociace H_2O lze zapsat následující vztah

$$\sigma = [\text{Cl}^-] \cdot \lambda_{(\text{Cl}^-)} + [\text{Na}^+] \cdot \lambda_{(\text{Na}^+)}$$

Po úpravě tohoto výrazu dostaneme

$$\sigma = [\text{Cl}^-] \cdot (\lambda_{(\text{Cl}^-)} + \lambda_{(\text{Na}^+)})$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\sigma}{\lambda_{(\text{Cl}^-)} + \lambda_{(\text{Na}^+)}}$$

po dosazení potom

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2081 \cdot 10^{-4}}{76,35 \cdot 10^{-4} + 50,11 \cdot 10^{-4}} = 16,456 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = \underline{\underline{0,01645 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$$

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Rovnovážnou koncentraci chloridových aniontů $[Cl^-]$ lze definovat i následně

$$[Cl^-] = \frac{c_{HCl}^0 \cdot V_{HCl}^0}{(V_{HCl}^0 + V_{NaOH}^{ekv.} + V_{H_2O})}$$

p o úpravě

$$c_{HCl}^0 = \frac{[Cl^-] \cdot (V_{HCl}^0 + V_{NaOH}^{ekv.} + V_{H_2O})}{V_{HCl}^0}$$

dosazením dostáváme počáteční koncentraci stanovované HCl:

$$c_{HCl}^0 = \frac{1,645 \cdot 10^{-2} \cdot (10 + 10,67 + 50)}{10} = \underline{\underline{0,116 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}}$$

Ze srovnání výsledků lze poznat menší odchylku ve výsledku druhého způsobu výpočtu. Důvodů může být více. Primární důvod zkreslení výsledků měření konduktivity jsou vyšší koncentrace použitých roztoků. Druhý důvod lze přičítat kalibraci přístroje. Jednoznačně lepší bude manuální jednobodová kalibrace pomocí kalibračních roztoků (viz. výše). Třetím důvodem může být i nepřesná koncentrace odměrného roztoku. Ten by bylo lepší před stanovením standardizovat. Jistá odchylka může vznikat i prací s molárními koncentracemi látek. Přesnějších výsledků dosáhneme počítáním s aktivitami iontů.

Co se týče proporcí grafu, je v souladu s literaturou pro stanovení silné kyseliny silnou zásadou, odlišnosti jsou tedy v hodnotách konduktivit, které jsou zkreslené, ale všechny zhruba stejnou měrou.

Příprava roztoků pro realizaci experimentu

Výpočet navážky $NaOH_{(s)}$ pro přípravu odměrného roztoku $NaOH_{(aq)}$ o molární koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 250 ml.

$$m_{NaOH} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_{NaOH}$$

Po dosazení:

$$m_{NaOH} = 0,1 \cdot 0,25 \cdot 40 = 1 \text{ g}$$

(pozn: Vzhledem k nežádoucím reakcím NaOH při dlouhodobějším skladování je doporučeno před vlastním stanovením standardizovat odměrný roztok.)

Výpočet $V_{(HCl)}$, který je třeba odpipetovat ze zásobní láhve pro přípravu roztoku o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 100 ml.

$$V_{(HCl)_{35\%}} = \frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot M_{HCl}}{w_{(HCl)_{35\%}} \cdot \rho_{(HCl)_{35\%}}}$$

Po dosazení

$$V_{(HCl)_{35\%}} = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot 36,45}{0,35 \cdot 1,17} = 0,89 \text{ mL} \approx 0,9 \text{ mL}$$

Interpretace titrační křivky Titrační křivka titrace silné kyseliny silnou zásadou má charakteristický tvar s výrazným bodem zlomu. Charakteristickým rysem je výrazný propad hodnot konduktivity před bodem ekvivalence, a naopak silný vzestup za bodem ekvivalence.

Interpretace jednotlivých úseků titrační křivky:

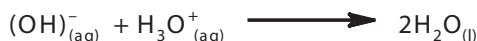
t = 0 s

V titrační baňce se nachází pouze vodný roztok kyseliny chlorovodíkové – $\text{HCl}_{(\text{aq})}$. Při téměř 100% disociaci této kyseliny se na výsledné vodivosti podílejí pouze ionty: $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ a $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$:

$$\sigma = c_{\text{HCl}} \cdot (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$$

t = před bodem ekvivalence

Se začátkem titrace, tedy s prvním přidavkem odměrného roztoku NaOH z byrety se spustí neutralizační reakce, která povede ke konzumaci oxoniových iontů (H_3O^+), které budou reagovat s ionty hydroxidovými (OH^-):



Oba ionty mají výrazně vyšší hodnoty molární iontové vodivosti než zbývající ionty. Platí tedy, že ionty oxoniové jsou sice v titrovaném roztoku nahrazeny ekvivalentním množstvím iontů sodných Na^+ , ty však v hodnotě molární iontové vodivosti výrazně zaostávají a výsledkem je výrazně strmý pokles konduktivity stanovovaného roztoku.

Konduktivita bude určena následně:

$$\sigma = \left[\frac{c_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{HCl}}^0}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} + \left[\frac{(c_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{HCl}}^0) - (c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{OH}^-} + \left[\frac{c_{\text{NaOH}}^0 \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}}}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Na}^+}$$

1. t = bod ekvivalence:

V okamžiku dosažení bodu ekvivalence dochází ke zreagování i posledního oxoniového kationu v důsledku právě ekvivalentního množství přidávaných hydroxidových aniontů z byrety. V tom důsledku se v bodě ekvivalence na vodivosti bude podílet pouze chloridový anion a sodný kation. Jejich molární iontová vodivost je výrazně menší, a proto i vodivost titrovaného roztoku dosahuje v tomto okamžiku svého minima. Následující vztah odpovídá výpočtu konduktivity v bodě ekvivalence:

$$\sigma = \left[\frac{c_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{HCl}}^0}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{ekv.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} + \left[\frac{c_{\text{NaOH}}^0 \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{ekv.}}}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{ekv.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Na}^+}$$

2. t = za bodem ekvivalence

V grafu je možno okamžitě po dosažení bodu ekvivalence spatřit pronikavý nárůst vodivosti roztoku. Zlom v bodě ekvivalence je při této titraci velice ostrý. Při dalších přidavcích odměrného roztoku tento strmý růst způsobuje hlavně přítomný hydroxidový anion, který již nemá k dispozici oxoniový kation, s kterým by okamžitě zreagoval. Každý další přírůstek odměrného roztoku a s ním i hydroxidového anionu vede k výraznému nárůstu vodivosti. Následující rovnice vyjadřuje způsob výpočtu konduktivity titrovaného roztoku za bodem ekvivalence.

$$\sigma = \left[\frac{c_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{HCl}}^0}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} + \left[\frac{c_{\text{NaOH}}^0 \cdot V_{\text{NaOH}}^0}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{Na}^+} + \left[\frac{(c_{\text{NaOH}}^0 \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}}) - (c_{\text{HCl}}^0 \cdot V_{\text{HCl}}^0)}{(V_{\text{HCl}}^0 + V_{\text{NaOH}}^{\text{př.}})} \right] \cdot \lambda_{\text{OH}^-}$$

!!!! pozn.: Pokud bude do reakční směsi před titrací přidána H_2O , potom se ve všech výrazech ve jmenovateli objeví ještě objem přidávaného množství vody $V_{(\text{H}_2\text{O})}$.