

# 電導度滴定での温度及び液量の影響と終点決定

鈴木 哲

導電率滴定での終点の決定は、温度や液量の変化により影響を受ける。また、2つの直線の引き方によっても大きく左右される。酸と塩基による中和を例に、温度や液量による影響とコンピュータを活用した終点の決定について検討し考察した。

【キーワード】 高等学校 化学 電導度滴定 中和 コンピュータの活用

## 1. はじめに

電導度滴定は、導電率を測定し、滴定の当量点の前後における溶液の導電率の変化から当量点を求める。すなわち、測定値をプロットし、それらを直線もしくは曲線を結んだ2線の交点より求める。しかし、液量や温度の変化に対応した補正などを適切に行わないと、測定値を結んだ線が湾曲し、終点が不正確となって誤差を生じやすい。

ここでは、電導度滴定における温度と液量の変化が終点決定に及ぼす影響とコンピュータを利用した終点の決定について検討した。

## 2. 実験結果と考察

### 2.1. 使用機器

電導度計：東亜電波工業製電導度計CM-6A

コンピュータ：NEC 9801シリーズ BASICプログラム

### 2.2. 操作方法

1mol/l 塩酸20mlをピーカーにとり、純水50mlを加え、電導度セルを十分隠れる程度に浸す。次に、1mol/l 水酸化ナトリウム水溶液をビュレットから一定量滴下し、スターラーでかき混ぜる。スターラーをいったん止めて液を静止させ、電導度及び液温の値が安定した後、読み取る。次に、水酸化ナトリウム水溶液添加による体積の補正と温度変化による電導度を補正する。添

加した水酸化ナトリウム水溶液の量を横軸に、電導度を縦軸にとって図1のような滴定曲線を描く。

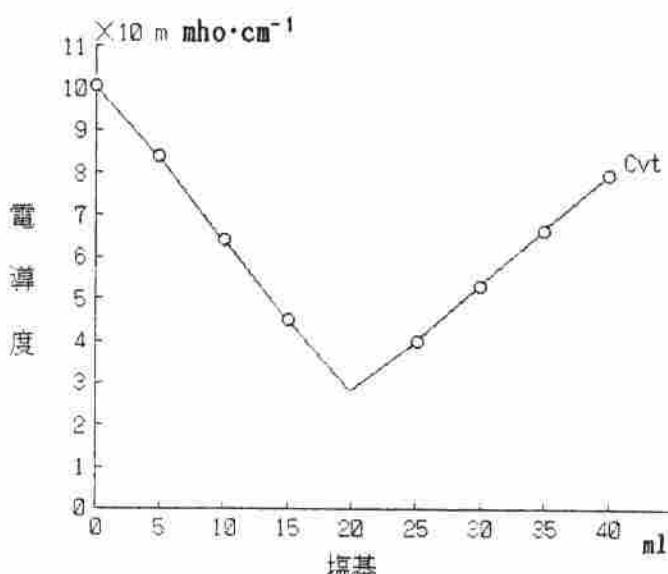


図1 電導度滴定曲線

### 2.3. 測定条件の検討

計算的に、無限希釀におけるイオンの当量導電率の数値がそのまま用いられると仮定して溶液の比導電率を滴定の各段階で算出すると、表1のようになり、これを図示すれば図2のようになる。

表1 1mol/l HCl 20mlを1mol/l NaOHにより滴定  
各段階の溶液の仮想的な比導電率(25°C)

1mol/l NaOHaq (ml)	比導電率 $\times 10^{-3}$ mho $\cdot$ cm $^{-1}$				
	H $^{+}$	Cl $^{-}$	Na $^{+}$	OH $^{-}$	合計
0	3.4981	0.7635	0	0	4.2616
10	1.7491	0.7635	0.2505	0	2.7631
20	0	0.7635	0.5010	0	1.2645
30	0	0.7635	0.7515	0.9915	2.5065
40	0	0.7635	1.0020	1.983	3.7485

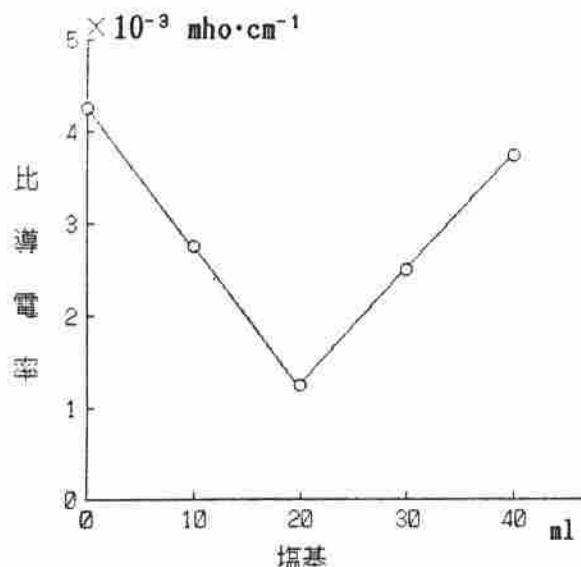


図2 滴定仮想曲線

表1と図2からわかるように、塩酸に水酸化ナトリウムを加えていく際の導電率はNaOHが滴下されるにつれ低下するが、これは他イオンにくらべ導電率の高い水素イオンが減少するからである。当量点における導電率はNaClのみが受けもつ。当量点を過ぎると、これも他イオンより導電率の高い水酸化物イオンが増加し、溶液の導電率は再び増加する。すなわち、2直線の折点のml数が当量点である。

滴定中、液温が著しく変化しない場合や液量変化が小さいような場合は特に問題は生じないが、反応に際して熱の出入りが伴う場合や同程度の濃度の溶液同士の滴定の場合は、直線とは

ならず2直線の交点による終点の決定は困難となる。これら温度、体積による影響を知るために以下の実験を行った。

### 2.3.1. 温度の影響

溶液の導電率は温度に依存している。温度が高ければ、イオンの熱運動が盛んになるので、当然導電率も上昇する。大部分のイオンについてその量は1°Cにつき約2%である。

個々のイオンの当量イオン導電率は、そのイオンを含む強電解質の当量導電率とイオンの輸率とから決定されるが、表2には、そのようにして得られた各温度における水溶液中のイオンの当量イオン導電率を示す。

表2 水溶液中のイオンの極限当量イオン導電率  
(易動度)  $\lambda / \text{mho}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

イオン	温度 °C			
	0	18	25	100
H $^{+}$	225	315	349.81	630
Cl $^{-}$	41.0	66.0	76.35	212
Na $^{+}$	26.5	42.8	50.10	145
OH $^{-}$	105	171	198.3	450

表2をもとに、各滴定段階での標準25°Cに換算するための補正係数を求めると、近似的には表3となる。

表3 各滴定段階での温度補正係数

温度	滴定段階		
	HClのみ	当量点	NaOH倍量
15	1.019	1.0254	1.0256
16	1.016	1.0219	1.0213
17	1.0159	1.0217	1.0211
18	1.0157	1.0216	1.0209
19	1.0156	1.0214	1.0207
20	1.0154	1.0212	1.0205

21	1.0153	1.0211	1.0203
22	1.0152	1.0209	1.0201
23	1.015	1.0206	1.0199
24	1.0148	1.0204	1.0196

滴定段階や液温が25℃から遠ざかるに従って温度補正係数が増減する。

図3には、温度補正前と温度補正後の滴定曲線を示す。

滴定曲線のいずれは、表4の反応によって生じる熱の出入りに対応する。

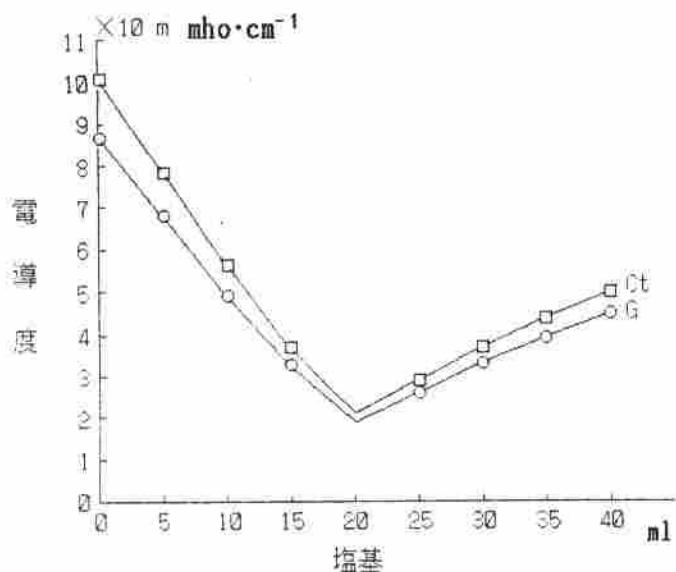


図3 温度補正滴定曲線

表4 滴定段階の温度変化

	滴定段階							
	HC1のみ	←	当量	→	NaOH倍量			
温度変化	0	1.1	2.3	3.2	4.1	4.2	4.3	4.3

### 2.3.2. 液量の影響

滴定前の溶液の容量をV ml, ブュレットからの滴下量をv mlとすれば、各測定点の読みの値は次式の係数を乗じて補正する。

$$\text{補正係数} = \frac{V+v}{V}$$

図4には、液量補正前と液量補正後の滴定曲線を示す。

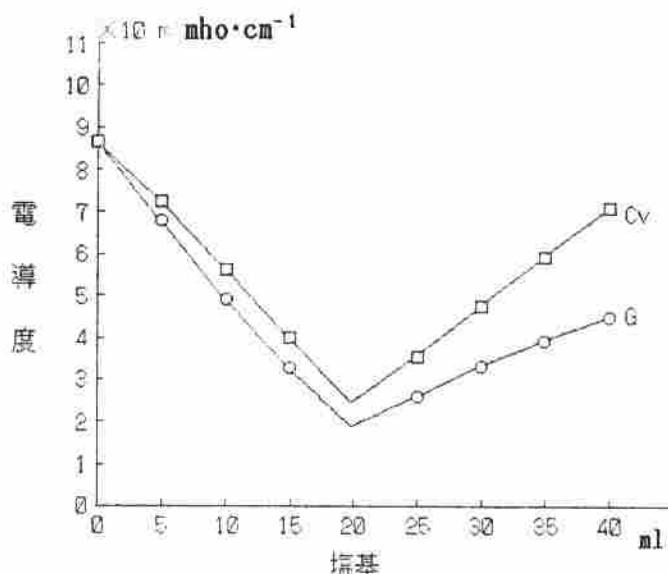


図4 液量補正滴定曲線

滴定曲線は液量補正をすることで、より直線的になる。

図5には、温度と液量の補正前と補正後の滴定曲線を示す。

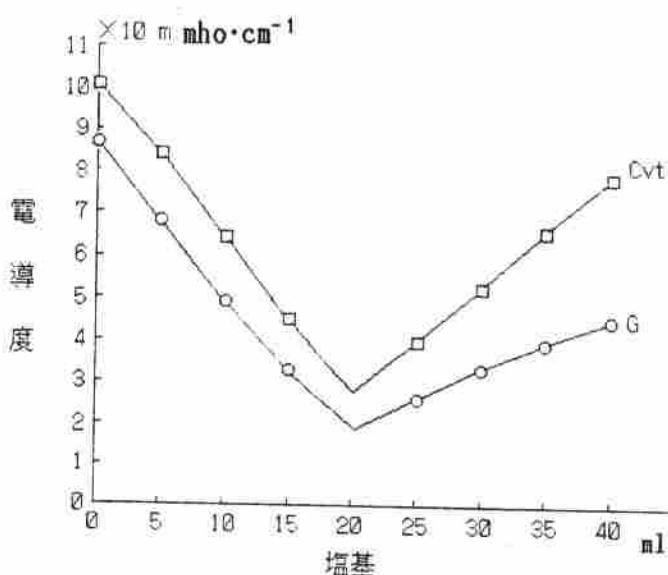


図5 温度液量補正滴定曲線

#### 2.4. 終点決定におけるコンピュータの活用

終点は、各測定値をプロットしそれらを線で結んだ2線の交点となるが、直線の引き方によっては誤差が生じやすい。

そこで、 $n$ 組のデータ  $(x_i, y_i)$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) に最小2乗法を適用して  $x$  の多項式

$$y = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \dots + c_m x^m$$

に適合するように多項式の次数と係数を決定するプログラム処理を行った。

図6には、処理後の印字例を示す。

次数入力 M = 1	
X	Y
0	8.71
5	6.83
10	4.96
15	3.32

C( 0 ) = 8.661
C( 1 ) = -3.3608

標準誤差 SE = .0917062
--------------------

次数入力 M = 2	
X	Y
0	8.71
5	6.83
10	4.96
15	3.32

C( 0 ) = 8.72101
C( 1 ) = -.396805
C( 2 ) = 2.40034E-03

標準誤差 SE = .0491932
--------------------

図6 プログラム処理印字例

次に、各滴定曲線の測定値の1次式、2次式への当てはめによる2つの式の交点、すなわち、終点をコンピュータ処理により求めた。表5にその結果を示す。

120 表5 終点のコンピュータ処理結果

未補正(G)	温度補正(Gt)	液量補正(Gv)	温度液量補正(Gvt)
--------	----------	----------	-------------

①左辺 0, 5, 10, 15ml, 右辺 25, 30, 35, 40ml の各測定値をプロット

<1+1次式>

$$18.76 \quad 18.66 \quad 20.18 \quad 20.05 \\ .092 .046 .118 .053 .099 .003 .110 .004$$

<1+2次>

$$19.15 \quad 19.05 \quad 20.18 \quad 20.07 \\ .092 .002 .118 .007 .099 .004 .110 .002$$

<2+1次>

$$19.29 \quad 19.24 \quad 19.63 \quad 19.56 \\ .049 .046 .060 .053 .054 .003 .078 .004$$

<2+2次式>

$$19.69 \quad 19.65 \quad 19.64 \quad 19.58 \\ .049 .002 .060 .007 .054 .004 .078 .002$$

②左辺 0, 5, 10, 15, 20ml, 右辺 25, 30, 35, 40ml の各測定値をプロット

<1+1次式>

$$19.38 \quad 19.34 \quad 20.20 \quad 20.14 \\ .206 .046 .263 .053 .081 .003 .097 .004$$

<1+2次>

$$19.75 \quad 19.71 \quad 20.20 \quad 20.16 \\ .206 .002 .263 .007 .081 .004 .097 .002$$

<2+1次>

$$19.73 \quad 19.73 \quad 20.14 \quad 20.12 \\ .064 .046 .080 .053 .090 .003 .117 .004$$

<2+2次式>

$$20.14 \quad 20.14 \quad 20.14 \quad 20.14 \\ .064 .002 .080 .007 .090 .004 .117 .002$$

注) 上段 滴定終点(ml)

下段 左・右辺の標準誤差

#### 3. おわりに

電導度滴定で、酸と塩基の中和から終点を決定する際に影響を及ぼす温度や液量について検討した。滴定中に一定温度を保つことが困難な場合や滴下量が多量の場合などにおいて、温度や液量の補正を要する。また、終点付近の測定値のプロットによっても終点は影響を受ける。さらに、測定点の直線化や交点を求めるためのコンピュータによるデータ処理は有効と思える。

#### 主な参考文献

- 岩崎岩次著(1969)：「分析化学概説」。学術図書
- R. A. テイ・A. L. アンダーウッド著(1971)：「定量分析化学」。培風館
- 蓑目監修・那須編集(1985)：「PAC化学Part II」。富士プリント
- 平田邦男(1990)：新/BASICによる物理。共立出版

(すずき さとし 化学研究室研究員)