

# 全国高校化学グランプリ 2006

## 一次選考問題 解答例と解説

主 催

日本化学会化学教育協議会

「夢・化学-21」委員会

# 1

<< 解答例 >>

[A]

問 1 二酸化炭素

(理由) 温室効果ガスであり, 地表から宇宙へ放射される赤外線を吸収して気温を高める効果があるから。

問 2 (ア) (A)  $\text{CO}_2$ , (B)  $\text{H}_2\text{O}$ , (a) 6, (b) 6, (c) 6, ((A)(B)は順不同)

(イ)  $1.1 \times 10^{21}$  g

問 3 (ア)  $4 \times 10^{29}$  分子

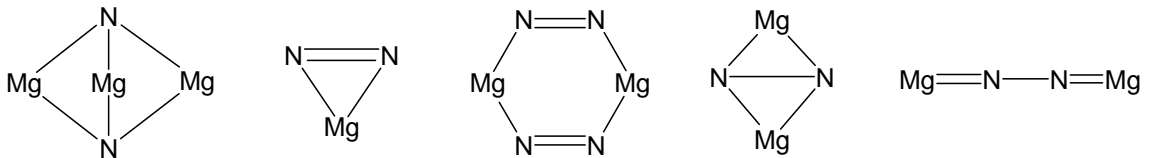
(イ) 3 mm

問 4 100%

[B]

問 5 化学窒素 : 28.00, 大気窒素 : 28.14

問 6 以下の例などから 2 つを答える。



問 7 (銅) 気体中の酸素を取り除く役割。

(酸化銅) 装置 A と B の間を気体が往復する際に, 含まれる水蒸気を乾燥剤で取り除ききれないと, マグネシウムと反応して水素が発生する。この水素を酸化して水にもどす役割。

(水酸化カリウム) 窒素を酸性の気体である二酸化窒素に変え, 水酸化カリウムによって吸収させることで, 残った窒素をさらに取り除く役割。

問 8 20.0

問 9 Ar

<< 解説 >>

[A]

現在の地球は、窒素、酸素を主とする 1 気圧( $1.013 \times 10^5$  Pa)の大気を有する。しかし、地球の大気は昔から同じ組成ではなく、地球の惑星としての進化、地球上に生まれた生物の作用により変わり続けてきた。そして、現在、地球上に誕生した人類の活動により、さらに変化しようとしている。

生命が誕生する前の大気は、以前はメタン( $\text{CH}_4$ )やアンモニア( $\text{NH}_3$ )などを多く含むと考えられていた。1953 年、シカゴ大学の学生のミラーは、メタン・アンモニア・水素・水蒸気からなる混合気体中で放電(雷の模擬)を行い、アミノ酸が生成することを初めて発見した。その後、原始地球大気中には、メタンやアンモニアはあまりなく、二酸化炭素、一酸化炭素、窒素、水蒸気などからなると考えられるようになった。このような気体中でできた有機物や、宇宙から隕石などで届けられた有機物を用いて、40 億年前頃に海の中で最初の生命が誕生したとされている。

問 1 太陽から地球へは、可視光線をはじめ、様々な波長の光が届けられている。地球の表面はこの光を吸収し、余ったエネルギーを赤外線形で宇宙に逃がしている。このため、地球の温度はほぼ一定に保たれている。しかし大気中の二酸化炭素は、この赤外線を吸収して、宇宙に逃がさない働きをするため「温室効果ガス」と呼ばれている。二酸化炭素は、現在の大気中に 0.038%程度(2004 年現在)存在しており、これが人間活動により増加していることが、20 世紀後半に明らかになった。このため、大気の温室効果が高まり、地球の平均気温が上昇することが危惧されている。生命が誕生した頃、太陽から地球に届くエネルギーは現在の約 70%であったと考えられている。これでは、地球の平均温度は  $0^\circ\text{C}$  以下となり、海は凍ってしまう。しかし、そのころの地球大気には二酸化炭素が多かったため、その温室効果により地球温度は  $0^\circ\text{C}$  以上に保たれていた。温室効果ガスとしては、他にメタン、水蒸気などがあり、これらも原始地球上では現在よりは多かった可能性もある。窒素、水素、ヘリウム、アルゴンなどは赤外線を吸収しない。フロンは温室効果ガスであるが、人工的に作られたものなので、原始地球上には存在し得なかった。

問 2 最初に誕生した生物は、海の中に溶けた有機物を食べるような従属栄養生物(動物と同じ)、または、地球内部から出てくる物質(硫化水素など)のエネルギーを利用するような無機独立栄養生物だったと考えられている。やがて、太陽の光を利用して有機物を作る光合成生物(シアノバクテリア)が誕生した。光合成では、二酸化炭素と水からいくつかの反応を経てグルコース(ブドウ糖)などの有機物を作り出す。



上式で左辺の各原子数と右辺の各原子数が等しくなるように  $x, y, z$  を決めると  $x = y = z = 6$  となる。現在の地球上では、毎年、500 億トン程度の炭素が植物により有機物に変えられていると言われている。現在、地球上には、

$$1.03 \times 10^4 \text{ kg m}^{-2} \times 4 \times (6.37 \times 10^6 \text{ m})^2 \times 0.232 = 1.22 \times 10^{18} \text{ kg}$$

の酸素が存在するので、この 180 (グルコースの分子量) / { 32 (酸素の分子量) × 6 } 倍、すなわち  $1.14 \times 10^{18} \text{ kg}$  (=  $1.14 \times 10^{21} \text{ g}$ ) のグルコースが生成したことになる。

問3 光合成の過程で、もともと地球上にはほとんどなかった酸素分子が生成した。酸素分子はいろいろな分子を酸化する、極めて反応性の高い(言い換えれば毒性の強い)分子であるため、それまで酸素のない環境で栄えてきた生物の多くは絶滅してしまったと考えられている。酸素は最初は海水中の  $\text{Fe}^{2+}$  などの酸化に使われたが、やがて空气中に放出されるようになった。大気中の酸素分子は、成層圏では太陽からの紫外線により解離され、問題文中の式(2)~(5)の反応によりオゾンを生産する。現在のオゾンの総量は、

$$2 \times 10^{12} \text{ 分子 cm}^{-3} \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \times 4 \times (6.37 \times 10^6 \text{ m})^2 \times (50-10) \times 10^3 \text{ m} = 4.1 \times 10^{37} \text{ 分子}$$

である。これがもし、1 億年 (=  $10^8$  年) で生成したとすると、毎年  $4 \times 10^{29}$  分子 ( $7 \times 10^5 \text{ mol}$ ) ずつ生成したことになる。

オゾンの総量は意外と少なく、もし地表にもってきて標準状態 ( $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ) に置いたら、1 mol の気体は  $22.4 \text{ L}$  (=  $0.0224 \text{ m}^3$ ) であるから、

$$0.0224 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \times (4.1 \times 10^{37} / 6.02 \times 10^{23}) \text{ mol} / \{4 \times (6.37 \times 10^6 \text{ m})^2\} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ m}$$

つまりオゾン層の厚さはたった 3 mm という極めて薄いものである。しかし、これが太陽からの有害な紫外線を吸収してくれる。

問4 問題文にあるように、ある光が物質中を通りぬける割合を透過率( $T$ )という。  $-\log T$  は、逆に物質がどれだけ光を吸収したかに相当する値となり、吸光度( $A$ )と呼ばれる。ランベルト(Lambert)は、吸光度が物質の厚さ  $b$  に比例することを、ベール(Beer)は、吸光度が物質の濃度  $c$  に比例することを見いだした。これらをあわせて、ランベルト - ベールの法則とよび、次式で表される。

$$A = b c$$

比例定数はモル吸光係数と呼ばれる。オゾンの紫外線、特に短波長の紫外線 (UV-C と呼ばれる) に対するは極めて大きい。255 nm の光に対するオゾンのモル吸光係数 =  $2950 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ 、および地表でのオゾンの厚さ 3.0 mm (= 0.30 cm) を使って

$$A = 2950 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1} \times 0.30 \text{ cm} \times (1 / 22.4) \text{ mol L}^{-1} = 39.6$$

吸光度が約 40 ということは、入射した 1 の光に対して  $10^{-40}$  の光しか通さない、つまりほぼ 100% の光を吸収することを意味する（吸光度 1 で 90%、2 で 99%、3 で 99.9% の吸収である）。

このようにオゾンは UV-C（波長 280 nm 以下）をほぼ完全に吸収するが、より波長の長い光（UV-B: 波長 280 ~ 315 nm）に対しては、オゾンの量は小さく、吸光度も小さくなる。このため、オゾン層が破壊されると、UV-B のかなりの部分が地表に届くようになり、皮膚ガンなどの原因になることが心配されている。

## [B]

現在の地球の大気中には主成分の窒素、酸素の他に、二酸化炭素や水蒸気なども含まれる。さらに他の成分は存在しないのだろうか。

19 世紀後半、レイリーによって行われた主要気体の密度を精密に測定する実験のなかで、窒素の異常が発見された。化学的に合成した窒素（化学窒素）と、大気中から取り出した窒素（大気窒素）の密度の間に、実験誤差としては片づけられない違いが見つかったのだ。1892 年 9 月の Nature 誌には「窒素の密度」としてレイリーの論文が掲載された。レイリーはさらに精密な実験を続けるが、その原因を化学窒素に求めた。それは大気の成分について実験し尽くされた当時としては無理もないことである。しかし 1894 年 4 月にレイリーの講演を聞いたラムゼーは、この内容に興味をもち、しかも原因を大気窒素に求めた。ラムゼーは、まず大気から酸素や二酸化炭素などを取り除き、さらに窒素が加熱したマグネシウムとよく反応することを利用してできるだけ窒素を取り除いて、残る気体の単離に成功した。本問で使用した論文は、この実験部分である。このあと、単離した気体に様々な実験を行い、不活性なという意味の「アルゴン」という名前をつけて世に発表した。発表は当然、驚きをもって受け取られ、その結論には様々な異論が出された。しかしその一つ一つを実験で否定し、最後にはその存在を認められた。論文を読むと、当時の実験装置と測定器具で、よくここまで精密な実験ができたこと、その探求心とねばり強さに感心させられる。

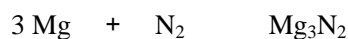
問 5 化学合成した窒素と大気から得た窒素の密度の違いを求めている。この違いがラムゼーの好奇心をそそり、アルゴンの発見につながるのである。

化学窒素の分子量を  $X$ 、大気窒素の分子量を  $Y$  とする。

$$32 : 1.42961 \text{ g} = X : 1.2511 \text{ g} \quad X = 28.00$$

$$32 : 1.42961 \text{ g} = Y : 1.2572 \text{ g} \quad Y = 28.14$$

問 6 窒素は 3 価、マグネシウムは 2 価なので、共有結合性の化合物と仮定すれば解答例の構造などが考えられる。実際は、窒素とマグネシウムは次のように反応して、窒化マグネシウム ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) を与える。窒化マグネシウムは、立方晶系のイオン結晶を作る。



問7 「銅」がこの気体中の酸素を取り除くために用いられているのはわかりやすい。「酸化銅」がなぜ入っているのか。ガス溜の中には水が入っており、気体自体は水蒸気を含んでいる。乾燥剤で取り除くとしても、気体が左右に何度か行き来するうちに、微量の水蒸気が乾燥剤を通過してマグネシウムと接触し、水素を発生する。そこでこの水素を酸化して水として取り除くための酸化剤として酸化銅を入れてある。気体の密度を測る実験のため、特に水素の混入には気をつかったことだろう。

下線部 中の「水酸化カリウム」の役割は何だろうか。この実験では、まだ少量残っている窒素を取り除くために火花放電による酸化を行っている。ここで生成した二酸化窒素をアルカリに吸収させて除去し、完全に単一の成分にしようと試みているのである。したがって体積の減少はすべて窒素によるものと考えられる。

問8 単離の途中であるため、この気体は単一成分ではない。ただ「密度」が非常に大きいことを論文内で強調しており、当時の驚きが伺える。

求める未知気体の「密度」を  $X$  とすると、

$$14.014 \times 0.154 + X \times 0.846 = 19.086$$
$$X = 20.0$$

問9 酸素の「密度」を 16 としたときのこの気体の「密度」が 20.0 であるので、この気体の原子量は

$$20.0 \times 32/16 = 40.0$$

したがって、この未知気体はアルゴン Ar であるとわかる。

実際の大気は、78.08%の窒素、20.95%の酸素、0.93%のアルゴン、0.038%の二酸化炭素、0.0018%のネオン、0.00052%のヘリウム、という組成で存在している。

(参考文献)

化学の原典 9 希ガスの発見と研究, p.3 ~ p.57, 日本化学会編 学会出版センター

# 2

<< 解答例 >>

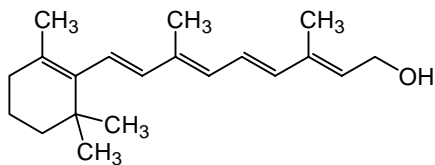
問1 赤

問2 光のエネルギーと波長は、反比例する。

共役二重結合の数  $n$  が増加するにつれて、HOMO と LUMO の間隔（エネルギー差）は、徐々に小さくなる。

問3 リコペンのいずれかの二重結合への臭素( $\text{Br}_2$ )の付加反応

問4



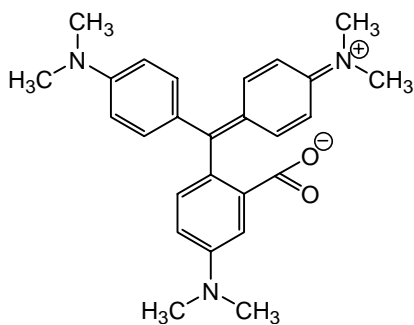
問5 青色

問6 黒鉛

問7 **4a, 4c, 4b**

問8 353 nm

問9



<< 解説 >>

問題文中で説明したように、物質の色は、その物質が吸収する光の波長(色)によって決まる。すなわち、吸収される光の色の補色に見える。

光は電磁波の一種であり、光以外の電磁波としては、(ガンマ)線、X線、マイクロ波、電波などがあり、様々な波長を持っている。人間の目に見える光(可視光)の波長は、400~800 nmのごく限られた領域にある。可視光よりやや波長の短いのが紫外線(UV)、長いのが赤外線である。紫外線は可視光より波長が短いため、より大きなエネルギーを持っている。太陽光に含まれている紫外線が皮膚などに有害であるという話を聞いたことがあるだろう。線やX線は、さらに波長が短く、もっと大きなエネルギーを持つ。X線は、日常生活ではレントゲン写真などに使われている。

では、物質が吸収する光の波長(あるいはエネルギー)は、何によって決まるのだろうか。HOMOとLUMOのエネルギー差(ギャップ)によっておおそ決まることは、問題文中で述べた通りである。では、HOMO-LUMOギャップは、何に依存するのか。分子の構造、すなわち共役二重結合の数やいろいろな置換基によって決まる。原子の配列のしかたや置換基の種類、数、位置などを変えると、HOMO-LUMOギャップが大きく変化し、その結果色が顕著に変わることがしばしばある。

HOMO-LUMOギャップ、つまり吸収される光の波長の予測は、比較的低分子で単純な構造の化合物なら、本問題で見たようにそれほど困難ではない。また、最近の科学の進歩により、ちょっとしたパソコンと適当なソフトがあれば、少々複雑な化合物でも、HOMO-LUMOギャップの予測(理論計算)は可能になっている。

この問題を通じて、物質(特に有機化合物)の示す色が、その分子構造と大きく関わっていることを理解してもらいたい。

問1 表1の490~510 nmの欄を見ると、青緑と赤が互いに補色になっていることが分かる。

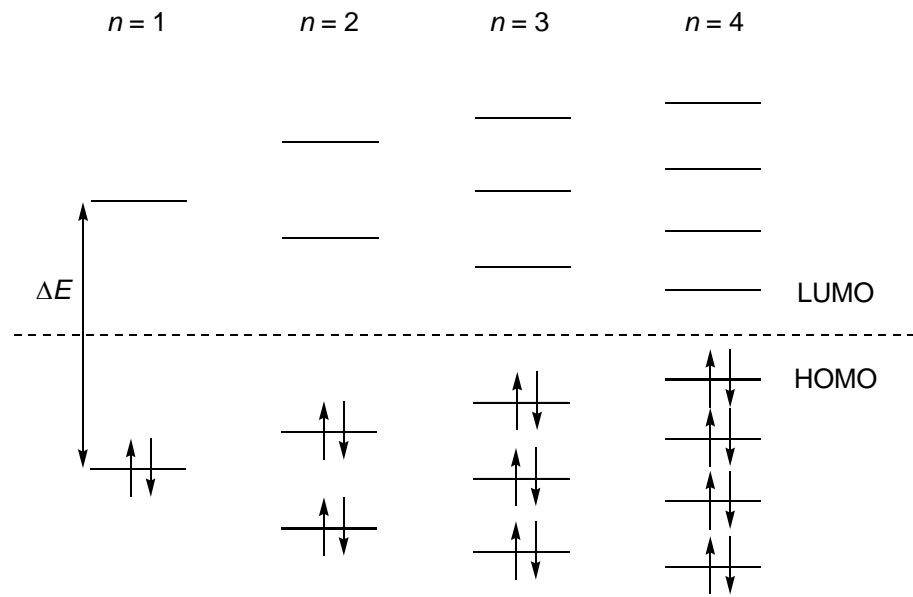
問2 式(1)と式(2)を整理すると、 $E = hc / \lambda$  となる。したがって、光のエネルギー( $E$ )と波長( $\lambda$ )は反比例することがわかる。

表2から、共役二重結合の数  $n$  が増えるにつれて、極大吸収波長( $\lambda_{\max}$ )がだんだん長くなっているから、HOMOとLUMOのエネルギー差は、徐々に小さくなる(せばまっている)といえる。

次の図に、 $n = 1, 2, 3 \dots$ の場合のHOMOとLUMOの様子を模式的に示した。 $n$ の増加とともに、HOMOのエネルギーが上がり、LUMOのエネルギーが下がることにより、HOMO-LUMOのエネルギー差( $\Delta E$ )が小さくなっている。 $n$ を無限に大きくすれば、 $\Delta E$ はゼロに近づいていく。このことは、問6とも関連する。

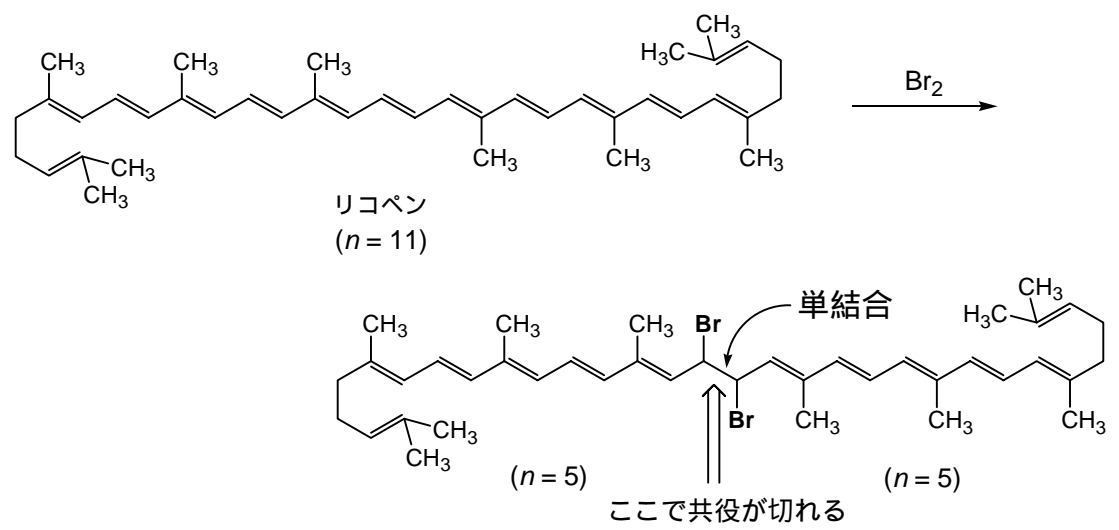


共役二重結合の数( $n$ )とHOMO-LUMOのエネルギー差 $\Delta E$ の関係



問3 リコペンは、通常のアルケンと同様に付加反応を起こす。したがって、リコペンに臭素( $\text{Br}_2$ )を加えると、 $\text{Br}_2$ がリコペンの二重結合に付加して、単結合となる。

リコペンの反応例

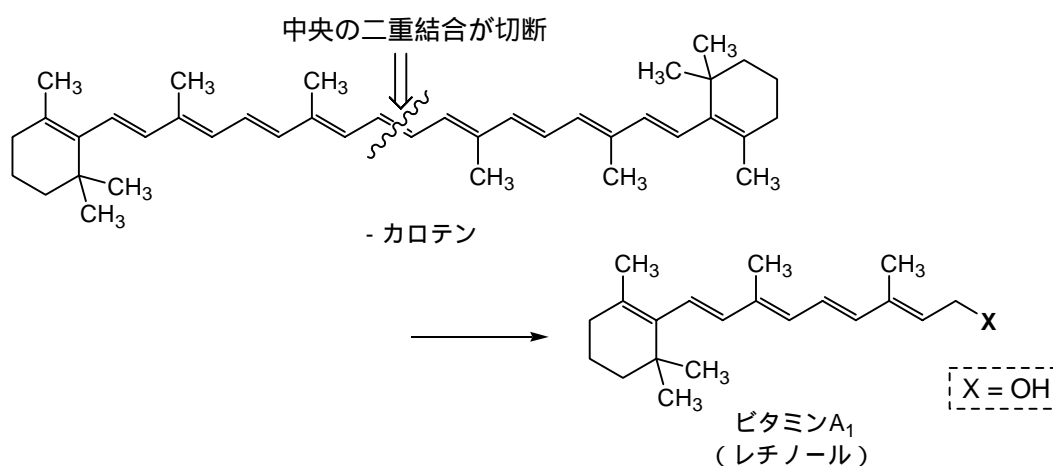


リコペンには 11 個の共役二重結合があり、そのうちどの二重結合に  $\text{Br}_2$  の付加が起こるかの予測は必ずしも容易ではない。もちろん、リコペン 1 分子に対して、2 分子以上の  $\text{Br}_2$  が付加する可能性もある。

いま仮に、上の図のようにリコペンの中央の二重結合に  $\text{Br}_2$  が付加したとしよう。この場合、中央の二重結合が単結合になり、そこで共役が途切れてしまう。その結果、もとのリコペンでは共役二重結合の数  $n$  が 11 であったのに対し、生成物(臭素付加物)では  $n$  が 5 となる(この場合、付加が起こった位置の左半分、右半分とも、 $n$  は 5 である)。これは中央の二重結合で付加が起こった場合であるが、付加が起こる位置によって、生成物の  $n$  は異なるこ

とになる。つまり、リコペンへの臭素の付加により、 $n = 10, 9, 8, 7 \dots$  のいろいろな生成物が生成すると考えられる。これらは、 $n$  が異なるため、それぞれ異なる色を示すと考えられる。このため、トマトジュースに臭素水を加えると、赤色からいろいろな色に変わるのである<sup>1)</sup>。

問4  $\beta$ -カロテンの反応により2分子のビタミンA<sub>1</sub>が生成することから、 $\beta$ -カロテンの中央の二重結合が切断され、何らかの置換基が入ったことが予想される(他の二重結合が切断された場合は、同じ化合物が2分子できない)。また、生成物(ビタミンA<sub>1</sub>)の極大吸収が330 nm付近であることから、共役二重結合の数 $n$ は5であることが予想され(表2を参照)、中央の二重結合が切断されたことと矛盾しない。さらに、問題文中に「OH基(ヒドロキシ基)を1つ持つ」と記述されていることから、切断が起こった炭素原子に入った置換基はOH基であることが分かる。以上より、ビタミンA<sub>1</sub>は、以下のX=OHの化合物であると考えられる。



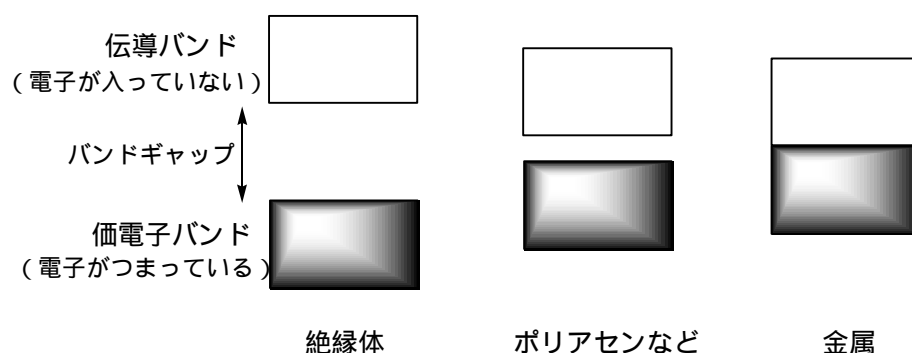
問5 ペンタセンの $\lambda_{\max} = 575 \text{ nm}$ であることから、表1より黄色の光を吸収することが分かる。したがって、その補色の青色に見える。

【補足】物質に光などの電磁波を当てた時に、どのエネルギー(波長)の電磁波がどのくらい吸収されたかを図示したものを吸収スペクトルという。紫外光~可視光(およそ200~800 nm)を当てた際の吸収の様子を示したのが紫外可視吸収スペクトルである。ふつう、横軸に波長を、縦軸に光が吸収される程度(吸光度)を示す。 $\lambda_{\max}$ とは、吸収スペクトルの極大(山の頂上)の位置のことである。もちろん、 $\lambda_{\max}$ の波長の光だけを吸収するわけではなく、この波長のまわりの波長の光も吸収する。

問6 ポリアセンのように、多数のベンゼン環が連結して共役系が拡張することにより、電子が入っている軌道(被占有軌道)、電子が入っていない軌道(非占有軌道)とも数が増えて密になり、バンド状となる。同時に、電子が入っているバンドと電子が入っていないバンド間のエネルギー差(ギャップ)が非常に小さくなる。

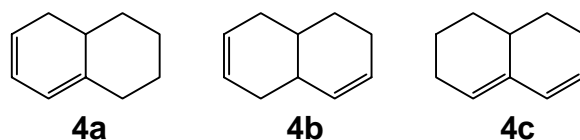
物質が導電性を示すためには、電子が入っているバンド(価電子バンド)から電子が入っていないバンド(伝導バンド)へ、電子が容易に移れることが必要である。一般に、金属などの導電体では、電子が入っているバンドと電子が入っていないバンドがくっついており、

電子が入っていないバンドへの電子の移動が容易である（あるいは、一つのバンドの中が電子によって完全に満たされておらず、バンド内に電子が自由に動ける空間があるという言い方もできる）。電気を流さない絶縁体では、2つのバンドのギャップが大きいので、伝導バンドにほとんど電子が移ることができない。ポリアセンなどでは、両バンド間のギャップはゼロではないが、通常の絶縁体に比べれば非常に小さく、伝導バンドへの電子の移動が比較的容易である。そのため、ある程度の導電性を示すのである。



実際の材料はいろいろな分子が立体的に集まってある性質を示しているのだから、一つの分子の構造だけを考えるとその性質を論じるのは適切ではない。黒鉛の場合も平面方向だけでなく層が重なった方向、すなわち、二次元平面に垂直な方向にも導電性があるから実際の材料として利用できるわけである。この性質も分子軌道の考え方、実際にどういう領域に分子軌道が広がっていて、それがどのようなエネルギーレベルにあるか、そして、そこにどの程度電子がつまっているか、ということを考えることである程度予想をたてることができる。このように、構成要素としての分子の性質を考えてそれを積み上げて行くのは合理的な思考方法であり、これはまさに、ミクロな原子の立体的な位置の把握とマクロな物質の性質をつなぐ、化学の醍醐味の一つであろう。

問7 化合物3に水素が1分子付加する場合、付加が起こる二重結合の位置によって4a, 4b, 4cの3種類が生成する可能性がある。



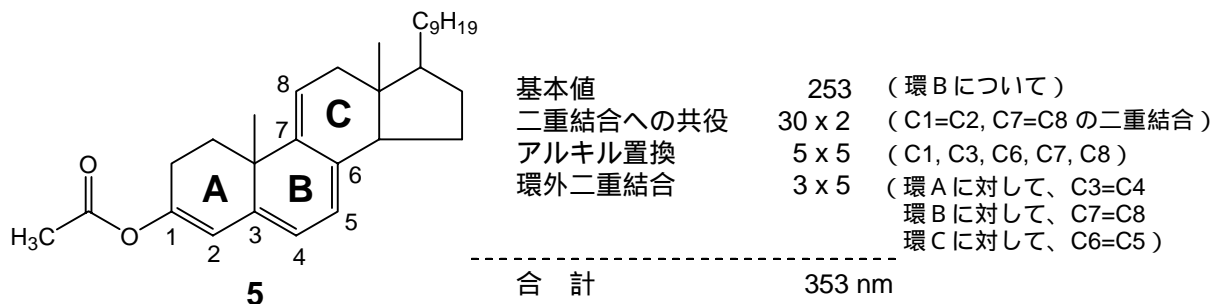
化合物4aと4cは共役した二重結合を持つが、化合物4bでは、2つの二重結合が共役していない（間に単結合が3つある）ので最も短波長となる。また、化合物4aでは共役二重結合（ブタジエン構造）が1つの環の中にある（同環）が、化合物4cでは2つの環にまたがっている（異環）。したがって、4aは4cより長波長側に吸収をもつ。

Woodward-Fieser 則にしたがって、4aと4cの  $\lambda_{max}$  を計算してみると、

4a:  $253$  (同環) +  $3 \times 5$  (アルキル基) +  $5$  (環外二重結合) =  $273$  (nm)

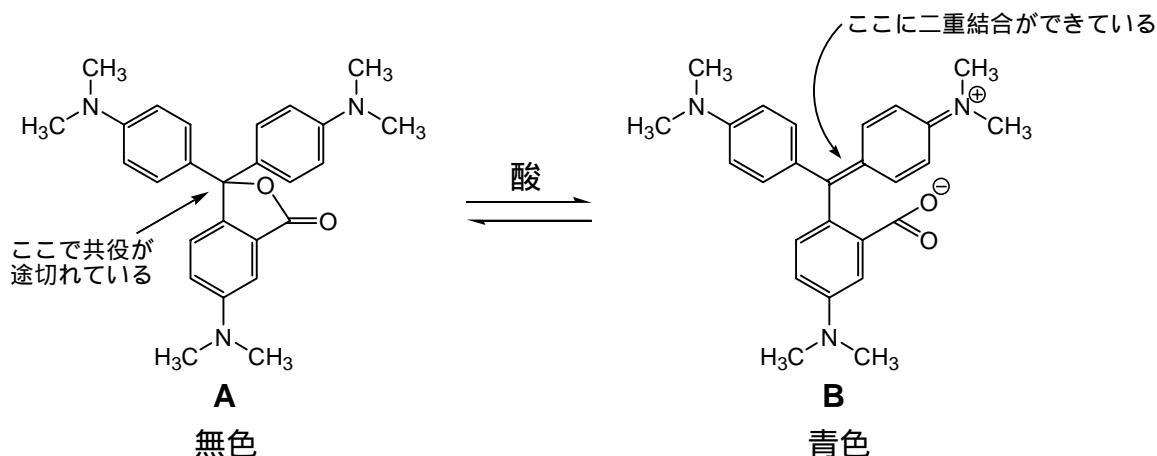
4c:  $214$  (同環) +  $3 \times 5$  (アルキル基) +  $5$  (環外二重結合) =  $234$  (nm) となる。

問8 環Bを中心にして考える。環Bの共役二重結合に、2つの二重結合(C1=C2, C7=C8)が共役している。また、以下に示すように、アルキル基(環残基)が5つ、環外二重結合が3つあるので、その分を加算する。また、表3から、C1上のOAc(OCOCH<sub>3</sub>; アセチル基)の置換基効果はない(0 nm)。



問9 構造Aに酸を加えることにより、中央のC-O結合が切れ、五員環(ラクトン環: 環状のエステルのこと)が開いて、構造Bとなる。ラクトン環が開くと同時に、二重結合の位置が一部変化していることが分かるであろう。

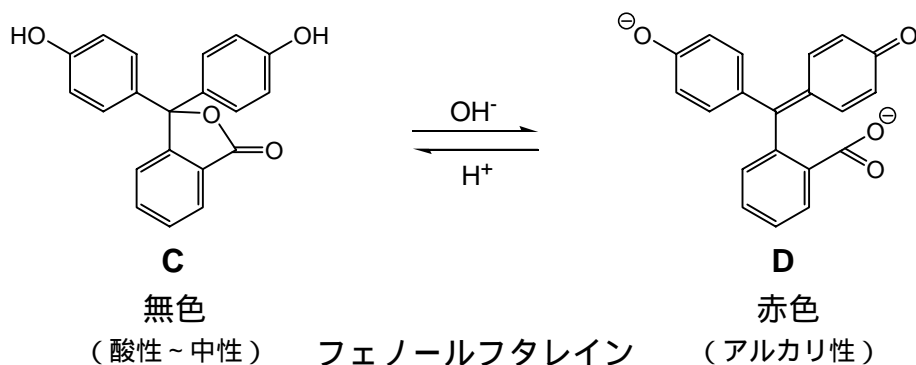
構造Aでは、中央の炭素原子に3つのベンゼン環が結合しているが、それぞれの間には2つの単結合が存在するため、これらは互いに共役していない(孤立している)。したがって、それほど長波長に吸収を示さない。一方、構造Bにおいては、構造Aとは二重結合の位置が変わることにより、それぞれの二重結合が共役して、共役系が拡張され、その結果長波長シフトし、色がつくようになる。



この物質は、感圧複写紙(ボールペン等で上から字を書くと、下に字が写る紙。銀行や郵便局の振込用紙等でおなじみであろう)などに利用されている。構造A(無色)のものがマイクロカプセルに入った状態で1枚目の紙の裏に塗られている。筆圧によってマイクロカプセルが壊れると、構造Aが2枚目の紙の上流れ出てくる。2枚目には固体酸が塗られてお

り、構造 A がこの酸と接触することにより、構造 B への変換が起こり、発色するというわけである。マイクロカプセルが壊れているため、複写紙の色は元には戻らないが、A と B の変換反応自体は可逆である。

上の例では、酸の存在によりラクトン環が開環して発色するが、アルカリ（塩基）の存在によって開環して発色する物質もある。中和滴定の際に指示薬として用いるフェノールフタレインがそうである。



酸性や中性では、無色の構造 C であるが、塩基性ではラクトン環が開環して赤色の構造 D となる。構造 B と構造 D を比べると、置換基が違うだけで基本構造は同じある。それなのに、色が全く違うというのは面白いことではないだろうか。また、A では酸で開環するのに、C では塩基で開環するのも興味深いことと言えよう。

これらの例では、酸や塩基の有無により、色の全く異なる 2 つの構造（構造 A と B、構造 C と D）を行ったり来たりするわけであるが、光、熱、電気などの作用によって二つの構造の間を可逆的に変化する物質も知られている。このような現象を一般に「クロミズム」といい、光による場合をフォトクロミズム、熱による場合をサーモクロミズムという。クロミズムの多くの場合、光や熱などの作用により、分子の共役系の変化が起こり、色が大きく変わっている。

さて、構造 B や構造 D ができやすいのは、これらの構造が「共鳴」というさらに安定化される要素を持っているからである。興味をもった諸君には、「（有機化合物の）共鳴」という概念を調べてみることをお勧めする。有機化学の教科書にはまず出ているであろう。有機反応を考えると、「有機分子の分極」と「共鳴」を頭に入れると、いろいろな反応の共通的な面が見えてくる。さらに、水素原子には電子 2 個、炭素、窒素、酸素、ハロゲンなどの原子の最外殻には電子 8 個があるようになると安定となり、そうなるためには電子や電子対がどう動けばいいのだろうか、と考えると、「記憶ものかな」と思っている人が多いと思われる有機化学の見方が変わるかもしれない。こういう考え方は「有機電子論」とよばれているが、実はこれは分子軌道の考え方を定性的に（厳密な数値で比較するのではなく、（より）大きい - （より）小さい、などと考えていく進め方）簡易処理しているものでもある。

<<参考文献>>

- 1) 岩田久道, 清水武夫, 「化学と教育」第 51 巻 4 号, 218-219 (2003).

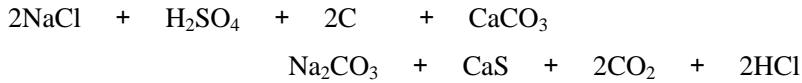
# 3

< 解答例および計算の過程 >

[A]



問2 (ア) ルブラン法の反応 と を一つにまとめると



その原子利用率は

$$106 \div (106 + 72 + 44 \times 2 + 36.5 \times 2) \times 100 = 106 \div 339 \times 100 = 31.268 = \underline{31.3\%}$$

(イ) 改良ルブラン法の場合 (a) 硫酸 1.0 mol の反応では,  $+ +0.5 \times +0.5 \times$  より

原料	物質量(mol)	生成物	物質量(mol)
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1.0	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1.0
$\text{NaCl}$	2.0	$\text{CaCl}(\text{OCl}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5
$\text{MnO}_2$	0.5	$\text{CaS}$	1.0
$\text{C}$	2.0	$\text{MnCl}_2$	0.5
$\text{CaCO}_3$	1.0	$\text{H}_2\text{O}$	1.0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.5	$\text{CO}_2$	2.0

(b) 原子利用率は

$$(106 + 145 \times 0.5) \div (106 + 145 \times 0.5 + 72 + 126 \times 0.5 + 18 + 44 \times 2.0) \times 100 = 178.5 \div 419.5 \times 100 = 42.55 = \underline{42.6\%}$$

問3

原料	物質量(mol)	質量(トン)	価格(ポンド)
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$1 \times 10^4$	0.98	$0.98 \times 6.0$
$\text{NaCl}$	$2 \times 10^4$	$2 \times 58.5 / 100$	$2 \times 58.5 \times 0.5 / 100$
$\text{MnO}_2$	$0.5 \times 10^4$	$0.5 \times 87 / 100$	$0.5 \times 87 \times 2.5 / 100$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$0.5 \times 10^4$	$0.5 \times 74 / 100$	$0.5 \times 74 \times 0.5 / 100$
価格合計			<del>7.738</del> 7.7

生成物	物質量(mol)	質量(トン)	価格(ポンド)
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$1 \times 10^4$	$106 / 100$	$106 \times 5.0 / 100$
$\text{CaCl}(\text{OCl}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$0.5 \times 10^4$	$0.5 \times 145 / 100$	$0.5 \times 145 \times 10.0 / 100$
価格合計			<del>12.55</del> 12.6

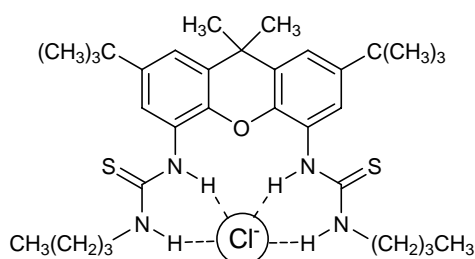
問4 (ア) 二酸化炭素の発泡のおさまったところを終点とする。

(イ) 以下のいずれかを正解とする(同意可)。

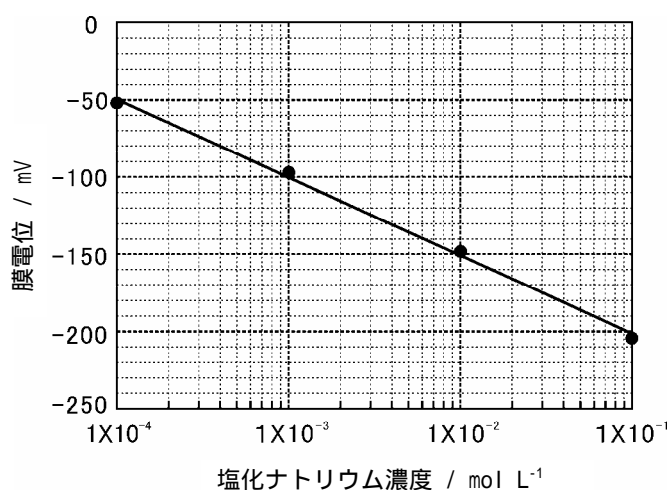
- ・生じた二酸化炭素が水に溶けるため本来の終点より早く発泡が終わり、終点を正確に求めることができないから。
- ・終点付近では加水分解により弱塩基性なので、二酸化炭素が中性の水より多く溶けるため本来の終点より早く発泡が終わり、終点を正確に求めることができないから。
- ・終点付近の発泡はゆっくりであり、溶液の濃度によっては発泡がおさまるのを正確に見極めるのが難しいため。

[B]

問5



問6 (ア)



問6 (イ) 膜電位が -130.0 mV のとき、グラフより、溶液中の  $[Cl^-] = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  である。

このとき、 $[Na^+] = x \text{ [mol/L]}$  とすると、 $[K^+] = 4.00 \times 10^{-3} - x \text{ [mol/L]}$

混合物の質量は 0.2355 g、水溶液は 1.00 L であるので、

$$58.5x + 74.5 \times (4.00 \times 10^{-3} - x) = 0.2355$$

解いて  $x = 3.906 \times 10^{-3}$

したがって、塩化ナトリウムの割合は

$$(3.906 \times 10^{-3}) \times 58.5 \div 0.2355 \times 100 = \underline{97.0\%}$$

問7 …イ, …ア, …ウ

クラウンエーテルの環の大きさから判断する。環が最小の「ウ」に適するのは、一番小さい陽イオンである  $Li^+$  となる( )。また、次の大きさの「ア」には、 $Na^+$  があてはまる( )。環が最大の「イ」は、残った と推測できる。

<< 解説 >>

原子利用率について

反応の効率の評価方法には、一般に収率が用いられている。収率は、化学反応式にしたがって反応が 100% 進んだ場合の目的物の生成量（理論収量）に対する、実際の反応で得られた生成物の量（収量）の割合で、その反応がどの程度理想的に行い得るかを示す指標である。しかし、どんなに理想的に進む反応でも、目的生成物以外に不要な物質を多量に副成してしまう反応は、合成反応としては望ましくない。そこで、反応に関係するすべての物質がどれだけ生成物に組み込まれたかのかを評価する指標が必要となる。これが原子利用率で、スタンフォード大学の B. M. トロスト教授によって提唱された。アトムエコノミー、原子効率などともいわれる。効率的な化学合成の基準のひとつと考えておこう。

$$\text{原子利用率} = (\text{目的生成物の分子量}) \div (\text{すべての生成物の分子量}) \times 100$$

なお、原子利用率 = (目的生成物の分子量) ÷ (すべての反応試剤の分子量) × 100 とすることもある。

原子利用率が高い反応は廃棄物となる部分が少ないので、環境への負荷を小さくすることを考える上では重要な概念である。たとえば、エチレンへの水素の付加反応では出発物質がすべて生成物（エタン）に転換されるため原子利用率は 100% となり、廃棄物のない優れた反応ということになる。当然のことであるが、一般に付加反応や異性化反応では原子利用率は高い。一方、置換反応や脱離反応の場合は脱離していく原子があるため、原子利用率は低くなる。一例として、ベンゼンスルホン酸ナトリウムからフェノールを合成する反応では置換反応の結果亜硫酸ナトリウムが生成してしまい、原子利用率が低下する。このため、現在では工業的にベンゼンスルホン酸ナトリウムからフェノールを合成することはない（ベンゼンスルホン酸の合成の際に硫酸ナトリウムが副生することも原子利用率の面から大きな問題である）。フェノールの工業的生産はクメン法で行われているが、この反応ではアセトンも有用な生成物であるため原子利用率が 100% であることに注意しよう。

今回の問題で取り上げた炭酸ナトリウムは、現在はアンモニアソーダ法で合成されている。この反応は途中でアンモニアを使用するが、それは回収再利用されるので、トータルの反応



での原子利用率は高くなる。

18 世紀までは、化学反応による有用物質の生産は小規模でおこなわれてきたが、産業の発展とともに大量生産をすることが要請されるようになった。化学工業は原料から製品に至るまでの複雑な経路を含む。そのため、個々の反応の収率だけでなく、いろいろな影響を考慮した上で、トータルとして最適な経路は何かを見つけることが重要である。現在、化学工業だけでなく、原料生産から使用後の処理まで含めていろいろな負荷を評価し、化学を整合的に考える学問ベースとして「グリーンケミストリー」が提唱・模索されている。

余談ではあるが、1850 年代のイギリスの一般労働者の年収は、メイドが 15 ポンド、水兵が 20 ポンド、熟練労働者が 50 ポンド程度と考えられている。また、当時の記録から、1 ポンドは小麦が 250 ~ 300 kg に相当する価値をもっていたことがわかっている。

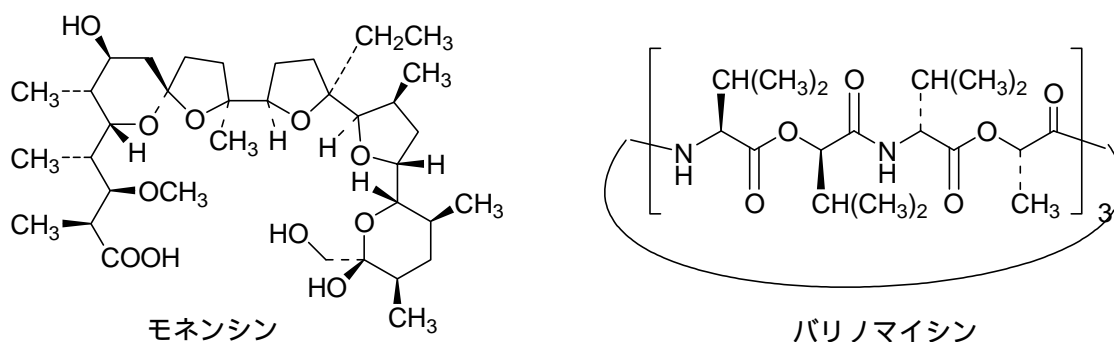


## クラウンエーテルについて

一般に、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)-$ の単位を基本とするエーテル結合を多数持つ環状ポリエーテルをクラウンエーテルと呼んでいる。「クラウン」の名前は、この化合物の構造が王冠状の形を持つことに由来する。クラウンエーテルの中で最初に合成された化合物がジベンゾ-18-クラウン-6 (18 と 6 は環を構成する全原子数および酸素の原子数をそれぞれ示す) で、1961年にデュポン社の C. J. ペダーセンによって作られた。ペダーセンはこの業績により、D. J. クラム、J. M. レーンとともに、1987年にノーベル化学賞を受賞した。ちなみに、彼の母親は日本人女性である。

適切な大きさの環を持つクラウンエーテルの酸素原子は金属イオンをうまく取り囲むようにして配位結合するため、非常に強く金属イオンを内部に保持することができる。ジベンゾ-18-クラウン-6 の場合には環の大きさがカリウムイオンのサイズにちょうど合い、ナトリウムやリチウムには適合しないため、カリウムイオンだけを選択的に取り込めることになる。クラウンエーテルが金属イオンを取り込んだ時、イオンはその内部に入り込み、外側をクラウンエーテルの炭化水素鎖が取りまいた形となるため、そのイオンは疎水性が高まって有機溶媒にも可溶となる。たとえば、過マンガン酸カリウムは通常の条件下ではベンゼンにまったく溶けないが、ジベンゾ-18-クラウン-6 を加えるとカリウムイオンがクラウンエーテルに取り込まれる結果、ベンゼンに溶けて  $\text{MnO}_4^-$  イオンの赤紫色に着色したベンゼン溶液ができる(「パープルベンゼン」と呼ばれている)。こうすると、通常はベンゼン中では行えない過マンガン酸カリウムを利用した酸化反応がベンゼン中で実施可能となる。このように、クラウンエーテルは有機溶媒に不溶なアルカリ金属などの塩を可溶化する強い効果を持つ。

クラウンエーテルのように、エーテル結合などを多く含み、金属イオンを配位結合により取り込む化合物を一般にイオノフォア(イオンを保持するもの、の意味)という(必ずしも大環状構造を持つわけではない)。モネンシンやバリノマイシン(放線菌から抽出された)は天然に存在するイオノフォアで、抗生物質としての作用が知られている。ではなぜイオノフォアが微生物を殺すのであろうか。



細胞膜はリン脂質二重膜と呼ばれる、中央部分が疎水性の膜であるため、通常は細胞の内外をイオンが自由に入出入りすることはできない。しかし、イオノフォアに取り込まれたイオンは疎水性が高まる結果、細胞膜を通過できるようになる。つまり、モネンシンやバリノマイシンは細胞膜を通して金属イオンを輸送するという作用を持つ。細胞が生きていくためには細胞内のイオン濃度のバランスは非常に重要であって、バランスが崩れてしまえば細胞は生きていくことができなくなる。そのため、イオノフォアは微生物を殺す作用を持つのである。

イオンセンサ，イオン選択性電極について

イオン選択性電極は，電極を挿入して電位を測るだけの簡単な操作で試料溶液中のイオンの濃度を知ることができる方法である。目的成分を分離したり，試薬を加えて発色させたりする必要がなく簡便であるうえ，比較的低濃度での計測が可能であるなどの特徴があるため，イオンセンサとして広く利用されている。

イオン選択性電極は普通，特定のイオン（測定対象イオン）とのみ高い親和性をもつイオン感応膜の応答を利用している。対象イオンが陽イオンの場合を考えると，陽イオンを含む溶液がイオン感応膜に触れることで膜表面のイオン感応性物質がその陽イオンを取り込み，膜上の正電荷が増大し，正の膜電位が発生する。図2の電極では，ポリマー膜中のクラウンエーテルがカリウムイオンを選択的に取り込むため，正の電位が現れている。そのとき，対象イオンの濃度が高いほど膜への取り込みが大きくなるため，膜電位も大きくなる。

基本的には，次の式に従って膜電位が生じる（問6はこの関係を利用する）。対象イオンが陰イオンであれば，電位の変化の向きは反対となる。

$$\text{膜電位 } E = (2.3026 RT/nF) \log(C_s/C_e)$$

$E$ ：膜電位     $R$ ：気体定数     $T$ ：絶対温度     $n$ ：イオンの価数     $F$ ：ファラデー定数

$C_s$ ：測定溶液の対象イオンの濃度

$C_e$ ：測定電極内の溶液，あるいはイオン感応膜の対象イオンの濃度

問題ではクラウンエーテルを用いたカリウムイオン選択性電極が取り上げられているが，上述のバリノマイシンを用いた電極もある。また，ポリマーにイオン感応性物質を含ませた膜のほか，ガラス膜電極や塩化銀 - 硫化銀，フッ化ランタンなどの材料を用いた固体膜電極など，さまざまな電極が開発されている。これらのうち，ガラス膜電極ではガラス表面に存在する Si - OH 基が水素イオン濃度感応性を示す。水素イオン濃度が低くなると



の平衡が右へ動くことによってガラス表面から水素イオンが解離し，ガラス表面の電位は負の方向へ変化する。この性質を利用して，ガラス膜電極は pH メーターとして利用される。また，固体膜電極はさまざまな陰イオンのセンサとして（塩化銀 - 硫化銀：塩化物イオン，フッ化ランタン：フッ化物イオン）利用されている。

# 4

<< 解答例 >>

問 1 (1) ア H<sub>2</sub>O                    イ H<sub>2</sub>                    ウ OH<sup>-</sup>                    エ O<sub>2</sub>

(2) 245 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

(3) 8.93 Ω

問 2 (1) 390 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>

(2) CH<sub>3</sub>COOH : (1 - α)c

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> : αc

H<sup>+</sup> : αc

(3)  $\alpha = \frac{A}{A^\infty}$

(4) α : 2.96 × 10<sup>-2</sup>

K<sub>a</sub> : 1.81 × 10<sup>-5</sup> M

(5) 5.27 × 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>

問 3 AgCl の濃度 : 1.37 × 10<sup>-5</sup> M

AgCl の溶解度積 : 1.88 × 10<sup>-10</sup> M<sup>2</sup>

問 4 V < 20 のとき :  $\kappa = 0.00426 - \frac{0.00726}{1 + \frac{20}{V}}$

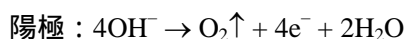
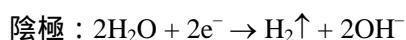
V > 20 のとき :  $\kappa = 0.00245 - \frac{0.0728}{20 + V}$

中和点の判別方法 : 伝導率が最小となるとき

<< 解説 >>

問 1 [ 電解質溶液中でのイオン伝導と電気分解 ]

(1) 電解質溶液中に直流電流が流れているとき電極付近では酸化還元反応が起こる。塩基性の水酸化ナトリウム水溶液では水の電気分解が起こり、陰極では水素、陽極では酸素が発生する。陰極での水素発生反応は、塩基性水溶液では水素イオンの濃度は極めて低いため水 (H<sub>2</sub>O) が還元される。一方、陽極での酸素発生反応には水酸化物イオンが関与する。したがって、各電極での反応は次のように示される。



このように電解質溶液中に直流電流を流す場合は電極で酸化還元反応が起こるため電解質溶液の伝導率 (抵抗) を正しく測定することはできない。このため、伝導率の測定には交流が用いられる

ことが多い。

(2)  $\Lambda^\infty$  および  $a$  を未知数として連立方程式

$$\begin{cases} 238 = \Lambda^\infty - a\sqrt{0.01} \\ 177 = \Lambda^\infty - a\sqrt{1} \end{cases}$$

を解いて,  $\Lambda^\infty = 244.77\dots \sim 245 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

(3) 0.1 M の NaOH 水溶液のモル伝導率は, 式(4)より,

$$\Lambda = 245 - \frac{61}{0.9} \sqrt{0.1} = 223.56\dots \sim 224 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

よって伝導率  $\kappa$  は(3)式より,

$$\kappa = 224 \times \left( \frac{0.1}{1000} \right) = 0.0224 \text{ S cm}^{-1}$$

したがって, 液柱の抵抗  $R$  は式(2)より次のように求まる。

$$R = \frac{1}{0.0224} \times \frac{2}{10} = 8.9285\dots \sim 8.93 \text{ } \Omega$$

## 問2 [弱電解質の電離平衡と伝導率]

(1) 電解質の無限希釈におけるモル伝導率はそれぞれの電解質を構成する陽イオンおよび陰イオンのモル伝導率の和で与えられる。表1の HCl, NaCl および  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の無限希釈におけるモル伝導率を用いれば  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の無限希釈におけるモル伝導率を求めることができる。

$$\begin{cases} \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty = 426.3 \\ \lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty = 126.4 \\ \lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty = 90.1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty &= (\lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty) - (\lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty) + (\lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty) \\ &= 426.3 - 126.4 + 90.1 \\ &= 390 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  のうち  $\alpha$  が電離するから, それぞれの化学種の濃度は次のように表される。

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{COOH} &: (1 - \alpha)c \\ \text{CH}_3\text{COO}^- &: \alpha c \\ \text{H}^+ &: \alpha c \end{aligned}$$

(3) 濃度  $c$  の  $\text{CH}_3\text{COOH}$  のモル伝導率  $\Lambda$  は, 式(3)および式(6)と(2)の結果を用いれば次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \Lambda &= \frac{\kappa_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\left(\frac{c}{1000}\right)} \sim \frac{\left(\frac{c_{\text{H}^+}}{1000}\right)\lambda_{\text{H}^+}^\infty + \left(\frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{1000}\right)\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty}{\left(\frac{c}{1000}\right)} \\
 &= \frac{\alpha c \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \alpha c \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty}{c} = \alpha \Lambda^\infty
 \end{aligned}$$

したがって、以下のような関係が得られる。

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty}$$

(4) (1)および(3)より、

$$\alpha = \frac{\frac{2.31 \times 10^{-4}}{\left(\frac{0.02}{1000}\right)}}{390} = 2.961 \dots \times 10^{-2} \sim 2.96 \times 10^{-2}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{(2.96 \times 10^{-2})^2 \times 0.02}{1-2.96 \times 10^{-2}} = 1.805 \dots \times 10^{-5} \sim 1.81 \times 10^{-5} \text{ M}$$

(5) (4)および $K_a = \alpha^2 c$ より 0.1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の電離度 $\alpha$ は、

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1.81 \times 10^{-5}}{0.1}} = 1.345 \dots \times 10^{-2} \sim 1.35 \times 10^{-2}$$

よって、伝導率 $\kappa$ は

$$\begin{aligned}
 \kappa &= \alpha \frac{c}{1000} (\lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty) = 1.35 \times 10^{-2} \times \frac{0.1}{1000} \times 390 \\
 &= 5.265 \times 10^{-4} \sim 5.27 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

### 問3 〔難溶性塩の溶解度と伝導率〕

$\text{AgCl}$  の無限希釈におけるモル伝導率は、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$  および  $\text{NaCl}$  の無限希釈におけるモル伝導率の値を用いて以下のように計算することができる。

$$\begin{aligned}
 \lambda_{\text{Ag}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty &= (\lambda_{\text{Ag}^+}^\infty + \lambda_{\text{NO}_3^-}^\infty) - (\lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \lambda_{\text{NO}_3^-}^\infty) + (\lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty) \\
 &= 133.5 - 121.5 + 126.4 \\
 &= 138.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$\text{AgCl}$  の濃度を  $c_{\text{AgCl}}$  とすると、

$$1.90 \times 10^{-6} = \frac{c_{\text{AgCl}}}{1000} \times 138.4$$

$$c_{\text{AgCl}} = 1.372 \dots \times 10^{-5} \sim 1.37 \times 10^{-5} \text{ M}$$

AgCl の溶解度積  $K_{sp}$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = c_{\text{AgCl}}^2 = (1.37 \times 10^{-5})^2 = 1.8769 \times 10^{-10} \sim 1.88 \times 10^{-10} \text{ M}^2$$

問4 〔伝導率滴定〕

中和点までは ( $V < 20$ ), 0.01 M 塩酸 ( $426.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )  $20 \text{ cm}^3$  に 0.01 M 水酸化ナトリウム (問1 (2)より  $245 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) を  $V \text{ cm}^3$  加えたとき, 各イオンのモル数は次のように表すことができる。

$$\text{H}^+ : \frac{1}{1000} \times (0.01 \times 20 - 0.01V)$$

$$\text{Cl}^- : \frac{1}{1000} \times 0.01 \times 20 = \frac{1}{1000} \times (0.01 \times 20 - 0.01V) + \frac{1}{1000} \times 0.01V$$

$$\text{Na}^+ : \frac{1}{1000} \times 0.01V$$

$$\text{OH}^- : 0$$

したがって, この水溶液は HCl と NaCl の混合液と見なすことができ, それぞれの濃度は, 次のように表される。

$$[\text{HCl}] : \frac{0.01 \times (20 - V)}{20 + V}$$

$$[\text{NaCl}] : \frac{0.01V}{20 + V}$$

HCl および NaCl の無限希釈におけるモル伝導率はそれぞれ  $426.3$  および  $126.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  だからこの溶液の伝導率  $\kappa$  は次のようになる。

$$\begin{aligned} \kappa &= 426 \times \frac{1}{1000} \times \frac{0.01 \times (20 - V)}{20 + V} + 126 \times \frac{1}{1000} \times \frac{0.01V}{20 + V} \\ &= 0.00426 - \frac{0.00726}{1 + \frac{20}{V}} \end{aligned}$$

$V$  が大きくなるとこの第2項の分母は小さくなり, 第2項は負に大きくなるため, 伝導率は減少する。

同様にして, 中和点を越えた場合 ( $V > 20$ ),

$$\text{H}^+ : 0$$

$$\text{Cl}^- : \frac{1}{1000} \times (0.01 \times 20)$$

$$\text{Na}^+ : \frac{1}{1000} \times 0.01V = \frac{1}{1000} \{0.01 \times 20 + 0.01 \times (V - 20)\}$$

$$\text{OH}^- : \frac{1}{1000} \times 0.01 \times (V - 20)$$

したがって、この溶液は NaCl と NaOH の混合溶液と見なすことができ、それぞれの濃度は以下のように表される。

$$[\text{NaCl}] : \frac{0.01 \times 20}{20+V}$$

$$[\text{NaOH}] : \frac{0.01(V-20)}{20+V}$$

NaCl および NaOH の無限希釈におけるモル伝導率はそれぞれ 126.4 および 245 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> だからこの溶液の伝導率  $\kappa$  は次のようになる。

$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{126}{1000} \times \frac{0.01 \times 20}{20+V} + \frac{245}{1000} \times \frac{0.01 \times (V-20)}{20+V} \\ &= 0.00245 - \frac{0.0728}{20+V}\end{aligned}$$

$V$  が増加するとこの第 2 項は減少するので、 $\kappa$  は増加する。

以上のことから、中和点までは  $V$  の増加と共に伝導率は減少し、中和点を超えると  $V$  の増加と共に伝導率は増加する。したがって、伝導率が最小となるのが中和点である。