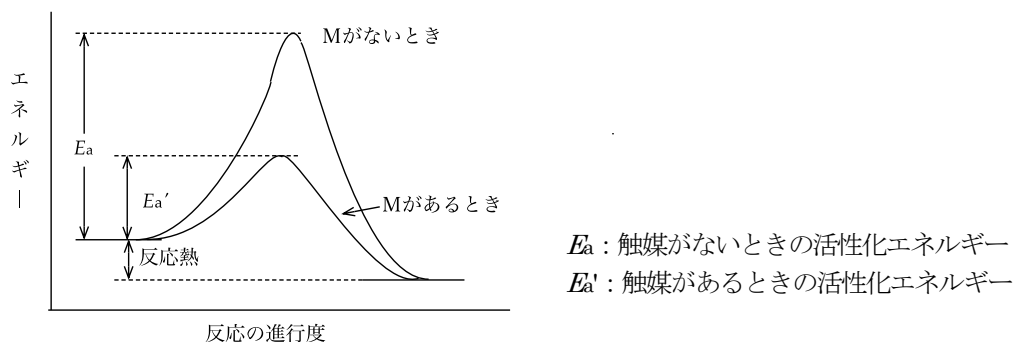


〔I〕

- (1) 温度が上昇すると運動エネルギーの大きな分子の割合が増大し、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子が急激に増加するため。
- (2) 図のように、触媒を用いると、用いない場合に比べて活性化エネルギーの低い反応経路をたどるので、反応速度は増加する。触媒を用いると、反応中間体のエネルギーは低くなるが、反応熱は変わらず、化学平衡は移動しない。



(3)

(ア) 選択肢 I : ③

理由：銅片と濃硝酸を分離するとき、くぼみの部分で銅片を止めて分離しやすくするため、銅片をくぼみのある方に入れる。また、濃硝酸を先に入れると、誤って銅片が濃硝酸に落下したとき、急激に反応が起こるので、これを避けるために、銅片を先に入れる。

選択肢 II : ②

理由：銅片を濃硝酸に入れると、反応が激しく進み危険なため、銅片側に濃硝酸を少しずつ入れる。

(イ) $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$

(4)

(ア) 0.23 mol

計算式 二酸化窒素の反応量 $0.500 - 0.040 = 0.460(\text{mol})$ 四酸化二窒素の生成量 $0.460 \times \frac{1}{2} = 0.230(\text{mol})$ (イ) $1.4 \times 10^3 \text{ L/mol}$

$$\text{計算式 } K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0.230}{\left(\frac{0.040}{10.0}\right)^2} = 1.43 \times 10^3 (\text{L/mol})$$

(ウ) ①

理由：273Kから292Kに温度が上昇すると濃度平衡定数が減少していることから、平衡は左に移動したと判断できる。ルシャトリエの原理から、温度が上昇すると吸熱反応の方向に平衡が移動するので、逆反応が吸熱反応であり、正反応は発熱反応であるから。

(エ) 気体の圧力を測定し、気体の状態方程式から気体全体の物質量を計算する。これを n [mol]、平衡状態の二酸化窒素の物質量を x [mol] とし、次式によって二酸化窒素の量を算出する。

$$n = x + (0.500 - x) \times \frac{1}{2} \quad x = 2n - 0.500$$

(オ) $1.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$

$$\text{計算式 } K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{NO}_2})^2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]RT}{([\text{NO}_2]RT)^2} = \frac{K_c}{RT} = \frac{330}{8.31 \times 10^3 \times 292} = 1.35 \times 10^{-4} (\text{Pa}^{-1})$$

(カ) ②

理由：温度、体積が変化していないので、二酸化窒素、四酸化二窒素のモル濃度あるいは分圧は変わらず、平衡は移動しない。

〔Ⅱ〕

(1)

(ア) 炭素：7.15 mg 水素：0.96 mg 酸素：1.90 mg 分子式： $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ 分子量：84

計算の過程

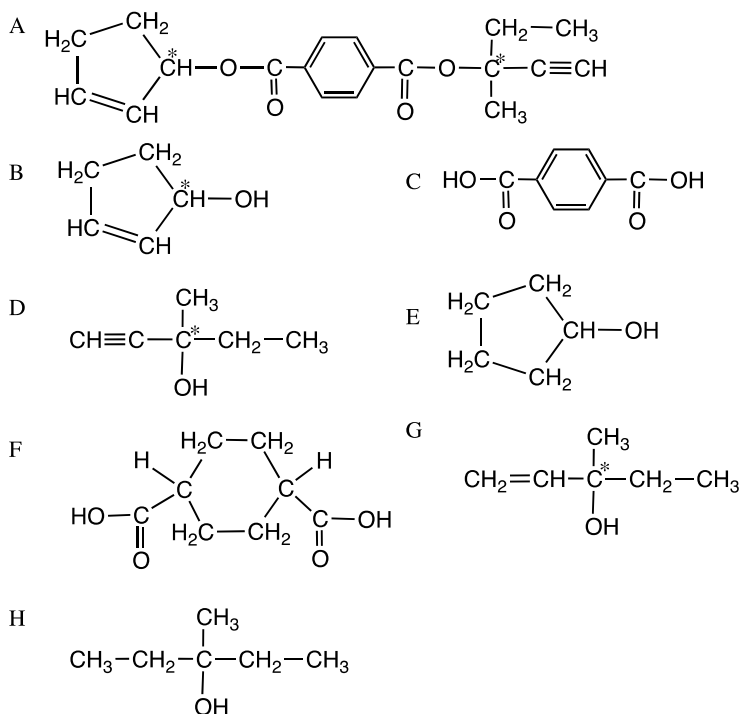
$$\text{成分元素の質量 炭素：} 26.2 \times \frac{12}{44} = 7.145(\text{mg}) \quad \text{水素：} 8.6 \times \frac{2.0}{18} = 0.955(\text{mg})$$

$$\text{酸素：} 10.0 - (7.145 + 0.955) = 1.90(\text{mg})$$

$$\text{分子式、分子量 元素の物質量比は } \text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{7.145}{12} : \frac{0.955}{1.0} : \frac{1.90}{16} = 5 : 8 : 1$$

組成式は $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ で、その式量は84である。Eの分子量が100より小さいことから、Bの分子量も100より小さい。したがって、分子式は $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ 、分子量は84である。

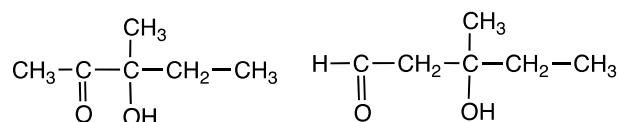
(イ)



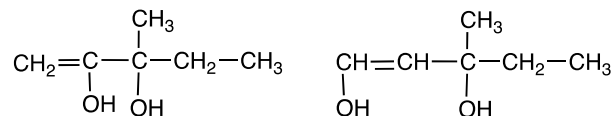
注) 分子式から、Bとしては $\text{CH}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ も考えられるが、問題文に「酢酸の付加を受けない」との記述があり、教科書にはアセチレンに酢酸が付加することが記載されていることから、この化合物は排除した。

(ウ) ケトン

アルデヒド



反応機構 Dに硫酸水銀(Ⅱ)を触媒として水を付加すると、次の2種類のエノール形アルコールが生じ、その後、それぞれが安定なケト形になる。



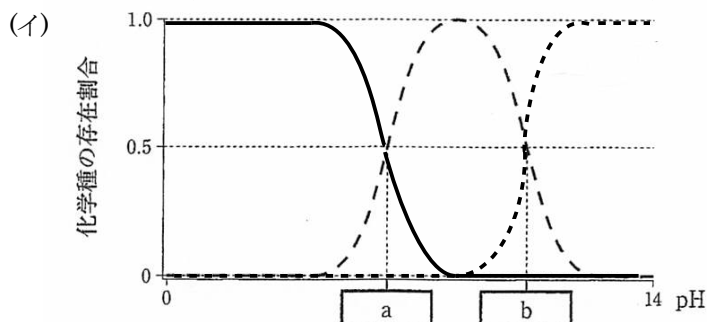
(2) X, Yをそれぞれオゾン分解し、生じたカルボニル化合物にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を作用させると、Yからはヨードホルムの黄色沈殿が生じるが、Xからは沈殿は生じない。(83字)

〔Ⅲ〕

(1)

(ア) a $\text{H}_2\text{CO}_3 : 0.5$ $\text{CO}_3^{2-} : 0.0$ b $\text{H}_2\text{CO}_3 : 0.0$ $\text{CO}_3^{2-} : 0.5$

導出過程 a点では H_2CO_3 の半量が中和されたと考えられるので、 H_2CO_3 と HCO_3^- の存在割合はほぼ等しく、 CO_3^{2-} の存在割合は非常に小さい。b点では HCO_3^- の半量が中和されたと考えられるので、 HCO_3^- と CO_3^{2-} の存在割合はほぼ等しく、 H_2CO_3 はほとんど存在しない。



(ウ) a 6.4 b 10.3

導出過程 a $[\text{H}_2\text{CO}_3] \doteq [\text{HCO}_3^-]$ から、 $[\text{H}^+] = K_{a1} = 4.0 \times 10^{-7} (\text{mol/L})$

$$\text{pH} = -\log_{10}(4.0 \times 10^{-7}) = 7 - 0.301 \times 2 = 6.39$$

b $[\text{HCO}_3^-] \doteq [\text{CO}_3^{2-}]$ から、 $[\text{H}^+] = K_{a2} = 5.0 \times 10^{-11} (\text{mol/L})$

$$\text{pH} = -\log_{10}(5.0 \times 10^{-11}) = 11 - 0.699 = 10.30$$

(2) 第1項と第2項を整理すると、

$$\frac{K_{a1} \times C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{[\text{H}^+]} \times \left(1 + \frac{2 \times K_{a2}}{[\text{H}^+]} \right)$$

酸性なので、 $\frac{2 \times K_{a2}}{[\text{H}^+]} < \frac{1.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-7}} = 1.0 \times 10^{-3}$ であり、1より極めて小さく、第2項は無視できる。

酸性であることから、 $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ であり、第3項も無視できる。

(3) 5.63

導出過程 大気中の二酸化炭素の分圧は、 $1 \times 410 \times 10^{-6} \text{ atm}$ である。

$$\text{④式から、 } C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1 \times 410 \times 10^{-6} \times 3.4 \times 10^{-2} = 1.39 \times 10^{-5} \doteq 14 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

$$\text{⑥式から、 } [\text{H}^+] = \sqrt{4.0 \times 10^{-7} \times 14 \times 10^{-6}} = 2^{\frac{3}{2}} \times 7^{\frac{1}{2}} \times 10^{-6.5} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(2^{\frac{3}{2}} \times 7^{\frac{1}{2}} \times 10^{-6.5} \right) = 6.5 - 0.301 \times \frac{3}{2} - 0.845 \times \frac{1}{2} = 5.626$$

(4) 石灰岩の主成分である炭酸カルシウムと雨水に含まれる二酸化炭素は次のように反応する。



鍾乳洞は、上記の反応が右に進んで炭酸カルシウムが溶解することによって形成され、鍾乳石は炭酸水素カルシウムを含む水溶液から水蒸気や二酸化炭素が放出されて上記の反応が左に進み、炭酸カルシウムが堆積して形成される。