昭和医科大学 2024年度 化学 そっくり類題演習セット【問題編】

TMPS化学道場｜制限時間：70分｜配点：100点満点

解説：Sora先生（TMPS医学館）
対象：医学部一般選抜対策

【注意事項】 必要があれば次の原子量および定数を用いよ。 H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.0, Cl = 35.5, Cu = 63.5, Pb = 207 ／ 標準状態の気体のモル体積 = 22.4 L/mol

第1問　芳香族カルボン酸・エステルの構造異性体と不斉炭素原子（22点）

問1　分子式 $C_8H_8O_2$ で表され、ベンゼン環とカルボキシ基（-COOH）をもつ芳香族カルボン酸には **[ア]** 種類の構造異性体(a)が存在する。これらに鉄粉を触媒として塩素を作用させ、ベンゼン環上の水素1原子を塩素置換した分子式 $C_8H_7O_2Cl$ の塩化物を合成する（配向性は無視する）。

1. (ア)に入る数値を答えよ。また、(a)のうち銀鏡反応陽性の化合物は何種類存在するか（存在しない場合は「0」と答えよ）。
2. 生じる塩化物 $C_8H_7O_2Cl$ の構造異性体の種類が最も少なくなる(a)の化合物の名称と構造式を答えよ。

問2　ベンゼン環を有する分子式 $C_{10}H_{12}O_2$ のエステルXは、①不斉炭素原子を1つもち、②加水分解すると銀鏡反応を示す酸性化合物(c)と、塩化鉄(III)水溶液で呈色せずヨードホルム反応も示さない1置換ベンゼンのアルコールYを生じる。

1. 化合物(c)の名称と、アルコールYのベンゼン環に直接結合するメチル基の数を答えよ。
2. エステルXの示性式（または構造式）を答えよ。

第2問　アルカン・アルケンの製法、異性体、および酸化反応（26点）

問1　無水プロピオン酸ナトリウム（C_2H_5COONa）10.0 g に水酸化ナトリウム（NaOH）固体を加えて加熱し、エタン（C_2H_6）を水上置換で捕集した。

1. この反応の化学反応式を答えよ。
2. 10.0 g のプロピオン酸ナトリウムをすべてエタンに変換するのに最低限必要な NaOH は何 g か。また、実際に標準状態で 2.00 L のエタンが得られたとき、この反応の収率は何 % か。それぞれ有効数字3桁で答えよ。

問2　炭素数 n = 2〜5 の鎖式アルケン（C_nH_{2n}）のうち、シス-トランス異性体を持たない化合物は合計何種類か。

問3　アルケンYを中性条件で過マンガン酸カリウム（$KMnO_4$）水溶液と反応させると、酸化マンガン(IV)（MnO_2）の黒褐色沈殿が生じ、2価アルコールZが得られた。精製したZ 38.0 mg を完全燃焼させると CO_2 が 66.0 mg、H_2O が 36.0 mg 生じ、Z 7.60 g を溶媒 250 mL に溶かすと 0.400 mol/L となった。

1. YからZが生じる反応の化学反応式を、YとZを分子式で表して答えよ。
2. Zが1-アルケン由来のジオールであるとき、Zの構造式を答えよ。

第3問　鉛蓄電池を電源とする直並列電気分解と陽イオン交換膜（24点）

鉛蓄電池を電源とし、並列接続した**電解槽(ア)**（電極①・②ともPt、$CuSO_4$水溶液）および**電解槽(イ)**（電極③・④ともC、NaCl水溶液、中央を陽イオン交換膜で仕切り両室とも 500 mL）と、それに直列接続した**電解槽(ウ)**（電極⑤・⑥ともPt、希硫酸 H_2SO_4）で電気分解を行った。なお、各電解槽の左側電極（①・③・⑤）は電池の負極側、右側電極（②・④・⑥）は電池の正極側に接続されている。

1. 放電により鉛蓄電池の正極（PbO_2極）の質量が 6.40 g 増加した。本回路全体に流れた電子の物質量〔mol〕を小数点以下第2位まで求めよ。
2. 電解槽(ア)の陽極②から標準状態で 0.672 L の気体が発生した。陰極①に析出する銅の質量〔g〕を小数点以下第2位まで求めよ。
3. 電解槽(イ)の電気分解後の陰極室（電極③側）の pH を小数点以下第1位まで求めよ（$K_w = 1.0\times10^{-14}$ (mol/L)^2, $\log_{10}2 = 0.30$）。
4. 電解槽(ウ)の電極⑤、⑥から発生する気体の分子式と標準状態での体積〔L〕を小数点以下第3位まで求めよ。

第4問　理論化学小問集合（圧平衡・二段滴定・水和物の氷析出・混合気体の燃焼熱）（28点）

1. 気体Aが解離度 α で $A \rightleftarrows 2B$ の平衡状態にあるとき、全圧が 2.4×10^5 Pa、圧平衡定数が $K_p = 4.0\times10^4$ Pa であった。解離度 α を小数点以下第2位まで求めよ。
2. NaOH 0.040 mol/L、Na_2CO_3 0.060 mol/L の混合水溶液 50 mL を 0.20 mol/L の希塩酸で滴定したとき、第1中和点までの滴下量 a〔mL〕と第2中和点までの合計滴下量 b〔mL〕をそれぞれ小数点以下第2位まで求めよ。
3. 硫酸銅(II)五水和物（$CuSO_4\cdot5H_2O$）12.5 g を水 200 g に溶かした水溶液を -1.85 °C まで冷却したとき、何 g の氷が析出するか小数点以下第1位まで求めよ（$CuSO_4$ は完全電離、モル凝固点降下 $K_f = 1.85$ K・kg/mol）。
4. メタン（CH_4、燃焼熱 890 kJ/mol）とプロパン（C_3H_8、燃焼熱 2220 kJ/mol）の混合気体が標準状態で 11.20 L あり、完全燃焼させると 711 kJ の熱量が発生した。この完全燃焼に必要な空気（$N_2:O_2 = 4:1$）の標準状態での体積〔L〕を整数（小数点以下四捨五入）で求めよ。

昭和医科大学 2024年度 化学 そっくり類題演習セット【解答・解説編】

Sora先生のメタ認知的アプローチによるスピード解法プロセス

解説：Sora先生（TMPS医学館）
目標得点：80 / 100点

大問	設問	最終解答	採点基準・チェックポイント
第1問	問1 1)	(ア) **4** ／ 銀鏡反応陽性：**0 種類**	フェニル酢酸 $C_6H_5CH_2COOH$(1種)＋メチル安息香酸 $CH_3C_6H_4COOH$(o, m, p の3種)＝計4種
	問1 2)	名称：**p-メチル安息香酸（p-トルイル酸）** 構造式：**p-CH_3-C_6H_4-COOH**	パラ二置換ベンゼン環は環上の等価水素が2種類のみで塩化物の異性体が最小(2種)
	問2 1)	(c)の名称：**ギ酸** ／ メチル基の数：**0**	銀鏡反応陽性のカルボン酸(c)＝ギ酸 HCOOH
	問2 2)	**H-COO-CH(C_2H_5)-C_6H_5**	ヨードホルム反応陰性の1置換不斉アルコールは 1-フェニル-1-プロパノール
第2問	問1 1)・2)	1) **$C_2H_5COONa + NaOH \rightarrow C_2H_6 + Na_2CO_3$** 2) NaOH：**4.17 g** ／ 収率：**85.7 %**	C_2H_5COONa 式量 96.0。10.0×40.0/96.0 = 4.166... g、理論エタン 2.333 L
	問2	**8 種類**	n=2(1種) + n=3(1種) + n=4(2種) + n=5(4種) = 8種
	問3 1)	**$3C_3H_6 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3C_3H_8O_2 + 2MnO_2 + 2KOH$**	Y = C_3H_6、Z = $C_3H_8O_2$（分子量 76.0）
	問3 2)	**CH_3-CH(OH)-CH_2-OH**	1,2-プロパンジオール（プロピレングリコール）
第3問	問1	**0.20 mol**	正極 $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$（$2e^-$で+64.0 g）。6.40/64.0×2 = 0.20 mol
	問2	**3.81 g**	$n_{ア}(e^-)$ = (0.672/22.4)×4 = 0.120 mol、Cu = 63.5×(0.120/2) = 3.81 g
	問3	**13.2**	$n_{イ}(e^-)$ = 0.20 - 0.12 = 0.080 mol、$[OH^-]$ = 0.16 mol/L、pH = 14 + $\log_{10}$0.16 = 13.2
	問4	⑤：**H_2、2.240 L** ／ ⑥：**O_2、1.120 L**	⑤陰極（0.20/2×22.4 = 2.240 L）、⑥陽極（0.20/4×22.4 = 1.120 L）
第4問	問1	**0.20**	$4\alpha^2/(1-\alpha^2) = 4.0\times10^4 / 2.4\times10^5 = 1/6 \rightarrow 25\alpha^2 = 1 \rightarrow \alpha = 0.20$
	問2	a：**25.00 mL** ／ b：**40.00 mL**	a = (2.00+3.00)/0.20 = 25.00 mL、b = (2.00+6.00)/0.20 = 40.00 mL
	問3	**104.5 g**	初期水総量 = 200 + 0.0500×5×18.0 = 204.5 g、残存水 = 100.0 g → 氷 104.5 g
	問4	**179 L**	CH_4 0.300 mol、C_3H_8 0.200 mol → O_2 1.60 mol → 空気 1.60×5×22.4 = 179.2 L

【第1問・第2問 解説のポイント】

・**第1問**：$C_8H_8O_2$ の芳香族カルボン酸はフェニル酢酸（1種）とメチル安息香酸（o, m, p の3種）の計**4種類**で、いずれもホルミル基を持たないため銀鏡反応は**0種類**です。パラ体（p-メチル安息香酸）のみベンゼン環の水素が2組の等価ペアに分かれるため、塩化物の異性体が最小（2種）となります。問2では、ヨードホルム反応を示さない不斉1置換ベンゼンアルコールYが 1-フェニル-1-プロパノール C_6H_5-C*H(OH)-C_2H_5（もし 1-フェニル-2-プロパノールなら $CH_3CH(OH)$- 構造をもつためヨードホルム反応陽性）に一意に決まります。

・**第2問**：プロピオン酸ナトリウム C_2H_5COONa（式量 96.0）10.0 g は 10.0/96.0 mol なので、理論上生じるエタンは (10.0/96.0)×22.4 = 2.333 L。2.00 L 得られたときの収率は 2.00 / 2.333 × 100 = **85.7%** です。問3では Z 38.0 mg 中に C: 18.0 mg (1.50 mmol)、H: 4.00 mg (4.00 mmol)、O: 16.0 mg (1.00 mmol) が含まれ、分子量 M = 7.60 / (0.400×0.250) = 76.0 より Z = **$C_3H_8O_2$**、Y = **C_3H_6** と決まります。

【第3問・第4問 解説のポイント】

・**第3問**：鉛蓄電池の正極（$PbO_2 \rightarrow PbSO_4$）では電子 2 mol 当たり O_2（32.0 g）を失い SO_4（96.0 g）を得るため +64.0 g 増加します。6.40 g 増加したとき流れた電子は $n(e^-)$ = **0.20 mol** です。並列の(ア)に 0.120 mol 流れたので、(イ)には 0.200 - 0.120 = **0.080 mol** が流れ、$[OH^-]$ = 0.080 / 0.500 = 0.16 mol/L = $2^4\times10^{-2}$ mol/L より pH = 14 + $\log_{10}(2^4\times10^{-2})$ = 12 + 4×0.30 = **13.2** となります。

・**第4問 問3（氷の析出）**：$CuSO_4$・$5H_2O$（式量 250）12.5 g は 0.0500 mol なので、溶質イオン（Cu^{2+}, SO_4^{2-}）は合計 0.100 mol、結晶水は 0.0500×5×18.0 = **4.50 g** です。初期の溶媒水総量は 200 + 4.50 = **204.5 g**。-1.85 °C で残る液体の水の質量 W は 1.85 = 1.85 × 0.100 / (W / 1000) より W = 100.0 g となるため、析出する氷は 204.5 - 100.0 = **104.5 g** です。