

# 強者の戦略

前回の問題、いかがだったでしょうか。出典は2013年の京都大学でした。ここで掲載される問題にしては、いつもよりも問題数が多いと感じたかもしれません。筆者としては、(b)の問題のみを出題したかったのですが、この問題は(a)の問題とセットで出題されるからこそ重要な意味があるのだと考えます。そのため、両方掲載することにしました。出題者と直接対話をしたわけではないので、推測の域を出ませんが、京大化学の傾向を踏まえると、こう考えざるを得ないと思うのです。では、解答解説に入りますよう。

まず訂正です。問題編の2ページ目ですが、

$[HA^-]=\boxed{\text{ア}}, [A^{2-}]$ と表される (誤)

$[HA^-]=\boxed{\text{ア}}, [A^{2-}]=\boxed{\text{イ}}$ と表される。(正)

です。お詫びして訂正します。

それでは解答です。

問1	ア	$\frac{K_1[H_2A]}{[H^+]}$	イ	$\frac{K_1K_2[H_2A]}{[H^+]^2}$
	ウ	$\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2+K_1[H^+]+K_1K_2}$		
問2	あ	$5.4 \times 10^2$	い	$2.9 \times 10^2$
問3	酸を少量加えると、 $A^{2-}$ が水素イオンを受容し、塩基を少量加えると、 $HA^-$ が中和反応を起こすので、水溶液中の水素イオンや水酸化物イオンの濃度がほとんど変化しないため。			
問4	エ	$K_a+K_b$	オ	$\frac{K_c \cdot K_d}{K_c+K_d}$
問5	$K_b$			
問6	$2.3 \times 10^5$			
問7	$K_d=3.8 \times 10^{-5}[\text{mol/L}]$			

(a) 京大にしてはそこまで難しくありません。これはほぼ完答しなければならないでしょう。

問1

まず、(1)式ですが、京大化学をちゃんと分析していればニヤリとする式ですね。

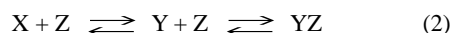
$$c = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

これはAを含む化学種に関する**物質バランス(物質収支)**の式です。 $H_2A$ は水溶液中で一部電離し、 $HA^-$ もしくは $A^{2-}$ に変化します。どれだけの割合が電離するかは簡単に求められませんが、これらの物質量の和は、水溶液の調製のため最初に加えた $H_2A$ の物質量に等しくなければなりません。今回は均一系、すなわち同じ水溶液中にこれらの物質が共存するため、体積は共通です。したがって、濃度においても同様の関係が成立します。これを表したものが(1)式です。なお、分配平衡のように、相により体積が異なる場合は、物質量に関する保存則で考えなければならぬので注意してください。

物質収支の式は京大化学では頻出です。例えば2017年度の入試でも、以下のような形で見られます。

2017年度 京都大学 化学問題II(a)

ZはXとは会合しないが、Yとは1:1の会合体YZを形成する。ただし、会合体YZはYとZへと解離もする。この混合水溶液は、一定強度の光を照射し続けると式(2)で表される平衡状態に達する。



(中略) ③光を長時間照射するとやがて平衡状態に達し…

問3 光を照射する前の濃度 $[X]_0$ ,  $[Z]_0$ , および、下線部③の平衡状態の濃度 $[Y]$ ,  $[YZ]$ のうち必要なものを用いて、下線部③の平衡状態における濃度 $[X]$ と $[Z]$ を表せ。(以下略)

解答: $[X]_0 = [X] + [Y] + [YZ]$ ,  $[Z]_0 = [Z] + [YZ]$ より,  
 $[X] = [X]_0 - [Y] - [YZ]$ ,  $[Z] = [Z]_0 + [YZ]$

この大問、実は浸透圧に関する問いで、本質的には化学平衡の問題ではありません。また、この後の問いでは、浸

# 強者の戦略

透圧から溶質全体の濃度、すなわち  $[X] + [Z] + [Y] + [YZ]$  を求め、上の2式と連立して解く過程があります。ひたすら物質バランスを考えて解いていく問題ですね。かなり難しい問題だったのですが、過去問をしっかりと分析していれば「ああ、あの問題か」と少し気を楽にして解けたかもしれません。

これ以外にも、京大では、とりわけ化学平衡の問題において物質バランスの考え方がよく出てきます。ですから、京大の化学の問題を解くときには、物質バランスを念頭に置いておく方が良いと思います(そればかりにとらわれすぎてはいけません)。過去問を解いていく際は、単にこの難度の問題を解けるようにする、だけではなく、一体どのような思考法が好んで出題されるかについても意識を向けていけば、より深い過去問分析ができるようになり、合格に必要なエッセンスをより容易に抽出できるかと思います。

さて、解法ですが、まずアとイは「 $[H_2A]$ ,  $[H^+]$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  を用いて」とありますから、これらが含まれる式を用いて考えるのが常套手段です。となれば、電離定数の式を変形すれば良いですね。ただし、イについては  $K_2$  のみを用いると、 $[HA^-]$  が残ってしまいますから、これを  $K_1$  の式を用いて消去しなければなりません。そこで、 $K_1 \times K_2$  により  $[HA^-]$  を消去します。 $K_1 \times K_2$  で考えるのはよくある解法ですが、その解法をとる理由は「 $[HA^-]$  が邪魔なので消去したいから」なのです。このように、一見パターンと思えるような解法であっても、その解法をとるべき理由があります。見慣れない問題を解けるようになるためには、そのような解法の必然性を捉えるような勉強の仕方が必要になります。

ウは「これらの式を代入し整理すると」とあるので、そのように変形すれば良いです。いきなりウを求める場合もよくあるので注意してください。その際は、本問の誘導に従っても良いですが、

$$\begin{aligned} \frac{[H_2A]}{c} &= \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[HA^-]}{[H_2A]} + \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]}} \end{aligned}$$

と考えて、分母の第2項と第3項を  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $[H^+]$  で表しても良いでしょう。

問2

問題文にあるように、 $\frac{[HA^-]}{c}$ ,  $\frac{[A^{2-}]}{c}$  も  $[H^+]$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  の関数として表すことが可能です。ここでもう一度同じ操作をすると時間の無駄なので、電離定数を変形して、

$$[HA^-] = \frac{K_1}{[H^+]} [H_2A] \Leftrightarrow \frac{[HA^-]}{c} = \frac{K_1}{[H^+]} \frac{[H_2A]}{c}$$

とした方が早いです。これより、

$$\frac{[HA^-]}{c} = \frac{K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

$$\frac{[A^{2-}]}{c} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

となります。したがって、

$$[H_2A] : [HA^-] : [A^{2-}] = [H^+]^2 : K_1 [H^+] : K_1 K_2$$

となり、 $pH = 4$  では  $[H^+] = 1.0 \times 10^{-4}$  ですからこの値を代入して解くことができます。

問2は誘導に乗らずに解くこともできます。まず、電離定数の扱い方として覚えておいて欲しいのは、

**「化学種の比が決まれば  $[H^+]$  は定まる (逆も成立)」**

ということです。例えば、 $K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$  ですが、温度

が一定であれば左辺は定数です。したがって、 $\frac{[HA^-]}{[H_2A]}$  の

値が決まれば  $[H^+]$  の値はただ1つに決まりますし、逆に

$[H^+]$  の値が決まれば  $\frac{[HA^-]}{[H_2A]}$  の値はただ1つに決まります。

したがって、 $K_1$  と  $K_2$  の式に  $[H^+] = 1.0 \times 10^{-4}$  を代入し、化学種の比を求めることで解くこともできます。

電離平衡の標準的な問題では、例えば弱酸や弱酸塩水溶液の  $[H^+]$  を求めなさい、という問題がよく出題されるのですが、その解法だけを暗記しては、少しひねられた問題が出ると太刀打ちできません。しっかりと式の意味を理解しておくことが大切です。

なお、電離定数の式の常用対数をとって変形すると、

# 強者の戦略

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log_{10} \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

となります。これは Henderson-Hasselbalch の式と呼ばれ、入試でもしばしばテーマとして取り上げられるものです。ただ、本質的には電離定数の式と同じなので、常用対数に直す手間を考えると電離定数の式で考えた方が良いでしょう。

## 問3

「下線部について」とあるので、一般的な緩衝作用ではなく、pH4 におけるこの水溶液の緩衝作用について述べなければなりません。したがって、具体的にどの化学種が緩衝作用を示すのかについて言及する必要があります。問2 はそのための誘導と考えられます。pH4 では  $\text{H}_2\text{A}$  の存在はほぼ無視できるので、「 $\text{H}_2\text{A}$  が…」は NG ワードです。

## (b)

(a) に比べるとかなり手ごわいですが、ただ、過去の京大化学の問題を考えると、ある程度は健闘して欲しいところです。勝負は問6以降です。

本問はアミノ酸であるグリシンの電離平衡の問題です。多くの学校では高3の2学期に扱う内容です。ほとんどの読者が未習かもしれませんが、東大や京大では未知の物質に関する問題はよく出題されます。今回は純粋な化学平衡の問題として解いてもらいたいため、このタイミングで出題しました（筆者は過去に、この問題を春休み明けに出題したことがあります）。知らない物質が出てきたとしても、とりわけ強者を目指す皆さんには臆することなく解いて欲しいと思います。

## 問4

ゴチャゴチャと式変形をすれば正解にたどり着けるかもしれませんが、しっかりと状況を把握して見通し良く解いていきましょう。

$G^+$  を2価の弱酸とみなして考えているので、 $G^+$  が  $\text{H}_2\text{A}$  に相当すると考えられます。これと、それが2つ  $\text{H}^+$  を放出して生じた  $G^-$  ( $\text{A}^{2-}$  に相当) は問題ないのですが、問

題は  $G^+$  が1つ  $\text{H}^+$  を放出して生じた、 $\text{HA}^-$  に相当する化学種です。これには  $G^0$  と  $G^\pm$  の2種類があるのですが、 $G^0$  と  $G^\pm$  の比率はすぐに見当が付きません。しかし、 $[\text{HA}^-]$  に相当するものの総和 ( $[G^0] + [G^\pm]$ ) は変わらないので、

$$K_1 = \frac{([G^\pm] + [G^0])[\text{H}^+]}{[G^+]}$$

$$K_2 = \frac{[G^-][\text{H}^+]}{([G^\pm] + [G^0])}$$

が成り立ちます。つまり、 $G^+$  が1つ  $\text{H}^+$  を放出して生じた化学種において物質バランスを考えたのです。あとは、

$$K_1 = \frac{([G^\pm] + [G^0])[\text{H}^+]}{[G^+]} = \frac{[G^\pm][\text{H}^+]}{[G^+]} + \frac{[G^0][\text{H}^+]}{[G^+]} = K_a + K_b$$

$$K_2 = \frac{[G^-][\text{H}^+]}{([G^\pm] + [G^0])} = 1 \div \left( \frac{[G^\pm]}{[G^-][\text{H}^+]} + \frac{[G^0]}{[G^-][\text{H}^+]} \right) = \frac{1}{\frac{1}{K_c} + \frac{1}{K_d}} = \frac{K_c K_d}{K_c + K_d}$$

とします。 $K_2$  の式変形がやや難しいですが、 $K_c$  と  $K_d$  を用いる方針はすぐに立つと思うので、その形が現れるように式変形するという意識をもってやっていけばできると思います。

## 問5

メチルエステルなので、カルボキシ基は存在しません。したがって、アミノ基の電離に関する電離定数を考えれば良いので、 $K_b$  もしくは  $K_c$  と考えられます。しかし、メチルエステルの部分は電荷を持たないので、より適切なのは  $K_b$  と考えられます。

## 問6

問5で  $K_b = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  と分かったので、ここから考えるとうまくいけるのでは? と考えます。実際、 $K_b$  の式には  $[G^0]$  が含まれており、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7}$  なので、あとは  $[G^+]$  を消去し、 $[G^\pm]$  を作り出せばこの問題は解けます。となれば、 $[G^+]$  と  $[G^\pm]$  の両方を含む式を用いれば良いと分

# 強者の戦略

かります。そう、 $K_a$  ですね。では、 $K_a$  の値は求まるのかと言えば、問4より、 $K_1 = K_a + K_b$  なので、 $K_a$  の値はすぐ分かります。

$$K_a = K_1 - K_b = 4.5 \times 10^{-3} - 2.0 \times 10^{-8} \approx 4.5 \times 10^{-3}$$

ですから、

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[G^\pm]}{[G^0]} = \frac{4.5 \times 10^{-3}}{2.0 \times 10^{-8}} = 2.25 \times 10^5 \approx 2.3 \times 10^5$$

となります。途中で近似を用いることを見抜けたかがポイントですね。

問6を解く際、未知の値を求めるときにはどの値が分かれば良いか？ということ、筋道を立てて考えてきました。これは非常に大切なことです。例えば、気体の状態方程式  $pV = nRT$  を用いて圧力  $p$  を求めたいときには、残り3つの変数  $V$ ,  $n$ ,  $T$  を求めれば良いのです（それが問題文に明示されている場合もありますし、途方もない計算が必要となる場合もありますが）。また、これらの変数の値がすぐ分からない場合であっても、例えば操作の前後で  $V$  が一定であると分かれば、操作の前後に限って  $V$  を定数扱いすることができ、変数の個数を減らすことができます。問6の解法も、上の状態方程式の例も、やや数学的なアプローチではありますが、数学で学んだことを数学だけに適用するのはあまりにも勿体無いことです。大学入試では、どの科目でも論理的思考力が求められるものですから、ある科目で学んだ思考法が他の科目に適用できないか否かは考える価値があります。それがひいては「暗記に頼らない」ということにつながるのです。

ところで、アミノ酸には固有の等電点が存在します。等電点とは、アミノ酸が全体として電氣的に中性になる pH で、等電点ではグリシンの場合は  $[G^+] = [G^-]$  が成り立ちます。このとき、グリシンはほぼ双性イオン型として存在しており、これはアミノ酸の单元における基本的な知識なのですが、これを定量的に考察しているのがこの問題です。

## 問7

まず、問題文を読んで、「あれ？」と思った方は、上記の数学的アプローチに対する意識が強いと言えるでしょう。

問題文によれば、 $K_1$ ,  $K_2$  の2式のみでは  $K_a \sim K_d$  を求めることはできませんが、 $K_E = K_b$  と仮定すると  $K_a \sim K_d$  の値すべてを求めることができる、ということです。ところが、4つの未知数を求めるためには、これら未知数の関係式は4つ必要になります。ここまでで登場した関係式は3つしかない、もう1つ関係式を考えなければこの問題は解けない、という発想に至れば見通しよく解答できるでしょう（京大ではよくあるパターンです。また、ここで考えるべき関係式は物質バランスもしくは電荷バランスの式であることが多いです。だから京大受験者はこの2式はすぐに書けないとダメ！）。正解を導けたとしても、何となく式をこねくり回したということと、上記のことを念頭に置いて考えたこととの間には大きな差があります。

$G^+$  が1つ  $H^+$  を放出して生じた化学種には  $G^0$  と  $G^\pm$  がありますが、いずれもさらに1つ  $H^+$  を放出すると  $G^-$  になります。

ということは、 $K = \frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{[H_2A]}$  型の電離定数として

は、今回は2通り考えられるということになります。両者の値は勿論等しいので、ここで4つめの関係式、

$$K_a \times K_c = K_b \times K_d$$

が見つかりました。 $K_a$ ,  $K_b$  は既知なので

$$\frac{K_d}{K_c} = \frac{K_a}{K_b} = 2.25 \times 10^5$$

とすれば良いでしょう。

これと  $K_2 = \frac{K_c K_d}{K_c + K_d}$  を連立すればよいのですが、 $K_d \gg K_c$

より、 $K_2$  の式の分母において、

$$K_c + K_d \approx K_d$$

と分かります。これより  $K_2 \approx K_c = 1.7 \times 10^{-10}$  mol/L となるので、

$$K_d = 2.25 \times 10^5 \times 1.7 \times 10^{-10} = 3.82 \times 10^{-5} \\ \approx 3.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

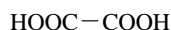
となります。これで、 $K_a \sim K_d$  すべての値が求まりました。

さて、これで問題の解説は終わりですが、最後に冒頭で述べた「この問題は(a)の問題とセットで出題されるからこそ重要な意味がある」について述べたいと思います。

# 強者の戦略

本問は(a)・(b)いずれも電離平衡、しかも2価の弱酸の電離平衡という点で共通しています。(a)は把握が簡単でしたが、(b)はそうはいきませんでした。HA<sup>-</sup>について2つ考えなければなりませんでしたから。では、この差異は何によるものなのでしょうか？

分子の構造を見てください。(a)で出てきたシュウ酸は、



です。ご覧の通り、この分子は対称な形です。つまり、シュウ酸にはカルボキシ基が2つあるのですが、どちらから水素イオンを放出したとしても、HA<sup>-</sup>の構造は同じになります。

一方、(b)で出てきたグリシンの陽イオン型は、



です。-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>と-COOHという異なる2つの水素イオン供与基があり、この分子は非対称な形をしています。そのため、どちらから水素イオンが放出されるかによりHA<sup>-</sup>の構造が異なるため、これらは別個として取り扱わなければなりません。つまり、(b)の問題は「等電点ではアミノ酸がほとんど双性イオンであることの定量的考察」だけでなく、(a)の発展問題という位置づけであると考えられます。

同様に考えると、たとえジカルボン酸だとしても、



のように非対称な構造であれば、電離平衡に関しては厳密には(b)と同様に考えなければならないのです。

京大化学の大きな特徴として「**問題のストーリー性**」が挙げられます。本問のように、大問が2つ以上の中間に分かれていたとしても、これらは密接につながっています。例えば2000年度の化学問題Iは、モール法に関する出題だったのですが、(a)はクロム酸銀が生じ始めたところを終点とすることの妥当性を定量的に考察して、(b)はさらに深く掘り下げて液性により誤差が生じることについて定量的に考察しています。また、一見違うように見えるものでも、同一の物質をテーマにしているものがほとんどです。

これに対して、東大化学では中間どうしのつながりはほ

とんどありません。京大では一つの問いをじっくり考え、東大では多彩な問題を素早く処理していかなければならないと言われる所以の一つとして、このような問いの設定があるのかもしれませんが。

ただ注意すべきなのは、ここ数年、京大化学はこれまであまり要求されてこなかった計算過程を求めるなど、東大に近づきつつあることです。2017年度では中間どうしのつながりが無くなり、その傾向はさらに顕著になったと感じます。

とは言え、先に述べたように、物質バランスについては形式が変われども、何度も出題されているので、京大化学の特徴はちゃんと押さえておくべきであると考えます。そして、このような解釈を重ねることが、問題を深く理解して味わったり、問題を俯瞰して見つめたりするための礎となると思います。

筆者は、ある意味入試問題は「読み物」であると思います。とりわけ長文の問題文を出題する大学においては、問題文の中に知識がコンパクトに詰められており、読んでいだけでも非常に勉強になることが多いです。強者であれば、ただ問題を解くだけでなく、重厚長大なストーリーを楽しむくらいの余裕は持っていただきたいものです。

それでは、また次回お会いしましょう。