

問 3 原油は有機化合物のほかに、金属の化合物も含んでいる。遷移元素であるバナジウム V の化合物は、その一例である。原油中の V は、主に(a)オキシドバナジウムイオン VO^{2+} として存在しており、分留後の重油(残油)を燃焼した後に残る灰(燃焼灰)の中では、酸化バナジウム V_2O_5 として存在している。燃焼灰から回収した V_2O_5 は、(b)酸化反応の触媒などさまざまな用途で利用されている。さらに(c) V_2O_5 を還元して、単体の V を生産することができる。

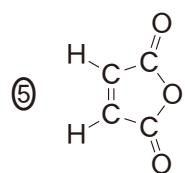
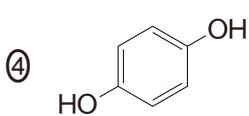
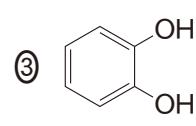
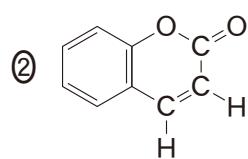
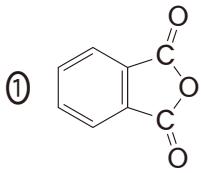
V に関する次の問い合わせ(a～d)に答えよ。

a 下線部(a)について、 VO^{2+} の V 原子の酸化数はいくつか。最も適当な数値を、次の①～⑥のうちから一つ選べ。 31

- ① +1 ② +2 ③ +3 ④ +4 ⑤ +5 ⑥ 0

b 下線部(b)について、 V_2O_5 を触媒としてナフタレンを酸化したときの生成物として最も適当なものを、次の①～⑤のうちから一つ選べ。

32



化 学

c 下線部(C)について、 V_2O_5 を原料として単体のVを生成させる二つの経路を図3に示す。経路Iは、後の式(1)のように V_2O_5 と単体のカルシウムCaを反応させて単体のVを生成させる経路である。経路IIは、式(2)のように V_2O_5 と水素H₂を反応させて V_2O_3 を生成させたのち、 V_2O_3 を式(3)のように単体のCaと反応させて単体のVを生成させる経路である。

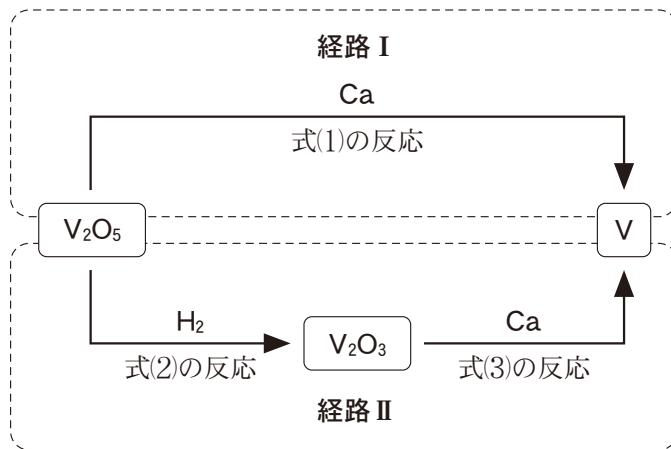


図3 V_2O_5 を原料として単体のVを生成させる二つの経路



経路IとIIに関係する各物質の生成エンタルピーを表1に示す。25 °C, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ において V_2O_5 1 molあたりの、経路Iの反応エンタルピーを ΔH_I 、経路IIの二つの反応エンタルピーの和を ΔH_{II} とするとき、 ΔH_I と ΔH_{II} の値の大小関係を示したものはどれか。最も適当なものを、後の①～⑨のうちから一つ選べ。ただし、単体の生成エンタルピーは0 kJ/molとする。

表1 経路IとIIに関する物質の生成エンタルピー
(25 °C, 1.013×10^5 Pa における値)

物 質	生成エンタルピー(kJ/mol)
V ₂ O ₅ (固)	- 1550
V ₂ O ₃ (固)	- 1220
CaO(固)	- 636
H ₂ O(液)	- 286

- | | |
|---|---|
| ① $\Delta H_I < \Delta H_{II} < 0$ kJ | ② $\Delta H_I < 0$ kJ $< \Delta H_{II}$ |
| ③ 0 kJ $< \Delta H_I < \Delta H_{II}$ | ④ $\Delta H_{II} < \Delta H_I < 0$ kJ |
| ⑤ $\Delta H_{II} < 0$ kJ $< \Delta H_I$ | ⑥ 0 kJ $< \Delta H_{II} < \Delta H_I$ |
| ⑦ $\Delta H_I = \Delta H_{II} < 0$ kJ | ⑧ 0 kJ $< \Delta H_I = \Delta H_{II}$ |
| ⑨ 0 kJ $= \Delta H_I = \Delta H_{II}$ | |

化 学

d VO^{2+} とエチレンジアミン四酢酸(EDTA)は、適切な条件下で、1:1の物質量の比で反応した化合物(以下、 VO-EDTA と表す)を生成する。この反応を利用すると、重油の燃焼灰に含まれるVの量を求めることができる。

ある産地の原油から得られた重油の燃焼灰 1.00 g をとり、これに含まれるバナジウムのすべてを VO^{2+} に変化させ、250 mL の水溶液を調製した。この水溶液 10.0 mL に、適切な条件下で 1.00×10^{-2} mol/L の EDTA 水溶液を 4.00 mL 加えたところ、すべての VO^{2+} は過不足なく VO-EDTA に変化した。この燃焼灰 1.00 g に含まれる V の量は何 g か。最も適当な数値を、次の①～⑥のうちから一つ選べ。ただし、EDTA は VO^{2+} のみと反応したものとする。

34 g

- | | | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| ① 8.16×10^{-5} | ② 2.04×10^{-3} | ③ 5.10×10^{-2} |
| ④ 8.16×10^{-2} | ⑤ 2.04×10^{-1} | ⑥ 5.10×10^{-1} |

化 学

「新教育課程履修者」は、第6問を解答してはいけません。

「旧教育課程履修者等」は、第5問又は第6問のいずれかを選択し、解答しなさい。

第6問を選択する場合は、解答用紙の解答番号の 29 ~ 34 の解答欄
は空欄になります。

第6問 原油(石油)は、日本では古くから「黒く、臭く、火を点けると燃える水」として知られ、「臭生水(くそうず)」とよばれていた。江戸時代末期になると、原油を蒸留したものは行燈の燃料として利用された。現在では、原油をより細かく分留したもののがさまざまな用途で利用されている。原油を分留して得られた物質(留出物)に関する次の問い合わせ(問1~3)に答えよ。(配点 20)