

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<sub>(a)</sub>オキシドバナジウムイオン  $\text{VO}^{2+}$  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  $\text{V}_2\text{O}_5$  として存在している。燃焼灰から回収した  $\text{V}_2\text{O}_5$  は、<sub>(b)</sub>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<sub>(c)</sub> $\text{V}_2\text{O}_5$  を還元して、単体の V を生産することができる。

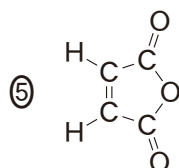
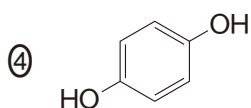
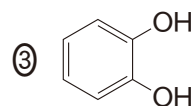
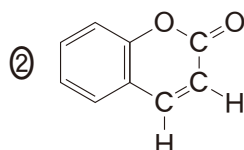
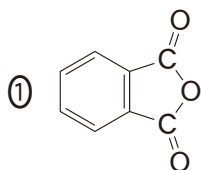
V に関する次の問い(a～d)に答えよ。

- a 下線部(a)について、 $\text{VO}^{2+}$  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。 37

① + 1      ② + 2      ③ + 3      ④ + 4      ⑤ + 5      ⑥ 0

化 学

- 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。 38



## 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 $H_2$ 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。

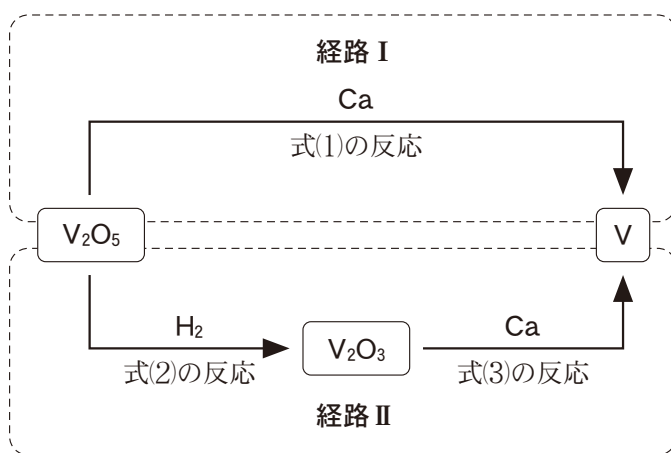
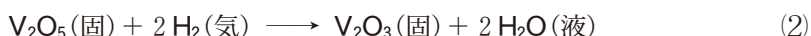


図3  $V_2O_5$ を原料として単体のVを生成させる二つの経路



**経路Ⅰ**と**Ⅱ**に関する各物質の生成熱を表1に示す。25℃、 $1.013 \times 10^5$  Paにおいて $V_2O_5$  1 molあたりの、**経路Ⅰ**の反応で生じる反応熱を $Q_I$ 、**経路Ⅱ**の二つの反応で生じる反応熱の和を $Q_{II}$ とすると、 $Q_I$ と $Q_{II}$ 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、単体の生成熱は0 kJ/molとする。

## 化 学

表 1 経路ⅠとⅡに関する物質の生成熱  
(25℃,  $1.013 \times 10^5$  Pa における値)

物 質	生成熱(kJ/mol)
$V_2O_5$ (固)	1550
$V_2O_3$ (固)	1220
$CaO$ (固)	636
$H_2O$ (液)	286

- |                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| ① $Q_I < Q_{II} < 0 \text{ kJ}$ | ② $Q_I < 0 \text{ kJ} < Q_{II}$ |
| ③ $0 \text{ kJ} < Q_I < Q_{II}$ | ④ $Q_{II} < Q_I < 0 \text{ kJ}$ |
| ⑤ $Q_{II} < 0 \text{ kJ} < Q_I$ | ⑥ $0 \text{ kJ} < Q_{II} < Q_I$ |
| ⑦ $Q_I = Q_{II} < 0 \text{ kJ}$ | ⑧ $0 \text{ kJ} < Q_I = Q_{II}$ |
| ⑨ $0 \text{ kJ} = Q_I = Q_{II}$ |                                 |

## 化 学

- d  $\text{VO}^{2+}$  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  $\text{VO}^{2+}$  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  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の EDTA 水溶液を 4.00 mL 加えたところ、すべての  $\text{VO}^{2+}$  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  $\text{VO}^{2+}$  のみと反応したものとする。 40 g

- |                         |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| ① $8.16 \times 10^{-5}$ | ② $2.04 \times 10^{-3}$ | ③ $5.10 \times 10^{-2}$ |
| ④ $8.16 \times 10^{-2}$ | ⑤ $2.04 \times 10^{-1}$ | ⑥ $5.10 \times 10^{-1}$ |