

# 35<sup>ая</sup> Международная Химическая Олимпиада

Афины, Греция

Задания теоретического Тура

Четверг, 10 июля 2003

## Раздел D: Неорганическая химия

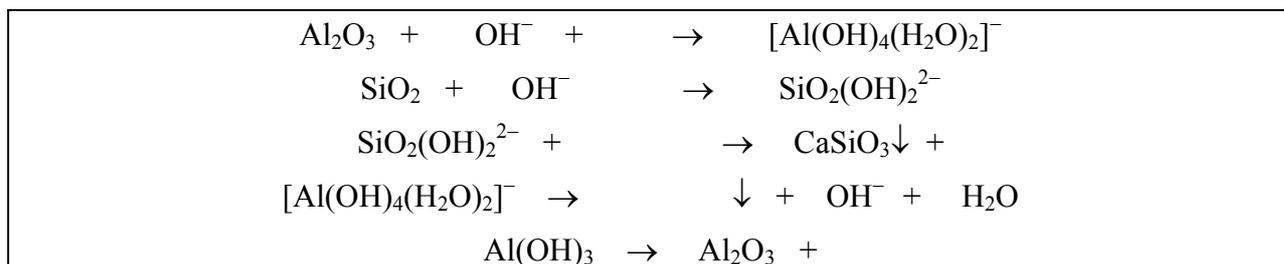
### Задание 34. Алюминий (17.5 баллов)

Возле города Дельфы расположен завод, производящий оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и металлический алюминий из минерала боксита. Боксит - это смешанный оксид-гидроксид алюминия состава  $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ , где  $0 < x < 1$ .

Производство металлического алюминия проводят в две стадии:

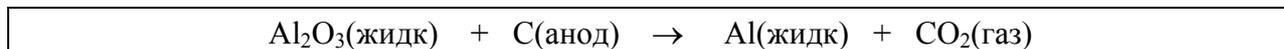
(1) Процесс Байера. Извлечение, очистка и дегидратация боксита (типичный состав боксита, используемого в промышленности:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  40-60%,  $\text{H}_2\text{O}$  12-30%,  $\text{SiO}_2$  в свободном и связанном видах 1-15%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  7-30%,  $\text{TiO}_2$  3-4%, F,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др. 0.05-0.2% ). Процесс включает растворение боксита в водном растворе  $\text{NaOH}$ , отделение от нерастворимых примесей, частичное осаждение гидроксида алюминия и нагревание при 1200 °C.

Вставьте пропущенные формулы и расставьте коэффициенты в приведенных ниже уравнениях химических реакций, проходящих на стадии (i).



(2) Процесс Геро-Халла. Электролиз чистого оксида алюминия, растворенного в расплаве криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Типичный состав электролита для электролиза:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (80-85%),  $\text{CaF}_2$  (5-7%),  $\text{AlF}_3$  (5-7%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2-8%, периодически добавляют). Электролиз проводят при 940 °C при постоянном давлении 1 атм в стальных ячейках, футерованных углеродом (катод), с углеродными анодами.

Расставьте коэффициенты в уравнении основной реакции электролиза:

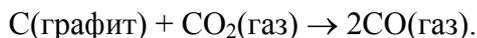


Поскольку криолит является достаточно редким минералом, его синтезируют по следующей реакции. Завершите уравнение реакции и расставьте коэффициенты:



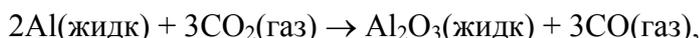
В ходе электролиза параллельно протекают некоторые иные процессы, из-за которых разрушаются графитовые аноды, а также уменьшается выход продукта.

(3) Используя приведенные ниже термодинамические данные и считая, что эти величины не зависят от температуры, определите термодинамические величины  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  при 940 °С для реакции



	Al(тв)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (тв)	C(графит)	CO(г)	CO <sub>2</sub> (г)	O <sub>2</sub> (г)
$\Delta_f H^\circ$ (кДж·моль <sup>-1</sup> )	0	-1676	0	-111	-394	
$S^\circ$ (Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup> )	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{пл} H$ (кДж·моль <sup>-1</sup> )	11	109				

(4) При этой же температуре, используя данные таблицы, рассчитайте значения  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  для реакции



считая, что  $\Delta_r S = -126$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>.

(5) Алюминий легко растворяется в горячей концентрированной соляной кислоте с образованием катиона  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , а также в щелочах при комнатной температуре с образованием гидратированного тетрагидроксиалюминат-аниона  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (aq). В обоих случаях происходит выделение H<sub>2</sub>.

AlF<sub>3</sub> получают действием газообразного HF на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 700 °С; остальные тригалогениды AlX<sub>3</sub> получают по прямой экзотермической реакции между Al и соответствующим простым веществом — галогеном.

Запишите все 4 уравнения реакций, перечисленных выше, и расставьте коэффициенты.

(6) AlCl<sub>3</sub> — это кристаллическое вещество, характеризующееся слоистой структурой, в которой координационное число атома Al(III) равно 6. При температуре плавления (192.4 °С) структура изменяется и образуется молекулярный димер Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, в котором координационное число атома алюминия равно 4. В молекулярном димере связи между атомами ковалентные; этот димер в газовой фазе и при высоких температурах диссоциирует на молекулы AlCl<sub>3</sub>, которые имеют форму плоского треугольника.

Известно, что в молекуле димера Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> есть две разновидности химических связей Al—Cl с разными длинами: 206 пм и 221 пм. Изобразите пространственное строение димера, укажите соответствующие длины связей.

(7) Укажите типы гибридизации атомов алюминия в Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> и в AlCl<sub>3</sub>.

### Задание 35. Кинетика (10 баллов)

Катализируемая кислотами реакция  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$  имеет первый порядок по иону водорода. В дальнейшем концентрация ионов водорода считается постоянной. При разных начальных концентрациях реагентов измерялось время, за которое концентрация иода уменьшалась на 0.010 моль·л<sup>-1</sup>. Результаты приведены в таблице.

1) Заполните пустые клетки в таблице.

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ (моль·л <sup>-1</sup> )	$[\text{I}_2]$ (моль·л <sup>-1</sup> )	Время (мин)
0.25	0.050	7.2
0.50	0.050	3.6
1.00	0.050	1.8
0.50	0.100	3.6
0.25	0.100	...
1.50	...	...
...	...	0.36

- 2) Запишите кинетическое уравнение и рассчитайте наблюдаемую константу скорости.
- 3) Рассчитайте время, необходимое для того, чтобы 75%  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  прореагировало с избытком  $\text{I}_2$ .
- 4) Постройте графики зависимостей скорости реакции от  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$  и от  $[\text{I}_2]$  при постоянных концентрациях остальных реагентов.
- 5) Скорость некоторой реакции увеличивается в два раза при нагревании на 10°C от 298 К. Рассчитайте энергию активации этой реакции.