

Zadanie 1. Ruda metalu (10 pkt)

Bajeryt to odmiana krystaliczna wodorotlenku glinu wchodząca w skład cennej rudy glinu zwanej boksytem. Dwa minerały uboższe w wodę, *dispor* i *bemit*, to również składniki rudy boksytowej. Obu minerałom przypisuje się ten sam wzór chemiczny, gdyż są hydroksytlenkami glinu.

Ostrożne ogrzewanie bajerytu prowadzi do utworzenia w temperaturze około 420 K bemitu, który w czasie dalszego ogrzewania, poprzez różne fazy pośrednie, przemienia się w temperaturze około 1500 K w odmianę tlenku glinu zwaną korundem ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Odmiana $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ma właściwości amfoteryczne.

a. Zapisz cząsteczkowe równania reakcji przemiany bajerytu w bemit, oraz bemitu w korund zapisując warunki obu reakcji.

b. Zilustruj amfoteryczne właściwości odmiany $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zapisując odpowiednie równania reakcji w formie jonowej skróconej.

Glin obok tlenku żelaza(III) (mieszanina M1) lub tlenku żelaza(II) diżelaza(III) (mieszanina M2) stanowi składnik mieszaniny termitowej. Jeżeli równania reakcji zachodzących między składnikami mieszaniny M1 i M2, zapiszemy z użyciem najprostszych liczb naturalnych, to wartości ΔH dla tych reakcji będą równe odpowiednio: - 848 kJ oraz - 3393 kJ.

c. Oblicz zawartość tlenku żelaza(III) w mieszaninie M1 wyrażoną w % masowych. Wynik podaj z dokładnością do 0,01%.

d. Dokonaj odpowiednich obliczeń i ustal, która mieszanina charakteryzuje się większym efektem energetycznym w przeliczeniu na jednostkę masy użytej mieszaniny termitowej.

e. Zapisz walencyjną konfigurację elektronową atomu glinu w stanie podstawowym stosując zapis klatkowo-strzałkowy. Zapisz symbole podpowłok.

W stanie stałym AlCl_3 ma budowę krystaliczną o strukturze warstwowej, w której glin ma liczbę koordynacyjną równą 6. W stanie ciekłym i gazowym (poniżej 400°C) jest dimerem o wzorze Al_2Cl_6 , zaś w wysokiej temperaturze (powyżej 800°C) przyjmuje formę monomeru AlCl_3 .

f. Narysuj wzór elektronowy-kreskowy dimeru chlorku glinu. Uwzględnij niewiążące pary elektronowe.

W strukturze soli $\text{XAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ cząsteczki wody są rozłożone po połowie wokół każdego z kationów. Związek ten zalicza się do tzw. aluinów glinowych. W celu ustalenia składu jakościowego i ilościowego tego związku wykonano następujące doświadczenia: a) związek poddany prażeniu zmniejszył swoją masę o 45,47%; b) z wodnego roztworu, w którym znajdowało się 18,96 g rozpuszczonego hydratu, wytrącono osad, zużywając na to 24,00 cm^3 roztworu BaCl_2 o stężeniu 3,333 mol/dm^3 .

g. Na podstawie odpowiednich obliczeń ustal masę molową i symbol pierwiastka X oraz liczbę cząsteczek wody w badanym aluinie.

h. Do roztworu o stężeniu jonów Al^{3+} równym 0,1 mol/dm^3 i objętości 100 cm^3 dodawano porcjami po 10 cm^3 roztworu NaOH o stężeniu 0,6 mol/dm^3 . Łącznie wkroplono 70 cm^3 roztworu zasady. Wykonaj wykres zależności stężenia jonów Al^{3+} (mol/dm^3) w roztworze w funkcji objętości dodanej zasady (cm^3).

Zadanie 2. Otrzymywanie metalu oraz jego związki (12 pkt)

Otrzymywanie metalicznego glinu obejmuje przeróbkę rudy na tlenek glinu, a następnie tlenku glinu na metal. W metodzie Bayera związki glinu w boksycie (głównie γ -AlOOH) przeprowadza się za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu w tetrahydroksoglinian sodu. Następnie wydziela się za pomocą tlenku węgla(IV) z powstałego roztworu wodorotlenek glinu, który podczas prażenia tworzy α -Al₂O₃.

- a. Zapisz poszczególne równania reakcji w formie cząsteczkowej opisujące przemiany zachodzące w procesie Bayera.

W procesie elektrolitycznym otrzymywania czystego glinu tlenek glinu topi się wraz z dodatkami otrzymując ciekły elektrolit o składzie: 6-10% CaF₂ (t. top. ~1400°C), 2-5% Al₂O₃ (t. top. 2040°C), resztę stanowi kriolit Na₃AlF₆ (t. top. 1009°C). Temperatura prowadzenia procesu wynosi około 960°C. Ze względu na rzadkość występowania w przyrodzie i na duże zapotrzebowanie, kriolit wytwarzany jest w reakcji metaglinianu sodu z kwasem fluorowodorowym i węglanem sodu. Poza kriolitem powstaje w tej reakcji woda i tlenek węgla(IV).

- b. Zapisz równanie reakcji syntetycznego otrzymywania kriolitu.
- c. Przeanalizuj dane dotyczące składników elektrolitu i zapisz, jaką rolę pełni kriolit w elektrolizie.
- d. Przeanalizuj budowę kriolitu, a następnie zaproponuj budowę anionu wchodzącego w skład tego związku. Naskicuj jego wzór elektronowy kreskowy, uwzględniając jego geometrię i rodzaj wiązań chemicznych w nim występujących. Określ **hybrydyzację orbitali walencyjnych glinu** w tym jonie, oraz zapisz rozmieszczenie elektronów powłoki walencyjnej jonu glinu w tym jonie kompleksowym stosując zapis na podpowłokach.

Wodorotlenek glinu jest jednym z trudno rozpuszczalnych związków w wodzie, dla którego $K_{so} = 3,16 \cdot 10^{-31}$, natomiast Al₂(SO₄)₃·18H₂O rozpuszcza się w wodzie bardzo dobrze i w 100°C jego rozpuszczalność w wodzie wynosi 373,7 g natomiast w 20°C 100,2 g.

- e. Oblicz wartość pH roztworu, przy którym zaczyna strącać się osad wodorotlenku glinu z roztworu o stężeniu jonów Al³⁺ równym 0,1 mol/dm³.
- f. W temperaturze 100°C przygotowano 500 g nasyconego roztworu Al₂(SO₄)₃ przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości hydratu w wodzie, a następnie roztwór ochłodzono do temperatury 20°C. Oblicz masę wydzielonych kryształów oraz stężenie procentowe roztworu pozostającego w kontakcie z kryształami.

Wartości kolejnych energii jonizacji atomu glinu zestawiono w poniższej tabeli.

| E _{jonizacji} | Wartość [kJ/mol] |
|------------------------|------------------|
| I | 577 |
| II | 1816 |
| III | 2744 |

- g. Zapisz wartości liczb kwantowych (n - głównej, l - pobocznej, m - magnetycznej) opisujących stan elektronu w atomie glinu, dla którego wartość energii jonizacji wynosi 1816 kJ/mol.

Zadanie 3. Związki glinu jako katalizatory reakcji organicznych (8 pkt)

Alkilowe pochodne glinu są obecnie produktami wielkiego przemysłu organicznego. To znaczenie zawdzięczają związki glikoorganiczne zastosowaniu w procesach polimeryzacji i oligomeryzacji alkenów. Małe ilości alkilowych i arylowych pochodnych glinu można otrzymać w reakcji metalicznego glinu ze związków bardziej elektrododatnich metali, które są wypierane przez glin np. z pochodnych rtęciowych. W warunkach przemysłowych trialkilowe pochodne glinu są otrzymywane z glinu, wodoru i alkenów w warunkach, w których synteza wodoru glinu i przyłączenie alkenu odbywają się równocześnie.

a. Zapisz równania reakcji w formie cząsteczkowej:

* syntezy trimetyloglinu z odpowiedniej pochodnej organicznej rtęci(II),

** syntezy trietyloglinu w warunkach przemysłowych,

fragmenty organiczne w związkach metaloorganicznych i związki organiczne zapisz za pomocą wzorów grupowych.

Chlorek glinu jest kwasem Lewisa i stosowany jest głównie jako katalizator w reakcjach Friedla-Craftsa. Reakcje te zachodzą pomiędzy węglowodorem aromatycznym a chlorkiem alkilowym lub chlorkiem kwasowym. Pierwszym etapem jest reakcja pomiędzy związkiem organicznym zawierającym chlor a $AlCl_3$ z wytworzeniem karbokationu oraz anionu kompleksowego zawierającego glin. Kolejny etap to przyłączenie karbokationu do pierścienia aromatycznego z wytworzeniem nietrwałego produktu przejściowego w postaci σ -kompleksu, który następnie odszczepia proton. Końcowym etapem jest rozkład anionu kompleksowego zawierającego glin z udziałem uwolnionego protonu.

b. Zapisz **trzy** równania reakcji opisujące mechanizm reakcji powstawania toluenu (metylobenzenu) z benzenu i chlorometanu w procesie Friedla-Craftsa.

Alkilowanie Friedla-Craftsa można wykorzystać do otrzymywania etylobenzenu, surowca do produkcji polistyrenu. Jednym z etapów procesu jest odwodornienie powstałego w procesie Friedla-Craftsa etylobenzenu w temperaturze $650^\circ C$ z użyciem ZnO jako katalizatora.

c. Zapisz równania, stosując wzory grupowe lub uproszczone związków organicznych i uwzględniając warunki reakcji, **trzech** etapów syntezy polistyrenu wychodząc od benzenu i etenu.

Trudnolotne estry kwasów dikarboksylowych z alkoholami C_6-C_{10} są używane do zmiękczenia twardych polimerów np. poli(chloroku winylu). Najważniejszymi plastyfikatorami są estry kwasu ftalowego i alkoholi. Bezwodnik ftalowy otrzymuje się w wyniku utleniania 1,2-dimetylobenzenu tlenem w obecności V_2O_5 w temperaturze $400^\circ C$. Ftalan bis(2-etyloheksylu) o akronimie DEHP otrzymuje się w reakcji bezwodnika ftalowego z 2-etyloheksan-1-olem.

d. Zapisz, stosując wzory grupowe lub uproszczone związków organicznych i uwzględniając warunki, równania reakcji otrzymywania:

* bezwodnika ftalowego z 1,2-dimetylobenzenu

** ftalanu bis(2-etyloheksylu)

Sumaryczna punktacja za zadania – 30 pkt.

Czas rozwiązywania zadań – 120 minut

