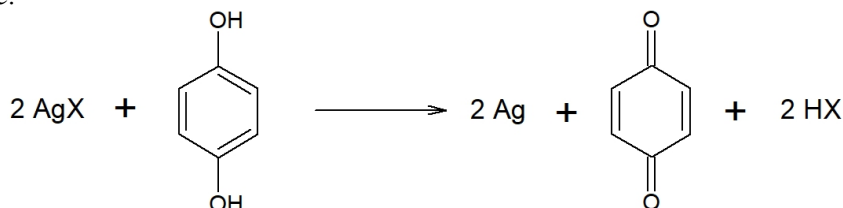


Zadanie 1. Wywoływacz (10 pkt)

W skład wywoływacza fotograficznego wchodzi wiele substancji pełniących w nim różne funkcje. Podstawowym składnikiem wywoływacza jest reduktor, którym może być na przykład hydrochinon lub metol. Dodatkowo w wywoływaczu znajdują się substancja konserwująca (antyutleniacz), substancja przyspieszająca oraz antyzadymiająca.

Zadaniem substancji redukującej jest zredukowanie soli srebrowej do metalicznego srebra co ilustruje poniższe równanie:



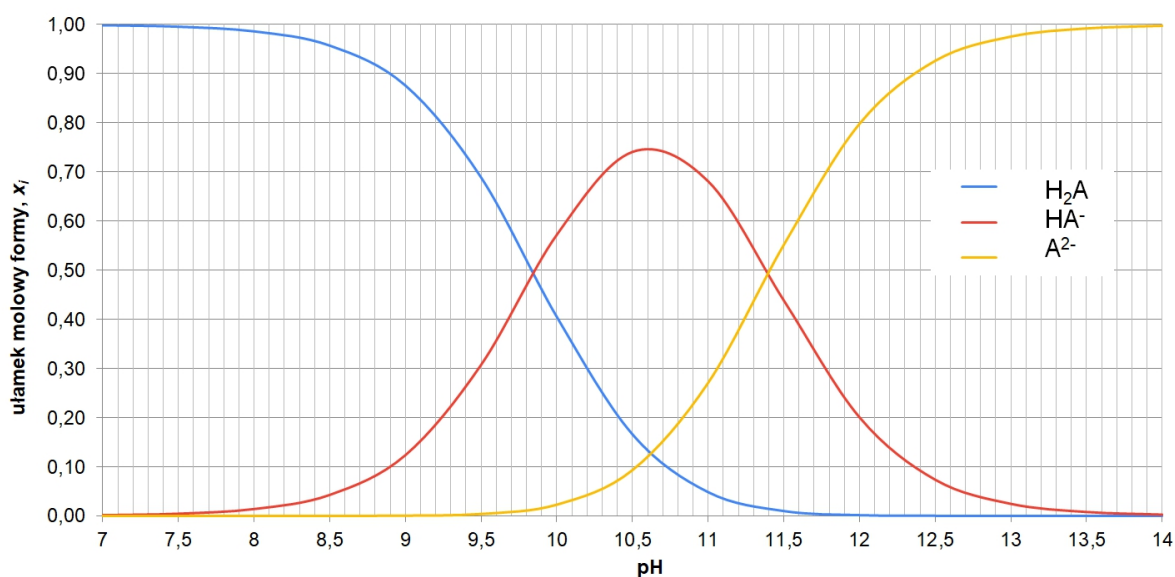
a) Zapisz równanie reakcji ilustrujące równowagę pomiędzy reduktorem (hydrochinonem) a jego formą utlenioną, a następnie wyjaśnij jak wartość pH roztworu wywoływacza wpływa na położenie stanu równowagi tej reakcji.

Zadaniem substancji konserwującej jest ochrona substancji wywołującej przed utlenianiem się tlenem rozpuszczonym w roztworze i znajdującym się w powietrzu nad roztworem. Jedną z takich substancji jest disiarczan(IV) potasu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) zwany pirosiarczynem potasu.

b) Zapisz równanie reakcji ilustrujące działanie antyutleniacza w roztworze wywoływacza w stosunku do tlenu rozpuszczonego w roztworze.

c) Zaproponuj budowę jonu disiarczanowego(IV), pisząc jego wzór elektronowy kreskowy z uwzględnieniem niewiążących par elektronowych. Określ liczbę wiązań σ i wiązań π oraz liczbę wolnych par elektronowych wchodzących w skład tego anionu.

Równowagę pomiędzy formą cząsteczkową hydrochinonu oraz jego jonami w jego roztworze wodnym w zależności od pH przedstawia poniższy wykres.



d) Na podstawie wykresu **oblicz** wartości obu stałych dysocjacji hydrochinonu. Wyniki końcowe podaj z dokładnością do trzech cyfr znaczących.

Jony srebra będące wraz z jonami chlorkowymi składnikiem nierozpuszczalnego w wodzie związku mogą tworzyć także rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe o ogólnym wzorze ML_2 , gdzie M oznacza jon centralny (Ag^+) natomiast L jest ligandem.

e) Zapisz skróconą konfigurację elektronową jonu srebra. Określ typ hybrydyzacji orbitali walencyjnych jonów srebra oraz kształt jonu kompleksowego srebra o stechiometrii ML_2 . Wyjaśnij, dlaczego wodne roztwory zawierające jony kompleksowe srebra są bezbarwne.

Zadanie 2. Przerwyacz i utrwalacz (10 pkt)

Przerwyacz to kąpiel wodna o odczynie kwasowym, którą stosujemy pomiędzy procesem wywoływania a procesem utrwalania. Jako przerwyacze stosowane są wodne roztwory kwasu octowego lub disiarczynu(IV) potasu.

a) Oblicz stężenie molowe roztworu kwasu octowego jaki należałoby przygotować jako przerwyacz, aby pH tego roztworu było równe 3,80. Stała dysocjacji kwasu octowego ma wartość $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Utrwalanie jest procesem polegającym na usunięciu z materiału fotograficznego substancji światłoczułej. Składniki utrwalacza tworzą z trudno rozpuszczalnymi solami srebra związki kompleksowe rozpuszczalne w wodzie.

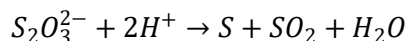
b) Zakładając, że w skład materiału światłoczułego wchodzi chlorek srebra i bromek srebra odpowiedz, czy jako utrwalacza można użyć wodnego roztworu amoniaku. Odpowiedź uzasadnij.

Skład utrwalacza Foton U-1 przedstawia poniższa tabela

Wodorosiarczan(IV) sodu	25 g
Tiosiarczan(VI) sodu-woda (1/5)	250 g
Woda do ogólnej objętości	1 dm ³

c) Wykonując stosowne obliczenia ustal wartość pH roztworu utrwalacza Foton U-1. Stała dysocjacji K_{a2} kwasu siarkowego(IV) ma wartość $6,6 \cdot 10^{-8}$.

Dodanie mocnych kwasów do roztworu tiosiarczynu sodowego powoduje rozkład jonu tiosiarczynu(VI) zgodnie z równaniem:



d) Zapisz równania połówkowe (w formie jonowo-elektronowej) procesów utleniania i redukcji zachodzących po dodaniu mocnego kwasu do roztworu utrwalacza.

Badano kinetykę rozkładu jonu tiosiarczynu(VI) w środowisku kwasowym. Równanie kinetyczne tego procesu można zapisać następująco $v = k \cdot [S_2O_3^{2-}]^n [H^+]^m$, co wobec zastosowania w doświadczeniu dużego nadmiaru kwasu solnego można przekształcić do postaci $v = k_{exp} \cdot [S_2O_3^{2-}]^n$. Po zlogarytmowaniu otrzymujemy ostatecznie równanie $\log v = \log k_{exp} + n \log [S_2O_3^{2-}]$.

Do doświadczeń użyto roztworu tiosiarczynu(VI) sodu o stężeniu 0,25 mol/dm³, wody destylowanej oraz roztworu kwasu solnego o stężeniu 2 mol/dm³ w ilościach podanych w poniższej tabeli. Czas reakcji



mierzone za każdym razem do momentu, w którym wydzielona w reakcji siarka uniemożliwiała zobaczenie czarnego znaku X umieszczonego pod kolbą z badanym roztworem. W tabeli podano średni czas reakcji obliczony z minimum 3 prób dla stężenia roztworu tiosiarczuanu(VI) sodu w danej serii.

Nr serii	V roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [ml]	V wody [ml]	V kwasu [ml]	t_{sr} [s]
1	50	0	5	16,7
2	40	10	5	20,4
3	30	20	5	26,7
4	20	30	5	50,0
5	10	40	5	121,3

e) Wykonaj stosowne obliczenia i wypełnij puste pola w tabeli, a następnie wykonaj wykres zależności $\log v = f(\log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$ oraz oblicz wartość rzędu reakcji względem tiosiarczuanu(VI) sodu. Oznacz osie układu współrzędnych.

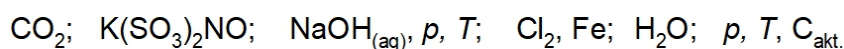
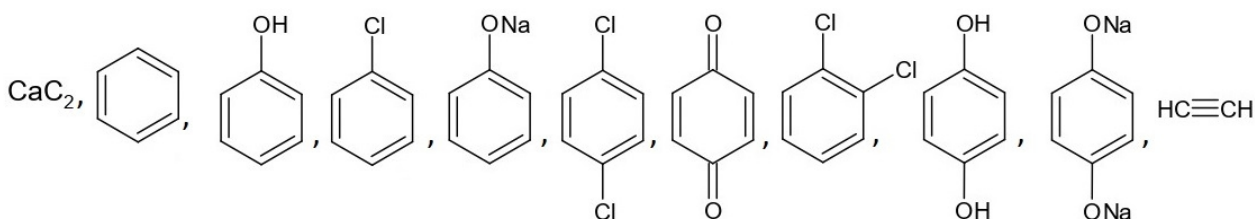
Entalpia rozpuszczania uwodnionego tiosiarczuanu(VI) sodu jest równa $\Delta_{\text{sol}}H = 47,42 \text{ kJ/mol}$.

f) Określ, czy do przygotowania roztworu utrwalacza należy użyć wody o temperaturze 20°C czy 40°C . Odpowiedź uzasadnij odwołując się do efektu energetycznego procesu rozpuszczania i jego kinetyki.

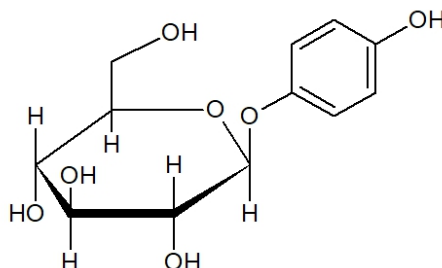
Zadanie 3. Związki organiczne w fotografii (10 pkt)

Hydrochinon będący podstawowym składnikiem wywoływacza można otrzymać na dwa różne sposoby, przy czym kilka pierwszych etapów dla obu metod jest identycznych.

a) Uzupełnij schemat przemian związków prowadzący w efekcie do hydrochinonu. Poniżej zamieszczono wzory związków oraz warunki prowadzenia reakcji, które należy wpisać w odpowiednie miejsca schematu. Niektórych elementów możesz użyć w schemacie więcej niż raz.



Hydrochinon może stanowić aglikon, czyli niecukrowy składnik glikozydu. Aglikonami może być wiele związków występujących w przyrodzie, na przykład alkohole, kwasy karboksylowe, fenole. Poniżej zamieszczony wzór przedstawia glikozyd fenolowy mający między innymi działanie dezynfekujące drogi moczowe.



b) Zapisz pełną nazwę wiązania chemicznego występującego pomiędzy fragmentem cukrowym i aglikonem, oraz nazwij resztę cukrową pamiętając o uwzględnieniu w nazwie konfiguracji na anomerycznym atomie węgla.

Błona fotograficzna składa się z podłoża z tworzywa sztucznego o wysokiej przejrzystości z naniesioną warstwą emulsji światłoczułej. Dawniej jako podłoże stosowano celuloid. Celuloid to najstarsze termoplastyczne tworzywo sztuczne. W jego skład wchodzi: nitroceluloza (70-74%), kamfora (20-30%) oraz barwniki i wypełniacze (1,5-3%). Obecnie rzadko używa się tego tworzywa. Jest ono zastępowane mniej łatwopalnymi materiałami m.in. acetyloceluloidem, którego składnikiem jest trioctan celulozy będący trudnopalnym, bezbarwnym, termoplastycznym polimerem.

Próbkę bawełny o masie 20 g (w przeliczeniu na celulozę $(C_6H_{10}O_5)_n$) poddano acetylowaniu z użyciem bezwodnika octowego. Do tego celu wzięto 75 cm³ bezwodnika octowego ($d=1,08$ g/cm³), 75 cm³ lodowatego kwasu octowego ($d=1,04$ g/cm³), kwas siarkowy(VI) o stężeniu 96% ($d=1,84$ g/cm³) w ilości 9,08% w stosunku do masy celulozy, a także chlorek cynku. Wydajność procesu acetylowania wynosiła 95%. Bawełna zawiera 90% celulozy.

c) Oblicz ilokrotny nadmiar bezwodnika octowego zastosowano w przeprowadzonym eksperymencie.

d) Oblicz stężenie molowe kwasu octowego w mieszaninie poreakcyjnej. Zmianę objętości wywołaną użyciem substancji stałych zaniedbać.

Sumaryczna punktacja za zadania – 30 pkt.

Czas rozwiązywania zadań – 120 minut

