

ZAKRES EGZAMINU KWALIFIKACYJNEGO - NAUKI CHEMICZNE



Szkoła Doktorska
Nauk Ścisłych
i Przyrodniczych

CHEMIA NIEORGANICZNA I ANALITYCZNA

1. Układ okresowy pierwiastków. Podział na bloki s, p, d i f. Konfiguracje elektronowe pierwiastków z uwzględnieniem wyjątków: Cr, Cu, Mo, Pd, Ag, Pt, Au. Atomy, jony i cząsteczki izoelektronowe. Promienie kowalencyjne i jonowe – definicje, wyznaczanie i zmienność w układzie okresowym. Wpływ rozmiaru i ładunku jonów na właściwości kwasowo-zasadowe ich połączeń. Pojęcia: energii jonizacji, powinowactwa elektronowego, elektroujemności, potencjału standardowego i zmienność tych wielkości w układzie okresowym. Związek między elektroujemnością a charakterem wiązań. Ustalanie kształtu przestrzennego prostych kowalencyjnych cząsteczek i jonów cząsteczkowych (np. CO_2 , NH_3 , XeF_4), z uwzględnieniem położenia niewiążących par elektronowych (VSEPR).

2. Właściwości wybranych pierwiastków i ich związków. Wodór. Warunki i możliwości reakcji H_2 z innymi pierwiastkami. Wodorki metali i niemetalu – podział na wodorki jonowe, kowalencyjne i metaliczne (przykłady połączeń każdej grupy). Wpływ wiązań wodorowych na właściwości NH_3 , H_2O i HF . Zastosowanie reakcji spalania wodoru w ogniwie paliwowym. Litowce, berylłowce – reaktywność, reakcje z wodą i tlenem. Twardość wody i jej usuwanie. Zjawisko amfoteryczności na przykładzie $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$. Węgiel i krzem. Struktura najważniejszych odmian alotropowych węgla (grafitu, diamentu, fulerenu C_{60}). Węglík CaC_2 i jego reakcja z wodą. SiO_2 i jego reakcja z zasadami. Rola wiązań C-C i Si-O-Si w tworzeniu związków węgla i krzemu. Azot. Magnetyczne właściwości cząsteczki N_2 . Otrzymywanie amoniaku i kwasu azotowego(V). Reakcje redoks rozpuszczania metali w HNO_3 . Fosfor. Odmiany alotropowe fosforu i ich struktura. Tlenek fosforu P_4O_{10} – struktura i reakcje z wodą. Tlen. Magnetyczne właściwości cząsteczki O_2 . Reakcje redoks z udziałem nadtlenu wodoru H_2O_2 . Siarka. Odmiany alotropowe siarki i ich struktura. Oddziaływanie SO_2 , H_2S z wodą. Otrzymywanie H_2SO_4 . Fluorowce. Właściwości fizyczne i struktura form pierwiastkowych. Reakcje fluorowców i fluorowcowodorów z wodą. Pierwiastki bloku d i f. Przykłady połączeń na różnych stopniach utlenienia: Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , Mn^{2+} , MnO_2 , MnO_4^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} , błękit pruski, Co^{2+} , Co^{3+} . Równania reakcji redoks z udziałem jonów metali przejściowych. Zależność położenia równowagi $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ od pH roztworu. Typowe i nietypowe stopnie utlenienia lantanowców. Wpływ kontrakcji lantanowej na właściwości zasadowe wodorotlenków lantanowców.

3. Związki kompleksowe. Przykłady kompleksów o typowych liczbach koordynacyjnych: 2 (liniowych), 4 (tetraedrycznych i płaskich kwadratowych) i 6 (oktaedrycznych). Etylenodiamina i EDTA jako ligandy wielokleszczowe (chelatujące). Schemat rozszczepienia orbitali d jonu centralnego w oktaedrycznym polu ligandów. Pojęcie

kompleksów wysoko- i niskospinowych. Zależność magnetycznych właściwości kompleksów od siły pola ligandów.

4. Uniwersalne podstawy analizy chemicznej. Cyfry znaczące. Sprężone pary kwas-zasada. Hydroliza soli jako reakcja kwasowo-zasadowa. Definicja kwasu i zasady w teorii Lewisa. pH roztworów słabych i mocnych kwasów, zasad, soli kwasów i zasad o różnej względnej mocy. pH roztworu buforowego. Substancja buforująca. Pojęcie iloczynu rozpuszczalności i jego związek z rozpuszczalnością molową substancji. Wpływ wspólnego jonu, obcych jonów, protonowania i kompleksowania na rozpuszczalność osadów. Pojęcie współstrącania. Walidacja metody. Granica wykrywalności a czułość metody. Selektywność procedury.

5. Elementy analizy jakościowej. Barwy płomienia palnika wywoływane przez lotne połączenia pierwiastków. Barwy roztworów związków: litowców, berylowców, Cr(III), Cr(VI), Mn(II), Mn(VI), Mn(VII), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Au(I), Hg(II), Hg(I). Rozpuszczalność w wodzie chlorków, azotanów(V), siarczanów(VI), siarczoków i węglanów tych metali. Podstawa podziału kationów na grupy analityczne. Wybrane barwne reakcje charakterystyczne: Fe(III) z SCN⁻, Fe(III) z Fe(CN)₆⁴⁻, Cu(II) z NH₃, Co(II) z SCN⁻, Ni(II) z dimetyloglioksymem. Porównanie reakcji Al(III) i Cr(III) z NaOH. Rozróżnienie Cl⁻, Br⁻ i I⁻ na podstawie reakcji z AgNO₃. Reakcje redoks nadmanganianu w różnym pH.

6. Elementy analizy ilościowej. Analiza wagowa. Metodyka typowych oznaczeń, np. chlorków metodą Mohra. Analiza pośrednia np. Ca manganometrycznie. Istota minimalizacji strat osadu w trakcie przemywania. Analiza miareczkowa. pH punktu równoważności w miareczkowaniach słabych i mocnych kwasów i zasad. Definicja buforu porównawczego. Typowe wskaźniki pH: fenoloftaleina, oranż metylowy i optymalny dobór wskaźnika do danego miareczkowania. Zasada alkacymetrycznego oznaczania mieszanin węglanów, wodorowęglanów i wodorotlenków. Oznaczanie wapnia i magnezu roztworem EDTA jako przykład miareczkowania kompleksometrycznego. Obliczanie potencjału redoks układu w punkcie równoważności. Elementy analizy instrumentalnej. Prawo Lamberta-Beera jako podstawa spektrofotometrii absorpcyjnej. Etapy analizy techniką atomowej spektrometrii adsorpcyjnej i spektrometrii mas. Zasada metody voltamperometrii inwersyjnej. Potencjometria i elektrody jonoselektywne. Podstawowe techniki rozdzielania. Analiza specjacyjna. Materiały odniesienia.

CHEMIA ORGANICZNA I BIOCHEMIA

1. Węglowodory. Podział na klasy. Hybrydyzacja atomu węgla. Struktura węglowodorów: alkanany, cykloalkany, alkeny, alkiny, związki aromatyczne (charakter aromatyczny, reguła Hückla).

2. Konformacja: alkanów (etan, butan, wolna rotacja), cykloalkanów (trwałość pierścieni). Izomeria: szkieletowa, geometryczna (cis/trans, Z/E), optyczna (konfiguracja absolutna R/S i jej oznaczanie, reguły Cahn-Ingolda-Preloga; enancjomery, diastereoizomery, mieszanina racemiczna, konfiguracja względna).

3. Alkany. Właściwości i otrzymywanie. Substytucja wolnorodnikowa (mechanizm SR, orientacja reakcji). Struktura wolnego rodnika. Trwałość wolnych rodników. Cykloalkany: właściwości i reakcje.

4. **Alkeny.** Właściwości i otrzymywanie. Addycja elektrofilowa halogenowodoru i halogenu (mechanizm AdE, reguła Markownikowa). Trwałość karbokationów. Addycja wolnorodnikowa bromowodoru (mechanizm AdR). Uwodornianie i ozonoliza alkenów.

5. **Alkiny:** właściwości i otrzymywanie. Reakcje alkinów (addycja wodoru, halogenu, halogenowodoru, wody).

6. **Węglowodory aromatyczne** (benzen). Substytucja elektrofilowa związków aromatycznych (mechanizm SE). Nitrowanie, sulfonowanie, chlorowcowanie, alkiłowanie, acylowanie. Wpływ kierujący podstawników (efekt indukcyjny i mezomeryczny). Alkilowe pochodne benzenu, substytucja w łańcuchu bocznym.

7. **Chlorowcopochodne:** właściwości i otrzymywanie. Chlorowcoalkany: substytucja nukleofilowa, mechanizmy i stereochemia reakcji SN1 i SN2. Reakcje eliminacji, mechanizmy E1 i E2. Reaktywność chlorowcopochodnych alkilowych, alilowych, winylowych i aromatycznych.

8. **Alkohole.** Właściwości i otrzymywanie. Klasyfikacja. Reakcje substytucji SN1 i SN2. Reakcje eliminacji (dehydratacja).

9. **Aminy.** Właściwości i otrzymywanie. Klasyfikacja amin. Alkiłowanie amin. Sole amin i czwartorzędowe sole amoniowe. Aminy aromatyczne - substytucja w pierścieniu. Reakcje amin z kwasem azotawym (azotowym(III)), reakcje soli diazoniowych.

10. **Aldehydy i ketony.** Właściwości i otrzymywanie. Reakcje utleniania i redukcji. Addycja nukleofilowa (AdN) do grupy karbonylowej: przyłączanie wody, alkoholi, cyjanowodoru, wodorosiarczyny (wodorosiarczanu(IV)), pochodnych amoniaku, związków Grignarda. Reakcje Cannizzaro i kondensacji aldolowej (mechanizmy).

11. **Kwasy karboksylowe i ich pochodne.** Właściwości i otrzymywanie. Klasyfikacja kwasów karboksylowych. Wpływ budowy na moc kwasów karboksylowych. Sole. Otrzymywanie chlorków i bezwodników kwasowych oraz estrów i amidów, porównanie ich reaktywności. Estry: mechanizm estryfikacji i hydrolizy, mechanizm kondensacji Claisena). Redukcja kwasów karboksylowych i ich pochodnych.

12. **Związki heterocykliczne.** Heterocykliczne układy pięcio- i sześciocłonowe z jednym heteroatomem. Reakcje SE pirolu, tiofenu, furanu. SE pirydyny.

13. **Związki wielofunkcyjne.** Hydroksyketony, hydroksyaldehydy, chlorowcokwasy, aminokwasy, związki dwukarbonylowe – otrzymywanie i reakcje. Tautomeria keto-enolowa.

14. **Identyfikacja związków organicznych metodami spektralnymi.** Umiejętność interpretacji prostych widm $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{CNMR}$ oraz widm w podczerwieni (znajomość częstości drgań dla podstawowych grup funkcyjnych) w celu identyfikacji związków.

15. **Biochemia.** Budowa, funkcja i cechy błon biologicznych. Transport przez błony. Białka : budowa hierarchiczna, rola biologiczna, modyfikacje potranslacyjne, metody wyznaczania i przewidywania struktury. Kwasy nukleinowe: rodzaje, budowa i pełnione funkcje. Mechanizm procesów przekazywania i ekspresji informacji genetycznej (replikacja, transkrypcja, translacja). Reakcja łańcuchowa polimerazy (PCR). Enzymy: klasyfikacja, budowa, sposób działania i główne mechanizmy katalizy enzymatycznej. Kinetyka reakcji enzymatycznych. Regulacja aktywności enzymatycznej. Podstawowe

pojęcia metabolizmu (termodynamika reakcji biochemicznych, reakcje sprzężone, związki o wysokim potencjale fosforylacyjnym, podstawowe zasady organizacji metabolizmu). Fosforylacja oksydacyjna i substratowa jako drogi uzyskiwania ATP w organizmach żywych.

CHEMIA FIZYCZNA I TEORETYCZNA

1. **Gazy.** Gazy doskonałe a gazy rzeczywiste. Równanie Clapeyrona i równanie van der Waalsa. Temperatura krytyczna. Pojemność cieplna gazów doskonałych.

2. **Termodynamika.** Podstawowe pojęcia. Energia, praca, ciepło. Pojęcie funkcji stanu. Pierwsza zasada termodynamiki. Energia wewnętrzna U , entalpia H i ich zmiany w różnych procesach. Termochemia. Efekt cieplny reakcji pod stałym ciśnieniem i w stałej objętości. Zmiany entalpii standardowej w przemianach fizycznych i chemicznych. Prawo Hessa i jego zastosowania. Prawo Kirchhoffa. Entropia S . Druga zasada termodynamiki. Sens fizyczny entropii. Zależność S od temperatury. Procesy termodynamicznie odwracalne i nieodwracalne. Trzecia zasada termodynamiki. Energia swobodna (energia Helmholtza) $A(F)$ i entalpia swobodna (energia Gibbsa) G . Termodynamiczne kryteria przebiegu reakcji oparte na zmianach funkcji S , $A(F)$ i G . Potencjał chemiczny. Warunki równowagi termodynamicznej. Stan równowagi chemicznej. Stała równowagi reakcji chemicznej (K) i wpływ różnych czynników na jej wartość. Stałe równowagi wyrażone poprzez ciśnienia cząstkowe, stężenia i ułamki molowe. Związek między ΔG° i K . Wpływ różnych czynników na stan równowagi - reguła przekory. Przemiany fazowe w układach jedno- i wieloskładnikowych. Diagramy fazowe substancji czystych (woda, CO_2). Punkt potrójny. Reguła faz Gibbsa. Prawo Raoult'a. Diagramy fazowe układów dwuskładnikowych (azeotropy dodatnie i ujemne, eutektyki).

3. **Elektrochemia.** Roztwory elektrolitów. Solwatacja jonów. Aktywność jonów w roztworach elektrolitów. Współczynnik aktywności. Prawo graniczne Debye'a-Hückela. Potencjały elektrodowe i ogniwa galwaniczne. Pojęcie elektrody i jej potencjału. Potencjał standardowy. Równanie Nernsta. Elektrody I i II rodzaju oraz typowe elektrody odniesienia: wodorowa, kalomelowa, chlorosrebrowa – reakcje, opis potencjału poprzez równanie Nernsta. Elektrody do pomiaru pH. Ogniwa galwaniczne, rodzaje ogniw i reakcje w nich zachodzące. Obliczanie i eksperymentalne wyznaczanie siły elektromotorycznej (SEM). Konwencja sztokholmska. Związek między ΔG reakcji i SEM. Wyznaczanie wielkości termodynamicznych z pomiarów SEM. Elektroliza i procesy transportu. Prawo Faradaya. Elektroliza wodnych roztworów różnych soli – reakcje elektrodowe. Nadpotencjał (nad napięcie) procesu elektrodowego. Dyfuzja. I prawo Ficka. Gradient stężenia i współczynnik dyfuzji. Prąd dyfuzyjny i kinetyczny. Koloidy - potencjał elektrokinetyczny. Elektroforeza i ruchliwość elektroforetyczna. Punkt izoelektryczny.

4. **Kinetyka.** Szybkość reakcji chemicznej – definicja i wpływ różnych czynników. Rząd reakcji (cząstkowy, całkowity) i metody jego wyznaczania. Równania kinetyczne i zmiany stężeń reagentów w czasie dla reakcji różnych rzędów. Czas połowicznej przemiany. Energia aktywacji i równanie Arrheniusa. Teoria kompleksu aktywnego. Pojęcie i rola katalizatora.

5. **Elektryczne i magnetyczne właściwości substancji.** Trwałe i indukowane momenty dipolowe cząsteczek. Względna przenikalność elektryczna. Paramagnetyzm, diamagnetyzm, ferromagnetyzm. Podatność magnetyczna. Prawo Curie.

6. **Krystalografia.** Podstawowe pojęcia: cechy kryształów, projekcja sferyczna, stereograficzna, sieć przestrzenna, układy krystalograficzne, typy komórek Bravais. Symetria punktowa, operacje i elementy symetrii, współistnienie elementów symetrii, grupy punktowe nomenklatura Schoenfliesa i Hermanna – Maugina. Złożone elementy symetrii. Sieci przestrzenne, Obiekty geometryczne w sieciach przestrzennych (węzły, proste i płaszczyzny). Definicja wskaźników Millera. Grupy przestrzenne, struktury gęstego i najgęstszego upakowania, sieć odwrotna, definicja i własności, konstrukcja Ewalda, podstawy rentgenowskiej analizy strukturalnej kryształów.

7. **Chemia kwantowa.** Statystyczna interpretacja funkcji falowej. Poziomy energetyczne (degeneracja, odległości sąsiednich poziomów), funkcje falowe (od jakich zmiennych zależą, liczba węzłów) oraz liczby kwantowe dla następujących układów kwantowych: jednowymiarowe pudło potencjału, jednowymiarowy oscylator harmoniczny, rotator sztywny, atomu wodoru i jony wodoropodobne (tu także kontury funkcji s, p, d). Przybliżenie jednoelektronowe. Orbitale i spinorbitale. Funkcja falowa dla układu wieloelektronowego. Zakaz Pauliego. Metoda Hartree-Focka. Konfiguracje elektronowe atomów i jonów wieloelektronowych. Reguły Hunda. Symbole termów atomowych (term podstawowy atomu wieloelektronowego). Przybliżenie Borna-Oppenheimera. Metoda orbitali molekularnych (MO). Metoda LCAO MO. Mechanizm powstawania wiązania chemicznego w ujęciu metody MO. Orbitale molekularne dla dwuatomowych cząsteczek homojądrowych (σ_g , σ_u , π_g , π_u). Orbitale wiążące, antywiązące i niewiązące. Poziomy energetyczne i konfiguracje elektronowe dwuatomowych cząsteczek homojądrowych pierwiastków drugiego okresu i prostych dwuatomowych cząsteczek heterojądrowych. Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki dwuatomowej (poziomy oscylacyjne i rotacyjne cząsteczki). Metoda orbitali molekularnych dla cząsteczek wieloatomowych. Hybrydacja orbitali. Orbitale zhybrydowane typu: sp , sp^2 , sp^3 .

8. **Spektroskopia.** Natura i właściwości promieniowania elektromagnetycznego. Kwantowanie energii stanów oscylacyjnych widma (z uwzględnieniem drgań anharmonicznych) i elektronowych molekuly. Obsadzenie poziomów energetycznych według rozkładu energii Boltzmanna. Zakres promieniowania a typ przejść widmowych. Reguły wyboru w absorpcyjnej spektroskopii rotacyjnej i oscylacyjnej. Nieelastyczne rozpraszanie promieniowania: pasma stokesowskie i antystokesowskie. Reguły wyboru w oscylacyjnej spektroskopii ramanowskiej. Położenie na osi długości fali widma luminescencyjnego (fluorescencji i fosforescencji) w stosunku do odpowiedniego absorpcyjnego widma elektronowego. Idea spektroskopii EPR. Struktura nadsubtelna widm EPR. Spektroskopia NMR: oddziaływanie jąder atomowych o niezerowym momencie magnetycznym z zewnętrznym polem magnetycznym, ekranowanie jądra i przesunięcie chemiczne. Wzajemne oddziaływania jąder (sprężenie spinowo spinowe).

TECHNOLOGIA CHEMICZNA + ELEMENTY BIOTECHNOLOGII

1. **Podstawy technologii chemicznej.** Procesy jednostkowe i operacje jednostkowe w technologii chemicznej. Efektywność, wydajność, selektywność i energochłonność procesu technologicznego. Bilanse materiałowe i energetyczne procesu. Stopień konwersji. Cechy nowoczesnych technologii z uwzględnieniem projektowania procesu technologicznego, zasad technologicznych, aspektów dotyczących ochrony środowiska oraz zagospodarowania surowców wtórnych.

2. **Zasady technologiczne.** Zasada najlepszego wykorzystania różnic potencjałów, zasada najlepszego wykorzystania surowców, zasada najlepszego wykorzystania energii,

zasada najlepszego wykorzystania aparatury, optymalizacja kosztów procesu technologicznego. Rozwój procesu - powiększanie skali.

3. Wymiana masy i ciepła. Mechanizmy ruchu ciepła: promieniowanie, przewodzenie, konwekcja, przenikanie. Zastępcza różnica temperatur. Procesy związane z ruchem masy i ciepła. Obszar dyfuzyjny i kinetyczny procesu. Sposoby ogrzewania w przemyśle chemicznym. Aparaty stosowane do przenoszenia ciepła w instalacjach przemysłowych.

4. Zagadnienia kinetyki reakcji w skali przemysłowej. Wpływ temperatury, ciśnienia i składu na szybkość procesu. Typowe reaktory stosowane w chemicznych procesach technologicznych i biotechnologicznych. Kataliza homogeniczna, heterogeniczna i enzymatyczna w technologii chemicznej i biotechnologii.

5. Przemysłowe procesy wydzielania i oczyszczania. Podstawowe techniki separacji: flokulacja, sedymentacja, filtracja, wirowanie, ekstrakcja, ultrafiltracja, odwrócona osmoza, precypitacja. Techniki zagęszczania: zagęszczanie termiczne, wyparki. Oczyszczanie substancji: destylacja, rektyfikacja, krystalizacja, metody membranowe, chromatografia preparatywna, ekstrakcja, suszenie.

6. Technologia i gospodarka. Pierwotne surowce energetyczne i chemiczne. Etapy przeróbki ropy naftowej, charakterystyka paliw i produktów otrzymywanych z ropy naftowej. Polimery naturalne i syntetyczne. Surowce odnawialne. Odpady niebezpieczne i ich ograniczanie. Ochrona środowiska: recykling, utylizacja ścieków i odpadów przemysłowych.