

# 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<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, XeF<sub>4</sub>), z uwzględnieniem położenia niewiążących par elektronowych (VSEPR).

2. **Właściwości wybranych pierwiastków i ich związków. Wodór.** Warunki i możliwości reakcji H<sub>2</sub> z innymi pierwiastkami. Wodorki metali i niemetalu - podział na wodorki jonowe, kowalencyjne i metaliczne (przykłady połączeń każdej grupy). Wpływ wiązań wodorowych na właściwości NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O i HF. Zastosowanie reakcji spalania wodoru w tlenie w ogniwie paliwowym. **Litowce, berylowce** – reaktywność, reakcje z wodą i tlenem. Twardość wody i jej usuwanie. Zjawisko amfoteryczności na przykładzie Zn(OH)<sub>2</sub> i Al(OH)<sub>3</sub>. **Węgiel i krzem.** Struktura najważniejszych odmian alotropowych węgla (grafitu, diamentu, fulerenu C<sub>60</sub>). Węgiel CaC<sub>2</sub> i jego reakcja z wodą. SiO<sub>2</sub> i jego reakcja z zasadami. Rola wiązań C-C i Si-O-Si w tworzeniu związków węgla i krzemu. **Azot.** Magnetyczne właściwości cząsteczki N<sub>2</sub>. Otrzymywanie amoniaku i kwasu azotowego(V). Reakcje redoks roztwarzania metali w HNO<sub>3</sub>. **Fosfor.** Odmiany alotropowe fosforu i ich struktura. Tlenek fosforu P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> – struktura i reakcje z wodą. **Tlen.** Magnetyczne właściwości cząsteczki O<sub>2</sub>. Reakcje redoks z udziałem nadtlenu wodoru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Siarka.** Odmiany alotropowe siarki i ich struktura. Oddziaływanie SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S z wodą. Otrzymywanie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **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<sup>3+</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mn<sup>2+</sup>, MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, błękit pruski, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>. Równania reakcji redoks z udziałem jonów metali przejściowych. Zależność położenia równowagi CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 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. Definicja kwasu i zasady w teorii Brønsteda. Sprzężone 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. Pojęcie iloczynu rozpuszczalności i jego związek z rozpuszczalnością molową substancji. Wpływ wspólnego jonu, obcych jonów, protonowania i kompleksowania na rozpuszczalność osadów.

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), siarczków i węglanów tych metali. Podstawa podziału kationów na grupy analityczne. Wybrane barwne reakcje charakterystyczne: Fe(III) z SCN<sup>-</sup>, Fe(III) z Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, Cu(II) z

NH<sub>3</sub>, Co(II) z SCN<sup>-</sup>, Ni(II) z dimetyloglioksymem. Porównanie reakcji Al(III) i Cr(III) z NaOH. Rozróżnienie Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> i I<sup>-</sup> na podstawie reakcji z AgNO<sub>3</sub>.

**6. Elementy analizy ilościowej. Analiza wagowa.** Metodyka typowych oznaczeń, np. siarczanów w postaci BaSO<sub>4</sub> lub wapnia w postaci CaO. 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 za pomocą EDTA jako przykład miareczkowania kompleksometrycznego. **Elementy analizy instrumentalnej.** Technika miareczkowania redoks z elektrodą platynową jako elektrodą wskaźnikową i elektrodą kalomelową jako elektrodą odniesienia. Obliczanie potencjału redoks układu w punkcie równoważności. Prawo Lamberta-Beera jako podstawa spektrofotometrii absorpcyjnej. Molowy współczynnik absorpcji. Równanie Ilkoviča jako podstawa analizy ilościowej metodą polarograficzną. Zasada i zastosowanie metody woltamperometrii inwersyjnej. Potencjometria i elektrody jonoselektywne. Atomowa spektrometria emisyjna i absorpcyjna.

## 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 oznaczenie, 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, alkilowanie, 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. Alkilowanie 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, wodorosiarczynu (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 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR oraz widm w podczerwieni (znajomość częstości drgań dla podstawowych grup funkcyjnych) w celu identyfikacji związków.

15. **Biochemia.** Budowa i funkcja błon biologicznych. Przepuszczalność i transport przez błony. Hierarchiczna budowa białek (struktura I-, II-, III- i IV-rzędowa). Zależność między strukturą a funkcją białek. Budowa enzymów, ich klasyfikacja, funkcja i mechanizm działania. Podstawowe pojęcia metabolizmu (termodynamika reakcji biochemicznych, reakcje sprzężone, związki o wysokim potencjale fosforylacyjnym, podstawowe zasady organizacji metabolizmu). Fotosynteza i utlenianie biologiczne. Budowa DNA i RNA. Przepływ informacji genetycznej. Pojęcia replikacji, transkrypcji i translacji.

## 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  $\Delta G_0$  i  $K$ . Wpływ różnych czynników na stan równowagi - reguła przekory.

**Przemiany fazowe w układach jedno- i wieloskładnikowych.** Diagramy fazowe substancji czystych (woda,  $\text{CO}_2$ ). 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  $\Delta G$  reakcji i SEM. Wyznaczanie wielkości termodynamicznych z pomiarów SEM.

**Elektroliza i procesy transportu.** Prawo Faradaya. Elektroliza wodnych roztworów różnych soli – reakcje elektrodowe. Nadpotencjał (nadm 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 cząsteczki. Względna przenikalność elektryczna. Paramagnetyzm, diamagnetyzm, ferromagnetyzm. Podatność magnetyczna. Prawo Curie.

6. **Krystalografia.** Podstawowe pojęcia: cechy kryształów, projekcja sferyczna, i stereograficzna, sieć przestrzenna, układy krystalograficzne, typy komórek Bravais. Symetria punktowa, operacje i elementy symetrii, współlistnienie 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 ( $\sigma$ ,  $\sigma_u$ ,  $\pi$ ,  $\pi_u$ ). Orbitale wiążące, antywiążące i niewiążące. Poziome energetyczne i konfiguracje elektronowe dwuatomowych cząsteczek homojądrowych pierwiastków drugiego okresu i prostych dwuatomowych cząsteczek heterojądrowych. Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki dwuatomowej (poziome 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 rotacyjnych, oscylacyjnych (z uwzględnieniem drgań anharmonicznych) i elektronowych molekuly. Obsadzenie poziomów energetycznych według rozkładu energii Boltzmann. Zakres widma 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, sedimentacja, 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.

