

PYTANIA NA EGZAMIN MAGISTERSKI DLA STUDIÓW MAGISTERSKICH II STOPNIA NA KIERUNKU CHEMIA

I. Zagadnienia z obszaru:

IA. Chemia analityczna

IB. Chemia fizyczna

IC. Chemia nieorganiczna

ID. Chemia organiczna

IA. CHEMIA ANALITYCZNA

1. Przejścia elektronowe wymagają znacznej energii, większej niż dostarczanej przez światło widzialne. Wyjaśnij dlaczego więc roztwory wodne soli miedzi są barwne.
2. Czym różni się widmo atomowe od widma cząsteczkowego?
3. Omów dysocjację i od jakich parametrów fizykochemicznych ona zależy. Omów dlaczego chlorek sodu jest niezdisocjowany w powietrzu, a zdisocjowany w wodzie.
4. Aby nastąpił przepływ prądu przez elektrolit potrzebne są dwie elektrody. Dlaczego więc większość pomiarów elektrochemicznych wykonuje się w układzie trójelektrodowym?
5. Co to są elektrody doskonale polaryzowalne i dlaczego są one stosowane w pomiarach elektrochemicznych?
6. Omówić metody wyznaczania niepewności pomiarów.
7. Czym się różni rozkład normalny od rozkładu t-Studenta?
8. Czym się różni miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą od miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem?
9. Kiedy obserwowane jest frontalne rozmycie próbki rozdzielanej w układzie faz odwróconych?
10. Omów wpływ temperatury na rozdział chromatograficzny.
11. Czy 1 mM roztwór kwasu siarkowego może pełnić rolę buforu?
12. Omów wpływ dodatku metanolu do wody na retencję kwasu propionowego w układzie faz odwróconych.
13. Jaka jest korelacja między progiem wykrywalności, a czułością pomiaru?
14. Podaj warunki doboru eluentu do detekcji pośredniej w chromatografii jonowej.

15. Potencjał formalny układu Fe(III)/Fe(II) w roztworze o pH = 0 jest równy: (i) 760 mV w roztworze kwasu siarkowego, (ii) 580 mV w roztworze kwasu siarkowego i ortofosforowego, (iii) 1080 mV w roztworze kwasu siarkowego i fenantroliny. Co sądzisz o wartościach stałych kompleksowania Fe(III) i Fe(II) z fosforanem i fenantroliną? Odpowiedź uzasadnij.
16. Czym się różni iloczyn jonowy wody od stałej dysocjacji wody?
17. Czym się różni stopień dysocjacji od stałej dysocjacji?
18. Kiedy dochodzi do ustalenia się równowagi termodynamicznej? Podaj odpowiednie równanie.
19. Jakie jest miano stałej dysocjacji HCl w wodzie (wyjaśnij dlaczego)?
20. W jakim kierunku (kierunkach) przebiegają wszystkie reakcje chemiczne i zjawiska fizyczne?
21. Przez jakie podstawowe parametry powinien być opisany każdy wynik analityczny?
22. Czym różni się (z punktu widzenia użytkownika) chromatografia gazowa od chromatografii cieczowej?
23. Jakie znasz i jakie są warunki doboru detektorów do analizy ciągłej w zastrzyku (FIA) i HPLC?
24. Co to jest stan trypletowy i w jakich technikach analitycznych mamy z nim do czynienia?
25. Jakie muszą być spełnione warunki do analizy enancjomerów?
26. Jaki jest stosunek długości fali wzbudzenia i emisji we fluorescencji i w spektroskopii Ramana?
27. Podaj różnice między polarografią i woltametrią.
28. Czym różni się fluorescencja od fosforescencji?
29. Oblicz o ile należy zwiększyć efektywną ilość półek N_{ef} aby zrównoważyć spadek selektywności z $\alpha = 1,05$ do $\alpha = 1$.
30. Jakie energie są potrzebne do wzbudzenia jądra w NMR i jak się one przyczyniają do możliwości analitycznych tej techniki?
31. Podaj podstawowe różnice między NMR, a EPR?
32. Porównaj efekt Zemana i EPR.
33. Jakimi technikami analitycznymi można oznaczać wolne rodniki?
34. Porównaj pułapkę jonową i analizator kwadrupolowy w MS.
35. Czy za pomocą elektroforezy można oznaczać związki neutralne?
36. Dlaczego w elektroforezie kapilarnej kapilara powinna być bardzo dokładnie termostatowana?

37. Kiedy dochodzi do wytworzenia światła spolaryzowanego lub zmiany parametrów go opisujących?
38. Opisz krótko technikę MALDI-TOF.
39. Jakie są podstawowe różnice między spektroskopią emisji atomowej, a rentgenowską fluorescencją atomową?
40. Zgodnie z modelem atomu Bohra przejścia elektronowe następują przy ściśle określonej energii. Wobec tego prążki w emisyjnej spektroskopii atomowej powinny być nieskończenie wąskie. Dlaczego więc ich szerokości są znaczne?
41. Zgodnie z modelem atomu Bohra przejścia elektronowe następują przy ściśle określonej energii. Dlaczego więc w spektroskopii UV obserwujemy widmo ciągłe?
42. Czy za pomocą chromatografii gazowej można oznaczać ciecze i/lub ciała stałe?
43. Co to są zjawiska elektrokinetyczne (wymień i opisz je)?
44. Co jest miarą polarności rozpuszczalników w chromatografii cieczowej?
45. Czym różni się stała podziału od współczynnika podziału w chromatografii?
46. Jak można przeprowadzić walidację metody analitycznej?
47. W jakim kierunku przebiegają reakcje w roztworze (reguła Le Chateliera i Brauna)?
48. Czym się różnią związki metaloorganiczne od organicznych kompleksów metali?
49. Omów dwa rodzaje stałych trwałości kompleksów.
50. Omów analizę ilościową w chromatografii.

IB. CHEMIA FIZYCZNA

1. Pierwsza zasada termodynamiki. Praca w przemianach gazowych.
2. Entalpia i jej właściwości.
3. Prawo Hessa – obliczanie ciepła reakcji – ciepło spalania i ciepło tworzenia.
4. Zależność ciepła reakcji od temperatury – prawo Kirchhoffa.
5. Druga zasada termodynamiki. Postulaty Clausiusa i Thomsona.
6. Entropia. Interpretacja molekularna entropii.
7. Energia i entalpia swobodna.
8. Ogólne sformułowanie warunków równowagi termodynamicznej i samorzutności procesu.
9. Trzecia zasada termodynamiki. Obliczanie bezwzględnych wartości entropii.
10. Procesy samorzutne i niesamorzutne.
11. Związek pomiędzy funkcjami termodynamicznymi.
12. Równowagi chemiczne. Zmiana entalpii swobodnej związana z reakcją chemiczną. Prawo działania mas.
13. Równania stanu gazów rzeczywistych: Równanie Van der Waalsa i równanie wirialne.
14. Zmiana stanu skupienia. Reguła faz Gibbsa.
15. Przemiany fazowe w układach jednoskładnikowych. Diagram fazowy.
16. Prawo Raoult'a. Odchylenia od prawa Raoult'a. Zasada destylacji.
17. Ciśnienie osmotyczne i osmoza.
18. Rodzaje elektrod.
19. Elektroliza. Prawa elektrolizy.
20. Procesy elektrodowe zachodzące podczas elektrolizy roztworów wodnych i stopionych soli.
21. Równanie Nernsta.
22. Teoria elektrolitów mocnych Debye'a – Huckela. Prawo siły jonowej. Graniczne prawo Debye'a.
23. Przewodnictwo elektrolitów. Przewodnictwo właściwe i równoważnikowe elektrolitów słabych i mocnych.
24. Przewodnictwo jonowe, prawo niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha. Liczby przenoszenia Hittorfa. Współczynnik aktywności.

25. Podstawowe wiadomości o równowagach. Warunki równowagi. Stałe równowagi.
26. Szybkość reakcji, postęp reakcji, stała szybkości reakcji.
27. Rząd reakcji a cząsteczkowość - przykłady.
28. Równanie kinetyczne reakcji 0 i I rzędu i czasy połowicznego zajścia reakcji.
29. Równanie kinetyczne reakcji II i III rzędu i czasy połowicznego zajścia reakcji.
30. Metody wyznaczania rzędów reakcji.
31. Reakcje odwracalne i ich kinetyka.
32. Reakcje następne i ich kinetyka.
33. Reakcje równoległe i ich kinetyka.
34. Reakcje łańcuchowe i ich kinetyka.
35. Zależność szybkości reakcji chemicznych od temperatury.
36. Teoria zderzeń aktywnych.
37. Teoria kompleksu aktywnego.
38. Teoria stanu przejściowego.
39. Teoria kinetyczno - molekularna gazów. Rozkład Maxwella - Boltzmana. Średnia energia kinetyczna cząsteczki. Współczynnik Boltzmana.
40. Kataliza homogeniczna.
41. Kataliza heterogeniczna.
42. Adsorpcja fizyczna i chemiczna. Izoterma Langmuira Izoterma adsorpcji fizycznej Brunnauera-Emmeta-Tellera (BET).
43. Kinetyka reakcji heterogenicznych.
44. Koloidy i ich właściwości mechaniczne, optyczne, elektryczne.
45. Właściwości charakterystyczne koloidów liofobowych i liofilowych.
46. Stany wzbudzone atomów i cząsteczek.
47. Krzywa Morse'a dla stanu podstawowego i wzbudzonego.
48. Reguła Francka – Condon.
49. Procesy towarzyszące powrotowi cząsteczek do stanu podstawowego.

50. Jonizacja cząsteczki. Potencjał jonizacji.

IC. CHEMIA NIEORGANICZNA

1. Jakie geometrie (struktury) odpowiadają kompleksom o następujących liczbach koordynacyjnych: 2, 3, 4, 5 i 6? Jaki jest możliwy typ hybrydyzacji dla każdej z wymienionych geometrii?
2. Wyłóż różnicę pomiędzy trwałością kinetyczną a termodynamiczną.
3. Wymień i omów czynniki wpływające na termodynamiczną trwałość związków kompleksowych.
4. Naturalny szereg trwałości kompleksów – omów kryteria i czynniki determinujące zmiany w tym szeregu.
5. Które stałe (K czy β) stosuje się do wyrażenia powstawania szeregu kompleksów: ML , ML_2 , ML_3 itd.? Jak powiązane są ze sobą te stałe?
6. Wyjaśnij, dlaczego heksaakwa kompleks niklu(II), $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ jest zielony, podczas gdy heksaamina kompleks tego samego jonu metalu, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ jest niebieski.
7. Scharakteryzuj oraz podaj znaczenie szeregów spektrochemicznych: energetycznego oraz nefelauksetycznego.
8. Wyjaśnij, co oznaczają pojęcia: diamagnetyzm i paramagnetyzm.
9. Zdefiniuj pojęcia: liczba koordynacyjna i stopień utlenienia oraz podaj różnice między nimi.
10. Omów rodzaje izomerii związków kompleksowych.
11. Omów podstawowe założenia, różnice i podobieństwa Teorii Wiązań Walencyjnych, Teorii Pola Krystalicznego oraz Teorii Orbitali Molekularnych.
12. Jony żelaza(II) tworzą oktaedryczne kompleksy: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ i $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Scharakteryzuj właściwości magnetyczne obu kompleksów.
13. Stosując Teorię Wiązań Walencyjnych określ typ hybrydyzacji, właściwości magnetyczne i geometrię kompleksów kobaltu(III) zawierających słabe i silne ligandy.
14. Wiedząc, że jon CN^- jest silnym ligandem, a Cl^- słabym ligandem wytłumacz, dlaczego jon $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ma budowę kwadratową, podczas gdy $[NiCl_4]^{2-}$ - tetraedryczną.
15. Jony metali przejściowych, o jakich konfiguracjach elektronowych d^n mogą tworzyć zarówno wysoko jak i niskospinowe kompleksy oktaedryczne. Odpowiedź uzasadnij.
16. Widmo absorpcyjne kompleksu $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ zawiera jedno pasmo d-d, natomiast $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ trzy pasma odpowiadające przejściom d-d. Podaj interpretację tych danych opierając się na Teorii Pola Krystalicznego (TPK).
17. Wykorzystując formalizm elektronowo-dziurowy i regułę $d^n \equiv d^{5+n}$ narysuj rozszczepienie termu podstawowego dla konfiguracji d^2 , d^7 i d^8 w polu ligandów o symetrii O_h i T_d .

18. Co oznacza parametr Δ w świetle teorii pola krystalicznego (TPK) i teorii orbitali molekularnych (TOM)? Wymień i krótko zinterpretuj czynniki, które w istotnym stopniu wpływają na wartość tego parametru?
19. Omów wpływ wiązań π tworzonych przez ligandy na wartość parametru Δ .
20. Na podstawie Teorii Pola Krystalicznego wyjaśnij, dlaczego kompleksy o takim samym składzie: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ i $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ mają różną budowę i właściwości magnetyczne.
21. Wyjaśnij, dlaczego roztwory jonów pierwiastków przejściowych są zwykle barwne, podczas gdy pierwiastków grup głównych bezbarwne?
22. Jak na energię względną pięciu orbitali d będzie wpływało przesunięcie tylko czterech ligandów na osie x i y do jonu metalu przejściowego? Narysuj schemat energetyczny i uzasadnij go.
23. Opierając się na Teorii Orbitali Molekularnych określ rząd wiązania i liczbę niesparowanych elektronów w cząsteczkach: O_2 , O_2^{2-} , CO, HCl.
24. Omów właściwości spektroskopowe pierwiastków przejściowych.
25. Wyjaśnij, na czym polega efekt Jahn-Tellera? Podaj przykłady związków kompleksowych, w przypadku których efekt ten występuje.
26. Na czym polega sprzężenie spinowo-orbitalne? Omów wpływ sprzężenia na interpretację właściwości spektroskopowych związków kompleksowych.
27. Opisz przebieg zmian promieni atomowych w okresach i w grupach układu okresowego.
28. Co to jest orbital i jakie są kształty orbitali s, p i d? Ile maksymalnie elektronów można rozmieścić na poszczególnych orbitalach? Powiąż to rozmieszczenie elektronów z liczbami kwantowymi.
29. Podaj wszystkie liczby kwantowe dla elektronów walencyjnych atomu węgla w stanie podstawowym. Jaki jest sens fizyczny poszczególnych liczb kwantowych?
30. Jaka jest różnica między pojęciami: pierwiastek przejściowy i pierwiastek d-elektronowy? Scharakteryzuj właściwości miedziowców na tle cynkowców.
31. Podaj definicję pierwiastka przejściowego. Zestaw niektóre ważne właściwości pierwiastków przejściowych.
32. Scharakteryzuj pierwiastki przejściowe pierwszego, drugiego i trzeciego szeregu uwzględniając: promienie atomowe i jonowe, stopnie utlenienia, właściwości magnetyczne, stereochemię.
33. Scharakteryzuj podobieństwa i różnice między metalami grup głównych i przejściowych.
34. Wyjaśnij różnice pomiędzy powinowactwem elektronowym a elektroujemnością.
35. Jak na ogół zmienia się charakter kwasowo-zasadowy tlenków w okresie oraz grupie układu okresowego?

36. Jak zmienia się reaktywność i charakter produktów reakcji litowców z tlenem, gdy przechodzi się od Li do Cs?
37. Czy kationy berylówców tworzą kompleksy? Które kationy wykazują największą tendencję do tworzenia kompleksów i jakie są najlepsze czynniki kompleksujące?
38. Opisz oddziaływanie z wodą tlenków kwasowych, zasadowych i obojętnych. Podaj dwa przykłady dla każdego przypadku.
39. Co to jest kontrakcja lantanowcowa i jak wpływa ona na właściwości chemiczne innych pierwiastków?
40. Jak magnetyczne i optyczne właściwości jonów lantanowców 4f różnią się na ogół od jonów metali przejściowych 3d? Jaka jest główna przyczyna tej różnicy?
41. Jaki jest najwyższy możliwy stopień utlenienia następujących pierwiastków: Ta, Zr, Mn? Omów zmienność stopni utlenienia wśród pierwiastków d-elektronowych.
42. Podaj pospolite stopnie utlenienia manganu oraz określ ile niesparowanych elektronów znajduje się w każdym z nich, zarówno w odrębnych cząstkach, jak i w otoczeniu silnego oktaedrycznego pola krystalicznego.
43. Podaj argumenty przemawiające za umieszczeniem wodoru w grupie 1 (1A) układu okresowego a nie w grupie 17 (7A).
44. Żelazo, kobalt, nikiel łączą się często w jedną grupę zwaną triadą żelaza. Jakie podobieństwa tych pierwiastków to uzasadniają?
45. Stosując różne kryteria (np. zakres promieniowania, sposoby otrzymywania widma) dokonaj podziału metod spektroskopowych.
46. Dokonaj klasyfikacji przejść w spektroskopii elektronowej. Podaj kryteria tej klasyfikacji.
47. Scharakteryzuj rodzaje wiązań chemicznych.
48. Omów wpływ reakcji ubocznych na tworzenie związków kompleksowych.
49. Jakie warunki muszą być spełnione, aby można było z dużym powodzeniem stosować do wyznaczania stałych tworzenia i charakterystyki równowag metody oparte na pomiarach pH?
50. Omów znaczenie związków kompleksowych w biologii, medycynie i ochronie środowiska.

ID. CHEMIA ORGANICZNA

1. Przedstawić i wyjaśnić przebieg rutynowej analizy związków organicznych wykonywanej metodą klasyczną bez zastosowania metod spektroskopowych.
2. Stereoizomeria. Wyjaśnić pojęcia podając odpowiednie przykłady: enancjomery, konfiguracja absolutna, diastereoizomery, mieszanina racemiczna, odmiana *mezo*, nadmiar enancjomeryczny, skręcalność właściwa.
3. Analiza konformacyjna pochodnych cykloheksanu i dekaliny.
4. Omówić reaktywność alkenów w stosunku do czynników elektrofilowych, utleniających i rodnikowych (na przykładach).
5. Substytucja elektrofilowa w układach aromatycznych. Wpływ kierujący podstawników w pierścieniu aromatycznym na substytucję elektrofilową (wyjaśnić na przykładach).
6. Karbokationy – powstawanie, struktura, trwałość, przegrupowania, reaktywność.
7. Karboaniony i karbeny – metody wytwarzania, struktura, trwałość, reaktywność.
8. Podać sposoby wprowadzania nukleofila do pierścienia aromatycznego.
9. Porównać mechanizmy i stereochemię znanych Ci reakcji eliminacji (na odpowiednich przykładach).
10. Reakcja S_N1 (mechanizm i stereochemia, warunki sprzyjające przebiegowi procesu, procesy konkurujące).
11. Reakcja S_N2 (mechanizm i stereochemia, warunki sprzyjające przebiegowi procesu, procesy konkurujące).
12. Zastosowanie związków Grignarda w syntezie organicznej.
13. Mechanizmy typu kondensacji aldolowej. Jak reagują aldehydy nie posiadające atomów wodoru w pozycji α ?
14. Mechanizm kondensacji typu Claisena.
15. Addycja nukleofilowa 1,4- *versus* 1,2-. Addycja Michaela.
16. Zastosowanie malonianu dietylowego i acetylooctanu etylu w syntezie organicznej.
17. Pochodne kwasów karboksylowych: reaktywność i ich wykorzystanie w syntezie.
18. Metody otrzymywania amin alifatycznych i aromatycznych.
19. Porównać metody otrzymywania i reaktywność alkoholi i fenoli.
20. Zastosowanie soli diazoniowych w syntezie organicznej.

21. Reakcje cykloaddycji [4+2]: mechanizm, stereochemia, dieny i dienofile.
22. Porównać zasadowość amin alifatycznych, amin aromatycznych, pirolu i pirydyny.
23. Właściwości aromatyczne i reaktywność pirolu, furanu, tiofenu i pirydyny.
24. Wyjaśnij następujące pojęcia i podaj przykłady: anomery, epimer, forma furanozowa i piranozowa cukrów, mutarotacja, glikozydy, cukry redukujące.
25. Omówić główne typy reakcji cukrów prostych.
26. Grupy ochronne w syntezie organicznej.
27. Struktura kwasów nukleinowych. Wyjaśnij pojęcia: RNA, DNA, kodon, pary zasad, podwójna helisa, deoksyryboza, replikacja.
28. Analiza retrosyntetyczna: ukryta polaryzacja cząsteczki, przekształcenia grup funkcyjnych, strategia i planowanie syntezy.
29. Rodzaje dyskonekcji i typy syntonów.
30. Przedstaw metody syntezy związków 1,3-difunkcyjnych.
31. Trwałość kompleksów i ich reaktywność w reakcjach sprzęgania.
32. Omów rodzaje reakcji sprzęgania w zależności od użytych reagentów – jako nowoczesne metody syntezy w chemii metaloorganicznej.
33. Znaczenie związków metaloorganicznych w syntezie wiązań C-C.
34. Przedstaw mechanizm reakcji sprzęgania katalizowanych kompleksami metali przejściowych.
35. Omów wpływ podstawników na położenie pasma absorpcji w IR grupy C=O.
36. Czynniki wpływające na przesunięcie chemiczne w ^1H NMR.
37. Omówić sprzężenia spinowo-spinowe w trójpodstawionej pochodnej benzenu.
38. Porównaj metodę jonizacji EI i ESI w spektrometrii mas.
39. Zaproponuj fragmentację estru kwasu karboksylowego.
40. Porównaj spektroskopię NMR dwóch wybranych heterojąd.
41. Omów wpływ obecności wiązania wodorowego na widma IR i NMR.
42. W jaki sposób otrzymuje się widma Ramana.
43. Podaj metody otrzymywania związków optycznie czynnych.
44. Określ sekwencję aminokwasów w dowolnym peptydzie metodą degradacji Edmana.

45. Omów zastosowanie grup ochronnych w syntezie organicznej.
46. Podaj i scharakteryzuj główne typy związków z obszaru chemii supramolekularnej.
47. Synteza peptydów na fazie stałej. Wady i zalety.
48. Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do wyznaczania struktury związków organicznych.
49. Wolne rodniki – powstawanie, struktura i reaktywność.
50. Reakcja Wittiga – zastosowanie i mechanizm.

II. Zagadnienia z obszaru pytań specjalnościowych dla specjalności Chemia stosowana

1. Przedstaw schematycznie cykl katalityczny reakcji sprzęgania z udziałem katalizatorów metali grup przejściowych dla wybranej reakcji: Buchwalda-Hartwiga, Suzuki, Stille'a, Sonogashira, Hecka'a, Negishi Kumady, omów poszczególne etapy cyklu.
2. Podaj metody otrzymywania związków metaloorganicznych.
3. Wyjaśnij jakie znaczenie wykazują dodatkowe związki chemiczne (nieorganiczne) na przebieg reakcji sprzęgania.
4. Omówić mechanizmy powstawania promieniowania jonizującego.
5. Omówić oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią.
6. Co to jest LET i jak wpływa na skutki biologiczne promieniowania?
7. Omów zastosowanie dwóch wybranych utleniaczy do syntezy aldehydów.
8. Na czym polega zastosowanie oksazolidynonów w metodzie Evansa.
9. Omów metody wspomagania reakcji chemicznych w syntezie organicznej.
10. Jakie czynniki determinują biodostępność leków?
11. Omów drogę wprowadzania leku na rynek.
12. Co to są bioizostery?
13. Określ zasady doboru elektrolitu podstawowego stosowanego w pomiarach elektrochemicznych.
14. Sformułuj kryteria charakteryzujące proces odwracalny w woltamperometrii cyklicznej.
15. Przedstaw kryteria identyfikujące proces nieodwracalny w woltamperometrii cyklicznej.
16. Jaką rolę pełnią białka w organizmie człowieka?
17. Co to jest współczynnik podziału P i jaką rolę pełni w procesie projektowania leków?
18. Co to jest docking molekularny i jakich informacji o oddziaływaniach liganda z celem molekularnym dostarcza prawidłowo przeprowadzona procedura dokowania?
19. Omówić krótko zalety i wady techniki LC-MS.
20. Omówić krótko zalety i wady techniki GC-MS.
21. Omówić najczęściej uwzględniane parametry walidacji metody analitycznej przy zastosowaniu techniki HPLC.