

Požadavky z fyzikální chemie ke státní doktorské zkoušce z chemie pro specializaci fyzikální chemie

I. Rovnováha

Termodynamika: Ideální a reálné plyny. Kritický stav, princip korespondujících stavů. Tepelná rovnováha, teplota, tlak, nultá věta. První věta termodynamiky, vnitřní energie, teplo, práce. Stavové funkce. Standardní stavy. Termodynamická reverzibilita. Enthalpie, tepelné kapacity za konstantního tlaku a objemu. Termochemie. Hessův zákon. Kirchhoffova rovnice. Jouleův – Thomsonův jev. Kalorimetrie. Druhá věta termodynamiky. Entropie. Clausiova nerovnost. Účinnost tepelného stroje. Třetí věta termodynamiky. Gibbsova a Helmholtzova funkce. Gibbsova – Helmholtzova rovnice. Maximální práce. Slučovací Gibbsova funkce. Závislost Gibbsovy funkce na tlaku, teplotě a složení. Chemický potenciál. Fugacita.

Fázové rovnováhy: Fázové přeměny čisté látky. Obecná podmínka fázové rovnováhy. Závislost chemického potenciálu čisté látky na teplotě a tlaku. Stabilita fází. Fázový diagram. Clapeyronova a Clausiova – Clapeyronova rovnice. Klasifikace fázových přechodů. Soustavy reagujících složek. Trojsložkové fázové diagramy. Parciální molární veličiny. Gibbsova – Duhemova rovnice. Raoultův a Henryho zákon. Termodynamika mísení. Aktivita. Kapalné roztoky. Koligativní vlastnosti. Gibbsovo fázové pravidlo. Izobarické fázové diagramy dvousložkových soustav kapalina – kapalina a kapalina – pevná látka. Metody výpočtu fázových rovnováh.

Chemické rovnováhy: Závislost Gibbsovy funkce na rozsahu reakce. Rovnovážná konstanta a její závislost na tlaku a na teplotě. Le Chatelierův princip.

Základní pojmy statistické termodynamiky: Konfigurace a její váha, Boltzmannovo rozdělení, molekulární partiční funkce a její vztah k vnitřní energii a entropii. Kanonický soubor a jeho partiční funkce. Translační, rotační, vibrační a elektronický příspěvek k rozdělovací funkci. Užití statistické termodynamiky.

Rovnovážná elektrochemie: Aktivita iontů v roztocích. Debyeova – Hückelova teorie silných elektrolytů, iontová atmosféra, iontová síla. Součinná rozpustnost. Galvanické a elektrolytické články. Standardní potenciál elektrody, redoxní schopnost. Druhy elektrod. Nernstova rovnice. Oxidačně – redukční potenciály. Kapalinové spojení a membránový potenciál. Termodynamika elektrochemického článku. pH a jeho měření.

II. Pohyb

Kinetická teorie ideálního plynu: Maxwellovo – Boltzmannovo rozdělení rychlostí, rozdělení energií, mezimolekulové srážky, srážkový průměr, frekvence srážek, střední volná dráha. Tok molekulární veličiny, efúze, difúze, viskozita, tepelná vodivost, 1. a 2. Fickův zákon. Difúzní koeficienty. Stokesův – Einsteinův vztah. Statistická analýza difúze.

Základy nerovnovážné termodynamiky: Produkce entropie, fenomenologické rovnice, Onsagerův princip reciprocit, Sylvestrovy podmínky, Curieův princip symetrie, stacionární stavy a jejich stabilita. Příklady užití lineární nerovnovážné termodynamiky. Nelineární nerovnovážná termodynamika. Oscilující reakce a jejich modely.

Transport iontů a kinetika přenosu elektronu: Faradayovy zákony, vodivost iontů. Specifická a molární vodivost, silné a slabé elektrolyty. Kohlrauschův a Ostwaldův zákon. Iontové pohyblivosti, převodová čísla. Elektrochemický potenciál. Elektroodová dvojvrstva a její modely, proudová hustota a výměnná proudová hustota. Butlerova – Volmerova rovnice. Přepětí a polarizace. Tafelovy souřadnice.

Praktické aspekty elektrochemie: Potenciostatické, galvanostatické a pulzní voltametrické metody, polarografie. Potenciometrie, coulometrie a konduktometrie. Elektrochemické zdroje proudu, elektrochemické syntézy, akumulátory, koroze.

Chemická dynamika: Rychlost chemických reakcí, rychlostní zákon, rychlostní konstanta a řády reakcí. Poločasy reakcí. Molekularita. Zvratné, následné a bočné reakce. Teplotní závislost reakční rychlosti. Řetězové reakce, fotochemické reakce, katalýza a autokatalýza. Srážková teorie. Teorie aktivovaného komplexu, reakční koordináta, přechodový stav, aktivační energie. Eyringova rovnice

Vlastnosti makromolekul, koloidů a fázové rozhraní: Osmóza. Elektroforéza. Polyelektrolyty a dialýza. Viskozita. Povrchová energie, kapilární jevy, praktické aspekty rozdělovacích rovnovah. Struktura a stabilita povrchů. Typy disperzních soustav, elektrická dvojvrstva. Povrchové napětí a povrchový nadbytek, příprava a vlastnosti koloidů, sedimentace. Koagulace koloidů. Fyzikální a chemická adsorpce. Freundlichova a Langmuirova izoterma. Vícevrstevná adsorpce.

III. Struktura

Základní pojmy kvantové mechaniky: Operátory, vlastní hodnoty a vlastní funkce. Princip neurčitosti. Částice v potenciálové jámě. Harmonický oscilátor, tuhý rotor. Kvantování momentu hybnosti.

Elektronová struktura atomů: Atom vodíku, atomový orbital, atomová spektra. Víceelektronové atomy, výstavbové principy, základy teorie SCF. Základní a excitovaný stav. Russelova – Saundersova vazba. Elektronová konfigurace. Multiplicita.

Elektronová struktura molekul a metody jejího výpočtu: Bornova – Oppenheimerova aproximace. Křivka potenciální energie dvojjatomové molekuly. Překryvový integrál. Teorie valenční vazby – molekula vodíku. Typy vazeb v molekule, hybridizace atomových orbitalů. Jednoelektronové přiblížení, teorie molekulových orbitalů (MO), MO jako lineární kombinace atomových orbitalů (LCAO), Slaterova a Gaussova funkce. Vazebné, nevazebné a antivazebné orbitály, význam hraničních orbitalů, interakce orbitalů. Teorie krystalového a ligandového pole. Variační princip, poruchový počet, repulze elektronů, repulzní integrál, Hartreeova – Fockova teorie SCF, Roothanovy rovnice. π – elektronové přiblížení. Hückelova metoda (EHT), Mullikenova populační analýza. Zavedení spinu do vlnové funkce, spinorbitály. Slaterovy determinanty. Korelační energie, základy metody konfigurační interakce (CI). Metody počítající se všemi valenčními elektrony (AVE MO). Semiempirické metody MO, Zanedbání diferenciálního překryvu (NDO, CNDO, NDDO, MNDO). Neempirické metody (ab initio).

Struktura molekul: Symetrie molekul. Metody studia struktury molekul (difrakční metody, hmotnostní spektrometrie, fotoelektronová spektroskopie, rentgenová fluorescenční analýza, Mössbauerův jev). Molekulová mechanika.

Elektrické, magnetické a optické vlastnosti molekul: Dielektrika v elektrickém poli (rovnice Debyeova a Clausiova – Mossotiova). Dipólový moment molekul. Polarizace dielektrika, permitivita, Kerrův jev. Diamagnetismus a paramagnetismus, permeabilita a susceptibilita. Optická aktivita molekul, Cottonův efekt, magnetická otáčivost. Refrakce molární, atomová a vazebná.

Molekulová spektra: Energetické změny v molekule a typy spekter. Výběrová pravidla. Tranzitní moment a intenzity absorpčních pásů. Rotační a vibrační spektra. Ramanova spektra. Elektronová spektra, Franckův – Condonův princip, elektronové přechody, luminiscenční spektra, spektra cirkulárního dichroismu. Využití spekter ve strukturní analýze.

Magnetická rezonanční spektroskopie: Hamiltonián částice v magnetickém poli a štěpení energetických hladin, rezonanční podmínka. Nukleární magnetická rezonance: chemický posun a spin – spinové interakce, intenzita signálů. Elektronová spinová rezonance: Hyperjemná struktura ESR spekter, g – faktor, šířka a intenzita signálů.

Doporučená literatura:

- Atkins P. W.: Physical Chemistry, Oxford Univ. Press, Oxford 1990
- Atkins P. W., de Paula J.: Fyzikální chemie, VŠCHT Praha, Praha 2013
- Anslyn E. V, Dougherty D. A.: Modern Physical Organic Chemistry. University Science Books, Kausalito, California 2005. ISBN 1-891389-9
- Levine I. N.: Physical Chemistry. 6th edition, New York 2016. ISBN-13: 978-0072538625

Kromě výše uvedených témat se zkušební komise při státní závěrečné zkoušce může ptát i na témata úzce spjatá s disertační prací studenta, která mohou přesahovat rámec zde uvedeného výčtu.