

Warszawa, 28.05.2012 r.

Pytania na egzamin po II roku Studiów Doktoranckich w IChF PAN

Pytania wiążą się z materiałem zawartym w podręczniku P. W. Atkins, "Chemia Fizyczna", PWN, 2001.

Kanon: Termodynamika i termochemia

1. Podstawowe pojęcia termodynamiczne (*układ, stan równowagi termodynamicznej, Proces, funkcja stanu, parametry ekstensywne i intensywne*).
2. Pierwsza zasada termodynamiki i jej konsekwencje.
Funkcja stanu, energia wewnętrzna, praca, ciepło, entalpia, pojemność cieplna w stałej objętości i pod stałym ciśnieniem.
3. Druga zasada termodynamiki a kierunek procesów samorzutnych.
Termodynamiczna definicja entropii, cykl Carnota, sprawność silnika Carnota.
4. Energia swobodna i entalpia swobodna.
Związek z drugą zasadą termodynamiki, praca maksymalna, potencjał chemiczny czystej substancji.
5. Entalpia swobodna mieszaniny i fundamentalne równanie termodynamiki chemicznej.
Potencjał chemiczny składnika mieszaniny, równanie Gibbsa-Duhema.
6. Model gazu doskonałego.
Uzasadnienie mikroskopowe, równanie stanu, termodynamiczna skala temperatury, prawo Daltona, energia wewnętrzna.
7. Odstępstwa gazów rzeczywistych od modelu gazu doskonałego.
Współczynnik ściśliwości, wirialne równanie stanu, temperatura Boyle'a, równanie stanu van der Waalsa.
8. Klasyfikacja przemian fazowych.
Warunek równowagi faz, przemiany fazowe pierwszego i drugiego rodzaju według Ehrenfesta, przemiany fazowe typu λ , nachylenie linii równowagi faz w przemianach pierwszego rodzaju.
9. Reguła faz i przykład diagramu fazowego czystej substancji (np. woda lub ditlenek węgla).
Linie równowagi faz, wrzenie, topnienie, sublimacja, punkt krytyczny, punkt potrójny.
10. Równanie Clausiusa-Clapeyrona.
11. Zespół kanoniczny i jego związek z termodynamiką.
Pojęcie zespołu statystycznego, rozkład kanoniczny, kanoniczna funkcja rozdziału i jej związek z energią swobodną, kanoniczna funkcja rozdziału dla układu cząsteczek nieoddziałujących.

12. Trzecia zasada termodynamiki.
Teoremat cieplny Nernsta, statystyczna definicja entropii, entropia resztkowa.
13. Rozkład Boltzmanna i statystyczna definicja entropii.
Prawdopodobieństwo termodynamiczne, cząsteczkowa funkcja rozdziału.
14. Zasada ekwipartycji energii, jej zakres i przykłady zastosowań.
Stopień swobody, rodzaje ruchów atomu i cząsteczki, energia wewnętrzna gazu doskonałego, prawo Dulonga-Petita.
15. Prawa termochemii i ich zastosowania.
Standardowa entalpia reakcji, standardowa entalpia tworzenia, prawo Hessa, prawo Kirchhoffa.
16. Efekt Joule'a - Thomsona
współczynnik Joule'a-Thomsona, temperatura inwersji, skraplanie gazów
17. Napięcie powierzchniowe.
Równanie Laplace'a, zjawiska kapilarne, kąt zwilżania.
18. Roztwory idealne i idealne rozcieńczone.
Potencjał chemiczny składnika roztworu idealnego, entalpia swobodna i entropia mieszania, prawo Raoult'a, prawo Henry'ego.
19. Właściwości koligatywne roztworów rozcieńczonych.
Podwyższenie temperatury wrzenia, obniżenie temperatury krzepnięcia, ciśnienie osmotyczne.
20. Równowaga ciecż-para w mieszaninach dwuskładnikowych.
Mieszaniny idealne i azeotropowe, skład ciecży, skład pary, reguła dźwigni, destylacja mieszanin
21. Diagramy fazowe dla mieszanin dwuskładnikowych częściowo mieszających się cieczy.
Równowaga dwóch faz ciekłych, temperatury krytyczne rozpuszczalności, mieszaniny tworzące azeotrop.
22. Równowaga ciecż-ciało stałe w mieszaninach dwuskładnikowych.
Eutektyki, zamarzanie mieszaniny o składzie eutektycznym, topienie strefowe.
23. Warunek równowagi chemicznej.
Entalpia swobodna reakcji, reakcje endoergiczne i egzoergiczne, iloraz reakcji, stała równowagi reakcji.
24. Wpływ warunków zewnętrznych na równowagę chemiczną.
Reguła Le Chateliera, równanie van't Hoffa.

25. Średnie energie cząsteczkowe i pojemności cieplne dla układu cząsteczek nieoddziałujących.
Wkłady od ruchów translacyjnych, rotacyjnych i oscylacyjnych, aktywne i nieaktywne stopnie swobody, porównanie z zasadą ekwipartycji energii.

Kanon: Chemia kwantowa i spektroskopia

26. Podstawy doświadczalne mechaniki kwantowej.
27. Dualistyczny charakter promieniowania. Hipoteza de Broglie'a.
28. Równanie Schrödingera. Pojęcie i interpretacja funkcji falowej.
29. Cząstka w pudle potencjału. Bariera potencjału. Efekt tunelowy.
30. Klasyczny i kwantowy oscylator harmoniczny.
31. Kwantowy rotator sztywny.
32. Zasada nieoznaczoności Heisenberga.
33. Opis stanu elektronu w atomie wodoru.
34. Spin elektronu. Doświadczenie Sterna-Gerlacha.
35. Metoda wariacyjna i rachunek zaburzeń w chemii kwantowej.
36. Podstawowe własności funkcji falowej układu wieloelektronowego i jej interpretacja.
37. Pojęcie orbitalu atomowego i cząsteczkowego. Zasada Pauliego.
38. Reguły Hunda.
39. Moment pędu a moment magnetyczny elektronu. Efekt Zeemana.
40. Wiązanie chemiczne w cząsteczkach dwuatomowych.
41. Podstawowe pojęcia teorii grup i przykłady jej zastosowań w fizykochemii.
42. Symetria cząsteczek a chiralność.
43. Równanie Einsteina. Absorpcja, emisja wymuszona i emisja spontaniczna. Zasady działania laserów. Przykłady zastosowań laserów.
44. Reguły wyboru w spektroskopii. Moment przejścia.

45. Oscylacyjne i rotacyjne poziomy energetyczne. Intensywność związanych z nimi przejść spektroskopowych.
46. Rozpraszanie promieniowania. Widma Ramana.
47. Porównanie widm w podczerwieni i widm Ramana.
48. Stany elektronowo wzbudzone. Diagram Jabłońskiego. Przejścia promieniste i bezpromieniste.
49. Reguła Francka-Condon.
50. Magnetyczny rezonans jądrowy, elektronowy rezonans paramagnetyczny i ich zastosowania w chemii.
51. Porównanie klasycznych i fourierowskich technik spektroskopowych.

Kanon: Elektrochemia

52. Modele elektrycznej warstwy podwójnej na granicy faz elektroda-roztwór elektrolitu.
53. Podstawowe elektrody w elektrochemii (właściwości, zastosowanie w laboratorium i w praktyce).
54. Równanie Nernsta (potencjał równowagowy, potencjał standardowy, przykłady zastosowań).
55. Szybkość procesów elektrodowych (czynniki kontrolujące, nadpotencjał elektrody i jego rodzaje, graniczna gęstość prądu).
56. Równanie Butlera-Volmera - szybkość przeniesienia ładunku (gęstość prądu wymiany, przypadki niskiego i wysokiego nadpotencjału (równanie Tafela)).
57. Ogniwa galwaniczne a elektrolizery. Przykłady i wykorzystanie w celach badawczych i praktycznych.
58. Elektroliza wody a klasyczne paliwowe ogniwo wodorowe.
59. Podstawy elektrochemicznej korozji metali (warunki wystąpienia, mechanizm, aspekt termodynamiczny i kinetyczny, zapobieganie).
60. Ruchliwość jonów w roztworach mocnych elektrolitów (teoria Debye'a-Hückla-Onsagera).
61. Średni współczynnik aktywności jonów w roztworze i jego wyznaczenie z zastosowaniem granicznego prawa Debye'a-Hückla.

62. Co to są ogniwa stężeniowe i jakie układy spotykane w przyrodzie im odpowiadają?
63. Reakcje elektrochemiczne a chemiczne. Fizykochemiczne przyczyny powstawania potencjałów elektrodowych.
64. pH: pojęcie i metody pomiaru.

Kanon: Struktura materii

65. Omówić anomalne własności wody.
66. Przewodnictwo elektryczne metalu, półprzewodnika i nadprzewodnika.
Struktura pasmowa metalu, półprzewodnika i izolatora. Poziom Fermiego.
67. Wyznaczanie struktury kryształu i molekuly metodami dyfrakcji promieni Röntgena i neutronów.
68. Klasyfikacja układów krystalograficznych. Wskaźniki Millera.
69. Struktury najgęstszego upakowania atomów w sieci przestrzennej.
70. Moment dipolowy cząsteczki. Jak można go mierzyć?
71. Wiązanie wodorowe.
72. Struktura białek i metody jej wyznaczania. Zjawisko elektroforezy.
73. Elektryczne właściwości cząsteczek. Równanie Debye'a i równanie Clausiusa-Mossotti'ego.
74. Rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych.
75. Właściwości magnetyczne cząsteczek. Diamagnetyzm, paramagnetyzm i ferromagnetyzm.
76. Odmiany alotropowe węgla. Własności, struktura.
77. Układy koloidalne. Potencjał dzeta.
78. Surfaktanty i ich struktury.

Kanon: Kinetyka reakcji chemicznych

79. Podstawowe pojęcia i zależności kinetyki chemicznej. Zdefiniować stopień przemiany, szybkość i rząd reakcji chemicznej. Metody wyznaczania rzędu reakcji.

80. Wpływ temperatury na szybkość reakcji. Energia aktywacji.
81. Zjawisko katalizy oraz rola stanu przejściowego w katalizie homogenicznej i heterogenicznej.
82. Reakcje autokatalityczne. Definicja, równanie szybkości, przykłady.
83. Reakcje łańcuchowe. Mechanizm reakcji i przykłady.
84. Podstawy teorii zderzeń aktywnych.
85. Szybkość reakcji w teorii stanu przejściowego.
86. Reakcje kontrolowane dyfuzyjnie i aktywacyjnie.
87. Przykłady reakcji katalitycznych stosowanych w przemyśle.
88. Porównanie mikroskopii STM i AFM
89. Adsorpcja fizyczna i chemiczna. Izotermy adsorpcji.
90. Jakie procesy fizykochemiczne stanowią podstawę rozdzielania w chromatografii?
91. Związek między chemisorpcją a szybkością reakcji katalizowanej przez powierzchnię ciała stałego.
92. Kataliza heterogeniczna. Podstawowe mechanizmy reakcji.
93. Przybliżenie stanu stacjonarnego w kinetyce chemicznej (podać przykład zastosowania).
94. Kinetyka reakcji enzymatycznych (mechanizm Michaelisa-Menten).
95. Zjawiska transportu masy. Prawa dyfuzji.
96. Przewodnictwo cieplne.
97. Lepkość.
98. Wzrost i struktura powierzchni ciał stałych.
99. Kinetyka reakcji polimeryzacji.
100. Reakcje fotochemiczne.