

Státní závěrečná zkouška studijního programu **Fyzikální chemie**

(platí od akademického roku 2020/2021)

Organizace a průběh

Státní závěrečné zkoušky (dále jen SZZ) magisterského studijního programu **Fyzikální chemie** se řídí aktuálně platným Studijním a zkušebním řádem VŠCHT Praha a skládají se z obhajoby diplomové práce a ústní části.

Při obhajobě diplomové práce student přednese teze diplomové práce, vyjádří se k posudkům práce a diskutuje o své práci se členy zkušební komise. V ústní části SZZ se prověří znalosti studenta tím, že student odpovídá na otázky členů zkušební komise nejméně ze čtyř tematických okruhů v souladu se schválenou akreditací magisterského studijního programu.

Tematické okruhy:

Povinný okruh:

TO1 Fyzikální chemie

Volitelné okruhy. Student si volí tři z následující nabídky :

TO2 Chemická termodynamika

TO3 Elektrochemie

TO4 Fyzikální chemie dějů na fázových rozhraních

TO5 Fyzikální chemie nanomateriálů, nízkodimenzionálních materiálů a pevných látek

TO6 Chemická fyzika a kvantová chemie

TO7 Spektroskopie

TO8 Chemická kinetika

Náplň tematických okruhů

TO1 Fyzikální chemie

(vybrané okruhy z předmětů studijního programu...)

1. **Stavové chování tekutin.** Ideální plyn. Reálné tekutiny: kubické stavové rovnice, viriálové stavové rovnice, teorém korespondujících stavů. Stavové chování kapalin: koeficient izobarické roztažnosti a izotermické stlačitelnosti.
2. **Základy chemické termodynamiky.** Termodynamické zákony, základní termodynamické funkce a jejich změny s T , p , V a při fázové přeměně, tepelné stroje, zkapalňování plynů. Termochemie: Hessův a Kirchhoffův zákon, entalpická bilance, adiabatická teplota reakce. Termodynamika směsí: ideální směs, dodatekové a směšovací veličiny, parciální molární veličiny, chemický potenciál, aktivita, základní modely pro aktivní koeficienty neelektrolytů a elektrolytů.
3. **Fázové rovnováhy.** Rovnováhy v jednosložkové soustavě, základní typy fázových diagramů (rovnováha $l-g$, $l-l$, $s-l$), Raoultův zákon, Henryho zákon. Popis rovnováhy kapalina-pára s reálným chováním kapalné fáze. Nernstův rozdělovací koeficient. Ideální a reálná rozpustnost pevné látky, pákové pravidlo.
4. **Chemická rovnováha.** Látková bilance chemické reakce, podmínka rovnováhy, rovnovážná konstanta (určení z experimentálních nebo termochemických dat). Možnosti ovlivnění chemické rovnováhy. Chemická rovnováha jedné či dvou chemických reakcí. Iontové rovnováhy: slabé jednosytné kyseliny a zásady, součin rozpustnosti.
5. **Základy chemické kinetiky.** Rychlostní rovnice pro jednoduché reakce (n -tý řád), poločas reakce, závislost rychlostní konstanty na teplotě. Chemická kinetika základních typů simultánních reakcí.
6. **Transportní jevy.** Difuze: Fickovy zákony. Migrace iontů v roztoku: měrná a molární vodivost.

7. **Koligativní vlastnosti.** Osmóza (van 't Hoffova rovnice), kryoskopie, ebullioskopie.
8. **Elektrochemie.** Faradayův zákon. Galvanické články: typy elektrod, konvence, rovnovážné napětí, Nernstova rovnice, typy článků.
9. **Základy chemie povrchů.** Povrchové napětí, mezifázová energie a mezimolekulární síly. Laplaceův tlak, kapilární elevace a deprese, rozestírání. Chemický potenciál kapky (Kelvinova rovnice, homogenní nukleace). Adsorpce (druhy adsorpce, izotermy). Surfaktanty, povrchový tlak.
10. **Základy kvantové chemie a molekulárního modelování.** Schrödingerova rovnice, operátory fyzikálních veličin, moment hybnosti, atom vodíku a víceelektronové atomy, elektronový spin a Pauliho vylučovací princip, Bornova–Oppenheimerova aproximace, Hartreeho–Fockova metoda, korelační energie.
11. **Základy statistické termodynamiky.** Postuláty. Mikrokanonický soubor: entropie. Kanonický soubor: populace energetických stavů (Boltzmannovo rozdělení), partiční funkce, Helmholtzova energie. Ideální plyn a reakce v plynné fázi. Molekulové simulace: silové pole, molekulová dynamika, Metropolisova metoda Monte Carlo.
12. **Spektroskopie.** Interakce atomů a molekul s elektromagnetickým zářením (atomová a molekulová spektra), základní principy optiky (odraz, lom, difrakce, emise, absorpce, rozptyl). Rotační, vibrační a elektronové přechody, spinové přechody. Kvantitativní spektrometrie (Lambertův–Beerův zákon), obecné principy konstrukce optických spektrometrů, principy fotoelektronové spektroskopie.

TO2 Chemická termodynamika

(vybrané okruhy z předmětů M403008 Stavové chování a termodynamické vlastnosti tekutin, M403010 Fázové rovnováhy a chování heterogenních soustav, M403012 Chemické rovnováhy)

1. Kritický bod, teorém korespondujících stavů.
2. Stavové chování.
3. Doplnkové a reziduální veličiny reálného plynu: fenomenologie, termodynamický popis.
4. Termodynamické veličiny reálných tekutin, výpočet tepla a práce při různých dějích.
5. Termodynamika roztoků neelektrolytů: směšovací a dodatkové veličiny (molární, parciální molární, aktivita, aktivitní koeficient), jejich experimentální stanovení a závislost na stavových proměnných.
6. Podmínky termodynamické stability a fázové rovnováhy pro čisté látky a pro vícesložkové systémy.
7. Možnosti korelace a odhadu aktivitních koeficientů.
8. Rovnováha kapalina–pára: fenomenologie, experiment a termodynamické modelování (reálné chování kapalně i parní fáze).
9. Rozpustnost plynů v kapalinách: faktory ovlivňující rozpustnost, termodynamický popis.
10. Rovnováha kapalina–kapalina v binárních a ternárních systémech: fenomenologie, experiment a princip výpočtu.
11. Rovnováha kapalina–pevná fáze v binárních systémech: základní typy chování, experiment a termodynamický popis.
12. Stechiometrie simultánních reakcí. Stechiometrické a nestechiometrické vyjádření látkové bilance chemických reakcí, určení počtu nezávislých reakcí.
13. Tabelace termochemických dat a jejich přepočty na požadované podmínky či skupenství látek.
14. Princip stochiometrického řešení chemické rovnováhy více reakcí.
15. Princip nestechiometrického řešení chemické rovnováhy více reakcí.
16. Iontové rovnováhy: slabé kyseliny a zásady, pufrý, amfolyty.
17. Rovnováhy reakcí za účasti čistých pevných látek. Rozkladné teploty pevných látek.

TO3 Elektrochemie

(vychází z předmětu M403006 Elektrochemie)

1. Typy elektrod, HOMO-LUMO a redox energetika.
2. Nefaradaické děje, polarizace elektrody, nabíjecí proud, fázové rozhraní, model elektrické dvojvrstvy, adsorpce, elektrokapilární křivka.
3. Faradaické děje, elektrolytická cela, dvou- a tříelektrodové zapojení. Látkový transport, otázka migrace, difuzní vrstva, Fickovy zákony, reakce řízené látkovým přenosem, reverzibilita a Gibbsova volná energie, elektromotorická síla, Nernstova rovnice, referenční elektrody.
4. Potenciály kapalinových rozhraní.
5. Kinetika elektrodových reakcí: Rovnováha, Arrheniův vztah, přepětí, Tafelova rovnice a diagram, Butlerova–Volmerova rovnice, závislost proudu na přepětí, výměnný proud.
6. Potenciostatické techniky, difuze k planární elektrodě, Cottrellova rovnice, difuze ke kulové elektrodě, mikroelektrody.
7. Chronoampérometrie, chronocoulometrie.
8. Polarografie, Ilkovičova rovnice, rovnice reverzibilní vlny.
9. Analytické využití: pulzní a tastované polarografické metody (NPP, DPP, analýza křivek).
10. Cyklická voltametrie, reversibilní, quasi-reverzibilní a irreverzibilní systémy, vyhodnocení křivek, interpretace výsledků z hlediska mechanismu, vliv nabíjecího proudu.
11. Galvanostatické techniky: popis, Sandova rovnice, chronopotenciometrie.
12. Rotující disková elektroda, rychlostní profily kapaliny v blízkosti disku, koncentrační profily, rotující prstencová elektroda a tzv. „ring-disk“, interpretace výsledků.
13. AC-techniky, měření faradaické impedance, náhradní obvod pro elektrochemickou celu, Nyquistův diagram.
14. Elektrolýzy objemu roztoku, zásady konstrukce preparativní cely, coulometrie.
15. Potenciometrické titrace.
16. Anodická a adsorptivní rozpouštěcí (stripping) analýza.

TO4 Fyzikální chemie dějů na fázových rozhraních

(vychází z předmětu M403003 Fyzikální chemie dějů na fázových rozhraních)

1. Povrchové napětí a povrchová energie. Podmínka mechanické rovnováhy na zakřiveném rozhraní: Laplaceova-Youngova rovnice. Smáčení a rozestírání, Youngova rovnice, úhel smáčení, rozestírací koeficient, kohezní a adhezní práce, kapilární elevace a deprese.
2. Povrchový přebytek, Gibbsova adsorpční izoterma.
3. Rovnováha mezi kapalinou a parní fází v systémech se zakřiveným rozhraním za konstantní teploty: Kelvinova rovnice.
4. Povrchové filmy nerozpustných látek na kapalinách, povrchový tlak. Povrchové filmy na pevných látkách (filmy Langmuira a Blodgettové).
5. Povrchové napětí čistých kapalin a roztoků, teplotní závislost povrchového napětí. Mezifázové napětí mezi dvěma kapalnými fázemi, teplotní závislost mezifázového napětí.
6. Adsorpce plynů na pevných látkách, adsorpční izotermy, stanovení velikosti plochy povrchu a pórovitosti pevných látek, povaha adsorpce z hlediska adsorpčních sil.
7. Adsorpce na porézních adsorbentech: kapilární kondenzace a adsorpční hystereze.
8. Experimentální stanovení adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka–plyn.
9. Adsorpce z roztoků na pevných látkách: molekulární a iontová adsorpce.
10. Elektrické vlastnosti fázových rozhraní, elektrická dvojvrstva, elektrokinetický potenciál, elektrokinetické jevy.
11. Termodynamika elektrolytů (Nernstova–Planckova rovnice, Nernstova–Einsteinova rovnice, spojení difuze, migrace a konvekce).
12. Základy nerovnovážné termodynamiky: definice systému, lokální rovnováha, stacionární stav, Saxenovy relace, aplikace na binární systémy.
13. Obecná rovnice kontinuity, produkce entropie.
14. Definice rychlostí, hustot a toků hmoty pro vícesložkové systémy.
15. Potenciál kapalinového rozhraní, Donnanova rovnováha, Donnanův potenciál, Hendersonova rovnice.
16. Osmotický tlak (Morseho a van 't Hoffova rovnice), osmometrie, reverzní osmóza.
17. Difuze v roztocích a membránách, metody stanovení difuzního koeficientu.
18. Membránové separační procesy (principy, hnací síly, typy membrán).

TO5 Fyzikální chemie nanomateriálů, nízkodimenzionálních materiálů a pevných látek

(vychází z předmětu M403022 Struktura a vlastnosti molekul a nízkodimenzionálních materiálů)

1. Základní pojmy popisu struktury molekul a nízkodimenzionálních materiálů - elektronová struktura, popis poloh jader, nadmolekulární uspořádání.
2. Molekulová symetrie, symetrie nízkodimenzionálních materiálů a pevných látek.
3. Teorie grup, bodové a prostorové grupy symetrie.
4. Molekulová symetrie, maticová reprezentace grup, ireducibilní reprezentace, tabulky charakterů.
5. Symetrie orbitalů, elektronové stavy molekul a nízkodimenzionálních materiálů.
6. Vibrační stupně volnosti, symetrie vibrací.
7. Molekulové vibrace, vibrační spektra molekul, výběrová pravidla.
8. Kmity v nízkodimenzionálních materiálech, vibrační spektra nízkodimenzionálních materiálů.
9. Rotační a rotačně vibrační stavy molekul, rotační spektra a strukturní parametry z nich plynoucí.
10. Rentgenová spektra molekul, nízkodimenzionálních materiálů a nanomateriálů - vyplývající strukturní informace.
11. Fotoelektronová spektroskopie v rentgenové oblasti a strukturní parametry látek.
12. Fotoelektronová spektroskopie v ultrafialové oblasti a strukturní parametry látek.
13. EPR spektroskopie molekulárních a nízkodimenzionálních materiálů.
14. NMR spektroskopie v kapalně fázi – informace o struktuře a vlastnostech molekul a nanomateriálů.
15. NMR spektroskopie pevné fázi - informace o struktuře a vlastnostech nízkodimenzionálních materiálů a pevných látek.
16. Difraktoметриcké techniky studia molekul, nízkodimenzionálních materiálů a pevných látek.
17. Speciální (nanoskopické) techniky studia nízkodimenzionálních materiálů a nanomateriálů.

TO6 Chemická fyzika a kvantová chemie

(vychází z předmětů M403001 Kvantová chemie, M403002 Statistická termodynamika, molekulové modelování a simulace)

1. Postuláty kvantové mechaniky. Časově závislá a bezčasová Schrödingerova rovnice.
2. Matematika kvantové mechaniky: operátory, vlastní čísla, vlastní funkce, linearita operátorů, Hilbertův prostor, vlastnosti hermitovských operátorů, komutační relace, princip neurčitosti.
3. Jednoduché kvantově-mechanické modely. Částice v 1D a 3D krabici. Metoda separace proměnných. Odhady výpočtů excitačních energií jednoduchých systémů. Harmonický oscilátor.
4. Rotační pohyb a moment hybnosti. Operátory a jejich vlastní hodnoty, zákony zachování. Rotační hladiny.
5. Elektronový spin antisymetrie vlnové funkce. Pauliho princip. Sternův-Gerlachův experiment. Hartreeho-Fockova metoda.
6. Atomy. Atomy vodíkového typu. Mnohaelektronové atomy. Elektronové termy. Sčítání momentu hybnosti.
7. Výpočty vlastností molekul. Bornova–Oppenheimerova aproximace a hyperplocha potenciální energie. Báze atomových orbitalů. Kvalitativní teorie MO.
8. Metody výpočtů zahrnující korelační energii. Variační a poruchové přístupy, metody CC. Metody založené na funkcionálu hustoty.
9. Semiempirické metody. Hückelova metoda a modernější přístupy.
10. Statistická termodynamika: postuláty, pravděpodobnostní rozdělení, soubor. Klasický a kvantový popis. Ekvipartiční princip, populace stavů.
11. Mikrokanonický, kanonický a grandkanonický soubor. Boltzmannova pravděpodobnost. Entropie a další termodynamické funkce.
12. Ideální plyn: Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení, termodynamické funkce ideálního plynu, rovnováhy v plynné fázi.
13. Reálný klasický plyn, viriálová stavová rovnice.
14. Kapaliny, korelační funkce a strukturní faktor.
15. Modelování v chemii: od hrubozrného po QM/MM. Klasické molekulární modelování, síly mezi molekulami, silové pole, molekulová mechanika.
16. Molekulová dynamika: Verletova metoda: zachování energie a reverzibilita. Konstantní teplota v MD.
17. Simulace metodou Monte Carlo: Metropolisův algoritmus, zlomek přijatých konfigurací. Kinetické MC.
18. Měření veličin v simulacích, průběh pseudoexperimentu a zpracování naměřených dat.

TO7 Spektroskopie

(vychází z předmětů M402005 Molekulová spektrometrie)

1. Interakce látek s elektromagnetickým vlněním. Typy spektrálních přechodů. Emise, absorpce, rozptyl.
2. Populace kvantových stavů, vliv teploty, degenerace stavů, doba života stavů.
3. Aplikace teorie grup ve spektroskopii: definice grupy, bodové grupy symetrie, maticové reprezentace, tabulky charakterů a jejich využití.
4. Teoretické principy kvantitativní spektroskopické analýzy, metody multikomponentní analýzy.
5. Princip molekulově spektroskopického experimentu, bloková přístrojová schémata – porovnání metod molekulové spektroskopie.
6. Konstrukce optických spektrometrů: zdroje záření, detektory, optické materiály a jiné prvky spektroskopických přístrojů. Laboratorní a mobilní spektrometrické vybavení.
7. Jablonského diagram molekulových stavů a přechodů, elektronické, vibrační a rotační přechody, zářivé a nezářivé procesy, Bornova–Oppenheimerova aproximace, dipólový moment přechodu, výběrová pravidla.
8. Elektronická spektra: absorpční, emisní, časově rozlišená spektroskopie.
9. Teorie vibrační spektroskopie: normální souřadnice, normální vibrační módy, harmonický a anharmonický oscilátor, koncept vibračních módů funkčních skupin
10. Experimentální vibrační spektroskopie - infračervená a Ramanova spektroskopie v chemii.
11. Rotační spektra: typy setrvačníků, struktura molekul.
12. NMR a EPR spektroskopie: principy metod, sklápěcí pulsy a pulsní sekvence, volné vyhasínání magnetizace a relaxační procesy.
13. 1D NMR spektra a jejich základní interpretace
14. Princip 2D NMR experimentů: COSY, HETCOR, NOESY.
15. Fotoelektronová spektroskopie (UPS, XPS, ESCA) – principy a aplikace.
16. Spektroskopie Augerových elektronů – principy a aplikace.
17. Molekulově spektroskopické zobrazování a mapování, principy mikrospektroskopie, optická mikroskopie blízkého pole.

TO8 Chemická kinetika

(vychází z předmětu M403005 Kinetika chemických a fotofyzikálních dějů)

1. Základní pojmy chemické kinetiky: definice rychlosti reakce, rychlostní rovnice, řád reakce, rychlostní konstanta.
2. Teplotní závislost rychlostní konstanty, Arrheniova rovnice. Souvislost chemické kinetiky a termodynamiky.
3. Elementární a složené reakce, reakční mechanismus. Rozdělení chemických reakcí z pohledu chemické kinetiky.
4. Integrace rychlostních rovnic pro základní typy reakcí.
5. Experimentální metody chemické kinetiky (vsádkový, průtokový a trubkový).
6. Studium rychlých a ultrarychlých reakcí. Záblesková fotolýza, femtochemie. Relaxační metody.
7. Kinetická analýza homogenních reakcí. Integrální a diferenciální metoda, metoda poločasů. Izolační metoda.
8. Řešení komplexních kinetických schémat. Paralelní, následné a boční reakce. Metoda Laplaceovy transformace.
9. Aproximace stacionárního stavu. Mechanismus a chemická kinetika.
10. Lineární řetězové reakce. Řetězové polymerace.
11. Rozvětvené řetězové reakce. Exploze.
12. Koncept katalýzy. Homogenní a heterogenní katalýza.
13. Povrchově katalyzované reakce. Langmuirova adsorpční izoterma, disociativní adsorpce a koadsorpce. Chemisorpce a fyzikální sorpce. Langmuirův-Hinshelwoodův a Eleyův-Ridealův mechanismus.
14. Kinetika enzymatických reakcí: kompetitivní, nekompetitivní a antikompetitivní inhibice.
15. Reakce v roztocích. Difuzně a chemicky řízené reakce. Reakce v roztocích řízené chemickým dějem. Vliv tlaku, permitivity, iontové síly.
16. Srážková teorie, sterický faktor.
17. Teorie tranzitního stavu. Odhad sterického faktoru. Koncept hyperplochy potenciální energie, reaktanty, produkty a aktivační energie.
18. Základy fotochemie. Jablonského diagram, zářivé a nezářivé přechody. Kvantový výtěžek, kinetika fluorescence.