

## ***I Równowaga***

1. Właściwości gazów
  - 1.1. Gaz doskonały: stany gazów, prawa gazowe, kinetyczny model gazów
  - 1.2. Gazy rzeczywiste: oddziaływania międzycząsteczkowe, równanie van der Waalsa
2. Pierwsza zasada termodynamiki
  - 2.1. Praca i ciepło: praca objętościowa, przemiany cieplne, entalpia, przemiany adiabatyczne
  - 2.2. Termochemia: zmiany entalpii standardowej, standardowe entalpie tworzenia
  - 2.3. zależność entalpii reakcji od temperatury, zależność entalpii od temperatury, związek pomiędzy  $C_v$  i  $C_p$
3. Druga zasada termodynamiki
  - 3.1. Kierunek przemian samorzutnych, rozproszenie energii, entropia, zmiana entropii towarzysząca wybranym procesom
  - 3.2. Trzecia zasada termodynamiki
  - 3.3. Energia i entalpia swobodna, standardowa molowa entalpia swobodna
  - 3.4. Właściwości energii wewnętrznej
  - 3.5. Właściwości entalpii swobodnej
  - 3.6. Potencjał chemiczny substancji czystych
  - 3.7. Gazy rzeczywiste: lotność, stan standardowy gazów rzeczywistych, związek pomiędzy lotnością i ciśnieniem
4. Przemiany fizyczne substancji czystych
  - 4.1. Diagramy fazowe, trwałość faz, linie równowag faz: fazy, składniki i stopnie swobody, reguła faz, układy dwuskładnikowe, diagramy prężności par, diagramy fazowe temperatura–skład, diagramy fazowe ciecz–ciecz, diagramy fazowe ciecz–ciało stałe
  - 4.2. Trwałość faz a przemiany fazowe: termodynamiczne kryterium równowagi, wpływ warunków na trwałość faz, położenie linii równowag faz, klasyfikacja przemian fazowych według Ehrenfesta
  - 4.3. Powierzchnia cieczy: napięcie powierzchniowe, zakrzywienie powierzchni, zjawiska kapilarne
  - 4.4. Mieszaniny proste
    - 4.4.1. Termodynamiczny opis mieszanin: cząstkowe wielkości molowe, termodynamika mieszanina, potencjał chemiczny składnika cieczy
    - 4.4.2. Właściwości roztworów: mieszaniny ciekłe, właściwości koligatywne
    - 4.4.3. Aktywność: aktywność rozpuszczalnika, aktywność substancji rozpuszczonej
5. Równowaga chemiczna
  - 5.1. Samorzutne reakcje chemiczne, minimum entalpii swobodnej
  - 5.2. Wpływ warunków zewnętrznych na stan równowagi: wpływ ciśnienia i temperatury
  - 5.3. Kwasy i zasady
6. Elektrochemia układów równowagowych
  - 6.1. Właściwości termodynamiczne jonów w roztworach: termodynamiczne funkcje tworzenia, aktywność jonów
  - 6.2. Ogniwa elektrochemiczne: reakcje półokwowe i półogniwa, rodzaje ogniwi, potencjały standardowe
  - 6.3. Zastosowanie potencjałów standardowych: szereg elektrochemiczny, stała rozpuszczalności, pomiary pH i pK, wyznaczanie wielkości termodynamicznych z pomiarów napięcia ogniwa

## **II Struktura**

1. Teoria kwantów
  - 1.1. Dualizm falowo-korpuskularny, dynamika układów mikroskopowych: równanie Schrödingera, interpretacja Borna funkcji falowej
  - 1.2. Postulaty mechaniki kwantowej: informacja zawarta w funkcji falowej, zasada nieoznaczoności
  - 1.3. Ruch translacyjny: cząstka w pudle, ruch w dwóch wymiarach
  - 1.4. Ruch oscylacyjny: poziomy energetyczne, funkcja falowa
  - 1.5. Ruch rotacyjny: rotacja w dwóch wymiarach, rotacja w trzech wymiarach, spin
2. Struktura atomowa i widma atomowe
  - 2.1. Struktura i widma atomów wodoropodobnych: struktura atomów wodoropodobnych, orbitale atomowe i ich energie, przejścia spektralne i reguły wyboru,
  - 2.2. Struktura atomów wieloelektronowych, przybliżenie orbitalne
  - 2.3. Widma złożonych atomów: stany singletowe i trypletowe, sprzężenie spinowo-orbitalne, symbole termów i reguły wyboru
3. Struktura cząsteczek
  - 3.1. Przybliżenie Borna–Oppenheimera: cząsteczka wodoru, dwuatomowe cząsteczki homojądrowe, cząsteczki wieloatomowe
  - 3.2. Teoria orbitali molekularnych: struktura cząsteczek dwuatomowych, dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe,
  - 3.3. Orbitale molekularne układów wieloatomowych: przybliżenie Hückla, teoria pasmowa ciała stałego
  - 3.4. Symetria cząsteczek, elementy symetrii obiektów: operacje symetrii i elementy symetrii, klasyfikacja cząsteczek ze względu na ich symetrię, znikanie całek a nakładanie się orbitali, znikanie całek a reguły wyboru
4. Spektroskopia
  - 4.1. Widma rotacyjne i oscylacyjne
    - 4.1.1. Widma czysto rotacyjne: momenty bezwładności, poziomy energii rotacyjnej, przejścia rotacyjne
    - 4.1.2. Oscylacje cząsteczek dwuatomowych: oscylacje cząsteczek, reguły wyboru, anharmoniczność
    - 4.1.3. Oscylacje cząsteczek wieloatomowych: drgania normalne, widma oscylacyjne cząsteczek wieloatomowych, Ramanowskie widma oscylacyjne
  - 4.2. Przejścia elektronowe
    - 4.2.1. Charakterystyka przejść elektronowych: struktura oscylacyjna, rodzaje przejść
    - 4.2.2. Losy stanów wzbudzonych elektronowo: fluorescencja i fosforescencja, ogólne zasady akcji laserowej
  - 4.3. Jądrowy rezonans magnetyczny: jądrowe momenty magnetyczne, energie jąder w polach magnetycznych, przesunięcie chemiczne, struktura subtelną
    - 4.3.1. Techniki impulsowe w NMR: wektor namagnesowania, szerokość linii a szybkość procesów, jądrowy efekt Overhausera, NMR w ciele stałym
  - 4.4. Elektronowy rezonans paramagnetyczny: czynnik g, struktura nadsubtelną
5. Termodynamika statystyczna
  - 5.1. Rozkład stanów cząsteczkowych: stany makro układu i prawdopodobieństwo termodynamiczne, cząsteczkowa funkcja rozdziału
  - 5.2. Energia wewnętrzna i entropia, entropia statystyczna, zespół kanoniczny i funkcja rozdziału dla zespołu kanonicznego
  - 5.3. Zastosowania termodynamiki statystycznej: średnie energie, pojemności cieplne, równania stanu, entropie resztkowe, stałe równowagi

6. Techniki dyfrakcyjne
  - 6.1. Sieci i komórki elementarne
  - 6.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego: prawo Bragga, metoda proszkowa, dyfrakcja rentgenowska na monokryształach, informacje uzyskiwane metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej
7. Elektryczne i magnetyczne właściwości cząsteczek
  - 7.1. Właściwości elektryczne: trwałe i indukowane elektryczne momenty dipolowe, współczynnik załamania
  - 7.2. Siły międzycząsteczkowe: oddziaływania między dipolami, oddziaływania odpychające i sumaryczne, oddziaływania cząsteczkowe w wiązkach
  - 7.3. Właściwości magnetyczne: podatność magnetyczna, trwałe moment magnetyczny
8. Makrocząsteczki i koloidy
  - 8.1. Rozmiar i kształt: średnie masy molowe, właściwości koligatywne, sedymentacja, lepkość, rozpraszanie światła
  - 8.2. Konformacja i konfiguracja: kłęбки statystyczne, helisy i harmonijki, struktury wyższego rzędu
  - 8.3. Koloidy i surfaktanty: właściwości koloidów, filmy powierzchniowe

### **III Przemiana**

1. Cząsteczki w ruchu
  - 1.1. Ruch cząsteczek w gazach: zderzenia z powierzchnią, szybkość efuzji, migracja wywołana gradientami, właściwości transportowe gazu doskonałego
  - 1.2. Ruch cząsteczek i jonów w cieczach: struktura cieczy, ruch cząsteczek w cieczach, przewodnictwo roztworów elektrolitów, ruchliwość jonów, przewodność właściwa a oddziaływania międzyjonowe
  - 1.3. Dyfuzja: ujęcie termodynamiczne, równanie dyfuzji, ujęcie probabilistyczne, opis statystyczny
2. Szybkość reakcji chemicznych
  - 2.1. Empiryczna kinetyka chemiczna: metody doświadczalne, szybkość reakcji, całkowita postać równania kinetycznego, reakcje w pobliżu stanu równowagi, zależność szybkości reakcji od temperatury
  - 2.2. Wyjaśnienie równań kinetycznych: reakcje elementarne, następcze reakcje elementarne, reakcje jednocząsteczkowe
3. Kinetyka reakcji złożonych
  - 3.1. Reakcje łańcuchowe: Mechanizm reakcji łańcuchowych, wybuch, reakcje fotochemiczne, kinetyka reakcji polimeryzacji, polimeryzacja łańcuchowa, polimeryzacja stopniowa
  - 3.2. Kataliza i reakcje oscylujące, kataliza homogeniczna
4. Dynamika molekularna reakcji chemicznych
  - 4.1. Zderzenia reaktywne: teoria zderzeń, reakcje kontrolowane przez dyfuzję, równanie bilansu materiałowego,
  - 4.2. Teoria kompleksu aktywnego: współrzędna reakcji i stan przejściowy, równanie Eyringa, aspekty termodynamiczne
  - 4.3. Dynamika zderzeń molekularnych: zderzenia reaktywne, powierzchnie energii potencjalnej
5. Procesy zachodzące na powierzchniach ciał stałych
  - 5.1. Adsorpcja: adsorpcja fizyczna i chemiczna
  - 5.2. izotermy adsorpcji

6. Dynamika procesów elektrochemicznych
  - 6.1. Procesy elektrodowe: elektryczna warstwa podwójna, szybkość przeniesienia ładunku, polaryzacja
  - 6.2. Procesy elektrochemiczne: elektroliza, charakterystyka ogniwa pracującego, wytwarzanie energii i korozja, ogniwa paliwowe i akumulatory

## I Equilibrium

1. Properties of gases
  - 1.1. Ideal gas: states of gases, the gas laws, kinetic model of gases
  - 1.2. Real gases: intermolecular interactions, van der Waals equation
2. The first law of thermodynamics
  - 2.1. Work and heat: expansion work, heat transactions, enthalpy, adiabatic changes
  - 2.2. Thermochemistry: standard enthalpy changes, standard enthalpy of formation
  - 2.3. The temperature-dependence of reaction enthalpies, temperature dependence of enthalpy, relationship between  $C_V$  and  $C_p$
3. The second law of thermodynamics
  - 3.1. Direction of spontaneous changes, energy dissipation, entropy, entropy change accompanying selected processes
  - 3.2. The third law of thermodynamics
  - 3.3. Free energy and enthalpy, standard molar free enthalpy
  - 3.4. Properties of the internal energy
  - 3.5. Properties of the free enthalpy
  - 3.6. Chemical potential of pure substances
  - 3.7. Real gases: fugacity, standard state of real gases, relationship between fugacity and pressure
4. Physical transformations of pure substances
  - 4.1. Phase diagrams, phase stability, phase equilibrium boundaries: phases, components and degrees of freedom, phase rule, two-component systems, vapour pressure diagrams, temperature-composition phase diagrams, liquid-liquid phase diagrams, liquid-solid phase diagrams
  - 4.2. Stability of phases and phase transitions: The thermodynamic criterion of equilibrium, the dependence of stability on the conditions, the location of phase boundaries, the Ehrenfest classification of phase transitions
  - 4.3. Liquid surface: surface tension, curved surfaces, capillary phenomena
  - 4.4. Simple mixtures
    - 4.4.1. Thermodynamic description of mixtures: partial molar quantities, thermodynamics of mixing, chemical potential of a liquid component
    - 4.4.2. Properties of solutions: liquid mixtures, colligative properties
    - 4.4.3. Activity: solvent activity, solute activity
5. Chemical equilibrium
  - 5.1. Spontaneous chemical reactions, minimum free enthalpy
  - 5.2. The influence of external conditions on the state of equilibrium: the influence of pressure and temperature
  - 5.3. Acids and bases
6. Electrochemistry of equilibrium systems
  - 6.1. Thermodynamic properties of ions in solutions: thermodynamic functions of formation, ion activity
  - 6.2. Electrochemical cells: half-reactions and electrodes, varieties of cells, standard potentials

- 6.3. Application of standard potentials: electrochemical series, solubility constants, pH and pK measurements, determination of thermodynamic values from cell potential measurements

## II Structure

1. Quantum theory
  - 1.1. Wave-particle duality, dynamics of microscopic systems: Schrödinger equation, Born interpretation of the wavefunction
  - 1.2. Quantum mechanical principles: information in a wavefunction, the uncertainty principle
  - 1.3. Translational motion: particle in the box, motion in two dimensions
  - 1.4. Oscillating motion: energy levels, wavefunctions
  - 1.5. Rotational movement: rotation in two dimensions, rotation in three dimensions, spin
2. Atomic structure and atomic spectra
  - 2.1. Structure and spectra of hydrogenic atoms: structure of hydrogenic atoms, atomic orbitals and their energies, spectral transitions and selection rules
  - 2.2. Structure of multi-electron atoms, orbital approximation
  - 2.3. Spectra of complex atoms: singlet and triplet states, spin-orbit coupling, term symbols and selection rules
3. The structure of molecules
  - 3.1. Born-Oppenheimer approximation: hydrogen molecule, homonuclear diatomic molecules, polyatomic molecules
  - 3.2. Theory of molecular orbitals: structure of diatomic molecules, diatomic heteronuclear molecules
  - 3.3. Molecular orbitals of polyatomic systems: Hückel approximation, band theory of solids
  - 3.4. Symmetry of molecules: operations and elements of symmetry, symmetry classification of molecules, vanishing integrals and overlapping orbitals, vanishing integrals and selection rules
4. Spectroscopy
  - 4.1. Rotational and vibrational spectra
    - 4.1.1. Purely rotational spectra: moments of inertia, rotational energy levels, rotational transitions
    - 4.1.2. Oscillations of diatomic molecules: molecular oscillations, selection rules, anharmonicity
    - 4.1.3. Oscillations of polyatomic molecules: normal vibrations, oscillation spectra of polyatomic molecules, Raman vibrational spectra
  - 4.2. Electronic transitions
    - 4.2.1. Characteristics of electronic transitions: oscillatory structure, types of transitions
    - 4.2.2. The fate of electronically excited states: fluorescence and phosphorescence, general principles of laser action
  - 4.3. Nuclear magnetic resonance: nuclear magnetic moments, energies of nuclei in magnetic fields, chemical shift, fine structure
    - 4.3.1. Pulse techniques in NMR: magnetization vector, line width and rate of processes, the nuclear Overhauser effect, solid state NMR
  - 4.4. Electron paramagnetic resonance: g factor, hyperfine structure

5. Statistical thermodynamics
  - 5.1. Distribution of molecular states: macro states of the system and thermodynamic probability, molecular partition function
  - 5.2. Internal energy and entropy, statistical entropy, canonical ensemble and canonical partition function
  - 5.3. Applications of statistical thermodynamics: mean energies, heat capacities, equations of state, residual entropies, equilibrium constants
6. Diffraction techniques
  - 6.1. Lattices and unit cells
  - 6.2. X-ray diffraction: Bragg's law, powder method, single crystal X-ray diffraction, information obtained from X-ray structural analysis
7. Electric and magnetic properties of molecules
  - 7.1. Electrical properties: permanent and induced electrical dipole moments, refractive index
  - 7.2. Intermolecular forces: interactions between dipoles, repulsive and total interactions, molecular interactions in beams
  - 7.3. Magnetic properties: magnetic susceptibility, permanent magnetic moment
8. Macromolecules and colloids
  - 8.1. Size and shape: average molar masses, colligative properties, sedimentation, viscosity, light scattering
  - 8.2. Conformation and configuration: random coils, helices and sheets, higher order structures
  - 8.3. Colloids and surfactants: properties of colloids, surface films

### III Change

1. Molecules in motion
  - 1.1. Molecular motions in gases: collision with walls and surfaces, rate of effusion, migration down gradients, transport properties of an ideal gas
  - 1.2. Motions of molecules and ions in liquids: liquid structure, movement of molecules in liquids, conductivity of electrolyte solutions, ion mobility, specific conductivity and interionic interactions
  - 1.3. Diffusion: thermodynamic approach, diffusion equation, probabilistic approach, statistical description
2. The rate of chemical reactions
  - 2.1. Empirical chemical kinetics: experimental methods, reaction rate, integrated rate laws, reactions approaching equilibrium, temperature dependence of reaction rates
  - 2.2. Accounting for the rate laws: elementary reactions, consecutive elementary reactions, unimolecular reactions
3. Kinetics of complex reactions
  - 3.1. Chain reactions: mechanism of chain reactions, explosion, photochemical reactions, kinetics of polymerization reactions, chain polymerization, stepwise polymerization
  - 3.2. Catalysis and oscillating reactions, homogeneous catalysis
4. Molecular reaction dynamics
  - 4.1. Reactive collisions: collision theory, diffusion-controlled reactions, material balance equation

DOCTORAL SCHOOL OF EXACT AND NATURAL SCIENCES  
PHD PROGRAMME IN CHEMISTRY  
TOPICS FOR QUALIFYING INTERVIEW, PHYSICAL CHEMISTRY

---

- 4.2. Transition state theory: reaction coordinate and transition state, Eyring equation, thermodynamic aspects
- 4.3. Molecular collision dynamics: reactive collisions, potential energy surfaces
5. Processes taking place on solid surfaces
  - 5.1. Adsorption: physical and chemical adsorption
  - 5.2. Adsorption isotherms
6. Dynamics of electrochemical processes
  - 6.1. Processes at electrodes: electric double layer, rate of charge transfer, polarization
  - 6.2. Electrochemical processes: electrolysis, working galvanic cells characterization, power production and corrosion, fuel cells and batteries