

1. Poszukujemy zależności funkcyjnej pomiędzy określonymi parametrami termodynamicznymi. Sprecyzowana zostanie posiadana informacja oraz cel działania. Należy omówić następujące zagadnienia: (1) czy postawiony problem powinno się rozwiązać za pomocą przewidywania, korelacji czy też jakiejś metody pośredniej; (2) jakie cechy powinien posiadać stosowany model; (3) jakie warunki powinny być spełnione podczas jego definiowania (w tym określania wartości liczbowych parametrów).
2. Wypisać (w punktach) ograniczenia w stosowalności II zasady termodynamiki. Czy w podanym przykładowym układzie można przyjąć stosowalność II zasady? Jakie warunki muszą być spełnione, żeby było to uzasadnione?
3. Większość paradoksów i nieporozumień związanych z II zasadą da się wyjaśnić przyjmując jej lokalny charakter. Napisać w kilku zdaniach, co to oznacza.
4. Opisać (w kilku zdaniach) hipotezę ergodyczną i zasadę równych prawdopodobieństw.
5. W jaki sposób rozwiązuje się w termodynamice statystycznej problem uśredniania po czasie parametrów termodynamicznych?.
6. Wymienić i scharakteryzować zespoły statystyczne używane w termodynamice.
7. Prawdopodobieństwa zaistnienia mikrostanów przy stałości pewnych parametrów makroskopowych, wynoszą kolejno: $z_1, z_2, z_3, \dots, z_n$ i odpowiadają im wartości parametru $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$. Jaka jest makroskopowa wartość parametru X ?
8. Sformułować (i stosować w praktyce) imperatyw kategoryczny Immanuela Kanta (odpowiedź na to pytanie nie będzie oceniana).
9. Zasada wzrostu entropii.
10. Obliczyć entropie informacji dla kilku podanych rozkładów prawdopodobieństw. Jaki wniosek można wyciągnąć z porównania wielkości entropii informacji?.
11. Definicja funkcji podziału dla zespołu kanonicznego i jej związek z energią swobodną (funkcją Helmholtza).
12. Dla podanego układu i określonych określić, jakie udziały energetyczne powinny być uwzględnione w funkcji podziału.
13. Różnice pomiędzy bozonami i fermionami.
14. Czym różnią się statystyki Bosego-Einsteina i Fermiego-Diraca i jaki wykazują związek ze statystyką Boltzmanna?
15. Za pomocą jakiej statystyki będzie opisywana podana cząstka (cząstki) w określonych warunkach?
16. W jakim przypadku można dokonać faktoryzacji funkcji podziału w celu zdefiniowania jej pełnej postaci? Napisać ogólne wyrażenie z wykorzystaniem takiej właśnie formy i określić w jaki sposób można znaleźć poszczególne udziały.
17. Jaki parametr makroskopowy jest bezpośrednią funkcją fluktuacji energii?
18. W jaki sposób (bez podawania szczegółowego równania) można obliczyć entropię konkretnego gazu w stanie standardowym? Porównać dokładność obliczeń z entropiami wyznaczonymi eksperymentalnie.
19. Co to jest przestrzeń fazowa?
20. Opisać krótko obliczanie właściwości termodynamicznych za pomocą metod dynamiki molekularnej lub Monte Carlo.
21. Podział i pochodzenie oddziaływań międzycząsteczkowych. Podać najbardziej ogólną klasyfikację oraz rodzaje oddziaływań ze względu na ich pochodzenie.
22. Opisać i zilustrować najczęściej stosowane empiryczne modele oddziaływań pary cząsteczek.
23. Dla podanego związku/ pierwiastka scharakteryzować jakościowo najważniejsze oddziaływania międzycząsteczkowe i uszeregować je według udziałów w całkowitej energii oddziaływania.

24. W jednym (dwóch) zdaniach opisać pomysł, którego efektem jest uogólniona funkcja podziału van der Waalsa.
25. Podać najważniejsze założenia molekularne teorii van der Waalsa i zaznaczyć te, które najbardziej odbiegają od rzeczywistości.
26. Funkcje mieszania i funkcje nadmiarowe (G, S, H, V) dla roztworu doskonałego.
27. Najważniejsze założenia teorii siatkowej.
28. Z jakich udziałów składa się konfiguracyjna funkcja podziału w teorii siatkowej? Krótko scharakteryzować każdy z nich (bez konieczności podawania wzorów).
29. Scharakteryzować ogólnie następujące grupy modeli siatkowych - modele komórkowe, dziurowe i modele sztywnej sieci.
30. Klasyfikacja roztworów ze względu na wielkość funkcji nadmiarowych.
31. Dla określonej mieszaniny opisywanej za pomocą teorii siatkowej, zdefiniować parametry strukturalne opisujące sieć i cząsteczki.
32. Definicja energii wymiany i konsekwencje jej zerowania.
33. Definicja fenomenologiczna i cząsteczkowa roztworu doskonałego. Do jakich rzeczywistych układów może to przybliżenie być stosowane. Podać przykłady. Warunek konieczny doskonałości w świetle teorii siatkowej.
34. Definicja roztworu atermalnego. Do jakich rzeczywistych układów może to przybliżenie być stosowane. Podać przykłady rzeczywistych mieszanin. Opis jakościowy funkcji nadmiarowych dla roztworu atermalnego.
35. Podaną mieszaninę zaklasyfikować do określonego typu roztworu niedoskonałego, uzasadniając wybór. Następnie oszacować znak odpowiednich funkcji nadmiarowych.
36. Definicja roztworu regularnego. Do jakich rzeczywistych układów może on być stosowany. Podać przykłady rzeczywistych mieszanin. Kiedy roztwór regularny staje się równoważny roztworowi prostemu? Opis jakościowy funkcji nadmiarowych dla roztworu regularnego.
37. Jaki praktyczny problem w możliwościach opisu układów za pomocą modeli siatkowych sztywnej sieci został rozwiązany poprzez wprowadzenie koncepcji stężeń lokalnych wg Wilsona?
38. Za pomocą jakiego równania najczęściej koreluje się (aproksymuje) dane termodynamiczne dla mieszanin? Napisać jego ogólną formę. W jaki sposób wyznacza się wartości liczbowe jego współczynników?
39. Na jakich ogólnych założeniach modelowych opiera się model UNIFAC i co można przewidzieć za jego pomocą.
40. Jakie parametry grupowe można wyróżnić w podanym układzie (np. aceton + heksan; 1-chlorobutan - dwuetyloeter, inne układy). Należy je nazwać oraz oznaczyć odpowiednimi indeksami, jeśli odnoszą się do konkretnych grup (par grup).
41. Podstawowe założenia chemicznej teorii asocjacji. Wyjaśnić pojęcia roztworu nominalnego i rzeczywistego. Napisać wzór Prigogine'a wiążący potencjały chemiczne w obu roztworach i podać jego praktyczne znaczenie. Prawidłową zależność od jakiego podstawowego parametru można uznać za główny sukces chemicznej teorii asocjacji?
42. Podać przykładowe mieszaniny dwuskładnikowe, w których występuje: tylko autoasocjacja, tylko asocjacja mieszana, autoasocjacja i asocjacja mieszana, asocjacja (autoasocjacja) ciągła, asocjacja (autoasocjacja) typu monomer – n -mer, itp.
43. Dla podanej mieszaniny dwuskładnikowej (np. 1-propanol + aceton) określić typ asocjacji (autoasocjacja, heteroasocjacja, asocjacja ciągła, asocjacja ograniczona (monomer – n -mer)), wypisując ogólne wzory możliwych multimerów. Jakie oddziaływania są głównie odpowiedzialne za powstawanie asocjatów?
44. Do czego służy test konsystencji termodynamicznej danych równowagi ciecz-para? Opisać zwięźle dla jakiego typu danych i w jaki sposób może być stosowany.

45. Rozważyć w punktach ogólny algorytm korelacji, tj. znajdowania zależności funkcyjnej dla zbioru wartości eksperymentalnych.
46. W jaki sposób można obliczyć skład fazy gazowej będącej w równowadze z ciekłym roztworem dwuskładnikowym pod niskimi i umiarkowanymi ciśnieniami, jeśli dysponuje się eksperymentalnymi wartościami: ciśnienia, składu fazy ciekłej, temperatury. Podać algorytm w punktach.
47. Znaleźć ekstremum funkcji z ograniczeniami za pomocą nieokreślonych mnożników Lagrange'a.
48. Obliczyć jakiś parametr termodynamiczny ze znanej funkcji podziału (podane będą równania lub wskazówki, jak otrzymać ogólne relacje termodynamiczne).
49. Rozwiązać równania ruchu w postaci Hamiltona dla opisanego układu (podane będą równania Hamiltona dla przypadku ogólnego).
50. Obliczyć współczynniki aktywności oraz funkcje nadmiarowe dla podanych modeli na podstawie znanej funkcji G^E . Podana będzie ogólna relacja termodynamiczna, umożliwiająca obliczenie współczynników aktywności z nadmiarowej entalpii swobodnej, tj. $RT \ln \gamma_i = \mu_i - \mu_i^{id} = (\partial NG^E / \partial n_i)_{T,p,n}$

Pytania pisane *kursywą*, mają postać zadania lub wyprowadzenia. Szczegółowe zagadnienie będzie sprecyzowane dopiero na kolokwium.

Tadeusz Hofman, 14.01.2017