

Tentamen Statistische Thermodynamica MS&T – 2/7/10

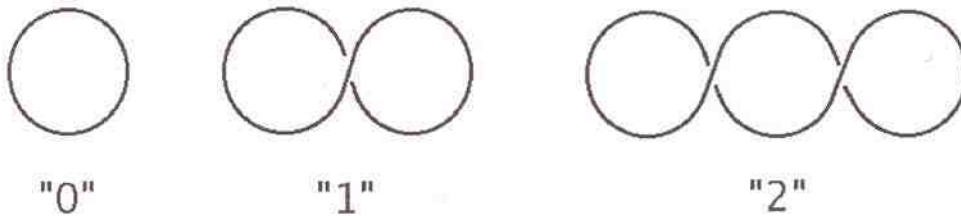
Vraag 1. Toestandssom ('partition function') van circular DNA

In het algemeen is de Boltzmann verdeling gegeven door de volgende formule

$$P_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z}$$

a. Leg uit waar het symbool i voor staat in bovenstaande formule en geef aan waarom het in het algemeen moeilijk zal zijn $Z(T, V, N)$ uit te rekenen.

We zullen deze formule toepassen op bepaald soort "circular DNA" (DNA moleculen waarbij de eindjes aan elkaar vastzitten). In oplossing blijkt deze voor te komen in drie verschillende vormen:



Deze drie vormen, die we zullen aanduiden als toestand 0, 1, en 2, worden gekenmerkt door de aanwezigheid van géén twist, één twist, en een dubbele twist, respectievelijk. Het twisten van een molecuul kost $E_{\text{twist}} = 0.015 \text{ eV}$.
[$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$].

b. Bereken de temperatuur T^* waarbij de (totale) kinetische energie van het molecuul gelijk is aan E_{twist} . [Ter herinnering: $U_{\text{kin},x} = \frac{1}{2} k_B T$].

c. We nemen aan dat er geen interactie is tussen de DNA moleculen. Bereken de kans dat een molecuul in toestand 0, 1, of 2 is bij kamertemperatuur ($T = 298 \text{ K}$).

d. Bereken nu het *gemiddelde van het kwadraat van het aantal twisten*, $\overline{(Tw)^2}$, van het DNA molecuul bij kamertemperatuur ($T = 298 \text{ K}$).

e. Wat verwacht je dat de waarde van $\overline{(Tw)^2}$ is van het DNA molecuul wanneer

- (i) $T \ll T^*$
- (ii) $T \gg T^*$?

Licht voor beide gevallen je antwoord toe.

Vraag 2. Eén-deeltjes toestandssom

Heel algemeen is het zo dat de druk p en entropie S thermodynamisch gedefiniëerd zijn via de differentiaalvorm voor de Helmholtz vrije energie $F = U - T S$:

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN.$$

We beschouwen nu een systeem dat bestaat uit één enkel molecuul met massa m_1 (zonder interne vrijheidsgraden) in een volume V . De één-deeltjes toestandssom is dan gegeven door:

$$z_1 = \left(\frac{2\pi m_1 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V.$$

- Bepaal een formule voor de Helmholtz vrije energie in het systeem.
- Bepaal een formule voor de druk in het systeem.
- Bepaal een formule voor de toestandssom Z in het systeem wanneer in hetzelfde volume een ander deeltje wordt toegevoegd met massa m_2 en er mag worden aangenomen dat er géén interactie is tussen de twee deeltjes.
- Bepaal een formule voor de druk in het systeem wanneer net zoals onder c. in hetzelfde volume een ander deeltje wordt toegevoegd met massa m_2 en er weer mag worden aangenomen dat er géén interactie is tussen de twee deeltjes.
- We beschouwen nu het volgende proces. In de uitgangssituatie hebben we de twee deeltjes in twee aparte containers. Daarna voegen we de twee deeltje bij elkaar in dezelfde container. Dit proces voeren we uit bij constante temperatuur en druk. Wat verwacht je dat er gebeurt met
 - de energie U van het systeem (hoger, lager of gelijk)
 - de entropie S van het systeem (hoger, lager of gelijk)?Licht voor beide gevallen je antwoord toe.

Vraag 3. Energie U

In niet ideale-gassen en vloeistoffen kunnen we de energie U (per volume) uitdrukken in termen van de interactiepotentiaal:

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{2} \rho k_B T + 2\pi \rho^2 \int_0^{\infty} dr r^2 U(r) g(r).$$

- Wat is de fysische achtergrond van de eerste term in deze formule?
- Hoe is de functie $g(r)$ gedefiniëerd?

We zullen in het vervolg aannemen dat:

$$g(r) = \begin{cases} 0 & 0 < r < \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases}$$

waarbij σ de diameter is van het molecuul.

Verder nemen we aan dat de interactiepotentiaal tussen de moleculen wordt gegeven door de volgende vorm:

$$U(r) = \begin{cases} -\varepsilon & 0 < r < \sigma \\ -\varepsilon (\sigma/r)^6 & r > \sigma \end{cases}$$

- Schets in een figuur de vorm van deze interactiepotentiaal als functie van r (neem $\varepsilon > 0$). Let in het bijzonder op de betekenis van σ en ε in dit figuur.
- Kun je iets zeggen over de fysische reden om $-\varepsilon (\sigma/r)^6$ voor het attractieve gedeelte van de interactiepotentiaal te nemen? Kun je een voorbeeld van een andere interactiepotentiaal bedenken waarin dit ook het geval is?
- Bepaal nu voor deze interactiepotentiaal een formule voor de energie U (per volume).

Vraag 4. Isotherme expansie van een ideaal gas

De arbeid w verricht op het systeem wordt, voor een infinitesimale verandering van het volume, gegeven door

$$w = -p_{ex} dV.$$

a. Gebruik deze formule om een formule voor w af te leiden voor de reversibele, isotherme expansie ($V_1 \rightarrow V_2$) van een ideaal gas. [Hint: $\frac{d}{dx} \ln(x) = 1/x$].

Verder is gegeven dat voor een (infinitesimale) isotherme verandering, de verandering van de entropie wordt gegeven door:

$$dS = \frac{q_{rev}}{T}.$$

We beschouwen het volgende proces waarin 3.00 mol van een ideaal gas een isotherme expansie ondergaat bij $T = 300$ K van toestand 1, met $V_1 = 2$ m³, naar toestand 2, met $V_2 = 3$ m³.

b. Leg uit waarom voor een ideaal gas $\Delta U = 0$ wanneer de expansie op *isotherme* wijze wordt uitgevoerd.

c. Bereken q en ΔS als de isotherme expansie op reversibele wijze plaatsvindt.

d. Bereken q en ΔS als de isotherme expansie plaatsvindt door plotsklaps de druk van p_1 (de begindruk) naar p_2 (de einddruk) te verlagen.

Vraag 5. Capillaire stijging

De capillaire stijging h van een vloeistof binnen een nauw capillair (diameter d), wordt bepaald door de competitie tussen twee bijdragen aan de vrije energie.

De eerste bijdrage, $F_1(h)$, blijkt de volgende vorm te hebben:

$$F_1(h) = -\pi d h \sigma_{lv} \cos(\theta),$$

waarbij θ de contacthoek is van de meniscus met het glas van het capillair.

a. Geef de fysische achtergrond aan van deze bijdrage aan de vrije energie.

De tweede bijdrage, $F_2(h)$, aan de vrije energie blijkt de volgende vorm te hebben:

$$F_2(h) = \frac{\pi}{8} \Delta\rho g d^2 h^2.$$

b. Wat is de fysische achtergrond van *deze* bijdrage aan de vrije energie?

c. Gebruikmakend van de uitdrukkingen voor $F_1(h)$ en $F_2(h)$, bepaal nu een formule voor de capillaire stijging h .

Vraag 6. Polymeergrootte

De Flory-straal R_F van een polymeer wordt gegeven door

$$R_F = b N^{\nu_F}.$$

a. Leg uit wat de verschillende symbolen in deze formule betekenen en geef de dimensies aan.

Onder bepaalde omstandigheden blijkt dat de vrije energie nodig om een polymeerketen uit te rekken kan worden beschreven door de volgende som van twee bijdragen:

$$F(R) = \frac{3}{2} k_B T \frac{R^2}{N b^2} + k_B T b^3 \frac{N^2}{R^3}.$$

waarbij R de eind-eind afstand is van de polymeerketen.

b. Geef de fysische achtergrond aan van de eerste bijdrage aan deze uitdrukking voor de vrije energie. Leg daarbij uit waarom in deze bijdrage de vrije energie toeneemt met R .

c. Geef de fysische achtergrond aan van de tweede bijdrage aan deze uitdrukking voor de vrije energie. Leg daarbij uit waarom in deze bijdrage de vrije energie afneemt met R .

d. Bepaal voor deze vrije energie de energetisch meest gunstige straal (de Flory straal) van de polymeerketen en bepaal de daarbij behorende waarde van de Flory exponent.

e. Geef aan of deze uitdrukking voor de vrije energie geldt voor een goed oplosmiddel, slecht oplosmiddel, of Θ -oplosmiddel.

Onder bepaalde omstandigheden (niet noodzakelijkerwijs dezelfde omstandigheden als onder b.) blijkt de vrije energie nodig om een polymeerketen uit te rekken nu gegeven is door:

$$F(R) = \frac{3}{2} k_B T \frac{R^2}{N b^2} + \frac{1}{2} k_B T b^6 \frac{N^3}{R^6}.$$

f. Bepaal voor deze vrije energie de energetisch meest gunstige straal (de Flory straal) van de polymeerketen en bepaal de daarbij behorende waarde van de Flory exponent.

g. Geef aan of deze uitdrukking voor de vrije energie geldt voor een goed oplosmiddel, slecht oplosmiddel, of Θ -oplosmiddel.

Vraag 7. Electrostatistische interactie

Een belangrijke grootte die de interactie tussen een ion en een geladen vlakke plaat beschrijft is de electrostatistische potentiaal $\phi(z)$, waarbij z de afstand is van het ion tot de vlakke geladen plaat op $z=0$.

- Schets $\phi(z)$ in een figuur voor een *negatief* geladen vlakke plaat. Let in het bijzonder op de betekenis van $\phi_0 = \phi(0)$ en κ^{-1} in dit figuur.
- Schets in een volgend figuur de interactiepotentiaal $V(h)$ voor de interactie tussen twee identieke, negatief geladen vlakke platen op afstand h van elkaar. Let in het bijzonder weer op de betekenis van κ^{-1} in dit figuur.

Voor κ^{-1} hebben we de volgende uitdrukking afgeleid:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{4\pi \sum_i \rho_i (z_i e)^2} \right)^{1/2}.$$

- Bereken de waarde van κ^{-1} voor 0.1 M éénwaardig zout.

[$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K; $T = 298$ K; $\varepsilon = 8.9 \times 10^{-9}$ C²/(J m); $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C; $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ mol⁻¹].

- Onder dezelfde omstandigheden als onder c., bereken nu de waarde van κ^{-1} voor 0.001 M tweéwaardig zout.

- Bij de bepaling van de electrostatistische potentiaal $\phi(z)$ hebben we aangenomen dat $e\phi_0 \ll k_B T$. Leg uit wat de gevolgen zijn voor de tegenionen in de oplossing wanneer we juist $e\phi_0 \gg k_B T$ veronderstellen.

Vraag 8. Surfactantadsorptie en micelleformatie

a. Schets de water-lucht oppervlaktespanning (σ) als functie van de logaritme van de surfactantconcentratie (ρ) wanneer surfactant aan het water wordt toegevoegd.

b. Wat karakteriseert de zogenaamde “critical micelle concentration” (cmc)? Kies één antwoord uit een van de onderstaande vier mogelijkheden en motiveer je keuze.

b1. De cmc is de concentratie waarbij de oppervlaktespanning zó laag is dat vesicles met een groot oppervlak kunnen worden gevormd.

b2. De cmc is de concentratie waarbij er zoveel surfactant op het oppervlak aanwezig is dat de surfactant moleculen gedwongen worden in de bulk oplossing te gaan waar ze assembleren tot micellen.

b3. De cmc is de concentratie waarvoor de Gibbs adsorptievergelijking niet meer opgaat omdat de surfactantoplossing niet meer als ideaal kan worden beschouwd.

b4. De cmc is de concentratie waarbij er zoveel surfactant in de bulk oplossing aanwezig is dat ze liever assembleren tot micellen dan los van elkaar zijn.

c. Schets de vorm van een micelle in water en leg uit wat de drijvende kracht is achter micelvorming. Leg ook uit wat de drijvende kracht is die micelvorming juist tegengaat.

d. In experimenten van de oppervlaktespanning als functie van de surfactant concentratie wordt een breekpunt gevonden bij een bepaalde concentratie. De helling aan de linkerkant van het breekpunt is ongeveer -8.7 mN m^{-1} wanneer de oppervlaktespanning wordt uitgezet tegen de logaritme (\ln) van de concentratie. Bepaal het gemiddelde oppervlak ingenomen door één molecuul bij het breekpunt uit de Gibbs adsorptievergelijking [$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; $T = 298 \text{ K}$]:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln(\rho)} \right)_T = -k_B T \Gamma.$$

e. Gaat de Gibbs adsorptievergelijking op voor het gehele concentratiebereik geschetst onder a? Licht je antwoord toe.