

Tentamen Statistische Thermodynamica LST & MST

Dinsdag 31 maart 2015 - Universitair Sportcentrum - 13.00-16.00

- Vermeld duidelijk leesbaar niet alleen uw naam (met voornaam en alle voorletters), maar ook uw studentnummer(s) (zowel dat van Leiden als van Delft).
- Vermeld duidelijk ook of U een LST student of MST student bent.
- U mag gebruik maken van een eenvoudige rekenmachine. Een grafische rekenmachine is echter niet toegestaan.
- Eindantwoorden alleen tellen niet. Een goede motivatie en/of berekening is altijd noodzakelijk.

Dit tentamen bestaat uit acht opgaven:

- LST studenten maken opgave 1 t/m 7 plus opgave 8-LST.
 - MST studenten maken opgave 1 t/m 7 plus opgave 8-MST.
-

Vraag 1. Toestandssom

De Boltzmann verdeling is gegeven door de volgende formule

$$P_i = \text{constante} \cdot e^{-E_i/k_B T}.$$

- Leg uit waar de index i voor staat in bovenstaande formule.
- De *constante* in deze formule is onafhankelijk van i . Hoe is deze *constante* gedefiniëerd?
- Leg uit in een formule waarom bovenstaande *constante* in de Boltzmann verdeling zo belangrijk is in de Statistische Thermodynamica.

Vraag 2. Electrostatistische interactie

De Debije-lengte wordt gegeven door de volgende uitdrukking:

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

De sommatie is over alle zoutionsoorten met valentie z_i en bulk concentratie ρ_i .

- Bereken de waarde van κ^{-1} voor 0.1 M tweewaardig zout in drie significante cijfers. [$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ 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].
- Voor sterk geladen eiwitten is het vaak moeilijk om deze te laten kristalliseren. Met bovenstaande uitdrukking voor de Debije-lengte in gedachten, wat zou een goede strategie zijn om de eiwitten toch te laten kristalliseren? Licht je antwoord toe.

Vraag 3. Het ‘zipper’ model voor biopolymeren

In biopolymeren vinden vaak structurele overgangen plaats binnen het polymeer. Vaak zijn er verschillende structuren in competitie met elkaar. Een bekend voorbeeld is de zogenaamde “Coil-Helix” overgang waarin een helixstructuur in competitie is met een meer random structuur (‘coil’). Een model voor deze overgang is het zogenaamde ‘zipper’ model. In dit model verkeert een *aaneengesloten* gedeelte op het polymeer in de helixtoestand, terwijl de rest zich in een coiltoestand bevindt. Schematisch wordt dit als volgt weergegeven:



Het totaal aantal eenheden waaruit de polymeerketen is opgebouwd noemen we N ; het aantal eenheden aaneengesloten in de helixtoestand noemen we n ; het totaal aantal eenheden in de coiltoestand is dus $N - n$. Verder noemen we ΔE het energieverval voor een enkele eenheid tussen de helixtoestand en de coiltoestand.

In het vervolg zullen we aannemen dat het totaal aantal eenheden waaruit de keten is opgebouwd $N = 4$.

a. Laat zien dat er dan in totaal 11 verschillende toestanden zijn waarin het polymeer zich kan bevinden.

b. Bepaal de toestandssom Z in termen van ΔE en herschrijf het resultaat in termen van $x = \exp(-\Delta E/k_B T)$.

c. Neem $\Delta E = 5.00 \times 10^{-3}$ eV en kamertemperatuur, $T = 298$ K. Bereken (in drie significante cijfers) de (in totaal vijf) kansen P_n dat er n eenheden in de helixtoestand zijn op het polymeer.

[$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K; 1 eV = 1.6×10^{-19} J].

d. Laat zien dat de temperatuur T^* waarvoor geldt dat $P_0 = P_1$ wordt gegeven door de volgende formule:

$$T^* = \frac{\Delta E}{2 k_B \ln(2)}.$$

e. Neem weer $\Delta E = 5.00 \times 10^{-3}$ eV en bereken het gemiddelde aantal eenheden in de helixtoestand op het polymeer, \bar{n} , bij kamertemperatuur in drie significante cijfers.

f. Als $\Delta E > 0$ (zoals hierboven aangenomen) kost het energie om een eenheid te laten omklappen van de coil- naar helixtoestand. Waarom kan het dan toch zijn dat niet alle eenheden in de coiltoestand zijn?

g. Wat verwacht je dat het gemiddelde aantal eenheden in de helixtoestand op de polymeerketen is bij (oneindige) hoge temperatuur?

Vraag 4. van der Waals gas

De Helmholtz vrije energie $F(T, V, N)$ is gedefiniëerd als $F = U - TS$. De differentiaalvorm voor de Helmholtz vrije energie geeft aan hoe deze verandert bij een kleine variatie in T , V of N :

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

In het van der Waals model is de Helmholtz vrije energie gegeven door

$$F_{\text{vdW}} = -N k_B T \left[\ln(V/N - b) - \ln(\Lambda^3) + 1 \right] - a \frac{N^2}{V}.$$

waarbij gegeven is dat de de Broglie golflengte $\Lambda \propto 1/T^{1/2}$.

- Wat zijn de dimensies van de van der Waals constanten a en b ?
- Geef een moleculaire interpretatie van de van der Waals parameters a en b in termen van de interacties tussen moleculen.
- Bepaal de entropie S van een van der Waals gas.
- Bepaal de chemische potentiaal μ van een *ideaal gas*.

Vraag 5. Tweede viriaalcoëfficiënt

Op het college is de volgende formule afgeleid voor de tweede viriaalcoëfficiënt in termen van de interactiepotentiaal:

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left[1 - e^{-U(r)/k_B T} \right].$$

We nemen aan dat de interactiepotentiaal tussen de moleculen wordt gegeven door de zogenaamde “vierkante put potentiaal”:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & 0 < r < d \\ -\varepsilon & d < r < \alpha d \\ 0 & r > \alpha d \end{cases}.$$

- Schets deze potentiaal in een figuur (neem $\varepsilon > 0$ en $\alpha > 1$).
- Bepaal voor deze potentiaal de tweede viriaalcoëfficiënt $B(T)$.
- Wanneer de diepte van de “square-well” klein is vergeleken met $k_B T$, kunnen we de volgende benadering maken: $\exp(\varepsilon/k_B T) \approx 1 + \varepsilon/k_B T$. Vergelijk de uitdrukking voor $B(T)$ gevonden in **b** met de uitdrukking voor de tweede viriaalcoëfficiënt in een van der Waals vloeistof:

$$B_{\text{vdW}}(T) = b - \frac{a}{k_B T}.$$

Druk de van der Waals parameters a en b uit in d , α en ε .

